

# Toplinska svojstva PEO/NaAlg/LiBOB kompozita

---

Ivančić, Monika

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:167:593277>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-16**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**TOPLINSKA SVOJSTVA PEO/NaAlg/LiBOB  
KOMPOZITA**

**DIPLOMSKI RAD**

**MONIKA IVANČIĆ**

**Matični broj: 299**

**Split, listopad 2021.**



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

**TOPLINSKA SVOJSTVA PEO/NaAlg/LiBOB**  
**KOMPOZITA**

**DIPLOMSKI RAD**

**MONIKA IVANČIĆ**

**Matični broj: 299**

**Split, listopad 2021.**

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

**THERMAL PROPERTIES OF PEO/NaAlg/LiBOB**  
**COMPOSITES**

**DIPLOMA THESIS**

**MONIKA IVANČIĆ**

**Parent number: 299**

**Split, October 2021.**

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

**Tema rada** je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta  
**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

### TOPLINSKA SVOJSTVA PEO/NaAlg/LiBOB KOMPOZITA

Monika Ivančić, 299

**Sažetak:** Modifikacija poli(etilen-oksida) (PEO) provedena je dodatkom različitih udjela soli litijevog *bis*(oksalata)borata (LiBOB) polimernoj mješavini PEO/NaAlg s ciljem poboljšanja vodljivosti pripravljenog krutog polimernog elektrolita (engl. *Solid polymer electrolyte* (SPE)) uslijed snižavanja udjela kristalne faze. Uspješno su pripravljeni samo neki filmovi kompozita metodom izlivanja filma iz otopine. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) utvrdilo se postojanje interakcija između eterske skupine PEO-a i kationa Li<sup>+</sup> iz LiBOB-a. Uočeni su pomaci određenih vibracijskih vrpca kao i promjene njihovih intenziteta. Pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) provedeno je ispitivanje utjecaja različitih udjela litijevog *bis*(oksalata)borata na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Dodatak litijeve soli LiBOB-a utječe na promjenu toplinskih svojstava PEO-a uz smanjenje stupnja kristalnosti PEO-a koje je najizraženije kod kompozita s najvećim udjelom soli. Primjenom neizotermne termogravimetrije (TG) istraživana je utjecaj soli na toplinsku postojanost PEO/NaAlg-LiBOB kompozita. Toplinska razgradnja kompozita odvija se kroz maksimalno osam razgradnih stupnjeva. Sol narušava toplinsku postojanost početne mješavine pri čemu je utjecaj soli najizraženiji kod najvećeg udjela soli u kompozitu.

**Ključne riječi:** poli(etilen-oksid), natrijev alginat, litij *bis*(oksalat)borat, toplinska svojstva, toplinska postojanost

**Rad sadrži:** 68 stranica, 45 slike, 9 tablica, 35 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Miće Jakić - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marina Zekić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član-mentor

**Datum obrane:** 26. listopada 2021.

**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**

**Scientific area:** Engineering science  
**Scientific field:** Chemical engineering in material development

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology electronic session no. 6.

**Mentor:** Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Associate Professor

### THERMAL PROPERTIES OF PEO/NaAlg/LiBOB COMPOSITES

Monika Ivančić, 299

**Abstract:** The modification of properties of poly(ethylene oxide) (PEO) was performed by adding different content of salt lithium *bis*(oxalate)borate to polymer blend PEO/NaAlg with the aim of improving conductivity of solid polymer electrolyte (SPE) due to the lowering of its crystalline phase. Only some films of polymer blend PEO/NaAlg complexed with lithium *bis*(oxalate)borate have been successfully prepared by solution cast technique. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) confirmed the interaction between the ether group of PEO and the Li<sup>+</sup> cation from LiBOB. Shifts of certain vibration bands and changes in their intensities were observed. Differential scanning calorimetry (DSC) has been applied to investigate the influence of lithium *bis*(oxalate)borate on the thermal properties and crystallinity of PEO. The addition of salt has a effect on the thermal propoities of PEO while reducing its crystallinity, which is most pronounced in the composite with the highest salt content. By using non-isothermal thermogravimetry (TG), the effect of added salt on thermal stability of PEO/NaAlg/LiBOB composite was investigated. PEO/NaAlg-LiBOB composites degrades throught maximum eight degradation steps. The salt impairs the thermal stability of the initial polymer blend, with the influence of salt being most pronounced at the highest salt content in the composite.

**Keywords:** poly(ethylene oxide), sodium alginate, lithium bis(oxalate)borate, thermal properties, thermal stability

**Thesis contains:** 68 pages, 45 figures, 9 tables, 35 references

**Original:** Croatian

**Defence committes:**

1. Ph. D. Miće Jakić, Assistant Professor – chair person
2. Ph. D. Marina Zekić, Assistant Professor– member
3. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Associate Professor – supervisor

**Defence date:** October 26, 2021.

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sanje Perinović Jozić, u periodu od veljače do listopada 2021. godine.*



*Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Sanji Perinović Jozić na uloženom trudu, vremenu i svim stručnim savjetima koji su mi pomogli u izradi diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se Zavodu za organsku tehnologiju na pomoći i savjetima tijekom izrade diplomskog rada.*

*I na kraju, najviše se zahvaljujem svojoj obitelji na beskonačnom strpljenju, podršci i ljubavi.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti filmove polimernih kompozita poli(etilen-oksida) i natrijevog alginata s različitim udjelima litijevog *bis*(oksalat)borata.
2. Ispitati utjecaj soli na strukturu odabrane polimerne mješavine pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.
3. Izvršiti analizu toplinskih svojstava i toplinske postojanosti uzoraka pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrije.
4. Usporediti i objasniti dobivene rezultate.

## SAŽETAK

Modifikacija poli(etilen-oksida) (PEO) provedena je dodatkom različitih udjela soli litijevog *bis*(oksalata)borata (LiBOB) polimernoj mješavini PEO/NaAlg s ciljem poboljšanja vodljivosti pripremljenog krutog polimernog elektrolita (engl. *Solid polymer electrolyte* (SPE)) uslijed snižavanja udjela kristalne faze. Uspješno su pripremljeni samo neki filmovi kompozita metodom izlivanja filma iz otopine. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) utvrdilo se postojanje interakcija između eterske skupine PEO-a i kationa  $\text{Li}^+$  iz LiBOB-a. Uočeni su pomaci određenih vibracijskih vrpca kao i promjene njihovih intenziteta. Pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) provedeno je ispitivanje utjecaja različitih udjela litijevog *bis*(oksalata)borata na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Dodatak litijeve soli LiBOB-a utječe na promjenu toplinskih svojstava PEO-a uz smanjenje stupnja kristalnosti PEO-a koje je najizraženije kod kompozita s najvećim udjelom soli. Primjenom neizotermne termogravimetrije (TG) istraživana je utjecaj soli na toplinsku postojanost PEO/NaAlg-LiBOB kompozita. Toplinska razgradnja kompozita odvija se kroz maksimalno osam razgradnih stupnjeva. Sol narušava toplinsku postojanost početne mješavine pri čemu je utjecaj soli najizraženiji kod najvećeg udjela soli u kompozitu.

**Ključne riječi:** poli(etilen-oksid), natrijev alginat, litijev *bis*(oksalat)borat, toplinska svojstva, toplinska postojanost

## SUMMARY

The modification of properties of poly(ethylene oxide) (PEO) was performed by adding different content of salt lithium *bis*(oxalate)borate to polymer blend PEO/NaAlg with the aim of improving conductivity of solid polymer electrolyte (SPE) due to the lowering of its crystalline phase. Only some films of polymer blend PEO/NaAlg complexed with lithium *bis*(oxalate)borate have been successfully prepared by solution cast technique. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) confirmed the interaction between the ether group of PEO and the Li<sup>+</sup> cation from LiBOB. Shifts of certain vibration bands and changes in their intensities were observed. Differential scanning calorimetry (DSC) has been applied to investigate the influence of lithium *bis*(oxalate)borate on the thermal properties and crystallinity of PEO. The addition of salt has a effect on the thermal properties of PEO while reducing its crystallinity, which is most pronounced in the composite with the highest salt content. By using non-isothermal thermogravimetry (TG), the effect of added salt on thermal stability of PEO/NaAlg/LiBOB composite was investigated. PEO/NaAlg-LiBOB composites degrades through maximum eight degradation steps. The salt impairs the thermal stability of the initial polymer blend, with the influence of salt being most pronounced at the highest salt content in the composite.

**Keywords:** poly(ethylene oxide), sodium alginate, lithium bis(oxalate)borate, thermal properties, thermal stability

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	4
1.1. Polimeri .....	4
1.2. Tehnološki proces proizvodnje polimernog proizvoda .....	6
1.3. Biorazgradljivi i vodotopljivi polimeri .....	7
1.3.1. Poli(etilen-oksidi) .....	8
1.4. Prirodni polimerni materijali.....	10
1.4.1. Natrijev alginat .....	11
1.5. Polimerne mješavine .....	14
1.6. Baterije .....	16
1.6.1. Litijeva baterija.....	17
1.7. Kruti polimerni elektroliti.....	19
1.7.1. Soli za krute polimerne elektrolite.....	21
1.8. Priprava polimernih filmova .....	23
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	26
2.1. Materijali .....	26
2.2. Priprema uzoraka .....	26
2.3. Infracrvena spektroskopija.....	28
2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	28
2.5. Neizotermna termogravimetrija .....	31
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	33
3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	33
3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	39
3.3. Neizotermna termogravimetrija .....	49
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	65
<b>5. LITERATURA</b> .....	66

## UVOD

Život bez baterija danas je nezamisliv. Rastuće tržište električnih vozila (EV) i hibridnih električnih vozila (HEV) zahtijeva poboljšanje sigurnosti u odnosu na postojeće svjetsko tržište koje se odnosi na računala, mobitele, bežične alate. Sve više pažnje se posvećuje baterijama kao izvorima energije za električne automobile zbog zaštite okoliša i smanjenja stakleničkih plinova. Problem kod baterija je njihov vijek trajanja i štetni sastojci koji utječu na okoliš stoga se istražuju mogućnosti kako im produljiti vijek trajanja te ih učiniti prihvatljivima za okoliš.

Sve se više pažnje pridodaje razvoju sekundarnih baterija. Nikal-kadmij baterija (NiCd) se dugo koristila u prijenosnim elektroničkim uređajima ali zbog memorijskog efekta i štetnog utjecaja na okoliš zbog kadmija, njena upotreba se drastično smanjila. Za razliku od NiCd, nikal-metal-hidridne baterije (NiMH) predstavljaju manju opasnost za okoliš jer ne sadrže kadmij. Njihova specifična energija raste s obzirom na NiCd. Dva glavna nedostatka NiMH su memorijski efekt i korištenje elemenata rijetkih zemalja. NiMH se koriste u nekim hibridnim automobilima.<sup>1</sup> Budućnost punjivih baterija nazire se u sekundarnim litij-ionskim baterijama. Litij-ion baterije (LIB) smatraju se najvjerojatnijim kandidatom za uporabu u industriji električnih vozila zbog svojih prednosti kao što su: velika specifična gustoća struje, visoki napon, niska razina samopražnjenja, brzo punjenje, dugovječnost i nedostatak memorijskog efekta. Specifična gustoća struje trenutnih LIB iznosi između 100 i 200 Wh/kg, što ograničava uporabu u automobilskoj industriji. Sa sve većim razvojem industrije električnih vozila, potrebno je razviti nove LIB s gustoćom do 300 Wh/kg. LIB predstavljaju najoptimalniji sustav za skladištenje energije zbog visoke sigurnosti, pouzdanosti, dugovječnosti i malih troškova. Komercijalne LIB sastoje se od dvije elektrode sa tekućim elektrolitom. Elektrolit je medij koji omogućava prijenos iona između elektroda. Litij se koristi kao anoda zbog najviše teorijske specifične gustoće energije od 3860 mAh/g. Kod tekućih organskih elektrolita, uporaba litijeve anode dovela je do rasta litijevih dendrita što je dovelo do pojave sigurnosnih problema, stoga je anoda zamijenjena s grafitom. Grafitna anoda je usporila razvoj LIB zbog male gustoće energije kao i uporaba zapaljivih i hlapljivih organskih otapala za elektrolite u komercijalnim LIB. Uporabom visokonaponskih katoda teško je poboljšati gustoću

energije u baterijama zbog elektrokemijske nestabilnosti tekućih organskih elektrolita i separatora na visokim naponima. Obećavajući kandidat sa mnogo većom gustoćom energije su kruti polimerni elektroliti koji mogu djelovati kao elektrolit i separator. Osnovni zahtjevi za krute polimerne elektrolite su visoka ionska vodljivost, mehanička čvrstoća i izvrsna stabilnost interfaze sa elektrodama.<sup>2</sup> Dizajnirani kruti polimerni elektrolit mora imati željenu ionsku vodljivost, široko područje stabilnosti i dobru toplinsku i kemijsku stabilnost.<sup>3</sup>

Poli(etilen-oksidi) je obećavajući kandidat zbog svojeg širokog raspona topljivosti soli, lakoće otapanja i brze migracije kationa. Ali slaba mehanička čvrstoća, toplinska stabilnost i visoki stupanj kristalizacije onemogućavaju njegovu upotrebu u uređajima za skladištenje energije. Kristalna faza nije pogodna za migraciju iona, zato je amorfna faza poželjnija jer olakšava međusobno kretanje polimernih lanaca koji podupiru migraciju kationa.<sup>3</sup> Kako bi se smanjili štetni učinci kristalizacije na ionsku vodljivost, mehaničku čvrstoću i rast Li-dendrita, razvijaju se polimerne matrice s amorfnom fazom, uključujući polimerne mješavine, kopolimere, umrežene sustave, itd. Ovim pristupom želi se smanjiti kristalizacija ili temperatura staklišta, povećati elektrokemijska stabilnost te spriječiti stvaranje litijevih dendrita.<sup>2</sup>

Od svih mogućnosti, priprema polimernih mješavina je najjednostavnija i izuzetno učinkovita metoda koja omogućava postizanje svojstava pojedine komponente mješavine koristeći zajedničko otapalo za pripremu polimernog filma. Dodatkom natrijevog alginata, polielektrolita kojeg karakterizira velika krutost lanaca, želi se utjecati na kristalnu fazu PEO-a. NaAlg je savršeni kandidat za pripremu mješavine s PEO-om jer se pokazalo da stvara stabilne polimerne filmove zbog smanjenog udjela kristalnosti.<sup>4</sup> Zbog svoje biorazgradljivosti i vodotopljivosti, polimerna mješavina NaAlg-a i PEO-a je ekološki prihvatljiva.<sup>3</sup>

Dodavanjem litijeve soli dodatno se želi utjecati na kristalnu fazu PEO-a. Koristeći litijevu sol s velikim anionom želi se povećati amorfna faza u PEO-LiX elektrolitnim membranama. Očekuje se da veliki anion ometa proces kristalizacije PEO-a što će dovesti do povećanja amorfne faze te sveukupnog povećanja vodljivosti.<sup>5</sup>

Jedna od litijevih soli je *litijev bis(oksalat)borat* (LiBOB), koji sprečava otapanje katodnih materijala i ima izvrsnu toleranciju na prekomjerno punjenje te stvaranje interfaze krutih polimernih elektrolita.<sup>6</sup>

U ovom radu je provedeno istraživanje utjecaja dodatka različitih masenih udjela litijeve soli na stupanj kristalnosti filmova PEO/NaAlg s ciljem povećanja udjela amorfne faze, te u konačnici poboljšanja ionske vodljivosti pripremljenog SPE-a. Polimerne mješavine pripravljene su izlivanjem filmova iz vodene otopine.



# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Polimeri

Polimeri su makromolekule sastavljene od velikog broja istih ili različitih ponavljajućih jedinica koje su međusobno povezane kovalentnim vezama. Broj ponavljajućih jedinica, monomera u polimeru, predstavlja stupanj polimerizacije. Pogrešno je reći da je polimer sastavljen od monomera jer postoji razlika između monomera i mera. U molekuli polimera, meri su povezani kemijskim vezama koje uzrokuju preraspodjelu elektronskih gustoća u monomeru kako bi nastale kemijske veze.<sup>7</sup>

Zbog svoje različite kemijske strukture i svojstava, polimeri se mogu klasificirati na više načina:

1. Na temelju izvora
  - prirodni
  - polusintetski
  - sintetski
2. Po kemijskom sastavu:
  - organski
  - anorganski
3. Prema tipu ponavljane jedinice
  - homopolimeri
  - kopolimeri
4. Tipu makromolekule
  - linearna
  - razgranata
  - umrežena
5. Prema reakcijskom tipu polimerizacije
  - adicijski
  - kondenzacijski
6. Prema morfologiji
  - amorfni
  - kristalasti
  - kristalni

## 7. Prema svojstvima i primjeni

- plastomeri
- elastomeri
- elastoplastomeri
- duromeri

## 8. Na temelju razgradnje

- biološka
- kemijska
- toplinska
- fotorazgradnja.<sup>8</sup>

Nadmolekulna struktura nastaje kao rezultat prostornog uređenja molekula, ona predstavlja strukturu sastavljenu od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome koji se nalaze u molekularnoj strukturi. Morfologija makromolekula posljedica je različitih nadmolekulnih struktura polimera, stoga polimere s obzirom na nadmolekulnu strukturu dijelimo na amorfne, kristalne i kristalaste. Sustav se uvijek nalazi u stanju nereda kod potpune amorfne polimerne strukture, tu pronalazimo odsutnost pravilnog poretka. Makromolekule se nalaze u obliku statističkog klupka. Amorfni čvrsti polimeri se nalaze u staklastom ili gumastom stanju ako su im makromolekulni lanci poprečno povezani (što je slučaj kod elastomera). Kristalni polimeri postaju amorfni iznad tališta.

Na mogućnost stvaranja kristalnih polimera utječe postojanje strukture ponavljanih jedinica koja omogućava da se pojedini makromolekulski segmenti mogu međusobno pravilno poredati. Također, na mogućnost nastajanja kristalnih područja utječu međumolekulna privlačenja. Veća jačina sekundarnih veza između linearnih makromolekula povećava sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja, osobito pri hlađenju iz taljevine. Polimeri skloni nastajanju kristalnih struktura su polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(oksimetilen) (POM), poliamid 66 (PA66) itd. Kruti polimeri kao što su polistiren (PS) i poli(vinil-klorid) (PVC) su amorfni jer krute skupine u ponavljanim jedinicama njihovih makromolekula ukružuju molekulu i ne dopuštaju viši stupanj uređenosti. Vrlo velika krutost umreženih makromolekula potpuno sprječava nastajanje uređenih kristalnih područja.

Većina polimernih sustava su kristalasti, sastavljeni od kristalnih (trodimenzijski uređenih) i amorfni (neuređenih) područja, tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumice zapletenim lancima. Međusobni odnos kristalnih i amorfni

područja izražava se kao stupanj kristalnosti i iskazuje se kao volumni ili kao maseni omjer kristalne i amorfne faze. Može iznositi od 5 do 95%. Većinu svojstava kristalastih polimera određuje stupanj kristalnosti koji ovisi o tipu i strukturi polimera, molarnoj masi i uvjetima polimerizacije. Veći udio amorfne faze u polimeru poboljšava elastičnost, vodljivost te olakšava preradljivost, dok veći udio kristalne faze u polimeru povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima.<sup>7</sup>

## **1.2. Tehnološki proces proizvodnje polimernog proizvoda**

Tijekom faza proizvodnje, polimeri se oblikuju u gotov proizvod te idu u primjenu. Tehnološki proces proizvodnje polazi od monomera koji je dobiven iz nafte, ugljena, prirodnog plina ili obnovljivih izvora. Iz monomera se polimerizacijom koja se odvija u reaktoru dobije polimerizat, koji može biti u obliku praha ili kuglica. Na svojstva polimerizata, koja ovise o strukturi, može se utjecati kontroliranom polimerizacijom. Polimerizat je osnovni sastojak polimernog materijala i predstavlja sintetsku polimernu tvar. U drugoj fazi, polimerizat se modificira miješanjem s punilima, omekšavalima, stabilizatorima, bojilima i dr., te nastaje polimerni materijal. Polimerni materijal je višefazni sustav koji sadrži matricu (osnovni materijal) koja predstavlja kontinuiranu fazu, a diskontinuiranu fazu predstavljaju svi dodani dodaci za modifikaciju svojstava. Nakon miješanja polimerizata s dodacima, slijedi proces prerade nakon čega se dobije gotov proizvod. Problem procesa proizvodnje je otpad koji stvara veliki ekološki problem. Otpad se mora zbrinuti ponovnim vraćanjem u proces proizvodnje ili skladištenjem u posebne jedinice u kojim se vrši recikliranje. Tehnološkim procesom proizvodnje dobiju se svakidašnji proizvodi kao što su plastika, gume, pjene i premazi. Svaki proizvod karakteriziran je svojim vijekom trajanja nakon kojeg dolazi do izmjene strukture materijala i uporabnih svojstava. Gubljenjem svojih svojstava, materijal predstavlja otpad koji se također mora odgovarajuće zbrinuti kao i otpad nastao preradom. Polimerni materijal predstavlja otpad kada njegova svojstva padnu ispod 50%. Oporaba plastičnog otpada podrazumijeva energetska, materijalna i kemijska oporaba. Materijalna oporaba podrazumijeva recikliranje otpada te njegovu ponovnu upotrebu u procesu proizvodnje kao sekundarne sirovine. Energetskom oporabom, polimerni materijal se spaljuje pri čemu se nastala toplinska energija može

koristiti za dobivanje električne energije. Kemijskom uporabom se polimerni materijal prvo usitni, a zatim kemijski razlaže na monomer.<sup>9</sup>

### **1.3. Biorazgradljivi i vodotopljivi polimeri**

Zagađenje okoliša poprima opasne razmjere diljem svijeta i sve se više želi smanjiti korištenje plastike. Dobivena iz nafte, plastika nije lako razgradljiva i zbog svoje otpornosti prema razgradnji mikroorganizmima akumulira se u okolišu. Biorazgradljivi polimeri privlače sve veću pažnju zbog brige za okoliš i ograničenosti resursa nafte. Biorazgradnja je razgradnja lanaca makromolekula djelovanjem mikroorganizama. Produkti razgradnje su jednostavni spojevi kao što je CO<sub>2</sub>, metan, voda i biomasa. Biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti prema kemijskom sastavu, podrijetlu i metodi sinteze, načinu obrade, primjeni i ekonomskim čimbenicima. Prema podrijetlu, biorazgradljivi polimeri se mogu podijeliti na prirodne polimere koji se dobivaju iz obnovljivih izvora i sintetičke polimere koji se dobivaju iz nafte. Prirodni polimeri iz biorazgradljivih izvora mogu se direktno ekstrahirati iz biomase ili proizvesti sintezom monomera iz obnovljivih izvora ili genetski modificiranih bakterija.<sup>10,11</sup>

Vodotopljivi polimeri se koriste u komercijalne i industrijske svrhe a proizvode se u velikim količinama. Mogu se svrstati u tri kategorije. Prva kategorija su u potpunosti vodotopljivi polimeri koji se upotrebljavaju u polimernim tenzidima, detergentima i pigmentnim disperzantima. Drugu kategoriju čine hidrogelovi koji se koriste u pelenama kao superapsorbenti te u sanitarnim proizvodima koji se kontrolirano otpuštaju. Zadnju kategoriju čine polimeri visoke molekularne mase koji se koriste kao jednokratna ambalaža, poljoprivredne folije i malč. Sinteza biorazgradljivih i vodotopljivih polimera temelji se na kemijskoj modifikaciji polimera iz obnovljivih izvora s monomerima iz obnovljivih ili neobnovljivih izvora (kondenzacijska polimerizacija). Pri dizajniranju biorazgradljivih vodotopljivih polimera za praktičnu uporabu, mora se voditi računa o vremenu biorazgradnje s obzirom na načine obrade i odlaganja u okoliš, pa se prema tome mogu obrađivati u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda te kompostanama. Postrojenja za obradu otpadnih voda imaju vrijeme zadržavanja vodenog medija par sati a mulja dva tjedna te su standardizirana diljem

svijeta. U kompostanama je vrijeme zadržavanja drugačije, traje i do nekoliko tjedana. Ciljevi postavljeni za proizvodnju biorazgradljivih, vodotopljivih polimera su:

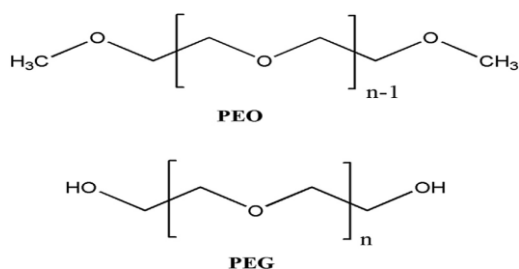
- potpuna biorazgradnja,
- ako nije potpuna, vrši se procjena toksičnosti i štetnosti ostataka razgradnje na odlagalištu,
- prihvatljivi troškovi s obzirom na buduće opcije,
- prihvatljiva odlagališta.

U prihvatljiva odlagališta spadaju postrojenja za obradu otpadnih voda i kompostane. Za neadsorptivne polimere vrijeme biorazgradnje u postrojenju za obradu otpadnih voda iznosi par sati, dok za adsorptivne polimere ono iznosi dva tjedna. U kompostanama vrijeme biorazgradnje je par tjedana.

Onečišćenja okoliša uzorkovana su širokoprimjenjivim polimerima te je bilo važno pronaći rješenje za takav problem. Vodotopljivi polimeri predstavljaju rješenje zbog svoje ekološke prihvatljivosti i netoksičnosti. Primjeri komercijalno dostupnih polimera su poli(etilen-oksud) (PEO), poli(vinil-alkohol) (PVAL) te poliasparaginska kiselina (PASA).<sup>12</sup>

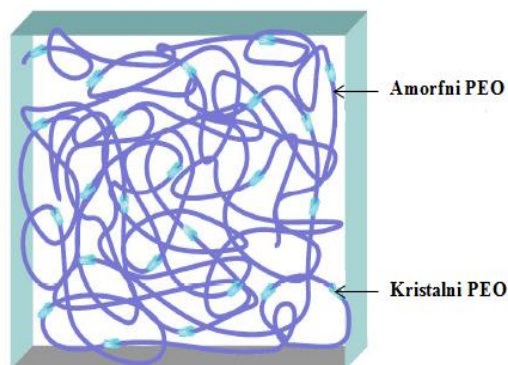
### 1.3.1. Poli(etilen-oksud)

Poli(etilen-oksud) (PEO), najjednostavniji polieter kemijske strukture  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ , nastaje polimerizacijom uz otvaranje prstena etilen-oksida u prisutnosti katalizatora. Poznat je kao poli(etilen-glikol) (PEG) ovisno o molekularnoj masi. PEO je polimer s molekularnom masom iznad  $20\,000\text{ g mol}^{-1}$ , dok je PEG oligomer molekularne mase ispod  $20\,000\text{ g mol}^{-1}$ .<sup>13</sup> Osim u molekularnoj masi, PEG i PEO se razlikuju u krajnjim skupinama. Krajnja skupina PEG-a je  $-\text{OH}$ , dok je kod PEO-a  $-\text{CH}_3$ , slika 1.<sup>14</sup>



**Slika 1.** Struktura poli(etilen-oksida) i poli(etilen-glikola)<sup>14</sup>

Zbog jednostavne strukture makromolekule PEO-a moguća je lakša kristalizacija. PEO je kristalast polimer (slika 2), stupnja kristalnosti 70-85%, tališta 57-76 °C (ovisno o molekularnoj masi) i staklišta -55 °C.<sup>15</sup>



**Slika 2.** Morfologija poli(etilen-oksida)<sup>13</sup>

U strukturi PEO-a nalazi se kisikov atom koji mu omogućava dobru mješljivost s ostalim polimerima preko vodikovih veza, ali ga s druge strane čini toplinski nestabilnim polimerom. Do oksidacijske razgradnje dolazi pod utjecajem kisika ili zraka, a može se ubrzati izlaganjem UV zračenju ili povišenjem temperature.<sup>16</sup> PEO je kompatibilan sa širokim rasponom omekšavala, spojevima niske molekularne mase, i drugim polimernim materijalima. Pri sobnoj temperaturi, PEO se u potpunosti miješa s vodom u svim omjerima, koncentracije vodenih otopina se kreću u rasponu od 1% polimera na više. Imaju korisna reološka svojstva, tvore nelijepljive elastične gelove pa sve do žilavih materijala u kojima voda djeluje kao omekšavalo. PEO je topljiv na sobnoj temperaturi u nizu organskih otapala kao što su acetonitril, ugljikov tetraklorid, tetrahidrofuranu i benzenu.<sup>17</sup>

PEO je relativno nov i ekološki prihvatljiv materijal zbog svoje biorazgradljivosti i vodotopljivosti. Upotrebu PEO-a pronalazimo u kozmetičkoj industriji i u medicinske svrhe kao materijal za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova. U kućanstvu, industriji i poljoprivredi se upotrebljava kao ambalažni materijal. Zbog svojeg svojstva da se lako pjenu, lako ispire s kože i otapa, PEO se primjenjuje u farmaceutskoj industriji. PEO igra ključnu ulogu u razvijanju polimernih elektrolita za litijeve baterije. Wright je 1973. otkrio ionsku vodljivost u kompleksima soli PEO/Li<sup>+</sup> te se sve više pažnje posvećuje PEO-u kao polimeru domaćinu zbog jednostavne izrade i vodljivosti između eterske skupine PEO-a i iona

litija. Nažalost, elektroliti na bazi PEO-a pokazuju slabu vodljivost (manje od  $10^{-8}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) pri sobnoj temperaturi zbog smanjene pokretljivosti lanca uzrokovane njegovom polukristalnom prirodom što ograničava njegovu upotrebu u uređajima za pohranu energije.<sup>18</sup>

Mnogo truda se ulaže u povećanje amorfne faze u kojoj se odvija migracija iona jer PEO pokazuje veću vodljivost iznad temperature tališta. U svom istraživanju, Çaykara i sur.<sup>19</sup> te Zia i sur.<sup>14</sup> su zaključili da je miješanjem PEO-a s natrijevim alginatom (NaAlg) došlo do poboljšanja mehaničkih svojstva mješavine u odnosu na ishodne komponente uzorkovano nastajanjem vodikovih veza između komponenata. Zaključili su da NaAlg ometa kristalizaciju i smanjuje toplinsku stabilnost PEO-a. Došlo je do razdvajanja faza pri 50 mas% alginata te se površinska energija smanjivala s porastom udjela NaAlg.<sup>14,19</sup>

#### **1.4. Prirodni polimerni materijali**

Prirodni polimeri ili biopolimeri su makromolekulni spojevi, molekularne mase od nekoliko tisuća do nekoliko stotina tisuća koji se nalaze kao dijelovi biljnih ili životinjskih tkiva u prirodi. Prirodni polimeri pokazuju raznolikost složenih struktura i fizioloških funkcija te zbog toga pružaju velike potencijale u primjeni u biomedicini. Najvažnija svojstva prirodnih polimera su biorazgradljivost i biokompatibilnost. Prirodni polimeri posjeduju mnoge funkcionalne skupine za kemijsku i enzimsku modifikaciju ili konjugaciju s drugim molekulama. To im omogućuje prilagodljivost svojstvima i strukturi te dobivanje različitih biomaterijala. Većina prirodnih polimera se dobiva iz biljnih izvora, ali postoji mnogo izvora za dobivanje prirodnih polimera. Važni izvori dolaze iz mora, riba, sisavaca, gmazova, koralja i algi. Riblja koža bogat je izvor morskog kolagena, alge su bogat izvor polisaharida, a školjke morskih rakova bogat su izvor hitina i alginata.<sup>8</sup>

S obzirom na ponavljajuće jedinice u makromolekuli svrstavaju se u skupine:

1. Polisaharidi
2. Lignin ili polimerni materijali na bazi koniferil alkohola
3. Proteini (bjelančevine) ili prirodni poliamidi
4. Prirodni kaučuk
5. Prirodne smole

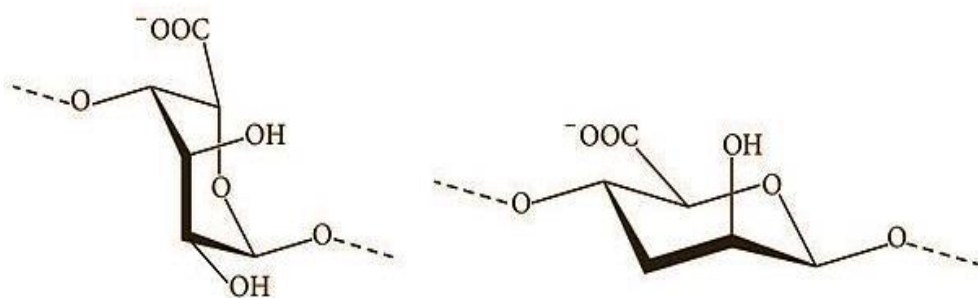
Prirodni polimeri se rijetko upotrebljavaju u svojem izvornom obliku, već se modificiraju ili im se dodaju različiti dodatci. Dodatci poput pigmenata, punila, stabilizatora, omekšavala se dodaju u malim količinama ali značajno poboljšavaju jedno ili više svojstava te takvi prirodni polimeri postaju uporabljivi polimerni materijali u različitim industrijama kao što su tekstilna, prehrambena, farmaceutska, itd. Dio biopolimera se prilikom izolacije iz sirovine dobivaju u modificiranom obliku (npr. alginska kiselina u obliku alginata).<sup>20</sup>

#### 1.4.1. Natrijev alginat

Prirodni polisaharid alginat, dobiva se iz morskih smeđih algi. U svijetu ih se godišnje proizvede oko 3 000 000 tona. Većina smeđih algi kao što su *Phaeophyceae*, uključujući i *Laminaria hyperborean*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Lessonia nigrescence*, *Macrocystis pyrifera* služi za ekstrahiranje komercijalno dostupnih alginata. Alge rastu u hladnim morima sjeverne Europe, oko Japana, u Kini, zapadne obale Južne Amerike te na jugu Australije i Tasmanije. Neke bakterije kao što su *Azotobacter vinelandi* te bakterije roda *Pseudomonas* također mogu poslužiti za ekstrakciju alginata. Ekstrakcija alginata iz algi sastoji se od više koraka. U prvom koraku, alge se melju i ekstrahiraju pomoću 0,1-0,2 M mineralne kiseline. U ovom koraku pred-ekstrakcije, netopljivi alginat se u ravnoteži s protonima iz kiseline ionski izmjenjuje. U slijedećem koraku, alginska kiselina se neutralizira dodavanjem natrijevog karbonata ili natrijevog hidroksida u otopinu i nastaje vodotopljivi natrijev alginat. Ostaci od algi se odvajaju različitim metodama separacije kao što su prosijavanje, flotacija, centrifugiranje i filtracija. Dodavanjem alkohola ili mineralne kiseline taloži se NaAlg. Kalcijev alginat može se dobiti dodavanjem kalcijevog klorida. Završni korak ekstrakcije alginata je sušenje i mljevenje alginata na željenu granulaciju. Alginati se koriste kao stabilizatori, ugušćivači te sredstva za geliranje u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Također, korišteni su za enkapsulaciju probiotika u jogurtu i majonezi te za uklanjanje zagađivača fenola iz vode. Komercijalno se prodaju u obliku praha te se prije uporabe otapaju u vodi. Iako imaju visoki afinitet prema vodi, dodavanjem u vodu stvaraju aglomerate te je potrebno koristiti dobro miješalo. Istraživanja su pokazala da je optimalna temperatura za dobivanje gela 80 °C jer pri toj



temperaturi molekule vode lakše ulaze u molekule alginata. Alginat je polielektrolit velike krutosti lanca i sposobnosti formiranja filmova. To je linearni vodotopljivi kopolimer L-guluronske kiseline vezane  $\alpha$ -1,4 vezama (G segmenti) i D-manuronske kiseline vezane  $\beta$ -1,4 vezama (M segmenti), slika 3. Guluronska i manuronska kiselina se smatraju biokompatibilnima, netoksičnim i biorazgradljivim.



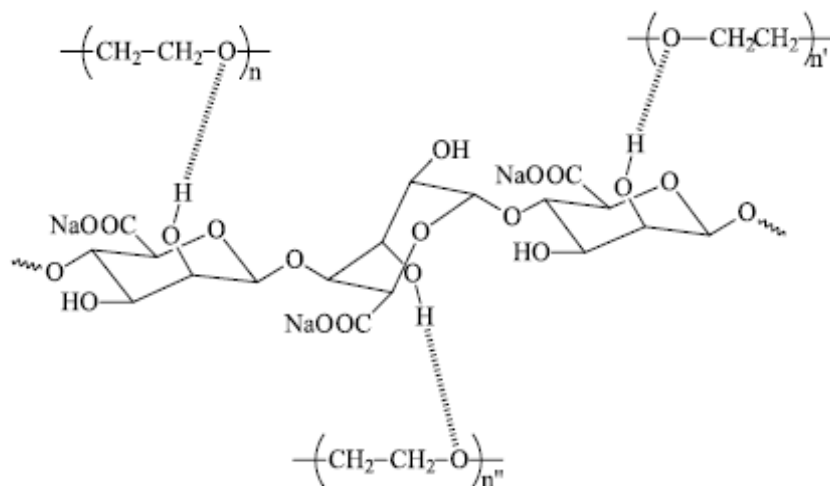
**Slika 3.** Kemijska struktura L-guluronske i D-manuronske kiseline<sup>21</sup>

Udio guluronske kiseline utječe na svojstvo alginata da pokazuje afinitet prema kationu i stvara gel. Kada su dvije guluronske kiseline u blizini, formiraju mjesto povezivanja za polivalentne katione. Čvrstoći i stabilnosti gelova doprinosi udio G-blokova. Bitan utjecaj na alginat ima pH vrijednost. Iznad pH vrijednosti 10, NaAlg postaje nestabilan a taloženje počinje pri pH 3,5 ili niže jer  $-\text{COOH}$  skupina postaje dominantna skupina. Alginati stvaraju termostabilne gelove u temperaturnom području 0-100 °C. Dodavanjem dvovalentnih kationa u vodenu otopinu, alginat se može ionski umrežiti. Geliranje umrežavanjem polimera najčešće se postiže izmjenom natrijevih iona iz guluronske kiseline s dvovalentnim kationima. Krutost lanca se smanjuje povećanjem temperature što ukazuje na to da su alginatni gelovi ovisni o temperaturi. Različiti mikroorganizmi kao što su *Klebsiella aerogenes*, *Photobacterium*, *Littorina sp.*, *Azobacter vinelandii phage* i *Pseudomonas* mogu razgraditi NaAlg.

NaAlg ubrzava proces zacjeljivanja rana, koristi se kao antacid i namijenjen je liječenju gastrointestinalnih bolesti koji zahtijevaju neutralizaciju klorovodične kiseline. Osim toga, alginska kiselina i njezine soli značajno smanjuju razinu kolesterola u krvi. Ova svojstva poznata su već dugo vremena, a u upotrebi su i više od 300 godina.<sup>22</sup> U prehrambenoj industriji NaAlg se koristi kao zgušnjivač, emulgator, stabilizator i poboljšivač teksture. U farmaciji se koristi za pripremljanje ovojnica koje se koriste za

kontrolirano otpuštanje lijeka. U kozmetičkoj industriji se koristi za kreme i ruževe zbog svoje sposobnosti zadržavanja vlage i zgušnjavanja.<sup>22</sup>

Monomer metil akrilata i gama zračenje korišteni su za poboljšanje primjenjivosti mješavina PEO-a i NaAlg-a metodom lijevanja u istraživanju Zie i sur.<sup>14</sup> Modifikacija filmova na bazi NaAlg izvršena je s glicerolom (15%), uljem gorušice (20%), PEO (10%), metil akrilatom (7%), koristeći 12 kGy gama zračenje. Utvrđeno je smanjenje postotka vlage u filmovima, propusnost vodene pare i poboljšanje stabilnosti. Također, došlo je do izvanrednog poboljšanja vlačne čvrstoće (30%) i čvrstoće na kidanje (67%), dok je s druge strane prekidno produljenje smanjeno na 40%. Jedna od najisplativijih metoda za izradu prostirki od ultrafinih vlakana je elektrospredanje, stoga se koristi za senzore, filtre, obloge za rane, nosače za ispuštanje lijekova i za zaštitnu odjeću. Proces elektrospredanja NaAlg ometaju odbojne sile među polianionima. Miješanje NaAlg s PEO/PVA smanjuje silu među molekulama alginata i omogućuju elektrospredanje. Oba polimera se mogu koordinirati s metalnim kationima preko –OH skupine PVA-a i kisika eterske skupine PEO-a. Utvrđeno je da koordinacija postaje jača s PEO-om visoke molekularne mase i da se vodljivost 2% otopine NaAlg smanjuje za 16% nakon dodavanja PEO-a zbog interakcije između PEO-a i NaAlg-a koja smanjuje ionsku vodljivost.<sup>14</sup>



**Slika 4.** Prikaz nastanka vodikovih veza između PEO i NaAlg<sup>19</sup>

Istraživanja su utvrdila da primarna hidroksilna skupina na celulozi i metilcelulozi može stvoriti vodikovu vezu s kisikom iz PEO-a, slika 4. S druge strane, hidroksilne skupine na NaAlg-u bi mogle stvarati vodikove veze s eterskim kisikom iz PEO-a. Zbog toga je NaAlg dobar kandidat za miješanje s PEO-om jer bi stvaranje vodikovih veza narušilo tendenciju PEO-a da kristalizira te tako poboljšalo njegova svojstva vodljivosti pri sobnoj temperaturi.<sup>19</sup>

## 1.5. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine su smjese dvaju ili više polimera koji zajednički čine novi materijal sa željenim svojstvima. Miješanje polimera je isplativa metoda razvoja novih polimernih materijala koji su pogodni za komercijalne primjene. Svojstva mješavina se mogu manipulirati prema njihovoj krajnjoj upotrebi koje zahtijeva tržište.<sup>23</sup>

Razlozi miješanja mogu se podijeliti na one koje se odnose na proizvod i one koji se odnose na proizvođače. Osnovni razlozi koji se odnose na proizvod su:

- razvoj materijala željenih svojstava
- poboljšanje određenog svojstva
- proširivanje područja primjene inženjerskih polimera dodatkom jeftinijeg materijala
- prilagođavanje svojstava materijala zahtjevima kupaca
- recikliranje otpada.

Sa strane proizvođača, prednosti miješanja su:

- bolja obradivost, čime se smanjuje otpad i poboljšava se homogenost proizvoda
- prilagođavanje proizvoda specifičnim potrebama kupaca
- brze promjene sastava, čime se postiže fleksibilnost postrojenja i produktivnost
- smanjenje ulaganja jer se smanjuje broj vrsta
- poboljšana reciklabilnost smjesa kontrolom morfologije.<sup>24</sup>

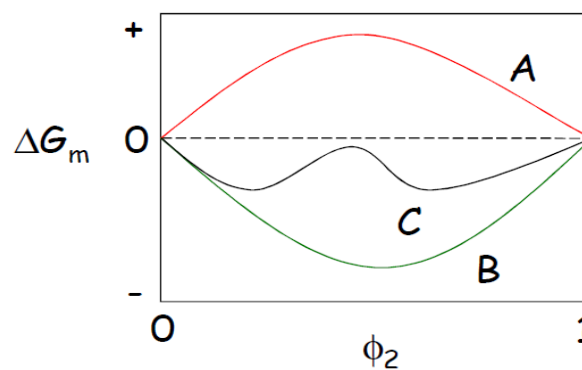
Polimerne mješavine se općenito mogu podijeliti u homogene ili heterogene mješavine. Homogene mješavine čine mješljive mješavine, npr. poli(stiren-akrilonitril) (SAN) i poli(metil-metakrilat) (PMMA). Heterogenu strukturu imaju djelomično

mješljive i nemješljive mješavine, npr. polipropilen (PP) i polistiren (PS). Mješljivost polimera ovisi o slobodnoj Gibbsovoj energiji miješanja,  $\Delta G_m$ .<sup>23</sup>

Osnovni, ali ne i dovoljni uvjet mješljivosti polimera prikazan je jednačbom 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0 \quad (1)$$

gdje je:  $\Delta G_m$  Gibbsova energija miješanja,  $\Delta H_m$  promjena entalpije miješanja,  $T$  temperatura i  $\Delta S_m$  promjena entropije miješanja.



**Slika 5.** Promjena Gibbsove energije miješanja sa sastavom polimerne mješavine<sup>25</sup>

Na slici 5 prikazana je promjena Gibbsove energije miješanja sa sastavom polimerne mješavine pri čemu se krivulje na grafu mogu objasniti na sljedeći način:

- krivulja A- sustav je nemješljiv jer je  $\Delta G_m$  za sve volumne udjele polimera u mješavini pozitivna,
- krivulja B- sustav je mješljiv jer je  $\Delta G_m$  za sve volumne udjele polimera u mješavini negativna,
- krivulja C- sustav je djelomično mješljiv, kod određenih sastava dolazi do odvajanja mješavine u dvije faze iako je  $\Delta G_m$  negativan.

Kako osnovni uvjet nije dovoljan, definiran je nužni uvjet, jednačba 2:

$$\left[ \frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_2^2} \right]_{T,p} > 0 \quad (2)$$

gdje je  $\delta$  parametar topljivosti i  $\Phi_2$  volumni udio komponente 2 u mješavini. Ako je  $\Delta G_m < 0$  i druga derivacija  $\Delta G_m$  pozitivna, polimeri će biti mješljivi. Mješljivost polimera određena je odnosom entropijskog i entalpijskog doprinosa slobodnoj energiji miješanja. Uobičajene specifične interakcije pronađene u polimernim mješavinama su vodikova veza, dipol-dipol i ionske interakcije.<sup>25</sup>

## 1.6. Baterije

Baterija je jedna ili više elektrokemijskih ćelija koje mogu biti povezane serijski i/ili paralelno u kojoj se kemijska energija pretvara u električnu oksidacijsko-redukcijskim reakcijama. Bateriju čine slijedeće komponente:

- anoda- negativna elektroda na kojoj se odvija reakcija oksidacije prilikom koje dolazi do oslodađanja elektrona u vanjski dio strujnog kruga
- katoda- pozitivna elektroda na kojoj se odvija reakcija redukcije prilikom koje dolazi do primanja elektrona otpuštenih s anode
- elektrolit- razdvaja anodu i katodu i omogućuje transport iona između elektroda.

Bitna komponenta baterija je separator. Separator je barijera između anode i katode, te sprječava nastajanje kratkog spoja. Mora biti permeabilan za ione i inertan prema sredini u kojoj se baterija nalazi. Može biti u obliku elektrolitnog gela, mikroporozni plastični film ili neki drugi porozni materijal koji je ispunjen elektrolitom.<sup>26</sup>

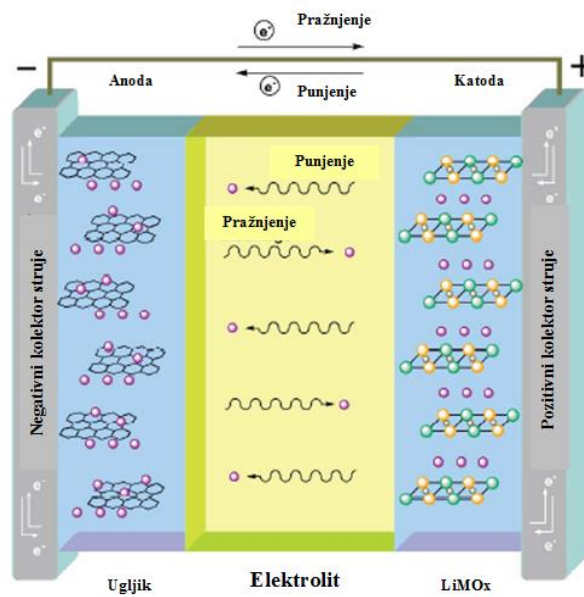
Baterije se dijele na primarne i sekundarne. Primarne baterije su skupina elektrokemijskih ćelija namijenjena korištenju dok se ne potroše, a zatim se odbace. Primarni proces kod primarnih baterija je pražnjenje. Primarne baterije su primarna litijeva baterija, cink-mangan i cink-kisik baterije. Sekundarne baterije su elektrokemijski uređaji za pohranu energije kod kojih su reakcije oksidacije i redukcije električno reverzibilne kada se narine napon. Životni vijek sekundarnih baterija je duži zbog njihove sposobnosti punjenja i pražnjenja. Primjer sekundarnih baterija su sekundarne litijeve baterije, NiMH (nikal-metal-hidrid) te Ni-Cd (nikal-kadmij).<sup>1</sup>

### 1.6.1. Litijeva baterija

Razvoj litijeve baterije započeo je 1912. godine pod vodstvom G. N. Lewisa, ali tek početkom 1970. godina nepunjive litijeve baterije su postale komercijalno dostupne. Pokušaji razvoja punjivih Li-baterija počeli su 1980. godine ali neuspješno zbog nestabilnosti litija koji se koristio kao anoda. Punjive baterije s litijem kao anodom mogle su pružiti veliku gustoću energije ali sredinom 1980-tih godina otkriveno je stvaranje neželjenih dendrita na anodi koje su uzrokovale kratki spoj. 1991. godine opozvan je veliki broj punjivih litij baterija nakon što su oslobodile plinove u mobitelu i nanijele ozbiljne ozljede korisniku. Istraživanja su se okrenula nemetalnim otopinama litijevih iona i prva komercijalizirana litij-ionska baterija tvrtke SONY pojavljuje se na tržištu 1991. godine.

Litij ima najveći kapacitet, najveću gustoću energije i najmanji potencijal (-3,04 V/SVE). Gustoća struje litij-ion baterija je trostruko veća od standardnih NiCd baterija. Li-ion baterije se sastoje od poroznog separatora koji je natopljen tekućim elektrolitom ili geliranim polimernim elektrolitom. Punjive litij baterije rade bez organskog otapala, tj. na principu čvrstih baterija izrađenih od anorganskih materijala ili polimernih baterija na bazi polimernog elektrolita bez otapala. Vodljivost litijevih baterija bez otapala je jako loša na niskim do srednjim temperaturama, rade na temperaturama oko 80 °C, stoga se ne mogu koristiti u elektroničkim uređajima.<sup>27</sup> Dvije vrste litijevih baterija su razvijene, baterije temeljene na negativnom litijevu metalu  $\text{Li}^0$  i baterije na bazi grafita  $\text{LiC}_6$ . Uzrok prebacivanja na  $\text{LiC}_6$  bila je nestabilnost  $\text{Li}^0$ , posebno tijekom procesa punjenja.<sup>1</sup>

Litij-ionska baterija (slika 6) sadrži grafit kao anodu, dok se u napunjenom stanju litij nalazi u obliku  $\text{LiC}_6$ . Katoda je metalni oksid litija  $\text{LiMO}$ , npr.  $\text{LiCoO}_2$ . Elektrolit je litijev heksafluorfosfat,  $\text{LiF}_6$ .<sup>27</sup>



**Slika 6.** Litij-ionska baterija<sup>13</sup>

Negativna elektroda:  $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow x\text{Li}^+ + xe^- + \text{C}_6$

Pozitivna elektroda:  $x\text{Li}^+ + xe^- + \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2$

Ukupna reakcija:  $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$

Litij-ion baterije mogu se podijeliti u dvije skupine s obzirom na korišteni elektrolit:

1. Tekući elektrolit- otopina litijevih soli u mješavini otapala
2. Gel polimerni elektrolit- gusti polimer nabubren otopinom litijeve soli u mješavini otapala.<sup>18</sup>

Litij-polimerna baterija (Li-Po) se od ostalih sekundarnih baterija razlikuje po korištenom elektrolitu. Elektrolit je sloj polimera koji ne može provoditi električnu energiju, ali dopušta razmjenu iona. Prednosti su postojanost, nezapaljivost i sigurnost te mogućnost stvaranja tankog filma. Istraživanja su pokazala provođenje iona u kompleksu PEO/alkalna sol i predlažu polimer za elektrolit u litijevim baterijama.<sup>1</sup> Kod Li-Po baterija elektrolit se može naći u tri oblika: elektrolit sličan gelu, porozan kemijski spoj ili kao kruta tvar. Najpopularnija Li-polimerna baterija je ona koja sadrži elektrolit sličan gelu koju možemo pronaći u električnim automobilima i prijenosnim računalima. Kod Li-Po nema opasnosti od curenja otapala ali nedostatak je slaba vodljivost.<sup>18</sup>

## 1.7. Kruti polimerni elektroliti

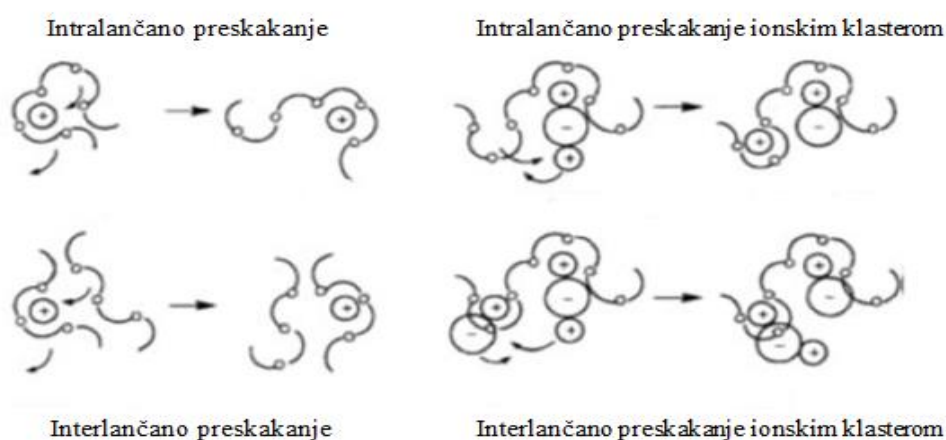
Vodiči iona, kruti polimerni elektroliti u središtu su interesa zbog svoje tehnološke važnosti i utjecaja na elektronske uređaje. Imaju veliki potencijal za modifikaciju punjivih litij-ionskih baterija, gorivih ćelija, solarnih ćelija i superkondenzatora. U svom radu, A. Arya i A. L. Sharma<sup>18</sup> navode Armanda koji 1970. godine predlaže upotrebu polimernih elektrolita za sekundarne litij-ionske baterije za poboljšanje učinkovitosti i gustoće energije. Polimerni elektroliti su odmah postali kandidat za provođenje iona u uređajima za pohranu/pretvorbu energije s visokom ionskom vodljivošću, poboljšanom stabilnošću i sigurnosti u usporedbi s organskim tekućim elektrolitima. Spominju i prvi izvještaj o ionskoj vodljivosti u polimerima proučavajući PEO sa solima joda autora V. Wright i Fenton. Autori opet spominju Armanda koji je krajem 70-ih godina, točnije 1978. godine, koristio kombinaciju PEO-a sa solima kao ionski vodič u baterijama što je pokazalo da takva vrsta kompleksa omogućuje vodljivost iona u čvrstoj fazi.<sup>18</sup> Polimerni elektroliti moraju sadržavati bitne elektrokemijske karakteristike:

1. visoku ionsku vodljivost pri sobnoj temperaturi ( $>10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>)
2. minimalnu električnu vodljivost ( $<10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>)
3. nehlapljivost
4. visoki prijenosni broj kationa
5. izvrsnu kemijsku, mehaničku i toplinsku stabilnost
6. dobru kompatibilnost s elektrodama
7. nisku energiju aktivacije
8. široki raspon radne temperature
9. ekološku prihvatljivost i nisku cijenu
10. sigurnost
11. nisku temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ )
12. malu masu i nisku toksičnost

Polimerni elektroliti mogu se podijeliti u tri skupine: tekući, gel i kruti polielektroliti. Kruti polimerni elektroliti pripadaju kategoriji sintetičkih polimera i za razliku od tekućih i plinovitih polimernih elektrolita, kruti polimerni elektroliti se upotrebljavaju zbog dugog vijeka trajanja, male mase, velike gustoće energije, velike fleksibilnosti za dizajn ćelije, male reaktivnosti prema elektrodama, nepropuštanja



elektrolita te smanjenog troška pakiranja. SPE pokazuju nisku hlapljivost i široki raspon elektrokemijske i toplinske stabilnosti. SPE se sastoji od otopine soli u polimernoj matrici zajedno s elektron donorskom skupinom. Ionska provodnost polimerne membrane za elektrokemijski uređaj mora imati odgovarajuću ravnotežu između mehaničke čvrstoće i električne vodljivosti u uvjetima poželjnim za određenu primjenu. Kad se u polimernu matricu doda litijeva sol, dolazi do disocijacije interakcijom između polarne skupine polimera i iona litija te se ioni kreću duž polimernog lanaca postupkom skakanja u amorfnu fazu polimera.<sup>18</sup>



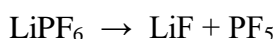
**Slika 7.** Migracija kationa u polimernim elektrolitima<sup>1</sup>

U zadnjih nekoliko godina, najveće zanimanje se pokazuje za krutim polimernim elektrolitima zbog njihove uporabe u punjivim litij-ionskim polimernim baterijama, gorivnim ćelijama, električnim vozilima, zrakoplovnoj, automobilskoj i elektroničkoj industriji.<sup>3</sup> Iako su u proučavanim polimernim elektrolitima upotrijebljene različite polimerne matrice kao što su poli(akrilonitril) (PAN), poli(propilen-oksida) (PPO), PMMA i poli(stiren-ko-maleinski anhidrid), najbolji kandidat za polimernu matricu je upravo PEO zbog svoje velike solvacijske moći i mehanizma prijenosa iona. Na slici 7 prikazan je primjer migracije kationa u polimernom elektrolitu. Glavni nedostatak krutih polimernih elektrolita na bazi PEO-a je niska ionska vodljivost ( $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ) pri sobnoj temperaturi što ograničava njihovu primjenjivost.<sup>18,28</sup> PEO ima sposobnost kompleksiranja s litijevom soli i mogućnost stvaranja polimernog elektrolita. Njegove skupine EO (etilen-oksida) imaju veliku fleksibilnost lanca i visok donorski broj za  $\text{Li}^+$ . Iako su neka istraživanja potvrdila da kristalni PEO može imati veću ionsku vodljivost

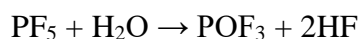
od amornog, kristalizacija PEO-a nije poželjna za transport iona. Kriterij za odabir elektrolita na bazi PEO-a je smanjenje kristalnosti PEO-a u cilju povećanja amorfne faze. To se postiže dodavanjem nanopunila ili omekšavala, polimernim mješavinama, blok-kopolimerima, itd.<sup>13</sup>

### 1.7.1. Soli za krute polimerne elektrolite

U sekundarnim litijevim baterijama želi se zamijeniti uobičajena litijeva sol  $\text{LiPF}_6$ .  $\text{LiPF}_6$  je termalno nestabilna i može se razgraditi na  $\text{LiF}$  i  $\text{PF}_5$  dok upija vlagu iz okoline:



$\text{PF}_5$  je jaka Lewisova kiselina i reagira s organskim otapalima te pomiče ravnotežu. Veza između fosfora i fluora je osjetljiva na hidrolizu pri jako maloj količini vlage u elektrolitu.



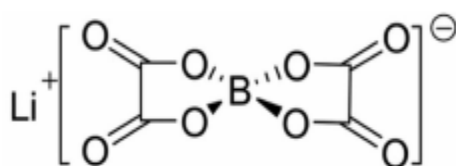
Prisutnost HF u elektrolitu uzrokuje otapanje kationa prijelaznih metala u katodi što uzrokuje strukturne promjene što dovodi do nestanka kapaciteta.<sup>6</sup>

Učinkovitost polimernog elektrolita ovisi i o litijevoj soli. Za poboljšanje vodljivosti polimernog elektrolita utječe se na porast broja nosača naboja ugrađivanjem odgovarajuće koncentracije visoko disocirane soli izbjegavajući stvaranje ionskog para i nakupljanje soli. Nakupljanje soli ometa koordinaciju između kationa i polimernog lanca te utječe na migraciju iona. Sol treba posjedovati veliki anion s delokaliziranim negativnim nabojem i niskom bazičnošću koja dovodi do dobre disocijacije soli, manjeg uparivanja iona i visoke vodljivosti PEO-a (tablica 1).<sup>1</sup>

Za postizanje konačne primjene filmova krutih polimernih elektrolita u litij-ionskim baterijama vrlo je važan kriterij odabir i dopiranje s litijevim solima kao što su litij perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ), litij *bis*(oksalat)borat ( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ), litij heksafluorofosfat ( $\text{LiPF}_6$ ), litij heksafluorarsenat ( $\text{LiAsF}_6$ ) i litij tetrafluorborat ( $\text{LiBF}_4$ ).<sup>29</sup> Litij

bis(oksalat)borat (LiBOB) i litij difluor(oksalat)borat (LiDFOB) imaju povećanu ionsku vodljivost i smanjenje zapaljivosti elektrolita u odnosu na  $\text{LiPF}_6$ .<sup>6</sup>

LiBOB sadrži boratni anion strukture tetraedra bez prisustva vodika, slika 8. Dijelovi oksalata imaju nisku kemijsku stabilnost zbog jake tendencije da oslobađaju  $\text{CO}_2$  pri razgradnji. LiBOB pokazuje manju ionsku vodljivost ( $8\text{-}9\text{ mS cm}^{-1}$ ) pri sobnoj temperaturi u odnosu na  $\text{LiPF}_6$  ( $>10\text{ mS cm}^{-1}$ ). Prednosti LiBOB su visoka toplinska stabilnost ( $T_d = 302\text{ }^\circ\text{C}$ ), razgradnja na netoksične spojeve  $\text{B}_2\text{O}_3$  i  $\text{CO}_2$ , niska cijena i velika veličina aniona koja dovodi do brže mobilnosti kationa.<sup>30,31</sup> Nedostatak LiBOB su osjetljivost na vlagu i ograničena topljivost u karbonantnim otapalima.<sup>6</sup>



**Slika 8.** Struktura LiBOB<sup>6</sup>

U mnogim istraživanjima korišten je LiBOB u kombinaciji s PVdF, PVA i PEO te je dokazana poboljšana učinkovitost polimerne mješavine umjesto samog polimera.<sup>31</sup> K. Karuppasamy, R. Antony, S. Alwin, S. Balakumar, X. S. Shajan<sup>17</sup> spominju mnoge autore koji su dokazali poboljšanje učinkovitosti polimerne mješavine. Croce i sur.<sup>17</sup> su pripremili niz kompozitnih polimernih elektrolita dispergirajući male čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u kompleksima PEO-LiBOB. Rezultati istraživanja pokazuju visoku ionsku vodljivost te elektrokemijsku stabilnost. Ostvaren je maksimum vodljivosti na  $70\text{ }^\circ\text{C}$  u iznosu od  $10^{-2,9}\text{ S cm}^{-1}$ . Guo, i sur.<sup>17</sup> su pripremili polimerni elektrolit otapanjem omekšavala sukcinonitrila (SN) u PEO-LiBOB matrici. Utvrđeno je da velika veličina aniona LiBOB i visoki polaritet SN imaju veoma dobre učinke na kristalnu strukturu, toplinska svojstva i vodljivost od  $10^{-2,2}\text{ S cm}^{-1}$ . Elektrokemijsku stabilnost krutih polimernih elektrolita s LiBOB ispitali su Zhang i sur.<sup>17</sup> dodatkom nanopunila MgO matrici PEO-LiBOB. Postignuta je kinetička stabilnost između 3-4,5 V, anodna stabilnost i smanjenje impedancije. Aravindan i sur.<sup>17</sup> ispitali su učinak  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  na vodljivost i strukturalna svojstva polimernih elektrolita PVdF/PVC/LiBOB te dokazali poboljšanje elektrokemijskih svojstava.<sup>17</sup>

**Tablica 1.** Primjeri krutih polimernih elektrolita i njihova provodnost<sup>18</sup>

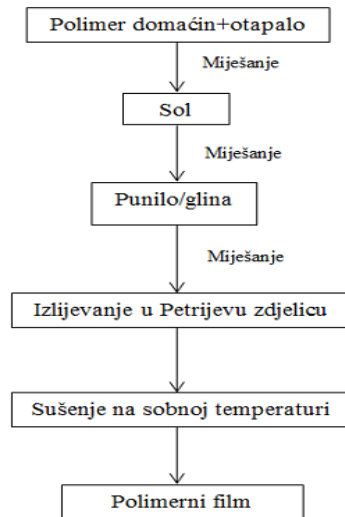
Polimer	Sol	Provodnost (S cm <sup>-1</sup> )
PEO	LiTf	1.00 x 10 <sup>-4</sup>
PEO-PMMA	LiClO <sub>4</sub>	1.59 x 10 <sup>-5</sup>
PEO-PMMA	LiTFSI	3.24 x 10 <sup>-4</sup>
PEO	LiClO <sub>4</sub>	1.20 x 10 <sup>-3</sup>
PEO	LiAsF <sub>6</sub>	4.00 x 10 <sup>-5</sup>
PEO	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	7.60 x 10 <sup>-4</sup>
PEO	LiFSI	1.30 x 10 <sup>-3</sup>

### 1.8. Priprava polimernih filmova

Polimerni elektroliti se primjenjuju u mnogim područjima i njihova potražnja raste, stoga je potrebno pronaći odgovarajuću tehniku za pripravu polimernih filmova. Polimerni filmovi mogu se pripremiti raznim tehnikama kao što su lijevanje otopina, tehnika lijevanja vrpcom, in-situ polimerizacijom, interkalacijom u talini, tehnikom uranjanja, metodom rotacije.

Lijevanje otopina (engl. *Solution cast technique*) je standardna metoda pomoću koje se zbog svoje jednostavnosti, dobiju fleksibilni čvrsti filmovi polimernog elektrolita. Ovom metodom proizvode se polimerni filmovi različitih debljina (50–300 μm). Postupak uključuje sljedeće korake, slika 9:

1. dodavanje određene količine polimera u otapalo i miješanje dok se ne postigne homogena otopina
2. u polimernu matricu se dodaje sol i nastavlja se miješanje na sobnoj temperaturi sve dok se ne formira kompleks polimer-sol
3. dodavanje nanopunila/gline/omekšavala i prestanak miješanja
4. lijevanje dobivene viskozne otopine na staklo ili teflon Petrijeve zdjelice, sporo isparavanje na sobnoj temperaturi nekoliko dana
5. dobivanje tankog filma jednolike debljine.



**Slika 9.** Metoda lijevanja filma iz otopine<sup>19</sup>

U tehnici lijevanja otopine, otapalo ne smije sadržavati vodu te mora otapati polimer i sol. Iako je postupak veoma jednostavan, postupak lijevanja otopina je dugotrajan i za dobivanje tankog filma potrebno je 10-15 dana. Organska otapala kao što su dimetilformadid, acetonitril, tetrahidrofuran te propilen karbonat se često upotrebljavaju. Lijevanje filma je dobra metoda za pripremu ionskih soli ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) i protonskih sustava, ali nije pogodna za pripremu metalnih soli kao što su  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^+$  i ostali.

Metoda rotacije (engl. *Spin coating*) slična je metodi lijevanja. Kod metode rotacije se mala količina smjese kapne na podlogu i rotira se određenom brzinom dok se ne postigne željeni film. Centripetalna sila raspoređuje smjesu na podlozi. Debljina filma se kontrolira vremenom vrtnje, brzinom rotacije i podešavanjem viskoznosti (koncentracije) smjese. Ova metoda je korisna za smjese niske viskoznosti.

Umjesto tradicionalne metode lijevanja filmova koristi se nova tehnika vrućeg prešanja (engl. *Hot press technique*). Prednosti vrućeg prešanja su niska cijena, nedostatak otapala, brzina metode i mogućnost korištenja za materijale veće gustoće. Jedna od prednosti je i mogućnost kompleksiranja različitih alkalnih soli i metalnih čestica s polimernim matricama. Zbog reaktivne prirode litijevih iona i jedinstvenih uvjeta obrade, ova tehnika se ne koristi za litijeve ione.

Serigrafija (engl. *Screen printing*) je jednostavna tehnika za stvaranje filmova jednolike debljine ali je nedostatak nemogućnost kontroliranja debljine filma. Polimerna

otopina se raširi na pričvršćenu glatku mrežu koja je pričvršćena na metalnu ploču kao nosač i pritisne se cijedilo određenom snagom kako bi nastao tanki film u nosaču metalne ploče.

Kod tehnike lijevanja vrpca (engl. *Tape casting technique*), stehiometrijske količine polimera i soli se otope u otapalu i miješaju 10-12 sati. Dodaje se određena količina nanopunila i opet se smjesa miješa. Nastala viskozna otopina se prenosi na zagrijanu ploču i zatim na traku gdje se suši na sobnoj temperaturi. Cijeli proces se provodi u inertnoj atmosferi. Ova tehnika je pogodna za industrijsku proizvodnju jer se lako može kontrolirati debljina i širina novonastalog filma.

Tehnika uranjanja (engl. *Dip-coating technique*) se koristi na industrijskoj razini zbog niske cijene i jednostavnosti. Ovom tehnikom se dobije visokokvalitetni film s obje strane podloge. Supstrat se uroni u otapalo u kojem se nalazi otopljeni polimer i obloži se tankim filmom.

Metoda interkaliranja u taljevini (engl. *Melt intercalation technique*) je standardna tehnika za pripremu polimernog nanokompozita zbog niske cijene, ekološke prihvatljivosti i odsustva otapala. Polimerna matrica se tali na visokim temperaturama, dodaje se punilo i miješa se dok se ne postigne jednolika raspodjela. Ograničenje ove metode je visoka temperatura taljenja koja može oštetiti površinska svojstva nanopunila procesom razgradnje.<sup>18</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali

Za pripremu uzoraka polimernih mješavina upotrijebljeni su:

Polimeri:

- poli(etilen-oksidi) (PEO) molekulske mase  $\bar{M}_v = 100\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , Sigma- Aldrich, Inc., St. Louis, SAD
- natrijev alginat (NaAlg) raspona molekulske mase  $\bar{M}_v = 10\,000\text{--}600\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , PanReac AppliChem ITW Reagents, Njemačka

Sol:

- litij *bis*(oksalat)borat (LiBOB) molekulske mase  $\bar{M}_v = 193,79 \text{ g mol}^{-1}$ , Sigma- Aldrich, Inc., St. Louis, SAD

Otapalo:

- destilirana voda

### 2.2. Priprema uzoraka

Početne polimerne otopine PEO-a i NaAlg-a pripremljene su otapanjem polimernih prahova u zajedničkom otapalu, vodi u koncentraciji od 1 mas%. Otopina PEO-a miješana je na magnetskoj mješalici 12 h pri brzini okretaja  $400 \text{ o min}^{-1}$  i temperaturi od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , a otopina NaAlg-a 2 sata pri brzini okretaja  $400 \text{ o min}^{-1}$  i temperaturi od  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Binarne otopine (polimerne mješavine) pripremljene su miješanjem odgovarajućih količina početnih polimernih otopina u volumnim omjerima 80:20. Binarne otopine su miješane 12 h pri brzini od  $400 \text{ o min}^{-1}$  i sobnoj temperaturi. Nakon 12 h, binarnim otopinama je dodan različit udio soli prikazan u tablici 2, miješane su 24 h pri  $400 \text{ o min}^{-1}$  i sobnoj temperaturi, slika 10. Pripremljene otopine izlivena su u Petrijeve zdjelice te sušene zbog uklanjanja otapala i priprave polimernog filma. Sušenje se vršilo u običnom sušioniku 48 sati pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , zatim su zdjelice prebačene u vakuum sušionik u kojem su se sušile 10 dana pri tlaku od  $-0,1 \text{ MPa}$  i temperaturi od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na slici 11 prikazani su osušeni filmovi.



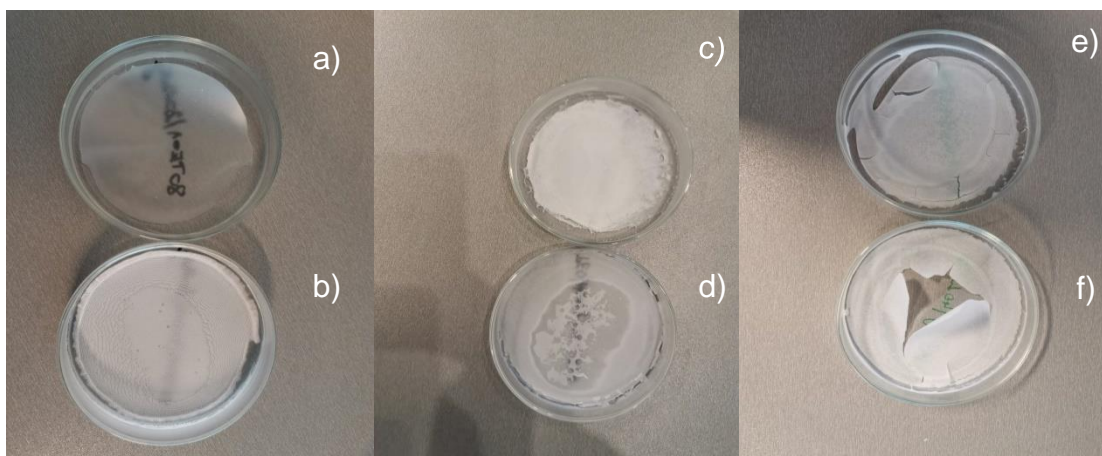
**Slika 10.** Priprava binarnih otopina

**Tablica 2.** Sastav pripremljenih polimernih kompozita

Uzorak	Sastav/ mas%		
	PEO	NaAlg	LiBOB u odnosu na O u PEO
80PEO/20NaAlg	80	20	0
80PEO/20NaAlg-40LiBOB	80	20	40
80PEO/20NaAlg-32LiBOB	80	20	32
80PEO/20NaAlg-24LiBOB	80	20	24
80PEO/20NaAlg-16LiBOB	80	20	16
80PEO/20NaAlg-8LiBOB	80	20	8

\*O/Li<sup>+</sup> = 8, 16, 24, 32, 40; veći omjer znači manju koncentraciju soli u kompozitu





**Slika 11.** Dobiveni filmovi polimernih kompozita: a) 80PEO/20NaAlg; b) 80PEO/20NaAlg-8LiBOB; c) 80PEO/20NaAlg-16LiBOB; d) 80PEO/20NaAlg-24LiBOB; e) 80PEO/20NaAlg-32LiBOB; f) PEO/20NaAlg-40LiBOB

### 2.3. Infracrvena spektroskopija

Za određivanje međumolekulnih interakcija između PEO-a, NaAlg-a i LiBOB-a (veza struktura-svojstvo) upotrijebljena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom provedena na FT-IR spektrometru Spectrum One (*Perkin-Elmer*, SAD) u području valnih brojeva  $\bar{\nu} = 4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , uz rezoluciju  $4\text{ cm}^{-1}$ . FT-IR spektri ispita ektrudata i isprešanih filmova snimljeni su tehnikom horizontalne prigušne totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na cink selenid (ZnSe) refleksijskom elementu pomoću Perkin-Elmerovog Spectrum One računalnog programa.

### 2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za analizu toplinskih svojstava PEO-a, NaAlg-a, LiBOB-a, filma PEO/NaAlg mješavine i filmova polimernih kompozita upotrijebljen je diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823<sup>e</sup> (Mettler Toledo, Švicarska) opremljen sustavom za hlađenje ispod sobne temperature (engl. *Intracooler*). Instrument je kalibriran s indijem ( $T_m = 156,6\text{ °C}$ ,  $\Delta H_m = 28,45\text{ Jg}^{-1}$ ). Prije početka rada sustav je stabiliziran od 0,5 do 1 sata. Mjerenja su provedena u zatvorenim aluminijskim posudicama probušenih poklopaca u atmosferi dušika ( $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ). Ispitci pripremljenih kompozita ispitivani su

određenom metodom. Ispitci su prvo hlađeni od 25 do -90 °C brzinom 20 °C min<sup>-1</sup> (prvo hlađenje), zatim zadržani pri toj temperaturi 10 min te zagrijavani od -90 do 110 °C brzinom 20 °C min<sup>-1</sup> (prvo zagrijavanje). Pri 110 °C zadržani su 5 min nakon čega su ponovno ohlađeni na -90 °C brzinom 20 °C min<sup>-1</sup> (drugo hlađenje) i zadržani pri toj temperaturi 10 min. Od -90 °C ponovno su zagrijani na 110 °C brzinom 20 °C min<sup>-1</sup> (drugo zagrijavanje). Svi ispitci bili su mase od oko 10 ± 0,1 mg.

DSC krivulje prikazuju ovisnost toplinskog toka o temperaturi. Iz DSC krivulja prvog zagrijavanja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperatura,  $T / ^\circ\text{C}$ : hladne kristalizacije ( $T_{cc}$ ), kristalizacije prije taljenja ( $T_{pmc}$ ), taljenja ( $T_m$ )
- toplina,  $\Delta H / \text{J g}^{-1}$ : hladne kristalizacije ( $H_{cc}$ ), kristalizacije prije taljenja ( $H_{pmc}$ ), taljenja ( $H_m$ ).

Iz DSC krivulja hlađenja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperatura kristalizacije iz taline,  $T_{mc} / ^\circ\text{C}$
- toplina kristalizacije iz taline,  $H_{mc} / \text{J g}^{-1}$ .

Iz DSC krivulja drugog zagrijavanja mogu se odrediti iste značajke kao i iz prvog zagrijavanja uz dodatak značajki staklastog prijelaza:

- temperatura staklastog prijelaza,  $T_g / ^\circ\text{C}$
- promjena specifičnog toplinskog kapaciteta staklastog prijelaza,  $\Delta c_p / \text{J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, a u slučaju kristalizacije i taljenja, određene su:

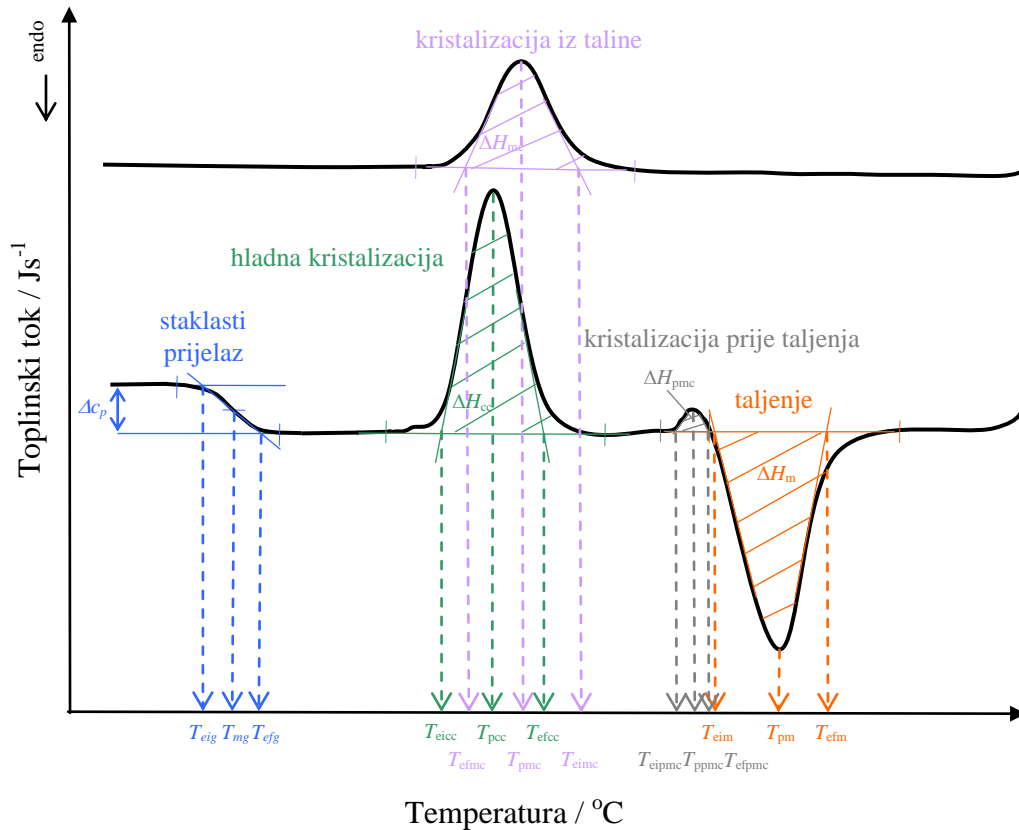
- ekstrapolirana početna temperatura prijelaza,  $T_{ei}$  (npr.  $T_{eim}$ -ekstrapolirana početna temperature taljenja) / °C
- temperatura u vršku endoterme ili egzoterme,  $T_p / ^\circ\text{C}$
- ekstrapolirana konačna temperatura prijelaza,  $T_{ef}$  (npr.  $T_{efm}$ -ekstrapolirana konačna temperature taljenja) / °C.

Kod staklastog prijelaza su sukladno hrvatskoj normi HRN ISO 11357-2:2009 određene su:

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza,  $T_{ei} / ^\circ\text{C}$

- temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti,  $T_m / ^\circ\text{C}$
- ekstrapolirana konačna temperatura prijelaza,  $T_{ef} / ^\circ\text{C}$ .

Način određivanja prijelaza prikazan je na slici 12.



**Slika 12.** Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije<sup>32</sup>

Pomoću vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_m$ ) PEO-a u kompozitima i topline taljenja potpuno kristalnog PEO-a ( $\Delta H_{100\%}$ ) moguće je izračunati stupanj kristalnosti ( $X_c$ ) primjenom jednadžbe 3:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times w} \times 100 \quad (3)$$

gdje je  $\Delta H_m^0$  topline taljenja 100% kristalnog PEO i iznosi  $188,1 \text{ J g}^{-1}$ , a  $w$  predstavlja maseni udio PEO-a u kompozitima.<sup>33</sup>

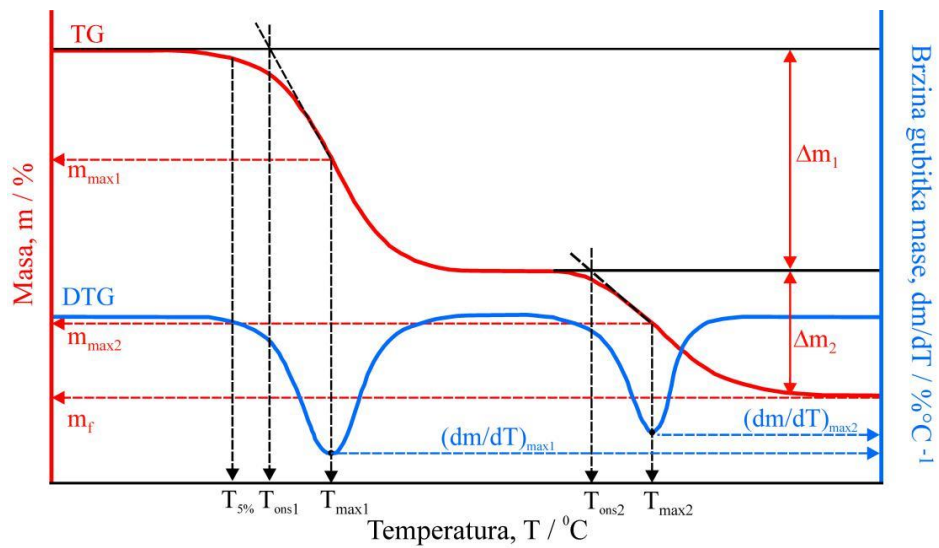
## 2.5. Neizotermna termogravimetrija

Toplinska razgradnja PEO-a, NaAlg-a, LiBOB-a, filma PEO/NaAlg mješavine i filmova polimernih kompozita istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD). Masa ispitaka bila je oko  $10 \pm 0,1$  mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 50 do 600 °C u struji dušika (protok je  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) pri brzini zagrijavanja  $10 \text{ °C min}^{-1}$ . Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja (slika 13, crvena krivulja) predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 13, plava krivulja) predstavlja brzinu promjene mase ispitaka s temperaturom. Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji u obliku jednog ili više pikova.

Iz TG i DTG krivulja određene su sljedeće značajke:

- temperatura početka razgradnje (onset),  $T_{\text{onset}} / \text{°C}$ , određuje se kao sjecište bazne linije (ravni dio krivulje) i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje u točki infleksije
- masa ispitka pri temperaturi početka razgradnje,  $m_{\text{onset}} / \text{g ili \%}$
- temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5% početne mase,  $T_{5\%} / \text{°C}$
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{\text{max}} / \text{°C}$ , a odgovara minimumu DTG krivulje
- masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje,  $m_{\text{max}} / \text{g ili \%}$
- maksimalna brzina razgradnje,  $(dm/dT)_{\text{max}} / \% \text{ °C}^{-1}$
- gubitak mase u nekom razgradnom stupnju,  $\Delta m / \text{g ili \%}$
- ostatna masa ispitka,  $m_f / \text{g ili \%}$ .

Toplinska postojanost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje,  $T_{\text{ons1}}$ .

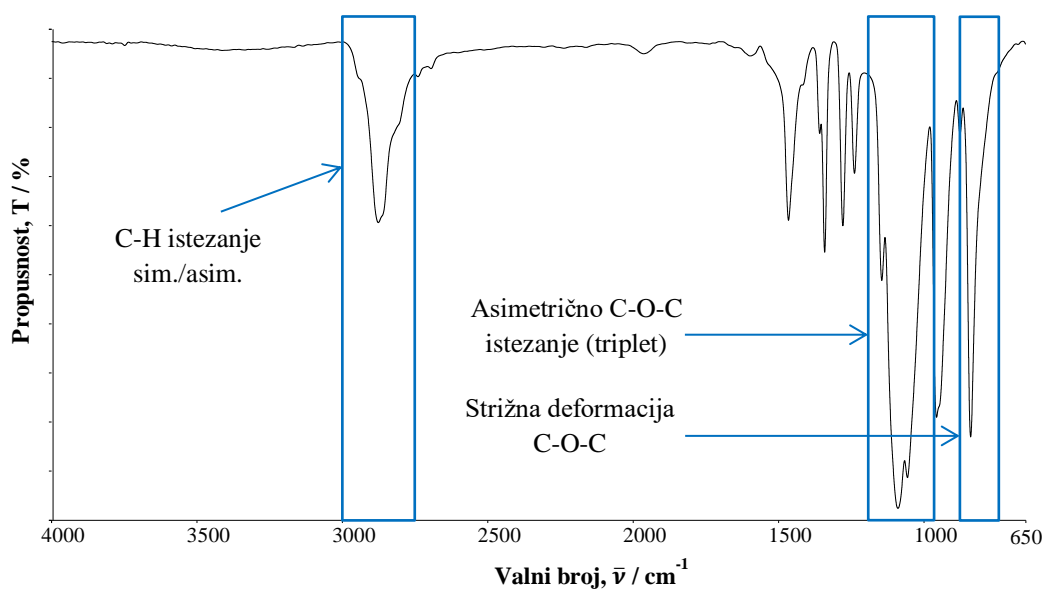


**Slika 13.** Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja<sup>32</sup>

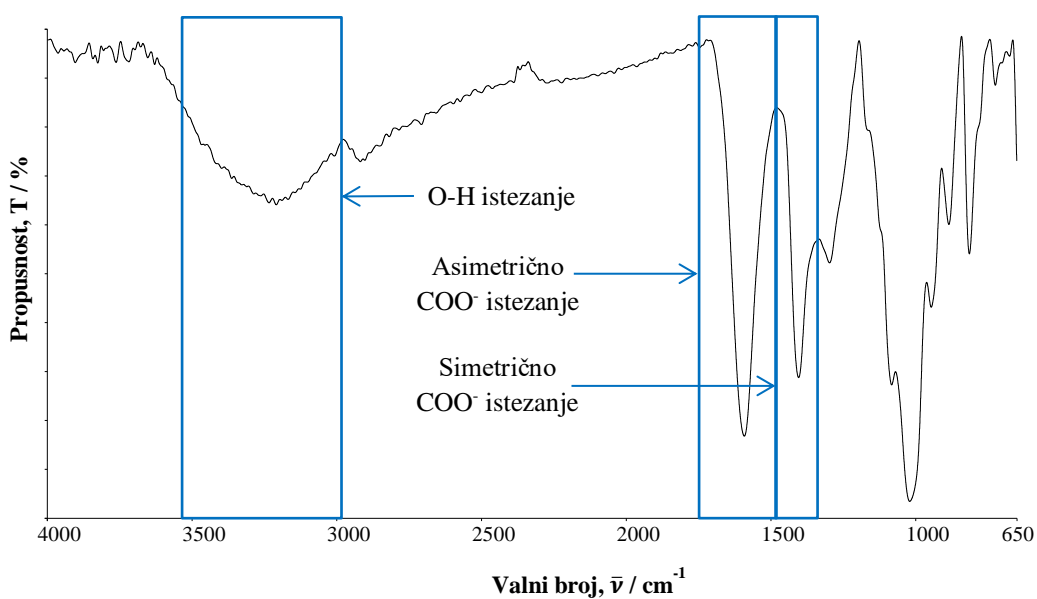
### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

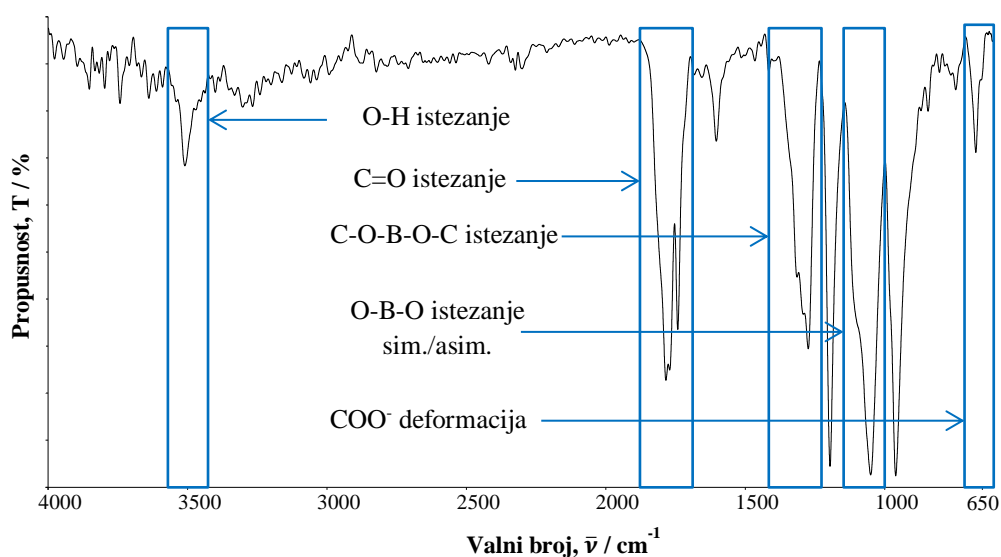
Na slikama 14-18 prikazani su FT-IR spektri čistog PEO-a, NaAlg-a, LiBOB-a, filmova mješavine PEO/NaAlg i kompozita PEO/NaAlg-LiBOB, dok su pripadajući valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca prikazani u tablicama 3 i 4.



Slika 14. FT-IR spektar PEO

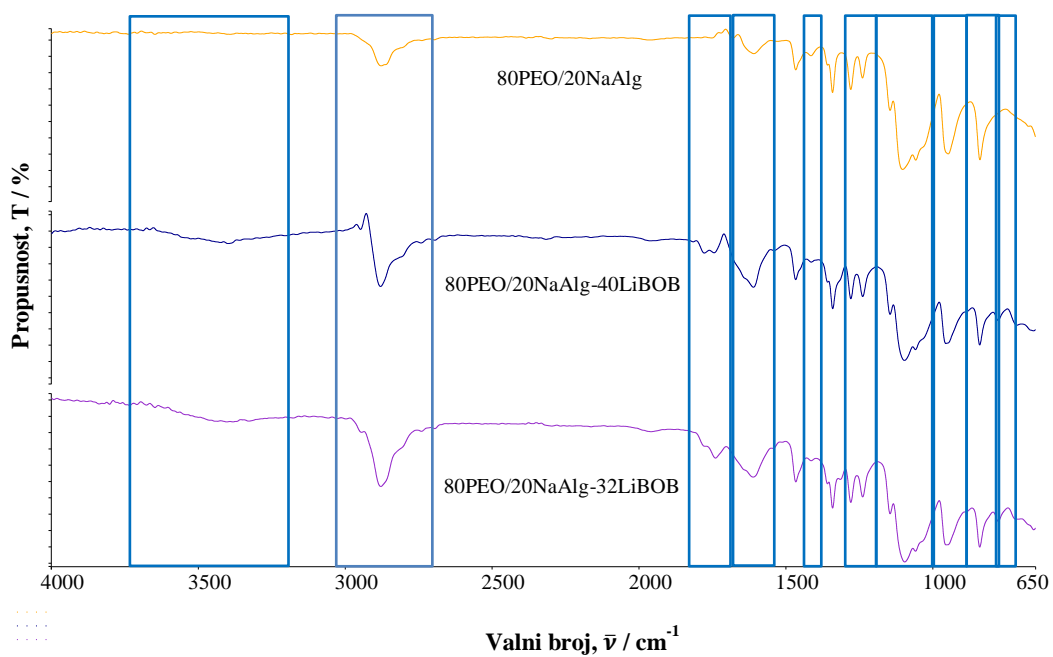


Slika 15. FT-IR spektar NaAlg

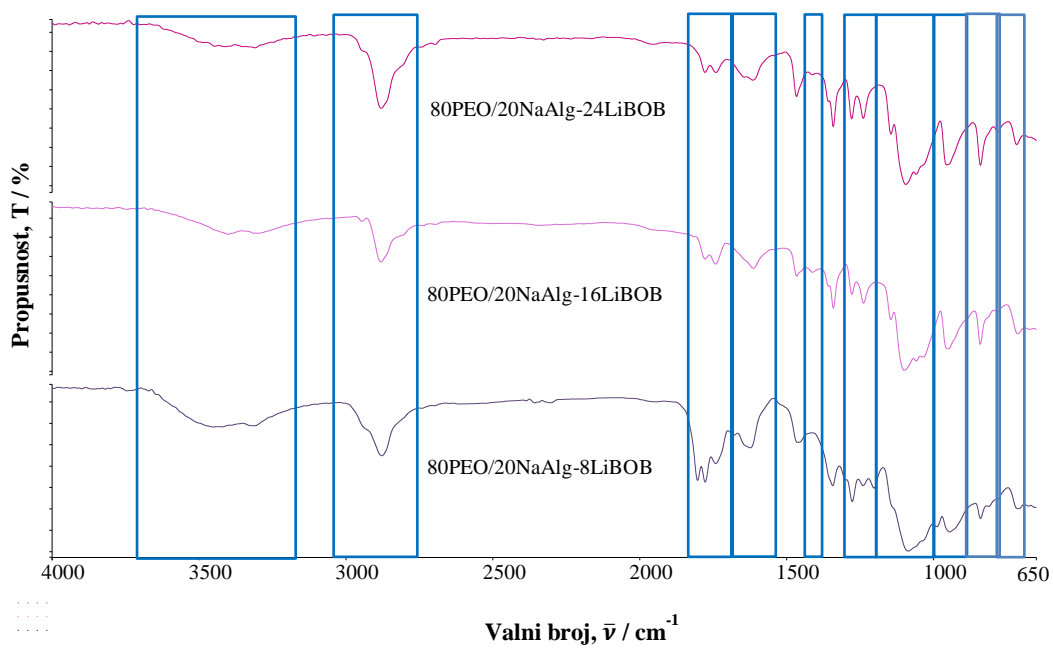


**Slika 16.** FT-IR spektar LiBOB

Karakteristične vibracijske vrpce određivane su kod praha PEO-a, praha NaAlg-a i LiBOB-a. Kod svih komponenata ukazalo se samo na najznačajnije vibracijske vrpce. Karakteristične vibracijske vrpce PEO-a pri 2876/2859  $\text{cm}^{-1}$  pripadaju simetričnom i asimetričnom C-H istezanju, 1145/1091/1057  $\text{cm}^{-1}$  tripletu asimetričnog istezanja C-O-C skupine, dok vrpca pri 840  $\text{cm}^{-1}$  pripada strižnoj deformaciji C-O-C. NaAlg pokazuje karakteristične vibracijske vrpce O-H istezanja pri 3208  $\text{cm}^{-1}$ , asimetričnog i simetričnog istezanja  $\text{COO}^-$  skupine pri 1591 i 1403  $\text{cm}^{-1}$ . LiBOB pokazuje vibracijsku vrpcu O-H istezanje pri 3518  $\text{cm}^{-1}$ . U literaturi se ne navodi prisutnost O-H skupine, ali ona može nastati kao rezultat nesavršene kemijske reakcije između  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ili  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  kako bi nastao LiBOB. Drugi razlog prisutnosti O-H skupine je prisustvo vlage zbog velike higroskopnosti soli.<sup>34</sup> Vrpca C=O istezanje nalazi se na 1812/1797  $\text{cm}^{-1}$ , dok vrpca B-O istezanje izostaje kod snimljenog uzorka. Karakteristična vrpca C-O-B-O-C istezanje nalazi se na 1307  $\text{cm}^{-1}$ , simetrično i asimetrično O-B-O istezanje na 1086/997  $\text{cm}^{-1}$  i  $\text{COO}^-$  deformacija na 713  $\text{cm}^{-1}$ .



**Slika 17.** FT-IR spektri filmova mješavine 80PEO/20NaAlg i kompozita PEO/NaAlg-LiBOB (80/20-40, 80/20-32)



**Slika 18.** FT-IR spektri filmova kompozita PEO/NaAlg/LiBOB (80/20-24, 80/20-16, 80/20-8)



**Tablica 3.** Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca početnih komponenata, mješavine 80PEO/20NaAlg i kompozita PEO/NaAlg-LiBOB u području 4000-1350  $\text{cm}^{-1}$

Uzorak	O-H istežanje/ $\text{cm}^{-1}$	C-H istežanje (sim./asim.)/ $\text{cm}^{-1}$	C=O istežanje/ $\text{cm}^{-1}$	Asimetrično COO <sup>-</sup> istežanje/ $\text{cm}^{-1}$	Simetrično COO <sup>-</sup> istežanje/ $\text{cm}^{-1}$	B-O istežanje/ $\text{cm}^{-1}$ (1372 $\text{cm}^{-1}$ )
PEO prah	-	2876/2859	-	-	-	-
NaAlg prah	3208	-	-	1591	1403	-
LiBOB	3518	-	1812/1797	-	-	-
80PEO/20NaAlg	-	2880/2861	-	1609	1414	-
80PEO/20NaAlg-40LiBOB	3407	2880	1777	1610	1414	-
80PEO/20NaAlg-32LiBOB	3408	2881	1780	1612	1412	-
80PEO/20NaAlg-24LiBOB	3408	2881	1780	1612	1412	-
80PEO/20NaAlg-16LiBOB	3404	2883	1779	1614	1414	-
80PEO/20NaAlg-8LiBOB	3457	2878	1803/1778	1621	-	-

**Tablica 4.** Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca početnih komponenata, filmova mješavine 80PEO/20NaAlg i kompozita PEO/NaAlg-LiBOB u području 1350-650  $\text{cm}^{-1}$

Uzorak	C-O-B-O-C istežanje/ $\text{cm}^{-1}$	Asimetrično C-O-C istežanje (triplet)/ $\text{cm}^{-1}$	O-B-O istežanje (sim./asim.)/ $\text{cm}^{-1}$	Strižna deformacija C-O-C/ $\text{cm}^{-1}$	COO <sup>-</sup> deformacija/ $\text{cm}^{-1}$
PEO prah	-	1145/1091/1057	-	840	-
NaAlg prah	-	-	-	-	-
LiBOB	1307	-	1086/997	-	713
80PEO/20NaAlg	-	1147/1102/1058	-	840	-
80PEO/20NaAlg-40LiBOB	1279	1144/1097/1059	1097	841	716
80PEO/20NaAlg-32LiBOB	1276	1144/1096/1059	1096	840	721
80PEO/20NaAlg-24LiBOB	1279	1144/1095/1057	1095	841	716
80PEO/20NaAlg-16LiBOB	1278	1144/1099/1059	1099	841	716
80PEO/20NaAlg-8LiBOB	1305	1142/1087/1057	1087/986	840	718

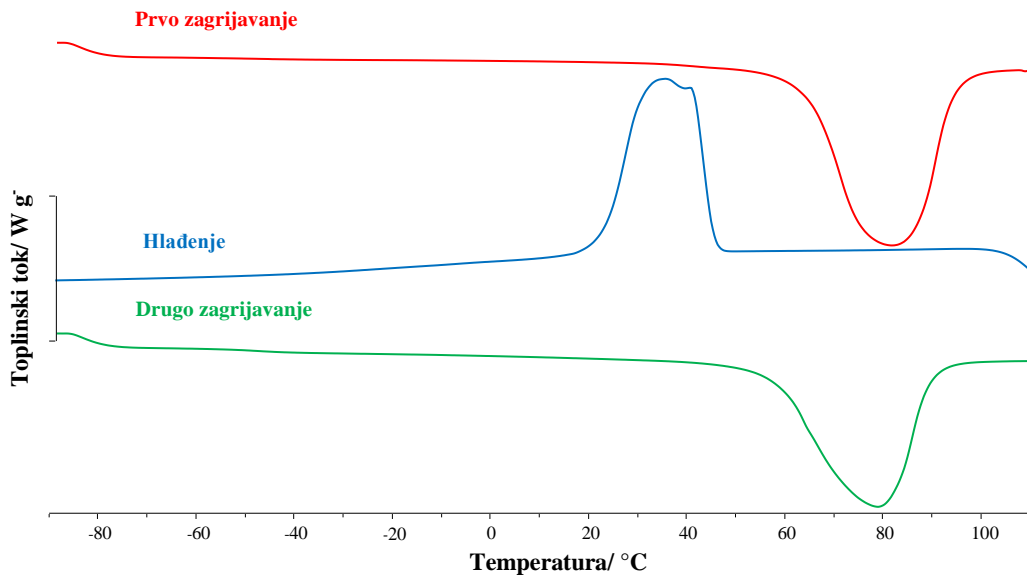
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je provedena s ciljem određivanja interakcija između PEO-a, NaAlg-a i LiBOB-a koje se manifestiraju pomicanjem karakterističnih vibracijskih vrpca prema većim ili manjim valnim brojevima. Među mogućim interakcijama je vodikova veza koja se može javiti između O-H skupine NaAlg-a i O atoma eterske skupine PEO-a, a ukazuje na mješljivost polimera te interakcija između eterske skupine PEO-a i kationa LiBOB-a. Na dobivenom FT-IR spektru filma mješavine bez dodane soli teško je uočiti prisutnost istezanja O-H skupine zbog veoma široke vrpce, te prisutnosti jako izraženog šuma koji ometa pouzdanu interpretaciju uočenih vibracijskih vrpca. Kod svih kompozita pojavljuje se vrpca O-H istezanje koju uzrokuje dodana sol. Ne može se sa sigurnošću potvrditi da li je ona posljedica samo vlage i/ili kemijske reakcije između komponenata soli. Ispitivanja toplinske postojanosti uzoraka pomoći će u interpretaciji ovih rezultata. Vrijednosti valnih brojeva pomiču se prema manjim brojevima i pokazuju približno sličnu vrijednost kod svih kompozita osim kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB gdje dolazi do značajnog pomaka valnog broja prema većim vrijednostima u iznosu od  $3457\text{ cm}^{-1}$ . Važna vrpca je  $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$  koja pripada sim./asim. C-H istezanju PEO-a. Za čisti PEO uočavaju se dva vrha vibracijske vrpce i veoma izduženi vrh vibracijske vrpce koji se dodatkom NaAlg-a veoma skraćuje i zadržava dva vrha vibracijske vrpce. Dodatkom soli u mješavinu narušava se struktura dva vrha vibracijske vrpce i dolazi do nastanka jednog vrha vibracijske vrpce. Smanjenjem udjela soli, dolazi do izduživanja vrha vibracijske vrpce i nastanka ramena uz osnovni vrh vibracijske vrpce dok pri najmanjem udjelu soli nema ramena i prisutan je samo osnovni vrh vibracijske vrpce. Važna vrpca je C=O istezanje LiBOB-a. Kod čiste soli vrh vibracijske vrpce je veoma izražen u području valnog broja  $1750\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ , dok dodatkom u mješavinu gubi dva vrha vibracijske vrpce i pokazuje samo jedan vrh vibracijske vrpce manjeg inteziteta. Kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB poprima dva vrha vibracijske vrpce čiste soli ali manjeg inteziteta. Dodatak soli ne utječe na karakterističnu vrpcu NaAlg-a simetrično  $\text{COO}^-$  istezanje, dok se vrpca simetrično  $\text{COO}^-$  istezanje približno zadržava pri vrijednostima čistog NaAlg-a kod svih kompozita osim kod 80PEO/20NaAlg-8LiBOB gdje pokazuje porast za  $10\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca B-O istezanje koja je karakteristična za LiBOB izostaje kod svih kompozita kao i kod same soli. Dodatkom soli u mješavinu, smanjuje se vrijednost valnog broja C-O-B-O-C istezanje i ponovno raste prema vrijednosti čiste soli kod kompozita s najviše soli. Asimetrično C-O-C istezanje (triplet) ukazuje na amorfnu prirodu, a nakon dodavanja soli i to u najvećem udjelu, dolazi do

širenja vrha vibracijske vrpce što dokazuje da kation koordinira s eterskom skupinom PEO-a.<sup>3</sup> Također, potvrđuje da PEO ima veliku vjerojatnost privlačenja kationa, a eterska skupina djeluje kao elektron donor. Ukupni učinak je poremećaj uređenog rasporeda polimernog lanca i povećanje amorfne faze.<sup>3</sup> Već slijedećom mješavinom s manjim udjelom soli (80PEO/20NaAlg-16LiBOB), vibracijska vrpca poprima oblik i intenzitet čistog PEO-a. Dodavanje soli mijenja raspored polimernih lanaca koordinirajućom interakcijom između kationa i eterske skupine PEO-a koja potiče disocijaciju soli u mješavini.<sup>3</sup> O-B-O istežanje prisutno je kod čiste soli i filma kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB, dok kod ostalih filmova izostaje asimetrično istežanje O-B-O, a simetrično istežanje O-B-O pokazuje nepravilan rast prema većim valnim brojevima povećanjem udjela soli. Karakteristična vrpca strižna deformacija C-O-C ne pokazuje promjenu dodatkom soli. Vrpca COO<sup>-</sup> deformacija pokazuje nepravilan rast dodatkom soli u polimernu mješavinu.

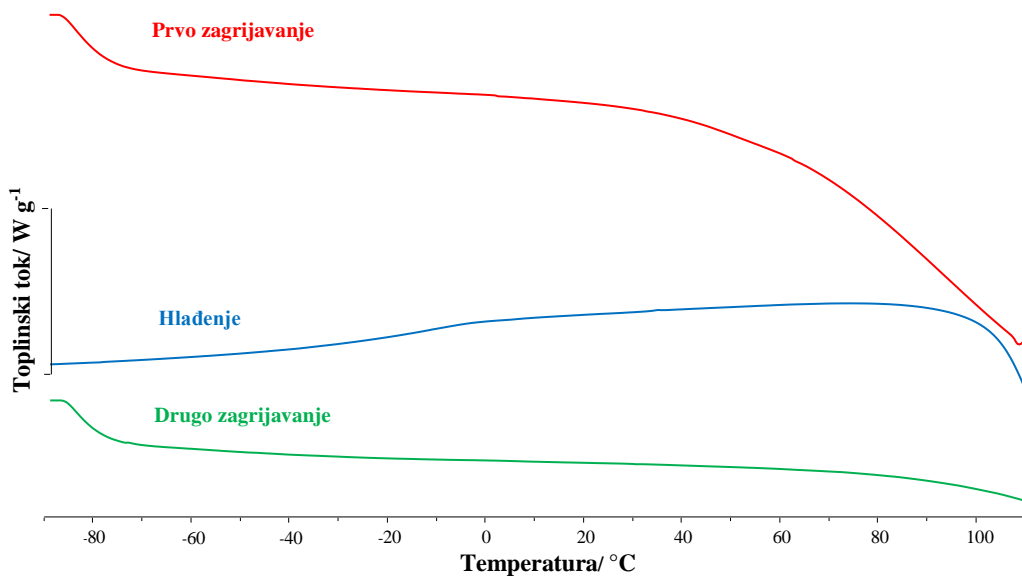
Cilj rada bio je odrediti utjecaj soli LiBOB-a na strukturu i kristalnost PEO/NaAlg mješavine dodatkom različitih udjela soli. Najveći pomaci vibracijskih vrpce uočeni su kod najvećeg udjela dodane soli (80PEO/20NaAlg-8LiBOB), što dokazuje nastajanje interakcija između eterske skupine PEO-a i kationa Li<sup>+</sup> čime se povećava amorfna faza PEO-a, što posljedično može povećati vodljivost PEO-a. O-H istežanje kod kompozita javlja se zbog soli i ne može se sa sigurnošću zaključiti da li je rezultat kemijske reakcije između komponenata soli i/ili vlage. Također je važno napomenuti kako su najkvalitetniji filmovi dobiveni s najmanjim udjelom soli (80PEO/20NaAlg-40LiBOB), pri čemu se dovodi u pitanje primjena filma s najvišim udjelom soli (80PEO/20NaAlg-8LiBOB). Iz navedenih rezultata, izuzetno je teško pouzdano tvrditi da li je došlo do većih strukturnih promjena, odnosno da li su uočeni pomaci vibracijskih vrpce kao i promjene njihovih intenziteta dovoljni za utvrđivanje uspostavljenih interakcija između komponentata pripremljenih polimernih kompozita. Kako se radi o ternarnom sustavu za očekivati je prisustvo složenijih interakcija koje se na osnovi jedne instrumentalne tehnike ne mogu jednostavno odrediti.

### 3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

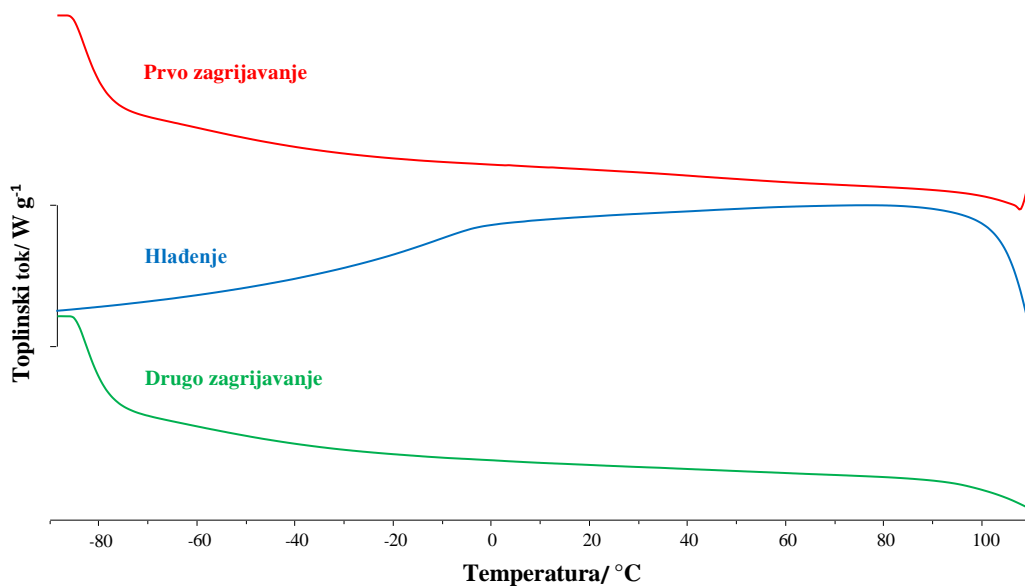
Normalizirane DSC krivulje čistog PEO-a, NaAlg-a, LiBOB-a, filmova PEO/NaAlg mješavine i kompozita PEO/NaAlg-LiBOB prikazane su na slikama 19-27. DSC krivulje prikazuju prvo zagrijavanje (crvena boja), hlađenje (plava boja) i drugo zagrijavanje ispitaka (zeleno boja). Karakteristične temperature i topline prijelaza prikazane su u tablicama 5-6.



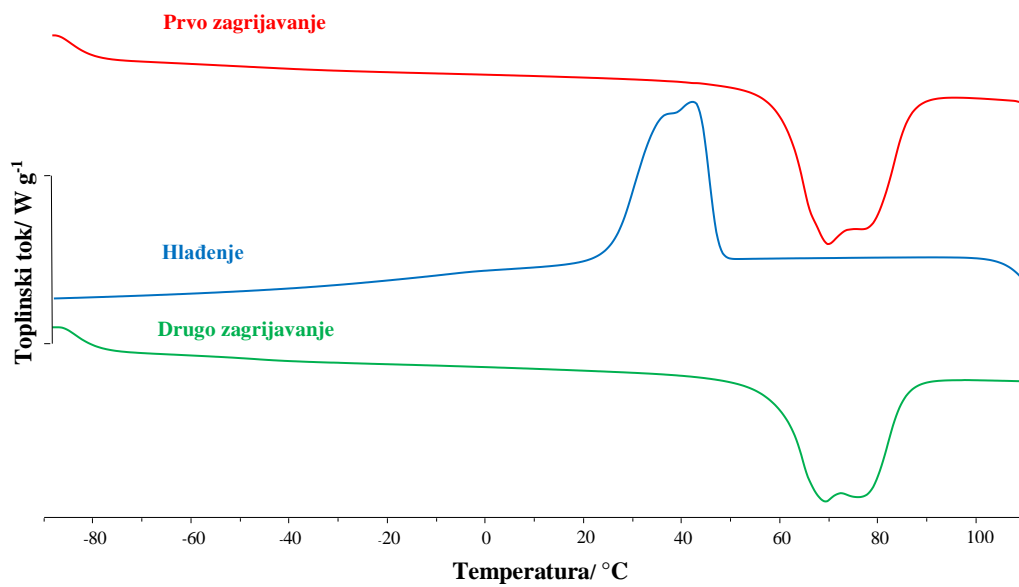
Slika 19. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PEO



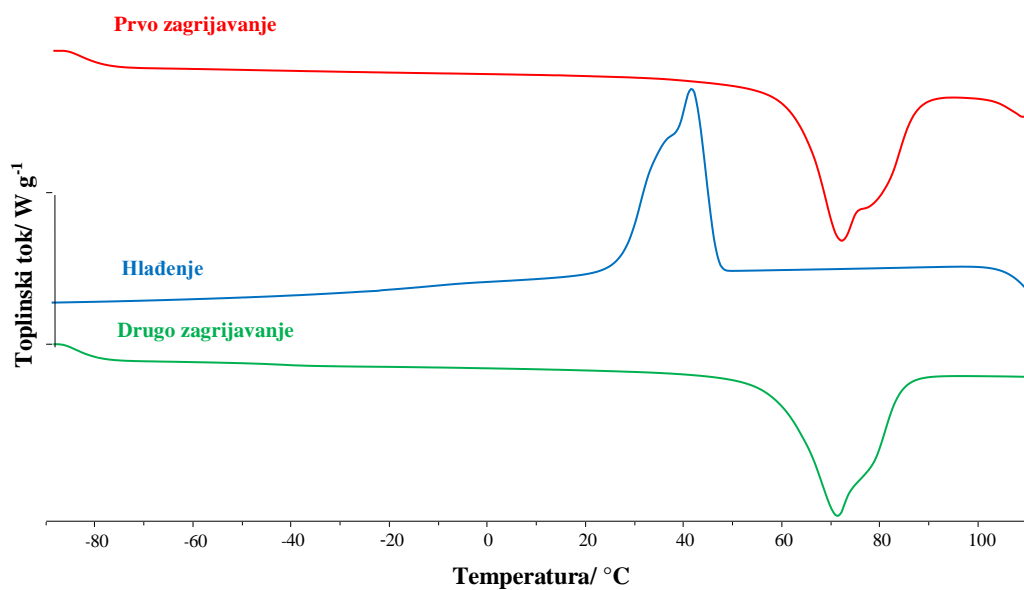
Slika 20. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja NaAlg



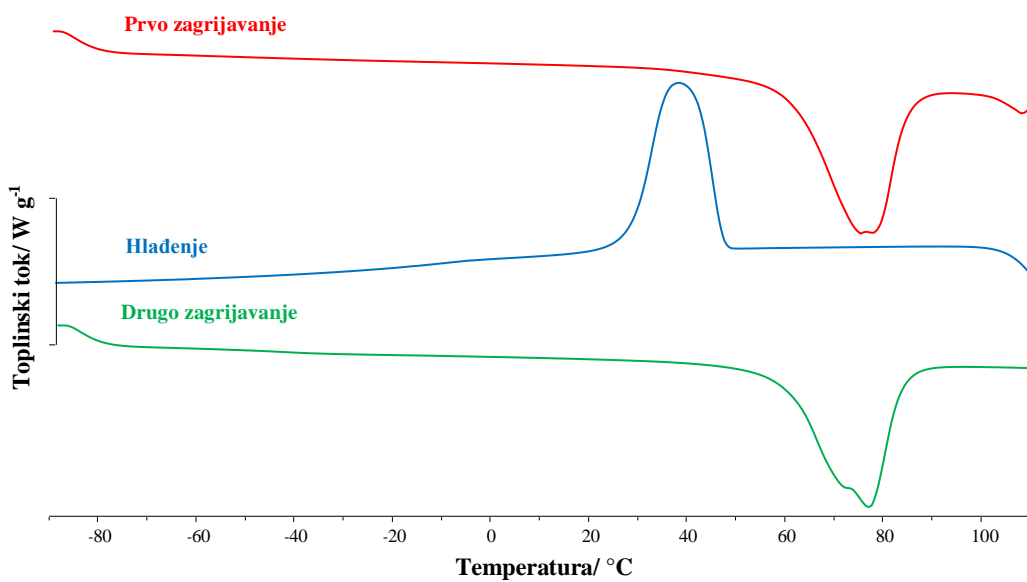
Slika 21. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja LiBOB



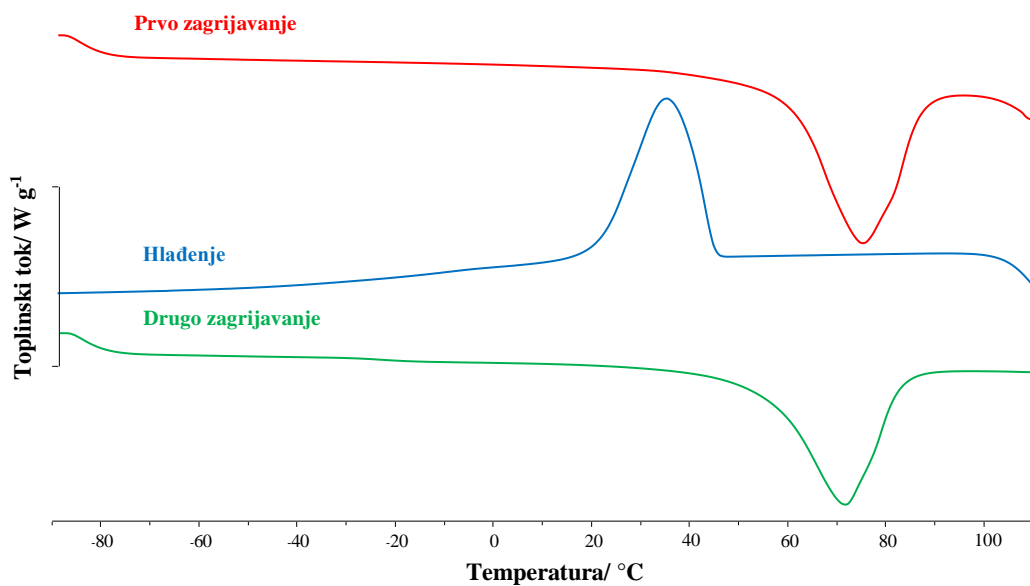
Slika 22. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja mješavine 80PEO/20NaAlg



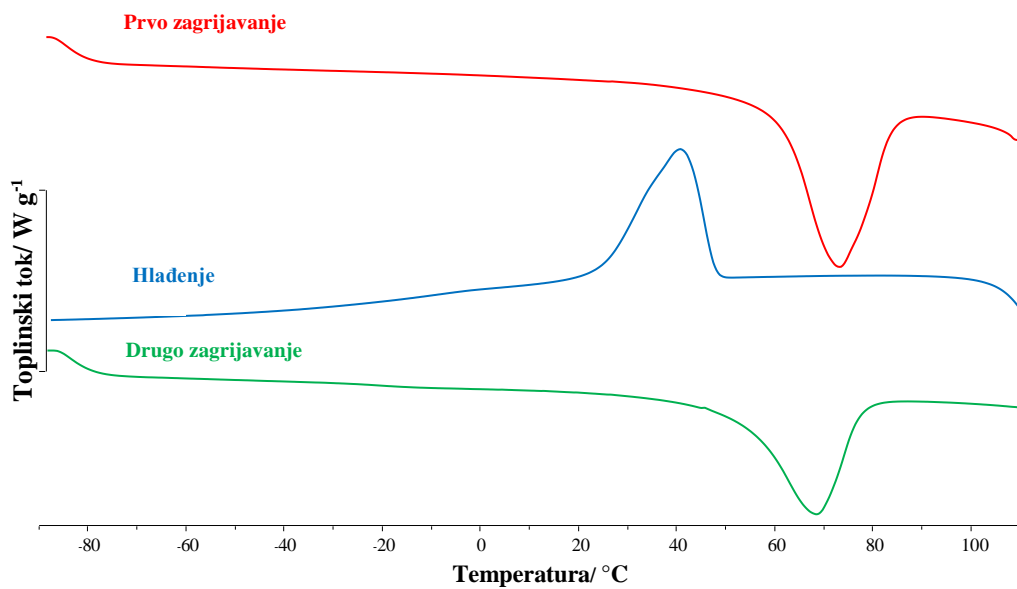
**Slika 23.** DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB



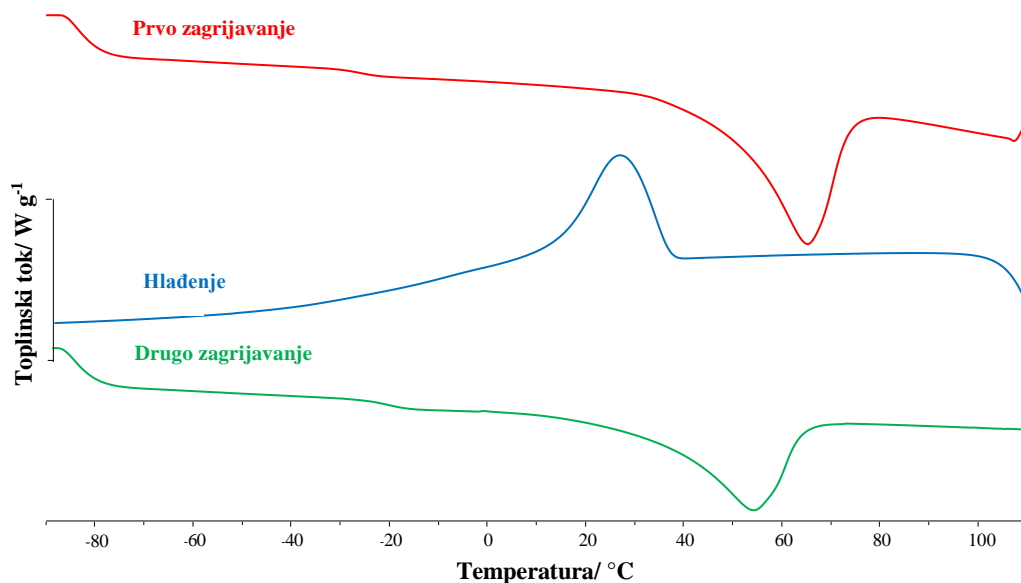
**Slika 24.** DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 80PEO/20NaAlg-32LiBOB



**Slika 25.** DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 80PEO/20NaAlg-24LiBOB



**Slika 26.** DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 80PEO/20NaAlg-16LiBOB



**Slika 27.** DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB

**Tablica 5.** DSC krivulje prvog zagrijavanja početnih komponenata, filmova mješavine 80PEO/20NaAlg i kompozita PEO/NaAlg-LiBOB

Uzorak	Prvo zagrijavanje				
	$T_{eim1}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{pm1}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{efm1}/$ $^{\circ}\text{C}$	$-\Delta H_{m1}/$ $\text{Jg}^{-1}$	$X_{c1}/$ %
PEO	63	79	93	158,4	84
NaAlg	-	-	-	-	-
LiBOB	-	-	-	-	-
80PEO/20NaAlg	58	67 74	85	126,0	84
80PEO/20NaAlg-40LiBOB	61	70 75	86	106,8	77
80PEO/20NaAlg-32LiBOB	60	74	84	97,6	72
80PEO/20NaAlg-24LiBOB	59	73	86	92,8	71
80PEO/20NaAlg-16LiBOB	60	71	83	79,2	64
80PEO/20NaAlg-8LiBOB	50	65	74	47,9	46

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije istraživana je utjecaj soli LiBOB-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a u mješavini PEO/NaAlg uz dodatak različitih udjela soli. Krivulje prvog zagrijavanja su prikaz utjecaja toplinske prošlosti uzoraka, a krivulje drugog zagrijavanja predstavljaju utjecaj LiBOB-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO/NaAlg mješavine, tj. PEO-a u mješavini. Kod same primjene



materijala važno je poznavati stvarna toplinska svojstva i bez uklanjanja toplinske prošlosti materijala. Čisti NaAlg i LiBOB ne pokazuju fazne promjene u istraživanom temperaturnom području. Čisti PEO ima stupanj kristalizacije ( $X_{c1}$ ) 84%, ekstrapoliranu početnu temperaturu taljenja ( $T_{eim1}$ ) 63 °C, temperaturu u vršku endoterme taljenja ( $T_{pm1}$ ) 79 °C, ekstrapoliranu konačnu temperaturu taljenja ( $T_{efm1}$ ) 93 °C te toplinu taljenja ( $\Delta H_{m1}$ ) u iznosu od 158,4 J g<sup>-1</sup> nakon prvog zagrijavanja. Kod čistog PEO-a javlja se kristalizacija iz taline. Vrijednost ekstrapolirane početne temperature kristalizacije iz taline ( $T_{eimc}$ ) je 45 °C, temperatura kristalizacije iz taline u vršku egzoterme ( $T_{pmc}$ ) iznosi 35 °C, a ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije iz taline ( $T_{efmc}$ ) 22 °C. Toplina kristalizacije iz taline ( $\Delta H_{mc}$ ) je 122,4 J g<sup>-1</sup>. Nakon drugog zagrijavanja, ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza ( $T_{eig}$ ) iznosi -54 °C, temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti ( $T_{mg}$ ) je -49 °C, a ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza ( $T_{efg}$ ) -44 °C. Promjena specifičnog toplinskog kapaciteta ( $\Delta c_p$ ) iznosi 0,13 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Nakon drugog zagrijavanja,  $T_{eim2}$  čistog PEO-a iznosi 56 °C,  $T_{pm2}$  77 °C,  $T_{efm2}$  88 °C, a  $\Delta H_{m2}$  126,7 J g<sup>-1</sup>. Stupanj kristalizacije iznosi 67% nakon drugog zagrijavanja čistog PEO-a.

Analizom rezultata DSC mjerenja filmova mješavine 80PEO/20NaAlg i kompozita PEO/NaAlg-LiBOB uočeno je da se ekstrapolirana početna temperatura taljenja ( $T_{eim1}$ ) poveća dodatkom najmanjeg udjela soli u mješavinu, a zatim snižava za 1-2 °C povećanjem udjela dodane soli sve dok se ne doda najveći udio soli (kompozit 80PEO/20NaAlg-8LiBOB) pri čemu se uočava značajno snižavanje vrijednosti  $T_{eim1}$  u iznosu od 11 °C. Temperatura u vršku endoterme taljenja ( $T_{pm1}$ ) se postepeno snižava dodatkom soli, ali najveće i najznačajnije snižavanje se opet uočava kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB, za oko 10 °C (uspoređivale su se vrijednosti označene crnom bojom u tablici 5). Treba istaknuti pojavu dodatnog ramena kod mješavine 80PEO/20NaAlg i kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB (vrijednosti u tablici 5 označene crvenom bojom), koje utječe na jednoznačnu analizu dobivenih podataka ali je sigurno jasan utjecaj dodatka najvećeg udjela soli na početnu mješavinu. Pojavljivanje različitih kristalnih modifikacija ili veličina kristala PEO-a uzrokovalo je nastajanje dvaju maksimuma na krivulji taljenja PEO-a kod navedenih uzoraka. Kod uzorka 80PEO/20NaAlg ovo rame se javlja pri 67 °C, a kod 80PEO/20NaAlg-40LiBOB pri 70 °C. Ekstrapolirana konačna temperatura taljenja ( $T_{efm1}$ ) se nalazi u temperaturnom području 83-86 °C kod mješavine i svih kompozita osim kod kompozita

s najvećim udjelom soli kod kojeg je opet došlo do snižavanja vrijednosti značajke faznog prijelaza za oko 10 °C. Toplina taljenja ( $\Delta H_{m1}$ ) filmova kompozita se dodatkom soli LiBOB-a snižava (126,0-47,9 J g<sup>-1</sup>) te je najveći pad vrijednosti uočen kod dodatka najvećeg udjela soli. Sol LiBOB ometa kristalizaciju PEO-a, što je poželjan efekt kod pripreve SPE-a. Stupanj kristalizacije ( $X_{c1}$ ) se snižava dodatkom soli, te se najveće snižavanje stupnja kristalizacije primjećuje opet kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB. Iako se najveći utjecaj soli na toplinska svojstva i stupanj kristalizacije nakon prvog zagrijavanja primjećuje kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB, najviše problema se primjetilo kod spomenutog kompozita prilikom izrade polimernog filma. Film se lijepio za dno Petrijeve zdjelice i kao takav nije primjenjiv kao SPE, tj. sastav ovog filma pokazuje najveći utjecaj na toplinska svojstva početne mješavine ali i najgora svojstva za izradu kvalitetnog polimernog filma.

Kod svih filmova kompozita javlja se kristalizacija iz taline. Vrijednosti ekstrapolirane početne temperature kristalizacije iz taline ( $T_{eimc}$ ) se kod mješavine i svih kompozita osim kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB nalaze u temperaturnom području 45-47 °C. Značajnu promjenu, tj. snižavanje vrijednosti  $T_{eimc}$  pokazuje jedino kompozit 80PEO/20NaAlg-8LiBOB i to u iznosu od 10 °C.  $T_{pmc}$  se nepravilno mijenja i nalazi se u temperaturnom području 33-39 °C kod mješavine i svih kompozita osim kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB kod kojeg se uočava značajnija promjena, tj. snižavanje vrijednosti  $T_{pmc}$  za oko 8 °C. Rame na egzotermnom piku kristalizacije iz taline pokazuju mješavina 80PEO/20NaAlg i kompozit 80PEO/20NaAlg-40LiBOB. Kod mješavine rame se nalazi pri 41 °C, a kod kompozita pri 42 °C. I kod  $T_{efmc}$ , najveća promjena, tj. snižavanje vrijednosti temperature pokazuje kompozit 80PEO/20NaAlg-8LiBOB (12 °C), dok se kod mješavine i ostalih kompozita nalazi u temperaturnom području 21-28 °C. Toplina kristalizacije iz taline ( $\Delta H_{mc}$ ) snižava se povećanjem udjela soli u mješavini (103,5-38,1 J g<sup>-1</sup>) i opet se najveće sniženje događa kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB. Nakon drugog zagrijavanja određeno je staklište kod kojeg dolazi do velikih promjena s povećanjem udjela soli LiBOB.  $T_{eig}$ ,  $T_{mg}$  i  $T_{efg}$  mješavine se povećavaju s povećanjem udjela soli pri čemu je ta promjena manja kod kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB i 80PEO/20NaAlg-32LiBOB, za svega 4-6 °C. Do značajnijeg povećanja vrijednosti staklišta dolazi kod kompozita 80PEO/20NaAlg-24LiBOB, 80PEO/20NaAlg-16LiBOB i 80PEO/20NaAlg-8LiBOB, do 28 °C. Velike promjene kod staklišta mogu ukazivati na stvaranje složenih interakcija u ternarnom sustavu uz promjenu udjela amorfnе faze PEO/NaAlg, tj. PEO-a.

**Tablica 6.** DSC krivulje hlađenja i drugog zagrijavanja početnih komponenata, filmova polimerne mješavine 80PEO/20NaAlg i polimernih kompozita PEO/NaAlg-LiBOB

Uzorak	Hlađenje				Drugo zagrijavanje								
	$T_{eimc}$ /°C	$T_{pmc}$ /°C	$T_{efmc}$ /°C	$\Delta H_{mc}$ /Jg <sup>-1</sup>	$T_{eig}$ /°C	$T_{mg}$ /°C	$T_{efg}$ /°C	$\Delta c_p$ /Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$T_{eim2}$ /°C	$T_{pm2}$ /°C	$T_{efm2}$ /°C	$-\Delta H_{m2}$ /J g <sup>-1</sup>	$X_{C2}$ /%
PEO	45	35	22	122,4	-54	-49	-44	0,13	56	77	88	126,7	67
NaAlg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LiBOB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80PEO/20NaAlg	46	41 34	24	103,5	-54	-47	-44	0,15	58	67 74	67	106,4	71
80PEO/20NaAlg-40LiBOB	46	42 33	27	96,0	-50	-43	-38	0,12	59	69 75	83	98,0	71
80PEO/20NaAlg-32LiBOB	47	38	28	90,5	-49	-41	-38	0,11	58	75	82	92,6	68
80PEO/20NaAlg-24LiBOB	45	35	21	80,5	-29	-24	-19	0,11	54	69	81	82,6	63
80PEO/20NaAlg-16LiBOB	46	39	23	62,6	-28	-21	-16	0,13	52	66	76	64,1	52
80PEO/20NaAlg-8LiBOB	36	26	12	38,1	-26	-22	-17	0,21	34	53	63	39,5	38

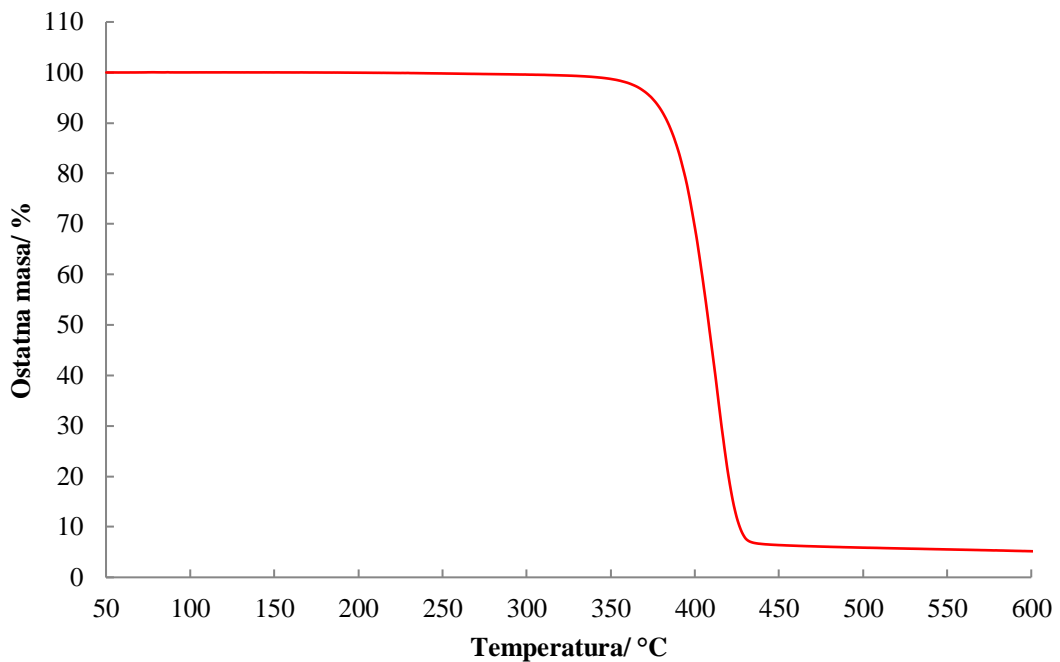
Najznačajnija promjena specifičnog toplinskog kapaciteta primjećuje se kod filma kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB ( $0,21 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), dok se kod ostalih kompozita i mješavine kreće u rasponu  $0,11\text{-}0,15 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Nakon drugog zagrijavanja, vrijednost  $T_{\text{eim}2}$  za mješavinu i kompozite 80PEO/20NaAlg-40LiBOB i 80PEO/20NaAlg-32LiBOB iznosi  $58\text{-}59 \text{ }^\circ\text{C}$  a daljnjim povećanjem udjela soli se snižava. Najznačajnije snižavanje, sa  $58$  na  $34 \text{ }^\circ\text{C}$ , se primjećuje kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB. Za mješavinu i kompozite 80PEO/20NaAlg-40LiBOB i 80PEO/20NaAlg-32LiBOB,  $T_{\text{pm}2}$  se nalazi u temperaturnom području  $74\text{-}75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kompoziti 80PEO/20NaAlg-24LiBOB, 80PEO/20NaAlg-16LiBOB i 80PEO/20NaAlg-8LiBOB pokazuju postepeno snižavanje vrijednosti  $T_{\text{pm}2}$ , ali opet se najznačajnija promjena uočava kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB, te vrijednost  $T_{\text{pm}2}$  iznosi  $53 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ranije uočena ramena na endotermama taljenja i egzotermama kristalizacije vide se i nakon drugog zagrijavanja kod mješavine 80PEO/20NaAlg (pri  $67 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB (pri  $69 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Sličan trend ranije uočenih promjena ne javlja se kod  $T_{\text{efm}2}$ . Prvo dolazi do povećanja temperature za  $16 \text{ }^\circ\text{C}$  dodatkom najmanjeg udjela soli u polimernu mješavinu. Povećanjem udjela soli, dolazi do postupnog snižavanja temperature ( $83\text{-}63 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pri čemu se najveće snižavanje uočava opet kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB. Snižavanje vrijednosti  $\Delta H_{\text{m}2}$  se javlja s povećanjem udjela soli LiBOB-a i to u rasponu  $106,4$  na  $39,5 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Nakon drugog zagrijavanja, vrijednost  $X_{\text{c}2}$  mješavine 80PEO/20NaAlg je ista kao kod kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB ( $71\%$ ). Daljnim povećanjem udjela soli, stupanj kristalizacije se smanjuje te najnižu vrijednost postiže kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB,  $38\%$ .

Složene interakcije u ternarnom sustavu nisu se mogle odrediti samo FT-IR-om. Primjenom DSC-a, može se vidjeti složen utjecaj soli na strukturu i svojstva kompozita. Na temelju dobivenih FT-IR spektara, najveće promjene vibracijskih vrpca uočene su kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB. Na temelju dobivenih rezultata primjenom DSC-a, mogu se uočiti veće temperaturne promjene kod kompozita 80PEO/20NaAlg-24LiBOB, 80PEO/20NaAlg-16LiBOB i 80PEO/20NaAlg-8LiBOB. Najznačajnije temperaturne promjene ovih kompozita pokazuje staklišta. Kod spomenutih kompozita, dolazi do velikog porasta staklišta što ukazuje na prisutnost složenih interakcija u ternarnom sustavu. Došlo je do smanjenja pokretljivosti polimernih lanaca iako dolazi do povećanja udjela amorfne faze PEO/NaAlg, tj. PEO-a. Smanjenju pokretljivosti sigurno pridonosi povećanje udjela LiBOB-a u kompozitu. Staklišta je i dalje ispod sobne, tj. uporabne temperature pri čemu se ovi materijali nalaze u viskoelastičnom

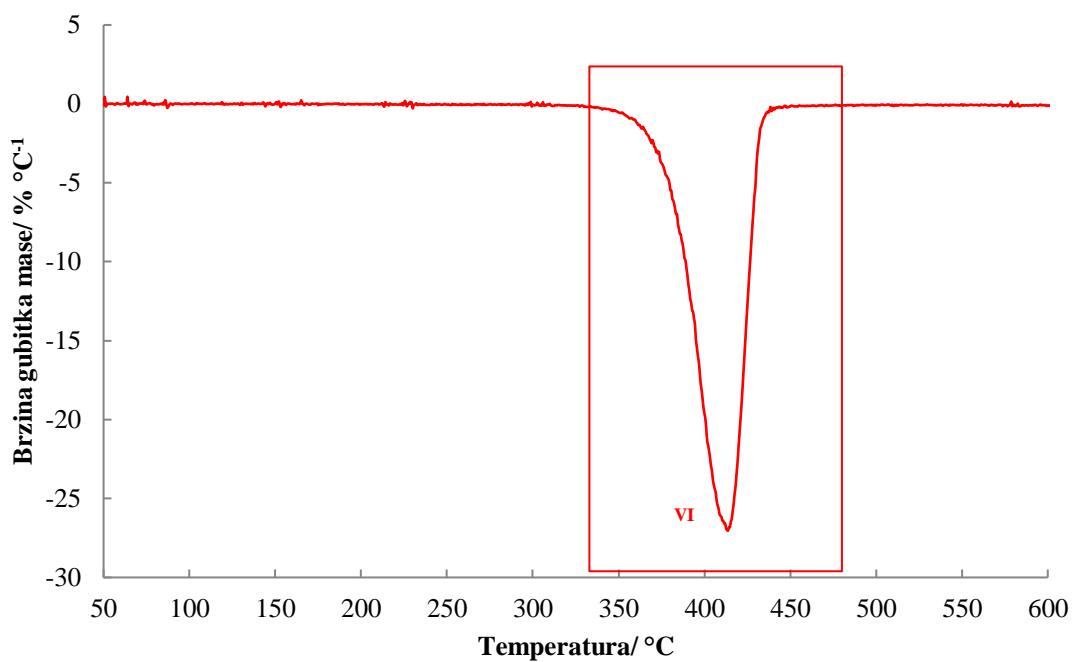
(gumastom) stanju koje je sigurno otežavalo uklanjanje filmova iz Petrijevih zdjelica, ali pogoduje svojstvima SPE-a. Osnovni cilj rada bio je odrediti utjecaj dodatka soli na stupanj kristalizacije PEO-a. Može se uočiti kako je najveće smanjenje  $X_{c2}$  sa 71% na 38% prisutno kod filma kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB, što ukazuje na veliki utjecaj LiBOB na polimerne lance PEO-a. Treba napomenuti kako NaAlg ne pokazuje staklište i talište te je ovim metodama nemoguće odrediti utjecaj soli na ovu drugu polimernu komponentu prisutnu u kompozitu. S obzirom na cilj rada, a to je utjecaj soli LiBOB-a na toplinska svojstva mješavine PEO/NaAlg i utjecaj na stupanj kristalnosti PEO-a, najbolji rezultati mogu se uočiti kod filma kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB. S druge strane, najveći problemi tijekom pripreve filma uočeni su kod spomenutog polimernog kompozita. Otopina kompozita je pokazivala najveće zamućenje dodatkom soli (otežano otapanje soli), nakon sušenja filma primjećeno je bijelo obojenje koje vjerojatno prisutno zbog velike koncentracije soli u filmu te se film nije mogao izvaditi iz Petrijeve zdjelice bez struganja. Promjenu toplinskih svojstava i stupanj kristalizacije pokazuju i kompoziti 80PEO/20NaAlg-24LiBOB i 80PEO/20NaAlg-16LiBOB. Filmovi i ovih kompozita su se otežano vadili iz Petrijevih zdjelica, ali s manje poteškoća nego kod filma kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB, te je također upitno da li je promjena stupnja kristalizacije spomenutih kompozita dovoljna za uporabu ovih materijala kao SPE. Potrebno je buduća istraživanja usmjeriti ka ispitivanju vodljivosti pripremljenih materijala te zatim odabrati najbolji za ciljanju primjenu. Također, moguće je određenim dodatcima poraditi na odvajanju polimernih filmova iz Petrijevih zdjelica ili pak isprobati pripravu filmova u poli(tetrafluoretilen) (PTFE) Petrijevim zdjelicama. Najbolji filmovi dobiveni su kod kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB i 80PEO/20NaAlg-32LiBOB, ali kod ovih filmova nema značajnije promjene stupnja kristalizacije.

### 3.4. Neizotermna termogravimetrija

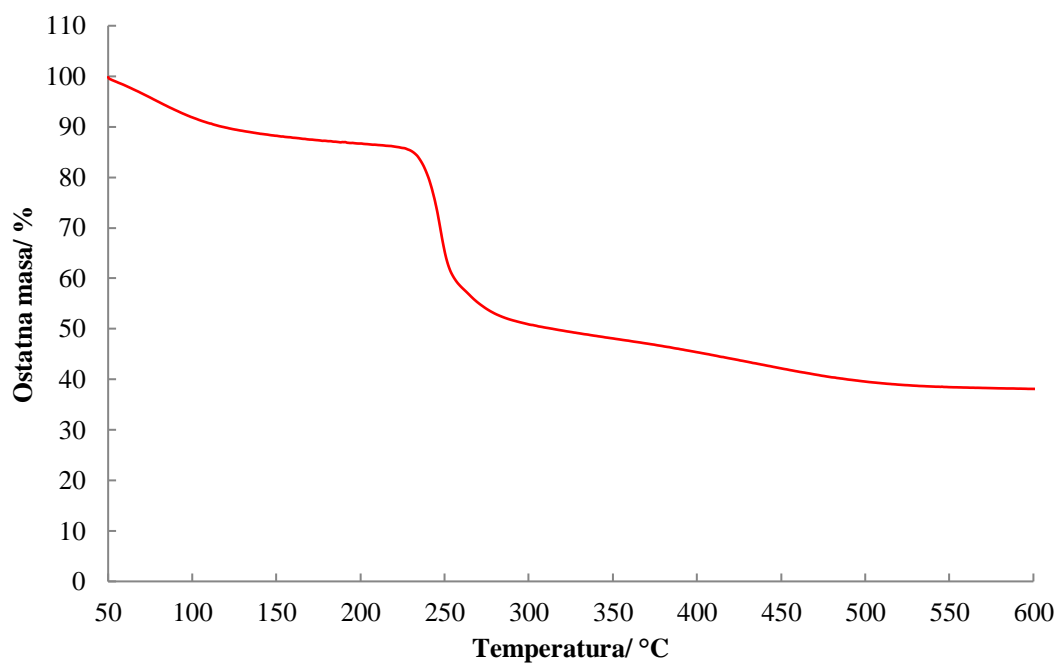
Dobivene TG i DTG krivulje čistog PEO-a, NaAlg-a, LiBOB-a, filmova mješavine PEO/NaAlg i polimernih kompozita PEO/NaAlg-LiBOB prikazane su na slikama 28-45, a karakteristične značajke su prikazane u tablicama 7-9. Zbog velikog broja razgradnih stupnjeva, te radi lakšeg praćenja promjena pojedinih komponenata s dodatkom soli u početnu polimernu mješavinu upotrijebljeni su rimski brojevi I–VIII za označavanje razgradnih stupnjeva koji se odvijaju u određenom temperaturnom području.



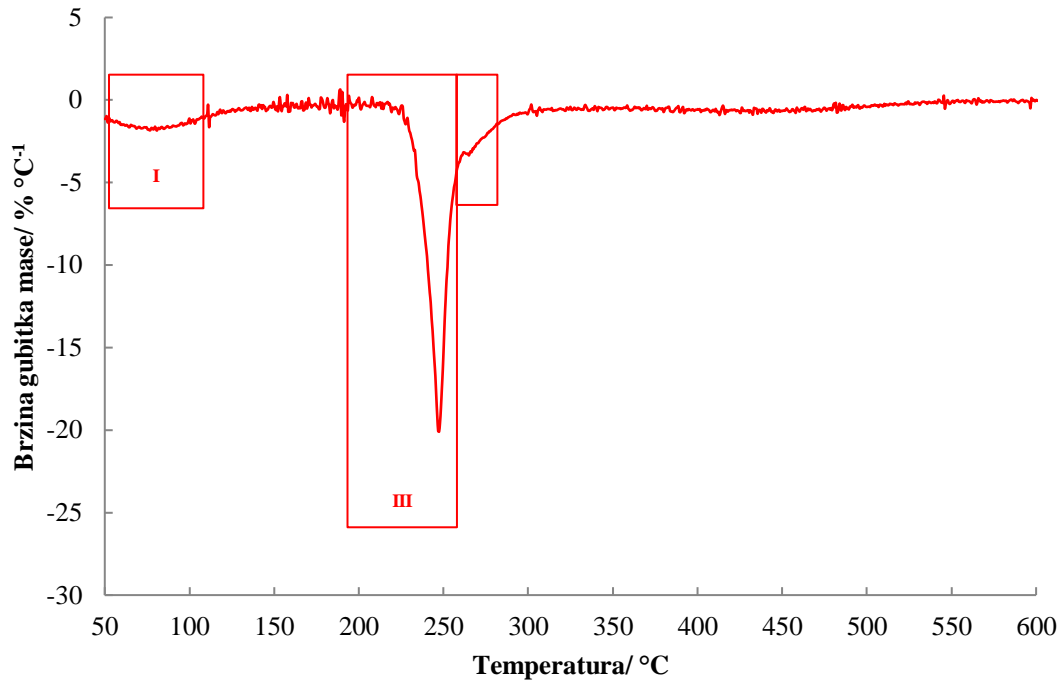
**Slika 28.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PEO



**Slika 29.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PEO



**Slika 30.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje NaAlg

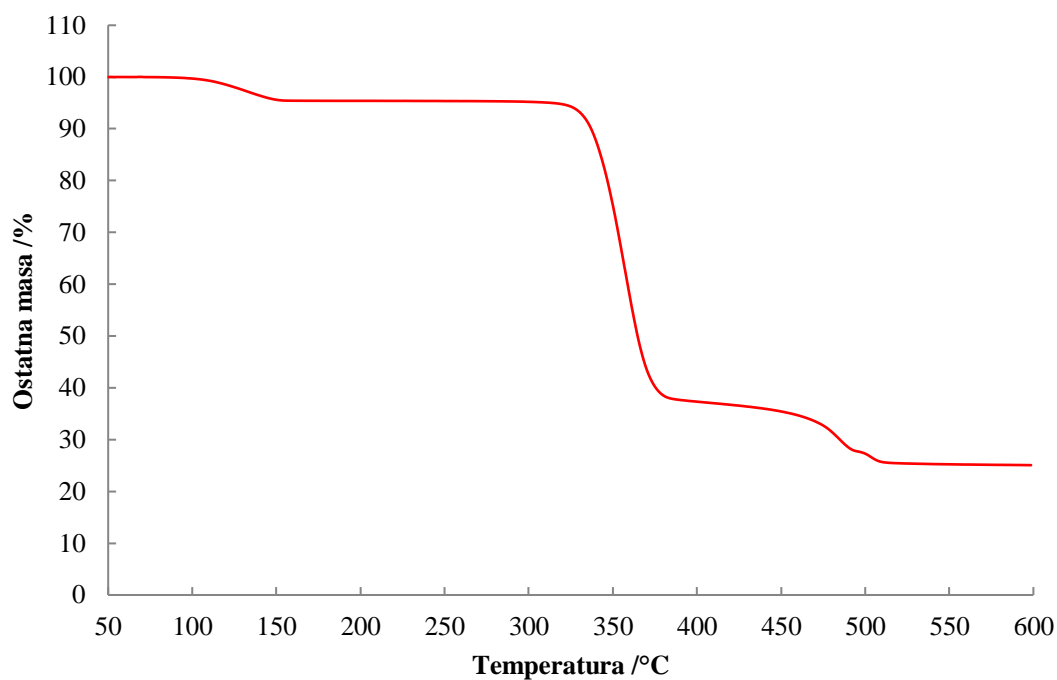


**Slika 31.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje NaAlg

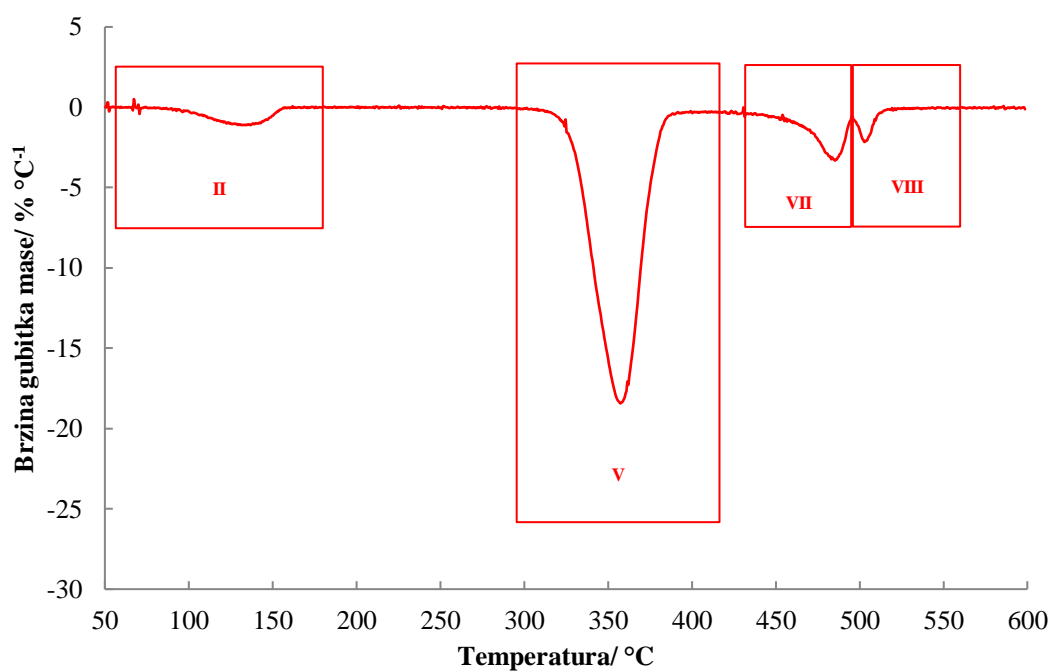
PEO se razgrađuje u jednom razgradnom stupnju (VI. stupanj). Temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5% početne mase ( $T_{5\%}$ ) iznosi 324 °C, temperatura početka razgradnje ( $T_{\text{onset}}$ ) 391 °C, a temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ) 414 °C. Masa ispitka pri temperaturi početka razgradnje ( $m_{\text{onset}}$ ) i masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje ( $m_{\text{max}}$ ) iznose 99,8 i 35,3%. Maksimalna brzina razgradnje ( $(dm/dT)_{\text{max}}$ ) iznosi 27,0 % °C<sup>-1</sup>. Ostatna masa iznosi ( $m_f$ ) 5,2%.

Prema literaturi, NaAlg se razgrađuje u jednom razgradnom stupnju.<sup>4</sup> Analizirani uzorak ovog istraživanja pokazuje dva razgradna stupnja. I. stupanj se odnosi na zaostalu vlagu, dok se III. stupanj odnosi na razgradnju NaAlg-a. Gubitak mase ( $\Delta m$ ) uslijed isparavanja vode iznosi 11,0%. Zanimljivo je uočiti pojavu ramena uz III. stupanj razgradnje.  $T_{5\%}$  iznosi 30 °C,  $T_{\text{onset}}$  237 °C a  $T_{\text{max}}$  248 °C.  $m_{\text{onset}}$  i  $m_{\text{max}}$  iznose 88,7 i 69,5%. Maksimalna brzina razgradnje iznosi 19,9 % °C<sup>-1</sup>. Ostatna masa iznosi 38,1%.





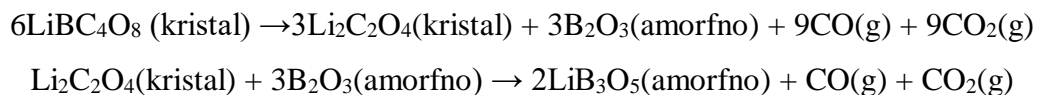
**Slika 32.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje LiBOB



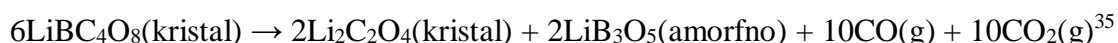
**Slika 33.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje LiBOB

Proučavanjem literature utvrđeno je da se toplinska razgradnja LiBOB-a odvija kroz dva stupnja razgradnje u temperaturnom području, 40-350 °C.<sup>35</sup> U prvom razgradnom stupnju odvija se gubitak adsorbirane vode, a u drugom razgradnja LiBOB-

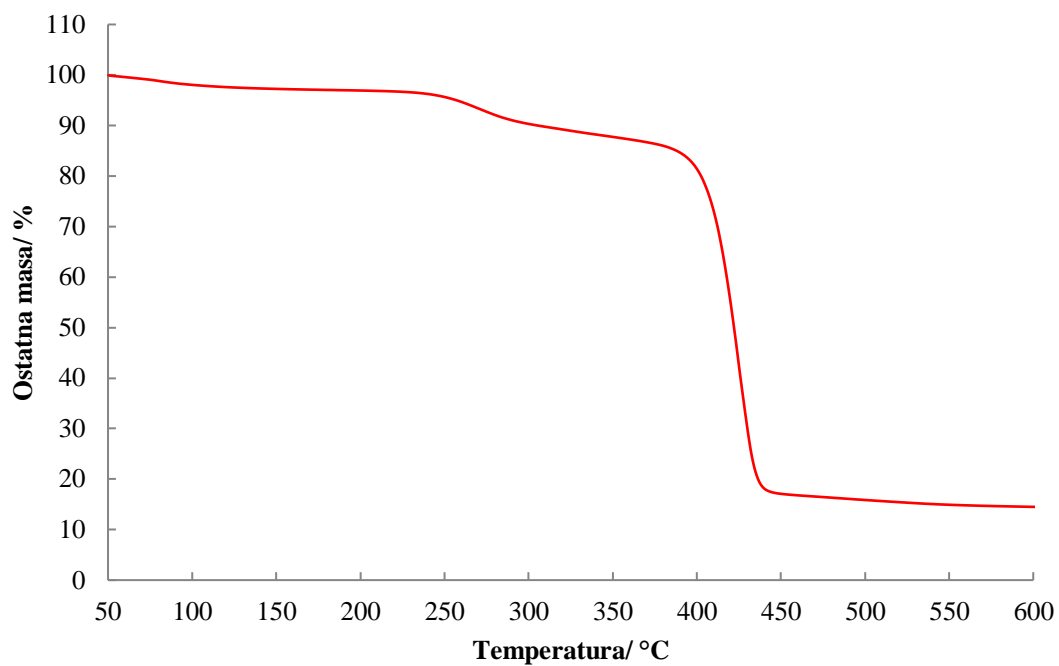
a koja se odvija pri 293 °C i gubitku mase od 61,5%. Autori navode mogućnost daljnje razgradnje soli na karbonat pri temperaturi većoj od 400 °C, a razgradnju LiBOB-a na ~ 300 °C prikazuju sljedećim reakcijama:



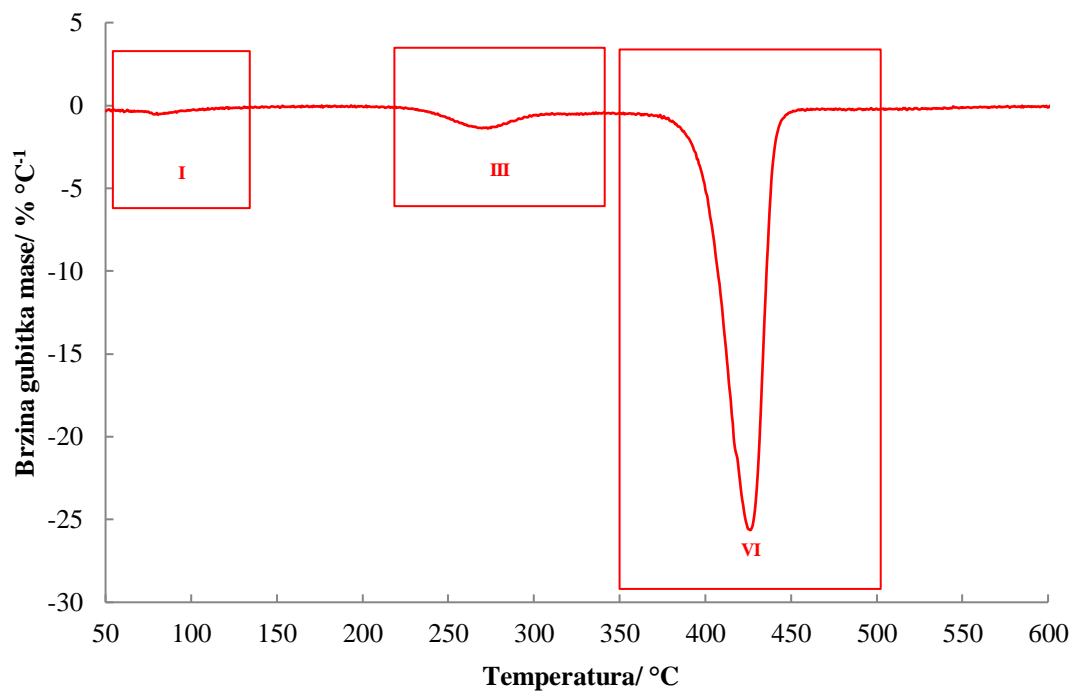
Ukupna toplinska razgradnja LiBOB-a može se prikazati:



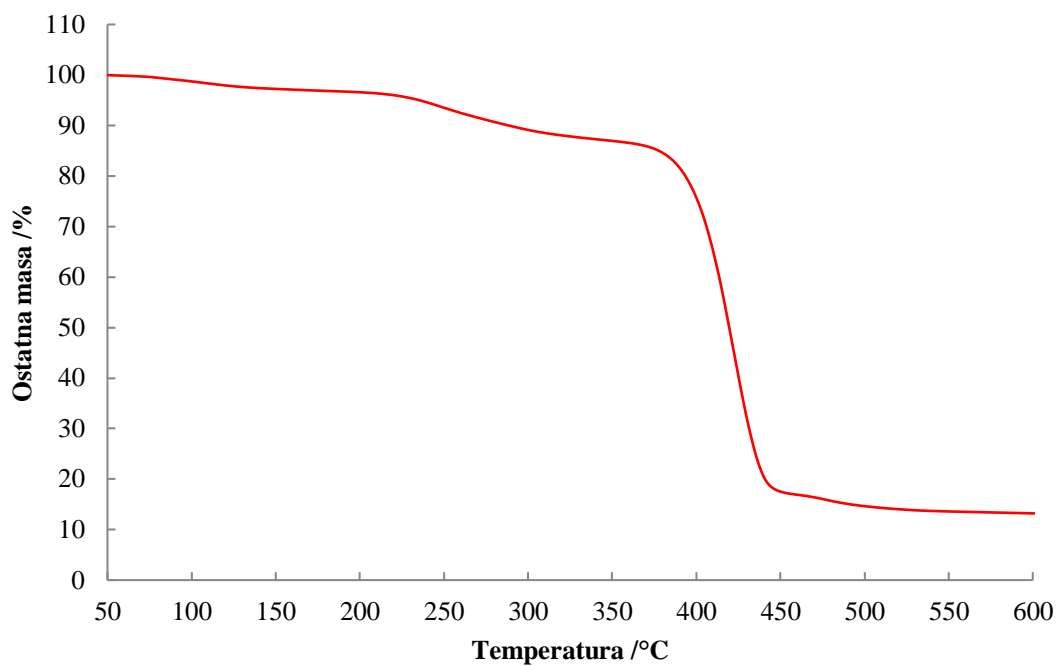
Toplinska razgradnja uzorka soli ovog istraživanja provedena je u temperaturnom području od 50 do 600 °C i odvija se u četiri razgradnja stupnja (II. se odnosi na vodu, V. na razgradnju LiBOB-a, VII. I VIII. na daljnu razgradnju soli). Iako je sol sušena prije samog umješavanja u polimernu mješavinu na 40 °C, nakon dodatka u polimernu mješavinu, kompoziti su sušeni u sušioniku 48 sati na 25 °C te zatim u vakuum sušioniku 10 dana na 40 °C, zbog svoje velike higroskopnosti sol pokazuje određeni postotak vlage koji je označen kao II. stupanj razgradnje. To dokazuje da je prisutna vrpca O-H istezanje na FT-IR uzorku soli od vlage.  $T_{5\%}$  iznosi 246 °C. U II. razgradnom stupnju  $T_{onset}$  iznosi 108 °C,  $m_{onset}$  100,0%,  $T_{max}$  133 °C,  $m_{max}$  97,2%. Maksimalna brzina razgradnje je 1,1 % °C<sup>-1</sup>. U V. stupnju  $T_{onset}$  je 339 °C,  $m_{onset}$  95,6%,  $T_{max}$  358 °C, maksimalni gubitak mase  $m_{max}$  iznosi 62,1%. Maksimalna brzina razgradnje je 18,4 % °C<sup>-1</sup>. U daljnim stupnjevima razgradnje LiBOB-a, VII. i VIII.,  $T_{onset}$  je 465 i 503 °C,  $m_{onset}$  36,8 i 27,7%,  $T_{max}$  je 485 i 503 °C a  $m_{max}$  29,9 i 26,6%.  $(dm/dT)_{max}$  je 3,3 i 2,1 % °C<sup>-1</sup>. Gubitci mase II., V., VI. I VIII. razgradnog stupnja iznose 4,6; 58,4; 9,3 i 2,4%. Ostatna masa na kraju toplinske razgradnje je 25,1%.



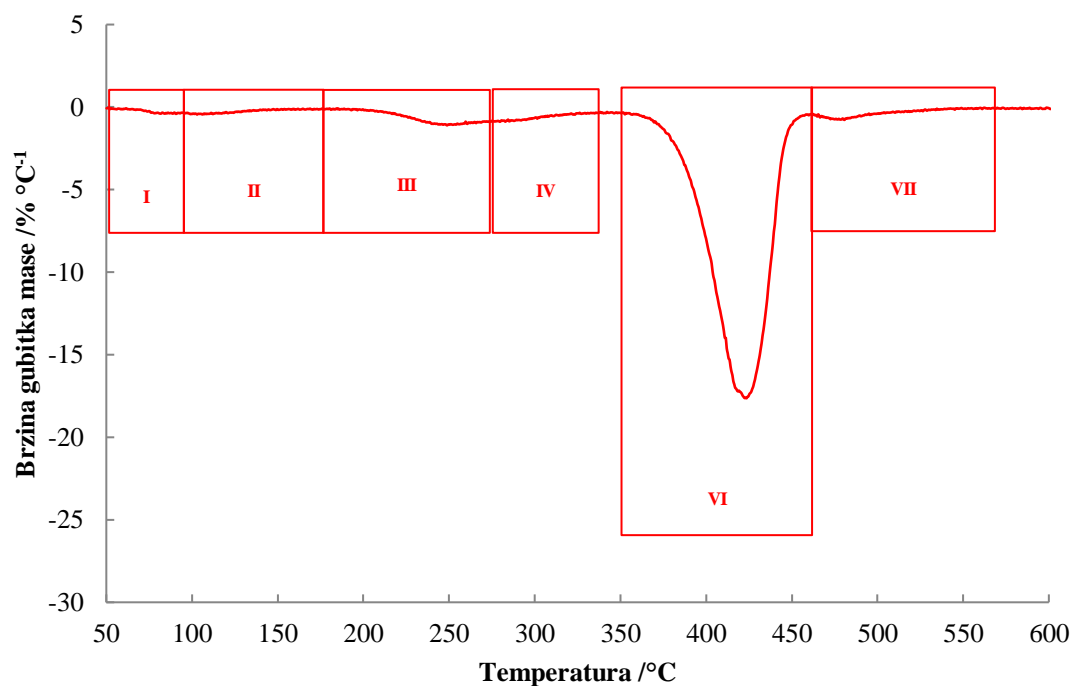
**Slika 34.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg



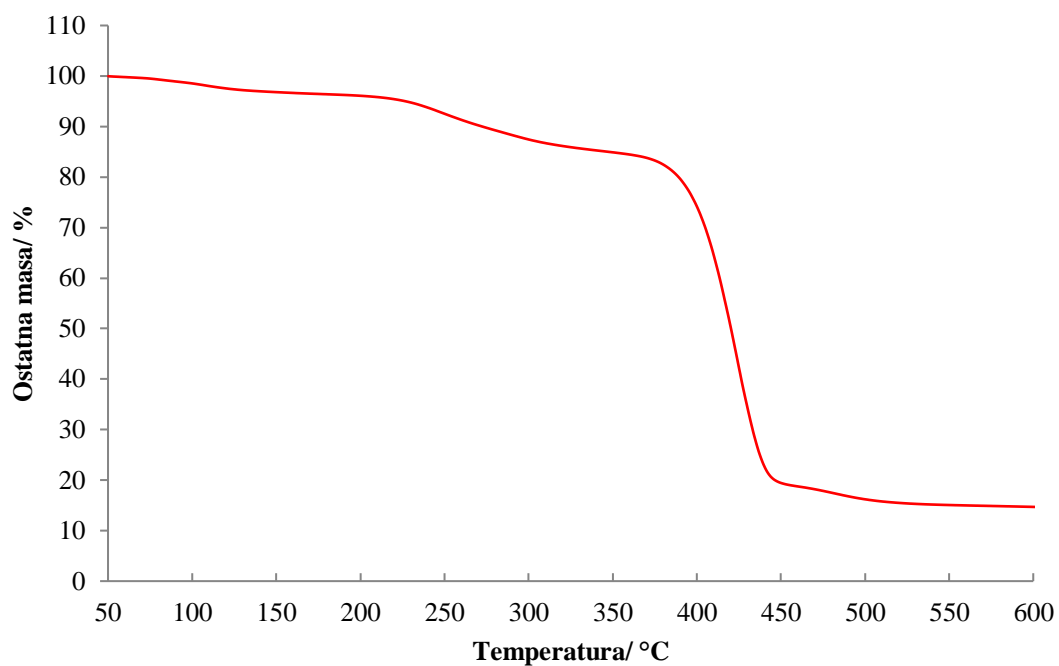
**Slika 35.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg



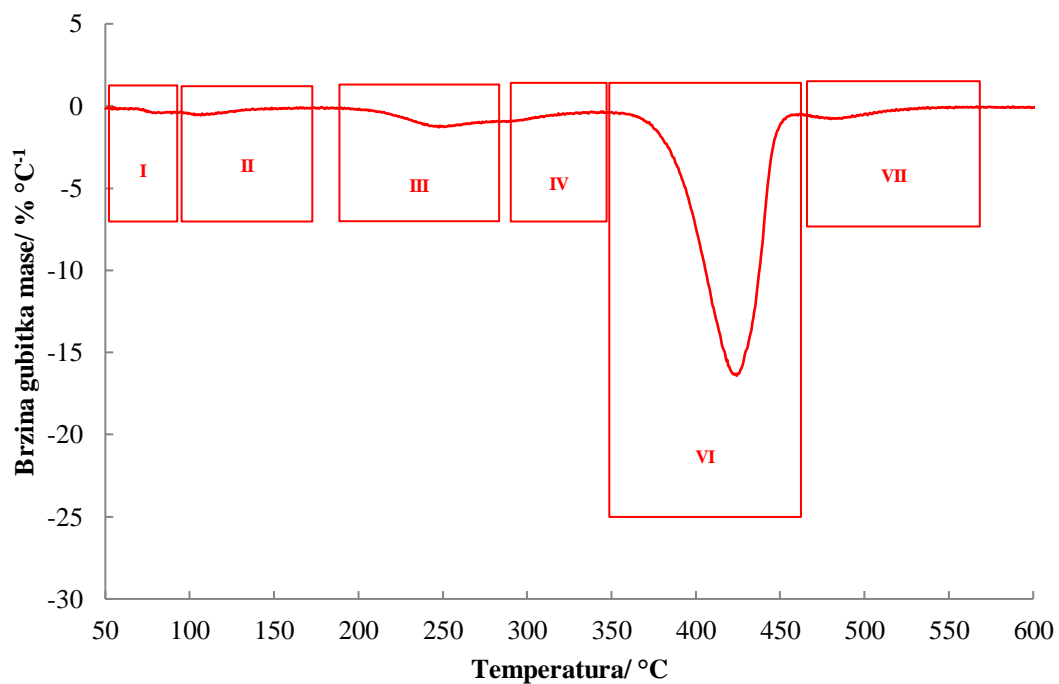
**Slika 36.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-40LiBOB



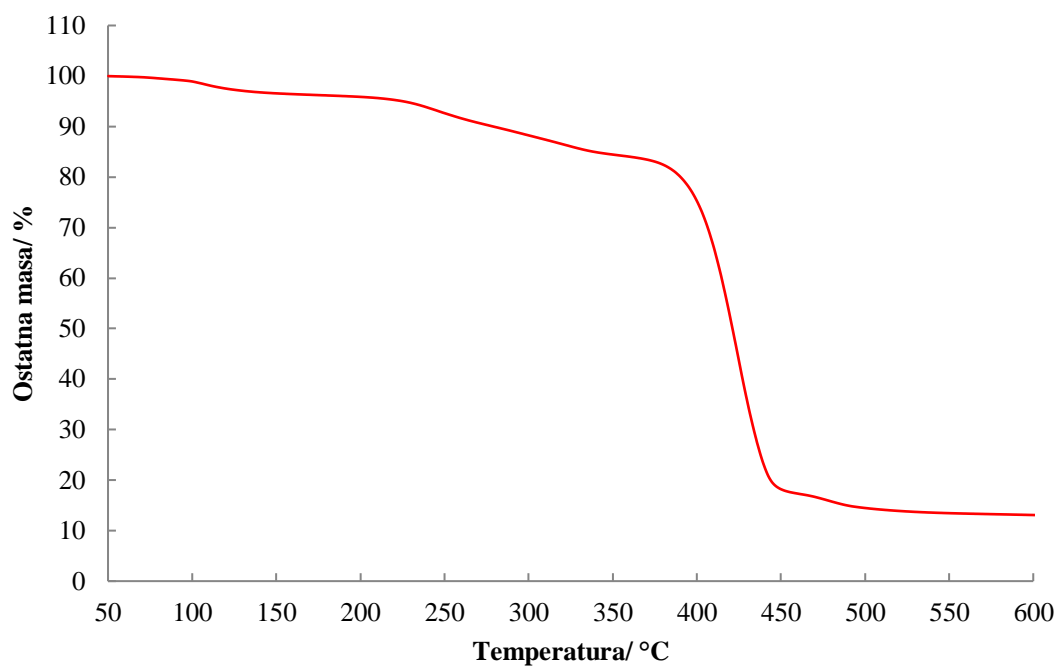
**Slika 37.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-40LiBOB



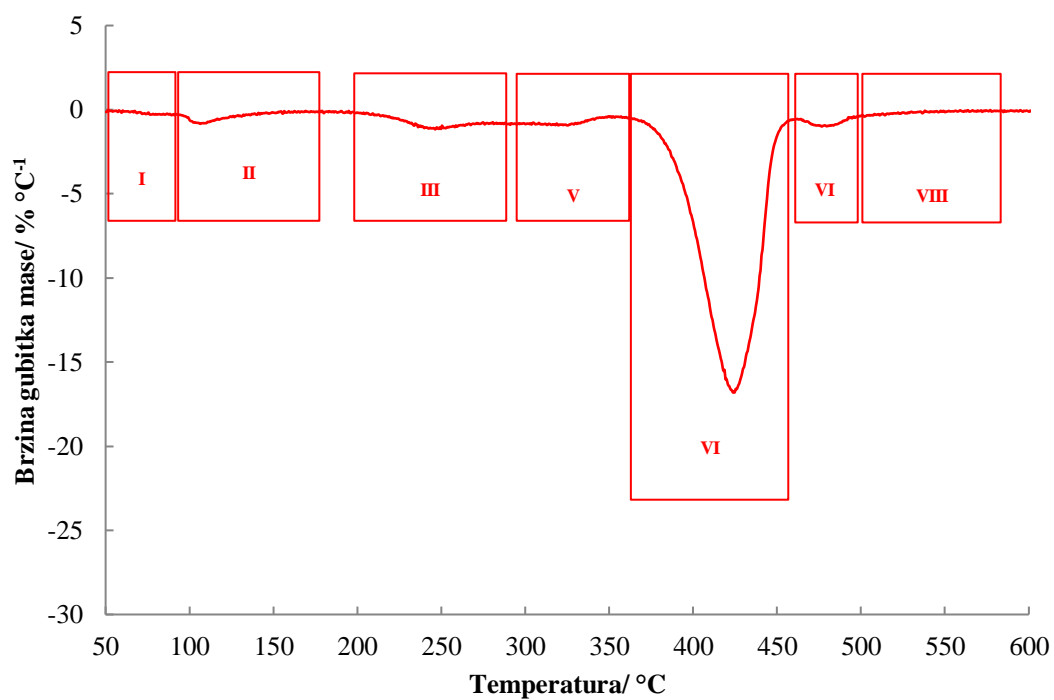
**Slika 38.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-32LiBOB



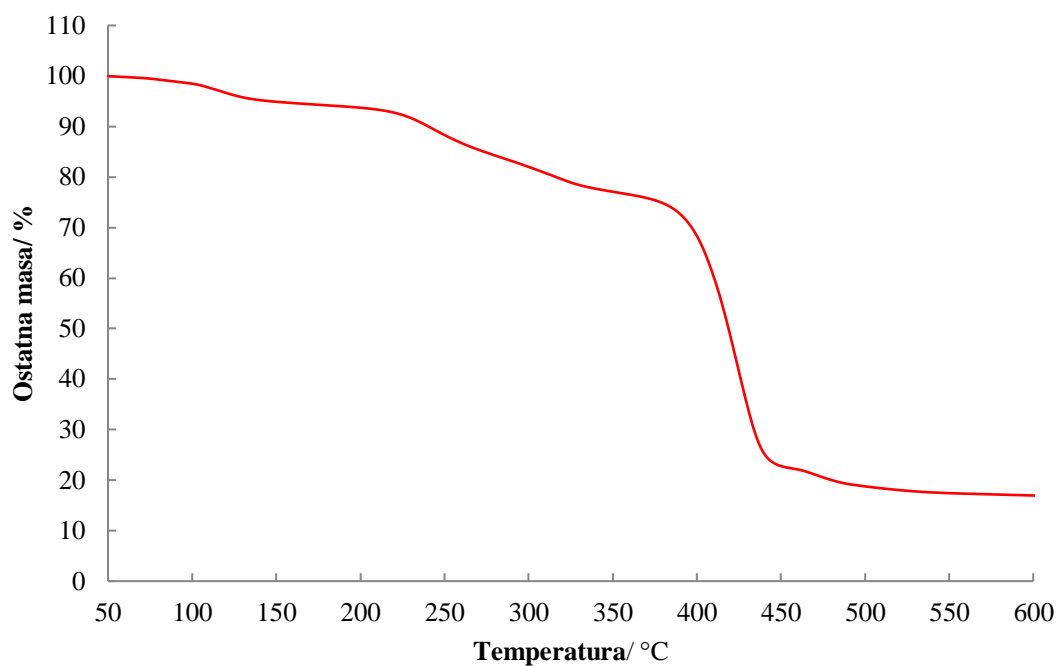
**Slika 39.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-32LiBOB



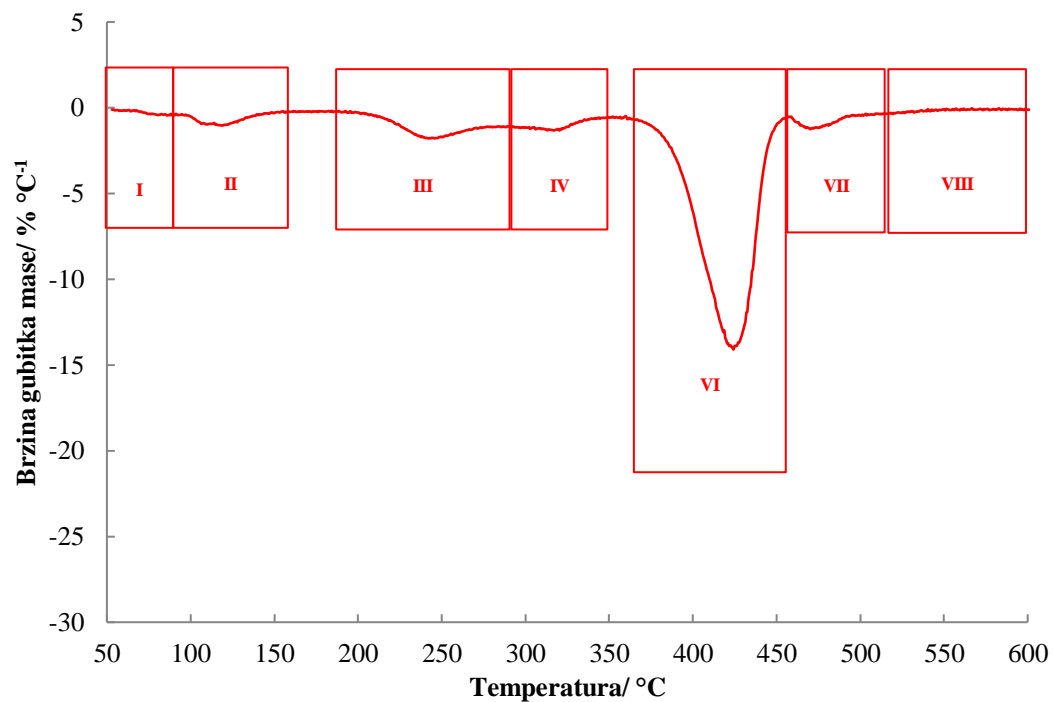
**Slika 40.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-24LiBOB



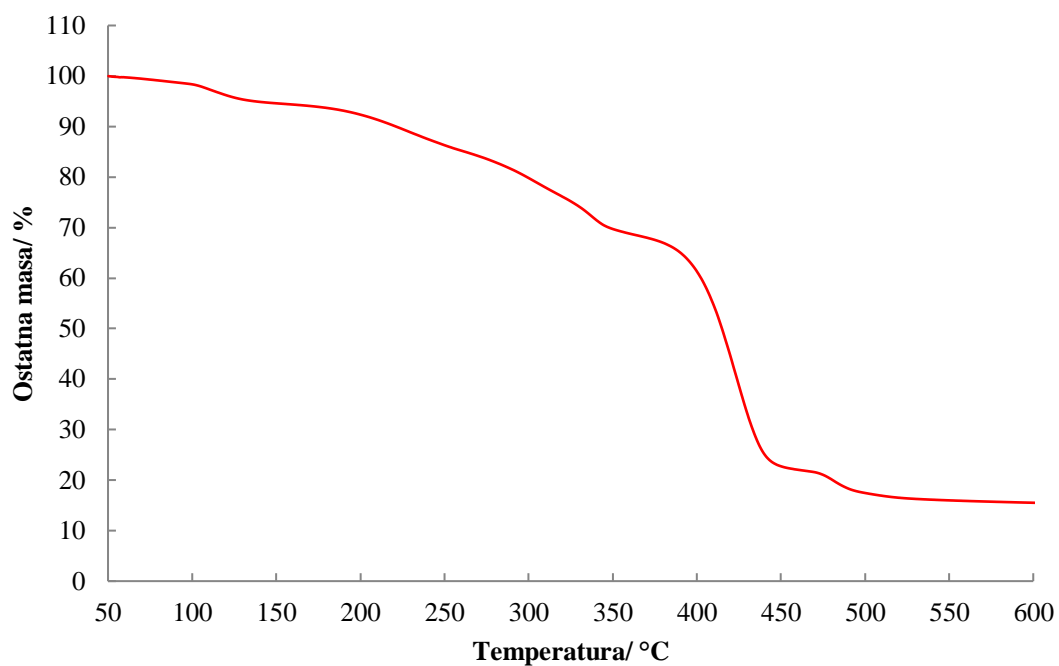
**Slika 41.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-24LiBOB



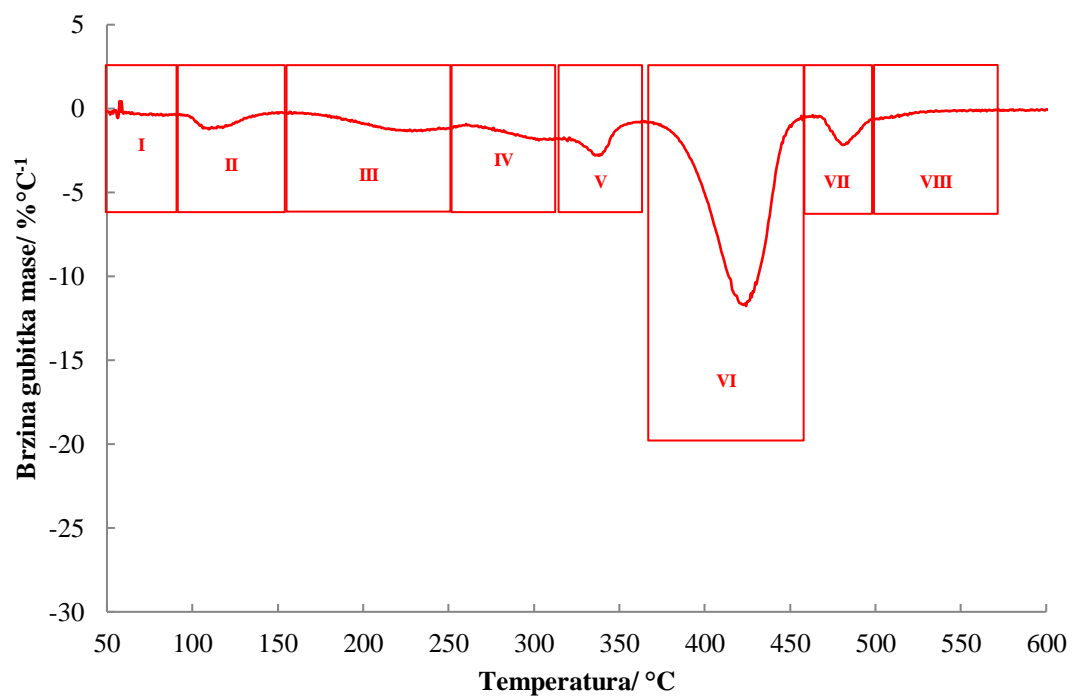
**Slika 42.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-16LiBOB



**Slika 43.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-16LiBOB



**Slika 44.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-8LiBOB



**Slika 45.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20NaAlg-8LiBOB



**Tablica 7.** Značajke TG i DTG krivulja početnih komponentata, filmova polimerne mješavine 80PEO/20NaAlg i polimernog kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB

Uzorak	Temperaturno područje	T <sub>5%</sub> / °C	T <sub>onset</sub> / °C	m <sub>onset</sub> / %	T <sub>max</sub> / °C	m <sub>max</sub> / %	(dm/dT) <sub>max</sub> / % °C <sup>-1</sup>	Δm / %	m <sub>f</sub> / %
PEO	VI	324	391	99,8	414	35,3	27,0	94,8	5,2
NaAlg	I	30	49	99,8	80	95,0	1,6	11,0	38,1
	III		237	88,7	248	69,5	19,9	40,4	
	Rame						0,8		
LiBOB	II	264	108	100,0	133	97,2	1,1	4,6	25,1
	V		339	95,6	358	62,1	18,4	58,4	
	VI		465	36,8	485	29,9	3,3	9,3	
	VIII		503	27,7	504	26,9	2,1	2,4	
80PEO/20NaAlg	I	207	58	100,0	81	98,8	0,6	2,9	14,5
	III		243	97,0	270	93,4	1,4	8,8	
	VI		406	88,2	426	39,5	25,7	73,8	
80PEO/20NaAlg-40LiBOB	I	185	65	100,0	81	99,4	0,4	1,0	13,2
	II		93	99,0	106	98,5	0,4	2,0	
	III		225	96,3	244	94,1	1,1	5,9	
	IV		273	91,1	291	89,8	0,8	3,1	
	VI		400	95,3	424	42,4	17,6	71,2	
	VII		467	16,6	476	16,0	0,7	3,6	

**Tablica 8.** Značajke TG i DTG krivulja filmova polimernih kompozita PEO/NaAlg-LiBOB (80/20-32, 80/20-24 i 80/20-16)

Uzorak	Temperaturno područje	T <sub>5%</sub> / °C	T <sub>onset</sub> / °C	m <sub>onset</sub> / %	T <sub>max</sub> / °C	m <sub>max</sub> / %	(dm/dT) <sub>max</sub> /% °C <sup>-1</sup>	Δm / %	m <sub>r</sub> / %
80PEO/20NaAlg-32LiBOB	I	177	63	100,0	79	99,4	0,4	1,2	14,7
	II		95	98,8	106	98,3	0,5	2,2	
	III		224	95,8	245	93,2	1,2	7,0	
	IV		277	89,5	289	88,4	0,9	3,9	
	VI		401	83,0	424	44,8	16,3	66,9	
	VII		483	18,4	483	17,3	0,8	4,0	
80PEO/20NaAlg-24LiBOB	I	175	61	100,0	77	99,6	0,3	0,8	13,1
	II		99	99,0	105	98,6	0,8	2,9	
	III		223	95,6	243	93,4	1,1	7,7	
	V		316	87,9	324	86,2	0,9	4,2	
	VI		402	82,2	424	44,7	16,7	4,2	
	VII		467	17,0	502	14,4	1,0	2,9	
	VIII		511	14,1	519	13,9	0,2	1,3	
80PEO/20NaAlg-16LiBOB	I	96	61	100,1	80	99,3	0,4	1,2	16,9
	II		102	98,5	115	97,2	1,0	4,2	
	III		220	93,7	243	89,5	1,8	10,7	
	IV		304	82,4	318	79,8	1,3	6,6	
	VI		401	74,2	424	41,9	13,9	54,8	
	VII		463	22,0	472	20,9	1,2	3,3	
	VIII		526	18,4	538	17,6	0,2	16,9	

**Tablica 9.** Značajke TG i DTG krivulja filmova polimernog kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB

Uzorak	Temperaturno područje	T <sub>5%</sub> / °C	T <sub>onset</sub> / °C	m <sub>onset</sub> / %	T <sub>max</sub> / °C	m <sub>max</sub> / %	(dm/dT) <sub>max</sub> /% °C <sup>-1</sup>	Δm / %	m <sub>r</sub> / %
80PEO/20NaAlg-8LiBOB	I	87	58	100,0	77	99,2	0,4	1,3	15,5
	II		98	98,7	111	91,2	1,1	4,3	
	III		191	93,8	227	89,2	1,3	9,2	
	IV		281	83,7	302	79,3	1,9	8,8	
	V		321	76,8	337	72,3	2,8	7,8	
	VI		401	66,7	423	41,0	11,7	46,5	
	VII		474	21,4	482	19,8	2,3	4,3	
	VIII		503	17,3	510	16,9	0,6	1,9	

Polimerna mješavina 80PEO/20NaAlg razgrađuje se u tri razgradna stupnja. I. stupanj se odnosi na zaostalu vodu ( $\Delta m=2,9\%$ ), III. na razgradnju NaAlg-a, a VI. na razgradnju PEO-a.  $T_{5\%}$  iznosi 207 °C.  $T_{\text{onset}}$  III. stupnja razgradnje iznosi 243 °C,  $m_{\text{onset}}$  97,0%.  $T_{\text{max}}$  270 °C,  $m_{\text{max}}$  93,4%. Maksimalna brzina razgradnje 1,4 % °C<sup>-1</sup>, a  $\Delta m$  8,8%.  $T_{\text{onset}}$  VI. stupnja toplinske razgradnje koji pripada PEO-u iznosi 406 °C, a  $m_{\text{onset}}$  88,2%.  $T_{\text{max}}$  je pri 426 °C,  $m_{\text{max}}$  iznosi 39,5%,  $(dm/dT)_{\text{max}}$  iznosi 25,7 % °C<sup>-1</sup> te  $\Delta m$  je 73,8%. Ostatna masa je 14,5%.

Dodatkom soli u polimernu mješavinu, broj razgradnih stupnjeva se povećava povećanjem udjela soli. Najviše stupnjeva razgradnje, i to čak osam, događa se kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB. Uz sedam poznatih stupnjeva razgradnje koji proizlaze od komponenata kompozita (uočeni također kod čistih komponenata kompozita), javlja se novi stupanj razgradnje koji je označen kao IV. stupanj. Zbog složenog mehanizma razgradnje kompozita izuzetno je teško točno odrediti što se događa prilikom svakog uočenog razgradnog stupnja bez uvođenja dodatnih metoda analize uzoraka kao što je spregnuti sustav FT-IR/TG. Svi kompoziti ne pokazuju iste stupnjeve razgradnje što dodatno otežava analizu dobivenih podataka. Kod kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB, 80PEO/20NaAlg-32LiBOB i 80PEO/20NaAlg-16LiBOB izostaje V. stupanj koji pripada LiBOB-u. Kod 80PEO/20NaAlg-24LiBOB izostaje IV. stupanj razgradnje, dok kod kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB i 80PEO/20NaAlg-32LiBOB izostaje VIII. stupanj koji pripada soli ako se izvrši usporedba sa razgradnjom čiste soli LiBOB-om. Zbog navedenog, ukazat će se samo na neke toplinske značajke koje jasno ukazuju na neku promjenu u razgradnji NaAlg-a i PEO-a u mješavini kad se u sustav doda treća komponenta, tj. sol LiBOB. Povećanjem udjela soli,  $T_{5\%}$  se pomiče prema nižim temperaturama i najviše se smanjuje kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB u iznosu od 120 °C. Sagledavanjem III. razgradnog stupnja (razgradnja NaAlg-a) u kompozitima,  $T_{\text{onset}}$  se postepeno snižava s povećanjem udjela soli u kompozitu pri čemu je uočena najveća promjena s dodatkom najvećeg udjela soli, za 52 °C. Ista situacija se primjećuje i kod  $T_{\text{max}}$ , gdje se temperatura smanjuje s povećanjem udjela soli u kompozitu sa 270 na 227 °C.  $m_{\text{onset}}$  i  $m_{\text{max}}$  se neznatno smanjuju s povećanjem udjela soli (97-94% i 93-89%). Sol također neznatno mijenja  $(dm/dT)_{\text{max}}$  NaAlg-a, a vrijednosti se nalaze u rasponu 1,1-1,8 % °C<sup>-1</sup>. Utjecaj na  $\Delta m$  se neće razmatrati zbog pojavljivanja različitog broja stupnjeva razgradnje između istraživanih kompozita, kako na ovaj II. tako i na VI. razgradni stupanj. Sagledavajući VI. razgradni stupanj

(razgradnja PEO-a) u kompozitima,  $T_{\text{onset}}$  se snižava dodavanjem najmanjeg udjela soli u kompozitu (za 6 °C), te se značajnije ne mijenja povećanjem udjela soli u kompozitu.  $T_{\text{max}}$  se neznatno mijenja s povećanjem udjela soli u kompozitu (za svega 2-3 °C),  $m_{\text{onset}}$  se povećava dodatkom najmanjeg udjela soli u kompozit (88,2-95,3%) a s daljnjim povećanjem udjela soli dolazi do snižavanja vrijednosti s 95,3% na 66,7%. Ista promjena, ali puno manja, je uočena i kod  $m_{\text{max}}$ . Vrijednosti se nalaze u rasponu 39,5-42,4% te s 42,4% na 41,0%. Najveći utjecaj soli na razgradnju PEO-a primjećuje se kod  $(dm/dT)_{\text{max}}$ , kod koje se s povećanjem udjela soli vrijednosti  $(dm/dT)_{\text{max}}$  snižavaju sa 25,7 na 11,7 % °C<sup>-1</sup>. U slučaju  $m_f$  promjena s povećanjem udjela soli u kompozitu odvija se na način da je kod kompozita 80PEO/20NaAlg-8LiBOB, 80PEO/20NaAlg-16LiBOB i 80PEO/20NaAlg-32LiBOB vrijednost  $m_f$  veća za 0,19-2,5% u odnosu na polimernu mješavinu, dok je kod kompozita 80PEO/20NaAlg-24LiBOB i 80PEO/20NaAlg-40LiBOB manja za ~1,4%. Mala razlika u ostatnim masama uzoraka ukazuje na složene interakcije između komponenata kompozita koje treba dalje istražiti. Navedene promjene jasno se uočavaju na slikama 34-45. Izraženo je smanjenje pika VI. razgradnog stupnja koji pripada PEO-u. Smanjenje pika je posljedica snižavanja vrijednosti maksimalne brzine razgradnje povećanjem udjela soli u polimernom kompozitu, kao što je već spomenuto. Promjena veličine pika može se uočiti i kod NaAlg-a, kod čiste komponente je veoma izražen dok se kod kompozita s povećanjem udjela soli značajno smanjio. Povećanjem udjela soli u kompozitu dolazi također do izraženog pomicanja III. razgradnog stupnja prema nižim temperaturama. Pomicanje  $T_{5\%}$  prema nižim temperaturama upućuje na bržu razgradnju kompozita uslijed dodatka soli početnoj polimernoj mješavini. Općenito se može zaključiti kako sol narušava toplinsku postojanost početne mješavine pri čemu je naveden utjecaj soli izraženiji kod najvećeg udjela soli u kompozitu. Treba imati na umu kako na početku dolazi do isparavanje vode, pa je kod budućih istraživanja potrebno ponovo pokušati ukloniti svu vodu iz uzoraka ili uzorke bolje skladištiti kako tijekom stajanja ne bi apsorbirali vlagu iz okoline. Uklanjanjem vode bolje bi se procjenio utjecaj soli na toplinsku postojanost kompozita i mogućnost njihove primjene kao SPE. Također uz navedeno treba pronaći optimalni udio soli za pripremu kvalitetnih polimernih filmova. Daljnja istraživanja mogu ići i u smjeru uporabe neke druge soli, te drugog alginata u mješavini na način da kationi soli i alginata budu identični.

#### 4. ZAKLJUČAK

- ❖ Polimerna mješavina i kompoziti pripremljeni su u obliku filmova izlivanjem iz otopine. Kvalitetni filmovi uspješno su pripremljeni kod mješavine 80PEO/20NaAlg te kompozita 80PEO/20NaAlg-40LiBOB i 80PEO/20NaAlg-32LiBOB, a kod ostalih kompozita su bili zaljepljeni za Petrijevu zdjelicu.
- ❖ FT-IR spektroskopija ukazala je na postojanje interakcija između eterske skupine PEO-a i kationa  $\text{Li}^+$  iz LiBOB. Uočeni su pomaci vibracijskih vrpca kao i promjene njihovih intenziteta.
- ❖ O-H istezanje kod kompozita javlja se zbog soli i ne može se sa sigurnošću zaključiti da li je rezultat kemijske reakcije između komponenata soli i/ili vlage.
- ❖ DSC analiza ukazala je na promjenu toplinskih svojstava i smanjenje udjela kristalne faze u kompozitima u odnosu na početnu polimernu mješavinu.
- ❖ Najveće i najbolje promjene su uočene kod uzorka kompozita s najvećim udjelom soli (80PEO/20NaAlg-8LiBOB), ali su se kod njega javili i najveći problemi tijekom pripreme filma.
- ❖ Određenim dodacima poraditi na odvajanju polimernih filmova iz Petrijevih zdjelica ili pak isprobati pripremu filmova u PTFE Petrijevim zdjelicama.
- ❖ Toplinska razgradnja ispitivanih kompozita odvija se kroz maksimalno osam razgradnih stupnjeva. Kompleksna razgradnja kompozita otežava točno određivanje mehanizma razgradnje kompozita i razlučivanje što se događa tijekom svakog razgradnog stupnja bez uvođenja spregnutog sustava FT-IR/TG.
- ❖ Sol narušava toplinsku postojanost početne mješavine pri čemu je utjecaj soli izraženiji kod najvećeg udjela soli u kompozitu (80PEO/20NaAlg-8LiBOB).
- ❖ Buduća istraživanja usmjeriti ka uklanjanju vode ili sprječavanju apsorbiranja vode iz okoline. Uklanjanje vode dovelo bi do bolje procjene utjecaja soli na toplinsku postojanost kompozita i mogućnost njihove primjene kao SPE.
- ❖ Izuzetno je važno buduća istraživanja usmjeriti ka ispitivanju vodljivosti pripremljenih materijala te zatim odabrati najbolji udio LiBOB-a.

## 5. LITERATURA

1. *P. Eiamlamai*, Polymer electrolytes based on ionic liquids for lithium batteries, Materials, Université Grenoble Alpes (2015), 9-30
2. *L.Yue, J.Ma, J.Zhang, J.Zhao, S.Dong, Z.Liu, G.Cui, L.Chen*, All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries, Energy Storage Materials **5** (2016), 139-164
3. *A. Arya, M. Sadiq, A.L. Sharma*, Effect of lithium bis(oxalato) borate on the Structural, microstructural and electrochemical properties of blend solid polymer electrolyte, Central University of Punjab (2018), 1-2
4. *S. Perinović Jozić, A.Sesar, Z. Grubač, B. Andričić*, Utjecaj natrijeva alginata na svojstva poli(etilen-oksida) kao matrice za pripravu čvrstih polimernih elektrolita, Kemija u industriji **69** (9-10) (2020), 503-514
5. *F. Croce, L. Settimi, B. Scrosati, D. Zane*, Nanocomposite, PEO-LiBOB polymer electrolytes for low temperature, lithium rechargeable batteries, Journal of New Materials for Electrochemical Systems **9** (2005), 3-9
6. *A. R. Polu, D. K. Kim, H. Rhee*, Poly(ethylene oxide)-lithium difluoro(oxalato) borate solid polymer electrolytes: ion-polymer interaction, structural, thermal and ionic conductivity studies, Ionics **21**(2015), 1-10
7. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split (2010), 37-43.
8. *B. C. Simionescu, D. Ivanov*, Natural and synthetic polymers for designing composite materials, Handbook of Bioceramics and Biocomposites (2015), 1-54
9. *E. G. Bajsić*, Prerada polimera, Interna skripta fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije (2017), 1-2.
10. *S. Aqarwal*, Biodegradable polymers: Present opportunities and challenges in providing a microplastic-free environment, Macromolecular Chemistry and Physics Vol. **221** (2020), 1-7
11. *B. Ghanbarzadeh, H. Almasi*, Biodegradable polymers, Biodegradation Life of Science, ed. Chamy R., Rosenkranz F. (2013)
12. *G. Swift*, Requirements for biodegradable water-soluble polymers, Polym. Degrad. Stab, Vol. **59** (1998), 1-3
13. *Z. Xue, D. Heb, X. Xie*, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, Journal of Materials Chemistry A (2015), 1-33

14. *F. Zia, M. N. Anjum, M. J. Saif, K. Malik, S. Anjum*, Alginate-Poly(Ethylene) Glycol and Poly(Ethylene) Oxide Blend Materials, *Algae Based Polymers, Blends and Composites* (2017), 581-601
15. *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, *Thermochimica Acta* **498** (2010), 71-80
16. *J. E. Mark*, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Inc., (1999), 542-543
17. *K. Karuppasamy, R. Antony, S. Alwin, S. Balakumar, X. S. Shajan*, Review on PEO based Solid Polymer Electrolytes (SPEs) complexed with LiX (X=Tf, BOB) for Rechargeable Lithium Ion Batteries, *Materials Science Forum* Vol. **807**, (2015), 41-63
18. *A. Arya, A. L. Sharma*, Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study, *Ionics* **23** (2017), 497-540
19. *T. Çaykaraa, S. Demircia, M.S. Eroglu, O. Guvenc*, Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate, *Polymer*, Vol. **46** (2005), 10750-10757
20. *B. Andričić*, *Prirodni polimerni materijali, priručnik* (2009)
21. *L. Ren*, Production of Alginate Beads, A project report presented in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Food Technology at Massey University, Auckland, New Zealand (2008), 1-10
22. URL: <https://www.elveflow.com/microfluidic-reviews/droplet-digital-microfluidics/sodium-alginate-and-applications-a-review/> (14.5.2021)
23. *J. Parameswaranpillai, S. Thomas, Y. Grohens*, *Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities, Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology, and Interfaces*, First Edition, Wiley-VCH (2015), 1-5
24. *L. A. Utracki, G. Z.-H. Shi*, Compounding polymer blends, u *L. A. Utracki (ur.)*, *Polymer blends handbook*, Vol. **1**, ed. L. A. Utracki, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002), 577-641.
25. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksidi), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2014), 7-8, 37.
26. *M. Winter, R.J. Brodd*, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors (2004), *Chem. Rev.* **104**, 4245–4269



27. *J. L. Schaefer, Y. Lu, S. S. Moganty, P. Agarwal, N. Jayaprakash, L. A. Archer*, Electrolytes for high-energy lithium batteries (2012), *Applied Nanoscience* **2**, 91-109
28. *R. Singh, A. R. Polu, B. Bhattacharya, H. Rhee, C. Varlikli, P.K. Singh*, Perspectives for solid biopolymer electrolytes in dye sensitized solar cell and battery application, 2016, Vol **65**, 1098-1117
29. *B. Jinisha, KM. Anilkumar, M. Manoj, V. S. Pradeep, S. Jayalekshmi*, Development of a novel type of solid polymer electrolyte for solid state lithium battery applications based on lithium enriched poly (ethylene oxide) (PEO)/poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) blend polymer, *Electrochimica Acta* **235** (2017), 210-222
30. *K. Xu, S. Zhang, T. Richard Jow, W. Xu, C. Austen Angell*, LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries, A Possible Solution for High Temperature Operation, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5** (1) (2002), A26-A29
31. *A. Arya, A.L. Sharma*, Temperature and Salt-Dependent Dielectric Properties of Blend Solid Polymer Electrolyte Complexed with LiBOB, *Macromolecular Research* **27** (2018), 334-345
32. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2012)
33. *R. Brkić*, Utjecaj natrijevog alginata i prerade na toplinska svojstva poli(etilenoksida), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2019)
34. *T. Lestariningsih, Q. Sabrina, I. Nuroniah, B. Prihandoko, E. Marti Wigayati, C. Rina Ratri*, Study of synthesis of LiBOB compounds using lithium sources from sea water, *Journal of Physics* **1282** (2019), 1-7
35. *E. Zinigrad, L. Larush-Asraf, G. Salitra, M. Sprecher, D. Aurbach*, On the thermal behavior of Li bis(oxalato)borate LiBOB, *Thermochimica Acta* **457** (2007), 64-69