

Utjecaj natrijevog alginata na pripravu i toplinska svojstva filmova poli(etilen-oksida)

Sesar, Antonija

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:196816>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ NATRIJEVOG ALGINATA NA PRIPRAVU I
TOPLINSKA SVOJSTVA FILMOVA POLI(ETILEN-OKSIDA)**

DIPLOMSKI RAD

ANTONIJA SESAR

Matični broj: 207

Split, rujan 2019.

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

**UTJECAJ NATRIJEVOG ALGINATA NA PRIPRAVU I
TOPLINSKA SVOJSTVA FILMOVA POLI(ETILEN-OKSIDA)**

DIPLOMSKI RAD

ANTONIJA SESAR

Matični broj: 207

Split, rujan 2019.

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

**THE INFLUENCE OF SODIUM ALGINATE ON THE
PREPARATION AND THERMAL PROPERTIES OF
POLY(ETHYLENE OXIDE) FILMS**

DIPLOMA THESIS

ANTONIJA SESAR

Parent number: 207

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

UTJECAJ NATRIJEVOG ALGINATA NA PRIPRAVU I TOPLINSKA SVOJSTVA FILMOVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

Antonija Sesar, 207

Sažetak: Modifikacija svojstava poli(etilen-oksida) (PEO) provedena je dodatkom natrijevog alginata (NaAlg) s ciljem urušavanja njegove kristalnosti i poboljšavanja vodljivosti. Uspješno su pripremljeni filmovi svih mješavina izlivanjem iz otopine. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fouierovom transformacijom (FT-IR) potvrđena je interakcija između PEO-a i NaAlg-a u vidu vodikovih veza. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u istraživanju utjecaja natrijevog alginata na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Dodatak biorazgradljivog NaAlg-a, različita molekularna masa PEO-a i različita koncentracija početnih polimernih otopina složeno djeluje na toplinska svojstva PEO-a uz smanjivanje njegove kristalnosti kod pojedinih filmova polimernih mješavina. Toplinska postojanost mješavina istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). Polimerne mješavine PEO/NaAlg razgrađuju se u tri stupnja razgradnje. NaAlg pogoršava toplinsku postojanost filmova polimernih mješavina. Zaostala voda uslijed nedovoljnog sušenja filmova utječe na sva ispitivana svojstva pripremljenog polimernog materijala što navodi na potrebu modificiranja postupka pripreme filmova.

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

Rad sadrži: 66 stranica, 51 slika, 13 tablica, 24 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof.dr.sc. Matko Erceg- predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marina Zekić- član
3. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član-mentor

Datum obrane: 12. rujna 2019.

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

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate Study of Chemical Tehnology

Scientific area: Chemical engineering

Scientific field: Chemical engineering in material development

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 19.

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

THE INFLUENCE OF SODIUM ALGINATE ON THE TERMAL PROPERTIES OF POLY(ETHILENE OXIDE) FILMS

Antonija Sesar, 207

Abstract: The modification of properties of poly (ethylene oxide) (PEO) was performed by adding sodium alginate (NaAlg) with the aim of reducing its crystallinity and improving its conductivity. Films of all blends were successfully prepared by solution casting method. By applying Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) the interaction between PEO and NaAlg was confirmed in the form of hydrogen bonds. Differential scanning calorimetry (DSC) has been applied to investigate the influence of sodium alginate on the thermal properties and crystallinity of PEO. The addition of biodegradable NaAlg, different molecular weight of PEO and different concentration of starting polymer solutions have a complex effect on the thermal properties of PEO while reducing its crystallinity in some polymer blend films. The thermal stability of blends was investigated using non-isothermal thermogravimetry (TG). PEO/NaAlg polymer blends degrades through three degradation steps. NaAlg impairs the thermal stability of polymer blend films. Due to insufficient film drying, residual water affects all the tested properties of the prepared polymer material, which leads to future modification of the film preparation.

Keywords: poly(ethylene oxide), sodium alginate, thermal properties, cristallinity, thermal stability

Thesis contains: 66 pages, 51 figures, 13 tables, 24 references

Original: Croatian

Defence committes:

1. Ph. D. Matko Erceg, Full Professor – chair person
2. Ph. D. Marina Zekić, Assistant Professor – member
3. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor – supervisor

Defence date: September 12, 2019.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Sanje Perinović Jozić, u periodu od siječnja 2019. do rujna 2019. godine.

Zahvaljuem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Sanji Perinović Jozić na strpljenju, izdvojenom vremenu te svim savjetima koji su mi mnogo olakšali izradu ovog diplomskog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem svojim prijateljima i momku koji su uvijek bili uz mene te su mi najljepše godine odrastanja učinili nezaboravnima.

I na kraju, najviše se zahvaljujem svojoj obitelji na beskonačnom strpljenju, razumijevanju, podršci i ljubavi.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti filmove polimernih mješavina različitih molekularnih masa poli(etilen-oksida) s različitim udjelima natrijevog alginata iz 1 i 1,5 mas% početnih polimernih otopina.
2. Izvršiti analizu toplinskih svojstava filmova polimernih mješavina diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom te ispitati interakciju polimera unutar mješavine infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.
3. Usporediti i objasniti dobivene rezultate.

SAŽETAK

Modifikacija svojstava poli(etilen-oksida) (PEO) provedena je dodatkom natrijevog alginata (NaAlg) s ciljem urušavanja njegove kristalnosti i poboljšavanja vodljivosti. Uspješno su pripremljeni filmovi svih mješavina izlivanjem iz otopine. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fouierovom transformacijom (FT-IR) potvrđena je interakcija između PEO-a i NaAlg-a u vidu vodikovih veza. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u istraživanju utjecaja natrijevog alginata na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Dodatak biorazgradljivog NaAlg-a, različita molekularna masa PEO-a i različita koncentracija početnih polimernih otopina složeno djeluje na toplinska svojstva PEO-a uz smanjivanje njegove kristalnosti kod pojedinih filmova polimernih mješavina. Toplinska postojanost mješavina istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). Polimerne mješavine PEO/NaAlg razgrađuju se u tri stupnja razgradnje. NaAlg pogoršava toplinsku postojanost filmova polimernih mješavina. Zaostala voda uslijed nedovoljnog sušenja filmova utječe na sva ispitivana svojstva pripremljenog polimernog materijala što navodi na potrebu modificiranja postupka pripreme filmova.

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

SUMMARY

The modification of properties of poly (ethylene oxide) (PEO) was performed by adding sodium alginate (NaAlg) with the aim of reducing its crystallinity and improving its conductivity. Films of all blends were successfully prepared by solution casting method. By applying Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) the interaction between PEO and NaAlg was confirmed in the form of hydrogen bonds. Differential scanning calorimetry (DSC) has been applied to investigate the influence of sodium alginate on the thermal properties and crystallinity of PEO. The addition of biodegradable NaAlg, different molecular weight of PEO and different concentration of starting polymer solutions have a complex effect on the thermal properties of PEO while reducing its crystallinity in some polymer blend films. The thermal stability of blends was investigated using non-isothermal thermogravimetry (TG). PEO/NaAlg polymer blends degrades through three degradation steps. NaAlg impairs the thermal stability of polymer blend films. Due to insufficient film drying, residual water affects all the tested properties of the prepared polymer material, which leads to future modification of the film preparation.

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

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	4
1.1. Polimeri.....	4
1.2. Nadmolekulna struktura polimera.....	5
1.3. Tehnološki proces proizvodnje polimernih materijala.....	6
1.4. Biorazgradljivi i vodotopljivi polimeri	7
1.4.1. Poli(etilen-oksidi).....	9
1.5. Prirodni polimeri	10
1.5.1. Natrijev alginat	11
1.6. Polimerne mješavine	13
2. EKSPERIMENTALNI DIO	17
2.1. Materijali	17
2.2. Priprema uzoraka	17
2.3. Infracrvena spektroskopija	20
2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	20
2.5. Neizotermna termogravimetrija	22
3. REZULTATI	24
3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	24
3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	30
3.3. Neizotermna termogravimetrija	41
4. RASPRAVA	54
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	54
4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	55
4.3. Neizotermna termogravimetrija	59
5. ZAKLJUČAK	63
6. LITERATURA	65

UVOD

Informacijska i komunikacijska tehnologija postala je temelj društva 21. stoljeća. Svakodnevno se unaprijeđuju uređaji koji omogućuju brz pristup informacijama i olakšanu komunikaciju, a to su prijenosni uređaji. Među njima su se kao imperativ današnjice profilirali pametni telefoni. Oni nude mogućnost spajanja na internet, provjeravanja e-mailova i raznih društvenih mreža, preuzimanja raznih aplikacija, pohranjivanja podataka, a njihova kamera se može usporediti s onom na boljim fotoaparatom. Imaju mobilni operacijski sustav i sličniji su računalima nego svojim prethodnicima. Dok s jedne strane pružaju ogromne mogućnosti, pametni telefoni imaju i nedostatak, a to je ovisnost o trajanju punjive baterije.

Prva punjiva baterija je nikal-kadmij (NiCd) baterija, koja je postavila temelj današnjem poimanju i tehnologiji punjivih baterija. Dugi životni vijek i dobro podnošenje velikih struja pražnjenja su pozitivne karakteristike ove baterije, pa je i danas pogodna za korištenje u određene svrhe kao npr. za kućanske aparate i alate, prijenosne radio-stanice, medicinsku opremu itd. Nedostaci ove baterije su ekološki neprihvatljiv kemijski sastav, jer sadrži toksični kadmij, niska gustoća struje te kristalizacijski i memorijski efekt. Do kristalizacijskog efekta dolazi kod punjivih baterija, a štetnost ove pojave je što baterija pamti manji kapacitet ako ju se puni prije nego li se potpuno isprazni. Jedan metal u bateriji prisutan je kao mnoštvo vrlo sitnih kristala. U određenim okolnostima kao što je učestalo prepunjavanje baterije, može se dogoditi povezivanje tih kristala u veće kristale. Posljedica je povećavanje otpora, baterija unutar sebe gubi korisnu površinu pa se smanjuje kapacitet i napon što ga može proizvesti. Druga posljedica kod spojenih kristala koja može nastupiti je kad se kristali povežu u tako dug lanac koji postane dendrit i kratkospoji pozitivni i negativni pol baterije, zbog čega nastane kratki spoj, silno samopražnjenje i baterija je prividno gotova sa svojim vijekom. Kristalizaciju unutar baterije možemo razbiti brzim punjenjem, ali time punjač povlači više struje, može se skratiti životni vijek baterije i ovisno o vrsti baterije, mora se paziti na rizik od prepunjavanja.¹ Memorijski efekt znači da ih se svaki puta mora napuniti i isprazniti do kraja, jer bi u protivnome brzo izgubile kapacitet. To je i dovelo do situacije da ljudi sve manje koriste ove baterije i prelaze na hibridne baterije. Zamjenom toksičnog kadmija hidridom netoksičnog metala, nastala je nikal-metal-hidrid (NiMH) baterija, koja prvu primjenu nalazi u mobilnim telefonima. Ekološki znatno prihvatljiviji kemijski sastav utjecao je i na energijsko poboljšanje.

NiCd baterija više je izložena kristaliziranju od NiMH-ne baterije jer se u njoj oba metala kristaliziraju te je tako postignut napredak u vidu kristalizacijskog efekta. Gustoća struje je 50% veća nego kod prethodne, odnosno kapacitet im se povećao od 2 do 3 puta. Mana ove baterije je dvostruko kraći životni vijek, moglo ih se napuniti i isprazniti možda 100- tinja puta. Preskupe su za mijenjanje 2 do 3 puta godišnje, ako govorimo o mobitelima i laptopima.²

Kao najbolja opcija, danas se najčešće koriste litij-ionske baterije (Li-Ion). Kapacitet im je nešto manji nego kod prethodnih, no tehnologija izrade je jednostavnija, manje su, lakše i imaju ciklus od 1000 punjenja i pražnjenja. Osnovna aktivna tvar ovakve baterije je litij, metal niske gustoće pa joj je masa mala, odnosno velika gustoća struje jedna od najvećih prednosti. Ne podliježe kristalizacijskom efektu, a pad napona je neznatan i javlja se samo kada ona nije u upotrebi. Glavni nedostatak predstavlja korištenje tekućeg organskog otapala kao elektrolita zbog ekološke prihvatljivosti i pitanja sigurnosti, jer uslijed pregrijavanja može doći do zapaljenja baterije.²

Litij-polimerne baterije (Li-Po) su nova generacija litij-ionskih baterija koje nisu dostigle potpunu komercijalizaciju i još uvijek su predmet brojnih istraživanja. Razlike između litij-ionskih i litij-polimernih baterija nisu velike, no važno je znati da ipak postoje neke sitne, ali bitne razlike koje određuju dugotrajnost baterija. Prva razlika je to što su Li-Ion baterije podložne starenju čak i kad se ne koriste. No, one imaju veću gustoću struje i jeftinije ih je proizvesti, za razliku od Li-Po baterija koje mogu biti vrlo tanke i uske, a sadržavati veću količinu energije. Li-Po baterije proizvođačima pružaju izuzetne prednosti jer lako mogu proizvesti baterije gotovo svakog željenog oblika. Primjerice, zahtjevi prostora i težine mobilnih uređaja i prijenosnih računala mogu biti zadovoljeni. Iako je prednost korištenja ovih baterija nad ostalim vrstama povećana sigurnost zbog nezapaljivosti polimera u odnosu na organska otapala, ipak je glavni nedostatak slaba električna vodljivost krutih polimernih elektrolita.²

Sustavi krutih polielektrolita koji se najviše proučavaju su temeljeni na poli(etilen-oksidu) (PEO) budući da pokazuje dobra elektrokemijska i mehanička svojstva. Poznato je da polimerni elektroliti pokazuju visoku provodnost pri manjim udjelima kristalne faze i pri temperaturama znatno iznad temperature staklišta. Zbog visokog stupnja kristalnosti PEO-a ima nisku električnu vodljivost pri sobnoj temperaturi (manje od 10^{-6} S cm^{-1}). Provodnost kod ovih sustava povezana je s migracijom iona i s pokretljivošću segmenata polimernog lanca koja je izraženija u amorfnoj fazi. Neki od načina povećanja električne vodljivosti PEO-a je kopolimerizacija s drugim monomerima s

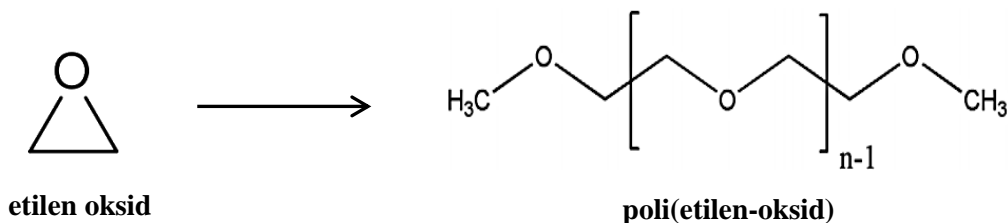
ciljem smanjenja njegove kristalnosti. Natrijev alginat (NaAlg) je prirodni polisaharid i polielektrolit kojeg karakterizira velika krutost lanaca te bi prema prethodnim istraživanjima mogao stvarati filmove kojima bi mogao biti uklonjen kristalizacijski efekt kojemu je sklon čisti PEO. S obzirom da oba polimera karakterizira biorazgradljivost i vodotopljivost, zadovoljavaju i koncept održivoga razvoja.

U ovom radu je provedeno istraživanje utjecaja različitih molekularnih masa PEO-a i različitih udjela NaAlg-a na smanjenje udjela kristalne faze PEO-a filмова zbog postizanja veće električne vodljivosti krutog polimernog elektrolita. Serije polimernih mješavina su priređene izlivanjem filмова iz vodenih otopina.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Polimeri su visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Preciznija definicija je: polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula, što znači da postoje u čvrstom i kapljevitom stanju i ne mogu postojati u plinovitom agregatnom stanju. Sustav znači da polimer čine strukturni elementi (makromolekule) koji su u interakciji. Makromolekula predstavlja molekulu u kojoj je veliki broj atoma organiziran tako da nju čini veliki broj strukturnih jedinica koje se ponavljaju, a nazivaju se ponavljane jedinice ili meri, slika 1. Monomere je bitno razlikovati od mera. Meri su u polimernoj molekuli međusobno vezani kemijskim vezama pa u monomeru mora doći barem do preraspodjele elektronskih gustoća da bi nastale takve kemijske veze.



Slika 1. Sinteza poli(etilen-oksida)

Polimere možemo podijeliti na različite načine. Tako, s obzirom na podrijetlo ih dijelimo na:

- prirodne,
- modificirane prirodne,
- sintetske polimere.

Prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije:

- adicijske (lančane),
- kondenzacijske (stupnjevite).

Prema tipu ponavljanih jedinica:

- homopolimere,
- kopolimere.

Prema obliku makromolekule:

- linerarne,
- razgranate,

- umrežene.

Prema primjeni i svojstvima:

- plastomere,
- duromere,
- elastomere,
- elastoplastomere.³

1.2. Nadmolekulna struktura polimera

Nadmolekulna struktura općenito je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi. Ona nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila. Morfologija makromolekula posljedica je različitih nadmolekulnih struktura polimera. Obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalni i kristalasti.

Potpuno amorfna polimerna struktura odlikuje se odsutnošću bilo kojeg pravilnog poretka molekula, sustav je uvijek u stanju nereda. Amorfni čvrsti polimeri su u staklastom ili u gumastom stanju ako su im makromolekulni lanci poprečno povezani (što je slučaj kod elastomera). Kristalni polimeri postaju amorfni iznad tališta. Uobičajeno je da se makromolekule u amorfnom stanju opisuju modelom statističkog klupka tj. kao skup manje ili više isprepletenih makromolekula.

Osnovni uvjet koji određuje mogućnost stvaranja kristalnih polimera je postojanje strukture ponavljanih jedinica koja omogućava da se pojedini makromolekulski segmenti mogu međusobno pravilno poredati. Nadalje, na mogućnost nastajanja kristalnih područja utječu međumolekulna privlačenja. Što su jače sekundarne veze između linearnih makromolekula to je i veća sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja, osobito pri hlađenju iz taljevine. Polimeri skloni nastajanju kristala su polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(oksimetilen) (POM), poliamid 66 (PA66) itd. Kruti polimeri kao što su polistiren (PS) i poli(vinil-klorid) (PVC) itd. su amorfni jer krute skupine u ponavljanim jedinicama njihovih makromolekula ukružuju molekulu i ne dopuštaju viši stupanj uređenosti. Vrlo velika krutost umreženih makromolekula potpuno sprječava nastajanje uređenih kristalnih područja.

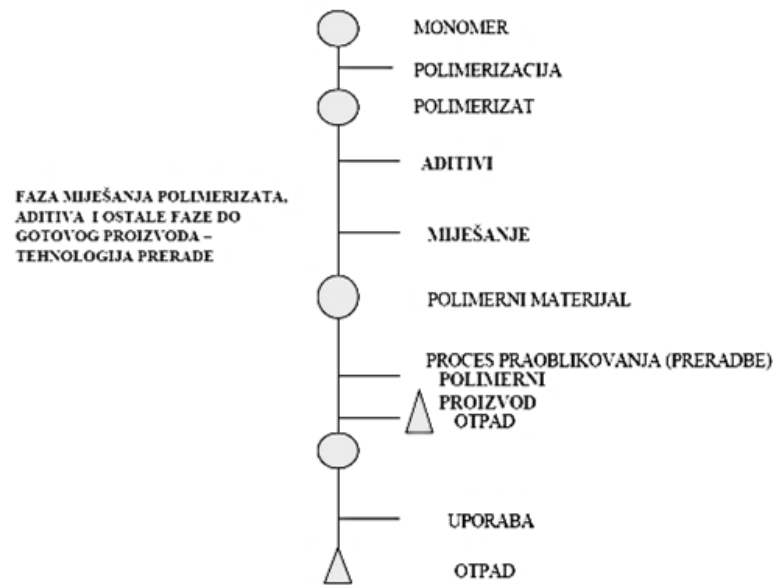
Većina polimernih sustava su kristalasti, sastavljeni od kristalnih (trodimenzijski uređenih) i amorfni (neuređenih) područja, tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima. Međusobni odnos kristalnih i amorfni

područja izražava se kao stupanj kristalnosti i iskazuje se kao volumni ili kao maseni omjer kristalne i amorfne faze. Može iznositi od 5 do 95%. Stupanj kristalnosti određuje većinu svojstava kristalastih polimera, a ovisi o tipu i strukturi polimera, molnoj masi i uvjetima polimerizacije. Veći udio kristalne faze u polimeru povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost, vodljivost i olakšava preradljivost.³ U radovima se mogu pronaći različiti podaci što se tiče odnosa vodljivosti i kristalnosti. Heffner i sur.⁴ su dobili da povećanjem stupnja kristalnosti polimera, dolazi do velikog smanjenja vodljivosti, dok su Sullivan i sur.⁵ zaključili da povećanjem kristalnosti polimer stvara sferulite čime nastaju slobodni prolazi za elektrone i time se povećava vodljivost. Potencijalna uporaba električki vodljivih polimera u elektrotehnici uključuje električne vodiče niske gustoće, grijaće trake, anti-statičku opremu te visokofrekventna kućišta. Primjenjuju se kao poluvodiči u poluvodljivim uređajima i solarnim ćelijama. U elektrokemiji se koriste kao baterije visoke energije i gustoće struje i elektrode za elektrokemijske procese.⁶

1.3. Tehnološki proces proizvodnje polimernih materijala

Tehnološki proces proizvodnje polimernih materijala polazi od monomera, iz kojeg se u prvoj fazi reakcijom polimerizacije u reaktoru dobije polimerizat. Polimerizat je osnovni sastojak polimernog materijala. Njegovim oplemenjivanjem (modifikacijom) i miješanjem s odgovarajućim dodacima za modifikaciju svojstava (punila, omekšavala, stabilizatori, usporivači gorenja, bojila, i dr.) nastaju polimerni materijali (višefazni sustavi). Nakon faze oplemenjivanja slijedi proces praoblikovanja (prerade) iz kojeg se dobije gotovi proizvod. Tijekom procesa prerade dolazi do stvaranja otpada, koji predstavlja ekološki problem i kao takav mora se zbrinuti. Polimerni otpad nakon prerade može se ponovno vratiti u proces proizvodnje ili se odvozi u posebne jedinice u kojima se vrši uporaba. Gotovi proizvod dobiven preradom ide u svakodnevnu uporabu (plastični proizvodi, gume, premazi itd.). Svaki proizvod ima odgovarajući životni vijek nakon kojeg dolazi do narušavanja uporabnih svojstava zbog „starenja“ materijala, tj. izmjene strukture i korisnih uporabnih svojstava. Materijal gubi zadovoljavajuća svojstva i kao takav predstavlja otpad, kojeg se također mora zbrinuti kao i otpad nakon prerade.⁷ Na slici 2. prikazane su faze tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda.

FAZE TEHNOLOŠKOG PROCESA PROIZVODNJE POLIMERNIH PROIZVODA



Slika 2. Faze tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda⁷

Otpad i njegovo nagomilavanje bitno smanjuju kvalitetu ljudskog života te se vjeruje da će se primjenom biorazgradljivih polimernih materijala smanjiti potreba za proizvodnjom sintetskih polimera i postići pozitivan učinak kako s ekološkog tako i ekonomskog stajališta.

1.4. Biorazgradljivi i vodotopljivi polimeri

U razvijenim zemljama svijeta, onečišćenje uzrokovano sintetskim polimerima predstavlja sve veći problem, ali i opasnost za ljude i okoliš u kojem oni žive. Stoga se sve veći naglasak stavlja na razvoj biorazgradljivih polimera kao i na razvoj same biorazgradnje te na promjenu strukture i svojstava polimera koji nalaze svakodnevnu primjenu.

Pojam biorazgradnje se razmatra kao vrsta razgradnje koja uključuje biološku aktivnost. To je prirodan proces u kojem neku organsku tvar, jednostavnu ili složenu, mikroorganizmi (bakterije, gljivice i kvasci) koriste kao izvor hrane i pritom ih prevode u jednostavnije spojeve: vodu, ugljikov(IV)oksid i mineralne soli.

Biorazgradljivi polimeri dijele se s obzirom na podrijetlo na prirodne polimere koji se dobivaju iz obnovljivih izvora, polimere koji se proizvode klasičnom kemijskom

sintezom iz monomera podrijetlom iz obnovljivih izvora, polimere koji se sintetiziraju u mikroorganizmima ili genetski modificiranim bakterijama i sintetski polimeri koji se dobivaju iz nafte.⁸

Vodotopljivi polimeri se proizvode u velikim količinama, a koriste se za industrijske i komercijalne svrhe. Mogu se svrstati u tri kategorije: oni koji su u potpunosti vodotopljivi, a pronalaze uporabu u polimernim tenzidima, pigmentnim disperzantima, detergentima itd.; hidrogelovi koji se koriste kao superapsorbenti u pelenama, sanitarnim proizvodima s kontroliranim otpuštanjem te polimere visoke molekularne mase koji se koriste kao ambalaža (posebno ona jednokratna), poljoprivredne folije i malč. Sinteza biorazgradljivih i vodotopljivih polimera temelji se na kemijskoj modifikaciji polimera iz obnovljivih izvora, poput polisaharida, s monomerima iz obnovljivih ili neobnovljivih izvora (kondenzacijska polimerizacija). Pri dizajniranju biorazgradljivih vodotopljivih polimera za praktičnu uporabu, moramo voditi računa o vremenu njihove biorazgradnje s obzirom na načine obrade i odlaganja u okoliš, pa ih prema tome možemo obrađivati u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda te kompostanama. Postrojenja za obradu otpadnih voda su standardizirana diljem svijeta te imaju vrijeme zadržavanja vodenog medija par sati, a mulja dva tjedna. U kompostanama je vrijeme zadržavanja dulje, čak nekoliko tjedana. Ciljevi postavljeni za proizvodnju biorazgradljivih, vodotopljivih polimera su:

- potpuna biorazgradnja,
- ako nije potpuna, vrši se procjena toksičnosti i štetnosti ostataka razgradnje na odlagalištu,
- prihvatljiva odlagališta u koja spadaju:
 - postrojenja za obradu otpadnih voda u kojima je vrijeme biorazgradnje:
 - par sati za neadsorptivne polimere
 - do dva tjedna za adsorptivne polimere
 - kompostane s vremenom biorazgradnje od par tjedana
- prihvatljivi troškovi s obzirom na buduće opcije.

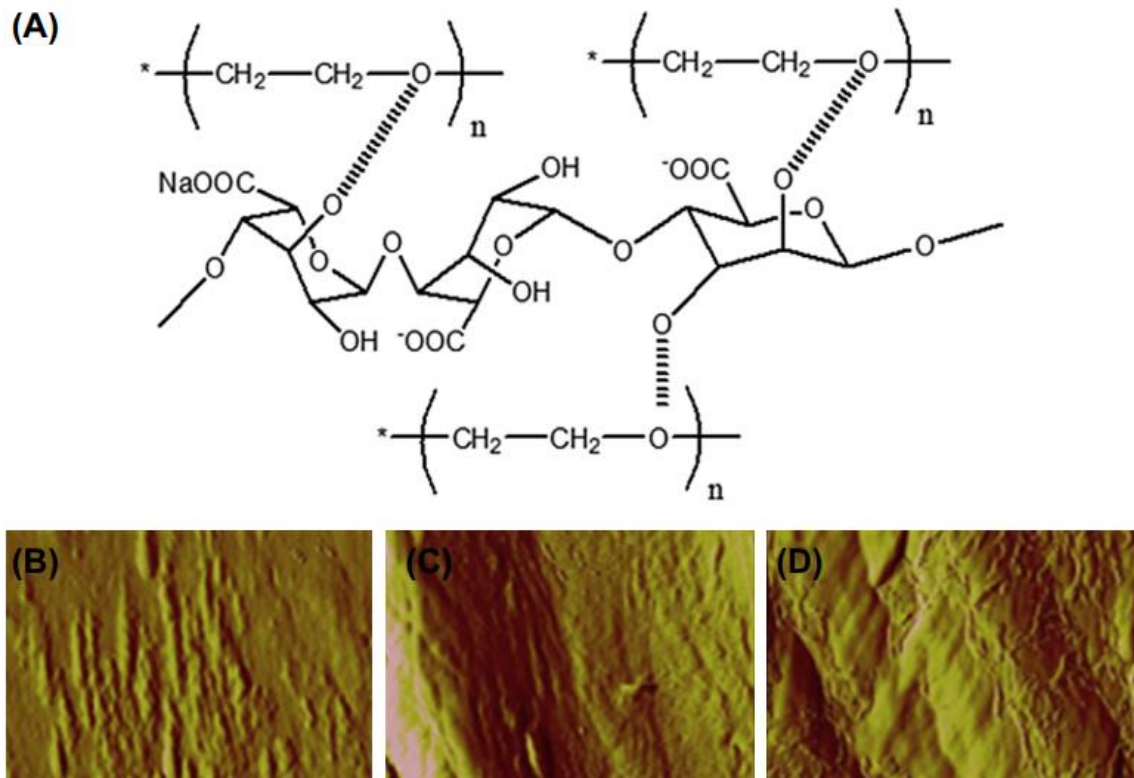
Uvođenjem polimera koji su topljivi u vodi pronašlo se rješenje za onečišćenje uzrokovano širokoprilmjenjivim polimerima, a sve zbog njihove netoksičnosti i ekološke prihvatljivosti. Trenutno postoji nekoliko polimera koji su komercijalno dostupni i ispunjavaju postavljene zahtjeve, a to su poli(etilen-oksidi) (PEO), poli(vinil-alkohol) (PVAL) i poliasparaginska kiselina (PASA).⁹

1.4.1. Poli(etilen-oksidi)

Poli(etilen-oksidi) (PEO) je najjednostavniji polietar, opće formule $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. Nastaje polimerizacijom etilen-oksida u prisustvu katalizatora te formira lance $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$. Jednostavna struktura makromolekula PEO-a omogućuje lakšu kristalizaciju. On je kristalast polimer, stupnja kristalnosti iznad 70%, tališta 57-76 °C (ovisno o molekularnoj masi), a dostupan je u širokom rasponu molekularnih masa (1 000–8 000 000). U strukturi sadrži kisikov atom što ga čini toplinski nestabilnim, ali s druge strane upravo to mu omogućava miješanje s drugim polimerima povezivanjem preko vodikovih veza.¹⁰ Pod utjecajem zraka ili kisika dolazi do oksidacijske razgradnje PEO-a koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju. Polimer je relativno novijeg doba, topljiv u vodi pri sobnoj temperaturi, a topljiv je i u nekim organskim otapalima kao što su kloroform, alkoholi, benzen, N-N dimetilacetamid, esteri, cikloheksanon.¹¹

PEO svoju široku i raznoliku upotrebu zahvaljuje vodotopljivosti i biorazgradljivosti, što ga čini ekološki prihvatljivim materijalom. Relativno je jeftin i jedan je od najvažnijih komercijalnih polietara koji se primjenjuju u kozmetičkoj industriji, a koristi se i u medicinske svrhe kao materijal za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova.¹² Također se primjenjuje i kao ambalažni materijal koji se koristi u kućanstvu, industriji i poljoprivredi. Zbog svojstva da se lako ispire s kože, lako pjenuje i otapa, svoju primjenu nalazi i u farmaceutskoj industriji. Budući da PEO pokazuje svojstva električne vodljivosti koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-Po-nih baterija, gdje se polimerna baterija formira u obliku sendvič strukture, tako da je polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode. Takve baterije sadrže više energije po jedinici mase od drugih baterija. Zbog dobrih elektrokemijskih svojstava, odličnih mehaničkih svojstava i lakoće obrade PEO kao čvrsti elektrolit ima prednosti u odnosu na kapljevite elektrolite i organske otopine. Najveći problem njegove upotrebe kao polimernog elektrolita je činjenica da se radi o djelomično kristalnom polimeru relativno niskog tališta, a pri sobnoj temperaturi električna provodnost mu iznosi manje od 10^{-6} S cm^{-1} . Znatniju vodljivost pokazuje pri temperaturama iznad tališta, stoga se ulaže mnogo truda u povećanje amorfnosti materijala u kojoj se primarno i odvija migracija iona. Udio amorfnosti materijala se povećava miješanjem PEO-a s drugim polimerima npr. prirodnim polimerom-natrijevim alginatom (NaAlg).¹³ Çaykara i sur. te Zia i sur. su zaključili u svom

istraživanju da je PEO poboljšao postupak geliranja i osigurao fleksibilnost alginatu, zadržavajući biokompatibilnost. Mješavine PEO-a i alginata pripremljene otapanjem u vodi su pokazale razdvajanje faza pri 50 mas% udjela alginata, ali dobro povezivanje komponenata sekundarnim, vodikovim vezama što je vidljivo na slici 5.^{14,15}



Slika 3. Vodikova veza između PEO-a i NaAlg-a (A); slike mikroskopa atomskih sila (AFM) čistog PEO-a (B), PEO-NaAlg (9 mas% NaAlg) (C), PEO-NaAlg (50 mas% NaAlg) (D)^{14,15}

1.5. Prirodni polimeri

Prirodnim polimerima smatraju se makromolekulni spojevi, molekulne mase od nekoliko do nekoliko stotina tisuća, koji se u prirodi nalaze kao dijelovi biljnih ili životinjskih tkiva. Nazivaju se još i biopolimerima te se također kaže da potječu iz obnovljivih izvora. S obzirom na podrijetlo i način dobivanja biopolimera postoje dvije skupine polimera:

- polimeri proizvedeni klasičnom kemijskom sintezom iz monomera podrijetlom iz obnovljivih izvora

- polimeri sintetizirani u mikroorganizmima ili genetski modificiranim bakterijama.

To su međusobno vrlo različiti i složeni spojevi. S obzirom na ponavljajuće jedinice u makromolekuli mogu se svrstati u nekoliko skupina:

1. polisaharidi
2. lignin ili polimerni materijali na bazi koniferil alkohola
3. proteini (bjelančevine) ili prirodni poliamidi
4. prirodni kaučuk
5. prirodne smole.

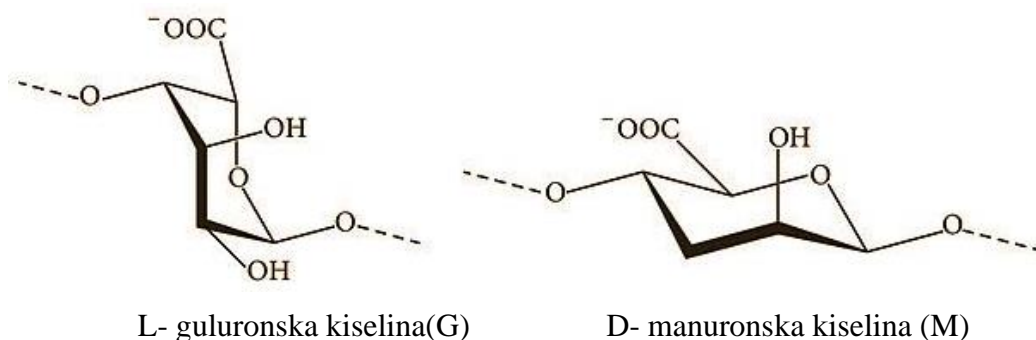
Polisaharidi su prirodni polimerni ugljikohidrati sastavljeni od 10 i više monosaharidnih jedinica (šećera). Monosaharidi se s obzirom na broj ugljikovih atoma dijele na pentoze (5 C atoma) i heksoze (6 C atoma), a s obzirom na funkcionalnu skupinu na aldoze (aldehidna skupina) i ketoze (keto skupina). Najpoznatiji polisaharidi su škrob, celuloza, alginska kiselina, agar-agar, hitin, pektin.¹⁶

1.5.1. Natrijev alginat

Alginati su prirodni polisaharidi ekstrahirani iz smeđih algi. Procijenjeno je da ih se u svijetu godišnje proizvede oko 3 000 000 tona. Komercijalno korišteni alginati dobivaju se iz morskih algi kao što su *Laminaria hyperborean*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Lessonia nigrescence*, *Macrocystis pyrifera* i *Durvillea Antartica*. Mjesta na kojima ove alge rastu su hladna mora sjeverne Europe, zapadna obala Južne Amerike, jug Australije i Tasmanije, oko Japana te u Kini.

Ekstrakcija alginata iz algi se sastoji od nekoliko koraka. U prvome se alge mliju te se odvija predekstrakcija korištenjem 0,1- 0,2 M neke mineralne kiseline. Netopljivi alginat se u ravnoteži s protonima iz kiseline ionski izmijenjuje. Dobivena alginska kiselina se u sljedećem koraku neutralizira dodavanjem lužine (natrijevog karbonata ili natrijevog hidroksida) u otopinu kako bi se dobio vodotopljivi natrijev alginat (NaAlg). Ostaci od algi se odvajaju različitim separacijskim metodama: prosijavanjem, flotacijom, centrifugiranjem ili filtracijom. Dobiveni NaAlg se taloži dodavanjem alkohola ili mineralne kiseline te se može dodavanjem kalcijevog klorida dobiti kalcijev alginat (CaAlg). Završni korak je sušenje i mljevenje alginata na određenu granulaciju.

NaAlg je linearni kopolimer L-guluronske kiseline vezane α -1,4 vezama (G segmenti) i D-manuronske kiseline vezane β -1,4 vezama (M segmenti), slika 4.



Slika 4. Kemijska struktura L-guluronske i D-manuronske kiseline

Alginati se komercijalno prodaju u obliku praha te se prije uporabe moraju otopiti u vodi. Dodavanjem u vodu oni stvaraju grumenčiće iako imaju visok afinitet prema vodi pa je zbog toga potrebno koristiti dobro miješalo. Za dobivanje gela potrebno je pripremiti otopinu maksimalne koncentracije 10-15 % te zagrijati na 80 °C kako bi u lance alginata lakše ušle molekule vode.¹⁷ NaAlg je polielektrolit kojeg karakterizira velika krutost lanaca i zbog toga dobro formira filmove.¹³ Svojstvo alginata da pokazuje afinitet prema kationima i stvaranju gela povezan je s udjelom guluronske kiseline. Kada su dvije guluronske kiseline u blizini, formiraju mjesto povezivanja za polivalentne katione. Stoga je udio G-blokova glavna strukturna značajka koja doprinosi čvrstoći i stabilnosti gela.¹¹ Različite vrste alginata reagiraju drugačije na promjenu pH. NaAlg postaje nestabilan iznad pH 10, a počinje se taložiti kad je pH 3,5 ili niži jer -COOH postaje dominantna skupina. U temperaturnom rasponu 0-100 °C alginati stvaraju termostabilne gelove. Krutost lanca alginata se smanjuje povećanjem temperature te ovo ukazuje na temperaturnu ovisnost alginatnih gelova. Budući da je NaAlg prirodan proizvod, razgrađuju ga mnogi mikroorganizmi kao što su *Klebsiella aerogenes*, *Photobacterium*, *Littorina*, *Azotobacter vinelandii phage* i *Pseudomonas*.

Koristi se u medicini kao lijek (antacid) i namijenjen je liječenju gastrointestinalnih bolesti u kojima je neophodna neutralizacija klorovodične kiseline. NaAlg također ubrzava proces zacjeljivanja rana. Osim toga, alginska kiselina i njezine soli značajno smanjuju razinu kolesterola u krvi. Ova svojstva poznata su već dugo vremena, a u upotrebi su i više od 300 godina.¹⁷ U farmaciji se koristi za pripremljanje ovojnica koje se koriste za kontrolirano otpuštanje lijeka. Elektropredenje je jedna od najraširenijih

metoda za izradu podloga koje sadrže ultrafina vlakna, stoga se povoljno koriste za zavoje za rane, nosače za isporuku lijekova, filter i za zaštitnu odjeću.¹⁴ Nanovlakna NaAlg-a dobivena elektropredenjem traže dodatak nekog od polimera kao što su PEO, poli(vinil-amid) (PVA) i poli(vinil-pirolidin) (PVP) kako bi omogućili sposobnost obrade NaAlg-a uz održavanje njegove biokompatibilnosti. Zbog toga se elektropredena vlakna pripremljena od NaAlg-a, pektina i PEO-a koriste za proučavanje *in vitro* otpuštanja folne kiseline. Rezultati pokazuju da je brzina otpuštanja medija iz pripremljenih vlakana maksimalna pri pH 7-8, dok su se vlakna potpuno razgradila pri vrlo kiselim uvjetima (pH 1-2).¹⁸ Kako bi se poboljšala praktična primjenjivost folija NaAlg-a s PEO-om koje se pripremaju postupkom lijevanja iz otopine, upotrijebljen je metil-akrilatni monomer i γ -zračenje. Filmovi na bazi NaAlg-a su modificirani uporabom γ -zračenja 12 kGy, PEO-a (10%), ulja gorušice (20%), glicerola (15%) i metil-akrilata (7%). Zabilježeno je izvjesno poboljšanje vlačne čvrstoće (30%) i prekidne čvrstoće (67%), dok je s druge strane prekidno istezanje smanjeno na 40%. Utvrđeno je da se tim filmovima značajno smanjuje sadržaj vlage, vodopropustljivost i očekuje se toplinska stabilnost.¹⁹ Sposobnost alginata da emulgira i stabilizira, zadrži vodu i formira umrežene gelove iskorišteno je u prehrambenoj te kozmetičkoj industriji. Stabilizatori hrane su posebni aditivi koji su dio podgrupe E400-E499. Njihova je glavna svrha oblikovati i sačuvati teksture, dosljednost i oblike. Namjera im je poboljšati i očuvati izgled proizvoda, jer sprječavaju kemijske i fizičke promjene. Koristi se u proizvodnji slatkiša, marmelada, džemova, želea, majoneze te u preradi mesa i riba. U kozmetičkoj industriji se koristi za proizvodnju krema, masti i ruževa.¹⁷

1.6. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine sastoje se od više polimera koji miješanjem mogu dati nove materijale boljih svojstava u odnosu na početne komponente mješavine. Takav način dobivanja novih materijala često se primjenjuje u industriji jer je jeftiniji i vremenski kraći u odnosu na sintezu novih polimernih materijala. Osnovni razlozi miješanja polimera su:

- proširivanje područja primjene inženjerskih polimera dodatkom jeftinijeg polimera,
- razvijanje materijala s nizom željenih svojstava,
- stvaranje mješavina iznimnih svojstava sinergizmom svojstava dvaju polimera,

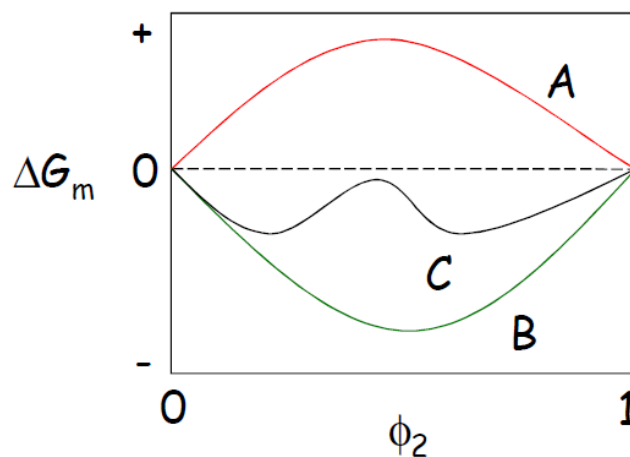
- prilagođavanje sastava mješavine zahtjevima kupaca,
- recikliranje otpada.

Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su njihovom morfologijom te međudjelovanjima komponenata unutar same mješavine.

Polimerne mješavine mogu biti mješljive, djelomično mješljive ili nemješljive. Potpuno nemješljivi polimeri rezultirat će heterogenom strukturom s relativno lošim svojstvima. Međusobno mješljivi polimeri daju homogene mješavine poboljšanih svojstava u usporedbi s ishodnim čistim polimerima. Termodinamička svojstva polimernih mješavina opisuju se promjenom slobodne Gibbsove energije miješanja. Osnovni, ali ne i dovoljni, uvjet mješljivosti polimera je:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0 \quad (1)$$

gdje je: ΔG_m Gibbsova energija miješanja, ΔH_m promjena entalpije miješanja, T temperatura i ΔS_m promjena entropije miješanja. Moguće promjene Gibbsove energije miješanja u ovisnosti o sastavu mješavine prikazane su na slici 5.



Slika 5. Promjena Gibbsove energije miješanja sa sastavom polimerne mješavine

Krivulje A, B i C mogu se objasniti na sljedeći način:

- A - sustav je nemješljiv jer je ΔG_m za sve volumne udjele polimera u mješavini pozitivna,
- B - sustav je mješljiv jer je ΔG_m za sve volumne udjele polimera u mješavini negativna,

- C - sustav je djelomično mješljiv, kod određenih sastava dolazi do odvajanja mješavine u dvije faze iako je ΔG_m negativan.

Uz osnovni uvjet ($\Delta G_m \leq 0$), definiran je i nužni uvjet:

$$\left[\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_2^2} \right]_{T,p} > 0 \quad (2)$$

gdje je δ parametar topljivosti i ϕ_2 volumni udio komponente 2 u mješavini. Polimeri će biti mješljivi ako je $\Delta G_m \leq 0$ i ukoliko je druga derivacija ΔG_m u ovisnosti o sastavu, pozitivnog predznaka. Njihova mješljivost bit će određena odnosom entropijskog i entalpijskog doprinosa slobodnoj energiji miješanja. Ako između polimera postoje specifične interakcije (vodikove veze, kiselo-bazne interakcije, stvaranje prijelaznog naboja) one pridonose da novonastala mješavina bude mješljiva.²⁰

S obzirom na raznolik primjenu polimernih mješavina postoji nekoliko različitih metoda njihove pripreme. Najčešće korištene metode pripreme su:

- mehaničko miješanje: kontinuirano (ekstruderi) i diskontinuirano (kalanderi),
- miješanje lateksa,
- miješanje fino usitnjenih polimera,
- upotreba monomera kao otapala,
- otapanje u zajedničkom otapalu.

Najčešća laboratorijska metoda miješanja dvaju polimera je otapanje u zajedničkom otapalu. Miješanje se provodi jednim od sljedećih postupaka:

1. polimeri se zasebno otope u zajedničkom otapalu, a otopine se pomiješaju,
2. polimeri se najprije pomiješaju, a zatim otope.²¹

Uklanjanje otapala vrši se isparavanjem (lijevanje filma), precipitacijom neotapalom ili smrzavanjem otapala. Metoda lijevanja filma iz otopine je vrlo jednostavna, a film koji se odbije nakon isparavanja otapala može se odmah koristiti za toplinsku analizu, dinamičku mehaničku analizu, mehanička ispitivanja itd. Najčešći problem pri lijevanju filmova je utjecaj otapala i načina lijevanja na konačan produkt. Moguće je međudjelovanje polimera i otapala tako da zaostalo otapalo utječe na rezultat analize. Kako bi se izbjegao koncentracijski i temperaturni gradijent za vrijeme uklanjanja otapala potrebno je lijevati tanke filmove uz sporo otparavanje. H.J. Bittrich i sur.²² predlažu postupak u tri stupnja:

1. isparavanje pri sobnoj temperaturi,

2. isparavanje pri sobnoj temperaturi uz vakuum,
3. isparavanje u vakuumu pri povišenoj temperaturi.

Time bi se postigao ravnotežni sadržaj zaostalog otapala koji ne bi imao utjecaja na toplinsku analizu.²³

Specifično intermolekularno međudjelovanje dvaju polimera u obliku vodikovih veza je odgovorno za svojstva mješavina pripremljenih iz vodenih otopina. Kondo i sur. su u svom istraživanju utvrdili da primarna hidroksilna grupa na celulozi i metilcelulozi može stvoriti vodikovu vezu s kisikom iz PEO-a.²⁴ Slično tome, hidroksilne skupine na NaAlg-u bi mogle stvarati vodikove veze s eterskim kisikom iz PEO-a. Zbog toga je NaAlg dobar kandidat za miješanje s PEO-om jer bi stvaranje vodikovih veza narušilo tendenciju PEO-a da kristalizira te tako poboljšalo njegova svojstva vodljivosti pri sobnoj temperaturi.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu uzoraka polimernih mješavina korišteni su:

Polimeri:

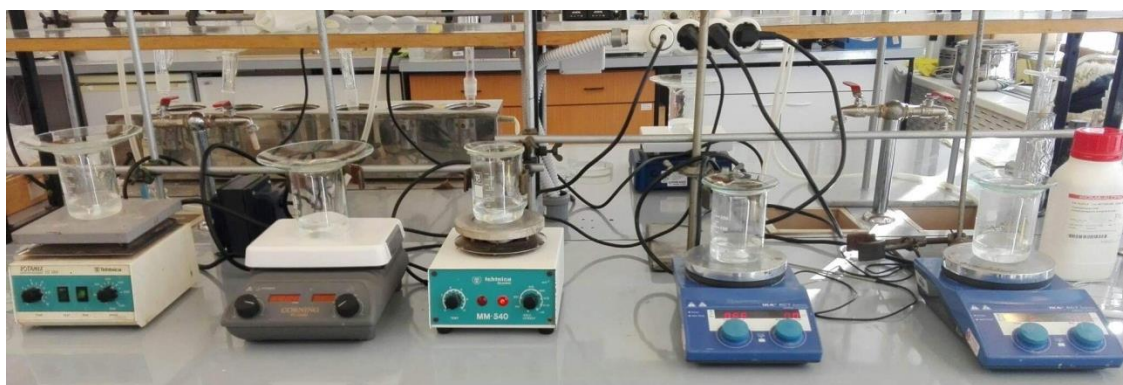
- poli(etilen- oksid) molekulnih masa ($\bar{M}_V = 100\,000\text{ g mol}^{-1}$ (PEO1) i $\bar{M}_V = 300\,000\text{ g mol}^{-1}$ (PEO3)), Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD
- natrijev alginat (NaAlg) raspona molekulnih masa $\bar{M}_V = 10\,000 - 600\,000\text{ g mol}^{-1}$, PanReac AppliChem ITW Reagents, (Španjolska, Italija, Njemačka)

Otapalo:

- destilirana voda.

2.2. Priprema uzoraka

Početne polimerne otopine PEO-a i NaAlg-a pripravljene su otapanjem polimernih prahova u zajedničkom otapalu, vodi u koncentraciji od 1 i 1,5 mas%. Binarne otopine (polimerne mješavine) pripravljene su miješanjem odgovarajućih količina početnih polimernih otopina u omjerima prikazanim u tablici 1. Početne polimerne otopine zasebno su miješane na magnetskoj miješalici 1 sat pri brzini okretaja 400 o min^{-1} , a binarne otopine 1 dan.



Slika 6. Miješanje početnih polimernih otopina

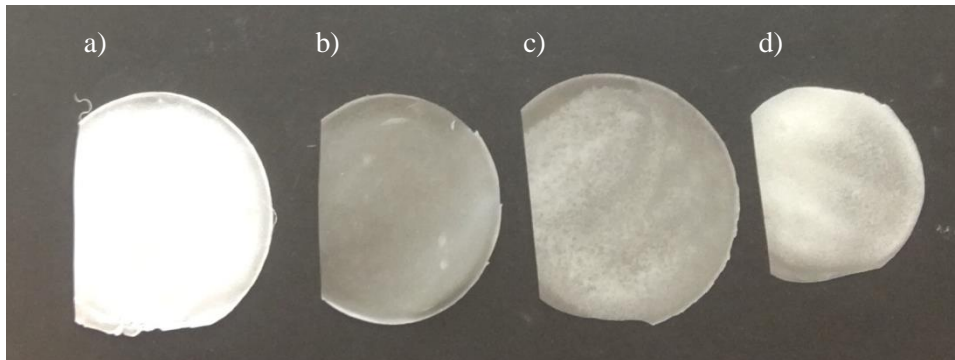
Tablica 1. Sastav i oznaka uzoraka polimernih mješavina PEO/NaAlg

Uzorak	Sastav / vol%		
	PEO1	PEO3	NaAlg
100PEO1/0NaAlg-x*	100	-	0
95PEO1/5NaAlg-x	95	-	5
90PEO1/10NaAlg-x	90	-	10
85PEO1/15NaAlg-x	85	-	15
80PEO1/20NaAlg-x	80	-	20
75PEO1/25NaAlg-x	75	-	25
70PEO1/30NaAlg-x	70	-	30
65PEO1/35NaAlg-x	65	-	35
60PEO1/40NaAlg-x	60	-	40
55PEO1/45NaAlg-x	55	-	45
50PEO1/50NaAlg-x	50	-	50
100PEO3/0NaAlg-x	-	100	0
95PEO3/5NaAlg-x	-	95	5
90PEO3/10NaAlg-x	-	90	10
85PEO3/15NaAlg-x	-	85	15
80PEO3/20NaAlg-x	-	80	20
75PEO3/25NaAlg-x	-	75	25
70PEO3/30NaAlg-x	-	70	30
65PEO3/35NaAlg-x	-	65	35
60PEO3/40NaAlg-x	-	60	40
55PEO3/45NaAlg-x	-	55	45
50PEO3/50NaAlg-x	-	50	50

*x- oznaka koncentracije početnih polimernih otopina iz kojih su pripravljene polimerne mješavine (1 ili 1,5)

Pripremljene binarne otopine izlivena su u Petrijeve zdjelice te sušene zbog uklanjanja otapala i priprave polimernog filma. Sušenje se vršilo u običnom sušioniku jedan dan pri 25 °C, drugi dan pri 30 °C, a treći dan su zdjelice prebačene u vakuum sušionik u kojem su se sušile tri dana pri tlaku od -0,1 MPa i temperaturi od 40 °C. Filmovi koji se nakon procesa sušenja nisu mogli odvojiti od stijenke zdjelice nisu podvrgnuti daljnjoj

analizi. Uspješno pripremljeni filmovi nekih polimernih mješavina prikazani su na slici 7.



Slika 7. Filmovi polimernih mješavina: a) 100PEO1/0NaAlg-1,5; b) 85PEO1/15NaAlg-1,5; c) 80PEO1/20NaAlg-1,5 i d) 65PEO1/35NaAlg-1,5

2.3. Infracrvena spektroskopija

Za određivanje međumolekulnih interakcija, naglasak na vodikovoj vezi, između PEO-a i NaAlg-a (veza struktura-svojstvo) upotrijebljena je infracrvena spektroskopska analiza provedena FT-IR spektrometrom Spectrum One (Perkin-Elmer, SAD) u području valnih brojeva $\bar{\nu} = 4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, uz rezoluciju 4 cm^{-1} . FT-IR spektri ispitačkih filmova snimljeni su tehnikom horizontalne prigušne totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na cink selenid (ZnSe) refleksijskom elementu pomoću Perkin-Elmerovog Spectrum One računalnog programa.

2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

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

DSC krivulje prikazuju ovisnost toplinskog toka o temperaturi. Iz DSC krivulja prvog zagrijavanja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperatura, $T/\text{°C}$: hladne kristalizacije (T_{cc}), kristalizacije prije taljenja (T_{pmc}), taljenja (T_m)
- toplina, $\Delta H/\text{J g}^{-1}$: hladne kristalizacije (H_{cc}), kristalizacije prije taljenja (H_{pmc}), taljenja (H_m).

Iz DSC krivulja hlađenja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperatura kristalizacije iz taline, $T_{mc} / ^\circ\text{C}$
- toplina kristalizacije iz taline, $H_{mc} / \text{J g}^{-1}$.

Iz DSC krivulja drugog zagrijavanja mogu se odrediti iste značajke kao i iz prvog zagrijavanja uz dodatak značajki staklastog prijelaza:

- temperatura staklastog prijelaza, $T_g / ^\circ\text{C}$
- promjena specifičnog toplinskog kapaciteta staklastog prijelaza, $\Delta c_p / \text{J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$.

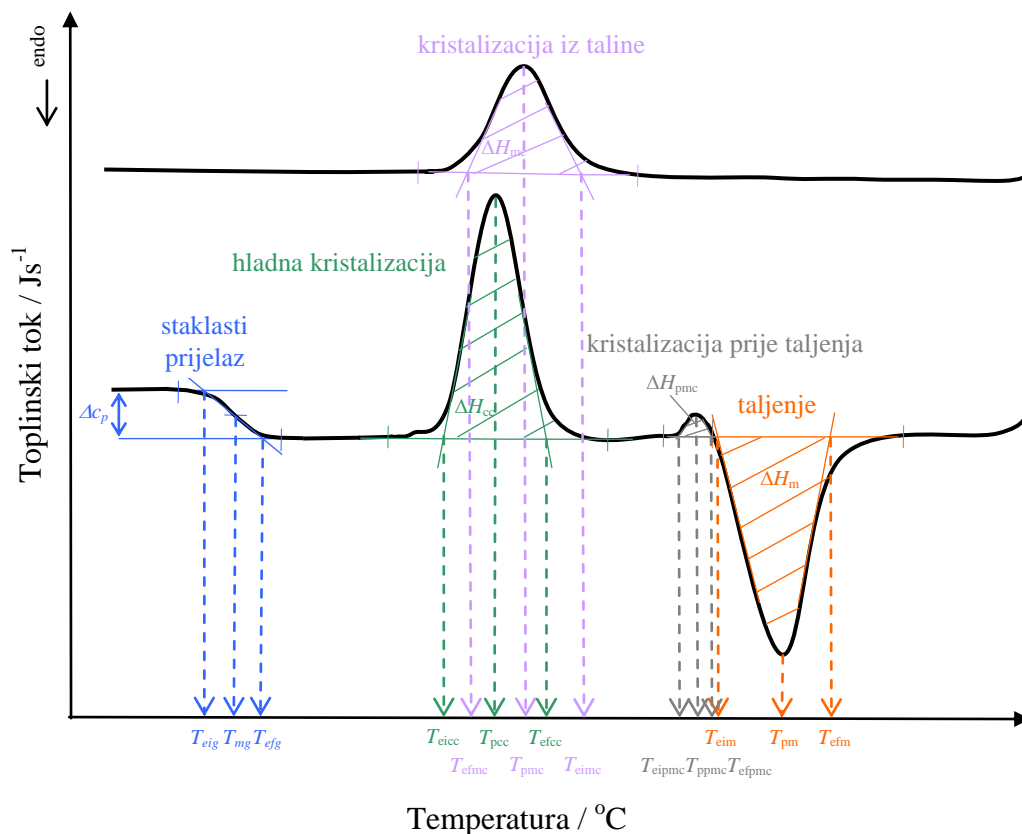
Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, a u slučaju kristalizacije i taljenja, određene su dvije temperature iako standard nalaže tri temperature po prijelazu:

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

Kod staklastog prijelaza su sukladno hrvatskoj normi HRN ISO 11357-2:2009 određene također dvije temperature:

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza, $T_{ei} / ^\circ\text{C}$
- temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, $T_m / ^\circ\text{C}$.

Način određivanja prijelaza prikazan je na slici 8.



Slika 8. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije

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

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times w} \times 100 \quad (3)$$

gdje je ΔH_m^0 topline taljenja 100% kristalnog PEO i iznosi $188,1 \text{ J g}^{-1}$, a w predstavlja maseni udio PEO-a u mješavinama.⁷

2.5. Neizotermna termogravimetrija

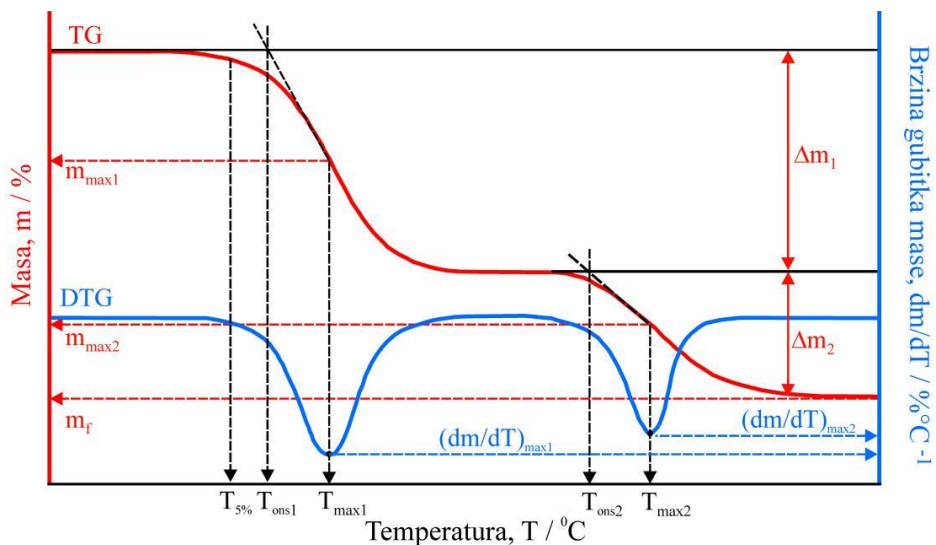
Toplinska razgradnja filmova polimernih mješavina istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD). Masa ispitaka bila je oko 10 mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 50 do 500 °C u struji dušika (protok je $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1} . Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja (slika 9,

crvena krivulja) predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 9, plava krivulja) predstavlja brzinu promjene mase ispitaka s temperaturom. Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji u obliku jednog ili više pikova.

Iz TG i DTG krivulja određene su sljedeće značajke:

- temperatura početka razgradnje (onset), $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$, određuje se kao sjecište bazne linije (ravni dio krivulje) i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje u točki infleksije
- masa ispitka pri temperaturi početka razgradnje, $m_{\text{onset}} / \text{g}$ ili %
- temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5% početne mase, $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$, a odgovara minimumu DTG krivulje
- masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje, $m_{\text{max}} / \text{g}$ ili %
- maksimalna brzina razgradnje, $(dm/dT)_{\text{max}} / \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- gubitak mase u nekom razgradnom stupnju, $\Delta m / \text{g}$ ili %
- ostatna masa ispitka, m_f / g ili %.

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

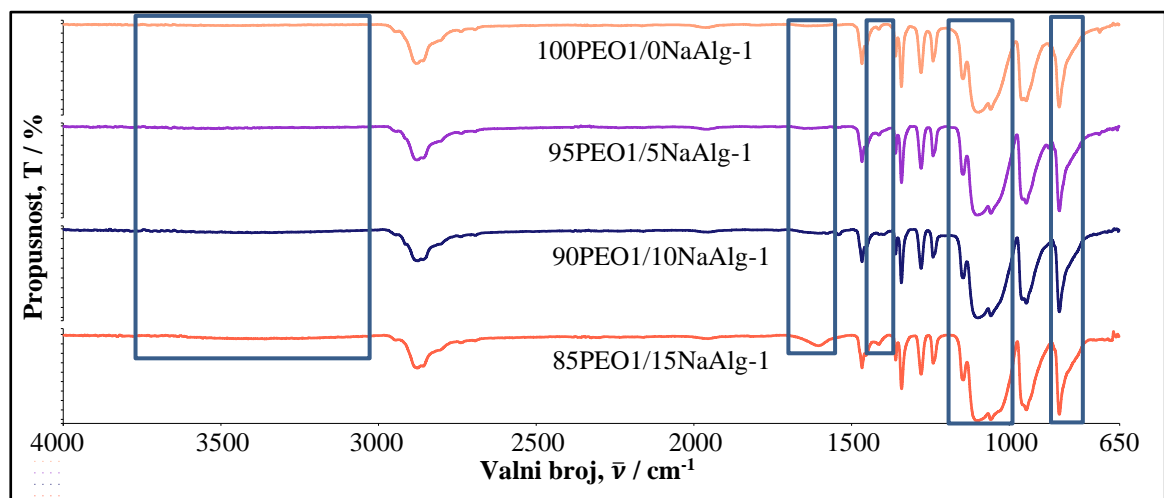


Slika 9. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja

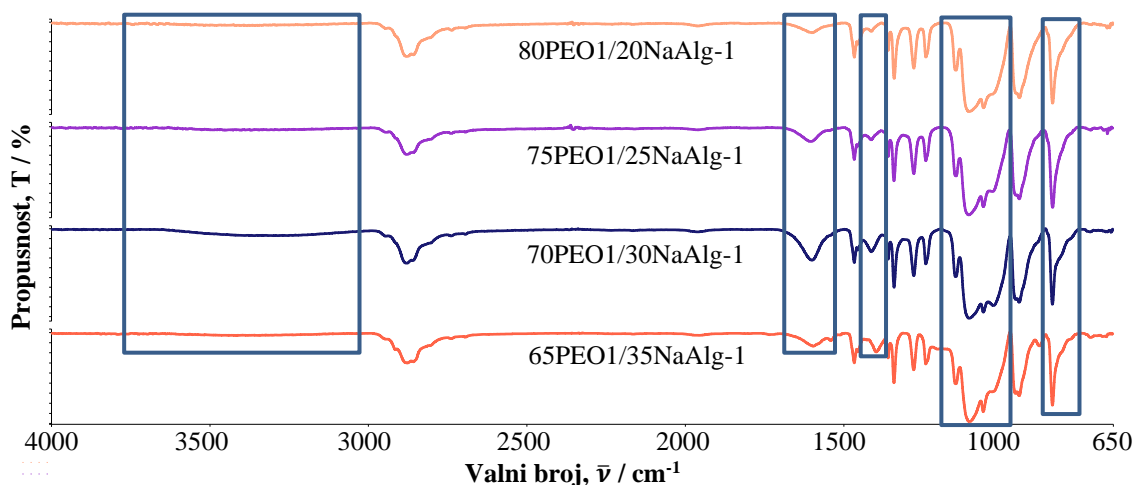
3. REZULTATI

3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

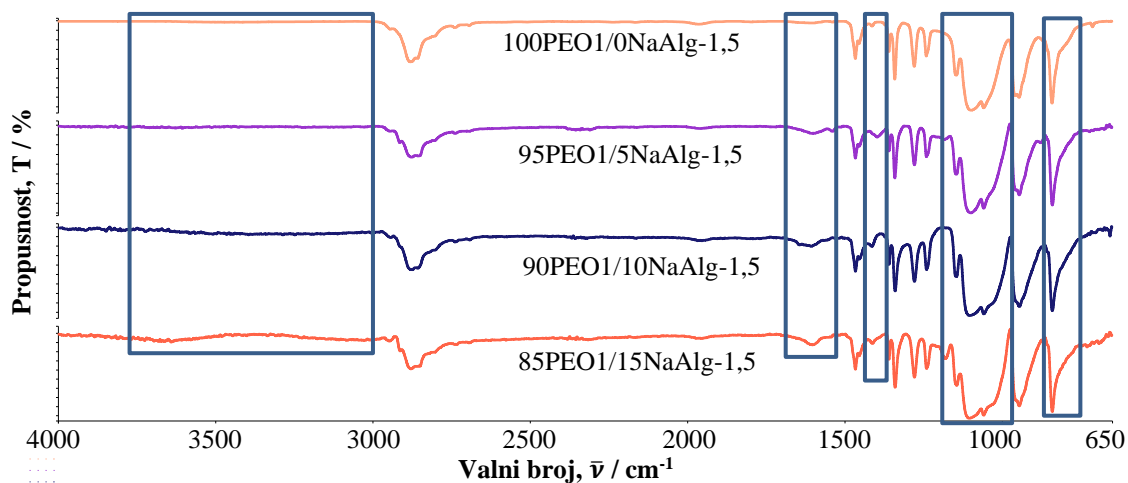
Na slikama 10-19 prikazani su FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg s označenim značajnim vibracijskim vrpčama, a pripadajući valni brojevi minimuma vibracijskih vrpce dani su u tablicama 2-5.



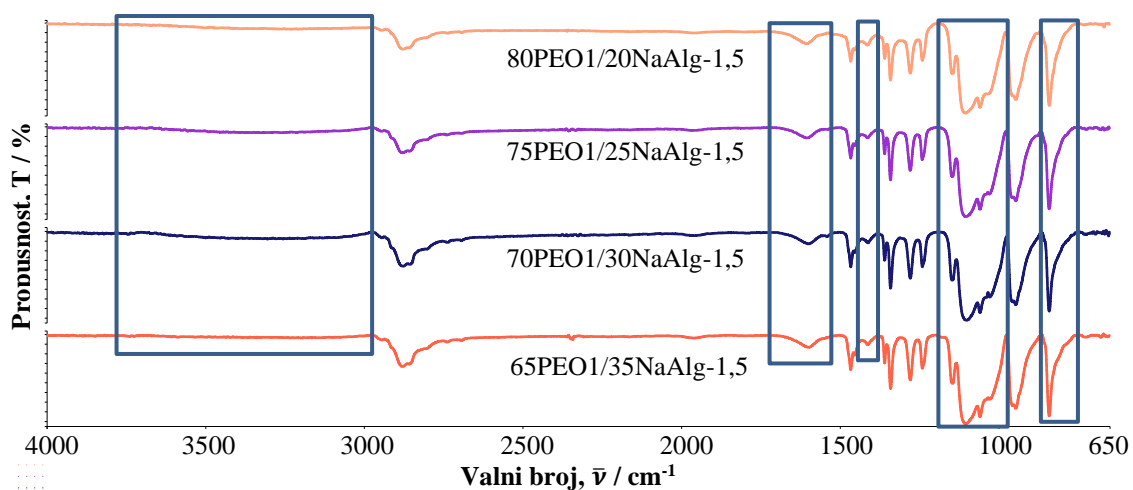
Slika 10. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg (100/0, 95/5, 90/10 i 85/15) pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



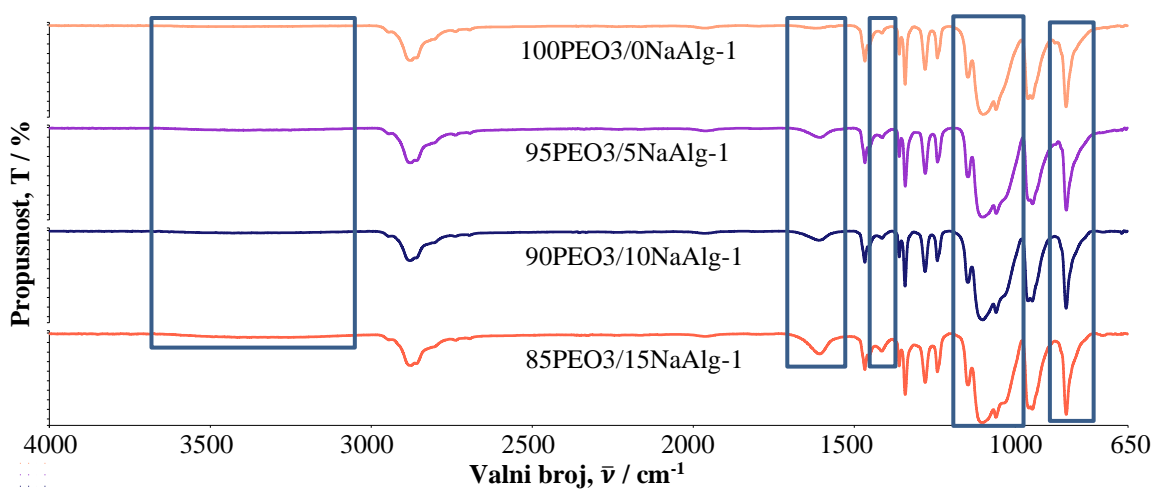
Slika 11. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg (80/20, 75/25, 70/30 i 65/35) pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



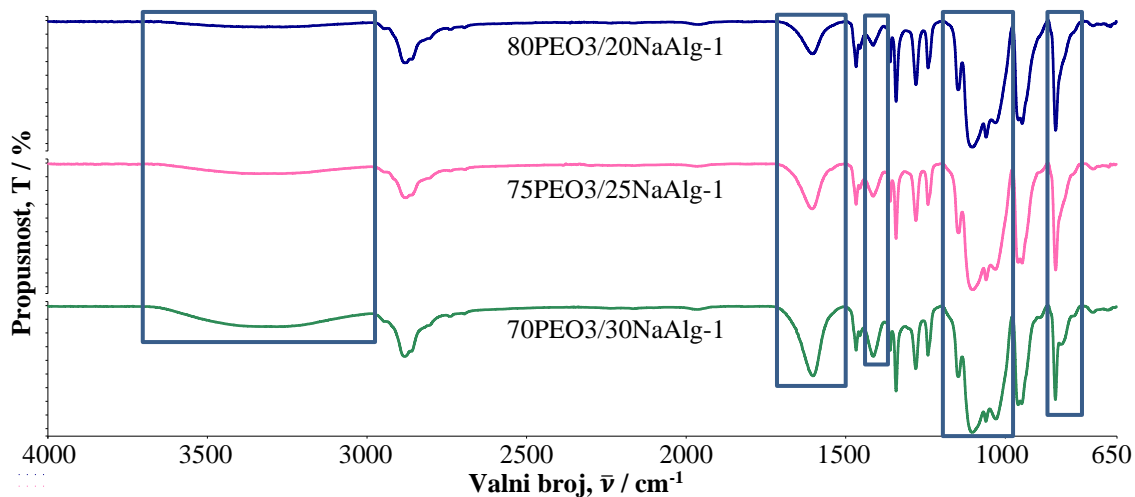
Slika 12. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg (100/0, 95/5, 90/10 i 85/15) pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



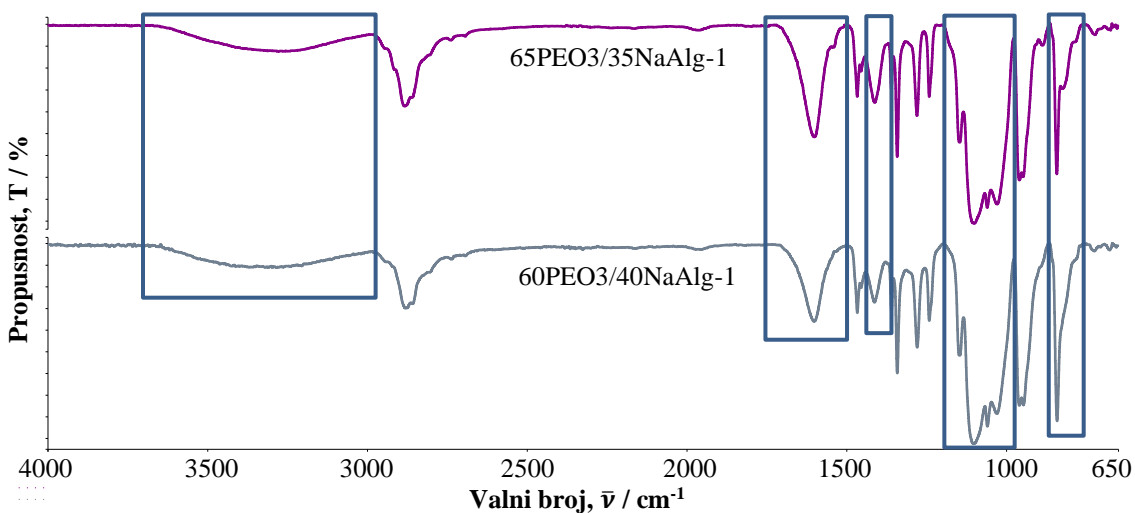
Slika 13. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg (80/20, 75/25, 70/30 i 65/35) pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



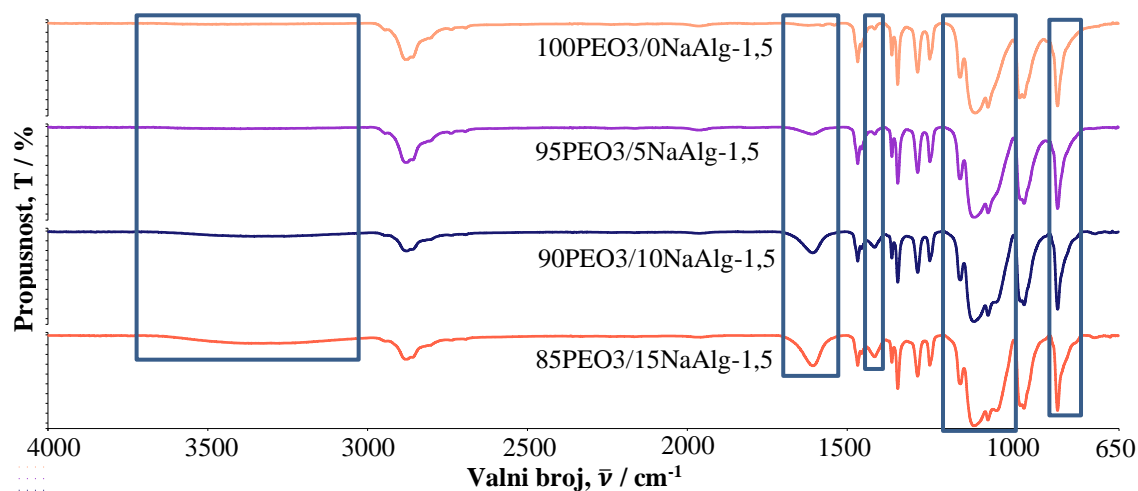
Slika 14. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg (100/0, 95/5, 90/10 i 85/15) pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



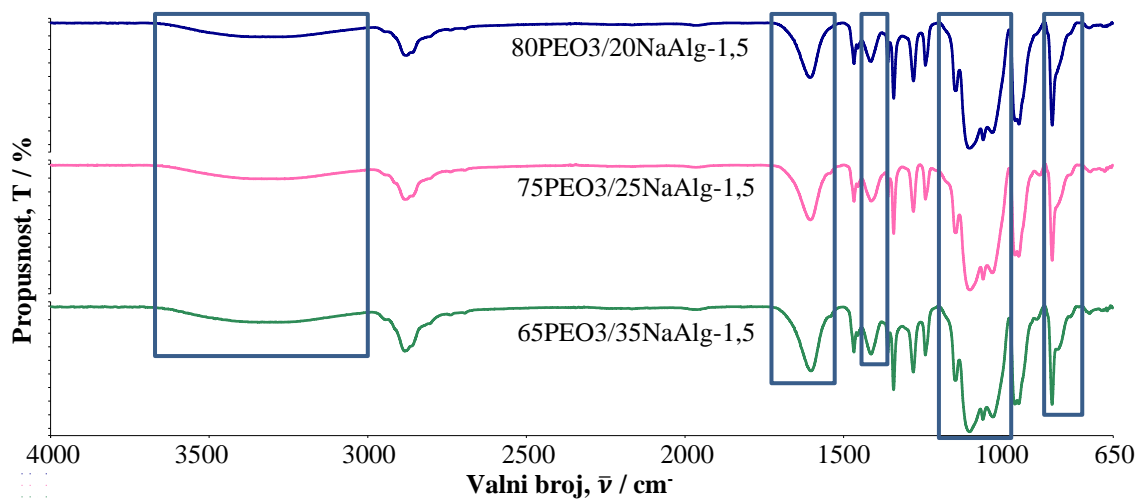
Slika 15. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg (80/20, 75/25 i 70/30) pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



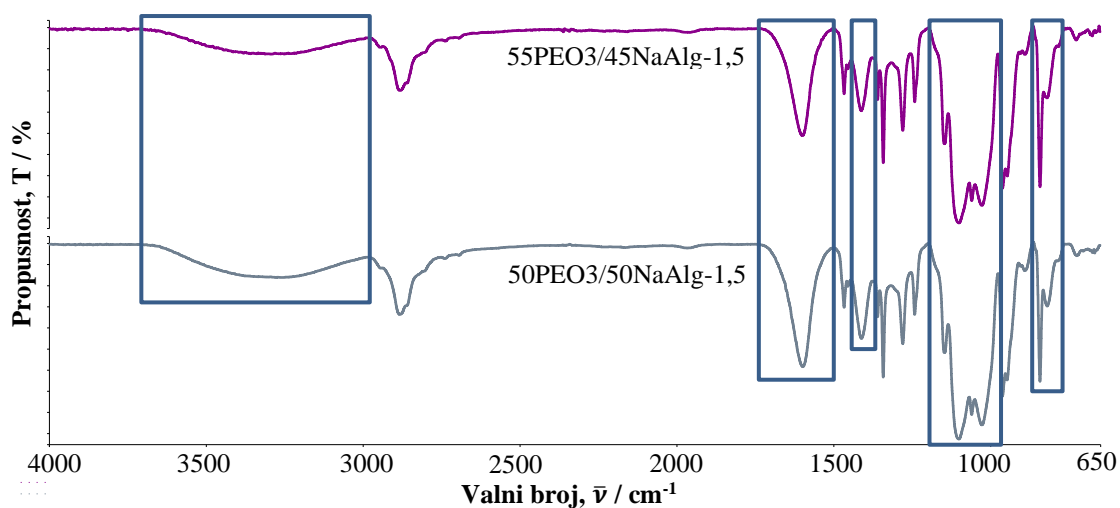
Slika 16. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg (65/35 i 60/40) pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



Slika 17. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg (100/0, 95/5, 90/10 i 85/15) pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



Slika 18. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg (80/20, 75/25 i 65/35) pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



Slika 19. FT-IR spektri filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg (55/45 i 50/50) pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina

Tablica 2. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina

Uzorak	Strižna deformacija C-O-C / cm^{-1}	Asimetrično C-O-C istežanje / cm^{-1}	Simetrično COO ⁻ istežanje / cm^{-1}	Asimetrično COO ⁻ istežanje / cm^{-1}	O-H istežanje / cm^{-1}
100PEO1/0NaAlg-1	840,34	1098,13	1413,26	1626,02	3500,00
95PEO1/5NaAlg-1	839,92	1099,45	1412,62	1626,75	3500,00
90PEO1/10NaAlg-1	839,96	1099,91	1412,29	1615,87	3500,00
85PEO1/15NaAlg-1	839,91	1101,60	1413,07	1604,67	3400,00
80PEO1/20NaAlg-1	840,31	1104,45	1412,91	1600,35	3300,00
75PEO1/25NaAlg-1	840,21	1104,89	1413,15	1602,37	3300,00
70PEO1/30NaAlg-1	840,65	1103,99	1412,45	1600,34	3300,00
65PEO1/35NaAlg-1	840,59	1103,39	1397,19	1596,10	3300,00

Tablica 3. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina

Uzorak	Strižna deformacija C-O-C / cm^{-1}	Asimetrično C-O-C istežanje / cm^{-1}	Simetrično COO ⁻ istežanje / cm^{-1}	Asimetrično COO ⁻ istežanje / cm^{-1}	O-H istežanje / cm^{-1}
100PEO1/0NaAlg-1,5	840,76	1097,43	1413,23	1603,24	3470,00
95PEO1/5NaAlg-1,5	840,09	1099,07	1396,64	1606,42	3500,00
90PEO1/10NaAlg-1,5	840,10	1103,53	1413,68	1606,73	3400,00
85PEO1/15NaAlg-1,5	840,08	1104,85	1411,94	1603,43	3500,00
80PEO1/20NaAlg-1,5	840,04	1105,01	1413,43	1606,41	3400,00
75PEO1/25NaAlg-1,5	840,11	1104,23	1413,36	1607,01	3400,00
70PEO1/30NaAlg-1,5	840,08	1101,78	1412,60	1606,26	3300,00
65PEO1/35NaAlg-1,5	840,26	1103,89	1412,63	1598,96	3300,00

Tablica 4. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina

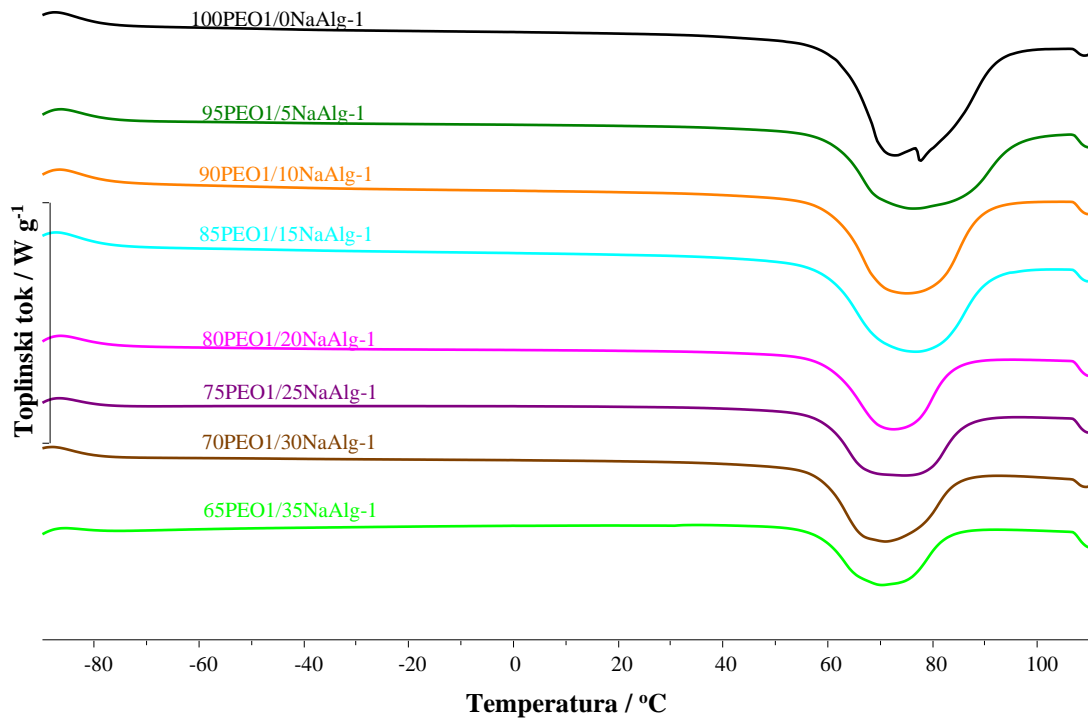
Uzorak	Strižna deformacija C-O-C / cm^{-1}	Asimetrično C-O-C istežanje / cm^{-1}	Simetrično COO ⁻ istežanje / cm^{-1}	Asimetrično COO ⁻ istežanje / cm^{-1}	O-H istežanje / cm^{-1}
100PEO3/0NaAlg-1	840,78	1098,61	1413,58	1617,94	3500,00
95PEO3/5NaAlg-1	840,03	1100,17	1413,02	1605,44	3400,00
90PEO3/10NaAlg-1	840,82	1102,87	1413,24	1606,84	3400,00
85PEO3/15NaAlg-1	840,68	1102,98	1413,80	1607,38	3300,00
80PEO3/20NaAlg-1	840,70	1101,89	1412,95	1602,96	3300,00
75PEO3/25NaAlg-1	840,73	1100,53	1412,71	1602,79	3300,00
70PEO3/30NaAlg-1	841,53	1101,55	1412,82	1602,52	3300,00
65PEO3/35NaAlg-1	841,36	1100,75	1411,74	1600,11	3300,00
60PEO3/40NaAlg-1	840,72	1100,90	1412,35	1599,49	3300,00

Tablica 5. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina

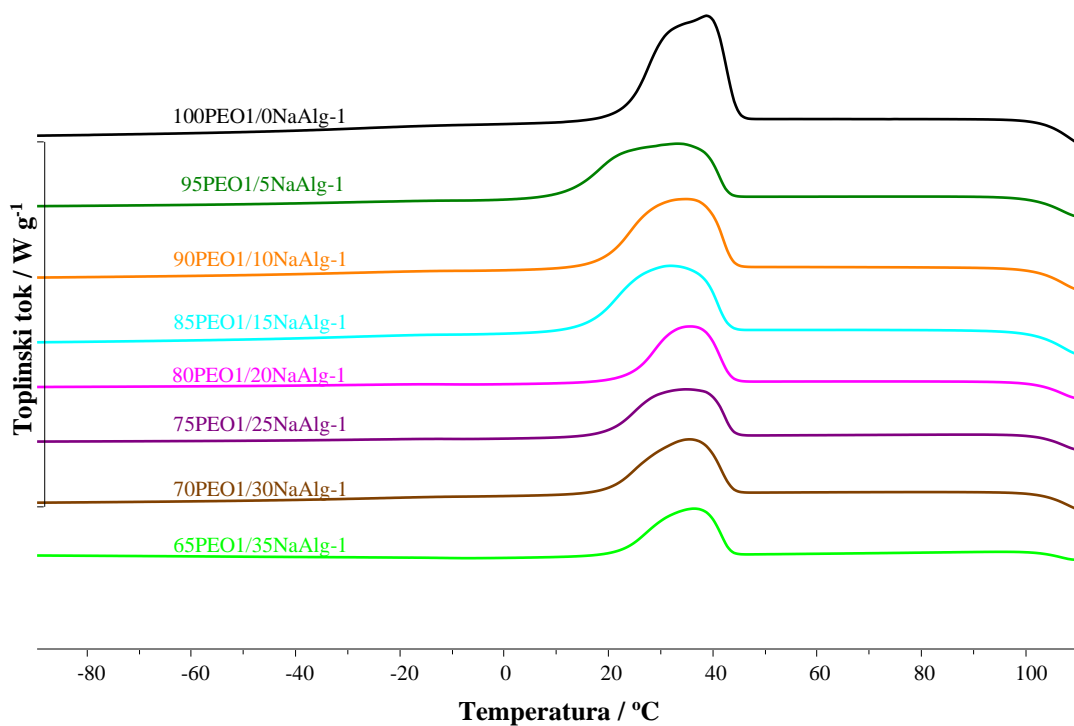
Uzorak	Strižna deformacija C-O-C / cm^{-1}	Asimetrično C-O-C istežanje / cm^{-1}	Simetrično COO ⁻ istežanje / cm^{-1}	Asimetrično COO ⁻ istežanje / cm^{-1}	O-H istežanje / cm^{-1}
100PEO3/0NaAlg-1,5	840,71	1098,67	1413,16	1617,73	3500,00
95PEO3/5NaAlg-1,5	840,61	1101,10	1413,28	1608,73	3400,00
90PEO3/10NaAlg-1,5	840,42	1103,77	1413,28	1607,32	3360,00
85PEO3/15NaAlg-1,5	840,74	1103,59	1413,30	1606,75	3300,00
80PEO3/20NaAlg-1,5	840,83	1101,73	1413,35	1604,89	3300,00
75PEO3/25NaAlg-1,5	840,81	1100,14	1411,94	1603,77	3300,00
65PEO3/35NaAlg-1,5	841,26	1101,16	1412,63	1602,14	3300,00
55PEO3/45NaAlg-1,5	841,62	1100,43	1411,70	1600,12	3300,00
50PEO3/50NaAlg-1,5	841,86	1100,37	1411,47	1597,93	3300,00

3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

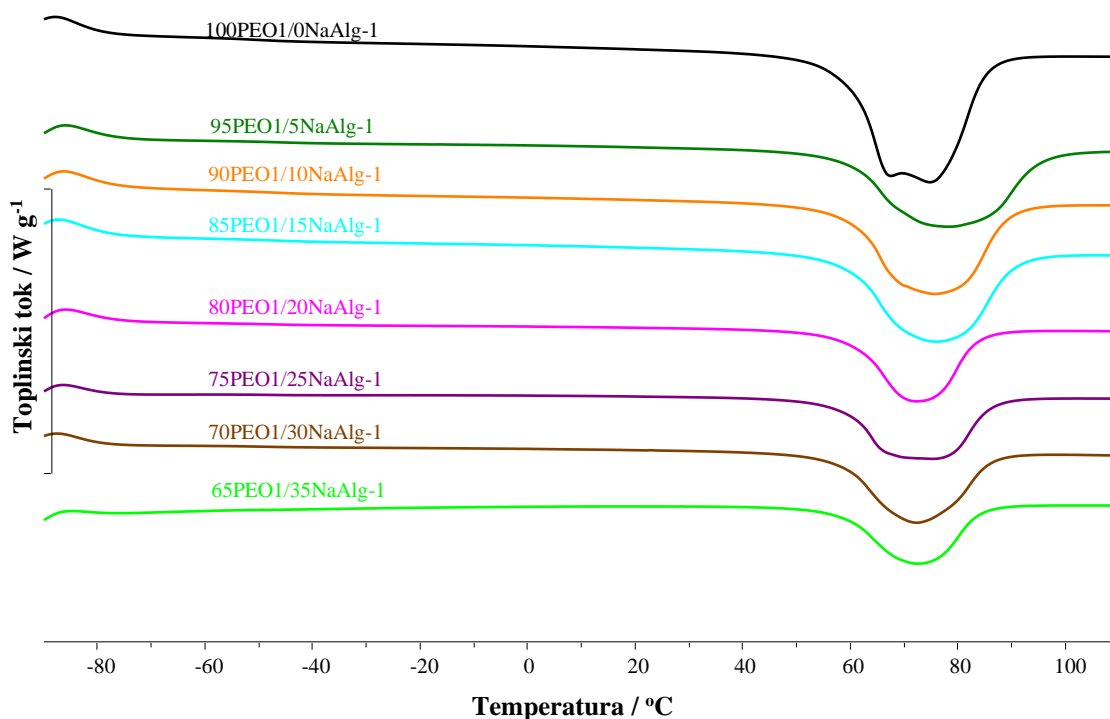
DSC krivulje pripremljenih filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg prikazane su na slikama 20-31. Krivulje su snimljene tijekom prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja ispitaka, a određene karakteristične temperature i topline prijelaza prikazane su u tablicama 6-10.



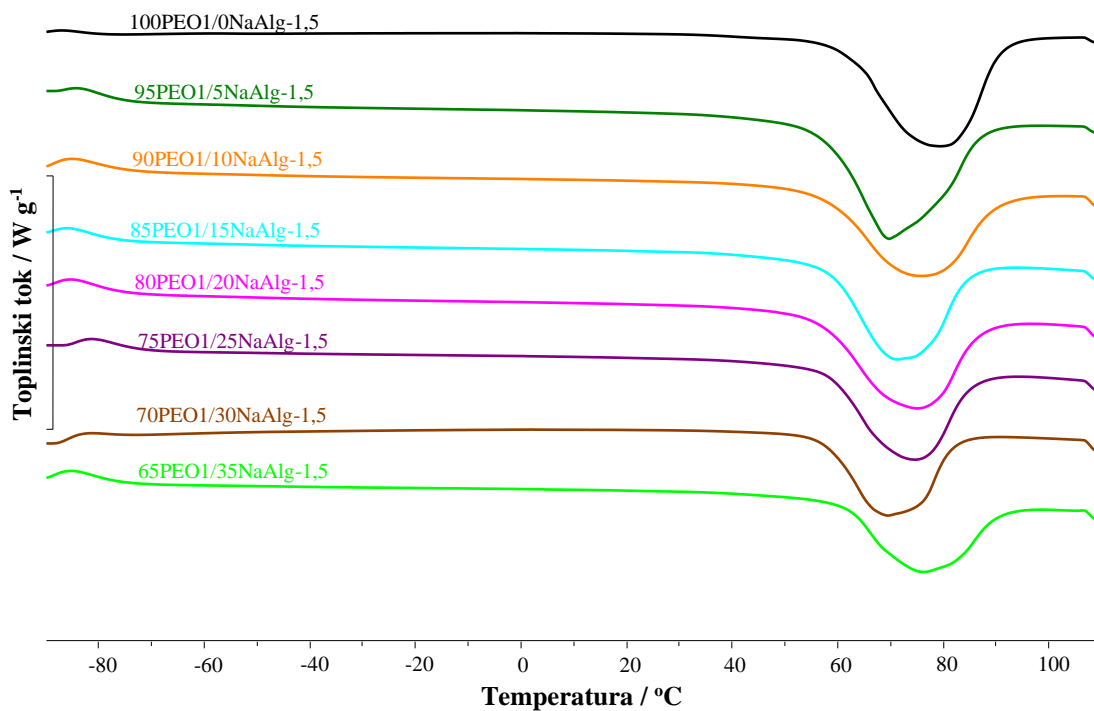
Slika 20. DSC krivulje prvog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



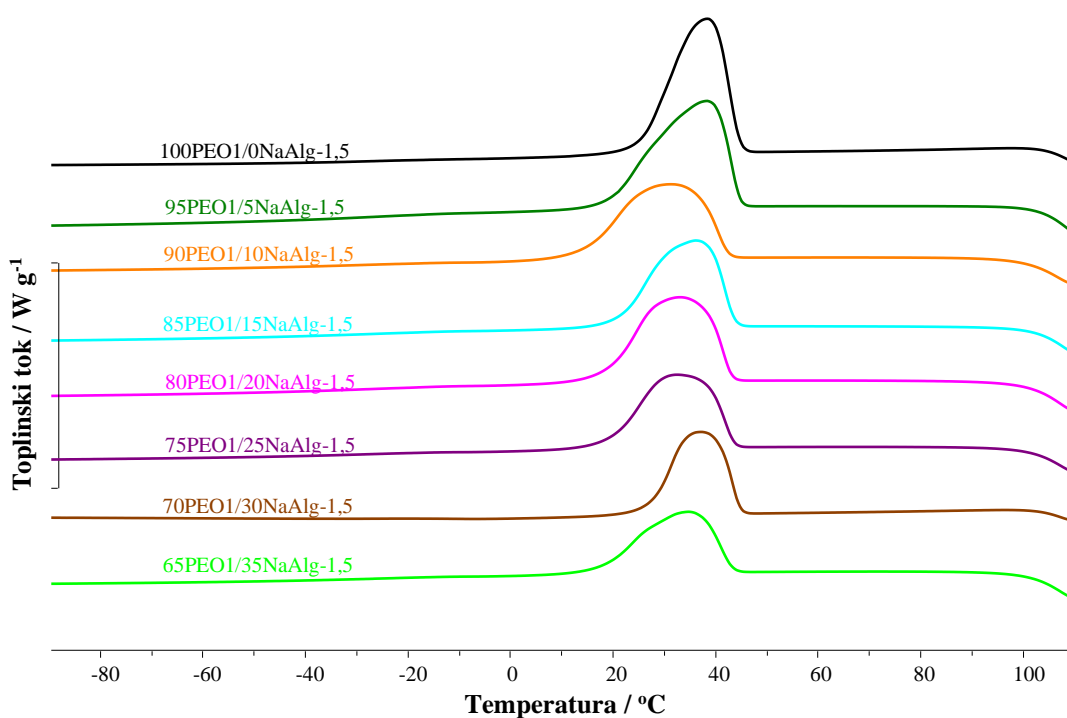
Slika 21. DSC krivulje hlađenja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



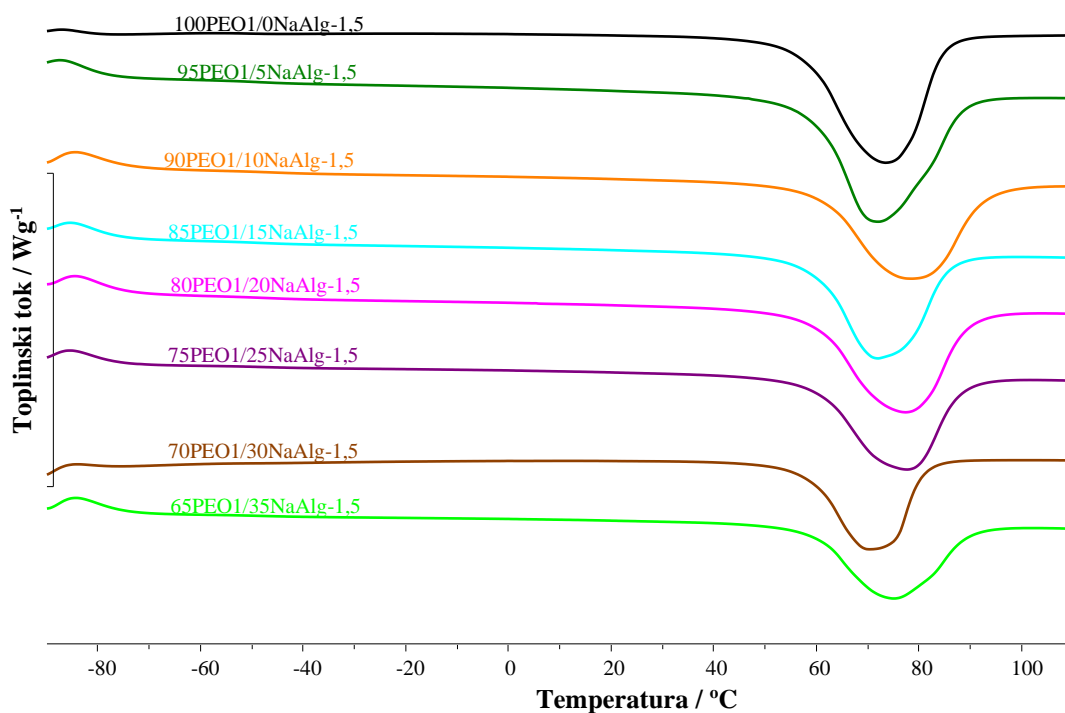
Slika 22. DSC krivulje drugog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



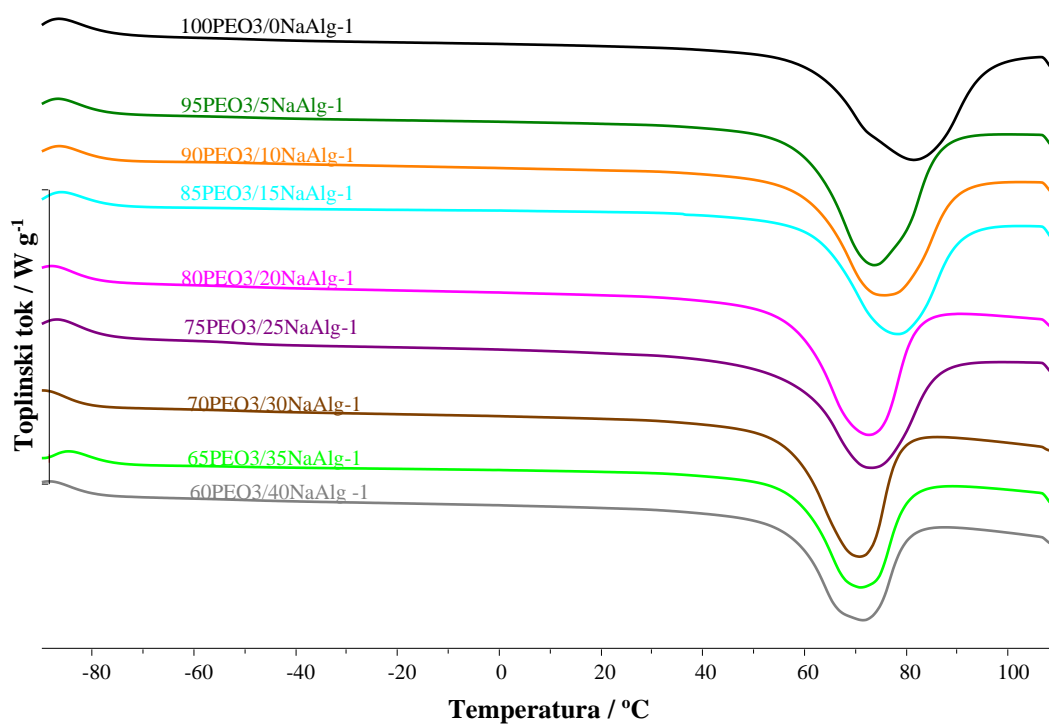
Slika 23. DSC krivulje prvog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



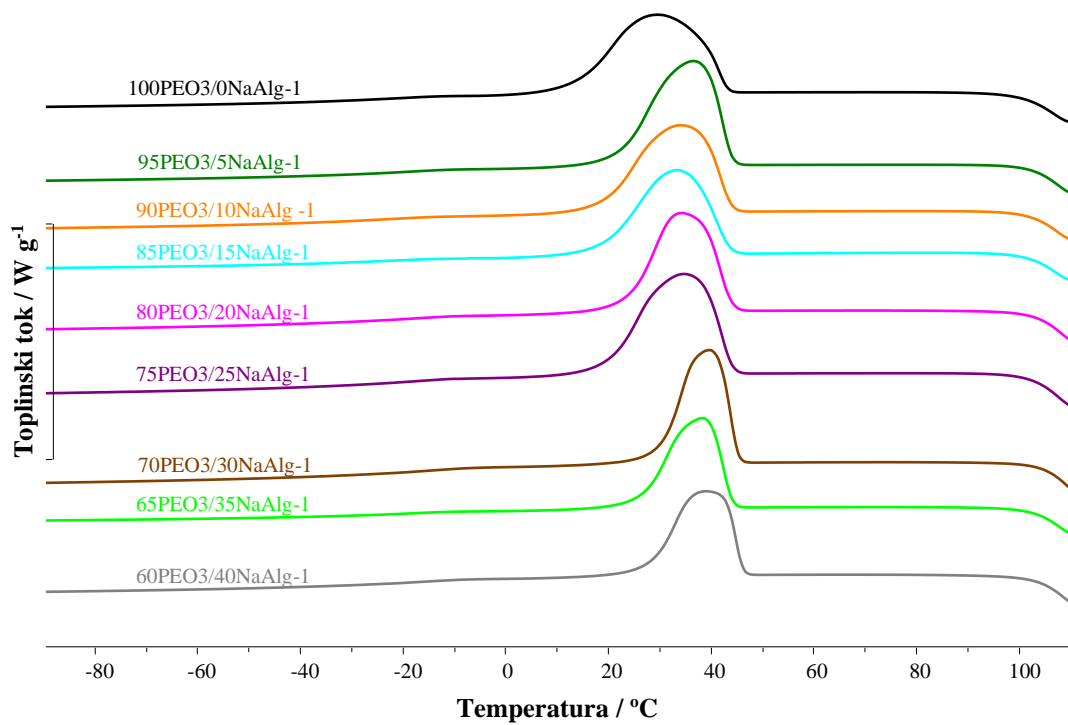
Slika 24. DSC krivulje hlađenja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



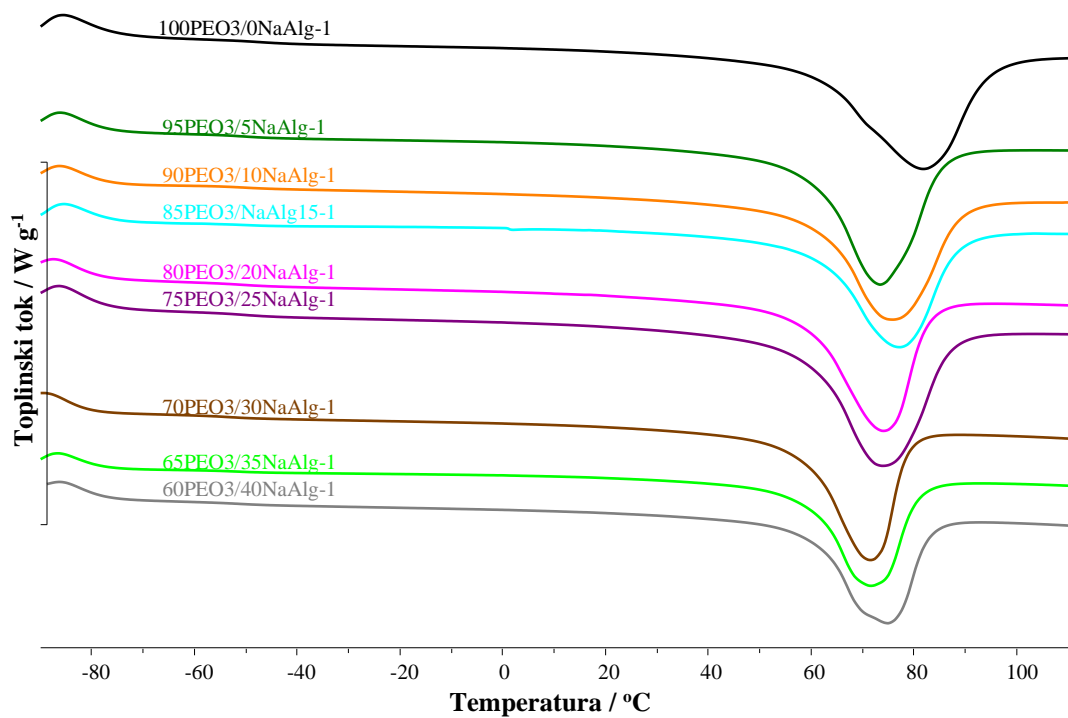
Slika 25. DSC krivulje drugog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



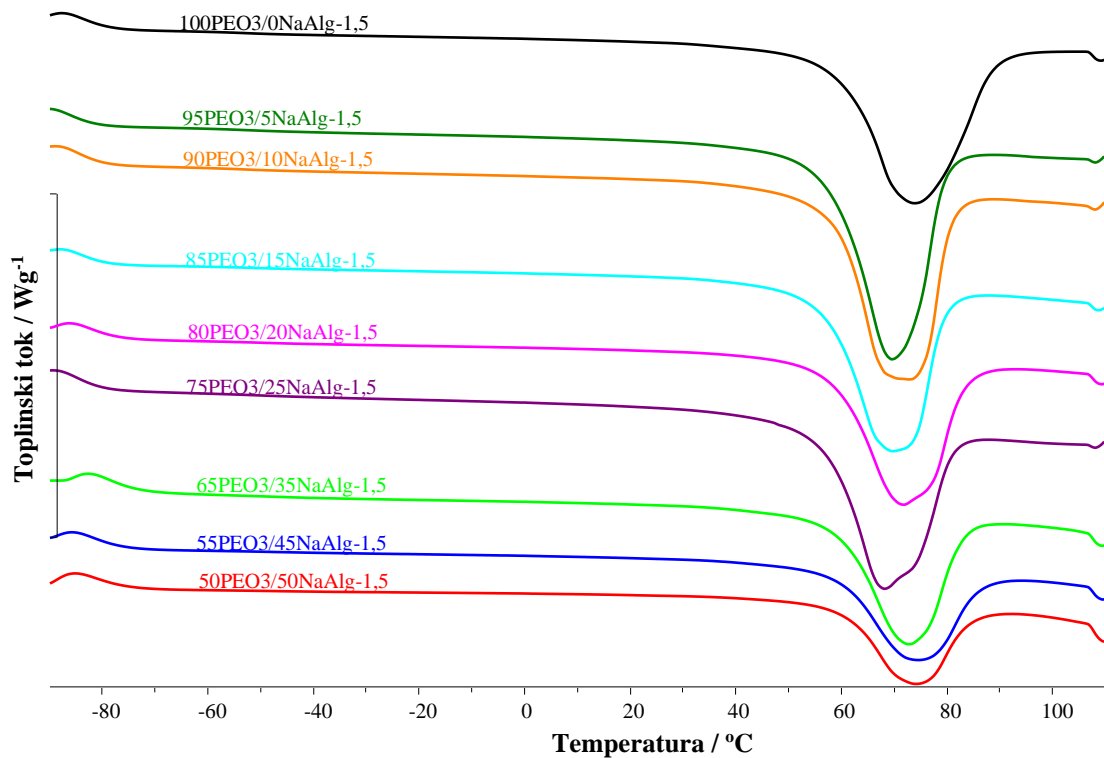
Slika 26. DSC krivulje prvog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



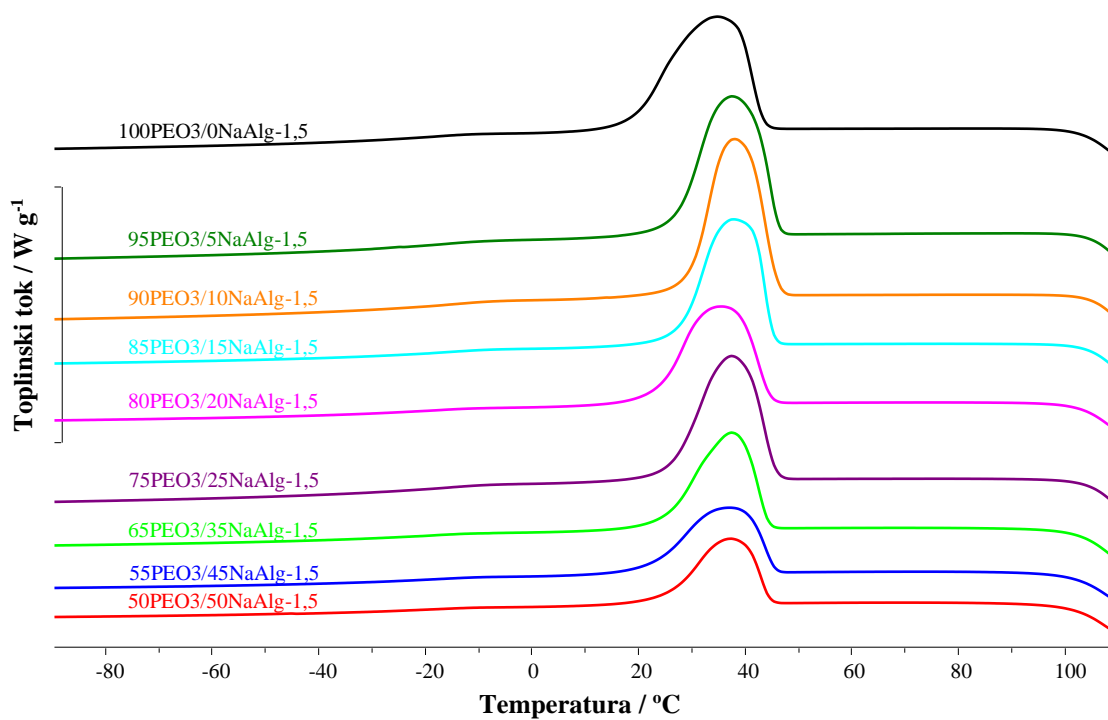
Slika 27. DSC krivulje hlađenja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



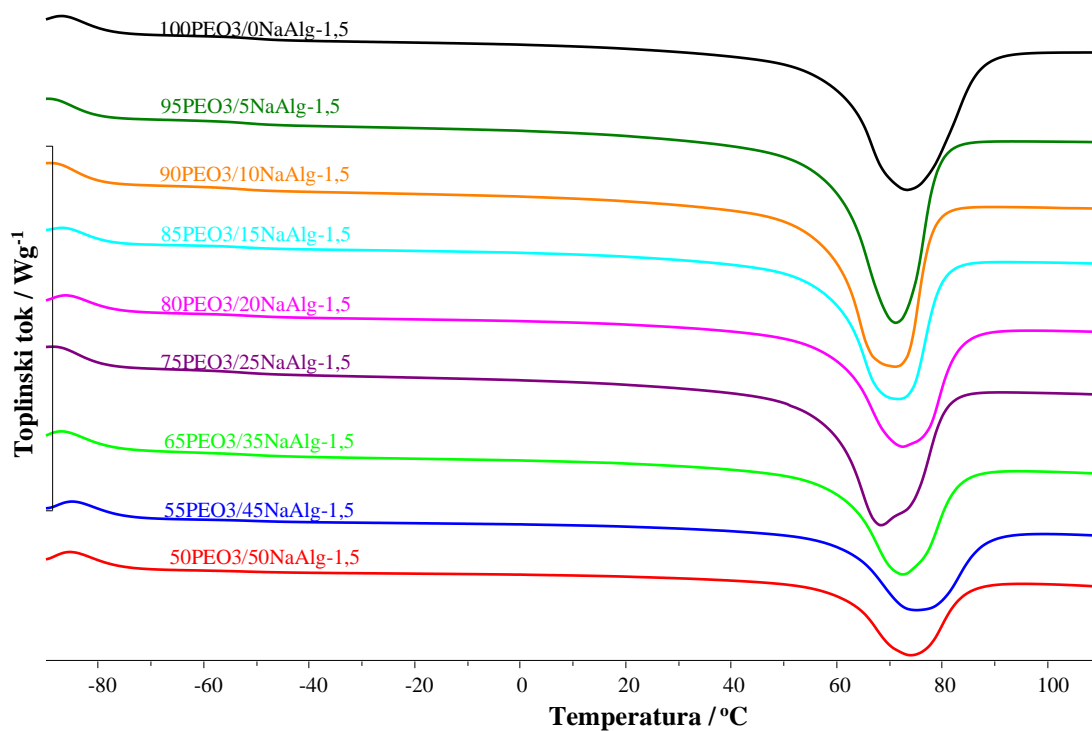
Slika 28. DSC krivulje drugog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



Slika 29. DSC krivulje prvog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



Slika 30. DSC krivulje hlađenja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



Slika 31. DSC krivulje drugog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina

Tablica 6. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina

Uzorak	1. Zagrijavanje				Hlađenje			2. Zagrijavanje						
	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	$-\Delta H_{m1}$ / J g ⁻¹	X_{c1} / %	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	ΔH_{mc} / J g ⁻¹	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J g ⁻¹ K ⁻¹	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	$-\Delta H_{m2}$ / J g ⁻¹	X_{c2} / %
100PEO1/0NaAlg-1	57	76	152,2	81	45	40	131,3	-54	-50	0,10	55	73	135,2	72
95PEO1/5NaAlg-1	61	75	125,0	70	43	34	101,9	-52	-49	0,08	59	77	106,2	59
90PEO1/10NaAlg-1	61	74	124,1	73	44	35	103,0	-52	-48	0,09	60	75	105,8	62
85PEO1/15NaAlg-1	59	75	122,4	77	43	32	103,9	-52	-48	0,09	59	75	104,2	65
80PEO1/20NaAlg-1	60	72	76,2	51	43	36	62,7	-53	-47	0,06	60	72	63,3	42
75PEO1/25NaAlg-1	59	73	80,4	57	44	35	67,9	-52	-47	0,03	59	75	68,9	49
70PEO1/30NaAlg-1	58	70	81,2	62	44	36	69,8	-53	-47	0,06	58	72	70,4	53
65PEO1/35NaAlg-1	58	70	62,3	51	43	37	54,6	-	-	-	58	72	54,3	44

Tablica 7. Značajke DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina

Uzorak	1. Zagrijavanje				Hlađenje			2. Zagrijavanje						
	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	$-\Delta H_{m1}$ / J g ⁻¹	X_c / %	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	ΔH_{mc} / J g ⁻¹	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J g ⁻¹ K ⁻¹	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	$-\Delta H_{m2}$ / J g ⁻¹	X_{c2} / %
100PEO1/0NaAlg-1,5	61	78	132,8	71	45	39	112,7	-	-	-	57	72	114,2	61
95PEO1/5NaAlg-1,5	57	69	137,4	77	45	39	116,1	-54	-50	0,10	59	71	118,4	66
90PEO1/10NaAlg-1,5	58	74	114,6	68	43	32	99,5	-51	-48	0,06	60	77	102,4	60
85PEO1/15NaAlg-1,5	58	70	106,4	67	44	37	90,1	-53	-48	0,09	59	71	91,6	57
80PEO1/20NaAlg-1,5	57	74	112,1	74	43	34	98,9	-52	-48	0,08	59	77	99,9	66
75PEO1/25NaAlg-1,5	58	73	97,2	69	44	33	84,7	-52	-46	0,06	60	77	85,9	61
70PEO1/30NaAlg-1,5	58	69	81,9	62	45	38	69,4	-	-	-	58	70	70,4	53
65PEO1/35NaAlg-1,5	61	75	80,4	66	43	35	69,7	-53	-47	0,07	59	74	70,7	58

Tablica 8. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina

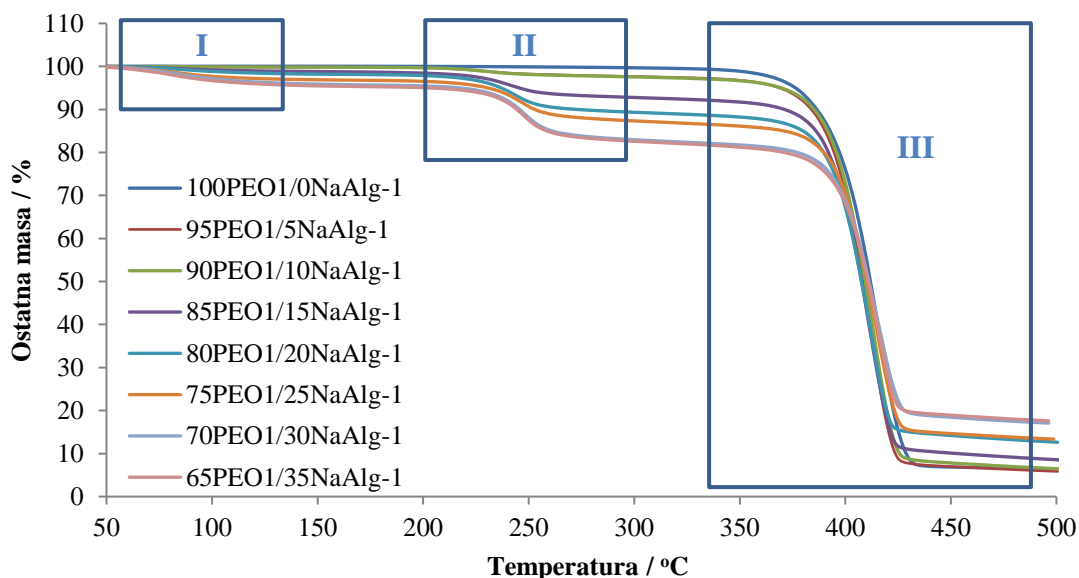
Uzorak	1. Zagrijavanje				Hlađenje			2. Zagrijavanje						
	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	$-\Delta H_{m1}$ / J g ⁻¹	X_{c1} / %	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	ΔH_{mc} / J g ⁻¹	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J g ⁻¹ K ⁻¹	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	$-\Delta H_{m2}$ / J g ⁻¹	X_{c2} / %
100PEO1/0NaAlg-1	61	80	131,6	70	43	30	103,1	-52	-49	0,09	60	81	109,2	58
95PEO1/5NaAlg-1	60	73	125,6	70	44	37	99,4	-52	-47	0,09	60	72	101,7	57
90PEO1/10NaAlg-1	61	74	121,1	71	44	35	96,1	-55	-51	0,11	61	73	98,1	58
85PEO1/15NaAlg-1	62	77	109,5	68	44	34	87,6	-54	-50	0,07	61	73	92,1	58
80PEO1/20NaAlg-1	58	71	106,7	71	44	35	89,2	-54	-49	0,11	58	73	89,5	59
75PEO1/25NaAlg-1	58	72	111,8	79	44	36	107,9	-54	-48	0,14	59	73	110,7	78
70PEO1/30NaAlg-1	57	70	93,6	71	46	41	77,2	-58	-52	0,11	58	70	77,1	59
65PEO1/35NaAlg-1	58	70	84,4	69	44	39	69,3	-55	-50	0,07	60	71	68,8	56
60PEO1/40NaAlg-1	57	70	80,7	71	46	40	70,7	-57	-51	0,09	59	73	71,1	63

Tablica 9. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina

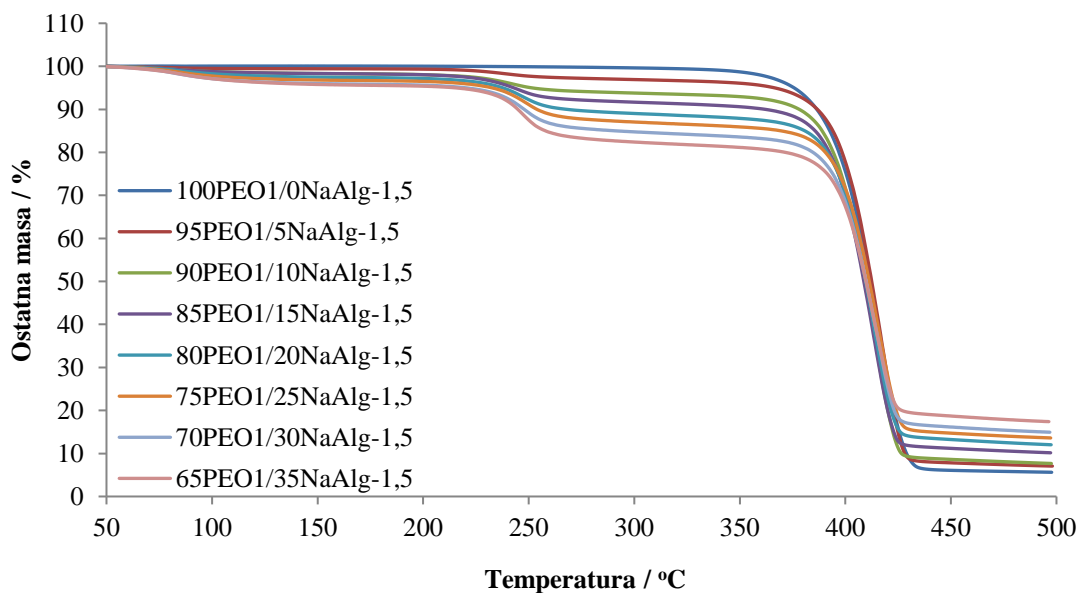
Uzorak	1. Zagrijavanje				Hlađenje			2. Zagrijavanje						
	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	$-\Delta H_{m1}$ / J g ⁻¹	X_{c1} / %	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	ΔH_{mc} / J g ⁻¹	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J g ⁻¹ K ⁻¹	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	$-\Delta H_{m2}$ / J g ⁻¹	X_{c2} / %
100PEO3/0NaAlg-1,5	60	73	138,2	73	44	36	111,7	-55	-50	0,13	59	72	120,3	64
95PEO3/5NaAlg-1,5	58	68	137,2	77	47	38	110,6	-56	-51	0,15	58	70	112,1	63
90PEO3/10NaAlg-1,5	59	71	128,9	76	46	39	106,3	-57	-52	0,13	58	70	106,9	63
85PEO3/15NaAlg-1,5	57	69	115,6	72	45	39	93,0	-57	-52	0,11	59	71	94,9	59
80PEO3/20NaAlg-1,5	58	71	106,2	71	45	36	86,1	-56	-51	0,09	59	71	87,5	58
75PEO3/25NaAlg-1,5	57	67	114,7	81	46	38	94,8	-57	-52	0,14	59	67	96,3	68
65PEO3/35NaAlg-1,5	59	72	86,9	71	45	38	71,9	-55	-48	0,11	60	72	70,7	58
55PEO3/45NaAlg-1,5	59	73	68,0	66	46	38	62,0	-55	-53	0,05	61	74	61,4	59
50PEO3/50NaAlg-1,5	61	73	53,0	56	45	38	51,2	-56	-53	0,04	61	73	50,2	53

3.3 Neizotermna termogravimetrija

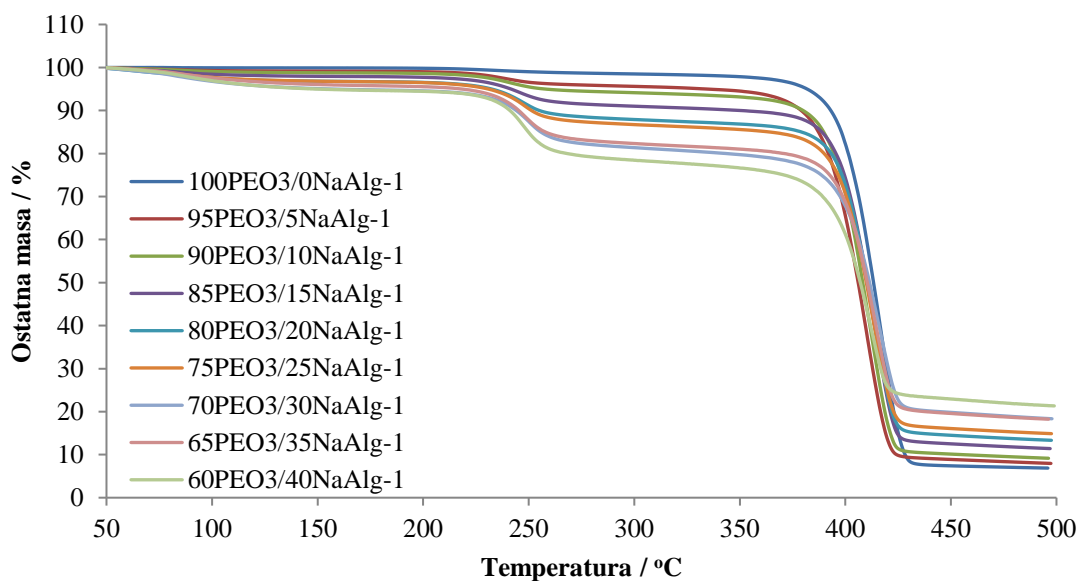
Dobivene TG i pripadajuće DTG krivulje filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg i PEO3/NaAlg prikazane su na slikama 32-39, a njihove karakteristične značajke prikazane su u tablicama 10-14.



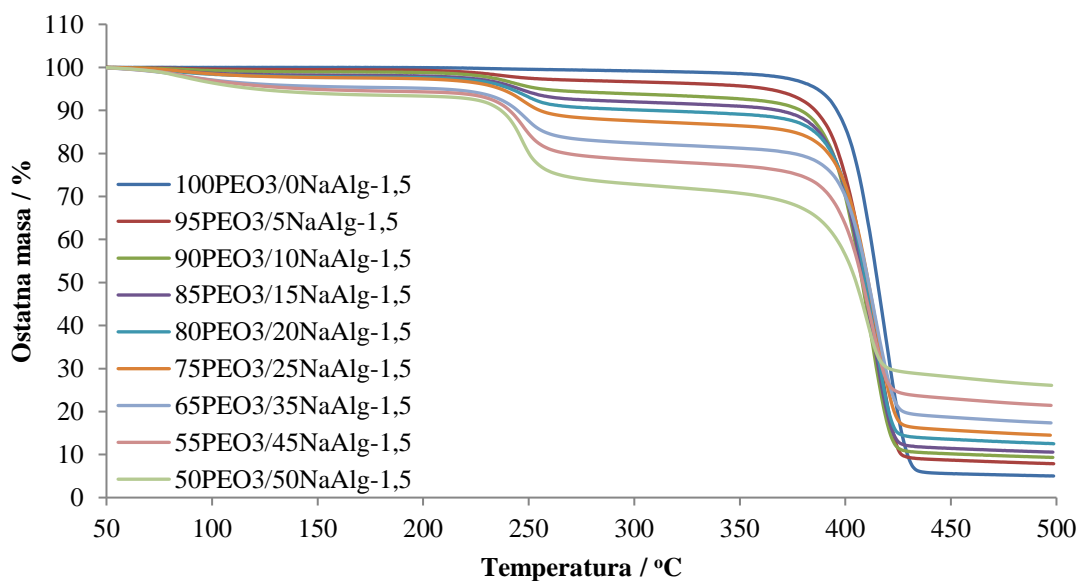
Slika 32. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



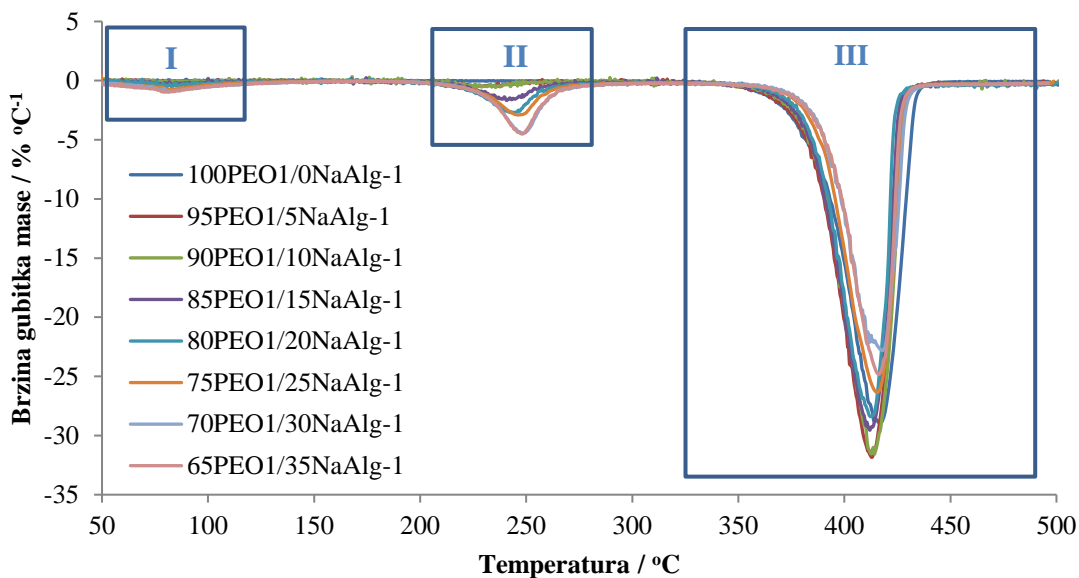
Slika 33. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



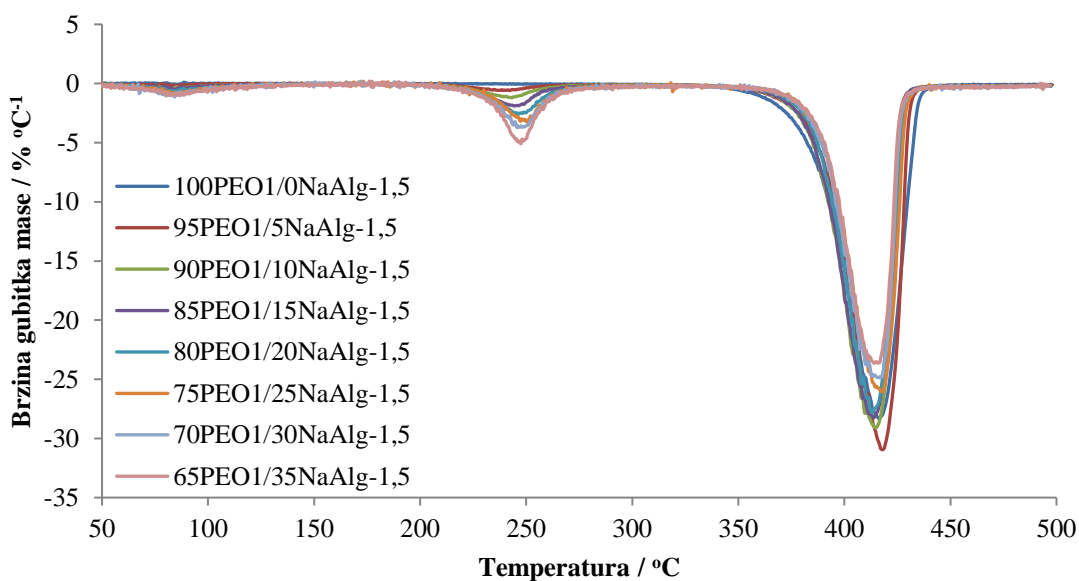
Slika 34. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



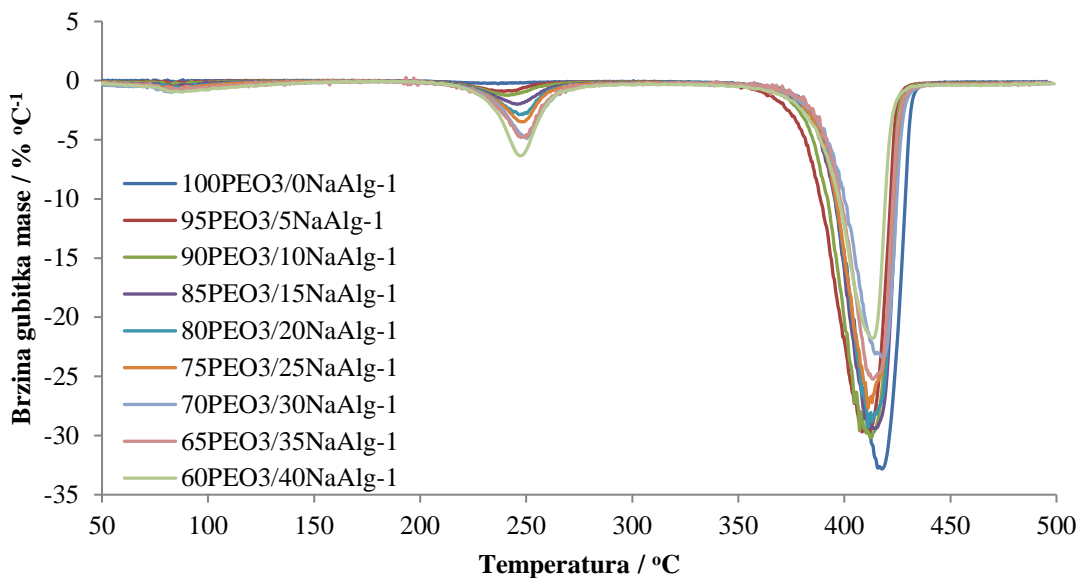
Slika 35. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



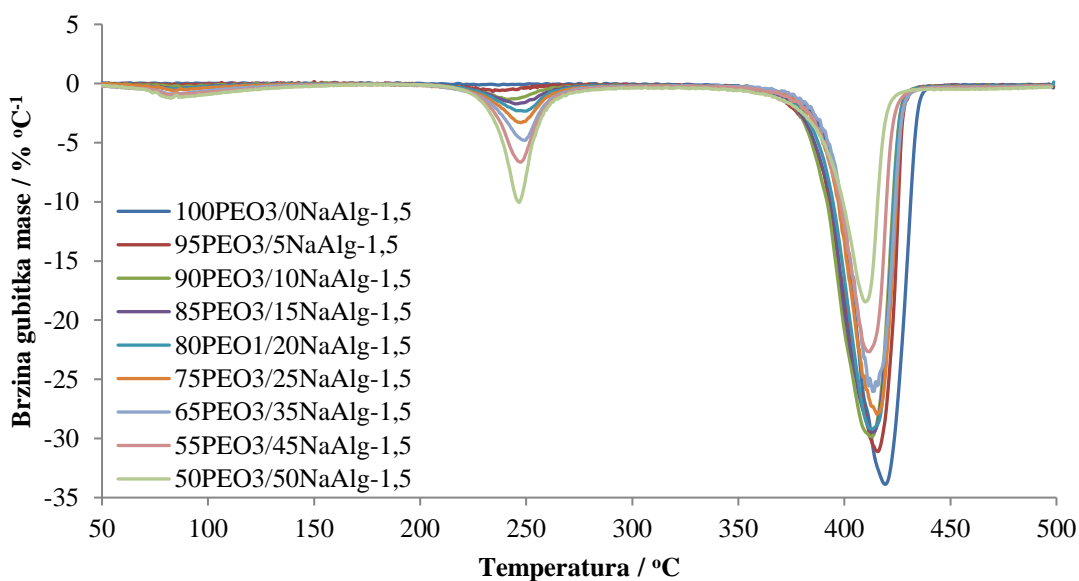
Slika 36. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



Slika 37. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina



Slika 38. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina



Slika 39. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina

Tablica 10. Značajke TG i DTG krivulja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina

Uzorak	Temperaturno područje	T _{5%} / °C	T _{onset} / °C	m _{onset} / %	T _{max} / °C	m _{max} / %	(dm/dT) _{max} / % °C ⁻¹	Δm / %	m _f / %
100PEO1/0NaAlg-1	III	326,4	394,8	100,00	416,6	36,46	28,88	93,50	6,48
95PEO1/5NaAlg-1	II	318,8	204,6	100,00	228,9	98,90	0,40	2,31	5,86
	III		398,7	97,53	413,0	35,48	31,62	91,84	
90PEO1/10NaAlg-1	II	319,6	201,6	100,00	227,7	98,95	0,57	2,48	6,50
	III		394,8	97,43	414,1	35,74	31,53	91,05	
85PEO1/15NaAlg-1	I	128,4	66,9	99,98	82,6	99,54	0,21	1,23	8,50
	II		224,0	98,52	241,2	95,65	1,66	6,25	
	III		392,5	92,56	411,8	38,14	29,18	83,98	
80PEO1/20NaAlg-1	I	187,2	67,3	99,94	82,2	99,41	0,28	1,84	12,63
	II		226,2	98,15	243,5	93,37	2,67	9,20	
	III		394,4	88,93	413,0	35,79	28,36	76,32	
75PEO1/25NaAlg-1	I	181,0	63,5	99,91	82,6	98,61	0,75	3,17	13,37
	II		230,4	96,70	246,6	91,65	2,83	9,83	
	III		396,2	87,16	415,7	36,68	26,64	73,63	
70PEO1/30NaAlg-1	I	168,3	65,2	99,92	83,0	98,31	0,86	4,28	17,09
	II		233,1	95,73	248,5	88,77	4,46	13,24	
	III		396,2	82,44	417,9	35,13	22,76	65,37	
65PEO1/35NaAlg-1	I	135,7	58,8	100,00	80,2	98,11	0,97	4,69	17,61
	II		232,8	95,23	248,8	88,06	4,49	13,20	
	III		398,3	82,16	416,3	37,08	24,81	64,48	

Tablica 11. Značajke TG i DTG krivulja filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina

Uzorak	Temperaturno područje	T _{5%} / °C	T _{onset} / °C	m _{onset} / %	T _{max} / °C	m _{max} / %	(dm/dT) _{max} / % °C ⁻¹	Δm / %	m _f / %
100PEO1/0NaAlg-1,5	III	326,1	395,1	99,95	416,0	38,26	28,00	94,37	5,63
95PEO1/5NaAlg-1,5	II	317,0	207,1	100,00	238,9	98,27	0,56	3,14	7,06
	III		397,2	96,78	418,1	33,37	30,95	89,79	
90PEO1/10NaAlg-1,5	I	202,0	67,2	99,95	82,7	99,28	0,47	1,53	7,68
	II		220,8	98,38	242,4	95,89	1,18	5,28	
	III		394,8	93,28	414,9	34,33	28,99	85,51	
85PEO1/15NaAlg-1,5	I	152,1	67,6	100,00	84,6	99,21	0,51	1,45	10,15
	II		224,1	98,47	244,7	94,67	1,87	6,68	
	III		393,1	91,74	413,9	36,01	28,13	81,71	
80PEO1/20NaAlg-1,5	I	153,8	66,5	100,00	83,0	99,06	0,63	2,61	12,02
	II		228,8	97,37	246,6	93,07	2,50	8,54	
	III		396,0	88,99	413,2	40,23	27,91	76,82	
75PEO1/25NaAlg-1,5	I	183,0	64,3	100,00	84,0	98,68	0,77	3,14	13,61
	II		231,4	96,81	249,2	91,37	3,02	9,74	
	III		396,8	87,24	417,5	34,47	25,99	73,49	
70PEO1/30NaAlg-1,5	I	170,6	64,7	100,00	82,7	98,35	1,01	4,14	14,94
	II		231,0	95,84	247,6	90,07	3,65	11,22	
	III		395,1	84,61	416,2	34,65	24,814	69,68	
65PEO1/35NaAlg-1,5	I	215,0	65,9	99,98	84,7	98,24	0,99	4,44	17,40
	II		234,6	95,53	247,5	88,69	5,08	13,71	
	III		395,9	81,88	414,9	37,98	23,53	64,44	

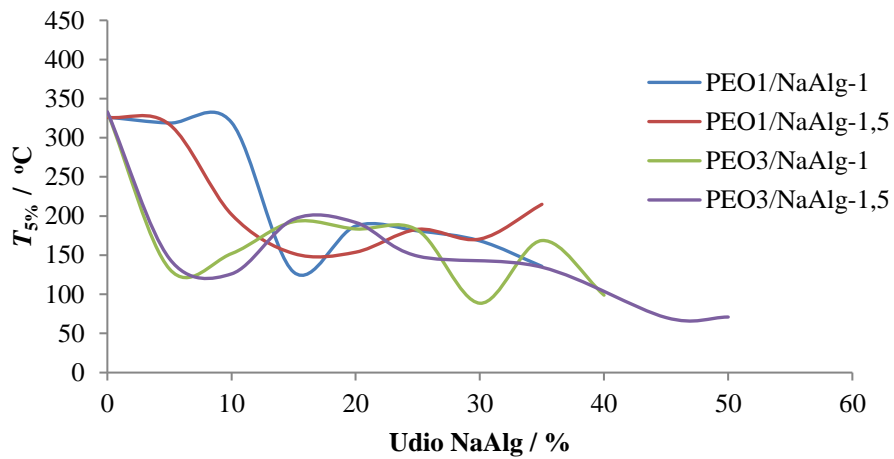
Tablica 12. Značajke TG i DTG krivulja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1 mas% početnih polimernih otopina

Uzorak	Temperaturno područje	T _{5%} / °C	T _{onset} // / °C	m _{onset} / %	T _{max} / °C	m _{max} / %	(dm/dT) _{max} / % °C ⁻¹	Δm / %	m _f / %
100PEO3/0NaAlg-1	III	332,7	398,2	100,00	417,5	36,70	32,69	93,12	6,88
95PEO3/5NaAlg-1	II	132,4	210,7	99,98	238,7	97,46	0,85	4,51	7,97
	III		390,9	95,61	411,2	34,95	29,63	87,51	
90PEO3/10NaAlg-1	I	152,0	58,9	100,00	81,3	99,44	0,28	1,14	9,16
	II		221,2	98,79	240,7	96,52	1,25	4,78	
	III		398,9	94,02	413,0	36,01	30,13	84,90	
85PEO3/15NaAlg-1	I	192,8	64,8	99,95	83,9	98,96	0,45	2,03	11,41
	II		227,7	97,97	245,5	94,26	1,96	7,32	
	III		396,2	90,71	414,8	37,18	29,35	79,22	
80PEO3/20NaAlg-1	I	183,5	57,7	99,97	88,4	98,07	0,64	3,16	13,34
	II		229,9	96,74	248,1	91,69	2,84	9,28	
	III		397,6	87,43	411,5	46,97	29,11	74,20	
75PEO3/25NaAlg-1	I	181,8	63,0	100,00	85,4	98,46	0,71	3,23	14,88
	II		232,2	96,65	248,5	90,96	3,46	10,26	
	III		396,4	86,53	411,9	44,82	27,63	71,61	
70PEO3/30NaAlg-1	I	88,6	61,7	99,97	82,2	98,10	0,96	5,15	18,34
	II		235,4	94,76	250,2	87,36	4,86	13,97	
	III		398,1	80,85	418,2	34,79	23,36	62,50	
65PEO3/35NaAlg-1	I	168,7	63,8	99,95	82,5	98,71	0,65	4,19	18,24
	II		233,2	95,83	248,7	88,40	4,74	13,95	
	III		397,1	81,75	413,8	41,68	25,19	63,60	
60PEO3/40NaAlg-1	I	98,9	68,0	100,00	86,6	98,03	1,80	5,29	21,37
	II		234,3	94,69	247,6	86,38	6,50	16,88	
	III		394,1	77,80	412,7	38,35	21,60	56,49	

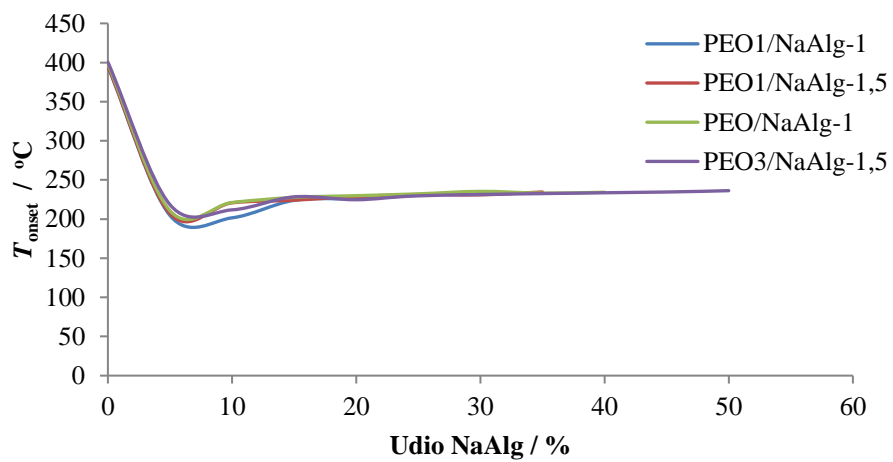
Tablica 13. Značajke TG i DTG krivulja filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg pripremljenih iz 1,5 mas% početnih polimernih otopina

Uzorak	Temperaturno područje	T _{5%} / °C	T _{onset} / °C	m _{onset} / %	T _{max} / °C	m _{max} / %	(dm/dT) _{max} / % °C ⁻¹	Δm / %	m _f / %
100PEO3/0NaAlg-1,5	III	333,2	400,5	99,97	419,1	37,34	34,34	94,99	5,01
95PEO3/5NaAlg-1,5	II	145,5	218,4	99,87	229,4	98,54	0,18	3,69	7,87
	III		396,3	96,29	415,9	33,17	30,81	88,43	
90PEO3/10NaAlg-1,5	II	126,1	211,8	99,80	240,1	96,75	1,17	6,29	9,33
	III		393,7	93,57	410,1	43,90	30,18	84,38	
85PEO3/15NaAlg-1,5	I	195,9	66,3	99,94	80,5	99,30	0,11	1,83	10,55
	II		228,4	98,22	245,6	95,00	1,90	6,34	
	III		394,8	91,86	414,0	35,14	28,52	81,24	
80PEO3/20NaAlg-1,5	I	191,8	61,0	100,00	85,3	98,91	0,48	2,20	12,51
	II		224,7	97,84	249,2	93,30	2,40	7,84	
	III		396,4	89,98	412,3	42,17	29,38	77,43	
75PEO3/25NaAlg-1,5	I	148,8	67,1	100,00	85,0	99,13	0,61	2,36	14,50
	II		229,7	97,73	246,8	92,39	3,26	10,55	
	III		398,0	86,99	416,0	36,23	27,87	72,57	
65PEO3/35NaAlg-1,5	I	134,6	63,3	99,95	82,0	98,42	0,89	4,57	17,36
	II		232,6	95,50	249,4	87,87	4,80	13,49	
	III		398,8	81,94	413,7	43,21	25,93	64,56	
55PEO3/45NaAlg-1,5	I	70,24	66,5	99,89	82,3	98,43	0,96	5,50	21,43
	II		234,6	94,61	247,0	86,51	6,65	16,49	
	III		395,6	78,04	411,7	42,30	22,37	56,55	
50PEO3/50NaAlg-1,5	I	70,97	66,3	100,00	82,3	98,20	1,23	6,50	26,08
	II		236,3	93,66	247,0	82,89	9,96	21,37	
	III		394,2	71,95	410,6	40,64	18,46	46,02	

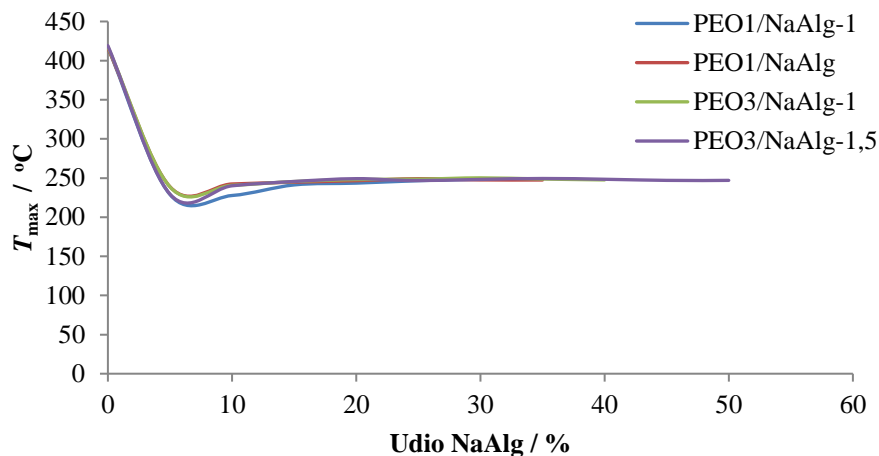
Radi boljeg uočavanja i analize utjecaja NaAlg-a na toplinsku postojanost PEO-a na slikama 40-51 prikazani su rezultati mjerenja $T_{5\%}$, T_{onset} , m_{onset} , T_{max} , $(dm/dT)_{\text{max}}$ i m_f u ovisnosti o udjelu NaAlg-a u filmovima polimernih mješavina.



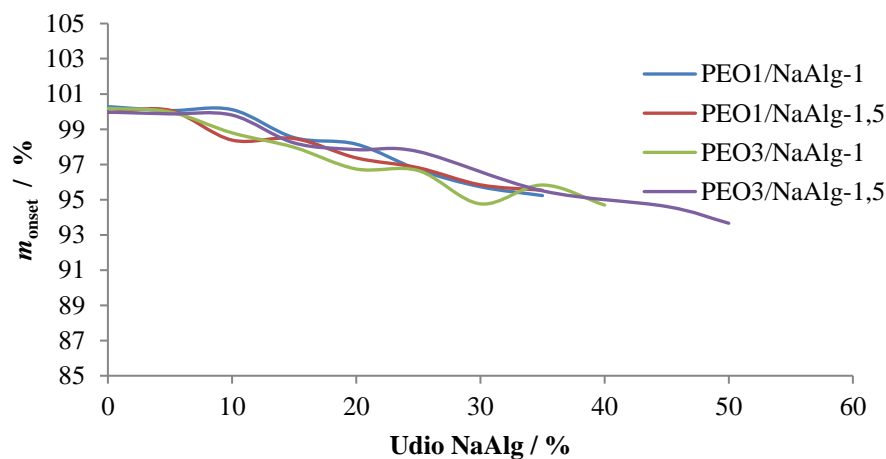
Slika 40. Ovisnost $T_{5\%}$ o udjelu NaAlg-a u filmovima polimernih mješavina PEO/NaAlg



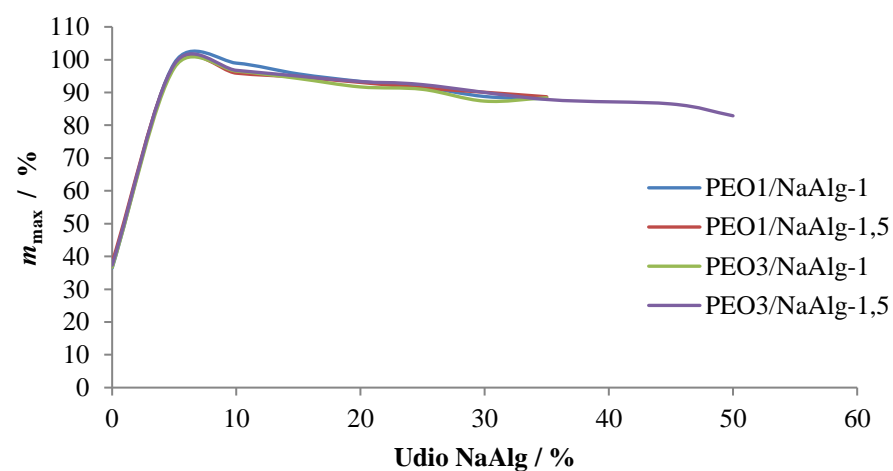
Slika 41. Ovisnost T_{onset} o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



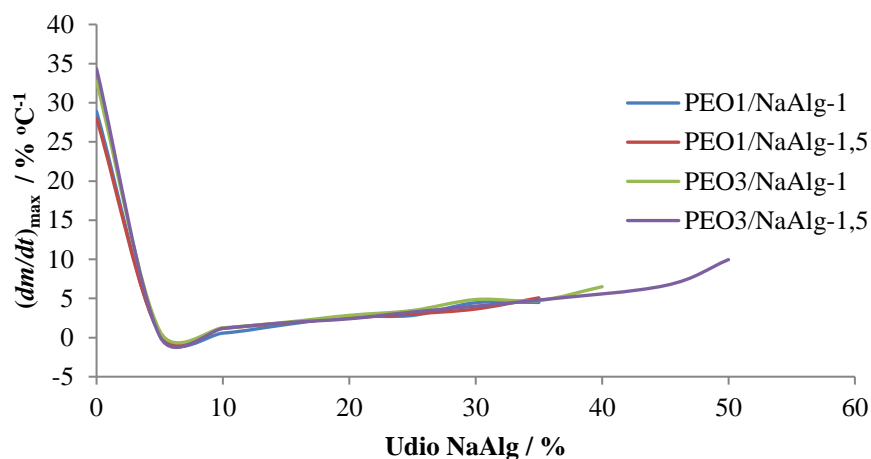
Slika 42. Ovisnost T_{\max} o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



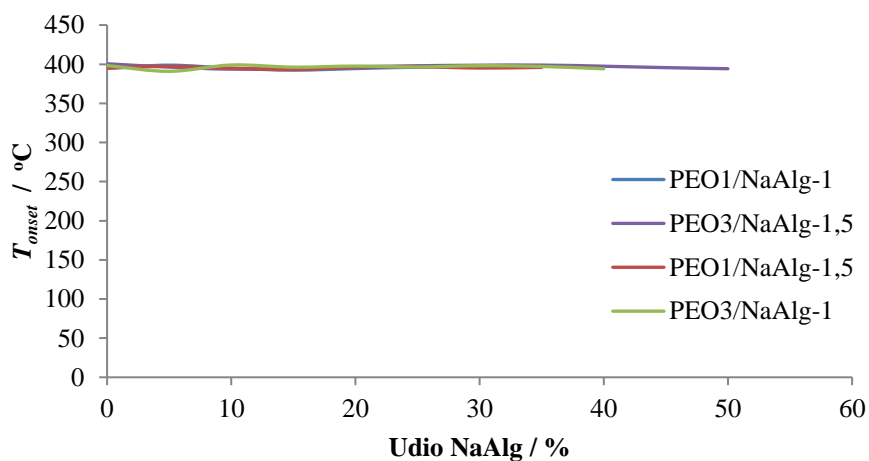
Slika 43. Ovisnost m_{onset} o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



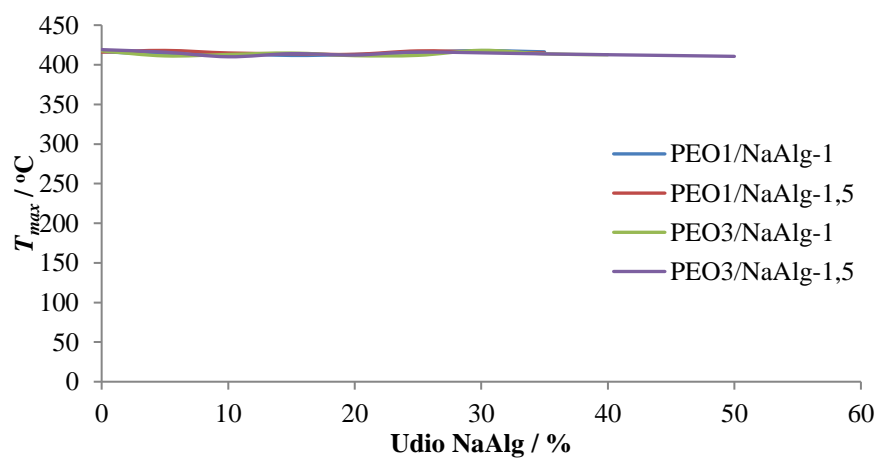
Slika 44. Ovisnost m_{\max} o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



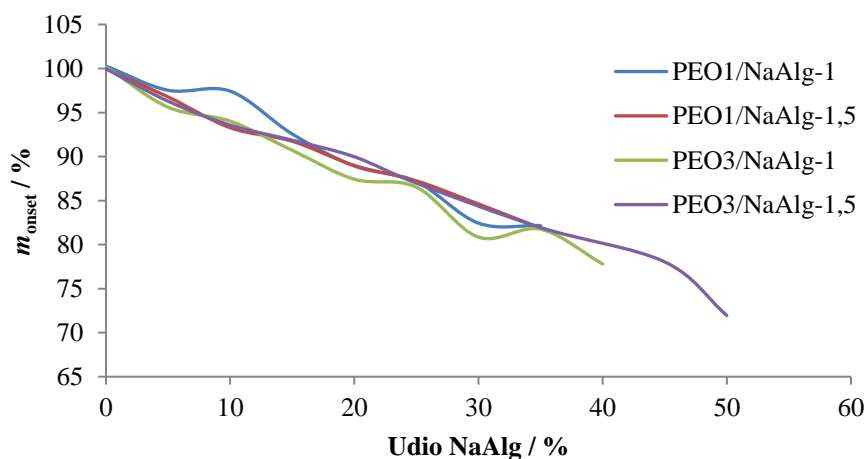
Slika 45. Ovisnost $(dm/dT)_{\max}$ o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



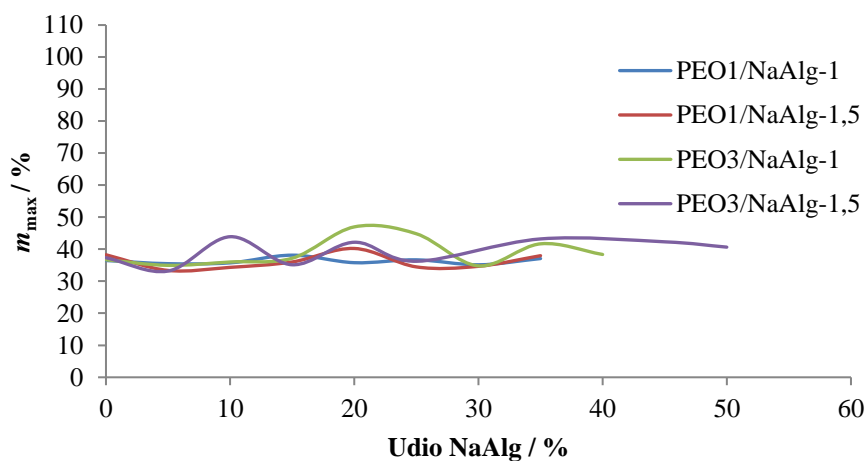
Slika 46. Ovisnost T_{onset} o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



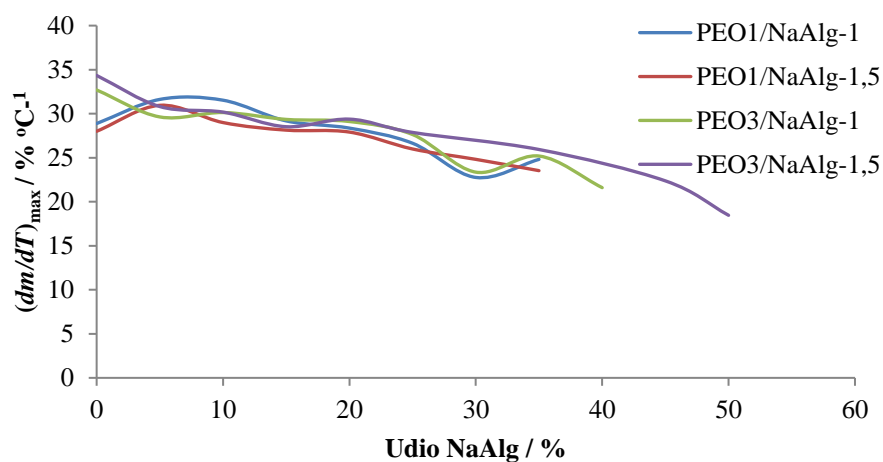
Slika 47. Ovisnost T_{\max} o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



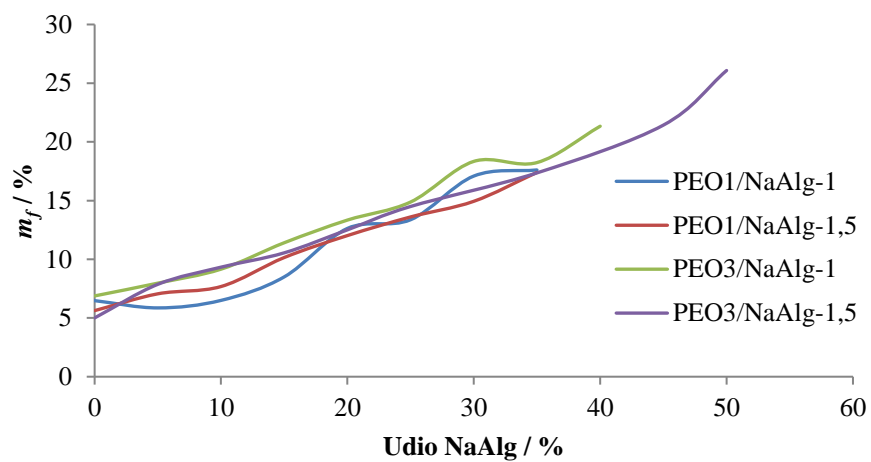
Slika 48. Ovisnost m_{onset} o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



Slika 49. Ovisnost m_{max} o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



Slika 50. Ovisnost $(dm/dT)_{\text{max}}$ o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg



Slika 51. Ovisnost m_f o udjelu NaAlg-a u filmovima polimernih mješavina PEO/NaAlg

4. RASPRAVA

4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je provedena s ciljem određivanja interakcija između PEO-a i NaAlg-a, a koje se manifestiraju pomicanjem karakterističnih vibracijskih vrpca prema većim ili manjim valnim brojevima. Među mogućim interakcijama je vodikova veza koja se može javiti između OH skupine NaAlg-a i O atoma eterske skupine PEO-a, a ukazuje na mješljivost polimera. Analiza FT-IR spektara mješavina provedena je s ciljem istraživanja interakcija između PEO-a različitih molekularnih masa i različitih udjela NaAlg-a, također i utjecaja različitih koncentracija početnih polimernih otopina. Karakteristične vibracijske vrpce PEO-a pri 840 cm^{-1} pripadaju strižnoj deformaciji C-O-C skupine, pri 1100 cm^{-1} asimetričnom istezanju C-O-C skupine dok bi NaAlg trebao imati karakteristične vibracijske vrpce simetričnog i asimetričnog istezanja COO^- skupine pri 1415 i 1613 cm^{-1} , te istezanja OH skupine pri 3500 cm^{-1} .¹⁴ Na FT-IR spektrima filmova svih polimernih mješavina PEO/NaAlg, slike 10-19, javljaju se karakteristične vibracijske vrpce pojedinih polimera, a intenzitet im je proporcionalan udjelu polimera u mješavini. Strižna deformacija C-O-C koja se javlja pri 840 cm^{-1} nije se značajno promijenila s povećanjem udjela NaAlg-a kod svih filmova mješavina, što se također uočava i kod simetričnog istezanja COO^- skupine pri 1413 cm^{-1} . Asimetrično istezanje C-O-C kod 100PEO1/0NaAlg-1, 100PEO1/0NaAlg-1,5, 100PEO3/0NaAlg-1 i 100PEO3/0NaAlg-1,5 javlja se pri 1098 cm^{-1} i pomiče se prema većim valnim brojevima s povećanjem udjela NaAlg-a u filmovima mješavina. Treba napomenuti da se kod filmova mješavina PEO1/NaAlg-1 pomiče od 1098 do $1104,89\text{ cm}^{-1}$ s povećanjem udjela NaAlg-a do 25%, a s daljnjim povećanjem dolazi do blagog snižavanja valnih brojeva. Kod filmova mješavina PEO1/NaAlg-1,5 s povećanjem udjela NaAlg do 20% minimum vibracijske vrpce se pomjera do 1105 cm^{-1} nakon čega također dolazi do blagog snižavanja valnih brojeva. Veća molekularna masa PEO-a rezultirala je najvećim pomakom kod mješavine PEO3/NaAlg-1 i PEO3/NaAlg-1,5 s 15% NaAlg do $1102,98$ i $1103,59\text{ cm}^{-1}$. Daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a također dolazi do blagog snižavanja valnih brojeva. U vibracijskom području od 1603 do 1626 cm^{-1} , ovisno o molekularnoj masi PEO-a te upotrijebljenoj koncentraciji početnih polimernih otopina, uočavaju se slabe vibracije

PEO-a kod svih čistih PEO-a (100PEO1/0NaAlg-1, 100PEO1/0NaAlg-1,5, 100PEO3/0NaAlg-1 i 100PEO3/0NaAlg-1,5) koje se preklapaju s vibracijama COO⁻ asimetričnog istežanja NaAlg-a. Ove vibracije su vjerojatno posljedica zaostale vode uslijed nedovoljno dugog vremena sušenja polimernih filmova. Povećanjem udjela NaAlg-a u filmovima svih mješavina PEO1/NaAlg-1, PEO3/NaAlg-1 i PEO3/NaAlg-1,5 asimetrično istežanje COO⁻ se pomjera prema nižim valnim brojevima uz povećanje intenziteta, s iznimkom kod mješavina PEO1/NaAlg-1,5 kod kojih se tek s 35% NaAlg uočava značajnija promjena navedene vibracijske vrpce, tablice 2-5. Određivanje istežanja OH skupine je upitno zbog otežanog određivanja minimuma jako široke vibracijske vrpce, ali se ipak bez obzira na navedeno može uočiti pomjeranje prema nižim valnim brojevima s povećanjem udjela NaAlg-a kod svih mješavina, tablice 2-5. Intenzitet vibracijskih vrpce OH skupine povećava se s povećanjem udjela NaAlg u filmovima polimernih mješavina. Na prikazanim FT-IR spektrima, slike 10-19, pojedine vibracijske vrpce (npr. vrpce OH skupine) su slabo izražene kod skupnog prikazivanja mješavina, tj. na pojedinačnim spektrima su njihovi intenziteti puno jači i bolje uočljivi. Prisutnost vibracijske vrpce OH skupine oko 3500 cm⁻¹ kod svih čistih PEO-a može biti također odraz nedovoljno uklonjene vode tijekom sušenja filmova koja ujedno otežava uočavanje interakcija između PEO-a i NaAlg-a.

Pomicanje minimuma nekih vibracijskih vrpce je jače, a kod nekih slabije izraženo ili se pak uopće ne uočava. Navedeno može biti posljedica zaostale vode uslijed nedovoljnog sušenja filmova pa je nužno za buduća istraživanja na ovu temu modificirati postupak pripreme polimernih filmova. Ipak, moglo bi se zaključiti da uočene promjene kod FT-IR spektara ispitivanih mješavina pokazuju na vodikovu vezu kao temeljni mehanizam povezivanja PEO-a i NaAlg-a. Također je uočeno da se povećanjem udjela NaAlg u filmovima mješavina širi apsorpcijsko područje hidroksilne skupine. Ovo potvrđuje ideju o formiranju vodikovih veza između kisikovog atoma iz eterske skupine PEO-a i hidroksilne skupine NaAlg-a.¹⁴

4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Primjenom DSC-a istraživana je utjecaj biopolimera iz obnovljivih izvora na toplinska svojstva i kristalnost vodotopljivog PEO-a. DSC krivulje, slike 20-31, odnose se na pripravljene filmove mješavina PEO/NaAlg s različitim molekulnim masama PEO-a i različitim koncentracijama početnih polimernih otopina. Značajke DSC krivulja

prvog i drugog zagrijavanja te hlađenja ispitaka filmova mješavina PEO/NaAlg dane su u tablicama 6-10. Krivulje prvog zagrijavanja su odraz utjecaja toplinske prošlosti filmova mješavina i utjecaja NaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a, a krivulje drugog zagrijavanja predstavljaju samo utjecaj NaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a.

Kod filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg-1 ekstrapolirana početna temperatura taljenja (T_{eim1}) se dodatkom NaAlg-a povećava od 57 na 61 °C, a povećanjem udjela NaAlg-a dolazi do blagog snižavanja do 58 °C, tj. vraća se na vrijednost čistog PEO1. Temperatura u vršku endoterme taljenja (T_{pm1}) se snižava od 76 do 70 °C. Treba istaknuti i pojavu dodatnog ramena kod čistog PEO1 pri temperaturi od 71 °C. Toplina taljenja (ΔH_{m1}) filmova mješavina dodatkom NaAlg-a postupno opada s iznimkom kod filma polimerne mješavine s udjelom od 20% NaAlg-a. Iz promjene vrijednosti stupnja kristalizacije (X_{c1}) teško je zaključiti na koji način NaAlg utječe na kristalizaciju PEO-a. Moglo bi se općenito zaključiti da se vrijednost X_{c1} snižava s dodatkom NaAlg-a, tj. vrijednosti stupnja kristalnosti filmova mješavina su manje od čistog PEO1. Najniže vrijednosti od 51% se javljaju kod 20 i 35% udjela NaAlg. Cilj rada je bio postići urušavanje kristalne strukture PEO-a s ciljem postizanja bolje vodljivosti PEO-a, što se najbolje postiglo kod prethodno navedena dva uzorka. Kristalizacija iz taline se javlja kod svih filmova mješavina PEO1/NaAlg-1. Vrijednost ekstrapolirane početne temperature kristalizacije iz taline (T_{eimc}) se s povećavanjem udjela NaAlg-a ne mijenja. Temperatura kristalizacije iz taline u vršku egzoterme (T_{pmc}) se snizi za 6 °C dodatkom NaAlg-a, dok se kod ostalih filmova mješavina nalazi u rasponu od 32 do 37 °C pri čemu treba naglasiti da je najniža kod mješavine s 15% udjela NaAlg. Uz glavni pik kristalizacije iz taline kod čistog PEO1 se pojavljuje rame pri 36 °C. Toplina kristalizacije iz taline (ΔH_{mc}) se dodatkom 5% NaAlg snizi od 131,3 do 101,9 J g⁻¹ te ostaje približno ista do 15% udjela NaAlg-a u mješavini. Velika promjena ΔH_{mc} događa se s dodatkom 20% NaAlg, tj. dolazi do snižavanja za 50 J g⁻¹ a daljnjim povećavanjem udjela NaAlg-a ostaje u rasponu od 54,6 do 69,8 Jg⁻¹. Ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza (T_{eig}) i temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (T_{mg}) se značajno ne mijenjaju s dodatkom NaAlg-a, tj. njihove vrijednosti su niže za svega 2 do 3°C od čistog PEO1 što vrijedi za sve analizirane filmove polimernih mješavina PEO1/NaAlg-1, PEO1/NaAlg-1,5, PEO3/NaAlg-1 i PEO3/NaAlg-1,5. Na DSC krivuljama staklasti prijelaz je slabo uočljiv što potvrđuju i vrijednosti promjena

specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_p) koja se nalaze u području od 0,03 do 0,10 J g⁻¹ K⁻¹, a smanjuju se s povećanjem udjela NaAlg-a što uzrokuje njegovu slabu izraženost i čini analizu otežanom. Dodatkom NaAlg-a vrijednost T_{eim2} se poveća s 55 na 59 °C te ostaje približno jednaka s povećanjem udjela NaAlg-a. Temperatura u vršku endoterme taljenja (T_{pm2}) također prvo poraste s dodatkom NaAlg-a za 4 °C te se s daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a snižava od 77 na 72 °C uz iznimku kod filma mješavine s 20% udjela NaAlg-a. Također se uz T_{pm2} kod čistog PEO1 može vidjeti rame pri 66 °C. Toplina taljenja (ΔH_{m2}) se dodatkom 5% NaAlg-a snizi od 135,25 do 106,2 J g⁻¹ te ostaje približno ista do 15% udjela NaAlg-a u mješavini. Velika promjena ΔH_{m2} događa se s dodatkom 20% NaAlg-a, tj. dolazi do snižavanja za 40 J g⁻¹ a daljnjim povećavanjem udjela NaAlg-a ostaju u rasponu od 54,3 do 70,4 J g⁻¹. Kod drugog zagrijavanja filmova mješavina PEO1/NaAlg-1 vrijednosti X_{c2} ukazuju da je teško zaključiti na koji način NaAlg utječe na kristalizaciju PEO-a, te bi se moglo općenito reći da se vrijednost X_{c2} snižava s dodatkom NaAlg-a. Najniža vrijednost stupnja kristalnosti od 42% se javlja kod filma mješavine s 20% udjela NaAlg-a.

Kod filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg-1,5 T_{eim1} se smanji dodatkom NaAlg-a za 4 °C, a nakon toga s povećanjem njegovog udjela ne dolazi do značajnijih odstupanja od te postignute temperature. Slično se javlja i kod T_{pm1} , tj. dodatkom NaAlg-a ona pada s 78 na 69 °C, a porastom udjela NaAlg-a u mješavini nalazi se u području od 69 do 75 °C. Vrijednost ΔH_{m1} filmova mješavina dodatkom NaAlg-a postupno opada s iznimkom kod filma polimerne mješavine s udjelom od 20% NaAlg-a. Dodatkom NaAlg-a dolazi do povećanja vrijednosti X_{c1} sa 71 na 77%. S daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a vrijednost X_{c1} se snižava s najvećom iznimkom kod filma polimerne mješavine s 20% NaAlg-a. Vrijednosti X_{c1} se nalaze u području od 62 do 77% što ukazuje na slabi utjecaj NaAlg-a na ometanje stvaranja kristalne faze kod filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg-1,5 čime se nije postigao željeni cilj rada. Vrijednosti T_{eimc} mješavina PEO1/NaAlg-1,5 se nalaze u području od 43 do 45°C, tj. NaAlg ni u slučaju ove toplinske značajke nema veliki utjecaj. Kod T_{pmc} dolazi do nepravilne promjene s povećanjem udjela NaAlg-a, te se vrijednosti nalazi u području od 32 do 39 °C, a najniža je kod filma mješavine s 15% udjela NaAlg-a, 32 °C. Ovakve promjene toplinskih značajki mogu biti odraz prisutne vode u filmovima pa je izuzetno važno kod daljnjih istraživanja poraditi na postupcima pripreve i sušenja. I kod ΔH_{mc} se javlja ista promjena, ali bi se općenito moglo zaključiti da se ona snižava s povećanjem udjela NaAlg-a. Vrijednosti T_{eim2} su se povisile za svega 2 do 3 °C u odnosu na čisti

PEO1, ali povećanje udjela NaAlg-a nije imao nikakav utjecaj. U slučaju T_{pm2} dolazi do nepravilne promjene s povećanjem udjela NaAlg-a pri čemu se vrijednosti nalaze u intervalu od 71 do 77 °C. Vrijednost ΔH_{m2} se mijenja na isti način kao i ΔH_{m1} , tj. postupno opada s iznimkom kod filma polimerne mješavine s udjelom od 20% NaAlg-a. U slučaju X_{c2} , povećanjem udjela NaAlg-a dolazi do njegovog snižavanja s najvećom iznimkom kod filma polimerne mješavine s 20 % NaAlg-a. Vrijednosti se nalaze u području od 53 do 66% što ukazuje na slabi utjecaj NaAlg-a na smanjivanje kristalizacije kod filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg-1,5.

Vrijednosti T_{eim1} kod filmova mješavina PEO3/NaAlg-1 polako opadaju s povećanjem udjela NaAlg-a (61 do 77 °C). Dodatkom NaAlg-a T_{pm1} se snizi s 80 na 73°C, te daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a nastavlja polagano opadati s iznimkom kod filma mješavine s 15% udjelom NaAlg-a (77 °C). Kod ΔH_{m1} dolazi do snižavanja vrijednosti od 131,6 do 80,7 J g⁻¹ uz iznimku kod filma mješavine s 25% NaAlg-a. Promjena vrijednosti X_{c1} se ne javlja s povećanjem udjela NaAlg-a kod filmova mješavina PEO3/NaAlg-1. Jedino je u slučaju kod filma mješavine 75PEO/25NaAlg-1 vrijednost X_{c1} veća za 9%. Vrijednosti T_{eimc} ostaju otprilike jednake, a nalaze se u području od 43 do 46 °C. U slučaju T_{pmc} dolazi do povećanja za 7 °C s dodatkom NaAlg-a, te se do 25% udjela NaAlg-a značajno ne mijenja. Kod filmova mješavina s 30, 35 i 40% udjela NaAlg-a dolazi do povećanja T_{pmc} za otprilike 5 °C u odnosu na prethodne mješavine. Vrijednosti ΔH_{mc} se snižava od 103,1 do 70,7 J g⁻¹ uz iznimku kod filma mješavine s 25% NaAlg-a. Dodatkom NaAlg-a vrijednost T_{eim2} ostaje približno ista a T_{pm2} se snizi s 81 °C na 72 °C nakon čega ne dolazi do značajne promjene s povećanjem udjela NaAlg. Vrijednost ΔH_{m2} se s povećanjem udjela NaAlg-a snižava od 109,2 do 71,1 J g⁻¹ uz iznimku kod filma mješavine s 25% NaAlg-a. U slučaju X_{c2} njegove vrijednosti su otprilike iste kod svih filmova mješavina uz iznimku kod mješavina s 25 i 35% udjela NaAlg-a, gdje se X_{c2} čak i povećao na 78 i 63%, što nije poželjno ako želimo povećati vodljivost PEO3.

Kod filmova mješavina PEO3/NaAlg-1,5 T_{eim1} se ne mijenja s povećanjem udjela NaAlg-a. Dodatkom NaAlg-a T_{pm1} se snizi za 5 °C a s daljnjim povećanjem se vrati na vrijednost T_{pm1} čistog PEO3 uz iznimku kod filma mješavine s 25% NaAlg-a. Također se kod filma polimerne mješavine 75PEO3/25NaAlg-1,5 pojavljuje i rame pri 73 °C. Vrijednost ΔH_{m1} se snižava od 138,2 do 53,0 J g⁻¹ uz iznimku kod filma mješavine s 25% NaAlg. U slučaju X_{c1} dodatkom NaAlg dolazi do povećanja vrijednosti za 4%, nakon čega daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a pada na 56%, uz iznimku kod filma

mješavine 75PEO3/25NaAlg-1,5 gdje vrijednost iznosi 81%. Vrijednosti T_{eimc} i T_{pmc} se značajno ne mijenjaju povećanjem udjela NaAlg-a. Film polimerne mješavine 75PEO3/25NaAlg-1,5 pokazuje rame uz glavni pik kristalizacije iz taline i to pri 73 °C. Vrijednost ΔH_{mc} se snižava od 111,7 do 51,2 J g⁻¹ uz iznimku kod mješavine s 25% NaAlg-a. Vrijednosti T_{eim2} ostaju približno jednake, kao i vrijednosti T_{pm2} uz iznimku filma polimerne mješavine s 25% udjela NaAlg. U slučaju ΔH_{m2} dolazi do snižavanja vrijednosti od 120,3 do 50,2 J g⁻¹, dok se kod filma mješavine s 25% udjelom NaAlg-a javlja iznimka, tj. povećanje ΔH_{m2} . Vrijednosti X_{c2} opada povećanjem udjela NaAlg-a od 64 do 53% uz iznimku kod filma mješavine 75PEO3/25NaAlg-1,5 gdje iznosi 68%.

S obzirom na različitu molekulu masu PEO-a, na različite koncentracije početnih polimernih otopina iz kojih su izliveni filmovi i različite udjele NaAlg-a u filmovima mješavina cilj rada je najbolje ostvaren kod filma polimerne mješavine 80PEO1/20NaAlg-1. Postignuto je urušavanje kristalne strukture PEO-a u svrhu njegove bolje vodljivosti kao polielektrolita u baterijama i to u slučaju X_{c1} s početnih 81% na 51% i X_{c2} s početnih 72% na 42%. Ujedno, film navedene mješavine izgledao je najbolje nakon sušenja u vakuum sušioniku, bio je jednake debljine, proziran, fleksibilan te se najlakše odvajao iz Petrijeve zdjelice. Toplinske značajke svih mješavina su vjerojatno pod utjecajem zaostale vode nakon nedovoljno dugog sušenja filmova pa je za pretpostaviti da će modifikacija vremena sušenja filmova pridonijeti boljim toplinskim svojstvima mješavina, tj. da će utjecaj NaAlg-a više doći do izražaja. Cilj rada nije istraživanje mješljivosti mješavina PEO/NaAlg već istraživanje utjecaja NaAlg-a na udio kristalne faze u filmovima mješavina, bile one mješljive ili nemješljive. S obzirom na dobivene vrijednosti temperatura u vršku endoterme taljenja kod svih mješavina PEO/NaAlg, koje su pomaknute prema nižim vrijednostima u rasponu od 6 do čak 11 °C, ukazuju na mješljivost mješavina što se poklapa sa rezultatima FT-IR-a. Uspoređujući toplinske značajke obzirom na koncentracije početnih polimernih otopina i različitih molekularnih masa također je teško zaključiti je li veća ili manja početna koncentracija, odnosno veća ili manja molekularna masa bolja zbog već spomenutog utjecaja zaostale vode.

4.3. Neizotermna termogravimetrija

U složenom sustavu kao što je mješavina PEO/NaAlg toplinska postojanost mora biti dobro poznata, ne samo zbog prerade već i zbog konačne primjene. TG i

pripadajuće DTG krivulje prikazane su na slikama 32-39. Filmovi polimernih mješavina PEO/NaAlg razgrađuju se u više stupnjeva razgradnje kao što je i označeno na slikama 32 i 36 (rimski brojevi I.-III. označavaju stupnjeve razgradnje za određena temperaturna područja razgradnje, tj. pojedine komponente mješavine; I. se odnosi na zaostalu vodu, II. na NaAlg, a III. na PEO). Uslijed nedovoljnog sušenja filmova došlo je do zaostajanja određenog udjela vode (1-6%) koji se povećava s povećanjem udjela NaAlg-a. NaAlg ima tendenciju zadržavanja vode unutar svoje molekularne strukture,¹³ a navedeno upućuje na nedovoljno osušene pripravljene filmove. Problem se ubuduće može riješiti produživanjem perioda sušenja u vakuum sušioniku. Zbog nastavka sušenja materijala tijekom TG mjerenja, prvi stupanj se neće uzeti u obzir kao stupanj razgradnje već samo kao stupanj sušenja filmova.

Prema literaturi PEO i NaAlg imaju jedan stupanj razgradnje. Gubitak mase PEO-a počinje u području od 360 do 395 °C, NaAlg počinje razgrađivati ranije, u temperaturnom području od 229 °C do 243 °C.¹⁴ U ovom radu cilj je bio pripraviti polimerne mješavine u obliku filma izlivanjem iz otopine pri čemu se uspješno dobio film čistog PEO1 i PEO3, a priprava filma čistog NaAlg-a je bila neuspješna, pa iz tog razloga nije ni provedena analiza njegove toplinske postojanosti. PEO1 i PEO3 razgrađuju se u jednom stupnju razgradnje, PEO1 u području od 380 do 440 °C, a PEO3 od 390 do 450 °C neovisno o koncentracijama početnih polimernih otopina, slike 34-41 i tablice 10-13. Vrijednosti temperature pri kojoj ispitak gubi 5% početne mase ($T_{5\%}$) za PEO1 pripremljen iz 1 i 1,5 mas% početnih polimernih otopina iznose 326,4 i 326,1 °C, temperature početka razgradnje (T_{onset}) iznose 394,8 i 395,1 °C, a temperature pri maksimalnoj brzini (T_{max}) 416,6 i 416,0 °C. Vrijednosti mase ispitka pri temperaturi početka razgradnje (m_{onset}) za PEO1 pripremljen iz 1 i 1,5 mas% početnih polimernih otopina iznose 100,00 i 99,95%, mase ispitaka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje (m_{max}) 36,46 i 38,26%, a ostatne mase (m_f) 6,48 i 5,63%. Maksimalne brzine razgradnje ($(dm/dT)_{max}$) iznose 28,88 i 28,00 % °C⁻¹ iz čega se može zaključiti da povećanjem koncentracije početnih polimernih otopina nije došlo do razlike parametara toplinske postojanosti filmova čistih polimera već je samo pridonijelo njihovoj debljini. Vrijednosti $T_{5\%}$ za PEO3 pripremljen iz 1 i 1,5 mas% početnih polimernih otopina iznose 332,7 i 333,2 °C, za T_{onset} iznose 398,2 i 400,5 °C, a za T_{max} 417,5 i 419,1 °C. Vrijednosti m_{onset} za PEO3 pripremljen iz 1% i 1,5% početnih polimernih otopina iznose 100,00 i 99,97%, dok za m_{max} 36,70 i 37,34% a m_f 6,88 i 5,01%. Vrijednosti $(dm/dT)_{max}$ su 32,69 i 34,34 % °C⁻¹, a sve zajedno navodi na isti zaključak kao kod PEO1. Sve

navedene značajke toplinske postojanosti ukazuju da je PEO veće molekularne mase malo stabilniji od onoga manje molekularne mase, ali se razgrađuje nešto većom maksimalnom brzinom razgradnje.

Na slikama 40-51 dodatno su prikazane neke toplinske značajke TG i DTG krivulja filmova polimernih mješavina kako bi se lakše uočio utjecaj različitih koncentracija početnih polimernih otopina, različitih molekularnih masa PEO-a i različitog udjela NaAlg-a na toplinsku postojanost filmova mješavina PEO/NaAlg, a što nije lako uočljivo u tablicama 10-13. Na slici 40 prikazana je ovisnost $T_{5\%}$ o udjelu NaAlg-a u filmovima polimernih mješavina PEO/NaAlg, te se općenito može zaključiti da se toplinska postojanost filmova mješavina s dodatkom i povećanjem udjela NaAlg-a pogoršava. Obzirom na prethodno obrazloženi utjecaj zaostale vode u mješavinama, tj. pojavu sušenja tijekom mjerenja vrijednosti $T_{5\%}$ se ne mogu uzeti kao indikator početka razgradnje pripremljenih mješavina. Dodatkom NaAlg-a dolazi do značajnog utjecaja na toplinsku postojanost filmova PEO-a (II. stupanj razgradnje, tj. razgradnja NaAlg), tj. T_{onset} se snizi za otprilike 200 °C, slika 41. Daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a dolazi do postepenog porasta T_{onset} od 205 do 235°C. Utjecaj različitih koncentracija početnih polimernih otopina i različitih molekularnih masa PEO-a na toplinsku postojanost filmova mješavina PEO/NaAlg se ne razlikuje, tj. on je skoro isti. Vrijednosti T_{max} se mijenjaju isto kao T_{onset} , tj. dodatkom NaAlg-a T_{max} se snizi za otprilike 200 °C a daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a dolazi do postepenog porasta od 227 do 250°C, slika 42. Na slici 43 prikazana je ovisnost m_{onset} s povećanjem udjela NaAlg-a kod filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg koja ukazuje na snižavanje m_{onset} od maksimalno 5%. Utjecaj različitih koncentracija početnih polimernih otopina i različitih molekularnih masa PEO-a na toplinsku postojanost filmova mješavina PEO/NaAlg se malo razlikuje. Dodatkom NaAlg-a dolazi do značajne promjene m_{max} (od 36 do 99%) što je i očekivano s obzirom da se razmatra mješavina, tj. II. stupanj razgradnje koji se odnosi na razgradnju NaAlg-a, a ne na PEO, slika 44. Povećanjem udjela NaAlg-a m_{max} se sniza s 99 na 82%. Različite koncentracije početnih polimernih otopina i različite molekularne mase PEO-a nemaju utjecaj na m_{max} i $(dm/dT)_{\text{max}}$ filmova mješavina PEO/NaAlg. Vrijednosti $(dm/dT)_{\text{max}}$ koje se odnose na II. stupanj razgradnje su puno niže od čistog PEO-a te se povećavaju s povećanjem udjela NaAlg-a u filmovima polimernih mješavina, od 0,5 do 6,5 % °C⁻¹, slika 45. NaAlg osim što pomjera razgradnju PEO/NaAlg prema nižim temperaturama još je i ubrzava s povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini (II. stupanj razgradnje).

Vrijednosti T_{onset} i T_{max} su kod III. razgradnog stupnja povećanjem udjela NaAlg-a otprilike konstantne, odnosno vrijednosti se nalaze oko 400 i 415 °C, slike 46 i 47. Na slikama 46 i 47 također je vidljivo da različite koncentracije početnih polimernih otopina, različite molekularne mase PEO-a i različiti udjeli NaAlg-a nemaju utjecaja na toplinsku postojanost filmova mješavina PEO/NaAlg. Ovisnost m_{onset} s povećanjem udjela NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg prikazana je na slici 49 i ukazuje na snižavanje m_{onset} od maksimalno 30%. Ova promjena je očekivana zbog povećanja udjela NaAlg-a u filmovima polimernih mješavina. Kod filmova mješavina PEO1/NaAlg-1 vrijednosti m_{max} (slika 49) se ne mijenjaju s povećanjem udjela NaAlg-a za razliku od filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg-1,5, PEO3/NaAlg-1, PEO3/NaAlg-1,5. Iako se kod navedenih filmova polimernih mješavina javlja nepravilna promjena s povećanjem udjela NaAlg-a, ipak se može donijeti isti zaključak kao kod filmova polimernih mješavina PEO/NaAlg-1. Velika je vjerojatnost da su sve određene masene značajke TG i DTG krivulja filmova polimernih mješavina pod utjecajem vode koja je zaostala u sustavu prilikom nedovoljnog sušenja filmova, te zbog toga dolazi do oscilacija njihovih vrijednosti. Vrijednosti $(dm/dT)_{\text{max}}$, slika 50, kod filmova pripremljenih od čistog PEO-a su pod utjecajem molekularne mase, tj. veće su kod PEO3. Osim navedenog, uočena je i razlika u promjeni $(dm/dT)_{\text{max}}$ s dodatkom NaAlg-a. Kod filmova polimernih mješavina PEO1/NaAlg dolazi do povećanja vrijednosti $(dm/dT)_{\text{max}}$ u odnosu na čisti PEO1 (s 28 na 31 % °C⁻¹), a kod filmova polimernih mješavina PEO3/NaAlg dolazi do snižavanja vrijednosti u odnosu na čisti PEO3 (s 34 na 30 % °C⁻¹). Daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a dolazi do kontinuiranog opadanja vrijednosti $(dm/dT)_{\text{max}}$. NaAlg u svim pripremljenim filmovima polimernih mješavina usporava proces razgradnje PEO-a (III. stupanj razgradnje). Vrijednosti m_f se s povećanjem udjela NaAlg u filmovima polimernih mješavina PEO/NaAlg povećaju s oko 5 na oko 25%. Razlog tome je natrij koji se nalazi u strukturi molekule NaAlg-a. Kod m_f , kao i kod ostalih značajki TG i DTG krivulja, se može zaključiti da nema razlike u utjecaju različitih koncentracija početnih polimernih otopina i različitih molekularnih masa PEO-a.

5. ZAKLJUČAK

- ❖ Ispitivane polimerne mješavine uspješno su pripravljene u obliku filmova izlijevanjem iz otopine. I u slučaju čistih polimera PEO1 i PEO3 dobiveni su filmovi što nije slučaj kod NaAlg.
- ❖ Uočene promjene kod FT-IR spektara ispitivanih mješavina pokazuju na vodikovu vezu kao temeljni mehanizam povezivanja PEO-a i NaAlg-a.
- ❖ Pomicanje minimuma nekih vibracijskih vrpca je jače, a kod nekih slabije izraženo ili se pak uopće ne uočava što može biti posljedica zaostale vode uslijed nedovoljnog sušenja filmova.
- ❖ Najbolje ostvaren cilj urušavanja kristalne strukture PEO postignut je kod filma polimerne mješavine 80PEO1/20NaAlg-1 pa bi se njegovim korištenjem u obliku polielektrolita u baterijama mogla postići bolja vodljivost.
- ❖ Toplinske značajke svih mješavina su pod utjecajem zaostale vode nakon nedovoljno dugog sušenja filmova.
- ❖ Modifikacija vremena sušenja filmova će pridonijeti boljim toplinskim svojstvima svih filmova mješavina PEO/NaAlg.
- ❖ Dobivene vrijednosti temperatura u vršku endoterme taljenja kod svih mješavina PEO/NaAlg su pomaknute prema nižim vrijednostima što ukazuje na mješljivost mješavina, a poklapa se sa rezultatima FT-IR-a.
- ❖ Zbog zaostale vode u filmovima mješavina teško je zaključiti koja od upotrijebljenih molekularnih masa PEO-a i koja koncentracija početnih polimernih otopina daje bolja toplinska svojstva i kristalnost PEO-a.
- ❖ Filmovi polimernih mješavina se razgrađuju u tri stupnja razgradnje od koji se prvi odnosi na zaostalu vodu, drugi na razgradnju NaAlg-a, a treći na razgradnju PEO-a.
- ❖ Neizotermna termogravimetrija potvrdila je prisutnost zaostale vode u količinama od 1 do 6% čime se potvrđuju zaključci sa FT-IR-a i DSC-a.
- ❖ Toplinska postojanost filmova mješavina (promatrajući II. stupanj razgradnje, razgradnja materijala) s dodatkom i povećanjem udjela NaAlg-a se pogoršava, tj. pomiče se prema nižim temperaturama i ubrzava dok se razgradnja PEO-a usporava i ostaje pri istim temperaturama (III. stupanj razgradnje).

- ❖ Utjecaj različitih koncentracija početnih polimernih otopina i različitih molekularnih masa PEO-a na toplinsku postojanost filmova mješavina PEO/NaAlg se jako malo razlikuje.

6. LITERATURA

1. https://hr.wikipedia.org/wiki/Kristalizacijski_efekt, 20. lipnja 2019.
2. <https://pcchip.hr/ostalo/tech/baterije-vrste-tehnologija-izrada-i-nacin-rada/>, 20. lipnja 2019.
3. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split (2010), 37-43.
4. *G.W.Heffner, S.J. Dahman, C.L. Gettinger*, The effect of molecular weight and crystallinity on the conductivity of a conducting polymer, *Polymer*, Vol. 34 (1993), 3155-3159
5. *E.M. Sullivan, Y.J. Oh, R.A. Gerhardt, B. Wang, K. Kalaitzidou*, Understanding the effect of polymer crystallinity on the electrical conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet/poly(lactic acid) composite films, *Journal of Polymer Research*, Vol. 21 (2014), 563
6. *T.A. Oswald, G. Menges*, Materials Science of Polymers for Engineers, Hanser Publishers, Munchen (1995), 396
7. *E.G. Bajsić*, Prerada polimera, Interna skripta fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije (2017), 1-2.
8. *B. Ghanbarzadeh, H. Almasi*, Biodegradable Polymers, Biodegradation Life of Science, ed. Chamy R., Rosenkranz F. (2013)
9. *G. Swift*, Requirements for biodegradable water-soluble polymers, *Polym. Degrad. Stab*, Vol. 59 (1998), 1-3
10. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksidi), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2014), 7-8, 37.
11. *J. E. Mark*, Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc., (1999), 542-543.
12. *A. Subramaniam, S. Sethuraman*, Biomedical Applications of Nondegradable Polymers, *Natural and Synthetic Biomedical Polymers* (2014), 301-308.
13. *M. Moreno, R. Quijada, M.A. Santa Ana, E. Benavente, P. Gomez-Romero, G. González*, Electrical and mechanical properties of poly(ethylene oxide)/intercalated clay polymer electrolyte, *Electrochimica Acta*, Vol. 58 (2011)

14. *T. Çaykaraa, S. Demircia, M.S. Eroglu, O. Guvenc*, Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate, *Polymer*, Vol. 46, (2005)
15. *F. Zia, M. N. Anjum, M. J. Saif, T. Jamil, K. Malik, S. Anjum*, Alginate-Poly(Ethylene) Glycol and Poly(Ethylene) Oxide Blend Materials, *Algae Based Polymers, Blends, and Composites* (2017), 581–601.
16. *B. Andričić*, *Prirodni polimerni materijali*, priručnik (2009)
17. *L. Ren*, *Production of Alginate Beads* (2008), 1-10.
18. *G. Ma, D. Fang, Y. Liu, X. Zhu, J. Nie*, Electrospun sodium alginate/poly (ethylene oxide) core-shell nanofibers scaffolds potential for tissue engineering applications, *Carbohydr Polym*, Vol. 87 (2012)
19. *S.A. Sumi, W. Rahman, J. Alam, N.C. Dafader, S. Manir, M.R. Khan*, Irradiated sodium alginate/poly(ethylene oxide) blend films improved by methyl acrylate monomer, *J Appl Polym Sci*, Vol. 133 (2016)
20. *L. A. Utracki, G. Z.-H. Shi*, Compounding polymer blends, u *L. A. Utracki (ur.)*, *Polymer blends handbook*, Vol. 1, ed. *L. A. Utracki*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002), 577-641.
21. *A.A. Tager*, *Physical Chemistry of Polymers*, Mir Publishers, Moskva (1978), 341
22. *D. Walsh, J.S. Higgins*, *Polymer Blends and Mixtures*, Martins Nijkof Publ., Boston (1985), 57
23. *H.J. Bittrich, K.Schlothauer, U.J.Steinau, H. Tanneberger*, *Acta Polymerica*, (1988), Vol. 39, 286
24. *T. Kondo, C. Sawatari*, Intermolecular hydrogen bonding in cellulose/poly(ethylene oxide) blends: thermodynamic examination using 2, 3-di-O-and 6-O-methylcelluloses as cellulose model compounds, *Polymer* (1994), Vol. 35