

# Toplinska i termooksidacijska razgradnja mješavina PVAL/PEO pripremljenih tehnikom lijevanja filma iz otopine

---

Santro, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:313938>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**TOPLINSKA I TERMOOKSIDACIJSKA RAZGRADNJA**  
**MJEŠAVINA PVAL/PEO PRIPREMLJENIH TEHNIKOM**  
**LIJEVANJA FILMA IZ OTOPINE**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA SANTRO**

**Matični broj: 325**

**Split, listopad 2022.**



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

**TOPLINSKA I TERMOOKSIDACIJSKA RAZGRADNJA**  
**MJEŠAVINA PVAL/PEO PRIPREMLJENIH TEHNIKOM**  
**LIJEVANJA FILMA IZ OTOPINE**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA SANTRO**

**Matični broj: 325**

**Split, listopad 2022.**

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

**THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF**  
**PVAL/PEO BLENDS PREPERED BY SOLUTION CASTING**  
**METHOD**

**DIPLOMA THESIS**

**ANA SANTRO**

**Parent number: 325**

**Split, October 2022.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 18. ožujka 2022. godine

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

**TOPLINSKA I TERMOOKSIDACIJSKA RAZGRADNJA MJEŠAVINA PVAL/PEO  
PRIPREMLJENIH TEHNIKOM LJJEVANJA FILMA IZ OTOPINE**

Ana Santro, 325

**Sažetak:** U ovom radu provedena je toplinska i termooksidacijska razgradnja filmova PVAL, PEO i mješavina PVAL/PEO. Toplinska razgradnja PVAL-a odvija se kroz tri stupnja, a PEO-a kroz jedan stupanj pri čemu je PEO toplinski stabilniji. Sve mješavine pokazuju tri razgradna stupnja. Mješavine sastava 70/30 i 30/70 pokazuju bolja toplinska svojstva od čistih komponenti, dok mješavina 50/50 ima najlošiju toplinsku postojanost. U struji kisika, odnosno pri termooksidacijskoj razgradnji PEO zadržava jedan stupanj razgradnje dok se PVAL razgrađuje kroz četiri stupnja razgradnje. Bolju termooksidacijsku stabilnost pokazuje PVAL. Mješavine sastava 50/50 i 30/70 se razgrađuju kroz četiri stupnja, a mješavina 70/30 kroz pet stupnjeva. Mješavina sastava 50/50, kao i pri toplinskoj razgradnji, pokazuje najlošiju termooksidacijsku stabilnost.

**Ključne riječi:** poli(vinil-alkohol), poli(etilen-oksid), mješavine, termogravimetrija

**Rad sadrži:** 41 stranicu, 28 slika, 3 tablice i 39 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić – član mentor

**Datum obrane:** 26. listopada 2022.

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

## BASIC DOCUMENTACION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Graduate study Chemical Technology, orientation: Materials**

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 25, held on March 18<sup>th</sup> 2022.

**Mentor:** PhD, Miće Jakić, assistant profesor

### **THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF PVAL/PEO BLENDS PREPERED BY SOLUTION CASTING METHOD**

Ana Santro, 325

**Abstract:** In this paper thermal and thermooxidative degradation of PVAL, PEO and PVA/PEO blends films was investigated. Thermal degradation of PVAL takes place through three stages while the thermal degradation of PEO occurs in a single stage, however PEO is more stable. All PVAL/PEO blends show three degradation stages. The 70/30 and 30/70 PVAL/PEO blends show enhanced thermal properties in comparison to the pure components, while the 50/50 blend has the worst thermal stability. Thermooxidative degradation of PVAL occurs trough four stages, while PEO keep single step degradation. Better thermooxidation stability has PVAL. The 50/50 and 30/70 blends are degraded through four stages, and 70/30 blend through five degradation stages. The 50/50 PVAL/PEO blend, as well as during the thermal degradation, shows the worst thermooxidation stability.

**Keywords:** poly(vinyl alcohol), poly(ethylene oxide), blends, thermogravimetry

**Thesis contains:** 41 pages, 28 figures, 3 tables and 39 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. PhD. Sanja Perionović Jozić, Associate Professor - president
2. PhD. Miroslav Labor, Associate Professor - member
3. PhD. Miće Jakić, Assistant Professor – supervisor

**Defence date:** October 26<sup>th</sup>, 2022.

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko - tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakić u razdoblju od veljače do srpnja 2022. godine.*



*Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Mići Jakiću na savjetima, strpljenju i izdvojenom vremenu kojim je doprinio izradi ovog diplomskog rada.*

*Posebnu zahvalu dugujem svojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju i podršci kada mi je bilo najpotrebnije.*

## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA**

- 1.** Primjenom termogravimetrijske (TG) analize provesti toplinsku i termooksidacijsku razgradnju filmova polimernih mješavina poli(vinil-alkohola) (PVAL) i poli(etilen-oksida) (PEO).
- 2.** Istražiti literaturu vezanu za toplinsku i termooksidacijsku razgradnju PVAL-a, PEO-a i polimernih mješavina PVAL/PEO.
- 3.** Temeljem rezultata termogravimetrijske analize u struji dušika i kisika procijeniti toplinsku i termooksidacijsku stabilnost istraživanih mješavina.

## SAŽETAK

U ovom radu provedena je toplinska i termooksidacijska razgradnja filmova PVAL, PEO i mješavina PVAL/PEO. Toplinska razgradnja PVAL-a odvija se kroz tri stupnja, a PEO-a kroz jedan stupanj pri čemu je PEO toplinski stabilniji. Sve mješavine pokazuju tri razgradna stupnja. Mješavine sastava 70/30 i 30/70 pokazuju bolja toplinska svojstva od čistih komponenti, dok mješavina 50/50 ima najlošiju toplinsku postojanost. U struji kisika, odnosno pri termooksidacijskoj razgradnji PEO zadržava jedan stupanj razgradnje dok se PVAL razgrađuje kroz četiri stupnja razgradnje. Bolju termooksidacijsku stabilnost pokazuje PVAL. Mješavine sastava 50/50 i 30/70 se razgrađuju kroz četiri stupnja, a mješavina 70/30 kroz pet stupnjeva. Mješavina sastava 50/50, kao i pri toplinskoj razgradnji, pokazuje najlošiju termooksidacijsku stabilnost.

**Ključne riječi:** poli(vinil-alkohol), poli(etilen-oksid), mješavine, termogravimetrija

## **SUMMARY**

In this paper thermal and thermooxidative degradation of PVAL, PEO and PVA/PEO blends films was investigated. Thermal degradation of PVAL takes place through three stages while the thermal degradation of PEO occurs in a single stage, however PEO is more stable. All PVAL/PEO blends show three degradation stages. The 70/30 and 30/70 PVAL/PEO blends show enhanced thermal properties in comparison to the pure components, while the 50/50 blend has the worst thermal stability. Thermooxidative degradation of PVAL occurs through four stages, while PEO keeps single step degradation. Better thermooxidation stability has PVAL. The 50/50 and 30/70 blends are degraded through four stages, and 70/30 blend through five degradation stages. The 50/50 PVAL/PEO blend, as well as during the thermal degradation, shows the worst thermooxidation stability.

**Keywords:** poly(vinyl alcohol), poly(ethylene oxide), blends, thermogravimetry

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
1.1. Razgradnja polimera .....	2
1.1.1. Toplinska razgradnja.....	3
1.1.2. Termooksidacijska razgradnja .....	4
1.2. Termogravimetrijska analiza.....	5
1.3. Poli(vinil-alkohol).....	6
1.3.1. Toplinska razgradnja PVAL-a .....	9
1.3.2. Termooksidacijska razgradnja PVAL-a.....	10
1.4. Poli(etilen-oksidi).....	10
1.4.1. Toplinska razgradnja PEO-a .....	13
1.4.2. Termooksidacijska razgradnja PEO-a .....	13
1.5. Toplinska i termooksidacijska razgradnja mješavina PVAL/PEO .....	15
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	17
2.1. Materijali .....	17
2.2. Termogravimetrijska analiza.....	17
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	19
3.1. Termogravimetrijska razgradnja uzoraka u struji dušika.....	19
3.2. Termogravimetrijska razgradnja uzoraka u struji kisika.....	27
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	38
<b>5. LITERATURA</b> .....	39

## UVOD

Polimeri su spojevi koji su danas neizostavan dio gotovo svake industrije. Kako bi se prilagodili potrebama industrije od izuzetnog značaja je poznavanje njihovih toplinskih svojstava i općenito njihove razgradnje. Razgradnja polimera je neizostavan dio kojim se umanjuju njihova uporabna svojstva.<sup>1</sup> Toplinska razgradnja polimera je posljedica utjecaja topline, dok je termooksidacijska razgradnja toplinski iniciran proces uz prisutnost kisika. Kako bi se postigla što bolja svojstva polimera, a ujedno i toplinska stabilnost vrše se ispitivanja njihovih mješavina. Za ispitivanje toplinske i termooksidacijske razgradnje polimera najčešće se koristi termogravimetrijska (TG) analiza. TG analizom se mjeri promjena mase uzorka tijekom zagrijavanja definiranom brzinom u razgradnoj atmosferi koja može biti inertna (dušik, argon) ili oksidacijska (kisik, zrak).<sup>1</sup>

S obzirom na komercijalizam i čimbenike koji utječu na okoliš danas je potrebno sve više pažnje posvetiti biorazgradljivim materijalima. Upravo takve materijale predstavljaju poli(vinil-alkohol) (PVAL) i poli(etilen-oksid) (PEO).<sup>2,3</sup> PVAL je biorazgradljiv, u vodi topiv polimer koji zbog svojih odličnih svojstava pronalazi primjenu u mnogim industrijama<sup>2</sup>, a jedna od bitnih karakteristika je što se za sintezu ne moraju koristiti naftni derivati.<sup>4</sup> PEO je najjednostavniji i komercijalno najdostupniji polieter.<sup>5</sup> Zbog svoje biorazgradljivosti i topljivosti u vodi PEO je ekološki prihvatljiv polimer što ga čini dostupnim za širok spektar primjena. Jedna od bitnih primjena PEO-a je u proizvodnji Li-ionskih baterija gdje PEO služi kao čvrsti polimerni elektrolit.<sup>3</sup>

Cilj ovog rada je ispitati toplinsku i termooksidacijsku razgradnju filmova PVAL, PEO i njihovih mješavina primjenom termogravimetrijske analize u struji dušika i kisika.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Razgradnja polimera

Polimeri su visokomolekulski spojevi sastavljeni od velikog broja malih, jednostavnih atomskih skupina, odnosno ponavljanih jedinica koji se nazivaju meri i međusobno su povezani kovalentnim vezama.

Razgradnja polimera predstavlja svaki proces kojim se umanjuju uporabna svojstva polimera. Razgradnja je posljedica promjena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi polimera uzrokovana raznim kemijskim ili fizikalnim utjecajima. Posljedica razgradnje su pogoršanja u mehaničkom, kemijskom i toplinskom smislu, te promjena boje i izgleda polimera.<sup>1</sup>

Ovisno o uzroku razgradnje razlikujemo različite vrste razgradnje prikazane u tablici 1.

Tablica 1. Vrste razgradnje polimera<sup>1</sup>

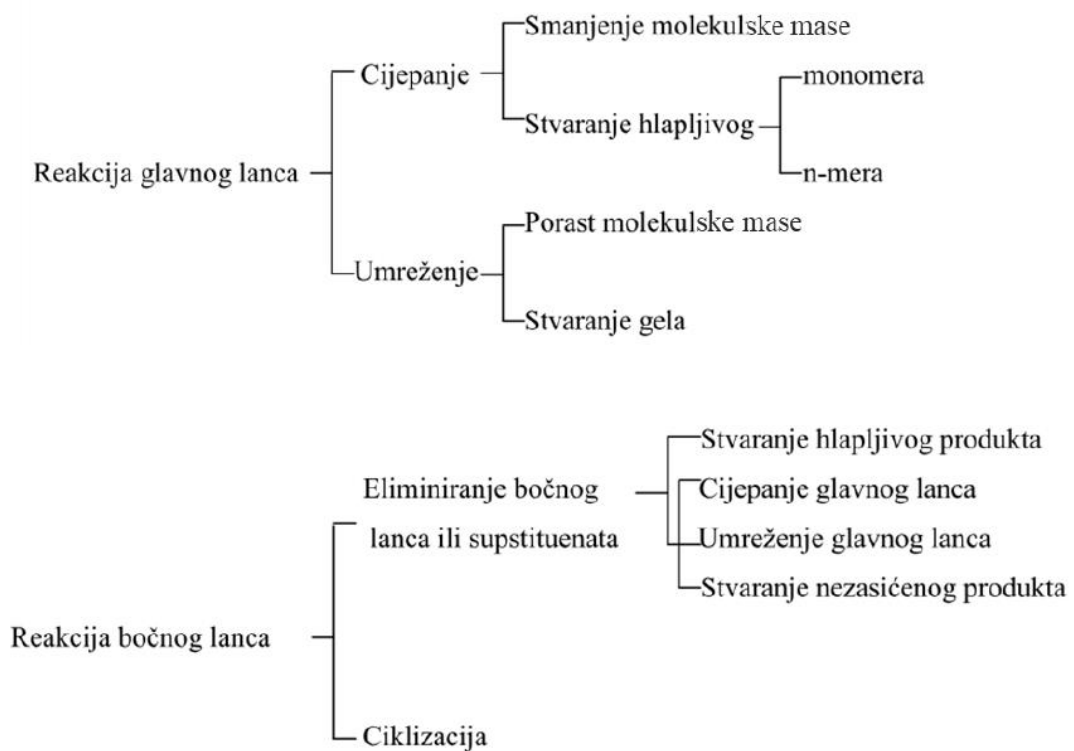
Uzrok	Razgradnja
Toplina	Toplinska razgradnja
Kisik	Oksidacijska razgradnja
Ozon	Ozonizacijska razgradnja
Elekromagnetsko zračenje	Fotokemijska razgradnja
Radioaktivno zračenje	Ionizacijska razgradnja
Kemijski čimbenici	Kemijska razgradnja
Mehanička naprezanja	Mehanička razgradnja
Atmosferski čimbenici	Starenje
Biološki čimbenici	Biorazgradnja

Neovisno o tome što se poduzima da bi se spriječila razgradnja polimera, zbog njihove stalne interakcije s okolišem, postupno dolazi do razgradnje. Razgradnja polimera započinje pri samoj proizvodnji, te se nastavlja tijekom prerade, uporabe, oporabe, itd. Ovisno o kemijskoj strukturi polimera i agensu koji izaziva razgradnju postoje različiti kemijski procesi razgradnje polimera. Da bi se razgradnja usporila i na taj način

produžio životni vijek polimera dodaju se antioksidansi, antiozonanti, toplinski i ultravioletni stabilizatori.<sup>1</sup>

Razgradnja se najčešće događa kemijskim procesima, cijepanjem primarnih ili sekundarnih veza, što rezultira smanjenjem molekulske mase te umreženjem i ciklizacijom razgradnih produkata, slika 1. Ovaj tip razgradnje je ireverzibilan i ostvaruje se kroz tri osnovna mehanizma:

1. cijepanje osnovnog lanca
2. cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih na osnovni polimerni lanac
3. ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca).



Slika 1. Shematski prikaz procesa razgradnje polimera<sup>1</sup>

### 1.1.1. Toplinska razgradnja

Toplinska razgradnja polimera je posljedica utjecaja topline. Do razgradnje dolazi pri povišenim temperaturama zbog odvijanja različitih kemijskih procesa. Toplinsko cijepanje molekula može se odvijati različitim reakcijskim mehanizmima pri čemu



nastaju niskomolekulski proizvodi, molekulski lanaci s nezasićenim krajnjim skupinama, te granate i umrežene strukture.

Za većinu polimera razgradnja, odnosno cijepanje veze se odvija između 200 i 300 °C. Ako temperatura dosegne 400 °C dolazi do potpune razgradnje polimera u kratkom vremenu. U slučaju kada se toplinska razgradnja odvija pri nižim temperaturama, ispod 200 °C, dodaju se stabilizatori uz pomoć kojih se sprječava razgradnja. Toplinska postojanost predstavlja sposobnost materijala da zadrži svoja fizikalna svojstva prilikom upotrebe na određenoj temperaturi i u određenom vremenu. Poznavanjem toplinskih svojstava određenog polimera moguće je optimizirati proces prerade u cilju poboljšanja kvalitete proizvoda i uštede toplinske energije, te se također može definirati ponašanje polimera pri upotrebi i mogućnost recikliranja polimera.<sup>1</sup>

### 1.1.2. Termooksidacijska razgradnja

Termooksidacijska razgradnja je toplinski iniciran proces razgradnje uz prisutnost kisika. Ova razgradnja se odvija pri nižim temperaturama u odnosu na toplinsku razgradnju.

Nezasićeni polimeri podliježu oksidaciji pri sobnoj temperaturi, dok su zasićeni relativno stabilni i do oksidacije dolazi pri povišenim temperaturama ili u prisustvu ultraljubičaste svjetlosti.

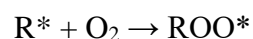
Oksidacijska razgradnja polimera odvija se mehanizmom slobodnih radikala u tri stupnja:

1. inicijacija
2. propagacija
3. terminacija

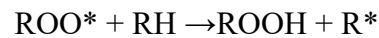
Inicijacija razgradnje se odvija kroz nastanak slobodnih radikala, R\*, a može biti uzrokovana toplinom, UV-svjetlošću, katalitičkim djelovanjem molekulskog kisika, ozona ili hidroperoksida nastalih tijekom sinteze ili prerade polimera.



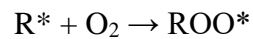
Sljedeća faza je faza propagacije gdje nastaje peroksi radikal, ROO\*, reakcijom kisika s makromolekulskim radikalom R\*. Ova faza se odvija vrlo brzo.



Nastali peroksi radikal je vrlo reaktivan i napada neku od C-H veza u novoj makromolekuli. Brzina reakcije u ovoj fazi je vrlo spora i određuje brzinu oksidacijskog procesa.



Novonastali makromolekulski radikal brzo reagira s O<sub>2</sub> u novi peroksi radikal, ROO\*, koji se stalno obnavlja i napada novu C-H vezu u molekuli polimera.



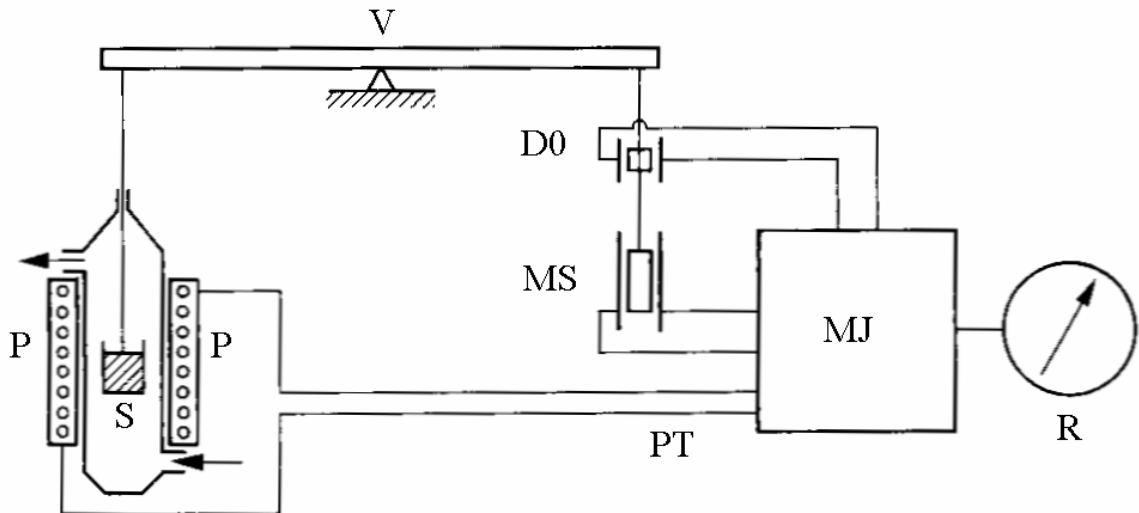
Faza propagacije se nastavlja sve do faze terminacije u kojoj dolazi do sudara dvaju radikala u inertne produkte.<sup>1</sup>

## 1.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska (TG) analiza spada u termoanalitičke metode kojima se mjere fizička svojstva tvari u funkciji temperature pri čemu se uzorak izlaže kontroliranom temperaturnom programu. Dakle, TG analizom mjeri se promjena mase uzorka tijekom zagrijavanja definiranom brzinom u razgradnoj atmosferi koja može biti inertna (N<sub>2</sub>, Ar) ili oksidacijska (O<sub>2</sub>, zrak).

TG analiza također omogućava praćenje fizikalnih pojava kao što su hlapljenje, sublimacija i sorpcija. Ako se promjena mase uzorka mjeri u ovisnosti o temperaturi govori se o dinamičkoj TG, a ako se promjena mase mjeri u ovisnosti o vremenu govori se o izotermnoj TG.

Osnovni dio uređaja za TG analizu (slika 2) je termovaga kroz koju protječe inertni ili reaktivni plin. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopeć. Promjenom mase ispitivanog uzorka dolazi do otklona vage iz ravnoteže. Taj otklon se automatski kompenzira pomoću električnog modulatora pri čemu je promjena jakosti struje direktno proporcionalna promjeni mase uzorka.<sup>1</sup>



Slika 2. Shema TG uređaja<sup>1</sup>

Na slici 2 je prikazana shema TG uređaja gdje je V - vaga, S - uzorak, P - peć, PT – programiranje temperature, D0 - detektor nulte točke, MS - magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ - modularna jedinica, R - registracijski uređaj.<sup>1</sup>

Rezultat neizotermne TG analize je TG krivulja koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Ovisno o uvjetima pri kojima se provodi analiza dobiva se oblik krivulje. Derivacijom TG krivulje dobije se diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG) koja predstavlja brzinu gubitka mase uzorka s temperaturom ili vremenom.<sup>6</sup>

Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više minimuma.<sup>1</sup>

### 1.3. Poli(vinil-alkohol)

Poli(vinil-alkohol) (PVAL) je biorazgradljiv, u vodi topiv polimer koji ima odlična barijerna svojstva prema plinovima i otpornost na većinu organskih otapala. Otporan je na masnoće i ulja, te ga karakteriziraju dobra mehanička i toplinska svojstva. Prednost PVAL-a je što se za sintezu ne moraju koristiti naftni derivati i dobra kompatibilnost s anorganskim i organskim spojevima.<sup>2,4</sup>

PVAL se koristi u tekstilnoj industriji, u pripravi adheziva, (slika 3) premazivanju papira, u automobilskoj industriji, građevinskoj industriji, medicini, za izradu ambalaže

i u raznim drugim industrijama.<sup>2</sup> Kemijska struktura PVAL-a je pogodna za stvaranje intermolekularnih vodikovih veza, što je primijenjeno za pripremu membrana i hidrogelova.<sup>7</sup>



Slika 3. Adheziv na bazi PVAL-a<sup>8</sup>

S obzirom da je PVAL topiv u vodi i biorazgradljiv polimer odličan je materijal za izradu kapsula za pranje rublja ili posuđa (slika 4). Odlična barijerna svojstva i fleksibilnost PVAL-a omogućuju očuvanje sadržaja kapsule koja se prilikom dodira s vodom otapa.



Slika 4. Kapsule za rublje obložene PVAL-om<sup>9</sup>

Također, jedna od primjena PVAL-a je u farmaceutskoj industriji gdje se PVAL koristi kao modifikator viskoznosti različitih vodenih sustava. Jedan od primjera su kapi za oči na bazi PVAL-a (slika 5).

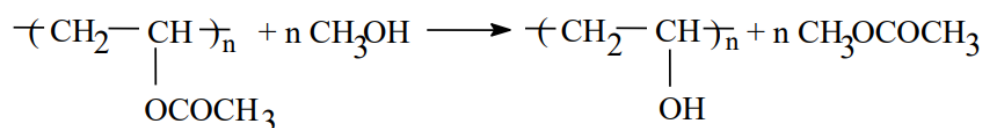


Slika 5. Kapi za oči na bazi PVAL-a<sup>10</sup>

Globalna proizvodnja od PVAL-a iznosi oko 650 000 tona godišnje, a glavni proizvođači su Europa, SAD i Kina.<sup>11,12</sup> PVAL se ne može izravno pripremiti od monomera vinil-alkohola jer je on nestabilan i nalazi se u tautomernom obliku kao acetaldehid. Stoga se PVAL dobiva hidrolizom, odnosno alkoholizom poli(vinil-estera), najčešće poli(vinil-acetata). PVAL je prvi put pripremljen 1924. godine što ga čini jednim od najstarijih sintetskih polimera. Unatoč tome PVAL i danas privlači pozornost zbog svojih svojstava.<sup>12</sup> Fizikalna svojstva PVAL-a ovise o stupnju hidrolize, molekularnoj masi i strukturi izvornog prekursora.<sup>13</sup>

Hidroliza PVAL-a se može provesti jakim kiselinama ili lužinama, pri čemu brzina reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata, a ne ovisi o molekularnoj masi.<sup>14</sup>

U industriji se se obično koristi tehnika pripreme PVAL-a iz poli(vinil-acetata) uz metanol kao otapalo, slika 6<sup>12</sup>



Slika 6. Alkoholiza poli(vinil-acetata)<sup>15</sup>

Hidroliza PVAL-a ide do konverzije od 90% acetatnih u hidroksilne skupine. Preko 90% stupnja hidrolize njegova topljivost u vodi postupno opada, a kada stupanj hidrolize pređe 98% PVAL ne pokazuje topljivost u vodi pri temperaturi okoline. Razlog netopljivosti su međumolekularne i intramolekularne vodikove veze koje uzrokuju visoku kristalnost polimera. Danas je komercijalno dostupan širok spektar PVAL-a s različitim stupnjem hidrolize ovisno o primjeni. Tako, komercijalno dostupan PVAL topiv u vodi ima stupanj hidrolize do 88%, dok je stupanj hidrolize potpuno hidroliziranog PVAL 98-99%.<sup>12</sup>

Najveći interes upravo je privukao PVAL stupnja alkoholize 81%. Upravo takav PVAL topiv je u hladnoj vodi i razrijeđenim otopinama hidroksida pri čemu stvara viskozne otopine iz kojih nastaju vlakna i filmovi.<sup>15</sup> Staklište dobivenog PVAL je relativno visoko, 80 °C, u usporedbi sa staklištem poli(vinil-acetata), 32 °C.<sup>14</sup> Temperatura taljenja PVAL iznosi 226 °C i ona je vrlo blizu njegove temperature razgradnje, 200 - 250 °C, zbog čega je PVAL vrlo teško toplinski obrađivati.<sup>2</sup>

### 1.3.1. Toplinska razgradnja PVAL-a

Holland i ostali<sup>16</sup> su određivali toplinska svojstva PVAL-a termogravimetrijskom analizom u struji argona. Istraživanjem su dokazali da se toplinska razgradnja PVAL-a u rastaljenom stanju sastoji od isparavanja vode i cijepanja lanaca što dovodi do stvaranja hlapljivih proizvoda kao što su zasićeni i nezasićeni aldehidi i ketoni, dok se u čvrstom stanju razgradnja vrši isključivo izdvajanjem vode.

Reguieg i suradnici<sup>17</sup> su odredili toplinska svojstva PVAL hidrogelova u različitim omjerima koristeći TG analizu u struji dušika. Njihovi rezultati pokazuju da se svi spojevi razgrađuju u četiri stupnja pri čemu se prvi stupanj pripisuje gubitku vlage, a ostala tri stupnja razgradnji samih PVAL hidrogelova.

AlFannakh i ostali<sup>18</sup> su ispitivali toplinsku stabilnost PVAL-a u struji dušika pri čemu su rezultati TG i DTG krivulja pokazali da se PVAL razgrađuje u tri stupnja. Prvi stupanj razgradnje je zapravo pripisan uklanjanju vode koja je zarobljena unutar molekula PVAL-a. U drugom stupnju dolazi do razgradnje hidroksilnih skupina, a rezultat trećeg stupnja razgradnje su konjugirane strukture produkata razgradnje drugog stupnja i karbonilne grupe.

Wang i suradnici<sup>19</sup> su TG analizom odredili da se PVAL razgrađuje u tri stupnja. Prvi stupanj su pripisali isparavanju vode adsorbirane u uzorcima, drugi stupanj razgradnji bočnih lanaca, a treći stupanj razgradnji glavnog lanca molekula PVAL-a.

Gupta i suradnici<sup>20</sup> su uočili dva stupnja toplinske razgradnje čistog PVAL-a. U prvom stupnju razgradnje od 50 do 150 °C gubitak mase nastaje zbog isparavanja molekula vode prisutnih u pripremljenim membranama. Drugi stupanj razgradnje je pripisan razgradnji glavnog lanca između 200 i 600 °C.

### 1.3.2. Termooksidacijska razgradnja PVAL-a

Budrugeac<sup>21</sup> je analizirao termooksidacijsku stabilnost PVAL u struji zraka pri čemu su rezultati pokazali da se u tim uvjetima PVAL razgrađuje u četiri stupnja. Prvi stupanj je rezultat gubitka fizički adsorbirane vode. Drugi stupanj razgradnje je posljedica djelomične dehidracije PVAL praćene stvaranjem poliena. Treći stupanj se pripisuje razgradnji poliena i nastanku makroradikala. Tako nastali makroradikali raspadaju se na niskomolekulske kisikove spojeve, kao što su acetaldehid i benzaldehid, i cis i trans derivate koji tvore polikonjugirane aromatske strukture (rezultat intramolekulske ciklizacije i kondenzacije). Četvrti stupanj je posljedica termooksidacije karboniziranog ostatka.

## 1.4. Poli(etilen-oksidi)

Poli(etilen-oksidi) (PEO) je kristalasti, u vodi topljivi, netoksični polietar. Predstavlja najjednostavniji i komercijalno najdostupniji polietar opće formule  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ . Ako je molekulska masa polimera do 20 000 obično se govori o poli(etilen-glikolu) (PEG) koji ima istu kemijsku strukturu kao PEO. PEO je za razliku od PEG-a dostupan u širokom rasponu molekulskih masa, od 20000 do 8000000. Upravo duljina lanca određuje područje primjene i svojstva PEO-a, a ona se regulira različitim omjerima reaktanata.<sup>5</sup>

Čisti PEO ima visoki stupanj kristalnosti, pri sobnoj temperaturi ona iznosi 75 – 80%. Pri sobnoj temperaturi PEO se potpuno miješa s vodom u svim omjerima. Povećanjem koncentracije polimera na 20% otopine postaju ljepljivi, elastični gelovi. Koncentriranije otopine daju elastičnije i žilavije materijale u kojima voda djeluje kao omekšavalo.<sup>22</sup>

Zbog svoje biorazgradljivosti i topljivosti u vodi PEO je ekološki prihvatljiv polimer što ga čini dostupnim za širok spektar primjena. Neke od primjena su u kozmetičkim proizvodima, farmaceutskoj industriji, kao dodatak u proizvodnji papira, proizvodnji premaza, te u proizvodnji Li-ionskih baterija (slika 7) gdje PEO služi kao čvrsti polimerni elektrolit.<sup>3</sup>

Nedostatak PEO-a pri upotrebi kao polimernog elektrolita je niska električna provodnost pri sobnoj temperaturi koja iznosi do  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ . Utvrđeno je da je provodnost značajno bolja pri temperaturama iznad tališta jer se ispod temperature taljenja PEO sastoji od kristalne i amorfne faze pri čemu kristalna faza ograničava provodnost. Jedan od načina smanjenja udjela kristalne faze je dodatak PEG-a koji služi kao omekšavalo i povećava slobodni volumen koji je nužan za migraciju iona. Električna provodnost se može povećati i dodatkom metalnih soli. Istraživanja se također usmjeravaju na proizvodnju PEO sa što većim udjelom amorfne faze.<sup>23</sup>



Slika 7. Primjena PEO-a u proizvodnji baterija<sup>24</sup>

PEO u farmaceutskoj industriji ima veliki značaj u funkciji pripreme lijekova s polimernom matricom (slika 8) koja omogućuje kontrolirani ispušt aktivne komponente lijeka.<sup>3</sup> U takvim sustavima za dostavu lijeka polimerna matrica obuhvati djelatnu tvar. Oslobađanje lijeka se prvotno ostvaruje difuzijom aktivne komponente kroz polimernu matricu, a naknadno kombinacijom difuzije i razgradnje biorazgradljive polimerne matrice.<sup>25</sup>

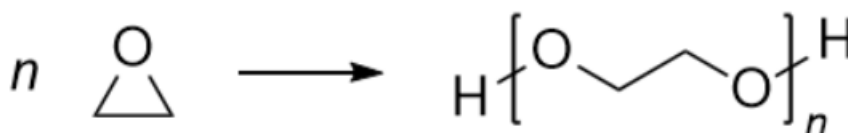




Slika 8. Primjena PEO-a u farmaceutskoj industriji<sup>26</sup>

PEO se dobiva polimerizacijom uz otvaranje prstena etilen-oksida, slika 9, opće formule  $C_2H_4O$ . Polimerizacija je moguća pomoću anionskih, kationskih i koordinacijskih katalizatora. Polimerizacijom uz anione kao katalizatore se dobiva polimer visoke molekulske mase. Neki od aniona uz koje je polimerizacija uspješno inicirana su kloratni, nitratni i tiosulfatni anioni.<sup>27</sup>

PEO ima izvrsnu kompatibilnost s raznim polimerima kao što su poli(vinil klorid), poli(etilen glikol) i poli(vinil butiral). Dobro se otapa u raznim organskim otapalima poput acetonitrila, anizola, kloroforma, etilen-diklorida i dimetilforatida. Netopljiv je u alifatskim ugljikovodicima, dietilen glikolu i glicerinu.<sup>2</sup>



Slika 9. Polimerizacija etilen-oksida<sup>28</sup>

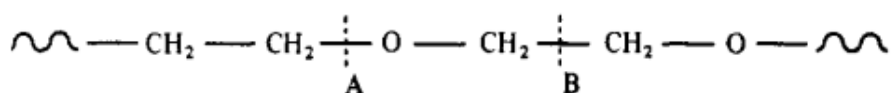
Točka tališta PEO-a iznosi 57-73 °C, dok je temperatura staklastog prijelaza pri -52 °C.<sup>5</sup> Zbog prisutnosti C-O veze u strukturi PEO-a je toplinski nestabilan, ali mu kisikov atom omogućuje miješanje s drugim polimerima povezivanjem vodikovom vezom. Prilikom izloženosti kisiku ili zraku dolazi do oksidacijske razgradnje. Razgradnja je ubrzana pri povišenoj temperaturi i pod utjecajem UV zračenja. Na termooksidaciju također utječe i molekulska masa polimera, pri čemu se polimer niže molekulske mase razgrađuje brže od polimera više molekulske mase.<sup>29</sup>

#### 1.4.1. Toplinska razgradnja PEO-a

Toplinska razgradnja PEO-a se odvija u jednom stupnju razgradnje pri temperaturi od 330 do 450 °C. Glavni produkti razgradnje su etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri, formaldehid, octeni aldehid, etilen-oksidi, voda, CO i CO<sub>2</sub>.<sup>5</sup>

Pielichowski<sup>30</sup> i suradnici su proučavanjem toplinske razgradnje PEO-a termogravimetrijskom analizom odredili da se PEO pri različitim brzinama zagrijavanja u struji argona razgrađuje u jednom stupnju.

Cameron i suradnici<sup>31</sup> su također ispitivali toplinsku razgradnju PEO-a. Termogravimetrijska analiza u struji dušika je pokazala da se razgradnja odvija u jednom razgradnom stupnju, te je ostatna masa čistog polimera gotovo jednaka nuli. Do razgradnje dolazi uslijed cijepanja C – O (slika 10 A) ili C – C (slika 10 B) veza glavnog lanca.

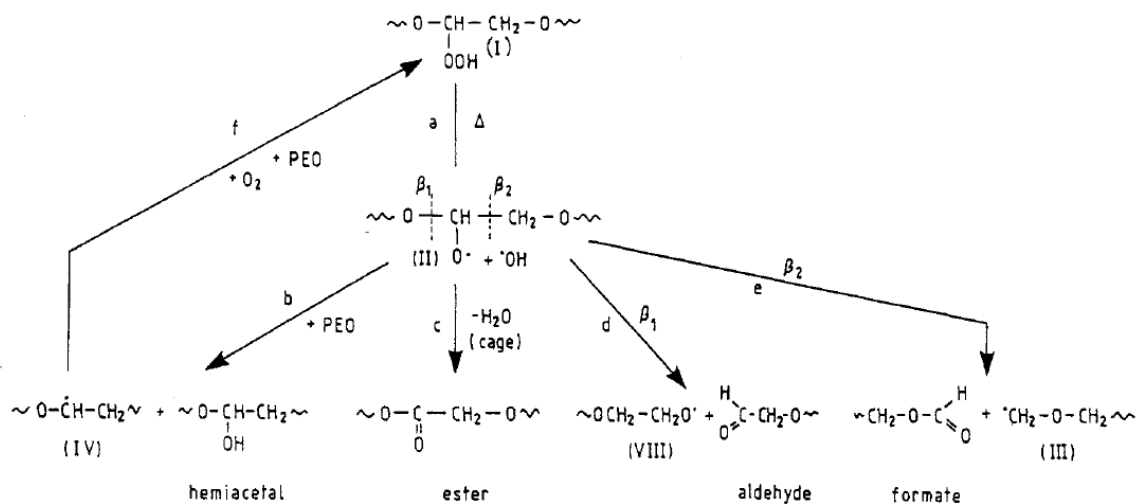


Slika. 10. Cijepanje glavnog lanca PEO-a<sup>31</sup>

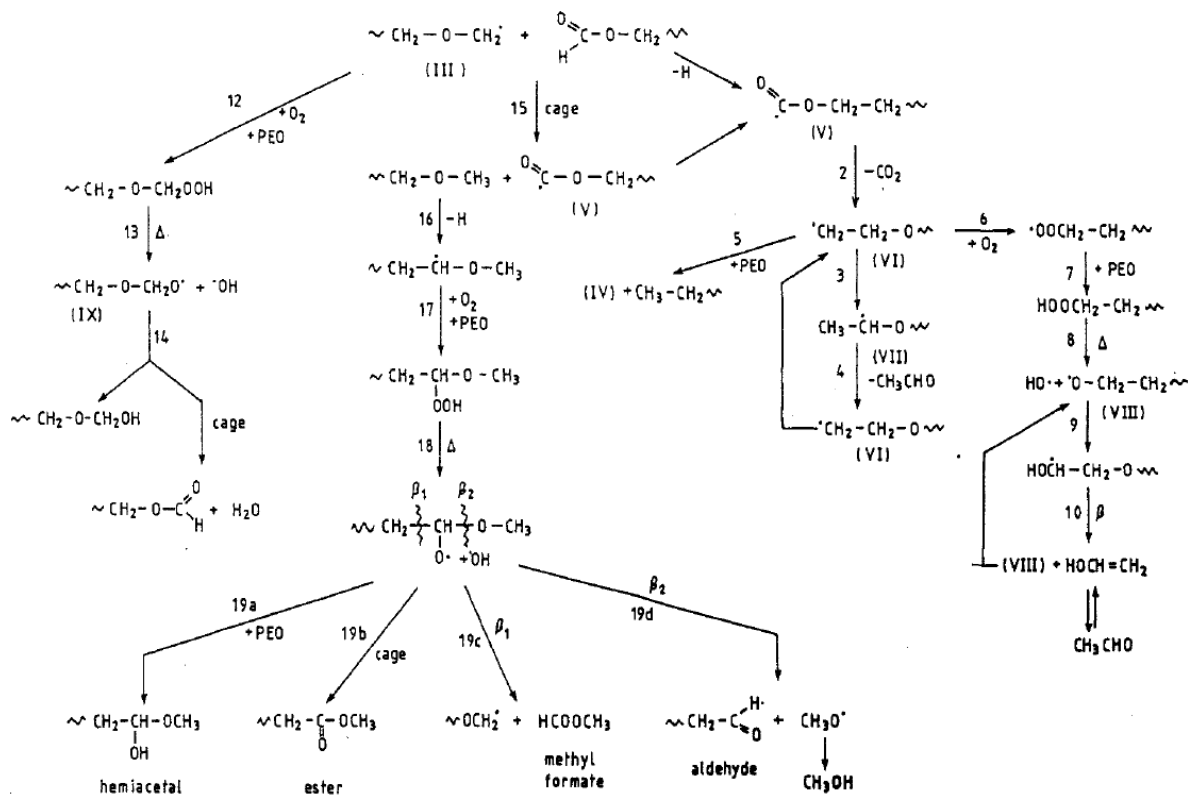
#### 1.4.2. Termooksidacijska razgradnja PEO-a

Han i suradnici<sup>32</sup> su ispitivali razgradnju PEG-a u struji dušika i struji zraka. Rezultati u oba slučaja prikazuju razgradnju u jednom stupnju, ali se razgradnja u struji zraka odvija pri nižim temperaturama u odnosu na razgradnju u dušiku što znači da zrak zajedno s povišenom temperaturom inicira raniju razgradnju PEG-a uz nastajanje više niskomolekulskih spojeva.

Costa i suradnici<sup>33</sup> su proučavali razgradnju PEO-a u struji dušika i struji zraka pri čemu rezultati prikazuju da je razgradnja PEO-a u struji zraka značajno osjetljivija, te se razgradnja odvija pri nižim temperaturama. U oba slučaja se razgradnja odvija u jednom stupnju razgradnje. Glavni proizvodi termooksidacijske razgradnje PEO-a su metanol i acetaldehid, a u značajnijim količinama je prisutan i ugljikov dioksid, slika 11 i 12.



Slika 11. Shematski prikaz primarnih produkata termooksidacijske razgradnje PEO-a<sup>33</sup>



Slika 12. Shematski prikaz sekundarnih produkata termooksidacijske razgradnje PEO-a<sup>33</sup>

## 1.5. Toplinska i termooksidacijska razgradnja mješavina PVAL/PEO

Proučavanjem literature pronađena je nekolicina radova na temu toplinske razgradnje mješavina PVAL/PEO.

Gupta i suradnici<sup>20</sup> su proučavali mješavinu PVAL/PEO/CMC pripremljenu tehnikom lijevanja filma iz otopine kako bi utvrdili utjecaj CMC soli na toplinsku stabilnost mješavina PVAL/PEO. Temeljem rezultata TG analize došli su do zaključka da je mješavina PVAL/PEO s dodatkom CMC toplinski stabilnija u odnosu na čisti PVAL i čisti PEO. Bolja toplinska postojanost je pripisana vodikovim vezama između polimera.

Hameed<sup>34</sup> je odredila toplinska svojstva PVAL-a i mješavine PVAL/PEO u različitim omjerima. Ispitivanje je provedeno u atmosferi inertnog plina argona. Kod mješavina se mogu vidjeti tri stupnja u razgradnji polimernih filmova. Prva faza je povezana s isparavanjem vode, koja se događala do 140 °C, druga i treća faza razgradnje su pripisane razgradnji sporednog i glavnog lanca polimera. Početak toplinske razgradnje je viši za mješavine u odnosu na čiste komponente, tj. poboljšana je toplinska stabilnost što se može pripisati dobroj kompatibilnosti PVAL-a i PEO-a s obzirom da je toplinska stabilnost PEO-a bolja od toplinske stabilnosti PVAL-a. Također, rezultati su pokazali da se gubitak mase smanjio povećanjem udjela PEO-a u mješavini što se pripisuje stvaranju vodikovih veza između PVAL-a i PEO-a što pridonosi poboljšanju stabilnosti.

Falqi i suradnici<sup>35</sup> su odredili toplinska svojstva mješavina PVAL/PEO. Mješavine su pripremili metodom lijevanja filma iz otopine, te uzorke podvrgnuli TG analizi. Rezultati analize pokazuju da je PEO toplinski stabilniji od PVAL-a, te da razgradnja mješavina počinje pri višim temperaturama u odnosu na čiste komponente. Produkti toplinske razgradnje mješavina su aldehidi, ketoni, alkani, alkeni, aromatski ugljikovodici, itd.

Abu Ghalia i suradnici<sup>36</sup> su pomoću TG analize u struji dušika odredili toplinska svojstva mješavina PVAL/PEO. Bolju toplinsku stabilnost pokazuje PEO, te njegov dodatak PVAL-u poboljšava toplinsku postojanost, odnosno razgradnja mješavine započinje pri višim temperaturama u odnosu na čisti PVAL.

Nadalje, pregledom dostupne literature za termooksidacijsku razgradnju mješavina PVAL/PEO u struji zraka pronađen je samo jedan rad. Tawab i suradnici<sup>37</sup> su

proučavali termooksidacijsku postojanost mješavina PVAL/PEO u struji zraka. Uzorci su pripremljeni metodom lijevanja filma iz otopine. Rezultati ispitivanja provedenih TG analizom pokazuju bolju termooksidacijsku stabilnost s većim udjelom PVAL-a. Ispitivane mješavine su stabilne do 300 °C gdje započinje razgradnja PVAL-a.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

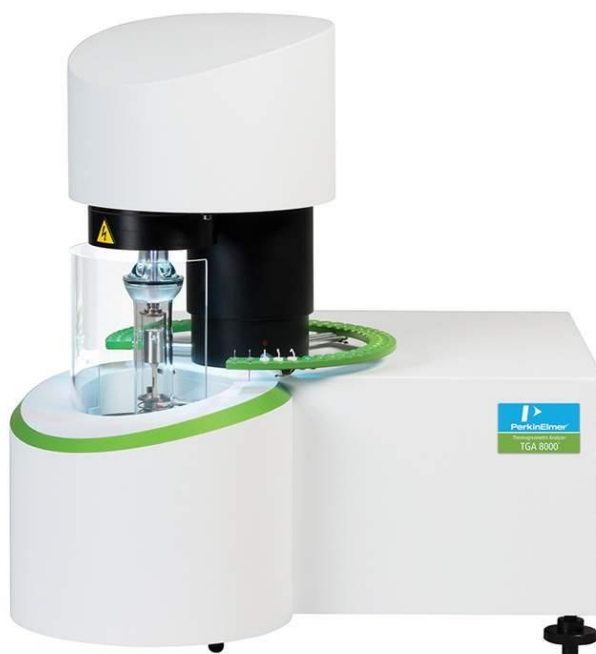
### 2.1. Materijali

Polimerni filmovi korišteni za analizu u ovom diplomskom radu su pripremljeni u završnom radu E. Zečić.<sup>38</sup> Za pripremu polimernih mješavina PVAL/PEO upotrijebljeni su sljedeći materijali:

- poli(vinil-alkohol) (PVAL), 22000 g mol<sup>-1</sup>, BDH Prolabo, UK
- poli(etilen-oksid) (PEO), 100 000 g mol<sup>-1</sup>, Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD
- deionizirana voda.

### 2.2. Termogravimetrijska analiza

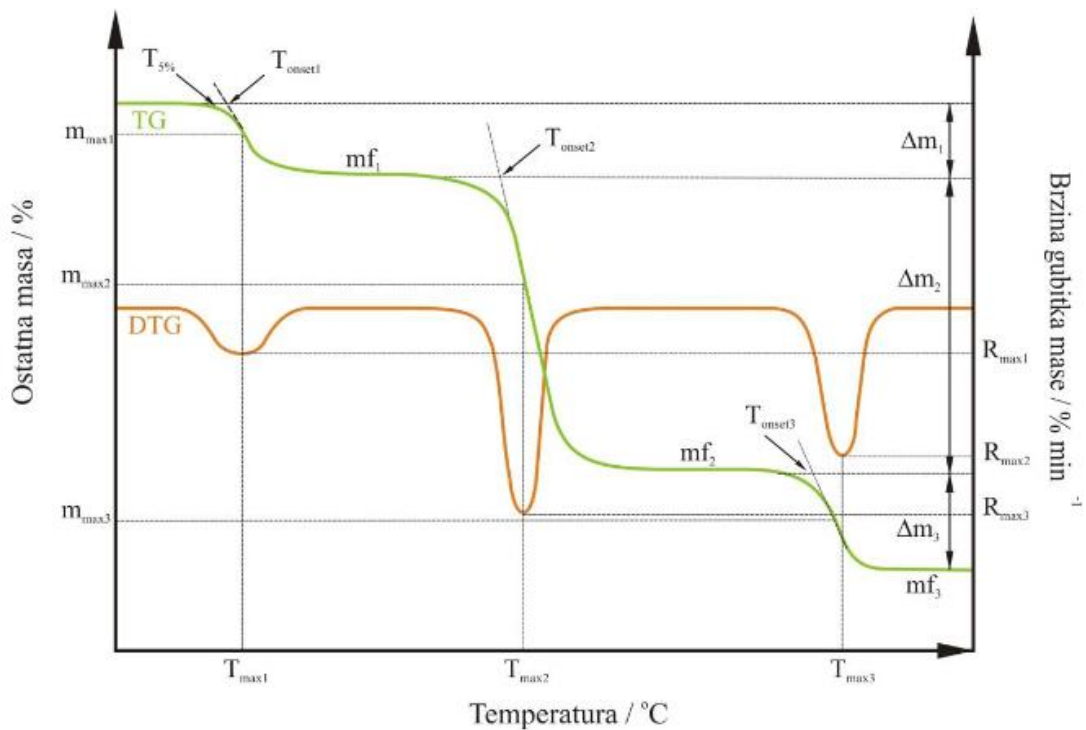
Toplinska i termooksidacijska razgradnja istraživanih polimera i njihovih kompozita provedena je na termogravimetru TGA 8000 (Perkin-Elmer, SAD), slika 13, u struji dušika i kisika. Analiza je provedena u temperaturnom području od 30 do 600 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup>. Rezultat navedene analize su termogravimetrijske (TG) i diferencijalne termogravimetrijske (DTG) krivulje iz kojih se određuju značajke procesa.



Slika 13. Termogravimetar TGA 8000, proizvođač PerkinElmer<sup>39</sup>

Iz TG/DTG krivulja na slici 14 se može odrediti:

- $T_{onset}$  - temperatura početka razgradnje uzorka, °C
- $T_{5\%}$  - temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase, °C
- $T_{max}$  - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, °C
- $R_{max}$  - maksimalna brzina razgradnje, % min<sup>-1</sup>
- $a_{max}$  - konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje
- $\Delta m$  - gubitak mase u određenom stupnju razgradnje, %
- $m_f$  - ostatna masa na kraju razgradnje, %

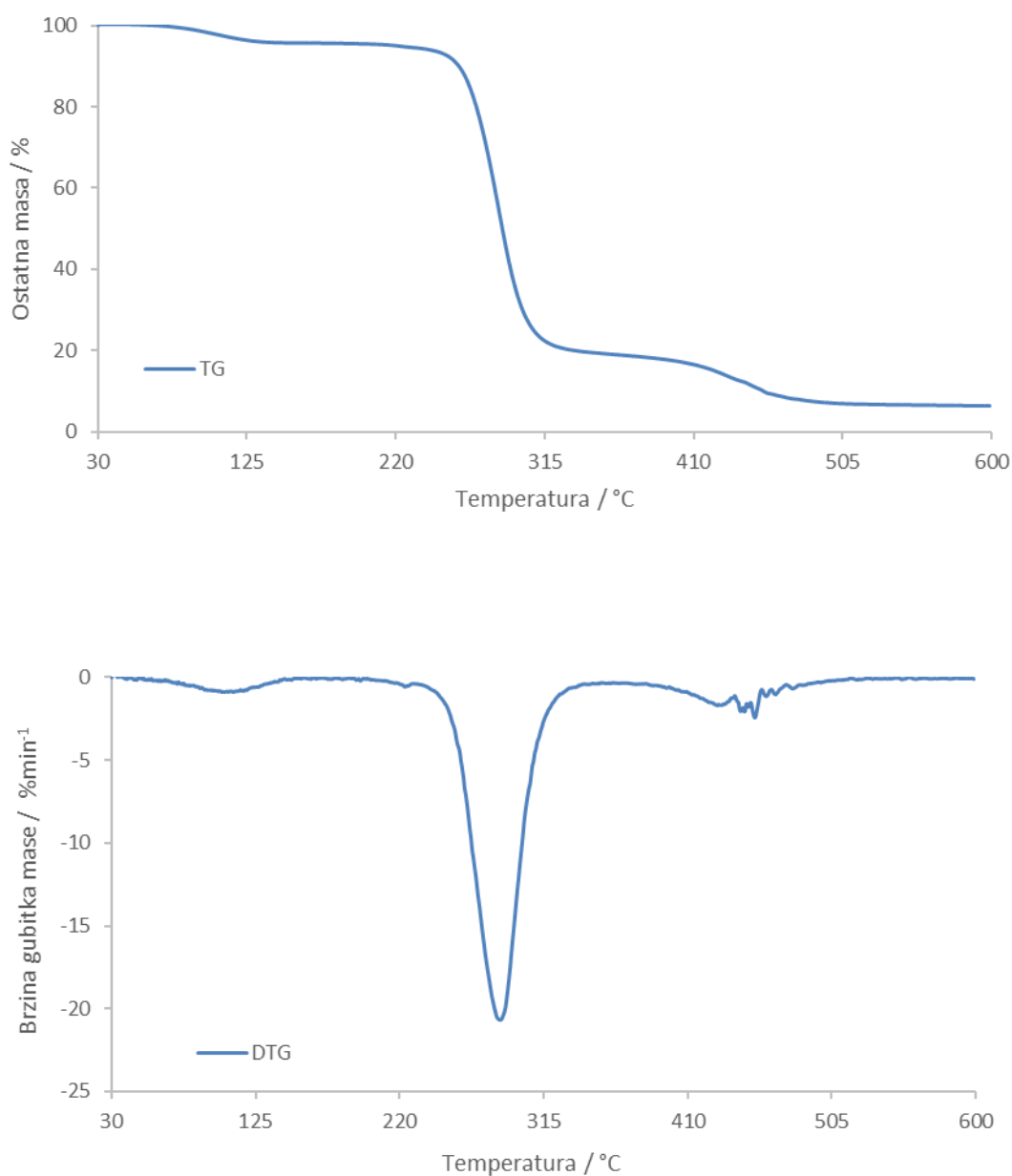


Slika 14. Prikaz TG (zelena) i DTG (narančasta) krivulja i njihovih značajki<sup>6</sup>

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Termogravimetrijska razgradnja uzoraka u struji dušika

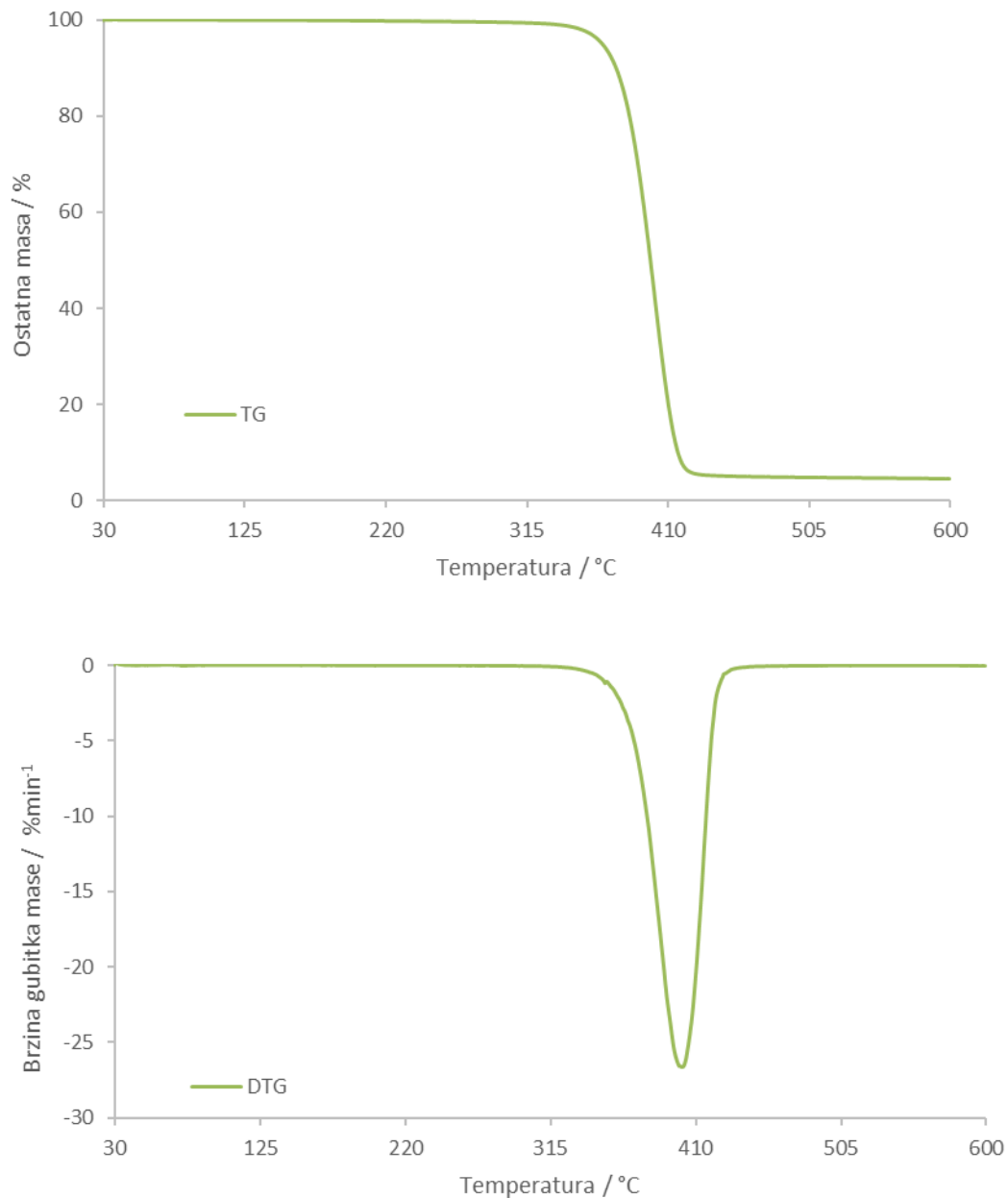
Na slici 15 su prikazane TG i DTG krivulje toplinske razgradnje filma čistog PVAL-a u dušiku. Mogu se uočiti tri stupnja razgradnje, što odgovara pojavi tri pika na DTG krivulji. U tablici 2 su prikazane značajke toplinske razgradnje filmova čistih komponenti i mješavina.



Slika 15. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje čistog filma PVAL-a u struji dušika



Razgradnja PVAL-a u prvom stupnju razgradnje započinje pri 78 °C, a prema literaturi<sup>18,19</sup> odgovara uklanjanju vode, tj. sušenju filma zbog zaostalog otapala. Drugi stupanj započinje pri 265 °C i on je posljedica razgradnje bočnih lanaca<sup>19</sup> odnosno hidroksilnih skupina.<sup>18</sup> Treći stupanj toplinske razgradnje započinje pri 421 °C i odgovara razgradnji glavnog lanca PVAL-a.<sup>19</sup> Konačna ostatna masa je 6,4%.



Slika 16. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje čistog filma PEO-a u struji dušika

Na slici 16 prikazane su TG i DTG krivulje toplinske razgradnje čistog PEO u struji dušika. Jedan pik na DTG krivulji odgovara jednom stupnju razgradnje. Razgradnja započinje pri 379 °C (tablica 2) i ona prema literaturnim podacima<sup>31</sup> odgovara cijepanju C – O i C – C veza glavnog lanca. Ostatna masa nakon razgradnje iznosi 4,6% što je u skladu s literaturom.<sup>31</sup>

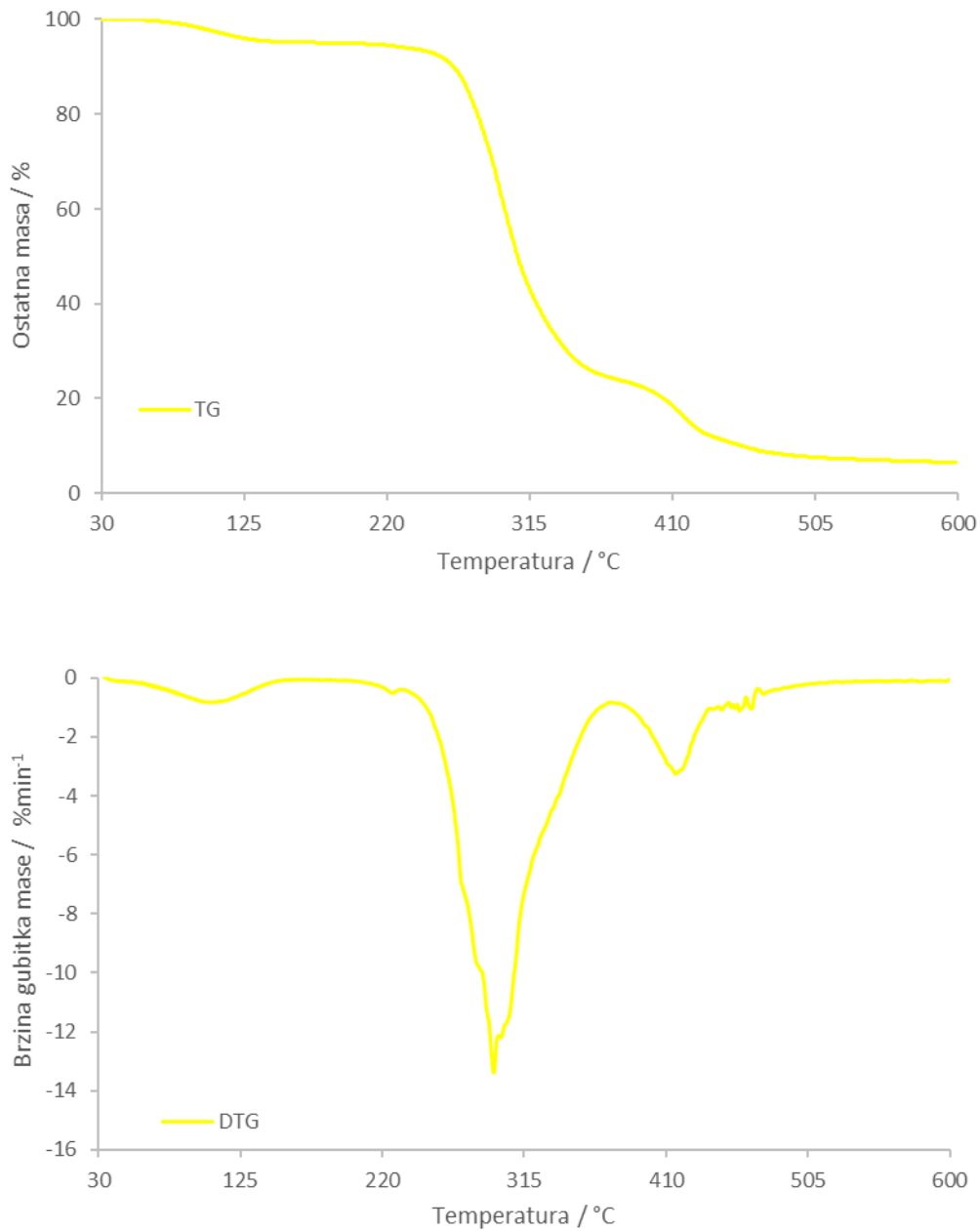
Tablica 2. Karakteristične značajke termogravimetrijske razgradnje filmova PVAL-a i PEO-a, te njihovih mješavina u struji dušika

PVAL/PEO	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$R_{max}$ (%min <sup>-1</sup> )	$\Delta m$ (%)	$m_f$ (%)
<b>Prvi stupanj razgradnje</b>						
100/0	220	78	105	0,9	4,4	95,6
70/30	187	72	104	0,8	0,6	95,1
50/50	249	41	69	0,2	1,4	98,6
30/70	292	52	77	0,3	1,4	98,6
0/100	-	-	-	-	-	-
<b>Drugi stupanj razgradnje</b>						
100/0	-	265	286	20,7	76,7	18,9
70/30	-	269	295	13,4	71,2	23,9
50/50	-	241	274	3,8	19,1	79,5
30/70	-	288	310	5,1	24,5	74,1
0/100	-	-	-	-	-	-
<b>Treći stupanj razgradnje</b>						
100/0	-	421	455	2,4	12,5	6,4
70/30	-	400	416	16,8	17,4	6,5
50/50	-	389	412	22,1	73,3	6,2
30/70	-	396	415	21,2	68,6	5,5
0/100*	366	379	401	26,6	95,4	4,6

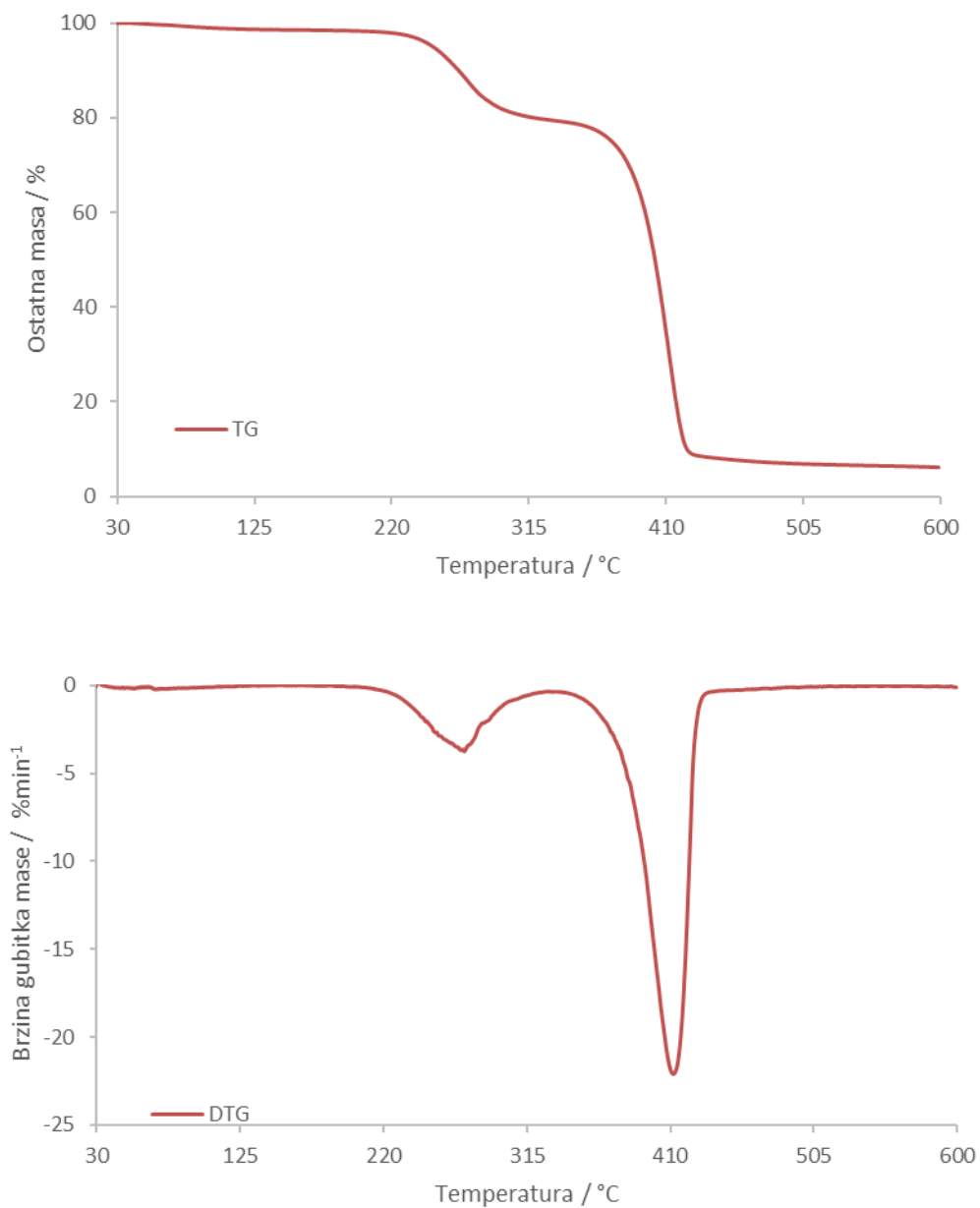
\*temperaturno područje odgovara razgradnji PEO koje u mješavinama pripada trećem stupnju razgradnje

Na slikama 17, 18 i 19 prikazane su TG i DTG krivulje toplinske razgradnje filmova mješavina PVAL/PEO u različitim omjerima. Prema TG i DTG krivuljama na slici 20 i podacima u tablici 2 vidljivo je da se sve mješavine razgrađuju u tri stupnja. Prema literaturi<sup>34</sup> prvi stupanj razgradnje mješavina odgovara isparavanju vode. Na slici 20 može se primijetiti da sve mješavine imaju dva karakteristična pika (drugi i treći stupanj razgradnje) koja se nalaze na temperaturama razgradnje čistih komponenti. Odnosno

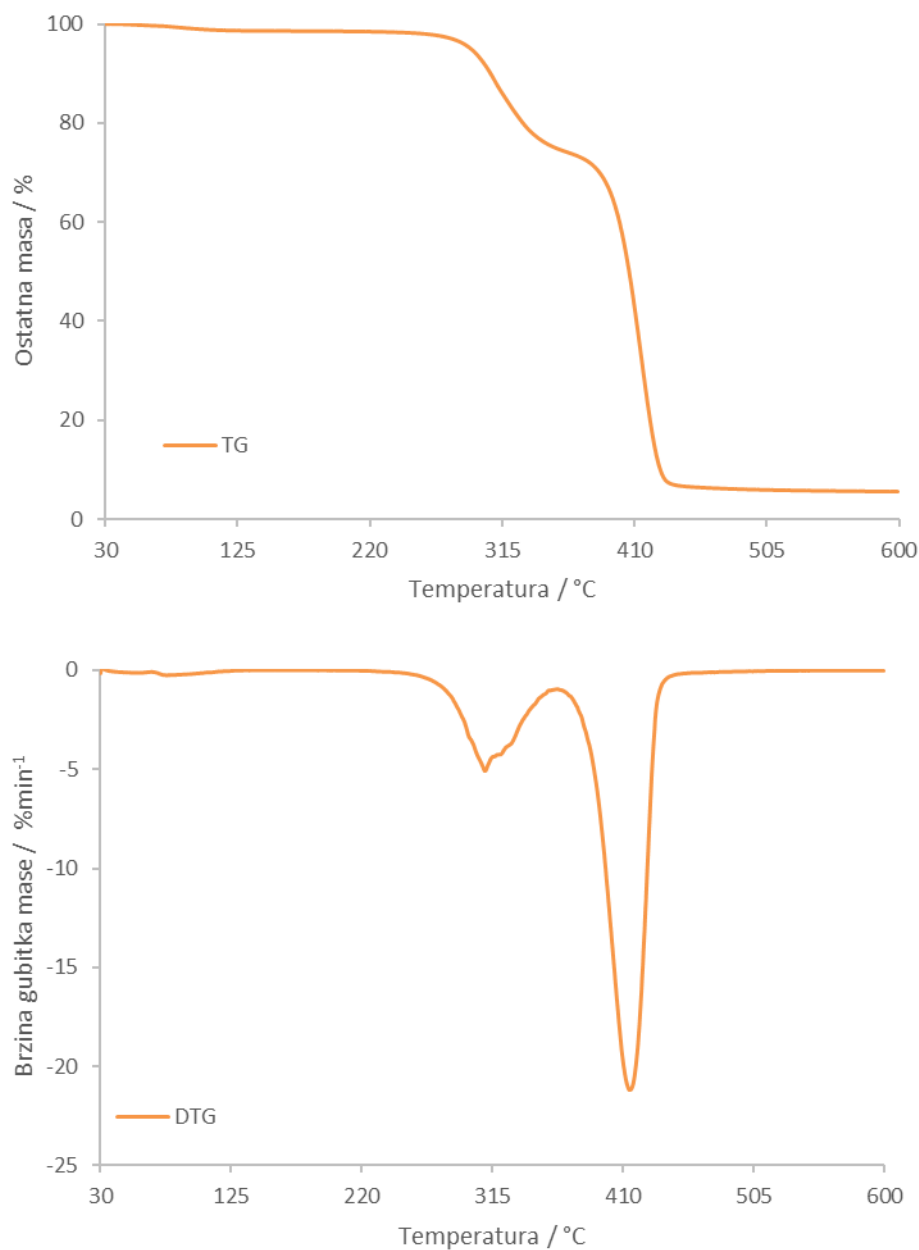
može se zaključiti da drugi pik odgovara području toplinske razgradnje PVAL, a treći pik odgovara području toplinske razgradnje PEO.



Slika 17. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka filma mješavine PVAL/PEO u omjeru 70/30 u struji dušika



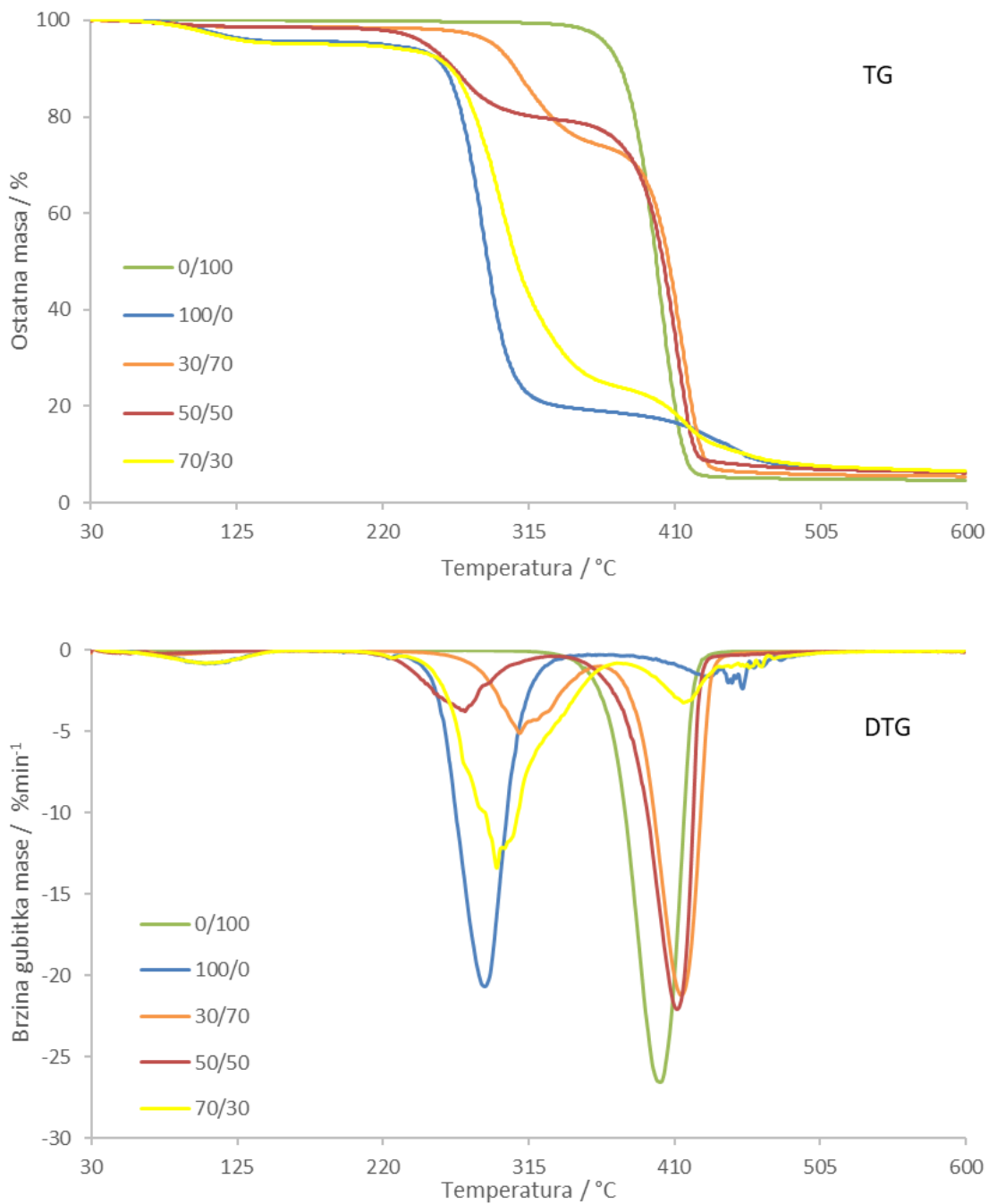
Slika 18. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka filma mješavine PVAL/PEO u omjeru 50/50 u struji dušika



Slika 19. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka filma mješavine PVAL/PEO u omjeru 30/70 u struji dušika

Temeljem podataka prikazanih u tablici 2 za drugi stupanj razgradnje može se zaključiti da dodatak PEO-a PVAL-u poboljšava toplinsku stabilnost PVAL-a ( $T_{\text{onset}}$  i  $T_{\text{max}}$  se povisuju). Također, ostatna masa mješavina se povećava dodatkom PEO-a. Uzimajući u obzir da treći stupanj razgradnje temperaturno odgovara razgradnji PEO-a može se zaključiti da PVAL poboljšava toplinska svojstva PEO-a, odnosno  $T_{\text{onset}}$  i  $T_{\text{max}}$  se povisuju s dodatkom PVAL-a, te je ostatna masa veća u odnosu na čisti PEO. Podatci su

u skladu s literaturom<sup>20,34</sup> u kojoj se potvrđuje da je toplinska stabilnost mješavina bolja u odnosu na čiste komponente što se pripisuje stvaranju vodikovih veza između polimera. Iznimka od navedenoga je mješavina PVAL/PEO u omjeru 50:50 koja u drugom stupnju razgradnje ima lošiju toplinsku stabilnost od čistih komponenti,  $T_{\text{onset}}$  i  $T_{\text{max}}$  su niži kod mješavine. U trećem stupnju razgradnje se vidi odstupanje od trenda, odnosno iako su  $T_{\text{onset}}$  i  $T_{\text{max}}$  u temperaturnom području između čistih komponenti i moglo bi se reći da dodatak PVAL poboljšava toplinsku stabilnost PEO, mješavina 50:50 pokazuje lošiju toplinsku stabilnost u odnosu na mješavine 70:30 i 30:70 (temperaturno područje bi se trebalo nalaziti između tih dviju mješavina).

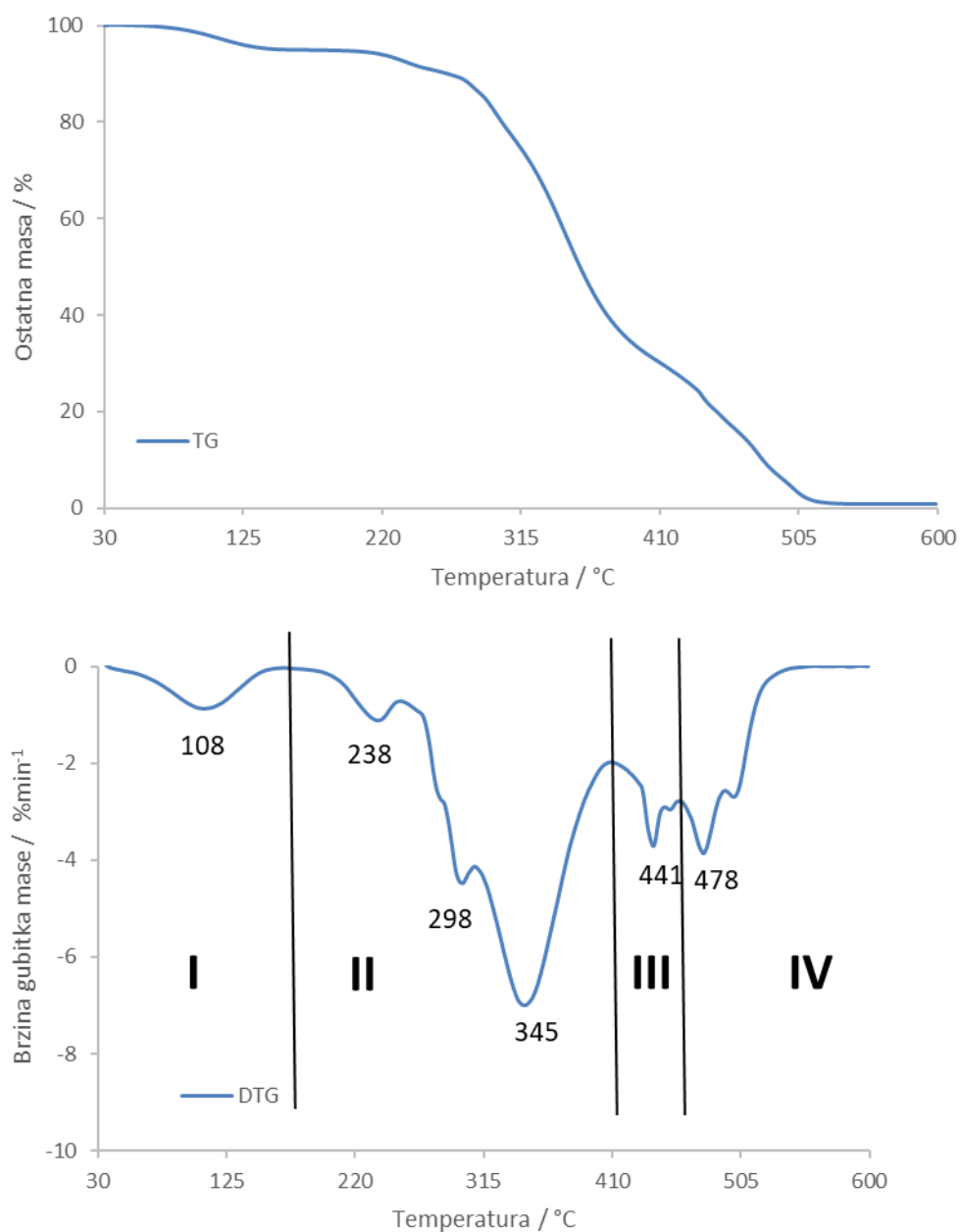


Slika 20. Skupni prikaz TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka filmova PVAL/PEO u različitim omjerima u struji dušika

### 3.2. Termogravimetrijska razgradnja uzoraka u struji kisika

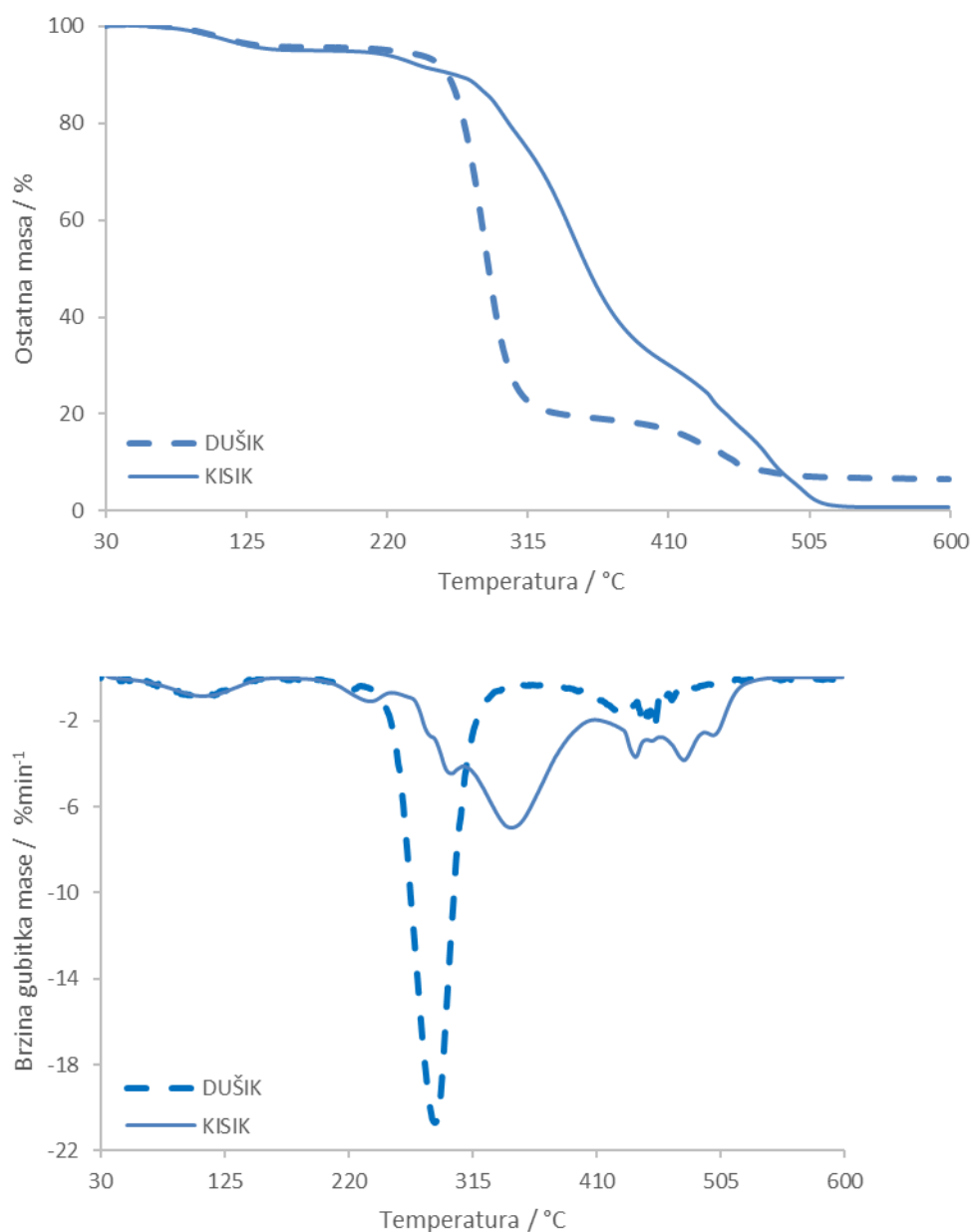
Na slici 21 su prikazane TG i DTG krivulje termooksidacijske razgradnje filma čistog PVAL-a u struji kisika. U tablici 3 su prikazane značajke toplinske razgradnje filmova čistih komponenti i mješavina. Na DTG krivulji za čisti PVAL se može uočiti veliki broj razgradnih stupnjeva, međutim u skladu s dostupnom literaturom<sup>21</sup> mogu se grupirati u četiri specifična područja. Prvi stupanj razgradnje započinje pri 80 °C (tablica 3) i odgovara gubitku apsorbirane vode, tj. sušenju filma. Ostali stupnjevi se pripisuju razgradnji PVAL-a. Drugi stupanj razgradnje započinje pri temperaturi 287 °C ( $T_{\text{onset}}$ ) i odgovara dehidraciji PVAL-a pri čemu dolazi do stvaranja polienu. Treći stupanj razgradnje se uočava pri temperaturi od 393 °C i pripisuje se razgradnji polienu i nastanku makroradikala. Četvrti stupanj razgradnje započinje od 446 °C i on je posljedica termooksidacije karboniziranog ostatka.





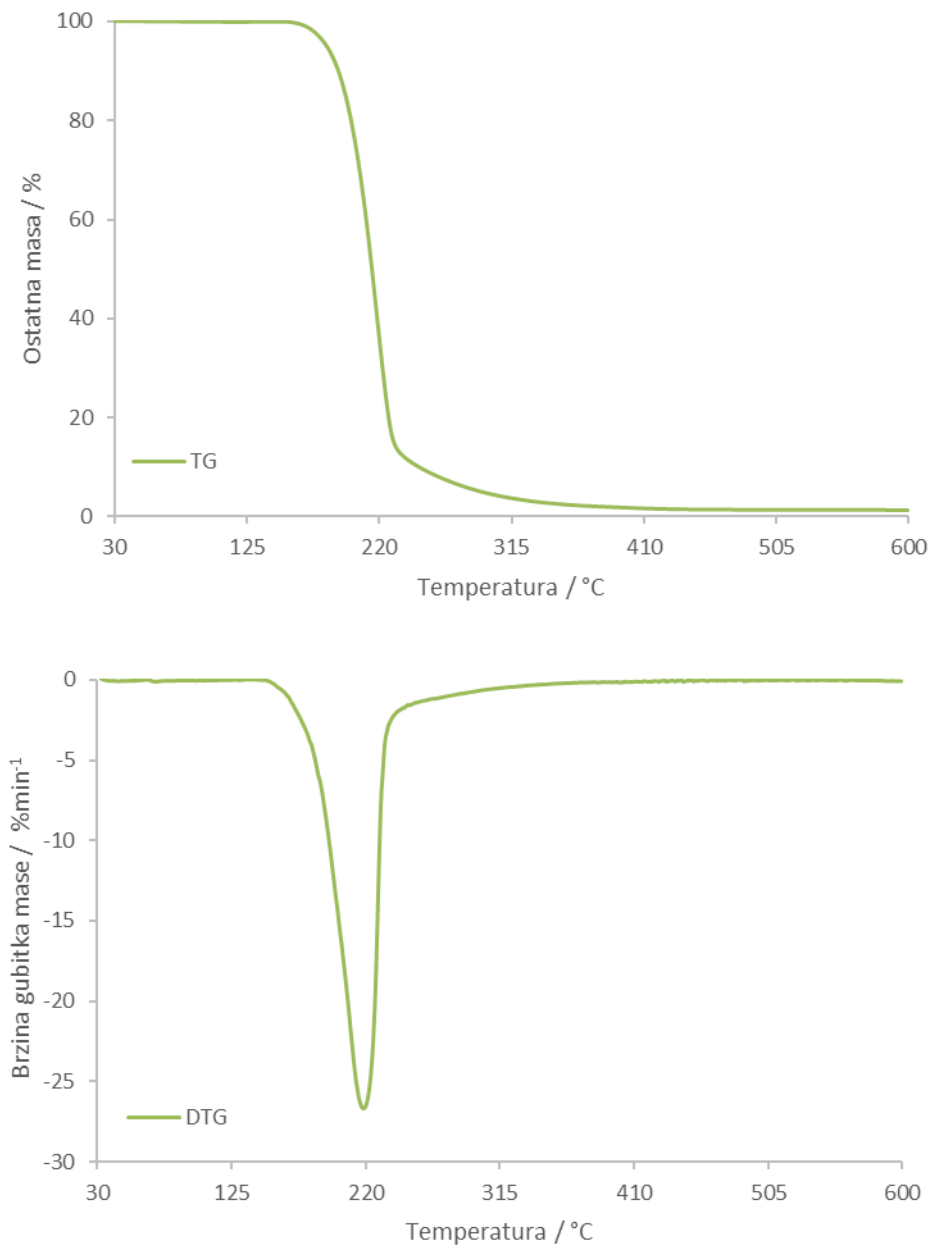
Slika 21. TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje filma čistog PVAL u struji kisika

Na slici 22 prikazana je usporedba TG i DTG krivulja toplinske i termooksidacijske razgradnje uzoraka čistog PVAL-a. Usporedbom krivulja vidljivo je da se toplinska razgradnja čistog PVAL-a u dušiku odvija kroz tri stupnja, dok se termooksidacijska razgradnja PVAL-a odvija kroz četiri stupnja pri čemu konačna ostatna masa iznosi 0,8%, što je značajno manje u odnosu na konačnu ostatnu masu u struji dušika (6,4%).



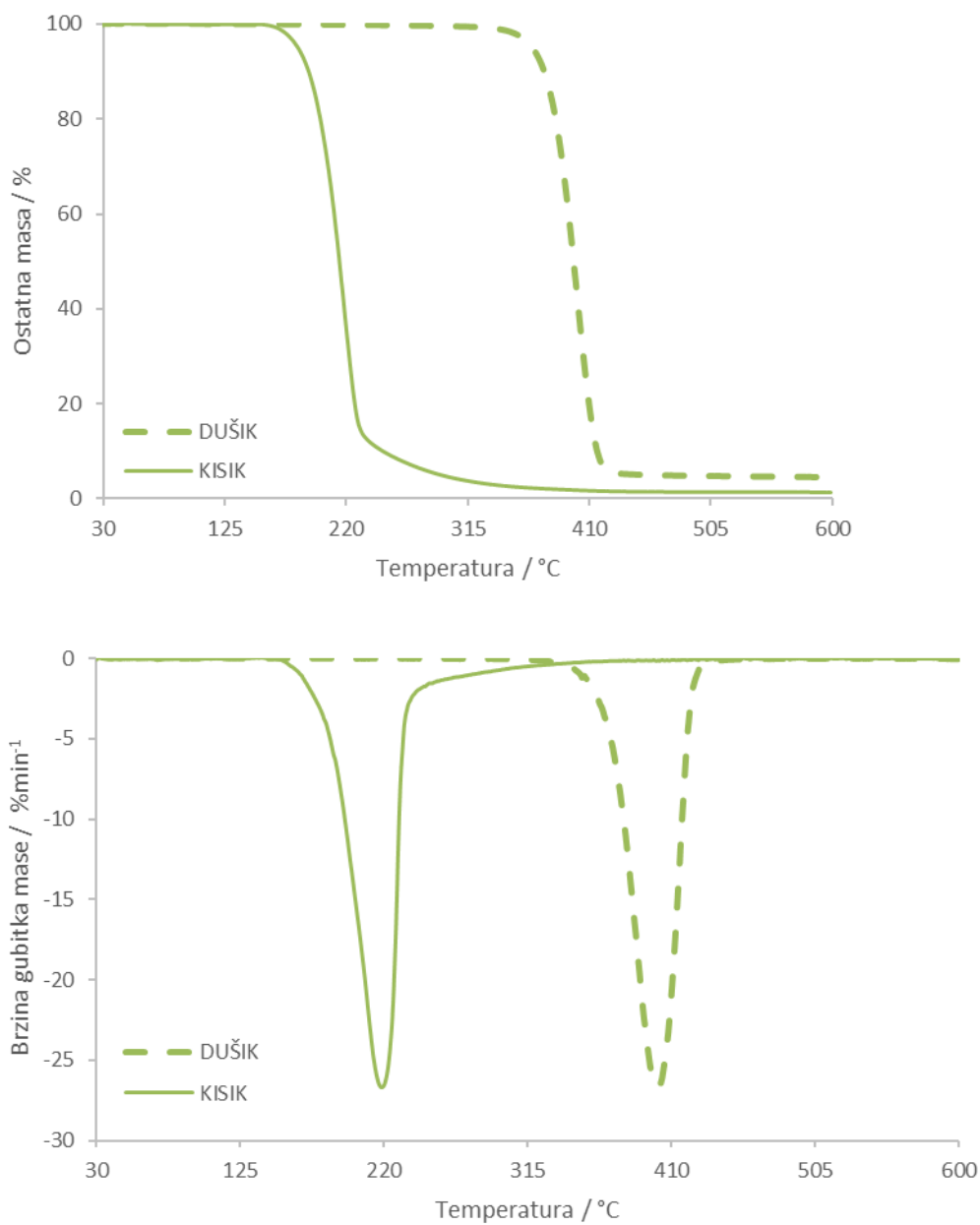
Slika 22. TG i DTG krivulja toplinske i termooksidacijske razgradnje uzoraka čistog PVAL-a

Na slici 23 prikazane su TG i DTG krivulje termooksidacijske razgradnje filma čistog PEO-a u struji kisika. Na DTG krivulji se vidi jedan pik koji karakterizira razgradnju u jednom stupnju. Razgradnja započinje pri temperaturi 196 °C (tablica 3), što je u usporedbi s razgradnjom čistog PEO-a u struji dušika (379 °C) značajno niža temperatura. Dobiveni rezultati se podudaraju s literaturom<sup>32,33</sup> i ukazuju na osjetljivost razgradnje PEO-a u prisutnosti kisika i nastanku više niskomolekularnih spojeva.



Slika 23. TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje filma čistog PEO-a u struji kisika

Na slici 24 su prikazane TG i DTG krivulja toplinske i termooksidacijske razgradnje uzoraka čistog PEO-a. Prema DTG krivuljama se u oba slučaja uočava jedan stupanj razgradnje, ali razgradnja u struji kisika započinje pri značajno nižim temperaturama, odnosno pikovi na krivulji se razlikuju za čak 183 °C ( $T_{max}$ ). Ostatna masa u struji zraka iznosi 1,4% i značajno je niža u odnosu na razgradnju u dušiku (4,6%).



Slika 24. TG i DTG krivulja toplinske i termooksidacijske razgradnje uzoraka čistog PEO

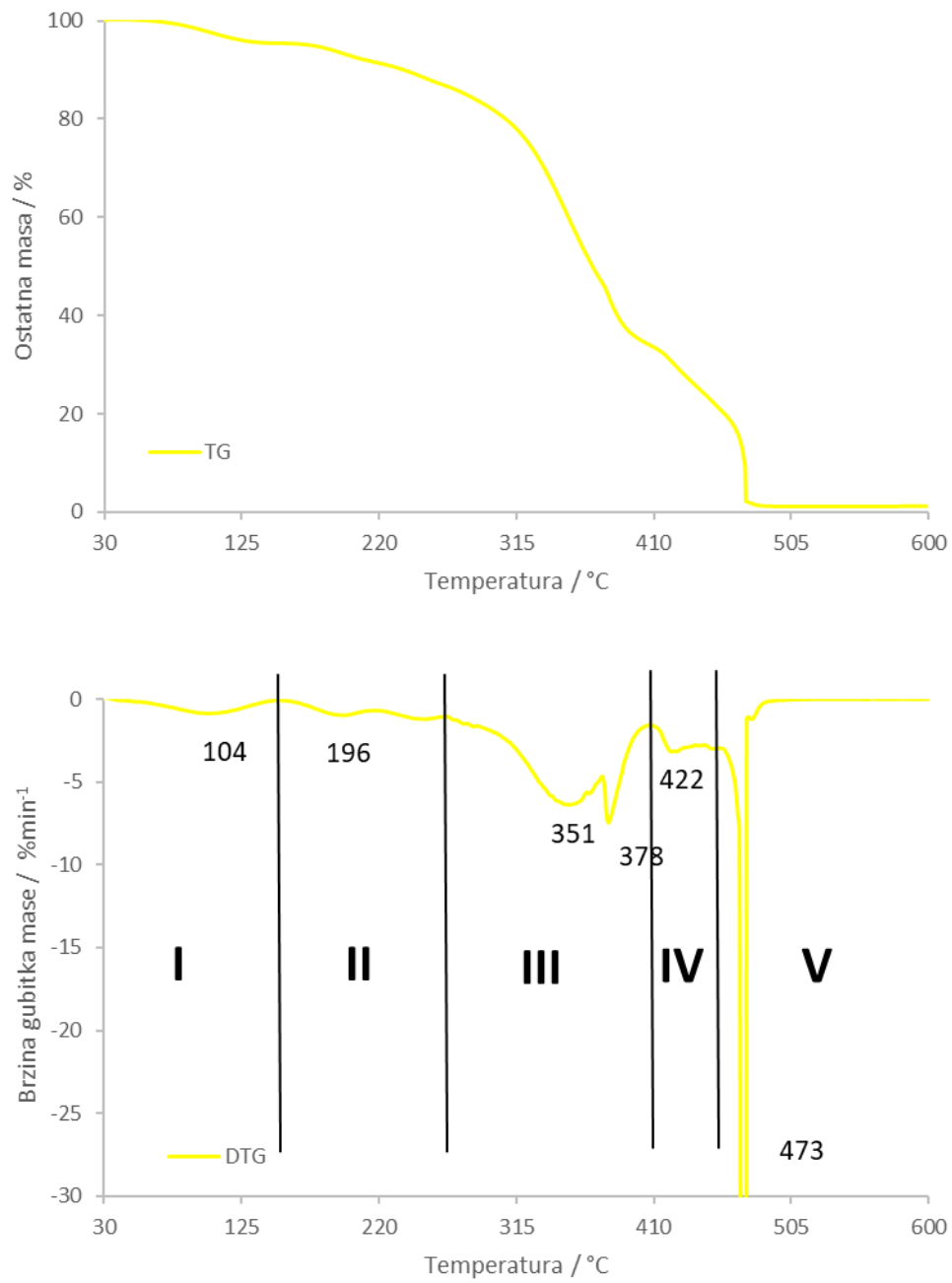
Tablica 3. Karakteristične značajke termogravimetrijske razgradnje PVAL-a i PEO-a, te njihovih mješavina u struji kisika

<b>PVAL/PEO</b>	<b><math>T_{5\%}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max}</math> (°C)</b>	<b><math>R_{max}</math> (%min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta m</math>(%)</b>	<b><math>m_f</math> (%)</b>
<b>Prvi stupanj razgradnje</b>						
100/0	172	80	108	0,9	5,0	95,0
70/30	176	75	104	0,9	4,7	95,3
50/50	190	76	88	0,3	1,7	98,3
30/70	202	77	76	0,2	1,3	98,7
0/100	-	-	-	-	-	-
<b>Drugi stupanj razgradnje</b>						
100/0	-	287	345	7,0	64,7	30,3
70/30**	-	126/318	196/351	0,9/6,4	9,0/52	86,6/33,9
50/50	-	202	242	10,3	1	1,1
30/70	-	224	275	10,8	82,5	16,2
0/100*	183	196	219	26,7	98,6	1,4
<b>Treći stupanj razgradnje</b>						
100/0	-	393	441	4,3	12,9	16,9
70/30	-	389	422	3,1	11,5	22,4
50/50	-	372	414	1,9	0,5	1,7
30/70	-	416	434	1,6	6,1	10
0/100	-	-	-	-	-	-
<b>Četvrti stupanj razgradnje</b>						
100/0	-	446	478	3,9	15,9	0,8
70/30	-	465	473	103,2	20,9	1,1
50/50	-	463	473	3,9	1,7	1,5
30/70	-	459	467	2,1	8,1	1,9
0/100	-	-	-	-	-	-

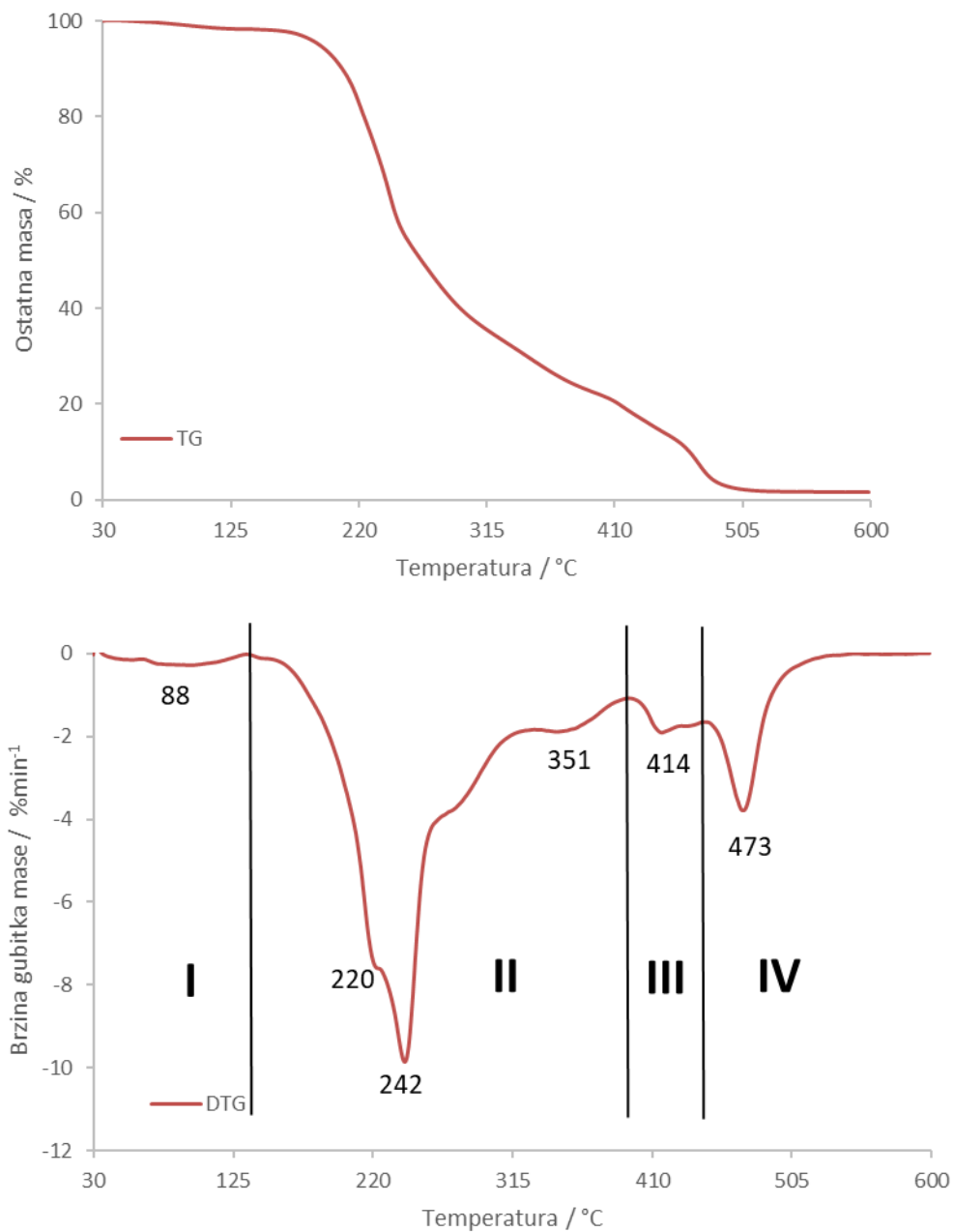
\* temperaturno područje odgovara razgradnji PEO-a koje u mješavinama pripada drugom stupnju razgradnje

\*\*mješavina PVAL/PEO u omjeru 70:30 ima dva pika čije temperaturno područje pripada drugom stupnju razgradnje mješavina (slika 28)

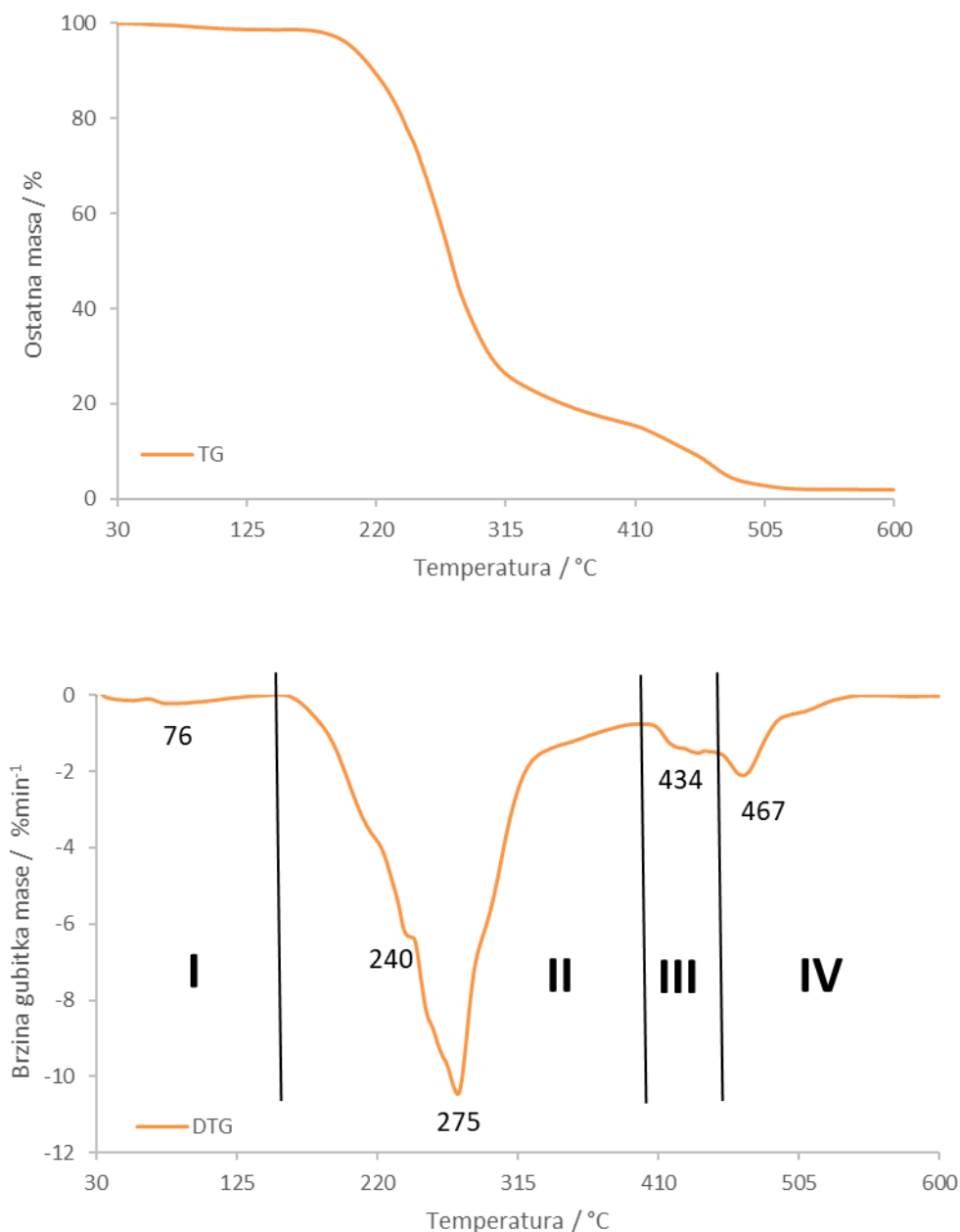
Na slikama 25, 26 i 27 su prikazane TG i DTG krivulje termooksidacijske razgradnje mješavina PVAL/PEO u različitim omjerima.



Slika 25. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka filma mješavine PVAL/PEO u omjeru 70/30 u struji kisika



Slika 26. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka filma mješavine PVAL/PEO u omjeru 50/50 u struji kisika



Slika 27. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka filma mješavine PVAL/PEO u omjeru 30/70 u struji kisika

Usporedbom podataka u tablici 2 i 3 i zbirnih slika 20 i 28 može se uočiti da mješavine sastava 50/50 i 30/70 pokazuju četiri razgradna stupnja dok mješavina 70/30 pokazuje pet razgradnih stupnjeva termooksidacijske razgradnje. U dušiku se toplinska razgradnja mješavina odvija u tri stupnja.

Prema TG i DTG krivuljama na slici 28 i podacima u tablici 3 može se uočiti preklapanje razgradnih stupnjeva mješavina s temperaturnim područjem razgradnje



čistih komponenti. Prvi stupanj razgradnje odgovara gubitku vode<sup>21</sup> koje se povezuje s PVAL-om. Drugi stupanj razgradnje odgovara temperaturnom području razgradnje PEO-a, a treći i četvrti stupanj razgradnje temperaturno pripadaju termooksidacijskoj razgradnji PVAL-a.

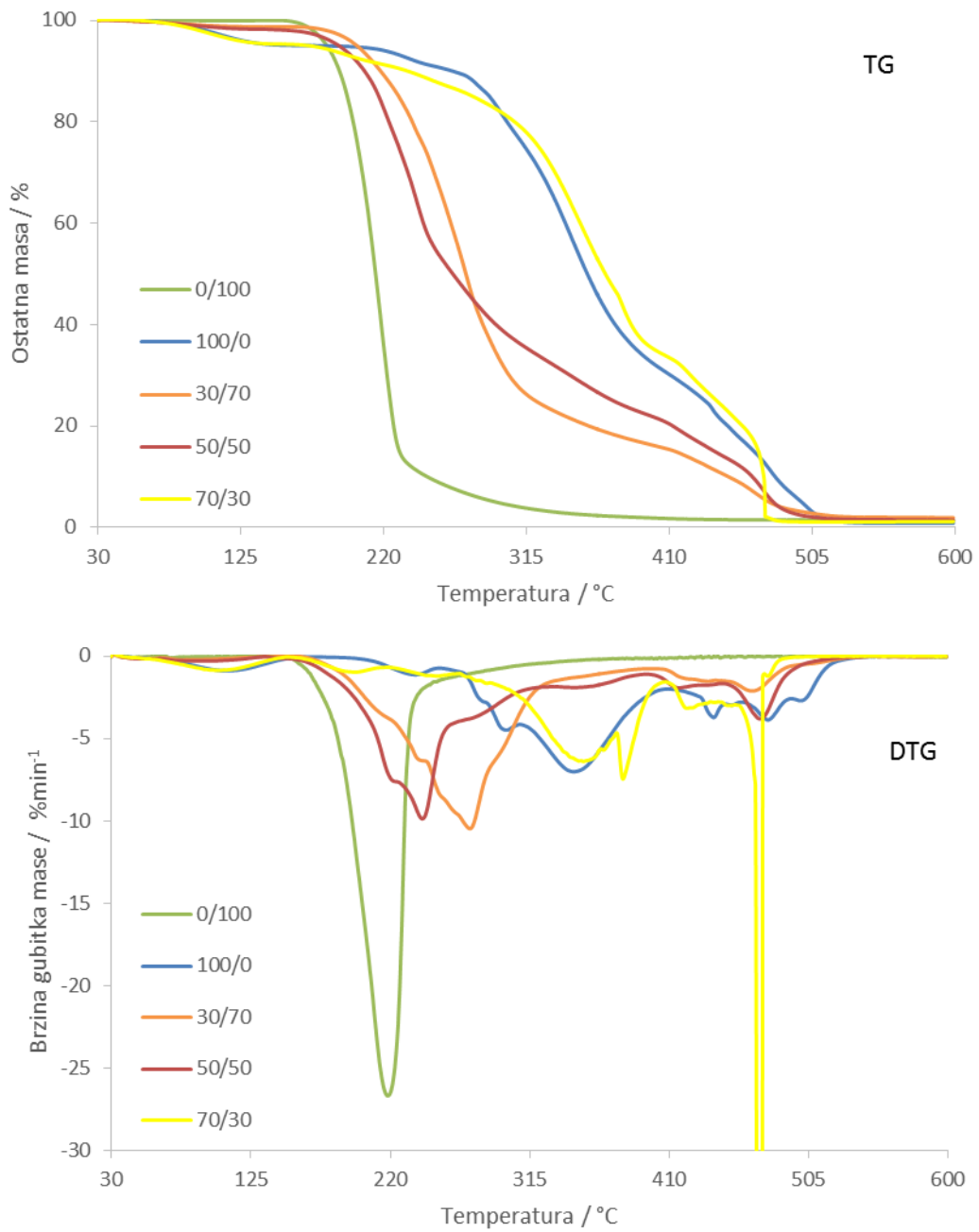
Temeljem podataka u tablici 3 uočava se kako dodatak PVAL-a u drugom razgradnom stupnju poboljšava termooksidacijsku stabilnost PEO-a,  $T_{\text{onset}}$  i  $T_{\text{max}}$  su viši za mješavine u odnosu na čisti PEO. U trećem i četvrtom stupnju koji temperaturno pripadaju razgradnji PVAL-a dodatak PEO-a narušava toplinsku stabilnost PVAL-a, te razgradnja započinje pri nižim temperaturama u odnosu na čiste komponente ( $T_{\text{max}}$  je niži za mješavine nego za čisti PVAL).

Mješavina sastava 50/50 pokazuje najnižu vrijednost  $T_{\text{max}}$  za svaki stupanj razgradnje, tj. kao i u struji dušika odstupa od trenda i pokazuje lošiju termooksidacijsku stabilnost od mješavina sastava 70/30 i 30/70.

Navedeno potvrđuje literatura<sup>36</sup> prema kojoj su mješavine stabilne sve do temperature razgradnje PVAL-a. PEO smanjuje termooksidacijsku stabilnost PVAL-a, odnosno dodatkom PEO-a razgradnja započinje pri nižim temperaturama.

Ostatna masa nakon razgradnje čistih komponenti i mješavina u kisiku se smanjuje s povećanjem udjela PEO-a, te je niža za sve mješavine u odnosu na razgradnju u dušiku.

Iz navedenog se može zaključiti da je pri toplinskoj razgradnji u struji inertnog plina stabilniji PEO, odnosno njegova razgradnja započinje pri višim temperaturama. U struji kisika, odnosno pri termooksidacijskoj razgradnji bolju postojanost pokazuje PVAL.



Slika 28. Skupni prikaz TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje uzorka filmova PVAl/PEO u struji kisika

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena je termogravimetrijska razgradnja filmova mješavina PVAL/PEO u struji dušika i kisika u temperaturnom području od 30 °C do 600 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup>.

PVAL toplinski se razgrađuje u tri stupnja, dok se PEO razgrađuje u jednom stupnju razgradnje. U struji dušika toplinski je stabilniji PEO. Mješavine PVAL/PEO razgrađuju se u tri stupnja pri čemu dodatak PEO-a u mješavinu poboljšava toplinsku stabilnost PVAL-a, odnosno PVAL poboljšava toplinsku stabilnost PEO. Iznimka je mješavina sastava 50/50 koja pokazuje lošija toplinska svojstva od čistih komponenti.

Termooksidacijska razgradnja PVAL-a odvija se kroz četiri stupnja dok PEO zadržava jedan razgradni stupanj. U struji kisika bolju toplinsku stabilnost pokazuje PVAL. Mješavine sastava 50/50 i 30/70 pokazuju četiri razgradna stupnja dok mješavina 70/30 pokazuje pet razgradnih stupnjeva. Dodatak PEO destabilizira PVAL, dok PVAL stabilizira PEO. Kao i kod toplinske razgradnje mješavina sastava 50/50 pokazuje najlošiju termooksidacijsku stabilnost.

## 5. LITERATURA

1. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010, str. 79-217.
2. L. Li, N. Chen, Q. Wang, Effect of poly(ethylene oxide) on the structure and properties of poly(vinyl alcohol), J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **48** (2010) 1946–1954.
3. N.Z. Al Hazeem, N.M. Ahmed, Effect of addition of polyaniline on polyethylene oxide and polyvinyl alcohol for the fabrication of nanorods, ACS Omega **5** (2020) 22389-22394.
4. A. Famili, F.L. Marten, J.F. Nangeroni, Extrudable polyvinyl alcohol compositions containing thermoplastic polyethylene oxide, U.S. Pat. Appl. 779218, 27 Apr 1993
5. N. Stipanelov Vrandečić, M. Jakić, I. Klarić, Toplinska svojstva poli(etilen-glikola) i poli(etilen-oksida) različite molekulske mase, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (2009) 262-262.
6. N Stipanelov. Vrandečić, M. Jakić, Premazi, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021, str. 32-34.
7. B. Gupta, R. Agarwal, M. Sarwar Alam, Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-polyethylene oxide-carboxymethyl cellulose blend membranes, J. Appl. Polym. Sci. **127** (2012) 1301–1308.
8. URL:<https://www.krafersparadise.sg/kck-pva-white-glue-40ml.html> (30.6.2022.)
9. URL:<https://www.flickr.com/photos/30478819@N08/31792775148> (25.6.2022.)
10. URL: <https://www.allergan.com.au/en-au/products/list/pva-tears> (28.6.2022)
11. S.-J Zhang, H.-Q. Yu, Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions, Water Res. **38** (2004) 309–316.
12. K. Satoh, Poly(vinyl alcohol) (PVA), Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, (2014) 1–6
13. M. Aslam, M.A. Kalyar, Z.A. Raza, Polyvinyl Alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites, Polym. Eng. Sci. **58** (2018) 2119-2132.

14. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
15. N. Stipanelov, Vrandečić, M. Jakić, Polimerizacijski procesi, priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2019 str. 46-51.
16. B. J. Holland, J.N. Hay, The thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Polymer*, **42** (2001) 6775–6783.
17. Reguieg, L. Ricci, N. Bouyacoub, M. Belbachir, M. Bertoldo, Thermal characterization by DSC and TGA analyses of PVA hydrogels with organic and sodium MMT, *Polym. Bull.* **77** (2020) 929–948.
18. H. AlFannakh, S. S. Arafat, S. S. Ibrahim, Synthesis, electrical properties, and kinetic thermal analysis of polyaniline/ polyvinyl alcohol - magnetite nanocomposites film, *Science and Engineering of Composite Materials* **26** (2019) 347–359.
19. Z. Wang, Y. Ding, J. Wang, Novel Polyvinyl Alcohol (PVA)/Cellulose Nanocrystal (CNC) Supramolecular Composite Hydrogels: Preparation and Application as Soil Conditioners, *Nanomaterials*, **9** (2019).
20. B. Gupta, R. Agarwal, M. Sarwar Alam, Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-polyethylene oxide-carboxymethyl cellulose blend membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* **127** (2012) 1301–1308.
21. P. Budrugaec, Kinetics of the complex process of thermo-oxidative degradation of poly(vinyl alcohol), *J. Therm. Anal. Calorim.* **92** (2008) 291–296.
22. X. Liu, S. Khor, E. Petinakis, L. Yu, G. Simon, K. Dean, S. Bateman, Effects of hydrophilic fillers on the thermal degradation of poly(lactic acid), *Thermochim. Acta* **509** (2010) 147–151.
23. M. Jakić, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksidi), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2014).
24. URL:<https://www.upsbatterycenter.com/blog/lithium-ion-polymer-battery/> (25.7.2022.)
25. I. Šoljić Jerbić, Primjena polimera u farmaceutskoj industriji, *Kem. Ind.* **66** (2017) 505–518.
26. URL:<https://www.pharma.dupont.com/pharmaceutical-brands/polyox.html> (18.6.2022.)

27. J. K. Fink, Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Water Soluble Polymers, Vol. 2, Scrivener Publishing LLC, 2011., str. 1-37.
28. URL:<https://chemistry.stackexchange.com/questions/71766/calculating-a-theoretical-degree-of-polymerisation-of-ethylene-oxide> (16.6.2022.)
29. M. M. Crowley, F. Zhang, J. J. Koleng, J. W. McGinity, Stability of polyethylene oxide in matrix tablets prepared by hot-melt extrusion, *Biomaterials*, **23** (2002) 4241–4248.
30. K. Pielichowski, K. Flejtuch, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **73** (2005) 131–138.
31. G. G. Cameron, M. D. Ingram, M Younus Qureshi, H. M. Gearing, L. Costa, G. Camino, The thermal degradation of poly(ethylene oxide) and its complex with NaCNS, *Eur. Polym. J.* **25** (1989) 779–784.
32. S. Han, C. Kim, D. Kwon, Thermal degradation of poly(ethyleneglycol), *Polym. Degrad. Stab.* **47** (1995) 203–208.
33. L. Costa, A. M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, Thermal and thermooxidative degradation of poly(ethylene oxide)-metal salt complexes, *Macromolecules* **25** (1992) 5512–5518.
34. N. J. Hameed, UV-Exposure effect on the mechanical properties of PEO/PVA blends, *Iraqi Journal of Science* **62** (2021) 1879-1892.
35. F. H. Falqi, O. A. Bin-Dahman, M. Hussain, M. A. Al-Harthi, Preparation of Miscible PVA/PEG Blends and Effect of Graphene Concentration on Thermal, Crystallization, Morphological, and Mechanical Properties of PVA/PEG (10 wt%) Blend, *International Journal of Polymer Science* **2018** (2018) 1-10.
36. M. Abu Ghalia, Y. Dahman, Radiation crosslinking polymerization of poly (vinyl alcohol) and poly (ethylene glycol) with controlled drug release, *J. Polym. Res.* **22** (2015) 1–9.
37. K. Abdel Tawab, M. M. Magida, S. M. Ibrahim, Effect of Ionizing Radiation on the Morphological, Thermal and Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol /Polyethylene Glycol Blends, *J. Polym. Environ.* **19** (2011) 440–446.
38. E. Zečić, Karakterizacija mješavina pval/peo pripremljenih tehnikom lijevanja filma iz otopine, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split (2021)
39. URL:<https://www.perkinelmer.com/product/tga-8000-analyzer-including-autosampler-n5320011> (1.9.2022.)