

Karakterizacija mješavina PVAL/PEO pripremljenih tehnikom lijevanja filma iz otopine

Zečić, Ela

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:167:185035>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA PVAL/PEO PRIPREMLJENIH
TEHNIKOM LIJEVANJA FILMA IZ OTOPINE**

ZAVRŠNI RAD

ELA ZEČIĆ

Matični broj:75

Split, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ
ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA

KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA PVAL/PEO PRIPREMLJENIH
TEHNIKOM LIJEVANJA FILMA IZ OTOPINE

ZAVRŠNI RAD

ELA ZEČIĆ

Matični broj:75

Split, listopad 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY
MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING

**CHARACTERIZATION OF PVAL/PEO BLENDS PREPARED BY
SOLUTION CASTING METHOD**

BACHELOR THESIS

ELA ZEČIĆ

Parent number:75

Split, October 2021.

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski stručni studij kemijske tehnologije: Zaštita i uporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020. godine.

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

Pomoć pri izradi: Anita Jenjić i Katica Jurić

**KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA PVAL/PEO PRIPREMLJENIH TEHNIKOM LIJEVANJA FILMA IZ
OTOPINE**

Ela Zečić, 75

Sažetak:

U ovom radu pripremljeni su polimerni filmovi mješavina poli(vinil-alkohol)/poli(etilen-oksid) (PVAL/PEO) različitih sastava. Filmovi dobiveni tehnikom lijevanja iz otopine pri datim uvjetima nisu zadovoljavajuće kvalitete. S ciljem utvrđivanja možebitnih interakcija istraživanih polimera primjenjeni su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Temeljem rezultata FT-IR analize može se potvrditi postojanje interakcija PVAL-a i PEO-a u mješavinama u vidu vodikove veze. S druge strane, temeljem rezultata DSC analize, odnosno neznatne promjene karakterističnih temperatura toplinskih prijelaza nije mogući potvrditi postojanje interakcija u istraživanim mješavinama.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, film, infracrvena spektroskopija, poli(etilen-oksid), poli(vinil-alkohol)

Rad sadrži: 43stranica, 30 slika, 5 tablica i 47 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek – predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić– član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić – član – mentor

Datum obrane: 28. 10. 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of chemistry and technology Split
Undergraduate professional study of Chemical technology: Materials Protection and Recycling

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, electronic session no. 6, December 15th and 16th, 2020.

Mentor: Miće Jakić, assistant professor, Ph.D.

Technical assistance: Anita Jenjić and Katica Jurić

CHARACTERIZATION OF PVAL/PEO BLENDS PREPARED BY SOLUTION CASTING METHOD

Ela Zečić, 75

Abstract:

In this paper, polymer films of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) (PVAL/PEO) blends of different compositions were prepared.

Films obtained by the solution casting technique under the given conditions are not of satisfactory quality.

In order to determine possible interactions of the investigated polymers, infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC) were applied.

Based on the results of FT-IR analysis, the existence of interactions of PVAL and PEO in blends in the form of hydrogen bonds can be confirmed.

On the other hand, based on the results of DSC analysis, i.e. a slight change in the characteristic temperatures of thermal transitions, it is not possible to confirm the existence of interactions in the investigated blends.

Keywords: differential scanning calorimetry, film, infrared spectroscopy, poly(ethylene-oxide), poly(vinyl-alcohol)

Thesiss contains: 43pages, 30 figures, 5 tabels and 47 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant professor - chair person
2. PhD, Sanja Perinović Jozić, associate professor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant professor – member - supervisor

Defence date: 28.10. 2021.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakića, u periodu od srpnja do listopada 2021.godine.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Mići Jakiću na mentorstvu i podršci tijekom pisanja završnog rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji što su mi bili najveća podrška i vjetar u leđa kada je bilo najteže.

„Sve mogu u Onome koji me jača“ (Fil 4,13).

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Priprema polimernih filmova čistih poli(vinil-alkohola) i poli(etilen-oksida), te njihovih mješavina tehnikom lijevanja filma iz otopine.
2. Karakterizacija polimernih filmova primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).
3. Zaključiti o možebitnim interakcijama između istraživanih poli(vinil-alkohola) i poli(etilen-oksida) u mješavini.

SAŽETAK

U ovom radu pripremljeni su polimerni filmovi mješavina poli(vinil-alkohol)/poli(etilen-oksid) (PVAL/PEO) različitih sastava. Filmovi dobiveni tehnikom lijevanja iz otopine pri datim uvjetima nisu zadovoljavajuće kvalitete. S ciljem utvrđivanja možebitnih interakcija istraživanih polimera primjenjeni su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Temeljem rezultata FT-IR analize može se potvrditi postojanje interakcija PVAL-a i PEO-a u mješavinama u vidu vodikove veze. S druge strane, temeljem rezultata DSC analize, odnosno neznatne promjene karakterističnih temperatura toplinskih prijelaza nije mogući potvrditi postojanje interakcija u istraživanim mješavinama.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, film, infracrvena spektroskopija, poli(etilen-oksid), poli(vinil-alkohol)

SUMMARY

In this paper, polymer films of poly(vinyl alcohol)/poly (ethylene oxide) (PVAL / PEO) blends of different compositions were prepared.

Films obtained by the solution casting technique under the given conditions are not of satisfactory quality.

In order to determine possible interactions of the investigated polymers, infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC) were applied.

Based on the results of FT-IR analysis, the existence of interactions of PVAL and PEO in blends in the form of hydrogen bonds can be confirmed.

On the other hand, based on the results of DSC analysis, i.e. a slight change in the characteristic temperatures of thermal transitions, it is not possible to confirm the existence of interactions in the investigated blends.

Keywords: differential scanning calorimetry, film, infrared spectroscopy, poly(ethylene-oxide), poly(vinyl-alcohol)

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Poli(vinil-alkohol).....	2
1.1.1. Sinteza PVAL	2
1.1.2. Svojstva i primjena	4
1.2. Poli(etilen-oksid).....	6
1.2.1. Sinteza PEO	6
1.2.2. Svojstva i primjena	7
1.3. Dosadašnja istraživanja mješavina PVAL/PEO.....	9
1.4. Priprava polimernih filmova	12
1.4.1. Tehnika lijevanja otopine.....	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO	14
2.1. Materijali	14
2.2. Priprema PVAL/PEO filmova.....	14
2.3. Karakterizacija PVAL/PEO filmova.....	16
2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	16
2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	18
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	20
3.1. Priprema PVAL/PEO filmova.....	20
3.2. Karakterizacija PVAL/PEO filmova.....	21
3.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	21
3.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	30
4. ZAKLJUČCI	37

UVOD

Poli(vinil-alkohol) je sintetski vodotopljivi polimer i jedan od rijetkih polimera koji se mogu sintetizirati iz drugih izvora osim nafte, te tako postaje sve važniji u situacijama oskudica nafte. Ravni lanci (-C-C-) i hidroksilne skupine daju izvrsna svojstva poput dobrih mehaničkih i toplinskih svojstva. PVAL je široko rasprostranjeni polimer u industriji premaza, često se koristi kao presvlaka od tekstilnih vlakana, kao obloga za tablete, inženjerska plastika, a može se naći u građevinskim materijalima, elektroničkim proizvodima, automobilima i zrakoplovstvu.¹

Poli(etilen-oksidi) je kristalast, termoplastičan i vodotopljivi polimer. Otkriven je sredinom 20. stoljeća te tako dobiva sve veću pozornost zbog svojih svojstava, topljivosti u vodi i niske temperature staklišta. Primjenu pronalazi u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, medicini te proizvodnji papira, premaza, sredstava za čišćenje i ambalažnih filmova. Intenzivno se vrše istraživanja u svrhu upotrebe PEO-a kao materijala za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova.

Mješavine ova dva polimera su zanimljive zbog svojih karakteristika poput vodotopljivosti, netoksičnosti i međusobne interakcije koju ostvaruju. Ta im svojstva, u optimalnom omjeru komponenata, omogućuju primjenu u raznim granama poput farmacije, medicine te industriji plastike.

U ovom radu filmovi polimernih mješavina PVAL/PEO pripremljeni su tehnikom lijevanja iz otopine. Filmovi su nakon sušenja karakterizirani na FT-IR-u kako bi se analizirala njihova kemijska struktura, te na DSC-u gdje su proučavana toplinska svojstva.

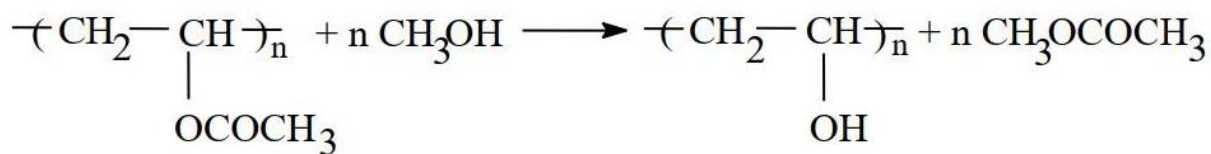
1. OPĆI DIO

1.1. Poli(vinil-alkohol)

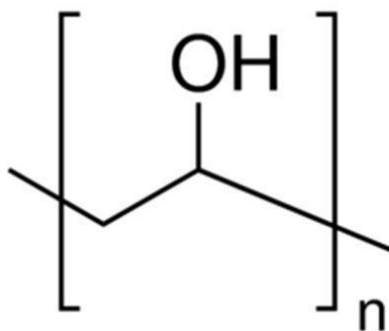
Poli(vinil-alkohol) (PVAL) je sintetski vodotopljivi polimer i jedan od rijetkih polimera koji se mogu sintetizirati iz drugih izvora osim nafte, te tako postaje sve važniji u situacijama oskudica nafte. Ravni lanci (-C-C-) i hidroksilne skupine daju izvrsna svojstva poput dobrih mehaničkih i toplinskih svojstva.¹ Predstavlja dobru otpornost na plinove poput kisika i većinu organskih otapala, te je kompatibilan s anorganskim i organskim spojevima.² Poli(vinil-alkohol) otkrili su 1924. godine Herrman i Haehnel dok su miješali lužnatu otopinu s otopinom poli(vinil-acetata) i dobili neprozirnu otopinu. Uočili su da je došlo do promjene u strukturi jer je novonastali PVAL kristalizirao, što nije slučaj kod PVAC.³

1.1.1. Sinteza PVAL

Poli(vinil-alkohol) komercijalno se sintetizira hidrolizom, odnosno alkoholizom poli(vinil estera), kao što je poli(vinil-acetat) (PVAC). Naime, vinil-alkohol, koji bi trebao biti strukturni monomer za dobivanje PVAL-a, postoji jedino u tautomernom obliku kao acetaldehid, što onemogućava provođenje navedene reakcije. Reakcija hidrolize može se provoditi u kiselom mediju, međutim reakciji više pogoduje lužnati medij, slika 1.⁴



Slika 1. Alkoholiza PVAC-a⁴



Slika 2. Strukturna formula PVAL⁵

Brzina reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata NaOH i PVAC-a. Kao nusprodukt ove reakcije nastaje metil-acetat, koji se tijekom industrijske priprave PVAL izolira postupkom destilacije kao azeotropna smjesa s metanolom. Alkoholiza PVAC-a, koja je katalizirana lužinom, izuzetno je brza kemijska reakcija te se može svrstati u autokatalitičke reakcije. Pri normalnim uvjetima doseg reakcije je oko 90%. Djelomičnu alkoholizu je teško postići zbog velike brzine reakcije, a sama brzina reakcije tj. stupanj hidrolize ne ovise o molekulskoj masi PVAC-a.⁶

Većina komercijalno dostupnog PVAL je djelomično umrežena. Do umrežavanja može doći zbog prisutnih metilenskih skupina vinilne jedinice i metilnih skupina acetatnog dijela zaostalog nakon alkoholize. Obično se reakcija zaustavlja pri konverziji 85%-90% acetatnih u hidroksilne skupine jer je potpuno hidroliziran proizvod vrlo slabe topljivosti zbog jakih međumolekulskih vodikovih veza. Zbog toga PVAL ima relativno visoko staklište od 80 °C za razliku od PVAC-a kojemu je staklište 32 °C. Komercijalni PVAL dostupan je u nekoliko stupnjeva alkoholize kao i nekoliko molekularnih masa. Najveći interes upravo je privukao PVAL stupnja alkoholize 81%. Upravo takav PVAL topljiv je u hladnoj vodi i razrijeđenim otopinama hidroksida stvarajući viskozne otopine iz kojih nastaju vlakna i filmovi.⁴

1.1.2. Svojstva i primjena

PVAL je široko rasprostranjeni polimer u industriji premaza, često se koristi kao presvlaka od tekstilnih vlakana, kao obloga za tablete, inženjerska plastika, a može ga se naći i u građevinskim materijalima, elektroničkim proizvodima, automobilima i zrakoplovstvu.¹ Komercijalna imena za PVAL su, između ostalog, Elvanol®, Gelvatol®, Vinol®, Poval®.⁷ Upotrebljava se za izradu filmova, premaza, vlakana te kao modifikator viskoznosti mnogih vodenih sustava (npr. kozmetički preparati), slika 3. Koristi se u ljepilima, tekstilu, za pročišćavanje otpadnih voda, u biomedicinske svrhe, optici i 3D printanju.³



Slika 3. Kapi za oči (lijevo) i PVAL folije i filmovi (desno)^{8,9}

Služi kao barijera za plinove i organska otapala te pokazuje dobru kompatibilnost s anorganskim i organskim spojevima.¹ Filmovi na bazi PVAL i soli dikromata mogu se umrežiti izlaganjem UV zračenju. Ovo svojstvo je pronašlo primjenu kod graviranja fotografija i sličnim poljima. PVAL plastificiran glicerolom ili etil-acetamidom rabi se kao ambalaža za kozmetiku, a u obliku vlakana u tekstilnoj proizvodnji.⁴ Godišnje se proizvede više od milijun tona PVAL koji se troši u razne svrhe kao što su proizvodnja posebno specijalnih papira, veziva ili temeljnih premaza (slika 4), u ljepilima kao vodena otopina i u drugim proizvodnjama polimera poput PVC-a gdje imaju svrhu površinski aktivne tvari za emulzijsku ili suspenzijsku polimerizaciju.¹⁰ Njegova netoksična svojstva učinila su ga održivim kandidatom za ekološki prihvatljiv premaz na vodenoj bazi. Iako je PVAL jedan od najstarijih sintetskih polimera, još uvijek privlači veliku pozornost

zbog jedinstvene kombinacije njegovih svojstava, uključujući topljivost u vodi, sposobnost lijepljenja na brojne supstrate, nisku toksičnost, biorazgradljivost i biokompatibilnost. Ta svojstva ovise o stupnju hidrolize, kao i o primarnoj strukturi izvornog PVAC-a, (slika 2 i tablica 1).¹¹

Tablica 1. Upotreba PVAL obzirom na stupanj hidrolize¹²

super hidroliziran	vodootporni filmovi, primjene specijalnog papira, adhezivi
potpuno hidroliziran	dorada tekstila, papir i karton, ljepila, trake osjetljive na pritisak, keramička veziva
srednje hidroliziran	dorada tekstila, emulgator za PVAC emulziju, keramička veziva
djelomično hidroliziran	filmovi i emulgatori za PVAC emulzije

Njegov nedostatak je što ima kompaktnu kristalnu strukturu pa je u svom izvornom obliku nestabilan, te je njegova krajnja upotreba ograničena jer se isporučuje kao vodena otopina. Filmovi PVAL su poznati po velikoj vlačnoj i udarnoj čvrstoći, visokom vlačnom modulu i otpornosti na lužine, ulja i otapala. Zbog dobrih mehaničkih svojstava i dobre ionske vodljivosti ima tehnološke prednosti u gorivim ćelijama i elektrokromatskim uređajima. Hidrofilna priroda PVAL je pogodna za njegovo nanošenje, ali je ograničavajući faktor u njegovoj karakterizaciji jer su njegove molekule povezane vodikovim vezama s polihidroksilnim skupinama.¹³



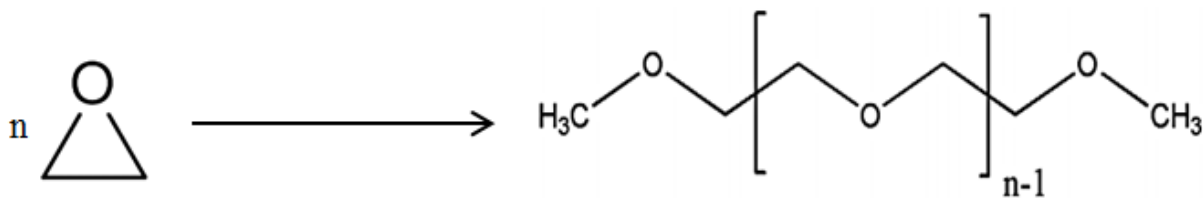
Slika 4. Jednokratne vrećice (lijevo) i PVAL primjena u premazima (desno)^{14, 15}

1.2. Poli(etilen-oksidi)

Poli(etilen-oksidi) (PEO) je kristalast, termoplastičan i vodotopljivi polimer. Otkriven je sredinom 20. stoljeća te tako dobiva sve veću pozornost zbog svojih svojstava, topljivosti u vodi i niske temperature staklišta. PEO nije osobito opasan, koristi se od 1970-ih godina u Kanadi u mlinovima za papir gdje se pokazalo da zbog svojih karakteristika uvelike poboljšava kvalitetu papira zajedno s celulozom.¹⁶

1.2.1. Sinteza PEO

Poli(etilen-oksidi) (PEO) je najjednostavniji polieter, opće formule $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, slika 5. Dobiva se polimerizacijom monomera etilen-oksida. Etilen-oksidi je tročlani prstenasti eter opće formule $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Pri sobnoj temperaturi je plin, a hlađenjem se kondenzira te nastaje bezbojna tekućina. Etilen-oksidi se može polimerizirati kiselinama i bazama. Lewisovim kiselinama može se pokrenuti kisela kataliza gdje se kao rezultat dobivaju polimeri male molekularne mase. Zato su prihvatljivija opcija bazni ili koordinatni katalizatori anionske polimerizacije.¹⁷ Polimeri čija molekularna masa ne prelazi $20\,000\text{ g mol}^{-1}$ poznati su kao polietilen-glikoli (PEG), dok su viši polimeri poznati kao poli(etilen-oksidi), polioksietilen ili poli(oksiran). Zbog širokog raspona molekularnih masa, polimeri etilen-oksida se razlikuju u svojstvima. Polimeri s manjom molekularnom masom nalaze se u obliku viskozni kapljevina pa sve do krutih stanja u obliku voska. Polimeri s većom molekularnom masom su u obliku termoplastike koja se može oblikovati u različite tvrde oblike.¹⁸



Slika 5. Polimerizacija PEO¹⁹

1.2.2. Svojstva i primjena

Vodotopljivi, kristalast i termoplastičan polimer tališta 57-76 °C. Temperatura staklišta PEO-a je -52°C, međutim ova vrijednost se odnosi na kristalasti polimer visoke molekularne mase. Čisti PEO ima visoki stupanj kristalnosti, pri sobnoj temperaturi ona iznosi 75%–80%.²⁰ Ispod temperature taljenja čisti PEO sastoji se od kristalne i amorfne faze što ograničava samu ionsku vodljivost. Dobro se otapa i u raznim organskim otapalima kao što su acetonitril, anizol, kloroform, etilen-diklorid te dimetilforatid. Kompatibilan je s mnogim smolama poput PVC-a, PEG-a i PVB-a. Netopljiv je u alifatskim ugljikovodicima, dietilen glikolu te glicerinu.¹ Pri sobnoj temperaturi PEO se potpuno miješa s vodom u svim omjerima. Povećanjem koncentracije polimera na oko 20% otopine postaju ljepljivi, elastični gelovi. Koncentriranije otopine daju elastičnije i žilavije materijale u kojima voda djeluje kao omekšavalo. Iako se još uvijek istražuje primjena PEO u izradi polimernih elektrolita, nedostatak je mala električna provodnost pri sobnoj temperaturi. To se događa zbog velikog udjela kristalne faze, jer se vodljivost ne može odvijati u kristalu gdje segmenti nisu mobilni.²⁰ Osim povećanjem temperature, vodljivost se može povećati i dodatkom PEG-a, koji kao omekšavalo smanjuje udio kristalne faze i povećava slobodni volumen. Vodljivost PEO-a također se povećava dodatkom određenih metalnih soli.²¹

Primjenu pronalazi u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, slika 6, medicini te proizvodnji papira, premaza, sredstava za čišćenje i ambalažnih filmova. Intenzivno se vrše istraživanja u svrhu upotrebe PEO-a kao materijala za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova.



Slika 6. Upotreba PEO u farmaceutskoj (lijevo) i kozmetičkoj (desno) industriji^{22,23}

Osim navedenog PEO je visoko efikasan polimerni materijal različitih primjena kao što su zgušnjavanje otpadnih boja i pročišćavanje bioloških materijala. PEO se također može koristiti kao potencijalni biomaterijal zbog svojih svojstava kao što su hidrofilnost i biokompatibilnost.²⁴ Na tržištu je dostupan u širokom području molekulnih masa (20 000 – 8 000 000). Zbog svojih izvrsnih svojstava, između kojih je i biorazgradljivost, ima raznoliku upotrebu što ga čini ekološki prihvatljivim. Termoplastični PEO velike molekulne mase prodaje se pod trgovačkim nazivom POLYOX.²⁰ PEO je jako dobro ispitivani polimer za pripravu čvrstih polimernih elektrolita, SPE (eng. *solid polymer electrolytes*), za alkalno metalne ionske baterije zbog svoje visoke elektrokemijske stabilnosti, solvatacije i sposobnosti disocijacije iona, slika 7.²⁵



Slika 7. Upotreba PEO za litijske baterije²⁶

1.3. Dosadašnja istraživanja mješavina PVAL/PEO

Pregledom dostupne literature pronađen je veći broj radova koji uključuju istraživani sustav PVAL/PEO(PEG) u obliku polimernih mješavina ili (nano)kompozita. Međutim, većina autora u svojim istraživanjima usredotočili su se na ispitivanje utjecaja dodatka treće komponente na svojstva PVAL/PEO(PEG) mješavina. U daljnjem tekstu sažeto su opisana dosadašnja istraživanja mješavina PVAL/PEO.

Liu i ostali istraživali su intermolekulne interakcije mješavina PVAL/PEG primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i infracrvene spektroskopije (FT-IR).²⁷ Mješavine PVAL/PEG pripremljene su otapanjem u deioniziranoj vodi. Temeljem rezultata DSC analize potonji autori zaključuju da dodatak PEG-a snižava odgovarajuće temperature taljenja i kristalizacije, kao i odgovarajućeg staklišta PVAL-a u mješavini, što su pripisali intermolekulnim vodikovim vezama u sustavu PVAL/PEG. Navedene pretpostavke potvrđene su rezultatima FT-IR analize prema kojima se stvaraju vodikove veze između OH skupina navedenih polimera.

Al-Hazeem i Ahmed su po prvi put proizveli nanovlakna tzv. “*electrospinning*” metodom dodatkom polianilina (PANI) u PEO i PVAL.¹⁶ U ovome radu PVAL/PEO otopine pripremljene su otapanjem polimera u destiliranoj vodi. Primjenom difrakcije x-zraka (XRD) istražili su morfologiju dobivenih nanostrukture.

Li i ostali istraživali su utjecaj PEO-a na strukturu i svojstva PVAL-a u mješavini primjenom FT-IR-a, DSC-a, XRD-a i dinamičke mehaničke analize (DMA).¹ Mješavine su pripremljene bubrenjem PVAL-a u vodenoj otopini PEO-a, nakon čega je uslijedilo sušenje i ekstrudiranje konačnih uzoraka. Potonji autori uočili su stvaranje jakih vodikovih veza u sustavu voda/PVAL/PEO čime su oslabljene intra- i inter-vodikove veze unutar samog PVAL-a, što je uzrokovalo smanjenje tališta i kristalnosti PVAL-a.

Jebur i ostali proučavali su strukturalna i dielektrična svojstva nanokompozita (PVAL/PEO/Fe₂O₃).²⁸ Nanokompozitni filmovi pripremljeni su metodom lijevanja iz vodene otopine. Strukturalna svojstva autori su proučavali primjenom FT-IR-a. Iako su uočili pomak, kao i

promjenu inteziteta određenih vrpce dodatkom Fe_2O_3 u polimernu matricu, potonji autori nisu detaljnije istraživali interakciju PVAL-a i PEO-a u istraživanom sustavu.

Heuschmid i ostali istraživali su primjenu PEG/PVAL kopolimera (Kollicoat® IR) kod štakora koji su bili izloženi radioaktivnosti.²⁹ Autori zaključuju da je učinkovitost kopolimera PEG-PVAL praktički zanemariva (<1%) te je usporediva s čistim PVAL-om. Interakcije PEG-a (PEO) i PVAL-a nisu istraživane.

Jinisha i ostali istraživali su strukturalna, električna i elektrokemijska svojstva čvrstih polimernih elektrolita PEO/PVAL/ LiClO_4 pripremljenih tehnikom lijevanja filma.³⁰ U tu svrhu primjenili su XRD i FT-IR tehniku, kao i mjerenje vodljivosti. Temeljem dobivenih rezultata XRD i FT-IR analize autori zaključuju kako je došlo do nastanka kompleksa PEO/PVAL sa soli LiClO_4 , koji pokazuje vodljivost usporedivu s odgovarajućim kapljevitim Li elektrolitom. Međutim, potonji autori nisu istraživali interakcije PEO-a i PVAL-a.

Tehnikom lijevanja filma iz otopine Gupta i ostali pripremili su membrane dodatkom karboksimetil celuloze (CMC) u polimernu mješavinu PVAL/PEO.³¹ Tako pripremljene membrane karakterizirane su raznim tehnikama: XRD, FT-IR, DSC i termogravimetrijska analiza (TG), kao i mehanička svojstva. Iako je cilj istraživanja bio ispitati svojstva polimerne membrane, autori uočavaju pomak karakteristične vrpce pri 3280 cm^{-1} (-OH skupine) koje pripisuju intra- ili intermolekulnim interakcijama (vodikova veza) između PEO-a i PVAL-a. S druge strane, temeljem rezultata DSC analize autori zaključuju kako CMC ometa kristalizaciju PEO-a i PVAL-a, što se pripisuje interakciji funkcionalnih skupina navedenih polimera. Isto tako, budući da se staklišta PVAL-a javlja u istom temperaturnom području kao i talište PEO-a, dolazi do međusobnog preklapanja navedenih prijelaza. Konačno, rezultati XRD analize potvrdili su zaključke dobivene temeljem DSC rezultata.

Falqi i ostali istraživali su nanokompozite PEG/PVAL/grafen pripremljene tehnikom lijevanja filma iz otopine.³² Utjecaj dodatka PEG-a na svojstva nanokompozita proučavali su primjenom FT-IR, DSC i TG tehnike. Rezultati FT-IR analize potvrdili su postojanje vodikove veze između PEG-a i PVAL-a, dok je DSC analizom utvrđeno sniženje temperature staklastog prijelaza

PVAL-a dodatkom PEG-a, dok su talište i kristalište ostali nepromijenjeni. Konačno, autori su dokazali kako je najoptimalniji dodatak PEG-a u iznosu od 10 mas.%.

Agool i ostali proučavali su električna svojstva PVAL/PEG/PVP/TiO₂ nanokompozita koji su pripremljeni tehnikom lijevanja iz otopine.³³ Obzirom da su autori istraživali utjecaj dodatka nanočestica TiO₂ na svojstva nanokompozita, nisu proučavali interakcije između PVAL-a i PEG-a. Isto tako, Jebur i ostali istraživali su strukturna, električna i optička svojstva PVAL/PEO/MgO nanokompozita, koji su pripremljeni na identičan način.³⁴ Primjenom FT-IR tehnike autori su pokazali nepostojanje interakcija između PVAL/PEO mješavine i nanočestica MgO, dok interakcije između PVAL-a i PEO-a nisu istraživali.

S ciljem primjene kao senzora u elektroničkim uređajima, u svom radu Ragab je istraživao utjecaj dodatka CsCl na toplinska i električna svojstva PVAL/PEO kompozita pripremljenih metodom lijevanja iz otopine.³⁵ Iako je potonji autor primijenio znatan broj tehnika (FT-IR, XRD, DSC i TG), kao ni većina spomenutih autora nije proučavao interakcije između PVAL-a i PEO-a.

Proučavanjem dostupne literature može se zaključiti kako su PVAL/PEO(PEG) mješavine ili (nano)kompoziti s različitim dodatcima, bez obzira na primjenu, uglavnom pripremljene u obliku polimernih filmova, odnosno tehnikom lijevanja iz otopine. Stoga će se u nastavku kratko opisati najčešće metode pripreme polimernih filmova.

1.4. Priprava polimernih filmova

Polimerni filmovi mogu se pripraviti primjenom raznih tehnika, a neke od najčešće korištenih su:

- tehnika lijevanja otopine
- metoda rotacijom
- tehnika vrućeg prešanja
- tehnika lijevanja vrpce
- serigrafija
- tehnika uranjanja
- metoda interkaliranja u taljevini.

O pravilnom odabiru kombinacije polimera i otapala uvelike će ovisiti i sama kvaliteta pripremljenog filma. Polimer treba biti topljiv u odabranom otapalu u točno definiranoj koncentraciji koja je usko povezana s konačnim produktom. Niske koncentracije polimera rezultiraju manje kvalitetnim i poroznijim filmom, za razliku od visokih koncentracija polimera koje daju gušće i kompaktnije polimerne filmove. Za pripravu polimernog filma na čvrstim podlogama, polimerni materijal treba otopiti ili dispergirati u otapalu ili smjesi otapala. Odabir otapala, kao i njegova čistoća, također predstavljaju bitnu stavku kod pripreme polimernih filmova. Dokazano je da mehanička svojstva filma ovise o odabranom otapalu koji se koristi za lijevanje.³⁶

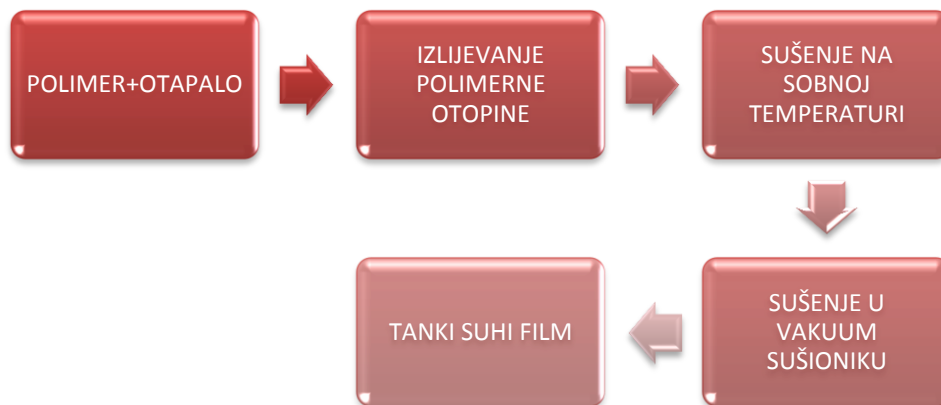
1.4.1. Tehnika lijevanja otopine

Tehnika lijevanja otopine (engl. *Solution casting*) je najčešća metoda koja se koristi zbog svoje jednostavnosti proizvodnje i primjene koja čini čvrste polimerne elektrolite fleksibilnima. Ovom tehnikom dobivaju se filmovi različitih debljina (50-300 μm). Postupak se sastoji od više koraka:

- 1.) Dodavanje određene količine polimera u otapalo te miješanje pri povišenoj temperaturi kako bi se dobila homogena otopina.
- 2.) Dobivena polimerna otopina izlijeva se na staklo ili teflon Petrijeve zdjelice te se ostavlja na sobnoj temperaturi gdje se sporo suši. Nakon toga slijedi sušenje u vakuum sušioniku.

3.) Dobiva se tanki film ujednačene debljine.

Proces priprave filma je dugotrajan, može potrajati 10-15 dana, a sve u svrhu dobivanja suhog filma, slika 8.³⁶



Slika 8. Shematski prikaz tehnike lijevanja otopine³⁶

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu istraživanih mješavina PVAL/PEO, odnosno polimernih filmova, upotrijebljeni su sljedeći materijali:

- Poli(vinil-alkohol) (PVAL), 22000 g mol^{-1} , BDH Prolabo, UK
- Poli(etilen-oksidi) (PEO), 100 000 g mol^{-1} , Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD
- Deionizirana voda.

2.2. Priprema PVAL/PEO filmova

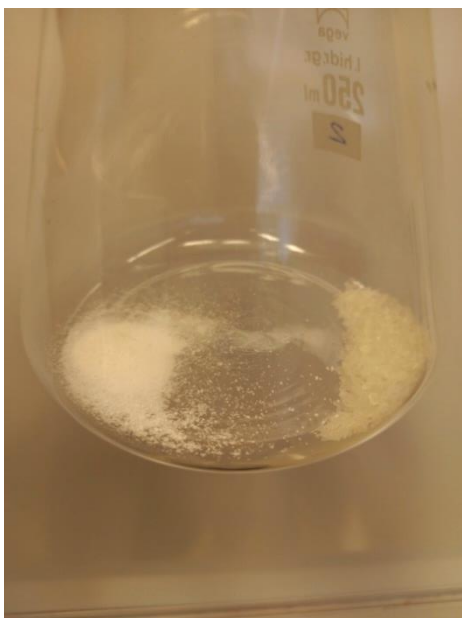
Na analitičkoj vagi izvaže se 1 g čistih polimera i njihovih mješavina, uzimajući u obzir sastav mješavine prikazanih u tablici 2.

Tablica 2. Sastav mješavina

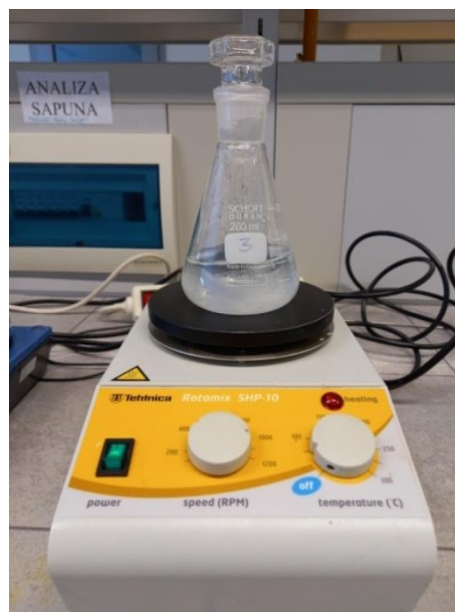
SASTAV	g PVAL	g PEO	UKUPNO GRAMA
100/0	1,0	0,0	1,0
70/30	0,7	0,3	
50/50	0,5	0,5	
30/70	0,3	0,7	
0/100	0,0	1,0	

Pripremljene mješavine su prebačene u Erlenmayerove tikvice, slika 9. Dodano je 100 mL deionizirane vode te su zatvorene brušenim čepom. Tikvice s otopinama su postavljene na magnetne miješalice i miješane na sobnoj temperaturi 2 dana pri 400 okr min^{-1} , slika 10. Potom su zagrijavane pri 40°C 3 dana. Nakon što su se mješavine otopile, otopine su izljevane u Petrijeve zdjelice i sušene u sušioniku 7 dana pri 40 °C, slika 11. Nakon provedenih postupaka

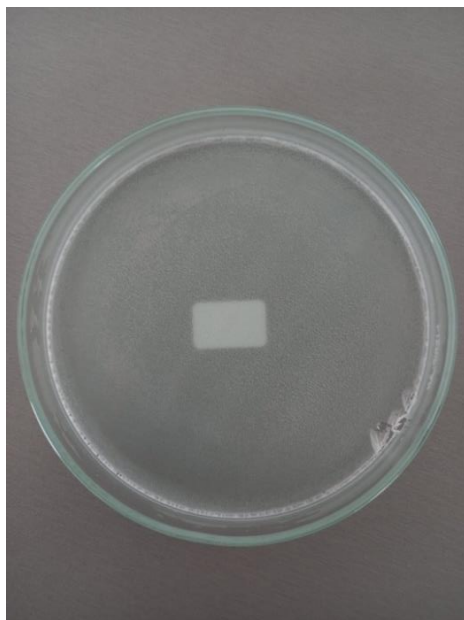
filmovi su odvojeni od Petrijevih zdjelica pomoću pincete i špatule, te su ispitani pomoću FT-IR spektroskopije i DSC-e.



Slika 9. PVAL i PEO nakon vaganja



Slika 10. Miješanje otopine na mješalici



Slika 11. Dobiveni PEO film

2.3. Karakterizacija PVAL/PEO filmova

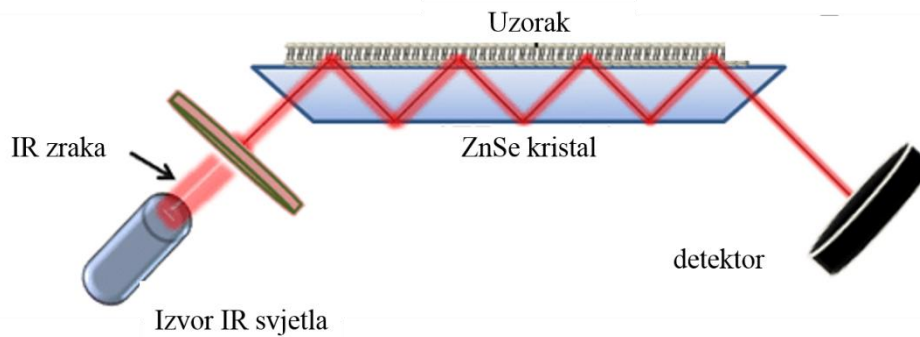
2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) primijenjena je za procjenu možebitnih interakcija u istraživanim filmovima. U tu svrhu upotrijebljen je FT-IR spektrofotometar Spectrum One (Perkin-Elmer, SAD) u području valnih brojeva $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ uz rezoluciju od 4 cm^{-1} , slika 12. FT-IR spektrogrami snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.



Slika 12. FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin-Elmer) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom³⁷

HATR tehnika nudi brojne prednosti u odnosu na konvencionalne metode uzorkovanja za tekućine i krute tvari. Temelji se na mjerenju promjena koje se događaju u potpuno reflektiranom IR zračenju koje prolazi kroz kristal koji je u bliskom kontaktu s uzorkom. Pri svakoj refleksiji snop prolazi $0,5$ do $3,0 \mu\text{m}$ iza površine kristala u uzorak i zbog višestrukih refleksija nastali val nosi sa sobom apsorpcijske karakteristike uzorka u dodiru s kristalom. U HATR tehnici, kristal je paralelna ploča, slika 13., tipično oko 5 cm do 10 cm , s izloženom gornjom površinom. Prilikom mjerenja čvrste tvari neophodno je osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala.



Slika 13.PrincipHATR tehnike³⁸

Kako bi se kompenzirao utjecaj podloge (npr. kristal ZnSe) na spektar samog uzorka, nužno je prije spektroskopiranja uzorka provesti tzv. referentno mjerenje kojim se snimi spektar podloge na koju je uzorak nanesen ili se snimi okolina uzorka. Na taj način je omogućena tzv. pozadinska korekcija (engl. *background*) i osigurano da dobiveni spektar potječe isključivo od uzorka.³⁷

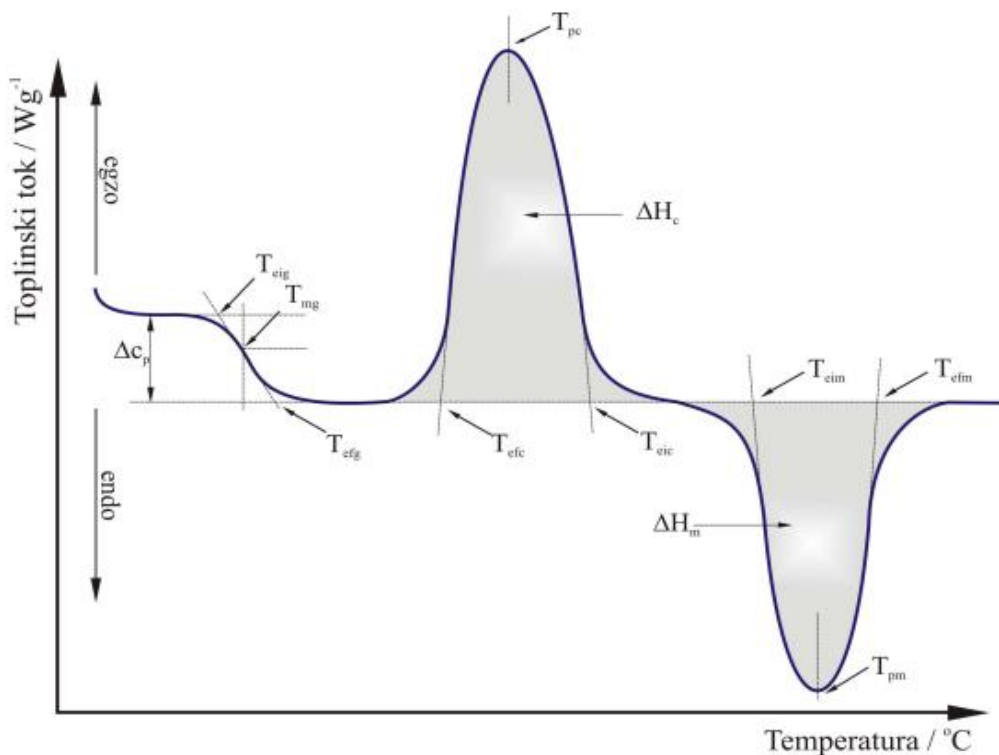
2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje međusobnih interakcija u istraživanom sustavu PVAL/PEO, odnosno utjecaja tehnike pripreme polimernih filmova na toplinska svojstva istraživanih polimera provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823e (MettlerToledo, Švicarska) u struji dušika ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) od $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ do $300 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom od $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, slika 14 a) i b).



Slika 14. a) Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823e (MettlerToledo, Švicarska) i b) mjerno osjetilo³⁷

Rezultat analize je DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su u svrhu usporedbe svedene na jediničnu masu (normalizirane). Snimanje i obrada podataka provodi se pomoću STARe software-a. Na slici 15 i tablici 3 prikazan je opći DSC termogram na kojem su zabilježene sve moguće toplinske promjene u uzorku i iz kojeg se izravno mogu očitati temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka te djelomična ili ukupna entalpija. Entalpijske promjene prikazane su na termogramu maksimumom ili minimumom na krivulji, a površina ispod endoternog ili egzoternog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene toplinske energije zbog čega je DSC uređaj u biti kalorimetar.³⁹



Slika 15. Opći prikaz DSC termograma i podataka koji se iz njega mogu odrediti ²¹

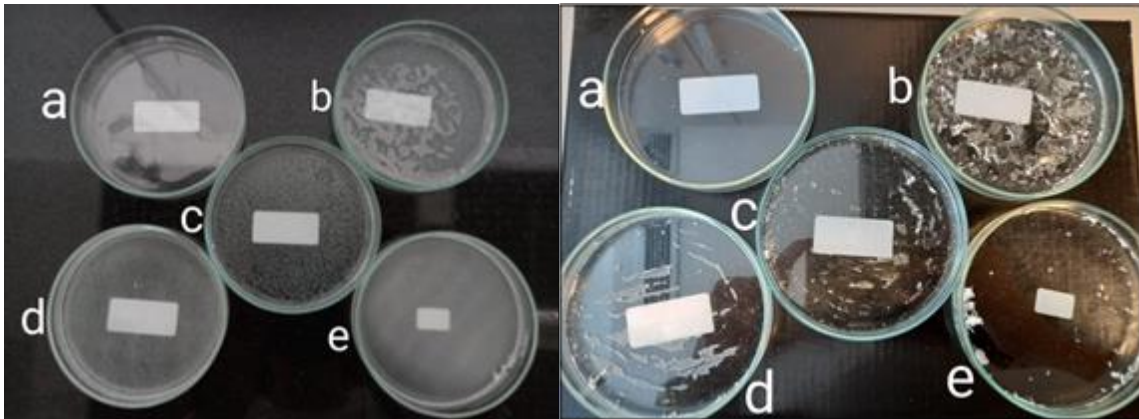
Tablica 3. Određivanje značajki DSC krivulja prema normama HRN EN ISO 11357-2: 2013⁴⁰ i HRN EN ISO 11357-3: 2011 ⁴¹

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

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Priprema PVAL/PEO filmova

Dobiveni polimerni filmovi prikazani su na slici 16. Prilikom odvajanja filmova od Petrijevih zdjelica došlo je do poteškoća. Naime, svi polimerni filmovi, osim filma čistog PVAL (slika 16 a), bili su krhki, lomljivi i zaljepljeni te ih je bilo potrebno odvojiti struganjem. Na sličan problem naišli su Falqi i ostali gdje su od mnogo dobivenih uzoraka prihvatili samo one s dobrom transparentnošću kao što su čisti PVAL te mješavine PEG/PVAL s koncentracijom PEG-a 5-20 mas%.³² Filmovi koji su sadržavali veće količine PEG-a bili su vrlo lomljivi, što je bilo uzrokovano razdvajanjem faza između dva polimera te su takve filmove odbacili.



Slika 16. Dobiveni PVAL/PEO filmovi sastava : a) 100/0, b) 70/30, c) 50/50, d) 30/70, e) 0/100

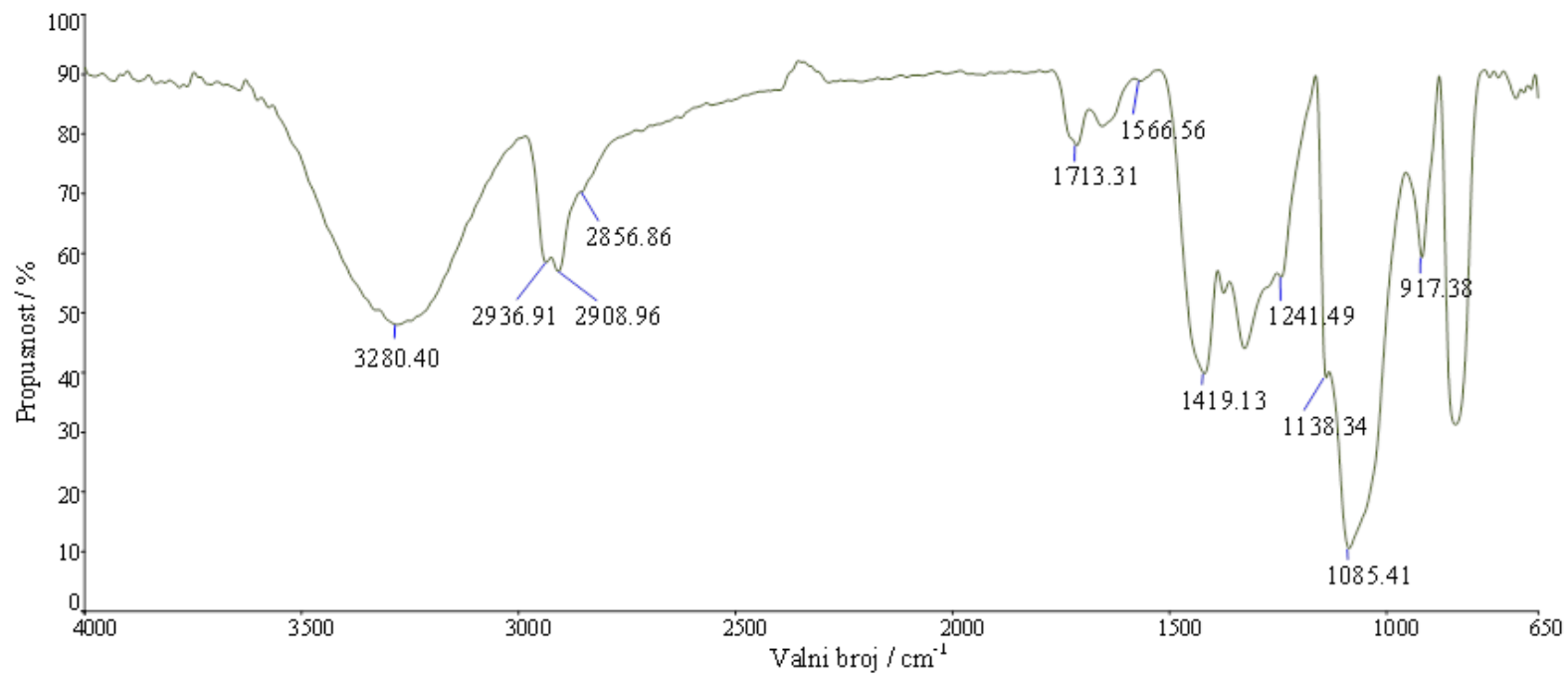
3.2. Karakterizacija PVAL/PEO filmova

3.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FT-IR spektrogram uzorka PVAL/PEO 100/0 prikazan je na slici 17, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca dani su u tablici 4.

Intezivna i široka vrpca u području valnih brojeva $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ odgovara rastezanju O-H skupine uslijed intermolekulne i intramolekulne vodikove veze.⁴³⁻⁴⁶ Vibracijske vrpce u području valnih brojeva $2937-2909\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju asimetričnom i simetričnom rastezanju CH_2 skupine dok područje pri $2858-2850\text{ cm}^{-1}$ odgovara simetričnim i asimetričnim vibracijama rastezanja C-H iz alkilne skupine.⁴³⁻⁴⁸ Vibracijska vrpca pri $1723-1704\text{ cm}^{-1}$ pripada vibraciji rastezanja C=O i C-O iz acetatne skupine, zaostale nakon alkoholize poli(vinil-acetata).⁴³⁻⁴⁵ Područje između $1570-1565\text{ cm}^{-1}$ karakterizira vibracija savijanja O-H skupine, a područje između $1422-1413\text{ cm}^{-1}$ vibracija savijanja CH_2 skupine.^{43,47,48} Vibracijska vrpca u području $1239-1241\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se C-C-O nehidroliziranoj skupini zaostalih vinil-acetata.⁴⁴ Vibracijska vrpca pri 1138 cm^{-1} opisuje C-O kristalnost i njeno rastezanje koje se uočava kao rame na spektrogramu.^{43,48} Pri 1085 cm^{-1} uočava se vrpca koja opisuje C-O-C skupinu, odnosno rastezanje C=O i savijanje O-H skupine. Ovo područje opisuje amorfnu fazu PVAL-a.^{43,48} Poslijednja vibracijska vrpca u području 918 cm^{-1} karakterizira CH_2 asimetrično njihanje u ravnini (eng. rocking).⁴⁸

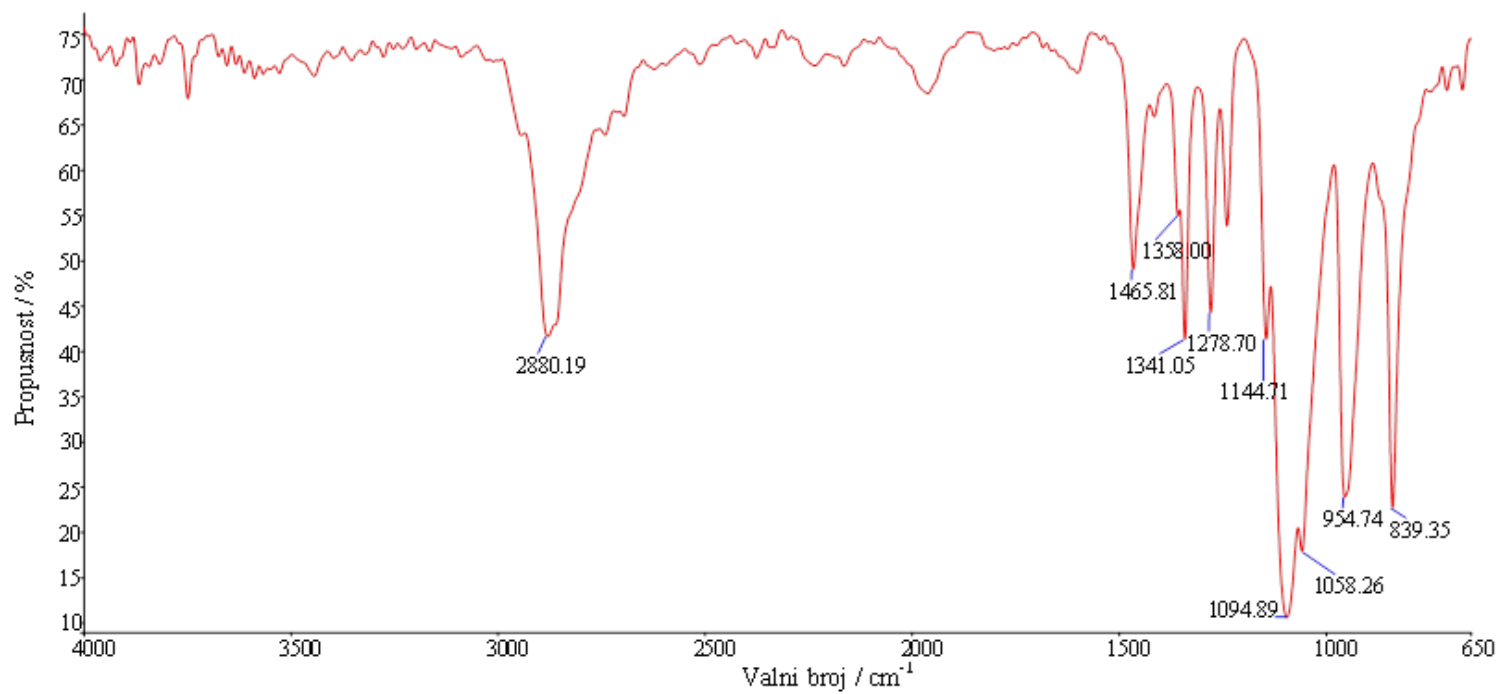
FT-IR spektrogram uzorka PVAL/PEO 0/100 prikazan je na slici 18, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca dani su u tablici 4.



Slika 17. FT-IR spektrogram uzorka PVAL/PEO 100/0

Tablica 4. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca mješavina PVAL/PEO, izraženi u cm^{-1}

VALNI BROJEVI	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
3280	3280	3278	3268	3267	-
2937	2937	2937	2943	2947	-
2909	2909	2909	2909	2909	-
2880	-	2881	2882	2882	2880
2857	2857	2850	2858	2855	-
1713	1713	1723	1719	1704	-
1567	1567	1570	1570	1565	-
1466	-	1463	1462	1464	1466
1419	1419	1416	1413	1422	-
1358, 1341	-	1359, 1341	1358, 1341	1358, 1341	1358, 1341
1279	-	1279	1279	1278	1279
1241	1241	1239	1239	1239	-
1145	-	1143	1142	1143	1145
1138	1138	-	-	-	-
1095	-	1094	1092	1093	1095
1085	1085	-	-	-	-
1058	-	1059	1059	1059	1058
955	-	955	956	955, 948	955
917	917	-	918	-	-
839	-	840	840	840	839



Slika 18. FT-IR spektrogram uzorka PVAL/PEO 0/100

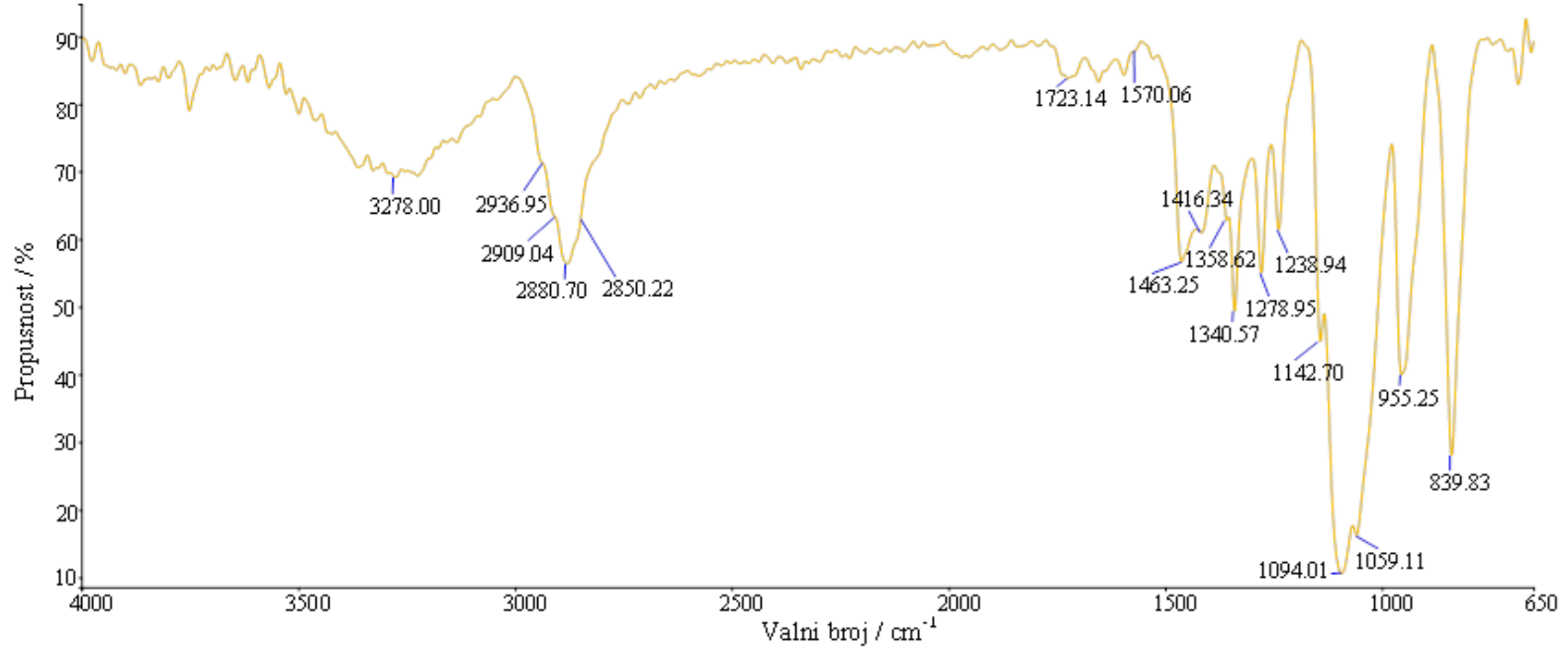
Vibracijska vrpca u području $2880\text{-}2882\text{ cm}^{-1}$ pripada simetričnom i asimetričnom istezanju CH/CH_2 skupine, dok područje između $1466\text{-}1462\text{ cm}^{-1}$ odgovara simetričnoj i asimetričnoj strižnoj deformaciji CH_2 skupine. Vibracijska vrpca $1359\text{-}1341\text{ cm}^{-1}$ opisuje CH_2 njihanje (eng. doublet). Područje pri 1279 cm^{-1} odgovara simetričnom i asimetričnom savijanju CH_2 skupine. Vibracijska vrpca u području pri $1145\text{-}1058\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se simetričnom istezanju C-O-C skupine (eng. triplet). Ovo područje je karakteristično za PEO. Vibracijska vrpca pri 955 cm^{-1} odgovara simetričnom i asimetričnom njihanju i istezanju CH/CH_2 skupine. Posljednja vibracijska vrpca pri 840 cm^{-1} opisuje njihajnu vibraciju CH_2 skupine i strižnu deformaciju C-O-C skupine.²²

FT-IR spektrogrami ostalih uzoraka prikazani su na slikama 19-21, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca dani su u tablici 4.

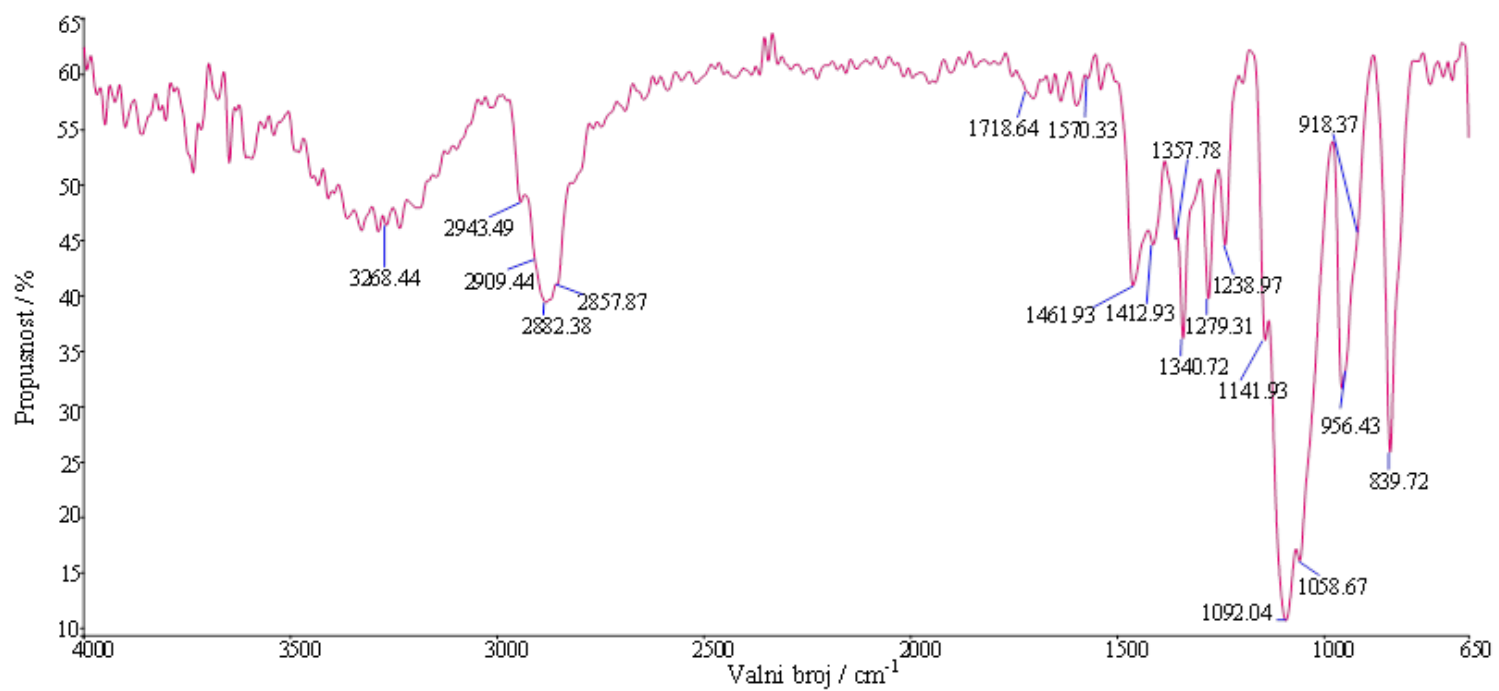
Analizom vibracijski vrpca mješavina može se primjetiti da se vibracijska vrpca pri 3280 cm^{-1} povećanjem udjela PEO-a pomiče ka nižim vrijednostima za ukupno 13 cm^{-1} . Ovaj blagi pomak položaja vrha i relativnog inteziteta vibracije istezanja hidroksilne skupine ($-\text{OH}$) za sve mješavine opisali su Li i ostali, a ono ukazuje na to da su intramolekulne i međumolekulne interakcije među hidroksilnim skupinama PVAL oslabljene dok su novonastale vodikove veze jače.¹ Za identifikaciju inteziteta hidroksilnih vrpca kao kriterij su odabrane nepromjenjene vibracije rastezanja CH_2 pri 2909 cm^{-1} .

Vibracijske vrpce koje odgovaraju tripletu PEO-a ($1145\text{-}1058$) cm^{-1} ostaju nepromjenjene, dok se vrijednosti inteziteta blago, nepravilno mijenjaju pri povećanju udjela PEO-a. Iste promjene uočili su Falqi i ostali.³²

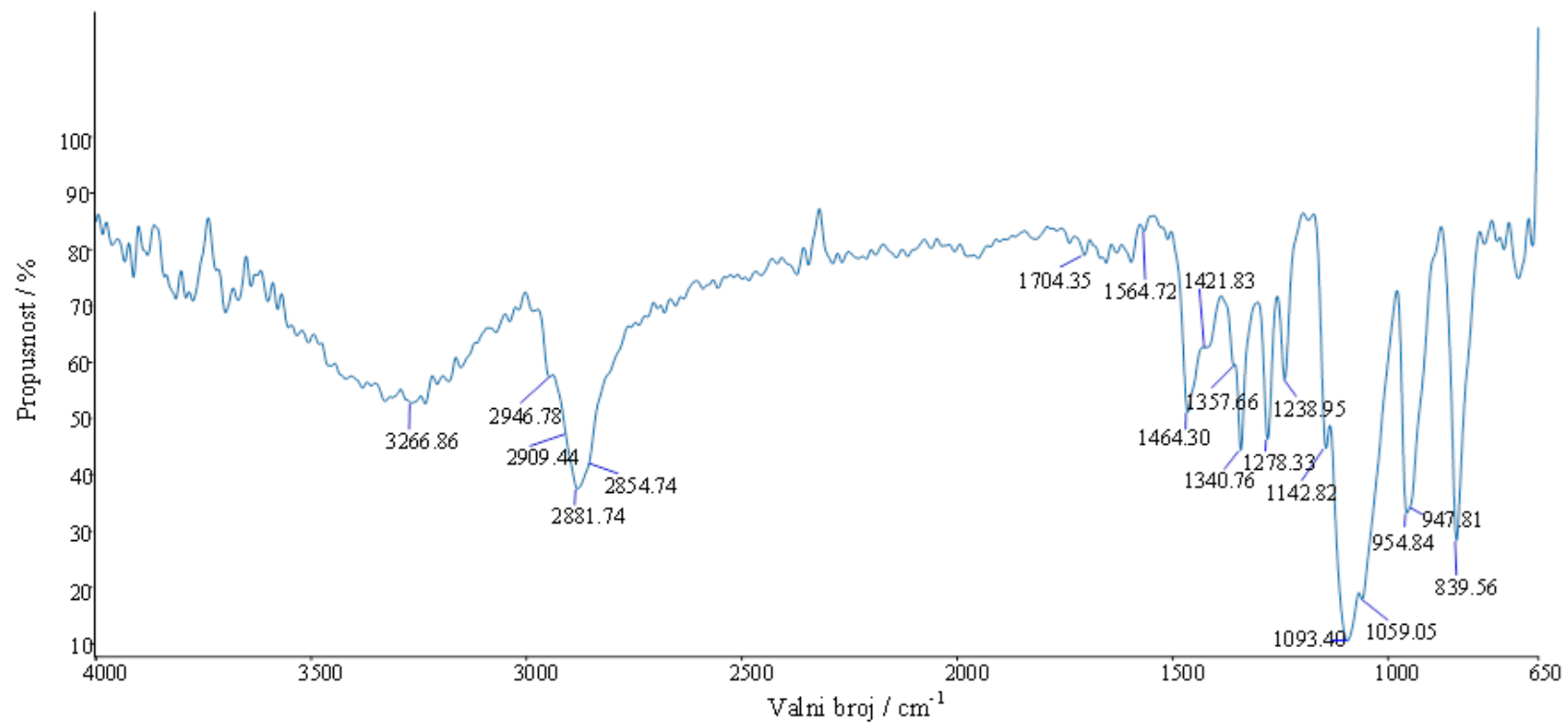
Ostale vibracijske vrpce su blago promjenjive u oba smjera za otprilike 2 cm^{-1} što je praktički zanemarivo. Na slici 22 prikazana je usporedba svih spektrograma uzoraka. FT-IR spektrogrami svih uzoraka pokazuju gotovo slične vibracijske vrpce u cijelom rasponu valnih duljina što ukazuje na to da su očuvane glavne funkcijske skupine PVAL i PEO.



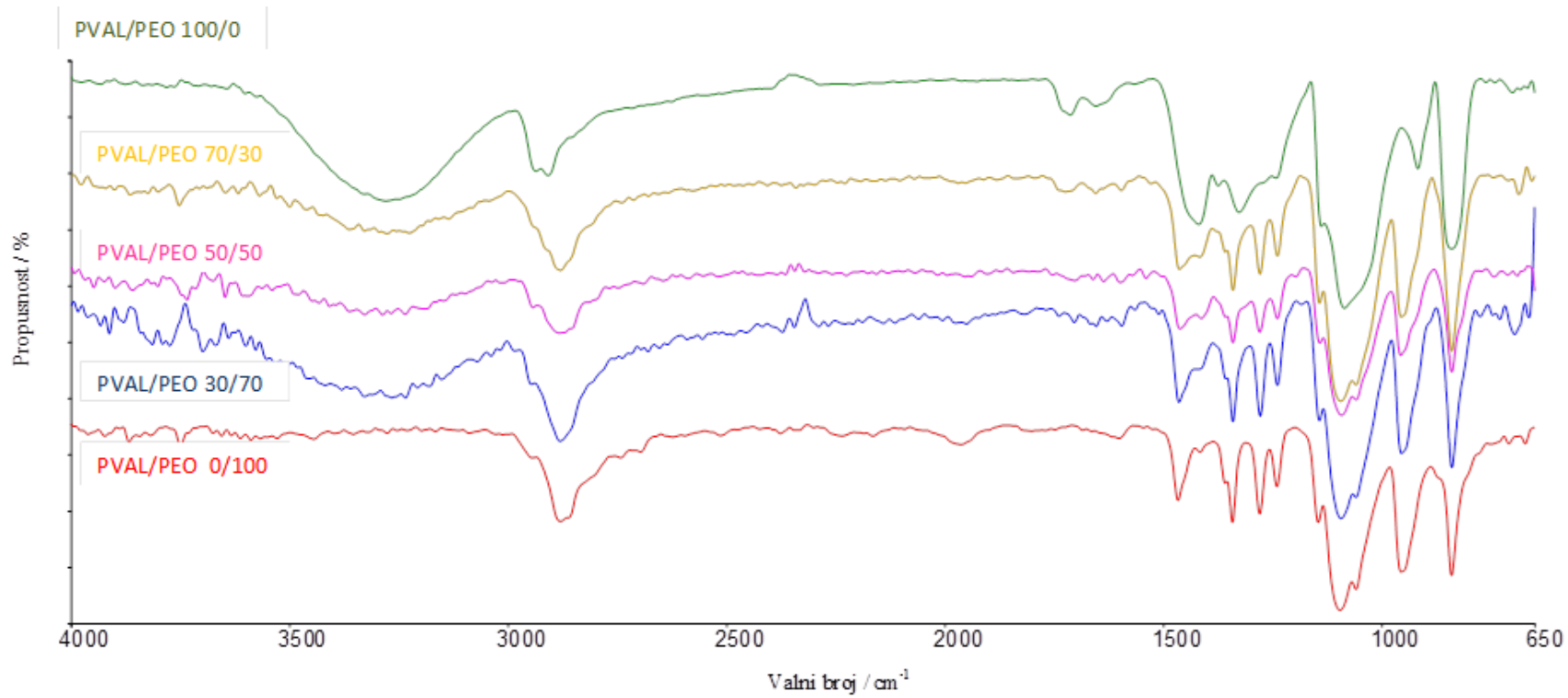
Slika 19. FT-IR spektrogram uzorka PVAL/PEO 70/30



Slika 20. FT-IR spektrogram uzorka PVAL/PEO 50/50



Slika 21. FT-IR spektrogram uzorka PVAL/PEO 30/70

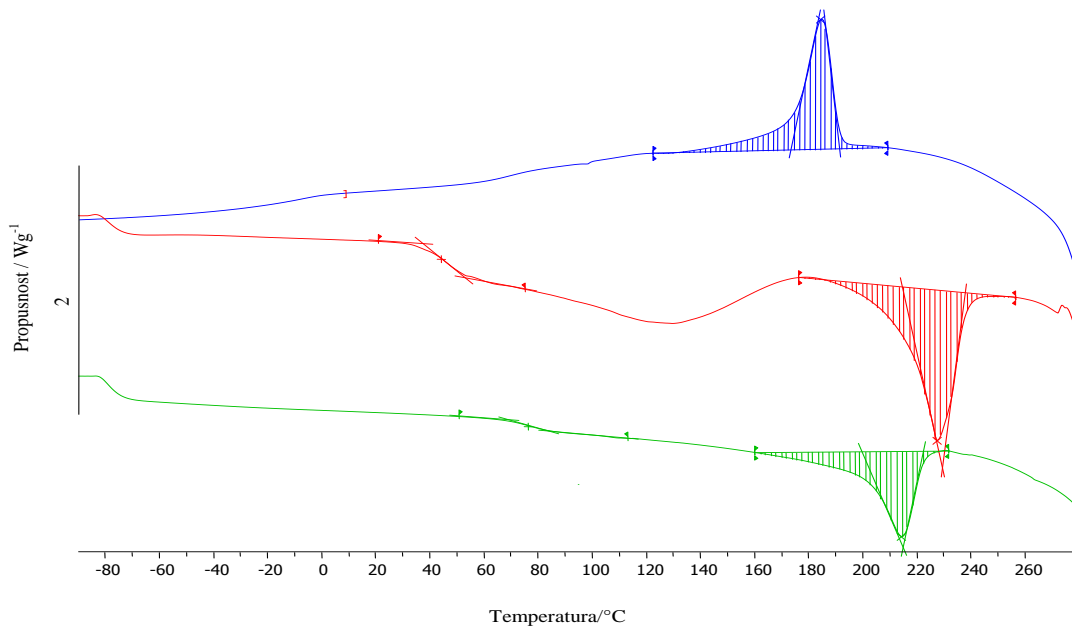


Slika 22. FT-IR sprektrogrami svih uzoraka

3.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Normalizirana DSC krivulja uzorka PVAL/PEO 100/0 snimljena u inertu prikazana je na slici 23. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 15, prikazane su u tablici 5.

DSC krivulja (drugo zagrijavanje-zeleno) uzorka PVAL/PEO 100/0 (slika 23) pokazuje da je PVAL djelomično kristalni polimer sa staklištem (T_{eig}) pri 69°C, (T_{mg}) pri 76°C i (T_{efg}) pri 84°C dok je specifični toplinski kapacitet (Δc_p) 0,28 Jg⁻¹°C⁻¹. Također, iz identične DSC krivulje drugog zagrijavanja uzorak karakterizira i odgovarajuće talište (T_{eim}) pri 199°C, (T_{pm}) pri 213°C i (T_{efm}) pri 222°C s ΔH_m koja iznosi 38,9 Jg⁻¹. Nadalje iz normalizirane DSC krivulje hlađenja (plavo) PVAL pokazuje kristalište (T_{eic}) pri 192°C, (T_{pc}) pri 186°C i (T_{efc}) pri 174°C s ΔH_c koja iznosi -45,8 Jg⁻¹.

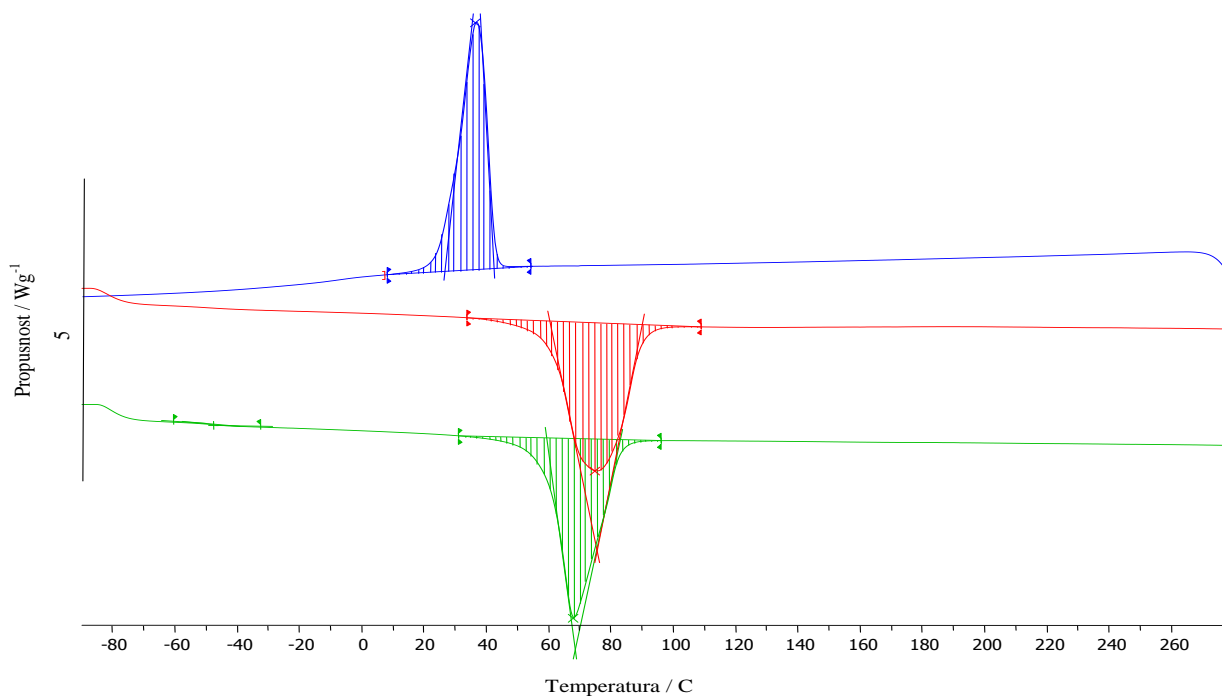


Slika 23. Normalizirane DSC krivulje uzorka PVAL/PEO 100/0; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)

Tablica 5. Vrijednosti i značajke normaliziranih DSC krivulja svih uzoraka PVAL/PEO

ZNAČAJKE		UZORCI					
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100	
STAKLIŠTE	$T_g/^\circ\text{C}$	T_{eig}	69	-60	-56	-57	-54
		T_{mg}	76	-48	-50	-50	-48
		T_{efg}	84	-48	-47	-46	-43
	Δc_p	$/\text{Jg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	0,28	0,07	0,10	0,13	0,14
KRISTALIŠTE	$T_c/^\circ\text{C}$	T_{eic}	192	192 / 45	195 / 44	195 / 44	43
		T_{pc}	186	186 / 39	188 / 40	190 / 41	39
		T_{efc}	174	175 / 33	178 / 32	182 / 34	28
	$-\Delta H_c$	$/\text{J g}^{-1}$	45,8	47,8 / 5,8	25,1 / 64,8	12,8 / 97,5	127,6
TALIŠTE	$T_m/^\circ\text{C}$	T_{eim}	199	200 / 57	202 / 58	204 / 59	59
		T_{pm}	213	213 / 62	215 / 64	215 / 65	66
		T_{efm}	222	220 / 66	223 / 75	221 / 71	83
	ΔH_m	$/\text{J g}^{-1}$	38,9	36,4 / 8,4	19,7 / 65,8	10,6 / 97,6	134,1

Normalizirana DSC krivulja uzorka PVAL/PEO 0/100 snimljena u inertu prikazana je na slici 24. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 15, prikazane su u tablici 5.



Slika 24. Normalizirane DSC krivulje uzorka PVAL/PEO 0/100; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)

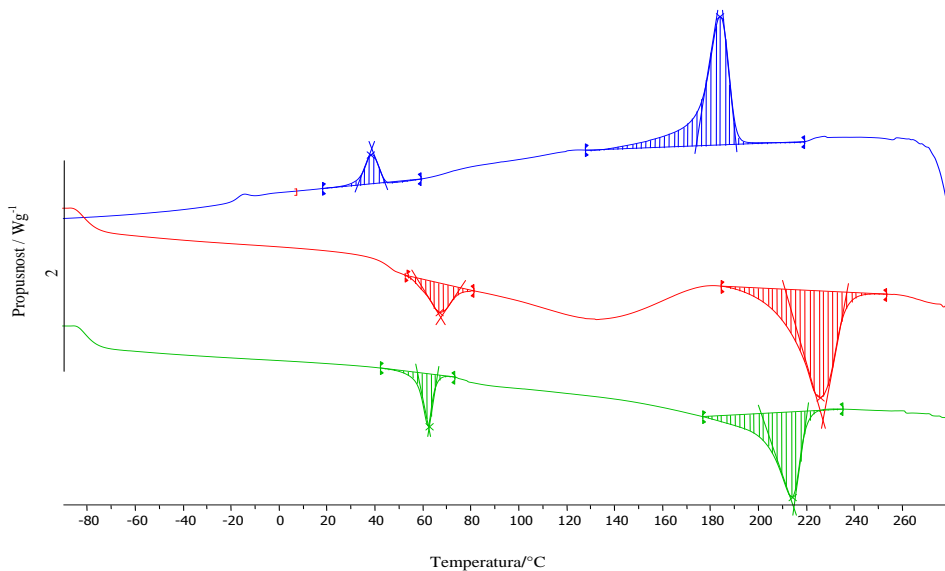
Iz DSC krivulje (drugo zagrijavanje-zeleno) uzorka PVAL/PEO 0/100 (slika 24) može se isčitati staklište (T_{eig}) pri -54°C , (T_{mg}) pri -48°C i (T_{efg}) pri -43°C dok je specifični toplinski kapacitet (ΔC_p) $0,14 \text{ J g}^{-1}\text{C}^{-1}$. Također, iz identične DSC krivulje drugog zagrijavanja uzorak karakterizira i odgovarajuće talište (T_{eim}) pri 59°C , (T_{pm}) pri 66°C i (T_{efm}) pri 83°C s ΔH_m koja iznosi $134,1 \text{ J g}^{-1}$. Nadalje iz normalizirane DSC krivulje hlađenja (plavo) PEO pokazuje kristalište (T_{eic}) pri 43°C , (T_{pc}) pri 39°C i (T_{efc}) pri 28°C s ΔH_c koja iznosi $-127,6 \text{ J g}^{-1}$.

Normalizirane DSC krivulje ostalih uzorka snimljenih u inertu prikazani su na slikama 25-27. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 15, prikazane su u tablici 5.

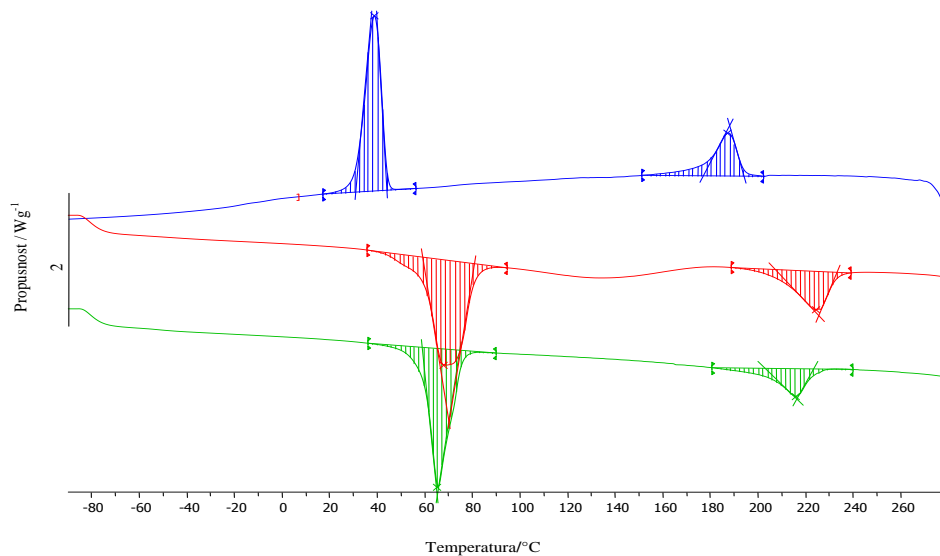
Temperatura staklišta PVAL-a bliska je temperaturi taljenja PEO-a, stoga dolazi do preklapanja te nije vidljiva na DSC krivuljama mješavina. Temperatura staklišta (T_{eig}) mješavinase nije znatno promjenila. Povećanjem udjela PEO-a temperatura taljenja (T_{pm}) PVAL-a unutar mješavina se nije znatno promjenila, što ukazuje da na temperaturu taljenja nije utjecao dodatak PEO-a, dok se temperatura taljenja PEO neznatno povećavala.

Temperatura kristališta (T_{pc}) se nije znatno promjenila. Krivulje hlađenja za sve mješavine (slika 29) pokazuju dvije temperaturne vrijednosti kristalizacije koje se odnose na kristalizaciju PVAL i PEO pri različitim temperaturama. Budući da je razlika između dviju temperaturnih vrijednosti velika Falqi i ostali su utvrdili da dodatak PEO-a nije imao utjecaj na kristalizaciju PVAL-a.³² Rezultati dobiveni DSC analizom nemogu potvrditi postojanje intermolekulnih vodikovih veza između PVAL i PEO jer ne dolazi do velikih promjena u temperaturama staklišta, tališta i kristališta.

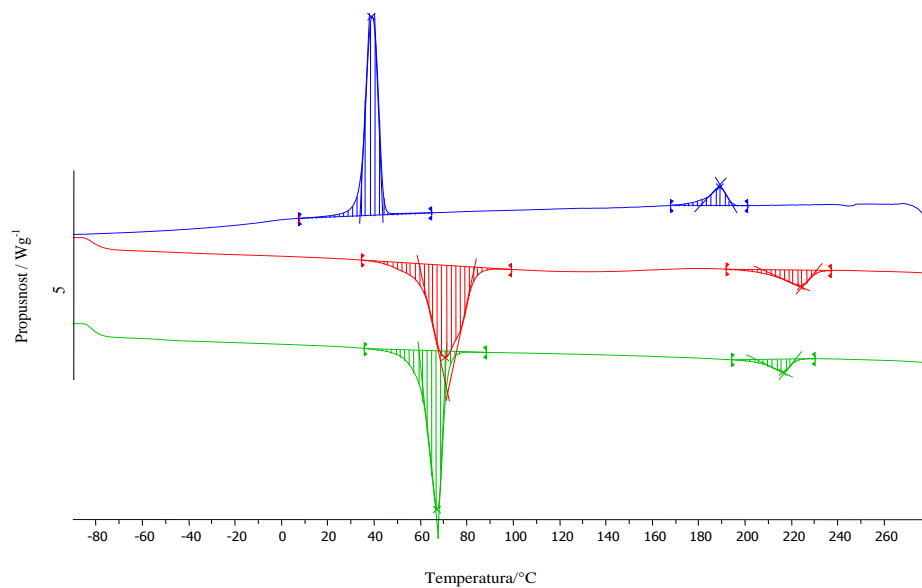
Na slikama 28-30 prikazana je usporedba normaliziranih DSC krivulja svih uzoraka.



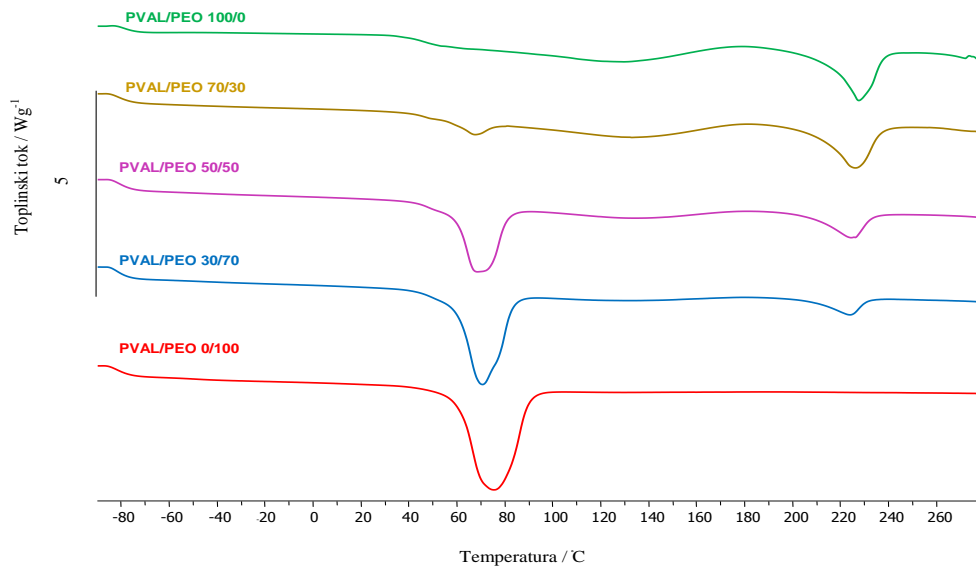
Slika 25. Normalizirane DSC krivulje uzorka PVAL/PEO 70/30; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)



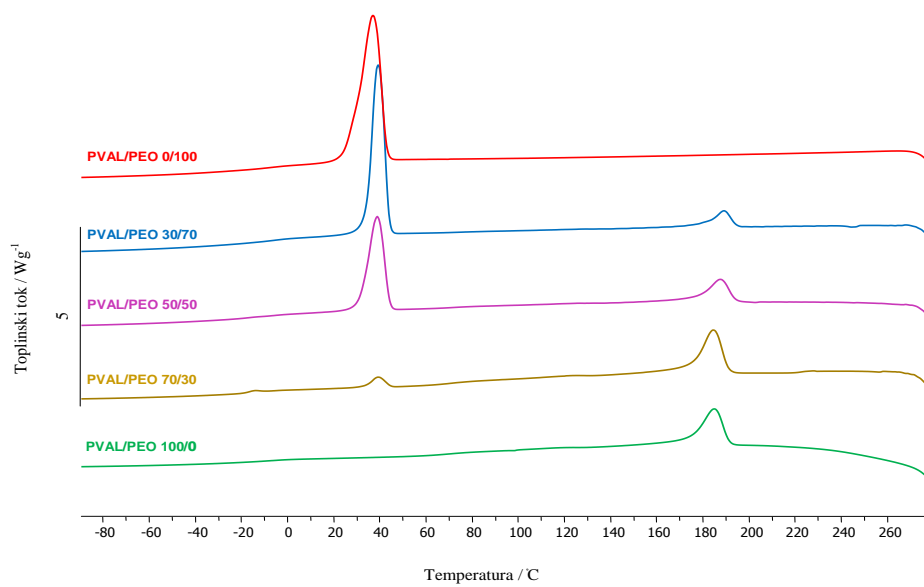
Slika 26. Normalizirane DSC krivulje uzorka PVAL/PEO 50/50; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)



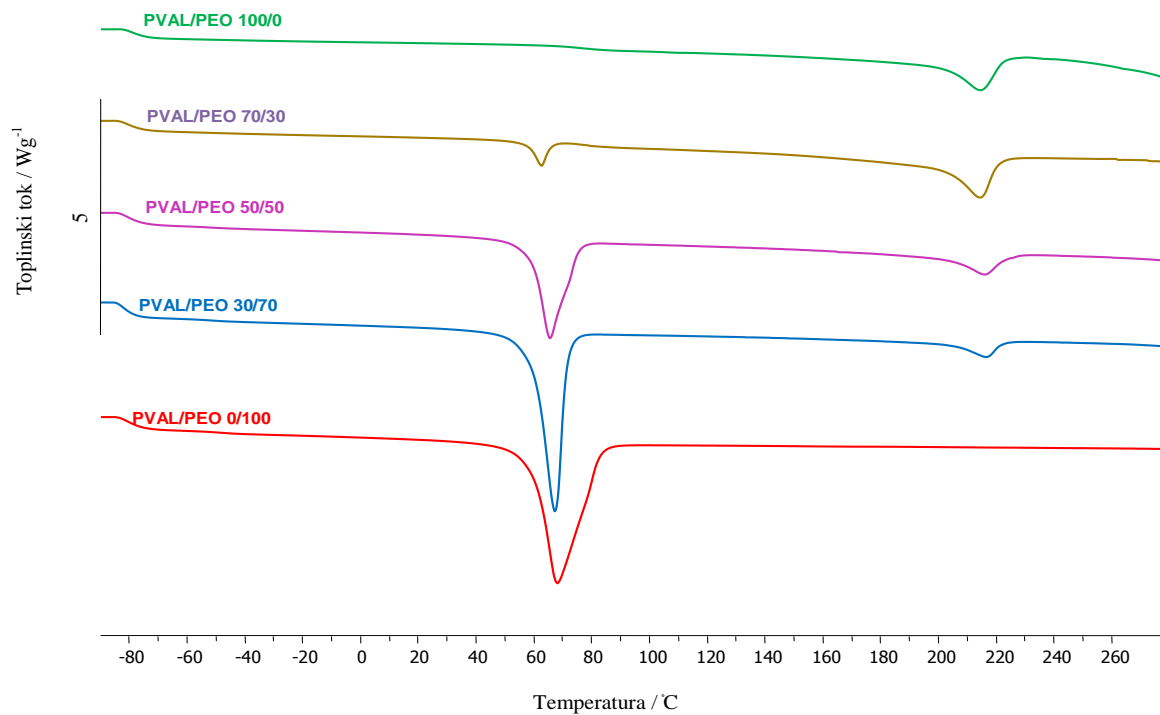
Slika 27. Normalizirane DSC krivulje uzorka PVAL/PEO 30/70; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)



Slika 28. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (prvo zagrijavanje) svih uzoraka



Slika 29. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (hladenje) svih uzoraka



Slika 30. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (drugo zagrijavanje) svih uzoraka

4. ZAKLJUČCI

- Priprema mješavina polimernih filmova PVAL/PEO nije uspješno provedena primjenom tehnike lijevanja filma iz otopine pri navedenim uvjetima.
- Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom i dostupne literature, te analizom karakterističnih vibracijskih vrpca mješavina PVAL/PEO može se zaključiti postojanje interakcija PVAL-a i PEO-a putem vodikove veze.
- Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije dobivene vrijednosti staklišta, kristališta i tališta se nisu znatno promjenile, te se ne može pouzdano zaključiti o postojanju interakcija u sustavu PVAL/PEO.

5. LITERATURA

1. L. Li, N. Chen, Q. Wang, Effect of poly(ethylene oxide) on the structure and properties of poly(vinyl alcohol), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. **48**, 1946–1954 (2010), DOI: 10.1002/polb.22070
2. A. Famili, F.L. Marten, J.F. Nangeroni, Extrudable polyvinyl alcohol compositions containing thermoplastic polyethylene oxide, U.S. Pat. Appl. 779218, 27 Apr 1993.
3. M. Aslam, M.A. Kalyar, Z.A. Raza, Polyvinyl Alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, DOI: 10.1002/pen.24855.
4. M. Erceg, Polimerizacijski procesi-priručnik za laboratorijske vježbe, Split, Kemijsko tehnološki fakultet.
5. URL:https://www.researchgate.net/publication/322559075_Emulsion_Polymerization (28.5.2021.)
6. Z. Janković, Polimerizacije i polimeri, Zagreb, (1997).
7. T. Illanes, Synthesis of novel degradable polymers for tissue engineering by radical polymerization, Degree project in polymer technology, Sweden, (2010).
8. URL:https://www.google.com/search?q=PVAL+eye+drops&tbm=isch&ved=2ahUKEwjqzMjR7ZXzAhWgwbsIHTXeDfwQ2cCegQIABAA&oq=PVAL+eye+drops&gs_lcp=CgNpbWcQAzoHCCMQ7wMQJ1CIZFi4jgFg5JABaABwAHgAgAF5iAGsEZIBBDAAuMjCYAQCgAQQqAQtnD3Mtd2l6LWltZ8ABAQ&sclient=img&ei=ANIMYerMJ6CD7_UPTby34A8&bih=889&biw=839&rlz=1C1GCEA_enHR897HR897&hl=hr (22.4.2021.)
9. URL:https://www.google.com/search?q=PVAL+plastic+bags&tbm=isch&ved=2ahUKEwif8tvR7pXzAhXWtKQKHZK9BG8Q2-cCegQIABAA&oq=PVAL+plastic+bags&gs_lcp=CgNpbWcQAzoHCCMQ7wMQJ1DnHlihV2CVWmgAcAB4AIABnQGIAe8XkgEEMi4yNZgBAKABAaoBC2d3cy13aXotaW1nwAEB&sclient=img&ei=DdpMYd-3GNbpgWS-5L4Bg&bih=889&biw=839&rlz=1C1GCEA_enHR897HR897&hl=hr (22.4.2021.)

10. S.V. Lee, N.A. Halim, Characterisation of poly (vinyl alcohol) coating mixed with anthocyanin dye extracted from roselle flower with different nitrate salt, *Pigment i resin tehnology*, Vol. **42/2** (2013) 146-151, DOI:10.1108/03699421311301142
11. URL:https://www.researchgate.net/publication/263613603_Characterisation_of_polyvinyl_alcohol_coating_mixed_with_anthocyanin_dye_extracted_from_roselle_flower_with_differnt_nitrate_salt/link/56160a1b08aed47facf01234/download (2.5.2021.)
12. URL:https://www.google.com/search?q=polyvinyl+alcohol+hydrolysis&source=lmns&bih=679&biw=914&rlz=1C1GCEA_enHR897HR897&hl=hr&sa=X&ved=2ahUKEwiXoKjx65XzAhUI86QKHsVsBPwQ_AUoAHoECAEQAA (4.5.2021.)
13. G. Patel, M. B. Sureshkumar, Preparation of PAM/PVA blending films by solution cast technique and its characterization: a spectroscopic study, Springer Berlin Heidelberg, Vol. **23/2**, (2014), 153-162, DOI: 10.1007/s13726-013-0211-x
14. URL:https://www.google.com/search?q=PVAL+plastic+films&tbm=isch&ved=2ahUKEwiJpqnY7pXzAhUL76QKHeXjCKsQ2-cCegQIABAA&oq=PVAL+plastic+films&gs_lcp=CgNpbWcQAzoHCCMQ7wMQJ1CtiQlY8a4JYK-zCWgAcAB4AIABjgGIAZ0IkGEDMC45mAEAoAEBqgELZ3dzLXdpei1pbWfAAQE&sclient=img&ei=G9pMYcmsD4vekwXlx6PYCg&bih=889&biw=839&rlz=1C1GCEA_enHR897HR897&hl=hr (22.4.2021.)
15. URL:https://www.google.com/search?q=PVAL+fiberglass+supply+depot&tbm=isch&ved=2ahUKEwjc1t7J75XzAhWGz7sIHTnwDJwQ2-cCegQIABAA&oq=PVAL+fiberglass+supply+depot&gs_lcp=CgNpbWcQAzoHCCMQ7wMQJ1CFSljhugFgw70BaABwAHgAgAGGAYgBuBqSAQQxLjI5mAEAoAEBqgELZ3dzLXdpei1pbWfAAQE&sclient=img&ei=CdtMYZyuBoaf7_UPueCz4Ak&bih=889&biw=839&rlz=1C1GCEA_enHR897HR897&hl=hr (22.4.2021.)
16. N.Z. Al Hazeem, N.M. Ahmed, Effect of addition of polyaniline on polyethylene oxide and polyvinyl alcohol for the fabrication of nanorods, *ACS Omega*, Vol. **5**, (2020), 22389-22394.
17. URL:<https://chemistry.stackexchange.com/questions/71766/calculating-a-theoretical-degree-of-polymerisation-of-ethylene-oxide> (30.4.2021.)

18. N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethyleneglycol) and poly(ethyleneoxide)s of different molecular weight, *Thermochimica Acta*, Vol. **498**, (2010), 71-80.
19. M. Rubinstein, R. H Colby, *Polymer Physics (Chemistry)*, Oxford University Press Inc, New York (2003) 380.
20. F. E. Bailey Jr., *Poly (ethylene oxide)*, Academic press, New York, (1973), 22-37.
21. M. Jakić, *Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid)*, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2014).
22. URL:https://www.google.com/search?q=farmaceutske+tablete&tbm=isch&ved=2ahUKEwiMqrSc_JXzAhW9h_0HHdf5DXEQ2-cCegQIABAA&oq=farmaceutske+tablete&gs_lcp=CgNpbWcQAzoKCCMQ7wMQ6gIQJzoHCCMQ7wMQJzoFCAAQgAQ6CAgAELEDEIMBOggIABCABBCxAzoECAAQZzoECAAQHjoECAAQGFCselic3wFg3OEBaAhwAHgAgAG2AYgBqxiSAQQxLjI2mAEAoAEBqgELZ3dzLXdpei1pbWewAQrAAQE&scient=img&ei=S-hMYczYKr2P9u8P1_O3iAc&bih=872&biw=822&hl=hr (2.6.2021.)
23. URL:https://www.google.com/search?q=shower+gel+with+peg&tbm=isch&ved=2ahUKEwjja3U_JXzAhVC0bsIHdbXCIQQ2-cCegQIABAA&oq=shower+gel+with+peg&gs_lcp=CgNpbWcQAzoKCCMQ7wMQ6gIQJzoHCCMQ7wMQJzoICAAQgAQQsQM6BQgAEIAEOggIABCxAxCDAToLCAAQgAQQsQMqgwE6BAgAEEM6BAgAEB46BAgAEBM6CAgAEAUQHhATOggIABAI EB4QE1DwO1jpnQFgx6ABaAJwAHgAgAGCAYgBxBGSAQQwLjIwAEAoAEBqgELZ3dzLXdpei1pbWewAQrAAQE&scient=img&ei=wehMYaqpAcKi7_UP1q-roAI&bih=872&biw=822&hl=hr (2.6.2021.)
24. J.K. Pandey, K.R. Reddy, A.K. Mohanty, *Handbook of Polymer nanocomposites, Processing, Performance and Application*, Vol. **A**, Springer (2014), Berlin, 50-55.
25. H. K. Koduru, M. T. Iliev, K. K. Kondamareddy, D. Karashanova, T. Vlachov, XZZhao, N. Scaramuzza, *Investigations on PEO blend based solid polymer electrolytes for sodium ion batteries*, *J. Phys. Conf. Ser.* 764(2016) 1-8.
26. URL:https://www.google.com/search?q=litijske+baterije+za+mobitele&sxsrf=AOaemvJ78XvomzSMdeOFgWpXP7V-16nmLw:1634146932791&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjn18Hb98fzAhUHGEwKHTaYAGoQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1920&bih=969&dpr=1 (2.6.2021.)

27. P. Liu, W. Chen, C. Liu, M. Tian, P.Liu, A novel poly (vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) scaffold for tissue engineering with a unique bimodal open-celled structure fabricated using supercritical fluid foaming, *Scientific reports*, (2019) 9:9534 DOI: 10.1038/s41598-019-46061-7.
28. Q.M. Jebur, A. Hashim, M.A. Habeeb, Fabrication, Structural and Optical Properties for (PolyvinylAlcohol–Polyethylene Oxide– Iron Oxide) Nanocomposites, *Egyptian Journal of Chemistry*, Vol. **63**, (2020), 611-623.
29. F.F. Heuschmid, P. Schuster, B. Lauer, E. Fabian, E. Leibold, B. van Ravenzwaay, Polyethylene glycol–polyvinyl alcohol grafted copolymer: Study of the bioavailability after oral administration to rats, *Food and Chemical Toxicology*, Vol. **51**, (2013), 53-56, DOI: 10.1016/j.fct.2012.12.032
30. Jinisha B, Femy A F, Ashima M S, S Jayalekshmi, Polyethylene oxide (PEO) / polyvinyl alcohol (PVA) complexed with lithium perchlorate (LiClO_4) as a prospective material for making solid polymer electrolyte films, *Materials Today: Proceedings*, Vol.**5**, (2018), 21189-21194.
31. B. Gupta, R. Agarwal, M. Sarwar Alam, Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Polyethylene Oxide-Carboxymethyl Cellulose Blend Membranes, *Applied Polymer Science*, (2012), DOI: 10.1002/app.37665.
32. F. H. Falqi, O. A. Bin-Dahman, M. Hussain, Mamdouh A. Al-Harhi, Preparation of Miscible PVA/PEG Blends and Effect of Graphene Concentration on Thermal, Crystallization, Morphological, and Mechanical Properties of PVA/PEG (10wt%) Blend, *Hindawi*, DOI: 10.1155/2018/8527693.
33. I. R. Agool, K. J. Kadhim, A. Hashim, Preparation of (polyvinyl alcohol–polyethylene glycol–polyvinyl pyrrolidinone–titanium oxide nanoparticles) nanocomposites: electrical properties for energy storage and release, *Int J Plast Technol*, Vol. **20(1)**, (2016) 121-127, DOI: 10.1007/s12588-016-9144-5.
34. Q. M. Jebur, A. Hashim, M. A. Habeeb, Structural, Electrical and Optical Properties for (Polyvinyl Alcohol–Polyethylene Oxide–Magnesium Oxide) Nanocomposites for Optoelectronics Applications, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol. **20**, (2019), 334-343, DOI: 10.1007/s42341-019-00121-x.

35. H.M. Ragab, Studies on the thermal and electrical properties of polyethylene oxide/polyvinyl alcohol blend by incorporating of Cesium Chloride, Results in Physics, Vol.7, (2017), 2057-2065, DOI: 10.1016/j.rinp.2017.06.0282211-3797.
36. A. Arya, A.L. Sharma, Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study, Vol. 23, (2017), 497-540.
37. M. Erceg, Struktura i svojstva polimera – priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, (2015).
38. URL:https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-an-ATR-FTIR-system-The-infrared-beam-passes-through-the-ATR_fig1_275021699(14.7.2021.)
39. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010, str. 3, 12, 55-70, 177-194, 202-207.
40. HRN EN ISO 11357-2: 2013 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition stepheight.
41. HRN EN ISO 11357-3: 2011 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization.
42. H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza, A.A.P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. Materials Science and Engineering C, Vol. 28, (2008), 539-548.
43. S.V. Lee, N.A. Halim, A.K. Arof, Z.H.Z. Abidin, Characterisation of poly(vinyl alcohol) coating mixed with anthocyanin dye extracted from roselle flower with different nitrate salt, Pigment & Resin Technology, Vol.42/2 (2013) 146–151.
44. H. Awada, C. Daneault, Chemical Modification of Poly(Vinyl Alcohol) in Water, Appl. Sci. 2015, 5, 840-850.
45. J. Zanela, A.P. Bilck, M. Casagrande, M.V.E. Grossmann, F. Yamashita, Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets. Polimeros, Vol. 28(3),(2018), 256-265.
46. G. Patel, M.B. Sureshkumar, Preparation of PAM/PVA blending films by solution-cast technique and its characterization: a spectroscopic study, Iran Polym J, Vol. 23, (2014), 153–162.

47. I.M. Jipa, A. Stoica, M. Stroescu, L.-M. Dobre, T. Dobre, S. Jinga, C. Tardei, Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)–bacterial cellulose films, *Chemical Papers*, Vol. **66** (2), 138–143 (2012).