

Priprava i karakterizacija PEO/PEG-POSS/LiBOB nanokompozita

Kapić, Rubina

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:937211>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA PEO/PEG-POSS/LiBOB
NANOKOMPOZITA**

DIPLOMSKI RAD

RUBINA KAPIĆ

Matični broj: 318

Split, listopad 2022.

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

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA PEO/PEG-POSS/LiBOB
NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

RUBINA KAPIĆ

Matični broj: 318

Split, listopad 2022.

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

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
PEO/PEG-POSS/LiBOB NANOCOMPOSITES

MASTER THESIS

RUBINA KAPIĆ

Parent number: 318

Split, October 2022.

Sveučilište u Splitu**Kemijsko-tehnološki fakultet****Diplomski studij Kemijske tehnologije****Znanstveno područje:** Tehničke znanosti**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo**Tema rada** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 25. ožujka 2022.**Mentor:** prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić**Pomoć pri izradi:** dr. sc. Irena Krešić**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA PEO/PEG-POSS/LiBOB NANOKOMPOZITA****Rubina Kapić, 318**

Sažetak: U ovom radu istraživana je mogućnost modifikacije poli(etilen-oksida) (PEO) s poli(etilen-glikol) poliedarskim oligomernim silseskvioksanom (PEG-POSS) u svrhu smanjenja kristalne faze polimera, odnosno poboljšanja njegove ionske provodnosti. U tu svrhu pripremljeni su uzorci u kojima je PEO modificiran s 5 %, 10 % i 15 % PEG-POSS-a te uzorci u koje je još dodana i sol litijev bis(oksalat) borat (LiBOB) u omjeru kisika iz PEO-a i litija iz soli 8:1. Uzorci su pripremljeni dinamičkom metodom iz taljevine u dvopužnom ekstruderu, koja osigurava dobru dispergiranost punila i soli u polimernoj matrici, te su dobiveni rezultati uspoređeni s rezultatima istraživanja ovih uzoraka pripremljenih miješanjem iz taljevine statičkom metodom. Nađeno je da dodatak PEG-POSS-a ne utječe značajno na temperature faznih prijelaza PEO-a, kao ni na udio kristalne faze. PEG-POSS ne utječe na toplinsku stabilnost PEO-a. Stoga se ovakvi rezultati ne pripisuju lošoj dispergiranosti punila, što se pretpostavljalo kod statičke pripreme uzoraka, već se zaključuje da PEG-POSS ne utječe ni na toplinska svojstva PEO-a niti na formiranje kristalne faze PEO-a. Također je nađeno da sol LiBOB potpuno narušava kristalnu fazu PEO-a te da povećava temperaturu početka razgradnje PEO-a za 13 °C, dok vrijednost staklišta povećava za desetak stupnjeva. Ipak, rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuju da dodatak PEG-POSS-a ima utjecaja na ionsku provodnost. Uzorak kojem je dodano 15 % PEG-POSS-a i Li sol pokazuje najveću vrijednosti ionske provodnosti.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, infracrvena spektroskopija, nanokompozit, litijev bis(oksalat) borat, poli (etilen-oksid), polimerni elektrolit, poliedarski oligomerni silseskvioksan, termogravimetrija

Rad sadrži: 67 stranica, 64 slike, 19 tablica i 34 reference

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Branka Andričić - član
2. Prof. dr. sc. Zoran Grubač - predsjednik
3. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - član mentor

Datum obrane: 31.10.2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty Chemistry and Technology, session no. 25 (May 25th 2022)

Mentor: Nataša Stipanelov Vrandečić, Full Professor, Ph.D.

Technical Assistance: Irena Krešić, Ph.D.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEO/PEG-POSS/LiBOB NANOCOMPOSITES

Rubina Kapić, 318

Abstract: In this work, the possibility of modifying poly(ethylene oxide) (PEO) with poly(ethylene glycol) polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEG-POSS) was investigated for the purpose of reducing the crystalline phase of the polymer or improving his ionic conductivity. For this purpose, samples were prepared in which PEO was modified with 5, 10 and 15 % PEO-POSS and samples in which lithium bis(oxalate) borate salt was also added in the ratio of oxygen from PEO and lithium from salt 8:1. The samples were prepared by the dynamic method from the melt in a twin screw extruder, which ensures good dispersion of the filler and salt in polymer matrix, and the obtained results were compared with the results of the research of these samples prepared by mixing from the melt using the static method. It was found that the addition of PEG-POSS does not significantly affect the phase transition temperatures of PEO, as well as the proportion of the crystalline phase. PEG-POSS does not affect the thermal stability of PEO. Therefore, these results are not attributed to the poor dispersibility of the filler, which was assumed in the static preparation of the samples, but it is concluded that PEG-POSS does not affect either the thermal properties of PEO or the formation of the crystalline phase of PEO. It was also found that the LiBOB salt completely destroys the crystalline phase of PEO and that it increases the temperature of the beginning of PEO decomposition by 13 °C, while the value of the glass transition increases by ten degrees. Nevertheless, the results of electrochemical impedance spectroscopy show that the addition of PEG-POSS has an effect on ionic conductivity. The sample to which 15% of PEG-POSS and Li salt were added shows the highest values of ionic conductivity.

Key words: differential scanning calorimetry, electrochemical impedance spectroscopy, infrared spectroscopy, nanocomposite, lithium bis(oxalate) borate, poly(ethylene-oxide), polymer electrolytes polyhedral oligomeric silsesquioxane, thermogravimetry

Thesis contains: 67 pages, 64 figures, 19 tables and 34 references

Defence committee:

1. Branka Andričić, Full Professor, Ph.D. - member
2. Zoran Grubač, Full Professor, Ph.D. - chair person
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, Full Professor, Ph.D. - supervisor

Defence date: 31st of October 2022.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić, u trajanju od travnja do lipnja 2022.godine.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na prihvaćanju mentorstva, na strpljenju i korisnim savjetima tokom izrade i pisanja rada. Zahvaljujem se i dr. sc. Ireni Krešić na pomoći oko eksperimentalnog dijela rada. Također se zahvaljujem i svim drugim djelatnicima na Zavodu za organsku tehnologiju na savjetima i riječima potpore.

Nakraju se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su me podupirali tijekom cijelog mog školovanja i bez kojih ovo ne bi bilo moguće.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

1. Pripraviti uzorke poli(etilen-oksida) (PEO) uz dodatak 5 %, 10 % i 15 % poli(etilen-glikol) poliedarskog oligomernog silseskvioksana (PEG-POSS) metodom taljenja u dinamičkim uvjetima (u dvopužnom ekstruderu).
2. Pripraviti uzorke poli(etilen-oksida) (PEO) uz dodatak 5 %, 10 % i 15 % poli(etilen-glikol) poliedarskog oligomernog silseskvioksana (PEG-POSS) i soli litijevog bis(oksalato) borata (LiBOB).
3. Istražiti interakcije PEO-a i dodataka metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR).
4. Odrediti toplinske značajke uzoraka metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).
5. Istražiti toplinsku stabilnost uzoraka metodom termogravimetrijske analize (TG).
6. Usporediti karakteristike uzoraka PEO/PEG-POSS pripremljenih metodom taljenja u statičkim i dinamičkim uvjetima.
7. Zaključiti o mogućnosti modifikacije PEO-a dodatkom POSS čestica.
8. Zaključiti o mogućnosti pripreve krutih polimernih elektrolita na bazi PEO-a.

Sažetak:

U ovom radu istraživana je mogućnost modifikacije poli(etilen-oksida) (PEO) s poli(etilen-glikol) poliedarskim oligomernim silseskvioksanom (PEG-POSS) u svrhu smanjenja kristalne faze polimera, odnosno poboljšanja njegove ionske provodnosti. U tu svrhu pripremljeni su uzorci u kojima je PEO modificiran s 5 %, 10 % i 15 % PEG-POSS-a te uzorci u koje je još dodana i sol litijev bis(oksalat) borat (LiBOB) u omjeru kisika iz PEO-a i litija iz soli 8:1. Uzorci su pripremljeni dinamičkom metodom iz taljevine u dvopužnom ekstruderu, koja osigurava dobru dispergiranost punila i soli u polimernoj matrici, te su dobiveni rezultati uspoređeni s rezultatima istraživanja ovih uzoraka pripremljenih miješanjem iz taljevine statičkom metodom. Nađeno je da dodatak PEG-POSS-a ne utječe značajno na temperature faznih prijelaza PEO-a, kao ni na udio kristalne faze. PEG-POSS ne utječe na toplinsku stabilnost PEO-a. Stoga se ovakvi rezultati ne pripisuju lošoj dispergiranosti punila, što se pretpostavljalo kod statičke pripreve uzoraka, već se zaključuje da PEG-POSS ne utječe ni na toplinska svojstva PEO-a niti na formiranje kristalne faze PEO-a. Također je nađeno da sol LiBOB potpuno narušava kristalnu fazu PEO-a te da povećava temperaturu početka razgradnje PEO-a za 13 °C, dok vrijednost staklišta povećava za desetak stupnjeva. Ipak, rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuju da dodatak PEG-POSS-a ima utjecaja na ionsku provodnost. Uzorak kojem je dodano 15 % PEG-POSS-a i Li sol pokazuje najveću vrijednosti ionske provodnosti.

KLJUČNE RIJEČI: diferencijalna pretražna kalorimetrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, infracrvena spektroskopija, nanokompozit, litijev bis(oksalat) borat, poli (etilen-oksida), polimerni elektrolit, poliedarski oligomerni silseskvioksan, termogravimetrija

Summary:

In this work, the possibility of modifying poly(ethylene oxide) (PEO) with poly(ethylene glycol) polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEG-POSS) was investigated for the purpose of reducing the crystalline phase of the polymer or improving his ionic conductivity. For this purpose, samples were prepared in which PEO was modified with 5, 10 and 15 % PEO-POSS and samples in which lithium bis(oxalate) borate salt was also added in the ratio of oxygen from PEO and lithium from salt 8:1. The samples were prepared by the dynamic method from the melt in a twin screw extruder, which ensures good dispersion of the filler and salt in polymer matrix, and the obtained results were compared with the results of the research of these samples prepared by mixing from the melt using the static method. It was found that the addition of PEG-POSS does not significantly affect the phase transition temperatures of PEO, as well as the proportion of the crystalline phase. PEG-POSS does not affect the thermal stability of PEO. Therefore, these results are not attributed to the poor dispersibility of the filler, which was assumed in the static preparation of the samples, but it is concluded that PEG-POSS does not affect either the thermal properties of PEO or the formation of the crystalline phase of PEO. It was also found that the LiBOB salt completely destroys the crystalline phase of PEO and that it increases the temperature of the beginning of PEO decomposition by 13 °C, while the value of the glass transition increases by ten degrees. Nevertheless, the results of electrochemical impedance spectroscopy show that the addition of PEG-POSS has an effect on ionic conductivity. The sample to which 15% of PEG-POSS and Li salt were added shows the highest values of ionic conductivity.

KEY WORDS: differential scanning calorimetry, electrochemical impedance spectroscopy, infrared spectroscopy, nanocomposite, lithium bis(oxalate) borate, poly(ethylene-oxide), polymer electrolytes polyhedral oligomeric silsesquioxane, thermogravimetry

Sadržaj

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1. Baterije..... | 2 |
| 1.2. Litij ionske baterije | 2 |
| 1.2.1. Elektrolit u litij ionskim baterijama | 3 |
| 1.3. Polimerni elektroliti | 3 |
| 1.3.1. Podjela polimernih elektrolita..... | 4 |
| 1.3.2. Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida) | 4 |
| 1.3.3. Ionska provodnost polimernih elektrolita na bazi PEO-a..... | 5 |
| 1.4. Utjecaj nanopunila na svojstva polimera | 6 |
| 1.4.1. Poliedarski oligomerni silseskvioksani (POSS) | 7 |
| 1.4.2. Poli(etilen-glikol)-poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEG- POSS)..... | 8 |
| 1.5. Modifikacija polimera dodatkom nanočestica | 9 |
| 1.5.1. Modifikacija PEO-a dodatkom POSS-a | 10 |
| 1.5.2. Ekstrudiranje | 11 |
| 1.6. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)..... | 12 |
| 1.7. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)..... | 13 |
| 1.8. Termogravimetrijska analiza (TG) | 17 |
| 1.9. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) | 19 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 20 |
| 2.1. Materijali..... | 20 |
| 2.2. Priprava uzoraka | 20 |
| 2.3. METODE RADA I APARATURA..... | 24 |
| 2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom | 24 |
| 2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija | 25 |
| 2.3.3. Termogravimetrijska analiza | 27 |
| 2.3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija..... | 28 |
| 3. REZULTATI | 29 |

| | |
|--|----|
| 3.1. Infracrvena spektroskopija s Fouierovom transformacijom | 29 |
| 3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija | 35 |
| 3.3. Termogravimetrijska analiza | 51 |
| 3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija..... | 59 |
| 4. RASPRAVA | 61 |
| 5.ZAKLJUČAK..... | 65 |
| 6. LITERATURA | 67 |

UVOD

Baterije se definiraju kao sustavi u kojima se kemijska energija pretvara u električnu, sastoje se od anode i katode te elektrolita koji osim uloge prenositelja naboja ima i ulogu separatora. Jedna od najčešće korištenih primarnih baterija je litij ionska baterija čija je katoda izrađena od grafita, a anoda od litijevog oksida. Danas se sol litijev bis (oksalat) borat sve češće koristi kao elektrolitski dodatak zbog svojih brojnih prednosti. S obzirom da su polimeri vrlo dostupni materijali današnjice, sve češće se nastoje pripremiti čvrsti polimerni elektroliti koji bi se koristili umjesto tekućih i na taj način spriječili brojne nedostatke i probleme koje tekući kao takvi uzrokuju. Čvrsti polimerni elektroliti dobiju se otapanjem soli u polimernoj matrici, gdje je poli (etilen-oksida) (PEO) jedna od najčešće korištenih matrica. PEO ima potencijal primjene kao polimerna matrica u čvrstim polimernim elektrolitima zbog svojih fleksibilnih segmenata u amorfnoj fazi koji mogu osigurati dobar transport litijevih iona. Ponavljajuće jedinice etilen-oksida imaju dovoljnu donorsku snagu da sa litijem stvore veze te potiču brži prijenos iona.¹ Međutim, čisti PEO bi se vrlo teško mogao upotrebljavati u ovu svrhu, zbog velike kristalnosti polimera te niske ionske vodljivosti pri sobnoj temperaturi, stoga ga se nastoji modificirati raznim dodatcima. Kao dodatci često se koriste nanočestice poliedarskih oligomernih silseskvioksana koji za cilj imaju smanjiti udio kristalne faze PEO-a te povećanje toplinske stabilnosti. Kvaliteta dobivenih uzoraka također ovisi i o načinu pripreme uzoraka, odnosno ovisi jesu li uzorci pripremljeni u statičkim ili dinamičkim uvjetima. Cilj dodatka soli litijevog (bis)oksalat borata je narušiti kristalnu fazu PEO-a, povećati njegovu ionsku provodnost na zadovoljavajuće vrijednosti pri sobnoj temperaturi te na taj način omogućiti pripremu čvrstih polimernih elektrolita na bazi PEO-a.

1. OPĆI DIO

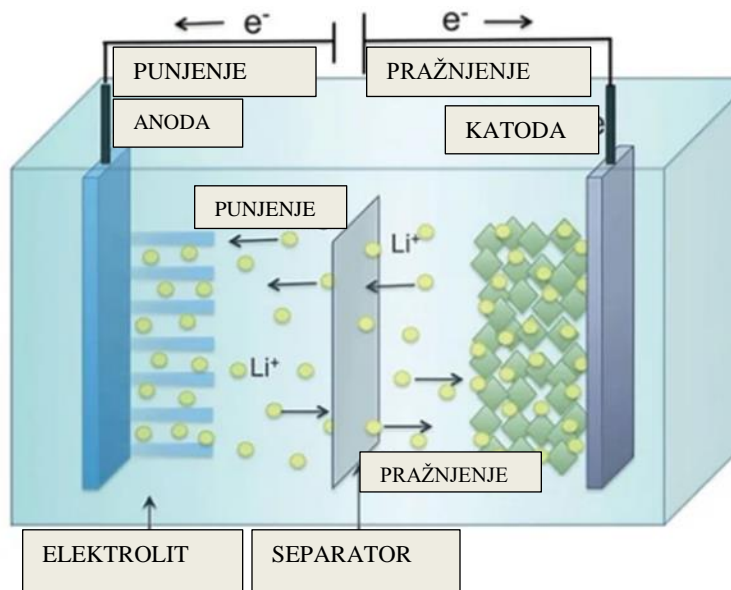
1.1. Baterije

Baterija predstavlja sustav jedne ili više elektrokemijskih ćelija povezanih serijski ili paralelno, u kojima se kemijska energija pretvara u električnu. Svaka se baterija sastoji od: anode, katode, elektrolita i separatora. Na anodi se zbivaju reakcije oksidacije, a na katodi reakcije redukcije. Elektrolit služi za transport iona između elektroda dok separator fizički odvaja anoda i katodu te na taj način sprječava nastanak kratkog spoja.¹ Osnovna podjela baterija je prema mogućnosti njenog punjenja, na primarne i sekundarne baterije. Primarne baterije se ne mogu puniti, sadrže određenu količinu reakcijskih tvari i jednom kad se isprazne nisu više upotrebljive. Najčešće primarne baterije su alkalne manganove, primarne litijeve baterije itd. Za razliku od primarnih baterija, sekundarne baterije su punjive. Najpoznatije komercijalne baterije su olovno-kiselinske, nikal-kadmij i litij ionske.²

1.2. Litij ionske baterije

U većini komercijalnih litij-ionskih baterija (LIB) anoda je izrađena od grafita dok je katoda slojeviti litijev oksid. Elektrolit je litijeva sol otopljena u smjesi organskih otapala. Shematski prikaz konfiguracije litij ionske baterije prikazan je na **slici 1**. Litijevi ioni kreću se kroz elektrolit između anode i katode prolazeći kroz pasivacijske filmove. Pasivacijski filmovi se formiraju kako bi zaštitili elektrodu od daljnjih reakcija s elektrolitom.^{3,4} Litij ionske baterije danas privlače vrlo veliku pozornost upravo zbog veće energije i snage te dužeg vijeka trajanja u odnosu na konvencionalne baterije.⁵

Sol litijev bis(oksalato)borat (LiBOB) jedan je od najvažnijih elektrolitskih dodataka za litij ionske baterije. Posjeduje brojne prednosti kao što su: dobra toplinska stabilnost, dobra topljivost u organskim otapalima, visoka vodljivost. Međutim upotreba LiBOB-a je danas ipak ograničena zbog nestabilnosti takve soli u atmosferskim uvjetima pa se to nastoji poboljšati brojnim postupcima pročišćavanja što ograničava daljnju upotrebu.⁶ LiBOB je ekološki prihvatljiv s vrlo dobrim svojstvima stvaranja tankog filma. Također kompatibilan je s raznim anodama i katodama od metalnog oksida. Na tržište dolazi u obliku bijelog praha ili sitnih kristala.⁷



Slika 1. Shematski prikaz litij-ionske baterije³

1.2.1. Elektrolit u litij ionskim baterijama

Elektrolit u baterijama služi za prijenos iona između anode i katode. Smješten je između pozitivnih i negativnih elektroda zbog čega je s njima u izravnom kontaktu, što je od velike važnosti pri dizajniranju baterija. U većini komercijalnih LIB-a koriste se kapljeviti elektroliti koji su optimizirani za visoku ionsku provodnost. No ipak postoje brojni razlozi zbog kojih je onemogućena njihova praktična šira primjena, kao što su negativan utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje, visok tlak pare i velika zapaljivost, problemi s korozijom i brtvljenjem, usko područje stabilnosti.⁸ Ovi problemi nastoje se riješiti uvođenjem čvrstih polimernih elektrolita umjesto kapljeviti. Takva izvedba pokazuje brojne prednosti: spriječeno je curenje elektrolita, lakše i sigurnije rukovanje, mogućnost izrade baterija manjih dimenzija, smanjenje korozije.⁹

1.3. Polimerni elektroliti

Pod pojmom polimerni elektrolit podrazumijeva se polimerna struktura koju karakterizira značajna ionska vodljivost pri sobnoj temperature. Polimeri su makromolekulske tvari građene od ponavljanih strukturnih jedinica, dostupni u vrlo velikom rasponu molekularnih masa od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Kako bi se poboljšala svojstva polimera te

kako bi se dobili tehnički upotrebljivi materijali, dodaju im se razni dodatci. Premda su polimeri uglavnom izolatori, uočeno je da neki od njih pod određenim uvjetima provode električnu struju te se danas intenzivno istražuju njihove mogućnosti primjene kao polimernih elektrolita. Polimerni elektrolit predstavlja sustav bez otapala koji se dobije otapanjem soli u polimernoj matrici visoke molekulske mase.¹⁰ Osim funkcije prijenosa iona ovakva vrsta elektrolita preuzima i ulogu separatora koji fizički odvaja elektrode i sprječava njihov kontakt. Karakteristike koje treba imati pojedini polimerni elektrolit su: ionska provodnost veća od $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, prijenosni broj iona približno 1, visoka toplinska i kemijska stabilnost, visoka čvrstoća, kompatibilnost s elektrodama i smanjen negativan utjecaj na okoliš.^{11,12}

1.3.1. Podjela polimernih elektrolita

Prema načinu pripreme polimerni elektroliti dijele se na: komplekse polimer/sol, omekšane sustave, gel elektrolite, gumaste elektrolite te kompozitne polimerne elektrolite. Za ovaj diplomski rad najznačajniji su upravo kompozitni polimerni elektroliti (CPE), koji predstavljaju elektrolite u kojima je anorgansko ili organsko punilo nanometarskih dimenzija raspršeno u polimernoj matrici. Disperzijom nanometarskih čestica punila poboljšavaju se morfološka, toplinska i elektrokemijska svojstva polimerne matrice, što utječe i na njenu primjenu kao čvrstog polimernog elektrolita.^{13,14}

1.3.2. Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida)

Čvrsti polimerni elektroliti dobiju se otapanjem soli u polimernoj matrici visoke molekulske mase. Stoga u ovakvom sustavu polimeri imaju ulogu čvrstih otapala. Da bi polimer mogao djelovati kao otapalo mora posjedovati atome dovoljne elekton donorske snage za formiranje koordinacijske veze s kationima, nisku barijeru rotacije veza kao i prikladnu udaljenost između koordinacijski centara. U današnje vrijeme PEO je jedan od najčešće istraživanih polimera za primjenu kao čvrsti elektrolit. PEO je polimer koji se dobiva lančanom polimerizacijom monomera etilen-oksida, a na tržište dolazi u širokom spektru molekulskih masa. Zbog svojih dobrih svojstava kao što su biorazgradljivost, topljivost u vodi, netoksičnost, PEO zajedno s poli(etilen-glikolom) predstavlja jedan od najčešće korištenih polimera. PEO se od poli(etilen-glikola) razlikuje po krajnjoj funkcionalnoj skupini, PEG sadrži OH funkcionalnu skupinu dok PEO sadrži CH_3 skupinu.

PEO na tržište dolazi kao bijeli prah u širokom spektru molekulskih masa (**slika 2**). Temperatura taljenja mu se kreće u rasponu od 65 do 70 °C, dok mu je staklište negdje oko 55 °C. Često se koristi u farmaceutskoj industriji za proizvodnju lijekova, kao emolijent u kozmetičkim preparatima, u obradi otpadnih voda.



Slika 2. PEO kao bijeli prah¹⁵

PEO ima potencijal primjene kao polimerna matrica u čvrstim polimernim elektrolitima zbog svojih fleksibilnih segmenata u amorfnoj fazi koji mogu osigurati dobar transport litijevih iona. Ponavljajuće jedinice etilen-oksida imaju dovoljnu donorsku snagu da s litijem stvore veze te potiču brži prijenos iona.¹⁵ Međutim, čisti PEO bi se vrlo teško mogao upotrebljavati u ovu svrhu, zbog velike kristalnosti polimera te niske ionske vodljivosti pri sobnoj temperaturi. Neka istraživanja su usmjerena ka narušavanju kristalnosti PEO-a razvojem takozvanih blok grafitnih elektrolita, čija je uporaba ograničena zbog slabe mehaničke čvrstoće. Stoga je osim poboljšanja ionske vodljivosti kod ovakvih materijala potrebno povećati i dimenzijsku stabilnost. To se postiže najčešće pripremom polimernih nanokompozitnih elektrolita, u kojima je polimerna matrica modificirana nanočesticama.¹⁶

1.3.3. Ionska provodnost polimernih elektrolita na bazi PEO-a

Jedan od najvažnijih kriterija koje polimerni elektrolit mora ispuniti da bi se koristio u punjivim baterijama je ionska provodnost. Mehanizam ionske provodnosti kod ovih baterija temelji se na stvaranju koordinacijskih veza litijevog iona s ionima kisika iz lanca PEO-a. Prijenos iona se odvija uglavnom u amorfnoj fazi.¹⁷ Postoji širok spektar litijevih soli LiX koji se koriste za stvaranje kompleksa s kisikom u baterijama. Provodnosti pojedinih kompleksa PEO-sol prikazani su u *tablici 1*. Uloga dodane soli je da osigura dovoljnu

količinu nositelja naboja u elektrolitu. Otapanjem soli u polimernoj matrici mogu nastati kationi, anioni i neutralni ionski parovi. Neutralni ionski par može nepovoljno utjecati na ionsku vodljivost uslijed smanjenja koncentracija nositelja naboja i otežane pokretljivosti iona. Soli djeluju kao omekšavala te utječu na kristalizaciju PEO-a povećavajući udio amorfne faze te na taj način povećavaju i ionsku provodnost.¹⁸ Dobru vrijednost ionske vodljivosti u kompleksima PEO- litijeva sol moguće je postići u temperaturnom rasponu od 70-90 °C. Prihvatljivu ionsku provodnost pri sobnoj temperature je teško postići, stoga se nastoji dobiti polimerni elektrolit visoke provodnosti, niste kristalnosti i niske temperature staklišta. To se postiže modifikacijom polimera dodatkom omekšavala i punila.

Tablica 1. Provodnost pojedinih kompleksa polimernih elektrolita¹⁸

| POLIMERNI ELEKTROLIT | IONSKA PROVODNOST/ $S\ cm^{-1}$ | TEMPERATURA/ °C |
|--|---------------------------------|-------------------|
| (PEO) _x -LiClO ₄ | 1×10^{-7} | 27 |
| PEO-LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ | 1×10^{-4} | SOBNA TEMPERATURA |
| PEO-LiCF ₃ SO ₃ | 1×10^{-9} | 40 |
| PEO-LiBF ₄ | 1×10^{-6} | 25 |
| PEO-NH ₄ I | 1×10^{-5} | 23 |
| PEO-NH ₄ ClO ₄ | 1×10^{-5} | 30 |
| PEO-Cu(ClO ₄) ₂ | 1×10^{-5} | 25 |

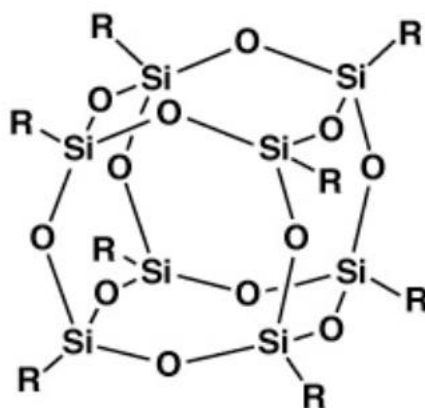
1.4. Utjecaj nanopunila na svojstva polimera

S obzirom da je uočena interakcija između određenih polimernih matrica i anorganskih nanopunila, od sve većeg interesa su istraživanja temeljena upravo na sintezi i pripravi takvih materijala. Ugradnja anorganskog nanopunila u polimernu matricu vrši se s ciljem dobivanja novih svojstava ili poboljšanja već postojećih. Kompoziti predstavljaju novi materijal sastavljen od dviju ili više različitih faza koji pokazuje različita svojstva u odnosu na pojedinačne komponente. Svojstva kompozita ovise o vrsti punila koju koristimo, veličini čestice te uspješnosti pripreme kompozita. Kemijske i fizičke interakcije komponenti dosta ovise o površini i površinskim svojstvima pa se svojstva nanostrukturiranih kompozita dosta razlikuju od svojstava običnih kompozita bez obzira na sastav.¹⁹ Također je dokazano da čestice nanometarskih dimenzija imaju veći utjecaj nego

čestice makrometarskih dimenzija. Rezultat toga je: manji pasivacijski sloj koji uzrokuje veći unutarnju otpor u baterijama, poboljšanje mehaničkih svojstava, poboljšanje fleksibilnosti te konačno povećanje ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi.

1.4.1. Poliedarski oligomerni silseskvioksani (POSS)

Poliedarski oligomerni silseskvioksani predstavljaju skupine molekula koje se sastoje od jezgre koja sličí silicijevom dioksidu okružena organskim skupinama na vrhovima kaveza, što je i prikazano na **slici 3**.



Slika 3. Struktura molekule POSS-a¹⁶

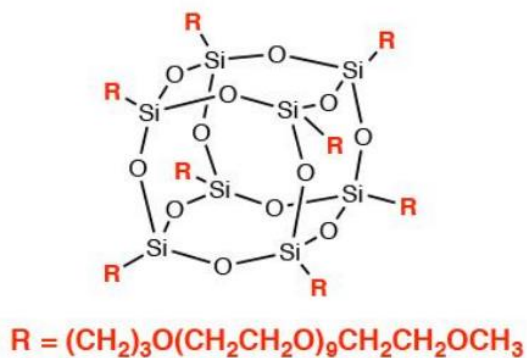
Molekule POSS-a stoga predstavljaju hibridne molekule koje kombiniraju svojstva organskih i anorganskih čestica, odnosno topljivost organskih čestica i krutost anorganskih. Opisuju se kao trodimenzionalne molekule u obliku kaveza sastavljene od mreže kisika i silicija povezanih s organskim skupinama na krajevima. Osim strukture kaveza, molekule POSS-a mogu imati i druge različite geometrijske strukture. Čestice POSS-a najčešće se proizvode sol-gel tehnikama odnosno hidrolitičkom kondenzacijom trifunkcionalnih monomera $RSiX_3$, gdje X predstavlja neki visoko reaktivni supstituent. Upravo organske skupine čine POSS kompatibilnim s brojnim polimernim matricama te omogućavaju modifikaciju istih.²⁰ POSS molekule se dijele na: molekularni silicij, monofunkcionalni POSS te multifunkcionalni POSS. Ova podjela je napravljena prema reaktivnosti organskih skupina koje su prikačene na krajeve kaveza molekule. Ukoliko su sve organske skupine nereaktivne imamo molekularni silicij, ukoliko je jedna skupina reaktivna govorimo o

monofunkcionalnom POSS-u, a ukoliko je više skupina reaktivno rječ je o višenamjenskom POSS-u. Strukture POSS čestice imaju dimenzije promjera u rasponu 1-3 nm što ih svrstava u najmanje postojeće čestice silicijevog dioksida. Zbog tako malih dimenzija, POSS česticama se pripisuje nulta dimnezija, no uočena je sposobnost stvaranja većih dimenzionalnosti upravo kada se POSS čestice nađu unutar polimerne matrice. Zbog kompatibilnosti s brojnim polimernim matricama, ove čestice često se koriste za poboljšanje svojstava polimera kao što su: čvrstoća, modul elastičnosti, smanjenje zapaljivosti, poboljšanje toplinske stabilnosti te smanjenje udjela kristalne faze. Značajna su još i njihova svojstva kao što su nehlapljivost, bez mirisa su i ekološki su prihvatljivi. Svojstva kompozita koji sadrže POSS ovise o uspješnosti ugradnje čestice u polimernu matricu. Tako razlikujemo dva najčešća načina ugradnje: kemijsko umrežavanje u kojem su čestice kovalentno vezane s polimerom, te fizičko miješanje u kojem se čestice fizički miješaju s polimernom matricom.²¹ S obzirom na njihovu kompatibilnost s brojnim polimernim matricama, POSS čestice mogu se ugraditi u matricu na više načina: kemijski (kopolimerizacijom ili cijepljenjem) i fizički, izlivanjem iz otopine ili miješanjem u taljevini što je slično postupcima u preradi polimera npr. ekstrudiranju. Osim modifikatora polimera POSS čestice imaju i brojne druge primjene: otpornici u litografiji, materijali niske dielektrične konstante, visokotemperaturna maziva, selektivni katalizatori za organske reakcije.¹⁵

1.4.2. Poli(etilen-glikol)-poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEG-POSS)

Poli(etilen-glikol) - poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEG-POSS) predstavlja hibridnu molekulu sastavljenu od anorganskog silseskvioksana u sredini i organske poli(etilen-glikol) skupine pričvršćene na kutevima kaveza, što je i prikazano na **slici 4**. Čvrsta jezgra ove molekule pruža veliku čvrstoću filma kako bi se spriječilo trošenje uslijed trenja. PEG- POSS je stabilan i pri višim temperaturama, sve do 250 °C, topljiv je u vodi i alkoholu, a na tržište dolazi u obliku prozirne tekućine. Koristi se kao biomaterijal, u

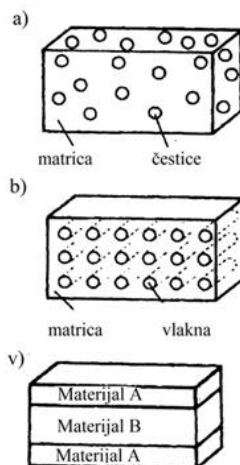
pripravi raznih kozmetičkih preparata, u litij-ionskim baterijama, te u disperzijama oksida i ugljičnih čestica.²²



Slika 4. Struktura PEG-POSS-a²²

1.5. Modifikacija polimera dodatkom nanočestica

Jedan od mogućih i čestih načina modifikacije svojstava polimera je priprava nanokompozita. Nanokompoziti su materijali koji se sastoje od barem jedne komponente nanometarskih dimenzija, koja pridonosi novim boljim svojstvima u odnosu na klasične kompozite. Predstavljaju materijale u kojima su čestice nanometarskih dimenzija raspršene u polimernoj matrici. Stoga razlikujemo matrice ojačane česticama, vlaknima te laminatne matrice (**slika 5**).⁸



Slika 5. Načini modifikacije polimera⁸

Za modifikaciju se najčešće koriste: slojeviti alumosilikati, ugljične nanocjevčice te nanočestice poliedarskih oligomernih silseskvioksana. Uvjet dobrih svojstava ovih materijala je dobra raspršenost nanočestice u matrici, što ne može biti rezultat samo mehaničke obrade već je često potrebna i dodatna toplinska obrada. Polimerni nanokompoziti predstavljaju materijale s velikim tržišnim potencijalom no zbog svoje kompleksnosti u pripravi i dalje predstavljaju i veliki izazov. Također ukoliko se polimerna matrica modificira s dodatkom koji je u tekućem agregatnom stanju tada govorimo o pripravi polimernih mješavina.

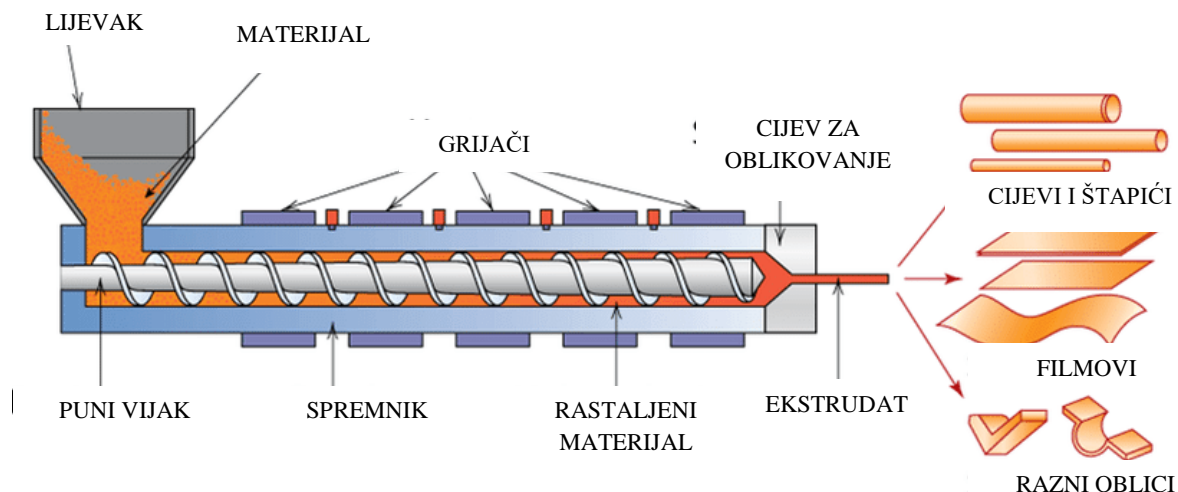
1.5.1. Modifikacija PEO-a dodatkom POSS-a

Kao što je već spomenuto, ugradnja čestica POSS-a u polimernu matricu može se odvijati na dva načina: kemijskim umrežavanjem gdje POSS stvara kovalentne veze s matricom ili fizičkim miješanjem POSS-a i matrice. Jedna od glavnih razlika između ova dva načina ugradnje je u tome što kod fizičkog miješanja može doći do makroskopskog odvajanja faza, koje kod umrežavanja izostaje upravo zbog stvaranja kemijskih veza između POSS-a i matrice. Priroda supstituenta koji je vezan na kavez POSS-a ima važnu ulogu u tome na koje će svojstvo takav POSS utjecati. Općenito alifatske skupine poboljšavaju kompatibilnost ali pogoršavaju toplinska svojstva, dok aromatske skupine djeluju obrnuto.

Znanstvenim istraživanjima uočena je potpuna mješljivost između čestica okta(propil glicidil eter) poliedarskog oligomernog silseskvioksana (Ope-POSS) i PEO-a, te je također uočeno da na kristalnost PEO-a utječe količina dodatka odnosno ugradnje spomenute POSS čestice. PEO koji je modificiran s Ope-POSS-om stvara dvije kristalne faze, jednu koja potječe od samog polimera a drugu koja potječe od POSS-a.²¹ Također ovisno o vrsti i broju funkcionalnih skupina koje su vezane za vrhove kaveza, dijelovi POSS čestice mogu se kemijski ugraditi u polimernu matricu kao bočna skupina glavnog lanca, kao krajnja skupina, dio glavnog lanca ili kao čvor makromolekularne mreže.¹⁵ Također je nađeno da čestice PEG-POSS-a povećavaju pokretljivosti lanca PEO-a te da su vrlo kompatibilni s elektrolitima na bazi PEO-a, zbog lanca PEG-a koji je zapravo vrlo sličan PEO-u.²³

1.5.2. Ekstrudiranje

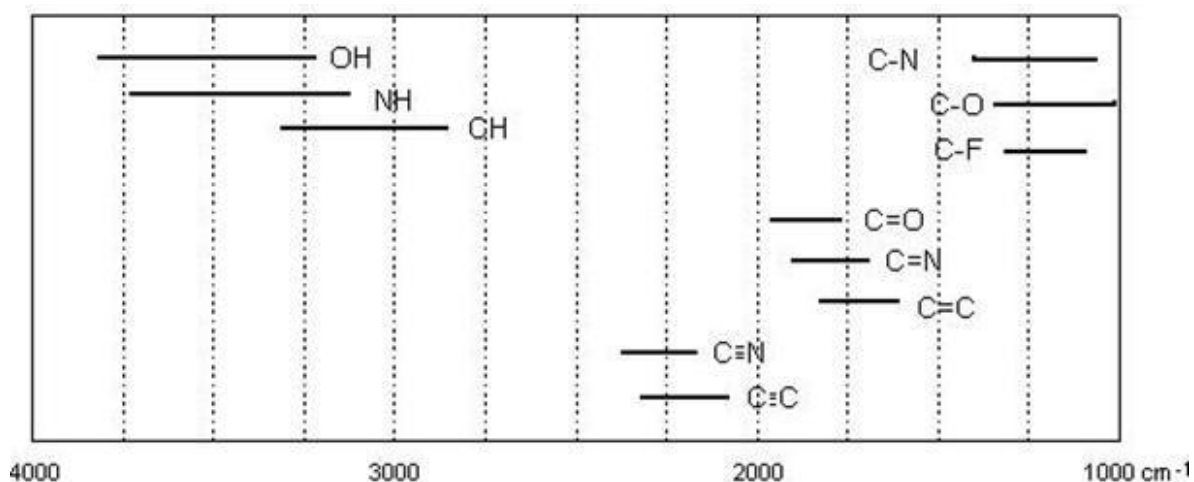
Ekstruzija polimera je proces u kojemu se termoplastični materijal u obliku praha, peleta ili granula tali pri povišenim temperaturama, a potom se istiskuje iz cijevi za oblikovanje pomoću pritiska. Plastična talina prolazi kroz kalup poprimajući njegov oblik te napušta ekstruder. Tako dobiveni proizvod naziva se ekstrudat. Prije početka ekstruzije polimerna matrica odnosno glavna polimerna sirovina obično se miješa s različitim dodacima kao što su toplinski stabilizatori, punila, maziva, pigmenti itd. Svi dodatci služe u svrhu poboljšanja svojstava konačnog proizvoda. Problem koji se može javiti ukoliko se vrši ekstruzija praškastih materijala je u konzistenciji takvog materijala ili mješavine materijala. Ukoliko je materijal ljepljiv može doći do začepljenja kalupa unutar ekstrudera, što se sprječava povremenim propuhivanjem ekstrudera inertnim plinom. Ekstruzija započinje ubacivanjem materijala u prstenasti prostor između cijevi i vijka, vijak se okreće te potiskuje materijal na kojeg u isto vrijeme djeluje i temperatura. Sile trenja i povišena temperatura uzrokuju plastificiranje materijala njegovo homogeno miješanje i gnječenje. Kada se talina približi kraju ekstrudera, izbacuje se iz kalupa te se automatski hladi i izvlači iz ekstrudera u željenom obliku.²⁴



Slika 6. Shematski prikaz ekstrudera²⁴

1.6. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija je metoda koja služi za ispitivanje strukture materijala te uočavanje eventualnih interakcija između polimerne matrice i dodatka. Infracrveni spektar predstavlja karakteristični položaj određenog atoma ili atomske skupine prema kojoj se može identificirati spoj. IR spektar se dijeli u 3 skupine daleko, srednje i blisko. Za analizu podataka najznačajnije je upravo srednje područje u rasponu valnih duljina od 4000 do 400 cm^{-1} . U tom području javljaju se karakteristične vibracije koje se očituju kao simetrično ili asimetrično istezanje atomske skupine te savijanje odnosno promjena kuta između veza. Savijanje može biti u ravnini (simetrično ili strižno te asimetrično ili njihajno) i izvan ravnine (simetrično ili klaćenje te asimetrično ili uvijanje).²⁵ Na **slici 7** prikazane su najčešće apsorpcijske vrpce u području valnih duljina od 4000 do 400 cm^{-1} .



Slika 7. Karakteristični valni brojevi najčešćih apsorpcijskih vrpci²⁵

FTIR analiza se najčešće koristi za identifikaciju organskih i anorganskih materijala korištenjem infracrvenog svjetla. Promjene valnih brojeva apsorpcijskih vrpci upućuju na eventualne promjene u sastavu uzorka. FTIR analizom mogu se identificirati novi nepoznati materijali, uočiti prisutne nečistoće u uzorku kao i identificirati procese razgradnje i oksidacije.²⁶ Razlikujemo više tehnika pripreme uzoraka za IR: nujol tehnika, tehnika izlivanja filma, KBr tehnika, HATR tehnika. Koja će se tehnika koristiti za analizu uzorka ovisi o agregatnom stanju uzorka. HATR tehnika je skraćenica za tehniku horizontalne prigušene totalne refleksije i najčešće se koristi za analizu uzoraka u obliku praha, gela ili pastila.²⁵

1.7. Diferencijalna pretražna kalorimterija (DSC)

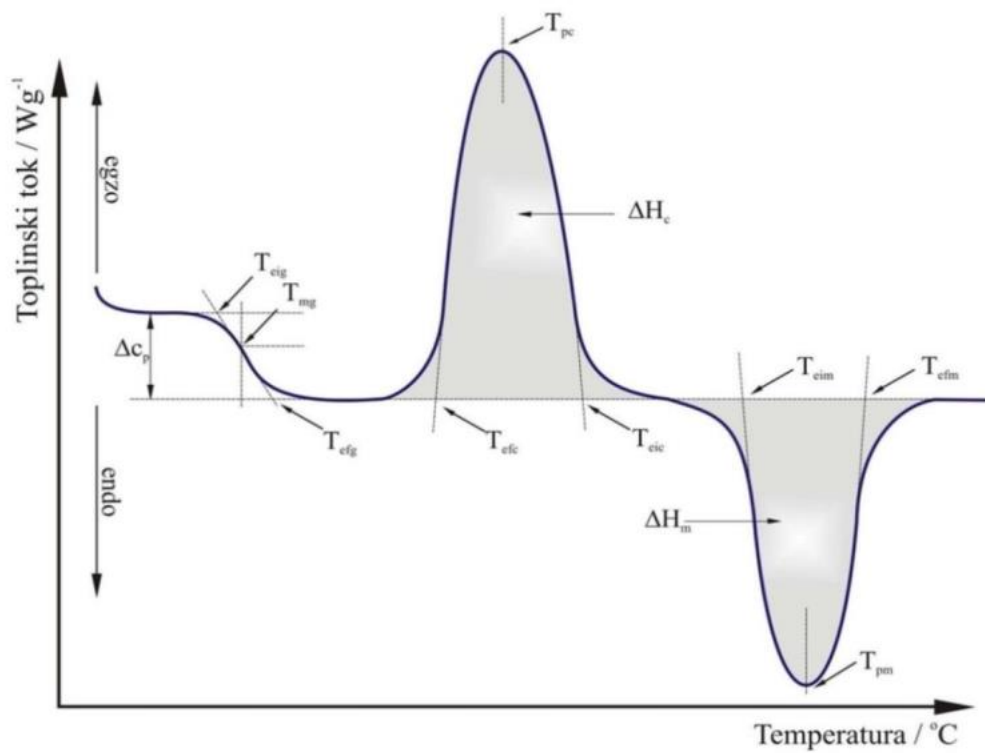
Diferencijalna pretražna kalorimterija je metoda koja prati promjenu toplinskog toka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi. Mjerenje se izvodi uz pomoć diferencijalnog pretražnog kalorimetra koji se sastoji od dvije ćelije. U jednoj se nalazi referentni uzorak odnosno prazna aluminijska posudica, a u drugoj ispitivani uzorak. Na **slici 8** prikazana je ćelija s referentnim uzorkom (R) i ispitivanim uzorkom (S).²⁵



Slika 8. Čelije s referentnim i ispitivanim uzorkom²⁵

Temperatura referentnog i ispitivanog uzorka mora uvijek biti jednaka. Kada dođe do promjene temperatura koja je uzrokovana nekom egzotermnom ili endotermnom promjenom, podešava se ulazni signal snage te se registrira promjena snage u funkciji trenutne vrijednosti temperature ispitivanog uzorka. DSC metodom mogu se dobiti 3 važne skupine podataka: podatci o fizikalnim promjenama u uzorku (temperature faznih prijelaza, toplinski kapacitet), podatci o kemijskom procesu (razgradnji, polimerizaciji) te kinetički podatci (doseg reakcije, energija aktivacije). Upravo zbog toga DSC je široko primjenjivana metoda za određivanje toplinskih karakteristika uzoraka te za određivanje utjecaja aditiva ili punila na svojstva polimera.²⁵

Na **slici 9.** prikazan je opći DSC termogram. Iz dobivenih DSC krivulja očitavaju se značajke koje su prikazane u *tablici 2*, prema normama: HRN EN ISO 11357-2: 2013²⁷ i HRN EN ISO 11357-3: 2011.²⁸



Slika 9. Opći DSC termogram²⁵

Tablica 2. Značajke DSC krivulja očitane prema normama: HRN EN ISO 11357-2: 2013 i HRN EN ISO 11357-3: 2011.

| Značajka | Oznaka |
|-------------|--|
| Staklište | T_{eig} - ekstrapolirana početna temperatura / °C |
| | T_{mg} - midpoint temperatura / °C |
| | T_{efg} - ekstrapolirana konačna temperatura / °C |
| | Δc_p - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / $Jg^{-1}C^{-1}$ |
| Talište | T_{eim} - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C |
| | T_{pm} - temperatura u minimumu taljenja / °C |
| | T_{efm} - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C |
| | ΔH_m - toplina taljenja / Jg^{-1} |
| Kristalište | T_{eic} - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C |
| | T_{pc} - temperatura u maksimumu kristalizacije / °C |
| | T_{efc} - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C |
| | ΔH_c - toplina kristalizacije / Jg^{-1} |

Staklište, T_g , se definira kao termodinamički prijelaz drugog reda te se opaža kao diskontinuirana promjena toplinskog kapaciteta. Staklište predstavlja temperaturu pri kojoj određeni polimer prelazi iz staklastog u gumasto stanje. Prilikom eksperimenta vrše se dva uzastopna programirana zagrijavanja uzorka, te se iz krivulje drugog zagrijavanja očita staklište.

Talište, T_m , se definira kao prijelaz prvog reda i očituje se kao apsorpcija topline odnosno porast entalpije. Kod tališta se ne mijenja temperatura tijekom faznog prijelaza stoga se talište može očitati kao prva detektirana promjena temperature odnosno početna temperatura pika. Talište se određuje kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio endoterme što prikazuje **slika 9**. Prilikom analize bitna je količina uzorka, ona može utjecati na temperaturu maksimuma i na površinu ispod endoterme koja predstavlja vrijednost topline taljenja. Da bi se spriječio utjecaj mase uzorka, krivulje se nakon mjerenja normaliziraju na 1g te se iz tako normaliziranih krivulja očitavaju potrebni

podatci. Na temelju krivulja tališta može se identificirati kristalasti polimer, zaključiti o mješljivosti polimera te odrediti udio kristalne faze.²⁵

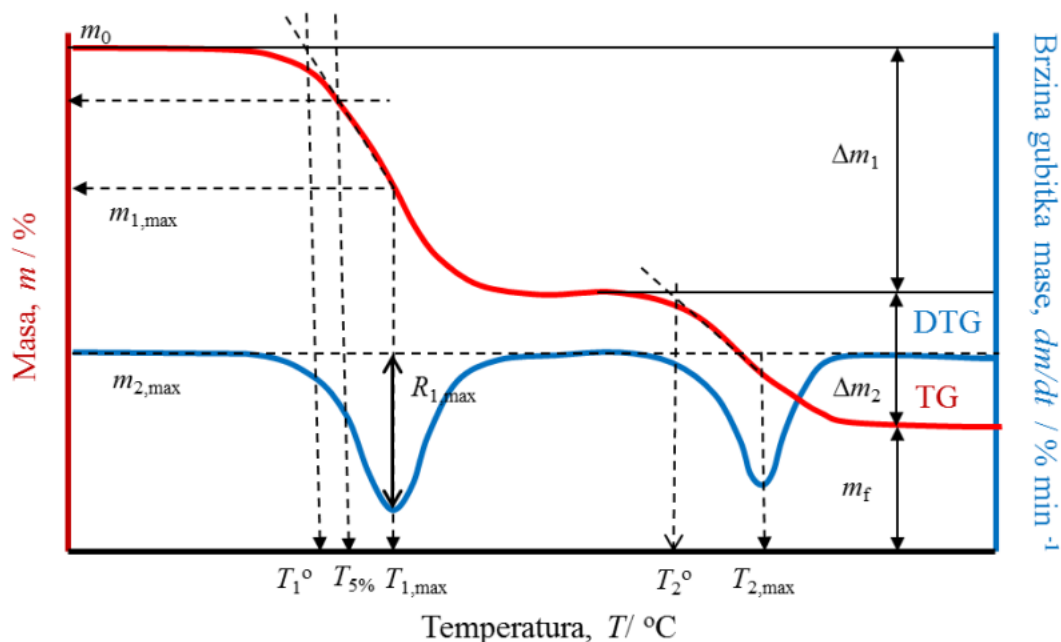
Vrlo važan podatak koji ukazuje na povećanje ili smanjenje kristalne faze je stupanj kristalnosti koji se određuje prema formuli:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100\%$$

ΔH_m predstavlja toplinu taljenja koja se određuje iz DSC krivulja, ΔH_m^0 predstavlja topline taljenja potpuno kristalnog poli(etilen-oksida), koja prema literaturnim podacima iznosi 188,1 Jg⁻¹, dok w predstavlja maseni udio PEO-a u uzorcima.²⁹

1.8. Termogravimetrijska analiza (TG)

Termogravimetrijska analiza je metoda koja uz pomoć toplinske analize prati promjenu mase uzorka te toplinsku razgradnju u odnosu na vrijeme ili temperaturu. Tijekom mjerenja postupno se podiže temperatura uzorka dok se njegova masa mjeri na analitičkoj vagi koja je odijeljena na jednom kraku vage. Promjena mase očituje se uslijed reakcija koje se potencijalno događaju u uzorku (isparavanje određenih komponenti). Ako se promatra promjena pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu radi se o izotermnoj termogravimetriji, a ukoliko se promatra promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi radi se o dinamičkoj termogravimetriji. Rezultat termogravimetrijske razgradnje je termogravimetrijska krivulja, koja je na **slici 10** označena crvenom bojom. Ona prikazuje promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Deriviranjem TG krivulje dobije se DTG krivulja koja je na slici 10. označena plavom bojom. Ona predstavlja ovisnost brzine gubitka mase o temperaturi, a očituje se kao serija pikova od koji svaki predstavlja jedan stupanj razgradnje.²⁵



Slika 10. TG i DTG krivulje uzorka³⁰

Termogravimetrijska analiza omogućuje praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa te kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera, polimernih mješavina te kompozita. Iz termogravimetrijskih podataka moguće je iščitati niz značajki koje služe da se izvede zaključak o toplinskoj stabilnosti odnosno toplinskoj razgradnji polimera, a navedene su u tablici 3.²⁵

Tablica 3. TG i DTG značajke

| ZNAČAJKA | OPIS |
|--|---|
| $T_{\text{ONSET}} / ^\circ\text{C}$ | temperatura početka razgradnje uzorka |
| $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | temperatura pri kojoj se razgradi 5% mase |
| $T_{\text{MAX}} / ^\circ\text{C}$ | temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje |
| $R_{\text{MAX}} / \% \text{ min}^{-1}$ | maksimalna brzina razgradnje |
| $\Delta m / \%$ | gubitak mase u pojedinom stupnju razgradnje |
| $m_f / \%$ | ostatna masa na kraju razgradnje |

1.9. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je nedestruktivna in situ tehnika koja služi za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Primjenjuje se u brojnim područjima: ispitivanje korozije i pasivacije metala, karakterizacije materijala koji se koristi za elektrode, ispitivanje ionskih i elektronskih vodljivosti materijala, kontrola materijala koji se koristi za pripravu elektroda. EIS opisuje odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencija. Prednosti EIS-a u odnosu na druge slične tehnike su: u tome što za ispitivanja koristi vrlo širok raspon frekvencija od 1 mHZ do 1 MHz, može analizirati vrlo male signale te koristi komercijalno dostupne potenciostate. Također ova metoda ima i nekoliko nedostataka: točnost rezultata ovisi o modelu i mjerenju, nije univerzalna tehnika, zahtijeva komplicirane matematičke izračune. U primjeni EIS-a razlikujemo 4 stupnja: mjerenje, modeliranje, matematičko prilagođavanje, ekstrakciju parametara. Izmjereni signali analiziraju se kao modeli koji mogu biti procesni ili analogni. Procesni opisuju mehanizme procesa kao fizičko-elektrokemijske koncepte, dok analogni reproduciraju dobivene signale najčešće u obliku elektrokemijskih krugova.³¹

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

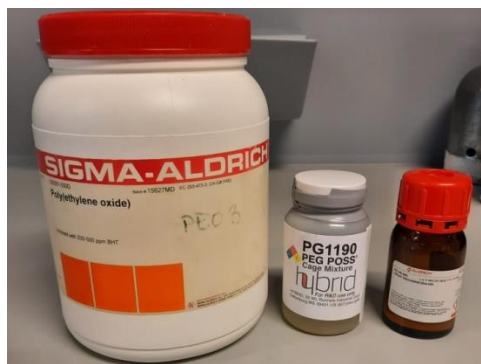
Za pripravu uzoraka poli(etilen-oksidi)/poli(etilen-glikol) poliedarski oligomerni silsekvioksan te uzoraka poli(etilen-oksidi)/poli(etilen-glikol) poliedarski oligomerni silsekvioksan uz dodatak soli litijevog bis(oksalat) borata korišteni su sljedeći materijali:

Polimer: poli(etilen-oksidi) prosječne molekulske mase 300 000 u obliku bijelog praha, proizvođača Sigma Aldrich, Njemačka

Modifikator: poli(etilen-glikol) poliedarski oligomerni silsekvioksan u obliku prozirne tekućine, proizvođača Hybrid Plastics, Sjedinjene Američke Države

Sol: litijev bis(oksalat) borat u obliku bijelog praha, proizvođača Sigma Aldrich, Njemačka

Na **slici 11.** Prikazani su korišteni materijali i to redom kako su navedeni, polimer zatim modifikator te sol (s lijeva na desno).



Slika 11. Korišteni materijali

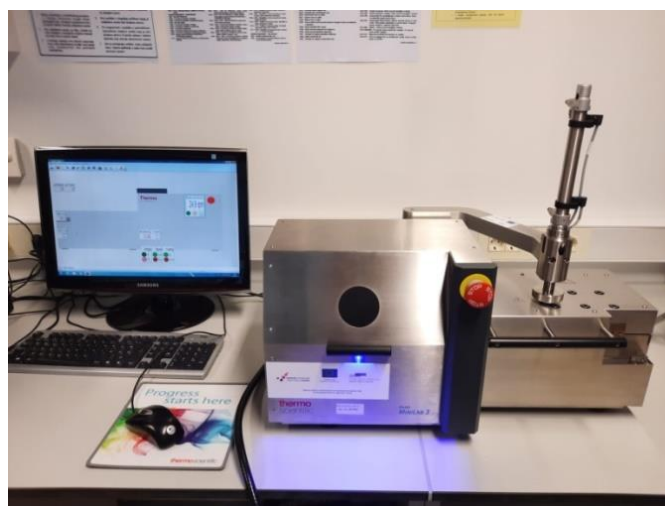
2.2. Priprava uzoraka

Pripravljeno je ukupno 7 uzoraka, od toga je pripremljen jedan uzorak PEO-a, zatim 3 uzorka PEO-a s dodatkom PEG-POSS-a u različitim udjelima (5 % PEG-POSS-a, 10 % PEG-POSS-a te 15 % PEG-POSS-a) te su nakraju pripremljena još 3 uzorka PEO-a s dodatkom PEG-POSS-a uz dodatak soli litijevog bis(oksalat) borata (LiBOB) u omjeru kisika iz PEO-a i litija iz soli 8:1. Omjer soli je za sve uzorke bio isti, ukupna masa uzoraka

iznosila je približno 6,5 g. U *tablici 4* prikazani su sastavi svih pripremljenih uzoraka. Uzorci su pripremljeni na dvopužnom ekstruderu koji je prikazan na **slici 12**.

Tablica 4. Sastavi pripremljenih uzoraka

| UZORAK | PEO | PEG-POSS | LiBOB |
|-----------------------------|------------|-----------------|--------------|
| ČISTI PEO | 6,5000 g | / | / |
| PEO/5 % PEG-POSS | 6,1275 g | 0,3225 g | / |
| PEO/10 % PEG-POSS | 5,8302 g | 0,6478 g | / |
| PEO/15 % PEG-POSS | 5,4451 g | 0,9609 g | / |
| PEO/5 % PEG-POSS/ LiBOB | 4,0622 g | 0,2138 g | 2,2338 g |
| PEO/10 % PEG- POSS/LiBOB | 3,8430 g | 0,4270 g | 2,1133 g |
| PEO/15 % PEG- POSS/LiBOB | 3,6062 g | 0,6364 g | 1,9831 g |

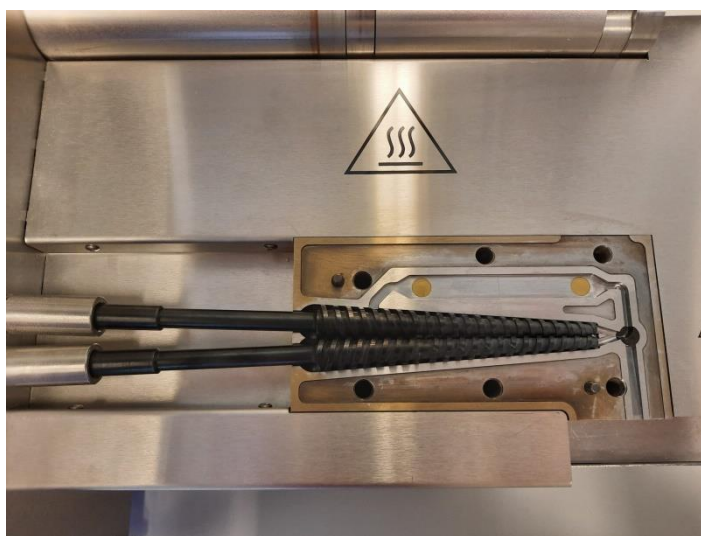


Slika 12. Dvopužni ekstruder

Ekstruder se sastoji od samog uređaja, od računala pomoću kojeg se upravlja radom ekstrudera te kompresora koji održava zadanu vrijednost tlaka u sustavu. Uzorak čistog PEO-a te uzorci uz dodatak PEG-POSS-a pripremljeni su pri temperaturi 150 °C, broju okretaja 80 okr.min⁻¹ te uz vrijeme ekstrudiranja 20 minuta. Uzorci kojima je dodana i sol

LiBOB pripravljeni su pri istim vrijednostima temperature i broja okretaja no uz vrijeme ekstrudiranja 40 minuta.

Prije početka ekstrudiranja, potrebno je uključiti uređaj, pokrenuti program na računalu te uključiti kompresor kako bi se stabilizirao tlak. Nakon što uređaj postigne tražene uvjete, zategnu se i provjere svi sigurnosni vijci te se kreće s dodavanjem uzorka. Uzorak se dodaje u manjim obrocima kako se ne bi zailjepio za klip dozatora, te upravo broj obroka u kojem možemo dodati uzorak određuje i vrijeme ekstrudiranja. Broj obroka u kojem možemo dodati uzorak ovisi o vrsti materijala i njegovoj konzistenciji. Nakon dodatka uzorka kroz dozator, klip se spušta u donju poziciju te ubacuje uzorak u spremnik u kojem se osim grijača nalaze i dva pužna vijka koja osiguravaju dobro miješanje i recirkulaciju. Unutarnji dio uređaja prikazan je na **slici 13**.



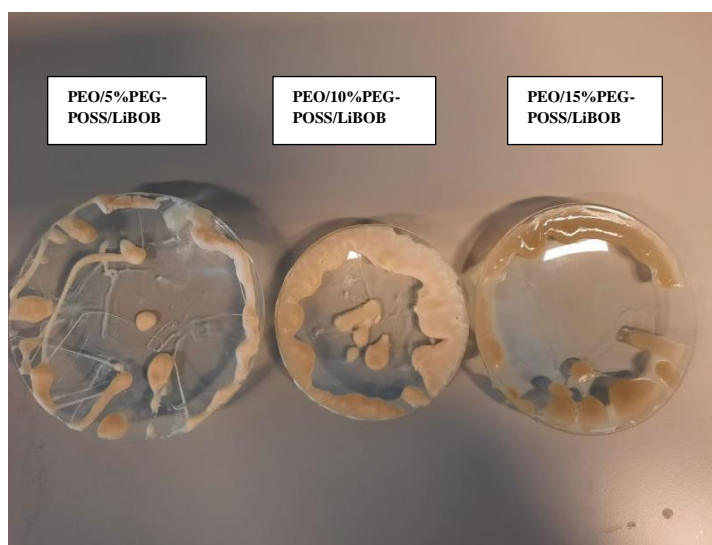
Slika 13. Unutarnji dio ekstrudera

Nakon pripreme uzorci su stavljeni na hlađenje. Izgled uzoraka bez soli, odnosno uzoraka gdje je PEO modificiran s PEG-POSS-om prikazan je na **slici 14**. i to redom uzorak s 5 % PEG-POSS-a, s 10 % PEG-POSS-a te uzorak sa 15 % PEG-POSS-a (s lijeva na desno). Dobiveni su bijelo-žućkasti štapići, koji su očvrtnuli odmah nakon izlaska iz ekstrudera.



Slika 14. Uzorci nakon hlađenja (PEO/PEG-POSS)

Izgled uzoraka u kojima je dodana i sol, prikazan je na **slici 15**, također istim redoslijedom, uzorak sa 5% PEG-a, uzorak sa 10% PEG-a te uzorak sa 15% PEG-a (s lijeva na desno). Ovi uzorci su nešto tamniji od uzoraka bez soli. Također što je veći udio PEG-POSS-a to su uzorci tamniji. Prilikom izlazka iz ekstrudera uzorci su bili mekši nego oni bez soli te im je za očvršćivanje bilo potrebno nekoliko dana. Nakon nekoliko dana uzorci nisu skroz očvrsnuli već su ostali mekše i gumaste konzistencije.



Slika 15. Uzorci nakon hlađenja (PEO/PEG-POSS/LiBOB)

2.3. METODE RADA I APARATURA

2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Interakcije između PEO-a, PEG-a i soli istražene su metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom na FT-IR spektrofotometru proizvođača Perkin Elmer koji je prikazan na **slici 16**. Ispitivanje je provedeno u području valnih duljina od 4000 do 400 cm^{-1} tehnikom prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na dijamantnom kristalu. Uređaj svaki uzorak snimi 10 puta te uzme njihovu srednju vrijednost vrpci.



Slika 16. FT-IR spektrofotometar

2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Uzorci su također ispitani i metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije na kalorimetru proizvođača Mettler Toledo koji je prikazan na **slici 17**.



Slika 17. Diferencijalni pretražni kalorimetar

Diferencijalnim pretražnim kalorimetrom određene su toplinske karakteristike uzoraka, staklišta, tališta i kristališta uz protok inertnog plina dušika od $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Svi analizirani uzorci prvo su ohlađeni od 25 do $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom od $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, te su na toj temperaturi zadržani 10 minuta. Zatim su uzorci istom brzinom zagrijani na temperaturu od $120 \text{ }^\circ\text{C}$ te su na toj temperaturi zadržani 5 minuta (DSC krivulja prvog zagrijavanja). Nakon toga uzorci su opet istom brzinom ohlađeni na $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, te su na toj temperature zadržani 10 minuta (DSC krivulja hlađenja). Na kraju uzorci su istom brzinom još jednom zagrijani na temperature od $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (DSC krivulja drugog zagrijavanja). Uređaj je kalibriran indijem te je sustav stabiliziran 1 sat prije početka mjerenja. Izvagani su uzorci približne mase od 10-20 mg, stavljeni u aluminijske posudice te su poklopljeni probušenim aluminijskim poklopcem kako bi eventualne nastale pare i plinovi mogli izaći. Za svaki uzorak napravljena su 3 paralelna mjerenja, osim za uzorak PEG POSS-a koji nije pripravljan

nikakvom metodom već predstavlja čistu komponentu. Paralelna mjerenja su rađena kako bi se utvrdila homogenost uzoraka. Rezultat DSC analize su DSC krivulje koje su nakon mjerenja normalizirane odnosno svedene na jediničnu masu. Iz krivulja su očitane značajke koje su već prethodno navedene u *Tablici 2*.

Postupak rada:

- a) Uključiti računalo te termostatirati DSC uređaj sat vremena prije početka rada uz konstantan protok inertnog plina.
- b) Odvagati uzorak u aluminijskoj posudici, zatvoriti probušenim poklopcem te zatvoriti u presi.
- c) Nakon zadavanje metode softveru, posudicu sa uzorkom staviti u uređaj na sensor označen slovom S, na senzor označen slovom R stavljena je prazna aluminijska posudica kao referentni uzorak.
- d) Snimanje i obradu podataka provesti uz pomoć STARe softvera.

2.3.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska stabilnost pripremljenih uzoraka ispitana je metodom termogravimetrijske analize na uređaju Pyris 1 TGA proizvođača Perkin Elmer koji je prikazan na slici 18. Radni uvjeti pri kojima je provedeno mjerenje prikazani su u *tablici 5*.



Slika 18. Uređaj za termogravimetrijsku analizu

Tablica 5. Radni uvjeti pri kojima je provedena analiza

| | |
|---|-----|
| Početna temperatura, $T / ^\circ\text{C}$ | 50 |
| Konačna temperatura, $T / ^\circ\text{C}$ | 600 |
| Brzina zagrijavanja, $\beta / ^\circ\text{Cmin}^{-1}$ | 10 |
| Protok dušika, $Q / \text{mL min}^{-1}$ | 20 |

Iz dobivenih TG i DTG krivulja očitane su termogravimetrijske značajke koje su prikazane u *tablici 3*.

2.3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

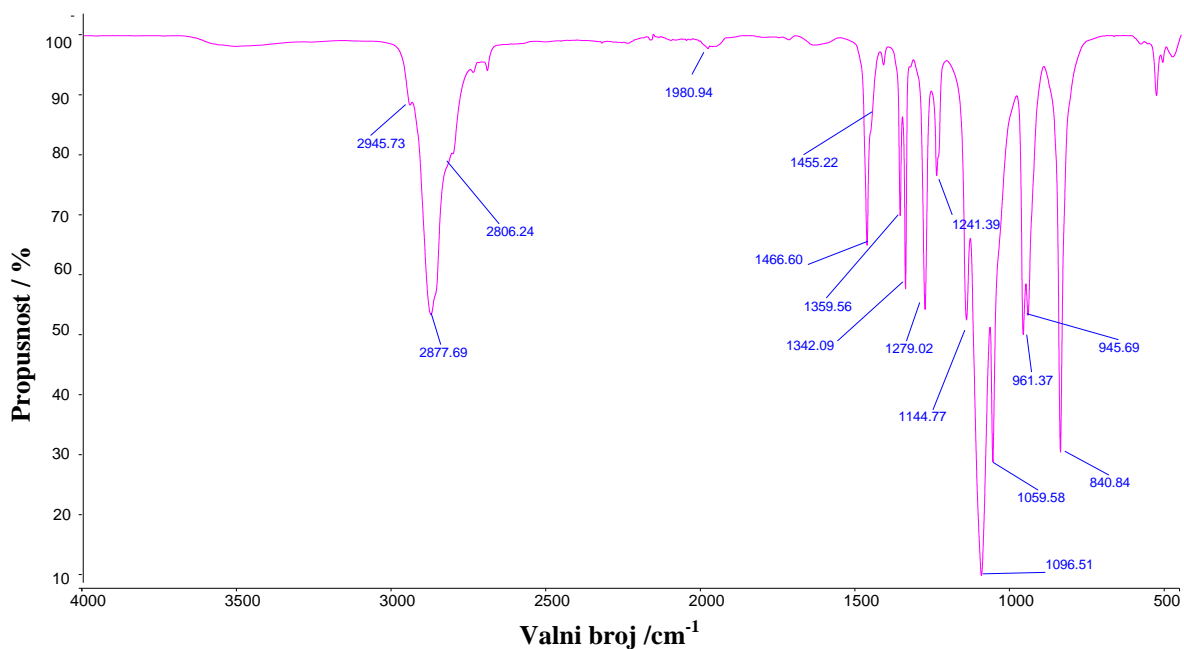
Impedancijska mjerenja u ovom radu provedena su na uređaju Potenciostat Solartron Electrochemical Interface SI 1287 s analizatorom frekvencija Solartron HF Frequency Response Analyzer SI 1225. Uzorci kojima je dodana sol LiBOB sprešani su u pastile i stavljeni u držač gdje je uz pomoć bakrenih žica ostvaren kontakt s uređajem. Mjerenja su provedena u području od 1 MHz do 1 Hz s amplitudom pobude od ± 20 mV. Iz vrijednosti otpora R_b koji se iščitaju iz Nyquistovih dijagrama izračunava se vrijednost ionske provodnosti prema jednadžbi:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{R_b \cdot A}{t} \quad (1)$$

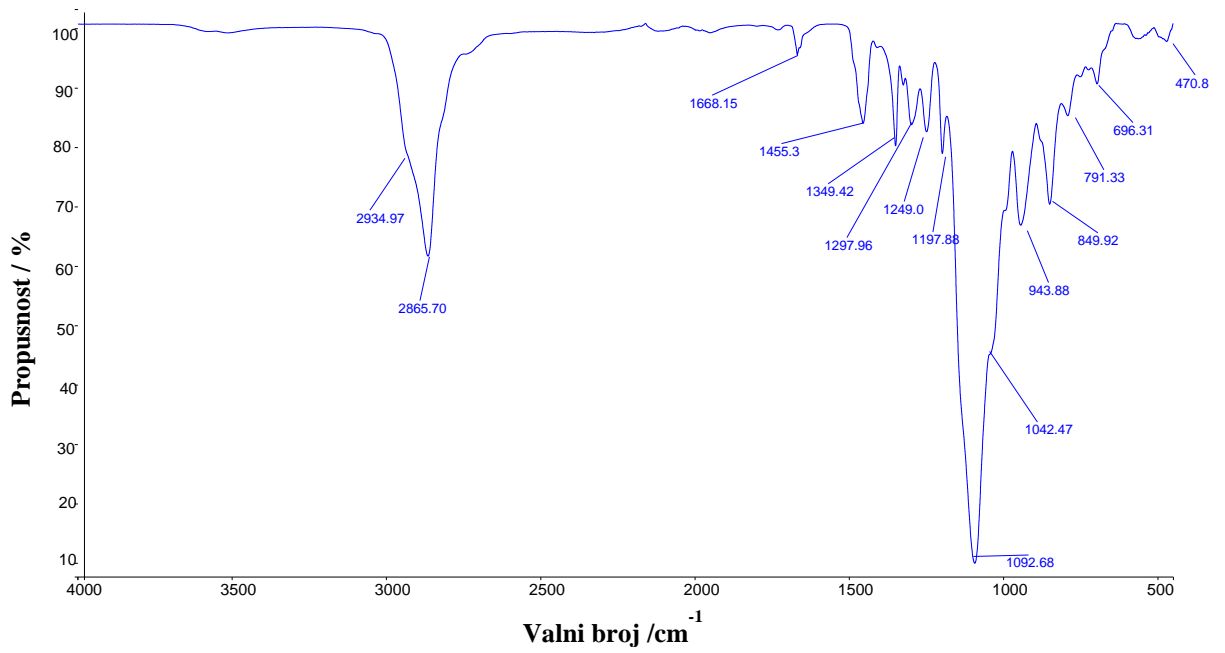
3. REZULTATI

3.1. Infracrvena spektroskopija s Fouierovom transformacijom

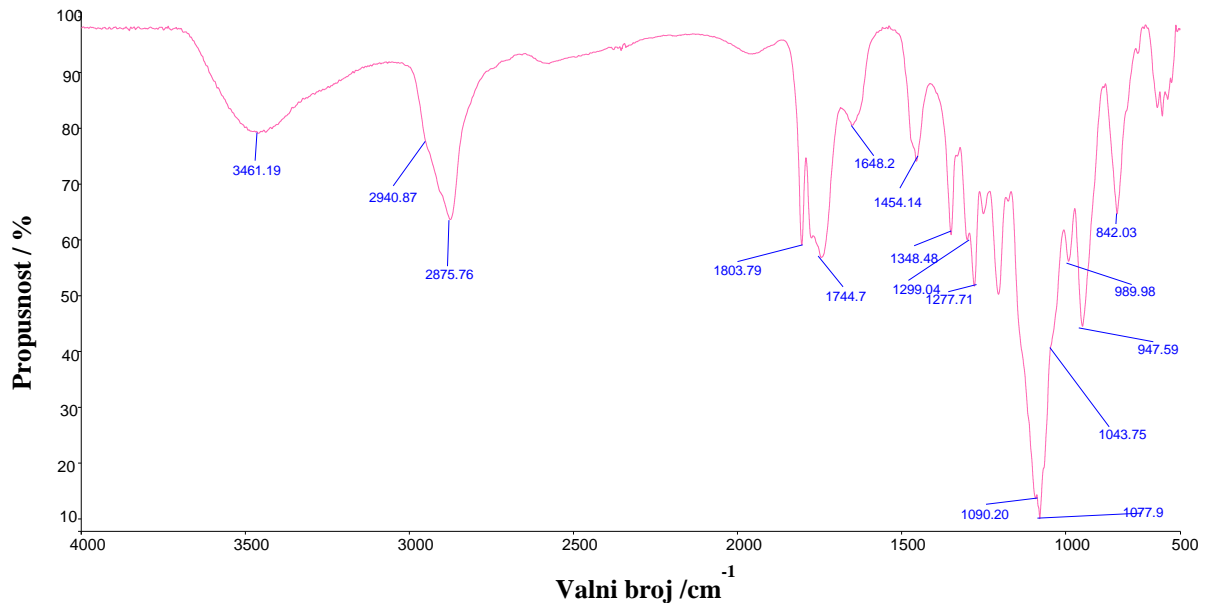
FT-IR spektrogrami svih uzoraka prikazani su na slikama 19-27 dok su u tablici 6 prikazani valni brojevi karakterističnih vibracijskih vrpca.



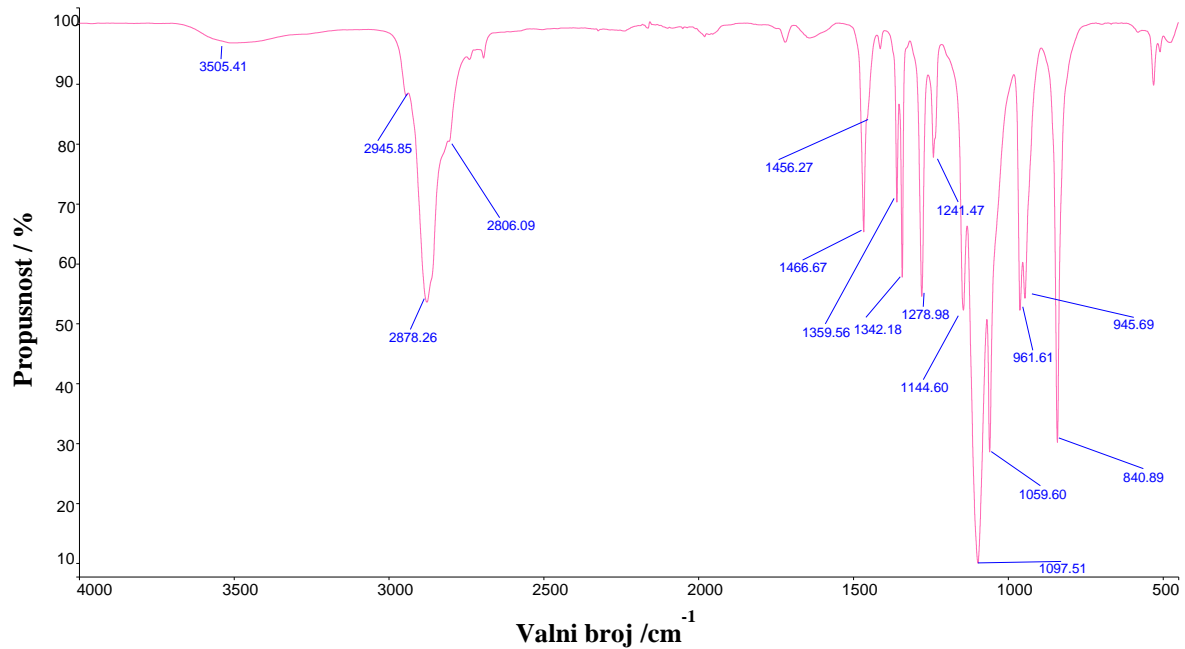
Slika 19. FT-IR spektrogram čistog PEO-a



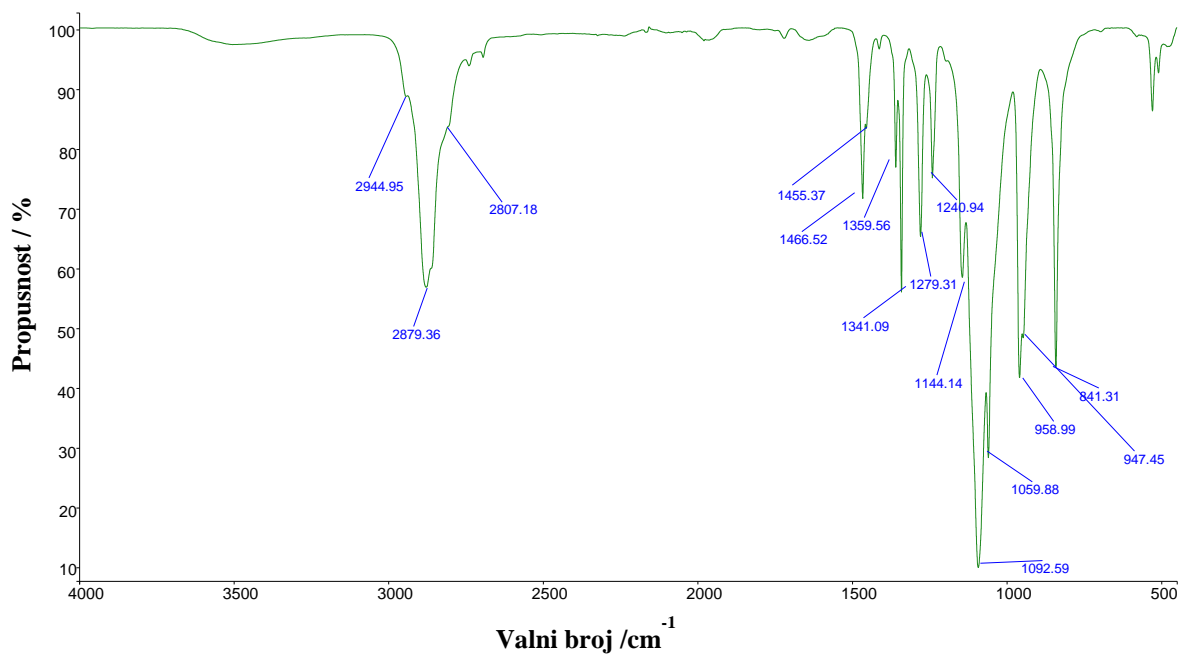
Slika 20. FT-IR spektrogram PEG-POSS-a



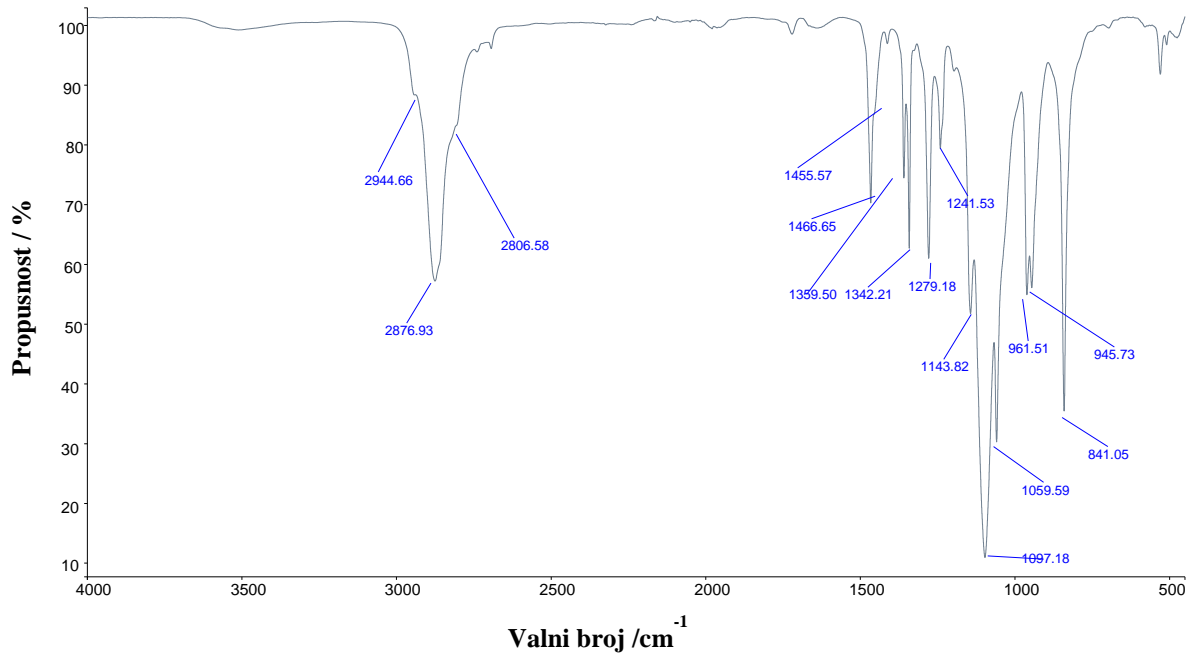
Slika 21. FT-IR spektrogram uzorka PEO/LiBOB



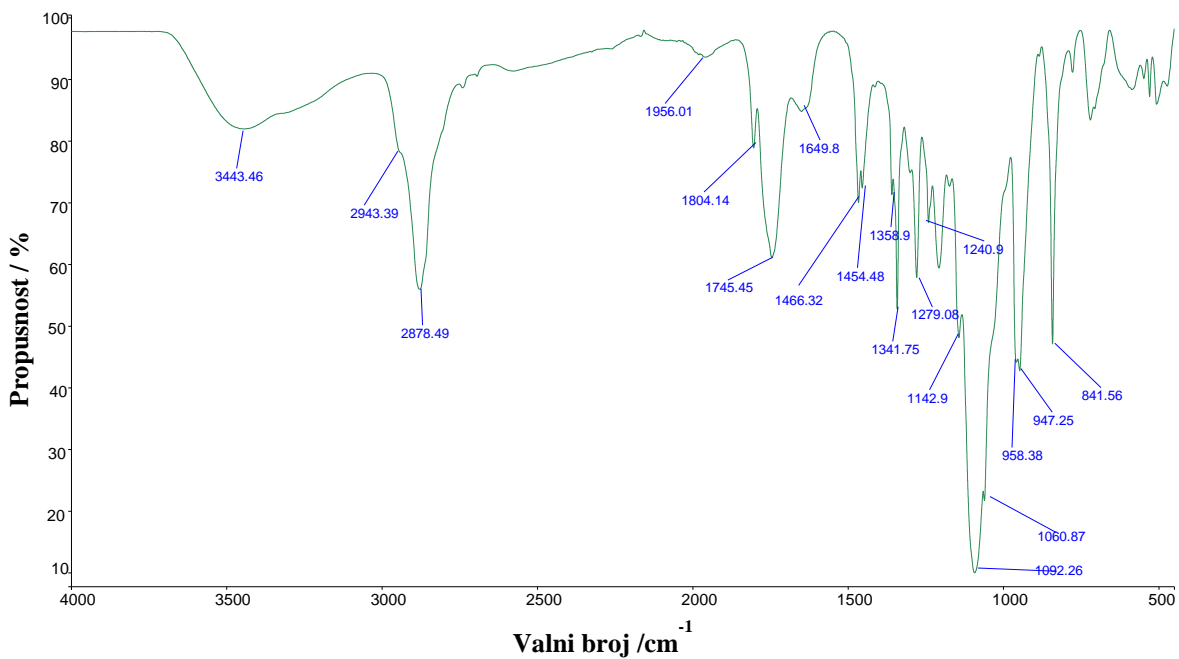
Slika 22. FT-IR spektrogram uzorka PEO/5 % PEG-POSS



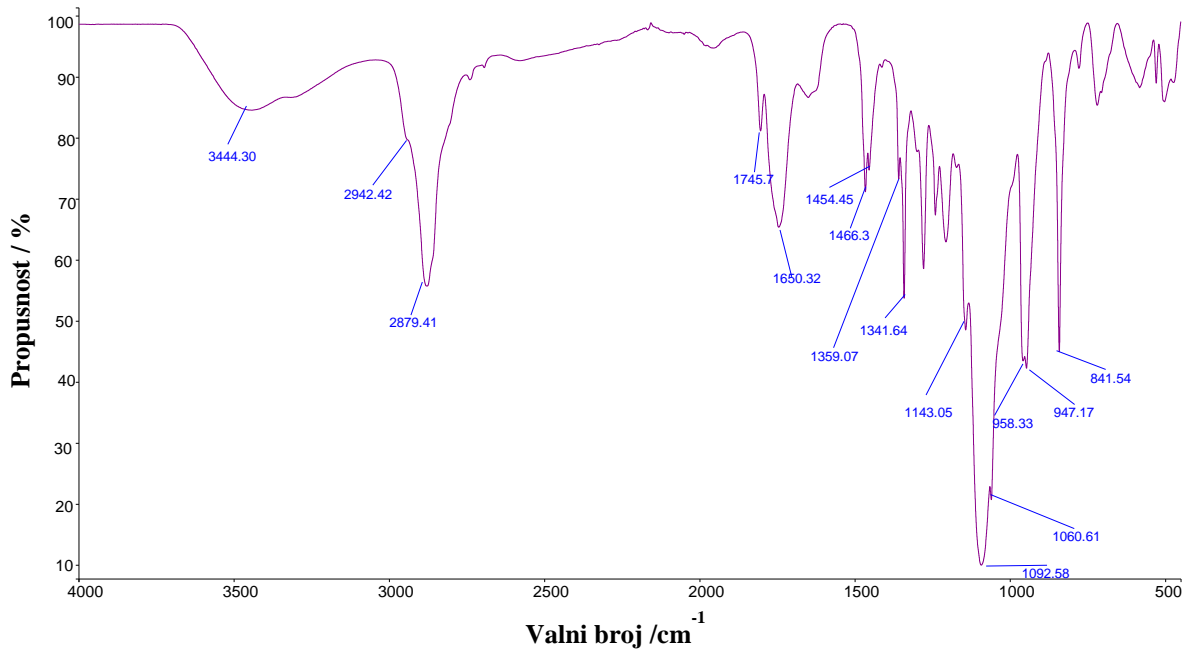
Slika 23. FT-IR spektrogram uzorka PEO/10 % PEG-POSS



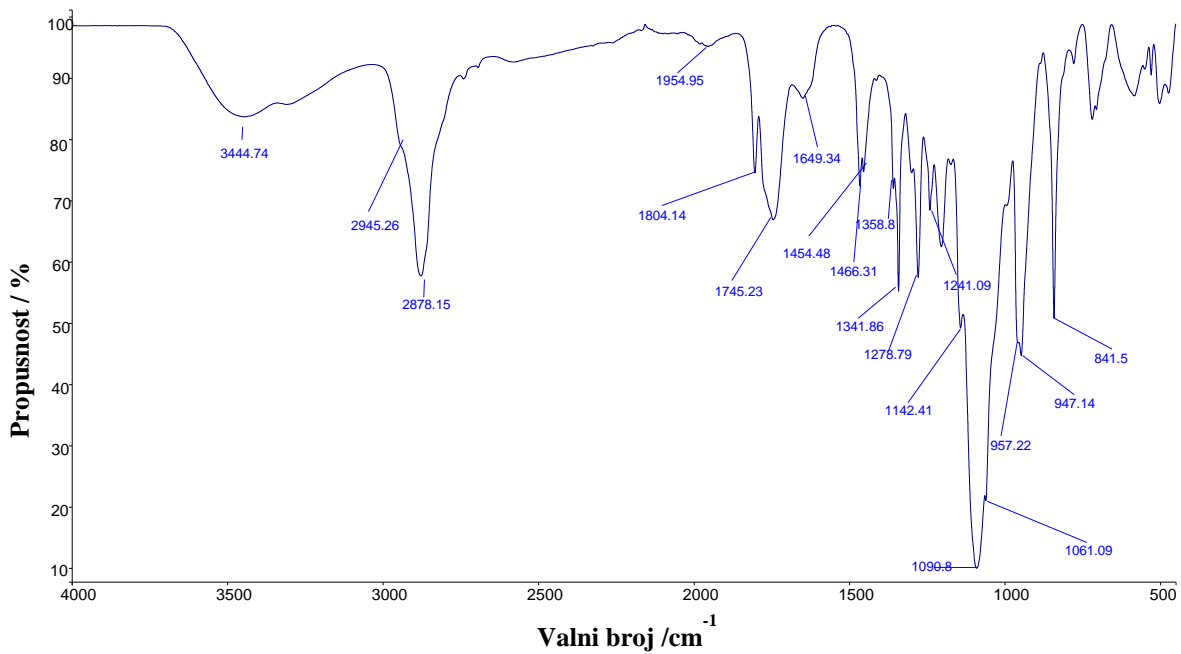
Slika 24. FT-IR spektrogram uzorka PEO/15 % PEG-POSS



Slika 25. FT-IR spektrogram uzorka PEO/5 % PEG-POSS/LiBOB



Slika 26. FT-IR spektrogram uzorka PEO/10 % PEG-POSS/LiBOB



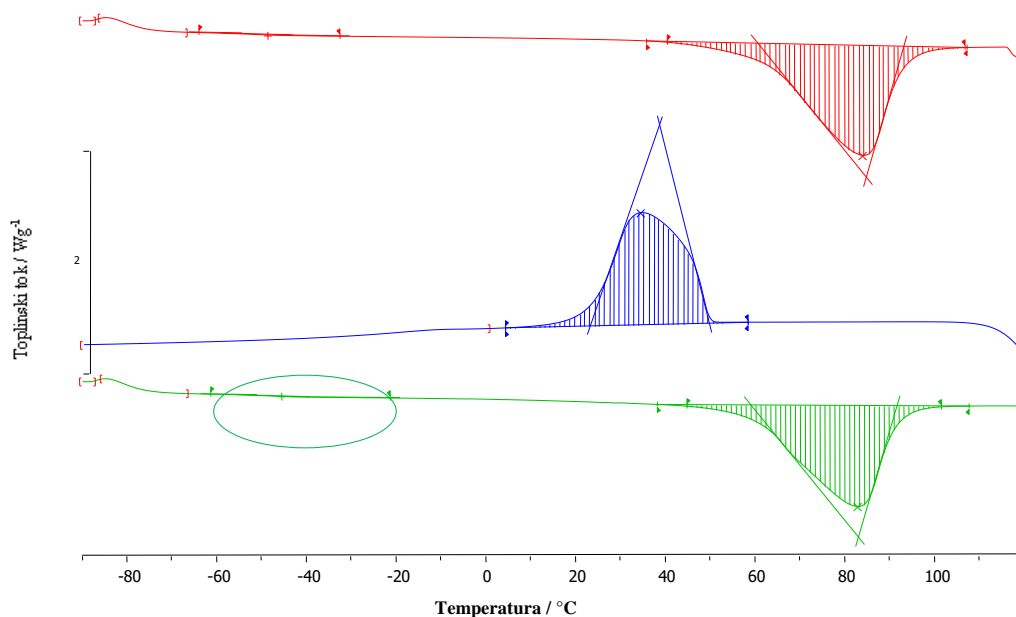
Slika 27. FT-IR spektrogram uzorka PEO/15 % PEG-POSS/LiBOB

Tablica 6. Valni brojevi najistaknutijih vibracijskih vrpca uzoraka sa FT-IR spektrograma

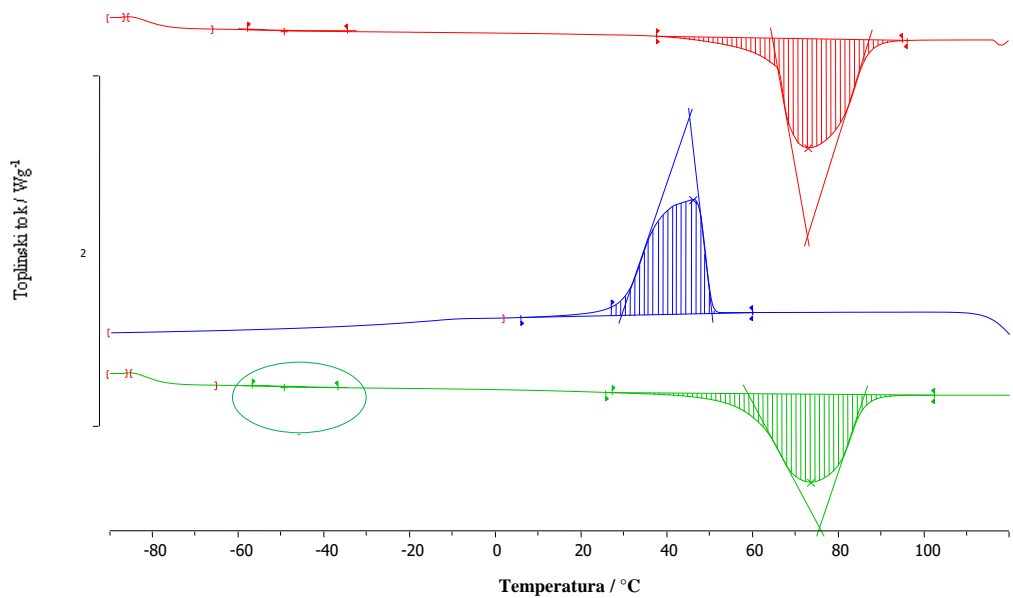
| OZNAKA | CH ₂ strižna deformacija | CH ₂ njihanje | CH ₂ uvijanje | C-O-C istežanje | CH ₂ njihanje istežanje | CH ₂ / C-O-C njihanje | C=O oscilacija | C=O istežanje | C-O-O istežanje |
|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------|---------------|-----------------|
| PEO | 1467,1455 | 1360, 1342 | 1279, 1241 | 1145,1097, 1060 | 961, 946 | 841 | / | / | / |
| PEG-POSS | 1456 | 1349 | 1249 | 1093, 1042 | 944 | 850 | / | / | / |
| PEO/LiBOB | 1455 | 1349 | 1278 | 1090,1078,1044 | 948 | 842 | 1804 | 1745 | 1648 |
| PEO/5 % PEG-POSS | 1467, 1456 | 1360,1342 | 1279, 1241 | 1145,1097, 1060 | 962,946 | 841 | / | / | / |
| PEO/10 % PEG-POSS | 1467,1455 | 1360, 1341 | 1279,1241 | 1144, 1093, 1060 | 959, 947 | 841 | / | / | / |
| PEO/15 % PEG-POSS | 1467,1456 | 1360, 1342 | 1279,1242 | 1144, 1097, 1060 | 962, 946 | 841 | / | / | / |
| PEO/5 % PEG-POSS/LiBOB | 1466, 1456 | 1359, 1342 | 1279, 1241 | 1143, 1092, 1061 | 958, 947 | 842 | 1804 | 1745 | 1650 |
| PEO/10 % PEG-POSS/LiBOB | 1466, 1455 | 1359, 1342 | 1279, 1241 | 1143, 1093, 1061 | 958, 947 | 842 | 1803 | 1745 | 1650 |
| PEO/15 % PEG-POSS/LiBOB | 1466, 1455 | 1359,1342 | 1279,1241 | 1142, 1091, 1091 | 958, 947 | 842 | 1804 | 1745 | 1650 |

3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

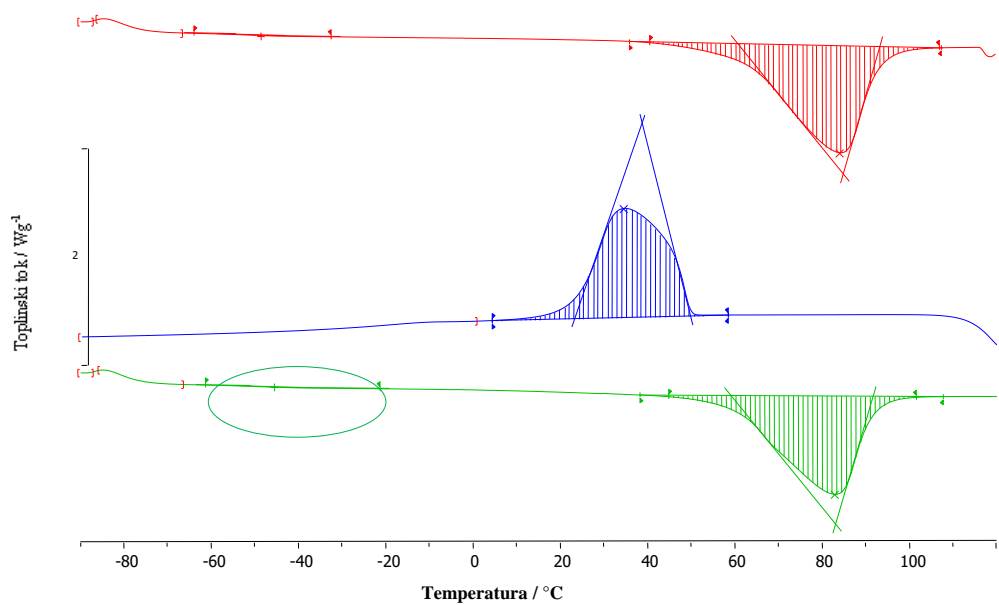
Normalizirane DSC krivulje čistog PEO-a, uzoraka PEO/ PEG-POSS te uzoraka PEO/PEG POSS/LiBOB prikazani su na **slikama 28-52**. Za svaki uzorak su prikazani su rezultati triju ponovljenih mjerenja (osim za uzorak PEG-POSS-a), te krivulja prvog zagrijavanja, krivulja hlađenja te krivulja drugog zagrijavanja. Krivulja prvog zagrijavanja na slikama je označena crvenom bojom, krivulja hlađenja plavom bojom te krivulja drugog zagrijavanja zelenom bojom. Također zelenom bojom su zaokruženi staklasti prijelazi tamo gdje je to bilo vidljivo. Očitane značajke DSC krivulja prikazane su u *tablicama 7, 8 i 9*.



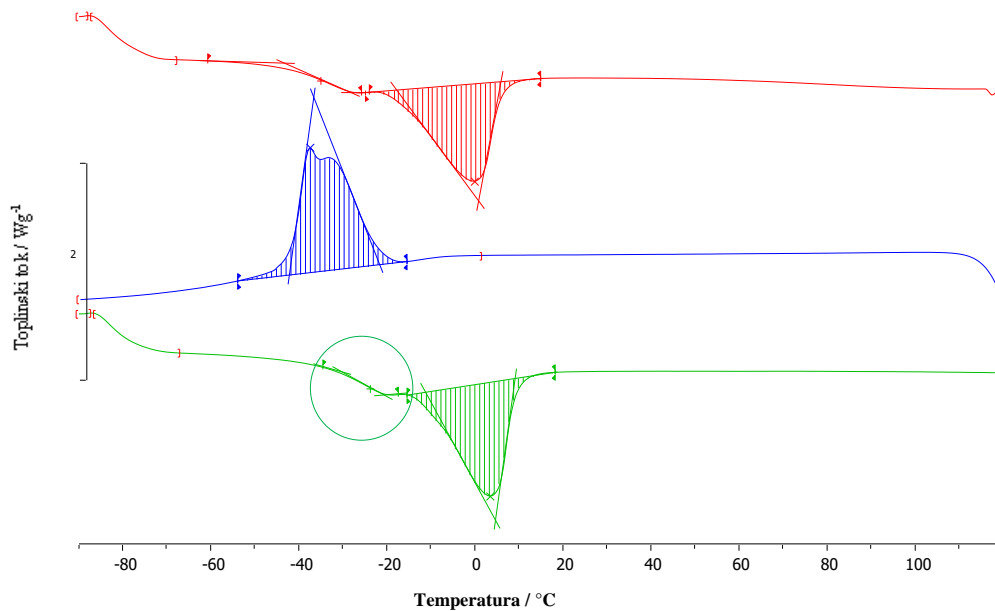
Slika 28. DSC krivulje uzorka PEO (1. mjerenje)



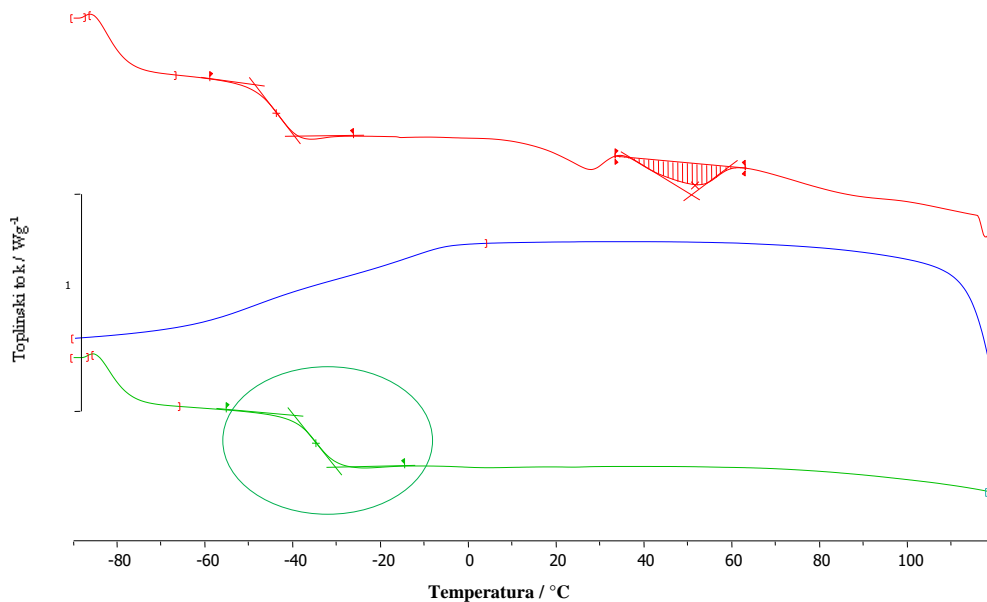
Slika 29. DSC krivulje uzorka PEO (2. mjerenje)



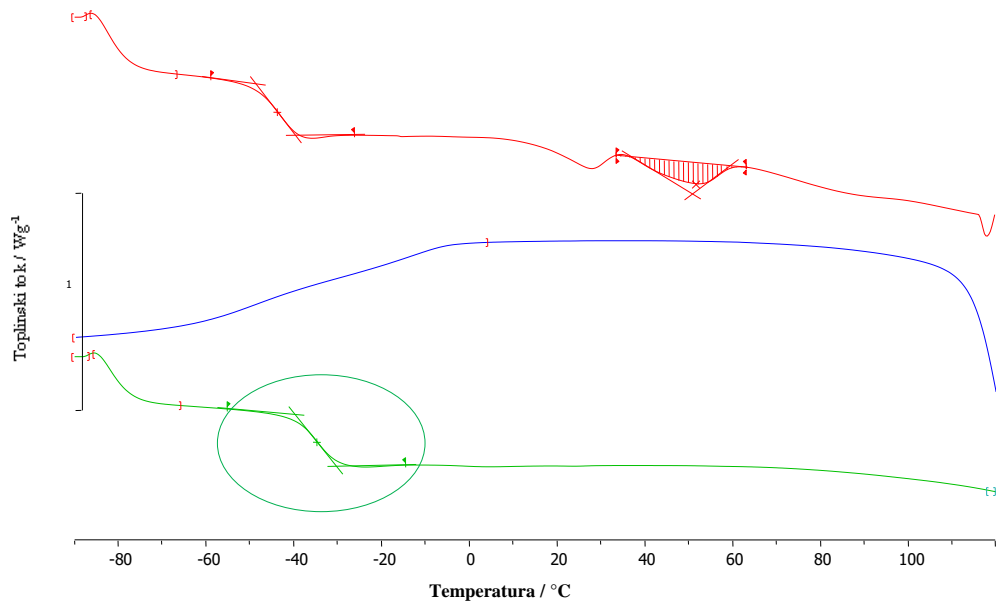
Slika 30. DSC krivulje uzorka PEO (3. mjerenje)



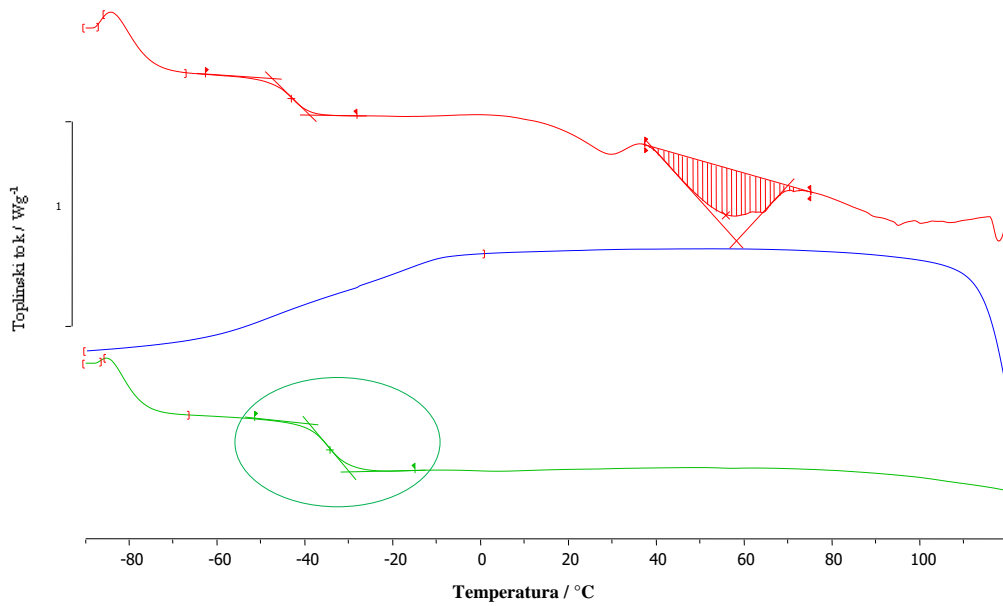
Slika 31. DSC krivulje uzorka PEG-POSS



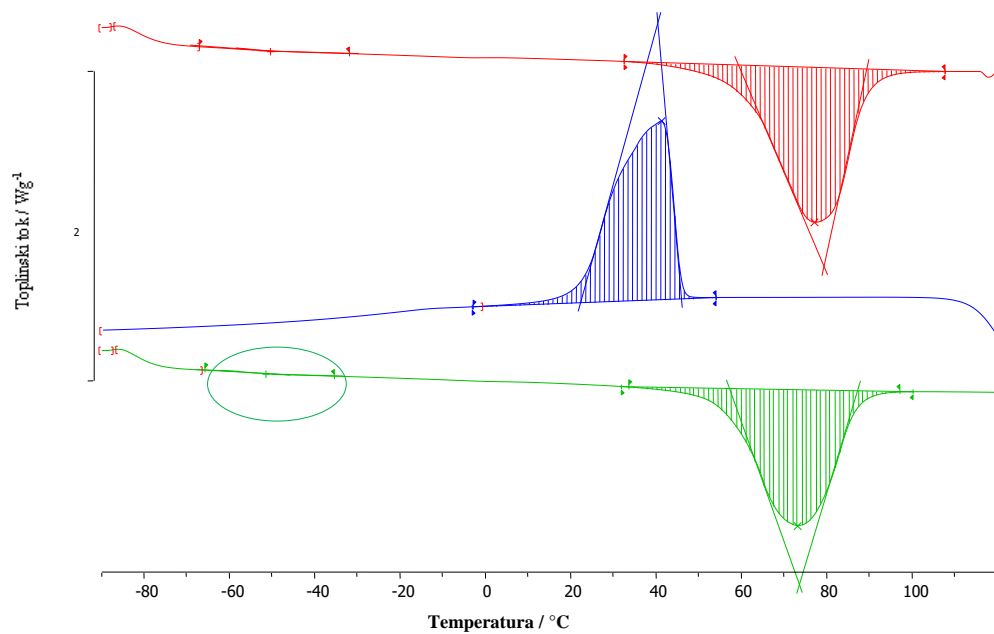
Slika 32. DSC krivulje uzorka PEO/LiBOB (1. mjerenje)



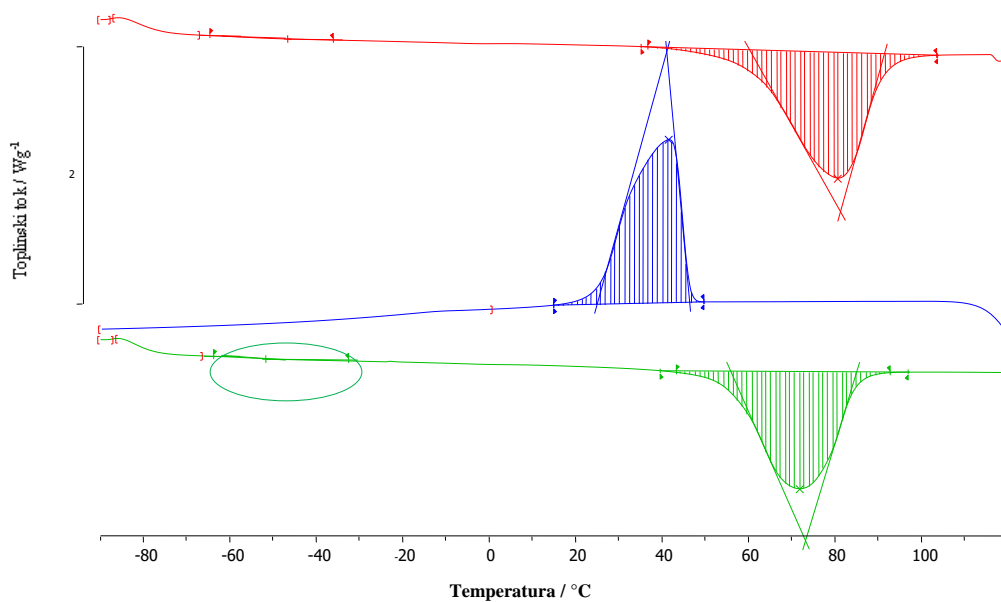
Slika 33. DSC krivulje uzorka PEO/LiBOB (2. mjerenje)



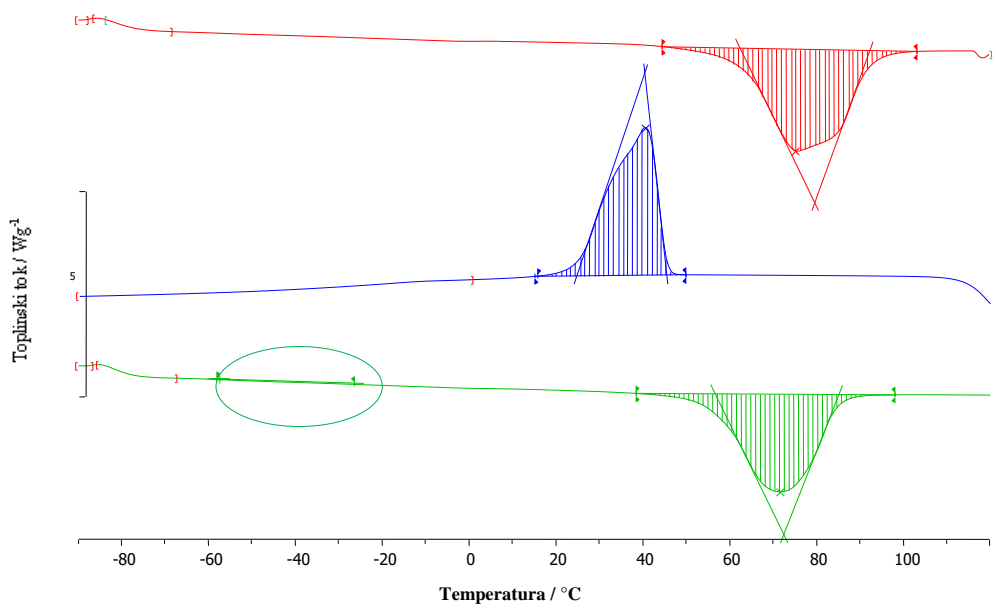
Slika 34. DSC krivulje uzorka PEO/LiBOB (3. mjerenje)



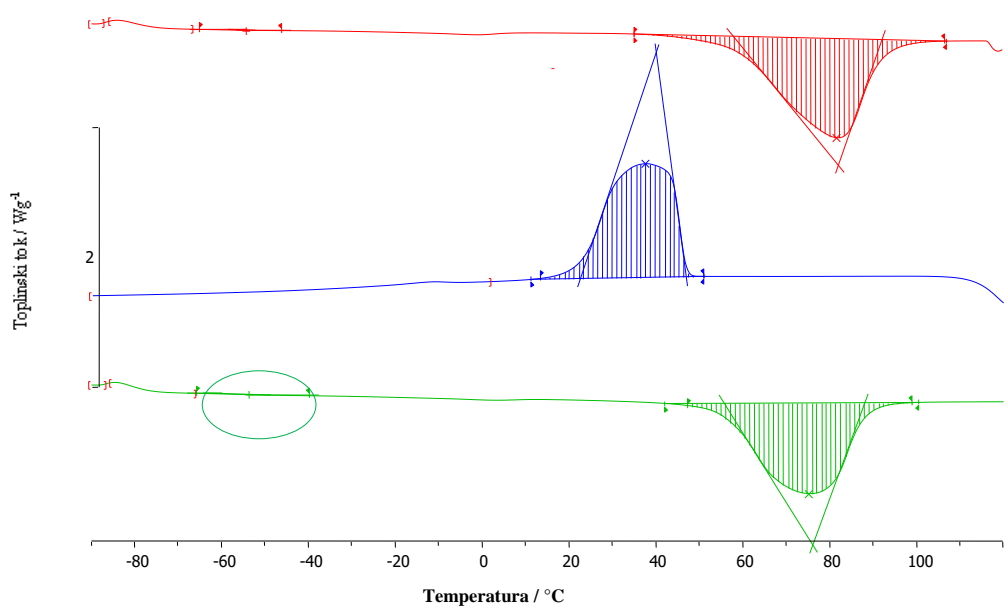
Slika 35. DSC krivulje uzorka PEO/5 % PEG-POSS (1. mjerenje)



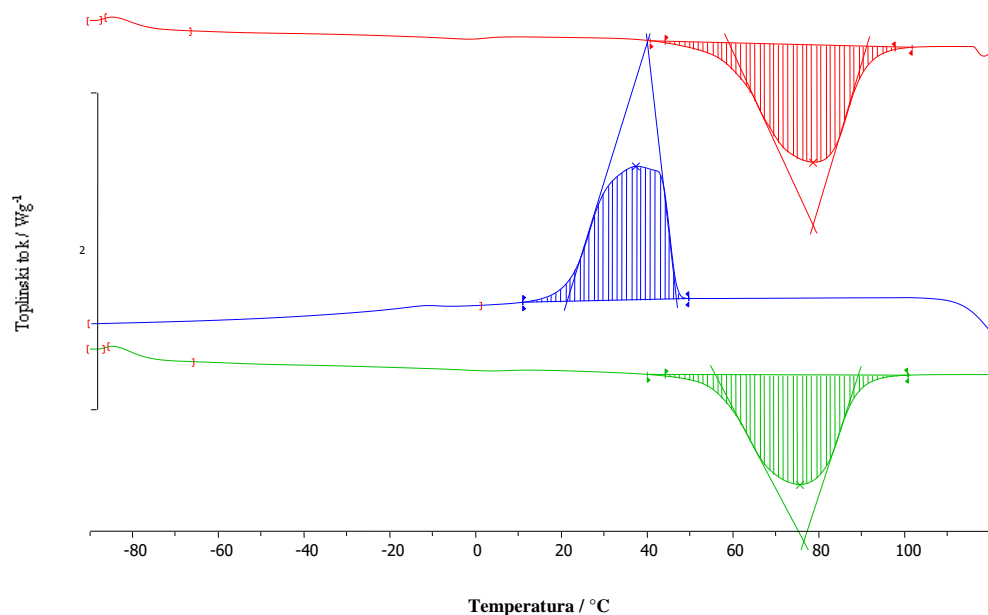
Slika 36. DSC krivulje uzorka PEO/5 % PEG-POSS (2. mjerenje)



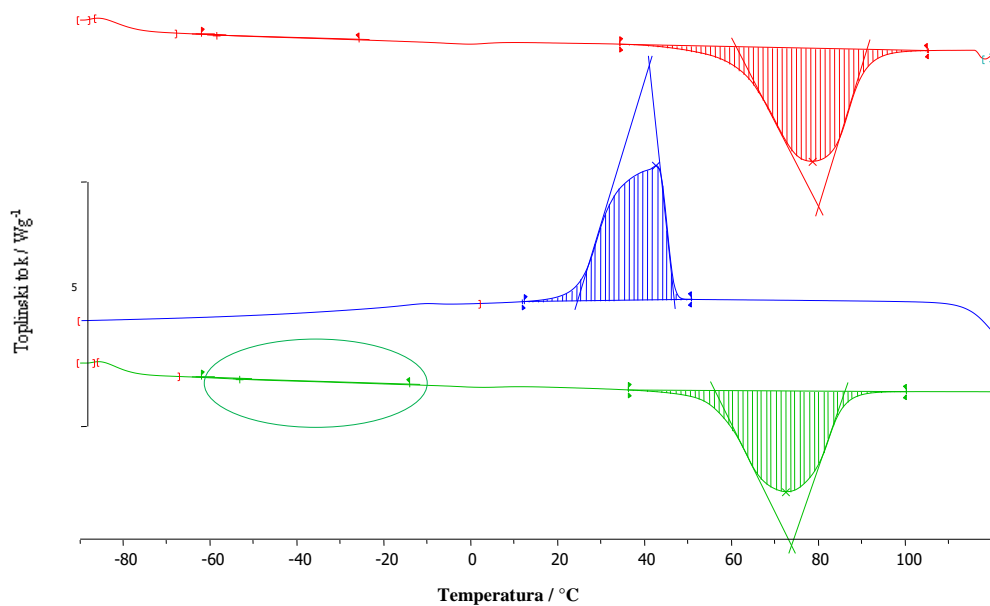
Slika 37. DSC krivulje uzorka PEO/5 % PEG-POSS (3. mjerenje)



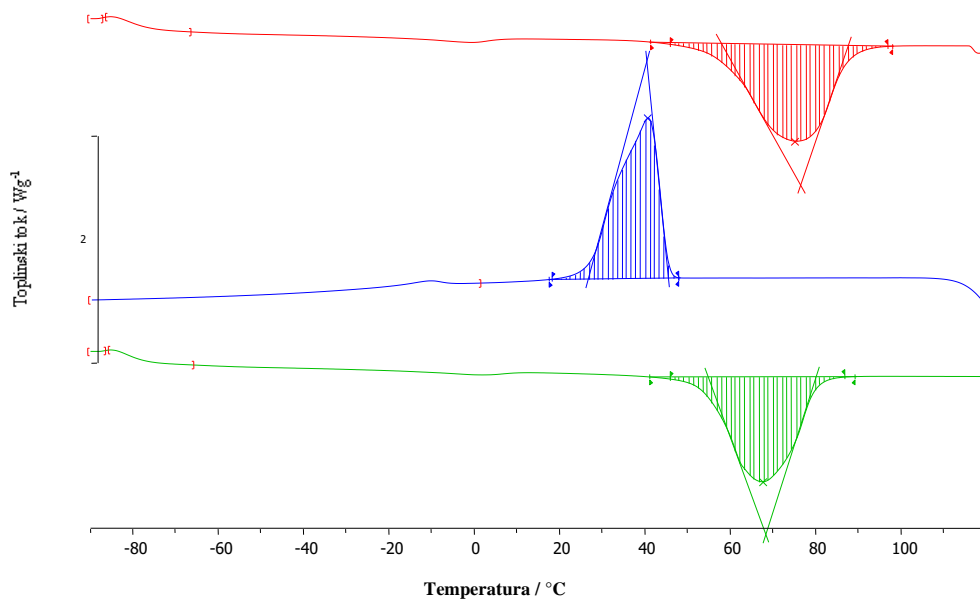
Slika 38. DSC krivulje uzorka PEO/10 % PEG-POSS (1. mjerenje)



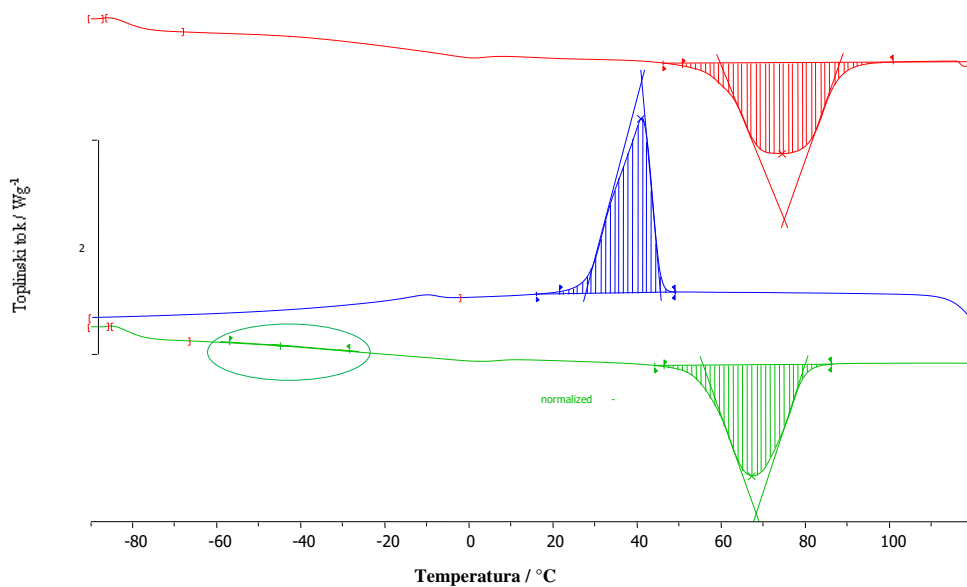
Slika 39. DSC krivulje uzorka PEO/10 % PEG-POSS (2. mjerenje)



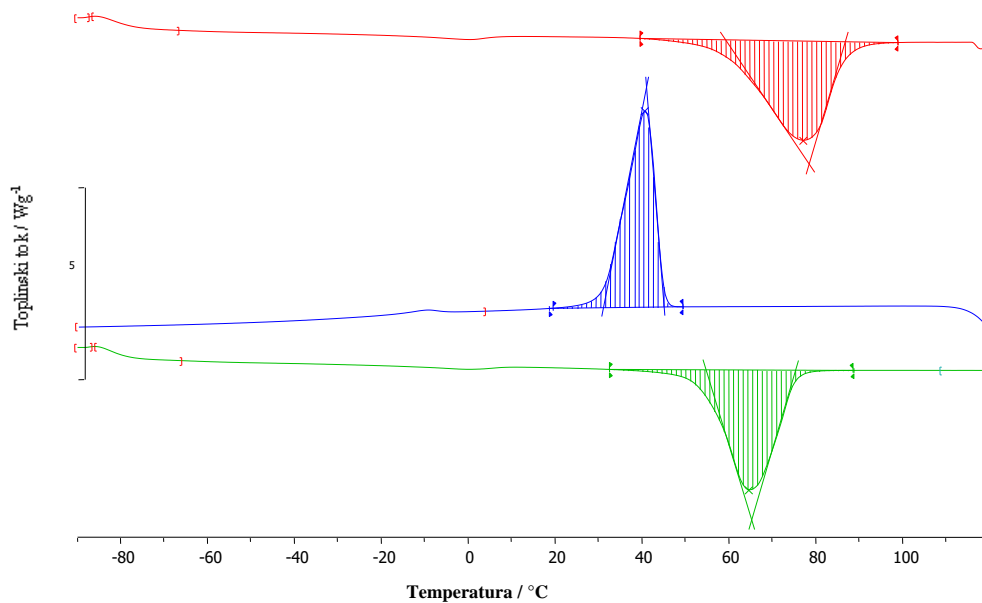
Slika 40. DSC krivulje uzorka PEO/10 % PEG-POSS (3. mjerenje)



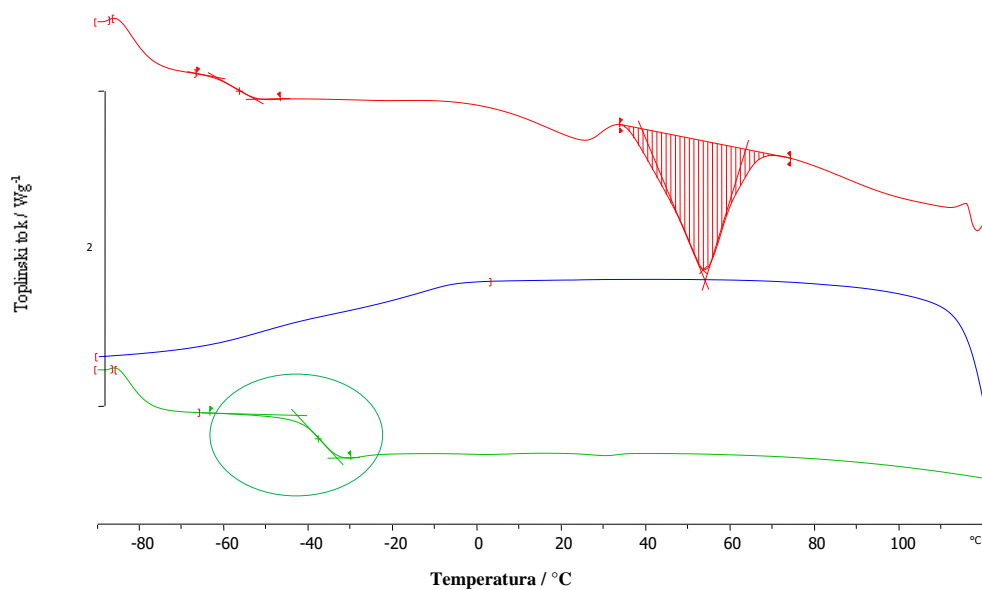
Slika 41. DSC krivulje uzorka PEO/15 % PEG-POSS (1. mjerenje)



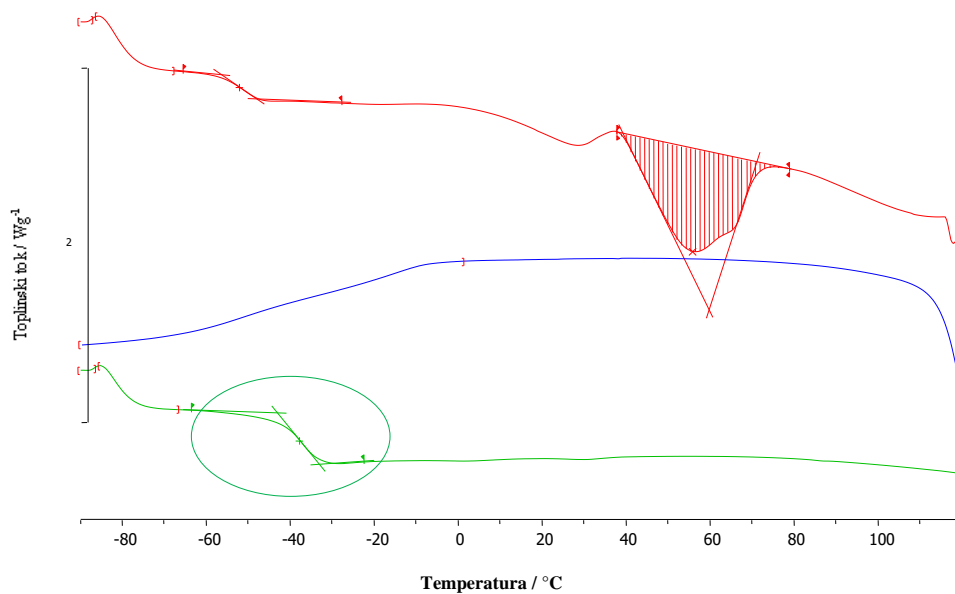
Slika 42. DSC krivulje uzorka PEO/15 % PEG-POSS (2. mjerenje)



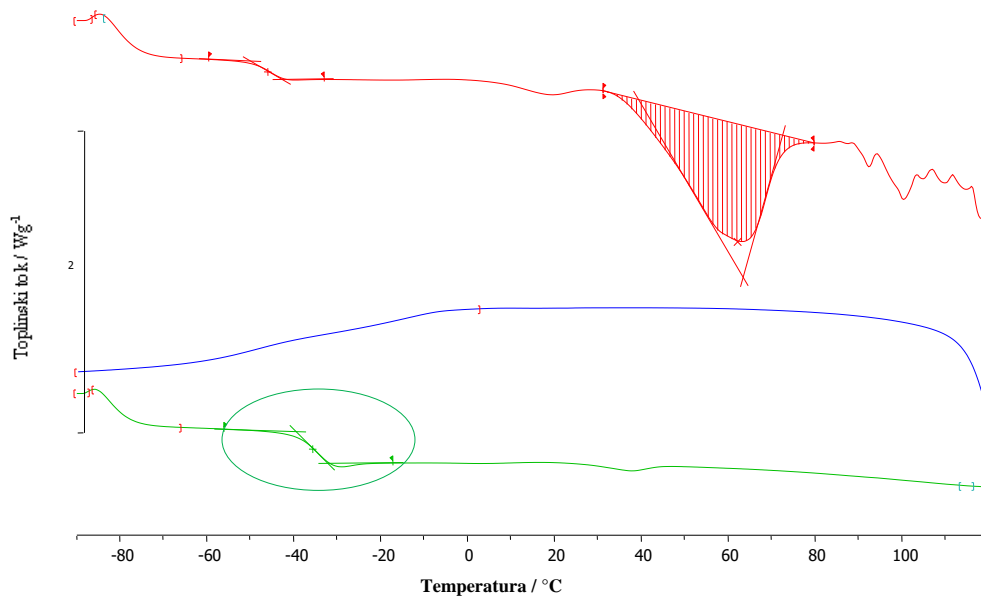
Slika 43. DSC krivulje uzorka PEO/15 % PEG-POSS (3. mjerenje)



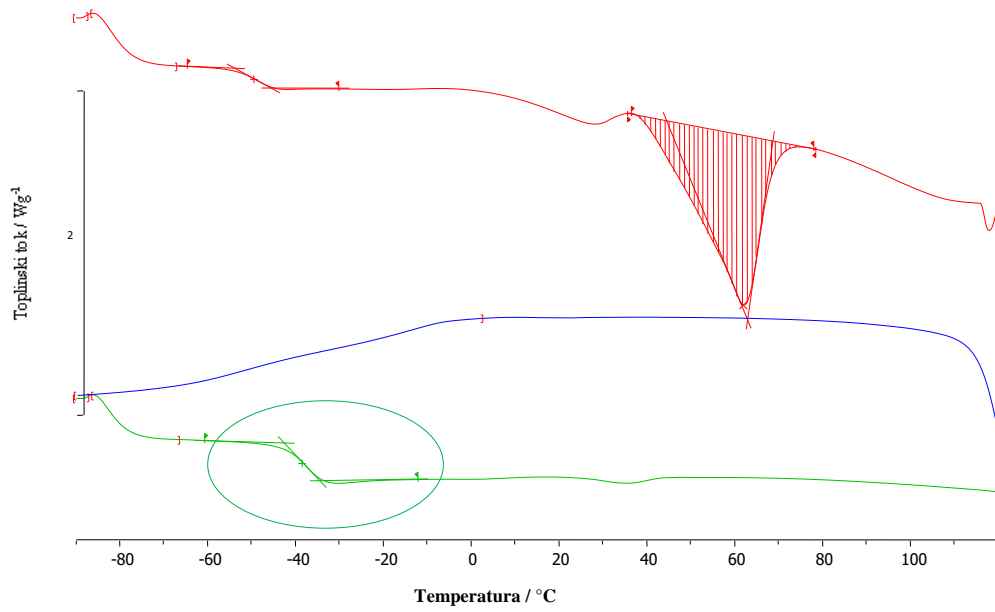
Slika 44. DSC krivulje uzorka PEO/5 % PEG-POSS/LiBOB (1. mjerenje)



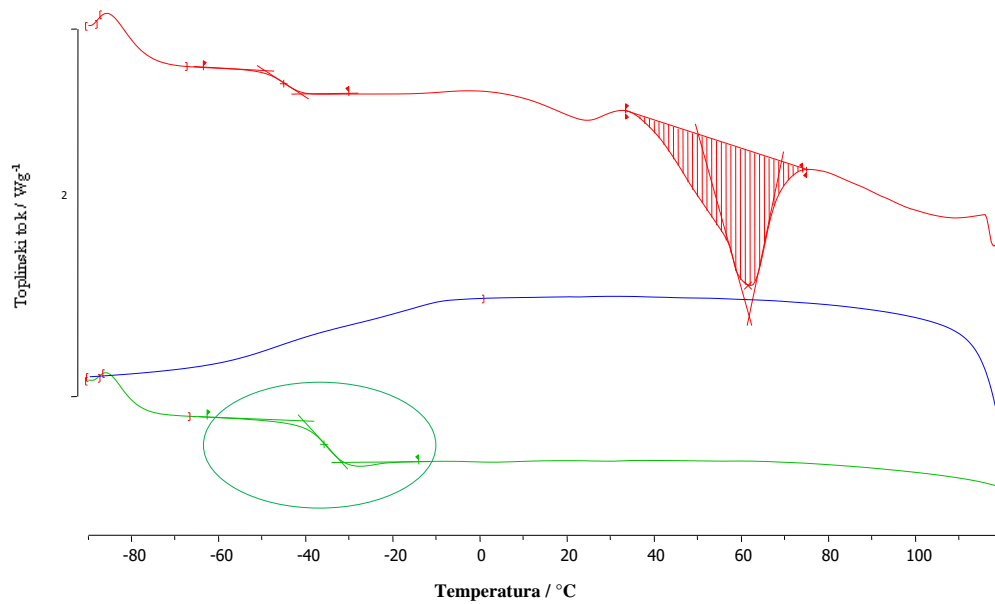
Slika 45. DSC krivulje uzorka PEO/5 % PEG-POSS/LiBOB (2. mjerenje)



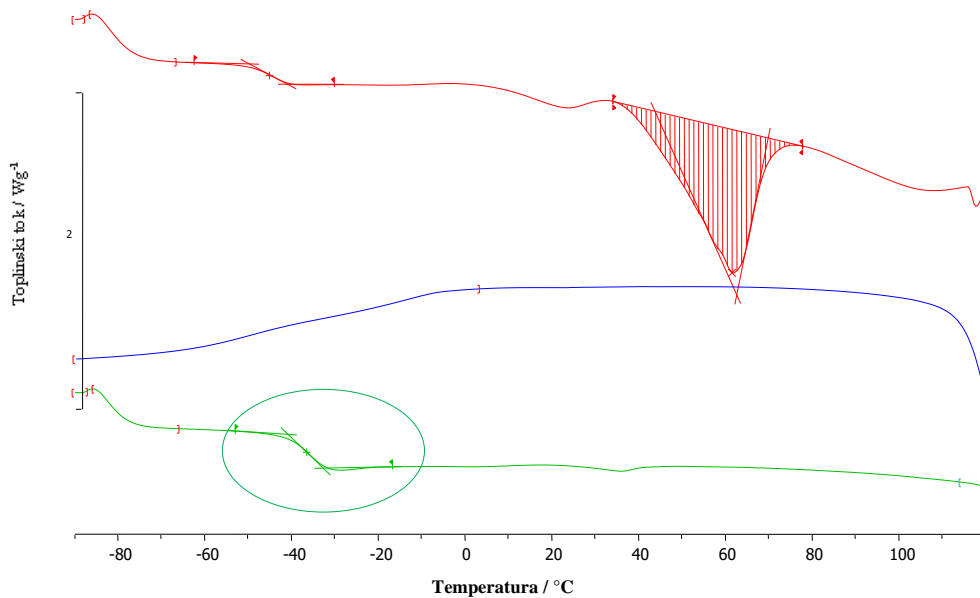
Slika 46. DSC krivulje uzorka PEO/5 % PEG-POSS/LiBOB (3. mjerenje)



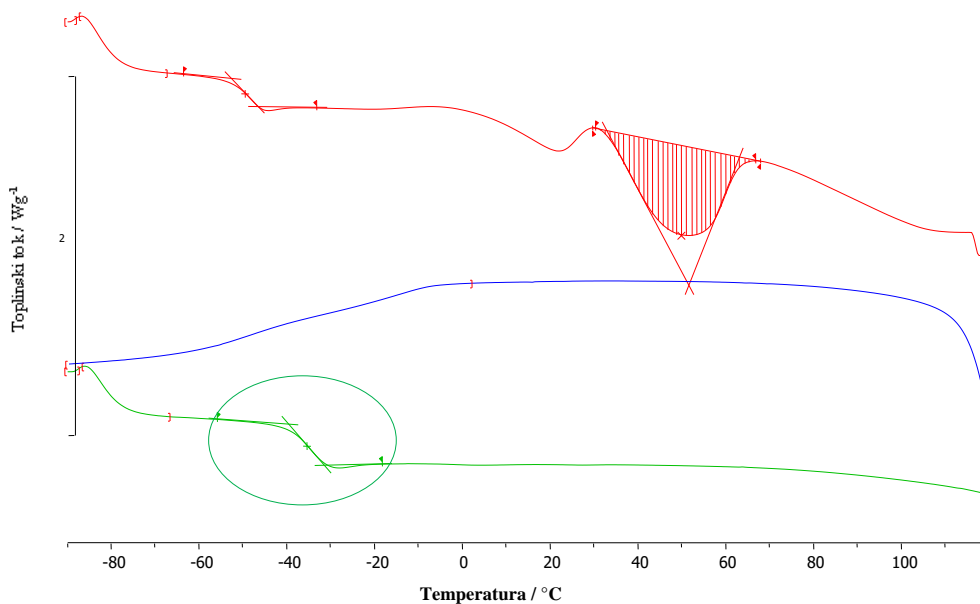
Slika 47. DSC krivulje uzorka PEO/10 % PEG-POSS/LiBOB (1. mjerenje)



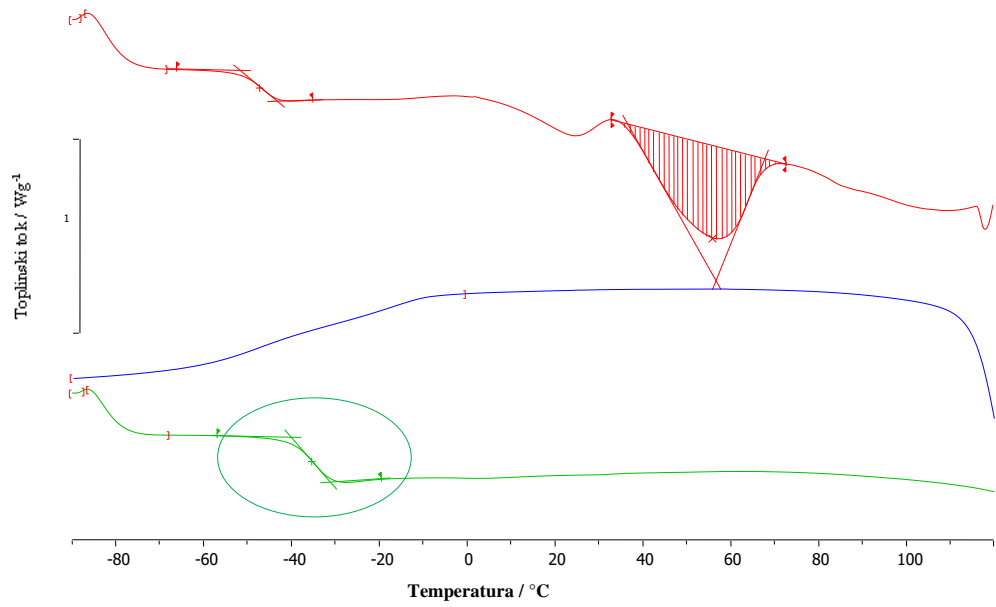
Slika 48. DSC krivulje uzorka PEO/10 % PEG-POSS/LiBOB (2. mjerenje)



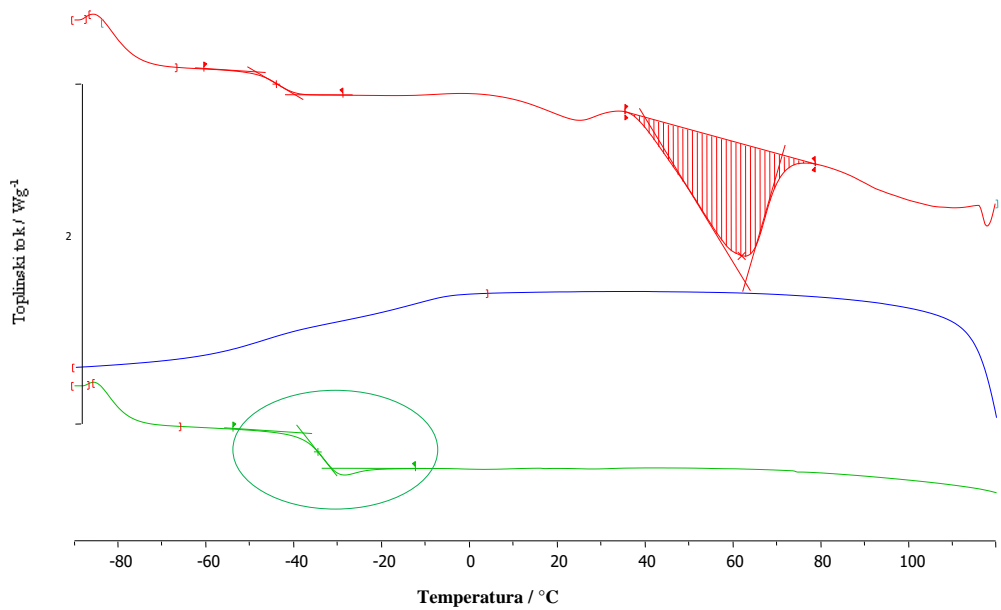
Slika 49. DSC krivulje uzorka PEO/10 % PEG-POSS/LiBOB (3.mjerenje)



Slika 50. DSC krivulje uzorka PEO/15 % PEG-POSS/LiBOB (1. mjerenje)



Slika 51. DSC krivulje uzorka PEO/15 % PEG-POSS/LiBOB (2. mjerenje)



Slika 52. DSC krivulje uzorka PEO/15 % PEG-POSS/LiBOB (3. mjerenje)

Tablica 7. Značajke DSC krivulja za uzorke PEO, PEO/PEG-POSS i PEO/PEG-POSS/LiBOB; taljenje

| OZNAKA | $T_{eim} / ^\circ\text{C}$ | $T_{pm} / ^\circ\text{C}$ | $T_{efm} / ^\circ\text{C}$ | $-\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$ | $X_c / \%$ |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------|
| PEO (1) | 59 | 82 | 92 | 144,7 | 77 |
| PEO (2) | 59 | 80 | 91 | 142,8 | 76 |
| PEO (3) | 58 | 80 | 92 | 140,1 | 74 |
| Srednja vrijednost | 59 | 81 | 92 | 142,5 | 76 |
| PEO/5%PEG-POSS (1) | 57 | 72 | 87 | 140,3 | 79 |
| PEO/5%PEG-POSS (2) | 56 | 71 | 85 | 137,4 | 77 |
| PEO/5%PEG-POSS (3) | 56 | 71 | 85 | 141,7 | 79 |
| Srednja vrijednost | 56 | 71 | 86 | 139,8 | 78 |
| PEO/10%PEG-POSS (1) | 56 | 75 | 88 | 120,4 | 71 |
| PEO/10%PEG-POSS (2) | 56 | 75 | 89 | 121,5 | 71 |
| PEO/10%PEG-POSS (3) | 56 | 72 | 87 | 127,1 | 75 |
| Srednje vrijednost | 56 | 74 | 88 | 123,0 | 72 |
| PEO/10%PEG-POSS (1) | 55 | 67 | 80 | 122,6 | 76 |
| PEO/10%PEG-POSS (2) | 55 | 66 | 80 | 124,7 | 78 |
| PEO/10%PEG-POSS (3) | 54 | 64 | 79 | 129,3 | 81 |
| Srednja vrijednost | 55 | 66 | 80 | 125,5 | 78 |
| PEO/5%PEG-POSS/LiBOB (1) | / | / | / | / | / |
| PEO/5%PEG-POSS/LiBOB (2) | / | / | / | / | / |
| PEO/5%PEG-POSS/LiBOB (3) | / | / | / | / | / |
| PEO/10%PEG-POSS/LiBOB (1) | / | / | / | / | / |
| PEO/10%PEG-POSS/LiBOB (2) | / | / | / | / | / |
| PEO/10%PEG-POSS/LiBOB (3) | / | / | / | / | / |
| PEO/15%PEG-POSS/LiBOB (1) | / | / | / | / | / |
| PEO/15%PEG-POSS/LiBOB (2) | / | / | / | / | / |
| PEO/15%PEG-POSS/LiBOB (3) | / | / | / | / | / |
| PEO/LiBOB (1) | / | / | / | / | / |
| PEO/LiBOB (2) | / | / | / | / | / |
| PEO/LiBOB (3) | / | / | / | / | / |
| PEG-POSS | -11,6 | 2,8 | 8,9 | 40,2 | / |

Tablica 8. Značajke DSC krivulja za uzorke PEO, PEO/PEG-POSS, PEO/PEG-POSS/LiBOB; kristalizacija

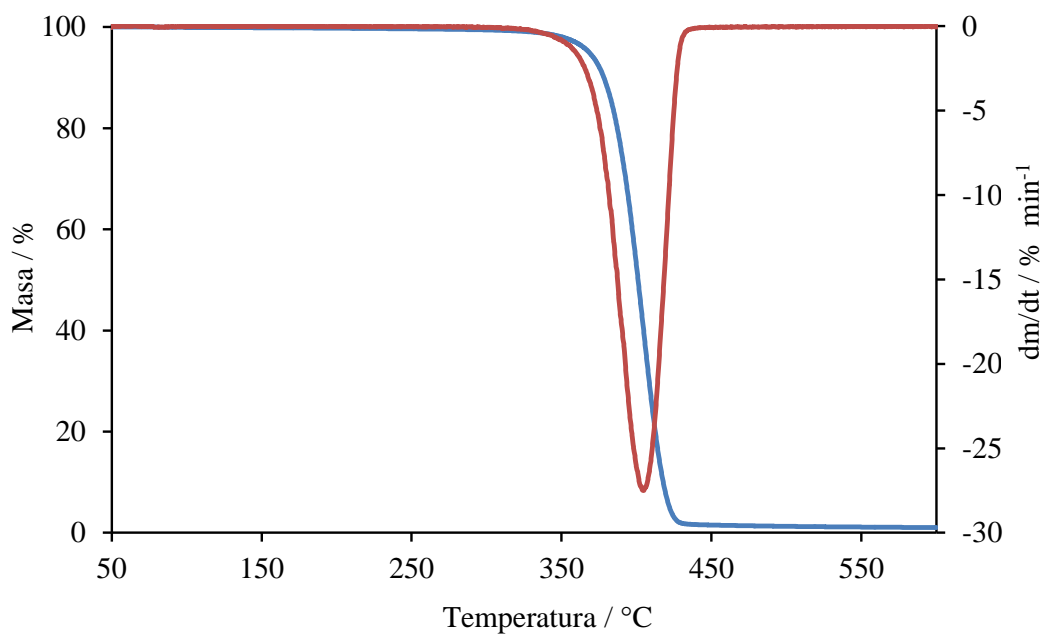
| OZNAKA | $T_{eic} / ^\circ\text{C}$ | $T_{pc} / ^\circ\text{C}$ | $T_{efc} / ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$ |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| PEO (1) | 50 | 35 | 24 | 142,4 |
| PEO (2) | 51 | 38 | 26 | 140,9 |
| PEO (3) | 50 | 37 | 25 | 135,1 |
| Srednja vrijednost | 50 | 37 | 25 | 139,5 |
| PEO/5%PEG-POSS (1) | 47 | 43 | 23 | 137,4 |
| PEO/5%PEG-POSS (2) | 47 | 43 | 26 | 134,3 |
| PEO/5%PEG-POSS (3) | 46 | 42 | 25 | 136,8 |
| Srednja vrijednost | 47 | 43 | 25 | 136,2 |
| PEO/10%PEG-POSS (1) | 47 | 39 | 23 | 120,1 |
| PEO/10%PEG-POSS (2) | 47 | 39 | 22 | 119,7 |
| PEO/10%PEG-POSS (3) | 47 | 43 | 24 | 127,9 |
| Srednje vrijednost | 47 | 40 | 23 | 122,6 |
| PEO/15%PEG-POSS (1) | 46 | 42 | 27 | 120,9 |
| PEO/15%PEG-POSS (2) | 46 | 43 | 28 | 125,2 |
| PEO/15%PEG-POSS (3) | 45 | 42 | 27 | 124,9 |
| Srednja vrijednost | 46 | 42 | 27 | 123,6 |
| PEO/5%PEG-POSS/LiBOB (1) | / | / | / | / |
| PEO/5%PEG-POSS/LiBOB (2) | / | / | / | / |
| PEO/5%PEG-POSS/LiBOB (3) | / | / | / | / |
| PEO/10%PEG-POSS/LiBOB (1) | / | / | / | / |
| PEO/10%PEG-POSS/LiBOB (2) | / | / | / | / |
| PEO/10%PEG-POSS/LiBOB (3) | / | / | / | / |
| PEO/15%PEG-POSS/LiBOB (1) | / | / | / | / |
| PEO/15%PEG-POSS/LiBOB (2) | / | / | / | / |
| PEO/15%PEG-POSS/LiBOB (3) | / | / | / | / |
| PEO/LiBOB (1) | / | / | / | / |
| PEO/LiBOB (2) | / | / | / | / |
| PEO/LiBOB (3) | / | / | / | / |
| PEG-POSS | -21 | -36 | -42 | 47,2 |

Tablica 9. Značajke DSC krivulja za uzorke PEO, PEO/PEG-POSS, PEO/PEG-POSS/LiBOB; staklasti prijelaz

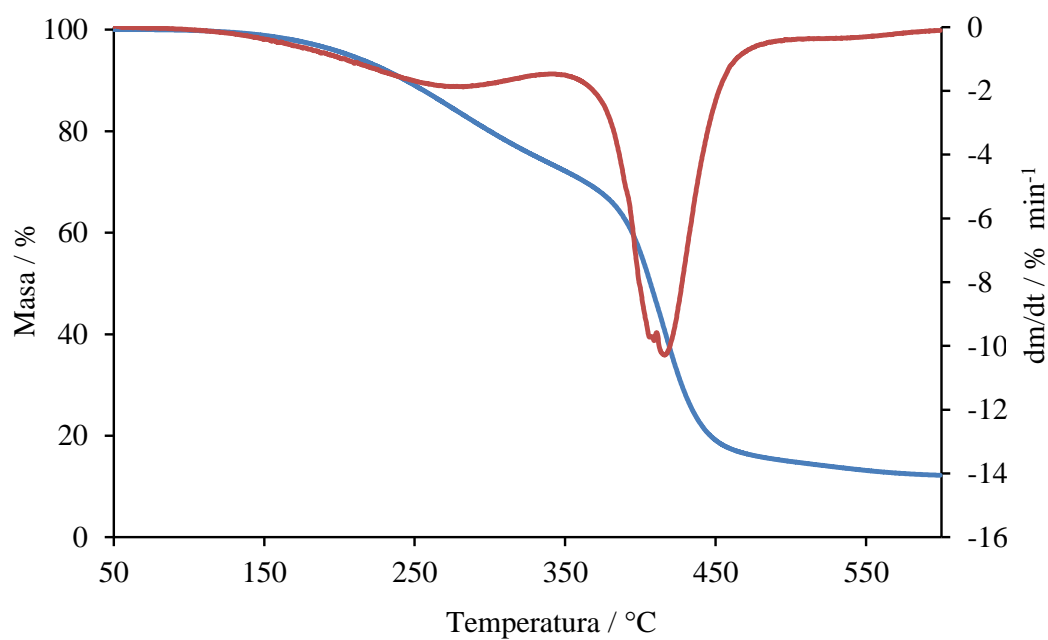
| OZNAKA | $T_{\text{eig}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{mg}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{efg}} / ^\circ\text{C}$ | $\Delta C_p / \text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ |
|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---|
| PEO (1) | -53 | -46 | -42 | 0,141 |
| PEO (2) | -55 | -48 | -45 | 0,115 |
| PEO (3) | -54 | -48 | -44 | 0,098 |
| Srednja vrijednost | -53 | -48 | -43 | 0,118 |
| PEO/5%PEG-POSS (1) | -60 | -52 | -48 | 0,158 |
| PEO/5%PEG-POSS (2) | -60 | -52 | -49 | 0,135 |
| PEO/5%PEG-POSS (3) | / | / | / | / |
| Srednja vrijednost | -60 | -52 | -49 | 0,147 |
| PEO/10%PEG-POSS (1) | -62 | -54 | -51 | 0,079 |
| PEO/10%PEG-POSS (2) | / | / | / | / |
| PEO/10%PEG-POSS (3) | -61 | -53 | -52 | 0,110 |
| Srednje vrijednost | -62 | -54 | -52 | 0,095 |
| PEO/15%PEG-POSS (1) | / | / | / | / |
| PEO/15%PEG-POSS (2) | -45 | -46 | -29 | 0,396 |
| PEO/15%PEG-POSS (3) | / | / | / | / |
| Srednja vrijednost | -45 | -46 | -29 | 0,396 |
| PEO/5%PEG-POSS/LiBOB (1) | -42 | -38 | -33 | 0,803 |
| PEO/5%PEG-POSS/LiBOB (2) | -43 | -38 | -33 | 0,860 |
| PEO/5%PEG-POSS/LiBOB (3) | -40 | -36 | -32 | 0,722 |
| Srednja vrijednost | -42 | -37 | -33 | 0,795 |
| PEO/10%PEG-POSS/LiBOB (1) | -43 | -38 | -35 | 0,686 |
| PEO/10%PEG-POSS/LiBOB (2) | -40 | -36 | -32 | 0,675 |
| PEO/10%PEG-POSS/LiBOB (3) | -41 | -37 | -33 | 0,646 |
| Srednja vrijednost | -41 | -36 | -33 | 0,669 |
| PEO/15%PEG-POSS/LiBOB (1) | -40 | -36 | -32 | 0,690 |
| PEO/15%PEG-POSS/LiBOB (2) | -40 | -35 | -31 | 0,693 |
| PEO/15%PEG-POSS/LiBOB (3) | -38 | -35 | -31 | 0,634 |
| Srednja vrijednost | -39 | -35 | -31 | 0,672 |
| PEO/LiBOB (1) | -40 | -35 | -30 | 0,718 |
| PEO/LiBOB (2) | -40 | -34 | -30 | 0,708 |
| PEO/LiBOB (3) | -39 | -34 | -30 | 0,714 |
| Srednja vrijednost | -40 | -34 | -30 | 0,713 |
| PEG POSS | -31 | -24 | -21 | 0,638 |

3.3. Termogravimetrijska analiza

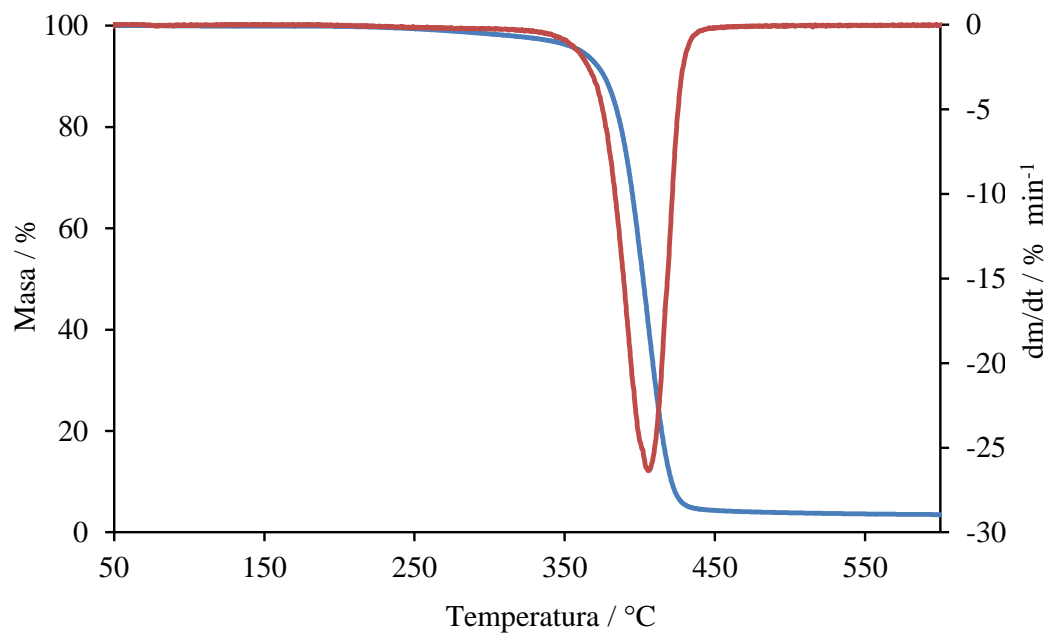
Dobivene TG i DTG krivulje uzoraka prikazane su na **slikama 53-61**. TG krivulja je prikazana plavom bojom, a DTG krivulja crvenom bojom. Očitane značajke za svaki pojedinačni uzorak te za svaki razgradni stupanj prikazane su u *tablicama 10-18*.



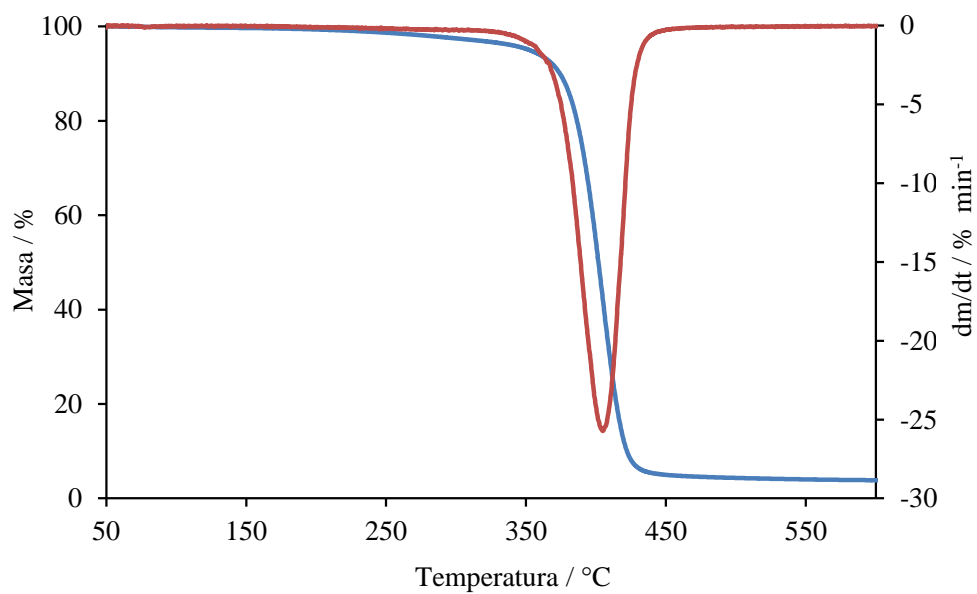
Slika 53. TG i DTG krivulja uzorka PEO



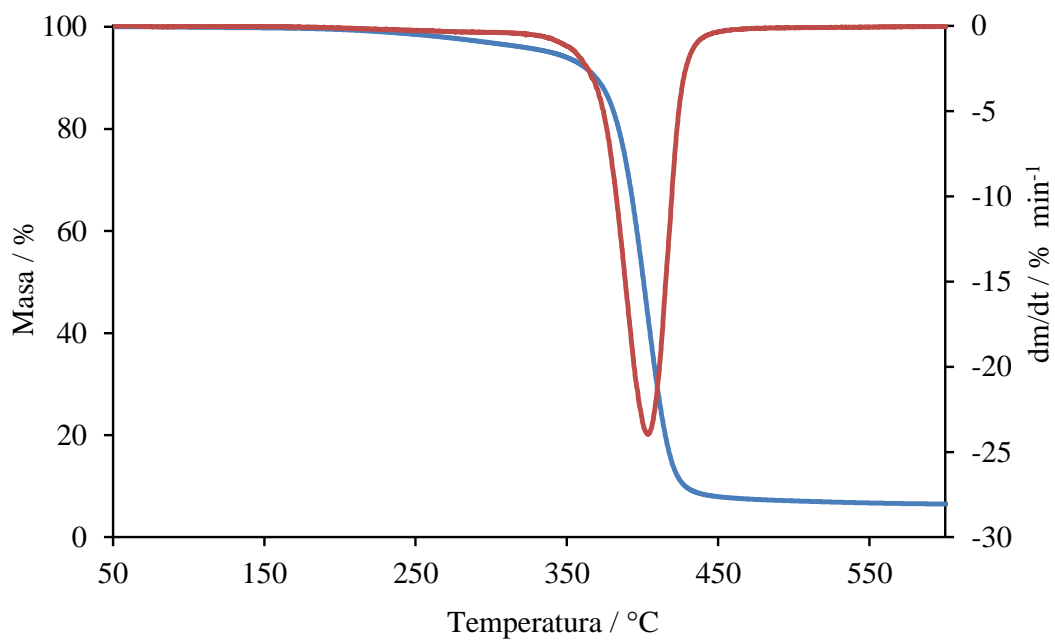
Slika 54. TG i DTG krivulje uzorka PEG-POSS



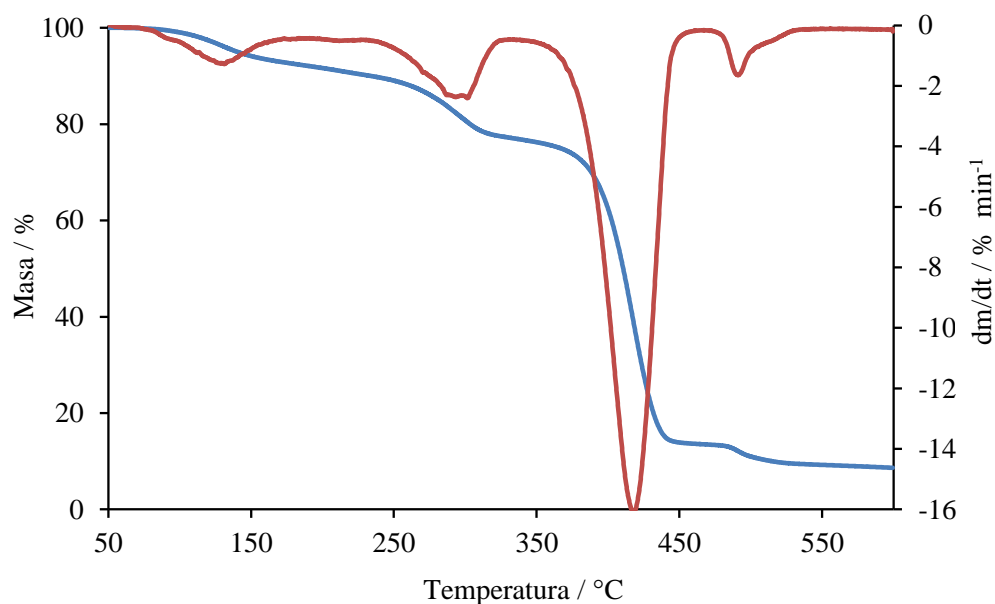
Slika 55. TG I DTG krivulje uzorka PEO/5 % PEG-POSS



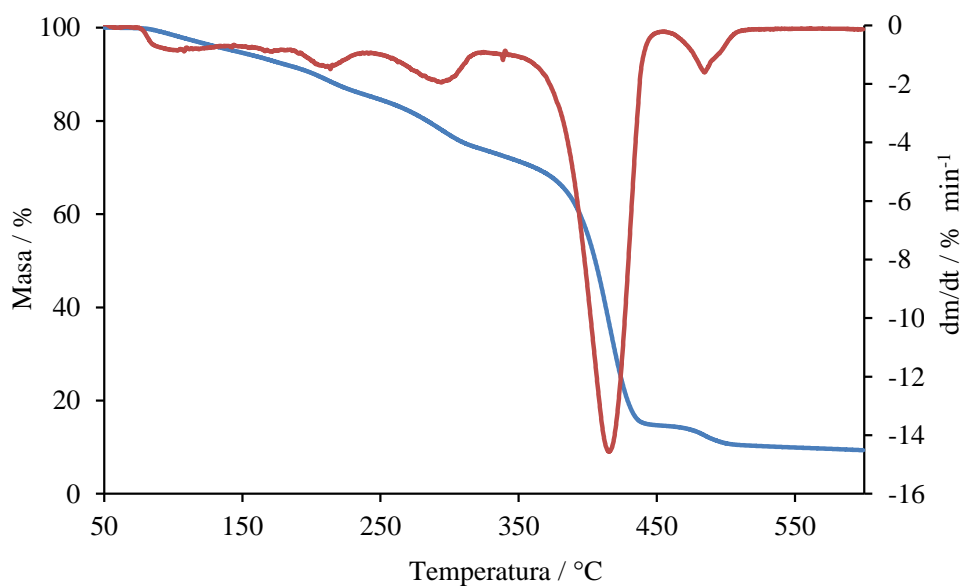
Slika 56. TG i DTG krivulje uzorka PEO/10 % PEG-POSS



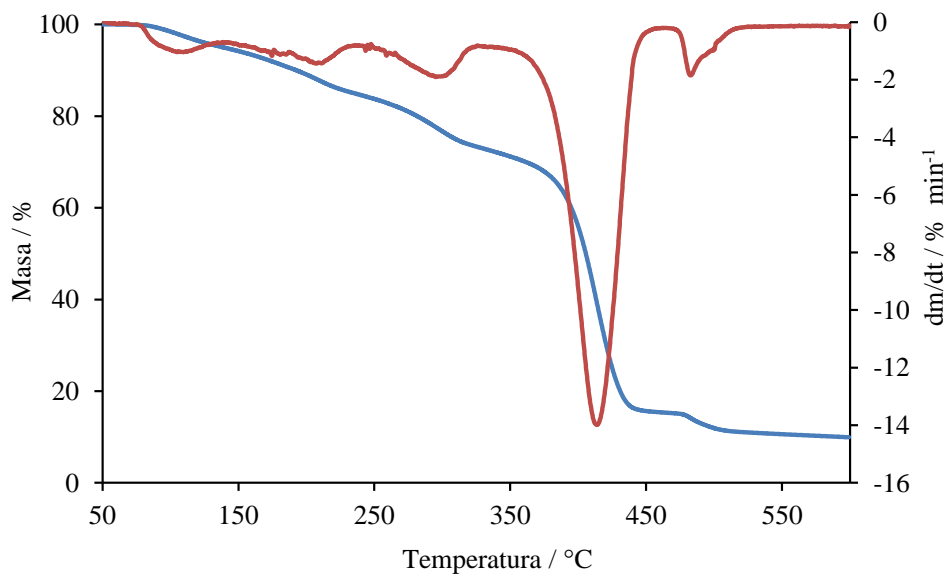
Slika 57. TG i DTG krivulje uzorka PEO/15 % PEG-POSS



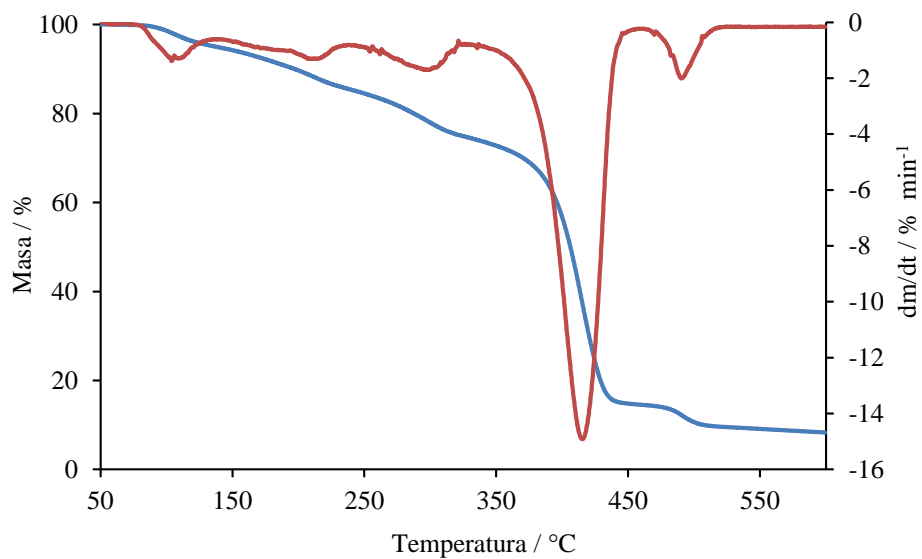
Slika 58. TG i DTG krivulje uzorka PEO/LiBOB



Slika 59. TG i DTG krivulje uzorka PEO/5 % PEG-POSS/LiBOB



Slika 60. TG i DTG krivulje uzorka PEO/10 % PEG-POSS/LiBOB



Slika 61. TG i DTG krivulje uzorka PEO/15 % PEG-POSS/LiBOB

Tablica 10. TG i DTG značajke uzorka PEO

| UZORAK | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \% \text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|
| PEO | | | | | |
| 1.stupanj | | | | | |
| | 384 | 405 | 27,5 | 98,1 | 1,0 |

Tablica 11. TG i DTG značajke uzorka PEG-POSS

| UZORAK | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \% \text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|
| PEG-POSS | | | | | |
| 1.stupanj | | | | | |
| | 195 | 273 | 1,9 | 27,5 | 12,2 |
| 2.stupanj | | | | | |
| | 392 | 416 | 10,3 | 58,3 | |

Tablica 12. TG i DTG značajke uzorka PEO/ 5 % PEG-POSS

| UZORAK | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \% \text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|
| PEO/5 % PEG-POSS | | | | | |
| 1.stupanj | | | | | |
| | 384 | 405 | 27,5 | 98,1 | 1,0 |

Tablica 13. TG i DTG značajke uzorka PEO/ 10 % PEG-POSS

| UZORAK | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \% \text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ |
|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|
| PEO/10 % PEG-POSS | | | | | |
| 1.stupanj | | | | | |
| | 383 | 405 | 25,7 | 96,2 | 3,8 |

Tablica 14. TG i DTG značajke uzorka PEO/15 % PEG-POSS

| UZORAK | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \% \text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ |
|-------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|
| PEO/15 % PEG-POSS | | | | | |
| 1.stupanj | | | | | |
| | 381 | 404 | 24,0 | 93,3 | 6,5 |

Tablica 15. TG i DTG značajke uzorka PEO/LiBOB

| UZORAK | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \% \text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ | |
|-----------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|--|
| PEO/LiBOB | | | | | | |
| 1.stupanj | | | | | | |
| | 100 | 129 | 1,3 | 8,0 | 8,6 | |
| 2.stupanj | | | | | | |
| | 266 | 294 | 2,4 | 15,6 | | |
| 3.stupanj | | | | | | |
| | 396 | 418 | 16,1 | 62,8 | | |
| 4.stupanj | | | | | | |
| | 483 | 491 | 1,7 | 4,1 | | |

Tablica 16. TG i DTG značajke uzorka PEO/5 % PEG-POSS/LiBOB

| UZORAK | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \% \text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ | |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|--|
| PEO/5 %PEG-POSS/LiBOB | | | | | | |
| 1.stupanj | | | | | | |
| | 89 | 95 | 0,8 | 5,4 | 9,3 | |
| 2.stupanj | | | | | | |
| | 193 | 208 | 1,3 | 9,7 | | |
| 3.stupanj | | | | | | |
| | 263 | 295 | 1,9 | 12,3 | | |
| 4.stupanj | | | | | | |
| | 393 | 415 | 14,6 | 58,0 | | |
| 5.stupanj | | | | | | |
| | 472 | 484 | 1,6 | 4,4 | | |

Tablica 17. TG i DTG značajke uzorka PEO/10 % PEG-POSS/LiBOB

| UZORAK | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \%\text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ | |
|-------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------------|--|
| PEO/10 %PEG-POSS/LiBOB | | | | | | |
| 1.stupanj | | | | | | |
| | 91 | 103 | 1,0 | 5,7 | 10,0 | |
| 2.stupanj | | | | | | |
| | 174 | 209 | 1,4 | 9,6 | | |
| 3.stupanj | | | | | | |
| | 266 | 297 | 1,9 | 11,4 | | |
| 4.stupanj | | | | | | |
| | 393 | 414 | 14,0 | 57,7 | | |
| 5.stupanj | | | | | | |
| | 477 | 483 | 1,9 | 5,4 | | |

Tablica 18. TG i DTG značajke uzorka PEO/15 % PEG-POSS/LiBOB

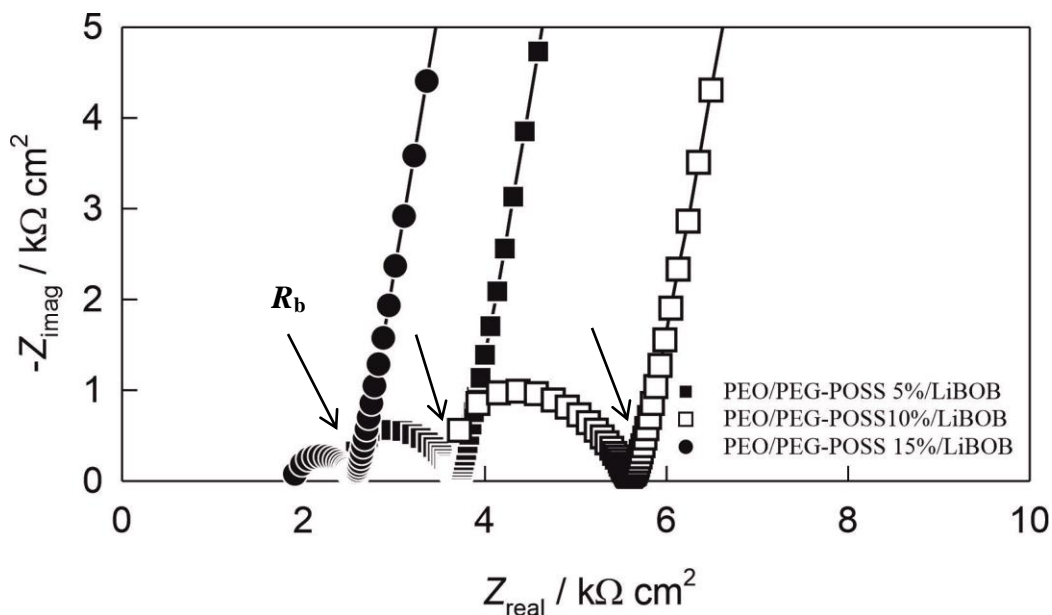
| UZORAK | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \%\text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ | |
|-------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------------|--|
| PEO/15 %PEG-POSS/LiBOB | | | | | | |
| 1.stupanj | | | | | | |
| | 92 | 108 | 1,3 | 5,0 | 8,3 | |
| 2.stupanj | | | | | | |
| | 166 | 211 | 1,3 | 9,6 | | |
| 3.stupanj | | | | | | |
| | 266 | 297 | 1,7 | 11,5 | | |
| 4.stupanj | | | | | | |
| | 393 | 416 | 14,9 | 59,2 | | |
| 5.stupanj | | | | | | |
| | 478 | 490 | 2,0 | 5,1 | | |

3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

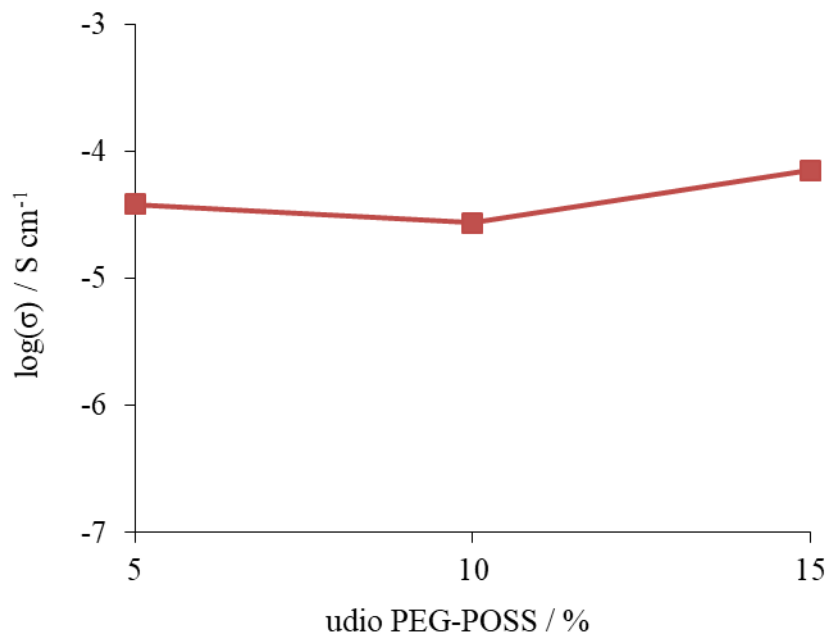
Uzorci koji su osim s PEG-POSS-om modificirani i sa soli LiBOB analizirani su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije kako bi se utvrdilo koji udio punila pokazuje najbolje vrijednosti ionske provodnosti. Dobiveni rezultati otpora u masi elektrolita R_b i vrijednosti ionske provodnosti izračunate prema jednadžbi (1) prikazani su u *tablici 19*. Na *slici 63* prikazan je Nyquistov dijagram za sva 3 uzorka, dok je na *slici 64* prikazana ovisnost ionske provodnosti o udjelu PEG-POSS-a. Impedancija predstavlja otpor prolasku izmjenične struje. Na slici 63 prikazana je ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} o realnoj komponenti impedancije Z_{real} te položaj R_b .

Tablica 19. Dobivene vrijednosti otpora i ionske provodnosti

| UZORAK | Otpor, $R_b / \Omega \text{ cm}^2$ | Ionska provodnost, $\sigma / \text{S cm}^{-1}$ |
|-------------------------|------------------------------------|--|
| PEO/5 % PEG-POSS/LiBOB | 3670 | $3,81 \times 10^{-5}$ |
| PEO/10 % PEG-POSS/LiBOB | 5500 | $2,73 \times 10^{-5}$ |
| PEO/15 % PEG-POSS/LiBOB | 2540 | $7,09 \times 10^{-5}$ |



Slika 63. Nyquistovi dijagrami analiziranih uzoraka



Slika 64. Ovisnost ionske provodnosti o udjelu PEG-POSS-a

4. RASPRAVA

Budući da je u literaturi²¹ pronađeno da se vodljivost PEO-a pri sobnoj temperature može poboljšati kemijskom modifikacijom POSS nanočesticama, cilj ovog rada bio je ispitati mogu li se zadovoljavajuće interakcije PEO-a i POSS-a, u smislu smanjenja kristalne faze polimera i povećanja njegove vodljivosti, postići fizičkim miješanjem praha PEO-a s PEG-POSS-om koji je u obliku kapljevine. U prethodnim istraživanjima utjecaja PEG-POSS čestica na toplinska svojstva PEO-a uzorci su bili pripremljeni statičkom metodom. Budući da nisu dobiveni zadovoljavajući rezultati, postojala je sumnja da je to posljedica aglomeracije PEG-POSS molekula i njihove nejednolike distribucije u polimernoj matrici.³⁴ Stoga su u ovom radu uzorci pripremljeni dinamičkom metodom, u dvopužnom ekstruderu, kako bi se osiguralo učinkovitije miješanje komponenti ispitivanog sustava. Pripremljena su tri uzorka s dodatkom 5, 10 i 15 % PEG-POSS-a i 3 uzorka s istim udjelima PEG-POSS-a uz dodatak soli LiBOB kako bi se mogla istražiti i električna vodljivost. Za analizu uzoraka i određivanje karakteristika korištene su: metoda infracrvene spektroskopije s Fourieovom transformacijom, metoda diferencijalne pretražne kalorimetrije, metoda termogravimetrijske analize i metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Infracrvenom spektroskopijom s Fourieovom transformacijom, tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije na dijamantnom kristalu snimljeni su pripremljeni uzorci, kao i čiste komponente. FTIR metoda najčešće se koristi za identifikaciju polimera te za utvrđivanje interakcija između polimerne matrice i dodataka u polimernim kompozitima i mješavinama. Na **slikama 19-27** prikazani su FTIR spektrogrami dok su u *tablici 6* prikazani najistaknutiji valni brojevi vibracijski vrpce. Na valnim brojevima oko 1467 i 1455 cm^{-1} prikazana je CH_2 strižna deformacija dok je na valnim brojevima oko 1360 i 1342 cm^{-1} prikazano CH_2 njihanje. Valni brojevi na 1279 i 1240 cm^{-1} prikazuju CH_2 uvijanje. Na valnim brojevima 1145, 1094 i 1060 cm^{-1} nalazi se tzv. triplet koji ukazuje na postojanje kristalne faze PEO-a. CH_2 istežanje prikazano je valnim brojevima 960 i 945 cm^{-1} , dok je $\text{CH}_2/\text{C-O-C}$ njihanje prikazano valnim brojem 840 cm^{-1} . C=O oscilacija na valnom broju 1804 cm^{-1} , C=O istežanje na 1745 cm^{-1} i C-O-O istežanje na 1645 cm^{-1} su vibracije koje su karakteristične za sol LiBOB, stoga su i vidljive samo u uzorcima koji sadržavaju sol. Prema literaturnim podatcima najistaknutija vrpca POSS-a nalazi se na

valnom broju 1080 cm^{-1} , no zbog jake interakcije s PEO-om ta vrpca nije vidljiva.³² Pomak centralnog pika karakterističnog tripleta (1094 cm^{-1}) ukazuje na smanjenje udjela kristalne faze PEO-a. Iz rezultata uzoraka gdje je PEO modificiran PEG-POSS-om vidljivo je da se centralni pik ne pomiče ka manjim vrijednostima. Slična situacija uočena je i kod uzoraka gdje je uz PEG-POSS u uzorke dodana i sol LiBOB. Daljnom analizom uzoraka zaključeno je da centralni pik tripleta u uzorcima koji sadržavaju sol potječe od PEG-POSS-a, s obzirom da su PEG i PEO gotovo identične molekule koje se razlikuju samo po krajnjoj funkcionalnoj skupini.

Toplinske karakteristike istraživanih uzoraka određene su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom prema normama HRN EN ISO 11357-2: 2013 i HRN EN ISO 11357-3: 2011. Normalizirane DSC krivulje uzoraka prikazane su na **slikama 28-52**, a očitane značajke u *tablicama 7, 8 i 9*. Očitana temperatura početka taljenja PEO-a je $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{eim}), $81\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{pm}), $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{efm}) s toplinom taljenja od $142,5\text{ Jg}^{-1}$. Stupanj kristalnosti izračunat prema jednadžbi iznosi 76%. DSC krivulje hlađenja ukazuju na kristalizaciju PEO-a pri $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{eic}), $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{pc}), $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{efc}) s toplinom kristalizacije od $139,5\text{ Jg}^{-1}$. DSC krivulja zagrijavanja ukazuje i na jedan staklasti prijelaz pri $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{eig}), $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{mg}), $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{efg}) s ΔC_p od $0,118\text{ Jg}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Sve navedene vrijednosti predstavljaju srednju vrijednost triju mjerenja. Svako mjerenje ponovljeno je tri puta kako bi se utvrdilo da li su uzorci homogenog sastava, odnosno jesu li punilo i sol jednako distribuirani u polimernoj matrici. Ako se uzmu u obzir odstupanja rezultata za čisti PEO i usporede s onima za uzorke s punilom i soli, vidljivo je da su sva odstupanja u granicama eksperimentalne pogreške uređaja. Stoga se može zaključiti da su uzorci pripremljeni na dvopužnom ekstruderu homogeni, odnosno da se ovom metodom može postići jednolika razdioba punila i soli u polimernoj matrici.

Dodatak 5 %, 10 % i 15 % PEG-POSS-a smanjuje temperaturu početka taljenja za $2\text{-}3\text{ }^{\circ}\text{C}$, isto kao i temperaturu početka kristalizacije. T_{pm} i T_{pc} pomiču se ka nižim odnosno višim vrijednostima za $8\text{-}10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Topline taljenja i kristalizacije snižavaju se za najviše 19 Jg^{-1} . Ne primjećuje se značajno smanjenje udjela kristalne faze kod uzoraka koji su modificirani s PEG-POSS-om, kod uzorka u koji je dodano 10 % PEG-POSS-a primjećuje se smanjenje udjela kristalne faze za 4 %.

Kod uzoraka gdje je osim 5, 10 i 15 % PEG-POSS-a dodana i sol LiBOB uočava se potpuno narušavanje kristalne faze PEO-a. To se očituje i kao potpuni izostanak endoternog pika taljenja i egzoternog pika kristalizacije na krivuljama drugog zagrijavanja. Na krivuljama drugog zagrijavanja jasno je vidljiv i staklasti prijelaz koji se u odnosu na PEO povećava za 10-12 °C.

Toplinske značajke i toplinska stabilnost uzoraka istražena je metodom termogravimetrijske analize. TG i DTG krivulje prikazane su na **slikama 53-61**, dok su očitane značajke prikazane u *tablicama 10-18*. Za sve uzorke očitane su: temperatura početka razgradnje, maksimalna temperatura razgradnje, maksimalna brzina razgradnje, gubitak mase i ostatna masa. Sve značajke očitane su za sve razgradne stupnjeve. Kod uzorka PEO-a uočava se jedan razgradni stupanj, s početkom temperature razgradnje na 384 °C, maksimalna temperature razgradnje je pri 405 °C, dok je gubitak mase u spomenutom stupnju oko 98 %. Kod uzorka PEG-POSS koji je po strukturi vrlo sličan molekuli PEO-a, uočavaju se 2 razgradnja stupnja. Prvi razgradni stupanj pripisuje se razgradnji POSS-a na temperature oko 195 °C, dok je gubitak mase u tom stupnju oko 27 %, drugi stupanj razgradnje odgovara temperature razgradnje PEG-a koja je slična temperature razgradnje PEO-a i iznosi oko 390 °C. Kod uzoraka gdje je PEO modificiran s 5 %, 10 % i 15 % PEG-POSS-a ne uočava se znatan utjecaj na temperature početka razgradnje PEO-a, odnosno razgradnja se odvija u jednom razgradnom stupnju. Kod sva tri uzorka temperatura početka razgradnje kreće se između 380 i 390 °C, dok je gubitak mase kao i kod PEO-a veći od 90 %.

U radu je istraživani i uzorak koji sadrži samo PEO i sol LiBOB, kako bi se lakše ustanovilo od čega potječe pojedini razgradni stupanj. Kod tog uzorka uočavaju se 4 razgradna stupnja. Prvi stupanj koji se očituje kao vrlo slabo izraženi pik može se pripisati isparavanju vode koja je prisutna u uzorku. Početak je na oko 100 °C, što prema svim literaturnim podacima odgovara temperaturi vrenja vode. Tijekom procesa pripreme uzoraka te njihovog eventualnog stajanja u atmosferskim uvjetima u laboratoriju došlo je do zadržavanja vode u uzorcima, što se očituje u prvim stupnjem gubitka mase. Drugi razgradni stupanj na oko 266 °C pripisuje se početku razgradnje soli LiBOB, što se potvrđuje literaturnim podacima.³³ Treći razgradni stupanj pripisuje se razgradnji PEO-a s

početkom pri 396 °C, što je pomak za 12 °C u odnosu na čisti PEO. Četvrti razgradni stupanj pripada početku druge razgradnje soli LiBOB, s temperaturom početka razgradnje na 483 °C i maksimalnom temperaturom razgradnje pri 491 °C te gubitkom mase od 4 %. Takav rezultat odgovara literaturnim podacima u kojima se navodi da drugi stupanj razgradnje soli započinje iznad 470 °C i odgovara razgradnji litijeveg oksalata.³³

U uzorcima gdje je PEO osim s PEG-POSS-om modificiran i s LiBOB uočava se 5 razgradnih stupnjeva. Kao što je i prije navedeno prvi razgradni stupanj koji se u sva 3 uzorka kreće od 90 do 100 °C što se kao što je prije navedeno pripisuje isparavanju vode prisutne u uzorcima. Drugi razgradni stupanj odgovara temperature početka razgradnje POSS-a koja iznosi 195 °C, što se kod uzorka koji sadrži 5 % PEG-POSS-a ne mijenja, dok se kod uzoraka sa 10 % PEG-POSS-a i 15 % PEG-POSS-a smanjuje za 21 odnosno 29 °C. Također gubitak mase se smanjuje za sva tri uzorka na oko 10 %, što je kod PEG-POSS-a bilo oko 28 %. Treći razgradni stupanj odgovara početku razgradnje soli LiBOB koja iznosi oko 266 °C, što se u uzorcima koji su modificirani s PEG-POSS-om i LiBOB-om ne mijenja. Četvrti razgradni stupanj odgovara razgradnji PEO-a, koja započinje pri 384 °C kod čistog uzorka. Kod uzoraka koji su modificirani s PEG-POSS-om i s LiBOB-om temperature početka razgradnje povećava se na 393 °C, dok se gubitak mase smanjuje sa početnih 98 % na oko 60 %. Peti stupanj razgradnje u uzorcima sa LiBOB-om odgovara drugom razgradnom stupnju soli koji započinje na 483 °C, koji se u uzorcima smanjuje tek za nekoliko stupnjeva, što nije od velikog značaja.

Rezultati koji su dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ukazuju na to da uzorak koji je modificiran s 15 % PEG-POSS-a ima najbolje vrijednosti ionske provodnosti (**slika 64**). Uzorak s 10 % PEG-POSS-a pokazuje najlošiji rezultat. Uočava se da se promjenom udjela punila mijenjaju i vrijednosti ionske provodnosti od manjih do većih. To se može objasniti i potkrijepiti literaturnim podacima gdje se uočava da dodatak 40 % punila pokazuje najbolje vrijednosti provodnosti, dok ostali udjeli također variraju od manjih do većih vrijednosti.²³ Stoga je potrebno provesti daljnja istraživanja kako bi se utvrdilo koji dodatak punila pokazuje najbolje rezultate.

5.ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata nakon FTIR analize može se zaključiti da su pripremljeni uzorci homogeni, na što ukazuje ponovljivost prilikom mjerenja. Položaji centralnog pika tripleta koji posjeduje PEO se nisu značajno promijenile kod niti jednog uzorka, no daljnim analizama utvrđeno je da u uzorcima koji sadržavaju sol ipak dolazi do narušavanja kristalne faze, pa se postojanje tripleta kod takvih uzoraka pripisuje PEG-u koji kao molekula ima vrlo sličnu strukturu kao i PEO.

Određivanjem toplinskih karakteristika DSC metodom zaključuje se da dodatak PEG-POSS-a ne utječe značajno na temperature faznih prijelaza PEO-a, odnosno da se temperature taljenja smanji za svega 2-3 °C, dok se kristalnost smanjuje jedino kod uzorka s 10 % PEG-POSS-a ali za svega 4 %, što nije od velikog značaja. Kod uzoraka u koje je osim PEG-POSS-a dodana i sol LiBOB uočava se izostanak endotermnog i egzotermnog pika taljenja i kristalizacije što bi ukazivalo na to da sol potpuno narušava kristalnu fazu PEO-a. Vrijednosti staklišta se kod spomenutih uzoraka povećavaju za oko 10 °C.

Dodatak PEG-POSS-a ne utječe na toplinsku stabilnost PEO-a čija temperatura početka razgradnje ostaje pri oko 384 °C. Dodatak soli utječe kako i na temperaturu početka razgradnje PEO-a tako i na temperaturu početka razgradnje POSS-a. Temperatura početka razgradnje POSS-a smanjuje se za najviše 29 °C, dok se temperatura početka razgradnje PEO-a povećava za 13 °C u svim uzorcima koji sadržavaju sol. Također se u uzorcima sa soli pojavljuje i određena količina vode, čiji se pik isparavanja uočava i na DSC krivuljama drugog zagrijavanja, koja isparava na oko 100 °C. Prisutnost vode u uzorcima najvjerojatnije se može pripisati stajanju uzoraka u laboratorijskim uvjetima prilikom njihove pripreme ali i analize, prilikom čega su na sebe mogli vezati vlagu iz zraka. Stoga bi se kao rješenje moglo primijeniti sušenje uzorka u kontroliranim uvjetima kako bi se uklonilo eventualno postojanje vode. Usporedbom pripreme uzoraka u statičkim i dinamičnim uvjetima zaključujemo da loša dispergiranost nanopunila kod pripreme u statičkim uvjetima nije bila razlog nezadovoljavajućih rezultata. Uzorci pripremljeni u dinamičnim uvjetima na dvopužnom ekstruderu također pokazuju da PEG-POSS nema utjecaja na kristalnost i toplinsku stabilnost PEO-a.

Rezultati EIS metode pokazuju da najbolju vrijednost ionske provodnosti ima uzorak modificiran s 15 % PEG-POSS-a. Stoga su potrebne daljnje analize uz povećanje udjela punila kako bi se zaključilo koji udio punila daje zadovoljavajuće rezultate kako bi se takav materijal mogao koristiti kao elektrolit u baterijama. Povećanje udjela PEG-POSS-a pozitivno utječe i na ekonomski dio, s obzirom da je PEG-POSS jeftiniji od soli, odnosno može poslužiti kao jeftinija zamjena.

Usprkos rezultatima DSC analize koja je pokazala da fizičko miješanje PEG-POSS-a s PEO-om ne smanjuje udio kristalne faze PEO-a u znatnijoj mjeri, nađeno je da PEG-POSS ipak utječe na ionsku provodnost.

6. LITERATURA

1. *M. Winter, R.J. Brodd*, What are batteries, Fuel Cells and Supercapacitors, *Chem. Rev.* **104** (2004.) 4245-4269, doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr020730k>
2. URL: <https://www.bib.irb.hr/863140> (17.5.2022.)
3. *B. Scrosati, J. Garche*, Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources* **195** (2010) 2419-2430, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
4. *Y. Abu-Lebdeh*, Introduction, u *Y. Abu-Lebdeh and I. Davidson* (ur.), *Nanostructure Science and Technology: Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*, Springer Science+Business Media, Ottawa, 2013, str. 1–11.
5. *Joseph D. Lichtenhan, Krzysztof Pielichowski and Ignazio Blanco*, POSS based polymers; *Polymers* 2019,**11**, 1727; doi:10.3390/polym11101727
6. *Ceren Zor, Yaprak Subasi, Durata Hacıu, Mehmet Somer and Semih Afyon*, Guide to Water free Lithium Bis(oxalate) Borate ,doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01437>
7. URL:<https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/757136> (4.6.2022.)
8. *M. Ivanković*, Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* **28** (2007), 156-167.
9. *Y. Zhu, S. Xiao, Y. Wu, T. Van Ree*, Solid Electrolytes, u *Y. Wu* (ur.), *Lithium - Ion Batteries: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2015, str. 342–396
10. *F. Alloin, C. Iojoiu*, Composite polymer electrolytes for electrochemical devices, u *C. Sequeira and D. Santos* (ur.), *Polymer electrolytes: Fundamentals and applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2010, str. 129–175.
11. *J. Evans, C.A. Vincent, P.G. Bruce*, Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes, *Polymer* **28** (1987) 2324–2328, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6)
12. *P.G. Bruce, M.T. Hardgrave, C.A. Vincent*, The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the Hittorf method, *Solid State*

- Ionics **53–56** (1992) 1087–1094, doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90295-Z](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90295-Z)
13. *F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati*, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature* **394** (1998) 456–458, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/28818>
 14. *S. Skaarup, K. West, B. Zachau-Christiansen*, Mixed phase solid electrolytes, *Solid State Ionics* **28–30** (1988) 975–978, [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90314-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(88)90314-1)
 15. URL: <http://www.sellchems.com/products/soluble-resin/poly-ethylene-oxide-cas-25322-68-3/> (15.5.2022.)
 16. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.049> (7.6.2022.)
 17. *X. Zhignag, D. He, X. Xie*, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 19218–19253, doi: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA03471J>
 18. *Y. Zhu, S. Xiao, Y. Wu, T. Van Ree*, Solid Electrolytes, u Y. Wu (ur.), *Lithium - Ion Batteries: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2015, str. 342–396.
 19. *J.E. Weston, B.C.H. Steele*, Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes, *Solid State Ionics* **7** (1982) 75–79, doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90072-8)
 20. *C. DeArmitt*, Functional Fillers for Plastics, *Applied Plastics Engineering Handbook* (2011.), str. 455-468., doi: [10.1016/B978-1-4377-3514-7.10026-1](https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10026-1)
 21. *Ebunoluwa Ayandele, Biswajit Sarkar and Paschalis Alexandridis*; Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites, *Nanomaterials* 2012, **2**, 445-475; doi:10.3390/nano2040445
 22. URL: <https://hybridplastics.com/product/https-hybridplastics-com-wp-content-uploads-2019-06-pg11903-pdf/> (5.6.2022.)
 23. *S. Sai Satyanatayala Reddy, J.V.R. Ravindra, N.Hanuman Reddy, Anji Reddy Polu*, A Novel Nanocomposite Polymer Electrolyte for Application in Solid State Lithium Ion Battery, 978-1-5386-5336-4/18, 2017.

24. URL: <https://www.iqsdirectory.com/articles/plastic-extrusion.html> (5.6.2022.)
25. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010., str. 1-6., 74-80., 176-210
26. Deena Titus, E. James Samuel, Selvaraj Mohana Roopan, Nanoparticle characterization techniques, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5>
27. HR EN ISO 11357-2: 2013 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height
28. HR EN ISO 11357-3: 2011 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization
29. *A. M. Rocco, R. P. Peveira, M. I. Felisberti*, Miscibility, crystallinity and morphological behaviour of binary blends of poly(ethylene oxide) and poly(methyl vinyl ether-maleic acid), *Polymer* **42** (2001) 5199
30. URL: <https://keminfo.pef.uni-lj.si/ro03m/ir.htm> (20.6.2022.)
31. *K. Magdić, V. Horvat-Radošević*, Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, *Kem. u Ind.* **62** (2013) 81–91
32. *I. Blanco, L. Abate, F.A. Bottino and P. Bottino*, Hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes (hib-POSS), A thermal decomposition study. *J Therm Anal Calorim.* **108** (2011) 807-810
33. *Ella Zinigrad, Liraz Larush, Milon Sprecher*, On the thermal behaviour of Li bis(oxalate)borate (LiBOB), June 2007. *Thermochimica Acta*, **457** (1), 64-69; doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2007.03.001>
34. *Rubina Kapić*, Karakterizacija PEO/POSS kompozita, Repozitorij Sveučilišta u Splitu, završni rad 2020.