

Utjecaj organski modificiranog montmorilonita Cloisite 25A i litijevog bis(oksalato)borata na strukturu i toplinska svojstva poli(etilen-oksida)

Skorić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:411886>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-06**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ ORGANSKI MODIFICIRANOG MONTMORILONITA
CLOISITE 25A I LITIJEVOG BIS(OKSALATO)BORATA NA
STRUKTURU I TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-OKSIDA)**

DIPLOMSKI RAD

PETRA SKORIĆ

Matični broj: 262

Split, listopad 2022.

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

**UTJECAJ ORGANSKI MODIFICIRANOG MONTMORILONITA
CLOISITE 25A I LITIJEVOG BIS(OKSALATO)BORATA NA
STRUKTURU I TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-OKSIDA)**

DIPLOMSKI RAD

PETRA SKORIĆ

Matični broj: 262

Split, listopad 2022.

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

**INFLUENCE OF ORGANICALLY MODIFIED MONTMORILONITE
CLOISITE 25A AND LITHIUM BIS(OXALATO)BORATE ON THE
STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF POLY (ETHYLENE
OXIDE)**

DIPLOMA THESIS

PETRA SKORIĆ

Parent number: 262

Split, October 2022.

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA
DIPLOMSKI RAD
Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Materijali**

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu od 17. prosinca 2020.

Mentor: prof. dr.sc. Matko Erceg

Pomoć pri izradi: dr. sc. Irena Krešić

UTJECAJ ORGANSKI MODIFICIRANOG MONTMORILONITA CLOISITE 25A I LITIJEVOG BIS(OKSALATO)BORATA NA STRUKTURU I TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

Petra Skorić, 262

Sažetak: Polimerni nanokompoziti dobiveni su miješanjem poli(etilen-oksida) molekulske mase, $\bar{M}_v=1\ 000\ 000$ (PEO10) s nanopunilom Cloisite 25A (25A) u masenim omjerima PEO10/25A 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 i 40/60 metodom interkalacije iz taljevine. Polimerni nanokompozitni elektroliti dobiveni su miješanjem PEO10 s 25A u navedenim omjerima uz dodatak soli litijevog bis(oksalato)borata (LiBOB) u količini da se zadovolji omjer 1:8 (Li : kisik iz PEO10) također metodom interkalacije iz taljevine. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ispitan je utjecaj dodatka nanopunila 25A i utjecaj dodatka soli LiBOB na toplinske prijelaze i kristalnost PEO10 u PEO10/25A i PEO10/25A/LiBOB uzorcima. Utvrđeno je da dodatak nanopunila 25A značajnije ne utječe na staklište, ali snižava kristalnost PEO10. Dodatak soli LiBOB u potpunosti narušava kristalnu strukturu PEO10. Primjenom termogravimetrijske analize (TGA) ispitivana je toplinska postojanost i utjecaj dodatka 25A i utjecaj dodatka soli LiBOB na toplinsku razgradnju PEO10 u PEO10/25A i PEO10/25A/LiBOB uzorcima. Utvrđeno je da se dodatkom nanopunila 25A snižava toplinska postojanost PEO10, a dodatak soli LiBOB na nju neznatno utječe. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) ispitan je utjecaj 25A i utjecaj dodatka soli LiBOB na strukturu PEO10 u PEO10/25A i PEO10/25A/LiBOB uzorcima. Dodatak 25A i soli LiBOB utječu na konformaciju PEO10, uz izraženiji utjecaj soli LiBOB.

Ključne riječi: polimerni elektrolit, nanokompozit, poli(etilen-oksid), Cloisite 25A

Rad sadrži: 59 stranicu, 63 slika, 8 tablica, 40 literaturnu referencu

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Miće Jakić - predsjednik
2. prof. dr. sc. Dražan Jozić - član
3. prof. dr. sc. Matko Erceg – član-mentor

Datum obrane: 27.10.2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD
DIPLOMA THESIS
University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate Study of Chemical Technology: orientation: Materials

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.6 (17th of December 2020)

Mentor: Matko Erceg, PhD, full prof.

Technical assistance: Irena Krešić, PhD

INFLUENCE OF ORGANICALLY MODIFIED MONTMORILONITE CLOISITE 25A AND LITHIUM BIS(OXALATO)BORATE ON THE STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF POLY (ETHYLENE OXIDE)

Petra Skorić, 262

Abstract: Polymer nanocomposites were obtained by mixing poly(ethylene oxide) of molecular weight $\bar{M}_v=1\ 000\ 000$ (PEO10) with Cloisite 25A (25A) nanofiller in weight ratios PEO10/25A 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 and 40/60 by the melt intercalation method. Polymer nanocomposite electrolytes were obtained by mixing PEO10 with 25A in the indicated ratios with the addition of lithium bis (oxalate) borate (LiBOB) salt in an amount to meet the 1: 8 ratio (Li: oxygen from PEO10) also by melt intercalation method. Using differential scanning calorimetry (DSC), the effect of nanofiller 25A addition and the effect of LiBOB salt addition on thermal transitions and PEO10 crystallinity in PEO10/25A and PEO10/25A/LiBOB samples were investigated. It was found that the addition of 25A does not significantly affect glass transition but lowers degree of crystallinity of PEO10. Addition of LiBOB salt completely disrupts the crystal structure of PEO10. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to investigate the thermal stability and the effect of additive 25A and the effect of the addition of LiBOB salt on the thermal decomposition of PEO10 in PEO10/25A and PEO10/25A/LiBOB samples. Nanofiller 25A was found to reduce the thermal stability of PEO10, and the addition of LiBOB salt slightly affected it. Using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), the effect of 25A and the effect of the addition of LiBOB salt on the structure of PEO10 in PEO10/25A and PEO10/25A/LiBOB samples were investigated. 25A nanofiller and LiBOB salts affect the PEO10 conformation, with a more pronounced influence of LiBOB salts.

Thesis contains: 59 pages, 63 figures, 8 tables, 40 references

Original in: Croatian Defence

Committee:

1. Miće Jakić, PhD assistant professor, chair person
2. Dražan Jozić, PhD, full professor, member
3. Matko Erceg, PhD, full professor, supervisor

Defence date:

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Matka Ercega u razdoblju od veljače 2021. do listopada 2022. godine.

Zahvaljujem se cijelom Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta koji su mi svojim stručnim znanjem i radom uvelike pomogli pri izradi ovog diplomskog rada. Posebno se zahvaljujem mentoru prof.dr.sc. Matku Ercegu i dr.sc. Ireni Krešić. Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima koji su mi pružali podršku tijekom cjelokupnog školovanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

- a) Pripremiti polimerne nanokompozite poli(etilen-oksida) molekulske mase $\bar{M}_v=1\ 000\ 000$ (PEO10) s organski modificiranim montmorilonitom Cloisite 25A (25A) metodom interkalacije iz taljevine (PEO10/25A).
- b) Pripremiti nanokompozitni polimerni elektrolit s nanopunilom Cloisite 25A i litijevim bis(oksalato)boratom (LiBOB) u polimernoj matrici PEO10 metodom interkalacije iz taljevine (PEO10/25A/LiBOB).
- c) Odrediti utjecaj nanopunila Cloisite 25A i soli LiBOB na kristalnost i toplinske prijelaze (staklišta, tališta, kristališta) PEO10 u uzorcima PEO10/25A odnosno PEO10/25A/LiBOB primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije.
- d) Odrediti utjecaj nanopunila Cloisite 25A i soli LiBOB na toplinsku stabilnost PEO10 u uzorcima PEO10/25A odnosno PEO10/25A/LiBOB primjenom termogravimetrijske analize.
- e) Odrediti utjecaj nanopunila Cloisite 25A i soli LiBOB na strukturu PEO10 u uzorcima PEO10/25A odnosno PEO10/25A/LiBOB primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.

SAŽETAK

Polimerni nanokompoziti dobiveni su miješanjem poli(etilen-oksida) molekulske mase, $\bar{M}_v=1\ 000\ 000$ (PEO10) s nanopunilom 25A u masenim omjerima PEO10/25A 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 i 40/60 metodom interkalacije iz taljevine. Polimerni nanokompozitni elektroliti dobiveni su miješanjem PEO10 s 25A u navedenim omjerima uz dodatak soli litijevog bis(oksalato)borata (LiBOB) u količini da se zadovolji omjer 1:8 (Li: kisik iz PEO10) također metodom interkalacije iz taljevine.

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ispitan je utjecaj dodatka nanopunila 25A i utjecaj dodatka soli LiBOB na toplinske prijelaze i kristalnost PEO10 u PEO10/25A i PEO10/25A/LiBOB uzorcima. Utvrđeno je da dodatak nanopunila 25A značajnije ne utječe na staklište, ali snižava kristalnost PEO10. Dodatak soli LiBOB u potpunosti narušava kristalnu strukturu PEO10.

Primjenom termogravimetrijske analize (TGA) ispitivana je toplinska postojanost i utjecaj dodatka 25A i utjecaj dodatka soli LiBOB na toplinsku razgradnju PEO10 u PEO10/25A i PEO10/25A/LiBOB uzorcima. Utvrđeno je da se dodatkom nanopunila 25A snižava toplinska postojanost PEO10, a dodatak soli LiBOB na nju neznatno utječe.

Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) ispitan je utjecaj 25A i utjecaj dodatka soli LiBOB na strukturu PEO10 u PEO10/25A i PEO10/25A/LiBOB uzorcima. Dodatak 25A i soli LiBOB utječu na konformaciju PEO10, uz izraženiji utjecaj soli LiBOB.

SUMMARY

Polymer nanocomposites were obtained by mixing poly(ethylene oxide) of molecular weight, $\bar{M}_v=1\ 000\ 000$ (PEO10) with Cloisite 25A (25A) nanofiller in weight ratios PEO10/25A 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 and 40/60 by the melt intercalation method. Polymer nanocomposite electrolytes were obtained by mixing PEO10 with 25A in the indicated ratios with the addition of lithium bis (oxalate) borate (LiBOB) salt in an amount to meet the 1:8 ratio (Li: oxygen from PEO10) also by melt intercalation method.

Using differential scanning calorimetry (DSC), the effect of nanofiller 25A addition and the effect of LiBOB salt addition on thermal transitions and PEO10 crystallinity in PEO10/25A and PEO10/25A/LiBOB samples were investigated. It was found that the addition of 25A does not significantly affect the glass transition but lowers degree of crystallinity of PEO10. Addition of LiBOB salt completely disrupts the crystal structure of PEO10.

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to investigate the thermal stability and the effect of additive 25A and the effect of the addition of LiBOB salt on the thermal decomposition of PEO10 in PEO10/25A and PEO10/25A/LiBOB samples. Nanofiller 25A was found to reduce the thermal stability of PEO10, and the addition of LiBOB salt slightly affected it.

Using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), the effect of 25A and the effect of the addition of LiBOB salt on the structure of PEO10 in PEO10/25A and PEO10/25A/LiBOB samples were investigated. Nanofiller 25A and LiBOB salts affect the PEO10 conformation, with a more pronounced influence of LiBOB salts.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Polimerni nanokompoziti.....	2
1.1.1. Nanopunila.....	3
1.1.2. Slojevita nanopunila.....	4
1.1.3. Vrste nanokompozita sa slojevitim nanopunilima	6
1.2. Priprava nanokompozita	7
1.2.1. Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine	7
1.2.3. Interkalacija iz taljevine	7
1.3. Poli(etilen-oksidi) (PEO).....	8
1.4. Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida)	9
2. EKSPERIMENTALNI DIO	10
2.1. Materijali.....	10
2.2. Priprema PEO10/25A uzoraka	11
2.3. Priprema PEO10/25A/LiBOB uzoraka	11
2.4. Metoda rada i aparatura.....	14
2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	14
2.4.2. Termogravimetrijska analiza	17
2.4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	20
3. REZULTATI	21
3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	21
3.2. Termogravimetrijska analiza	31
3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	40
4. RASPRAVA	48
4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	48
4.2. Termogravimetrijska analiza	50
4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	52
5. ZAKLJUČAK.....	56
6. LITERATURA:.....	57

UVOD

Poli(etilen-oksida) (PEO) je najjednostavniji polieter koji se dobiva polimerizacijom etilen-oksida. PEO može biti u širokom rasponu molekulskih masa od 300 gmol^{-1} do $10\,000\,000 \text{ gmol}^{-1}$. Fizikalna svojstva polimera mogu se poboljšati različitim dodacima, odnosno pripremom kompozita. U novije vrijeme ta poboljšanja se odvijaju na nanometarskoj skali pri čemu nastaju nanokompoziti, novi materijali u kojima punilo koje je nanometarskih dimenzija pridonosi novim, poboljšanim svojstvima koja izvorna polimerna matrica ne posjeduje. U ovom radu pripremljen je nanokompozit PEO10/25A koji se dobije miješanjem polimerne matrice poli(etilen-oksida) (PEO10) i organski modificiranog montmorilonita Cloisite 25A. Zabilježen je i veliki razvoj u području polimernih elektrolitnih materijala. Polimerni elektroliti omogućavaju veliki tehnološki potencijal za razvoj širokog spektra tankih, fleksibilnih, elektrokemijski sigurnih uređaja u čvrstom stanju. Materijali od poli(etilen-oksida) obećavajući su kandidati za polimerne matrice u čvrstim elektrolitima. Razlog tome su specifične prednosti kao što su visoka sigurnost, niska cijena, dobra elektrokemijska stabilnost i odlična kompatibilnost s litijevim solima. Pokazalo se da upotreba punila nanometarskih dimenzija igra važnu ulogu u dizajniranju elektrolita u smislu smanjenja kristalnosti PEO-a, što je bitno za komercijalnu proizvodnju čvrstih polimernih elektrolita iz razloga što visoka kristalnost PEO-a ograničava ionski prijenos pri niskim temperaturama.

U ovom radu ispituje se utjecaj nanopunila Cloisite 25A i utjecaj soli litijevog bis(oksalato)borata (LiBOB) na strukturu i toplinska svojstva poli(etilen-oksida) molekulske mase $\bar{M}_v = 1\,000\,000$ (PEO10) u PEO10/25A nanokompozitima i PEO10/25A/LiBOB polimernim elektrolitima.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimerni nanokompoziti

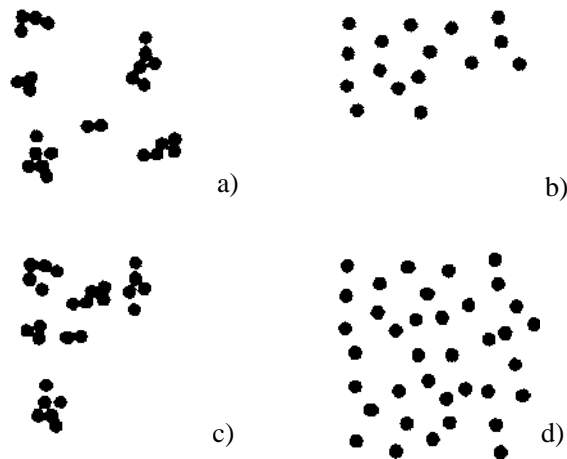
Nanokompoziti su višefazni čvrsti materijali u kojima bar jedna komponenta ima nanometarsku dimenziju. Obzirom da se svojstva materijala na nanometarskoj razini razlikuju od svojstava materijala na većim razinama, pravi nanokompoziti se smatraju novim materijalima (hibridima) u kojima komponente ili strukture nanometarskih dimenzija pridonose novim, poboljšanim i posebnim svojstvima.¹

Pojam polimerni nanokompoziti odnosi se na tvorevine kod kojih su najčešće anorganska punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici.²

Primarni cilj za postizanje dobrih svojstava polimernih nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranoost punila u polimernoj matrici i termodinamička stabilnost disperzije punila u polimernoj matrici. Raspodjela punila opisuje homogenost kroz uzorak, a dispergiranoost opisuje nivo aglomeriranosti punila. Da bi se postigla dobra dispergiranoost potrebno je povećati međufaznu površinu prevladavanjem unutarfaznih djelovanja, te na prikladan način stabilizirati sustav kako ne bi došlo do kasnijeg okrupnjavanja faza, što bi negativno utjecalo na svojstva. Da bi se postigli ovakvi uvjeti potrebno je razdvojiti čestice punila između kojih se nalaze jake međučestične sile koje ove čestice drže zajedno u nakupinama. Također, potrebno je osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimer/punilo. Ovisno o nanopunilu koje se koristi postoje i dodatne zapreke kao što su zamršenje isprepletenih nakupina jednodimenzijskih punila koje treba prevladati da bi došlo do stvaranja nanokompozita.

Povoljna termodinamika miješanja je ključna za nanočestice budući da se one drže zajedno privlačnim silama i teško je očekivati da će isključivo mehanički postupci miješanja biti djelotvorni za njihovo raspršenje.

Dobro raspršenje nanočestica u matrici rezultira pravim nanokompozitom pri relativno niskim koncentracijama punila (ispod 3 vol. % za tipične slojevite silikate ili 1 vol. % za jednostijene nanocjevčice). Bez dobrog raspršenja ni nanometarska dimenzija punila ni njihova specifična površina ne dolaze do izražaja i rezultirajući kompozit ubraja se u klasu klasičnih kompozita (unatoč nanometarskoj veličini čestica).¹

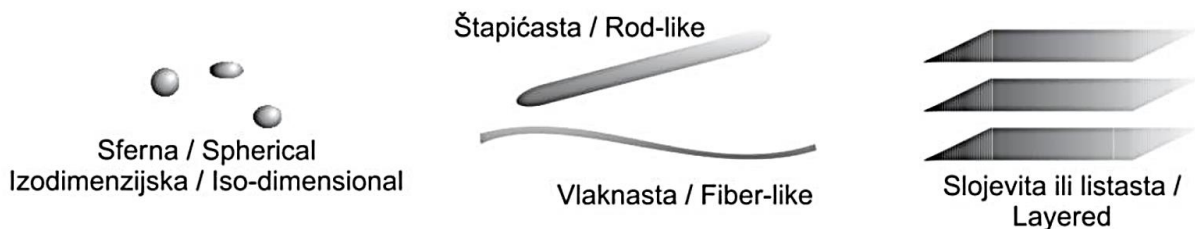


Slika 1. Moguće morfologije nanokompozita: a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost; b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost; c) slaba raspodjela, ali dobra dispergiranost; d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila ²

1.1.1. Nanopunila

Pod tipičnim nanopunilima/ojačavalima podrazumijevaju se:

- sferna ili izodimenzijaska punila, tj. sferične nano čestice nanometarskih dimenzija (čuća, SiO₂, poliedarski silseskvioksani i sl.)
- vlaknasta (fleksibilna) ili štapićasta (kruta) punila nanometarskog promjera, ali veće duljine (nanocjevčice i nanovlakna) u nanometarskom području (ugljikove nanocjevčice i nanovlakna npr.) i
- slojevita ili listasta punila s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom u kojima je jedino debljina slojeva ili listića punila u nanometarskom mjerilu.³



Slika 2. Podjela punila prema brojnosti dimenzija u nanometarskom području³

1.1.2. Slojevita nanopunila

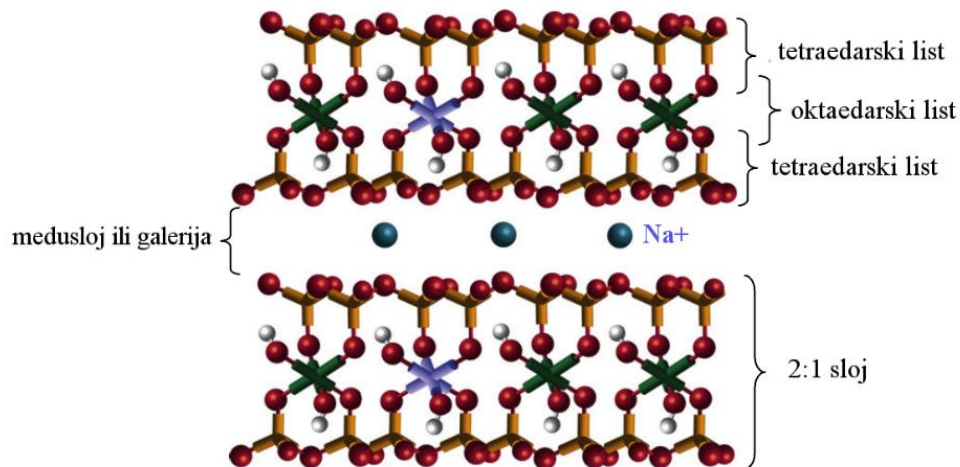
Najvažnije skupine pločastih (slojevitih) nanopunila su: slojeviti silikati ili filosilikati, slojevite silikatne kiseline te slojeviti dvostruki hidroksidi.

Slojeviti silikati, poput montmorilonita i saponita široko su rasprostranjeni minerali koji se lako mogu pronaći u prirodi te im je zbog svoje dostupnosti također i niska cijena. Nedostatak im je što sadrže velike količine nečistoća koje je na prikladan način potrebno ukloniti prije uporabe. Slojeviti hidroksidi, tj slojeviti dvostruki hidroksidi se također mogu pronaći u prirodi, ali puno rjeđe od slojevitih silikata, pa se uglavnom moraju sintetizirati za upotrebu u polimernim nanokompozitima.

Slojeviti silikati su pravilne unutarnje građe, a osnovni građevni blokovi su:

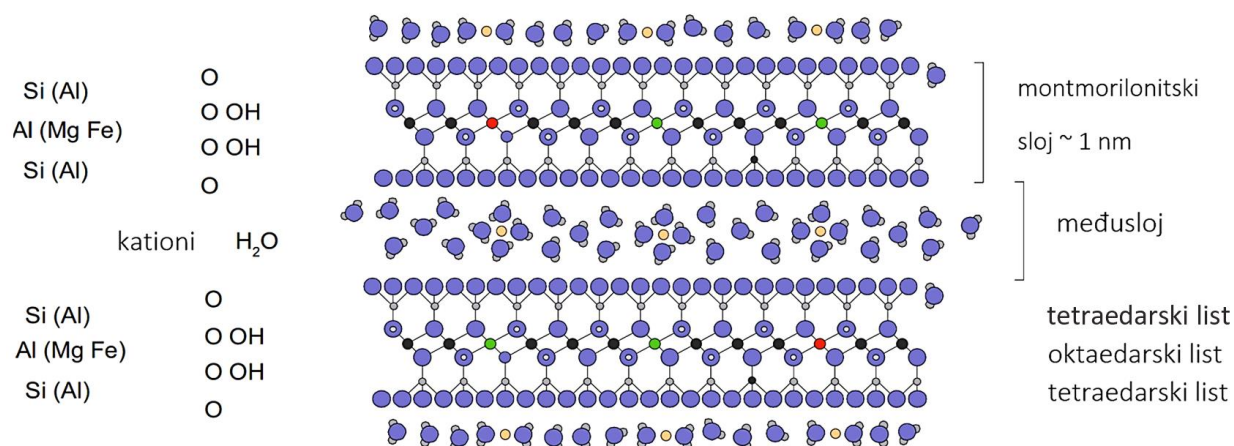
- tetraedarski slojevi izgrađeni od atoma silicija (Si) koji je tetraedarski okružen s atomima kisika(O) s kojima gradi kovalentnu vezu te
- oktaedarski slojevi izgrađeni od atoma aluminijsa (Al) koji je oktaedarski okružen s atomima kisika(O) s kojima gradi kovalentnu vezu

Filosilikati su jedna skupina alumosilikata, koji se često nazivaju i gline, a uglavnom su prirodnog podrijetla. Karakterizira ih slojevita struktura u kojoj se oktaedarski sloj (o), u kojem atom aluminijsa okružen s osam atoma kisika, nalazi između dva tetraedarska sloja (t) u kojima je atom silicija okružen s četiri atoma kisika. Dva sloja silicijevih tetraedara između kojih je umetnut sloj aluminijskih oktaedara formiraju t-o-t sloj. Tetraedarski sloj okrenut je vrhovima prema oktaedrima tako da dijele atome kisika.⁴ Tetraedarski slojevi i oktaedarski sloj kondenzirani su na taj način što su sve OH grupe sa vrhova tetraedra sa po jednom OH grupom iz oktaedarskog sloja stvorile novu zajedničku mrežnu ravninu, O₂OH, pri čemu se izdvaja jedna molekula vode po svakoj stvorenoj kemijskoj vezi. Po izdvajanju molekula vode iz dvije OH grupe preostaje jedan kisikov atom preko kojeg se ostvaruje veza tetraedarskih slojeva sa oktaedarskim.⁵



Slika 3. Struktura 2:1 filossilikta⁶

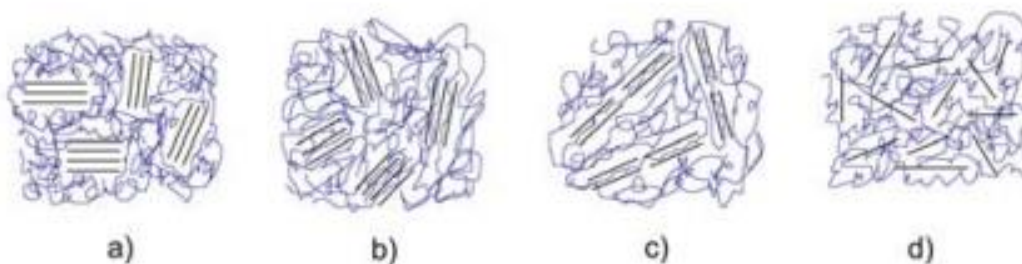
Slika 3 prikazuje strukturu 2:1 filossilikata. Ova osnovna 2:1 struktura sa silicijem u tetraedralnim listovima i aluminijem u oktaedarskim listovima, bez ikakvih zamjena atoma, naziva se pirofilit. Kada je u izvornoj pirofilit strukturi trovalentni Al-kation (Al^{3+}) u oktaedarskom sloju djelomično supstituiran s dvovalentnim Mg-kationom (Mg^{2+}), formira se struktura montmorilonita (MMT). Zbog izomorfne zamjene Al^{3+} s Mg^{2+} svaka jedinična slagalina ima negativan naboj između 0,5 i 1,3. U tom slučaju između slojeva nalazi se međusloj u kojem se nalaze kationi Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , koji kompenziraju negativni naboj slojeva. Posebna značajka ovakve strukture je da su slojevi vezani slabim elektrostatskim interakcijama, pa voda i druge polarne molekule mogu ući između slojeva, te dolazi do ekspanzije rešetke, što omogućava proces interkalacije i površinske modifikacije potrebne za dispergiranje slojevitog punila na nanorazini. Nanokompozit sa slojevitim nanopunilima dobiva se raslojavanjem jediničnih slagalina (slojeva) filossilikata.⁴



Slika 4. Struktura montmorilonita⁷

1.1.3. Vrste nanokompozita sa slojevitim nanopunilima

Slojeviti silikati imaju debljinu sloja približno 1 nm, a samo nekoliko postotaka slojevitih silikata čiji su slojevi dobro raspršeni u polimernoj matrici imaju mnogo veću površinu međudjelovanja polimera i punila u usporedbi s klasičnim mikrokompozitima (slika 5a). Ovisno o jakosti međupovršinskih interakcija mogu nastati sljedeće vrste nanokompozita: interkalirani, flokulirani i raslojeni (slika 5, b-d).⁸



Slika 5. Shematski prikaz različitih vrsta kompozita na temelju polimera i slojevitih silikata a) klasični mikrokompozit; b) interkalirani nanokompozit; c) interkalirani i flokulirani nanokompozit; d) raslojen (delaminirani) nanokompozit⁸

Kod interkaliranih nanokompozita polimerna matrica umetnuta je u strukturu slojevitog silikata na kristalografski regularan i ponavljajući način bez obzira na omjer punila i matrice, a u međusloju je smješteno nekoliko slojeva molekula polimera. Flokulirani nanokompoziti nastaju kad se interkalirani slojeviti silikati međusobno privuku zbog privlačnih sila između

hidroksiliranih bridova slojevitih silikata. Kod raslojenih nanokompozita slojevi silikata potpuno su odvojeni u kontinuiranoj polimernoj matrici, sadržaj punila je znatno manji u usporedbi s interkaliranimi. Raslojena morfologija je najpoželjnija jer znači i najveću moguću dodirnu površinu između punila i polimera te optimalna svojstva materijala.⁹ Stupanj raslojavanja pri raslojavanju slojevitih silikata, npr. u duromernoj matrici, ovisi o veličini i broju molekula modifikatora, strukturi silikata, umreživalu, uvjetima očvršćivanja (temperaturi i reakcijskom vremenu, viskoznosti, funkcionalnosti smole i sl.). Termodinamički je uvjet za raslojavanje da je promjena slobodne energije ΔG manja od nule, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, gdje je ΔH promjena entalpije, a ΔS promjena entropije.⁸

1.2. Priprava nanokompozita

1.2.1. Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine

Ovaj postupak označava direktno umetanje polimernih lanaca iz otopine u silikatne međuslojeve. Priprava polimera ili pretpolimera iz otopine u slučaju da se radi o slojevitim alumosilikatima zahtijeva takav sustav da polimer ili pretpolimer bude topiv u otapalu, te da slojeviti alumosilikat bubri u otapalu. Nabubreni alumosilikat miješa se s polimernom otopinom. Polimerne molekule istiskuju molekule otapala iz međuslojevitog prostora i ulaze između slojeva alumosilikata (t-o-t ili t-o). Otapalo ispari nakon čega se zadržava interkalirana struktura nanokompozita. Najveći nedostatak ovog postupka smatra se korištenje velikih količina otapala.⁸

1.2.2. Polimerizacija "in situ"

Nanokompoziti se ovom metodom pripremaju umetanjem odgovarajućih monomera u slojeviti silikat. Kod postupka polimerizacije in situ slojeviti alumosilikat bubri u kapljevatom monomeru ili otopini monomera što omogućava odvijanje procesa polimerizacije između slojeva. Polimerizacija monomera može biti inicirana toplinom, radijacijom ili inicijatorima, a sam postupak zahtijeva da je punilo u početku dobro raspršeno u monomeru.⁸

1.2.3. Interkalacija iz taljevine

Interkalacija iz taljevine je postupak koji ne zahtijeva upotrebu organskih otapala, te samim time postaje ekonomski i ekološki prihvatljiviji od drugih načina priprave polimernih

nanokompozita. Ovaj postupak uključuje mehaničko miješanje polimera s odgovarajuće modificiranim punilom te nakon toga temperiranje sustava, u statičkim uvjetima ili uz mehaničko naprezanje (u ekstruderu ili gnjetilici npr.) iznad temperature mekšanja polimera. Prednost je postupka što se ne rabe otapala i što je kompatibilan s postojećim tradicionalnim industrijskim postupcima preradbe polimera (ekstrudiranje, gnjetenje, injekcijsko prešanje).^{8,10} U ovom radu, polimerni nanokompozit je pripremljen postupkom interkalacije iz taljevine, gdje je poli(etilen-oksida) korišten kao polimer, a organski modificirani montmorilonit Cloisite 25A (25A) je korišten kao punilo.

1.3. Poli(etilen-oksida) (PEO)

Poli(etilen-oksida) (PEO) je najjednostavniji polieter koji se dobiva polimerizacijom etilen-oksida. Dostupan u širokom rasponu molekularnih masa od 300 g mol^{-1} do $10\,000\,000 \text{ g mol}^{-1}$.^{11,12}



Slika 6. Polimerizacija poli(etilen-oksida)¹³

PEO je polimer relativno novijeg datuma koji ima široku i raznoliku primjenu zahvaljujući svojstvima vodotopivosti i biorazgradivosti što ga čini ekološki prihvatljivim materijalom.¹⁴ Jeftin je, komercijalno dostupan i pokazuje svojstva električne vodljivosti (polielektrolit). Pri sobnoj temperaturi otapa se u vodi u svim omjerima, a osim u vodi topljiv je i u nekoliko organskih otapala (kloroform, dikloretan, benzen, toluen). Zbog svojstva da se lako ispire s kože, lako pjenu i otapa koristi se u različitim vodotopljivim proizvodima u farmaciji. Može povećati apsorpciju preko kože i tako povećati učinkovitost pojedinih dodataka, pa se koristi u cijelom asortimanu kozmetike. Folije PEO-a su idealne kao vodotopljivi ambalažni materijal koji se koristi u kućanstvu, industriji i poljoprivedi. Budući da pokazuje svojstva električne vodljivosti koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-ionskih baterija sendvič strukture, u kojima je polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode.¹⁵ Takve baterije sadrže više energije po jedinici mase od drugih Li-ion baterija. Nedostatak PEO-a kao polimernog elektrolita je visoki stupanj kristalnosti, pa mu je

pri sobnoj temperaturi vodljivost manja od 10^{-6} Scm^{-1} . Povećanje vodljivosti PEO-a postiže se kopolimerizacijom s drugim monomerima, čime se smanjuje sposobnost kristalizacije lanaca PEO. Na taj način povećava mu se udio amorfne faze u kojoj se primarno i odvija migracija iona. Vodljivost PEO-a može se povećati i dodatkom različitih metalnih soli, ali i pripremom nanokompozita s prirodnim i organski modificiranim montmorilonitima. Obzirom da posjeduje veliku toplinu taljenja PEO se u novije vrijeme koristi kao materijal za pohranu toplinske energije.¹⁶⁻²⁰

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

Elektrolit je medij koji se koristi za prijenos naboja u obliku iona između parova elektroda, a pojam polimerni elektrolit se odnosi na polimernu strukturu koju karakterizira značajna ionska provodnost pri sobnoj temperaturi. Polimerni elektroliti su u svom izvornom obliku sustavi bez otapala u kojima se ionski vodljiva faza dobiva otapanjem soli u polimernoj matrici visoke molekulske mase. Čvrsti polimerni elektrolit dobiva se otapanjem soli u polimeru visoke molekulske mase, pri čemu polimer ima ulogu čvrstog otapala soli dajući ione (katione i anione) koji difundiraju kroz polimernu matricu osiguravajući vodljivost primjenom električnog polja. Određeni polimer može djelovati kao otapalo za sol ako posjeduje:^{21,22}

- atome ili grupu atoma dovoljne elektron-donorske snage za formiranje koordinacijske veze s kationima,
- nisku barijeru rotacije veza potrebnu za segmentno gibanje polimernog lanca,
- prikladnu udaljenost između koordinacijskih centara zbog formiranja višestrukih interpolimernih veza s ionom.

Poli(etilen-oksid) se pokazao kao najbolji polimer koji ispunjava ove uvjete. Ponavljajuće jedinice etilen-oksida imaju dovoljnu donorsku snagu da s litijevim ionom stvaraju koordinacijske veze te imaju visoku fleksibilnost lanca koja potiče brzi prijenos iona.

Kao sol, u ovom radu korišten je litijev bis(oksalato)borat koji bi trebao djelovati kao omekšavalo te povećati udio amorfne faze elektrolita PEO-LiX. Očekuje se da će veliki ioni ometati proces kristalizacije PEO lanca i tako utjecati na povećanje amorfne faze s posljedičnim poboljšanjem ukupne ionske provodnosti.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

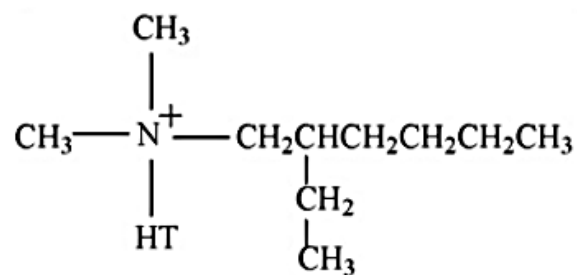
2.1. Materijali

- **PEO10**

Polimer: poli(etilen-oksidi) (Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, SAD) prah je bijele boje, molekulske mase $\bar{M}_v=1\,000\,000$ i viskoznosti 400-800 mPas.

- **Cloisite25A**

Nanopunilo: Cloisite 25A (Southern Clay Products, Inc., TX. SAD), prah



Slika 7. Kemijska struktura organskog modifikatora za Cloisite 25A

HT je hidrogenirani loj (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14; anion: CH_3SO_4^-).

Tablica 1. Karakteristična fizička svojstva organski modificiranog montmorilonita

Nanopunilo	Koncentracija modifikatora	Vlaga/%	Gubitak žarenjem/%	Organski modifikator	Gustoća/ gcm^{-3}	Veličina čestica		
						<2 μm	<6 μm	<13 μm
Cloisite 25A	95 meq/100 g gline	<2%	34%	2MHTL8	1,87	10%	50%	90%

- **Litijev bis(oksalato)borat, LiBOB**

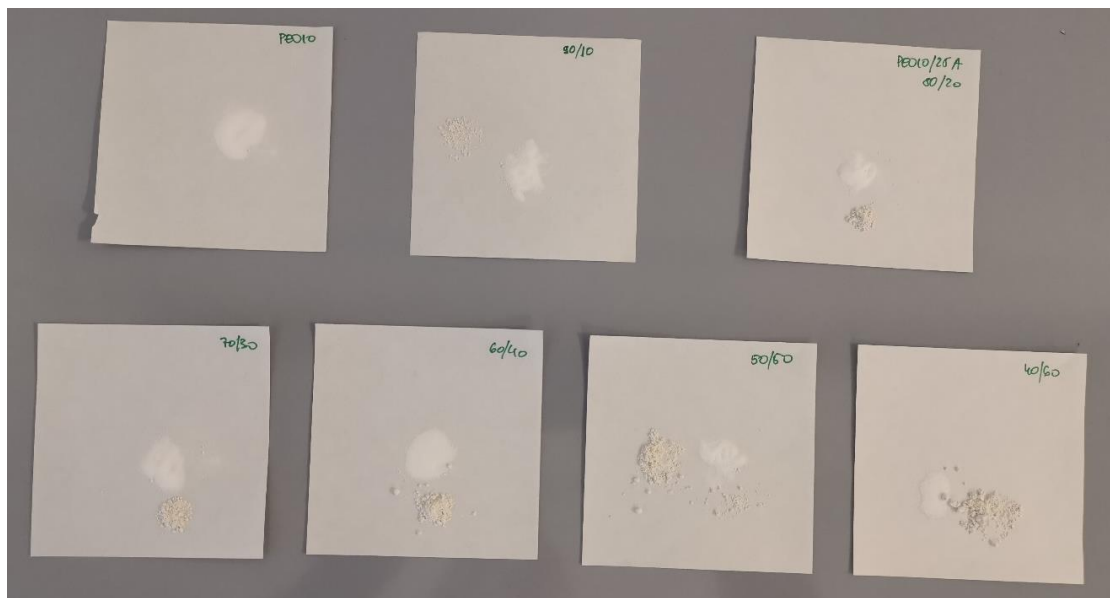
Sol: prah litijevog bis(oksalato)borata (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD), molekulske mase $M_v=193,79 \text{ g mol}^{-1}$.

2.2. Priprema PEO10/25A uzoraka

Uzorci PEO10/25A nanokompozita pripremljeni su metodom interkalacije iz taline. Uzorci su pripremljeni s različitom omjerima polimera i punila (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60) i prikazani su kao x/y pri čemu x predstavlja maseni udio polimera (PEO10), a y maseni udio punila (25A). Uzorci su izvagani kako bi se zadovoljio određeni maseni udio pojedine komponente, a nakon vaganja su homogenizirani miješanjem u ahatnom tarioniku s tučkom (slika 9) u vremenu od 5 min. Nakon homogenizacije (slika 10), uzorci su prešani jednu minutu pri sobnoj temperaturi uz pritisak od 5 t pri čemu nastaju uzorci u obliku pastila promjera 13 mm (slika 12). Dobiveni uzorci u obliku pastila se suše u vakuum sušioniku 8 sati pri temperaturi od 90 °C pri čemu dolazi do interkalacije iz taljevine. Uzorci se nakon sušenja hlade i ispitivaju se primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije, termogravimetrijskom analizom i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.

2.3. Priprema PEO10/25A/LiBOB uzoraka

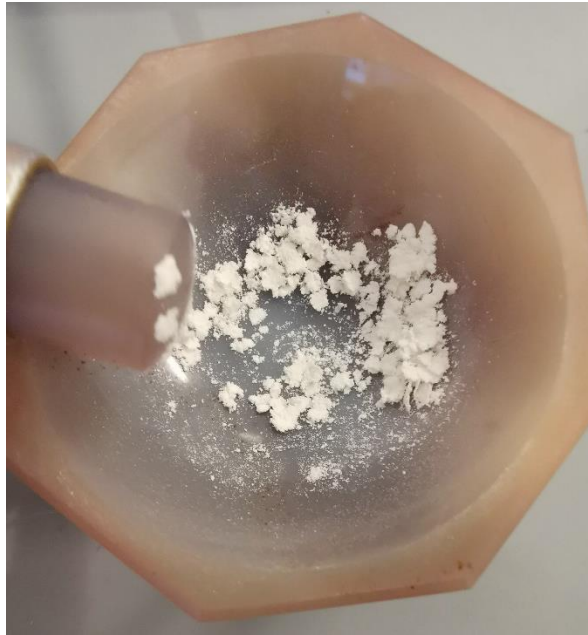
Uzorci PEO10/25A/LiBOB nanokompozita su pripremljeni na isti način kao i uzorci PEO10/25A nanokompozita, samo je uzorcima dodana sol litijev bis(oksalato)borat u omjeru 1:8 (Li: kisik iz PEO10). Broj atoma kisika je izračunat iz poznate mase i molekulske mase PEO-a uzimajući u obzir broj ponavljajućih jedinica PEO-a.



Slika 8. Izvagani uzorci različitog masenog udjela punila



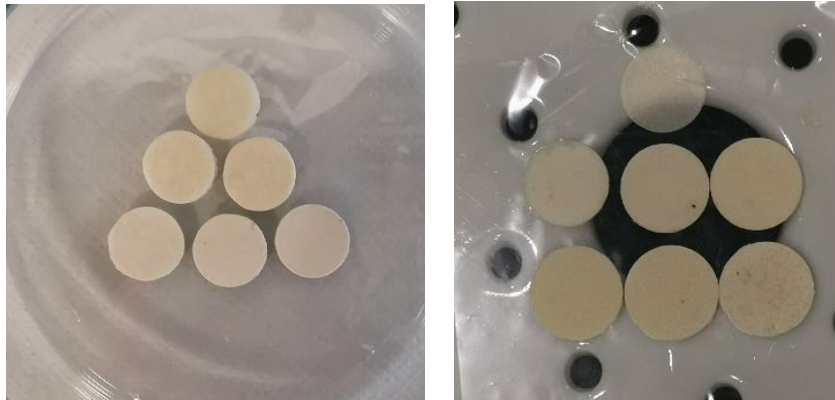
Slika 9. Ahatni tarionik s tučkom



Slika 10. Homogenizacija uzorka miješanjem



Slika 11. Preša Specac



Slika 12. Uzorci prije sušenja i nakon sušenja

2.4. Metoda rada i aparatura

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za snimanje uzoraka korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo 823^e (slika 13), a za obradu podataka je korišten STAR^e software.



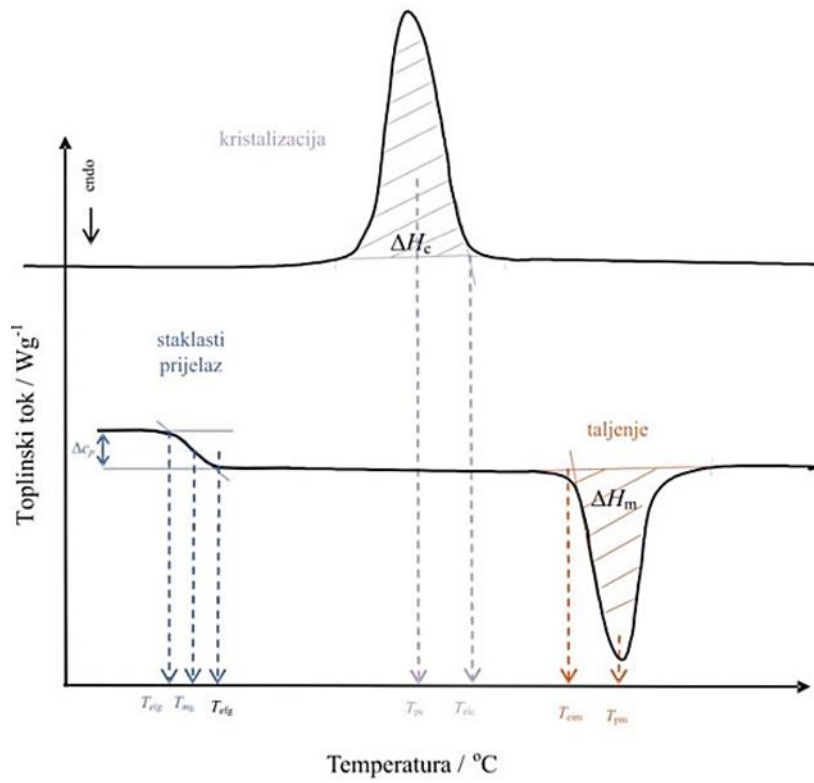
Slika 13. Uređaj za DSC (Mettler Toledo 823^e)²³

DSC uređaj se termostatira plinom dušikom uz protok od $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Uzorci se izvažu, postavljaju u aluminijske posudice koje se poklope poklopcem. Posudice s uzorkom se zatvaraju u preši, a prije postavljanja u uređaj se na vrhu poklopca probuši rupica kako bi plinoviti produkti koji nastaju uslijed zagrijavanja mogli izaći.

Aluminijska posudica s uzorkom postavi se na lijevi dio mjernog osjetila (S) DSC uređaja, a prazna aluminijska posudica s poklopcem na desni dio mjernog osjetila (R) DSC uređaja (slika 14).



Slika 14. Mjerno osjetilo (FRS 5) DSC uređaja Mettler Toledo 823^e 24



Slika 15. Značajke krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije na općem DSC termogramu

Tablica 2: Značajke DSC krivulje ²⁵

Značajke	Oznaka	Metoda
Staklište	T_{eig} – ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza / °C	HRN ISO 11357-2: 2009 ²⁶
	T_{mg} – temperatura na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza / °C	
	T_{efg} – ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza / °C	
	Δc_p – promjena specifičnog kapaciteta staklišta / J·g ⁻¹ °C ⁻¹	
Talište	T_{eim} – ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C	HRN ISO 11357-3: 2009 ²⁷
	T_{pm} – temperatura u minimumu taljenja / °C	
	T_{efm} – ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C	
	ΔH_m - toplina taljenja / J g ⁻¹	
Kristalište	T_{eic} - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C	HRN ISO 11357-3: 2009 ²⁷
	T_{pc} – temperatura u maksimumu kristalizacije / °C	
	T_{efc} – ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C	
	ΔH_c – toplina kristalizacije / J g ⁻¹	

Površina ispod endotermne krivulje taljenja na DSC krivulji (slika 15) izravna je mjera topline taljenja (ΔH_m). Toplina taljenja ekvivalentna je stupnju kristalnosti (X_c) što omogućava određivanje udjela kristalnosti u uzorku prema izrazu:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_0 \cdot w} \times 100 \quad (1)$$

ΔH_m – toplina taljenja određena DSC analizom

ΔH_{cc} – toplina hladne kristalizacije PEO određena DSC analizom

ΔH_0 – toplina taljenja čiste kristalne komponente, za 100% kristalni PEO $\Delta H_0 = 205 \text{ J g}^{-1}$ ²⁸

w – maseni udio komponente kojoj se određuje postotak kristalnosti

Analizirani uzorci su prvo ohlađeni sa $25 \text{ }^\circ\text{C}$ na $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ te 10 minuta držani pri toj temperaturi. Nakon toga su uzorci zagrijani na $120 \text{ }^\circ\text{C}$ te 5 minuta zadržani pri toj temperaturi. Zatim su ohlađeni na temperaturu $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ te 10 minuta zadržani pri toj temperaturi. Na kraju su uzorci ponovo zagrijani na $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Brzina zagrijavanja i hlađenja uzoraka je bila konstantna i iznosila je $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Brzina protoka plina je također bila konstantna tijekom cijelog mjerenja (N_2 , $q = 30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

2.4.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza je provedena na uređaju Pyris 1 TGA (Perkin Elmer, SAD) (slika 16).

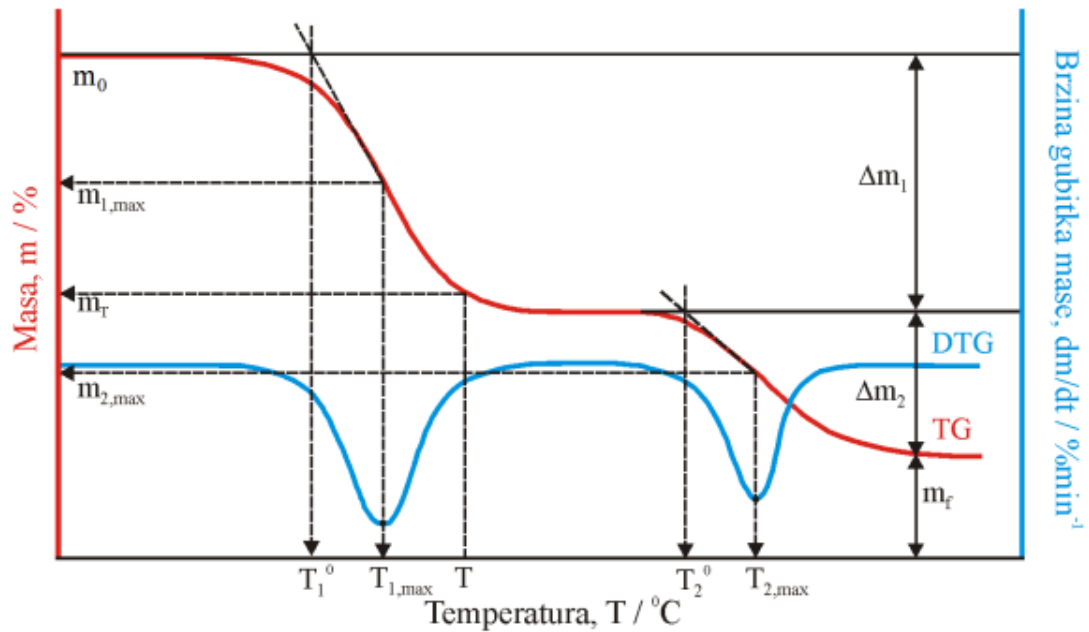
Osnovni dio uređaja je termovaga. Jedan kraj vage na kojem se nalazi ispitivani uzorak umetnut je u termopec. Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase ispitka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase ispitka. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin. U ovom radu korišten je inertni plin dušik, N_2 . Protok plina je konstantan i iznosi $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Slika 16. Aparatura za termogravimetrijsku analizu, Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer)

Izvagani uzorci su podvrgnuti temperaturnom programu koji podrazumijeva zagrijavanje od početne temperature ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$) do konačne temperature ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) uz brzinu zagrijavanja $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

Termogravimetrijska (TG) krivulja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase. Oblik krivulje ovisi o brzini grijanja, obliku i masi ispitka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom ili udio toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Diferencijalna (DTG) krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari. Također se mjerenjem relativnih površina ispod maksimuma može procijeniti relativan gubitak mase pojedinih komponenti. Tipične TG i DTG krivulje pokazane su na slici 17.



Slika 17. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja ²⁹

Podaci koji se mogu odrediti neizotermnom toplinskom razgradnjom iz termogravimetrijskih krivulja su sljedeći:

T_1^0 , T_2^0 - temperature početka pojedinog stupnja razgradnje / °C,

$T_{1,max}$, $T_{2,max}$ - temperature pri maksimalnim brzinama razgradnje / °C,

$m_{1,max}$, $m_{2,max}$ - ostatne mase pri maksimalnim brzinama razgradnje / °C,

Δm_1 , Δm_2 - gubitci mase u pojedinom razgradnom stupnju / %,

m_T - masa ispitka pri odabranoj temperaturi T / %,

m_f - ostatna masa ispitka na kraju procesa razgradnje / %,

R_{max} - maksimalna brzina razgradnje % min⁻¹. ²⁹

2.4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Za provedbu infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom korišten je Perkin-Elmer Spectrum One spektrometar (slika 18).



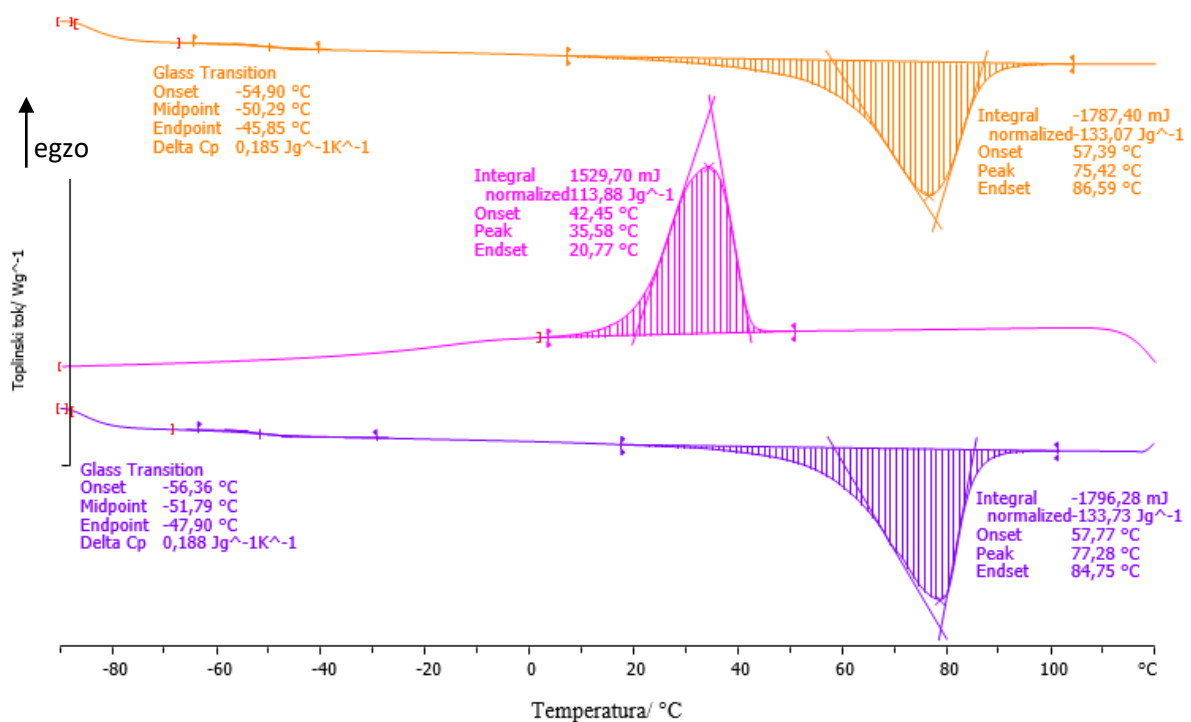
Slika 18. FT-IR spektrometar, Perkin-Elmer Spectrum One

Spektri su snimljeni tehnikom horizontalne prigušne totalne refleksije (HATR, engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*). Uzorci PEO10/25A i PEO10/25A/LiBOB postavljeni su na ravni kristal od cinkovog selenida (ZnSe) s kutem upadne zrake od 45° . Pazeći na dobar međusobni kontakt uzorka i kristala, pomoću poluge za primjenu sile, izvršeno je snimanje u području $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ uz vrijednosti spektralne rezolucije 4 cm^{-1} . Snimanje svakog uzorka je ponovljeno 10 puta, a dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.

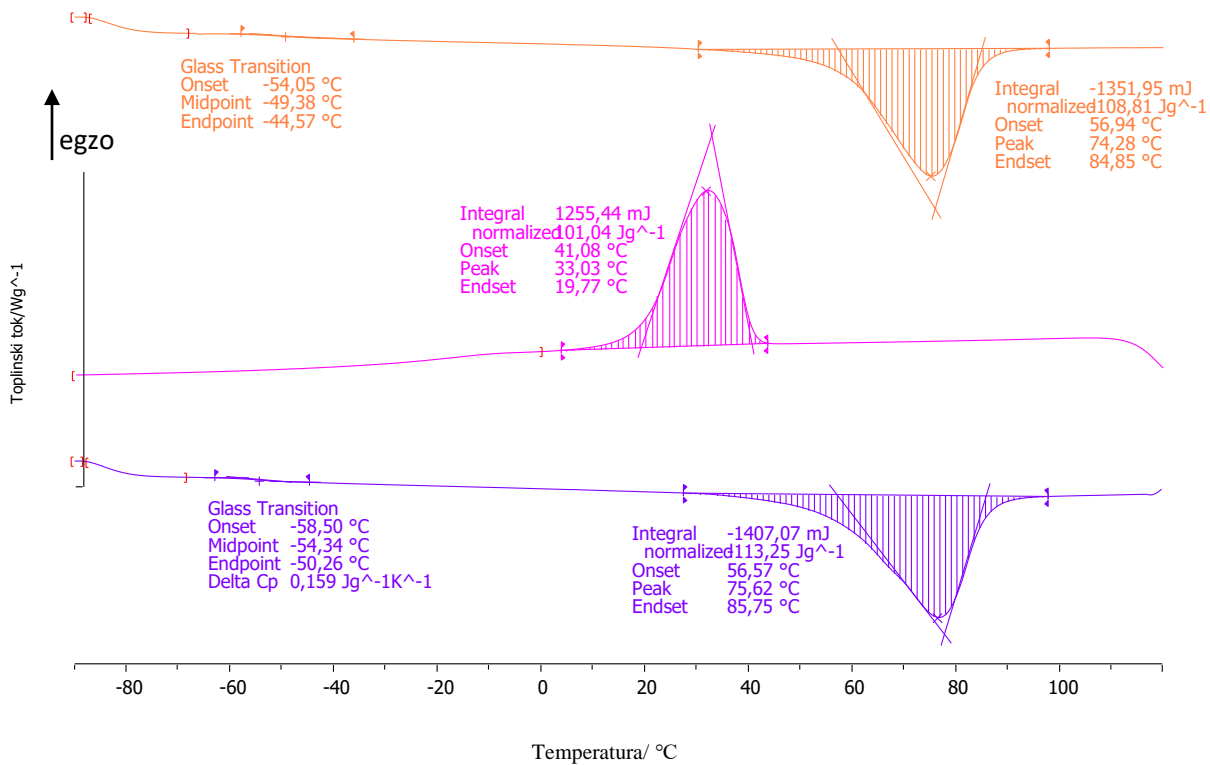
3. REZUTATI

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

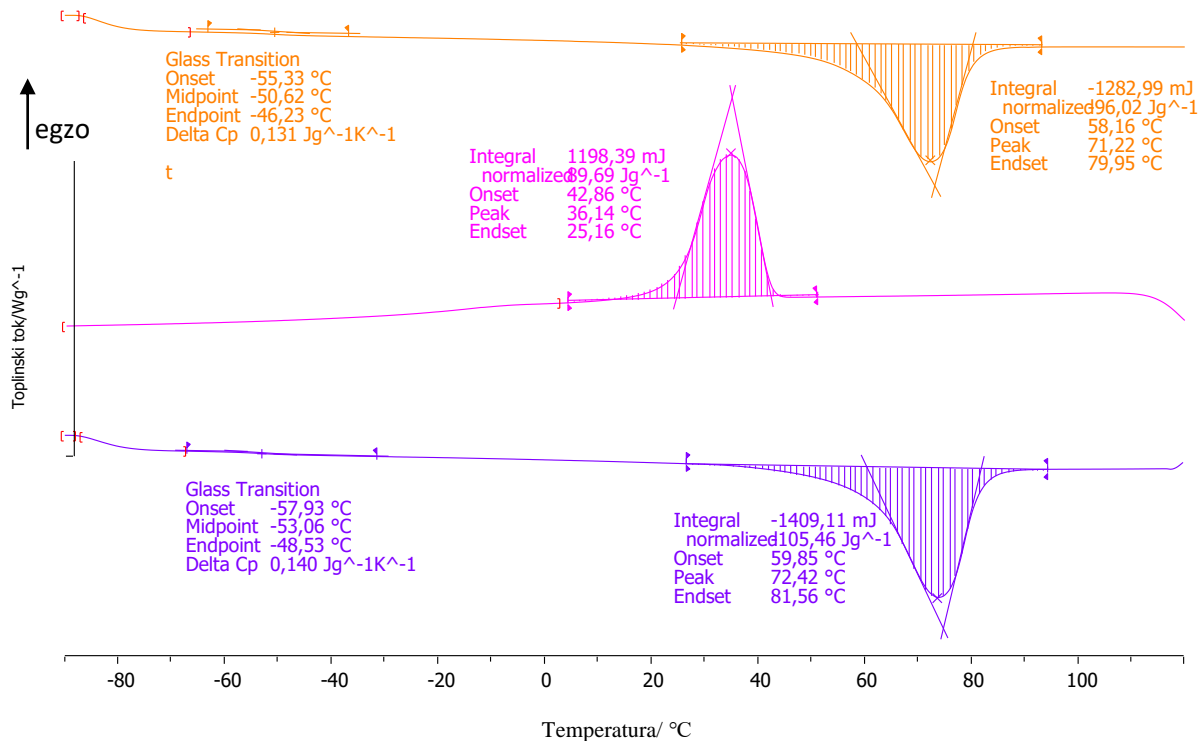
Normalizirane DSC krivulje svih analiziranih uzoraka prikazane su na slikama 19-33. Iz njih očitane vrijednosti staklišta, tališta i topline taljenja (ΔH_m), kristališta i entalpije kristalizacije (ΔH_c) i hladne kristalizacije (ΔH_{cc}) prikazane su u tablicama 3, 4 i 5. Krivulja prvog ciklusa zagrijavanja označena je ljubičastom bojom, krivulja hlađenja označena je rozom bojom, a krivulja drugog zagrijavanja označena je narančastom bojom.



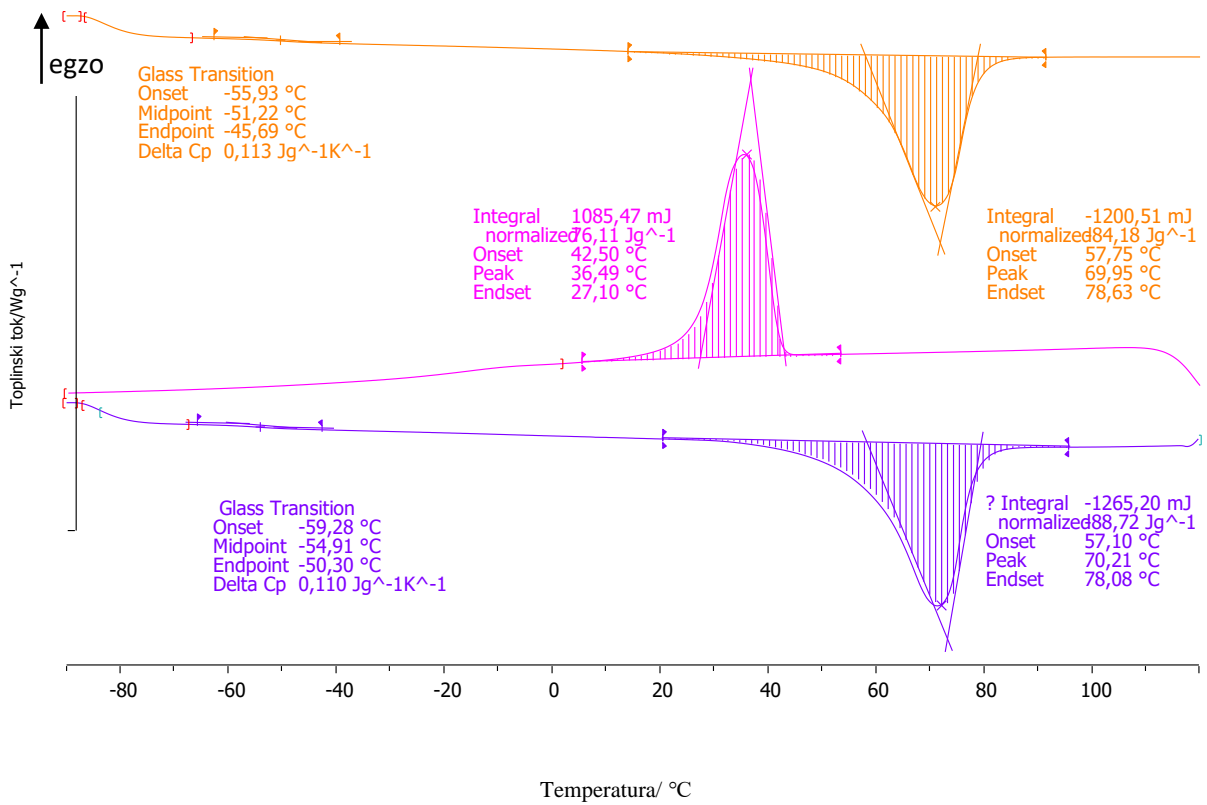
Slika 19. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10



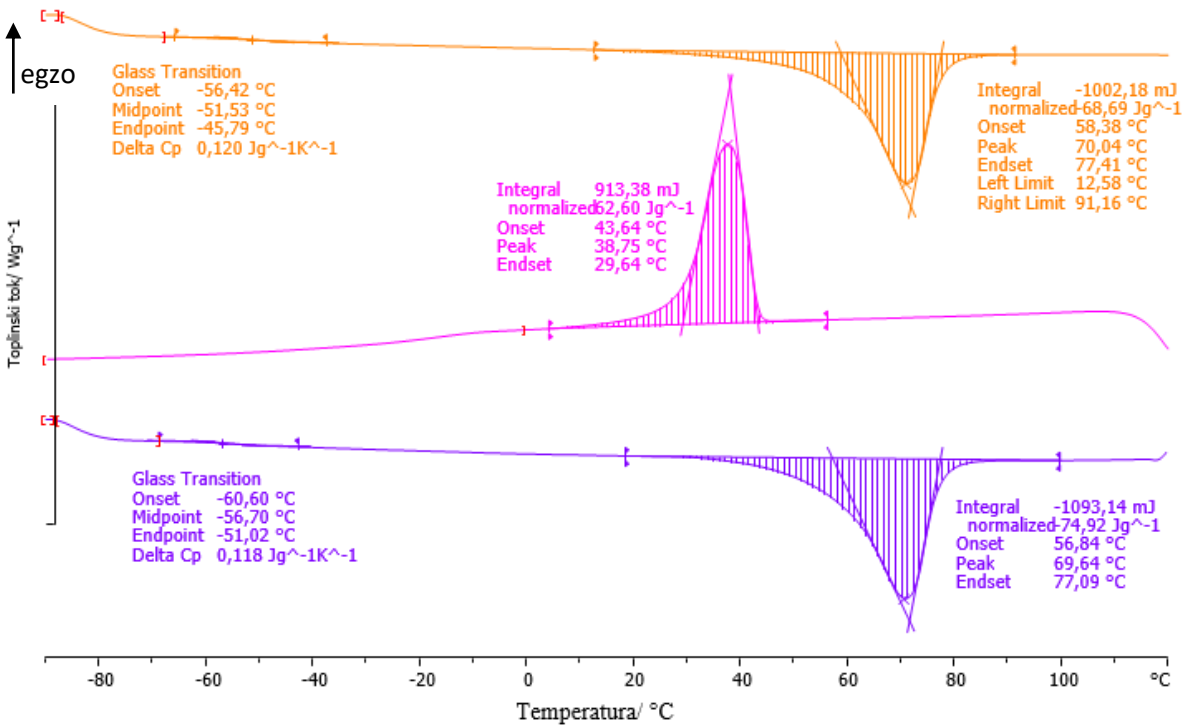
Slika 20. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A 90/10



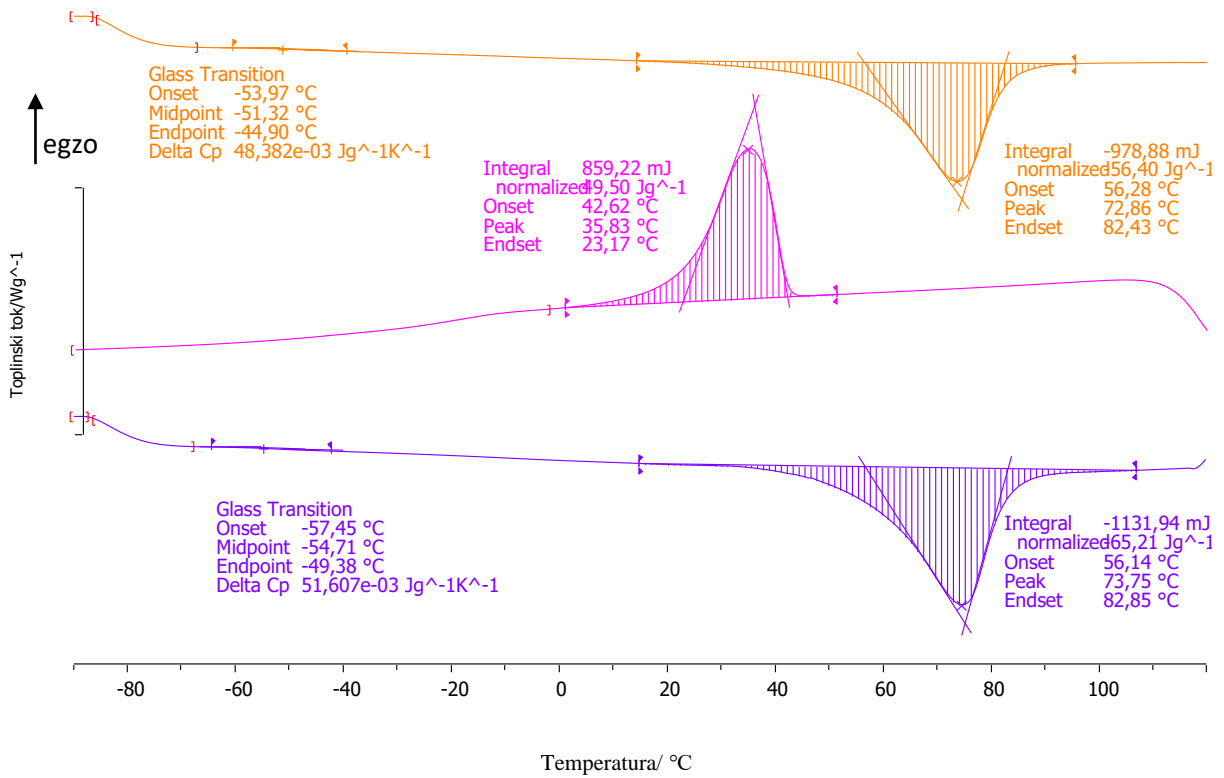
Slika 21. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A 80/20



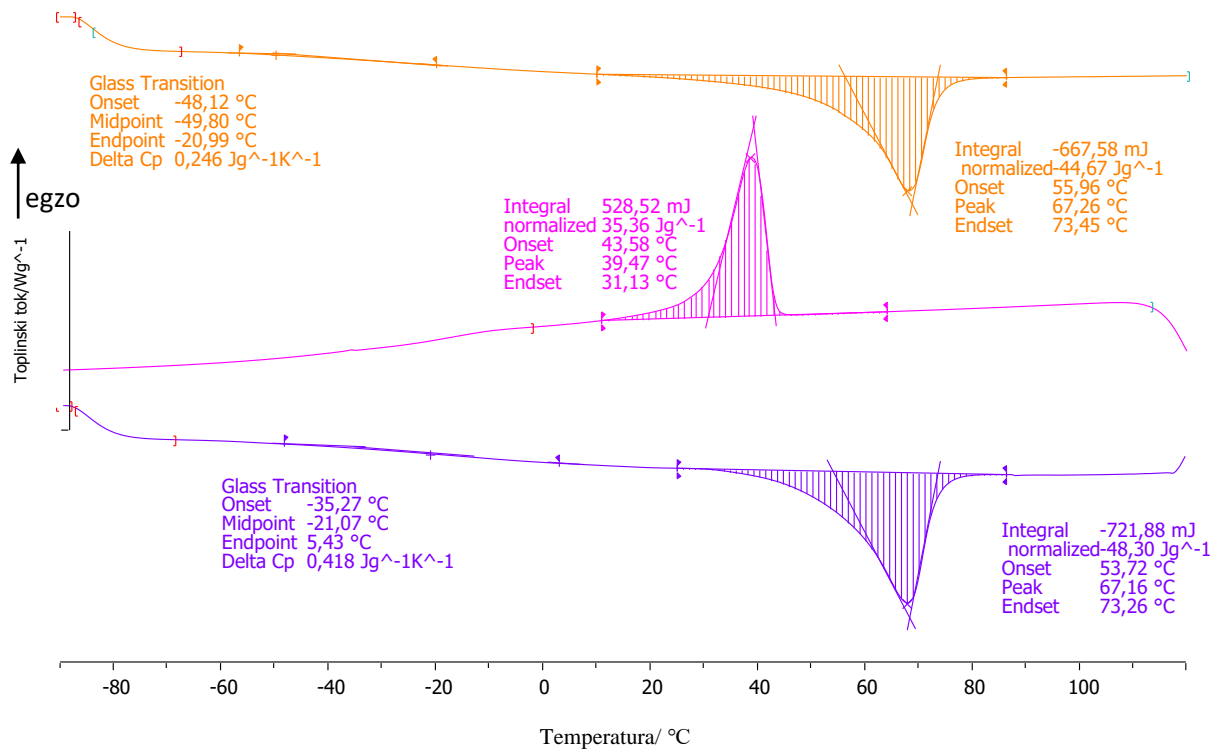
Slika 22. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A 70/30



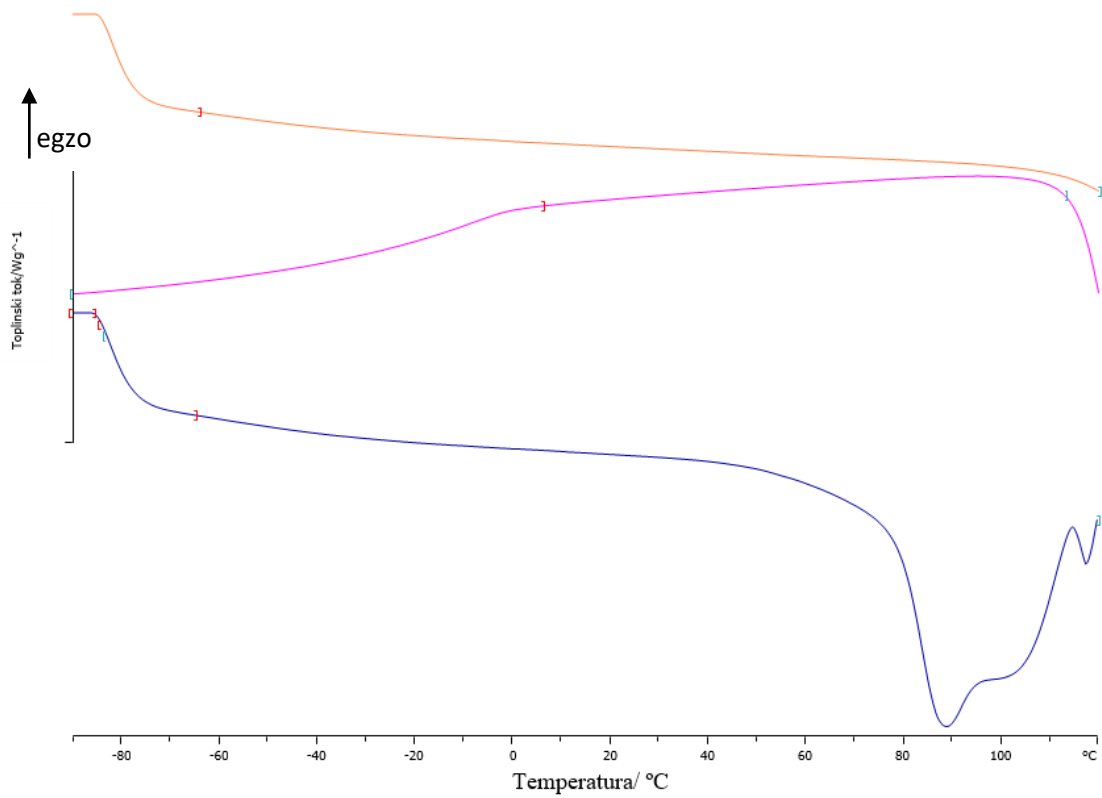
Slika 23. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A 60/40



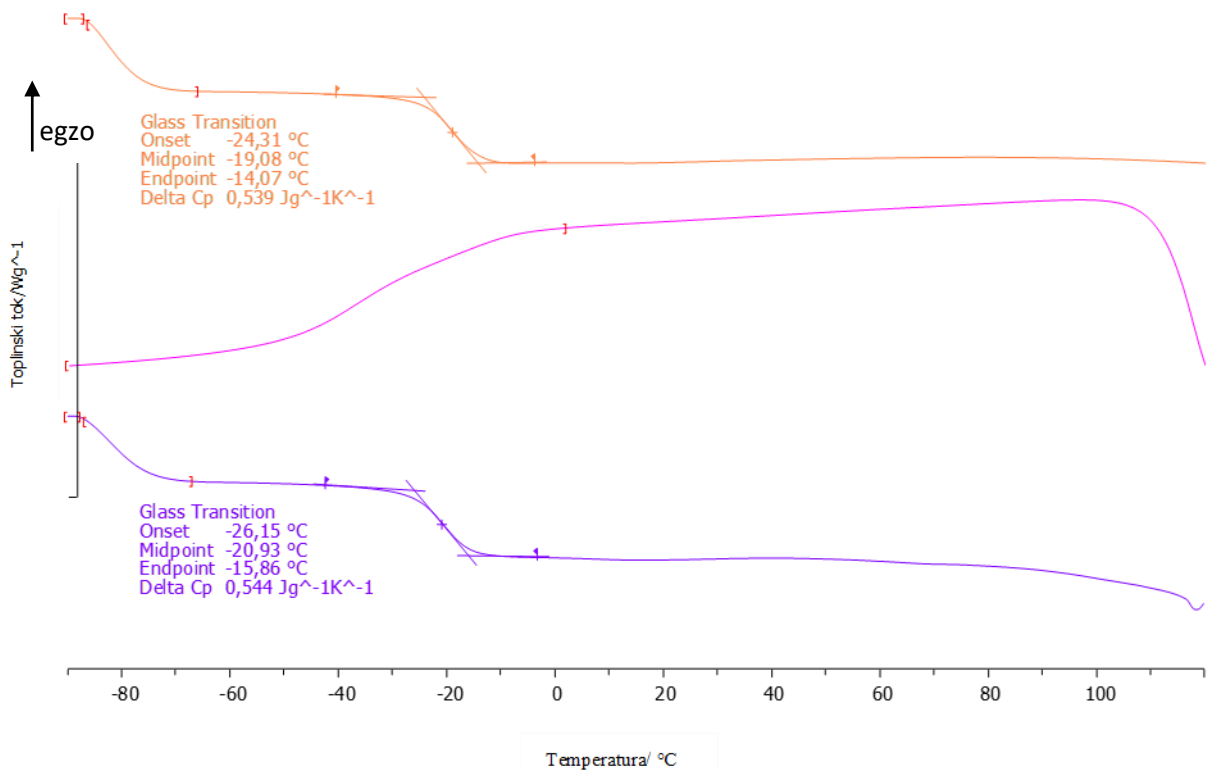
Slika 24. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A 50/50



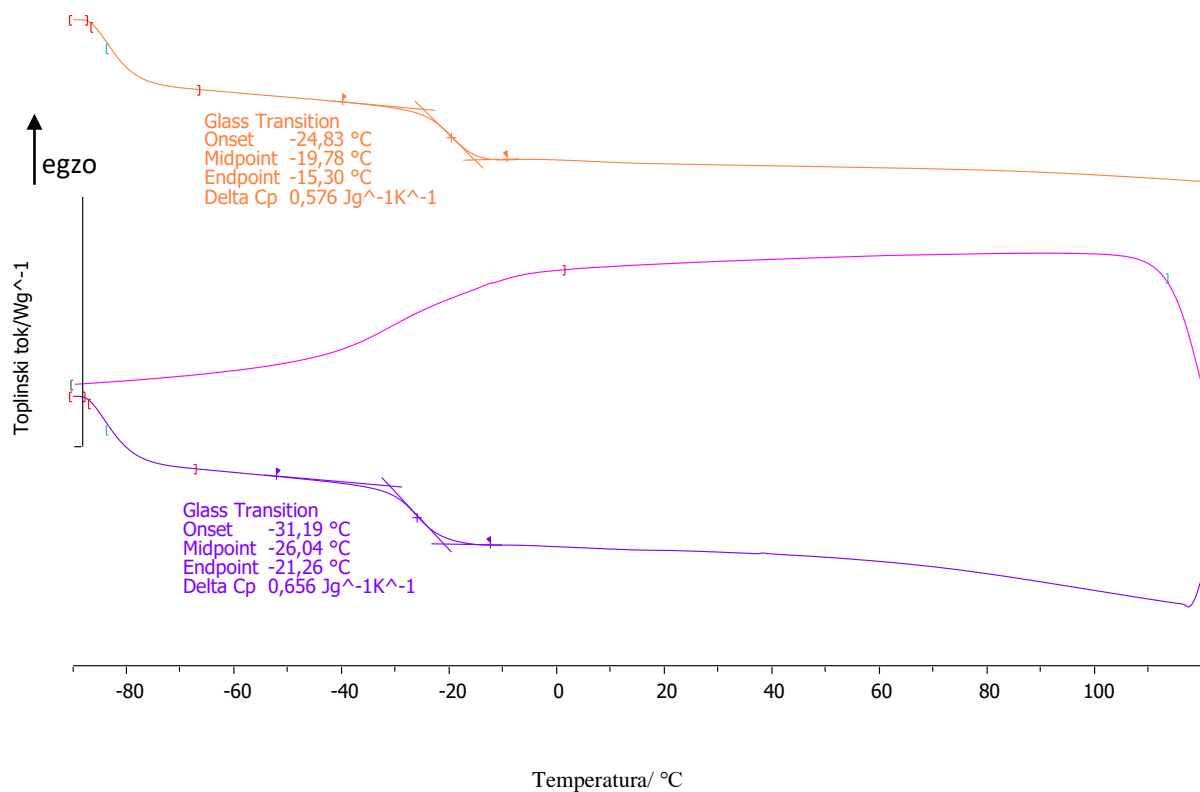
Slika 25. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A 40/60



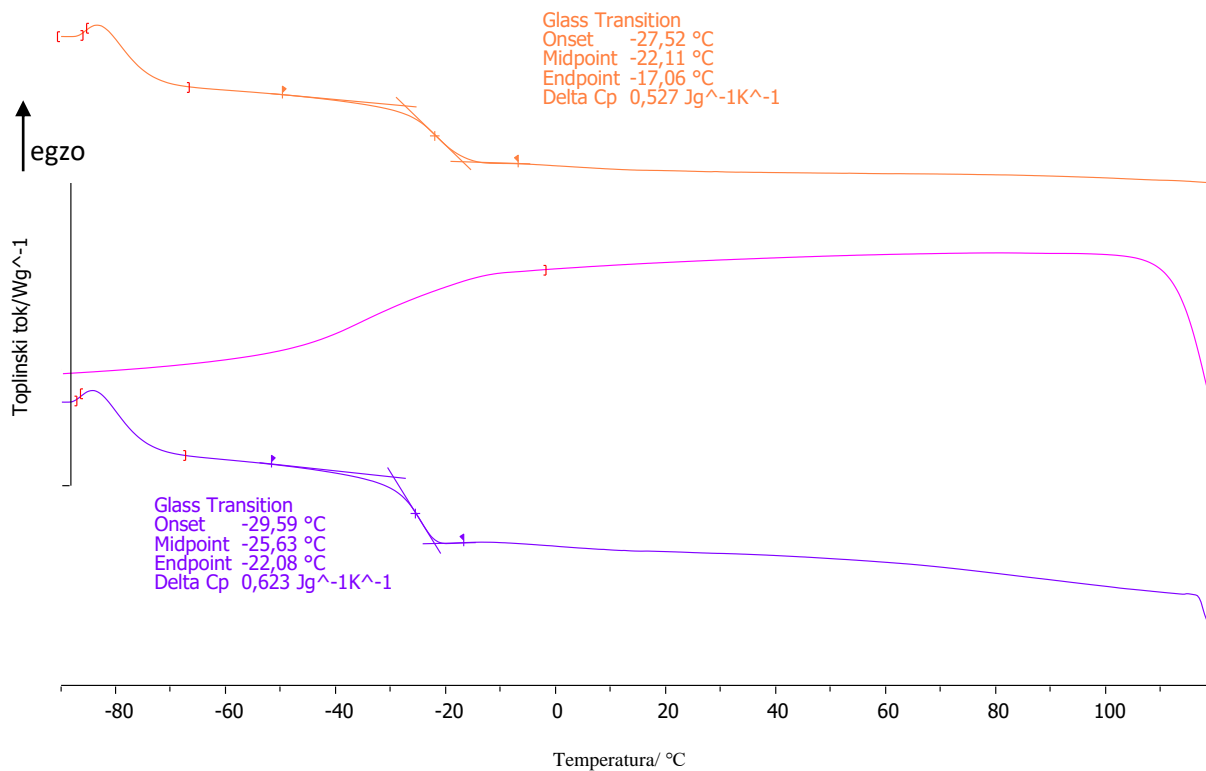
Slika 26. Normalizirane DSC krivulje uzorka LiBOB



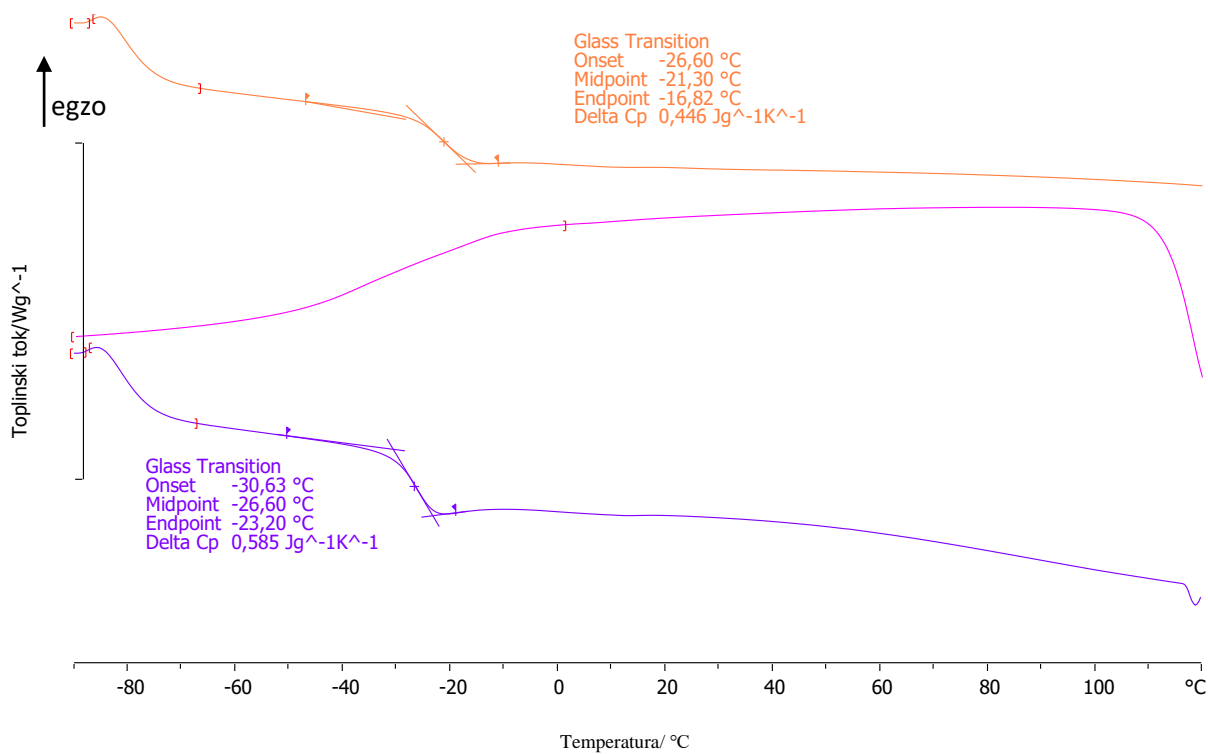
Slika 27. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/LiBOB



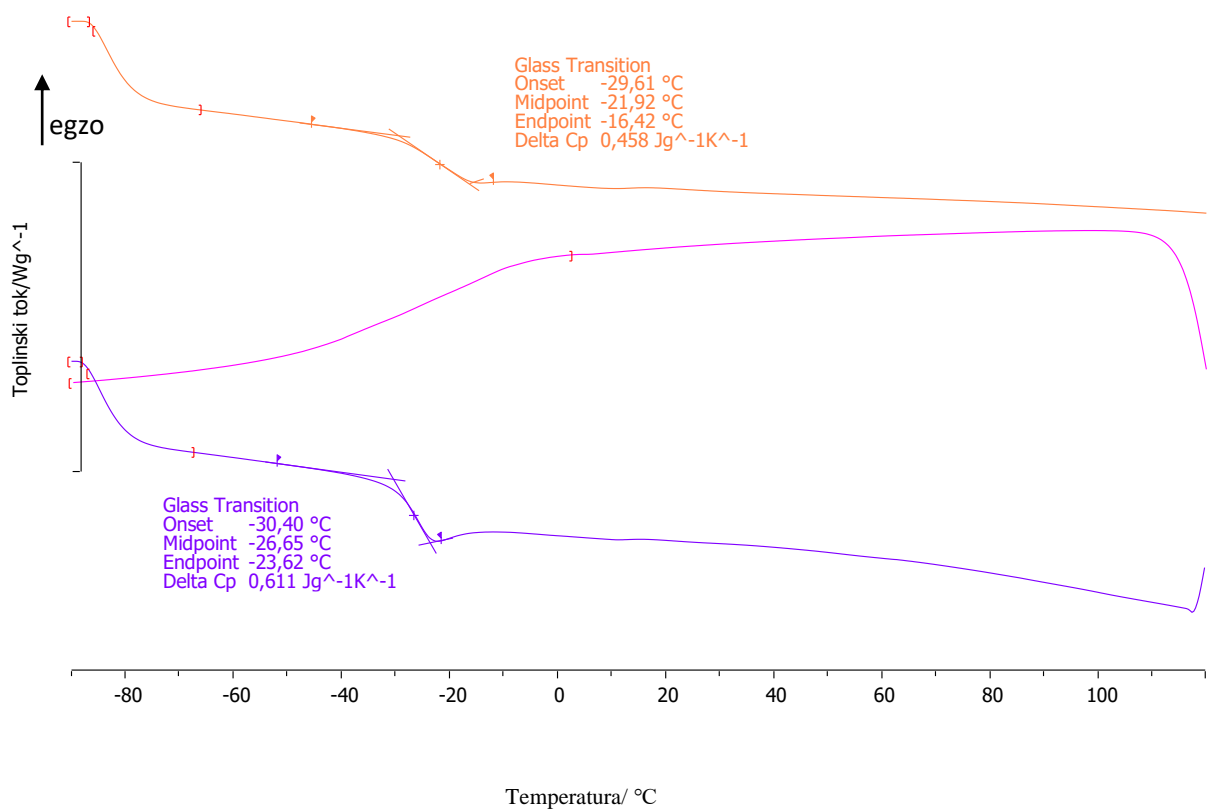
Slika 28. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A/LiBOB 90/10



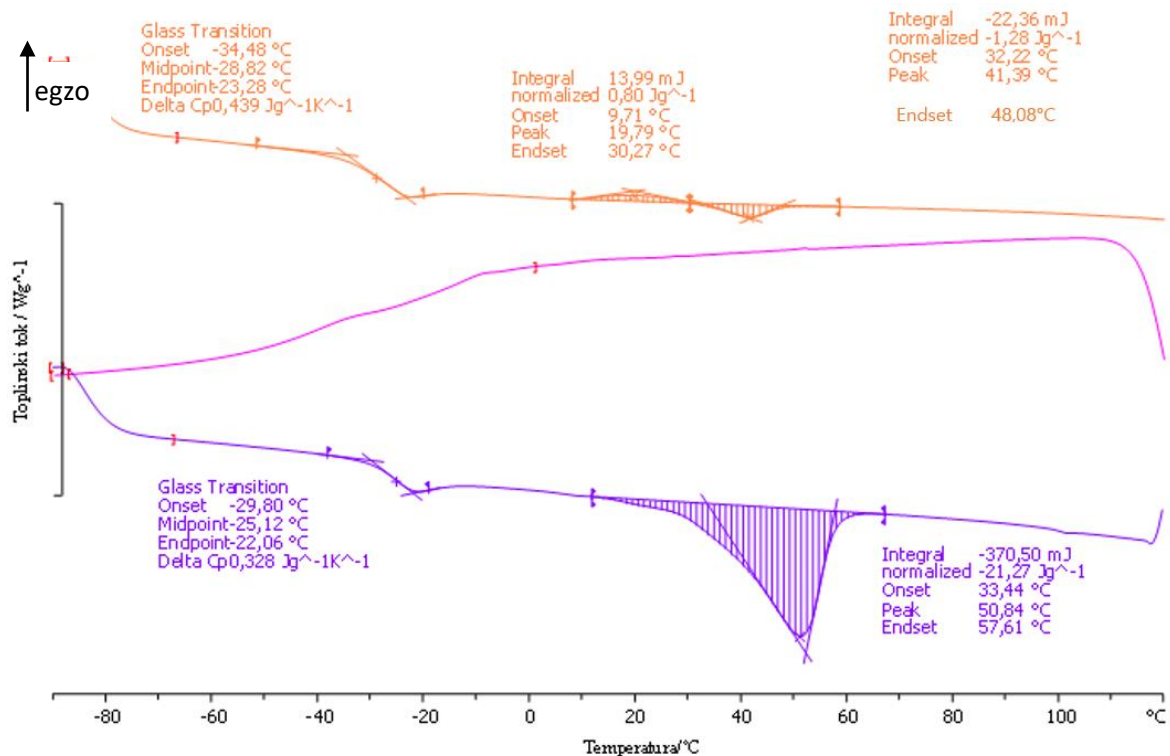
Slika 29. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A/LiBOB 80/20



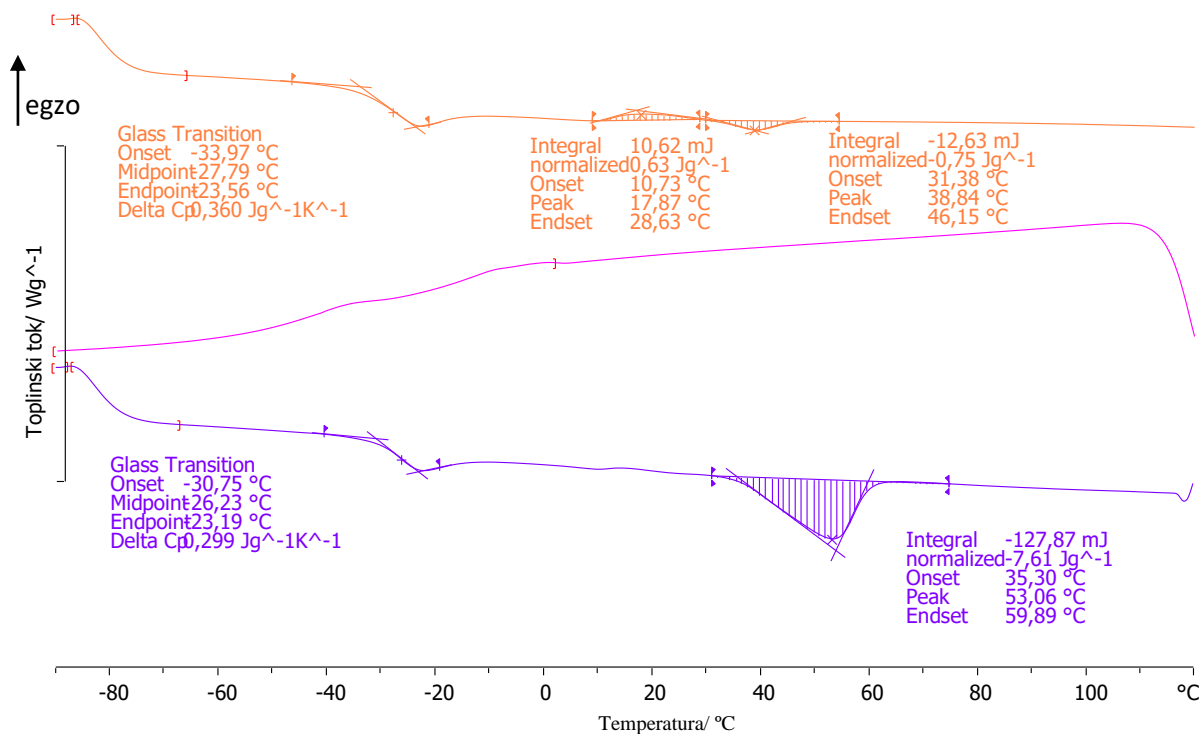
Slika 30. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A/LiBOB 70/30



Slika 31. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A/LiBOB 60/40



Slika 32. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A/LiBOB 50/50



Slika 33. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/25A/LiBOB 40/60

Tablica 3. Značajke DSC krivulja nanokompozita PEO10/25A

Značajke		PEO10/25A						
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
$T_g/^\circ\text{C}$	T_{eig}	-55	-54	-55	-56	-56	-54	-48
	T_{mg}	-50	-49	-51	-51	-51	-51	-50
	T_{efg}	-46	-45	-46	-46	-45	-45	-21
$\Delta c_p/Jg^{-1}C^{-1}$		0,19	0,15	0,13	0,11	0,12	0,05	0,25
$T_m/^\circ\text{C}$	T_{eim}	57	57	58	58	58	56	56
	T_{pm}	75	74	71	70	70	73	67
	T_{efm}	87	85	80	79	77	83	73
$-\Delta H_m/J g^{-1}$		133,10	108,8	96,02	84,18	74,92	56,4	44,67
$X_c/\%$		70,76	64,27	63,81	63,39	66,38	59,97	59,37
$T_c/^\circ\text{C}$	T_{eic}	42	41	43	43	44	43	44
	T_{pc}	36	33	36	36	39	36	40
	T_{efc}	21	20	25	27	30	23	31
$\Delta H_c/J g^{-1}$		133,88	101,04	89,69	76,11	62,60	49,50	35,36

Tablica 4. Značajke DSC krivulja PEO10/LiBOB

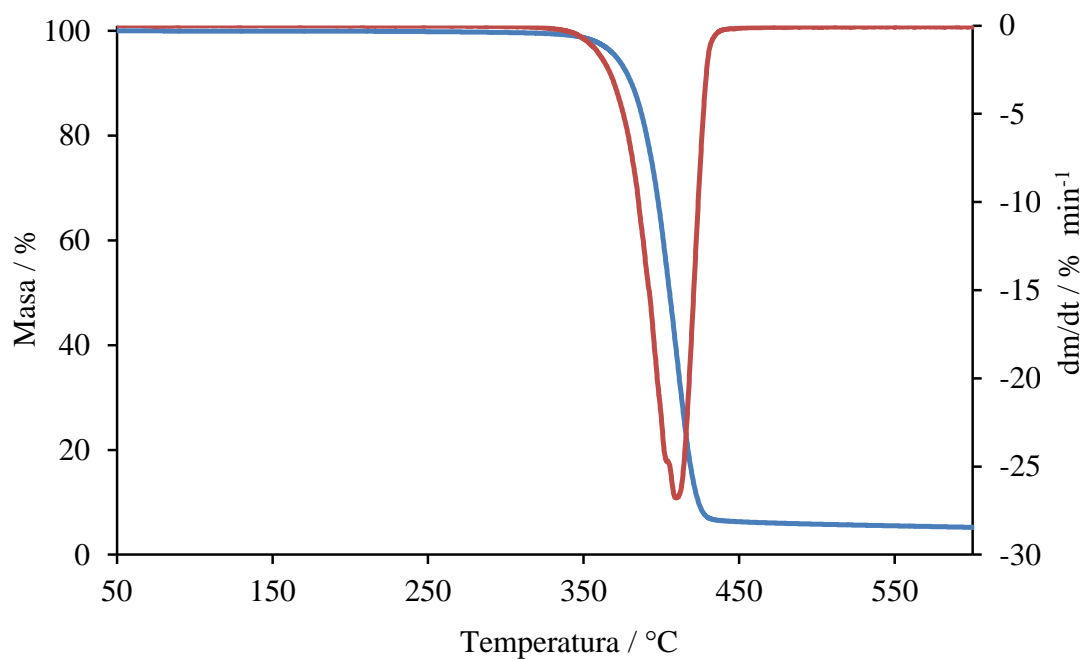
Značajke		PEO10/LiBOB
$T_g/^\circ\text{C}$	T_{eig}	-24
	T_{mg}	-19
	T_{efg}	-14
$\Delta c_p/Jg^{-1}C^{-1}$		0,54

Tablica 5. Značajke DSC krivulja elektrolita PEO10/25A/LiBOB

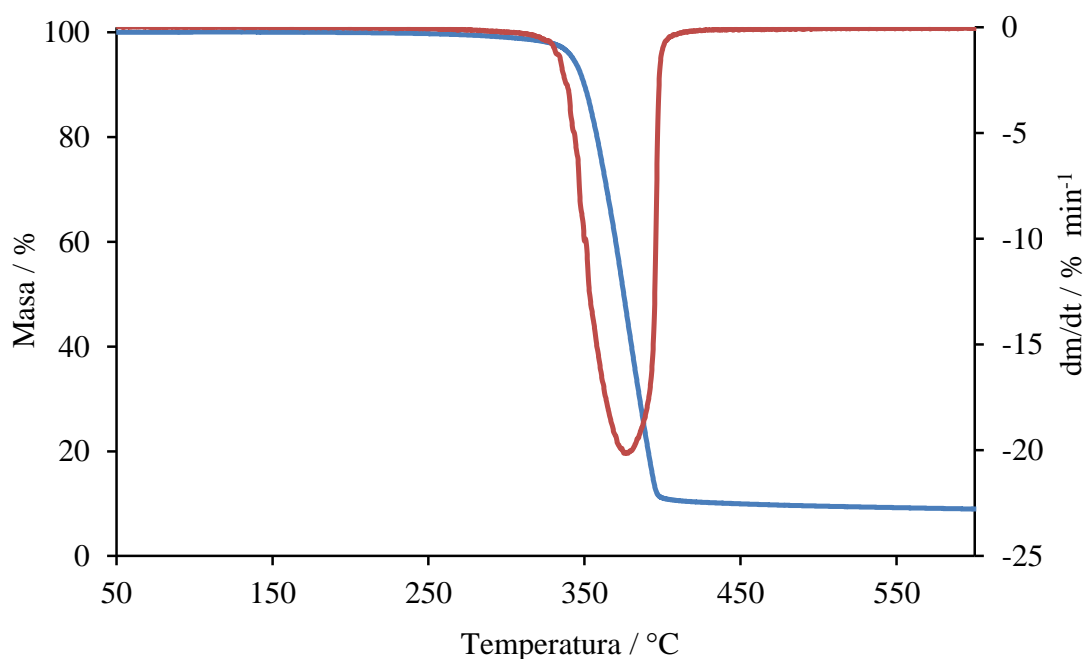
Značajke		PEO10/25A/LiBOB					
		90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
$T_g/^\circ\text{C}$	T_{eig}	-25	-28	-27	-30	-34	-34
	T_{mg}	-20	-22	-21	-22	-29	-28
	T_{efg}	-15	-17	-17	-16	-24	-24
$\Delta c_p/\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$		0,58	0,53	0,45	0,46	0,36	0,36
	T_{eim}	/				32	32
	T_{pm}					41	39
	T_{efm}					30	46
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$						1,28	0,75
$X_c/\%$						0,60	0,18
$T_{\text{cc}}/^\circ\text{C}$	T_{eicc}	/				10	11
	T_{pcc}					20	18
	T_{efcc}					30	29
$\Delta H_{\text{cc}}/\text{J g}^{-1}$						0,80	0,63

3.2. Termogravimetrijska analiza

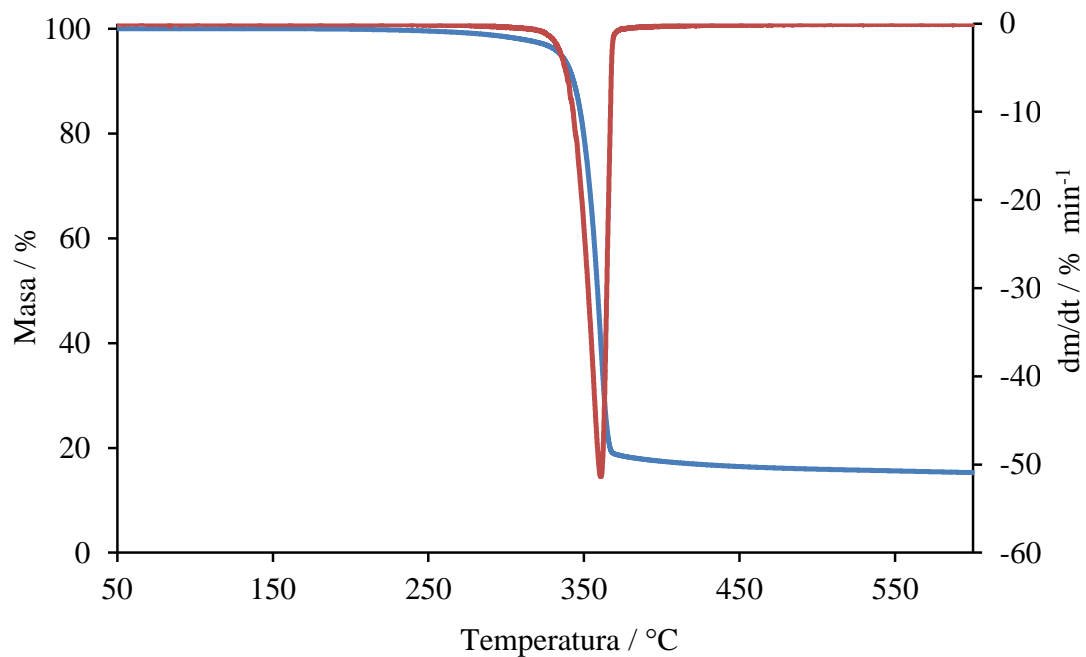
TG i DTG krivulje svih analiziranih uzoraka prikazane su na slikama 34-48. Iz njih očitane značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje prikazane su u tablicama 6, 7 i 8. TG krivulja označena je crvenom bojom, a DTG krivulja označena je crvenom bojom.



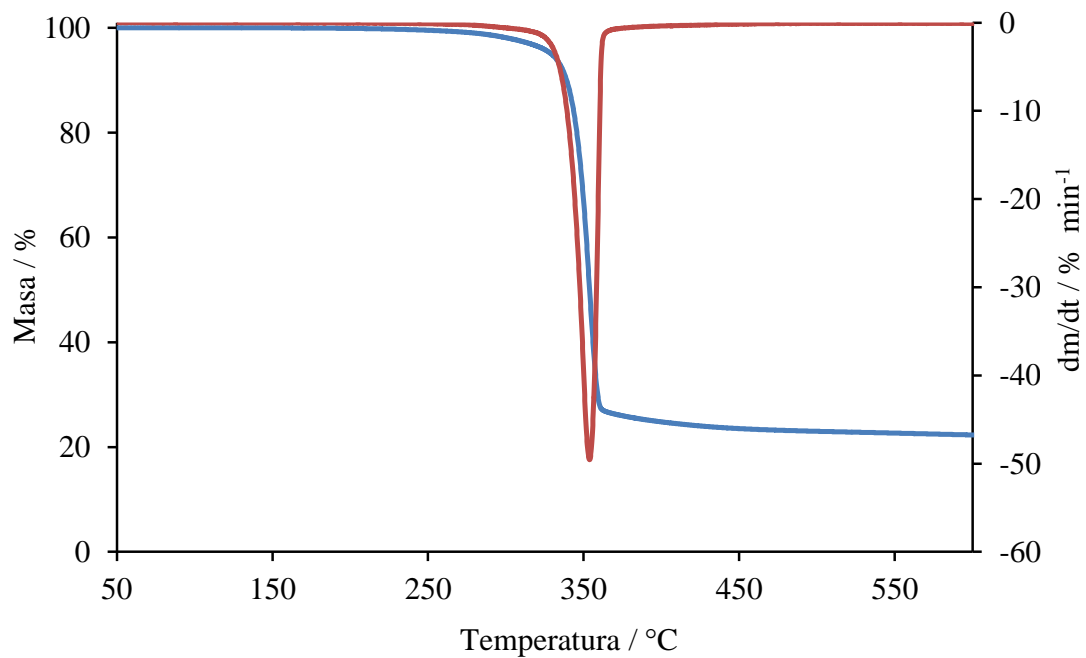
Slika 34. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10



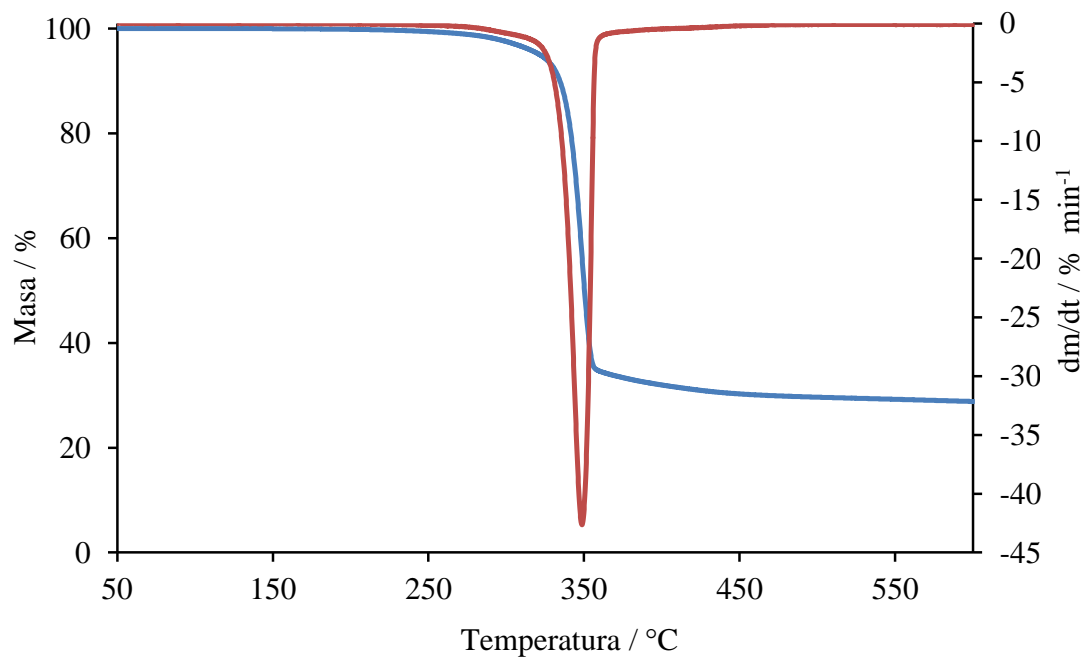
Slika 35. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A 90/10



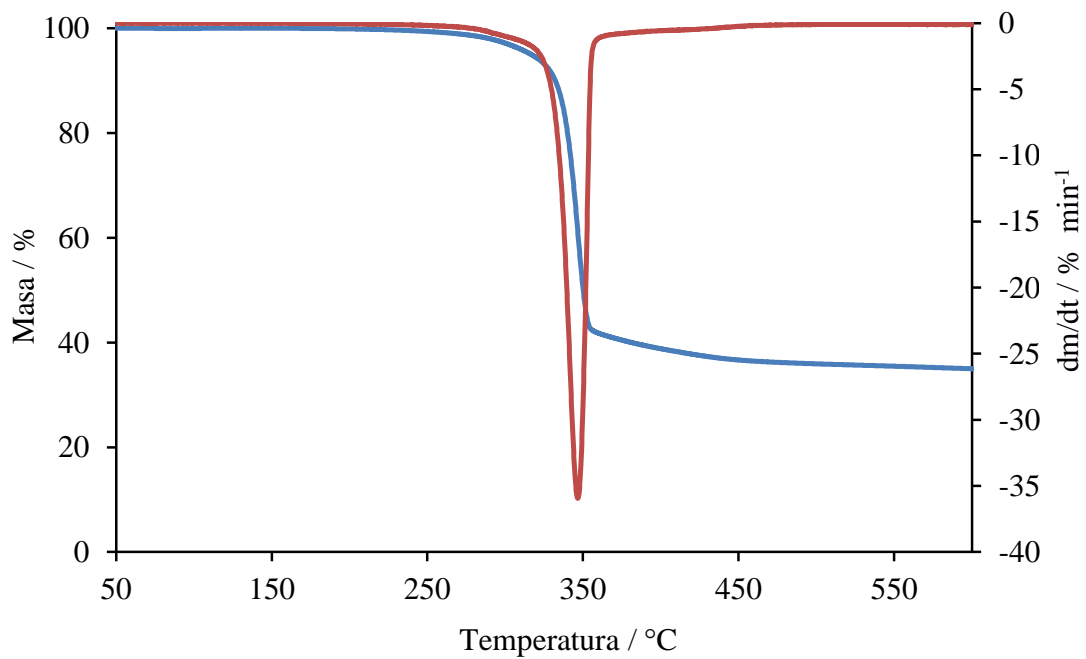
Slika 36. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A 80/20



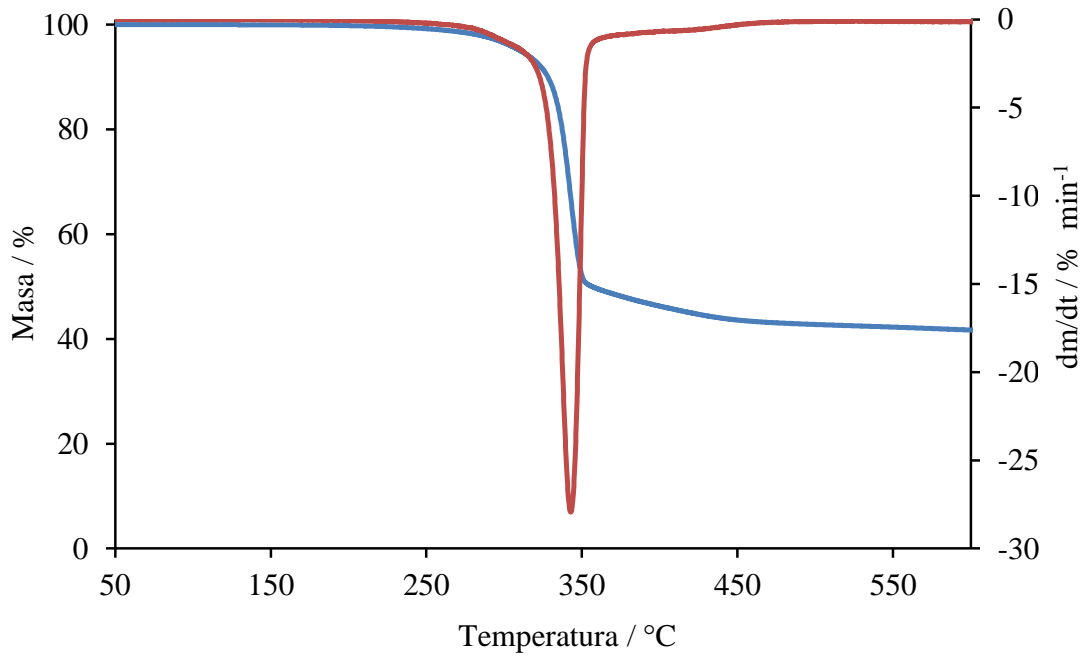
Slika 37. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A 70/30



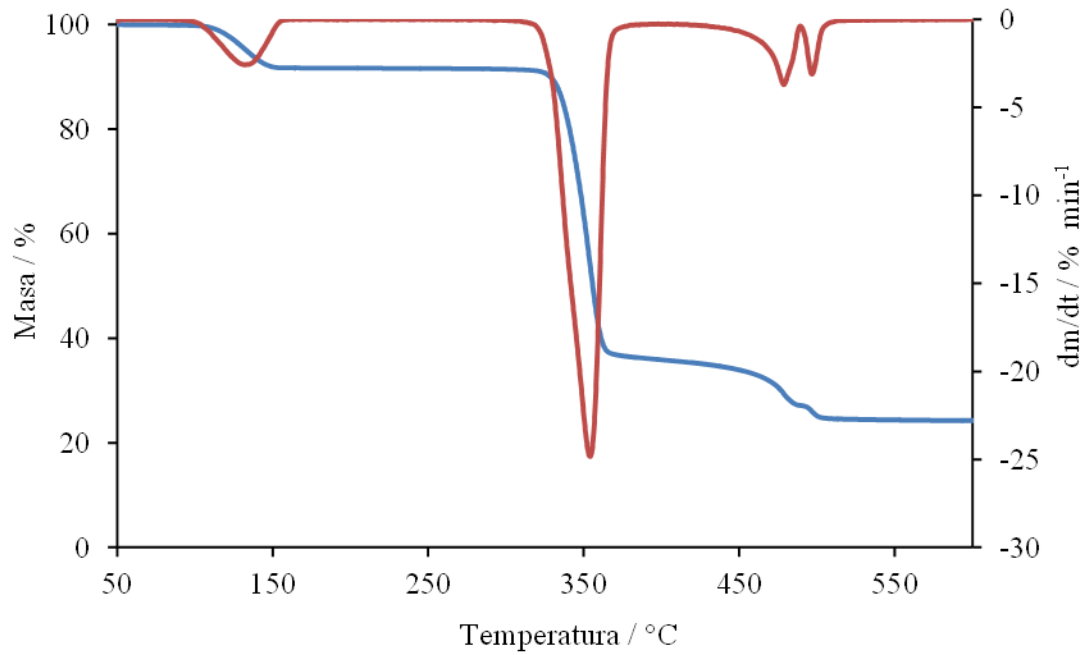
Slika 38. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A 60/40



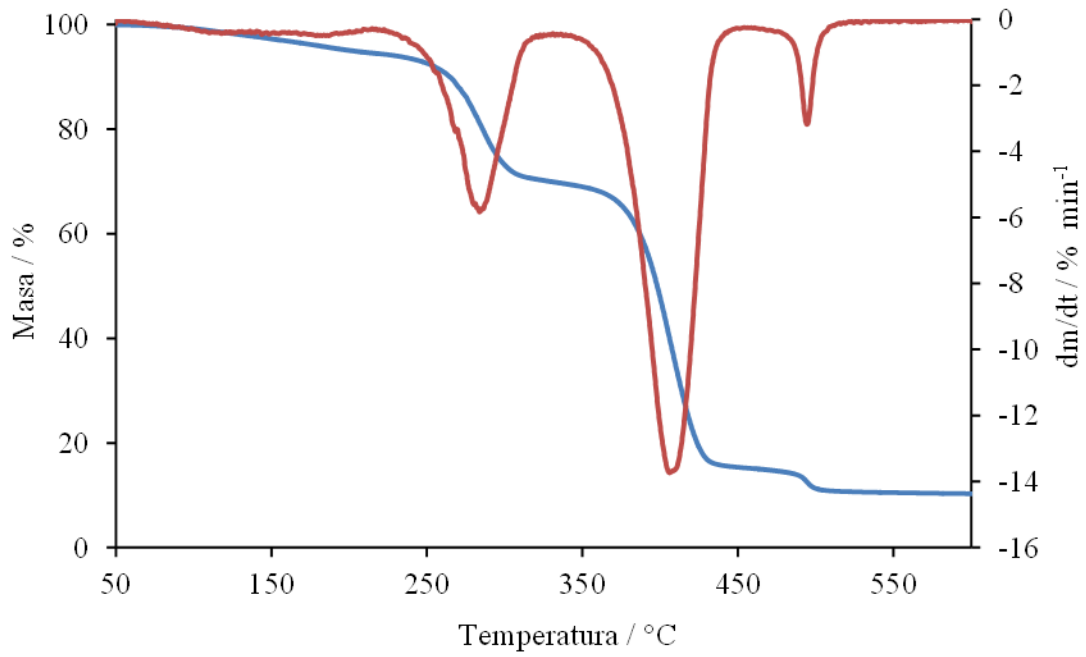
Slika 39. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A 50/50



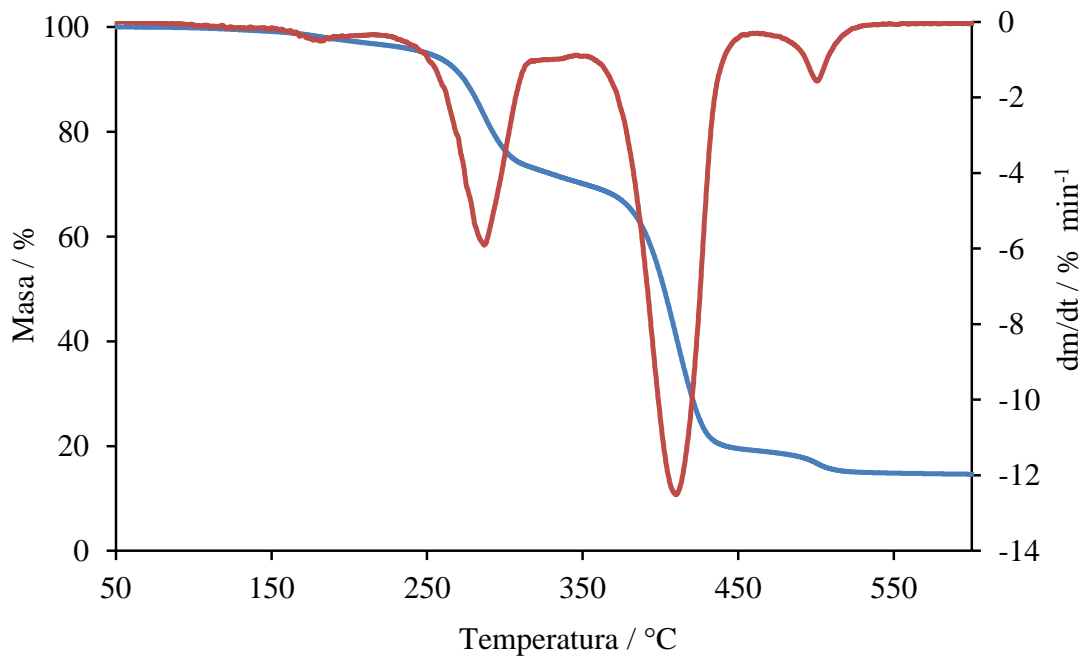
Slika 40. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A 40/60



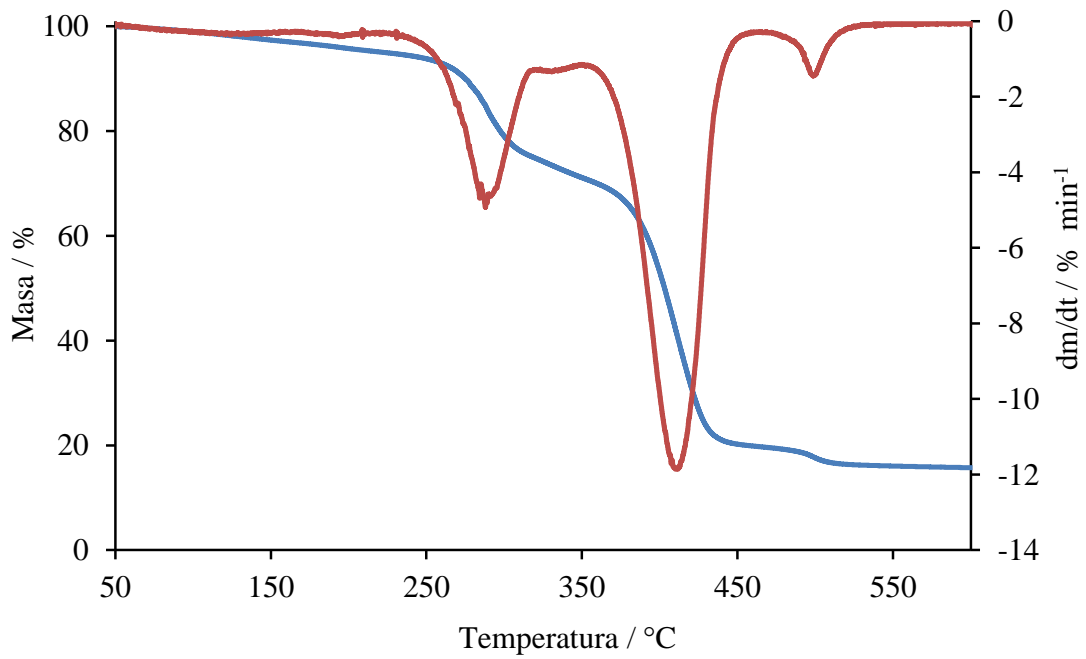
Slika 41. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka čistog LiBOB



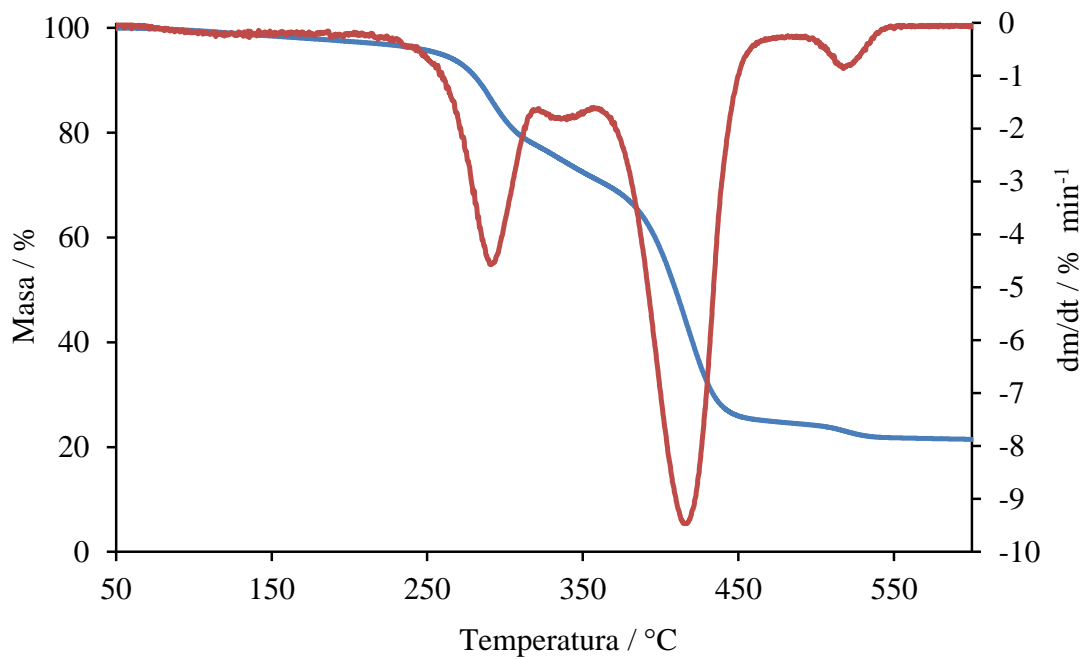
Slika 42. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/LiBOB



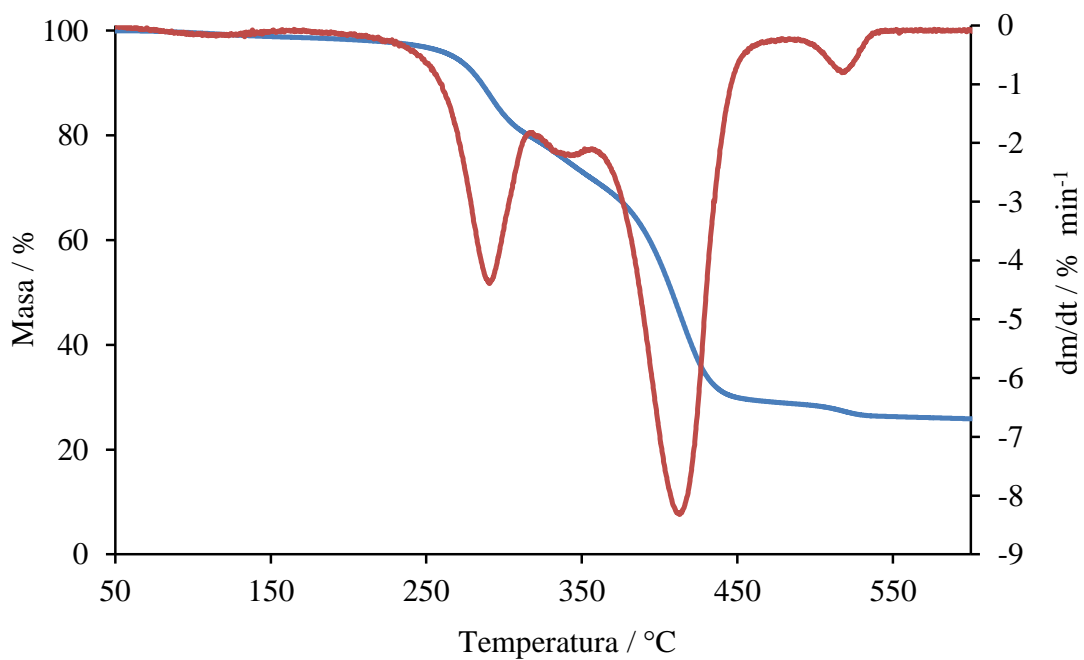
Slika 43. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A/LiBOB 90/10



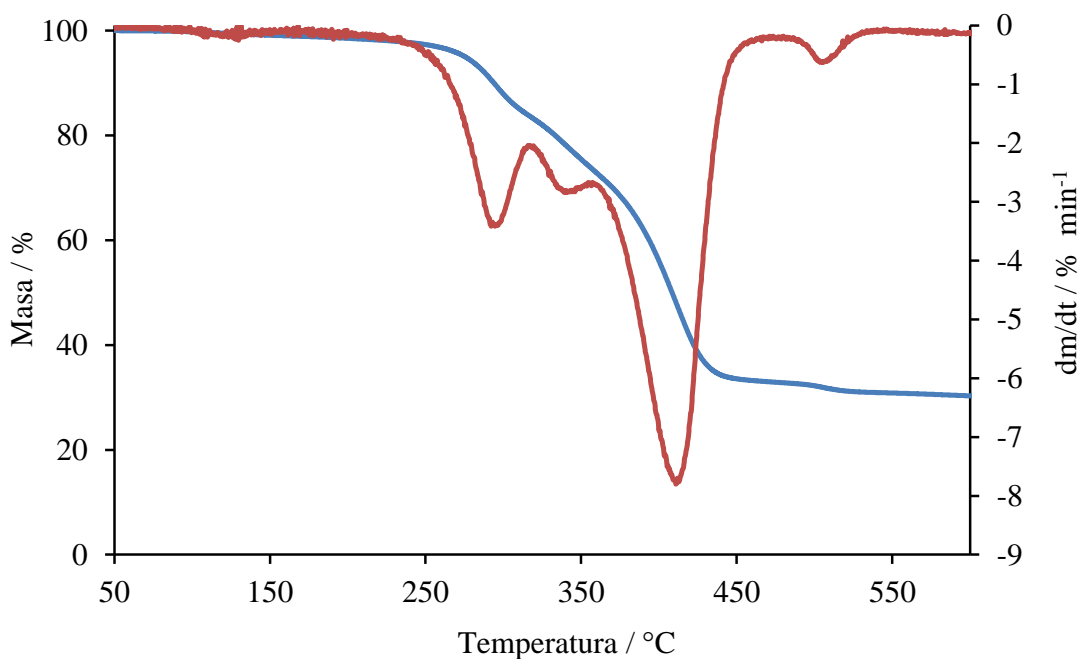
Slika 44. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A/LiBOB 80/20



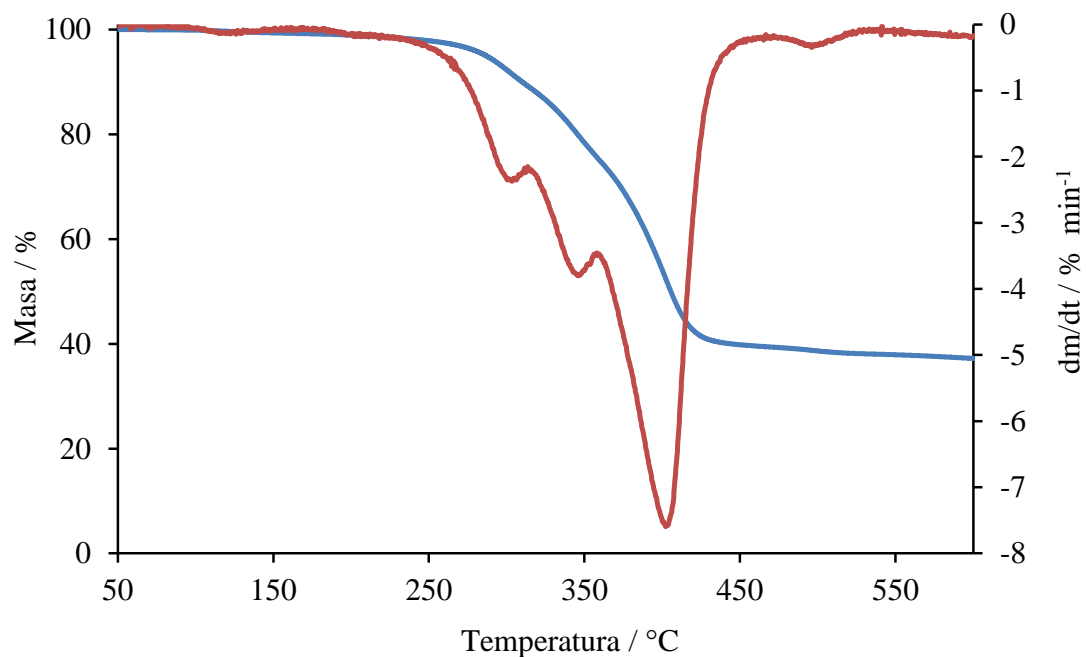
Slika 45. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A/LiBOB 70/30



Slika 46. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A/LiBOB 60/40



Slika 47. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A/LiBOB 50/50



Slika 48. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/25A/LiBOB 40/60

Tablica 6. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje PEO10 i nanokompozita PEO10/25A

PEO10/25A	10°C min ⁻¹				
	T°/°C	T _{max} /°C	R _{max} / % min ⁻¹	m _{max} /%	m _f /%
100/0	387	409	0,3	39,5	5,2
90/10	351	376	4,5	47,9	9,0
80/20	349	361	4,7	41,6	15,3
70/30	344	354	4,5	49,9	22,3
60/40	339	349	4,7	57,0	28,8
50/50	336	346	35,9	64,7	35,0
40/60	327	342	27,9	68,2	41,7

Tablica 7. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje LiBOB i PEO10/LiBOB

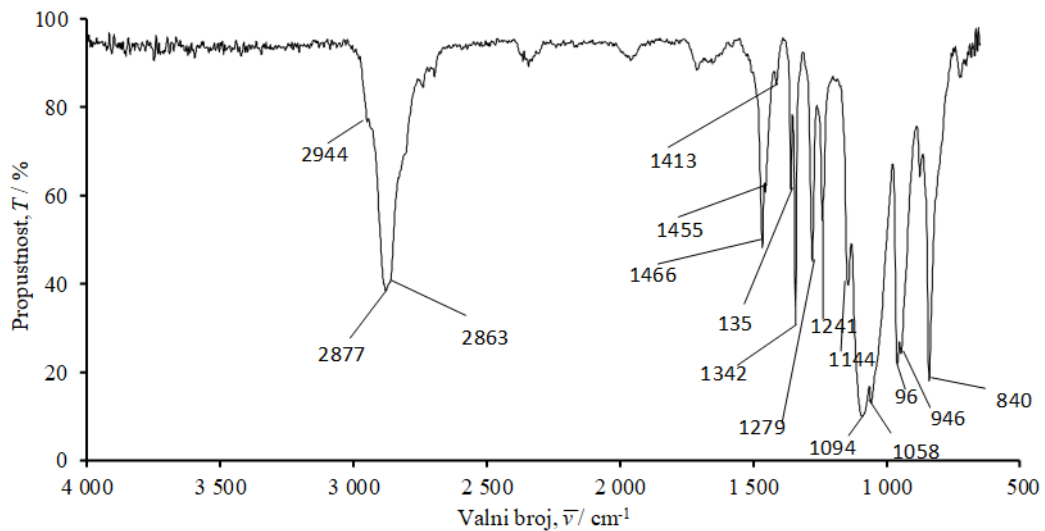
	Stupanj razgradnje	10 °C min ⁻¹				
		T°/C°	T _{max} /°C	R _{max} /‰ min ⁻¹	m _{max} /‰	m _f /‰
LiBOB	0.	100	134	2,6	94,7	24,3
	1.	339	354	25,0	53,7	
	4.a	465	479	3,8	29,1	
	4.b	492	497	3,2	25,7	
PEO10/LiBOB	1.	263	284	5,9	81,7	9,9
	3.	384	406	13,8	40,1	
	4.	488	495	3,4	12,4	

Tablica 8. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje elektrolita PEO10/25A/LiBOB

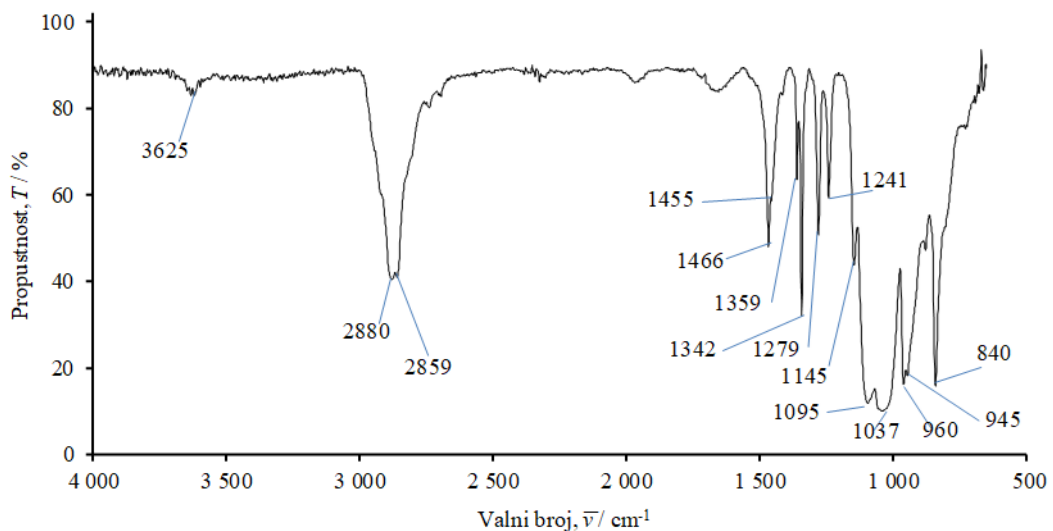
PEO10/25A/LiBOB	Stupanj razgradnje	10 °C min ⁻¹				
		T°/C°	T _{max} /°C	R _{max} /‰ min ⁻¹	m _{max} /‰	m _f /‰
90/10	1.	264	285	6,0	84,0	14,6
	3.	385	409	12,5	41,7	
	4.	491	500	1,5	16,8	
80/20	1.	272	288	5,0	85,1	15,7
	2.	318	335	1,3	73,0	
	3.	385	410	11,9	42,0	
	4.	491	498	1,5	18,0	
70/30	1.	271	290	4,6	86,6	21,5
	2.	322	335	1,8	75,0	
	3.	388	416	9,5	45,6	
	4.	506	518	0,8	23,1	
60/40	1.	270	291	4,4	87,7	25,9
	2.	320	338	2,2	75,7	
	3.	380	412	8,3	46,6	
	4.	501	517	0,8	27,4	
50/50	1.	275	293	3,4	90,2	30,3
	2.	321	339	2,8	78,4	
	3.	374	410	7,8	48,6	
	4.	512	504	0,6	32,0	
40/60	1.	277	301	2,4	92,1	37,2
	2.	320	345	3,8	80,1	
	3.	371	402	7,6	52,5	

3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

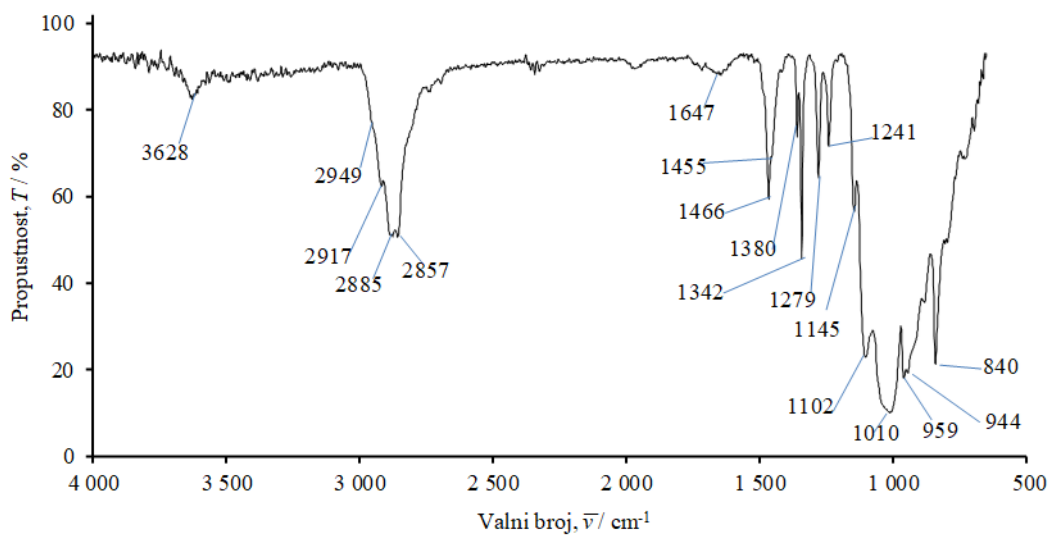
Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom dobiveni su spektri čistog PEO10, PEO10/25A nanokompozita, čiste soli LiBOB i PEO10/LiBOB, te polimernog nanokompozitnog elektrolit PEO10/25A/LiBOB. Spektri su prikazani na slikama 49-63. Uzorci nanokompozita su snimljeni 10 puta s rezolucijom od 4 cm^{-1} , a dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.



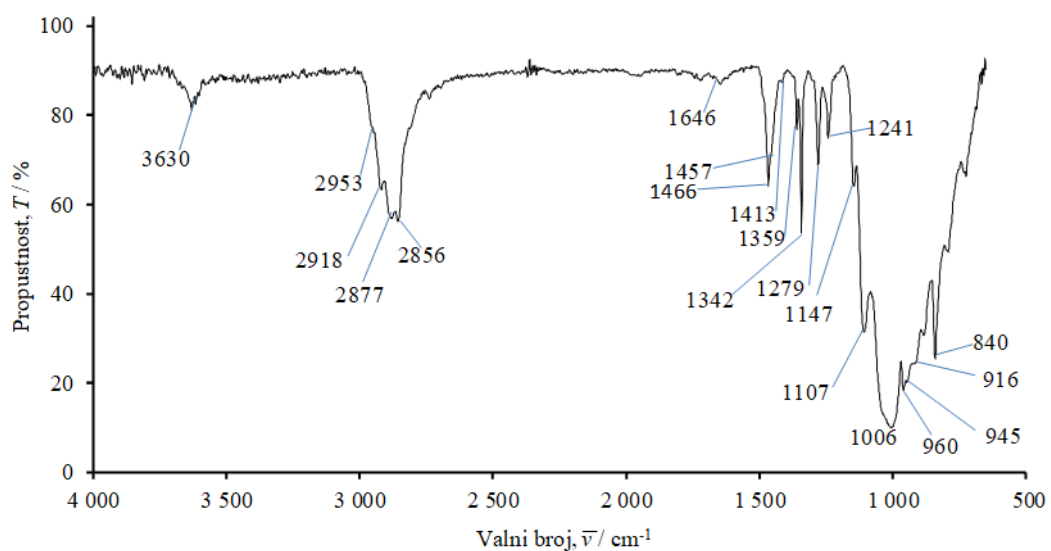
Slika 49. FT-IR spektar uzorka PEO10



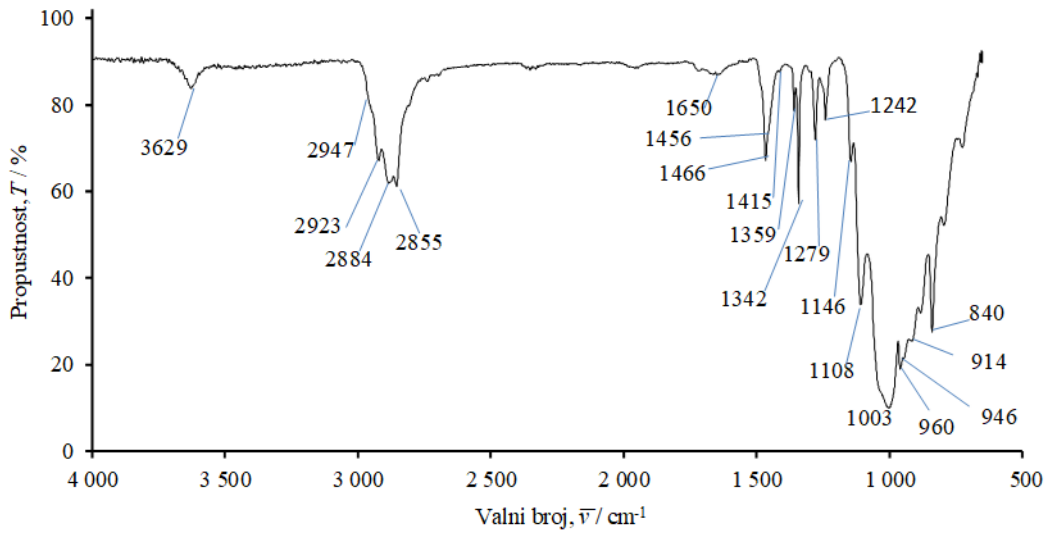
Slika 50. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A 90/10



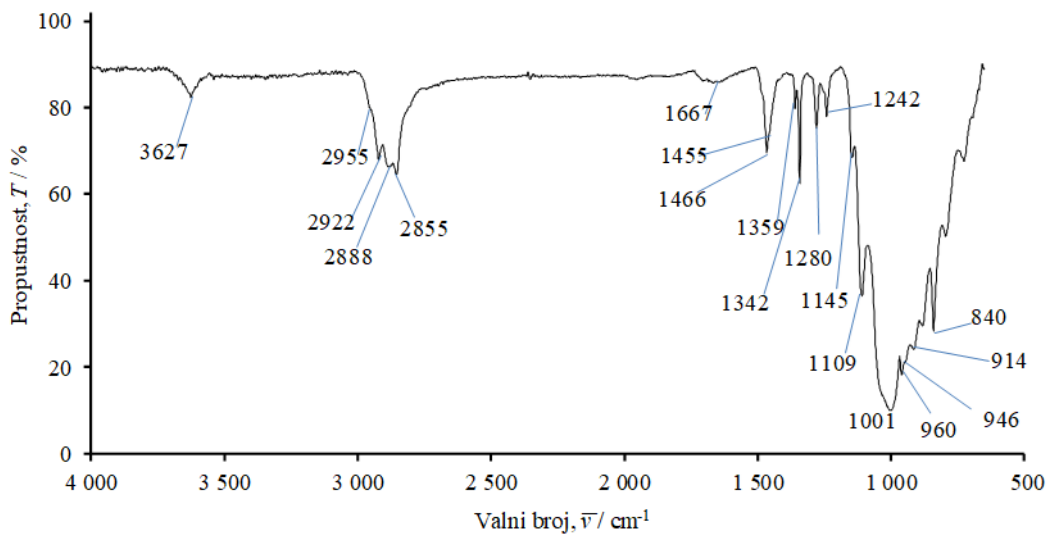
Slika 51. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A 80/20



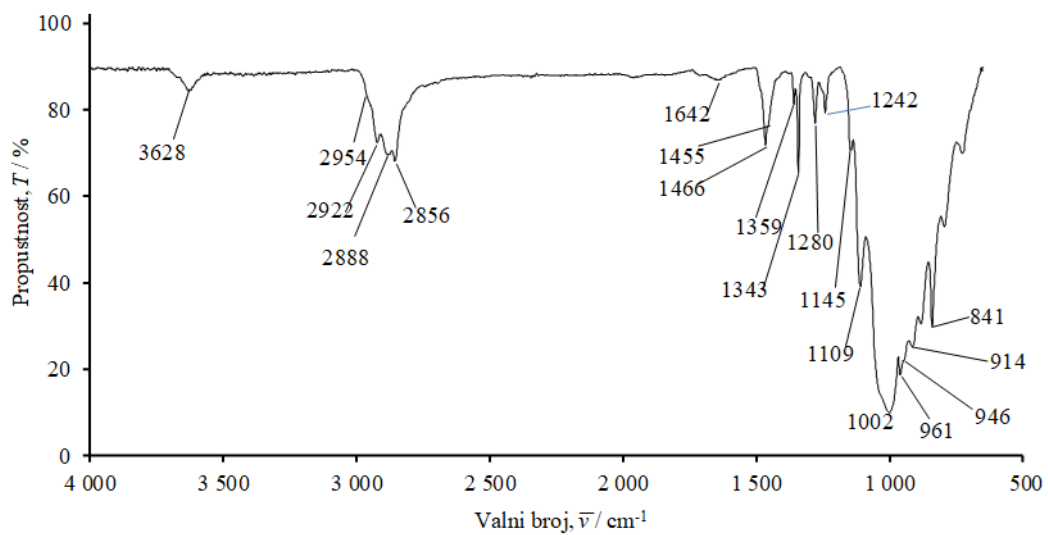
Slika 52. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A 70/30



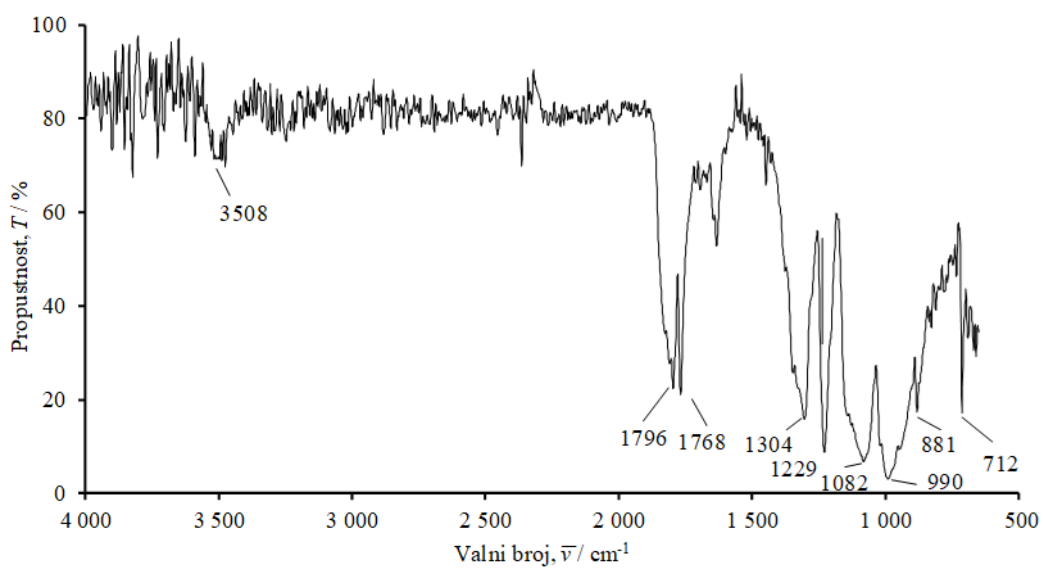
Slika 53. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A 60/40



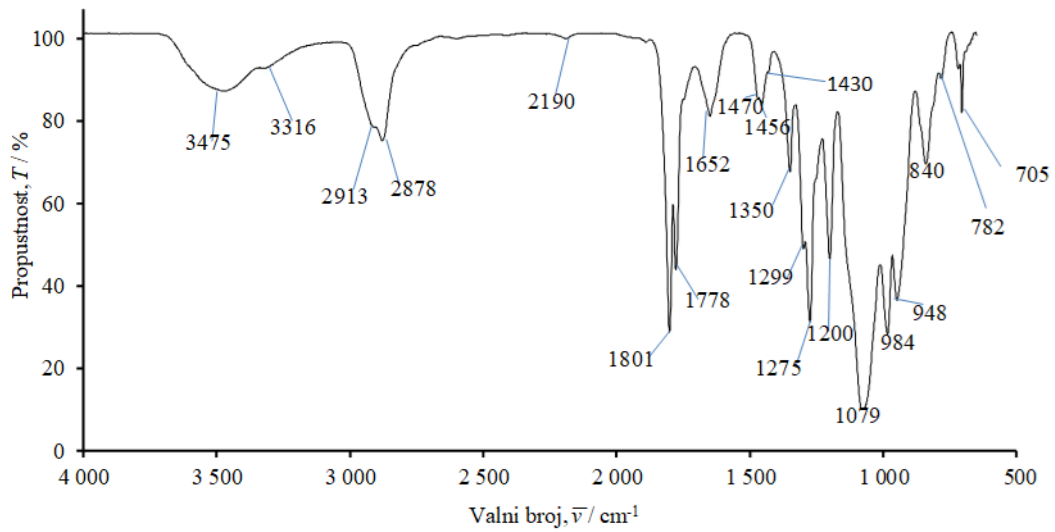
Slika 54. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A 50/50



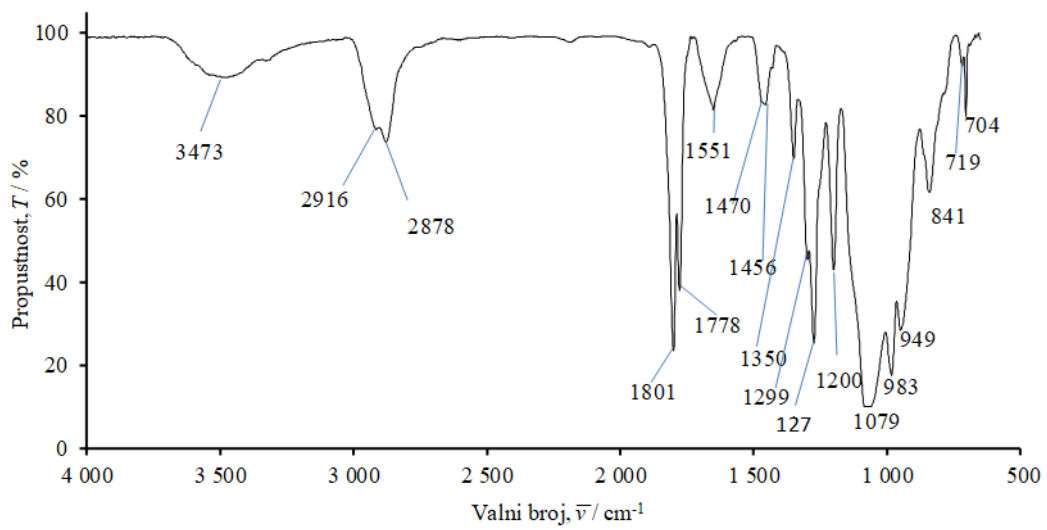
Slika 55. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A 40/60



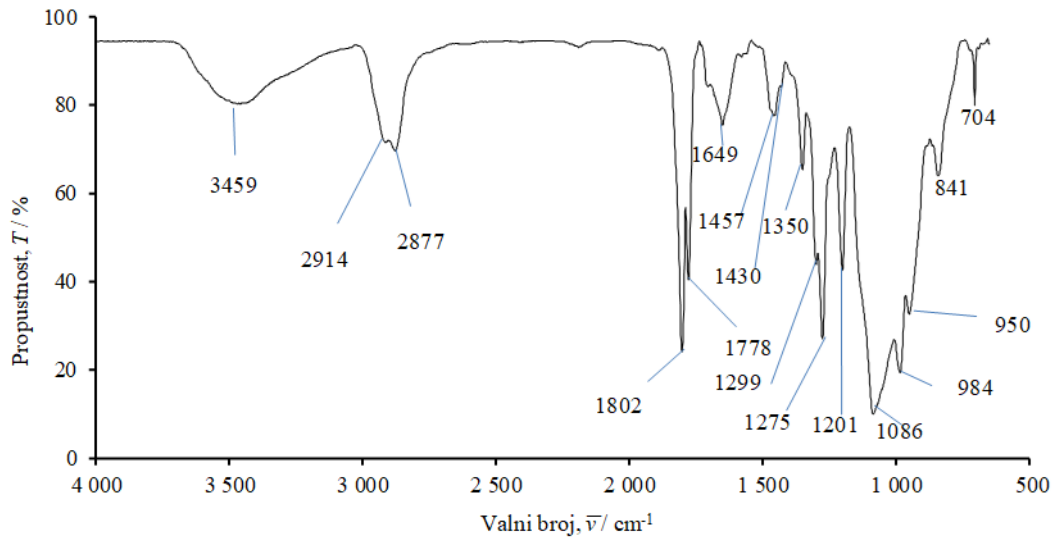
Slika 56. FT-IR spektar uzorka LiBOB



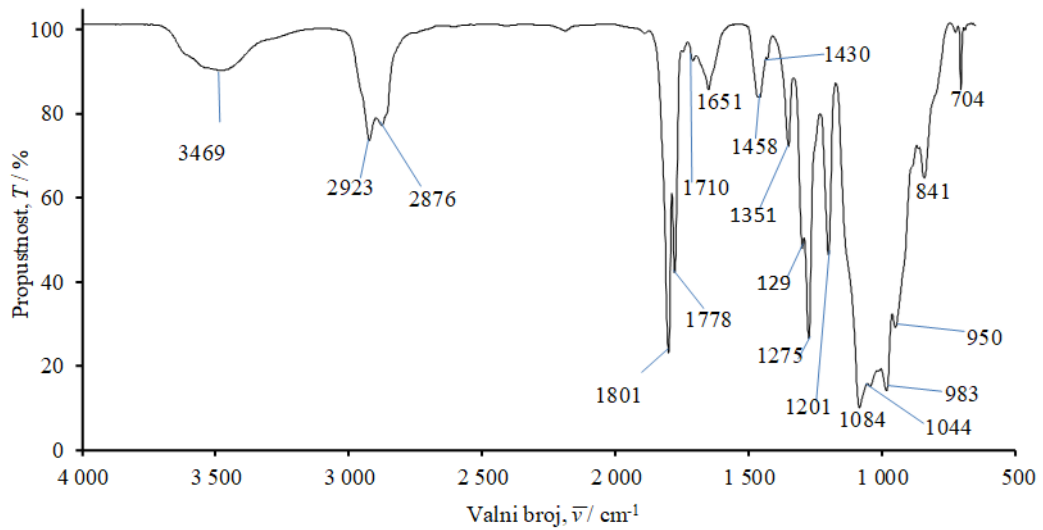
Slika 57. FT-IR spektar uzorka PEO10/LiBOB



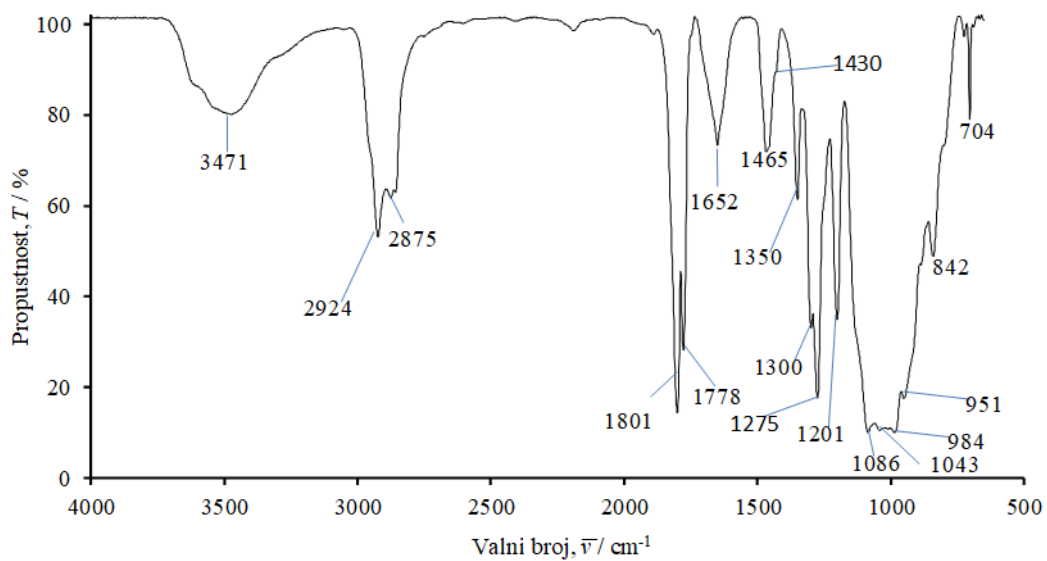
Slika 58. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A/LiBOB 90/10



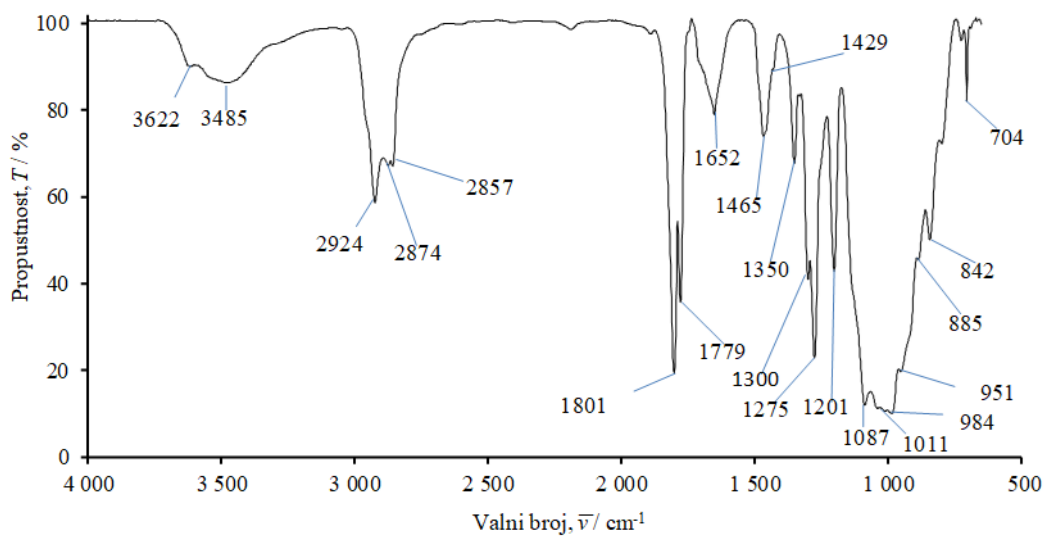
Slika 59. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A/LiBOB 80/20



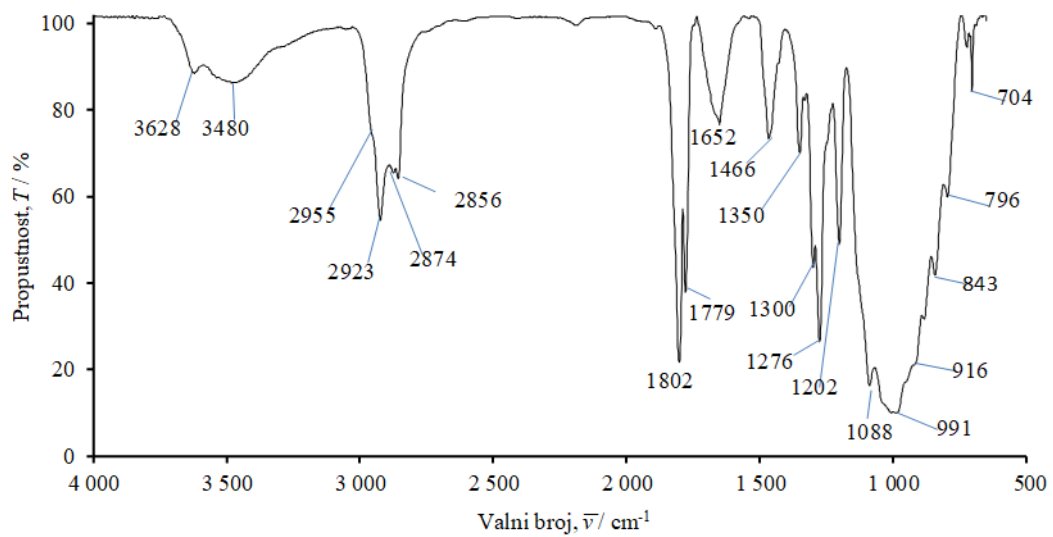
Slika 60. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A/LiBOB 70/30



Slika 61. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A/LiBOB 60/40



Slika 62. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A/LiBOB 50/50



Slika 63. FT-IR spektar uzorka PEO10/25A/LiBOB 40/60

4. RASPRAVA

4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) istraživani su utjecaji dodatka nanopunila Cloisite 25A i dodatka soli LiBOB na toplinska svojstva i kristalnost poli(etilen-oksida) u polimernom nanokompozitu PEO10/25A odnosno nanokompozitnom polimernom elektrolitu PEO10/25A/LiBOB. Mjerenja su provedena korištenjem Mettler Toledo 823^c DSC kalorimetra i STAR^c softwarea. Krivulje su normalizirane, a predstavljeni rezultati određeni su iz krivulja drugog ciklusa zagrijavanja kako bi se eliminirala toplinska prošlost uzorka koja utječe na karakteristike DSC krivulja. Normalizirane DSC krivulje su prikazane na slikama 19-33. Iz njih očitane vrijednosti staklišta, tališta i topline taljenja (ΔH_m), kristališta i entalpije kristalizacije (ΔH_c) i hladne kristalizacije (ΔH_{cc}) prikazane su u tablicama 3, 4 i 5. Temperature staklastog prijelaza izražene su kao ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza (T_{eig}), temperatura na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza (T_{mg}) i ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza (T_{efg}).

Vrijednosti staklišta čistog PEO10 su $T_{eig} = -55^\circ\text{C}$, $T_{mg} = -50^\circ\text{C}$ i $T_{efg} = -46^\circ\text{C}$. Dodatkom nanopunila Cloisite 25A vrijednosti staklišta nanokompozita PEO10/25A se značajno ne mijenjaju u odnosu na staklišta čistog PEO10. Rezultat je to izjednačenih djelovanja koji pomiču staklišta u suprotnim smjerovima. Prvi čimbenik je snižavanje stupnja kristalnosti (tablica 3) koje pomiče staklišta prema sniženim vrijednostima, a drugi je interkalacija PEO10 između slojeva nanopunila koja zbog smanjene pokretljivosti polimernih lanaca pomiče vrijednosti staklišta prema višim vrijednostima. Izuzetak je uzorak koji sadrži 60 mas. % Cloisite 25A kod kojeg se T_{eig} povećala za 7°C , T_{mg} se ne mijenja, a T_{efg} se povećala za 25°C .

Utjecaj soli LiBOB na staklišta PEO10 u nanokompozitnom polimernom elektrolitu PEO10/25A/LiBOB prikazan je na slikama 28-33, a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 5. Vrijednosti staklišta elektrolita PEO10/25A/LiBOB pokazuju više vrijednosti u odnosu na vrijednosti nanokompozita PEO10/25A. Kao primjer može poslužiti nanokompozitni polimerni elektrolit PEO10/25A/LiBOB 90/10 kojem se vrijednost T_{eig} povećala za 29°C , vrijednost T_{mg} za 29°C , a vrijednost T_{efg} za 30°C u odnosu na nanokompozit PEO10/25A 90/10. Povećanje T_g PEO10 dodatkom soli već je ranije zabilježeno u literaturi i može se objasniti stvaranjem kompleksa Li^+ iona s PEO10, koji značajno smanjuje segmentno gibanje polimernog lanca.³⁰ Ipak, u sustavu nanokompozitnog polimernog elektrolita uočeno je da se T_g uzoraka dodatkom nanopunila snižava. Izuzetak je uzorak PEO10/25A/LiBOB sastava 40/60

u kojem temperature pokazuju vrijednosti bliske temperaturama staklišta sustava PEO10/LiBOB. Rezultat uočenog ponašanja je najvjerojatnije prekoračenje granice zasićenja nanopunilom Cloisite 25A. Višak Cloisite 25A ostaje izvan interkalirane strukture i ponaša se kao čisto nanopunilo.

Tališta su izražena preko ekstrapolirane početne temperature taljenja (T_{eim}), temperature u minimumu endoterme taljenja (T_{pm}) i ekstrapolirane konačne temperature taljenja (T_{efm}). Iz vrijednosti (ΔH_{m}) i (ΔH_{cc}) izračunat je i stupanj kristalnosti, X_c prema izrazu 1 (tablica 3 i 5). Normalizirana DSC krivulja čistog PEO10 pokazuje jednu endotermu odnosno jedno talište s vrijednostima $T_{\text{eim}}=57^\circ\text{C}$, $T_{\text{pm}}=75^\circ\text{C}$, $T_{\text{efm}}=87^\circ\text{C}$. Slike 19-25 pokazuju DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja za uzorke PEO10/25A različitog sastava s udjelom punila od 10-60 mas. %. DSC krivulje svih navedenih uzoraka prikazuju jednu endotermu odnosno jedno talište koje odgovara taljenju kristalne faze PEO-a. Vrijednosti početne temperature taljenja, T_{eim} uzoraka PEO10/25A se značajnije ne mijenjaju u odnosu na čisti PEO10. U uzorku PEO10/25A sastava 90/10 T_{eim} iznosi 57°C , u uzorcima PEO10/25A sastava 80/20, 70/30 i 60/40 iznosi 58°C te u uzorcima PEO10/25A sastava 50/50 i 40/60 iznosi 56°C . Vrijednosti temperature taljenja u minimumu endoterme, T_{pm} i konačna temperatura taljenja, T_{efm} se snižavaju povećanjem udjela dodanog nanopunila Cloisite 25A u svim uzorcima osim pri 50 mas % dodanog Cloisite 25A (dolazi do kasnijeg završetka taljenja). Navedene promjene ukazuju da dodatak nanopunila utječe na proces kristalizacije PEO10. Dodatno to potvrđuju i vrijednosti stupnja kristalnosti, X_c koji je izračunat iz vrijednosti toplina taljenja za određeni uzorak. Toplina taljenja, ΔH_{m} čistog PEO10 iznosi $133,10 \text{ Jg}^{-1}$ i pokazuje smanjenje s povećanjem udjela punila Cloisite 25A u uzorku (tablica 3). Posljedično, vrijednosti stupnjeva kristalnosti u nanokompozitima su niže u odnosu na čisti PEO10. To znači da nanopunilo inhibira proces kristalizacije PEO10. Ipak, rezultati DSC analize pokazali su da je uočeno smanjenje stupnja kristalnosti i temperatura taljenja dodatkom Cloisite 25A zanemarivo u odnosu na utjecaj koji na PEO10 ima LiBOB.

Naime, nanokompozitni polimerni elektroliti do 50 mas. % dodanog Cloisite 25A ne pokazuju toplinske prijelaze koje pripadaju taljenju (slika 28-31) što upućuje na nepostojanje kristalne faze PEO10 u ovim nanokompozitnim polimernim elektrolitima. Rezultat je to koji se može pripisati interakciji između polimernih lanaca i Li^+ kationa.³¹ Kao posljedica nastalih promjena u strukturi nanokompozita može se očekivati i povećana ionska provodnost dobivenog elektrolita. Međutim, uzorci s 50 mas% i 60 mas% nanopunila imaju stupanj kristalnosti 0,60% odnosno 0,18%. Valja napomenuti da su ovi uzorci na krivuljama prvog

ciklusa zagrijavanja pokazivali dvije endoterme taljenja. Pretpostavlja se da odgovaraju dvijema kristalnim fazama PEO-a nastalim zbog utjecaja LiBOB-a i 25A.

Utjecaj dodatka punila Cloisite 25A i soli LiBOB na proces kristalizacije PEO10 određen je iz karakteristika DSC krivulja hlađenja. Iz njih određene entalpije kristalizacije (ΔH_c) i temperature kristalizacije izražene kao ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije (T_{eic}), temperatura u maksimumu egzotermne kristalizacije (T_{pc}) i ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije (T_{efc}) prikazane su u tablici 3. Vrijednosti temperatura kristalizacije čistog PEO10 iznose $T_{eic}=42^\circ\text{C}$, $T_{pc} = 36^\circ\text{C}$ i $T_{efc} = 21^\circ\text{C}$. Vrijednosti T_{eic} , T_{pc} i T_{efc} dodatkom nanopunila variraju.

Nanokompozitni polimerni elektroliti PEO10/25A/LiBOB ne pokazuju toplinske prijelaze koji pripadaju kristalizaciji (slike 27-33). Izostanak kristalizacije tijekom hlađenja može biti posljedica prevelike brzine hlađenja u odnosu na brzinu kristalizacije ili posljedica utjecaja okoline. U slučaju uzorka s 50 i 60 mas% nanopunila dio polimera koji se ne stigne kristalizirati tijekom hlađenja kristalizira u procesu zagrijavanja pri temperaturama iznad staklišta u obliku hladne kristalizacije.

4.2. Termogravimetrijska analiza

Primjenom dinamičke termogravimetrijske analize ispitivan je utjecaj dodatka Cloisite 25A i utjecaj soli LiBOB na toplinsku razgradnju poli(etilen-oksida) u pripravljenom nanokompozitu PEO10/25A odnosno nanokompozitnom polimernom elektrolitu PEO10/25A/LiBOB. Ispitivanje je provedeno u temperaturnom području od 50°C do 600°C brzinom $10^\circ\text{C min}^{-1}$ u struji dušika. Dinamička toplinska razgradnja PEO10 odvija se u temperaturnom području od 330°C do 450°C kroz jedan razgradni stupanj (slika 34) što se očituje pojavom jednog pika na DTG krivulji. Značajke dinamičke toplinske razgradnje PEO10 prikazane su u tablici 6. Dinamička toplinska razgradnja nanokompozita PEO10/25A sastava 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 i 40/60 također se odvija u jednom stupnju razgradnje u temperaturnom području $310\text{--}410^\circ\text{C}$, $310\text{--}370^\circ\text{C}$, $290\text{--}370^\circ\text{C}$, $280\text{--}370^\circ\text{C}$, $270\text{--}360^\circ\text{C}$ i $240\text{--}360^\circ\text{C}$. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje nanokompozita PEO10/25A različitih masenih udjela nanopunila Cloisite 25A prikazane su u tablici 6. Već dodatkom 10 mas. % Cloisite 25A temperatura početka razgradnje (T°) se smanjuje za 36°C , a temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) za 33°C u odnosu na čisti PEO10. Daljnjim dodatkom

Cloisite 25A vrijednosti temperature početka razgradnje T° i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{max} kontinuirano se snižavaju, što ukazuje da dodatak Cloisite 25A snižava toplinsku postojanost PEO10. Maksimalna brzina razgradnje R_{max} u uzorcima do 40 mas. % Cloisite 25A kreće se oko vrijednosti od 4,5-4,7 % min^{-1} . Najveća promjena vrijednosti maksimalne brzine razgradnje, R_{max} uočava se pri dodatku 50 mas.% Cloisite 25A, povećanjem od 4,7% min^{-1} do 35,9 % min^{-1} što ukazuje na moguće promjene reakcijskog mehanizma procesa dinamičke toplinske razgradnje PEO10 u prisutnosti Cloisite 25A.

Dinamička toplinska razgradnja čistog LiBOB se odvija u tri stupnja razgradnje (slika 41). Prvi gubitak mase u temperaturnom području od 90-160 $^\circ\text{C}$ (oznaka 0 u tablici 7) odgovara gubitku adsorbirane vode u uzorku. Pojava drugog gubitka mase u temperaturnom području od 305-382 $^\circ\text{C}$ pripisuje se razgradnji soli (LiBOB). U temperaturnom području od 422-515 $^\circ\text{C}$ gubitak mase odgovara toplinskoj razgradnji litijeva oksalata kao produkta toplinske razgradnje LiBOB (u tablici 7 označeno oznakom 4.a i 4.b).³² Utjecaj dodatka soli LiBOB na toplinsku postojanost nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO10/25A/LiBOB s različitim udjelom punila Cloisite 25A prikazan je na slikama 43-48.

Prvi gubitak mase u uzorcima nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO10/25A/LiBOB uočen je oko 270 $^\circ\text{C}$ te odgovara toplinskoj razgradnji soli (LiBOB) (oznaka 1 za prvi stupanj razgradnje u uzorcima u tablici 8). Vrijednosti temperature početka razgradnje LiBOB, T° u sustavu nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO10/25A/LiBOB su se znatno smanjile u odnosu na čistu sol, što ukazuje na to da se toplinska postojanost soli u ovakvom sustavu smanjila. Ipak, T° u ovom razgradnom stupnju se povećavaju dodatkom punila Cloisite 25A, izuzev uzoraka sastava PEO10/25A/LiBOB sastava 70/30 i 60/40. Najveću vrijednost temperature početka razgradnje koja iznosi 277 $^\circ\text{C}$ pokazuje uzorak s 60 mas. % dodanog nanopunila. U ovom razgradnom stupnju temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{max} , kontinuirano se povećavaju dok se maksimalne brzine razgradnje kontinuirano snižavaju dodatkom punila Cloisite 25A.

Drugi gubitak mase (oznaka 2 u tablici 8) u uzorcima elektrolita PEO10/25A/LiBOB uočen je oko 320 $^\circ\text{C}$ te odgovara toplinskoj razgradnji punila Cloisite 25A, tj. njegovog organskog dijela. Ovaj razgradni stupanj je uočen kod svih uzoraka nanokompozitnih polimernih elektrolita, ali je u uzorku PEO10/25A/LiBOB 90/10 jako malen pa nije bilo moguće odrediti njegove karakteristike. Za sve ostale uzorke elektrolita značajke razgradnog stupnja su prikazane u tablici 8. Temperature početka razgradnje Cloisite 25A su se povećale u sustavu elektrolita PEO10/25A/LiBOB u odnosu na čisti Cloisite 25A.³³ Temperature početka

razgradnje u uzorcima nanokompozitnih polimernih elektrolita T° , u ovom razgradnom stupnju se značajnije ne mijenjaju povećanjem udjela punila, dok temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{max} kontinuirano rastu dodatkom punila i najveću vrijednost ima uzorak PEO10/25A/LiBOB 40/60 koja iznosi 345°C. Maksimalna brzina razgradnje R_{max} kontinuirano rastu dodatkom nanopunila Cloisite 25A i imaju vrijednost od 1,3-3,38 % min⁻¹.

Treći uočeni gubitak mase se uočava u temperaturnom području od 350-366 °C i pripada toplinskoj razgradnji PEO10. Uzorak nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO10/25A/LiBOB 90/10 u odnosu na nanokompozit PEO10/25A 90/10 pokazuje povećanje temperature početka razgradnje s 351°C na 385°C. Temperatura početka razgradnje T° do 30 mas % Cloisite 25A raste, nakon čega ta vrijednost od 40-60 mas. % Cloisite 25A pada. Promjene vrijednosti temperature početka razgradnje T° i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{max} u nanokompozitnim polimernim elektrolitima u odnosu na čisti PEO10 su manje izražene (osim uzoraka 50 i 60 mas% nanopunila)..

Četvrti gubitak mase u nanokompozitnom polimernom elektrolitu odvija se u temperaturnom području od 460-530°C, te kao kod čistog LiBOB pripada toplinskoj razgradnji litijeva oksalata. U usporedbi s čistim LiBOB temperatura početka razgradnje je niža u uzorcima s 10 mas. % i 20 mas. % Cloisite 25A, a u ostalim uzorcima zabilježena je veća vrijednost od vrijednosti temperature početka razgradnje u čistom LiBOB. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{max} ovog stupnja razgradnje je veća u elektrolitu u usporedbi s čistim LiBOB, pri čemu njena vrijednost stalno varira dodatkom Cloisite 25A. Uz navedena četiri razgradna stupnja, uočava se i mali gubitak mase u uzorcima u temperaturnom području od 147-203°C koji se pripisuje gubitku vlage i strukturne vode.

4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR analiza provedena je kako bi se dokazala interakcija između polimera i nanopunila, te polimera i soli promatranjem pomaka valnih brojeva funkcionalnih skupina. FTIR spektri čistog PEO10 prikazani su na slici 49. FTIR spektri čistog LiBOB prikazani su na slici 56, a slike 50-55 i 58-63 prikazuju FTIR spektre nanokompozita PEO10/25A odnosno nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO10/25A/LiBOB. FTIR spektri svih nanokompozita PEO10/25A pokazuju izraženu vrpću oko 3630 cm⁻¹ koja odgovara istezanju -OH skupine iz gline. Značajne promjene dodatkom 25A u strukturi PEO10 uočavaju se u području valnih

brojeva 3000 – 2750 cm^{-1} . Tako se intenzitet vrpce CH_2 asimetričnog istezanja pri 2944 cm^{-1} koja potječe iz PEO10 smanjuje dodatkom Cloisite 25A te se pomiče prema većim valnim brojevima (u uzorku s 50 mas. % Cloisite 25A pomiče se na 2955 cm^{-1}). Dodatkom 20 mas. % nanopunila pojavljuje se i vrpca CH_2 asimetričnog istezanja koja potječe iz Cloisite 25A.³⁴ U čistom Cloisite 25A pojavljuje se pri 2925 cm^{-1} dok je u nanokompozitima pomaknuta prema nižim vrijednostima.³³ Čisti PEO10 pokazuje u navedenom području široku vrpcu velikog intenziteta podijeljenu na vrpce pri 2877 cm^{-1} i 2863 cm^{-1} koje odgovaraju simetričnom CH_2 istezanju. Vrpce pri 2877 cm^{-1} su pomaknute prema višim valnim brojevima u nanokompozitima odnosu na čisti PEO10, a vrpce pri 2863 cm^{-1} se preklapaju s vrpcama CH_2 simetričnog istezanja iz Cloisite 25A čiji intenzitet raste njegovim dodatkom.

U području od 1500 cm^{-1} do 1200 cm^{-1} intenzitet vrpce CH_2 savijanja pri 1466 cm^{-1} i 1455 cm^{-1} koje potječu iz čistog PEO10 značajno se smanjuje u nanokompozitima, a dodatkom punila preko 30 mas. % vrpca pri 1455 cm^{-1} gotovo nestaje. Intenzitet vrpce pri 1415 cm^{-1} koje se odnose na CH_2 simetrično savijanje izvan ravnine iz PEO10 se značajnije smanjuje dodatkom 50 mas. % Cloisite 25A. Navedene promjene ukazuju na ion-diplone interakcije međuslojnog kationa i kisikovog atoma iz PEO10.³⁵

Usporedba FTIR spektara nanokompozita PEO10/25A i čistih komponenti pokazale su promjene položaja tri vrpce u području valnih brojeva 1200 – 1000 cm^{-1} koje ukazuju na postojanje kristalne faze čistog PEO. To su vrpca C-O-C istezanja pri 1145 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} i 1058 cm^{-1} .³⁶ Najveća promjena zabilježena je kod vrpce C-O-C istezanja pri 1094 cm^{-1} i 1058 cm^{-1} . Vrpca pri 1094 cm^{-1} dodatkom preko 10 mas. % nanopunila nestaje, a pojavljuje se vrpca pri 1102 koja potječe iz Cloisite 25A. Vrpca C-O-C istezanja pri 1058 cm^{-1} dodatkom 10 mas. % nanopunila nestaje te se pojavljuje se vrpca pri 1037 cm^{-1} , a potom pri 1010 cm^{-1} daljnjim dodatkom nanopunila što odgovara vibracijama istezanja Si-O-Si veze iz silikata. U području valnih brojeva 1000 – 700 cm^{-1} prisutnost dviju apsorpcijskih vrpce blizu valnih brojeva 945 cm^{-1} i 840 cm^{-1} u čistom PEO10 pripisuju se njihovim vibracijama CH_2 skupina koje se nalaze u tzv. *gauche* konformaciji.³⁷ Dodatkom preko 60 mas. % Cloisite 25A vrpca pri 944 cm^{-1} gotovo nestaje dok se intenzitet vrpce pri 840 cm^{-1} znatno smanjuje. Navedeno upućuje da je helikoidalna struktura PEO10 narušena dodatkom nanopunila kao rezultat interkalacije.³⁸

Usporedbom FTIR spektara pripremljenih nanokompozita PEO10/25A i nanokompozitnih polimernih elektrolita uočen je izuzetan utjecaj dodatka soli LiBOB. U području od 3500-3300 prisutnost vrpce istezanja slobodne OH skupine ovisi o udjelu dodanog Cloisite 25A u nanokompozitnim polimernim elektrolitima dok je ista vrpca u sustavu PEO10/25A bila prisutna u FTIR spektrima svih analiziranih uzoraka. Navedeno upućuje da dodatak soli dovodi

do promjene odnosa u interakcijama PEO i nanopunila. Vrpca pri 3620 cm^{-1} nije uočena u uzorcima s 10 i 20 mas % nanopunila. Odsutnost vrpce upućuje da je najvjerojatnije Li^+ iz soli u interakciji s OH skupinama iz gline. Daljnjim povećanjem udjela nanopunila vrpca istezanja slobodne OH skupine ponovo postaje vidljiva što znači da je Li^+ kation u interakciji s kisikom iz PEO10. Svi spektri pokazuju široku vrpcu pri 3500 cm^{-1} koja se može pripisati strukturnoj vodi iz LiBOB-a. Navedena vrpca vidljiva je i na spektru čistog LiBOB-a. Naime, u nemogućnosti provedbe snimanja uzoraka u uvjetima bez vlage LiBOB zbog svoje higroskopne prirode vezuje vlagu iz zraka. Važne promjene događaju se u spektrima svih analiziranih uzoraka PEO10/25A/LiBOB u području od $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ u odnosu na FTIR spektre čistog PEO10 i nanokompozita PEO10/25A. Široka vrpca simetričnog CH_2 istezanja u području $3000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ podijeljena pri 2876 cm^{-1} i 2863 cm^{-1} iz čistog PEO10 prelazi u vrpcu pri oko 2875 cm^{-1} čiji intenzitet se dodatkom nanopunila značajno snižava. Vrpce pri 2944 cm^{-1} asimetričnog CH_2 istezanja koje potječu iz PEO10 praktički nestaju, a istovremeno se pojavljuju vrpce koje pripadaju nanopunilu 25A.

U području od $2000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ događaju se promjene koje svjedoče o različitoj strukturi BOB^- aniona u otopini u odnosu na strukturu LiBOB u kristalnom stanju. Razlike u IR spektru proizlaze zbog različitih koordinacijskih veza kationa s BOB^- anionom u uređenoj strukturi u kristalu u odnosu na elektrolit kada je BOB^- anion okružen molekulama otapala.³⁹ Vrpce pri 1796 cm^{-1} i 1768 cm^{-1} koje odgovaraju CO vibracijama u fazi i izvan faze čistog LiBOB prelaze u vrpce pri oko 1803 cm^{-1} i 1777 cm^{-1} u nanokompozitima. Prema Holomb i sur. vrpca pri 1804 cm^{-1} i 1828 cm^{-1} u FTIR spektru LiBOB-a pripisuje se slobodnim ionima označavajući disocijaciju iona odnosno ionske parove označavajući ionsku asocijaciju. Stoga, u ovom radu vrpce pri 1803 cm^{-1} predstavljaju slobodne ione i prisutni su u svim analiziranim nanokompozitnim polimernim elektrolitima. Valja istaknuti da najizraženiji intenzitet vrpce pokazuju nanokompoziti s najnižim udjelima nanopunila.⁴⁰ Vrpce pri 1466 cm^{-1} i 1455 cm^{-1} koje potječu iz PEO10 se u nanokompozitnim polimernim elektrolitima spajaju u jednu širu vrpcu slabog intenziteta. Nadalje vrpce CH_2 simetričnog savijanja izvan ravnine iz PEO10 pri 1412 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} i 1341 cm^{-1} nisu vidljive u nanokompozitnim polimernim elektrolitima. Utjecaj dodatka soli vidljiv je i na vrpcama CH_2 uvijanja iz PEO10 tako da se vrpca pri 1280 cm^{-1} pomiče prema nižim valnim brojevima, dok vrpca pri 1240 cm^{-1} nestaje. Međutim, najvažnija je promjena vezana za kristalno stanje PEO10 jer vrpce pri 1144 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} i 1058 cm^{-1} u nanokompozitnom polimernom elektrolitu nestaju. Vidljiva vrpca pri 1087 cm^{-1} najvjerojatnije pripada O-B-O simetričnom istezanju LiBOB-a, a poslije postaje sve vidljivija

vrpca pri 998 cm^{-1} iz Cloisite 25A. U nanokompozitnim polimernim elektrolitima vrpce pri 960 cm^{-1} i 945 cm^{-1} se spajaju u jednu vrpcu pri 948 cm^{-1} , a intenzitet vrpce pri 840 cm^{-1} postaje sve slabiji uz promjenu oblika.

Navedene promjene svjedoče da je utjecaj soli u kombinaciji s nanopunilom bitno značajniji u odnosu na utjecaj nanopunila Cloisite 25A u narušavanju kristalne strukture PEO10. Rezultati FTIR analize još jednom potvrđuju zaključke DSC analize da dodatak nanopunila Cloisite 25A i soli mijenja, odnosno potpuno narušava kristalnu strukturu PEO-a.

5. ZAKLJUČAK

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrđeno je da dodatak nanopunila Cloisite 25A značajnije ne utječe na staklište PEO10 zbog smanjenja stupnja kristalnosti i interkalacije koji pomiču staklište u suprotnim smjerovima. Dodatkom soli LiBOB u nanokompozitnim polimernim elektrolitima PEO10/25A/LiBOB povećavaju se vrijednosti staklišta u odnosu na nanokompozite PEO10/25A kao posljedica stvaranja kompleksa Li^+ iona s PEO10. Uočeno je smanjenje stupnja kristalnosti PEO10 dodatkom Cloisite 25A u odnosu na čisti PEO10 koje ukazuje na interkalaciju PEO između slojeva nanopunila. Međutim, utjecaj nanopunila postaje zanemariv dodatkom LiBOB-a kada interakcija Li^+ iona s polimerom u potpunosti narušava kristalnost PEO10.

Primjenom termogravimetrijske analize utvrđeno je da se dinamička toplinska razgradnja PEO10 i nanokompozita PEO10/25A odvija u jednom stupnju razgradnje. Povećanjem udjela dodanog nanopunila Cloisite 25A snižava se toplinska postojanost polimera. Dodatkom soli vrijednosti temperatura početka razgradnje T° i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{max} PEO10 u nanokompozitnim polimernim elektrolitima PEO10/25A/LiBOB značajnije se ne mijenjaju.

Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom utvrđeno je postojanje interakcija između nanopunila Cloisite 25A i polimera u nanokompozitima odnosno soli LiBOB i polimera u nanokompozitnim polimernim elektrolitima koje utječu na promjenu kristalnosti PEO10. Rezultat je to interkalirane strukture u nanokompozitima te stvaranja kompleksa Li^+ iona iz disocirane soli s PEO10 u nanokompozitnom polimernom elektrolitu.

6. LITERATURA:

1. E. Manias, G. Polizos, H. Nakajima, M.J. Heidecker, Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology, C.A. Wilkie, A.B. Morgan, Flame Retardant Polymer Nanocomposites, John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
2. S. Lučić Blagojević, Interna skripta: Polimerni nanokompoziti, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
3. M. Rogošić, Z. Matusinović, J. Šipušić, Razvoj polimernih nanokompozita, Kem. Ind. **58** (5) (2009) 215–223.
4. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, Prog. Polym. Sci. , **33** (2008) 1119-1198.
5. M. Tecilazić-Stevanović, Osnove tehnologije keramike, Osnove tehnologije keramike, Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, 1990,149-164.
6. D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, Polymer **49**(2008) 3187–3204.
7. Karnland, Ola.Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository,Sweden, doi:<https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/1032587>
8. M. Ivanković, Polimerni nanokompoziti, Polimeri, **28** (2007) 156-167.
9. I.J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H.C. Kim, T.P. Russell, J. Wang, On exfoliation of montmorillonite in epoxy, Polymer, **42** (2001) 5947-5952.
10. R. A. Vaia, E. P. Giannelis, Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates, Macromolecules, **30** 7990-7999.
11. S.A. Ahmed, M. Tanaka, Synthesis of Oligo(ethylene glycol) toward 44-mer, J. Org. Chem, **71**(26) (2006) 9884-9886.
12. F.E. Bailey, J.V. Koleske, Poly(ethylene oxide), Academic Press, New York, 1976, str. 1-22.
13. Y. Gnanou, M. Fontanille, Organic and Physical Chemistry of Polymers, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2008, str.513-582.
14. K. Pielichowski, K. Flejtuch, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, J. Anal. Appl. Pyrolysis. **73** (2005) 131-138.
15. A. M. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, Eur. Polym. J. **42** (2006) 21-42.

16. Y. Al-Ramadin, Optical properties of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blend, *Opt. Mater.* **14**(4) (2000) 287-290.
17. S.Kim, E.J. Hwang, Y. Jung, M. Han, S.-J. Park, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **313-314** (2008) 216-219.
18. C. H. Manoratne, R. M. G. Rajapakse, M. A. K. L. Dissanayake, Ionic Conductivity of Poly(ethylene oxide) (PEO)-Montmorillonite (MMT) Nanocomposites Prepared by Intercalation from Aqueous Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* **1** (2006) 32-46.
19. D. Homminga, B. Goderis, I. Dolbnya, H. Reynaers, G. Groeninckx, Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part I. Intercalated poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites, *Polymer* **46** (2005) 11359–11365.
20. W. Loyens, P. Jannasch, F. H. J. Maurer, Effect of clay modifier and matrix molar mass on the structure and properties of poly(ethylene oxide)/Cloisite nanocomposites via melt-compounding, *Polymer* **46** (2005) 903-914.
21. B. Lin, P.T. Boinske, J.W. Halley, A molecular dynamics model of the amorphous regions of polyethylene oxide, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 1668-1681.
22. K. Karuppasamy, R. Antony, S. Alwin, S. Balakumar, X. Sahaya Shajan, A review on PEO based solid polymer electrolytes (SPEs) complexed with LiX (X=Tf, BOB) for rechargeable lithium ion batteries, *Mater. Sci. Forum.* **807** (2015) 41-63.
23. https://www.mt.com/hk/en/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/DSC822e_200_DSC822e_400.html (19.03.2022.).
24. <https://www.mt.com/ch/it/home/library/videos/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-video-2.html> (19.03.2022.).
25. M. Jakić, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2014, str. 34-43.
26. HRN ISO 11357-2, Plastika-diferencijalna pretražna kalorimetrija-2. dio : Određivanje temperature staklastog prijelaza, (2009).
27. HRN ISO 11357-3, Plastika-diferencijalna pretražna kalorimetrija-3. dio : Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije, (2009).
28. S. Zheng, K. Nie, Q. Guo, Miscibility and phase separation in blends of phenolphthalein poly(aryl ether ketone) and poly(ethylene oxide): A differential scanning calorimetric study, *Thermochim. Acta.* **419** (2004) 267-274.

29. M. Erceg, *Struktura i svojstva polimera-priručnik za laboratorijske vježbe*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015, str. 100.
30. H. Zhang, S. Kulkarni, S.L. Wunder, Blends of POSS-PEO(n=4)8 and high molecular weight poly(ethylene oxide) as solid polymer electrolytes for lithium batteries, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 3583–3590, doi:http://dx.doi.org/10.1021/jp064585g.
31. A. Arya, M. Sadiq, A.L. Sharma, Structural, electrical and ion transport properties of free-standing blended solid polymeric thin films, *Polym. Bull.* **76** (2019) 5149–5172, doi:http://dx.doi.org/10.1007/s00289-018-2645-y.
32. E. Zinigrad, L. Larush-Asraf, G. Salitra, M. Sprecher, D. Aurbach, On the thermal behavior of Li bis(oxalato)borate LiBOB, *Thermochim. Acta* **457** (2007) 64–69, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2007.03.001
33. I.Krešić, *Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida)*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
34. J.M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, L.F. Garfias-Mesías, D.R. Paul, Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR, *Thermochim. Acta* **457** (2007) 92–102, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2007.03.008.
35. E.Ruiz-Hitzky, P.Aranda, Polymer-Salt Intercalation Complexes in Layer Silicates, *Adv. Mater.* **2** (1990) 545-547.
36. L.H. Sim, S.N. Gan, C.H. Chan, R. Yahya, ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly(ethylene oxide) blends, *Spectrochim. Acta A* **76** (2010) 287–292, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2009.09.031.
37. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Poly(ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials, *Chem. Mater.* **4** (1992) 1395–1403, doi:http://dx.doi.org/10.1021/cm00024a048
38. D. Ratna, S. Divekar, A.B. Samui, B.C. Chakraborty, A.K. Banthia, Poly(ethylene oxide)/clay nanocomposite: Thermomechanical properties and morphology, *Polymer* **47** (2006) 4068–4074, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.040.
39. G.V. Zhuang, K. Xu, T.R. Jow, P.N. Ross, Study of SEI layer formed on graphite anodes in PC/LiBOB electrolyte using IR spectroscopy, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (2004) A224–A227, doi:http://dx.doi.org/10.1149/1.1756855.
40. R. Holomb, W. Xu, H. Markusson, P. Johansson, P. Jacobsson, Vibrational spectroscopy and ab initio studies of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) in different solvents, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 11467–11472, doi:http://dx.doi.org/10.1021/jp0626824.

