

Utjecaj kalcijevog alginata na strukturu i toplinska svojstva poli(etilen-oksida)

Karaman, Lucija

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:476088>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-26**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

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

ZAVRŠNI RAD

LUCIJA KARAMAN

Matični broj: 1288

Split, rujan 2022.

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

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

ZAVRŠNI RAD

LUCIJA KARAMAN

Matični broj: 1288

Split, rujan 2022.

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

**THE INFLUENCE OF CALCIUM ALGINATE ON THE
STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF
POLY(ETHYLENE OXIDE)**

BACHELOR THESIS

LUCIJA KARAMAN

Parent number: 1288

Split, September 2022.

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski 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 održanoj 18.3.2022.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

**UTJECAJ KALCIJEVOG ALGINATA NA STRUKTURU I TOPLINSKA SVOJSTVA
POLI(ETILEN-OKSIDA)**
Lucija Karaman, 1288

Sažetak: Modifikacija svojstava poli(etilen-oksida) (PEO) provedena je dodatkom kalcijevog alginata (CaAlg) s ciljem smanjena stupnja kristalnosti PEO-a, a u svrhu primjene mješavine kao krutog polimernog elektrolita. Uspješno su pripravljene mješavine PEO/CaAlg pomoću ekstrudera s dvopužnim kontrarotirajućim vijcima. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) nisu potvrđene značajnije interakcije između PEO-a i CaAlg-a. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u svrhu istraživanja utjecaja CaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Uočava se djelomična mješljivost mješavine PEO/CaAlg. Udio kristalne faze PEO-a kod svih mješavina nije značajno promijenjen. Toplinska postojanost mješavina istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). Polimerne mješavine PEO/CaAlg razgrađuju se u tri stupnja razgradnje. Dodatak i povećanje udjela CaAlg-a pogoršava toplinsku postojanost ispitivanih mješavina. Najveći potencijal za pripremu SPE s kalcijevim solima ima mješavina 80PEO/20CaAlg.

Gljučne riječi: poli(etilen-oksid), kalcijev alginat, toplinska svojstva, kristalnost, toplinska postojanost

Rad sadrži: 49 stranica, 35 slika, 6 tablica, 32 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Branka Andričić - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Jelena Jakić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član-mentor

Datum obrane: 27. rujna 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 on March 18th, 2022, at session no. 25.

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

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

Lucija Karaman, 1288

Abstract: The modification of properties of poly(ethylene oxide) (PEO) was performed by adding calcium alginate (CaAlg) with the aim of reducing its crystallinity and therefore improving its conductivity. All blends were successfully prepared with a counter rotating twin screw extruder. By applying Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) there were no significant interactions confirmed between PEO and CaAlg. Differential scanning calorimetry (DSC) has been applied to investigate the influence of CaAlg on thermal properties and crystallinity of PEO. Partial miscibility of PEO/CaAlg blend occurs. The degree of crystallinity of PEO is still very large in every blend. Thermal stability of blends was investigated using non-isothermal thermogravimetry (TG). PEO/CaAlg polymer blends degrade through three degradation degrees. Addition and increase of CaAlg worsens thermal stability of examined blends. The biggest potential for preparation of SPE with calcium salts has the 80PEO/20CaAlg blend.

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

Thesis contains: 49 pages, 35 pictures, 8 tables, 32 references

Original: Croatian

Defence committes:

1. Ph. D. Branka Andričić, Full Professor – chair person
2. Ph. D. Jelena Jakić, Assistant Professor – member
3. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Associate Professor – supervisor

Defence date: September 27th, 2022.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited 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 travnja do rujna 2022. godine.

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Sanji Perinović Jozić na uloženom trudu, strpljenju i savjetima koji su mi pomogli u izradi završnog rada.

Zahvaljujem se svojim prijateljima koji su mi tijekom studiranja pružili pomoć, potporu i ljubav.

I na kraju, najviše se zahvaljujem svojoj obitelji, svojoj najvećoj motivaciji.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti ekstrudirane polimerne mješavine poli(etilen-oksida) i kalcijevog alginata.
2. Ispitati interakciju između kalcijevog alginata i poli(etilen-oksida) u mješavinama 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 svojstava poli(etilen-oksida) (PEO) provedena je dodatkom kalcijevog alginata (CaAlg) s ciljem smanjena stupnja kristalnosti PEO-a, a u svrhu primjene mješavine kao krutog polimernog elektrolita. Uspješno su pripravljene mješavine PEO/CaAlg pomoću ekstrudera s dvopužnim kontrarotirajućim vijcima. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) nisu potvrđene značajnije interakcije između PEO-a i CaAlg-a. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u svrhu istraživanja utjecaja CaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Uočava se djelomična mješljivost mješavine PEO/CaAlg. Udio kristalne faze PEO-a kod svih mješavina nije značajno promijenjen. Toplinska postojanost mješavina istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). Polimerne mješavine PEO/CaAlg razgrađuju se u tri stupnja razgradnje. Dodatak i povećanje udjela CaAlg-a pogoršava toplinsku postojanost ispitivanih mješavina. Najveći potencijal za pripremu SPE s kalcijevim solima ima mješavina 80PEO/20CaAlg.

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

SUMMARY

The modification of properties of the poly(ethylene oxide) (PEO) was performed by adding calcium alginate (CaAlg) with the aim of reducing its crystallinity and therefore improving its conductivity. All blends were successfully prepared with a counter rotating twin screw extruder. By applying Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) there were no significant interactions confirmed between PEO and CaAlg. Differential scanning calorimetry (DSC) has been applied to investigate the influence of CaAlg on thermal properties and crystallinity of PEO. Partial miscibility of PEO/CaAlg blend occurs. The degree of crystallinity of PEO is still very large in every blend. Thermal stability of blends was investigated using non-isothermal thermogravimetry (TG). PEO/CaAlg polymer blends degrade through three degradation stages. Addition and increase of CaAlg worsens thermal stability of examined blends. The biggest potential for preparation of SPE with calcium salts has the 80PEO/20CaAlg blend.

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

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1. Polimeri..... | 2 |
| 1.1.1. Podjela polimera..... | 2 |
| 1.1.2. Svojstva polimera..... | 3 |
| 1.1.3. Dodatci polimerima..... | 4 |
| 1.2. Biorazgradljivi polimeri..... | 4 |
| 1.2.1. Podjela biorazgradljivih polimera | 5 |
| 1.3. Poli(etilen-oksidi)..... | 6 |
| 1.4. Alginati..... | 7 |
| 1.5. Polimerne mješavine | 8 |
| 1.6. Baterije | 9 |
| 1.6.1. Kalcijske baterije | 10 |
| 1.7. Polimerni elektroliti | 11 |
| 1.8. Ekstrudiranje polimernih materijala..... | 12 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 13 |
| 2.1. Materijali..... | 13 |
| 2.2. Priprema PEO/CaAlg smjesa | 13 |
| 2.2.1. Ekstrudiranje | 13 |
| 2.3. Infracrvena spektroskopija..... | 15 |
| 2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija | 15 |
| 2.5. Neizotermna termogravimetrija | 18 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA | 20 |
| 3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom | 20 |
| 3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija | 26 |
| 3.3. Neizotermna termogravimetrija | 35 |
| 4. ZAKLJUČAK | 46 |
| 5. LITERATURA..... | 47 |

UVOD

Posljednjih godina se aktivno traže načini za smanjenje zagađenja okoliša. Jedan od tih načina je smanjenje upotrebe fosilnih goriva kao temeljnih izvora energije na Zemlji. Njihovim izgaranjem dolazi do oslobađanja štetnih plinova koji maligno utječu na okoliš. Baterije su jedan od primjera ekološki prihvatljivih izvora energije, što je dovelo do njihovog razvoja i povećane upotrebe. Najpoznatiji primjer moderne upotrebe baterije su električna vozila koja koriste litij-ionske baterije. Provede se istraživanja za razvoj novih baterija boljih svojstava, a ujedno i niske cijene te se fokus postavlja na natrijeve, magnezijeve i kalcijeve baterije. Također, dolazi do težnje za upotrebom krutih polimernih elektrolita (engl. *solid polymer electrolytes – SPE*) koji bi zamijenili tekuće elektrolite u baterijama. SPE pokazuju bolja svojstva od tekućih elektrolita, ponajprije zbog svoje lake obrade, kompatibilnosti, sigurnosti, male mase te nemogućnosti curenja. Većina SPE bazirana je na poli(etilen-oksidu) (PEO), jer ga karakterizira dobra mehanička stabilnost te električna vodljivost. Nedostatak PEO-a je visoka kristalnost, koja se može smanjiti korištenjem modifikatora, čime bi se poboljšala njegova vodljivost. U ovom radu provedeno je istraživanje utjecaja različitih udjela kalcijevog alginata (CaAlg) na strukturu i toplinska svojstva PEO-a, tj. uspješnost smanjenja kristalnosti PEO-a dodatkom CaAlg-a. Pripravljajući polimerne mješavine postupkom ekstruzije te upotrebom različitih instrumentalnih tehnika (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, diferencijalna pretražna kalorimetrija i termogravimetrijska analiza), ispituje se može li se PEO s dodatkom CaAlg-a koristiti kao kvalitetni kruti elektrolitni polimer u kalcij-ionskim baterijama.

1. OPĆI DIO

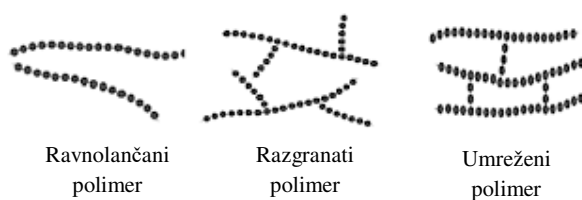
1.1. Polimeri

Polimeri su, kako samo ime nalaže (grčki *poly-* „mnogo“ + *-mer* „dio“), tvari ili materijali sastavljeni od mnogo ponavljajućih jedinica. Jedinstvena svojstva te raznolikost metoda prerade rezultati su njihove molekulske strukture. Zbog male gustoće i sposobnosti oblikovanja, danas su prvi izbor u praktičnoj primjeni među materijalima. Komponente koje su se tradicionalno izrađivale od drva, metala ili keramike danas su redizajnirane za polimerne materijale.¹

1.1.1. Podjela polimera

Polimeri prema podrijetlu mogu biti prirodni ili sintetski. U prirodne polimere ubrajaju se biopolimeri koji čine bitan dio sastava živih organizama (polisaharidi, bjelančevine, nukleinske kiseline) te prirodne smole i kaučuk. Sintetski polimeri nastaju polimerizacijom monomera i osnova su za proizvodnju polimernih materijala. Dijele se na organske (polietilen, polistiren, polipropilen, poli(vinil-klorid), poli(etilen-oksid) itd.) i anorganske (silikoni, poligermani, polisilani itd.).²

Prema obliku makromolekule, polimeri se dijele na ravnolančane (nizanje molekula u jednom smjeru), razgranate (imaju niz kratkih ili dugih grana nasumice pričvršćenih duž osi lanca) i umrežene (nastaju poprečnim povezivanjem polimernih lanaca visoke molekulske mase), slika 1.²



Slika 1. Podjela polimera prema obliku³

Prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije, polimeri se dijele na lančane (adicijske) i stupnjevite (kondenzacijske). Lančani polimeri nastaju lančanom polimerizacijom pri kojoj dolazi do pucanja dvostrukih veza. Stupnjeviti polimeri nastaju stupnjevitom polimerizacijom gdje dolazi do reakcija funkcijskih skupina monomera.²

Prema tipu ponavljajućih jedinica (mera) polimeri se dijele na homopolimere (sastavljeni od identičnih mera) i kopolimere (sastavljeni od dva ili više različitih mera).²

1.1.2. Svojstva polimera

Polimeri se zbog svojih jedinstvenih svojstava upotrebljavaju u gotovo svim aspektima primjene materijala. Kako bi se polimerni materijali pravilno prerađivali, potrebno je poznavati njihova svojstva (posebice toplinska i mehanička) za pravilan odabir stroja i procesa obrade.

A) Toplinska svojstva

Polimeri se upotrebljavaju u širokom rasponu temperatura, a učinci temperature moraju se utvrditi prije nego što se materijal upotrijebi za određenu primjenu. U proučavanju polimera važno je razumjeti koncept staklišta. Staklišta je prijelaz iz staklastog stanja u viskoelastično stanje. Kada temperatura polimera padne ispod staklišta, polimer je tvrd, a kada je temperatura polimera viša od staklišta, on postaje sličniji gumi.⁴ Uz prethodno nabrojane podjele, polimere još možemo podijeliti prema njihovom ponašanju pri visokim temperaturama na:

- plastomere: zagrijavanjem do temperature taljenja ili mekšanja struktura im se ne mijenja. Imaju svojstva slična gumi te se lako oblikuju i nakon hlađenja zadržavaju taj oblik.
- duromere: netopljivi i netaljivi. Razgrađuju se pri visokim temperaturama.
- elastomere: pri sobnoj temperaturi su u gumastom stanju, imaju svojstvo elastične deformacije.
- elastoplastomere: ponašaju se poput elastomera pri sobnoj temperaturi, a poput plastomera pri visokim temperaturama.²

B) Mehanička svojstva

Mehanička svojstva bitno je poznavati prije obrade polimera, posebice koliko se materijal može rastegnuti i savijati, koliko je tvrd te kako se ponaša pod utjecajem opterećenja. Najvažnija mehanička svojstva su čvrstoća, žilavost, elastičnost (elastična deformacija) te plastičnost (plastična deformacija). Polimeri pri opterećenju uobičajeno pokazuju kombinirana ponašanja plastične i elastične deformacije, ovisno o temperaturi i stupnju umreženja.⁵

1.1.3. Dodatci polimerima

Dodatci su tvari koje se dodaju osnovnom polimeru zbog poboljšanja preradljivosti i poboljšanja željenih kemijskih i fizikalnih svojstava konačnog proizvoda. Udio dodataka u proizvodu može biti jako mali, ali će ipak značajno utjecati na svojstva polimera. Posebno se ističu modifikatori mehaničkih, površinskih i optičkih svojstava. Jedni od najčešće upotrebljivanih dodataka su:

- omekšavala (plastifikatori) - poboljšavaju fleksibilnost polimera. Dodatak omekšavala može smanjiti viskoznost taline, modul elastičnosti i staklište polimera.
- antioksidansi - usporavaju oksidacijsku razgradnju. Toplinski stabilizatori, mehaničko smicanje i ultraljubičasti stabilizatori mogu biti odgovorni za stvaranje slobodnih radikala, čime dolazi do skraćivanja polimernih lanaca i umrežavanja, što dovodi do pogoršanja svojstva materijala. Antioksidansi doniraju aktivne atome vodika na mjesta slobodnih radikala i time zaustavljaju lančanu reakciju.
- toplinski stabilizatori - pružaju zaštitu od razgradnje izazvane toplinom. Takvi stabilizatori su potrebni za zaštitu materijala kada je podvrgnut toplinski intenzivnom procesu poput ekstruzije.
- bojila
- antistatici - raspršuju statički električni naboj. Mogu smanjiti naboj djelujući kao lubrikanti ili mogu osigurati vodljivi put za rasipanje naboja.
- punila - relativno inertni materijali koji se dodaju polimeru kako bi se poboljšala čvrstoća, postojanost ili kako bi se smanjili troškovi.⁶

1.2. Biorazgradljivi polimeri

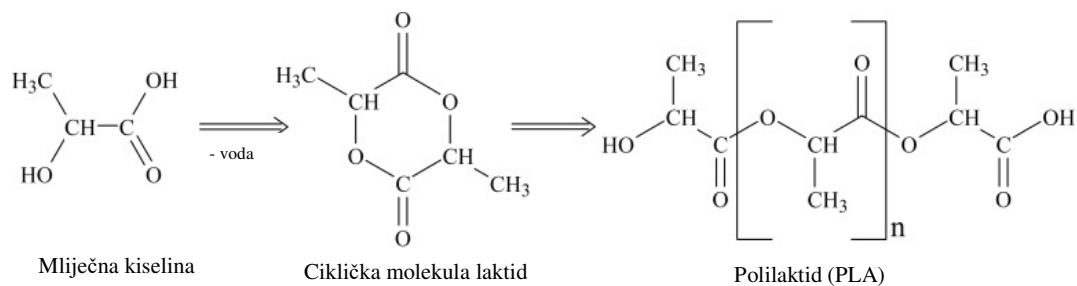
Biorazgradnja se odvija djelovanjem enzima i/ili kemijskim reakcijama povezanim sa živim organizmima. Biorazgradljivi polimeri su oni polimeri koji se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama na biomasu, vodu i ugljični dioksid. Mogu se proizvesti različitim tehnologijama iz obnovljivih izvora životinjskog ili biljnog podrijetla te iz fosilnih izvora. Mogu se sintetizirati iz izvora kao što su kukuruz, palmino ulje, soja, krumpir i mineralna ulja. Biorazgradljivost ne ovisi samo o podrijetlu polimera, već i o njegovoj kemijskoj strukturi i uvjetima okoliša. Biorazgradljivi polimeri su od velikog

interesa za različita područja primjene, kao što je medicina, poljoprivreda, ambalaža itd.⁷

1.2.1. Podjela biorazgradljivih polimera

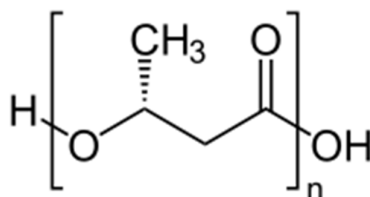
Biorazgradljivi polimeri se mogu podijeliti u četiri skupine:

- 1) **prirodni polimeri (biopolimeri)**- proizvode ih stanice živih organizama. Struktura im je puno kompleksnija od strukture sintetskih polimera. Rijetko se upotrebljavaju u svom izvornom obliku i potrebno im je dodati aditive. Značajni su za farmaceutsku, biomedicinsku, prehrambenu i tekstilnu industriju. Najznačajnije vrste biopolimera su polisaharidi (ugljikohidrati sastavljeni od 10 i više monosaharidnih jedinica, najznačajniji predstavnici su škrob, celuloza i alginati), proteini (neophodni za funkciju organizma, najznačajniji predstavnici su keratin i kolagen, a vuna i svila su značajna proteinska vlakna), prirodne smole (viskozne tvari koje izlučuju biljke kako bi se zaštitile od patogena) te prirodni kaučuk (poli(izopren) koji se dobiva iz drva kaučukovca).⁸
- 2) **polimeri proizvedeni klasičnom kemijskom sintezom iz monomera podrijetlom iz obnovljivih izvora**- najvažniji predstavnik ove skupine je polilaktid (PLA). PLA je biorazgradljivi polimer dobiven iz mliječne kiseline. Pretvaranje mliječne kiseline u PLA uključuje kemijske procese poli-kondenzacije ili polimerizacije uz otvaranje prstena, slika 2. Proizvodi se od 100% obnovljivih izvora kao što su kukuruz, šećerna repa, pšenica i drugi proizvodi bogati škrobom. PLA pokazuje mnoga svojstva koja su jednaka ili bolja od svojstava plastike na bazi nafte, što je čini prikladnom za razne primjene. Koristi se za vrećice za kompost, ambalažu za hranu i posuđe za jednokratnu upotrebu.⁷



Slika 2. Dobivanje polilaktida⁹

- 3) **polimeri sintetizirani u mikroorganizmima/genetski modificiranim bakterijama**- najvažniji predstavnici ove skupine su poli(hidroksi-alkanoati) (PHA). Mogu se proizvoditi iz obnovljivih izvora ugljika kao što su šećeri i biljna ulja. Izvor ugljika koji je dostupan mikroorganizmu jedan je od čimbenika koji određuju vrstu proizvedenog PHA. Postoje različiti tipovi PHA, a razlikuju se u duljini lanca, funkcijskim skupinama i stupnju nezasićenosti. Najzastupljeniji tip PHA jest poli(hidroksi-butirat) (PHB) koji ima loša fizikalna svojstva za komercijalnu upotrebu, što je dovelo do povećanja interesa za proizvodnju homopolimera poboljšanih svojstava. Strukturna formula PHB-a prikazana je na slici 3. U mikroorganizmima PHB je mobilizirajuće skladište ugljika kada se bakterije suoče s ograničenjem ugljika. Ostali značajniji primjeri PHA su poli(hidroksi-valerat) (PHV) i poli(hidroksi-heksanoat) (PHH).⁷



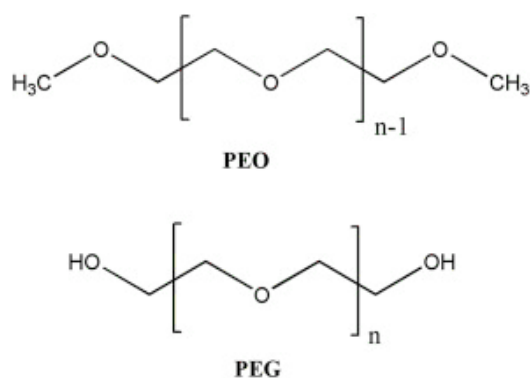
Slika 3. Strukturna formula poli(hidroksi-butirata)¹⁰

- 4) **sintetski biorazgradljivi polimeri**- većina sintetski proizvedenih polimera su alifatski poliesteri, polimeri s hidrolizirajućim vezama duž polimernog lanca. Ostali široko dostupni sintetski biorazgradljivi polimeri uključuju alifatske/aromatske kopoliestere. Tijekom njihove proizvodnje može se prilagođavati kinetika razgradnje i mehanička svojstva što doprinosi njihovoj raznovrsnoj primjeni. Koriste se uglavnom kao materijali za premazivanje papira, vreće za smeće i vlakna. U komercijalnoj upotrebi najviše se koriste poli(butilen adipat-ko-butilen tereftalat) i polibutilen sukcinat.⁷

1.3. Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) ili PEO je polimer koji nastaje polimerizacijom otvaranja prstena etilen-oksida uz kisele ili bazične katalizatore. Opća formula PEO-a je $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. Komercijalno je dostupan u širokom rasponu molekulskih masa. Poli(etilen-oksid) se još naziva i poli(etilen-glikol) (PEG) ovisno o njegovoj molekulskoj masi. Naziv PEG

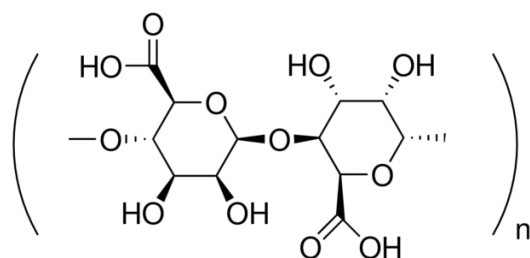
se koristi ako polimer etilen-oksida ima molekulsku masu manju od 20 000 g mol⁻¹, a naziv PEO se koristi ako ima molekulsku masu veću od 20 000 g mol⁻¹. Osim po molekulskoj masi, razlikuju se i po krajnjim skupinama. PEO ima -CH₃, a PEG -OH krajnju skupinu, slika 4. Raspon taljenja PEO je od 57 do 73 °C.¹¹ PEO je kristalasti polimer spiralne konformacije s velikim udjelom kristalne faze. Biorazgradljiv je i otapa se u vodi. Ima veoma nisku toksičnost.¹² Primjenjuje se u različitim granama industrije, a posebice je značajan za medicinsku i farmaceutsku industriju. U novije vrijeme se koristi kao polielektrolit pri izradi baterija.¹¹ Primjenjuje se i u biomedicinskom području, kao sredstvo za flokulaciju i kao intermedijer u proizvodnji poliuretana.¹²



Slika 4. Strukturne formule poli(etilen-oksida) (PEO) i poli(etilen-glikola) (PEG)¹³

1.4. Alginati

Prirodni polimer poznat kao alginska kiselina nalazi se u stanicama raznih smeđih algi. Strukturna formula alginske kiseline prikazana je na slici 5. Metalne soli alginske kiseline nazivaju se alginati, a dobivaju se postupkom ekstrakcije iz smeđih algi prikazanim na slici 6.



Slika 5. Strukturna formula alginske kiseline¹⁴

Molekulska masa komercijalno dostupnih alginata kreće se od 32 000 do 400 000 g mol⁻¹. Viskoznost otopina alginata raste sa smanjenjem pH vrijednosti i doseže maksimum oko pH = 3-3,5 jer karboksilne skupine postaju protonirane i tvore vodikove veze.¹⁵ Alginati su biorazgradljivi polimeri niske toksičnosti i niske cijene, a i izvrsno apsorbiraju vodu što omogućava njihovu primjenu u proizvodnji tekstila i papira. Najčešće se koriste kao sredstvo za ugušćivanje te u biomedicinskoj i prehrambenoj industriji.



Slika 6. Klasični postupak ekstrakcije alginata iz smeđih algi¹⁶

1.4.1. Kalcijev alginat

Kemijska formula kalcijevog alginata je $(C_{12}H_{14}CaO_{12})_n$. Kalcijev alginat je oblik alginata koji je netopljiv u vodi. Priprema se lužnatom ekstrakcijom stanica algi. Ima visoki kapacitet bubrenja u vodi. Može apsorbirati i do 15 puta više od svoje početne mase. Koristi se u medicinske svrhe, posebice je značajan za izradbu obloga za rane. Također, pokazuje hemostatska svojstva, tj. pogodan je za zgrušavanje krvi u ranama.¹⁷

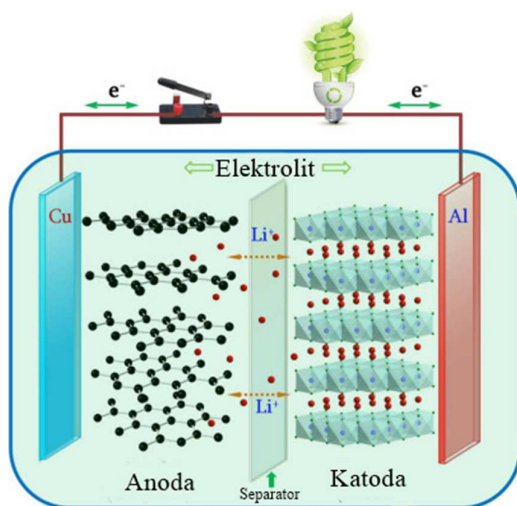
1.5. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine su mješavine dvaju ili više polimera koji su pomiješani kako bi nastao novi materijal s poboljšanim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Polimerne mješavine se uglavnom dijele na one koje se miješaju na molekularnoj razini, tj. homogene (npr. polistiren/poli(fenilen-oksidi)) i one koje se ne miješaju, tj. heterogene (npr. polipropilen/polietilen).¹⁸ Na mješljivost polimera utječu Gibbsova energija miješanja i stupanj međumolekulskih interakcija. Ako postoji jaka interakcija između faza, tada će polimeri biti mješljivi. Mješljivost je ograničena velikim brojem uvjeta pa su polimeri najčešće nemješljivi. Mješljivost ovisi o sastojcima i njihovoj koncentraciji. Rezultat miješanja mora biti mješavina stabilnih i ponovljivih svojstava. Ako se pak

miješaju nemješljivi polimeri, konačni produkt pokazuje loša mehanička svojstva te je u mješavinu potrebno dodati kompatibilizatore. Kompatibilizatori smanjuju energiju aktivacije među polimerima u nemješljivom polimernom sustavu i time omogućavaju bolje povezivanje.¹⁹ Razlozi miješanja polimera su mnogobrojni, ali najviše značaja ima dobivanje novih materijala željenih svojstava. Prilagodba svojstava materijala najčešće se radi zbog potreba tržišta i recikliranja.

1.6. Baterije

Baterija je izvor električne energije za napajanje električnih uređaja. Kada se baterija spoji u uređaj, negativno nabijeni ioni prolaze kroz uređaj u drugi dio baterije gdje se nalaze pozitivno nabijeni ioni te dolazi do oslobađanja električne energije koja omogućuje rad datog uređaja. Osnovna podjela baterija je na primarne i na sekundarne. Primarne baterije su jednokratne, odnosno nakon trošenja više se ne mogu koristiti jer se materijali elektroda nepovratno mijenjaju (npr. obična alkalna baterija za svjetiljke). Sekundarne baterije su punjive baterije, tj. mogu se koristiti i nakon pražnjenja (npr. litij-ionske baterije u mobilnim telefonima). Zadnjih 10 godina dolazi do elektrifikacije transporta, kako bi se zamijenila uporaba fosilnih goriva s obnovljivim izvorima. Električni automobili koriste energiju koja je pohranjena u bateriji. Baterije za električne automobile imaju visok omjer snage i mase te veliku gustoću energije. Posebno je značajna litij-ionska baterija. Shema litij-ionskih baterija prikazana je na slici 7.

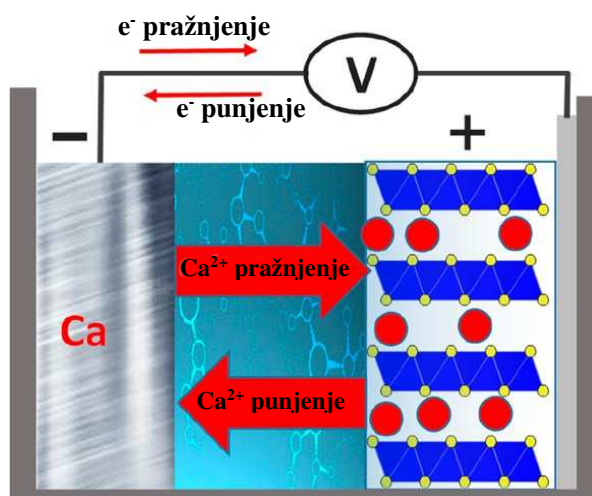


Slika 7. Shema konfiguracije sekundarnih litij-ionskih baterija²¹

Ona se još koristi i u uređajima kojima je potrebna baterija s dugim vijekom trajanja kao što su medicinski električni uređaji. Suvremene litij-ionske baterije mogu podnijeti veliki broj ciklusa punjenje-pražnjenje. Za napajanje uređaja većeg kapaciteta, kao što je automobil, koristi se više manjih baterija povezanih paralelno.²⁰

1.6.1. Kalcijeve baterije

Kalcijeve baterije koriste Ca^{2+} ione kao nositelje naboja u elektrolitu. Smatraju se baterijom sljedeće generacije, odnosno baterija koja će zamijeniti litij-ionske baterije. Prednosti kalcijevih baterija su niža cijena, veća izlazna snaga, raspoloživost kalcija na Zemlji te njegov zanemariv utjecaj na okoliš. Kalcijeve baterije koje daju usporedive gustoće energije s postojećim litij-ionskim baterijama zahtijevaju korištenje čiste kalcijeve metalne anode. Zbog veće težine kalcijevih baterija, predložene su za upotrebu u stacionarnim uređajima. Upotreba u prijenosnim uređajima i vozilima bi mogla biti moguća kada bi se poboljšala gustoća struje i gravimetrijski kapacitet. Trenutno, kalcij-ionska baterija još nije komercijalno dostupna i još se provode istraživanja, pri čemu je fokus postavljen na razvoj učinkovitih materijala anode i katode.²² Na slici 8 prikazan je primjer sheme kalcijeve baterije.

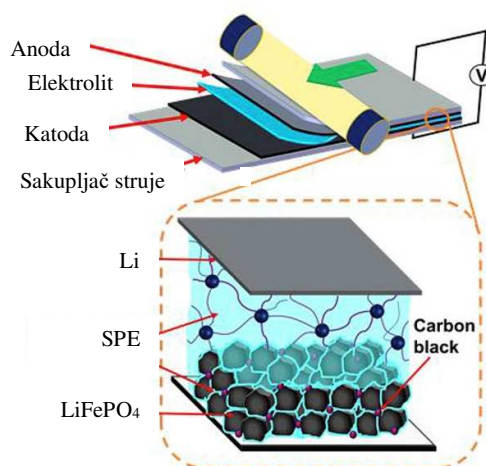


Slika 8. Shema kalcijeve baterije koja koristi metalnu Ca anodu i interkaliranu katodu²³

1.7. Polimerni elektroliti

Polimerni elektroliti su polimerne tvari sa značajnom ionskom vodljivošću. S obzirom na strukturu polimera, polimerni elektroliti mogu biti tekućine, gelovi ili krutine. Razvoj polimernih elektrolita doveo je do sljedeće podjele:

- 1) kruti polimerni elektroliti (engl. *solid polymer electrolytes* – *SPE*) se proizvode kao fleksibilni mekani filmovi. Zbog svoje sigurnosti i visoke gustoće energije koriste se u sekundarnim (punjivim) litijevim baterijama. Njihova prednost nad tekućim elektrolitima je niža cijena i veća otpornost na mehanička oštećenja. Interes za korištenje SPE-a javio se već 1970-ih godina kada je uočena povoljna interakcija alkalijskog iona s polimerom. Kruti polimerni elektroliti bez prisustva otapala uglavnom se izrađuju na bazi PEO-a. Glavna prepreka lakom transportu iona je visoki stupanj kristalnosti PEO-a.²⁴ Na slici 9 prikazan je kruti polimerni elektrolit u litijevoj bateriji.
- 2) gel polimerni elektroliti (engl. *gel polymer electrolytes* – *GPE*) nastaju fizičkim ili kemijskim umrežavanjem. Zbog svoje hibridne strukture, posjeduju kohezivna svojstva krutih tvari i transportna svojstva tekućina. Ipak, njihova loša mehanička svojstva i visoka viskoznost čine ih neprikladnim za brze proizvodne procese.
- 3) kompozitni polimerni elektroliti (engl. *composite polymer electrolytes* – *CPE*) su vrsta polimernog elektrolita s anorganskim ili organskim punilima koja povećavaju čvrstoću elektrolita. Glavna prednost CPE je povećana ionska vodljivost pri sobnoj temperaturi.²⁴



Slika 9. Prikaz krutog polimernog elektrolita u litijevoj bateriji²⁵

1.8. Ekstrudiranje polimernih materijala

Ekstruzija polimernih materijala je jedan od načina priprave polimernih mješavina. To je proces u kojem se materijal tali i oblikuje u kontinuirani profil. Služi uglavnom za proizvodnju gotovih proizvoda za industrijsku i potrošačku primjenu. Uređaj kojim se obavlja ekstrudiranje naziva se ekstruder. Bitna stavka ekstrudiranja jest temperaturni profil kojeg treba pravilno postaviti, inače dolazi do nepravilnog zagrijavanja materijala, te se dobiva proizvod neželjenih karakteristika. Također, prije ekstruzije polimeru se mogu dodati različiti dodatci (primjerice toplinski stabilizatori).²⁶ Sirovina se ubacuje putem lijevka u cilindar stroja u kojoj je smješten jedan ili više pužnih vijaka koji transportiraju plastičnu masu, a pod utjecajem dovedene topline masa se tali. Djelovanjem pogona za okretanje vijaka kao i savladavanjem otpora koji nastaje transportiranjem rastopljene mase, masa se plastificira, homogenizira i formira u željeni oblik.²⁷

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu uzoraka polimernih mješavina upotrijebljeni su:

Polimeri:

- poli(etilen-oksid) (PEO) viskoznog prosjeka molekulskih masa $\bar{M}_v = 300\,000\text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD
- kalcijev alginat (CaAlg) raspona molekulskih masa $M = 10000\text{--}600000\text{ g mol}^{-1}$, Qingdao Hyzlin Biology Development Co., Ltd., Kina

2.2. Priprema PEO/CaAlg smjesa

Smjese dvaju polimera pripremljene su miješanjem prahova PEO i CaAlg u različitim udjelima prikazanim u tablici 1. U navedenoj tablici nalaze se i prikazane oznake mješavina PEO/CaAlg nakon ekstruzije. Homogenizacija prahova PEO i CaAlg 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/CaAlg provedena je na laboratorijskom dvopužnom ekstruderu HAAKE MiniLab 3 (Thermo Scientific, SAD) koji je prikazan na slici 8. 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 okr min^{-1} . Smjesa PEO/CaAlg 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 1,5 min. Ukupno vrijeme ekstrudiranja s doziranjem je 9 min.



Slika 10. 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 filament mješavina PEO/CaAlg.

Tablica 1. Sastav ekstrudiranih mješavina PEO/CaAlg

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

2.3. Infracrvena spektroskopija

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

2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za analizu toplinskih svojstava prahova PEO-a i CaAlg-a te mješavina PEO/CaAlg upotrijebljen je diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^e (Mettler Toledo, Švicarska) opremljen sustavom za hlađenje ispod sobne temperature (engl. *Intracooler*). Instrument je kalibriran s indijem ($T_m=156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_m=28,45\text{ J g}^{-1}$). Prije početka rada sustav je stabiliziran od 0,5 do 1 sata. Mjerenja su provedena u zatvorenim aluminijskim posudicama probušenih poklopaca u atmosferi dušika ($30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). Ispitci pripremljenih kompozita ispitivani su određenom metodom. Ispitci su prvo hlađeni od 25 do $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (prvo hlađenje), zatim zadržani pri toj temperaturi 10 min te zagrijavani od -90 do $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (prvo zagrijavanje). Pri $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ zadržani su 5 min nakon čega su ponovno ohlađeni na $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (drugo hlađenje) i zadržani pri toj temperaturi 10 min. Od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ponovno su zagrijani na $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (drugo zagrijavanje). Svi ispiti bili su mase od oko $10 \pm 0,1\text{ mg}$.

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, $T_{mc} / ^\circ\text{C}$
- toplota 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, $\Delta c_p / \text{J g}^{-1}\text{C}^{-1}$.

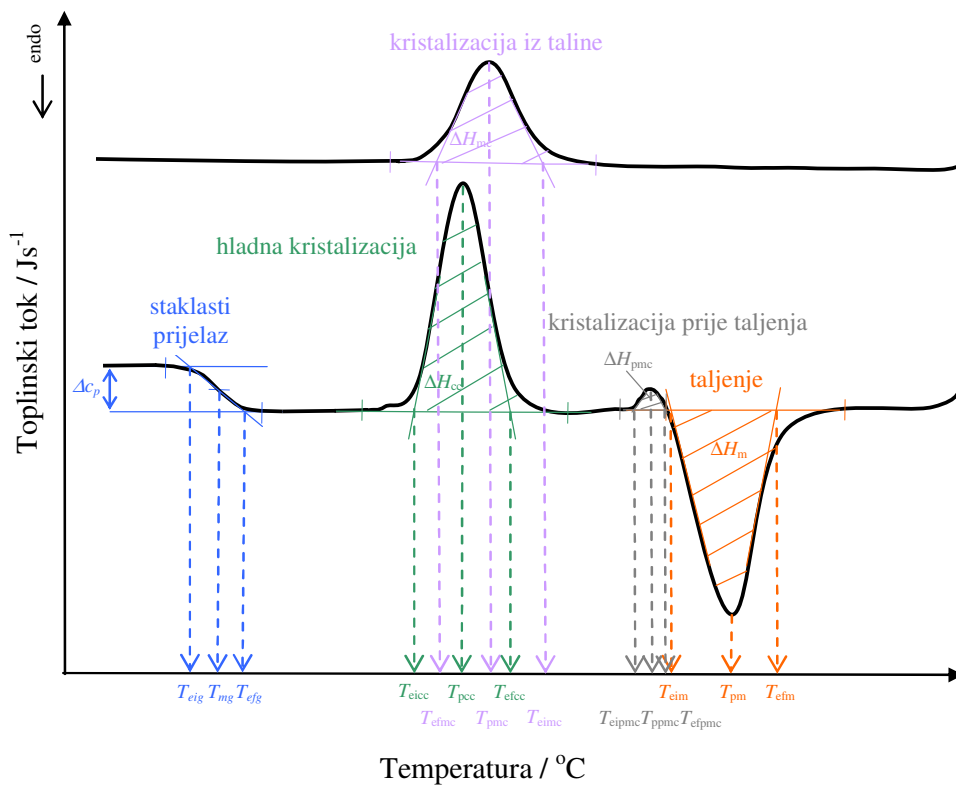
Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, a u slučaju kristalizacije i taljenja, određene su:

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

Kod staklastog prijelaza 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 temperature prijelaza, $T_{ef} / ^\circ\text{C}$.

Način određivanja prijelaza prikazan je na slici 11.



Slika 11. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije²⁸

Pomoću vrijednosti topline taljenja (ΔH_m) PEO-a u mješavinama i topline taljenja potpuno kristalnog PEO-a ($\Delta H_{100\%}$) moguće je izračunati stupanj kristalnosti (X_c) primjenom jednadžbe 1:

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

gdje je ΔH_m^0 topline taljenja 100% kristalnog PEO i iznosi 188,1 J g⁻¹, a w predstavlja maseni udio PEO-a u mješavinama.¹¹

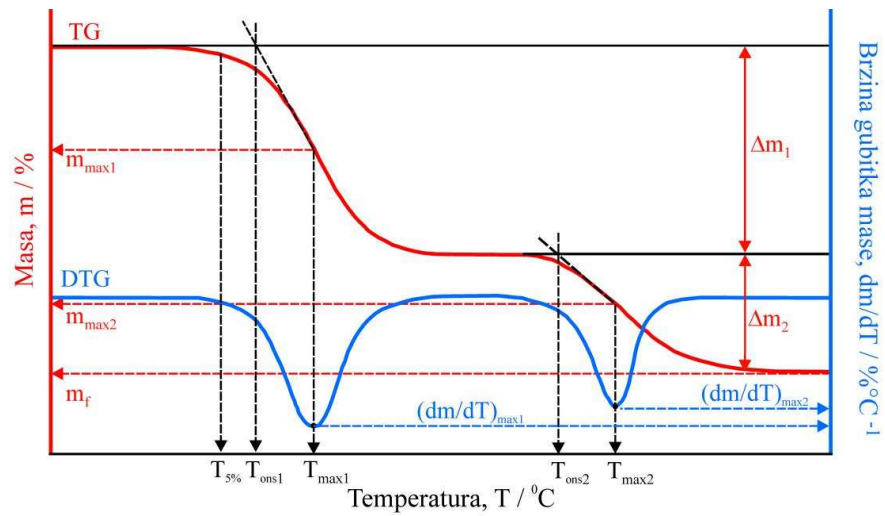
2.5. Neizotermna termogravimetrija

Toplinska razgradnja prahova PEO-a i CaAlg-a te mješavina PEO/CaAlg istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom Pyris 8000 TGA (PerkinElmer, SAD). Masa ispitaka bila je oko $5 \pm 0,1$ mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 30 do 600 °C u struji dušika (protok $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1} . Prije neizoternog 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 12, crvena krivulja) predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 12, 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_{ons1} .

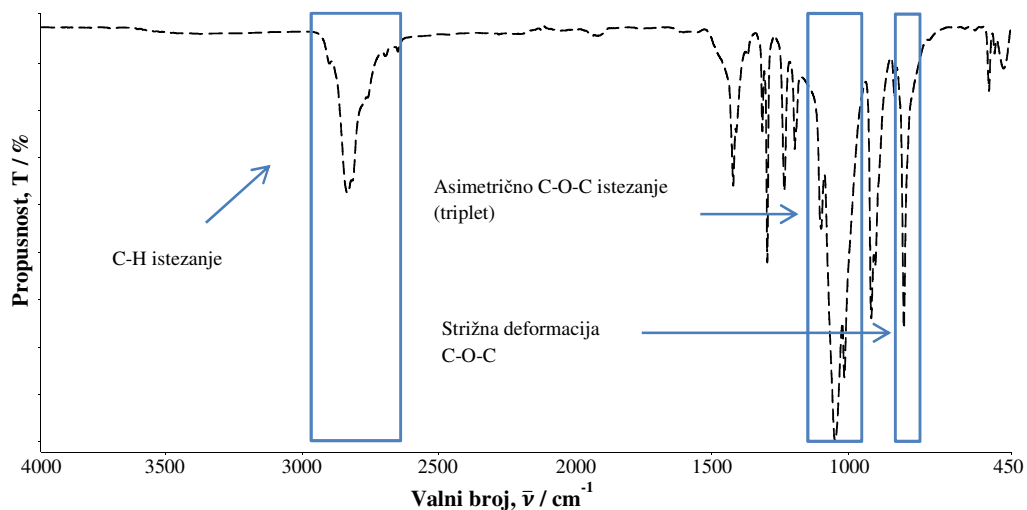


Slika 12. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja²⁸

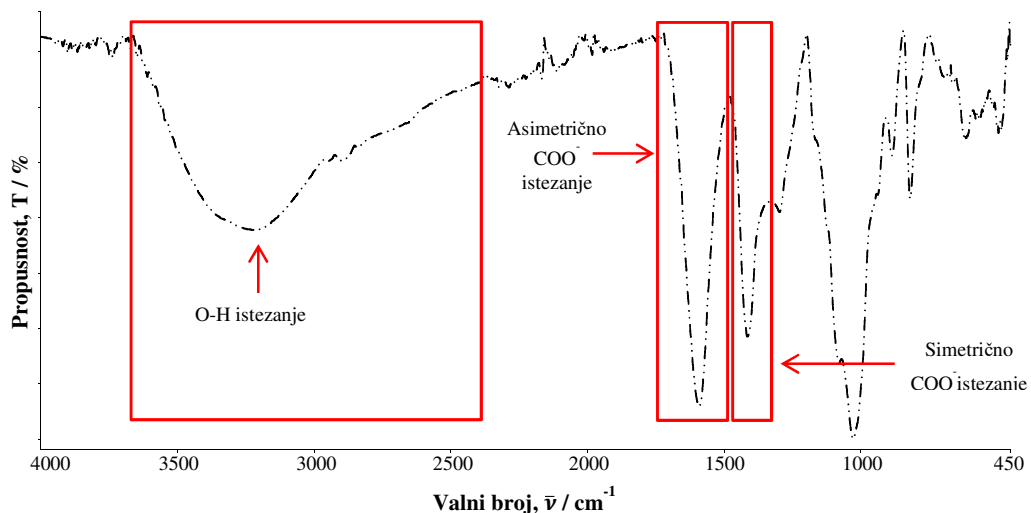
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je provedena s ciljem određivanja interakcija između PEO-a i CaAlg-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 CaAlg-a i atoma kisika eterske skupine PEO-a, a ukazuje na mješljivost polimera. Na slikama 13-17 prikazani su FT-IR spektri prahova PEO i CaAlg te ekstrudiranih mješavina PEO/CaAlg, dok su pripadajući valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca prikazani u tablici 2.

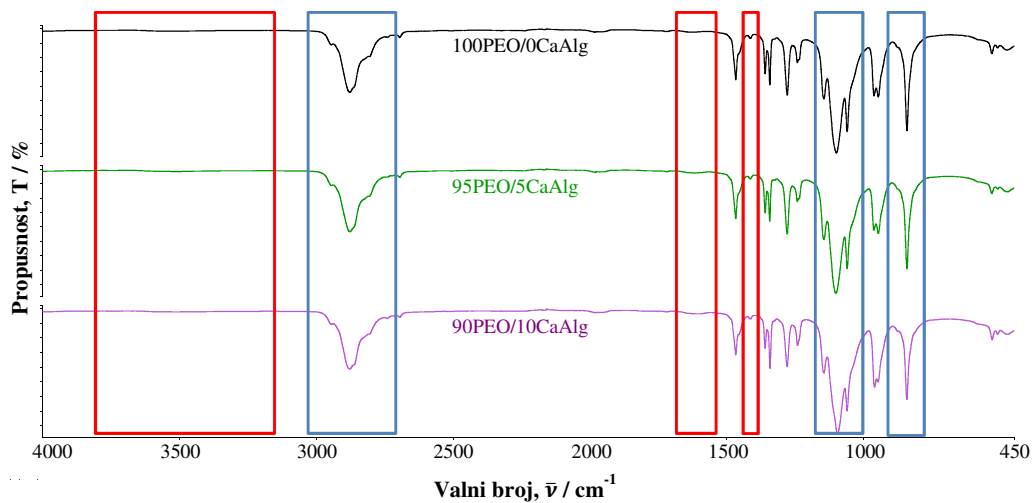


Slika 13. FTIR spektar praha PEO

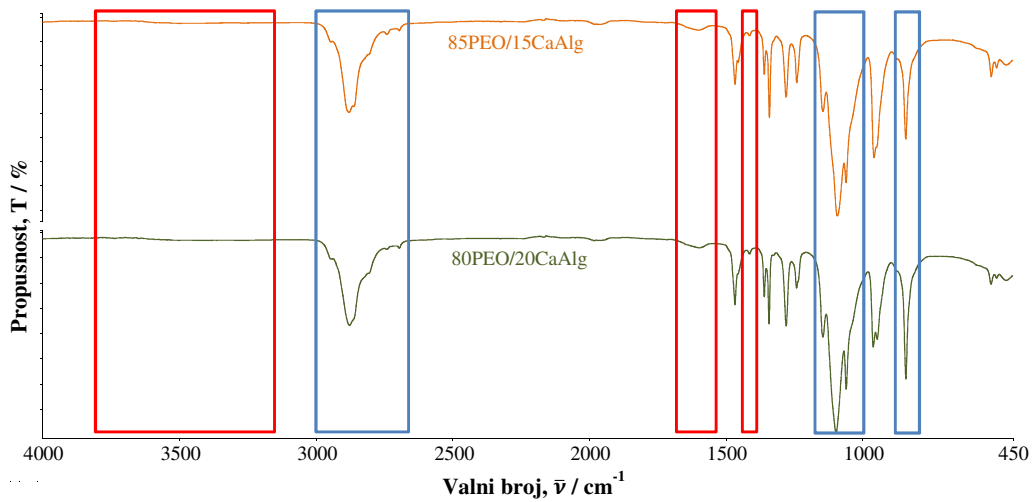


Slika 14. FTIR spektar praha CaAlg

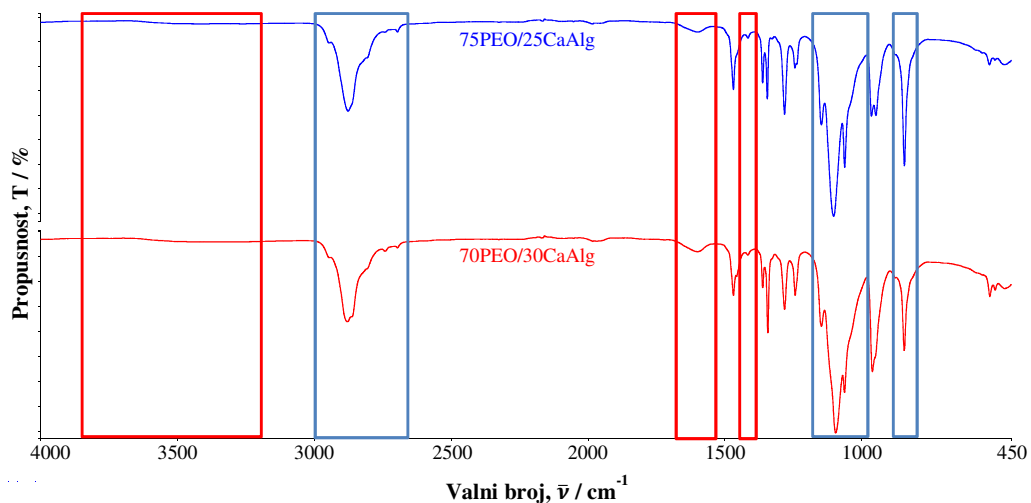
Karakteristične vibracijske vrpce određivane su početnim komponentama, tj. prahovima PEO-a i CaAlg-a kako bi se mogao odrediti možebitni utjecaj prerade na komponente mješavina. Razmatrane su samo najznačajnije vibracijske vrpce. Karakteristične vibracijske vrpce PEO-a pri 2946/2879/2805 cm^{-1} pripadaju 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. CaAlg pokazuje karakteristične vibracijske vrpce O-H istezanja pri 3222 cm^{-1} , asimetričnog i simetričnog istezanja COO^- skupine pri 1590 i 1413 cm^{-1} . Nije uočena značajna promjena vibracijskog spektra ekstrudiranog PEO-a u odnosu na prah PEO-a. Usporedbu praha CaAlg-a i ekstrudiranog CaAlg nije moguće provesti jer se CaAlg ne tali pa se nije mogao ni ekstrudirati.



Slika 15. FTIR spektri mješavina 100PEO/0CaAlg , 95PEO/5CaAlg i 90PEO/10CaAlg



Slika 16. FTIR spektri mješavina 85PEO/15CaAlg i 80PEO/20CaAlg



Slika 17. FTIR spektri mješavina 75PEO/25CaAlg i 70PEO/30CaAlg

Na FTIR spektrima polimernih mješavina PEO/CaAlg, slike 15-17, javljaju se karakteristične vibracijske vrpce pojedinih polimera, a intenzitet im je proporcionalan udjelu polimera u mješavini. Istezanje O-H skupine CaAlg-a u mješavinama PEO/CaAlg javlja se kao slaba široka vibracijska vrpca kod koje se uočava pomjeranje vrpce prema nižim valnim brojevima (od 3435 do 3333 cm^{-1}) s povećanjem udjela CaAlg-a, tablica 2. Također treba naglasiti kako im se istovremeno povećava i intenzitet. Navedeno može ukazivati na prisustvo interakcija između CaAlg-a i PEO-a koje bi se mogle pripisati vodikovoj vezi. Kod simetričnog i asimetričnog C-H istežanja PEO-a se ne uočava značajna promjena u vrijednostima valnih brojeva kao ni u intenzitetima vibracijskih vrpce, tablica 2. Asimetrično istežanje COO^- skupine CaAlg-a se pomiče prema nižim valnim brojevima (od 1614 do 1597 cm^{-1}) s povećanjem udjela CaAlg-a do 20 mas. % uz istovremeno povećanje intenziteta, slike 15-17 i tablica 2. Kod udjela CaAlg većeg od 20 mas. % ,vrijednost valnog broja ostaje ista. U odnosu na asimetrično istežanje COO^- skupine, simetrično istežanje COO^- skupine se ne javlja, odnosno ne uočava se na FTIR spektrima mješavina PEO/CaAlg. Navedeno ukazuje na ometanje navedene vibracijske vrpce od strane PEO-a.

Asimetrično istežanje C-O-C (triplet) kod ekstrudiranog PEO-a (100PEO/0CaAlg) javlja se pri 1144, 1099 i 1059 cm^{-1} te samo kod valnog broja pri 1099 cm^{-1} dolazi do promjene s povećanjem udjela CaAlg-a. Kod mješavina PEO/CaAlg navedeni valni broj se nalazi u području od 1101 do 1092 cm^{-1} , tablica 2. Obzirom na navedeno, samo se kod mješavina s 15 i 30 mas.% CaAlg uočava značajnija promjena valnog broja(7 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 CaAlg-a kod svih mješavina.

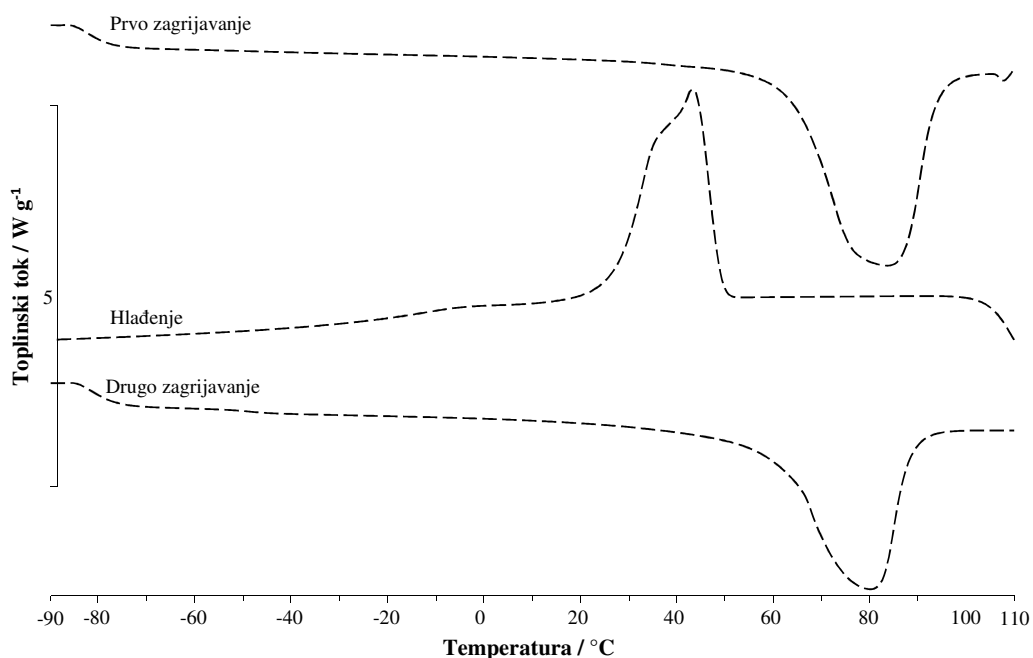
Uočene promjene kod FTIR spektara ispitivanih mješavina nisu dovoljne kako bi se sa sigurnošću moglo tvrditi o uspostavljanju vodikove veze kao temeljnog mehanizma povezivanja PEO-a i CaAlg-a. Ideja o formiranju vodikovih veza između kisikovog atoma iz eterske skupine PEO-a i hidroksilne skupine CaAlg-a, koja proizlazi iz molekularne strukture navedenih polimera, morat će se ispitati i drugim instrumentalnim tehnikama.

Tablica 2. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca početnih komponenata i mješavina PEO/CaAlg

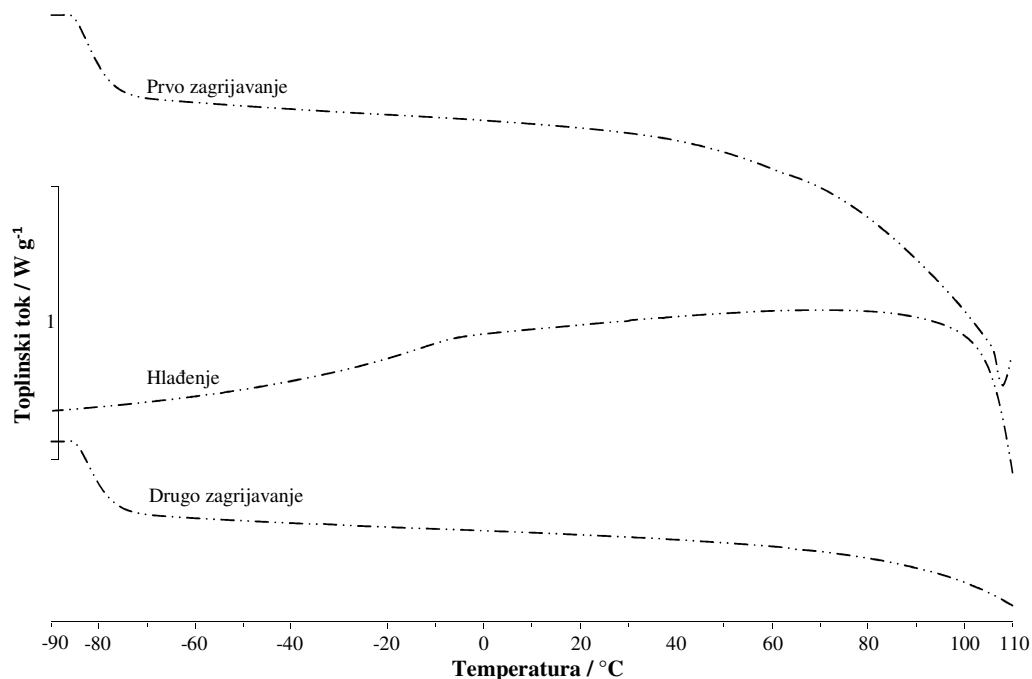
| Uzorak | O-H istezanje / cm^{-1} | C-H istezanje (sim./asim.) / cm^{-1} | Asimetrično COO^- istezanje / cm^{-1} | Simetrično COO^- istezanje / cm^{-1} | Asimetrično C-O-C istezanje (triplet) / cm^{-1} | Strižna deformacija C-O-C / cm^{-1} |
|---------------|----------------------------------|---|---|--|--|--|
| prah PEO | - | 2946/2879/2805 | - | - | 1144/1093/1059 | 841 |
| prah CaAlg | 3222 | - | 1590 | 1413 | - | - |
| 100PEO/0CaAlg | - | 2946/2877/2806 | - | - | 1144/1099/1059 | 841 |
| 95PEO/5CaAlg | 3435 | 2946/2877/2806 | 1614 | - | 1144/1101/1060 | 841 |
| 90PEO/10CaAlg | 3431 | 2946/2878/2807 | 1604 | - | 1145/1095/1060 | 841 |
| 85PEO/15CaAlg | 3422 | 2945/2880/2805 | 1600 | - | 1144/1092/1060 | 841 |
| 80PEO/20CaAlg | 3367 | 2946/2877/2806 | 1597 | - | 1145/1097/1060 | 841 |
| 75PEO/25CaAlg | 3333 | 2946/2876/2806 | 1598 | - | 1145/1100/1060 | 841 |
| 70PEO/30CaAlg | 3260 | 2945/2878/2805 | 1597 | - | 1145/1092/1060 | 842 |

3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom želi se utvrditi utjecaj CaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a kada se prerada vrši pomoću dvopužnog ekstrudera. Normalizirane DSC krivulje prahova PEO-a i CaAlg-a te ekstrudiranih mješavina PEO/CaAlg prikazane su na slikama 18-25. DSC krivulje prikazuju prvo zagrijavanje, hlađenje i drugo zagrijavanje ispitaka. Karakteristične temperature i topline prijelaza prikazane su u tablicama 3-4. Krivulje prvog zagrijavanja pokazuju utjecaj termomehantičke prošlosti ekstrudiranih mješavina i utjecaja CaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a, a krivulje drugog zagrijavanja pokazuju isključivo utjecaj CaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a.

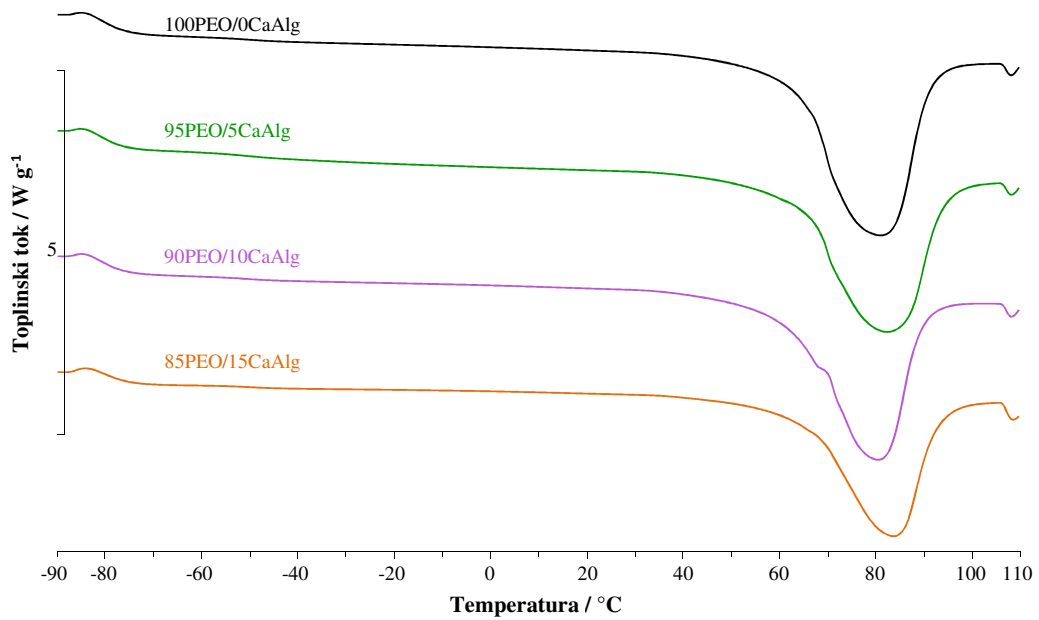


Slika 18. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja praha PEO

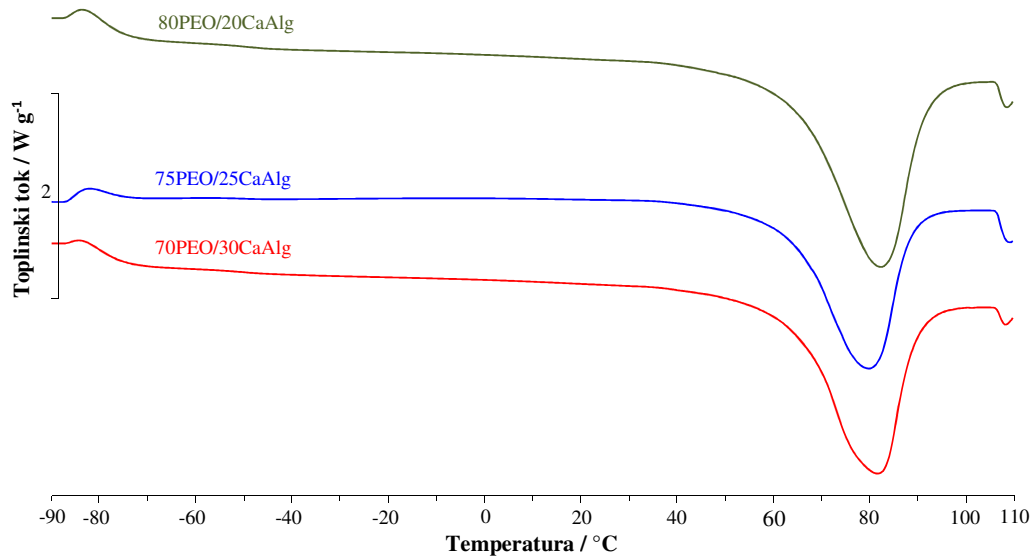


Slika 19. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja praha CaAlg

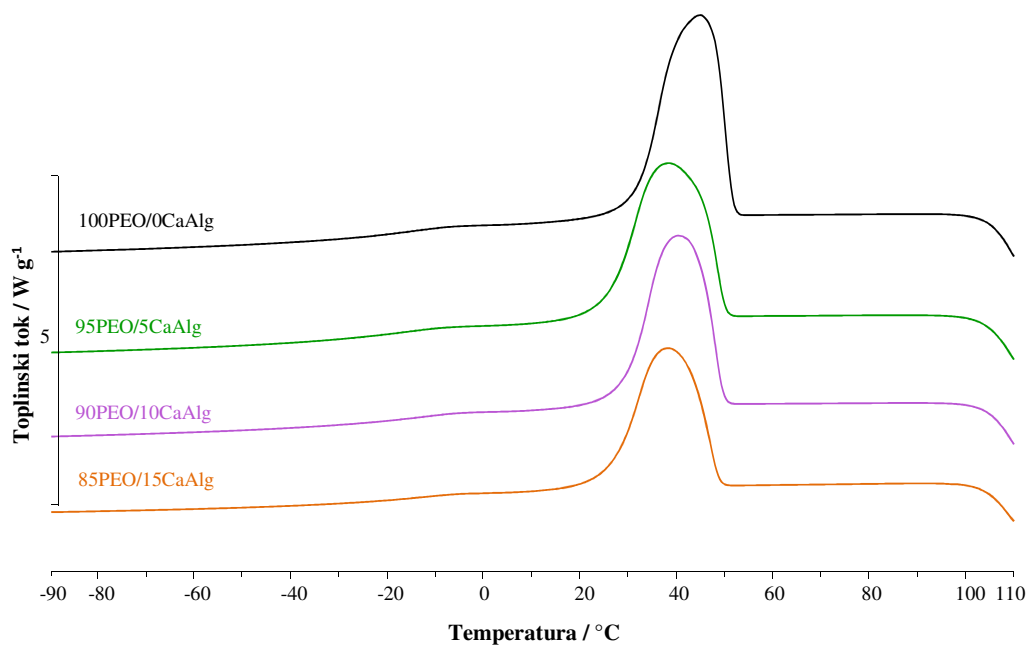
DSC analiza prahova PEO-a i CaAlg-a provedena je kako bi se mogao odrediti možebitni negativni utjecaj prerade na toplinska svojstva komponenata mješavina. Na ovaj način se želi izbjeći krivo tumačenje dobivenih rezultata, tj. krivo tumačenje utjecaja CaAlg-a na toplinska svojstva PEO-a. Značajke DSC krivulja praha PEO-a i ekstrudiranog uzorka 100PEO/0CaAlg se značajno ne razlikuju nakon uklanjanja termomehaničke prošlosti materijala (drugo zagrijavanje), slike 18 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/0CaAlg) iznosi -48 °C. U slučaju T_{pm2} njezine vrijednosti kod praha PEO-a i ekstrudiranog PEO-a iznose 79 i 77 °C. Za razliku od PEO-a, CaAlg u ispitivanom temperaturnom području ne pokazuje fazne prijelaze, slika 19, a zbog već navedenog razloga usporedba praha CaAlg-a i ekstrudiranog CaAlg nije moguća.



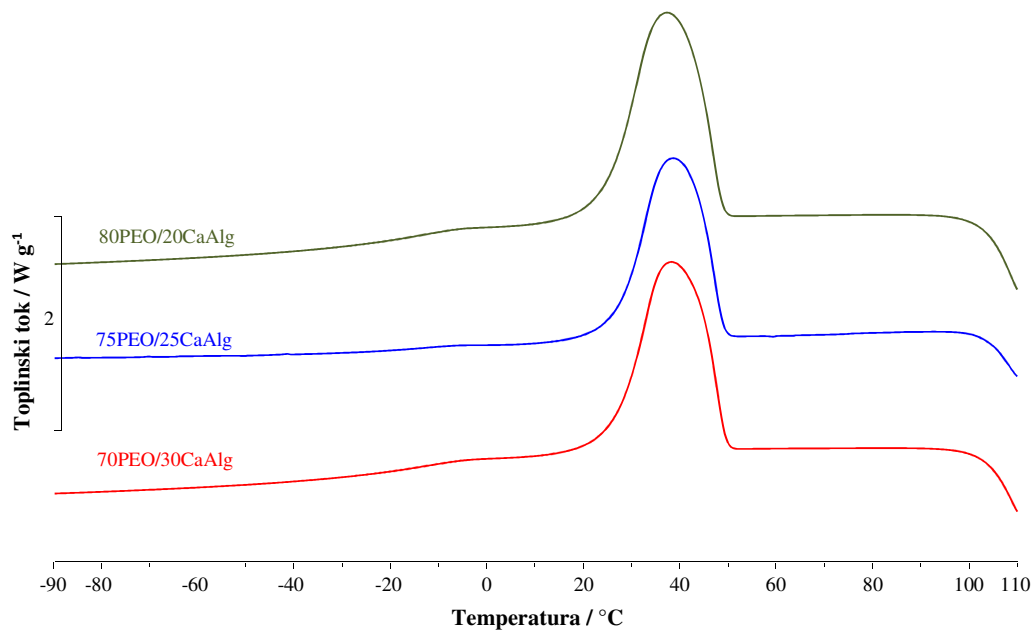
Slika 20. DSC krivulje prvog zagrijavanja mješavina 100PEO/0CaAlg, 95PEO/5CaAlg, 90PEO/10CaAlg i 85PEO/15CaAlg



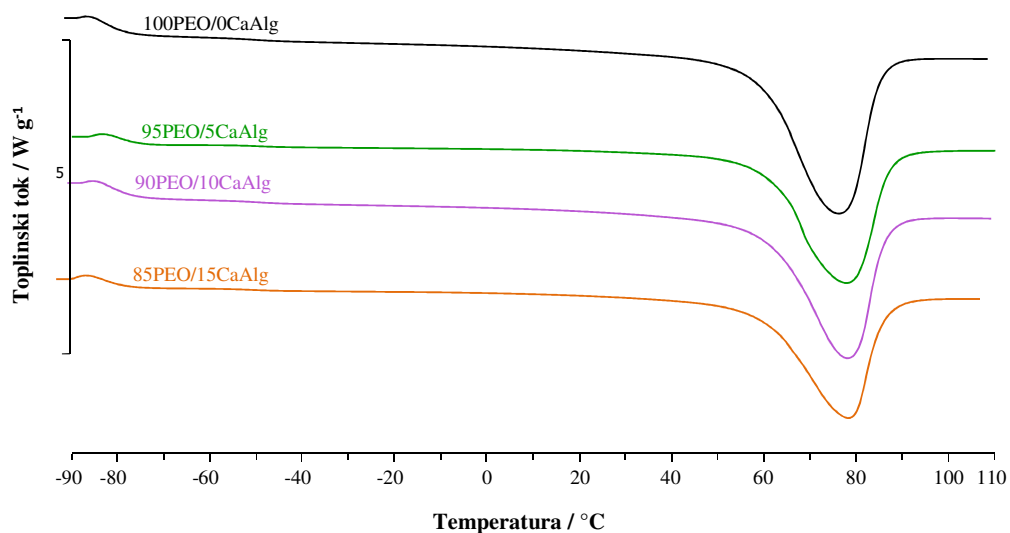
Slika 21. DSC krivulje prvog zagrijavanja mješavina 80PEO/20CaAlg, 75PEO/25CaAlg i 70PEO/30CaAlg



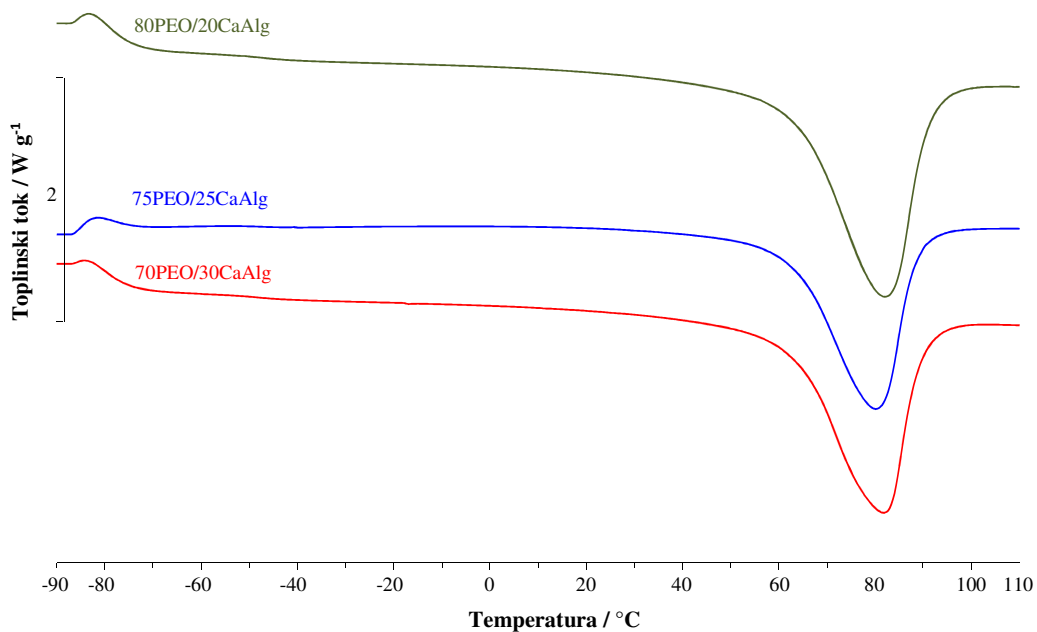
Slika 22. DSC krivulje hlađenja mješavina 100PEO/0CaAlg, 95PEO/5CaAlg, 90PEO/10CaAlg i 85PEO/15CaAlg



Slika 23. DSC krivulje hlađenja mješavina 80PEO/20CaAlg, 75PEO/25CaAlg i 70PEO/30CaAlg



Slika 24. DSC krivulje drugog zagrijavanja mješavina 100PEO/0CaAlg, 95PEO/5CaAlg, 90PEO/10CaAlg i 85PEO/15CaAlg



Slika 25. DSC krivulje drugog zagrijavanja mješavina 80PEO/20CaAlg, 75PEO/25CaAlg i 70PEO/30CaAlg

Tablica 3. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja početnih komponentata i mješavina PEO/CaAlg

| 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 CaAlg | - | - | - | - | - |
| 100PEO/0CaAlg | 64 | 80 | 91 | 149,8 | 80 |
| 95PEO/5CaAlg | 62 | 82 | 92 | 126,8 | 71 |
| 90PEO/10CaAlg | 64 | 79 | 89 | 126,9 | 75 |
| 85PEO/15CaAlg | 64 | 83 | 93 | 110,4 | 69 |
| 80PEO/20CaAlg | 64 | 82 | 91 | 107,3 | 71 |
| 75PEO/25CaAlg | 63 | 79 | 88 | 85,8 | 61 |
| 70PEO/30CaAlg | 65 | 81 | 90 | 93,8 | 71 |

Kod mješavine PEO/CaAlg (tablica 3) ekstrapolirana početna temperatura taljenja (T_{eim1}) PEO-a se dodatkom i povećanjem udjela CaAlg-a značajno ne mijenja te se nalazi u rasponu od 62 do 65 °C. Temperatura u vršku endoterme taljenja (T_{pm1}) PEO-a se također dodatkom i povećanjem udjela CaAlg-a u mješavini značajno ne mijenja i nalazi u rasponu od 79 do 83°C Ekstrapolirana konačna temperatura taljenja (T_{efm1}) PEO-a ostaje približno jednaka čistom PEO-u, tj. dodatkom i povećanjem udjela CaAlg-a nalazi se u rasponu od 88 do 93 °C. Toplina taljenja ($-\Delta H_{m1}$) PEO-a se dodatkom i povećanjem udjela CaAlg-a do 25 mas.% snižava od 149,8 do 85,8 J g⁻¹, nakon čega slijedi povećanje vrijednosti do 93,8 J g⁻¹ dodatkom udjela od 30 mas.%, tablica 3 Vrijednost stupnja kristalizacije (X_{c1}) se dodatkom 5 mas.% CaAlg-a snizi od 80 do 71%, a zatim se povećanjem udjela CaAlg-a nalazi u rasponu od 61 do 75%, tablica 3. I kod ove toplinske značajke najmanja vrijednost X_{c1} PEO-a se javlja kod mješavine koja sadrži 25 mas.% CaAlg-a (61%) dok se kod ostalih uzoraka nalazi u užem rasponu od 69 do 75%. Promjena ΔH_{m1} rezultat je smanjenja udjela PEO-a u mješavini, a smanjenje X_{c1} rezultat je utjecaja CaAlg-a na kristalizaciju PEO-a kao i odraz utjecaja termomehaničke prošlosti uzoraka. Nakon drugog zagrijavanja jasnije se vidi utjecaj CaAlg-a na vrijednosti ΔH_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 CaAlg, što se prema značajkama prvog zagrijavanja nije postiglo.

Tablica 4. Značajke DSC krivulja hlađenja i drugog zagrijavanja početnih komponenata i mješavina PEO/CaAlg

| Uzorak | Hlađenje | | | | Drugo zagrijavanje | | | | | | | | |
|---------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|--|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---|-----------------------|
| | T _{eimc} /°C | T _{pmc} /°C | T _{efmc} /°C | ΔH _{mc} /Jg ⁻¹ | T _{eig} /°C | T _{mg} /°C | T _{efg} /°C | Δc _p /Jg ⁻¹ K ⁻¹ | T _{eim2} /°C | T _{pm2} /°C | T _{efm2} /°C | -ΔH _{m2} /J g ⁻¹ | X _{c2} /% |
| prah PEO | 50 | 44 37 | 28 | 121,6 | -53 | -49 | -45 | 0,14 | 61 | 79 | 88 | 133,1 | 71 |
| prah CaAlg | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 100PEO/0CaAlg | 52 | 46 | 32 | 131,9 | -54 | -48 | -44 | 0,13 | 60 | 77 | 87 | 136,5 | 73 |
| 95PEO/5CaAlg | 49 | 41 | 27 | 111,8 | -54 | -50 | -45 | 0,09 | 61 | 77 | 87 | 118,5 | 66 |
| 90PEO/10CaAlg | 50 | 41 | 30 | 113,3 | -53 | -48 | -44 | 0,12 | 62 | 78 | 87 | 119,1 | 70 |
| 85PEO/15CaAlg | 49 | 39 | 27 | 99,2 | -53 | -48 | -43 | 0,09 | 62 | 81 | 89 | 105,1 | 66 |
| 80PEO/20CaAlg | 49 | 38 | 25 | 97,2 | -50 | -44 | -42 | 0,10 | 63 | 81 | 91 | 103,0 | 68 |
| 75PEO/25CaAlg | 49 | 39 | 27 | 77,6 | -51 | -48 | -45 | 0,03 | 62 | 80 | 89 | 82,6 | 59 |
| 70PEO/30CaAlg | 50 | 39 | 27 | 86,2 | -53 | -48 | -44 | 0,10 | 62 | 81 | 89 | 89,1 | 68 |

Kristalizacija iz taline se javlja kod svih mješavina PEO/CaAlg, slike 22 i 23 te tablica 4. Vrijednost ekstrapolirane početne temperature kristalizacije iz taline (T_{eimc}) PEO-a se dodatkom 5 mas.% CaAlg-a u mješavinu snizi od 52 do 49 °C, a povećanjem udjela CaAlg do 30 mas.% više se ne mijenja i nalazi u rasponu od 49 do 50 °C. Temperatura kristalizacije iz taline u vršku egzoterme (T_{pmc}) PEO-a se dodatkom 5 mas.% CaAlg-a u mješavinu snizi za 5 °C, a daljnjim povećanjem udjela CaAlg-a se značajno ne mijenja i nalazi u rasponu od 38 do 41 °C, tablica 4. Slična promjena je uočena i kod ekstrapolirane konačne temperature kristalizacije (T_{efmc}) PEO-a kod koje se dodatkom 5 mas.% CaAlg-a vrijednost T_{efmc} snizi od 32 do 27 °C, a daljnjim povećavanjem udjela CaAlg ostaje približno ista i nalazi se u rasponu od 25 do 29 °C. Toplina kristalizacije iz taline (ΔH_{mc}) PEO-a se dodatkom i povećanjem udjela CaAlg-a do 25 mas.% u mješavini snižava od 131,9 do 77,6 J g⁻¹ nakon čega slijedi povećanje vrijednosti do 86,2 J g⁻¹, tablica 4. Nešto niže vrijednosti T_{mc} PEO-a kod mješavina u odnosu na čisti ekstrudirani PEO-a (100PEO/0CaAlg) ukazuju na djelovanje CaAlg-a kao prepreke kristalizaciji PEO-a tijekom kontroliranog hlađenja, neovisno o udjelu CaAlg-a.

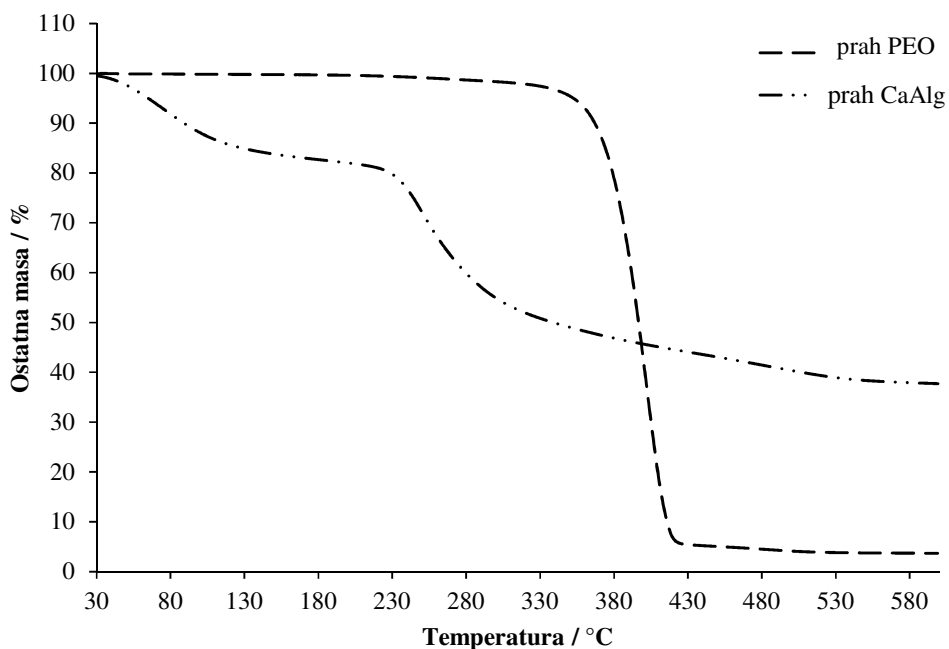
Ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza (T_{eig}), temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (T_{mg}) i ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza (T_{efg}) se dodatkom i povećanjem udjela CaAlg u mješavinama PEO/CaAlg nalaze u rasponu od -50 do -54 °C, od -44 do -50 °C i od -42 do -45 °C, tablica 4. Jedino se kod mješavine sa 20 mas.% CaAlg uočava nešto veći pomak, tj. snižavanje vrijednosti navedenih toplinskih značajki u odnosu na ostale uzorke i to za max. 4 °C. Navedena promjena staklišta kod ovog uzorka ukazuje na postojanje interakcija između PEO-a i CaAlg-a, ali se navedeno može pouzdano tvrditi samo u kombinaciji s FTIR rezultatima iste mješavine. Potvrđuje se djelomična mješljivost ispitivanih polimera. Vrijednosti promjene specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_p) PEO-a analiziranih ekstrudiranih uzoraka se nalaze u rasponu od 0,03 do 0,13 J g⁻¹ K⁻¹, tablica 4. Najmanja vrijednost Δc_p se javlja kod mješavine sa 25 mas.% CaAlg-a (0,03 J g⁻¹ K⁻¹) dok se kod ostalih uzoraka nalazi u uskom intervalu od 0,09 do 0,13 J g⁻¹ K⁻¹. Mješavina 75PEO/25CaAlg se nešto brže zagrijava od ostalih uzoraka. Nakon uklanjanja termomehaničke prošlosti uzoraka vrijednosti T_{eim2} , T_{pm2} i T_{efm2} se dodatkom i povećanjem udjela CaAlg u mješavinama PEO/CaAlg nalaze u rasponu od 60 do 63 °C, od 77 do 81 °C i od 87 do 91 °C, tablica 4. Jedino se kod mješavine s 20 mas.% CaAlg uočava nešto veći pomak vrijednosti navedenih toplinskih značajki u odnosu na ostale uzorke i to za max. 4 °C prema višim

temperaturama u odnosu na čisti PEO. Obzirom na utjecaj CaAlg-a na kristalizaciju PEO-a, te činjenicu kako je PEO kristalast polimer, a CaAlg amorfan, mogao se očekivati suprotan efekt CaAlg-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.²⁹ Vrijednost $-\Delta H_{m2}$ PEO-a se povećanjem udjela CaAlg-a do 25 mas.% u mješavini snižava od 136,5 do 82,6 J g⁻¹ nakon čega slijedi povećanje vrijednosti do 89,1 J g⁻¹ s dodatkom udjela od 30 mas.%, tablica 4. Vrijednost X_{c2} PEO-a se dodatkom 5 mas.% CaAlg snizi od 73 do 66%, a zatim se povećavanjem udjela CaAlg-a do 30 mas.% u mješavini nalazi u rasponu od 59 do 70%, tablica 4. Najmanja vrijednost X_{c2} PEO-a se opet javlja kod mješavine sa 25 mas.% (59%) dok se kod ostalih uzoraka nalazi u užem rasponu od 66 do 70%. Uklanjanjem termomehaničke prošlosti ekstrudiranih uzoraka utvrđeno je ometanje kristalizacije PEO-a dodatkom CaAlg-a, ali udio kristalne faze kod svih mješavina je i dalje dosta velik za željenu primjenu.

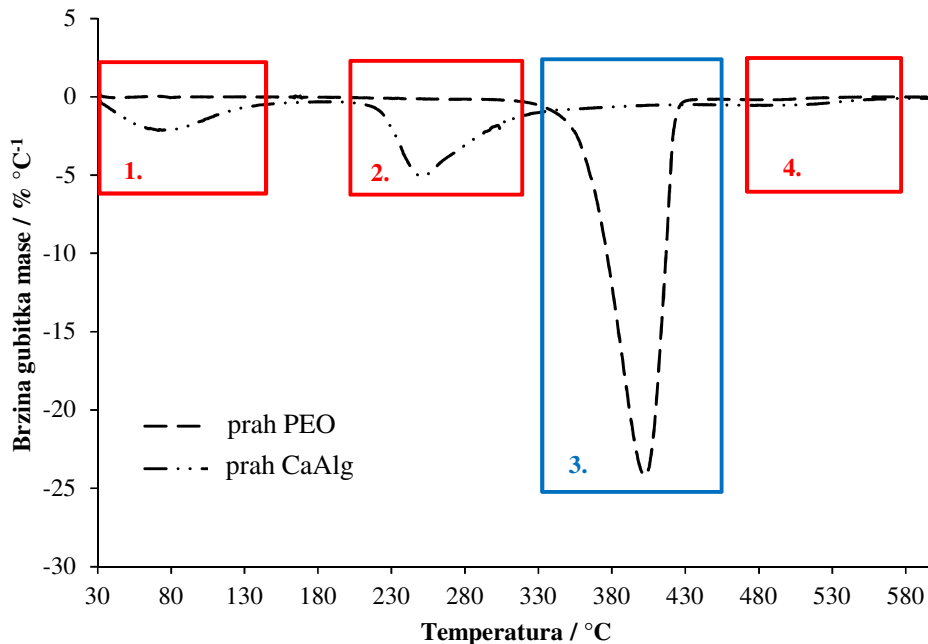
Istraživanje utjecaja CaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost ekstrudiranog PEO-a ukazalo je kako najveći potencijal za pripremu SPE s CaAlg imaju mješavine 80PEO/20CaAlg i 75PEO/25CaAlg. Međutim, samo se kod mješavine s 20 mas.% uočava nešto veća promjena staklišta i tališta u odnosu na ostale mješavine. Potvrđena je djelomična mješljivost mješavine PEO/CaAlg. Također, treba napomenuti kako ekstrudirani uzorci koji sadrže više od 20 mas.% CaAlg-a pokazuju lošija preradbena svojstva te imaju hrapavu površinu nakon ekstruzije, čime se kao takvi ne bi mogli razmatrati za daljnju primjenu.

3.3. Neizotermna termogravimetrija

Osim utvrđivanja strukturnih promjena te promjena toplinskih svojstava i kristalnosti PEO-a uslijed dodavanja CaAlg-a, važno je ispitati i utjecaj CaAlg-a na toplinsku postojanost PEO-a. Analiza toplinske postojanosti uzoraka provedena je pomoću neizotermne termogravimetrije. Ako se ispitivane mješavine želi primjenjivati kao SPE onda je tražena minimalna toplinska postojanost 150 °C.³⁰ Dobivene TG i DTG krivulje prahova PEO-a i CaAlg-a te ekstrudiranih mješavina PEO/CaAlg prikazane su na slikama 26-35, a karakteristične značajke u tablicama 5-6. Razgradni stupnjevi CaAlg-a i PEO-a su označeni rednim brojevima od 1. do 4. te označavaju razgradnju CaAlg-a (oznake 1., 2. i 4.) ili PEO-a (oznaka 3.) u ovisnosti o redosljedu razgradnog stupnja u ispitivanom temperaturnom području.



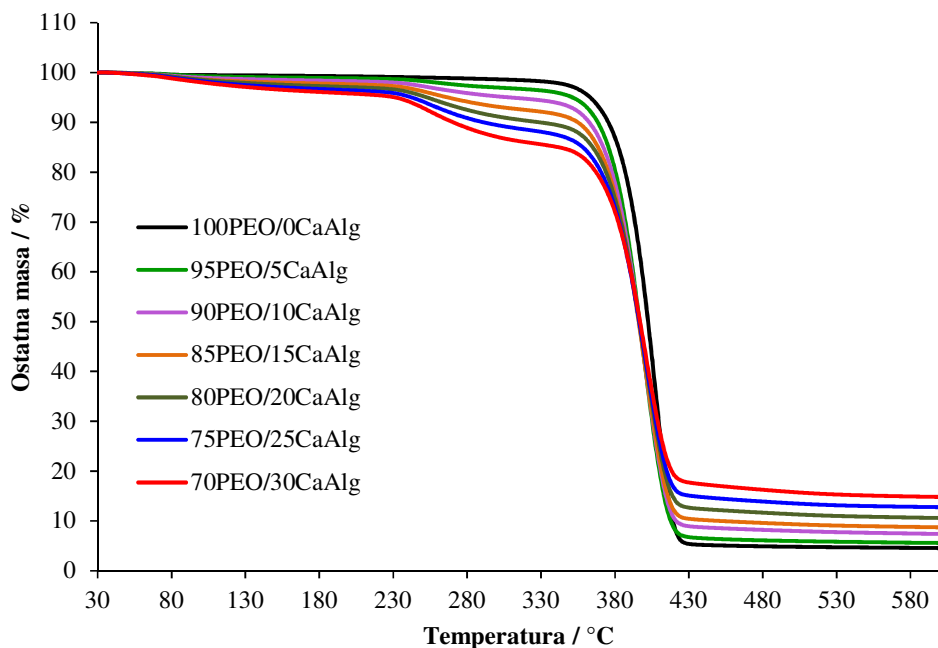
Slika 26. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje prahova PEO-a i CaAlg-a



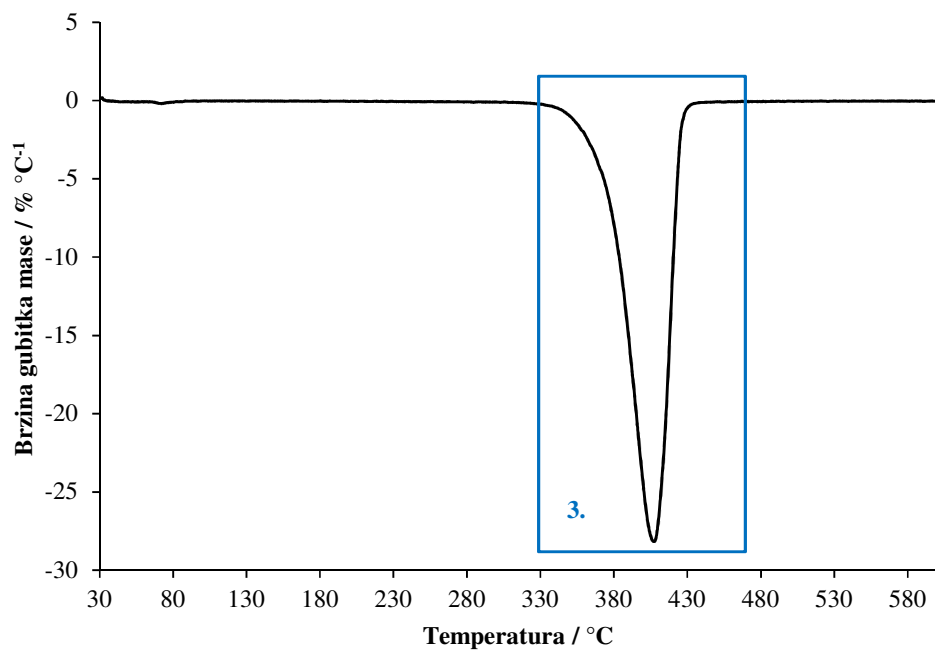
Slika 27. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje prahova PEO-a i CaAlg-a

Prahovi PEO-a i CaAlg-a su analizirani zbog određivanja možebitne razgradnje PEO-a i CaAlg-a uzrokovane ekstrudiranjem pri 160 °C. Prah PEO-a se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje dok se prah CaAlg-a razgrađuje u tri stupnja razgradnje, slike 26 i 27. Kod praha CaAlg-a prvi stupanj razgradnje predstavlja sušenje materijala, odnosno uklanja se apsorbirana voda (gubitak mase u nekom razgradnom stupnju, $\Delta m=17,4\%$), tablica 5. Mješavine su pripravljane sa sušenim CaAlg-om, ali se za analize upotrijebio nesušeni kako bi se ukazalo na veliku higroskopnost alginata. Drugi stupanj razgradnje je najveći ($\Delta m=38,7\%$) dok se u trećem stupnju razgradnje izgubi svega 6,1%, tablica 5. Glavni stupanj razgradnje CaAlg-a je drugi stupanj i javlja se u temperaturnom području od 180 do 330 °C dok se treći stupanj razgradnje javlja u temperaturnom području od 450 do 550 °C, slike 26 i 27. Prah PEO-a je za oko 150 °C toplinski postojaniji od praha CaAlg-a, zanemarujući gubitak vlage CaAlg-a u prvom stupnju razgradnje, te se gotovo u potpunosti razgrađuje (ostatna masa (m_f) iznosi 3,7%) za razliku od CaAlg-a kod kojeg m_f iznosi 37,7%, tablica 5. Maksimalna brzina razgradnje $(dm/dT)_{max}$ PEO-a je znatno veća (27,1 % °C⁻¹) u odnosu na $(dm/dT)_{max}$ svih stupnjeva razgradnje CaAlg-a (od 0,5 do 5,1 % °C⁻¹), tablica 5. Ekstrudirani PEO (uzorak 100PEO/0CaAlg) se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje u području od 330 do 450 °C, slike 28 i 29. Temperatura pri kojoj gubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperatura

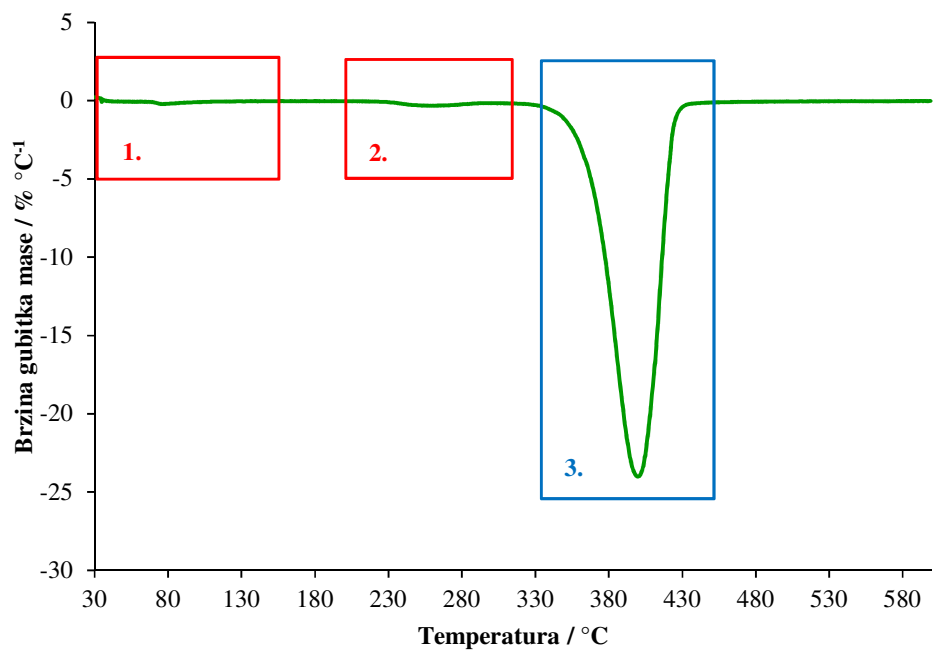
početka razgradnje (T_{onset}) i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) iznose 363, 385 i 407 °C. Vrijednosti mase ispitka pri temperaturi početka razgradnje (m_{onset}), mase ispitaka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje (m_{max}) i m_f iznose 98,4, 36,3 i 4,5% dok $(dm/dT)_{\text{max}}$ iznosi 28,2 % °C⁻¹. Značajke TG i DTG krivulja praha PEO-a i ekstrudiranog uzorka 100PEO/0CaAlg ne ukazuju na razgradnju PEO-a uvjetovanu postupkom prerade, slike 26, 27, 28 i 29 te tablica 5.



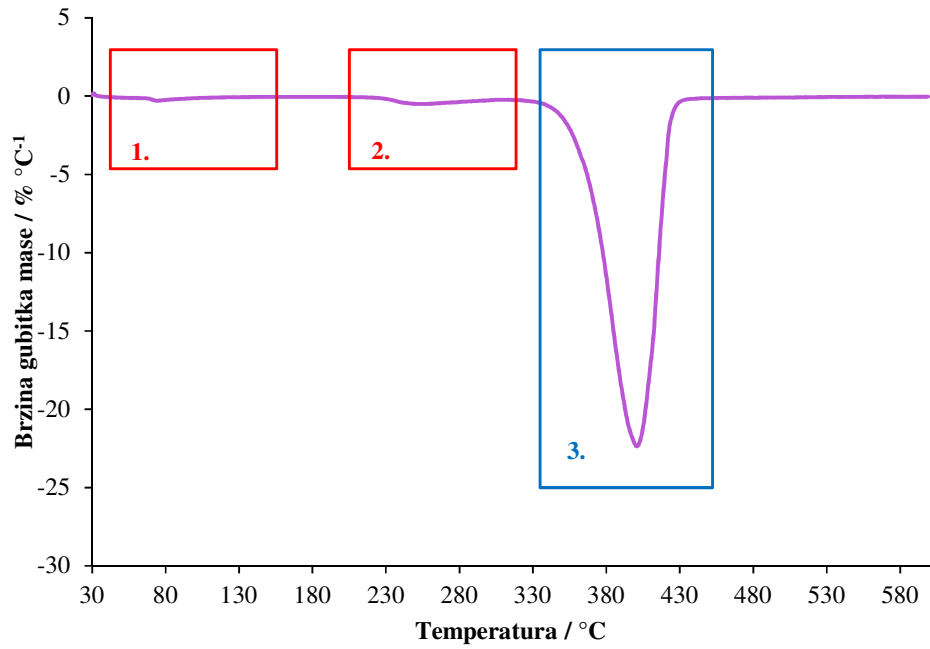
Slika 28. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje mješavina PEO/CaAlg



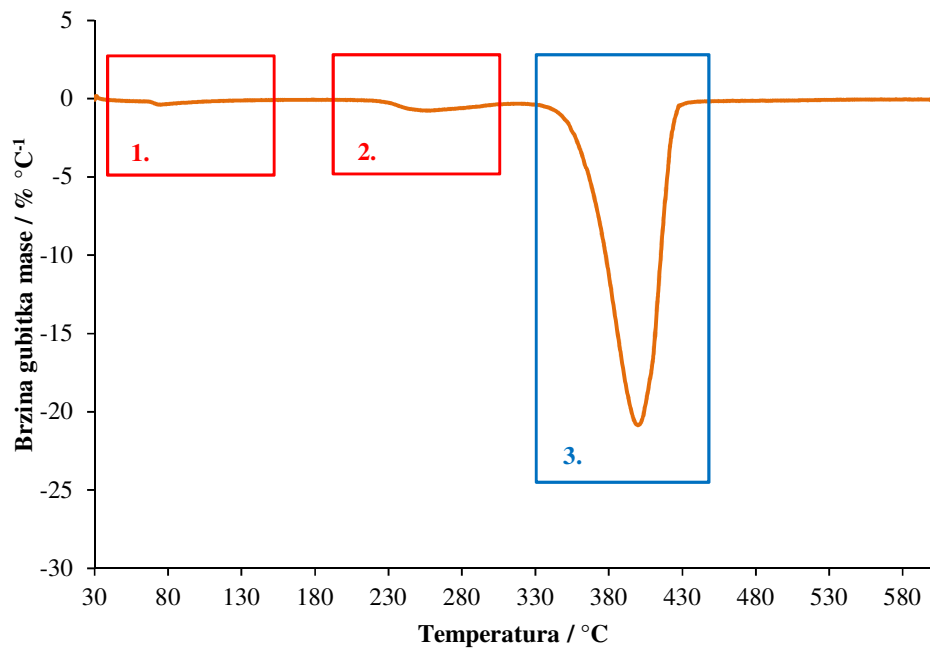
Slika 29. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 100PEO/0CaAlg



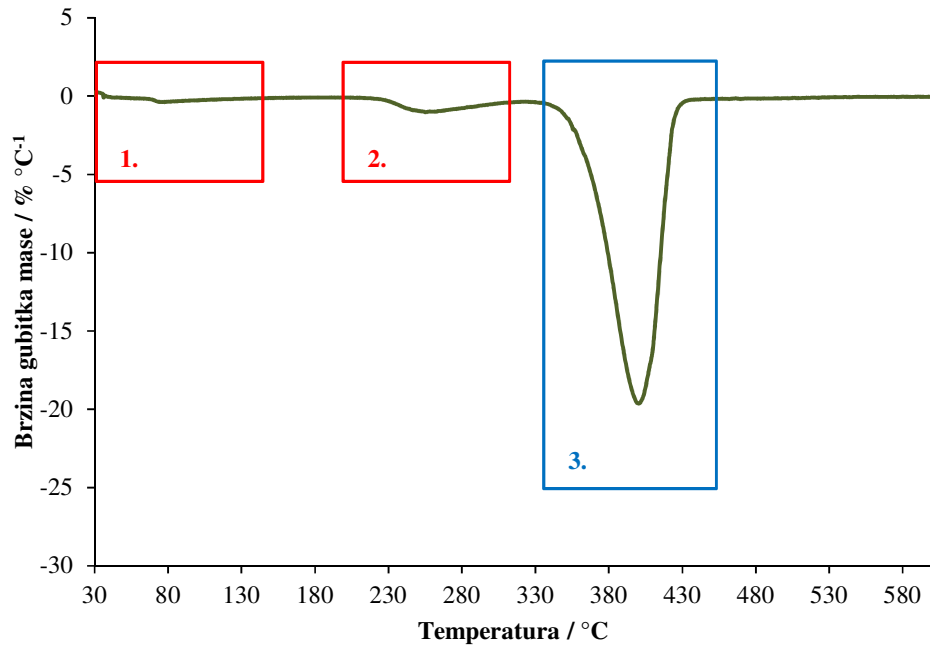
Slika 30. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 95PEO/5CaAlg



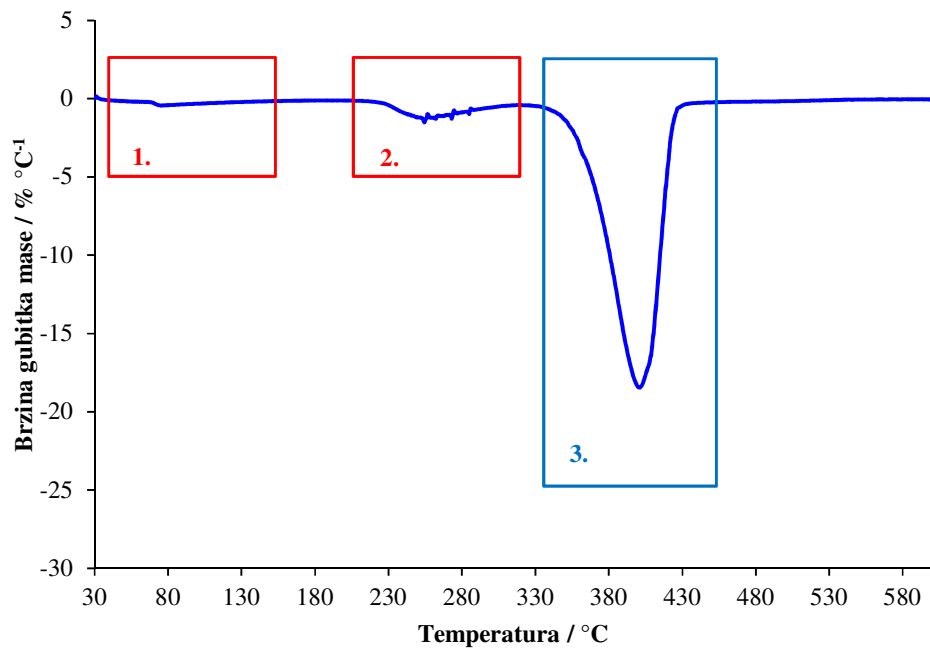
Slika 31. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 90PEO/10CaAlg



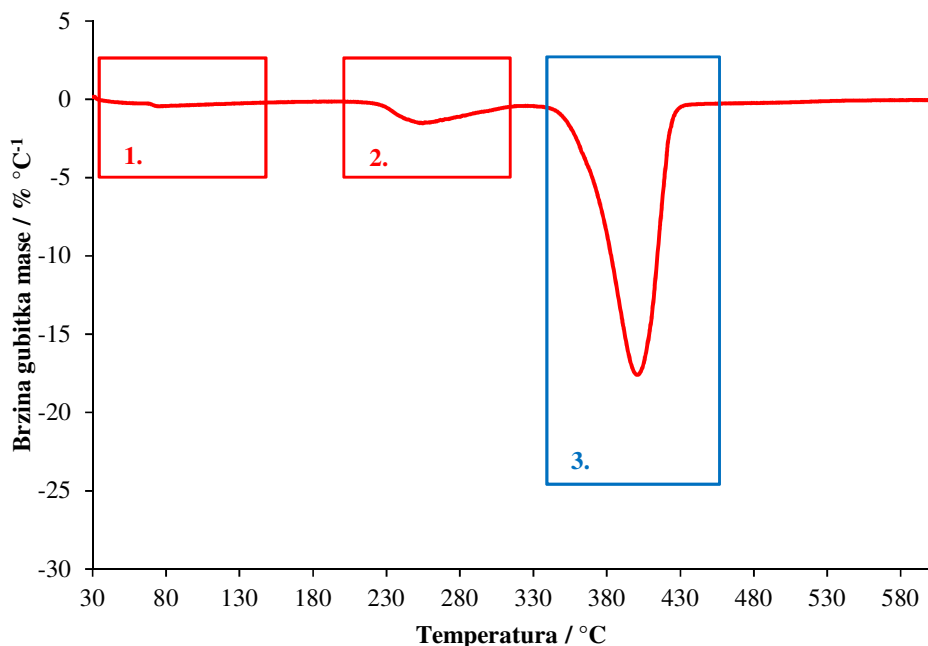
Slika 32. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 85PEO/15CaAlg



Slika 33. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 80PEO/20CaAlg



Slika 34. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 75PEO/25CaAlg



Slika 35. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 70PEO/30CaAlg

Ekstrudirane mješavine PEO/CaAlg razgrađuju se u tri stupnja razgradnje kao što je i označeno na DTG krivuljama, slike 30-35 (oznake 1.-uklanjanje apsorbirane vode, 2.-razgradnja CaAlg i 3.-razgradnja PEO-a). Prisutna vlaga u uzorcima potvrđuje veliku higroskopnost alginata. Iako su uzorci čuvani pod vakuumom nakon prerade ipak su tijekom rada apsorbirali vodu iz zraka. Povećanjem udjela CaAlg-a u mješavini povećava se i sposobnost materijala da upije vlagu iz okoline, od 1,0 do 4,0%, tablice 5 i 6. Prema literaturi alginati zbog svoje strukture molekula pokazuju sklonost zadržavanja vode.³¹ Obzirom na uklanjanje apsorbirane vode tijekom prvog stupnja, prvi stupanj se neće razmatrati kao stupanj razgradnje mješavina PEO/CaAlg. Vlaga u uzorcima utječe na vrijednost $T_{5\%}$ mješavina, ali se jasno uočava njeno snižavanje s dodatkom i povećanjem udjela CaAlg-a u mješavini (od 363 do 231 °C). Razgradnja CaAlg-a (oznaka 2. na slikama 30-35) i razgradnja PEO-a (oznaka 3. na slikama 30-35) su zasebno razmatrane kako bi se uočila posljedica interakcija između PEO-a i CaAlg-a. U mješavinama PEO/CaAlg CaAlg ima za oko 150 °C lošiju toplinsku postojanost od PEO-a, tablice 5-6. Vrijednost T_{onset} CaAlg-a u mješavini (oznaka 2.) se s povećanjem udjela CaAlg-a postupno povećava od 204 do oko 230 °C, a vrijednost T_{max} se nalazi u području od 253 do 259 °C, tablice 5-6. Promjene navedenih značajki nisu velike, te ako se još uzme u obzir nemogućnost usporedbe toplinskih značajki CaAlg-a u mješavini sa značajkama ekstrudiranog čistog CaAlg-a ne može se donositi zaključak o

interakcijama između CaAlg-a i PEO-a. Vrijednosti m_{onset} i m_{max} CaAlg-a se u ispitivanim mješavinama snižavaju s povećanjem udjela CaAlg-a od 99,2 do 96,0% i od 98,0 do 92,3%, tablice 5-6. Vrijednosti $(dm/dT)_{\text{max}}$ CaAlg-a u mješavinama (oznaka 2.) su puno niže od odgovarajućih vrijednosti PEO-a u mješavinama, kao što je uočeno i kod prahova PEO-a i CaAlg-a, tablice 5-6. Navedene vrijednosti se povećavaju s povećanjem udjela CaAlg-a u mješavini PEO/CaAlg od 0,3 do 1,5 % °C⁻¹, razgradnja CaAlg-a se ubrzava (tablice 5-6). Povećanje vrijednosti Δm s povećanjem udjela CaAlg-a u mješavini od (2,2 do 10,2%) je očekivano obzirom na veliku vrijednost Δm određenu kod praha CaAlg-a, tablice 5-6.

Vrijednost T_{onset} PEO-a (oznaka 3. u tablicama 5-6 se dodatkom 5 mas.% CaAlg snizi od 385 do 378 °C, a s povećanjem udjela CaAlg-a do 30 mas.% ostaje u rasponu od 375 do 378 °C. U slučaju vrijednosti T_{max} PEO-a uočava se slična promjena, tj. dodatkom 5 mas.% CaAlg vrijednost T_{max} PEO-a se snizi od 407 do 400 °C, a s povećanjem udjela CaAlg-a ostaje pri skoro istoj vrijednosti, tablice 5-6. Dodatak i povećanje udjela CaAlg-a u mješavini ima za posljedicu sve lošiju toplinsku postojanost PEO-a u mješavini. Vrijednost m_{onset} PEO-a u mješavini se postepeno snižava s povećanjem udjela CaAlg u mješavini od 98,4 do 85,8% dok se vrijednost m_{max} dodatkom 5 mas.% poveća od 36,3 do 42,3%, a daljnjim povećanjem udjela CaAlg-a ostaje gotovo nepromijenjena, tablice 5-6. Razgradnja PEO-a u mješavinama se usporava s povećanjem udjela CaAlg-a, odnosno vrijednosti $(dm/dT)_{\text{max}}$ se snižavaju od 28,2 do 17,6 % °C⁻¹. Sukladno povećanju vrijednosti Δm CaAlg-a u mješavini s povećanjem udjela CaAlg-a, kod PEO-a dolazi do snižavanja vrijednosti Δm od 95,4 do 70,9%, tablice 5-6. Vrijednosti m_f mješavina PEO/CaAlg se s povećanjem udjela CaAlg-a u mješavini povećaju od 4,5 do 14,8%, tablice 5-6. Razlog tome je prisustvo kalcija u strukturi molekule alginata koji vjerojatno 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.³² Slični se zaključci mogu donijeti i kod CaAlg-a, ali se zbog vrlo malo literaturnih izvora, koji nedovoljno ili općenito objašnjavaju razgradnju alginata, ne može točno tvrditi što i kada nastaje tijekom razgradnje CaAlg-a u inertnoj atmosferi.

Dodatkom CaAlg-a PEO-u dolazi do razgradnje ekstrudiranih mješavina pri nižim temperaturama od ekstrudiranog PEO-a, tj. ekstrudirane mješavine imaju lošiju toplinsku postojanost od ekstrudiranog PEO-a (uzorak 100PEO/0CaAlg) zbog lošije

toplinske postojanosti CaAlg-a. Promjene navedenih značajki ne služe za utvrđivanje postojanja interakcija između CaAlg-a i PEO-a, ali se zato jasno može tvrditi kako je moguća primjena istraživane mješavine kao SPE-a (min. toplinska postojanost 150 °C)²⁹ uz dodatno uklanjanje zaostale vode.

Tablica 5. Značajke TG i DTG krivulja početnih komponenata i mješavina PEO/CaAlg

| 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 | 3. | 353 | 376 | 98,4 | 404 | 33,2 | 24,1 | 96,3 | 3,7 |
| prah CaAlg | 1. | 65 | 49 | 99,9 | 75 | 92,9 | 2,1 | 17,4 | 37,7 |
| | 2. | | 229 | 82,5 | 251 | 71,6 | 5,1 | 38,7 | |
| | 4. | | 437 | 43,8 | 501 | 40,3 | 0,5 | 6,1 | |
| 100PEO/0CaAlg | 3. | 363 | 385 | 98,4 | 407 | 36,3 | 28,2 | 95,4 | 4,5 |
| 95PEO/5CaAlg | 1. | 352 | 61 | 100,0 | 77 | 99,7 | 0,2 | 1,0 | 5,6 |
| | 2. | | 204 | 99,2 | 259 | 98,0 | 0,3 | 2,2 | |
| | 3. | | 378 | 96,7 | 400 | 42,3 | 24,0 | 91,2 | |
| 90PEO/10CaAlg | 1. | 310 | 62 | 100,1 | 75 | 99,5 | 0,3 | 1,5 | 7,4 |
| | 2. | | 224 | 98,6 | 253 | 97,2 | 0,5 | 3,5 | |
| | 3. | | 377 | 95,0 | 401 | 39,4 | 22,3 | 87,5 | |

Tablica 6. Značajke TG i DTG krivulja mješavina PEO/CaAlg

| 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/15CaAlg | 1. | 267 | 59 | 100,0 | 74 | 99,4 | 0,4 | 2,2 | 8,7 |
| | 2. | | 229 | 97,8 | 256 | 95,8 | 0,8 | 5,3 | |
| | 3. | | 377 | 92,5 | 400 | 41,2 | 20,9 | 83,8 | |
| 80PEO/20CaAlg | 1. | 253 | 48 | 101,5 | 76 | 99,4 | 0,4 | 2,7 | 10,6 |
| | 2. | | 233 | 97,2 | 255 | 94,8 | 1,0 | 7,1 | |
| | 3. | | 376 | 90,1 | 401 | 42,2 | 19,6 | 79,6 | |
| 75PEO/25CaAlg | 1. | 242 | 63 | 100,2 | 75 | 99,2 | 0,4 | 3,4 | 12,8 |
| | 2. | | 233 | 96,5 | 256 | 93,4 | 1,2 | 8,2 | |
| | 3. | | 375 | 88,3 | 401 | 41,5 | 18,4 | 75,6 | |
| 70PEO/30CaAlg | 1. | 231 | 56 | 100,0 | 75 | 99,1 | 0,5 | 4,0 | 14,8 |
| | 2. | | 230 | 96,0 | 254 | 92,3 | 1,5 | 10,2 | |
| | 3. | | 376 | 85,8 | 401 | 43,2 | 17,6 | 70,9 | |

4. ZAKLJUČAK

- ❖ Ekstrudirani uzorci koji sadrže do 20 mas.% CaAlg-a pokazuju bolja preradbena svojstva te nemaju hrapavu površinu kao mješavine s više od 20 mas.% CaAlg.
- ❖ 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/CaAlg jasno ne ukazuju na uspostavljanje vodikove veze kao temeljnog mehanizma povezivanja PEO-a i CaAlg-a.
- ❖ DSC analiza je potvrdila djelovanje CaAlg-a kao prepreke kristalizaciji PEO-a tijekom kontroliranog hlađenja, neovisno o udjelu CaAlg-a, ali udio kristalne faze kod svih mješavina je i dalje dosta velik.
- ❖ Mješavina s 20 mas.% CaAlg pokazuje nešto veće promjene staklišta i tališta u odnosu na ostale mješavine, pa se samo kod ovog sastava može govoriti o postignutoj mješljivosti između PEO-a i CaAlg-a u mješavini.
- ❖ TG analizom ekstrudiranih mješavina PEO/CaAlg potvrđena je njihova razgradnja u tri stupnja.
- ❖ Mješavine PEO/CaAlg imaju lošiju toplinsku postojanost od ekstrudiranog PEO-a zbog lošije toplinske postojanosti CaAlg-a, ali bi se mogle koristiti za pripravu SPE-a.
- ❖ Prema provedenim ispitivanjima najveći potencijal za pripravu SPE s kalcijevim solima ima mješavina 80PEO/20CaAlg.

5. LITERATURA

1. *G. Menges, T. Osswald*, Material science od polymers for engineers, Hanser publishers, Munich, 2012, str. 3.
2. *S. Perinović Jozić*, Polimerni materijali, predavanja_ppt; Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
3. *A. Pustak*, Svojstva i primjena polimera u oblikovanju lijekova, Medicinski vjesnik, **42** (2010), 213-229.
4. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 59-210.
5. *K. Balani, V. Verma, A. Agarwal, R. Narayan*, Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2015, str. 329–344.
6. *C. E. Carraher*, Polymer Chemistry (sixth edition), Marcel Dekker, New York, 2003, str. 597-608.
7. *D. K. Platt*, Biodegradable Polymers Market Report, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2006, str. 15, 18-20.
8. *B. Andričić*, Prirodni polimerni materijali, Sveučilišni priručnik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2009, str. 1, 7, 27, 43, 52-53.
9. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/poly-lactic-acid-polymer> (6.9.2022.)
10. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxybutyrate> (6.9.2022.)
11. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksidi), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014, str. 7-8, 37.
12. *Y. Gnanou, M. Fontanille*, Linear (monodimensional) synthetic polymers, Organic and Physical Chemistry of Polymers, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008, str. 513–583.
13. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/polyethylene-glycol> (6.9.2022.)
14. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/sigma/a7003> (6.9.2022.)
15. *K. Y. Lee, D. J. Mooney*, Alginate: Properties and biomedical applications, Prog. Polym. Sci. , **37** (2012), 106–126.

16. *C. Yarkent, B. A. Guler, C. Gurlek, Y. Sahin, A. Kose, S. S. Oncel, E. Imamoglu*, Algal Alginate in Biotechnology: Biosynthesis and Applications, u I. Deniz (ur.), Properties and applications of Alginates, IntechOpen, London, 2022, str. 5.
17. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/medicine-and-dentistry/calcium-alginate> (09.09.2022.)
18. *J. Parameswaranpillai, S. Thomas, Y. Grohens*, Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities, u S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar (ur.), Characterization of Polymer Blends, Wiley-VCH, Weinheim, 2015, str. 1-6.
19. *E. G. Bajsić*, Polimerne mješavine, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012, str. 13,16,35.
20. URL: https://en.m.wikipedia.org/wiki/Electric_battery (27.07.2022.)
21. *C. Liu, Z. Neale, G. Cao*, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, Materials Today, **19** (2016), 109-123.
22. URL: https://en.m.wikipedia.org/wiki/Calcium_battery (27.07.2022.)
23. *M. E. Arroyo-de Dompablo, A. Ponrouch, P. Johansson, M. R. Palacín*, Achievements, Challenges, and Prospects of Calcium Batteries, Chem. Rev. **120** (2020), 6331–6357.
24. *K. Karuppasamy*, Synthesis, Characterization, Electrochemical and Interfacial Studies on Nanocomposite Materials, Thesis, Faculty of Science and Humanities, Chennai, 2014, str. 24-28.
25. *S. Hsu, B. T. Tran, R. Subramani, H. T. Nguyen, A. Rajamani, M. Lee, S. Hou, Y. Lee, H. Teng*, Free-standing polymer electrolyte for all-solid-state lithium batteries operated at room temperature, Journal of Power Sources, **449** (2020), 227518.
26. *J. R. Wagner, E. M. Mount, H. F. Giles*, Extrusion The Definitive Processing Guide and Handbook, William Andrew Pub., Fairport, New York, 2004, str. 1.
27. URL: <https://www.plastika-haluzan.hr/ekstruzija/> (27.07.2022.)
28. *S. Perinović Jozić*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012, str 40, 42.
29. *L. A. Utracki*, Polymer Blends Handbook, Kluwer Academic Pub., Vol. 1, Dordrecht, 1999, str. 232.
30. *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.

31. *F. Zia, M. N. Anjum, M. J. Saif, T. Jamil, K. Malik, S. Anjum*, Alginate-Poly(Ethylene) Glycol and Poly(Ethylene) Oxide Blend Materials, u *K. M. Zia, M. Zuber, M. Ali (ur.)*, *Algae Based Polymers, Blends, and Composites: Chemistry, Biotechnology and Material Sciences*, Elsevier, Amsterdam, 2017, str. 581-601.
32. *J. P. Soares, J. E. Santos, G. O. Chierice, E. T. G. Cavaleiro*, Thermal behaviour of alginic acid and its sodium salt, *Ecl. Quím* **29** (2004) 53-56.