# Utjecaj magnezijevog alginata na strukturi i toplinska svojstva poli(etilen-oksida)

**Duktaj, Mirna**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:524944

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-23**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# UTJECAJ MAGNEZIJEVOG ALGINATA NA STRUKTURU I TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

**ZAVRŠNI RAD**

**MIRNA DUKTAJ**

**Matični broj: 1279**

**Split, rujan 2022.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**
**PREDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

# UTJECAJ MAGNEZIJEVOG ALGINATA NA STRUKTURU I TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

**ZAVRŠNI RAD**

**MIRNA DUKTAJ**
**Matični broj: 1279**

**Split, rujan 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLGY**

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY**

**CHEMICAL ENGINEERING**

# THE INFLUENCE OF MAGNESIUM ALGINATE ON THE STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

**BACHELOR THESIS**

**MIRNA DUKTAJ**

**Parent number: 1279**

**Split, September 2022.**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Sveučilište u Splitu**
**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**
**Prediplomski studij kemijske tehnologije**

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu
**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

**UTJECAJ MAGNEZIJEVOG ALGINATA NA STRUKTURU I TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-OKSIDA)**

Mirna Duktaj, 1279

**Sažetak:** Modifikacija svojstava poli(etilen-oksida) (PEO) provedena je magnezijevim alginatom (MgAlg) zbog smanjivanja udjela kristalne faze PEO-a čime bi se trebala poboljšati vodljivosti PEO-a. Pomoću ekstrudera s dvopužnim kontrarotirajućim vijcima uspješno su pripravljene mješavine PEO/MgAlg. Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) nisu potvrđene jake interakcije između PEO-a i MgAlg-a. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) istraživan je utjecaj MgAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. MgAlg ima najveći utjecaj na kristalizaciju PEO-a iz taline. Udio kristalne faze PEO-a kod svih mješavina je velik i gotovo nepromijenjen u odnosu na ekstrudirani čisti PEO-u. Uočena je djelomična mješljivost mješavine PEO/MgAlg. Toplinska postojanost mješavina istraživana je neizotermnom termogravimetrijom (TG). Polimerne mješavine PEO/MgAlg razgrađuju se u tri stupnja razgradnje, a dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a u mješavini dolazi do smanjenja njihove toplinske postojanosti. Najveći potencijal za pripravu SPE s kalcijevim solima ima mješavina 80PEO/20MgAlg.

**Ključne riječi:** poli(etilen-oksid), magnezijev alginat, toplinska svojstva, kristalnost, toplinska postojanost

**Rad sadrži:** 49 stranica, 36 slika, 6 tablica, 25 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Nives Vladislavić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član-mentor

**Datum obrane:** 26.09.2022.

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

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**BACHELOR THESIS**

**University of Split**
**Faculty of Chemistry and Technology Split**
**Undergraduate Study of Chemical Technology**

**Scientific area:** Engineering science
**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology in Split at session no. 25.

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

**THE INFLUENCE OF MAGNESIUM ALGINATE ON THE STRUCURE AND THERMAL PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE OXIDE)**

Mirna Duktaj,1279

**Abstract:** The modification of the properties of poly(ethylene oxide) (PEO) was performed with magnesium alginate (MgAlg) due to the reduction of the crystalline phase of PEO, which should improve the conductivity of PEO. PEO/MgAlg mixtures were successfully prepared using twin-screw counter-rotating screw extruders. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) did not confirm strong interactions between PEO and MgAlg. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to investigate the influence of MgAlg on the thermal properties and crystallinity of PEO. MgAlg has the greatest influence on the crystallization of PEO. The degree of crystallinity of PEO in all mixtures is large and almost unchanged compared to pure extruded PEO. Partial miscibility of the PEO/MgAlg mixture was observed. The thermal stability of the mixtures was investigated by non-isothermal thermogravimetry (TG). Polymer mixtures of PEO/MgAlg decompose in three stages of decomposition, and the addition and increase of the proportion of MgAlg in the mixture leads to deterioration of their thermal stability. The mixture 80PEO/20MgAlg has the greatest potential for the preparation of SPE with magnesium salts.

**Keywords:** poly(ethylene oxide), magnesium alginate, thermal properties, crystallinity, thermal stability

**Thesis contains:** 49 pages, 36 pictures, 6 tables, 25 references

**Original:** Croatian

**Defence committees:** 26.09.2022.

1. Ph. D. Nataša Stipanelov Vrandečić, Full Professor – chair person
2. Ph. D. Nives Vladislavić, Assistant Professor – member
3. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Associate Professor – supervisor

**Defence date:**

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

*Završni 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 rujna 2022. godine.*

*Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Sanji Perinović Jozić na predloženoj temi, stručnom vodstvu, konstruktivnim savjetima i pomoći prilikom izrade ovog završnog rada.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima na neizmjernoj podršci, razumijevanju i olakšavanju svakog trenutka tijekom studiranja.*

*Također se zahvaljujem svojim prijateljima koji su mi uljepšali studentske dane te bili svakodnevna podrška.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti ekstrudirane polimerne mješavine poli(etilen-oksida) i magnezijevog alginata.

2. Ispitati interakciju između magnezijevog alginata i poli(etilen-oksida) u mješavinama pomoću infracrvene spektroskopije s Fourieorovom transformacijom.

3. Izvršiti analizu toplinskih svojstava i toplinske postojanosti uzoraka pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrije.

4. Usporediti i objasniti dobivene rezultate

# SAŽETAK

Modifikacija svojstava poli(etilen-oksida) (PEO) provedena je magnezijevim alginatom (MgAlg) zbog smanjivanja udjela kristalne faze PEO-a čime bi se trebala poboljšati vodljivosti PEO-a. Pomoću ekstrudera s dvopužnim kontrarotirajućim vijcima uspješno su pripravljene mješavine PEO/MgAlg. Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) nisu potvrđene jake interakcije između PEO-a i MgAlg-a. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) istraživan je utjecaj MgAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. MgAlg ima najveći utjecaj na kristalizaciju PEO-a iz taline. Udio kristalne faze PEO-a kod svih mješavina je velik i gotovo nepromijenjen u odnosu na ekstrudirani čisti PEO-u. Uočena je djelomična mješljivost mješavine PEO/MgAlg. Toplinska postojanost mješavina istraživana je neizotermnom termogravimetrijom (TG). Polimerne mješavine PEO/MgAlg razgrađuju se u tri stupnja razgradnje, a dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a u mješavini dolazi do smanjenja njihove toplinske postojanosti. Najveći potencijal za pripravu SPE s kalcijevim solima ima mješavina 80PEO/20MgAlg.

**Ključne riječi:** poli(etilen-oksid), magnezijev alginat, toplinska svojstva, kristalnost, toplinska postojanost

## SUMMARY

The modification of the properties of poly(ethylene oxide) (PEO) was performed with magnesium alginate (MgAlg) due to the reduction of the crystalline phase of PEO, which should improve the conductivity of PEO. PEO/MgAlg mixtures were successfully prepared using twin-screw counter-rotating screw extruders. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) did not confirm strong interactions between PEO and MgAlg. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to investigate the influence of MgAlg on the thermal properties and crystallinity of PEO. MgAlg has the greatest influence on the crystallization of PEO. The degree of crystallinity of PEO in all mixtures is large and almost unchanged compared to pure extruded PEO. Partial miscibility of the PEO/MgAlg mixture was observed. The thermal stability of the mixtures was investigated by non-isothermal thermogravimetry (TG). Polymer mixtures of PEO/MgAlg decompose in three stages of decomposition, and the addition and increase of the proportion of MgAlg in the mixture leads to deterioration of their thermal stability. The mixture 80PEO/20MgAlg has the greatest potential for the preparation of SPE with magnesium salts.

**Keywords:** poly(ethylene oxide), magnesium alginate, thermal properties, crystallinity, thermal stability

# SADRŽAJ

UVOD ..... 1
1. OPĆI DIO ..... 2
1.1. Polimeri ..... 2
1.1.1 Struktura polimera ..... 3
1.1.2 Fizička i fazna stanja polimera ..... 5
1.2 Biorazgradljivi polimeri ..... 6
1.3 Poli(etilen-oksid) ..... 7
1.4 Alginati ..... 8
1.4.1 Ekstrakcija alginata ..... 9
1.4.2 Magnezijev alginat ..... 10
1.5 Polimerne mješavine ..... 10
1.5.1 Priprema polimernih mješavina ..... 10
1.6 Baterije ..... 11
1.6.1 Magnezijeve baterije ..... 13
1.7 Polimerni elektroliti ..... 13
2. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 15
2.1 Materijali ..... 15
2.4 Diferencijalna pretražna kalorimetrija ..... 17
2.5 Neizotermna termogravimetrija ..... 20
3. REZULTATI I RASPRAVA ..... 22
3.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ..... 22
3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija ..... 28
3.3 Neizotermna termogravimetrija ..... 37
4. ZAKLJUČAK ..... 47
5. LITERATURA ..... 48

# UVOD

Biorazgradljivi polimerni materijali nalaze sve veću primjenu u današnjem svijetu. Oni zamjenjuju konvencionalno korištene plastične materijale kod kojih se javlja problem neadekvatnog odlaganja te štetnog utjecaja na okoliš. Pronalaze široku primjenu u farmaciji, medicini, poljoprivredi te kao ambalažni materijali. Također, sve više se provode istraživanja biorazgradljivih polimernih materijala u svrhu izrade krutih polimernih elektrolita (engl. *solid polymer electrolytes* – SPE). Veliki broj krutih polimernih elektrolita bazira se na poli(etilen-oksidu) (PEO) zbog njegovih dobrih elektrokemijskih i mehaničkih svojstava. Nedostatak PEO-a je njegova niska električna vodljivost pri sobnoj temperaturi koja se javlja zbog visokog stupnja kristalnosti. Kopolimerizacijom etilen-oksida s drugim monomerima moguće je modificirati njegova svojstva u svrhu povećanja električne vodljivosti. Prema navedenom, prirodni biorazgradljivi polimer kao što je magnezijev alginat (MgAlg) je pogodan za modifikaciju svojstava PEO-a zbog izrade kvalitetnog krutog polimernog elektrolita.

Ovaj rad je usmjeren na dobivanje polimernih mješavina PEO-a i MgAlg-a postupkom ekstruzije i na ispitivanje utjecaja MgAlg-a na toplinska svojstva PEO-a. Ekstrudiranim mješavinama ispitana je možebitna interakcija komponenti mješavine pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, utjecaj MgAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije te toplinska postojanost pomoću termogravimetrije.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Polimeri

Polimeri su tvari građene od nekoliko stotina do desetaka tisuća ponavljanih jedinica koje se nazivaju meri. Naziv polimer je grčkog podrijetla i sastavljena je od dvije riječi *poli* (što znači mnogo) i *meros* (što znači dio). Naziv polimer je prvi put koristio kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine. On je polimere definirao kao kemijske spojeve koji imaju jednak sastav, a različitu molekulnu masu. Danas se pod pojmom polimer podrazumijevaju sve sintetski priređene i modificirane makromolekule.[1]

Polimeri se razvrstavaju na nekoliko načina i skupina:

1. *Prema podrijetlu*

   A) prirodni polimeri: celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk te biopolimeri

   B) sintetski polimeri

      a) prema reakcijskom mehanizmu nastajanja - stupnjeviti (postupni) i lančani (adicijski)

      b) prema vrsti ponavljanih jedinica - homopolimeri (jedna vrsta ponavljane jedinice) i kopolimeri (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica)

      c) prema oblicima makromolekula - linearne, granate, umrežene, trodimenzionalne

2. *Prema primjenskim svojstvima*

   - poliplasti (plastični materijali): plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase)

   - elastomeri

   - vlakna

   -premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri (katalizatori, ionski izmjenivači, poboljšivači viskoznosti ) itd.[1]

Imenovanje polimera temelji na vrsti monomernih jedinica od kojih je polimer sastavljen. Imena polimera se tvore tako da se nazivu monomerne jedinice doda prefiks

poli, kao na primjer poli(etilen-oksid) je naziv polimera koji je nastao povezivanjem monomera etilen-oksida.[1]

### 1.1.1 Struktura polimera

Struktura polimera se opisuje preko dinamičkog i statičkog aspekta strukture. Dinamički aspekt strukture polimera opisuje gibanje makromolekula dok statički aspekt opisuje geometriju makromolekule. Geometrija makromolekula opisuje se: općim izgledom makromolekule, veličinom makromolekule, brojem tipova ponavljajućih jedinica u makromolekuli te konfiguracijom i konformacijom makromolekula.[2]

Kad se govori o veličini makromolekula, potrebno je razlikovati monodsiperzni i polidisperzni sustav makromolekula. Prirodni polimeri pripadaju monodisperznom sustavu dok sintetski polimeri pripadaju polidisperznom sustavu. Sintetske makromolekule karakteriziraju prosječna molekulska masa i raspodjela molekulskih masa. Prosječna molekulska masa ovisi o eksperimentalnoj metodi kojom se određuje (npr. masenim prosjekom molekulskih masa), a uvid u raspodjelu molekulskih masa dobiva se na temelju omjera masenog i brojčanog prosjeka molekulskih masa.[2]

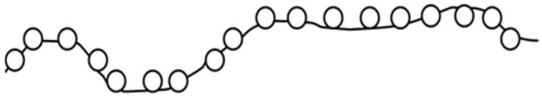
Razlikujemo dvije vrste polimera s obzirom na broj tipova ponavljajućih jedinica, a to su homopolimeri i kopolimeri.

Kopolimeri s obzirom na redoslijed ponavljanih jedinica mogu biti:

- **statistički**- ponavljajuće jedinice pojavljuju se slučajnim redoslijedom
- **alternirajući**- ponavljajuće jedinice pojavljuju se pravilnim redoslijedom
- **blok kopolimeri**- u lancu naizmjence se smjenjuju duži odsječak s jednom ili drugom vrstom ponavljajućih jedinica
- **cijepljeni**-na glavni lanac jednog tipa ponavljajućih jedinica se vežu kraći lanci drugog tipa ponavljajućih jedinica.[2]

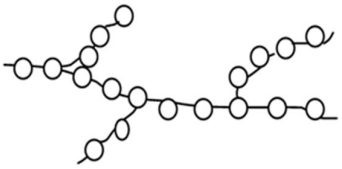
Makromolekule mogu biti linearne, granate, umrežene te ljestvaste.

Kod linearnih makromolekula svaka ponavljajuća jedinica je vezana za dvije susjedne, koje su vezane u kontinuiranom nizu u lancu, slika 1.[2]



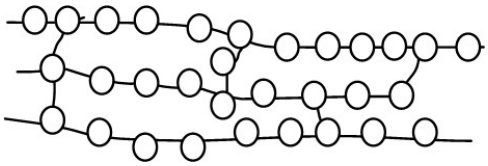
**Slika 1.** Linearne makromolekule[2]

Za glavne lance granatih makromolekula su vezani bočni lanci manjeg stupnja polimerizacije, a veličina i raspored tih bočnih lanaca određuju svojstva tih makromolekula, slika 2.[2]



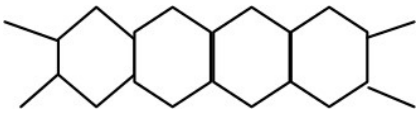
**Slika 2.** Granate makromolekule[2]

Umrežene makromolekule nemaju glavni lanac nego su sve ponavljajuće jedinice spojene u 3D mrežu jer su bočni lanci povezani kovalentnim vezama, slika 3.[2]



**Slika 3.** Umrežene makromolekule[2]

Ljestvaste makromolekule predstavljaju dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljajuće jedinice dvaju lanaca međusobno povezene s po dvije veze, stvara se niz prstena koji zajedno daju oblik ljestava, slika 4.[2]



**Slika 4.** Ljestvaste makromolekule[2]

Konfiguracija makromolekula definira prostorni razmještaj skupine atoma oko jednog ugljikovog atoma. Kod makromolekula postoje 4 razine strukturiranja, a to su konfiguracija ponavljajuće jedinice, bliski konfiguracijski poredak, daleki

konfiguracijski poredak i konfiguracija makromolekule kao cjeline. Različitost konfiguracija dovodi do razlika u svojstvima polimera. Konformacijska promjena makromolekula je promjena oblika molekula uzrokovana toplinskim gibanjem ili utjecajem sekundarnih veza. Različite konformacije neke molekule nisu energijski ravnopravne. Stabilna konformacija je ona u kojoj potencijalna energija molekule minimalna, a sve ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju samo prijelazne oblike između dvije stabilne konformacije.[2]

### 1.1.2 Fizička i fazna stanja polimera

Tvar može postojati u tri fazna stanja: čvrsto, plinovito i kapljevito. Fazna stanja tvari se međusobno razlikuju obzirom na pokretljivost molekula i obzirom na udaljenost između molekula. U plinovitom stanju molekule su "rijetko pakovane", tj. udaljenost između molekula je velika. U čvrstom stanju molekule su "gusto pakovane", udaljenost između molekula je mala. Kapljevito stanje predstavlja intermedijarno stanje između plinova i čvrstih tvari. Fazna stanja se međusobno razlikuju s obzirom na termodinamička i strukturna svojstva. Fazni prijelazi predstavljaju prijelaze iz jedne u drugu fazu, odnosno prijelazi kod kojih se mijenjaju međusobna uređenost molekula i termodinamička svojstva tvari.
Razlikuju se fazni prijelazi prvog reda te fazni prijelazi drugog reda.[2]

**Fazni prijelazi prvog reda** su popraćeni kontinuiranom promjenom Gibbsove energije, oštrim diskontinuitetom prve derivacije Gibbsove energije i oštrim diskontinuitetom druge derivacije Gibbsove energije. U faznom prijelazu prvog reda toplina prijelaza se apsorbira ili oslobađa.

**Fazni prijelazi drugog reda** su prijelazi kod kojih se termodinamički potencijal i njegova prva derivacija mijenjaju kontinuirano, a toplina prijelaza niti se oslobađa niti se apsorbira. Druga derivacija termodinamičkog potencijala mijenja se skokovito.[2]

Fizička stanja polimera su posljedica gibljivosti kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula, zbog djelovanja topline. Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera:

- **staklasto, kristalno** - ne postoji pokretljivost ni segmenata niti čitavih makromolekula
- **viskoelastično ili gumasto -** polimerni lanac postaje fleksibilan i dolazi do promjene konformacije makromolekule
- **viskofluidno ili kapljevito** - prisutna su velika gibanja segmenata i čitavih makromolekula zbog povećanog toplinskog utjecaja.[2]

Staklasto, kristalno i viskoelastično fizičko stanje odgovaraju čvrstom faznom stanju dok viskofluidno stanje odgovara kapljevitom faznom stanju. Zagrijavanjem polimera povećava se pokretljivost najprije segmenata, zatim lanaca te linearni čvrsti polimer prelazi iz staklastog stanja tj. kristalnog stanja, preko viskoelastičnog u viskofluidno stanje. Sniženjem temperature polimer prolazi kroz sva tri stanja u suprotnom smjeru.[2]

Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje karakterizirani su temperaturama prijelaza:

- **staklište** - temperatura staklastog prijelaza, iz staklastog u viskoelastično stanje
- **talište** - temperatura taljenja kristalne faze, iz kristalnog u viskofluidno stanje
- **tecište** - iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje.[2]

## 1.2 Biorazgradljivi polimeri

Biorazgradljivi polimeri su polimeri koji se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama (alge, bakterije, gljivice) do ugljikovog dioksida i vode u aerobnim, odnosno ugljikovog dioksida i metana u anaerobnim uvjetima u prihvatljivom vremenskom periodu. Na brzinu biorazgradnje utječu faktori okoliša i značajke polimernog materijala kao što su struktura, morfologija, kristaličnost, funkcionalnost, topljivost i molekulska masa.

Biorazgradljivi polimeri su podijeljeni u četiri skupine:

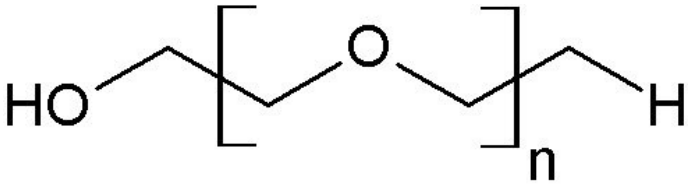
1. prirodni polimeri ili biopolimeri
2. polimeri proizvedeni klasičnom kemijskom sintezom iz monomera podrijetlom iz obnovljivih izvora
3. polimeri sintetizirani u mikroorganizmima ili genetski modificiranim bakterijama

4. sintetski biorazgradljivi polimeri[3]

Biorazgradnja se obično definira kao razgradnja uzrokovana biološkom aktivnošću, često se događa istodobno s nebiološkom razgradnjom poput fotodegradacije i hidrolize. S obzirom na različite mehanizme biorazgradnje polimera, treba shvatiti da biorazgradnja ne ovisi samo o kemijskom sastavu polimera već i o prisutnosti bioloških sustava koji su uključeni u proces. Pri istraživanju biorazgradljivosti materijala ne može se zanemariti utjecaj okoliša. Mikrobna aktivnost, a time i biorazgradljivost, ovisi o prisutnosti mikroorganizama, dostupnosti kisika, količini dostupne vode, temperaturi i kemijskom okruženju.[4]

## 1.3 Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (PEO) je najjednostavniji polieter koji se priprema polimerizacijom etilen-oksida, monomera koji je epoksidni prsten. U procesu polimerizacije u prisustvu katalizatora formira se lanac u kojem kisikov atom omogućava miješanje s drugim polimerima s kojima se povezuje vodikovim vezama.[5] Na slici 5 prikazana je kemijska struktura PEO-a.




**Slika 5.** Kemijska struktura PEO-a[6]

PEO je nestabilan jer podliježe utjecaju kisika iz zraka te dolazi do njegove oksidacijske razgradnje, a povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju razgradnja se ubrzava. Molekulska masa poli(etilen-oksida) također utječe na brzinu razgradnje pri čemu će se PEO manje molekulske mase brže razgrađivati. Toplinska razgradnja PEO-a u inertnoj atmosferi odvija se u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području 300-400 °C. Razgradnja se odvija statističkim cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulski razgradni produkti: etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri, formaldehid, etilen-oksid, voda, CO i $CO_2$.[5]

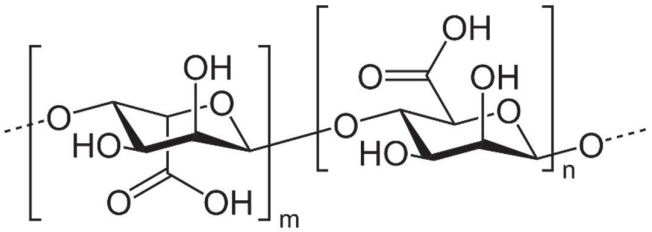
Topljiv je u vodi u svim omjerima pri sobnoj temepraturi te u organskim otapalima (benzen, toluen). Relativno je jeftin, komercijalno dostupan na tržištu u širokom rasponu molekulskih masa od 20 000 do 8 000 000 g $mol^{-1}$. PEO je djelomično kristalan polimer, visokog stupnja kristaličnosti (iznad 70%), tališta od 57 do 73 °C ovisno o molekulskoj masi, s temperaturom staklastog prijelaza pri -55 °C.[7]

PEO ima široku upotrebu zbog svoje vodotopljivosti i biorazgradljivosti, što ga čini ekološki prihvatljivim materijalom. Primjenu pronalazi u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, u medicini, u proizvodnji papira i premaza. Intenzivno se vrše istraživanja u svrhu upotrebe PEO-a kao materijala za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova. Zbog svojstva električne vodljivosti, koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-ionskih baterija. Primjenjuje se još kao enzimski inhibitor, reološki modifikator i površinski aktivna tvar.[5]

## 1.4 Alginati

Alginat je naziv za soli alginske kiseline koje se mogu ekstrahirati iz stanične stijenke smeđih morskih algi ili sintetizirati metabolizmom nekih bakterija. Spada u skupinu polisaharida, a prema strukturi makromolekula je linerani kopolimer D-manuronske kiseline (M segmenti) i L-guluronske kiseline (G segmenti). Nasumičnim sastavljanjem ova dva kisela monomera stvaraju se homopolimerni blokovi M, G i MG s njihovim jedinstvenim prostornim konfiguracijama, slika 6.[8]

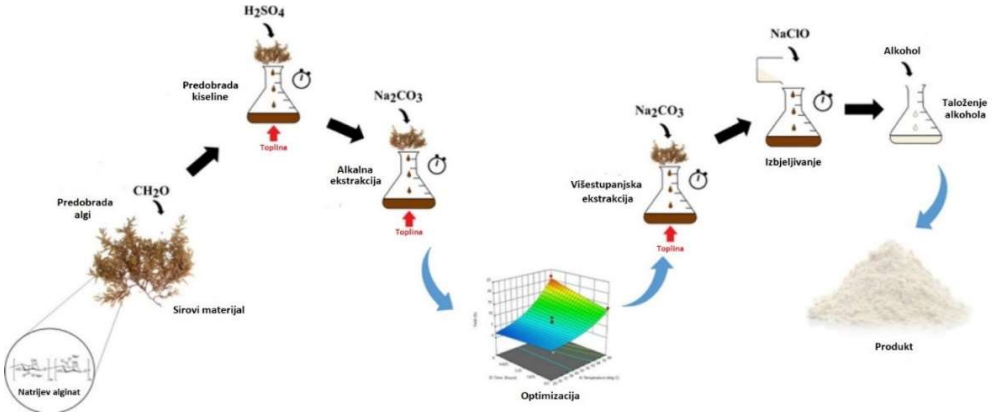
Alginati se primjenjuju kao zgušnjavala u industriji bojila za tekstil, za printersku tintu, u kozmetici, farmaceutskoj industriji, u prehrambenoj industriji kao stabilizator, želirajući agens i emulgator. Alginati vežu teške metale, npr. olovo i drugi teški metali tako da se alginati upotrebljavaju kod trovanja olovom i stroncijem-90.[9]




**Slika 6.** Strukturna formula alginske kiseline[10]

### 1.4.1 Ekstrakcija alginata

Ekstrakcija alginata iz smeđih algi sastoji se od nekoliko koraka, slika 7. Prvo se tkivo algi drobi i ekstrahira pomoću 0,1-0,2 M mineralne kiseline. U ovoj se fazi protuioni netopljivog alginata podvrgavaju ionskoj izmjeni s protonima iz kiseline (zakiseljavanje). U drugom koraku, dobivena alginska kiselina uvodi se u otopinu natrijevog hidroksida ili natrijevog karbonata zbog potrebne neutralizacije čime se dobiva natrijev alginat topljiv u vodi. Uklanjanje čestica algi vrši se metodama odvajanja kao što su prosijavanje, flotacija, centrifugiranje i filtracija. Topljivi natrijev alginat se zatim istaloži dodavanjem alkohola, kalcijevog klorida ili mineralne kiseline. Po potrebi se može pretvoriti npr. u natrijev, kalcijev, kalijev, litijev ili magnezijev oblik te osušiti i samljeti.[11]




**Slika 7.** Ekstrakcija alginata iz algi[12]

### 1.4.3 Magnezijev alginat

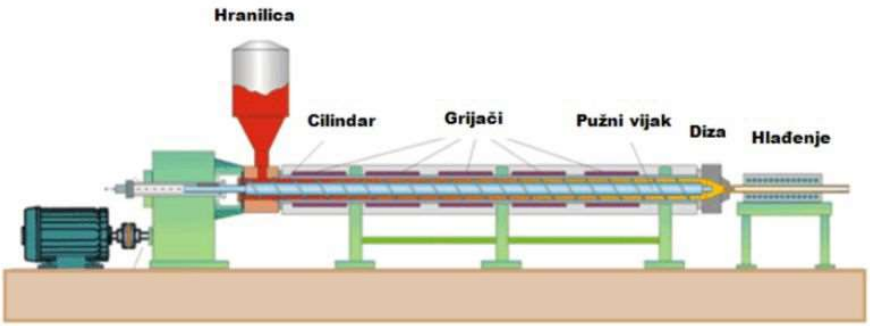
Magnezijev alginat je magnezijeva sol alginske kiseline koja se ekstrahira iz morskih algi prema prethodnom postupku. To je bijeli do svijetložuti praha, bez okusa i mirisa, topljiv u vodi pri čemu nastaje viskozna otopina. Magnezijev alginat prirodni je spoj koji se uglavnom koristi u farmaceutskoj industriji. Može se koristiti i u medicinske svrhe za sprječavanje bolesti srca te za liječenje žgaravice. Također, magnezijev alginat može se koristiti kao materijal za proizvodnju različitih lijekova i hrane za održavanje zdravlja.[13]

## 1.5 Polimerne mješavine

Miješanjem dvaju ili više polimera dobivaju se mješavine polimera s novim, najčešće poboljšanim svojstvima u odnosu prema pojedinom polimeru**.** Čvrste polimerne mješavine u stanju ravnoteže mogu stvarati jednofazni sustav, kao u pravim molekulnim otopinama, ili se razdvajaju u dvije faze koje se uglavnom sastoje od jednog sastojka. Međutim, većina polimernih parova stvara nemješljive smjese, koje su u ravnoteži dvofazni sustavi ili su nemješljivi samo u užim granicama sastava i temperature. Fizičko ponašanje tih dviju vrsta polimernih smjesa ukazuje na stupanj njihove mješljivosti (kompatibilnosti). Potpuno mješljive polimerne mješavine su optički prozirne te dobrih mehaničkih svojstava, za razliku od nemješljivih mješavina, koje su neprozirne i pokazuju lošija mehanička svojstva od pojedinih sastojaka.[1]

### 1.5.1 Priprema polimernih mješavina

Priprava polimernih mješavina može se provesti mehaničkim mješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu (dobivanje filma), polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. Jedan od načina priprave polimernih mješavina je ekstruzija. Ekstruzija obuhvaća preradbu materijala u taljevini procesiranjem u ekstruderu. Umješavanje u ekstruderu (slika 8) je kontinuirani proces, kod kojeg se materijal zagrijava, tali te se pomoću pužnog vijka umiješava i transportira do dizne kroz koju se istiskuje ekstrudat.[14]




**Slika 8.** Shematski prikaz ekstrudera[14]

Pužni vijak najvažniji je dio ekstrudera, a smješten je unutar cilindra, opskrbljen grijačima i kanalima za hlađenje, što omogućava uspostavu željene temperature preradbe. Na jednom kraju ekstrudera smještena je hranilica (služi za doziranje materijala), a na drugom kraju se nalazi dizna kroz koju se istiskuje rastaljena masa, te se potom materijal hladi. Zadaci pužnog vijka su transport granula ili praha kroz cilindar s odgovarajućim zonama zagrijavanja, umiješavanje i homogenizacija rastaljene smjese, usmjeravanje taljevine prema dizni te istiskivanje kroz diznu uz odgovarajući pritisak. Pri ekstrudiranju polimera uzimaju se u obzir vrsta polimera, veličina granula, omjer kompresije, ponašanje pri taljenju, mogućnost razgradnje itd. Osim jednopužnog ekstrudera upotrebljava se i dvopužni ekstruder. Sastoji se od dva paralelna pužnavijka koji rotiraju u cilindru u istom ili suprotnom smjeru. Mehanizam transporta je složeniji nego kod jednopužnog ekstrudera. Dvopužni ekstruderi se koriste za preradbu praha koji se teže transportira. Također, miješanje i kapacitet homogenizacije je puno bolji nego kod jednopužnih esktrudera.[14]

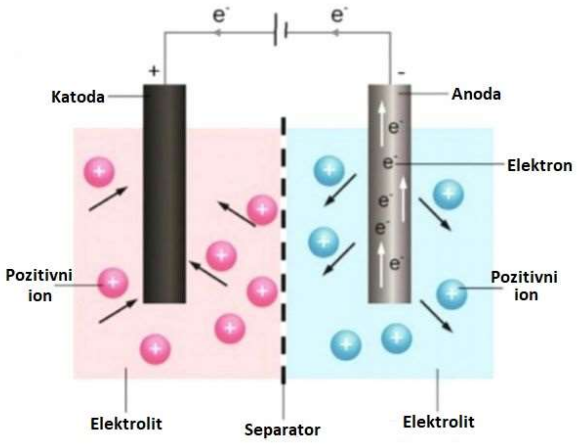
## 1.6 Baterije

Baterija je uređaj koji izravno pretvara kemijsku energiju u električnu energiju putem elektrokemijskih redoks reakcija. Budući da baterija elektrokemijski pretvara kemijsku u električnu energiju, ona nije podložna ograničenjima Carnotovog kružnog procesa izrečenim drugim zakonom termodinamike. Na taj način, baterije postižu veću učinkovitost pretvorbe energije.[15]

Iako se često koristi izraz "baterija", osnovna elektrokemijska jedinica je ćelija. Baterija se sastoji od jedne ili više takvih ćelija koje su spojene serijski ili paralelno, ili oboje, ovisno o potrebnom izlaznom naponu i kapacitetu.[15]

Ćelija se sastoji od tri glavne komponente (prikazanih na slici 9):

1. anoda (pozitivna elektroda) - elektroda na kojoj se zbiva kemijska reakcija oksidacije te koja daje elektrone vanjskom krugu
2. katoda (negativna elektroda) - elektroda na kojoj se zbiva kemijska reakcija redukcije te prima elektrone iz vanjskog kruga
3. elektrolit- omogućava prijenos naboja u obliku iona, unutar ćelije između katode i anode.[15]




**Slika 9.** Shematski prikaz baterije[16]

Danas na tržištu postoje dvije osnovne vrste baterija:

1. *primarne baterije* – upotrebljavaju se samo jednom jer njihov elektrokemijski proces nije reverzibilan

   - karakterizira ih manja struja pražnjenja, dugi vijek trajanja i minimalna potreba za održavanjem

   - koriste se u raznim elektroničnim i električnim sklopovima, u napravama kao što su svjetiljke, satovi, igračke itd.

   - najpoznatije vrste primarnih baterija su cink-ugljik, cink-klorid, alkalne i srebrov oksid baterije

2. *sekundarne baterije* - mogu se puniti više puta nakon pražnjena zbog reverzibilnog elektrokemijskog procesa koji omogućava protok električne struje u suprotnom smjeru od onog kada se baterija prazni

   - koriste sa kao uređaj za pohranu električne struje koji je kontinuirano spojen na primarni izvor električne energije, a isporučuje energiju potrošačima po potrebi

- koriste se u alatima, fotoaparatima, električnim vozilima itd.
- najpoznatije vrste sekundarnih baterija su olovni te nikal-kadmij akumulator.[17]

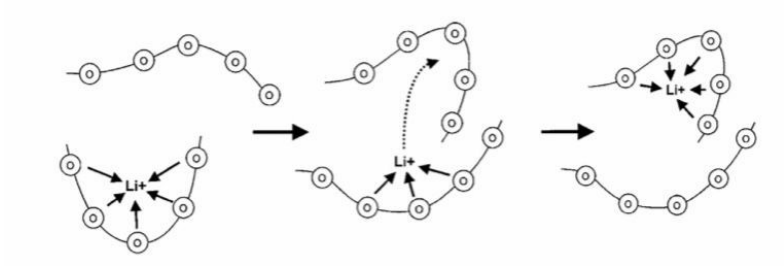
### 1.6.1 Magnezijeve baterije

Znanstvenici su provodili istraživanja nad raznim metalima kako bi zamijenili litij u baterijama. Ti elementi uključuju natrij, kalij, aluminij, cink i kalcij. Iako su se neki od ovih metala pokazali obećavajućim, ispostavilo se kako magnezij ima mnoga svojstva koja bi mogla biti pogodna zamjena za litij.[18]

Budući da je magnezij teži od litija, baterija će prirodno biti teža s određenim energetskim kapacitetom. Teoretska gustoća energije magnezij-ionske baterije iznosi 2,205 mAh $g^{-1}$ u usporedbi s 3,861 mAh $g^{-1}$ s litij-ionskom baterijom. S obzirom na to da je većina električnih vozila ograničena u prostoru i težini, upotreba magnezij-ionskih baterija potencijalno može povećati domet vozila. Uz povećani energetski kapacitet, magnezij-ionske baterije nude i brojne druge prednosti u odnosu na litij-ionske baterije. Naime, magnezij nije sklon stvaranju dendrita, što rješava sigurnosne probleme povezane s litij-ionskim baterijama. Dakle, magnezij-ionska baterija može trajati znatno duže od litij-ionske baterije. Uz to, magnezij-ionske baterije mogu se brže puniti jer je vrijeme punjenja litij-ionskih baterija ograničeno kako bi se izbjeglo stvaranje dendrita. Također, magnezij je osmi najzastupljeniji element u Zemljinoj kori i time cijenom prihvatljiv uz mali rizik iscrpljivanja njegovih izvora. Budući da je magnezij sigurniji od litija i ne stvara otrovne spojeve, proizvodnja magnezij-ionskih baterija bila bi ekonomičnija i ekološki prihvatljivija od litij-ionskih baterija. Stoga bi prelazak s litija na magnezij omogućio učinkovitije skladištenje energije uz niže troškove.[18]

## 1.7 Polimerni elektroliti

Polimerni elektroliti se definiraju kao sustavi bez otapala pri čemu se ionska vodljivost ostvaruje otapanjem metalne soli niske energije rešetke u polarnoj polimernoj matrici. Osnova ionske vodljivosti u polimernim elektrolitima su ionizirajuće skupine glavnog polimernog lanca.[19] Mehanizam prijenosa litijevog iona prikazan je na slici 10.




**Slika 10.** Gibanja litijevog iona u polimernoj matrici PEO-a[20]

Polimerni elektroliti se mogu podijeliti na sljedeće kategorije, šira podjela:

1. kruti polimerni elektroliti - pripremaju se kompleksiranjem/otapanjem ionske soli u koordinacijski polarnoj polimernoj matrici. Dobivaju se lijevanjem iz otopine ili tehnikom vrućeg prešanja
2. omekšani polimer-sol kompleksi - pripremaju se dodatkom tekućih omekšavala krutom polimernom elektrolitu čime se povećava vodljivost pri sobnoj temperaturi, ali uz pogoršanje mehaničkih svojstava filma i povećane korozivne reaktivnosti polimernog elektrolita prema metalnoj elektrodi
3. gel polimerni elektroliti - pokazuju visoku vodljivost, ali i nedostatke slične omekšanim polimernim elektrolitima. Dobivaju se ugradnjom velike količine organskog tekućeg otapala ili tekućeg omekšavala u polimernu matricu.
4. gumasti polimerni elektroliti - karakterizira ih nisko staklište kako bi se zadržalo gumasto stanje pri sobnoj temperaturi i omogućila visoka vodljivost. Nastaju miješanjem velike količine soli s malom količinom polimera.
5. kompozitni polimerni elektroliti - analogni su uobičajenim dvofaznim kompozitnim krutim elektrolitnim sustavima. Oni se također pripremaju dispergiranjem malih količina anorganskih ili organskih punila mikrometarskih i nanometarskih dimenzija u krute polimerne elektrolite.[21]

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1 Materijali

Za pripremu uzoraka polimernih mješavina upotrijebljeni su:

Polimeri:

- poli(etilen-oksid) (PEO) viskoznog prosjeka molekulne mase $\overline{M}_v$= 300 000 g $mol^{-1}$, Sigma- Aldrich, Inc., St. Louis, SAD
- magnezijev alginat (MgAlg) raspona molekulnih masa $\overline{M}_v$= 10 000- 600 000 g $mol^{-1}$, Qingdao Hyzlin Biology Development Co., Ltd., Kina

## 2.2 Priprema PEO/MgAlg smjesa

Smjese dvaju polimera pripremljene su miješanjem prahova PEO-a i MgAlg-a u različitim udjelima prikazanim u tablici 1. U navedenoj tablici nalaze se i prikazane oznake mješavina PEO/MgAlg nakon ekstruzije. Homogenizacija prahova PEO-a i MgAlg-a provedena je miješanjem u ahatnom tarioniku u trajanju od 5 min. Tako pripremljene smjese upotrijebljene su za dobivanje polimernih mješavina ekstruzijom kao jednim od postupaka praoblikovanja polimera.

### 2.2.1 Ekstrudiranje

Priprava mješavina PEO/MgAlg provedena je na laboratorijskom dvopužnom ekstruderu HAAKE MiniLab 3 (Thermo Scientific, SAD) koji je prikazan na slici 11. Rad s ekstruderom započinje s tri važna koraka:

- određivanjem temperature cilindra ekstrudera
- određivanjem brzine okretaja pužnih vijaka
- određivanjem vremena doziranja materijala preko lijevka i pneumatske ruke za doziranje

Određivanje temperature cilindra ekstrudera je bitno jer visoka temperatura u cilindru može uzrokovati razgradnju materijala koji se ekstrudira. Ekstruder ima mogućnost podešavanja brzine okretaja pužnih vijaka. Brzina okretaja se podešava sukladno svojstvima materijala koji se ekstrudira. Preliminarnim ekstrudiranjem određeni su navedeni parametri. Temperatura cilindra ekstrudera iznosila je 160 °C dok je brzina

okretaja dvopužnih vijaka bila 80 o $min^{-1}$. Smjesa PEO/MgAlg dodavala se u nekoliko navrata (smjesa se dozira u malim količinama) na način da je vrijeme doziranja materijala preko lijevka i pneumatske ruke za doziranje u svakom navratu iznosilo 2 min. Ukupno vrijeme ekstrudiranja s doziranjem je 9 min.

**Slika 11.** Dvopužni laboratorijski ekstruder HAAKE MiniLab 3

Vijci potiskuju talinu mješavine prema cirkulacijskom kanalu ekstrudera, koji omogućava cirkuliranje taline u ekstruderu kako bi se postigla bolja homogenost. Nakon postizanja konstantne vrijednost tlaka u cilindru talina se ispušta kroz mlaznicu ekstrudera. Dobiveni su filamenti mješavina PEO/MgAlg.

**Tablica 1.** Sastav početnih komponenti i ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg

| Uzorak | Sastav/ mas.% | |
|---|---|---|
| | **PEO** | **MgAlg** |
| prah PEO | 100 | 0 |
| prah MgAlg | 0 | 100 |
| 100PEO/0MgAlg | 100 | 0 |
| 95PEO/5MgAlg | 95 | 5 |
| 90PEO/10MgAlg | 90 | 10 |
| 85PEO/15MgAlg | 85 | 15 |
| 80PEO/20MgAlg | 80 | 20 |
| 75PEO/25MgAlg | 75 | 25 |
| 70PEO/30MgAlg | 70 | 30 |

## 2.3 Infracrvena spektroskopija

Za određivanje međumolekulnih interakcija između PEO-a i MgAlg-a (veza struktura-svojstvo) upotrijebljena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) provedena na FTIR spektrometru Spectrum Two (*PerkinElmer*, SAD) u području valnih brojeva $\bar{\nu}$ =4000-450 cm$^{-1}$, pri rezoluciji od 4 cm$^{-1}$ i 10 snimaka pri 25 °C. FTIR spektri ispitaka snimljeni su tehnikom univerzalne prigušne totalne refleksije (engl. *Universall Attenuated Total Reflectance,* UATR) na dijamantnom refleksijskom elementu pomoću Perkin Elmerovog Spectrum IR računalnog programa.

## 2.4 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za analizu toplinskih svojstava prahova PEO-a i MgAlg-a te mješavina PEO/MgAlg upotrijebljen je diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823$^{e}$ (Mettler Toledo, Švicarska) opremljen sustavom za hlađenje ispod sobne temperature. Instrument je kalibriran indijem ($T_m$ = 156,6 °C, $\Delta H_m$ = 28,45 J g$^{-1}$). 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 cm$^3$ min$^{-1}$). Ispitci su prvo

hlađeni od 25 do -90 °C brzinom 20 °C $min^{-1}$ (prvo hlađenje), zatim zadržani pri toj temperaturi 10 min te zagrijavani od -90 do 110 °C brzinom 20 °C $min^{-1}$ (prvo zagrijavanje). Pri 110 °C zadržani su 5 min nakon čega su ponovno ohlađeni na -90 °C brzinom 20 °C $min^{-1}$ (drugo hlađenje) i zadržani pri toj temperaturi 10 min. Od -90 °C ponovno su zagrijani na 110 °C brzinom 20 °C $min^{-1}$ (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, $T$ / °C: hladne kristalizacije ($T_{cc}$), kristalizacije prije taljenja ($T_{pmc}$), taljenja ($T_m$)
- toplina, $\Delta H$ / 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, $T_{mc}$ / °C
- toplina kristalizacije iz taline, $H_{mc}$ / 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, $T_g$ / °C
- promjena specifičnog toplinskog kapaciteta staklastog prijelaza, $\Delta c_p$ / J $g^{-1}$ $°C^{-1}$.

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

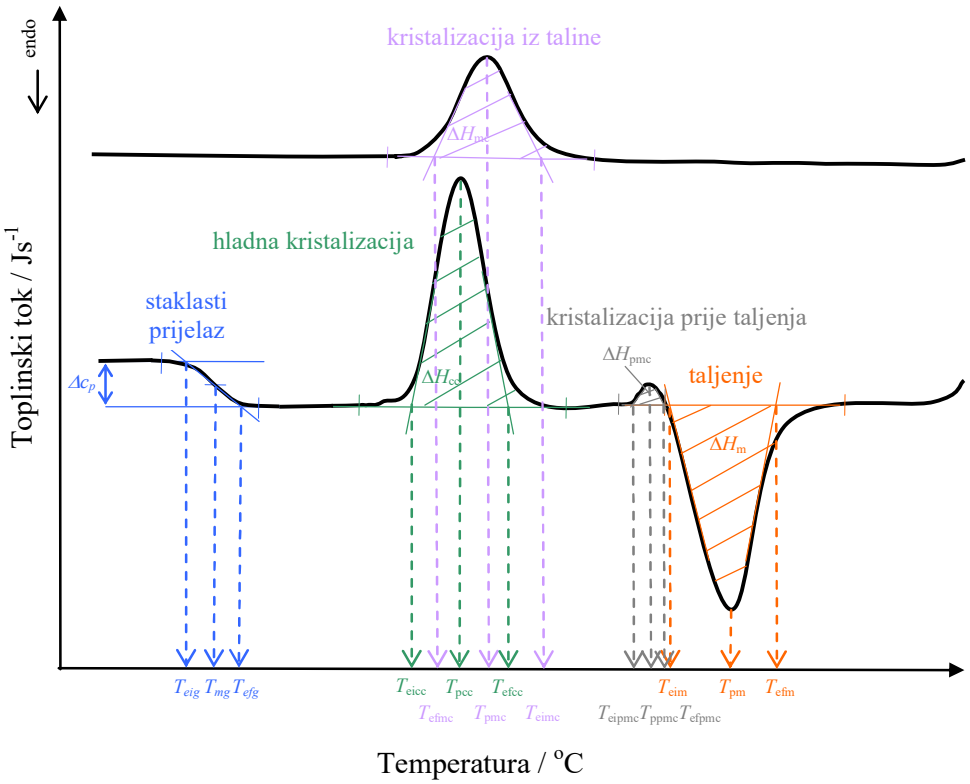
- ekstrapolirana početna temperatura prijelaza, $T_{ei}$ (npr. $T_{eim}$-ekstrapolirana početna temperature taljenja) / °C
- temperatura u vršku endoterme ili egzoterme, $T_p$ / °C
- ekstrapolirana konačna temperatura prijelaza, $T_{ef}$ (npr. $T_{efm}$-ekstrapolirana konačna temperature taljenja) /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

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

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza, $T_{eig}$ / °C

- temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, $T_{mg}$ / °C
- ekstrapolirana konačna temperature prijelaza, $T_{efg}$ / °C.

Način određivanja prijelaza prikazan je na slici 12.




**Slika 12.** Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije[22]

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 1:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times w} \times 100 \qquad (1)$$

gdje je $\Delta H_m^0$ topline taljenja 100 % kristalnog PEO i iznosi 188,1 J g$^{-1}$, a $w$ predstavlja maseni udio PEO-a u kompozitima.[5]

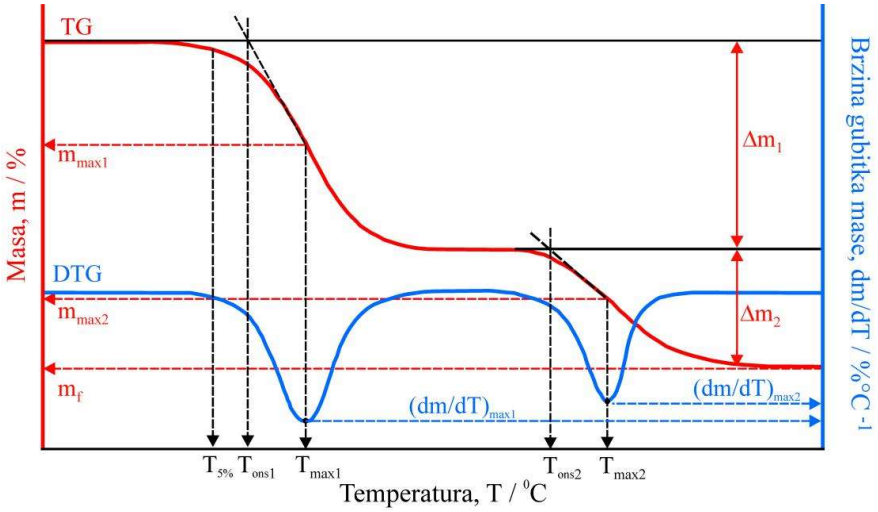
## 2.5 Neizotermna termogravimetrija

Toplinska razgradnja prahova PEO-a i MgAlg-a te mješavina PEO/MgAlg istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom Pyris 8000 TGA (PerkinElmer, SAD). Masa ispitaka bila je 5 ± 0,1 mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 30 do 600 °C u struji dušika (protok je 40 $cm^3$ $min^{-1}$) pri brzini zagrijavanja 10 °C $min^{-1}$. Prije neizotermnog mjerenja ispitci su 1 min izotermno stabilizirani pri 30 °C. 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), $T_{onset}$ / °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, $m_{onset}$ / g ili %
- temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5% početne mase, $T_{5\%}$ / °C
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, $T_{max}$ / °C, a odgovara minimumu DTG krivulje
- masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje, $m_{max}$ / g ili %
- maksimalna brzina razgradnje, $(dm/dT)_{max}$ / % $°C^{-1}$
- gubitak mase u nekom razgradnom stupnju, $\Delta m$ / g ili %
- ostatna masa ispitka, $m_f$ / g ili %.

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

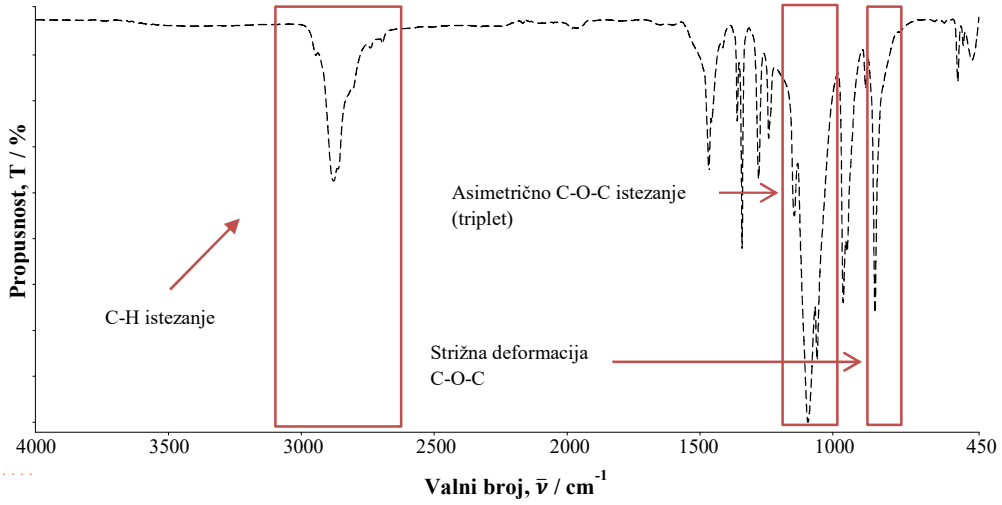



**Slika 13.** Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja[22]

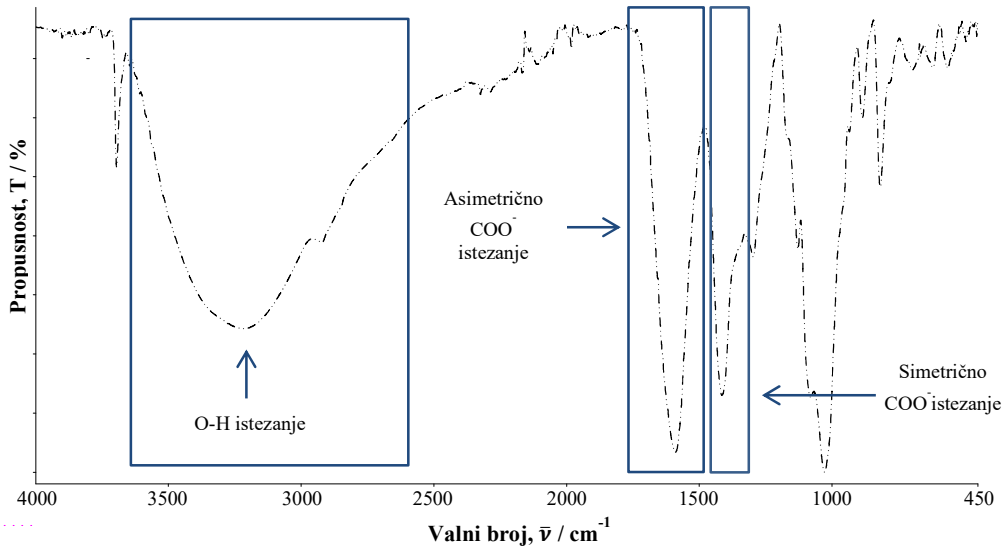
# 3. REZULTATI I RASPRAVA

## 3.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourieorovom transformacijom je provedena s ciljem određivanja interakcija između PEO-a i MgAlg-a koje se manifestiraju pomicanjem karakterističnih vibracijskih vrpci prema većim ili manjim valnim brojevima. Među mogućim interakcijama je vodikova veza koja se može javiti između O-H skupine MgAlg-a i atoma O eterske skupine PEO-a, a ukazuje na mješljivost polimera. Na slikama 14-18 prikazani su FTIR spektri prahova PEO i MgAlg te ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg, dok su pripadajući valni brojevi minimuma vibracijskih vrpci prikazani u tablici 2.

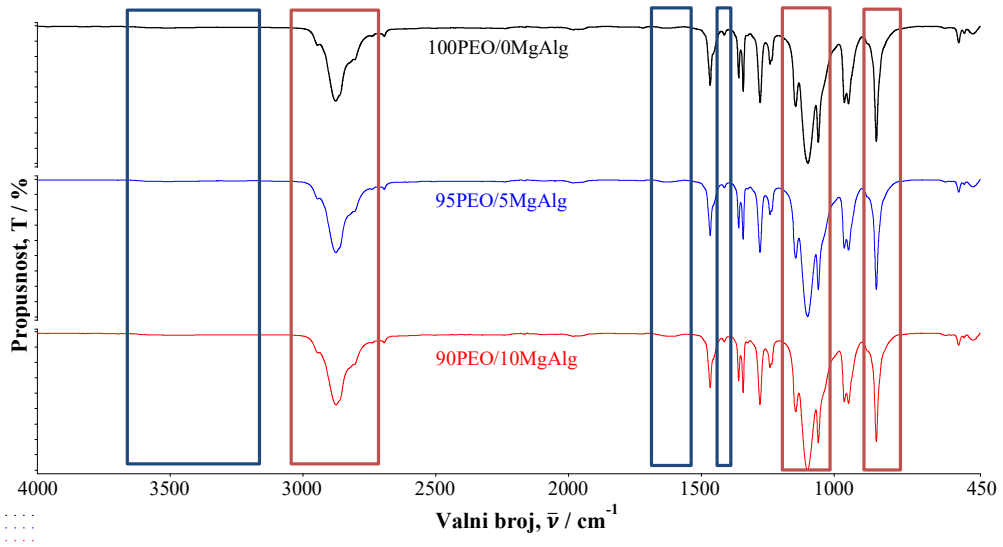



**Slika 14.** FTIR spektar praha PEO-a

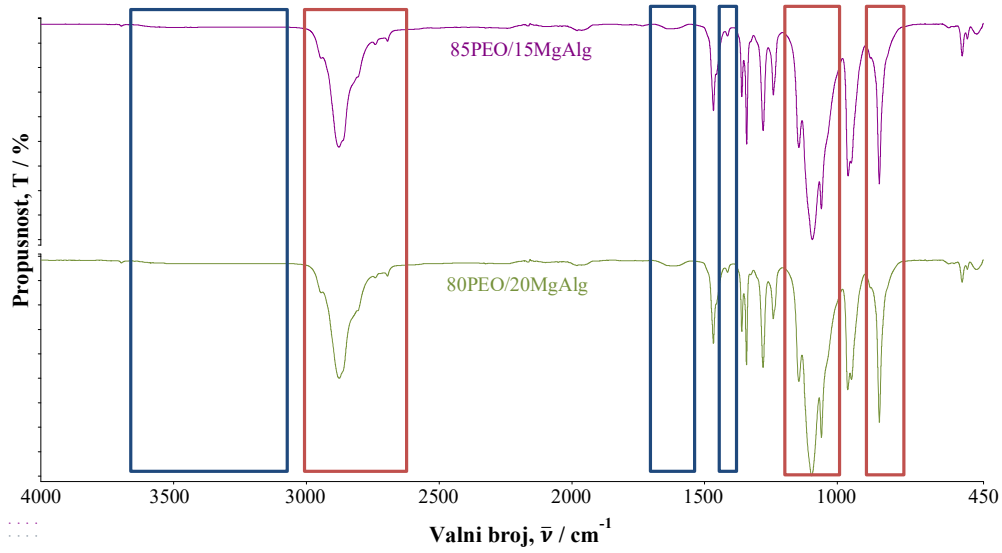



**Slika 15.** FTIR spektar praha MgAlg-a

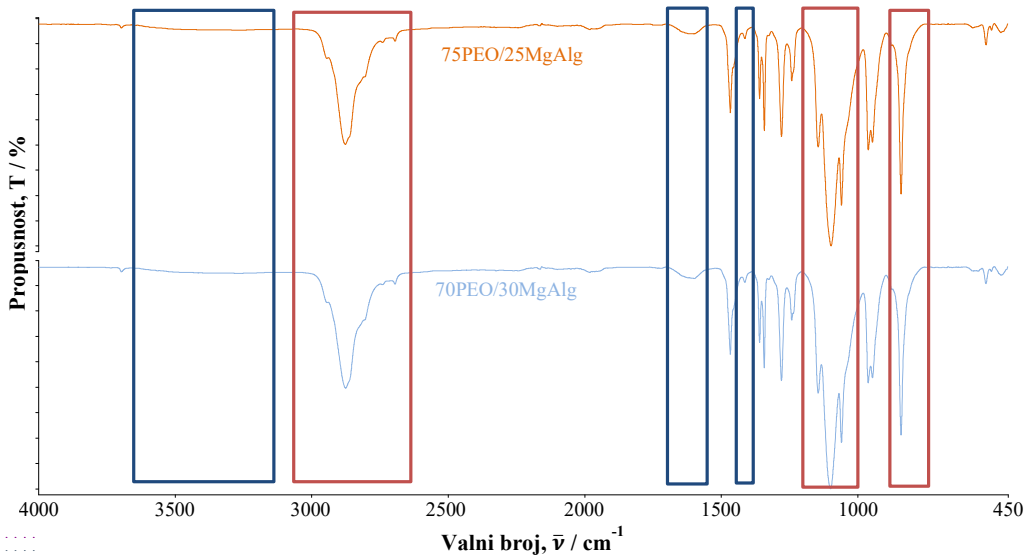
Karakteristične vibracijske vrpce određivane su i početnim komponetama, tj. prahovima PEO-a i MgAlg-a kako bi se mogao odrediti možebitni utjecaj prerade na komponente mješavina. Razmatrane su samo najznačajnije vibracijske vrpce. Karakteristične vibracijske vrpce PEO-a pri 2946/2879/2805 $cm^{-1}$ pripadaju simetričnom i asimetričnom C-H istezanju, 1144/1093/1059 $cm^{-1}$ tripletu asimetričnog istezanja C-O-C skupine, dok vrpca pri 841 $cm^{-1}$ pripada strižnoj deformaciji C-O-C skupine. MgAlg pokazuje karakteristične vibracijske vrpce O-H istezanja pri 3215 $cm^{-1}$, asimetričnog i simetričnog istezanja $COO^-$ skupine pri 1590 i 1413 $cm^{-1}$. Nije uočena značajna promjena vibracijskog spektra ekstrudiranog PEO-a (uzorak 100PEO/0MgAlg) u odnosu na prah PEO-a. Usporedbu praha MgAlg-a i ekstrudiranog MgAlg-a nije moguće provesti jer se MgAlg ne tali pa se nije mogao ni ekstrudirati.




**Slika 16.** FTIR mješavine 100PEO/0MgAlg, 95PEO/5MgAlg i 90PEO/10MgAlg




**Slika 17.** FTIR mješavine 85PEO/15MgAlg i 80PEO/20MgAlg




**Slika 18.** FTIR mješavine 75PEO/25MgAlg i 70PEO/30MgAlg

Na FTIR spektrima polimernih mješavina PEO/MgAlg, slike 16-18, javljaju se karakteristične vibracijske vrpce pojedinih polimera, a intenzitet im je proporcionalan udjelu polimera u mješavini. Istezanje O-H skupine MgAlg-a u mješavinama PEO/MgAlg javlja se kao slaba široka vibracijska vrpca kod koje se uočava pomjeranje vrpce prema nižim valnim brojevima (od 3432 do 3269 $cm^{-1}$) s povećanjem udjela MgAlg-a, tablica 2. Također treba naglasiti kako im se istovremeno povećava i intenzitet, a koji se bolje uočava kada su spektri uzoraka prikazani pojedinačno. Navedeno može ukazivati na prisustvo interakcija u vidu vodikove veze između MgAlg-a i PEO-a. Kod simetričnog i asimetričnog C-H istezanja PEO-a ne uočava se promjena vrijednosti valnih brojeva i intezitetima vibracijskih vrpci, tablica 2. Asimetrično istezanje $COO^-$ skupine se pomiče prema nižim valnim brojevima (od 1623 do 1598$cm^{-1}$) s povećanjem udjela MgAlg-a uz istovremeno povećanje intenziteta, slike 16-18 i tablica 2. U odnosu na asimetrično istezanje $COO^-$ skupine, simetrično istezanje $COO^-$ skupine MgAlg-a se ne javlja, odnosno ne uočava na FTIR spektrima mješavina PEO/MgAlg. Dolazi do ometanja navedene vibracijske vrpce od strane PEO-a.

Asimetrično istezanje C-O-C (triplet) kod čistog ekstrudiranog PEO-a (100PEO/0MgAlg) javlja se pri 1144, 1099 i 1059 $cm^{-1}$ te samo valni broj pri 1099 $cm^{-1}$ pokazuje promjenu s povećanjem udjela MgAlg-a. Kod mješavina PEO/MgAlg navedeni valni broj se nalazi u području od 1100 do 1094 $cm^{-1}$, tablica 2. Obzirom na

navedeno jedino se kod mješavina s 15 i 20 mas.% MgAlg-a uočava značajnija promjena navedenog valnog broja (od 3 do 5 $cm^{-1}$). Strižna deformacija C-O-C skupine koja pripada PEO-u javlja se pri 841 $cm^{-1}$ i nije se promijenila s povećanjem udjela MgAlg-a u mješavini.

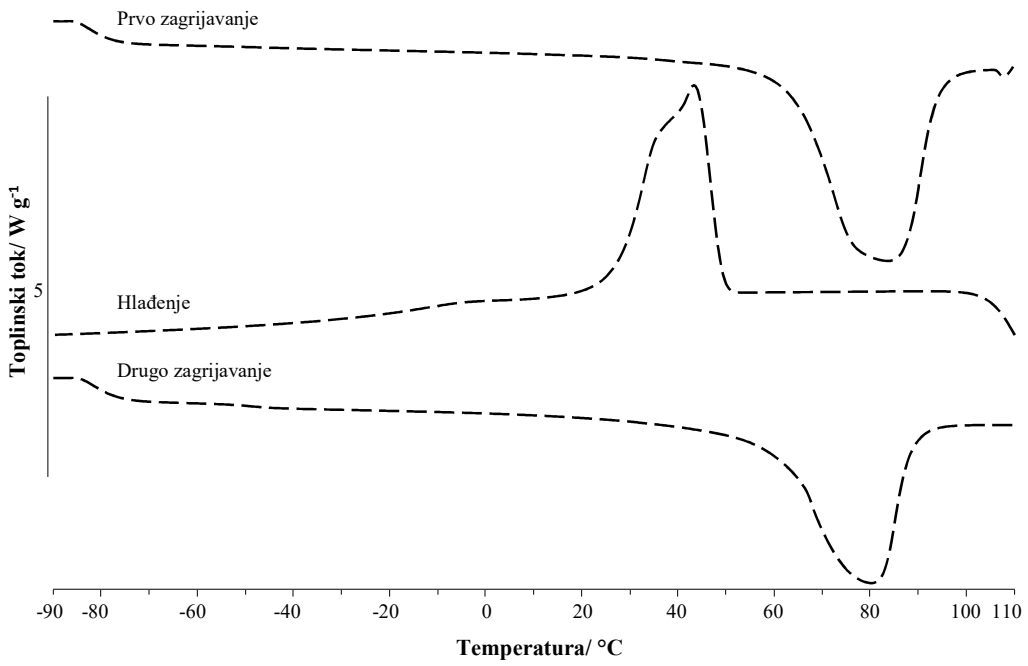
Uočene promjene kod FTIR spektara ispitivanih mješavina pokazuju naznake postojanja vodikove veze kao temeljnog mehanizma povezivanja između PEO-a i MgAlg-a kod nekih sastava mješavine. Dodatna potvrda ove tvrdnje morat će se dokazati i DSC-om u vidu promjene vezane za staklište i talište PEO-a u mješavini. Najčešće se radi o depresiji navedenih faznih prijelaza.

**Tablica 2.** Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpci početnih komponenata i ekstrudata PEO/MgAlg

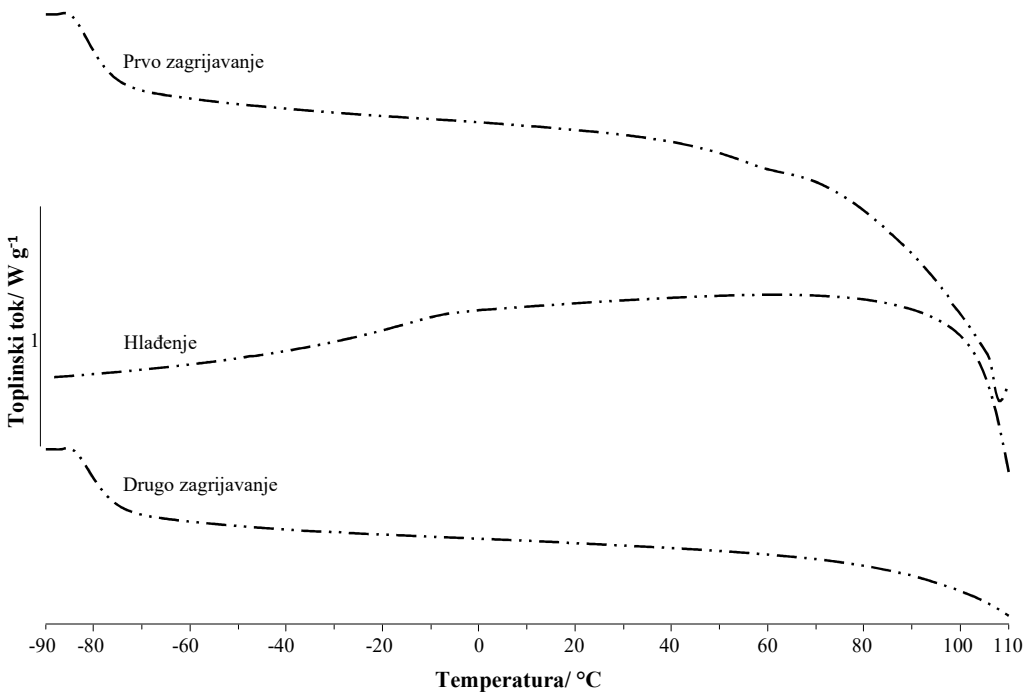
| **Uzorak** | **O-H istezanje/cm$^{-1}$** | **C-H istezanje (sim./asim.)/cm$^{-1}$** | **Asimetrično COO$^{-}$ istezanje/cm$^{-1}$** | **Simetrično COO$^{-}$ istezanje/cm$^{-1}$** | **Asimetrično C-O-C istezanje (triplet)/cm$^{-1}$** | **Strižna deformacija C-O-C/cm$^{-1}$** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| prah PEO | - | 2946/2879/2805 | - | - | 1144/1093/1059 | 841 |
| prah MgAlg | 3215 | - | 1590 | 1413 | - | - |
| 100PEO/0MgAlg | - | 2945/2878/2806 | - | - | 1144/1099/1059 | 841 |
| 95PEO/5MgAlg | 3432 | 2945/2877/2809 | 1623 | - | 1144/1099/1060 | 841 |
| 90PEO/10MgAlg | 3423 | 2944/2876/2808 | 1620 | - | 1144/1100/1060/ | 841 |
| 85PEO/15MgAlg | 3419 | 2945/2878/2806 | 1612 | - | 1144/1094/1060 | 841 |
| 80PEO/20MgAlg | 3417 | 2945/2877/2808 | 1603 | - | 1145/1096/1060 | 841 |
| 75PEO/25MgAlg | 3335 | 2945/2877/2808 | 1599 | - | 1144/1098/1060 | 841 |
| 70PEO/30MgAlg | 3269 | 2942/2876/2807 | 1598 | | 1145/1099/1060 | 841 |

## 3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom želi se utvrditi utjecaj prirodnog polimera na toplinska svojstva i kristalnost sintetskog vodotopljivog polimera kada se prerada vrši pomoću dvopužnog ekstrudera. Normalizirane DSC krivulje prahova PEO-a i MgAlg-a te ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg prikazane su na slikama 19-26. DSC krivulje prikazuju prvo zagrijavanje, hlađenje i drugo zagrijavanje ispitaka. Karakteristične temperature i topline prijelaza prikazane su u tablicama 3 i 4. Krivulje prvog zagrijavanja pokazuju utjecaj termomehaničke prošlosti ekstrudiranih mješavina i utjecaja MgAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a, a krivulje drugog zagrijavanja pokazuju isključivo utjecaj MgAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a.

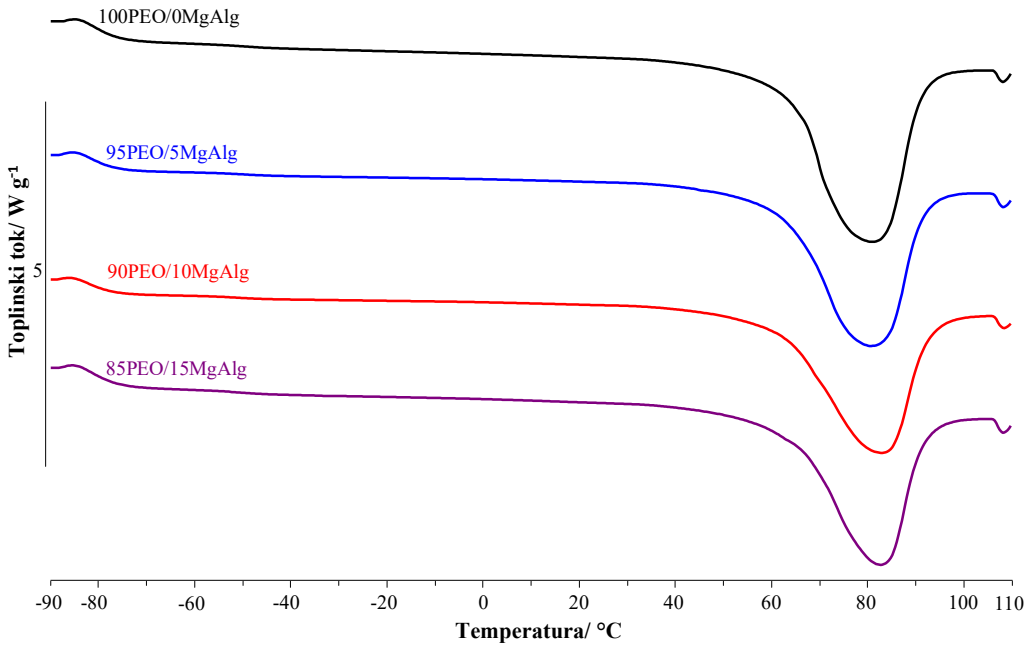



**Slika 19.** DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja praha PEO-a

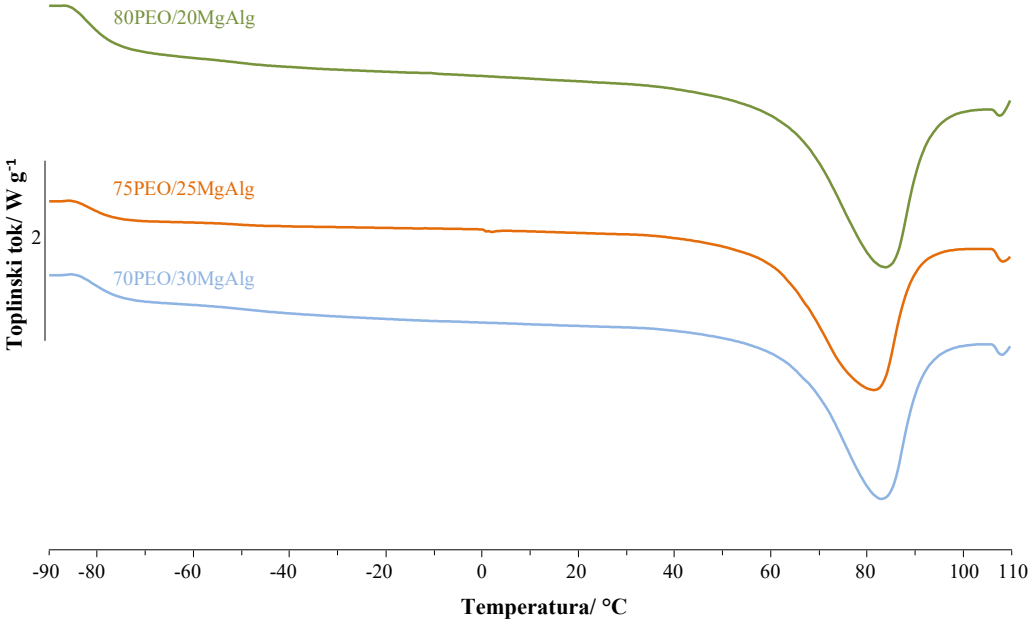



**Slika 20.** DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja praha MgAlg-a

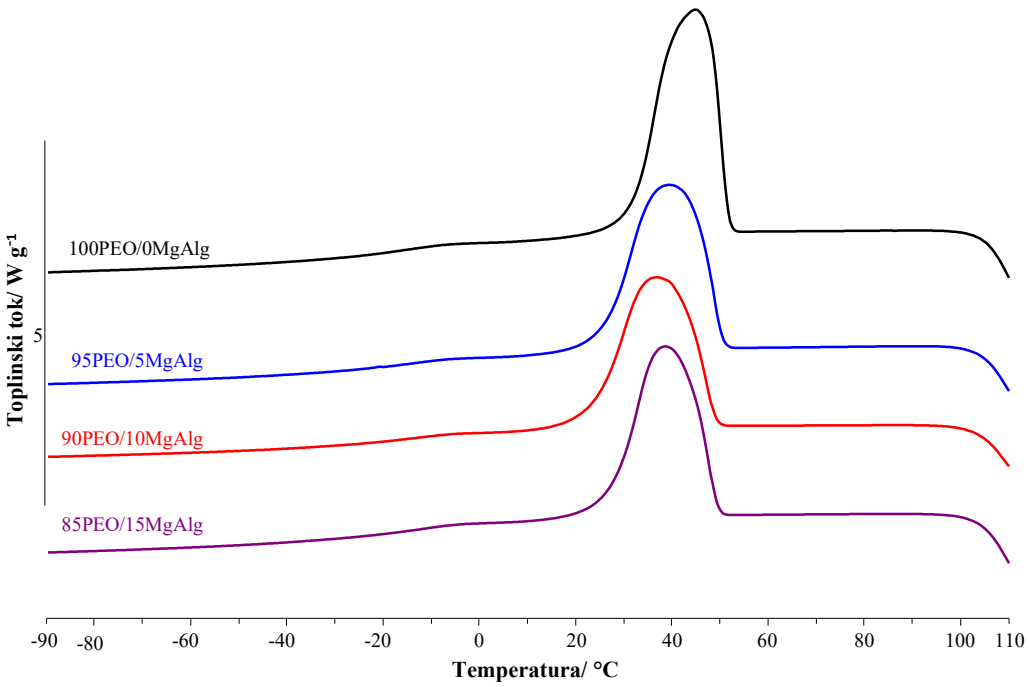
DSC analiza prahova PEO-a i MgAlg-a provedena je kako bi se mogao odrediti možebitni negativni utjecaj prerade na toplinska svojstva komponenata mješavina. Na ovaj način se želi izbjeći krivo tumačenje dobivenih rezultata, tj. krivo tumačenje utjecaja MgAlg-a na toplinska svojstva PEO-a. DSC značajke praha PEO-a i ekstrudiranog PEO-a (uzorak 100PEO/0MgAlg) se značajno ne razlikuju nakon uklanjanja termomehaničke prošlosti materijala (drugo zagrijavanje), slike 19 i 20 te tablice 3 i 4. Kao primjer navedenom su vrijednosti temperature staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti ($T_{mg}$) i temperatura u vršku endoterme taljenja ($T_{pm2}$) uzete iz drugog zagrijavanja uzoraka. Vrijednost $T_{mg}$ kod praha PEO-a je -49 °C a kod ekstrudiranog PEO-a (uzorak 100PEO/0MgAlg) iznosi -48 °C. U slučaju $T_{pm2}$ njezine vrijednosti kod praha PEO-a i ekstrudiranog PEO-a iznose 79 i 77 °C. Prah MgAlg-a u ispitivanom temperaturnom području ne pokazuje fazne prijelaze, slika 20. Usporedba praha MgAlg-a i ekstrudiranog MgAlg nije moguća iz već ranije navedenih razloga.



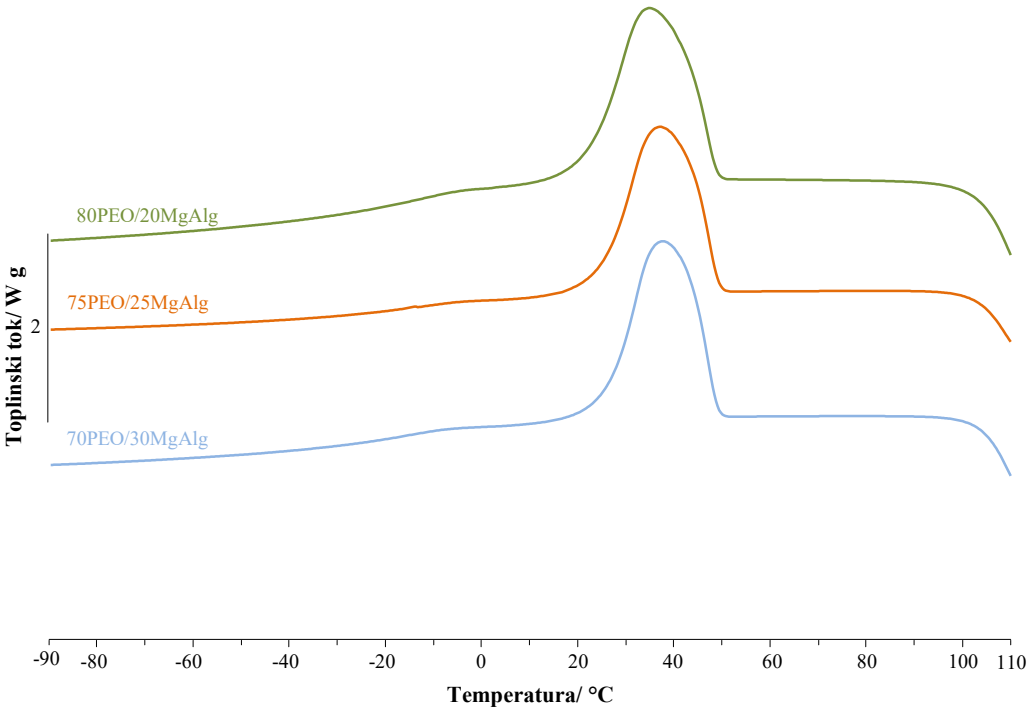

**Slika 21.** DSC krivulje prvog zagrijavanja mješavina 100PEO/0MgAlg, 95PEO/5MgAlg, 90PEO/10MgAlg i 85PEO/15MgAlg



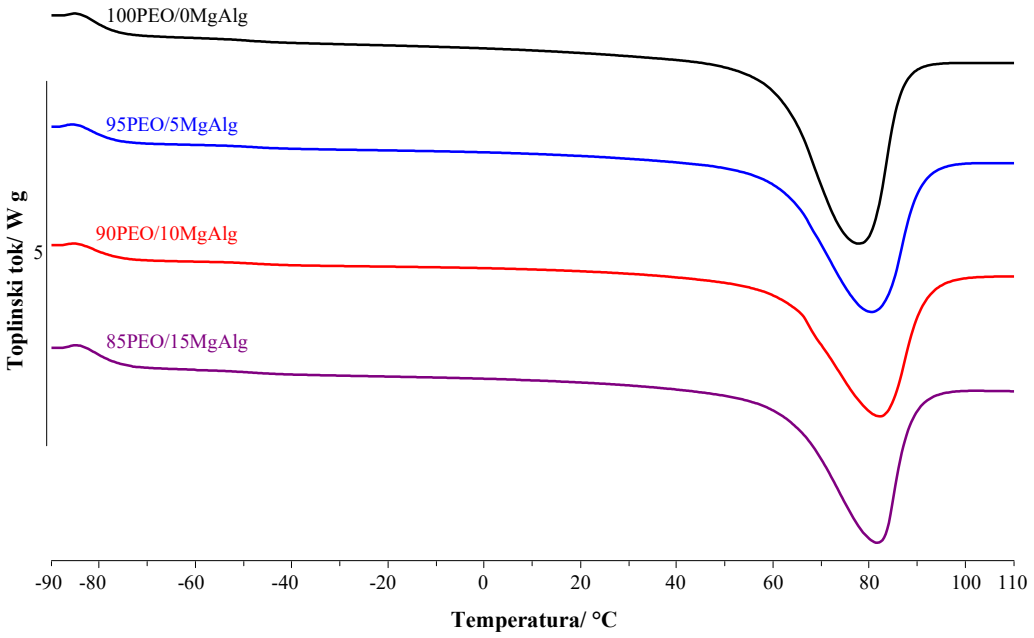

**Slika 22.** DSC krivulje prvog zagrijavanja mješavina 80PEO/20MgAlg, 75PEO/25MgAlg, i 70PEO/30MgAlg



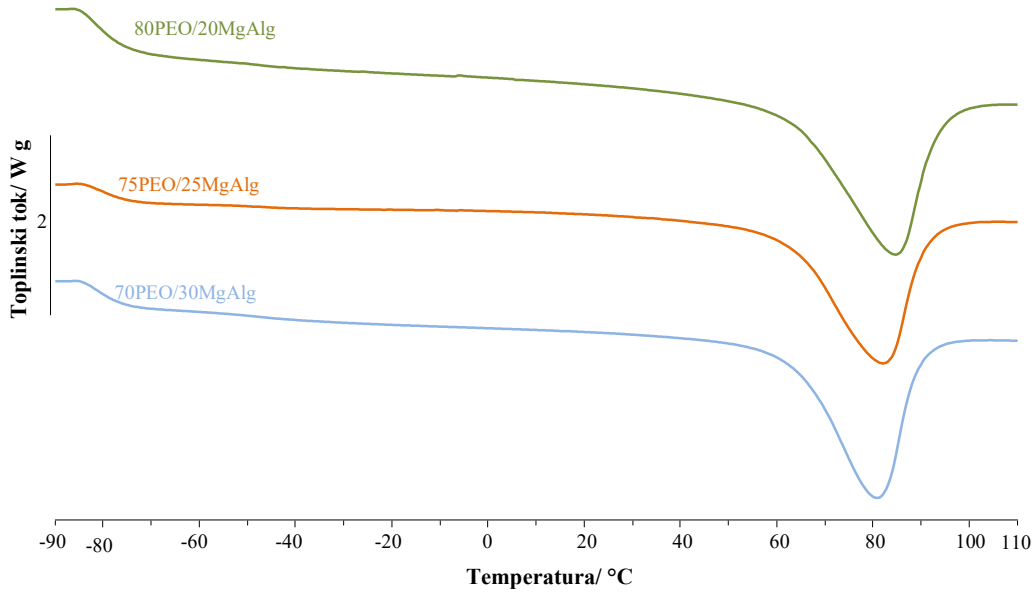

**Slika 23.** DSC krivulje hlađenja mješavina 100PEO/0MgAlg, 95PEO/5MgAlg, 90PEO/10MgAlg i 85PEO/15MgAlg




**Slika 24.** DSC krivulje hlađenja mješavina 80PEO/20MgAlg, 75PEO/25MgAlg, i 70PEO/30MgAlg




**Slika 25.** DSC krivulje drugog zagrijavanja mješavina 100PEO/0MgAlg, 95PEO/5MgAlg, 90PEO/10MgAlg i 85PEO/15MgAlg




**Slika 26.** DSC krivulje prvog zagrijavanja mješavina 80PEO/20MgAlg, 75PEO/25MgAlg, i 70PEO/30MgAlg

**Tablica 3.** Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja početnih komponenata i ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg

| Uzorak | Prvo zagrijavanje | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $T_{eim1}$ /°C | $T_{pm1}$ /°C | $T_{efm1}$ /°C | $-\Delta H_{m1}$ /Jg$^{-1}$ | $X_{c1}$/ % |
| prah PEO | 64 | 83 | 94 | 170,6 | 91 |
| prah MgAlg | - | - | - | - | - |
| 100PEO/0MgAlg | 64 | 80 | 91 | 149,8 | 80 |
| 95PEO/5MgAlg | 63 | 80 | 91 | 133,9 | 75 |
| 90PEO/10MgAlg | 62 | 82 | 92 | 121,9 | 72 |
| 85PEO/15MgAlg | 64 | 82 | 91 | 120,3 | 75 |
| 80PEO/20MgAlg | 63 | 83 | 92 | 111,9 | 74 |
| 75PEO/25MgAlg | 60 | 81 | 90 | 100,1 | 71 |
| 70PEO/30MgAlg | 64 | 82 | 91 | 100,5 | 76 |

Kod mješavine PEO/MgAlg (tablica 3) ekstrapolirana početna temperatura taljenja ($T_{eim1}$) PEO-a se dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a značajno se ne mijenja te se nalazi u rasponu od 60 do 64 °C. Temperatura u vršku endoterme taljenja ($T_{pm1}$) PEO-a se također dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a u mješavini značajno ne mijenja i nalazi u rasponu od 80 do 83 °C. Ekstrapolirana konačna temperatura taljenja ($T_{efm1}$) PEO-a ostaje približno jednaka čistom PEO-u, tj. dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a nalazi se u rasponu od 90 do 92 °C. Toplina taljenja ($-\Delta H_{m1}$) PEO-a se dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a do 25 mas.% snižava od 149,8 do 100,1 J g$^{-1}$ a dodatkom 30 mas.% MgAlg-a ostaje gotovo nepromijenjena (100,5 J g$^{-1}$), tablica 3. Vrijednost stupnja kristalizacije ($X_{c1}$) se dodatkom 5 mas.% MgAlg-a snizi od 80 do 75%, a zatim se povećavanjem udjela MgAlg-a nalazi u rasponu od 71 do 76%, tablica 3. Najmanja vrijednost $X_{c1}$ PEO-a se javlja kod mješavine koja sadrži 25 mas.% MgAlg-a (71%). Promjena $\Delta H_{m1}$ i $X_{c1}$ rezultat je smanjenja udjela PEO-a u mješavini, utjecaja MgAlg-a na kristalizaciju PEO-a kao i odraz utjecaja termomehaničke prošlosti uzoraka. Nakon drugog zagrijavanja jasnije će se vidjeti utjecaj MgAlg-a na vrijednosti $\Delta H_m$ i $X_c$. Cilj istraživanja je značajno smanjivanje udjela kristalne faze PEO-a zbog postizanja bolje provodnosti PEO-a kad se u njega doda magnezijeve sol, što se prema značajkama prvog zagrijavanja nije postiglo.

**Tablica 4.** Značajke DSC krivulja hlađenja i drugog zagrijavanja početnih komponenata i ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg

| Uzorak | Hlađenje | | | | Drugo zagrijavanje | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_{eimc}$ /°C | $T_{pmc}$ /°C | $T_{efmc}$ /°C | $\Delta H_{mc}$ /$Jg^{-1}$ | $T_{eig}$ /°C | $T_{mg}$ /°C | $T_{efg}$ /°C | $\Delta c_p$ /$Jg^{-1}K^{-1}$ | $T_{eim2}$ /°C | $T_{pm2}$ /°C | $T_{efm2}$ /°C | $-\Delta H_{m2}$ /$J\ g^{-1}$ | $X_{c2}$ /% |
| prah PEO | 50 | 44 | 28 | 121,6 | -53 | -49 | -45 | 0,14 | 61 | 79 | 88 | 133,1 | 71 |
| prah MgAlg | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 100PEO/0MgAlg | 52 | 46 | 32 | 131,9 | -54 | -48 | -44 | 0,13 | 60 | 77 | 87 | 136,5 | 73 |
| 95PEO/5MgAlg | 51 | 40 | 26 | 119,1 | -53 | -48 | -43 | 0,11 | 60 | 80 | 90 | 124,2 | 70 |
| 90PEO/10MgAlg | 49 | 37 | 24 | 109,6 | -53 | -47 | -42 | 0,12 | 61 | 81 | 91 | 117,0 | 69 |
| 85PEO/15MgAlg | 50 | 39 | 27 | 108,7 | -52 | -47 | -44 | 0,11 | 62 | 81 | 89 | 114,1 | 71 |
| 80PEO/20MgAlg | 49 | 35 | 22 | 102,2 | -50 | -45 | -43 | 0,13 | 62 | 83 | 93 | 105,3 | 70 |
| 75PEO/25MgAlg | 50 | 38 | 25 | 91,0 | -52 | -47 | -43 | 0,10 | 62 | 81 | 91 | 95,4 | 68 |
| 70PEO/30MgAlg | 49 | 38 | 26 | 91,8 | -54 | -48 | -43 | 0,19 | 63 | 80 | 89 | 95,5 | 73 |

Kristalizacija iz taline javlja se kod svih mješavina PEO/MgAlg, slika 23 i 24 i tablica 4. Vrijednost ekstrapolirane početne temperature kristalizacije iz taline ($T_{eimc}$) PEO-a se dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a do 30 mas.% nalazi u rasponu od 49 do 52 °C. Temperatura kristalizacije iz taline u vršku egzoterme ($T_{pmc}$) PEO-a se dodatkom 5 mas.% MgAlg-a u mješavinu snizi za 6 °C, a daljnjim povećanjem udjela MgAlg-a se značajno ne mijenja i nalazi u rasponu od 35 do 40 °C, tablica 4. Slična promjena je uočena i kod ekstrapolirane konačne temperature kristalizacije ($T_{efmc}$) PEO-a kod koje se dodatkom 5 mas.% MgAlg-a vrijednost $T_{efmc}$ snizi od 32 do 26 °C, a daljnjim povećavanjem udjela MgAlg-a nalazi u rasponu od 22 do 27 °C. Najveća promjena navedenih toplinskih značajki javlja se kod mješavine s 20 mas.% MgAlg-a. Toplina kristalizacije iz taline ($\Delta H_{mc}$) PEO-a se dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a snižava od 131,9 do 91,0 J $g^{-1}$, tablica 4. Niže vrijednosti $T_{mc}$ PEO-a kod mješavina u odnosu na čisti ekstrudirani PEO-a (100PEO/0MgAlg) ukazuju na djelovanje MgAlg-a kao prepreke kristalizaciji PEO-a tijekom kontroliranog hlađenja, neovisno o udjelu MgAlg-a.

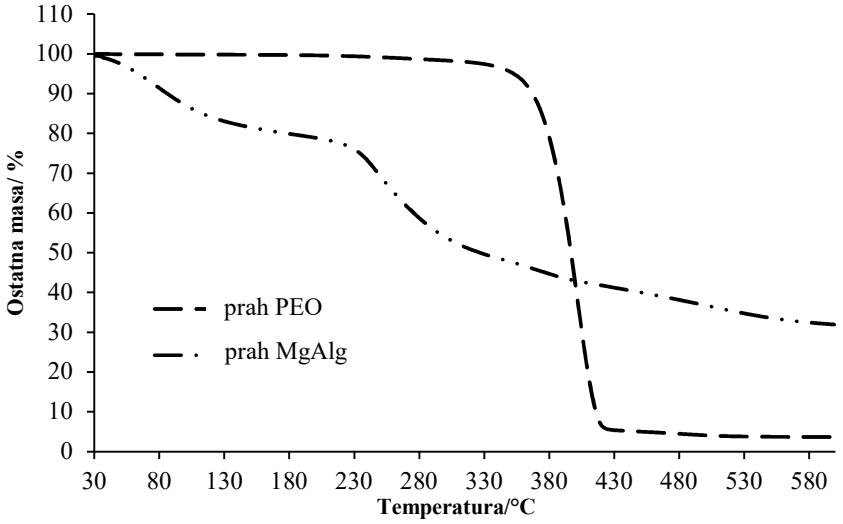
Ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza ($T_{eig}$), pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti ($T_{mg}$) i ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza ($T_{efg}$) se dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a u mješavinama PEO/MgAlg nalaze u rasponu od -50 do -54 °C, od -45 do -48 °C i od -42 do -44 °C, tablica 4. Jedino se kod mješavine s 20 mas.% MgAlg-a uočava nešto veći pomak, tj. depresija vrijednosti navedenih toplinskih značajki u odnosu na ostale uzorke i to za max. 4 °C. Navedene promjena stakališta kod ovog uzorka ukazuje na postojanje interakcija između PEO-a i MgAlg-a. Uzimajući u obzir i promjene FTIR spektara kod mješavine 80PEO/20MgAlg u odnosu na čisti ekstrudirani PEO, može se potvrditi djelomična mješljivost ispitivanih polimera. Vrijednosti promjene specifičnog toplinskog kapaciteta ($\Delta c_p$) PEO-a analiziranih ekstrudiranih uzoraka se nalaze u rasponu od 0,10 do 0,19 J $g^{-1}$ $K^{-1}$, tablica 4. Mješavina 75PEO/25MgAlg će se nešto brže zagrijavati od ostalih uzoraka. Nakon uklanjanja termomehaničke prošlosti uzoraka vrijednosti $T_{eim2}$, $T_{pm2}$ i $T_{efm2}$ se dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a u mješavinama PEO/CaAlg nalaze u rasponu od 60 do 63 °C, od 77 do 83 °C i od 87 do 93 °C, tablica 4. Jedino se kod mješavine sa 20 mas.% MgAlg-a uočava nešto veći pomak vrijednosti navedenih toplinskih značajki u odnosu na ostale uzorke i to za max. 6 °C prema višim temperaturama u odnosu na čisti PEO. Obzirom na utjecaj MgAlg-a na kristalizaciju PEO-a, te činjenicu kako je PEO kristalast

polimer a MgAlg amorfan, mogao se očekivati suprotan efekt MgAlg-a na taljenje PEO-a u vidu porasta tališta a ne depresije tališta. Navedeno može biti odraz rekristalizacije, poboljšavanja savršenosti kristala te povećanja veličine kristala.[23] Vrijednost $-\Delta H_{m2}$ PEO-a se povećanjem udjela MgAlg-a do 30 mas.% u mješavini snižava od 136,5 do 95,5 J $g^{-1}$ tablica 4. Vrijednost $X_{c2}$ PEO-a se dodatkom i povećanjem udjela MgAlg nalazi u rasponu od 68 do 73%, tablica 4. Najmanja vrijednost $X_{c2}$ PEO-a se javlja kod mješavine s 25 mas.% (68%). Uklanjanjem termomehaničke prošlosti ekstrudiranih uzoraka utvrđeno je ometanje kristalizacije PEO-a iz taline dodatkom MgAlg-a, ali udio kristalne faze je ostao gotovo nepromijenjen kod svih mješavina u odnosu na ekstrudirani PEO.

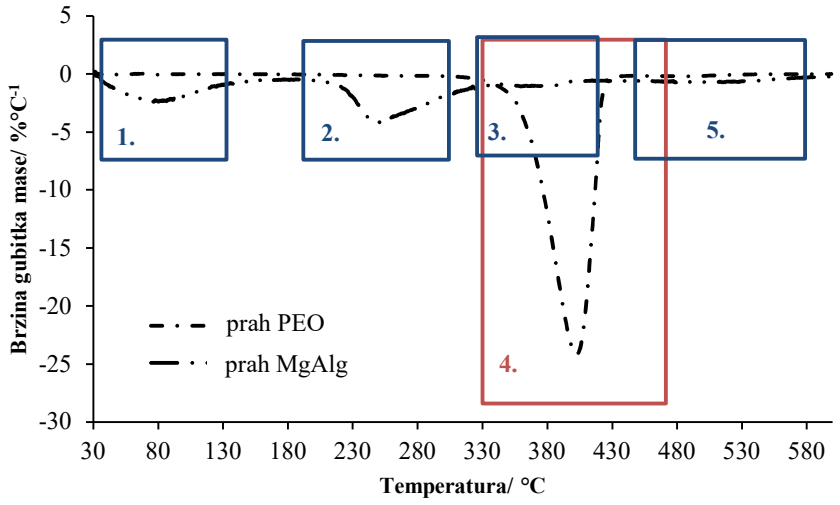
Istraživanje utjecaja MgAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost ekstrudiranog PEO-a ukazalo je kako najveći potencijal za pripravu SPE s magnezijevim solima ima mješavina 80PEO/20MgAlg. Promjena staklišta i tališta kod ovog sastava potvrđuje djelomičnu mješljivost PEO/MgAlg mješavine. Također, treba napomenuti kako ekstrudirani uzorci koji sadrže do 20 mas.% MgAlg-a pokazuju bolja preradbena svojstva te nemaju hrapavu površinu nakon ekstruzije kao mješavine s većim udjelom MgAlg.

## 3.3 Neizotermna termogravimetrija

Ispitivanje strukturnih promjena te promjena toplinskih svojstava i kristalnosti PEO-a uslijed dodavanja MgAlg-a poželjno je nadopuniti i ispitivanjem utjecaja MgAlg-a na toplinsku postojanost PEO-a. Analiza toplinske postojanosti prahova PEO-a i MgAlg-a te ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg provedena je pomoću neizotremne termogravimetije. Materijali koji se žele primjenjivati kao SPE-e moraju imati minimalnu toplinsku postojanost do 150 °C.[20] Dobivene TG i DTG krivulje prahova PEO-a i MgAlg-a te ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg prikazane su na slikama 27-36, a karakteristične značajke u tablicama 5 i 6. Razgradni stupnjevi MgAlg-a i PEO-a su označeni brojevima od 1. do 5. te ukazuju na razgradnju MgAlg-a (oznake 1., 2., 3. i 5.) ili PEO-a (oznaka 4.) u ovisnosti o kronološkom redoslijedu razgradnog stupnja u ispitivanom temperaturnom području.




**Slika 27.** TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje prahova PEO-a i MgAlg-a

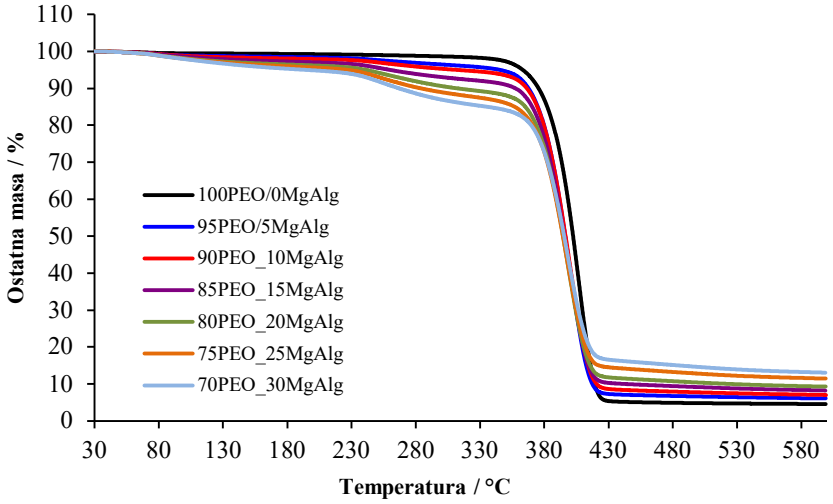



**Slika 28.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje prahova PEO-a i MgAlg-a

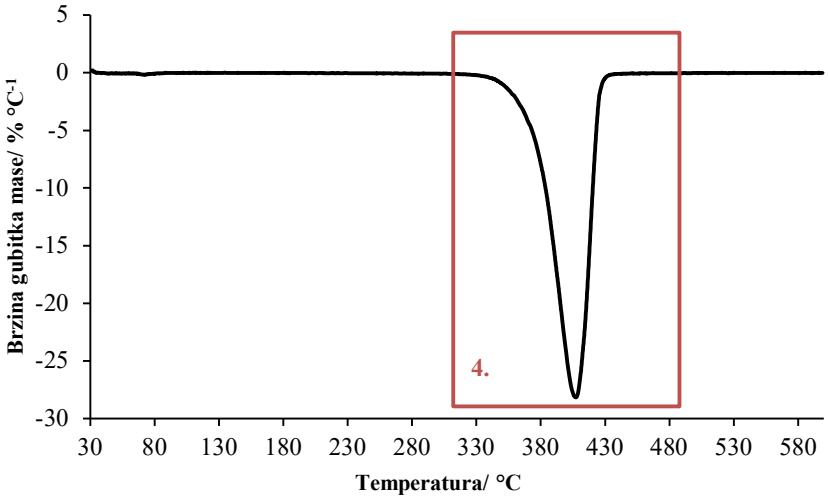
Analiza prahova PEO-a i MgAlg-a provedena je iz istog razloga kao i kod FTIR-a i DSC-a, odnosno zbog određivanja možebitne razgradnje polimera uzrokovane ekstrudiranjem pri 160 °C. Prah PEO-a se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje dok se prah MgAlg-a razgrađuje u četiri stupnja razgradnje, slike 27 i 28. Prah PEO-a je za oko 150 °C toplinski postojaniji od praha MgAlg-a, zanemarujući gubitak vlage MgAlg-a u prvom stupnju razgradnje. Gotovo se u potpunosti razgrađuje (ostatna masa ($m_f$) iznosi 3,6%) za razliku od MgAlg-a kod kojeg $m_f$ iznosi 31,9%, tablica 5. Maksimalna brzina razgradnje $(dm/dT)_{max}$ PEO-a je znatno veća (24,1 % °C$^{-1}$) u odnosu na $(dm/dT)_{max}$ svih stupnjeva razgradnje MgAlg-a (od 0,7 do 4,2 % °C$^{-1}$), tablica 5. Kod praha MgAlg-a, kao što je već spomenuto, prvi stupanj razgradnje (oznaka 1.) predstavlja uklanjanje apsorbirane vode (gubitak mase u nekom razgradnom stupnju, $\Delta m$=20,2%), tablica 5. Mješavine su pripravljane sa sušenim MgAlg-om dok je za ovu analizu uporijebljen nesušeni MgAlg. Cilj je bio ukazati na veliku higroskopnost alginata te nužno čuvanje uzoraka pod vakuumom. Drugi stupanj razgradnje (oznaka 2.) je najveći ($\Delta m$=31,3%), u trećem stupnju razgradnje (oznaka 3.) se izgubi svega 6,6% a u četvrtom (oznaka 5.) 9,9 % početne mase uzorka tablica 5. Glavni stupanj razgradnje MgAlg-a je drugi stupanj i javlja u temperaturnom području od 200 do 300 °C, treći stupanj razgradnje se javlja u temperaturnom području od 330 do 380 °C a četvrti u temperaturnom području od 400 do 580 °C, slike 27 i 28.

Uzorak 100PEO/0MgAlg, tj. čisti ekstrudirani PEO, se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje u temperaturnom području od 330 do 450 °C, slike 29 i 30. Temperatura pri

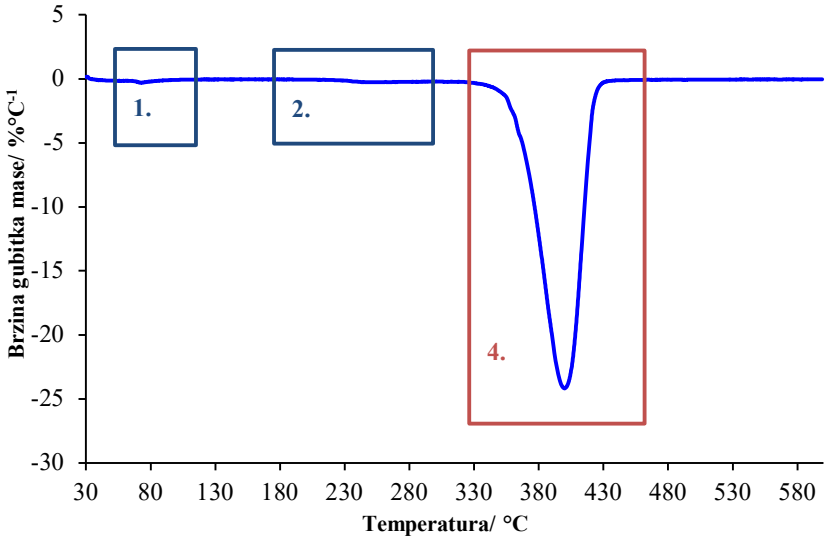
kojoj gubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperatura početka razgradnje ($T_{onset}$) i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ($T_{max}$) iznose 363, 385 i 407 °C. Vrijednosti mase ispitka pri temperaturi početka razgradnje ($m_{onset}$), mase ispitaka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje ($m_{max}$) i $m_f$ iznose 98,4, 36,3 i 4,5% dok $(dm/dT)_{max}$ iznosi 28,2 % °C$^{-1}$. Značajke TG i DTG krivulja praha PEO-a i ekstrudiranog PEO-a (100PEO/0MgAlg) se nešto razlikuju, ali ne ukazuju na razgradnju PEO-a uvjetovanu postupkom prerade, slike 27, 28, 29 i 30 te tablica 5. Usporedba praha MgAlg-a i ekstrudiranog MgAlg-a nije bila moguća zbog već spomenutih razloga.



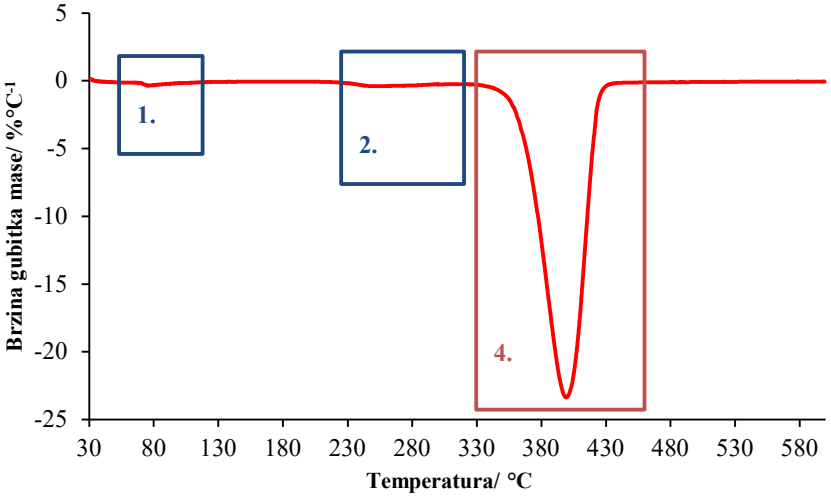

**Slika 29.** TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje mješavina PEO/MgAlg



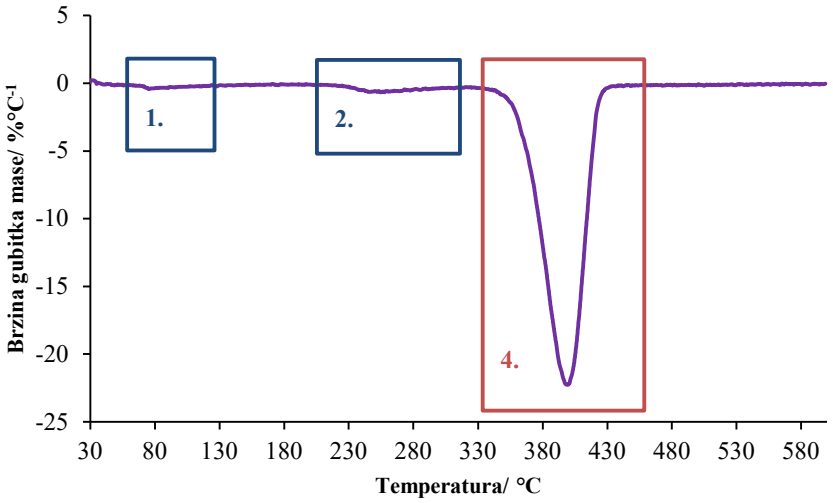

**Slika 30.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 100PEO/0MgAlg



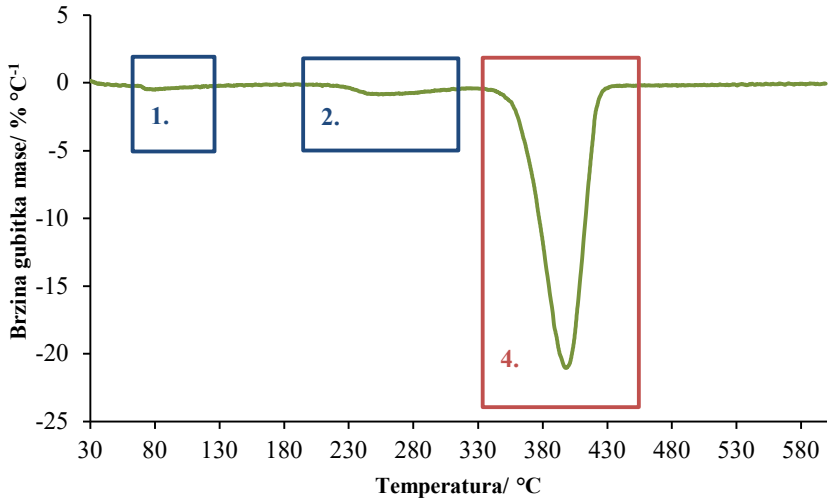

**Slika 31.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 95PEO/5MgAlg



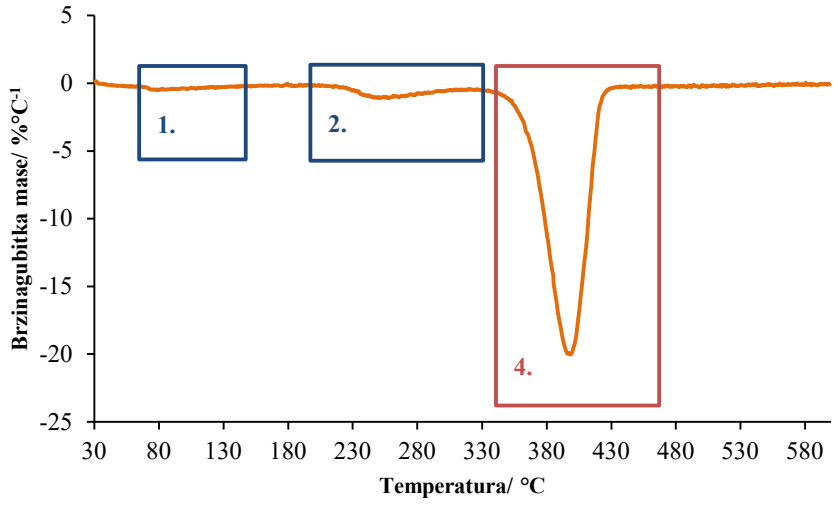

**Slika 32.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 90PEO/10MgAlg



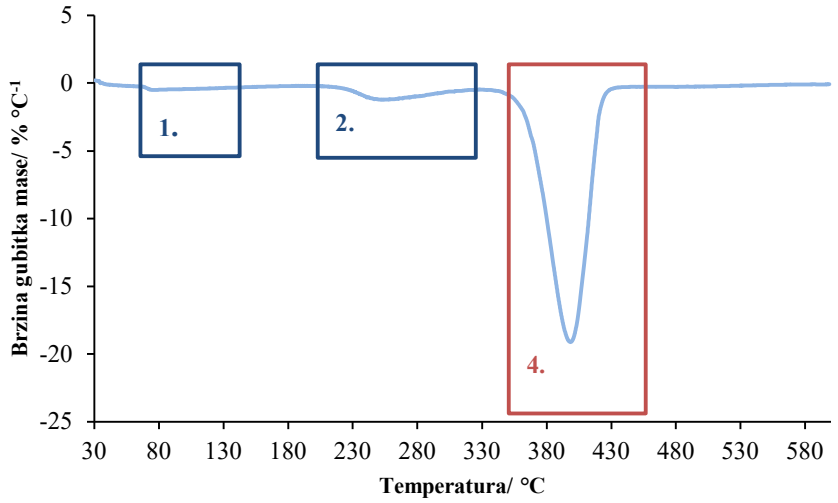

**Slika 33.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 85PEO/15MgAlg




**Slika 34.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 80PEO/20MgAlg




**Slika 35.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 75PEO/25MgAlg




**Slika 36.** DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje 70PEO/30MgAlg

Mješavine PEO/MgAlg razgrađuju se u tri stupnja razgradnje, kao što je i označeno na DTG krivuljama, slike 31-36 (oznaka: 1.-uklanjanje apsorbirane vode, 2.-razgradnja MgAlg i 4.-razgradnja PEO-a). Prisutna vlaga u ekstrudiranim uzorcima čuvanim pod vakuumom potvrđuje veliku higroskopnost alginata i tijekom brze priprave za sva ispitivanja. Kako se udio MgAlg-a u mješavini povećavao tako se i povećala sposobnost materijala da upije vlagu iz okoline, vrijednost $\Delta m$ iznosi od 1,4 do 5,0% (tablice 5 i 6). Alginati zbog svojih strukturnih predispozicija pokazuju sklonost apsorpcije vode iz

okoline.[24] Obzirom na navedeno prvi stupanj se neće razmatrati kao stupanj razgradnje mješavina PEO/MgAlg. Iako vlaga u uzorcima utječe na vrijednost $T_{5\%}$ mješavina ipak se jasno uočava njeno snižavanje s dodatkom i povećanjem udjela MgAlg-a u mješavini (od 363 do 194 °C). Razgradnja MgAlg-a (oznaka 2. na slikama 31-36) i razgradnja PEO-a (oznaka 4. na slikama 31-36) su zasebno razmatrane kako bi se uočila posljedica interakcija između PEO-a i MgAlg-a.

U mješavinama PEO/MgAlg MgAlg ima za oko 160 °C lošiju toplinsku postojanost od PEO-a, tablice 5 i 6. Vrijednost $T_{onset}$ MgAlg-a u mješavini (oznaka 2.) se s povećanjem udjela MgAlg-a postupno povećava od 214 do oko 228 °C, a vrijednost $T_{max}$ se nalazi u području od 248 do 255 °C, tablice 5 i 6. Kako se ekstrudirani MgAlg nije mogao pripraviti, ne mogu se ni donositi zaključci o utjecaju PEO-a na MgAlg, tj. o možebitnim interakcijama između MgAlg-a i PEO-a. Vrijednosti $m_{onset}$ i $m_{max}$ MgAlg-a se u ispitivanim mješavinama snižavaju s povećanjem udjela MgAlg-a od 98,7 do 94,9 % i od 97,5 do 91,5%, tablice 5 i 6. Vrijednosti $(dm/dT)_{max}$ MgAlg-a u mješavinama (oznaka 2.) su puno niže od vrijednosti $(dm/dT)_{max}$ PEO-a u mješavinama, kao što je uočeno i kod prahova (tablice 5 i 6). Povećanjem udjela MgAlg-a u mješavini PEO/MgAlg vrijednost $(dm/dT)_{max}$ MgAlg-a se povećava od 0,3 do 1,2% °C$^{-1}$, razgradnja MgAlg-a se ubrzava (tablice 5 i 6). Povećanje gubitka mase MgAlg-a u mješavini s povećanjem udjela MgAlg-a u mješavini (od 2,1 do 9,8%) je očekivano obzirom na veliku vrijednost $\Delta m$ određenu kod praha MgAlg-a, tablice 5 i 6.

Analiza toplinskih značajki PEO-a u mješavini ukazuje na snižavanje vrijednosti $T_{onset}$ PEO-a (oznaka 4. na slikama i u tablicama) dodatkom 5 mas.% MgAlg-a od 385 do 377 °C, a povećanjem udjela MgAlg-a do 30 mas.% ostaje u rasponu od 375 do 378 °C. Vrijednosti $T_{max}$ PEO-a se slično mijenja, tj. dodatkom 5 mas.% MgAlg-a snizi se od 407 do 400 °C a povećanjem udjela MgAlg-a se značajno ne mijenja, tablice 5 i 6. Dodatak MgAlg-a PEO-u ima za posljedicu lošiju toplinsku postojanost PEO-a u mješavini neovisno o udjelu MgAlg-a. Vrijednost $m_{onset}$ PEO-a u mješavini se postepeno snižava s povećanjem udjela MgAlg-a u mješavini od 98,4 do 85,2%, dok se vrijednost $m_{max}$ dodatkom 5 mas.% poveća od 36,3 do 41,3% a daljnjim povećanjem udjela MgAlg-a nalazi u rasponu od 41,3 do 45,3%, tablice 5 i 6. Razgradnja PEO-a u mješavinama se usporava s povećanjem udjela MgAlg-a, odnosno vrijednosti $(dm/dT)_{max}$ se snižavaju od 28,2 do 19,1 % °C$^{-1}$. Povećavanjem udjela MgAlg-a a smanjivanjem udjela PEO-a u mješavini posljedično dolazi do snižavanja vrijednosti $\Delta m$ trećeg razgradnog stupnja mješavine (oznaka 4.) od 95,4 do 72,1%, tablice 5 i 6.

Vrijednosti $m_f$ mješavina PEO/MgAlg se s povećanjem udjela MgAlg-a u mješavini povećaju od 4,5 do 13,1%, tablice 5 i 6. Očito je kako magnezij u strukturi molekule alginata pridonosi stvaranju produkata razgradnje postojanih do 600 °C. U literaturi su pronađeni TG podatci za natrijev alginat kod kojeg $m_f$ u području do 500 °C iznosi oko 40% zbog stvaranja natrijevog karbonata.[25] Slični se zaključci mogu donijeti i kod MgAlg-a, nastajanje magnezijevog karbonata koji se dalje razgrađuje na MgO i $CO_2$. Zbog nedostataka literaturnih izvora na ovu temu ne može se točno tvrditi što i kada nastaje tijekom razgradnje MgAlg-a u inertnoj atmosferi.

Razgradnja ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg odvija se pri nižim temperaturama od ekstrudiranog PEO-a. Ekstrudirane mješavine imaju lošiju toplinsku postojanost zbog lošije toplinske postojanosti MgAlg-a. Promjene navedenih značajki te sama TG analiza ne služi za ispitivanje interakcija između MgAlg-a i PEO-a, ali zato utvrđena toplinska postojanost mješavine ukazuje na mogućnost uporabe ovog materijala kao krutog polimernog elektrolita uz obavezno uklanjanje zaostale vode.

**Tablica 5.** Značajke TG i DTG krivulja početnih komponenata i ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg

| Uzorak | Temperaturno područje | $T_{5\%}$ /°C | $T_{onset}$ /°C | $m_{onset}$ /% | $T_{max}$ /°C | $m_{max}$ /% | $(dm/dT)_{max}$ /% °C$^{-1}$ | Δm /% | $m_f$ /% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| prah PEO | 4. | 353 | 376 | 98,3 | 404 | 33,2 | 24,1 | 96,3 | 3,6 |
| prah MgAlg | 1. | 64 | 46 | 99,9 | 80 | 91,5 | 2,4 | 20,2 | 31,9 |
| | 2. | | 226 | 79,6 | 249 | 69,8 | 4,2 | 31,3 | |
| | 3. | | 346 | 48,3 | 371 | 45,6 | 1,0 | 6,6 | |
| | 5. | | 427 | 41,8 | 515 | 35,8 | 0,7 | 9,9 | |
| 100PEO/0MgAlg | 4. | 363 | 385 | 98,4 | 407 | 36,3 | 28,2 | 95,4 | 4,5 |
| 95PEO/5MgAlg | 1. | 345 | 51 | 100,0 | 73 | 99,4 | 0,3 | 1,4 | 6,1 |
| | 2. | | 214 | 98,7 | 255 | 97,5 | 0,3 | 2,1 | |
| | 4. | | 377 | 96,5 | 400,0 | 41,3 | 24,2 | 90,4 | |
| 90PEO/10MgAlg | 1. | 312 | 80 | 99,3 | 77 | 99,4 | 0,4 | 1,9 | 7,0 |
| | 2. | | 221 | 98,2 | 253 | 96,9 | 0,4 | 3,2 | |
| | 4. | | 378 | 95,0 | 399 | 44,1 | 23,4 | 87,9 | |

**Tablica 6.** Značajke TG i DTG krivulja mješavina PEO/MgAlg

| Uzorak | Temperaturno područje | $T_{5\%}$ /°C | $T_{onset}$ /°C | $m_{onset}$ /% | $T_{max}$ /°C | $m_{max}$ /% | $(dm/dT)_{max}$ /% °C$^{-1}$ | Δm /% | $m_f$ /% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 85PEO/15MgAlg | 1. | 260 | 57 | 100,1 | 76 | 99,3 | 0,4 | 2,7 | 8,2 |
| | 2. | | 225 | 97,1 | 248 | 95,7 | 0,6 | 4,9 | |
| | 4. | | 376 | 92,2 | 399 | 42,2 | 22,2 | 84,1 | |
| 80PEO/20MgAlg | 1. | 241 | 66 | 99,6 | 76 | 99,1 | 0,5 | 3,6 | 9,3 |
| | 2. | | 226 | 96,2 | 255 | 93,9 | 0,8 | 7,0 | |
| | 4. | | 376 | 89,2 | 399 | 41,8 | 21,0 | 80,1 | |
| 75PEO/25MgAlg | 1. | 227 | 53 | 100,0 | 76 | 99,0 | 0,5 | 4,3 | 11,5 |
| | 2. | | 226 | 95,7 | 252 | 93,0 | 1,1 | 8,0 | |
| | 4. | | 375 | 87,7 | 398 | 43,2 | 20,0 | 76,3 | |
| 70PEO/30MgAlg | 1. | 194 | 58 | 100,1 | 76 | 99,0 | 0,5 | 5,0 | 13,1 |
| | 2. | | 228 | 94,9 | 254 | 91,5 | 1,2 | 9.8 | |
| | 4. | | 378 | 85,2 | 398 | 45,3 | 19,1 | 72,1 | |

# 4. ZAKLJUČAK

- Ekstrudirani uzorci koji sadrže do 20 mas.% MgAlg-a pokazuju bolja preradbena svojstva te nemaju hrapavu površinu kao mješavine s više od 20 mas.% MgAlg-a.
- FTIR, DSC i TG analiza potvrdile su optimalan odabir parametara ekstruzije jer se FTIR podatci, DSC te TG toplinske značajke praha PEO-a i ekstrudiranog PEO-a uvelike ne razlikuju.
- Uočene promjene na FTIR spektrima mješavina PEO/MgAlg ukazuju na naznake interakcija između PEO-a i MgAlg-a u vidu vodikove veze.
- DSC analiza potvrdila je djelovanje MgAlg-a kao prepreke kristalizaciji PEO-a tijekom kontroliranog hlađenja, neovisno o udjelu MgAlg-a, ali udio kristalne faze kod svih mješavina je ostao gotovo nepromjenjen u odnosu na ekstrudirani PEO-a.
- Mješavina s 20 mas.% MgAlg jedina pokazuje promjene stakliśta i tališta u odnosu na ostale mješavine, pa se samo kod nje može govoriti o postignutoj mješljivosti između PEO-a i MgAlg-a u mješavini.
- TG analizom ekstrudiranih mješavina PEO/MgAlg potvrđena je razgradnja mješavina u tri stupnja.
- Mješavine PEO/MgAlg imaju lošiju toplinsku postojanost od ekstrudiranog PEO-a, ali bi se mogle koristiti za pripravu krutih polimernih elektrolita.
- Analiza svih dobivenih podataka ukazuje da mješavina 80PEO/20MgAlg kao mješavinu s najvećim potencijalom za pripravu SPE-a s magnezijevim solima.

# 5. LITERATURA


1. *Z. Janović,* Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 1, 3-4, 8, 121.
2. *T. Kovačić,* Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010, str. 8-9, 12-17, 21, 52-54, 177, 202.
3. *B. Andričić,* Polimerni materijali, Recenzirana skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 79.
4. *D. K. Platt,* Biodegradable-Polymers Markert Report, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2006, str. 11-13.
5. *M. Jakić,* Studij međudjelovanja komponenata polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014, str. 7, 20, 37.
6. URL:https://www.researchgate.net/publication/287590984_Overview_of_injection_molding_as_a_manufacturing_technique_for_pharmaceutical_applications/figures?lo=1 (12.09.2022.)
7. *H. Defterdarović,* Priprema i karakterizacija poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) nanokompozita, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018, str 4.
8. *C. Hu, R. H. Gong, F. L. Zhou,* Electrospun Sodium Alginate/Polyethylene Oxide fibers and Nanocoated Yarns, The University of Manchester, Manchester, 2015, str. 1.
9. *B. Andričić,* Prirodni polimerni materijali, Priručnik, Split, 2009, str. 22.
10. URL:https://sr.wikipedia.org/wiki/Algininska_kiselina (12.09.2022.)
11. *L. Ren,* Production of Alginate Beads, Master Degree, Massey University, Auckland, 2008, str. 2-3.
12. *A. Mohammed, A. Rivers, D. C. Stuckey, K. Ward,* Alginate extraction from Sarfassum seaweed in the Caribbean region: Optimization using response surface methodoogy, Carbohydr. Polym. **245** (2020) 116419.
13. URL:https://www.iroalginate.com/Alginates/Magnesium-Alginate.htm (25.7.2022.)
14. *E. G. Bajsić,* Polimerne mješavine, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012, str. 7-10.

15. *D. Linden, T. B. Reddy,* Handbook of Batteries, 3rd Edition, The McGraw-Hill Professional Inc, New York, 2001, Chapter 1.1, str 1.3.
16. *F. G. Torres, G. E. De-la- Torre,* Algal-based polysaccharides as polymer electrolytes in modern electrochemical energy conversion and storage system: A review, Carbohydrate Polymer Technologies and Applications **2** (2021) 100023.
17. URL:http://www.vidipedija.com/index.php?title=Baterija (10.09.2022.)
18. URL:https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/16878140211003398 (09.09.2022.)
19. *K. Karuppasamy*, Synthesis, characterization, electrochemical and interfacial studies on nanocomposite materials, Thesis, Faculty of Science and Humanities, Chennai, 2014, str. 21.
20. *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 Mater. **5** (2016) 139-164.
21. *R. C. Agrawal, G. P. Pandey,* Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview, J. Phys. D. Appl. Phys. **41** (2008) 223001.
22. *S. Perinović Jozić*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012, str 40, 42.
23. *L. A. Utracki*, Polymer Blends Handbook, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Volume 1, 1999, str. 232.
24. *F. Zia, M. N. Anjum, M. J. Saif, T. Jamil, K. Malik, S. Anjum*, Algae Based Polymers, Blends, and Composites: Chemistry, Biotechnology and Material Sciences, Elsevier, Amsterdam, 2017, 581-601.
25. *J. P. Soares, J. E. Santos, G. O. Chierice, E. T. G. Cavalheiro*, Thermal behaviour of alginic acid and its sodium salt, Ecl. Quím **29** (2004) 53-56.