

# Karakterizacija PEO/POSS kompozita

---

Kapić, Rubina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:409962>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**KARAKTERIZACIJA PEO/POSS KOMPOZITA**

**ZAVRŠNI RAD**

**RUBINA KAPIĆ**

**Matični broj: 1069**

**Split, srpanj 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**KARAKTERIZACIJA PEO/POSS KOMPOZITA**

**ZAVRŠNI RAD**

**RUBINA KAPIĆ**

**Matični broj: 1069**

**Split, srpanj 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING**

**CHARACTERIZATION OF PEO/POSS COMPOSITE**

**BACHELOR THESIS**

**RUBINA KAPIĆ**

**Parent number: 1069**

**Split, July 2020.**

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet**

**Preddiplomski studij Kemijska tehnologija**

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019.

**Mentor:** prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

**Pomoć pri izradi:** doc. dr. sc. Miće Jakić

## KARAKTERIZACIJA PEO/POSS KOMPOZITA

**Rubina Kapić, 1069**

**Sažetak:** U ovom radu istraživana je utjecaj poli(etilen-glikol) poliedarskog oligomernog silseskvioksana (PEG POSS) i aminopropil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana (APHIB POSS) na temperature faznih prijelaza, udio kristalne faze i toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida). U tu svrhu pripravljene su pastile PEO-a modificirane dodatkom 5 % i 10 % PEG POSS-a, odnosno APHIB POSS-a metodom taljenja u statičkim uvjetima. Nađeno je da se dodatkom modifikatora taljenje i kristalizacija odvijaju u nešto užem temperaturnom području, a udio kristalne faze smanjuje se za 2 – 5 %. Dinamičkom termogravimetrijom utvrđeno je da se PEO i PEO/PEG POSS razgrađuju u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području od 330 do 450 °C. PEO/APHIB POSS razgrađuju se u dva razgradnja stupnja. Prvi razgradni stupanj odgovara razgradnji nanopunila dok se drugi pripisuje razgradnji PEO-a. Dodatak POSS-a ne utječe na temperaturu početka razgradnje PEO-a.

**Ključne riječi:** diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, nanokompozit poli(etilen-oksid), poliedarski oligomerni silseskvioksan, termogravimetrija

**Rad sadrži:** 50 stranica, 51 sliku, 8 tablica i 24 reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Miće Jakić- predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor- član
3. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić- član mentor

**Datum obrane:** 10. srpanj 2020.

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

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty Chemistry and Technology, session no. 28 (September 25<sup>th</sup> 2019)

**Mentor:** Nataša Stipanelov Vrandečić, Full professor, Ph. D.

**Technical assistance:** Miće Jakić, Assistant professor, Ph. D.

## CHARACTERIZATION OF PEO/POSS COMPOSITE

**Rubina Kapić, 1069**

**Abstract:** In this work, the effect of poly(ethylene glycol) polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEG POSS) and aminopropyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (APHIB POSS) on phase transition temperatures, crystallinity and thermal stability of poly(ethylene-oxide) was investigated. Samples of PEO modified by addition of 5 % and 10 % of PEG POSS and APHIB POSS respectively, were prepared by melting method in static conditions. It was found that addition of POSS narrows melting and crystallization region and decreases crystallinity of PEO for 2-5%. By dynamic thermogravimetry was found that PEO and PEO/PEG POSS decompose in one decomposition step in temperature region from 330 to 450 °C. PEO/APHIB POSS decompose in two decomposition steps. First step corresponds to nanoparticles degradation while the second step corresponds to PEO degradation. Addition of POSS does not affect on the onset degradation temperature of PEO.

**Keywords:** differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, nanocomposite, poly(ethylene-oxide), polyhedral oligomeric silsesquioxane, thermogravimetry

**Thesis contains:** 50 pages, 51 figures, 8 tables and 24 references

**Original in:** Croatian

**Defence Committee:** July 10<sup>th</sup> 2020

1. Miće Jakić, Assistant professor, Ph.D. – chair person
2. Miroslav Labor, Associate professor, Ph.D. – member
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, Full professor, Ph.D. – supervisor

**Defence date:**

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

*Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić, u razdoblju od veljače do lipnja 2020. godine*



*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na prihvaćanju mentorstva i stručnoj pomoći prilikom pisanja završnog rada, te doc. dr. sc. Mići Jakiću na pomoći oko eksperimentalnog dijela rada.*

*Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na potpori tijekom studiranja*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA :**

1. Pripraviti kompozite poli(etilen-oksida) (PEO) dodatkom 5 % i 10% različitih poliedarskih oligomernih silseskvioksana (POSS) metodom taljenja u statičkim uvjetima.
2. Istražiti interakcije PEO-a i POSS-a infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).
3. Istražiti toplinsku stabilnost PEO/POSS kompozita primjenom dinamičke termogravimetrije (TG) u temperaturnom području od 50 do 500 °C. Odrediti značajke termogravimetrijskih krivulja te na temelju njih odrediti utjecaj nanočestica na toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida).
4. Zaključiti o mogućnosti modifikacije svojstava poli(etilen-oksida) različitim poliedarskim oligomernim silseskvioksanima.

## **SAŽETAK:**

U ovom radu istraživana je utjecaj poli(etilen-glikol) poliedarskog oligomernog silseskvioksana (PEG POSS) i aminopropil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana (APHIB POSS) na temperature faznih prijelaza, udio kristalne faze i toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida). U tu svrhu pripravljene su pastile PEO-a modificirane dodatkom 5 % i 10 % PEG POSS-a, odnosno APHIB POSS-a metodom taljenja u statičkim uvjetima. Nađeno je da se dodatkom modifikatora taljenje i kristalizacija odvijaju u nešto užem temperaturnom području, a udio kristalne faze smanjuje se za 2 – 5 %. Dinamičkom termogravimetrijom utvrđeno je da se PEO i PEO/PEG POSS razgrađuju u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području od 330 do 450 °C. PEO/APHIB POSS razgrađuju se u dva razgradnja stupnja. Prvi razgradni stupanj odgovara razgradnji nanopunila dok se drugi pripisuje razgradnji PEO-a. Dodatak POSS-a ne utječe na temperaturu početka razgradnje PEO-a.

**KLJUČNE RIJEČI:** diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, nanokompozit, poli(etilen-oksid), poliedarski oligomerni silseskvioksan, termogravimetrija

**SUMMARY:**

In this work, the effect of poly(ethylene glycol) polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEG POSS) and aminopropyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (APHIB POSS) on phase transition temperatures, crystallinity and thermal stability of poly(ethylene-oxide) was investigated. Samples of PEO modified by addition of 5 % and 10 % of PEG POSS and APHIB POSS respectively, were prepared by melting method in static conditions. It was found that addition of POSS narrows melting and crystallization region and decreases crystallinity of PEO for 2-5%. By dynamic thermogravimetry was found that PEO and PEO/PEG POSS decompose in one decomposition step in temperature region from 330 to 450 °C. PEO/APHIB POSS decompose in two decomposition steps. First step corresponds to nanoparticles degradation while the second step corresponds to PEO degradation. Addition of POSS does not affect on the onset degradation temperature of PEO.

**KEY WORDS:** differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, nanocomposite, poly(ethylene-oxide), polyhedral oligomeric silsesquioxane, thermogravimetry

## Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Polimeri.....	2
1.1.2. Podjela polimera .....	2
1.1.3. Polimerni materijali .....	4
1.2. Polimerni nanokompoziti.....	4
1.2.1. Priprava nanokompozita .....	6
1.3. Poli(etilen-oksidi) .....	6
1.4. Poliedarski oligomerni silseskvioksani.....	8
1.4.1. Priprava POSS nanokompozita.....	10
1.4.2. Primjena POSS nanokompozita.....	10
1.5. Toplinska razgradnja polimera .....	11
1.6. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	11
1.7. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	12
1.7.1. Određivanje staklišta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom .....	14
1.7.2. Određivanje tališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.....	15
1.8. Termogravimetrijska analiza .....	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
2.1. Materijali.....	19
2.2. Priprema uzoraka .....	19
2.3. Metode rada i aparatura .....	21
2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	21
2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	21
2.3.3. Termogravimetrijska analiza .....	22
3. REZULTATI .....	24
3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	24
3.2. Toplinske karakteristike PEO-a i PEO/POSS nanokompozita određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.....	28
3.3. Dinamička termogravimetrijska analiza .....	38
4. RASPRAVA .....	44
5. ZAKLJUČCI.....	48
6. LITERATURA .....	49

## UVOD

Poli(etilen-oksidi) (PEO) je neionski polimer velike molekulske mase, topljiv je u vodi i može se lako toplinski oblikovati. PEO ima široku primjenu u brojnim industrijama: koristi se kao flokulans u proizvodnji papira, kao ugušćivač u obradi otpadnih voda, kao emolijent u kozmetičkim preparatima te kao sredstvo za podmazivanje. PEO ima svojstva površinski aktivnih tvari pa stoga svoju primjenu nalazi i u proizvodnji deterdženata.<sup>1</sup> Također je intenzivno istraživao kao kruti polimerni elektrolit u Li-ionskim baterijama.<sup>2</sup> Li-ionske baterije imaju široku primjenu kao prijenosni izvor električne energije za napajanje elektroničkih uređaja poput mobitela, prijenosnih računala, tableta, razne medicinske opreme, električnih vozila i električnih alata.<sup>3</sup> Iako PEO kao elektrolit ima dobru ionsku vodljivost pri temperaturi višoj od temperature taljenja (60°C), ionska vodljivost pri sobnoj temperaturi mu je niska zbog velikog udjela kristalne faze.<sup>2</sup> Vodljivost PEO-a može se povećati dodatkom raznih omekšavala kao što je poli(etilen-glikol) (PEG) ili pripremom PEO nanokompozita na način da se u polimernu matricu dodaje metalna sol ili anorganska nanočestica. Ovakvim modifikacijama smanjuje se udio kristalne faze, a povećava se udio amorfne faze u samom PEO-u te se na taj način znatno poboljšava njegova uporaba kao polimernog elektrolita.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Polimeri

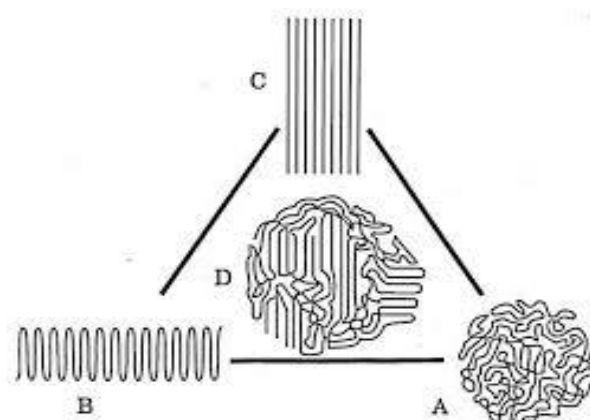
Polimeri su makromolekulske tvari građene od ponavljanih strukturnih jedinica, vrlo velikih molekulskih masa od nekoliko tisuća do milijuna. Najviše se upotrebljavaju u obliku polimernih materijala. Ti materijali pripadaju temeljnim proizvodima kemijske, posebice petrokemijske, proizvodnje i ubrajaju se među najvažnije tehničke materijale današnjice. Osnovu polimernim materijalima čine odgovarajući polimeri, a primješavaju im se brojni aditivi koji im u malim udjelima poboljšavaju određena svojstva.<sup>4</sup> Polimeri su uglavnom organskog podrijetla i sastoje se pretežito od ugljika, zatim vodika, kisika, dušika i sl. Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome već su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine. Anorgansko-organski polimeri imaju anorganske elemente u temeljnom lancu ili bočnim skupinama. Makromolekula ne predstavlja molekulu s velikim brojem atoma, nego molekulu koja je sastavljena od velikog broja strukturnih jedinica koje se ponavljaju, a nazivaju se ponavljane jedinice ili meri. Budući da se organsku molekulu može smatrati izgrađenom samo od jedne jedinice ona se naziva monomerom. Polimerne molekule sintetiziraju se procesom polimerizacije upravo iz odgovarajućih monomera kao ishodnog materijala. Broj ponavljanih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije, DP (eng. degree of polymerization). Umnožak stupnja polimerizacije i molekulske mase ponavljane jedinice,  $M_0$  jednak je molekulskoj masi polimerne molekule  $M_n$ .<sup>5</sup>

### 1.1.2. Podjela polimera

Polimerni materijali s obzirom na podrijetlo dijele se na: prirodne (celuloza, lignin, škrob, kaučuk...), modificirane prirodne (celulozni i kazeinski derivati, regenerirana celuloza i sl.) i sintetske polimere. Druga podjela polimera je prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije, prema kojoj se polimeri dijele na lančane i postupne polimere. Prema tipu ponavljanih jedinica polimere dijelimo na homopolimere i kopolimere. Zatim slijedi podjela polimera prema obliku makromolekule, prema kojoj razlikujemo ravnolančane, razgranate i umrežene polimere.<sup>6</sup>

Sintetski polimeri opći je naziv za poliplaste koji uključuju: plastomere, duromere, elastomere i elastoplastomere. Plastomeri grijanjem omekšavaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje. Struktura plastomernih makromolekula je linearna, a plastomerni lanci povezuju se jačim ili slabijim privlačnim sekundarnim vezama. Plastomerni materijali imaju dobra mehanička svojstva pa samim time i široku primjenu. Duromeri zagrijavanjem ne omekšavaju. Imaju umreženu strukturu te kao takvi nemaju primjetno staklište, ne mogu se otopiti, taliti ili preoblikovati. Duromeri su takozvani „tvrđi“ polimeri, što im omogućava primjenu kao konstrukcijskih materijala. Elastomeri se na sobnoj temperaturi mogu istežati do najmanje dvostruke izvorne duljine i trenutno se vraćaju na početnu duljinu nakon prestanka djelovanja vanjske sile. Da bi elastomerni materijal imao zadovoljavajuća uporabna svojstva, između elastomernih makromolekula se, uz fizičke veze, naknadno ugrade i kemijske veze. Elastomerne makromolekule umrežuju se procesom vulkanizacije ili reakcijom slobodnih radikala u prisustvu inicijatora. Elastoplastomeri su skupina poliplasta koji se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenim temperaturama poput plastomera.<sup>5</sup>

Nadmolekulska struktura polimera rezultat je slaganja makromolekula i prema njoj razlikujemo: amorfnu, kristalastu i kristalnu strukturu (slika 1). Polimeri postoje u četiri fizička ili deformacijska stanja, a to su: kristalno (bez pokretljivost makromolekula), staklasto (postoje vibracijska gibanja), gumasto (elastična deformacija) i kapljasto (plastična deformacija).<sup>6</sup>



**Slika 1.** Shematski prikaz strukturne građe polimernih materijala:<sup>7</sup> **A**-amorfno, **B**-savijeno kristalno, **C**-izduženo kristalno, **D**-amorfno kristalno



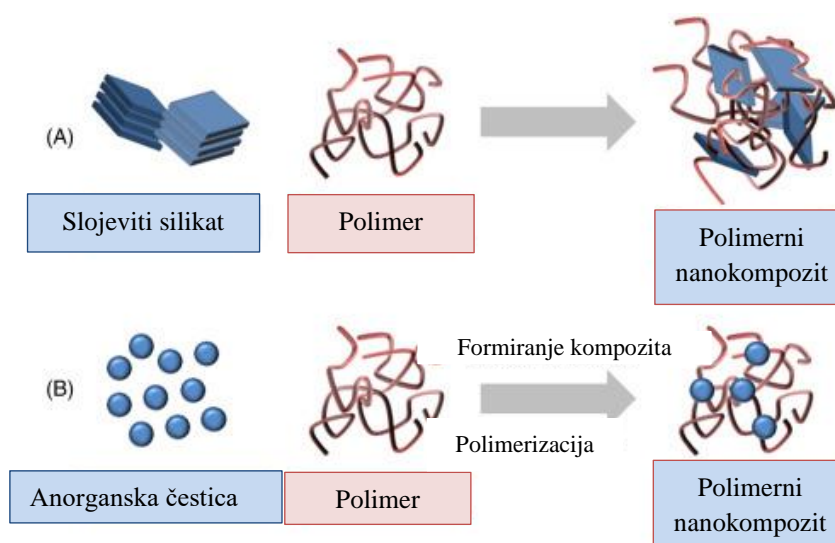
### **1.1.3. Polimerni materijali**

Polimerne tvari se rijetko upotrebljavaju u izvornom obliku, dobiveni izravno iz procesa polimerizacije, već im se dodaju razni dodatci, nisko molekulski spojevi odnosno aditivi. Takvi spojevi prisutni i u vrlo malim koncentracijama, poboljšavaju svojstva polimernih tvari pa se tako dobivaju tehnički uporabljivi polimerni materijali. Dodatci se prema namjeni razvrstavaju u nekoliko većih skupina: modifikatori mehaničkih svojstava, dodatci za povećanje postojanosti, dodatci za poboljšanje prerade, modifikatori optičkih svojstava, modifikatori površinskih svojstava, dodatci za smanjenje gorivosti. Pod modifikatore mehaničkih svojstava ubrajamo omekšavala te razna punila i ojačala. Dodaju se u polimer najčešće kako bi mu povećali elastičnost, dok punila i ojačala zajedno s polimerom čine kompozitni materijal, kojem su znatno poboljšana svojstva kao što su: čvrstoća, žilavost, električna i toplinska vodljivost. U modifikatore za povećanje postojanosti ubrajaju se svjetlosni stabilizatori, antioksidansi, biocidi. U svrhu poboljšanja prerade materijala, u polimer se dodaju toplinski stabilizatori koji sprječavaju toplinsku razgradnju materijala, maziva, umreživala. Kao modifikatori optičkih svojstava koriste se razna bojila i pigmenti, dok se kao modifikatori površinskih svojstava koriste vanjska maziva i antistatici.<sup>7</sup> Polimerni materijali kao takvi predstavljaju najvažnije tehničke materijale današnjice. Služe kao zamjena za uobičajene materijale, metale, drvo, keramiku, staklo. Njihov nagli razvoj ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti. Polimerni materijali koriste se za proizvodnju ambalaže, u elektroindustriji, elektroničkoj industriji, kemijskoj industriji, brodogradnji, građevinarstvu, poljoprivredi itd.

### **1.2. Polimerni nanokompoziti**

Naziv nanokompozit koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima bar jedna komponenta ima čestice reda veličine manjeg od  $10^3$  nm. Pravi nanokompoziti su novi materijali (hibridi) u kojima komponente nanometarskih dimenzija pridonose novim svojstvima koja ne posjeduju klasični kompoziti. Polimerni nanokompozit predstavlja tvorevinu kod kojih su čestice nanometarskih dimenzija raspršene u polimernoj matrici (slika 2). Tipične čestice koje se koriste za modifikaciju su: slojevita punila (alumosilikati), vlaknasta ojačavala (ugljkove nanocjevčice) i nanočestice (poliedarski oligomerni silseskvioksani (POSS)). Preduvjet dobrih svojstava polimernih

nanokompozita je homogena i termodinamički stabilna disperzija nanočestica u polimernoj matrici. Da bi se to postiglo potrebno je razdvojiti molekule nanočestice koje se drže zajedno jakim međučestičnim silama te osigurati dovoljno jaka međudjelovanja između polimera i nanočestice. Povoljna termodinamika miješanja ključna je za nanočestice, stoga je teško očekivati da će isključivo mehanički postupci miješanja rezultirati dobrim raspršenjem nanočestice unutar polimerne matrice. Kao i za polimerne mješavine, termodinamika miješanja polimera i nanočestica opisuje se bilancom entalpijskih i entropijskih faktora koji određuju uspješnost raspršenosti nanočestice u matrici. Dobro raspršenje nanočestice u polimernoj matrici rezultira takozvanim pravim nanokompozitom pri relativno niskim koncentracijama nanočestice. Bez dobrog raspršenja takvih čestica, rezultirajući kompozit ubraja se u klasu klasičnih kompozita. Iz navedenih svojstava zaključujemo da polimerni nanokompoziti imaju velik tržišni potencijal no njihova masovna proizvodnja i dalje je velik izazov za industriju. Velik problem predstavlja raspršenje nanočestica ili kemijska kompatibilnost s matricom, raspršenje je otežano zbog aglomeracije nanočestica koje je kao takve teško razdvojiti samo mehaničkim postupcima. Problem također predstavlja i otplinjavanje, gdje zrak zarobljen prilikom proizvodnje može uzrokovati popuštanje materijala već kod blagog naprežanja. Također postoji i opća zabrinutost znanstvenika koji smatraju da nanočestice imaju negativan utjecaj na zdravlje (štetnost pri udisanju, velika zapaljivost nanočestica, potencijalna toksičnost), što također predstavlja izazov prilikom njihove proizvodnje i korištenja.<sup>8</sup>



**Slika 2.** Prikaz punila raspršenog u polimernoj matrici

### **1.2.1. Priprava nanokompozita**

Postupci priprave polimernih nanokompozita razvrstavaju se u tri glavne skupine ovisno o polaznim materijalima i postupcima prerade.

#### INTERKALACIJA POLIMERA IZ OTOPINE

Priprava iz otopine u slučaju slojevitih silikata zahtijeva da je polimer topiv u otapalu te da slojeviti silikat bubri u otapalu. Nabubreni silikat se miješa s polimernom otopinom, polimerne molekule prodiru u slojeve silikata te istiskuju molekule otapala. Nakon isparavanja otapala zadržava se interkalirana struktura nanokompozita. Pokretačka sila za interkalaciju polimera je porast entropije zbog desorpcije molekula otapala. Nedostatak ovog načina pripreme nanokompozita je svakako korištenje velikih količina otapala koji mogu uzrokovati veće troškove same proizvodnje.<sup>8</sup>

#### POLIMERIZACIJA IN SITU

Kod ovog postupka slojeviti silikat bubri u monomeru ili otopini monomera. Polimerizacija monomera može se inicirati toplinom, radijacijom ili inicijatorima. Ovaj postupak zahtijeva da je nanočestica dobro raspršena u samom monomeru. Ovaj postupak najčešće se koristi za dobivanje duromernih nanokompozita. Prvi nanokompozit pripremljen na ovaj način bio je poliamid 6, a kasnije je ova metoda primjenjena i na ostale plastomere.<sup>8</sup>

#### INTERKALACIJA IZ TALINE

Ovaj postupak podrazumijeva mehaničko miješanje polimera s odgovarajućom nanočesticom te nakon toga temperiranje sustava, u statičkim uvjetima ili uz mehaničko naprezanje (ekstruder i sl.) iznad temperature mekšanja polimera. Prednost ovakvog načina pripreme nanokompozita je što se ne rabe otapala ali i što ovaj postupak prati tradicionalne industrijske načine prerade polimera (ekstrudiranje, prešanje i sl.).<sup>8</sup>

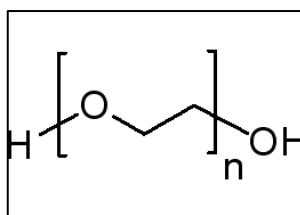
### **1.3. Poli(etilen-oksidi)**

Poli(etilen-oksidi) je polimer dobiven polimerizacijom etilen-oksida, komercijalno dostupan u širokom spektru molekulskih masa (20 000-8 000 000). PEO je kristaličan, biorazgradljiv, netoksičan, neionski polimer, topljiv u vodi koji svoju primjenu nalazi u brojnim granama industrije. PEO se koristi u farmaceutskoj industriji kao polimerna matrica za proizvodnju lijekova s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari, kao i za

lijekove koji imaju transdermalnu i transmukoznu primjenu kroz sluznicu usne šupljine kao mukozni bioadheziv. Zajedno s poli(etilen-glikolom) spada u skupinu najčešće korištenih polietera. Osim razlike u molekulskim masama, PEO i PEG se razlikuju i po krajnjim funkcionalnim skupinama, PEG sadrži OH skupinu, a PEO sadrži CH<sub>3</sub> skupinu (slika 4).<sup>9</sup> Poli(etilen-oksida) nastaje lančanom polimerizacijom monomera etilen-oksida. Taj postupak odvija se u dva stupnja, najprije se dobije etilen-oksida te ga se zatim podvrgava procesu polimerizacije. Etilen-oksida dobiva se uz pomoć dva temeljna postupka: proces neizravne oksidacije etilena (klorhidrinski proces) i proces izravne oksidacije etilena.<sup>4</sup> PEO na tržište dolazi kao bijeli prah (slika 3) u širokom spektru molekulskih masa. Gustoća PEO-a je između 1,15 i 1,25 kg dm<sup>-3</sup>, temperatura taljenja mu se kreće u rasponu od 66 do 70 °C dok mu je temperatura staklišta -55°C. Vrijednost pH ovog polimera kreće se između 6,5 i 7,5.<sup>1</sup>



**Slika 3.** PEO kao bijeli prah<sup>1</sup>



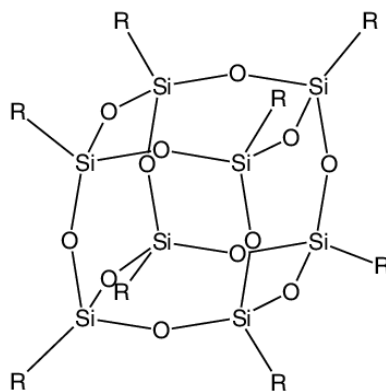
**Slika 4.** Struktura poli(etilen-oksida)<sup>1</sup>

Osim primjene u industrijama, PEO svoju primjenu nalazi i kao polimerni elektrolit u Li-ionskim baterijama. Polimer kao što je PEO pokazuje brojne prednosti: niska cijena, pristupačnost, visoka elektrokemijska stabilnost, kompatibilnost s litijevim solima, te bi se zbog tih svojstava potencijalno mogao koristiti kao polimerni elektrolit. Problem takve uporabe PEO-a predstavlja niska vodljivost i nisko talište pri sobnoj temperaturi, zbog njegove linearne strukture i velikog udjela kristalne faze.<sup>10</sup> Da bi se riješio ovaj problem, PEO-u dodaju se razna omekšavala (npr. PEG) ili se pripremaju

nanokompoziti. Na taj način smanjuje se udio kristalne faze, a povećava udio amorfne faze. Ovako modificiran polimer pokazuje veću vodljivost pri sobnoj temperaturi te mu je primjena kao polimernog elektrolita znatno poboljšana.

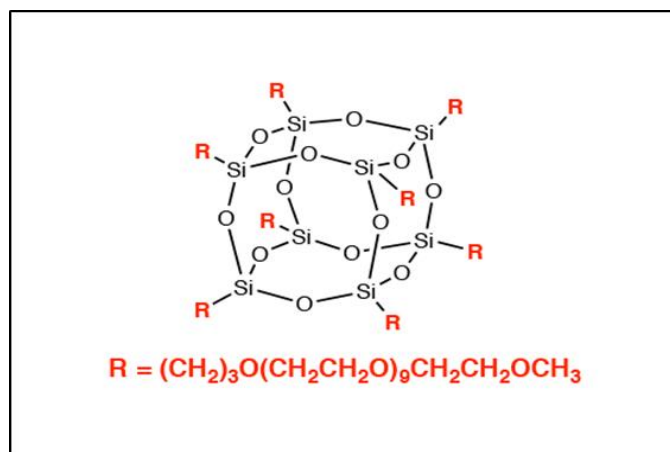
#### 1.4. Poliedarski oligomerni silseskvioksani

Poliedarski oligomerni silseskvioksani (POSS) predstavljaju skupinu molekula koje se sastoje od jezgre nalik silicijevom dioksidu koja je okružena „ljuskom“ sastavljenom od organskih skupina (slika 5). POSS je opisan kao trodimenzionalna molekula u obliku kaveza sastavljena od okvira silicija i kisika povezanog s organskim skupinama koji ovakvu molekula POSS-a čine kompatibilnom s polimernom matricom prilikom izrade polimernih nanokompozita. Kao takve, ove hibridne molekule kombiniraju svojstva kao što su topljivost organskih molekula i krutost anorganskih čestica.<sup>11</sup>



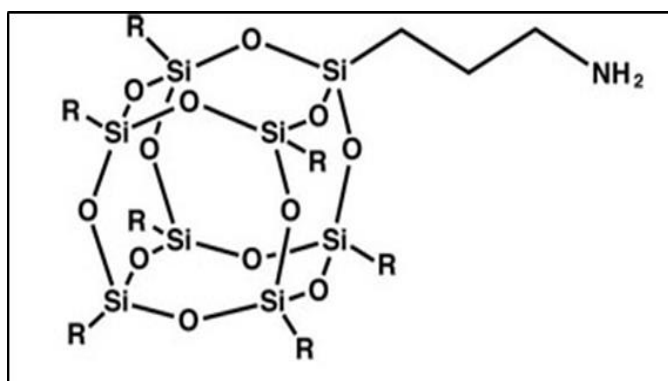
**Slika 5.** Struktura poliedarskog oligomernog silseskvioksana<sup>11</sup>

Poli(etilen-glikol) poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEG POSS) predstavlja hibridnu molekulu sastavljenu od anorganskog silseskvioksana u sredini i organske polietilen glikol skupine pričvršćene na kutovima „kaveza“ (slika 6). Ovakva čvrsta jezgra djeluje kao molekularni kuglični ležajevi i pruža visoku čvrstoću filma kako bi se spriječilo trošenje uslijed trenja. PEG POSS je vrlo stabilan i pri višim temperaturama, do otprilike 250 °C, topljiv je u vodi i alkoholu, a na tržište dolazi u obliku prozirne tekućine. Svoju primjenu nalazi u Li-ionskim baterijama, kao biomaterijal, u kozmetici te u disperzijama kisika i ugljičnih čestica.<sup>12</sup>



**Slika 6.** Struktura PEG-a<sup>12</sup>

Amino propil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (APHIB POSS) je hibridna molekula sastavljena od anorganskog silseskvioksana u sredini, organske izobutilne skupine pričvršćene na sedam kuteva kaveza i aminopropilne skupine pričvršćene na osmom kutu (slika 7). Ova molekula koristi se za povećanje razmaka između lanaca u poliamidima, također je učinkovita u poboljšanju otpornosti polimera i premaza na djelovanje vode. Posjeduje dosta visoku toplinsku stabilnost do otprilike 220°C, topljiv je u kloroformu, heksanu, a na tržište dolazi u obliku bijelog praha.<sup>13</sup>



**Slika 7.** Struktura APHIB-a<sup>13</sup>

### **1.4.1. Priprava POSS nanokompozita**

Svojstva polimernih nanokompozita ovisi ponajviše o uspješnosti ugradnje nanočestice u polimernu matricu, pa stoga razlikujemo dva načina priprave nanokompozita: kemijsko umrežavanje i fizičko miješanje. Kod kemijskog umrežavanja POSS nanočestice se kovalentno vežu za polimernu matricu dok se u drugom pristupu nanočestice fizički miješaju s polimerom. Uspjeh fizičkog miješanja ovisi ponajviše o kompatibilnosti nanočestice i polimera, pri čemu važnu ulogu u njihovim interakcijama imaju ligandi odnosno skupine koje su pričvršćene za nanočesticu. Neuspješno fizičko miješanje rezultira slaboj dispergiranosti nanočestica u samoj matrici te stoga često kao produkt dobijemo kompozit, a ne nanokompozit, bez obzira na veličinu čestica.<sup>14</sup>

### **1.4.2. Primjena POSS nanokompozita**

Nanočestice POSS-a koriste se za smanjenje viskoznosti smola s visokim sadržajem punila na način da stvaraju jake veze s površinom punila te dolazi do smanjenja interakcija između dvije čestice što rezultira boljim mehaničkim i površinskim svojstvima takve smole. Nanočestice POSS-a u svojoj ljusci sadrže organske skupine što im omogućava visoku kompatibilnost s brojnim polimernim materijalima prilikom izrade nanokompozita. Raspršivanjem nanočestice POSS-a u polimernu matricu poboljšavaju se svojstva tog materijala kao što su: povećanje čvrstoće, smanjenje zapaljivosti i viskoznosti polimera. Takva poboljšana svojstva znatno povećavaju uporabu POSS nanokompozita kao polimernih elektrolita, termoplastičnih i termoosjetljivih polimera, materijala za izradu lijekova s kontroliranim otpuštanjem, materijala u kozmetičkoj industriji, u proizvodnji deterđentata. POSS nanočestice su nehlapljive, uglavnom bez mirisa pa su samim time i ekološki prihvatljive. Načini na kojih ih možemo sintetizirati su jednostavni što ove nanočestice čini komercijalno lako dostupnim.<sup>14</sup> Ipak njihova visoka cijena na tržištu stvara prepreku pri njihovom korištenju, no zbog svojih brojnih prednosti ovi materijali su ipak intenzivno istraživani u znanosti.<sup>8</sup>

## 1.5. Toplinska razgradnja polimera

Pod razgradnjom polimera smatramo svaki proces koji smanjuje uporabna svojstva tog polimera. Razgradnja je posljedica promjena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi polimera i s obzirom na vrstu čimbenika koji tu razgradnju uzrokuju razlikujemo: toplinsku razgradnju, oksidacijsku, fotokemijsku, kemijsku, mehaničku itd. Posljedice razgradnje su najčešće nepovoljne: otvrdnjavanje materijala, povećanje krhkosti, obojenost te općenito pogoršanje mehaničkih i reoloških svojstava materijala. Da bi se takvi štetni razgradni procesi smanjili u polimerne materijale dodaju se razne vrste stabilizatora. Toplinska razgradnja je posljedica koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza. Za većinu polimera je ta energija pri 200-300°C dovoljna za kidanje veza. Toplinsko cijepanje polimera rezultira nastajanjem niskomolekulnih produkata, granatih i umreženih struktura. Proces toplinske razgradnje polimera pri temperaturama nižim od 200°C može se spriječiti dodatkom toplinskih stabilizatora. Vrlo je važno spriječiti toplinsku razgradnju tijekom same prerade polimera jer nastali razgradni produkti ubrzavaju razgradnju polimernih tvorevina tijekom njihove uporabe pri normalnim vanjskim uvjetima.<sup>5</sup>

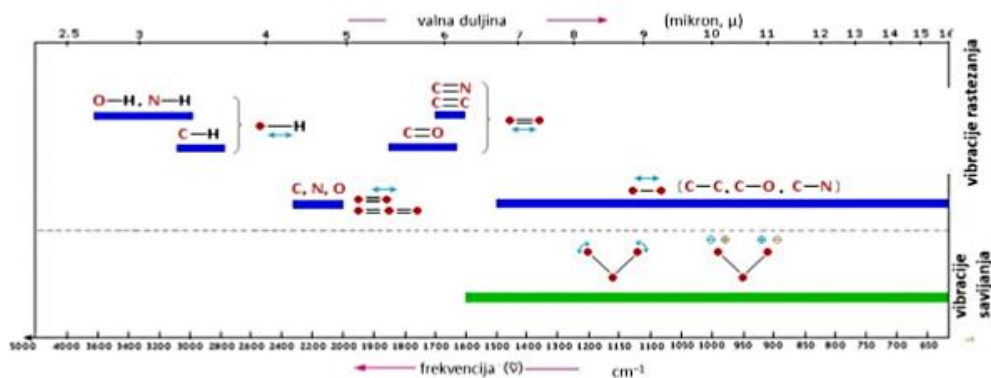
## 1.6. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija (IR) je metoda kojom se ispituje struktura materijala, IR spektar predstavlja karakteristično svojstvo neke tvari jer položaj i intenzitet određene vrpce predstavlja njegov specifični atom ili atomsku skupinu. IR zračenje možemo podijeliti u tri područja: daleko ( $4000-0\text{ cm}^{-1}$ ), srednje ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) i blisko ( $14285-4000\text{ cm}^{-1}$ ). Najvažnije je srednje područje jer se u njemu javljaju vibracije koje karakteriziraju:

- Promjenu duljine veze tj. rastezanje (simetrično ili asimetrično)
- Promjenu kuta između veza tj. savijanje - može biti u ravnini ili izvan ravnine. Savijanje u ravnini može biti simetrično ili strižno te asimetrično ili njihajno dok savijanje izvan ravnine može biti simetrično ili klaćenje te asimetrično ili uvijanje.



Rezultat apsorpcije zračenja je apsorpcijska vrpca za čije nastajanje je potrebno ispuniti dva uvjeta, i to da u uzorku mora doći do promjene duljine ili kuta između veze te apsorpcijom zračenja mora doći do promjene dipolnog momenta molekule (slika 8).<sup>5</sup>



**Slika 8.** Karakteristična područja vibracija rastezanja i savijanja veza<sup>15</sup>

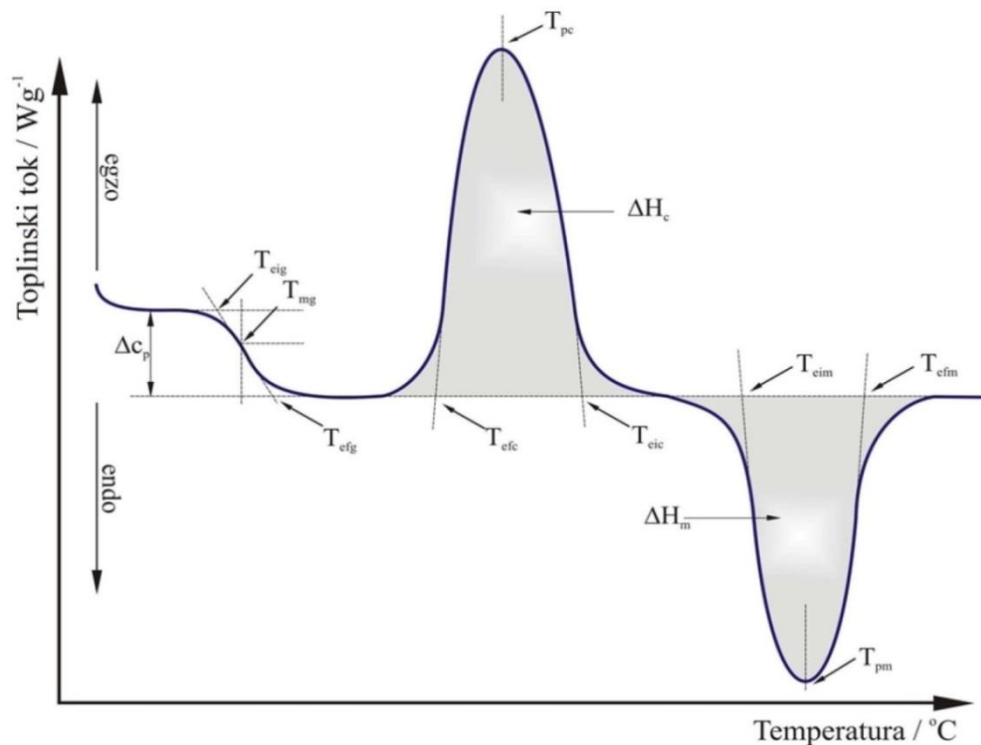
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je posebna tehnika IR spektroskopije koja služi za analizu, karakterizaciju i identificiranje organskih molekula. Analiza se vrši na uređaju koji se naziva FTIR spektrofotometar. Ovom metodom snima se uzorak u cijelom infracrvenom području, velikom brzinom. Koja će se tehnika FT-IR spektroskopije upotrijebiti ovisi o agregatnom stanju uzorka ali i o kemijsko-fizikalnim svojstvima uzorka. Kruti uzorci se najčešće ispituju prešanjem uz KBr pastile, dok se uzorci u obliku praha, pastile ili gela ispituju metodom vodoravne prigušene totalne refleksije (engl. *horizontal attenuated total reflectance*, HATR).<sup>5</sup>

## 1.7. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika u kojoj se prati toplinski tok odnosno snaga koju je potrebno dovesti uzorku u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, dok je temperatura uzorka u određenoj atmosferi programirana. Prati se razlika u toplinskom toku istraživanog uzorka u odnosu na referentni uzorak. Sama tehnika izvodi se uz pomoć instrumenta koji se naziva diferencijalni pretražni kalorimetar. Svaki instrument sadrži dvije identične ćelije, jednu za istraživani uzorak (S), a drugu za referentni uzorak (R) te se takve ćelije zagrijavaju odvojenim grijačima. Princip ove metode je da temperatura ispitivanog uzorka i temperatura referentnog uzorka uvijek

moraju biti jednake. Kada instrument registrira promjenu temperature, nastalu zbog neke egzoterme ili endotermne promjene u uzorku, podešava se ulazni signal snage te se kontinuirano registrira promjena snage u funkciji trenutne vrijednosti temperature ispitivanog uzorka. DSC analiza ima široku primjenu u industriji, u određivanju toplinskih karakteristika materijala prilikom određenih kemijskih reakcija. Druga važna primjena mu je i istraživanje utjecaja aditiva i punila na određeni materijal i njegovu kvalitetu. DSC i DTA metodama mogu se dobiti tri skupine podataka: podatci povezani s fizikalnim promjenama (toplinski kapacitet, toplina reakcije, temperature faznih prijelaza), podatci o kemijskom procesu (polimerizaciji, umreženju, vulkanizaciji, razgradnji), te kinetički podatci (doseg reakcije, energija aktivacije, konstanta brzine reakcije).<sup>5</sup>

Na slici 9 prikazan je opći DSC termogram na kojem su zabilježene sve moguće toplinske promjene koje se mogu dogoditi u uzorku. Iz DSC krivulje očitavaju se značajke u skladu s međunarodnim normama HRN EN ISO 11357-2: 2013<sup>16</sup> i HRN EN ISO 11357-3: 2011<sup>17</sup>



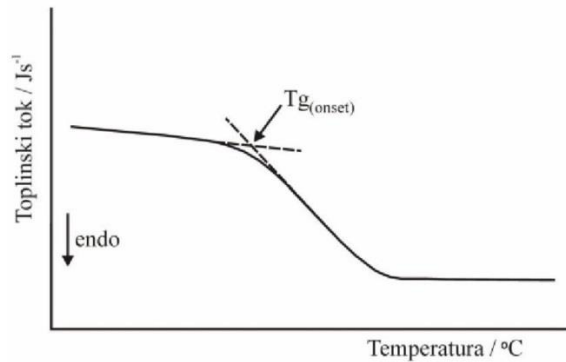
**Slika 9.** Opći prikaz DSC termograma<sup>18</sup>

**Tablica 1.** Određivanje značajki DSC krivulja prema normama HRN EN ISO 11357-2: 2013 i HRN EN ISO 11357-3: 2011

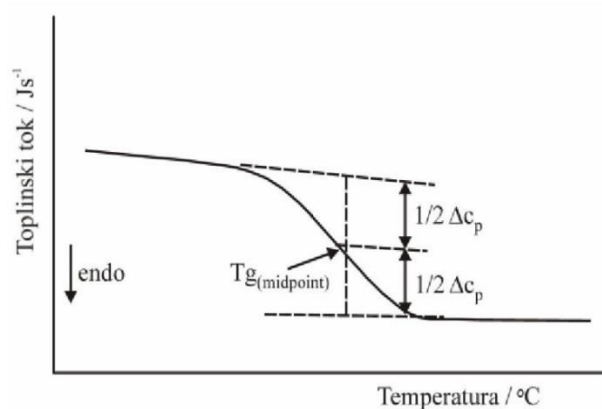
Značajka	Oznaka
<b>Staklište</b>	$T_{eig}$ - ekstrapolirana početna temperatura / °C
	$T_{mg}$ - midpoint temperatura / °C
	$T_{efg}$ - ekstrapolirana konačna temperatura / °C
	$\Delta c_p$ - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / Jg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
<b>Talište</b>	$T_{eim}$ - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C
	$T_{pm}$ - temperatura u minimumu taljenja / °C
	$T_{efm}$ - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C
	$\Delta H_m$ -toplina taljenja / Jg <sup>-1</sup>
<b>Kristalište</b>	$T_{eic}$ - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C
	$T_{pc}$ - temperatura u maksimumu kristalizacije / °C
	$T_{efc}$ - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C
	$\Delta H_c$ - toplina kristalizacije / Jg <sup>-1</sup>

### 1.7.1. Određivanje staklišta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Staklište,  $T_g$ , definira se kao termodinamički prijelaz drugog reda te se opaža kao diskontinuirana promjena toplinskog kapaciteta. Temperatura staklišta predstavlja temperaturu pri kojoj određeni polimer prelazi iz staklastog u gumasto stanje, odnosno temperaturu pri kojoj amorfni polimer ima karakteristična svojstva staklastog stanja. Eksperiment se obavlja uz dva uzastopna programirana zagrijavanja ispitivanog uzorka. Staklište se očita iz termograma drugog zagrijavanja kao temperatura u sjecištu produžetaka pravaca staklastog stanja i prijelaznog područja (slika 10) ili kao temperatura na polovini visine ukupne promjene  $c_p$  u prijelaznom području (slika 11). Površina dobivena kao razlika krivulja dvaju uzastopnih zagrijavanja jest entalpija relaksacije i predstavlja iznos mehaničkog naprezanja kojem je uzorak bio izložen tijekom svoje povijesti. Iz vrijednosti staklišta može se identificirati amorfni polimer, napraviti kvalitativna analiza polimernih mješavina te odrediti utjecaj omekšavala.<sup>5</sup>



**Slika 10.** Određivanje staklišta (1. način)<sup>5</sup>



**Slika 11.** Određivanje staklišta (2. način)<sup>5</sup>

### 1.7.2. Određivanje tališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

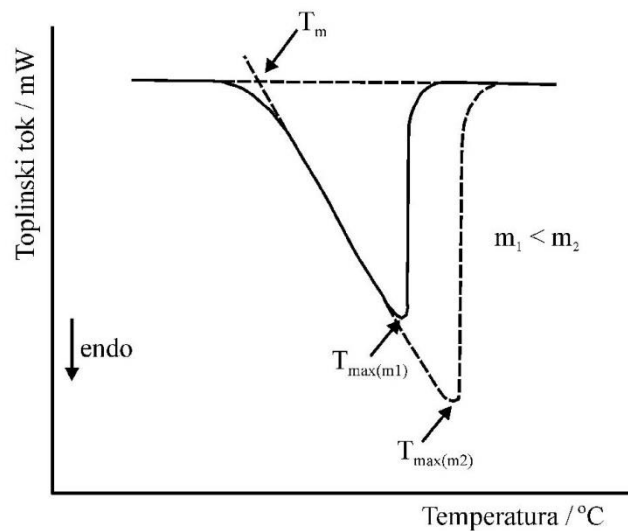
Talište ( $T_m$ ) se definira kao fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina odnosno porast entalpije. Talište je karakteristika kristalinih polimera. Fazni prijelaz prvog reda je izotermno svojstvo, što znači da mu se temperatura ne mijenja tijekom faznog prijelaza, pa se  $T_m$  može očitati kao prva detektirana promjena temperature pri faznom prijelazu, tj. početna temperatura pika. Talište polimera određuje se kao sjecište tangenti povučeneh uz baznu liniju i silazni dio endoterme na krivulji (slika 12) te se to definira kao prva temperatura (onset) pri kojoj počinje taljenje kristala. Količina uzorka utječe na temperaturu maksimuma i na površinu ispod endoterme koja predstavlja toplinu taljenja. Povšina ispod pika taljenja predstavlja toplinu taljenja (slika 13). Povećanje mase uzorka ima za posljedicu pomicanje temperature maksimuma prema višim vrijednostima, pa se stoga DSC krivulje svode na jediničnu masu (1g) tzv.

postupkom normalizacije pri čemu se dobiju tzv. normalizirane krivulje. Na temelju vrijednosti tališta može se identificirati kristalasti polimer, kvalitativno analizirati mješavina kristalastih polimera te zaključiti je li mješavina mješljiva ili nemješljiva.<sup>5, 19</sup>

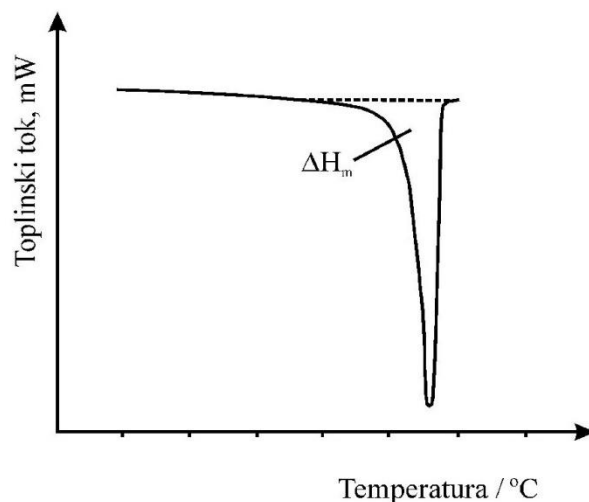
Stupanj kristalnosti je važan podatak prilikom određivanja udjela kristalne faze u polimeru te se računa prema sljedećoj formuli (1):

$$X_c/\% = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^o} \cdot 100$$

$\Delta H_m$  predstavlja toplinu taljenja određenu iz DSC krivulja svakog uzorka,  $w$  predstavlja maseni udio PEO-a u svakom uzorku, a  $\Delta H_m^o$  predstavlja toplinu taljenja potpuno kristalnog PEO-a i iznosi  $188,1 \text{ Jg}^{-1}$ .<sup>20</sup>



**Slika 12.** Određivanje tališta<sup>5</sup>



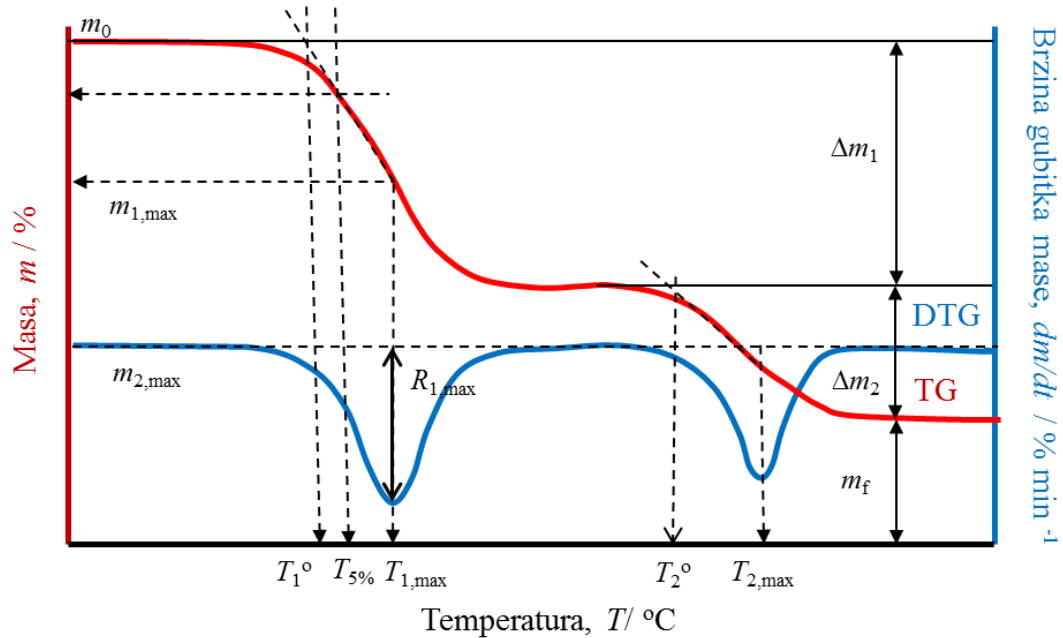
**Slika 13.** Određivanje topline taljenja<sup>5</sup>

## 1.8. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TG) je tehnika kojom se prati masa uzorka u odnosu na vrijeme ili temperaturu i izvodi se uz pomoć uređaja koji se nazivaju termovage.<sup>5</sup> TG analiza provodi se na način da se postupno podiže temperatura uzorka u peći dok se njegova masa mjeri na analitičkoj vagi koja se nalazi izvan peći. Takvim načinom rada utvrđuje se gubitak mase uzorka ukoliko on sadrži isparljive komponente. Kemijske reakcije poput izgaranja uključuju velike gubitke u masi uzorka dok fizičke promjene poput taljenja nemaju velikih odstupanja.<sup>21</sup> Ako se promjena mase uzorka prati pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu, radi se o izotermnoj termogravimetriji, a ako se prati njena ovisnost o temperaturi radi se o dinamičkoj termogravimetriji. Rezultat dinamičke termogravimetrijske razgradnje je termogravimetrijska krivulja (slika 14, crvena krivulja) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Pokazuje niz manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase. Deriviranjem TG krivulje dobije se DTG krivulja (slika 14, plava krivulja) koja predstavlja ovisnost brzine gubitka mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka.

Iz krivulja se može odrediti gubitak mase nastao određenom toplinskom obradom uzorka, udjel toplinski razgrađene tvari kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa promjena. Kao karakteristične vrijednosti uzimaju se i temperature pri kojima uzorak izgubi 1 ili 5% početne mase. Ova metoda omogućuje praćenje fizikalnih i kemijskih

pojava te reakcija koje se događaju uz gubitak mase tvari. Termogravimetrijska analiza uključuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera i polimernih mješavina te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje.<sup>5</sup>



Slika 14. Određivanje značajki TG i DTG krivulja<sup>22</sup>

Tablica 2. Značajke TG i DTG krivulja

Značajka	Opis značajke
$T_{onset} / ^\circ\text{C}$	- temperatura početka razgradnje uzorka, određuje se kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje
$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	- temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase
$T_{max} / ^\circ\text{C}$	- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, odgovara maksimumu DTG krivulje
$R_{max} / \% \text{ min}^{-1}$	- maksimalna brzina razgradnje
$\Delta m / \%$	- gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju
$m_f / \%$	- ostatna masa na kraju procesa toplinske razgradnje

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali

U ovome radu, za izradu uzoraka poli(etilen-oksida)/poli(etilen-glikol) poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEO/PEG POSS) te uzoraka poli(etilen-oksida)/aminopropil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEO/APHIB POSS) upotrijebljeni su:

**Polimer** - poli(etilen-oksida) prosječne molekulske mase 300 000 proizvođača Sigma Aldrich, Njemačka.

**Modifikator** - poli(etilen-glikol) poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEG POSS) u obliku prozirne kapljevine i aminopropil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (APHIB POSS), nanočestice u obliku bijelog praha, proizvođača Hybrid Plastics, Sjedinjene Američke Države.

### 2.2. Priprema uzoraka

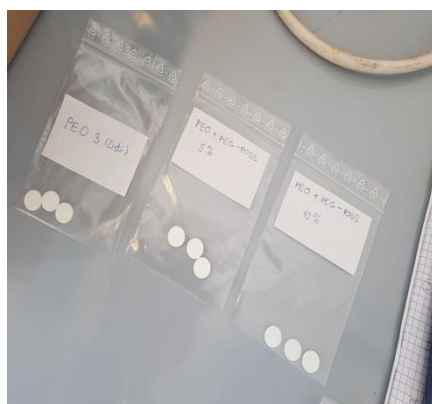
Pripravljeno je ukupno 5 različitih uzoraka, od svakog uzorka pripravljene su po 3 pastile. Prvi uzorak je čisti PEO. Kompoziti su pripravljeni dodatkom 5 i 10 % PEG POSS-a (PEO/PEG POSS\_5% i PEO/PEG\_10%) te APHIB POSS-a (PEO/APHIB POSS\_5% i PEO/APHIB POSS\_10%). Svi uzorci homogenizirani su u ahatnom tarioniku u trajanju od 5 minuta te su u hidrauličkoj preši (slika 15) oblikovane pastile pod opterećenjem od  $50 \text{ Nmm}^{-2}$  u trajanju od jedne minute. Isprešene pastile stavljene su na zasebna stakalca te su taljene u vakuum sušioniku tijekom 8 sati pri temperaturi od  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Treba naglasiti da naziv kompozit za uzorke PEO/PEG POSS zapravo nije ispravan, budući da je PEG POSS kapljevina. Točan naziv za ove uzorke bi bio mješavine, ali zbog jednostavnosti svi su uzorci u daljnjem tekstu nazivani kompozitima.



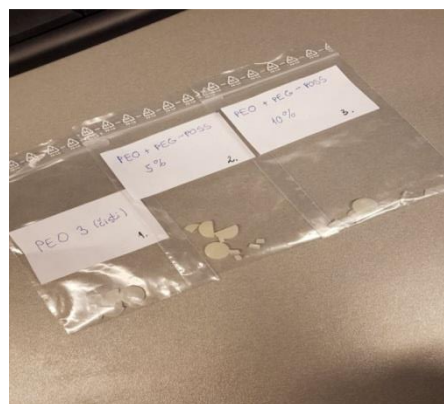


**Slika 15.** Hidraulička preša

Na slici 16 prikazani su uzorci prije taljenja, a na slici 17 prikazani su uzorci nakon taljenja



**Slika 16.** Uzorci prije taljenja



**Slika 17.** Uzorci nakon taljenja

## 2.3. Metode rada i aparatura

### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Interakcije između PEO-a, PEG POSS-a i APHIB POSS-a istražene su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom na FT-IR spektrofotometru (Perkin Elmer) prikazanim na slici 18. Ispitivanje je provedeno u području valnih duljina 650-4000  $\text{cm}^{-1}$  uz rezoluciju 4  $\text{cm}^{-1}$  tehnikom prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.



**Slika 18.** FTIR spektrofotometar s dodatkom za snimanje uzorka HATR tehnikom

### 2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinske karakteristike (staklište, talište, kristalište) uzoraka PEO/POSS-a određivane su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije uz pomoć Mettler Toledo diferencijalnog pretražnog kalorimetra (slika 19) uz protok dušika od 30  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . Svi analizirani uzorci su prvo ohlađeni od 25 do  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od 20  $^\circ\text{C min}^{-1}$ , te su na toj temperaturi zadržani 10 minuta. Zatim su uzorci zagrijani do 120  $^\circ\text{C}$  istom brzinom (DSC krivulje prvog zagrijavanja) i na toj temperaturi su zadržani 5 minuta. Nakon toga uzorci su ohlađeni na  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  također brzinom od 20  $^\circ\text{C min}^{-1}$  (DSC krivulje hlađenja) te su na toj temperaturi zadržani 10 minuta. Nakraju uzorci su još jednom zagrijani na 120  $^\circ\text{C}$  brzinom od 20  $^\circ\text{C min}^{-1}$  (DSC krivulje drugog zagrijavanja). Kalibracija uređaja je provedena s indijem, a sustav je stabiliziran 1 sat prije početka rada. Uzorci PEO-a, PEO/PEG POSS-a i PEO/APHIB POSS-a približne mase 20 mg su zatvoreni u aluminijske posudice s probušenim poklopcem te su snimljeni na kalorimetru. Dobivene DSC krivulje su normalizirane, odnosno svedene na jediničnu masu. Rezultat analize je

DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o vremenu. Za svaki uzorak su napravljena dva paralelna mjerenja. Iz DSC krivulja očitane su značajke navedene u tablici 1.



**Slika 19.** Diferencijalni pretražni kalorimetar

#### **Postupak rada:**

1. Uključiti računalo te DSC termostatirati uz konstantan protok plina ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ).
2. Odvagati uzorak u aluminijskoj posudici, zatvoriti probušenim poklopcem i ispresati uz pomoć prese
3. Uzorak staviti u lijevi dio mjernog osjetila (S) , a praznu poklopljenu aluminijsku posudicu kao referentni uzorak staviti u desni dio mjernog osjetila (R).
4. Snimanje i obradu podataka provesti pomoću STAR softwera.

#### **2.3.3. Termogravimetrijska analiza**

Toplinska razgradnja PEO/PEG POSS-a i PEO/APHIB POSS-a provedena je metodom termogravimetrijske analize uz pomoć Pyris 1 TGA (Perkin Elmer) aparature za termogravimetrijsku analizu (slika 20). U tablici 3 prikazani su radni uvjeti snimanja TG krivulja.

**Tablica 3.** Radni uvjeti snimanja TG krivulja

Početna temperatura, $T/^{\circ}\text{C}$	50
Konačna temperatura, $T/^{\circ}\text{C}$	500
Brzina zagrijavanja, $\beta/^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	10
Masa uzorka, $m/\text{mg}$	$10\pm 0,5$
Protok dušika, $Q/\text{mL min}^{-1}$	20



**Slika 20.** Uređaj za termogravimetriju

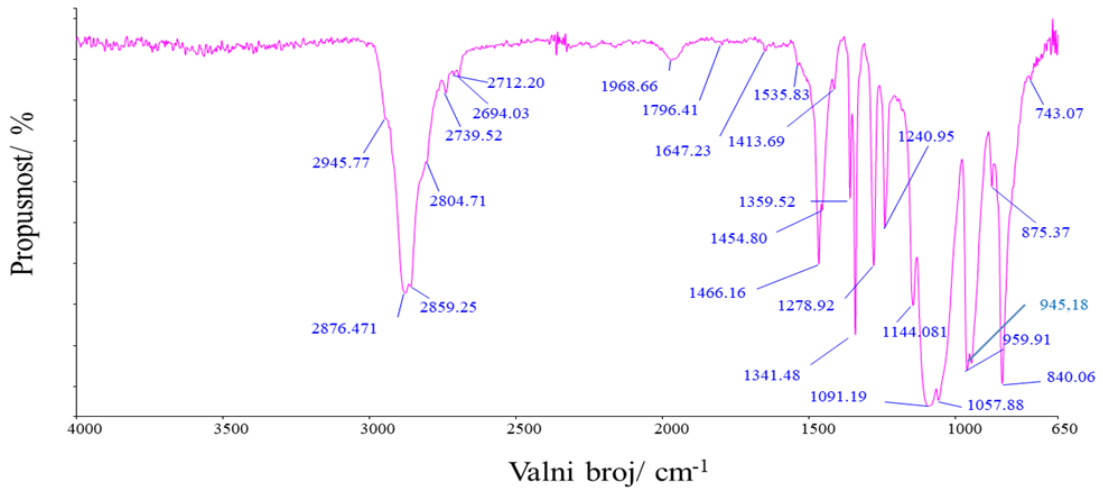
**Postupak mjerenja:**

1. Uključiti računalo, otvoriti dotok plina (dušik), uključiti Pyris 1 TGA Manager.
2. Kalibrirati masu i temperaturu ako uređaj nije kalibriran za zadano područje analize i brzinu zagrijavanja.
3. U *Method Editor-u* upisati sve potrebne podatke prije pokretanja metode (*Sample Info, Initial State, Program, View Program*).
4. Izvagati praznu platinsku posudicu (*Zero Weight*) te posudicu s uzorkom mase  $10\pm 0,5$  mg (*Sample Weight*).
5. Postaviti peć u radni položaj (*Raise Furnace*).
6. Prije pokretanja programiranog zagrijavanja uzorka pričekati najmanje pola sata da se sustav stabilizira.
7. Po završetku procesa zagrijavanja prijeći u program analize (*Data Analysis*).
8. Analizirati krivulju

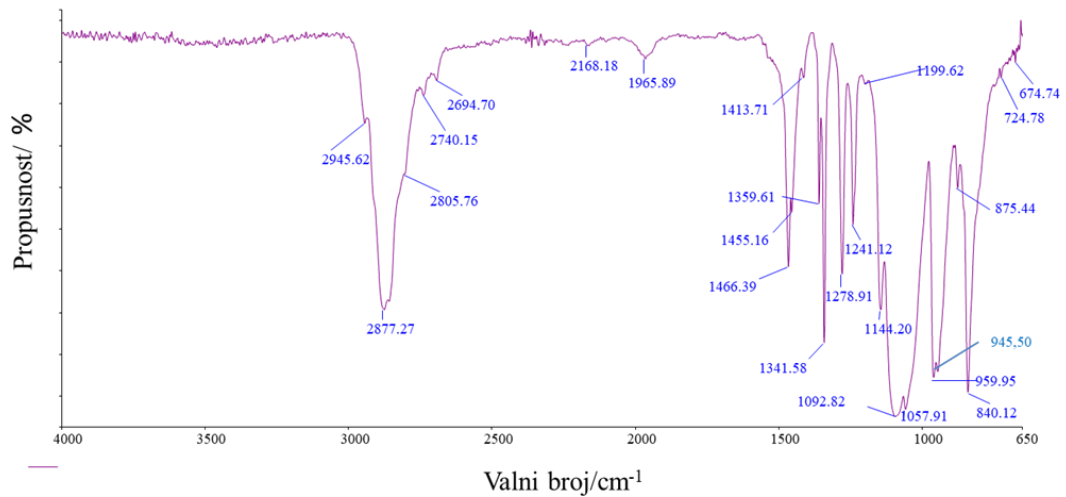
### 3. REZULTATI

#### 3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

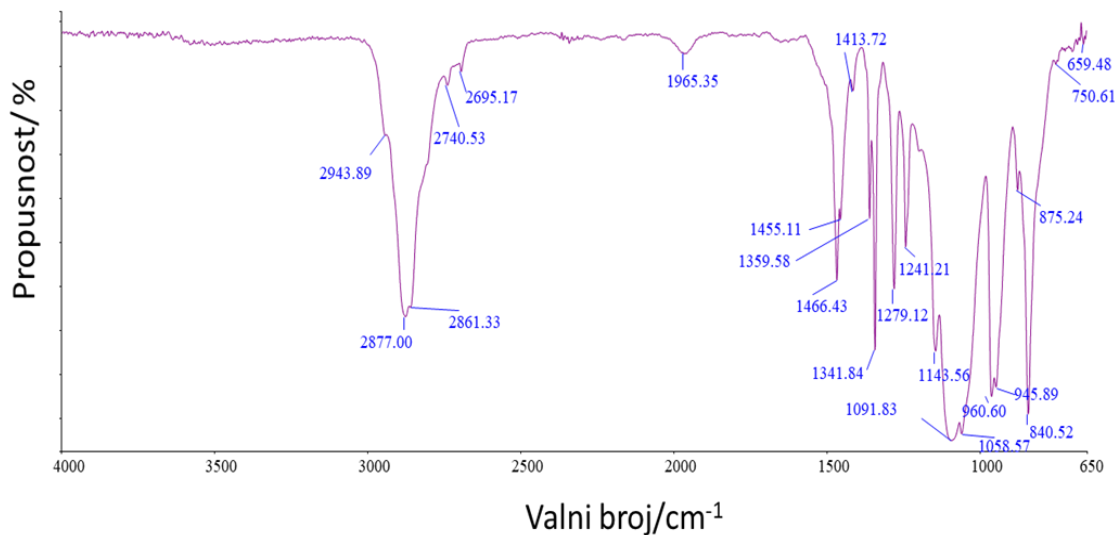
Na slikama 21-25 prikazani su FT-IR spektrogrami PEO-a i PEO/POSS kompozita, a u tablici 4 navedeni su valni brojevi najvažnijih vibracijskih vrpci uzoraka.



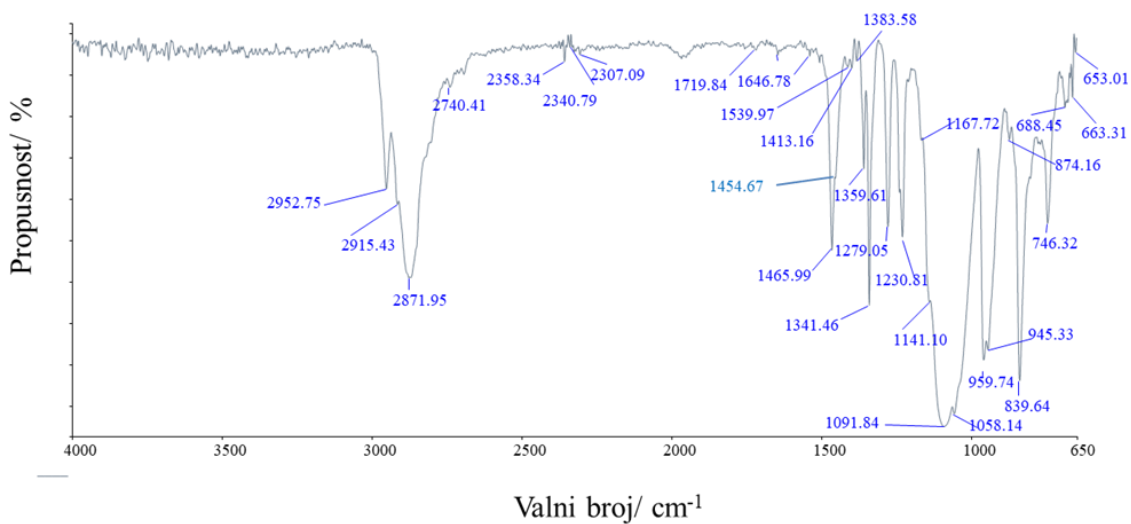
Slika 21. FT-IR spektrogram uzorka PEO-a



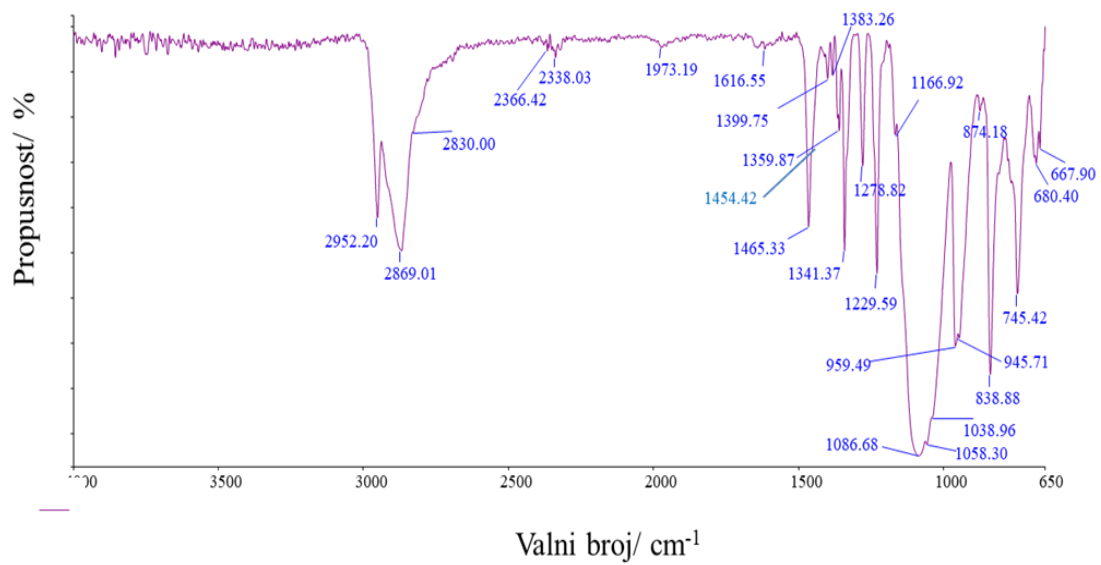
Slika 22. FT-IR spektrogram uzorka PEO/PEG POSS\_5%



**Slika 23.** FT-IR spektrogram uzorka PEO/PEG POSS\_10%



**Slika 24.** FT-IR spektrogram uzorka PEO/APHIB POSS\_5%



**Slika 25.** FT-IR spektrogram uzorka PEO/APHIB POSS\_10%

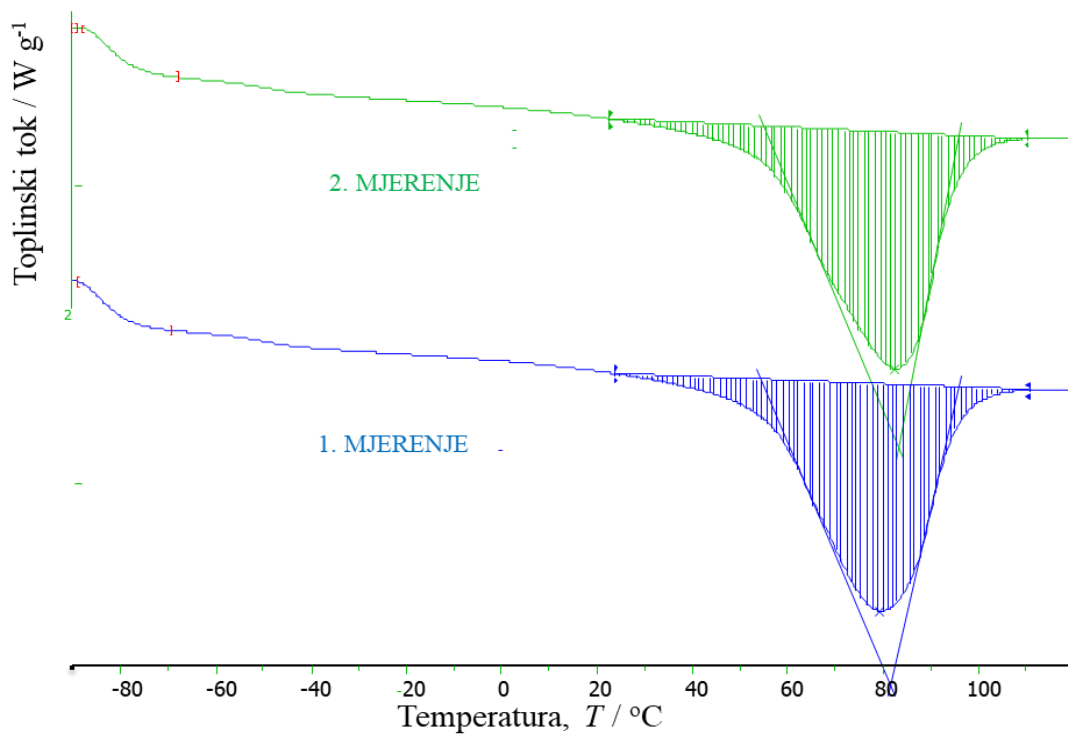
**Tablica 4.** Valni brojevi najvažnijih vrpci PEO-a i PEO/POSS kompozita

<b>OZNAKA</b>	<b>CH<sub>2</sub> strižna deformacija sim./asim.</b>	<b>CH<sub>2</sub> njihanje (dublet)</b>	<b>CH<sub>2</sub> uvijanje sim./asim.</b>	<b>C-O-C istezanje sim. (triplet)</b>	<b>CH<sub>2</sub> njihanje(sim./asim) istezanje</b>	<b>CH<sub>2</sub>/C-O-C njihanje/strižna deformacija</b>
PEO	1466, 1455	1360, 1342	1279, 1241	1144, 1091, 1058	960, 945	840
PEO/PEG POSS_5%	1466, 1455	1360, 1342	1279, 1241	1144, 1093, 1058	960, 946	840
PEO/PEG POSS_10%	1466, 1455	1360, 1342	1279, 1241	1144, 1092, 1059	961, 946	841
PEO/APHIB POSS_5%	1466, 1455	1360, 1342	1279, 1241	1141, 1092, 1058	960, 945	840
PEO/APHIB POSS_10%	1465, 1454	1360, 1341	1279, 1240	1166, 1086, 1058	960, 946	839

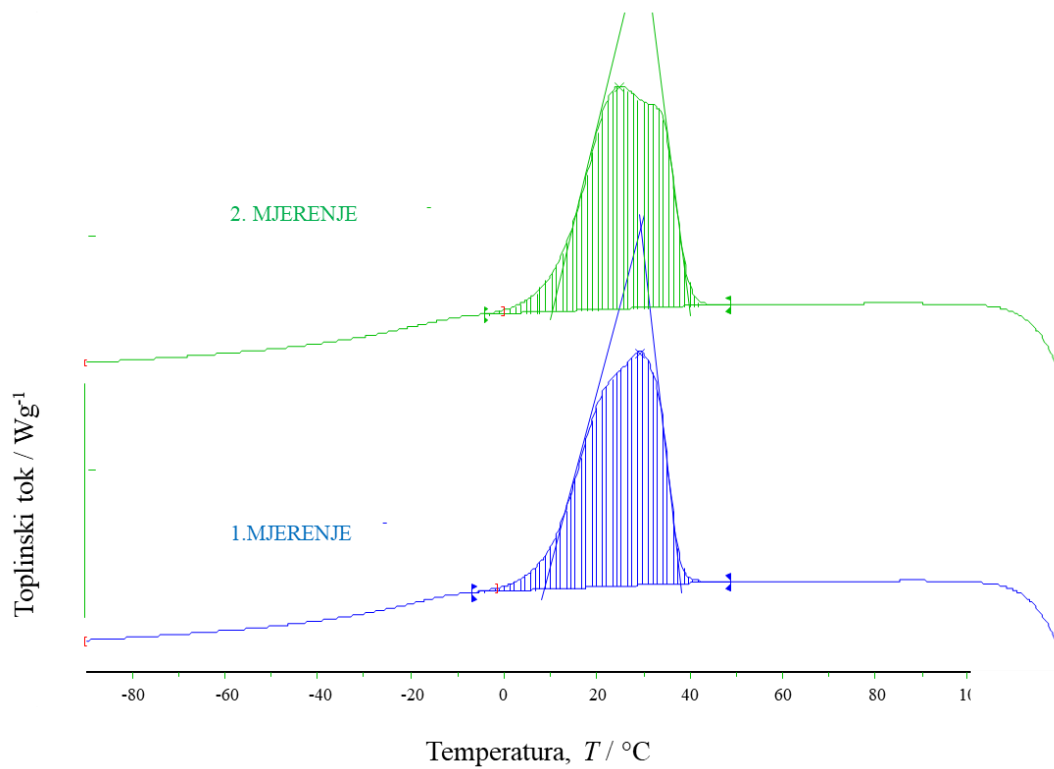


### 3.2. Toplinske karakteristike PEO-a i PEO/POSS kompozita određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

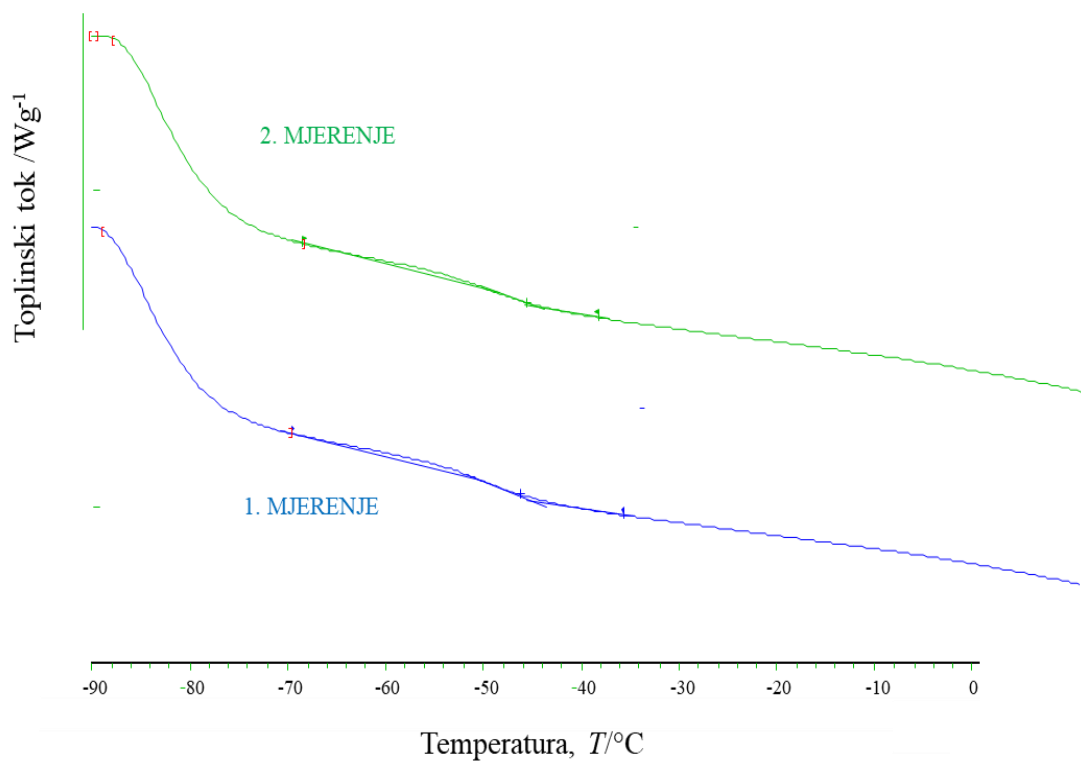
Normalizirane DSC krivulje čistog PEO-a i PEO/POSS kompozita pripremljenih iz taljevine snimljene u inertnom plinu dušiku prikazane su na slikama 26-40. Za svaki uzorak prikazane su dva ponavljana mjerenja. Plava krivulja predstavlja prvo mjerenje, a zelena krivulja drugo mjerenje. Značajke očitane iz DSC krivulja navedene su u tablicama 5-7.



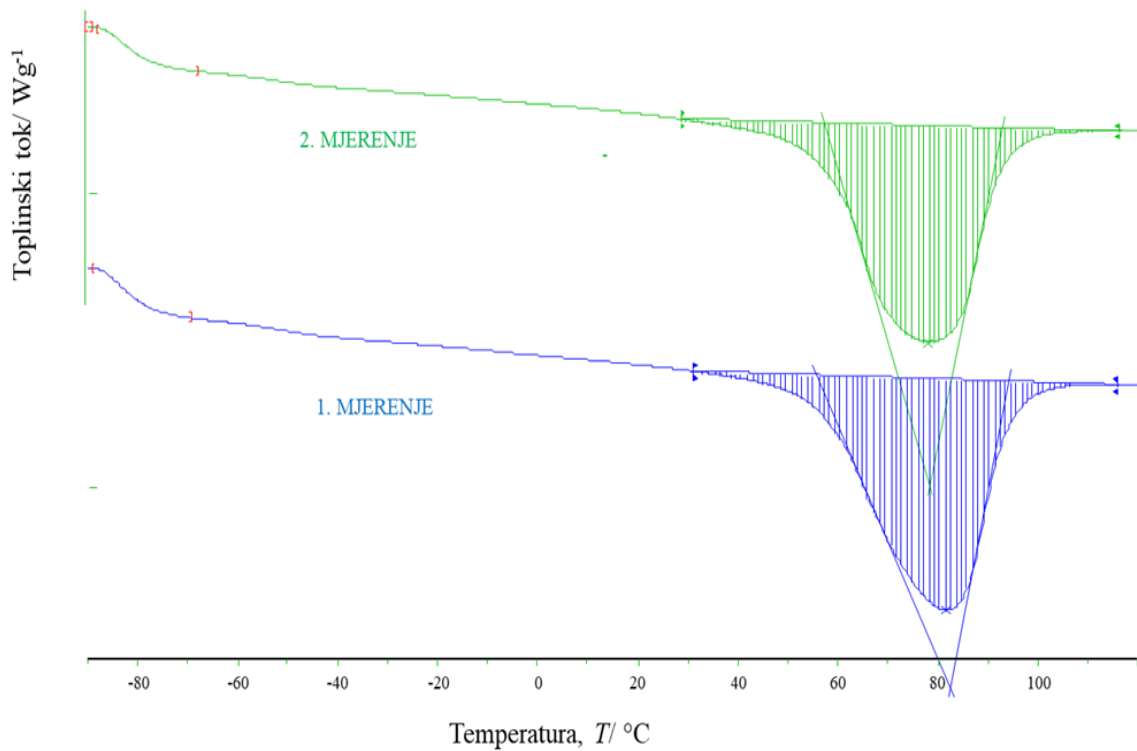
**Slika 26.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO-a; taljenje



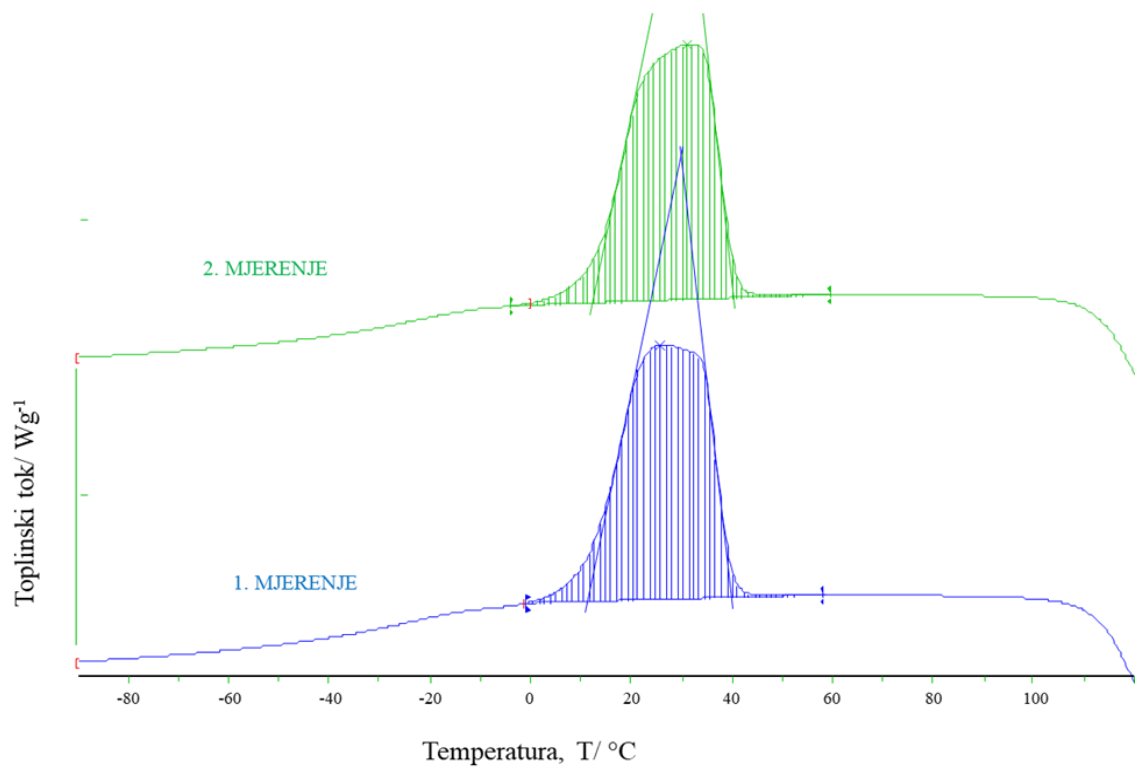
**Slika 27.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO-a; kristalizacija



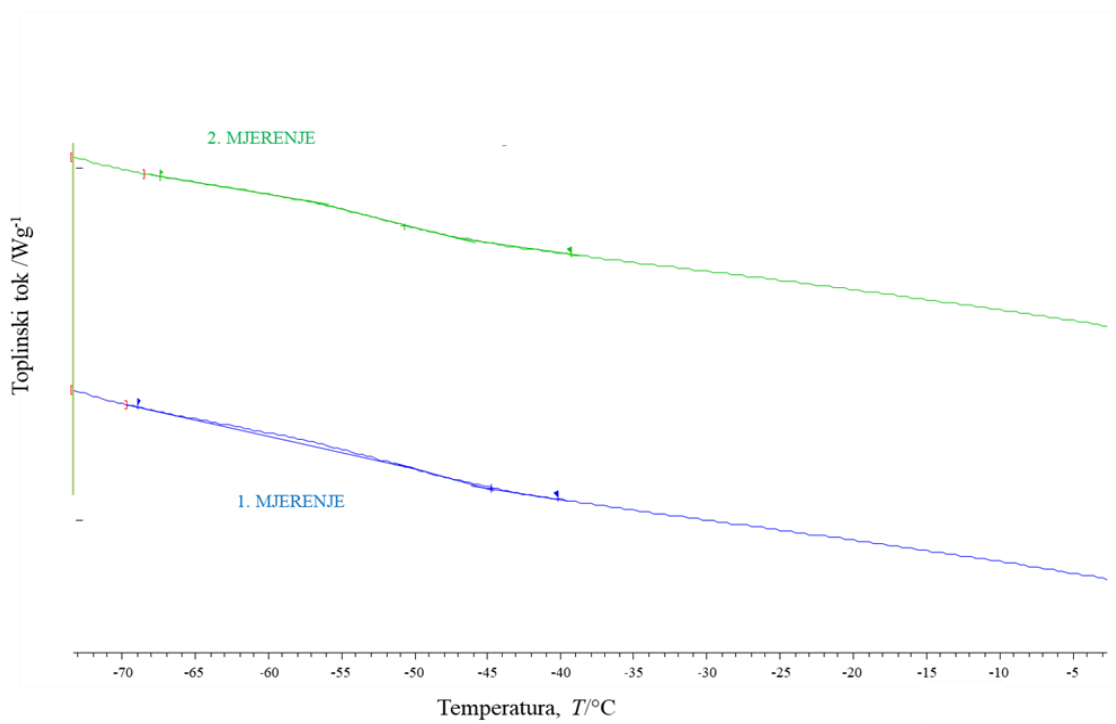
**Slika 28.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO-a; staklasti prijelaz



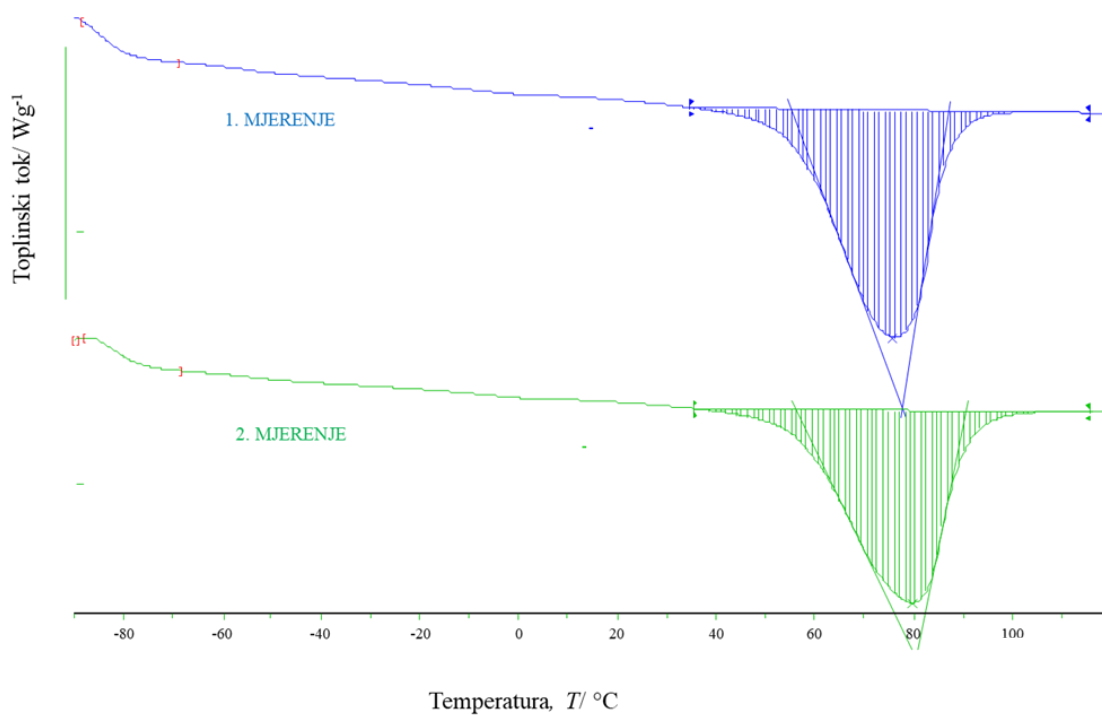
**Slika 29.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/PEG POSS<sub>5%</sub>; taljenje



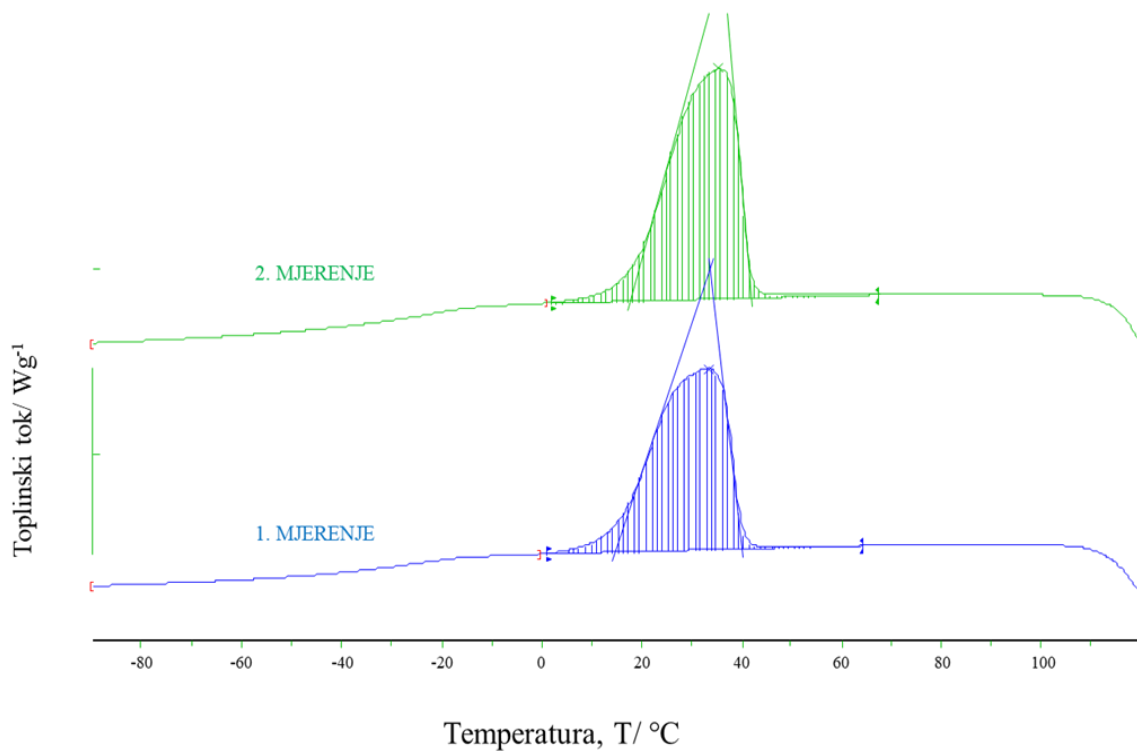
**Slika 30.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/PEG POSS<sub>5%</sub>; kristalizacija



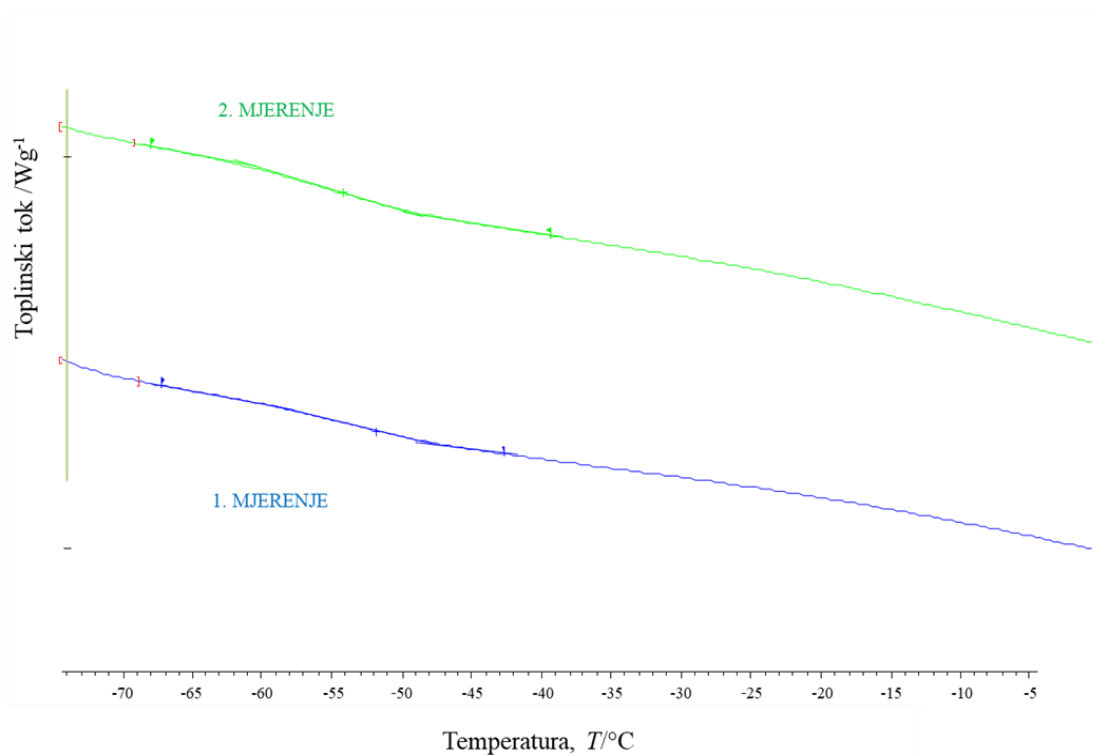
**Slika 31.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/PEG POSS\_5%; staklasti prijelaz



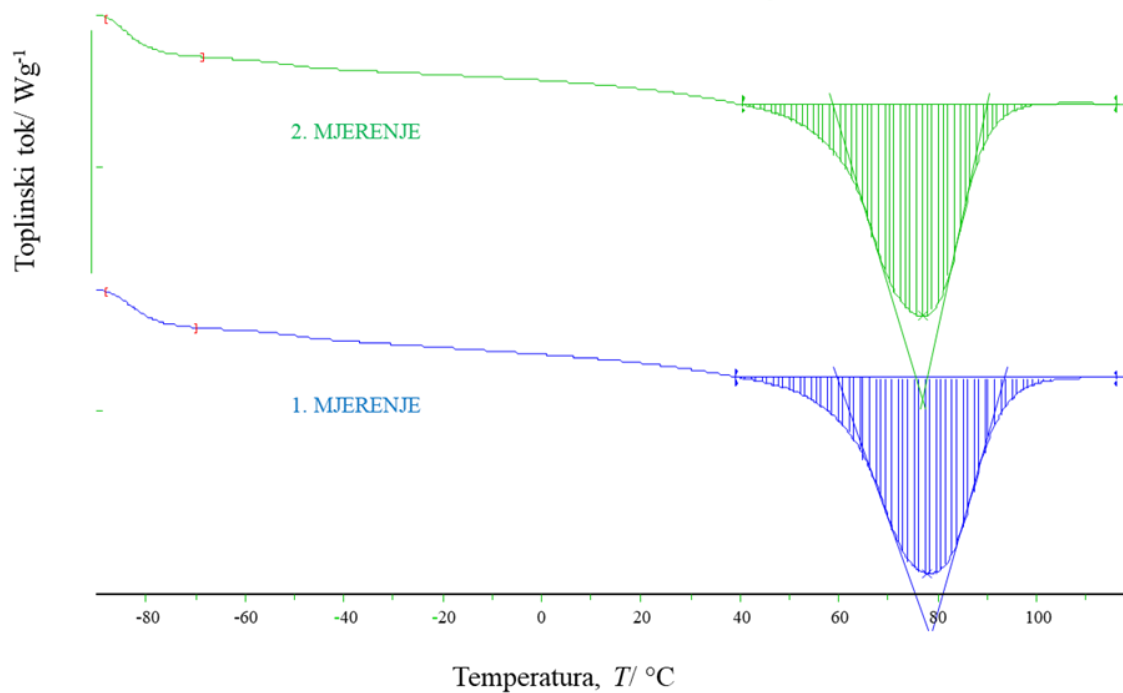
**Slika 32.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/PEG POSS\_10%; taljenje



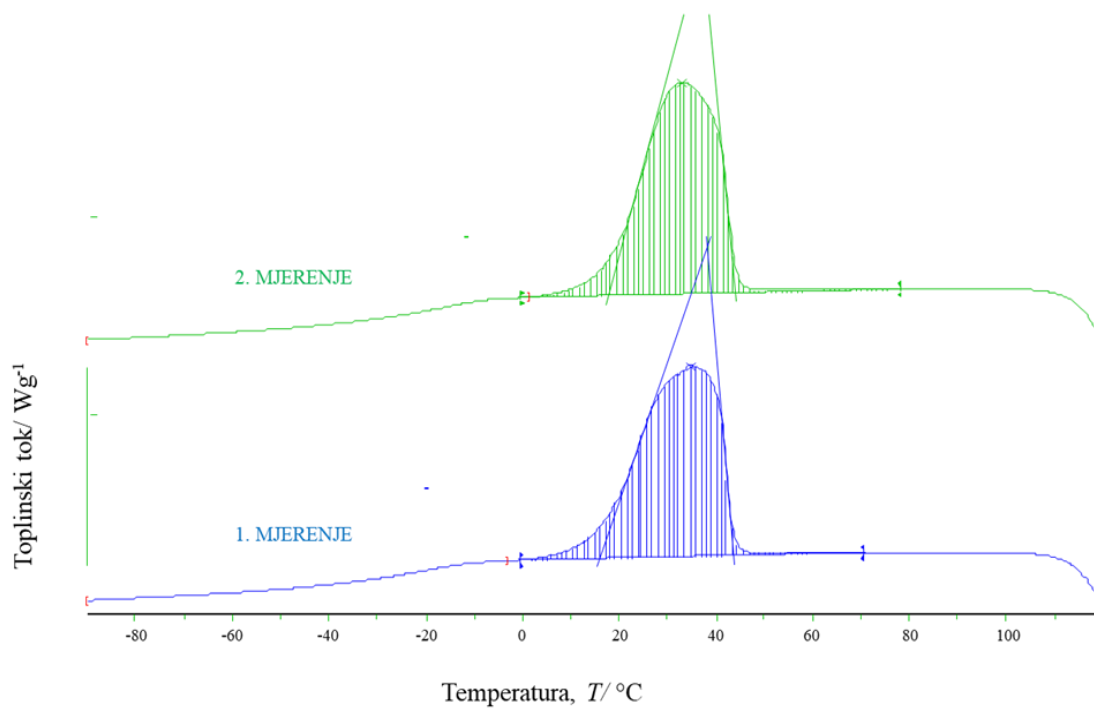
**Slika 33.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/PEG POSS\_10%; kristalizacija



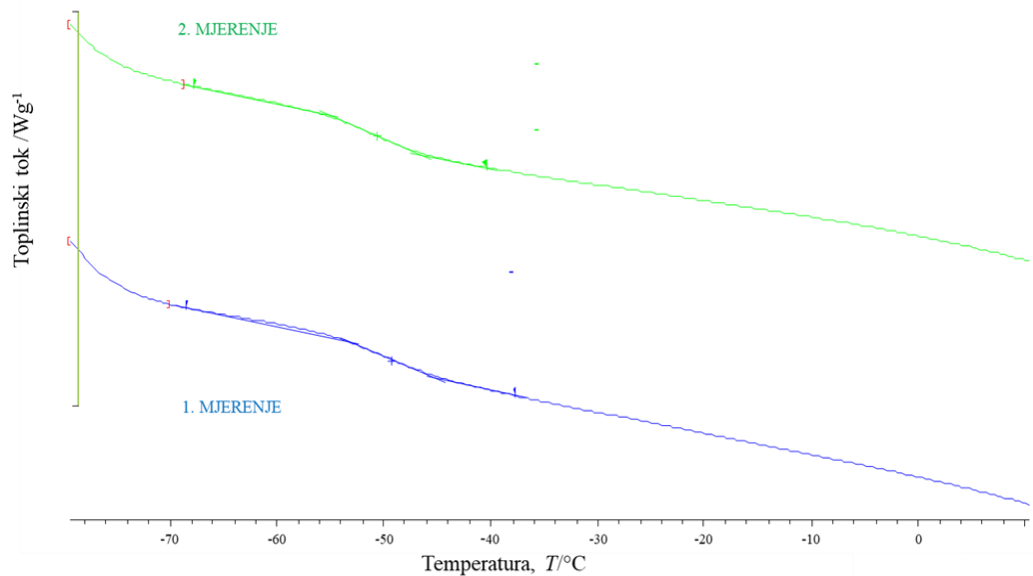
**Slika 34.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/PEG POSS\_5%; staklasti prijelaz



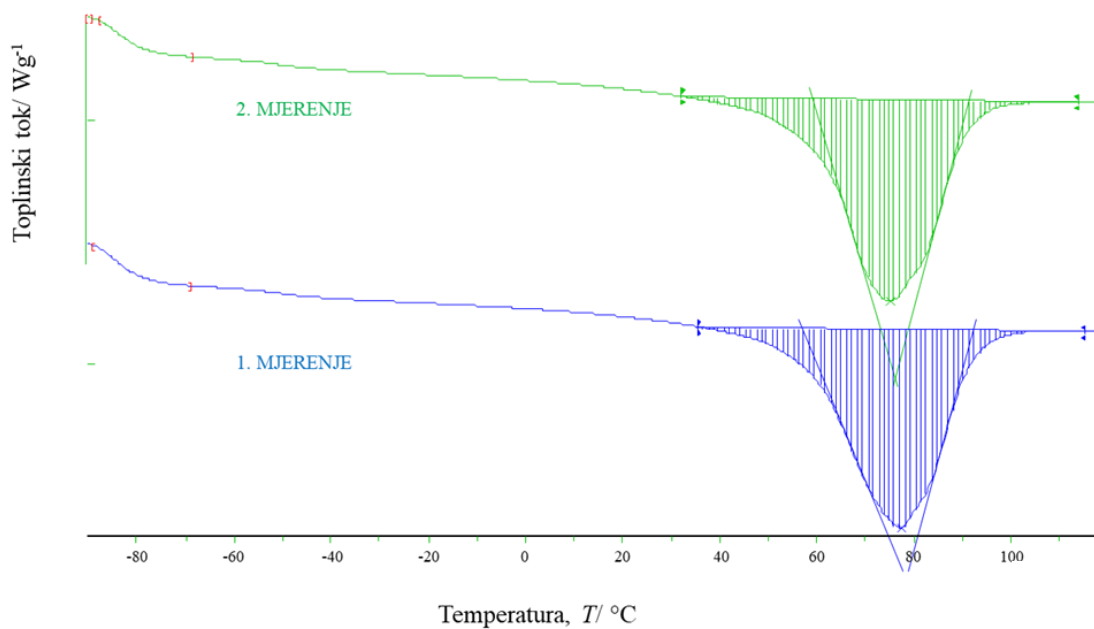
**Slika 35.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/APHIB POSS\_5%; taljenje



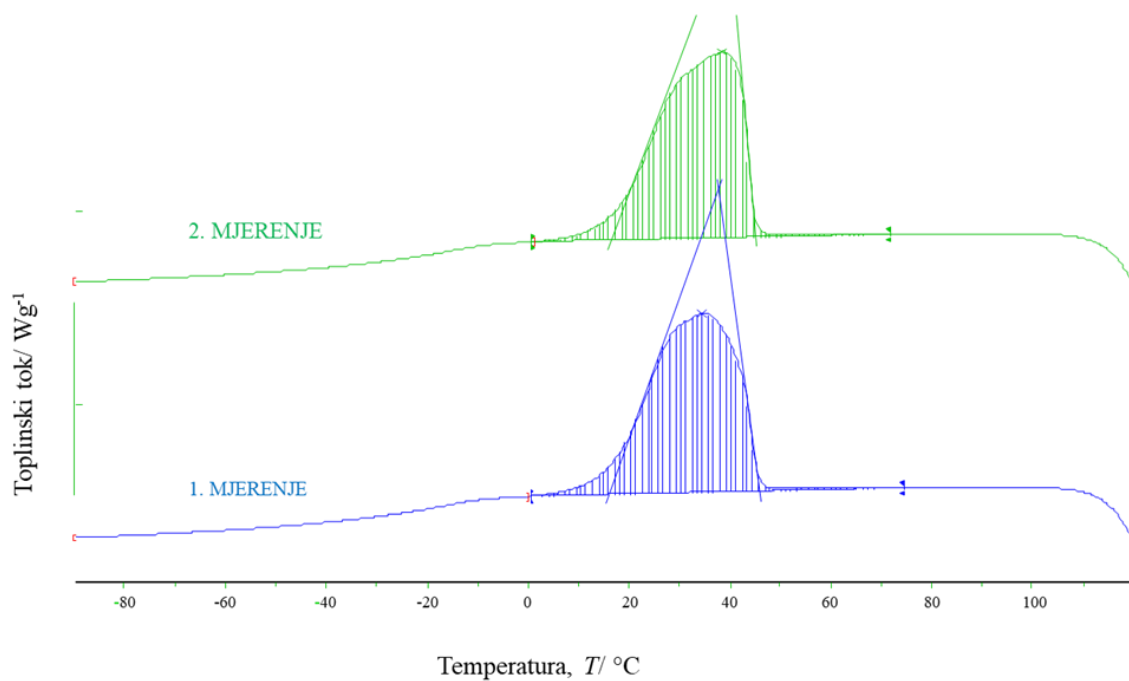
**Slika 36.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/APHIB POSS\_5%; kristalizacija



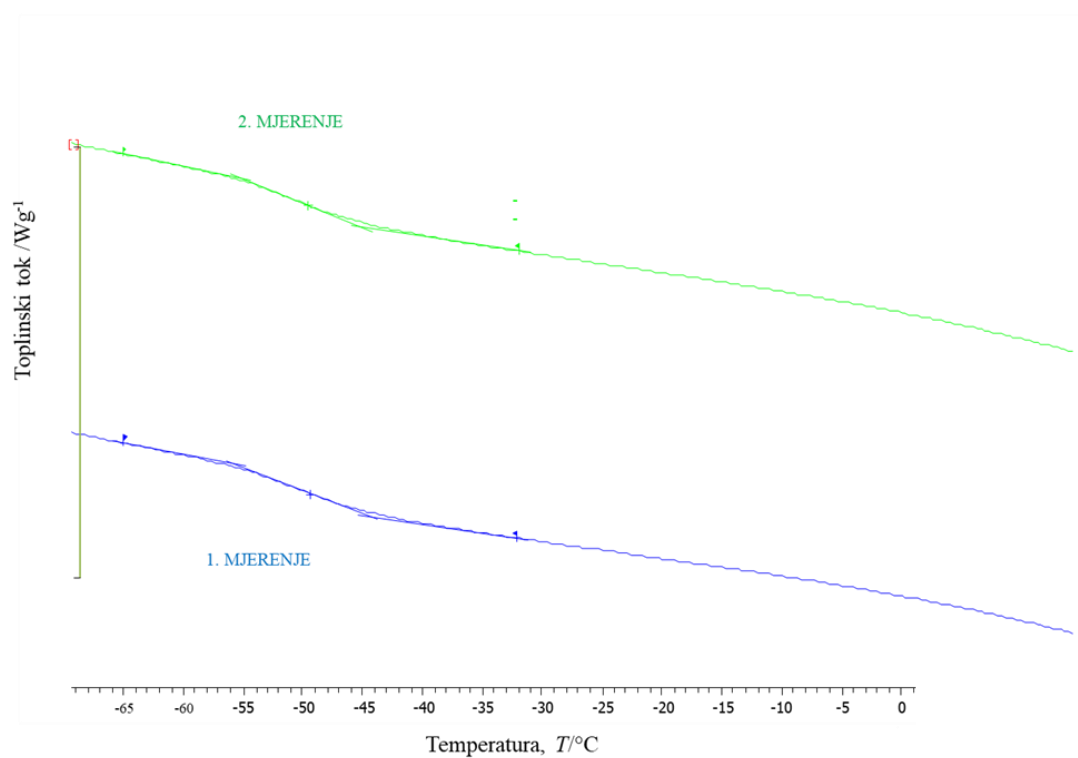
**Slika 37.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/APHIB POSS<sub>5%</sub>; staklasti prijelaz



**Slika 38.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/APHIB POSS<sub>10%</sub>; taljenje



**Slika 39.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/APHIB POSS\_10 %; taljenje; kristalizacija



**Slika 40.** Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/APHIB POSS\_10 %; staklasti prijelaz



**Tablica 5.** Značajke DSC krivulja PEO-a i PEO/POSS kompozita; taljenje

OZNAKA	TALJENJE				
	$T_{eim}/^{\circ}\text{C}$	$T_{pm}/^{\circ}\text{C}$	$T_{efm}/^{\circ}\text{C}$	$-\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	$X_c/\%$
PEO (1)	54	78	96	129,2	69
PEO (2)	55	81	96	132,6	71
Srednja vrijednost	55	80	96	130,9	70
PEO/PEG POSS_5% (1)	55	80	94	124,1	69
PEO/PEG POSS_5% (2)	57	76	92	121,0	67
Srednja vrijednost	56	78	93	122,6	68
PEO/PEG POSS_10% (1)	57	78	90	106,2	63
PEO/PEG POSS_10% (2)	54	74	86	118,9	70
Srednja vrijednost	56	76	88	112,6	67
PEO/APHIB POSS_5% (1)	60	78	93	115,3	65
PEO/APHIB POSS_5% (2)	59	77	90	116,4	65
Srednja vrijednost	60	78	92	115,9	65
PEO/APHIB POSS_10% (1)	57	77	92	116,4	69
PEO/APHIB POSS_10% (2)	58	75	91	117,7	70
Srednja vrijednost	58	76	92	117,1	70

**Tablica 6.** Značajke DSC krivulja PEO-a i PEO/POSS kompozita; kristalizacija

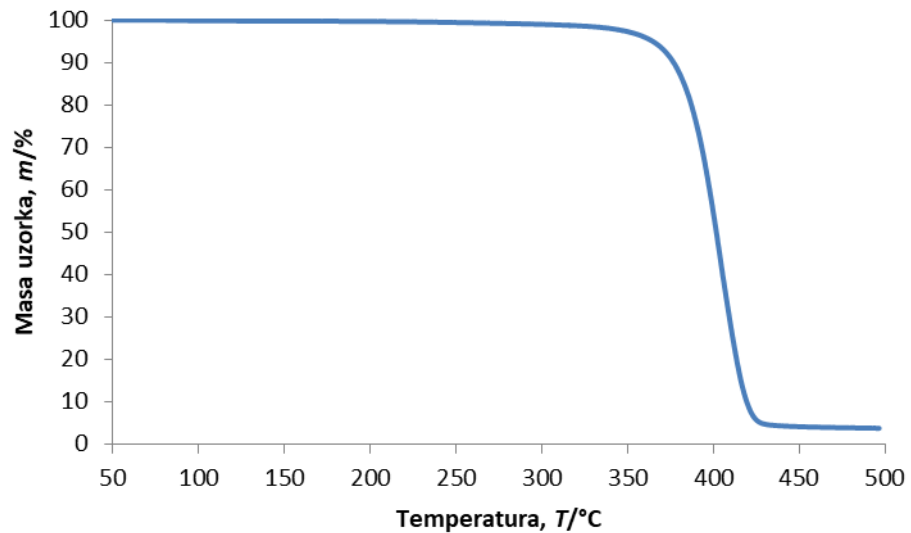
OZNAKA	KRISTALIZACIJA			
	$T_{eic}/^{\circ}\text{C}$	$T_{pc}/^{\circ}\text{C}$	$T_{efc}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$
PEO (1)	39	31	10	119,9
PEO (2)	40	27	11	120,9
Srednja vrijednost	40	29	11	120,4
PEO/PEG POSS_5% (1)	40	27	12	119,1
PEO/PEG POSS_5% (2)	41	33	13	116,9
Srednja vrijednost	41	30	13	118,0
PEO/PEG POSS_10% (1)	40	33	15	103,9
PEO/PEG POSS_10% (2)	42	36	18	120,5
Srednja vrijednost	41	35	17	112,2
PEO/APHIB POSS_5% (1)	44	35	16	115,2
PEO/APHIB POSS_5% (2)	44	33	18	122,2
Srednja vrijednost	44	34	17	118,7
PEO/APHIB POSS_10% (1)	46	35	16	116,3
PEO/APHIB POSS_10% (2)	45	39	17	115,1
Srednja vrijednost	46	37	17	115,7

**Tablica 7.** Značajke DSC krivulja PEO-a i PEO/POSS kompozita; staklasti prijelaz

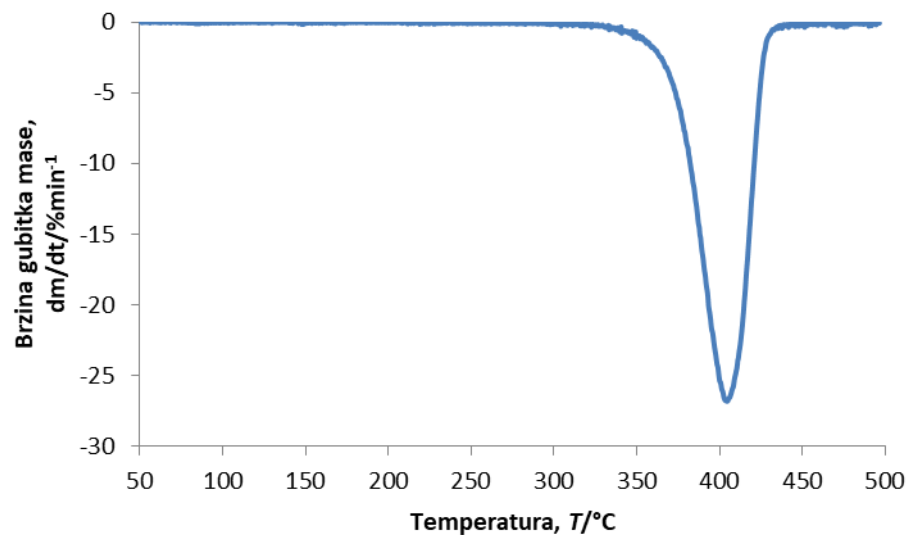
OZNAKA	STAKLASTI PRIJELAZ			
	$T_{eig} / ^\circ\text{C}$	$T_{mg} / ^\circ\text{C}$	$T_{efg} / ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p / \text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$
PEO (1)	-51	-46	-45	0,118
PEO (2)	-49	-47	-45	0,079
Srednja vrijednost	-50	-47	-45	0,099
PEO/PEG POSS_5% (1)	-51	-45	-46	0,091
PEO/PEG POSS_5% (2)	-57	-51	-47	0,161
Srednja vrijednost	-54	-48	-47	0,126
PEO/PEG POSS_10% (1)	-59	-52	-48	0,137
PEO/PEG POSS_10% (2)	-61	-55	-49	0,192
Srednja vrijednost	-60	-54	-49	0,165
PEO/APHIB POSS_5% (1)	-53	-49	-45	0,142
PEO/APHIB POSS_5% (2)	-55	-51	-47	0,157
Srednja vrijednost	-54	-50	-46	0,150
PEO/APHIB POSS_10% (1)	-56	-50	-45	0,179
PEO/APHIB POSS_10% (2)	-55	-50	-45	0,171
Srednja vrijednost	-56	-50	-45	0,175

### 3.3. Dinamička termogravimetrijska analiza

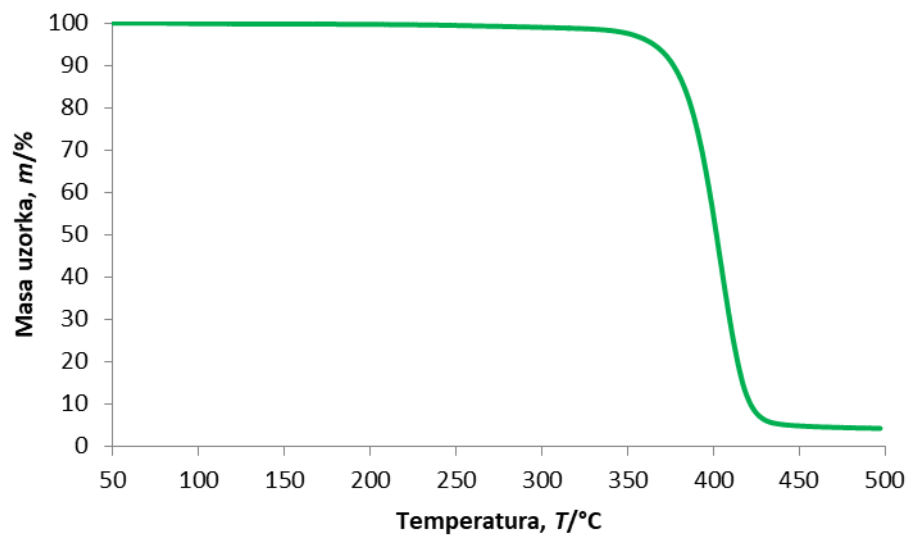
TG i DTG krivulje čistog PEO-a i PEO/POSS kompozita snimljenih metodom dinamičke termogravimetrijske analize pri brzini zagrijavanja od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  prikazane su na slikama 41-50. Značajke određene iz TG i DTG krivulja nalaze se u tablici 8.



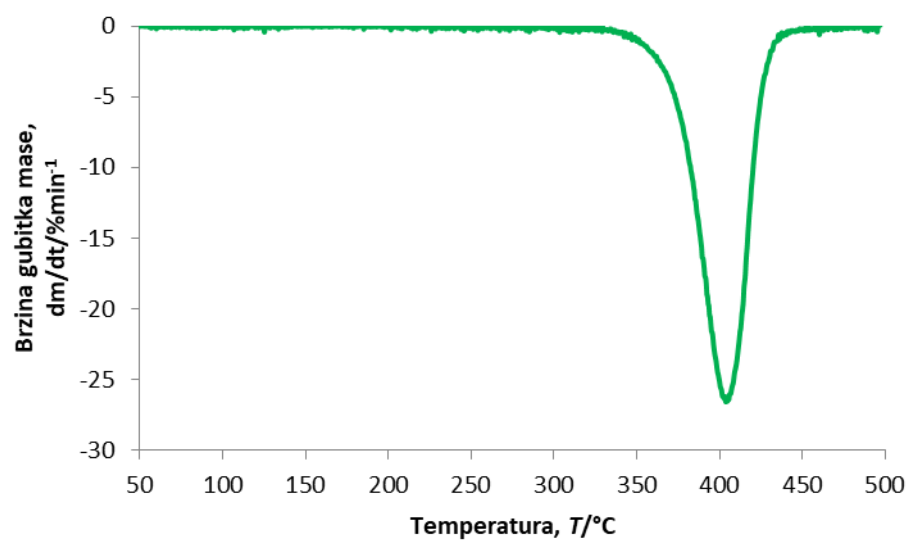
**Slika 41.** TG krivulja za uzorak PEO



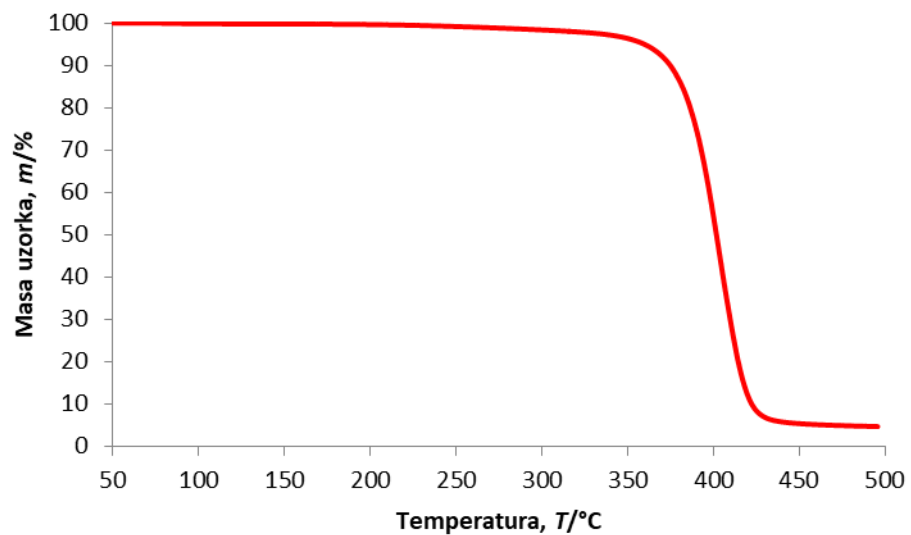
**Slika 42.** DTG krivulja za uzorak PEO



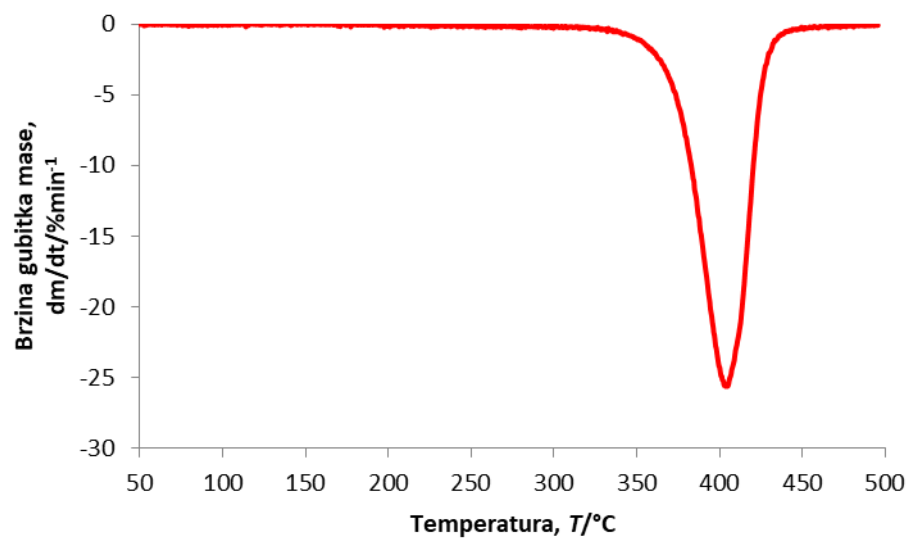
**Slika 43.** TG krivulja za uzorak PEO/PEG POSS\_5%



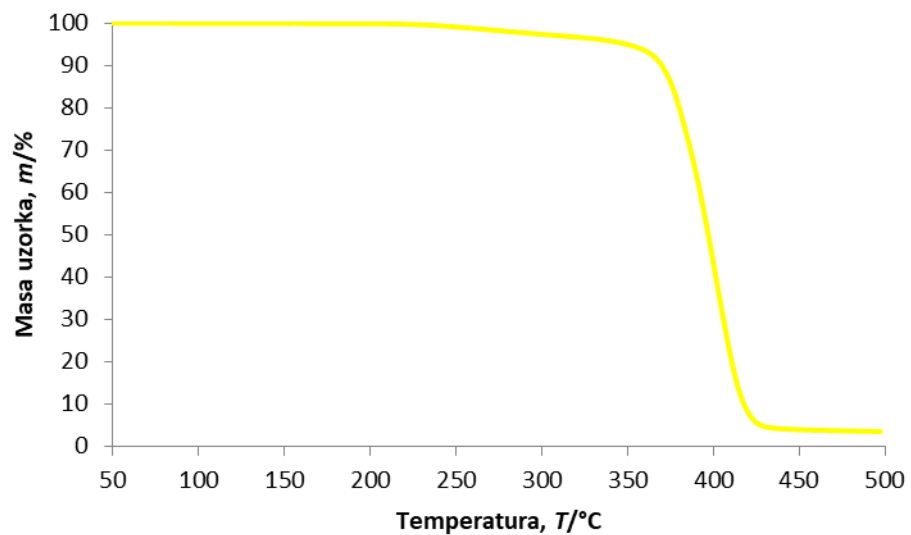
**Slika 44.** DTG krivulja za uzorak PEO/PEG POSS\_5%



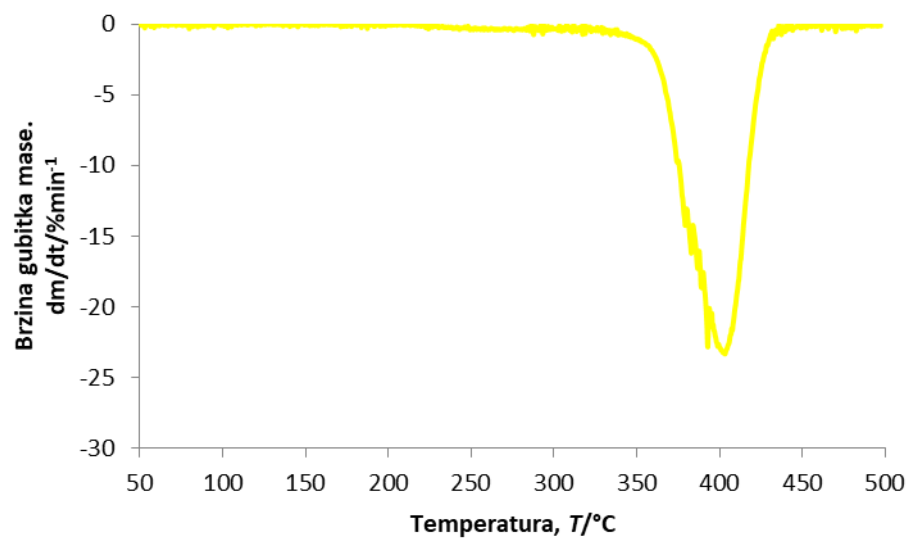
**Slika 45.** TG krivulja za uzorak PEO/PEG POSS\_10%



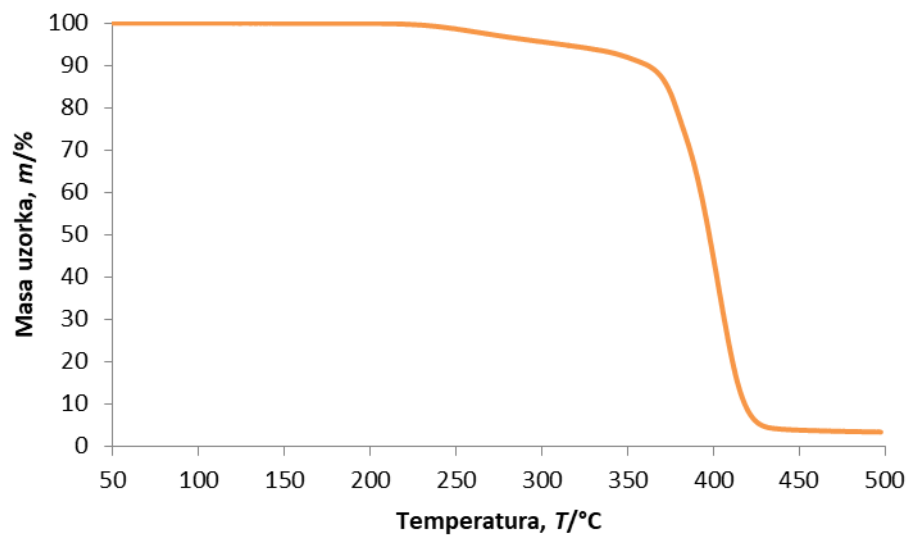
**Slika 46.** DTG krivulja za uzorak PEO/PEG POSS\_10%



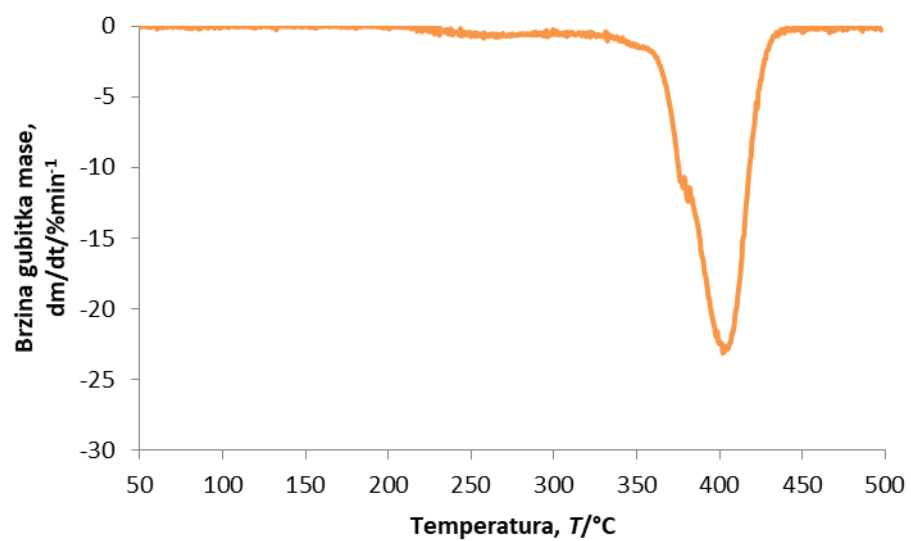
**Slika 47.** TG krivulja za uzorak PEO/APHIB POSS\_5%



**Slika 48.** DTG krivulja za uzorak PEO/APHIB POSS\_5%



**Slika 49.** TG krivulja za uzorak PEO/APHIB POSS\_10%



**Slika 50.** DTG krivulja za uzorak PEO/APHIB POSS\_10%

**Tablica 8.** Značajke određene iz TG i DTG krivulja

<i>UZORAK</i>	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{onset}/^{\circ}C$	$T_{max}/^{\circ}C$	$R_{max}/\%min^{-1}$	$\Delta m/\%$	$m_f/\%$
<b>Prvi stupanj razgradnje</b>						
PEO	365	382	405	26,8	96,2	3,8
PEO/PEG POSS_5%	365	383	404	26,6	95,7	4,3
PEO/PEG POSS_10%	360	382	404	25,7	95,3	4,7
PEO/AHIB POSS_5%	349	226	276	0,4	2,6	97,4
PEO/APHIB POSS_10%	311	232	274	0,7	5,0	95,0
<b>Drugi stupanj razgradnje</b>						
PEO	-	-	-	-	-	-
PEO/PEG POSS_5%	-	-	-	-	-	-
PEO/PEG POSS_10%	-	-	-	-	-	-
PEO/AHIB POSS_5%	-	377	403	23,3	93,8	3,6
PEO/APHIB POSS_10%	-	379	402	23,2	91,5	3,4



## 4. RASPRAVA

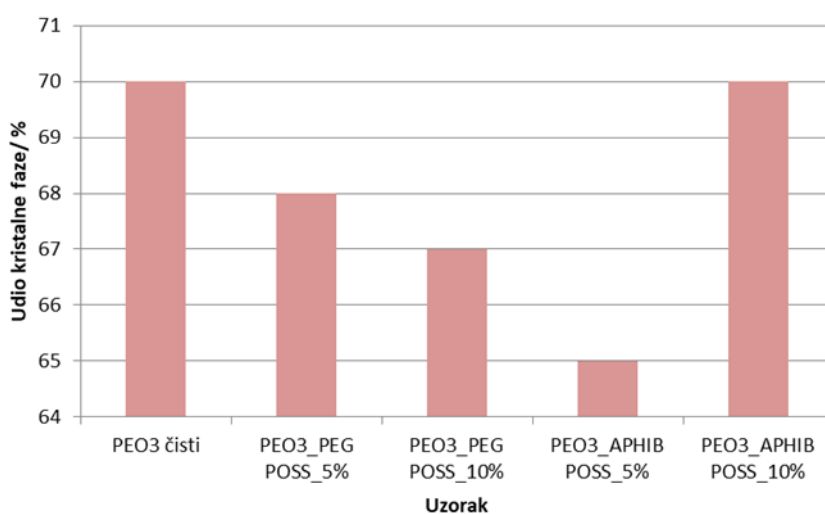
U ovome radu istraživana je utjecaj poliedarskih oligomernih silseskvioksana (POSS) na temperature faznih prijelaza, udio kristalne faze i toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida). U tu svrhu korišteni su poli(etilen-glikol) oligomerni silseskvioksan (PEG POSS) u obliku kapljevine i aminopropil hepta izobutil oligomerni silseskvioksan (APHIB POSS) u obliku praha. PEO-u je dodano 5 i 10 % POSS-a te su uzorci pripremljeni u obliku pastila statičkom metodom taljenja. Dobiveni uzorci analizirani su metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize.

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije na ZnSe kristalu snimljena je površina uzoraka s obje strane pastila. Spektri su bili identični što ukazuje na homogenost pripremljenih uzoraka. Ova metoda koristi se za identifikaciju polimera te za ispitivanje interakcija između polimerne matrice i modifikatora u polimernim kompozitima i mješavinama. Na slikama 21-25 prikazani su FT-IR spektrogrami svih uzoraka, a u tablici 4 prikazani su najvažniji valni brojevi vibracijskih vrpca. Vrpce pri valnom broju  $840\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se njihaju  $\text{CH}_2$  skupine i strižnoj deformaciji C-O-C skupine. Simetrično i asimetrično njihanje i istezanje te istezanje C-C veze pripisuje se valnim brojevima  $960$  i  $945\text{ cm}^{-1}$ . Na valnim brojevima  $1145$ ,  $1094$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  nalazi se tzv. triplet koji se odnosi na simetrično istezanje C-O-C skupine te ukazuje na postojanje kristalne faze PEO-a. Simetrično i asimetrično  $\text{CH}_2$  uvijanje predstavljeno je valnim brojevima  $1279$  i  $1241\text{ cm}^{-1}$ . Na valnim brojevima  $1360$  i  $1341\text{ cm}^{-1}$  prikazan je tzv. dublet koji se odnosi na  $\text{CH}_2$  njihanje, dok je na valnim brojevima  $1466$  i  $1456\text{ cm}^{-1}$  prikazana simetrična i asimetrična  $\text{CH}_2$  strižna deformacija. Prema podacima u literaturi najistaknutija vrpca u spektru POSS-a nalazi se oko valnog  $1080\text{ cm}^{-1}$  i pripisuje se Si-O vezama<sup>23</sup> ali zbog jake interakcije s vrpcom PEO-a nije vidljiva. Pomak centralnog pika karakterističnog tripleta ( $1091\text{ cm}^{-1}$ ) prema manjim vrijednostima dodatkom POSS bio bi dokaz smanjenja kristalne faze PEO-a. Mali pomak vrpce pri valnom broju  $1091\text{ cm}^{-1}$  na  $1086\text{ cm}^{-1}$  uočen je samo za uzorak PEO/APHIB POSS\_10% (tablica 4).

Toplinske karakteristike istraživanih uzoraka određene su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u skladu s normama HRN EN ISO 11357-2: 2013 i HRN EN ISO 11357-3: 2011. Normalizirane DSC krivulje svi istraživanih uzoraka prikazane su na slikama 26-40, a iz njih očitane značajke navedene su u tablicama 5 – 7.

Na DSC krivulji zagrijavanja PEO-a prikazanoj na slici 26 vidljiva je jedna endoterma koja predstavlja taljenje kristalne faze PEO-a. Temperatura taljenja PEO-a je 55 °C ( $T_{\text{eim}}$ ), 80 °C ( $T_{\text{pm}}$ ) i 96 °C ( $T_{\text{efm}}$ ) s toplinom taljenja ( $\Delta H_{\text{m}}$ ) od 130,9 Jg<sup>-1</sup> (tablica 5). Stupanj kristalnosti izračunat prema jednadžbi 1 iznosi 70 %. DSC krivulje hlađenja (slika 27) PEO-a pokazuju egzotermni pik, što predstavlja kristalizaciju PEO-a pri 40 °C ( $T_{\text{eic}}$ ), 29 °C ( $T_{\text{pc}}$ ) i 11 °C ( $T_{\text{efc}}$ ) s toplinom kristalizacije ( $\Delta H_{\text{c}}$ ) of –120,4 Jg<sup>-1</sup> (tablica 6). DSC krivulja zagrijavanja PEO pokazuje jedan staklasti prijelaz, prikazan na slici 28, pri –50 °C ( $T_{\text{eig}}$ ), –47 °C ( $T_{\text{mg}}$ ) i –45 °C ( $T_{\text{efg}}$ ) sa  $\Delta c_{\text{p}}$  0,099 Jg<sup>-1</sup>°C<sup>-1</sup> (tablica 7). Sve navedene vrijednosti predstavljaju srednju vrijednost dvaju ponavljanih mjerenja.

Dodatak 5 % i 10 % PEG POSS-a ne utječe na temperaturu početka taljenja ili kristalizacije ( $T_{\text{eim}}$  i  $T_{\text{eic}}$ ), dok se  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{pc}}$  pomiču za nekoliko stupnjeva ka nižim, odnosno višim temperaturama. Prema vrijednostima  $T_{\text{efm}}$  i  $T_{\text{efc}}$  može se zaključiti da se dodatkom PEG POSS-a taljenje i kristalizacija odvijaju u nešto užem temperaturnom području. Topline taljenja i kristalizacije također se snižavaju do najviše 18 Jg<sup>-1</sup>. Udio kristalne faze smanjen je za 2-3 %, što je grafički prikazano na slici 51. Dodatak PEG POSS-a pomiče temperature staklastog prijelaza ka nižim temperaturama (tablica 7).



**Slika 51.** Udio kristalne faze za sve uzorke

Dodatak APHIB POSS-a pokazuje sličan utjecaj na temperature taljenja, kristalizacije i staklišta (tablice 5-7) kao i PEG POSS. Međutim, dodatkom 5 % APHIB POSS-a udio kristalne faze PEO-a smanjuje se za 5 %, dok dodatak 10 % APHIB POSS-a nema utjecaja na ovu vrijednost (tablica 5 i slika 51). Da bi se objasnilo ove rezultate trebalo bi istražiti strukturu priređenih uzoraka, odnosno nekom metodom poput pretražnog elektronskog mikroskopa utvrditi da li su dobiveni nanokompoziti ili je došlo do aglomeracije nanočestica. Nakupljanje nanočestica je čest slučaj kod ovakvog načina priređivanja nanokompozita, što bi značilo da se radi o običnom kompozitu, a ne o nanokompozitu. Također je poznato da se svojstva nanokompozita poboljšavaju najčešće do 6 % dodanog nanopunila, a daljnji dodatak nanopunila nepovoljno utječe na svojstva materijala.

Utjecaj dodatka PEG POSS-a i APHIB POSS-a na toplinsku stabilnost PEO-a istražena je metodom dinamičke termogravimetrijske analize. Analiza se provodila u temperaturnom području od 50 do 500 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup> uz masu uzorka od 10 ± 0,5 mg. Kao rezultat termogravimetrijske razgradnje dobivene su TG krivulje koja predstavljaju ovisnost gubitka mase uzorka o temperaturi i prikazane su na slikama 41, 43, 45, 47 i 49. Deriviranjem TG krivulje dobivene su DTG krivulje koja predstavlja ovisnost brzine gubitka mase o temperaturi prikazane na slikama 42, 44, 46, 48 i 50. Iz dobivenih krivulja određene su temperature pri kojoj uzorak izgubi 5% mase ( $T_{5\%}$ ), temperature početka razgradnje uzorka ( $T_{onset}$ ), temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{max}$ ), maksimalne brzine razgradnje ( $R_{max}$ ), gubitak mase ( $\Delta m$ ) i ostatne masu na kraju procesa razgradnje ( $m_f$ ). Za uzorke koji se razgrađuju u više razgradnih stupnjeva, određene su termogravimetrijske značajke za sve stupnjeve a rezultati su prikazani u tablici 8. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se svi uzorci razgrađuju u temperaturnom području od 50 do 500 °C. Toplinska razgradnja PEO-a odvija se u jednom razgradnom stupnju i to u temperaturnom području od 330 do 450 °C. Toplinskom razgradnjom PEO-a nastaju niskomolekulni spojevi uglavnom  $\alpha$ -peroksidi i esteri mravlje kiseline.<sup>24</sup> Kod uzoraka modificiranih PEG POSS-om uočava se vrlo slično, skoro identično ponašanje kao i kod čistog PEO-a. Razgradnja se također odvija u jednom razgradnom stupnju, temperature početka razgradnje i temperature pri kojoj uzorak izgubi 5% mase skoro su identične kao i kod PEO-a. Kod uzoraka u kojima se kao nanopunilo koristi APHIB uočava se razgradnja u dva razgradna stupnja. Prema podacima iz literature APHIB POSS gubi oko 5% mase pri temperaturi oko 225

°C.<sup>13</sup> Stoga se temperatura početka razgradnje kod ova dva uzorka u prvom razgradnom stupnju, koja iznosi 226 i 232 °C te početni mali gubitak mase od 2,6 i 5%, pripisuje razgradnji nanopunila. Dodatkom nanopunila vrijednosti temperature pri kojoj uzorak gubi 5% mase se snižavaju. Najvišu vrijednosti tih temperatura ima uzorak modificiran s 5% PEG-a (365 °C), a najnižu vrijednost ima uzorak s 10% APHIB-a (311 °C). Vrijednosti  $T_{\max}$  kao i vrijednosti  $R_{\max}$  približno su jednake za sve uzorke. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da dodatak POSS-a značajno ne utječe na toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida).

## 5. ZAKLJUČCI

FTIR spektroskopijom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i dinamičkom termogravimetrijom istraživani su utjecaji dvaju poliedarskih oligomernih silseskvioksana (POSS) i to poli(etilen-glikol) POSS-a (PEG POSS) i amino propil hepta izobutil POSS-a (APHIB POSS) na svojstva poli(etilen-oksida) (PEO).

FTIR spektroskopijom uočeno je da ne postoje veće interakcije između poli(etilen-oksida) i POSS-a. Vrijednosti centralnog pika tripleta neznatno su pomaknute samo kod uzorka koji je modificiran s 10 % APHIB-a.

Nađeno je da PEG POSS i APHIB POSS ne utječu na temperature početka faznih prijelaza PEO-a, dok se taljenje i kristalizacija odvijaju u nešto užem temperaturnom području. Dodatak 5 i 10 % PEG POSS-a snižava udio kristalne faze PEO-a za svega 2 - 3 %. APHIB POSS snižava udio kristalne faze PEO-a za 5 % ukoliko se doda u manjoj količini, dok dodatak 10 % APHIB POSS-a nema utjecaja. Ovi rezultati mogli bi biti posljedica aglomeracije nanočestica što bi značilo da pripravom uzoraka metodom taljenja u statičkim uvjetima nije postignuta zadovoljavajuća dispergiranoost nanopunila.

Istraživanje toplinskih svojstava uzoraka dinamičkom termogravimetrijom pokazalo je da PEG POSS i APHIB POSS ne utječu značajno na toplinsku stabilnost PEO-a.

## 6. LITERATURA

1. URL:<http://www.sellchems.com/products/soluble-resin/poly-ethylene-oxide-cas-25322-68-3/> (15.3.2020.)
2. URL:<https://www.neicorporation.com/products/batteries/solid-state-electrolyte/solid-polymer-electrolyte/> (15.3.2020)
3. URL:<https://www.theearthawards.org/the-common-uses-of-lithium-ion-batteries/> (15.3.2020.)
4. *Z. Janović*, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011., str 35, 330.
5. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010., str. 1-6., 74-80., 176-210.
6. *B. Andričić*, Polimerni materijali, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2018., str. 5, 15, 17.
7. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str. 110-116.
8. *M. Ivanković*, Polimerni nanokompoziti, Polimeri 28 (2007.), 156-167.
9. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić*, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide) of different molecular weight, Thermochim.Acta 498 (2010.) 71-80., doi:10.1016/j.tca.2009.10.005
10. *Z. Xue, D. He, X. Xie*, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, Journal of materials chemistry A (2015.), doi: 10.1039/C5TA03471J
11. *C. DeArmitt*, Functional Fillers for Plastics, Applied Plastics Engineering Handbook (2011.), str. 455-468., doi: 10.1016/B978-1-4377-3514-7.10026-1
12. URL:<https://hybridplastics.com/product/https-hybridplastics-com-wp-content-uploads-2019-06-pg11903-pdf/> (3.4.2020.)
13. URL:<https://hybridplastics.com/product/am0265-aminopropylsobutyl-poss-6/> (3.4.2020.)
14. *E. Ayandele, B. Sarkar, P. Alexandridis*, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) – Containing Polymer Nanocomposites, Nanomaterials 2 (2012.) 445 - 475, doi: 10.3390/nano2040445

15. URL:<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm> (10.4.2020.)
16. HR EN ISO 11357-2: 2013 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height
17. HR EN ISO 11357-3: 2011 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization
18. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksidi), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014., 20-21.
19. *M. Erceg*, Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu (2015), str. 83-93.
20. *A. M. Rocco, R. P. Peveira, M. I. Felisberti*, Miscibility, crystallinity and morphological behaviour of binary blends of poly(ethylene oxide) and poly(methyl vinyl ether-maleic acid), *Polymer* 42 (2001) 5199
21. URL: <https://photometrics.net/thermogravimetric-analysis-tga/> (15.4.2020.)
22. *N. S. Vrandečić*, Karakterizacija polimera, PPT nastavni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017. str 6.
23. *I. Blanco, L. Abate, F.A. Bottino and P. Bottino*, Hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes (hib-POSS), A thermal decomposition study. *J Therm Anal Calorim.* 108 (2011) 807-810
24. *K. Pieliowski, K. Flejtuch*, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73 (2005.), 131-138.