Utjecaj pripreme uzorka na rezultate termogravimetrijske analize

Čović, Anđela

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:167:036445

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ PRIPREME UZORKA NA REZULTATE TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE

DIPLOMSKI RAD

ANĐELA ČOVIĆ
Matični broj: 198

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
SMJER: MATERIJALI

UTJECAJ PRIPREME UZORKA NA REZULTATE TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE

DIPLOMSKI RAD

ANĐELA ČOVIĆ
Matični broj: 198
Split, listopad 2018.

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

INFLUENCE OF SAMPLE PREPARATION ON THE RESULTS OF THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

DIPLOMA THESIS

ANĐELA ČOVIĆ
Parent number: 198

Split, October 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer: Materijali
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 29. studenog 2017.
Mentor: prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić
Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Miće Jakić

UTJECAJ PRIPREME UZORKA NA REZULTATE TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE

Anđela Čović, 198

Sažetak: Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimernih materijala ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda. Postoje različite metode određivanja kinetičkih parametara, ali je danas opće prihvaćeno mišljenje da je prvi korak precizno odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji nekom od izokonverzijskih metoda. Ove metode omogućavaju izračunavanje aktivacijske energije bez poznavanja mehanizma procesa. Stoga je cilj ovog rada istražiti utječe li priprema uzorka polimera na vrijednosti aktivacijske energije. Dinamička termogravimetrijska analiza (TG) pokazala je da se toplinska razgradnja poli(etilen-oksida) (PEO) odvija kroz jedan razgradni stupanj u temperaturnom području 330-350 °C. Usporedbom rezultata TG analize za čisti PEO prah s rezultatima uzoraka PEO dobivenih toplim prešanjem te izlijevanjem filma iz otopine može se zaključiti kako priprema uzorka ne utječe na toplinsku postojanost PEO-a. Ovisnost aktivacijske energije o konverziji izračunate diferencijalnom Friedmanovom i integralnom Kissinger-Akahira-Sunose metodom konstantna je za sve uzorke u širokom području konverzija. Uzorci koji su pripremljeni toplim prešanjem ili izlijevanjem iz otopine imaju nižu aktivacijsku energiju od komercijalnog PEO praha.

Ključne riječi: kinetička analiza, poli(etilen-oksid), termogravimetrijska analiza

Rad sadrži: 68 stranica, 40 slika, 17 tablica, 44 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Branka Andričić	predsjednik
2. Prof. dr. sc. Pero Dabić	član
3. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić	član mentor

Datum obrane: 23. listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Tehnology Split
Undergraduate Study of Chemical Technology
Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 3
Mentor: Nataša Stipanelov Vrandečić, full professor, Ph.D.
Technical assistance: Miće Jakić, assistant professor, Ph.D.

INFLUENCE OF SAMPLE PREPARATION ON THE RESULTS OF THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Anđela Čović, 198

Abstract: The kinetic analysis of the thermal decomposition process of polymeric materials has great practical significance, especially for determining the stability of the material under processing and application conditions, as well as for predicting useful life of the product. There are different methods of determining kinetic parameters, but today it is generally accepted that the first step is to precisely determine the dependence of activation energy on conversion by one of the isoconversion methods. These methods allow the calculation of activaton energy without knowing the mechanism of the process. Therefore, the aim of this paper is to investigate whether the sample preparation process polymers impact on activation energy values. Dynamic thermogravimetric analysis (TG) showed that the thermal decomposition of poly (ethylene oxide) (PEO) passes through the one degradation step in the 330-350 °C temperature range. Comparison of TG analysis for pure PEO powder with the results of hot pressed samples and casting films from the solution it can be concluded that the preparation of the sample does not affect the thermal stability of the PEO. The dependence of activation energy calculated by the differential Friedman and integral Kissinger-Akahira-Sunose method on conversion is constant for all samples in a broad conversion range, regardless of how the samples are prepared. Samples that have been prepared by hot press or cast from the solution have lower activation energy than the commercial PEO powder

Keywords: kinetic analysis, poly(ethylene oxide), thermogravimetric analysis

Thesiss contains: 68 pages, 40 figures, 17 tables, 44 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Branka Andričić, full professor, Ph.D.	chair person
2. Pero Dabić, full professor, Ph.D.	member
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, full professor, Ph.D.	supervisor

Defence date: October 23, 2018.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić, u vremenskom razdoblju od veljače do rujna 2018. godine.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na pomoći tijekom izrade ovog rada.

Hvala članovima Zavoda za organsku tehnologiju, a posebno doc. dr. sc. Mići Jakiću te laboranticama ing. Katici Jurić i Aniti Jenjić na pomoći i strpljenju tijekom provedbe eksperimentalnog dijela rada.

Hvala mojoj mami i bratu koji su mi bili podrška tijekom cijelog školovanja, bez njih bi sve bilo puno teže.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

1. Pripremiti uzorak poli(etilen-oksida) u obliku filma pomoću hidraulične preše
2. Pripremiti uzorak poli(etilen-oksida) u obliku filma izlijevanjem iz otopine
3. Provesti termogravimetrijsku analizu u temperaturnom području od 50-500 °C pri četiri različite brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10 i 20 °Cmin^{-1}) u inertnoj atmosferi.
4. Odrediti značajke termogravimetrijskih krivulja, te na temelju njih odrediti utjecaj pripreme uzoraka poli(etilen-oksida) na toplinsku postojanostt.
5. Odrediti aktivacijsku energiju procesa toplinske razgradnje poli(etilen-oksida) pomoću izokonverzijskih metoda, integralne Kissinger-Akahire-Sunose i diferencijalne Friedmanove metode.
6. Odrediti utjecaj pripreme uzorka na rezultate kinetičke analize.

SAŽETAK

Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimernih materijala ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda. Postoje različite metode određivanja kinetičkih parametara, ali je danas opće prihvaćeno mišljenje da je prvi korak precizno odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji nekom od izokonverzijskih metoda. Ove metode omogućavaju izračunavanje aktivacijske energije bez poznavanja mehanizma procesa. Stoga je cilj ovog rada istražiti utječe li priprema uzorka polimera na vrijednosti aktivacijske energije. Dinamička termogravimetrijska analiza (TG) pokazala je da se toplinska razgradnja poli(etilen-oksida) (PEO) odvija kroz jedan razgradni stupanj u temperaturnom području 330-350 °C. Usporedbom rezultata TG analize za čisti PEO prah s rezultatima uzoraka PEO dobivenih toplim prešanjem te izlijevanjem filma iz otopine može se zaključiti kako priprema uzorka ne utječe na toplinsku postojanost PEO-a. Ovisnost aktivacijske energije o konverziji izračunate diferencijalnom Friedmanovom i integralnom Kissinger-Akahira-Sunose metodom konstantna je za sve uzorke u širokom području konverzija. Uzorci koji su pripremljeni toplim prešanjem ili izlijevanjem iz otopine imaju nižu aktivacijsku energiju od komercijalnog PEO praha.

KLJUČNE RIJEČI: kinetička analiza, poli(etilen-oksid), termogravimetrijska analiza

SUMMARY

The kinetic analysis of the thermal decomposition process of polymeric materials has great practical significance, especially for determining the stability of the material under processing and application conditions, as well as for predicting useful life of the product.

There are different methods of determining kinetic parameters, but today it is generally accepted that the first step is to precisely determine the dependence of activation energy on conversion by one of the isoconversion methods. These methods allow the calculation of activaton energy without knowing the mechanism of the process.

Therefore, the aim of this paper is to investigate whether the sample preparation process polymers impact on activation energy values. Dynamic thermogravimetric analysis (TG) showed that the thermal decomposition of poly (ethylene oxide) (PEO) passes through the one degradation step in the 330-350 °C temperature range. Comparison of TG analysis for pure PEO powder with the results of hot pressed samples and casting films from the solution it can be concluded that the preparation of the sample does not affect the thermal stability of the PEO.

The dependence of activation energy calculated by the differential Friedman and integral Kissinger-Akahira-Sunose method on conversion is constant for all samples in a broad conversion range, regardless of how the samples are prepared. Samples that have been prepared by hot press or cast from the solution have lower activation energy than the commercial PEO powder.

KEY WORDS: kinetic analysis, poly(ethylene oxide), thermogravimetric analysis

SADRŽAJ

UVOD **1**

1. OPĆI DIO **2**

1.1. Osnovno o polimerima **2**

1.1.1. Podjela polimera **3**

1.2.1. Primjena polimernih materijala **5**

1.2. Poli(etilen-oksid) **8**

1.2.1. Svojstva i primjena poli(etilen-oksida) **9**

1.3. Otapanje polimera **12**

1.4. Toplinska razgradnja polimera **14**

1.4.1. Toplinska razgradnja poli(etilen-oksida) **15**

1.5. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija **15**

1.5.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera **16**

1.5.2. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije **18**

1.6. Termogravimetrijska analiza **22**

1.7. Infracrvena spektroskopija **25**

2. EKSPERIMENTALNIDIO **28**

2.1. Materijali **28**

2.2. Priprema uzorka **28**

2.2.1. Priprema uzorka toplim prešanjem **28**

2.2.2. Priprema uzorka u obliku filma izlijevanjem iz otopine **29**

2.3. Metoda rada i aparatura **32**

2.3.1. Termogravimetrijska analiza **32**

2.3.2. Infracrvena spektroskopija **34**

3. REZULTATI RADA 35

3.1. Termogravimetrijska analiza 35

3.2. Infracrvena spektroskopija 40

3.3.1. Friedmanova metoda 41

3.3.2. Kissinger-Akahira-Sunose metoda 51

4. RASPRAVA 61

4.1. Priprema uzorka i FT-IR spektroskopija 61

4.2. Termogravimetrijska analiza 63

4.3. Kinetička analiza 63

5. ZAKLJUČCI: 66

6. LITERATURA: 67

UVOD

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa. Makromolekule su sastavljene od velikog broja ponavljajućih jedinica i nazivaju se polimeri.[1] Polimeri su glavno obilježje 20. stoljeća te danas služe kao zamjena za uobičajene materijale, npr. drvo i staklo te se nazivaju materijalima novim. Svaki polimer ima karakterističnu strukturu te zbog toga i različita svojstva koja utječu na njegovu primjenu.

Poli(etilen-oksid) je relativno jeftin, vodljiv, vodotopljiv i biorazgradljiv polimer. Pokazuje izvrsnu preradljivost i izvanredna mehanička svojstva te vrlo široku primjenu u različitim područjima industrije, npr. kao komponenta ambalažnih materijala, u tekstilnoj industriji te industriji premaza, kao čvrsti elektrolit u baterijama, kao materijal za pohranu toplinske energije te u izradi lijekovitih oblika s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari.

Tijekom životnog vijeka polimeri su konstantno izloženi različitim opterećenjima i interakciji s okolinom te dolazi do njihove postupne razgradnje, što za posljedicu ima pogoršanje mnogih svojstava od mehaničkih, kemijskih, toplinskih ili električnih do promjene boje i izgleda. Istraživanje toplinske razgradnje važno je za razumijevanje preradbe, skladištenja i oporabe polimera, te njegovog mogućeg recikliranja. Najčešće se proces toplinske razgradnje polimernih materijala određuje dinamičkom termogravimetrijskom analizom. Eksperimentalni podatci prikupljeni ovom metodom omogućavaju provedbu kinetičke analize toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija kao što je razgradnja polimera.

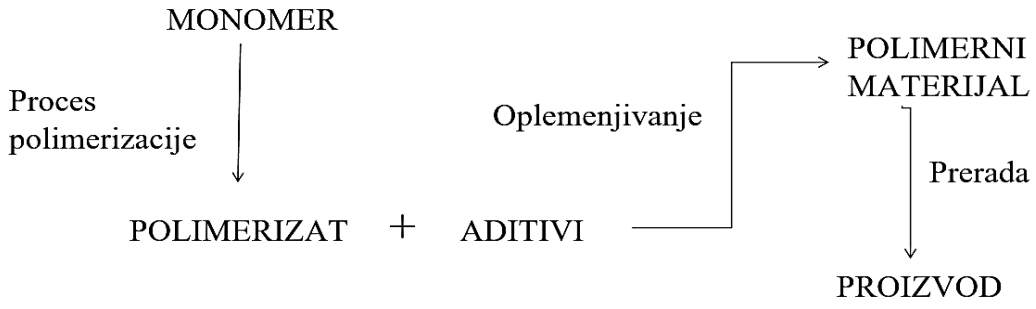
Razvoj kinetičkih modela, odnosno izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda.

Postoje različite metode određivanja kinetičkih parametara, ali je danas opće prihvaćeno mišljenje da je za pouzdano određivanje kinetičkih parametara potrebno precizno odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji. Cilj ovog rada je istražiti utječe li priprema uzorka polimera na vrijednosti aktivacijske energije izračunate izokonverzijskim metodama.

1. OPĆI DIO

1.1. Osnovno o polimerima

Naziv *polimer* grčkog je podrijetla, nastao od dvije riječi; poli (grč. πολy) i meros (grč. μερος) dio, a prvi put ga je uporabio 1833. švedski kemičar J. J. Berzelius, nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekulne mase. Danas se pod pojmom ″polimer″ podrazumijevaju sve prirodne i sintetski priređene i modificirane tvari i materijali kojih su osnovni sastojak makromolekule.[1] Makromolekula je molekula u kojoj je veliki broj atoma organiziran tako da je ona sastavljena od velikog broja ponavljanih strukturnih jedinica koji se nazivaju se.[2] Precizna definicija polimere označava kao kondenzirane sustave makromolekula, što znači da mogu postojati u čvrstom i kapljevitom stanju. Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije, DP, a njegov produkt s molekulnom masom ponavljane jedinice (M_o) tvori molekulnu masu polimera (M_n): [1]



Slika 1. Shema dobivanja sintetskih polimernih materijala[3]

Polimerizacijom, kemijskom reakcijom međusobnog povezivanja niskomolekulnih spojeva (monomera) kovalentnom vezom tvore se molekule polimera.[1] Kao rezultat polimerizacije dobije se tvar koja se naziva polimerizat, a sastoji se od polimera (makromolekula) i procesnih dodataka. Polimerizat, koji može biti u obliku praha, otopine, disperzije (suspenzije ili emulzije) ili taljevine, često nije moguće izravno prerađivati ili nema zadovoljavajuća uporabna svojstva. Stoga je polimerizat samo osnovni sastojak polimernih materijala te se radi proizvodnje i upotrebe njegova svojstva mijenjaju raznovrsnim niskomolekulnim dodacima (punila, ojačala, maziva,omekšavala, itd.), odnosno kemijskim i fizikalnim postupcima (slika 1).

1.1.1. Podjela polimera

Prema postanku polimeri se dijele na prirodne i sintetske, a po kemijskom sastavu na organske i anorganske. Prirodni polimeri mogu se podijeliti na modificirane i nemodificirane. Najvažniji nemodificirani prirodni polimer su celuloza, škrob, fibroin (svila), keratin (vuna, kosa, nokti, perje…), kazein (mlijeko), kolagen (koža i vezivna tkiva) itd. Modificirani prirodni polimeri su celulozni i kazeinski derivati, regenerirana celuloza i dr. Sirovine za dobivanje sintetskih polimernih materijala su nafta, prirodni plin ili ugljen.[4]

Prema ponašaju pri povišenim temperaturama polimerni materijali se dijele u 3 skupine:

- plastomeri
- elastomeri
- duromeri,
- dok posebnu skupinu čine elastoplastomeri.

Prema potrošnji *plastomeri* (slika 2a) su najraširenija skupina materijala te se prema uređenosti strukture dijele se na amorfne, kristalaste i kristalne. Taljivi su i topljivi. Zagrijavanjem omekšavaju, porastom temperature raste nepravilno gibanje atoma oko njihovih ravnotežnih položaja i dolazi do prekida sekundarnih veza među makromolekulama. Hlađenjem se sekundarne veze opet uspostavljaju i materijal se vraća u prvobitno stanje.[4]

Elastomeri, tj. guma (slika 2b), nastaju rijetkim umrežavanjem prirodnih ili sintetskih kaučuka. Netaljivi su, netopljivi ali bubre. Guma je izvanredno žilav materijal koji se u širokom temperaturnom području može reverzibilno elastično deformirati, relativno malog modula elastičnosti, oko 10 N mm^{-1} .[1]



a)



b)

Slika 2. a) Plastične boce - plastomerni materijal[5] **b)** Donji dio cipele - elastomerni materijal[6]

Duromeri, tzv. termoreaktivne plastične mase (slika 3), u konačnom obliku su trodimenzijske, umrežene strukture, pa se zato zagrijavanjem do visokih temperatura ne tale već se razaraju primarne kemijske veze i razgrađuje materijal. [1]



Slika 3. Ručke od posuđa - duromerni materijal[7]

U posljednje vrijeme razvijena je posebna skupina polimernih matrijala tzv. *elastoplastomeri* (slika 4) za koje je karakteristično da se pri povišenoj temperaturi ponašaju kao plastomeri, a pri sobnoj kao elastomeri. To znači da su im uporabna svojstva slična svojstvima elastomera, a prerađuju se postupcima tipičnim za plastomere.



Slika 4. Skijaške cipele od elastoplastomernog poliuretana[8]

1.1.2. Primjena polimernih materijala

Zbog svoje raznolikosti polimeri su danas jedna od najčešćih tema istraživanja, a njihova primjena u različitim područjima raste sve više.

Slobodno se može reći da su polimeri istinski produkt kreativnosti i genijalnosti ljudske vrste. To potvrđuje raspon područja njihove primjene, od elektroničke industrije pa sve do primjene u medicini. Polimeri značajno olakšavaju ispunjavanje svakodnevnih potreba čovjeka, od hrane, preko odjeće, zdravlja pa sve do transporta.[9]

Tablica 1. Potrošnja plastike u EU u 2016. godini [10]

PODRUČJE PRIMJENE	UDIO POTROŠNJE, %
Ambalaža	39,9
Građevinarstvo	19,7
Automobilska industrija	10,0
Elektro / elektronska industrija	6,2
Poljoprivreda	3,3
Ostalo / namještaj, kućanski uređaji, sport, zdravlje, sigurnost	20,9

Tablica 1 prikazuje potrošnju plastike u EU u 2016. godini te se na temelju rezultata o udjelu potrošnje može zaključiti da najveći udio potrošnje zauzima proizvodnja ambalaže te proizvodi koji svakodnevno olakšavaju život čovjeka.

Na slikama 5 – 7 prikazani su neki od primjera upotrebe polimera u ljudskoj svakodnevnici.





a) b)

Slika 5. a) Plastična boca (PET)[11] **b)** Ambalaža za čuvanje hrane (PS)[12]

Slika 5 a) prikazuje plastičnu bocu izrađenu od poli(etilen-tereftalata) (PET). PET zbog dobrih mehaničkih svojstava, nepropusnosti za plinove te prozirnosti predstavlja pogodan materijal za pakiranje gaziranih i negaziranih pića.

Polistiren (PS) je krut, čvrst i postojan materijal pri visokim temperaturama, dobar toplinski izolator pa se koristi za izradu ambalaže za hranu (Slika 5 b) te jednokratnih pribora za jelo.





a) b)

Slika 6. a) Čarape[13] **b)** Okvir prozora (PVC)[14]

Slika 6 a) prikazuje čarape koje su izrađene od istog materijala kao što su puloveri, a mogu se izrađivati i iz najlona (poliamid) i pamuka. Elastični dio kod čarapa izrađuje se od poliuretana.

Prozorski profili napravljeni od poli(vinil-klorida) (PVC) (slika 6b) imaju dobra izolacijska svojstva i mogu smanjiti troškove energije i grijanja. Visoka kvaliteta prozora ističe se njihovom otpornošću na deformaciju i visok stupanj funkcionalnosti tijekom godina.

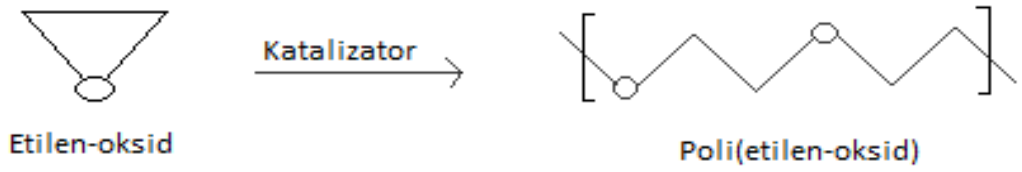


Slika 7. Kontaktne leće[15]

Kontaktne leće (slika 7) su medicinska pomagala koja se primarno koriste za ispravljanje refrakcijskih pogrešaka oka, ali i za terapeutske i estetske namjene. Mogu biti izrađene od raznih vrsta materijala (plastike i silikona). Poli(metil-metakrilat) (PMMA) je primarni materijal od kojeg se izrađuju tvrde kontaktne leće. Ovaj materijal ima dobra mehanička i optička svojstva (otporan na ogrebotine i lomljenje), ali nije propustan za kisik. Meke kontaktne leće – izrađene su od hidrogela (polimera koji ima sposobnost bubrenja u vodi) i pokrivaju cijelu rožnicu. Naprednija vrsta mekih leća izrađena je od silikonskog hidrogela, a one prenose više kisika u oko od uobičajenih hidrogel kontaktnih leća.[16]

1.2. Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (PEO) je najjednostavniji među polieterima, opće formule HO-(-CH_2-CH_2-O-)-H, čija je ponavljana jedinica grupa -CH_2-CH_2-O. Dva člana ponavljane jedinice čine -CH_2 skupine, a treći član je kisik.[17]



Slika 8. Sinteza PEO[18]

Proizvodi se polimerizacijom (slika 8) etilen-oksida na dva načina.

Prvi način je oksialkilacija. Reakcija se temelji na težnji etilen oksida da oksialkilira aktivna vodikova mjesta. U prvom stupnju rast molekule odvija se hidroetilacijom bilo koje aktivne vodikove skupine (alkohol, amin, karboksilna kiselina, voda) s etilen-oksidom. Pritom nastaje alkoholni spoj koji sadrži aktivni vodik sposoban za vezivanje dodatnih molekula etilen oksida i za pravljenje hidroksidno terminiranih polimera rastuće molekulske mase. [19]

Katalizatori koji se koriste za oksialkilaciju s etilen oksidom su alkalijski i zemnoalkalijski oksidi, hidroksidi i alkoksidi, tercijarni alifatski amini, sumporna kiselina itd. Uobičajena temperatura reakcije je 120-200 ºC, a ako se kao katalizatori upotrebljavaju Lewisove kiseline temperatura je 50-70 ºC. Da bi se skratilo reakcijsko vrijeme, reakcija se provodi pri povišenom tlaku.

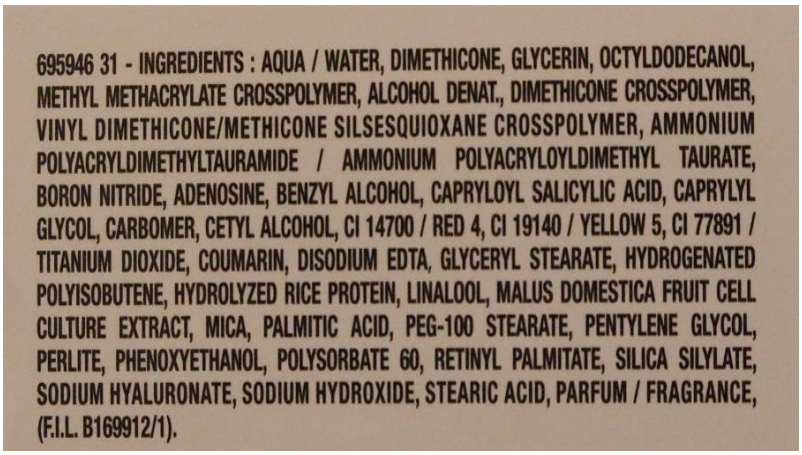
Drugi način polimerizacije je brza polimerizacija etilen oksida na površini katalizatora u heterogenom reakcijskom sustavu. Katalizator uglavnom sadrži velik broj metalnih iona. [19]

1.2.1. Svojstva i primjena poli(etilen-oksida)

Poli(etilen-oksid) je kristalast (stupanj kristaličnosti iznad 70%), biorazgradljiv, neionski, vodotopljivi polimer od znatnog industrijskog značaja te pronalazi primjenu u mnogo različitih područja industrije. Jeftin je te komercijalno dostupan u širokom području molekulskih masa (20 000 - 8 000 000). [20]

Vrlo sličan PEO-u je poli(etilen-glikol) (PEG). U literaturi se pojavljuje pod nazivom poli(etilen-oksid) (PEO) ili poli(oksi-etilen) (POE), kao i pod različitim trgovačkim nazivima (Carbowax, Polyox). Tri naziva predstavljaju kemijske sinonime, ali općenito je prihvaćeno da se naziv PEG odnosi na oligomere i polimere molekulske mase manje od 20 000 $gmol^{-1}$, a naziv PEO za polimere molekulske mase veće od 20 000 $gmol^{-1}$. Osim različite duljine lanca PEG i PEO razlikuju se još i po krajnjim skupinama, pa tako PEG ima -OH, a PEO $-CH_3$ krajnje skupine.[21]

PEO se često upotrebljava u kozmetičkoj industriji kao emolijent u kremama, losionima i prašcima zbog jednostavnog uklanjanja sa kože te topljivosti u vodi. U sastavu kozmetičkih proizvoda navodi se kao poli(etilen-glikol), PEG, polimer niže molekulske mase (slika 9).

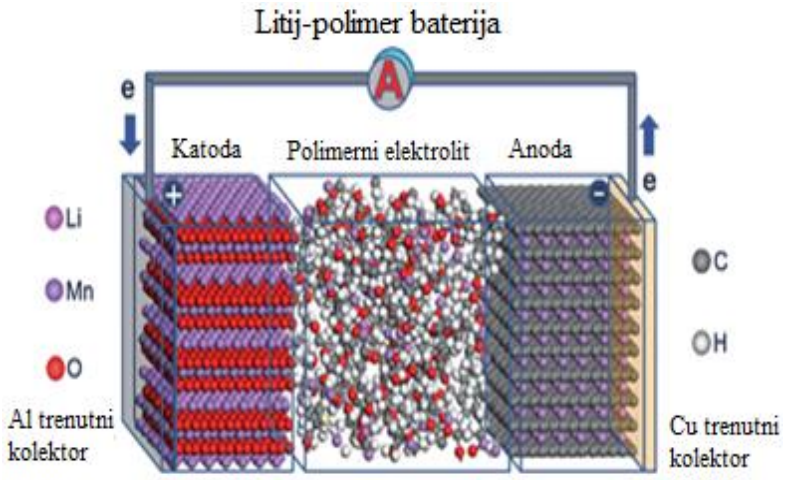

695946 31 - INGREDIENTS : AQUA / WATER, DIMETHICONE, GLYCERIN, OCTYLDODECANOL, METHYL METHACRYLATE CROSSPOLYMER, ALCOHOL DENAT., DIMETHICONE CROSSPOLYMER, VINYL DIMETHICONE/METHICONE SILSESQUIOXANE CROSSPOLYMER, AMMONIUM POLYACRYLDIMETHYLTAURAMIDE / AMMONIUM POLYACRYLOYLDIMETHYL TAURATE, BORON NITRIDE, ADENOSINE, BENZYL ALCOHOL, CAPRYLOYL SALICYLIC ACID, CAPRYLYL GLYCOL, CARBOMER, CETYL ALCOHOL, CI 14700 / RED 4, CI 19140 / YELLOW 5, CI 77891 / TITANIUM DIOXIDE, COUMARIN, DISODIUM EDTA, GLYCERYL STEARATE, HYDROGENATED POLYISOBUTENE, HYDROLYZED RICE PROTEIN, LINALOOL, MALUS DOMESTICA FRUIT CELL CULTURE EXTRACT, MICA, PALMITIC ACID, PEG-100 STEARATE, PENTYLENE GLYCOL, PERLITE, PHENOXYETHANOL, POLYSORBATE 60, RETINYL PALMITATE, SILICA SILYLATE, SODIUM HYALURONATE, SODIUM HYDROXIDE, STEARIC ACID, PARFUM / FRAGRANCE, (F.I.L. B169912/1).

Slika 9. Primjer sastava kozmetičke kreme[22]

Poli(etilen-oksid) netopljiv je u alifatskim ugljikovodicima, dietilen glikolu, etilen glikolu i glicerinu. Pokazuje slabu topljivost pri sobnoj temperaturi u aromatskim ugljikovodicima te je lako topljiv u benzenu i toluenu pri povišenoj temperaturi. Pri sobnoj temperaturi otapa se u vodi u svim omjerima. Vodene otopine polimera velike molekulske mase vrlo su viskozne već pri koncentracijama manjim od 1%. Kada se koncentracija poveća na oko 20 %, otopine su u obliku elastičnog gela.[23]

Budući da u strukturi sadrži kisikov atom, toplinski je nestabilan, no s druge strane kisik mu omogućava miješanje s drugim polimerima (npr. s PVC-om) preko vodikovih veza.[24]

U mješavini s PVC-om može se koristiti kao materijal za pohranu toplinske energije i kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih baterija (Li-ionske).[20] Polimerna baterija se formira u obliku sendvič strukture, tako da je polimer elektrolit između Li- anode i kompozitne katode (slika 10). [25]



Slika 10. Li-polimer baterije[26]

PEO kao čvrsti elektrolit ima prednosti u odnosu na kapljevite elektrolite i organske otopine zbog dobrih elektrokemijskih svojstava, odličnih mehaničkih svojstava i lakoće obrade. Nedostatak njegove primjene kao polimernog elektrolita je činjenica da se radi o djelomično kristalnom polimeru relativno niskog tališta između (57 °C i 76 °C), a pri sobnoj temperaturi vodljivost mu iznosi manje od 10 Scm^{-1}.

Znatniju vodljivost pokazuje pri temperaturama višim od temperature tališta pri kojoj raste udio amorfne faze u polimeru u kojoj se primarno i odvija migracija iona. Također, vodljivost se može povećati dodatkom poli(etilen-glikola), PEG, koji kao omekšavalo smanjuje udio kristalne faze i povećava slobodni volumen.[27]

Koristi se kao komponenta ambalažnih materijala. PEO folije su idealne kao vodotopljivi ambalažni materijal koji se koristi u kućanstvu (slika 11), industriji i poljoprivredi.[20]



Slika 11. PEO folija kao ambalaža za tekući deterdžent[28]

Pokazuje svojstva formiranja filma i zadržavanja vode. Ima visoku topljivost u vodi i nisku toksičnost pa se u farmaceutskoj industriji koristi za kontrolu viskoznosti i stabilizaciju farmaceutskih suspenzija (visokomolekulski PEO), za stvaranje filmskih ovojnica te polimernih matrica topljivih u vodi s mogućnosti kontroliranog otpuštanja aktivne komponente lijeka.[29]

1.3. Otapanje polimera

Proces otapanja polimera razlikuje se od otapanja niskomolekulnih tvari. Osim svojstava pravih otopina, polimerne otopine pokazuju još neka specifična svojstva. To su sposobnost bubrenja, velika viskoznost, spora difuzija te nemogućnost prolaska kroz polupropusnu membranu. Uzrok ovakvom ponašanju je velika razlika u veličini čestica polimera i otapala.[30] Proces otapanja topljivih polimera može trajati od nekoliko minuta do nekoliko dana ili tjedana. Sustavi polimer-otapalo dijele se na prave polimerne otopine, koloidne disperzije i gelove. Topljivost polimera ovisi o temperaturi, otapalu te o svojstvima pojedinog polimera:

- molekulskoj masi: pri određenoj temperaturi topljivost polimera opada s povećanjem molekulske mase
- kristaličnosti: topljivost se smanjuje s povećanjem udjela kristalne strukture; topljivost kristaličnih polimera može se poboljšati zagrijavanjem do temperature nešto niže od tališta kristalne faze
- grananju: općenito topljivost se povećava s granatošću, ali samo do određene granice; dugolančana granatost smanjuje topljvost
- stupnju umreženja: topljivost se smanjuje s povećanjem stupnja umreženja
- polarnosti: polarni polimeri otapaju se u polarnim, a slabo polarni ili nepolarni u nepolarnim otapalima.[31]

Otapanje polimera složeni je proces koji uključuje tri stupnja:

1. Stavljanje polimera u otapalo nema vidljivih znakova interakcije. Polimerna molekula je u čvrstom stanju u trenutku dodatka otapala (slika 12a).
2. Molekule otapala difundiraju u polimer koji ih apsorbira stvarajući gel. Ovaj stupanj obično je odgovoran za cjelokupnu brzinu procesa otapanja polimera (slika 12b).
3. Nabubrene polimerne čestice se razmaknu i difundiraju odvojeno dok se ne stvori prava otopina, tj. jedna homogena faza (slika 12c).[30]



a) b) c)

Slika 12. Proces otapanja polimera[31]

Otapanju polimera obično prethodi proces bubrenja. Razlikuje se ograničeno i neograničeno bubrenje. Neograničeno bubrenje je ono koje spontano prelazi u otapanje. Ograničeno bubrenje je proces kod kojeg se nakon apsorpcije otapala u polimeru ne događa spontano otapanje nabubrenog polimera jer se polimerni lanci ne odijele potpuno jedan od drugoga. Nastaju dvije faze koje su u ravnoteži. Jedna faza je otopina otapala u polimeru i čisto otapalo za potpuno netopljiv polimer, a druga je razrijeđena otopina polimera u otapalu.[30]

Bubrenje polimera razlikuje se s obzirom na to jesu li polimeri linearni ili umreženi. Linearni polimeri nakon nekog vremena bubrenja mogu se promjenom temperature ili koncentracije otopiti u nekom otapalu. Umreženi polimeri imaju lance koji se bubrenjem ne mogu međusobno odvojiti pa su netopljivi te stvaraju polimerni gel. Topljivost polimera u raznim otapalima jedno je od najbitnijih parametara za njihovu primjenu. Obično se topljivost iskazuje otapanjem ili neotapanjem u standardnim organskim otapalima, vodi, te otapalima karakterističnima za primjenu tog polimera.[32]

Zbog velike razlike u veličini molekula, odnosno molekulske mase polimera i otapala, koncentraciju polimerne otopine nije prikladno izražavati preko molnih udjela kao što je to uobičajeno za niskomolekulske tvari. Naime, molekulska masa polimera toliko je velika da čak i kod velikog sadržaja polimera molni udio je vrlo mali, dok je molni udio niskomolekulnog otapala približno jednak. Stoga se koncentracija polimernih otopina najčešće izražava kao grami polimera u 100 mL otapala (g/100 mL) ili preko masenih i volumnih udjela.[30]

1.4. Toplinska razgradnja polimera

Polimeri, kao i svi ostali materijali podložni su procesima dugotrajne, a često i ubrzane razgradnje, što za posljedicu ima pogoršanje mnogih svojstava od mehaničkih, kemijskih, toplinskih ili električnih do promjene boje i izgleda. [1]

Općenito, razgradnja polimera obuhvaća razgradnju pod utjecajem topline (toplinska razgradnja), kisika (oksidacijska razgradnja) i atmosferilija (starenje), mehaničkih opterećenja, zračenja, bioloških utjecaja ili najčešće njihovom kombinacijom.[25]

Toplinska stabilnost polimera izravno ovisi o njihovoj strukturi. Polimeri koji sadrže samo anorganske elemente u temeljnom lancu makromolekula toplinski su postojaniji od organskih, međutim podložniji su hidrolitičkoj i oksidacijskoj razgradnji. Također, makromolekule sa strukturama koje imaju veliku rezonantnu energiju pokazuju vrlo veliku toplinsku postojanost.

Reakcije toplinske razgradnje polimera, s obzirom na nastale produkte, mogu se podijeliti u tri skupine. Prvoj skupini pripadaju reakcije u kojima se temeljni polimerni lanci razgrađuju uz gotovo potpunu eliminaciju monomernih jedinica. Ta se reakcija naziva reakcijom *depolimerizacije,* a zapravo je obrnut proces od reakcije polimerizacije. Druga vrsta reakcija toplinske razgradnje je određeno statističko pucanje primarnih kemijskih veza, dok se treća vrsta reakcija zbiva u polimerima s funkcionalnim skupinama gdje zagrijavanjem dolazi do njihove eliminacije.[1]

Istraživanje mehanizma toplinske razgradnje važno je za razumijevanje preradbe, skladištenja i uporabe polimera te njegovog mogućeg recikliranja. Najčešće se toplinska razgradnja (stabilnost) polimernih materijala određuje dinamičkom termogravimetrijom.[27]

1.4.1. Toplinska razgradnja poli(etilen-oksida)

Prisustvo O_2 u okosnici alifatskog lanca polimera rezultira toplinskom nestabilnošću PEO-a zato što je C-O veza manje stabilna od C-C veze. PEO je podložan utjecaju kisika iz zraka te se razgrađuje i u čvrstom stanju i u otopini. Zabilježeno je da se ta razgradnja ubrzava povišenjem temperature i nakon izlaganja UV svjetlu.[24] Molekulska masa PEO-a također utječe na brzinu razgradnje pri čemu se PEO manje molekulske mase brže razgrađuje.

U inertnoj atmosferi, PEO pokazuje stabilnost do otprilike 280 °C, a zatim se razgradnja nastavlja nakon naglog gubitka mase između 300-400 °C.[33] To podrazumijeva da se razgradnja odvija statističkim cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulni razgradni produkti – etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan, metoksi metan), formaldehid, etilen oksid, voda, CO i CO_2.[34]

1.5. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija

Kinetički podatci o reakcijama u čvrstom stanju od praktičnog su interesa za velik broj tehnološki važnih procesa kao što je termooksidacijska i toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina.

Kinetika kemijskih reakcija proučava brzinu pretvorbe reaktanata u produkte i mehanizam pretvorbe. Dva su osnovna razloga izračunavanja brzine kemijske reakcije, odnosno provođenja kinetičke analize. Prvi je razlog određivanje ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa, kao što su temperatura, tlak i koncentracija, što omogućava predviđanje brzine kemijske reakcije za bilo koje uvjete, a ne samo za eksperimentalne uvjete iz kojih je ta ovisnost određena. Drugi je razlog istraživanje mehanizma kemijske reakcije. Pod mehanizmom kemijske reakcije u homogenoj fazi općenito se misli na slijed elementarnih reakcija od početnih reaktanata do konačnih produkata, dok u heterogenim sustavima uvijek mora postojati i fizički proces prijenosa tvari do granične površine faza na kojoj se odigrava kemijska reakcija.[33]

Stoga je za poznavanje mehanizma heterogenih kemijskih reakcija potrebno poznavati sve moguće elementarne reakcije i fizičke procese te brzine kojima se isti odvijaju.

Eksperimentalne tehnike iz kojih se dobivaju podatci za provođenje kinetičke analize najčešće ne mogu mjeriti brzinu elementarnih reakcija već ukupnu brzinu, a dobro je poznato kako najsporija elementarna reakcija ima najveći utjecaj na ukupnu brzinu reakcije. Iz navedenog slijedi da se na osnovu ukupne brzine reakcije i kinetičkog modela koji ju opisuje rijetko kada može zaključiti o stvarnom mehanizmu procesa, pa je prikladnije u ovim slučajevima umjesto pojma "mehanizam" koristiti pojam "kinetička shema" procesa. Kinetička shema definira se kao slijed elementarnih reakcija koje utječu na promjene fizičkih svojstava zabilježenih toplinskim metodama analize.[35]

Razvoj kinetičkih modela, odnosno izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda. Pod pojmom "kinetički model" misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. To je najčešće polinom, eksponencijski ili potencijski izraz i određuje se na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja. Kinetički modeli pretpostavljeni temeljem poznatog mehanizma reakcije nazivaju se mehanistički kinetički modeli, dok se empirijski kinetički modeli donose usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavki o mogućem mehanizmu. Kinetički model, bilo mehanistički ili empirijski, mora se eksperimentalno potvrditi ili odbaciti testiranjem s eksperimentalnim rezultatima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti. [33]

1.5.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera

Toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina u većini slučajeva predstavlja složen, proces od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva, aktiviran djelovanjem toplinske energije izvana. Cilj kinetičke analize je potpuno kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija dobivaju se primjenom termoanalitičkih metoda kao što su termogravimetrijska analiza (TG), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna toplinska analiza (DTA) pri izotermnim i dinamičkim uvjetima.[36]

Budući da nisu u stanju detektirati elementarne reakcije i njihov slijed već samo ukupnu promjenu promatranog fizičkog svojstva one ne daju nikakve informacije o mehanizmu kemijske reakcije. Stoga se često koriste u kombinaciji s Fourier-transform infracrvenom spektroskopijom (FTIR), plinskom kromatografijom (GC) i masenom spektroskopijom (MS) za analizu plinovitih produkata reakcije ili rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i FTIR-om za analizu čvrstih produkata reakcije.

Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se kinetičkom jednadžbom za reakcije u jednom stupnju koja se definira kao produkt dviju funkcija, od kojih jedna ovisi o temperaturi, a druga o stupnju konverzije: [33]

$$r = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T) \cdot f(\alpha) \tag{1}$$

gdje je r brzina reakcije (min^{-1}), $k(T)$ konstanta brzine reakcije (min^{-1}), $f(\alpha)$ kinetički model, T temperatura (K), t vrijeme (min), α konverzija.

Za TG mjerenja konverzija se definira kao omjer gubitaka mase u bilo kojem trenutku i ukupnog gubitka mase za dani stupanj razgradnog procesa:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \tag{2}$$

gdje je m trenutna masa uzorka, m_0 početna masa uzorka i m_f konačna masa uzorka. Za konstantu brzine reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k(T) = A \cdot \exp(-\frac{E}{\mathrm{R}T}) \cdot f(\alpha) \tag{3}$$

gdje je A predeksponencijalni faktor (min^{-1}), E aktivacijska energija ($Jmol^{-1}$) i R opća plinska konstanta ($JK^{-1}mol^{-1}$). Uvrštavanjem jednadžbe (3) u jednadžbu (1) dobije se opća kinetička jednadžba:[36]

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A \cdot \exp(-\frac{E}{\mathrm{R}T}) \cdot f(\alpha) \tag{4}$$

Ova jednadžba opisuje ukupan proces i njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti E, A i $f(\alpha)$, odnosno tzv. "kinetički triplet" mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost. Budući da eksperimentalne tehnike ne mogu detektirati

elementarne reakcije, tako i Arrheniusovi parametri nisu stvarni, već ukupni (prividni) parametri procesa i pravo je pitanje kako ih ispravno interpretirati. [33]

1.5.2. **Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke** termogravimetrije

Dinamička TG analiza provodi se konstantnom brzinom zagrijavanja $\beta=dT/dt$, pri čemu opća kinetička jednadžba (6) poprima oblik:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \beta \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = A \cdot \exp(-\frac{E}{\mathrm{R}T}) \cdot f(\alpha) \qquad (5)$$

U integriranom obliku ova jednadžba ima oblik:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{f}(\alpha)} = \frac{\mathrm{A}}{\beta} \int_0^{T} \exp\left(-\frac{E}{\mathrm{R}T}\right) \mathrm{d}T \qquad (6)$$

Za rješavanje ovih jednadžbi, odnosno određivanje kinetičkih parametara iz eksperimentalnih podataka, postoji veliki broj metoda koje su diferencijalne ako se zasnivaju na jednadžbi (5), odnosno integralne ako se zasnivaju na jednadžbi (6). Najčešći pristup određivanju kinetičkih parametara iz DTG podataka temelji se na podešavanju unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podatcima (engl. *model-fitting*).[36]

Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju i njihovi integralni oblici prikazani su u tablici 2. Postoje metode izračunavanje kinetičkih parametara iz samo jedne eksperimentalne termogravimetrijske krivulje pri čemu se dobiju prosječne vrijednosti energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora. Ove metode nisu pouzdane budući da one ne ukazuju na složenost imoguće promjene u mehanizmu i kinetici procesa promjenom T i α. Također, jedna te ista TG krivulja može biti jednako dobro opisana vrlo različitim kinetičkim modelima.[36]

Tablica 2. Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju[37, 38.]

Mehanizam	Oznaka	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Red reakcije	*Fn*[a]	$(1-\alpha)^n$	$-\ln(1-\alpha)$, za n = 1 $(1-(1-\alpha)^{(-n+1)})/(-n+1)$, za n ≠ 1
Statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)	*Am*[b] $(0,5 \leq m \leq 4)$	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(1-1/m)}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/m}$
Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)	*R2*	$(1-\alpha)^{1/3}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Reakcija na granici faza (sferična simetrija)	*R3*	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Jednodimenzijska difuzija	*D1*	$1/2\alpha$	$\alpha\ 2$
Dvodimenzijska difuzija	*D2*	$1/[-\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Trodimenzijska difuzija (Jander)	*D3*	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)1/3])$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Trodimenzijska difuzija (Ginstling-Brounshtein)	*D4*	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zakon potencija	*Pz*[c]	$z\alpha(1-1/z)$	$\alpha 1/z$

[a] $n = 1/2$ odgovara reakciji na granici faza (R2),

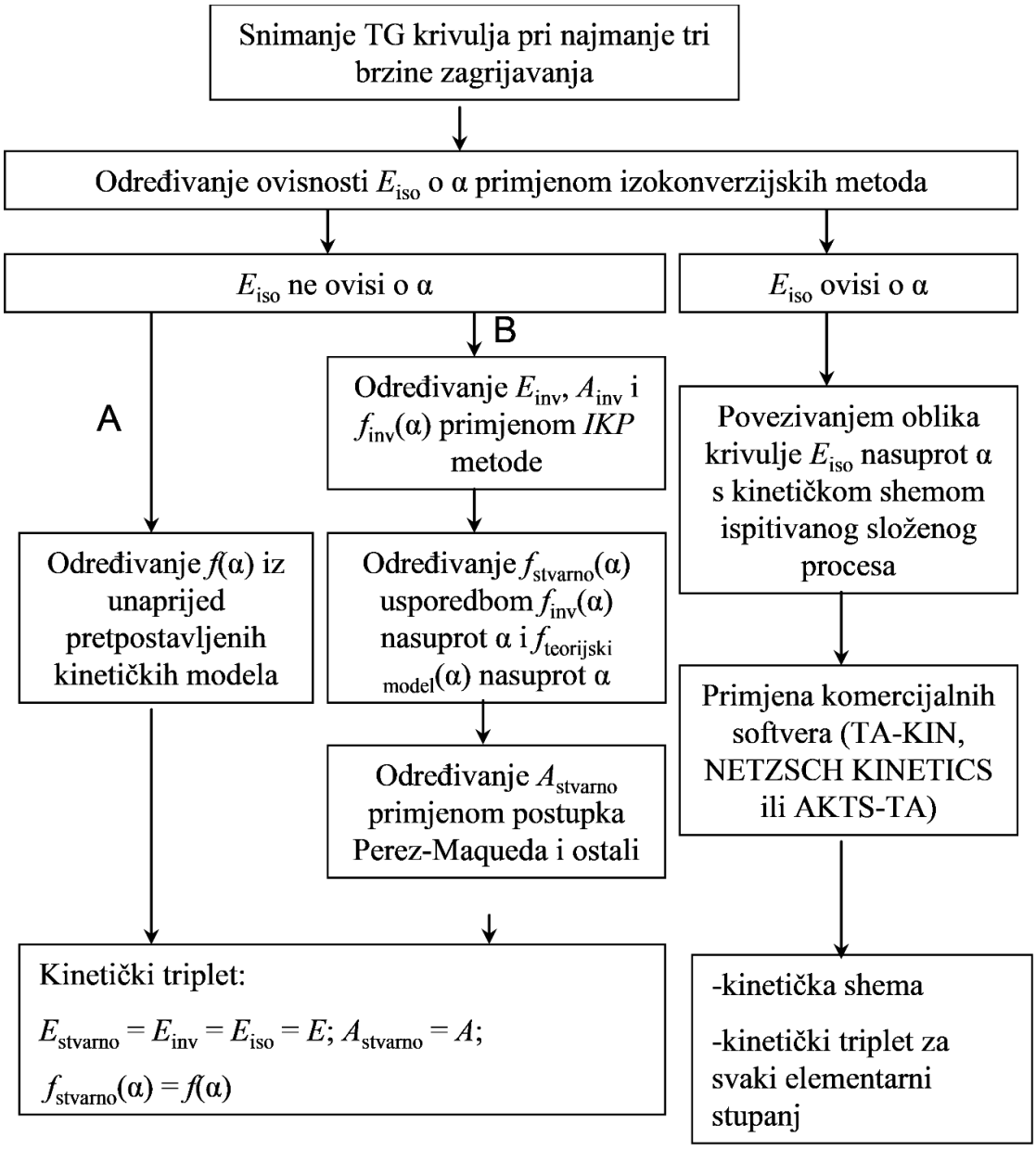
$n = 2/3$ reakciji na granici faza (R3);

$n = 1$ odgovara Avrami Erofeevom kinetičkom modelu kada je $m = 1$.

[b] m je cijeli broj (1, 2, 3 i 4) kada je rast nukleusa proporcionalan graničnoj fazi, ali može imati i vrijednosti 0,5, 1,5 i 2,5 ako difuzija kontrolira rast nukleusa.

[c] $z = 2/3$, 2, 3 ili 4.

Danas je opće prihvaćeno mišljenje da je za pouzdano određivanje kinetičkih parametara potrebno snimiti najmanje tri eksperimentalne TG krivulje pri različitim brzinama zagrijavanja te pomoću izokonverzijskih metoda odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji. Budrugeac je predložio opći algoritam za izračunavanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka prikazan na slici 13.[36]



Slika 13. Opći algoritam za određivanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka[36]

Izokonverzijske metode, koje se još nazivaju i *model-free* metode omogućavaju pouzdano izračunavanje aktivacijske energije bez pretpostavljanja modela f*(α)*. Izokonverzijske metode kinetičke analize dijele se na linearne i nelinearne. Kod lineranih metoda energija aktivacije procjenjuje se iz nagiba pravca, dok se u integralnim i diferencijalnim nelinearnim metodama energija aktivacije procjenjuje iz specifičnih minimalnih uvjeta.

Najpoznatije linearne integralne izokonverzijske metode su Flynn-Wall-Ozawa (FWO) i modificirana Kissingerova (Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)) metoda, a linearna diferencijalna izokonverzijska metoda je Friedmanova (FR).[20]

Flynn-Wall-Ozawa i Kissinger-Akahira-Sunose metoda temelje se na jednadžbi (7), odnosno (8):

$$\log \beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2{,}315 - 0{,}4567 \cdot \frac{E}{RT} \tag{7}$$

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \tag{8}$$

Crtanjem ovisnosti log β, odnosno ln(β/T^2) nasuprot $1/T$ za svaki α=*konst*. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.[20]

Friedmanova metoda osniva se na jednadžbi (9):

$$\ln \left[\beta \frac{d\alpha}{dT}\right] = ln \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \tag{9}$$

Također, crtanjem ovisnosti ln [β $d\alpha/dT$] nasuprot $1/T$ za svaki α=*konst*. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.[20]

Oblik ovisnosti energije aktivacije o konverziji daje uvid u složenost procesa toplinske razgradnje polimera. Ukoliko se energija aktivacije ne mijenja s konverzijom može se zaključiti da se radi o jednostavnom jednostupanjskom procesu. S druge strane, promjena aktivacijske energije karakteristična je za složene procese tijekom kojih se odvija više kemijskih reakcija (paralelne, sljedbene, povratne), odnosno fizikalnih procesa.

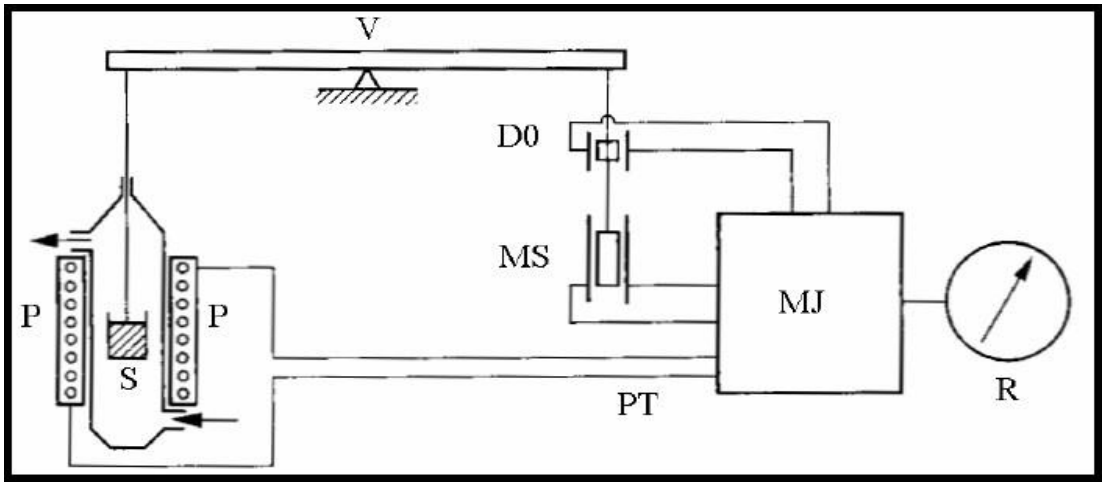
U literaturi se mogu pronaći podatci o kinetičkoj analizi PEO-a različitim metodama.

U radu autora N. Stipanelov Vrandečić et al. objavljeni su rezultati kinetičke analize prahova PEO-a različitih molekulskih masa.[29] Cilj ovog rada bio je utvrditi utječe li način pripreme uzorka PEO-a na rezultate termogravimetrijske analize, odnosno na izračunatu vrijednost aktivacijske energije te je usporediti s podatcima u literaturi.

1.6. Termogravimetrijska analiza

Termogravimerija (TG) je tehnika koja mjeri promjenu mase uzorka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi ili o vremenu pri zadanoj temperaturi.

Ukoliko se mjeri promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu radi se o *izotermnoj termogravimetriji*, a ako se mjeri njena ovisnost o temperaturi radi se o *neizotermnoj ili dinamičkoj termogravimetriji*. Pogodna je za brzu procjenu toplinske postojanosti polimernog materijala na uzorku reda veličine miligrama, odnosno za procjenu brzine razgradnje. Ukoliko se poveže s FT-IR spektrometrom, plinskim kromatografom ili masenim spektrometrom služi i za identifikaciju produkta razgradnje.[17] TGA je analiza koja se zapravo temelji na visokoj preciznosti triju mjerenja, a to su promjena mase, temperatura i promjene temperature.



Slika 14. Shematski prikaz TG uređaja (V-vaga, S-uzorak, P-pećnica, PT-programiranje temperature, D0-detektor nulte točke, MS-magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ-modularna jedinica, R-registracijski uređaj) [2]

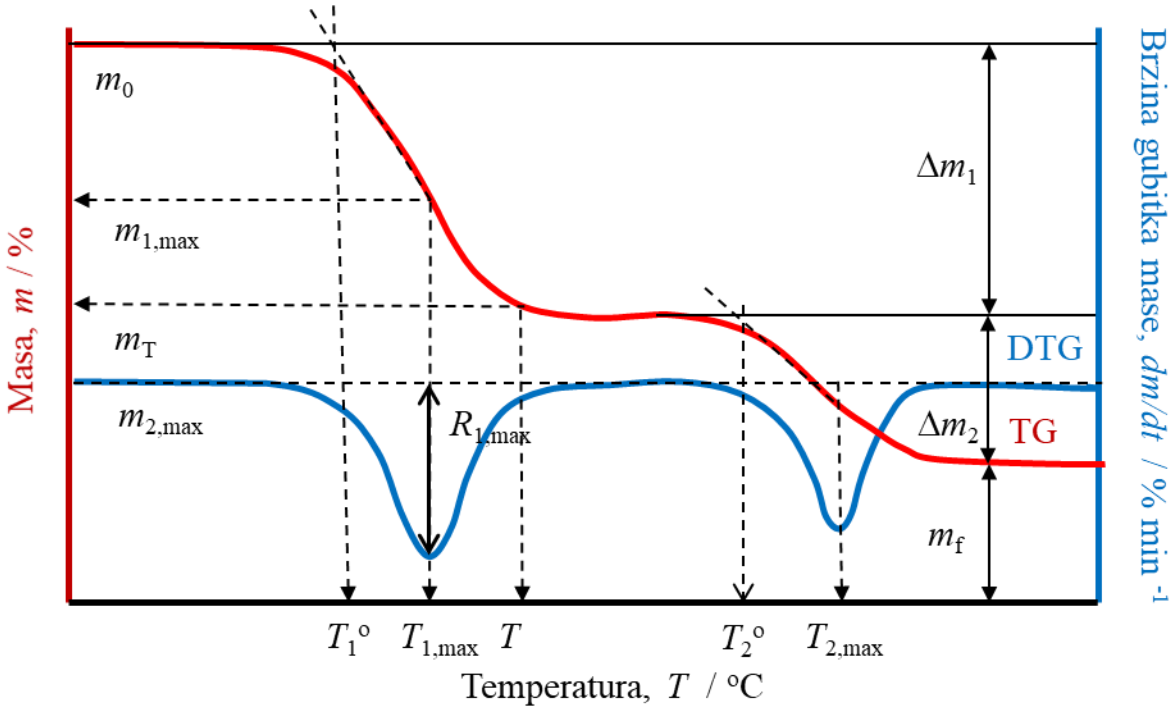
Uređaj za TG analizu sastavljen je od nosača uzorka spojenog s termovagom i peći koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj atmosferi (argon ili dušik) ili reaktivnoj atmosferi (kisik ili zrak). Prevelika protok plina može poremetiti mehanizam ravnoteže, dok niska brzina strujanja neće ukloniti plinove proizvoda. Stoga se uobičajeno koristi protok od 10-30 cm^3 min^{-1}.[39] Na slici 14 shematski je prikazan TG uređaj i vidi se da je jedan krak vage na kojem se nalazi ispitivani uzorak umetnut u termopeć. Uslijed promjene mase uzorka dolazi do otklona vage iz ravnoteže koji se automatski kompenzira pomoću električnog modulatora. Na taj način je promjena jakosti struje izravno proporcionalna promjeni mase ispitivanog uzorka.[2]

U većini TG analiza gubitak mase (s obzirom na početnu masu uzorka) je veličina koja se očitava kao rezultat. Tako rezultati TG analiza mogu biti prikazani kao gubitak mase u ovisnosti o temperaturi (ili vremenu), što onda predstavlja TG krivulja, ili kao brzina gubitka mase u ovisnosti o temperaturi, što predstavlja diferencijalnu (DTG) krivulju.[30]

TG krivulja pokazuje manje ili više oštrih gubitaka mase uzorka koji su međusobno odijeljeni platoima konstantne mase. Za razliku od TG krivulje, diferencijalna (DTG) krivulja pokazuje ovisnost brzine promjene mase o temperaturi što daje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima u procesu razgradnje uzorka. Mjerenjem relativnih površina ispod maksimuma moguće je procijeniti relativan gubitak mase pojedinih komponenti.[39]

Moguće je dobiti različite oblike krivulje što ovisi o uvjetima eksperimenta, brzini zagrijavanja, obliku i masi ispitivanog uzorka te plinu koji protječe kroz peć.

Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, npr. sadržaj pojedine komponente u ispitivanom materijalu (različite hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal i sl.) ili udjel toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena.[39]



Slika 15. Krivulje dinamičke termogravimetrije: TG- integralna, DTG-derivativna [40]

Karakteristike TG i DTG krivulja su:

- $T_1°$, $T_2°$- temperature početka pojedinog stupnja razgradnje / °C
- $T_{1,max}$, $T_{2,max}$ - temperature pri maksimalnim brzinama razgradnje / °C
- $m_{1\ max}$, $m_{2\ max}$ - ostatne mase pri maksimalnim brzinama razgradnje / °C
- Δm_1, Δm_2 - gubitci mase u pojednom razgradnom stupnju / %
- m_T - masa uzorka pri odabranoj temperaturi T / %
- m_f - ostatna masa uzorka na kraju procesa razgradnje / %.
- R_{max} - maximalna brzina razgradnje (°Cmin^{-1}).[40]

1.7. Infracrvena spektroskopija

Spektroskopija infracrvenog zračenja jedna je od značajnijih instumentalnih tehnika za proučavanje građe molekula i stukture tvari, posebno u analizi organskih spojeva.

Infracrveno područje može se podijeliti na tri dijela (prikazno u tablici 3).

Tablica 3. Područje infracrvenog zračenja

Područje	Valna duljina, λ/ μm	Valni broj, υ/ cm^{-1}	Frekvencija, ν/ Hz
Blisko	0,78 - 2,5	12800 - 40000	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$
Srednje	2,5 – 500	4000 - 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ - $6,0 \cdot 10^{14}$
Daleko	500 – 1000	200 – 10	$6,0 \cdot 10^{14}$ - $3,0 \cdot 10^{14}$

U području bliskog infracrvenog zračenja događaju se elektronski prijelazi nižih energija kao i neke promjene u vibracijskim, odnosno rotacijskim razinama molekula. Srednje područje infracrvenog zračenja je ono u kojem se uglavnom nalaze vibracijsko-rotacijske promjene većine molekula, pa je to područje od posebne važnosti. U području dalekog infracrvenog zračenja opažaju se mnoge čiste promjene u rotacijskim razinama u molekuli, za razliku od bliskog i srednjeg, gdje se promjene vibracijskih razina superponiraju s promjenama u rotacijskim razinama. Zračenje čije su energije manje od 20 cm^{-1} naziva se mikrovalnim odnosno radiovalnim.[41]

Za infracrvenu spektroskopiju najvažnije je područje 4000–400 cm^{-1}. U tom se području javljaju temeljne molekulne vibracije koje obuhvaćaju:

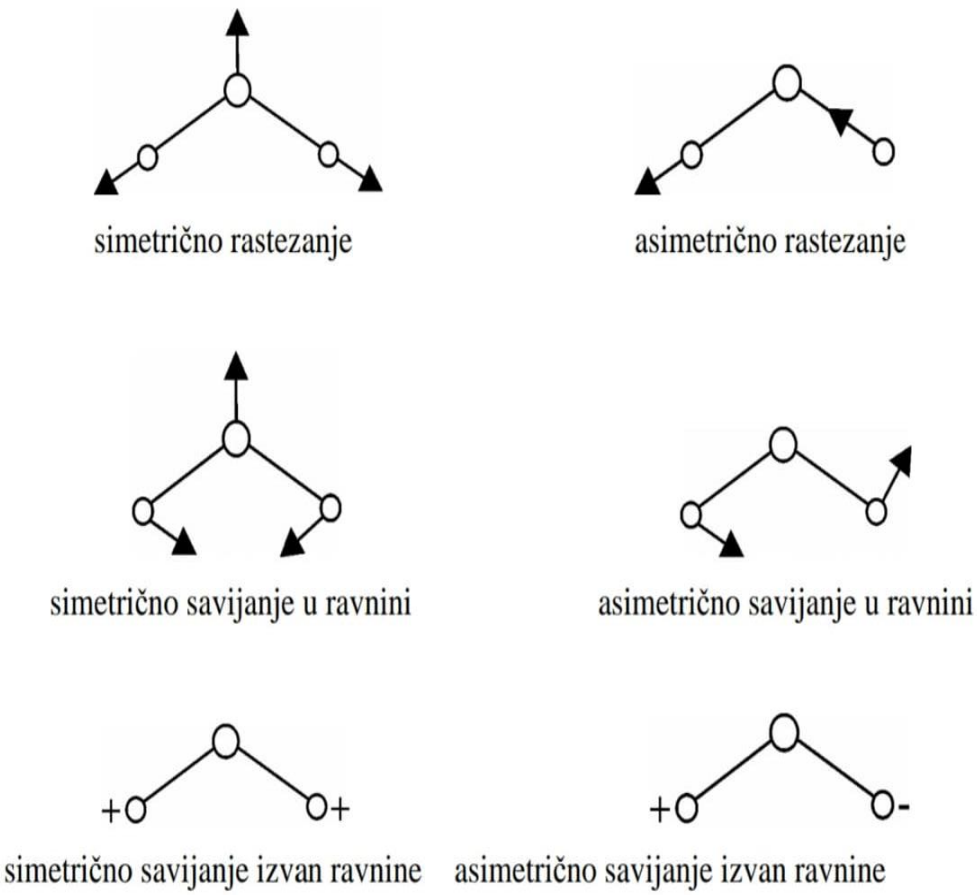
- promjenu duljine veze tj. rastezanje veze (engl. *stretching*)
- promjenu kuta između veza tj. savijanje veze (engl. *bending*)

Rastezanje veze se obično označava simbolom ν te može biti "u fazi" tj. simetrično rastezanje (vibracijom se ne mijenja simetrija molekule) ili "izvan faze" tj. asimetrično rastezanje (vibracijom se gubi jedan ili više elemenata simetrije molekule).[2]

Savijanje veze može biti u ravnini (vibracija se obično zove deformacija i označava simbolom δ) i izvan ravnine (simbol γ). Savijanje u ravnini predstavlja promjenu kuta jedne ili više veza uz približno nepromijenjene međuatomske udaljenosti. Može biti simetrično (škarenje, eng. *scissoring*) i asimetrično (njihanje, eng. *rocking*).

Savijanja izvan ravnine su složena gibanja u kojima se često mijenja više kutova dok duljina veze ostaje približno nepromijenjena, a mogu se ostvariti i kao torzija veze (simbol τ). Savijanje izvan ravnine također može biti simetrično (klaćenje, engl. *waging*) i asimetrično (uvijanje, engl. *twisting*).[2]

Navedene vrste vibracija prikazane su na primjeru troatomske molekule na slici 16.



Slika 16. Primjeri vibracija istezanja i savijanja[2]

Molekula može apsorbirati zračenje samo ako je frekvencija ulaznog IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule. To znači da će se apsorpcijom povećati vibracijska gibanja malog dijela molekule, dok će gibanja u ostatku molekule ostati nepromijenjena. Apsorbirano zračenje bit će zabilježeno u IR spektru kao apsorpcijska vrpca. Stoga za nastajanje apsorpcijske vrpce u IR spektru potrebna je promjena duljine veze ili kuta između veza te da se apsorpcijom IR zračenja mijenja dipolni moment molekule. Što je veća promjena dipolnog momenta bit će veći intenzitet apsorpcijske vrpce. U svakom infracrvenom spektru uočavaju se dva područja: područje frekvencija funkcionalnih skupina i područje tzv. otiska prsta (engl. *finger print*).[2]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

U radu je korišten prah poli(etilen-oksida), molekulne mase Mw= 300 000, Polyox™ WSR N750, proizvođača The Dow Chemical Company, Midland, SAD. Kao otapalo korištena je destilirana voda i etanol.

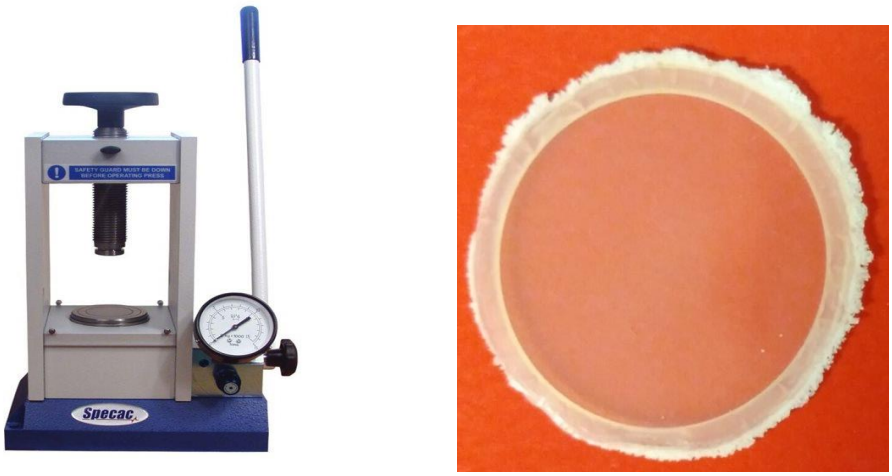
2.2. Priprema uzorka

U eksperimentalnom dijelu rada uzorak PEO pripravljen je na 4 načina:

UZORAK I	Prah
UZORAK II	Film dobivena toplim presanjem
UZORAK III	Film dobiven izlijevanjem iz otopine, sušen bez primjene vakuuma
UZORAK IV	Film dobiven izlijevanjem iz otopine, sušen uz primjenu vakuuma

2.2.1. Priprema uzorka toplim prešanjem

Filomovi PEO–a debljine 0,0576 mm izrađeni su pomoću ručne hidraulične preše Dynisco LME 230, proizvođača Specac. Polimerni prah prešan je 45 sekundi pri temperaturi 120 °C i pritisku 50,99 Nmm^{-2}.



a) b)

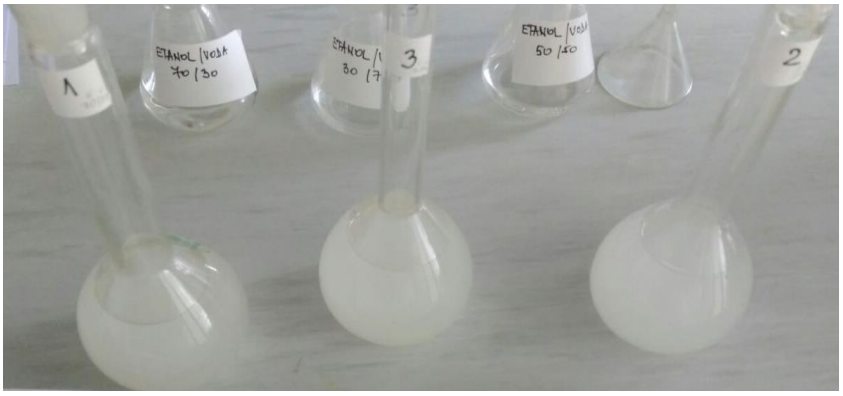
Slika 17. a) Specac ručna hidraulična preša[42] **b)** Prešani uzorak

2.2.2. Priprema uzorka u obliku filma izlijevanjem iz otopine

Početna 4 %-tna otopina poli(etilen-oksida), molekulne mase 300 000, dobivena je otapanjem 4g PEO u 100 mL mješavine otapala etanol/destilirana voda. Pripravljene su tri otopine s različitim omjerima otapala :

- etanol : destilirana voda = 70:30
- etanol : destilirana voda = 50:50
- etanol : destilirana voda = 30:70.

Odvagani prah prenesen je u odmjernu tikvicu i prekriven dijelom otapala te ostavljen preko noći da se osigura dovoljno vremena za proces bubrenja. Nakon toga dodana je nova količina otapala te je proces otapanja proveden uz zagrijavanje na vodenoj kupelji (T ≈ 50 °C). Odmjerne tikvice su ohlađene i nadopunjene do oznake.



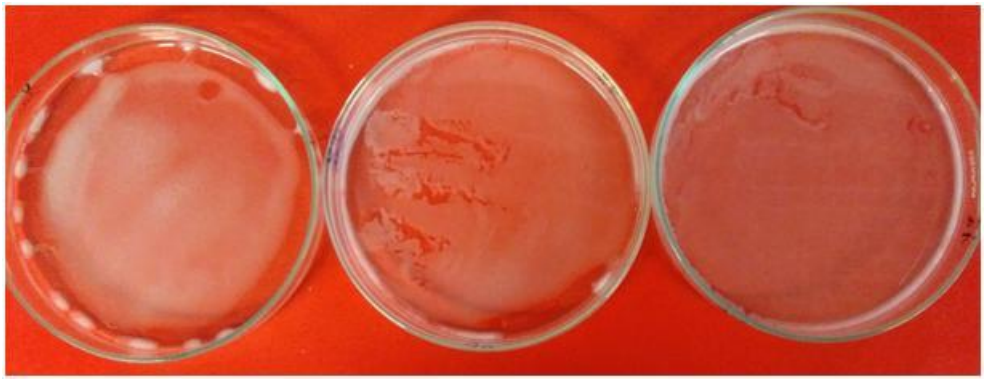
Slika 18. Pripravljene otopine poli(etilen-oksida) u smjesi otapala etanol/voda

Sadržaj svake tikvice pojedinačno je prebačen u tikvicu s okruglim dnom koja je spojena na vodeno hladilo te zagrijavan do 70 °C uz reflux uz konstantno miješanje 2 h (slika 19).



Slika 19. Aparatura za zagrijavanje uz reflux

Dobivene mliječno bijele otopine izlivene su u Petrijeve zdjelice. Uzorci su zatim sušeni u sušioniku 1 dan pri temperaturi 40 °C, 1 dan pri 50 °C i nakon toga u vakuum sušioniku pri 70 °C tijekom 3 dana. Nakon sušenja pri temperaturi višoj od temperature taljenja PEO-a dobio se mokri film mliječno bijele boje te mirisa na octenu kiselinu. Uzorak nakon hlađenja nije prešao u čvrsto stanje (slika 20).



Slika 20. Uzorci dobiveni nakon sušenja pri temperaturi višoj od temperature tališta PEO

Budući da u prethodno opisanom postupku nisu dobiveni filmovi odgovarajuće kvalitete postupak je ponovljen otapanjem 4 g praha PEO u 100 mL destilirane vode.

Sadržaj tikvice je prebačen u Erlenmeyerovu tikvicu s brušenim čepom, zatvoren te zagrijavan do 70 °C uz miješanje 2 h kako je prikazano na slici 21.



Slika 21. Aparatura za zagrijavanje

Dobivena mliječno bijelu otopina izlivena je u dvije Petrijeve zdjelice. Jedan dio uzorka sušen je 1 dan pri temperaturi 40 °C, 1 dan pri 50 °C dok je drugi dio uzorka sušen još i u vakuum sušioniku pri 50 °C tijekom 3 dana. Sušenjem pri temperaturi nižoj od temperature taljenja PEO-a dobiveni su filmovi zadovoljavajuće kvalitete (slika 22).



Slika 22. Film pripremljen izlijevanjem iz otopine dobiven sušenjem pri temperaturi nižoj od tališta PEO

2.3. Metoda rada i aparatura

2.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska razgradnja različito priređenih uzoraka poli(etilen-oksida) provedena je pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Perkin-Elmer Pyris 1 TGA (slika 23). Radni uvjeti snimanja TG krivulja prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Radni uvjeti snimanja TG krivulja

Početna temperatura / °C	50
Konačna temperatura / °C	550
Brzina zagrijavanja / °C min^{-1}	2,5 ; 5 ; 10 ; 20
Masa uzorka / mg	10 ± 0,5



Slika 23. Aparatura za termogravimetrijsku analizu Perkin-Elmer Pyris 1 TGA[43]

Postupak rada:

1. Uključiti računalo. Otvoriti plin. Uključiti Pyris 1 TGA. Pokrenuti Pyris 1 TGA Manager.
2. Kalibrirati masu i temperaturu ako uređaj nije kalibriran za zadano područje analize i brzinu zagrijavanja.
3. U Method Editor-u upisati sve potrebne podatke prije pokretanja metode (Sample Info, Inital State, Program, View Program).
4. Postaviti peć u radni položaj (Raise Furance) te izvagati praznu platinsku posudicu (Zero Weight).
5. Spustiti peć (Lower Furnace) i u posudicu staviti uzorak mase 5-10 mg (Sample Weight).
6. Ponovo postaviti peć u radni položaj i nakon stabilizacije od par minuta očitati masu uzorka (Sample Weight) i pokrenuti programirano zagrijavanje uzorka.
7. Po završetku procesa zagrijavanja prijeći u program analize (Data Analysis).
8. Analizirati krivulju.

2.3.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopska analiza provedena je HATR tehnikom na ravnom kristalu od ZnSe (kut upadne zrake 45°) u području valnih brojeva 4000-650 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1}. Snimanje infracrvenih spektara izvršeno je pomoću Perkin Elmerovog Spectrum One računalnog programa uređajem prikazanim na slici 24.

Nakon pokretanja programa snimljen je spektar pozadine koji instrument automatski oduzima od spektra uzorka. Uzorak je nanesen na kristal ZnSe prikladan za snimanje kapljevitih uzoraka. Odabrani su radni uvjeti i snimljen je spektar uzorka.

.

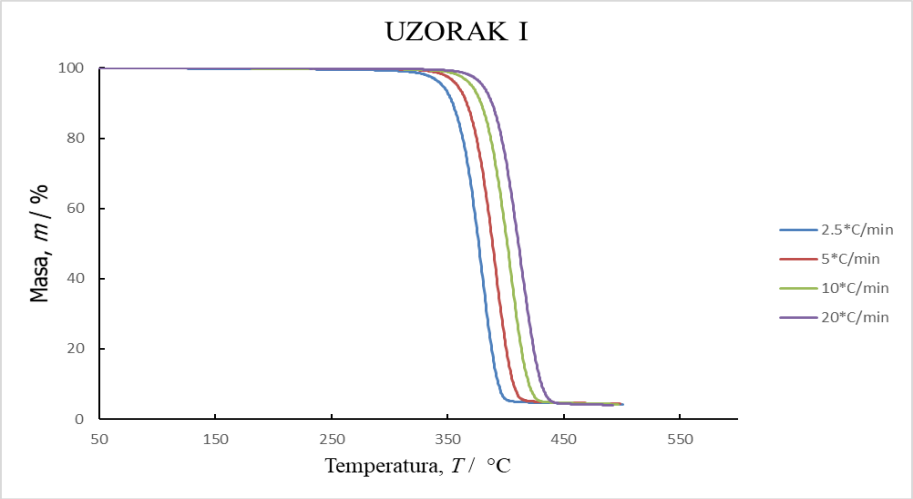


Slika 24. FT-IR spektrometar s dodatkom za snimanje HATR tehnikom

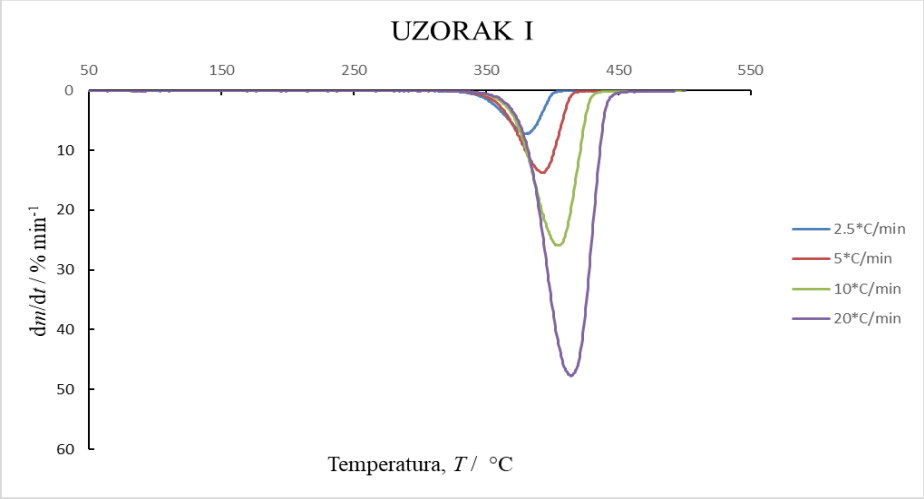
3. REZULTATI RADA

3.1. Termogravimetrijska analiza

TG i DTG krivulje dinamičke termogravimetrijske razgradnje uzorka poli(etilen-oksida) pripravljenog na različite načine snimljene su za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja (2,5, 5, 10 i 20 °C min^{-1}) i prikazane na slikama 25 - 28. Karakteristike krivulja određene prema primjeru na slici 15, dane su u tablici 5.

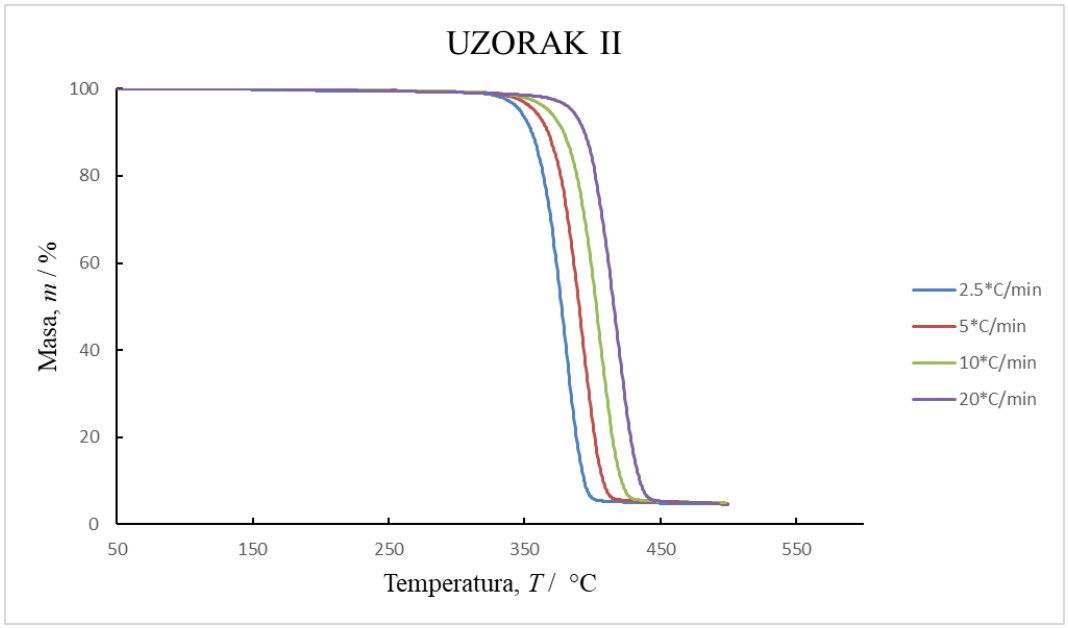


a)

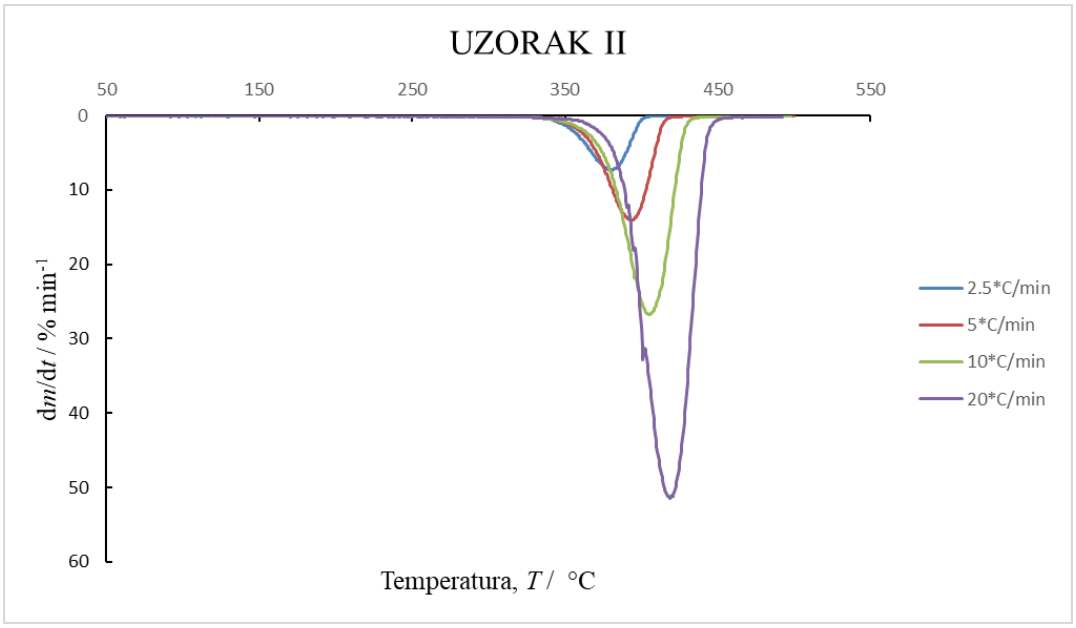


b)

Slika 25. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje uzorka I pri različitim brzinama zagrijavanja

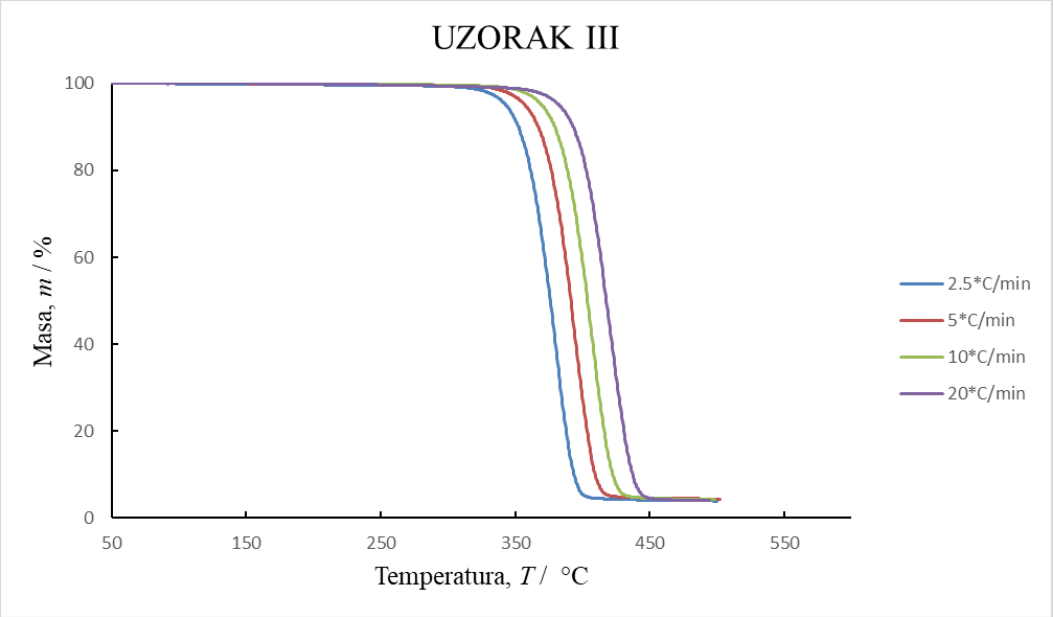


a)

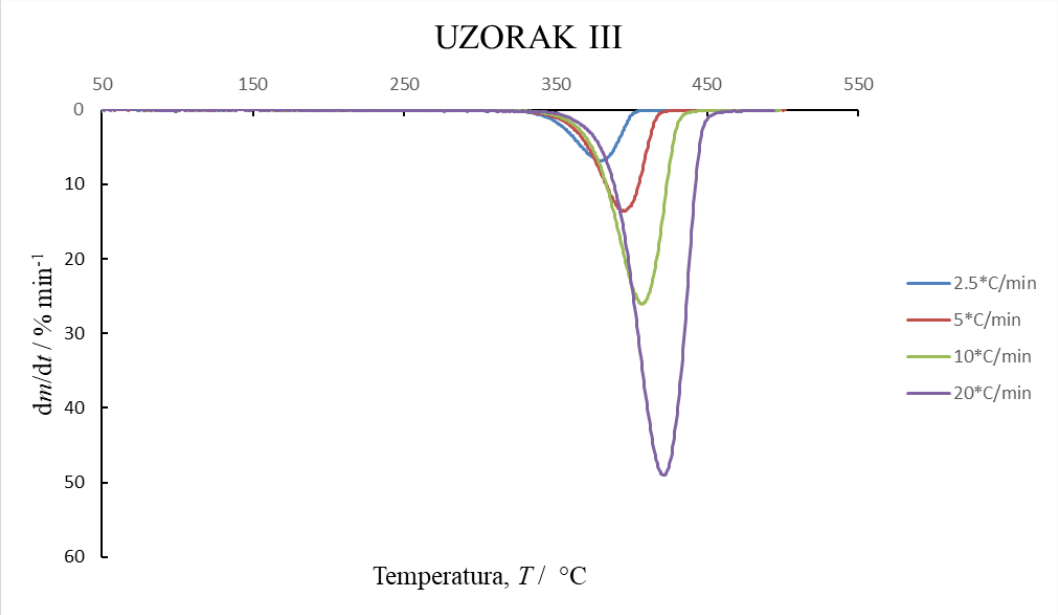


b)

Slika 26. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina uzorka II pri različitim brzinama zagrijavanja

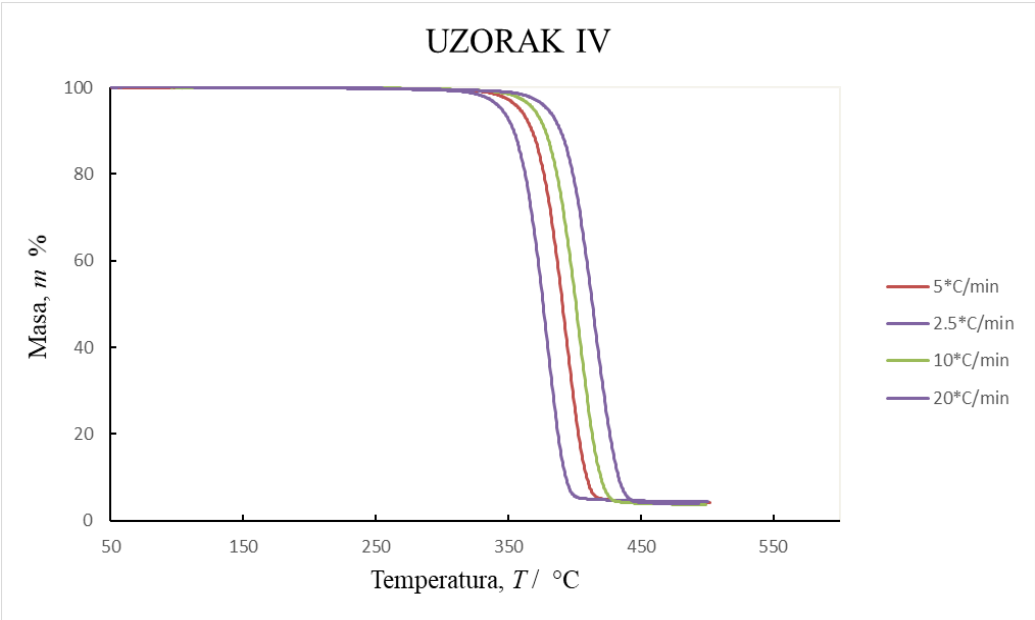


a)

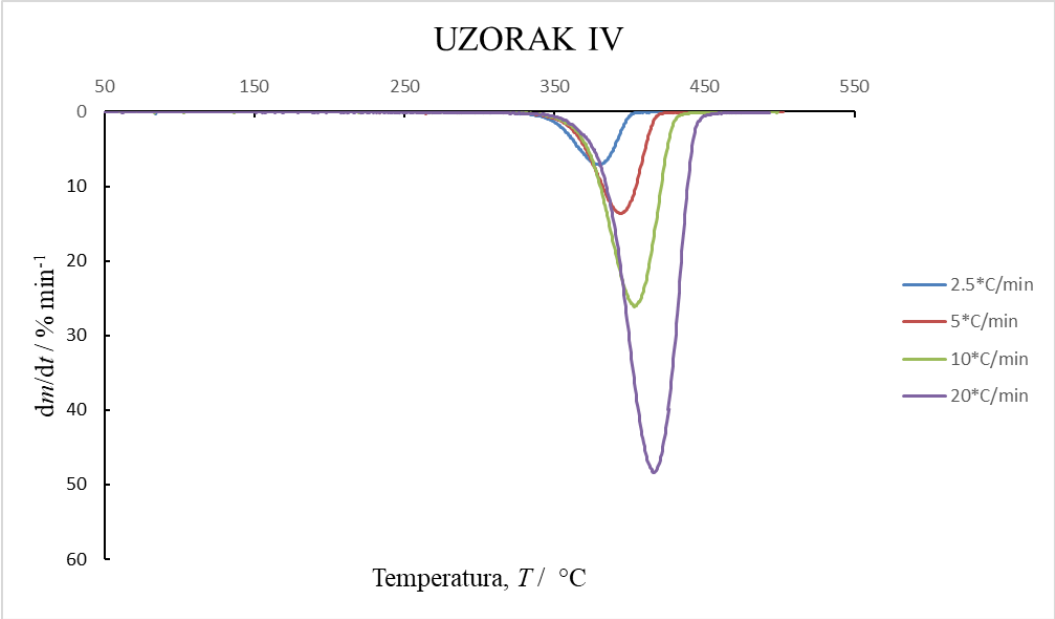


b)

Slika 27. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje uzorka III pri različitim brzinama zagrijavanja



a)



b)

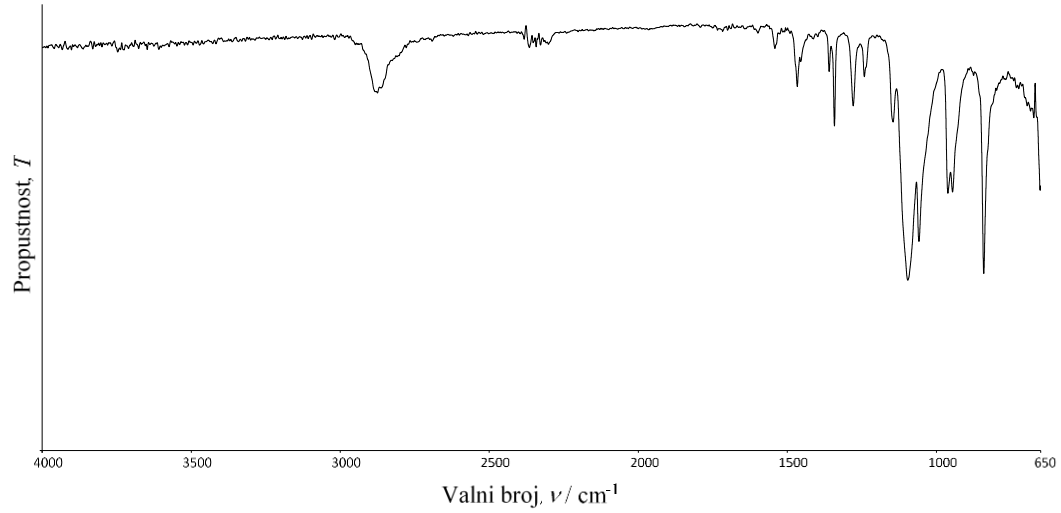
Slika 28. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje mješavina uzorka IV pri različitim brzinama zagrijavanja

Tablica 5. Karakteristične temperature procesa TG razgradnje promatranih uzoraka za četiri različite brzine zagrijavanja

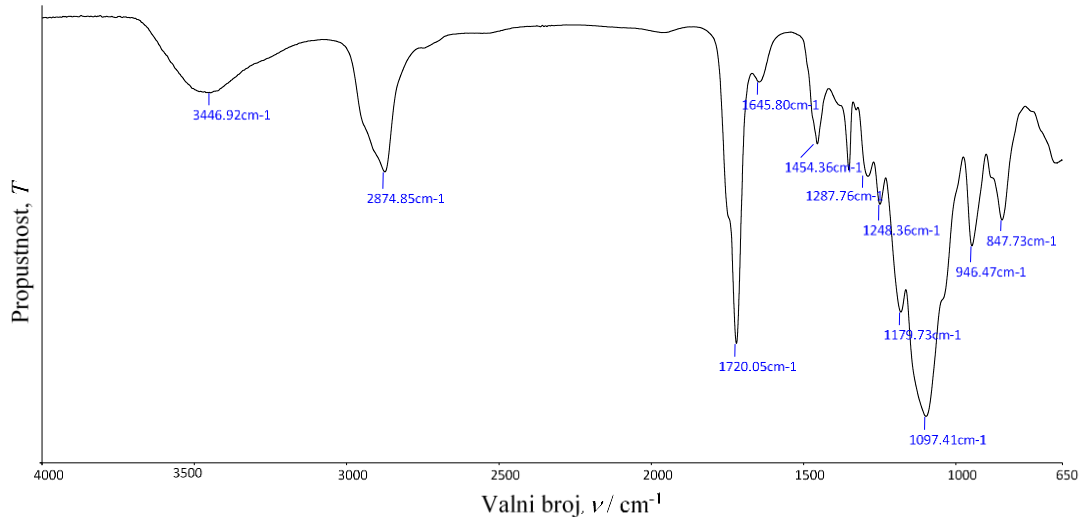
β/°Cmin^{-1}	UZORAK	T^0 / °C	$T_{5\%}$ / °C	T_{max} / °C	R_{max} / % min^{-1}	Δm	m_f %
2.5	**I**	357	346	380	7,25	95,8	4,2
	II	358	347	380	7,26	95,4	4,63
	III	356	343	380	6,852	96,1	3,9
	IV	358	345	380	7,13	95,7	4,3
5	**I**	371	359	393	13,75	95,7	4,3
	II	372	357	394	14,11	95,2	4,8
	III	373	357	395	13,62	95,71	4,3
	IV	372	359	394	13,61	95,7	4,3
10	**I**	383	371	405	25,92	95,8	4,2
	II	385	368	405	26,69	95, 1	4,9
	III	383	370	407	25,99	95,8	4,2
	IV	382	369	404	26,17	96,3	3,7
20	**I**	390	380	415	47,66	96,0	3,9
	II	397	385	419	51,38	95,2	4,8
	III	398	383	422	49,01	96,1	3,9
	IV	393	380	417	48,30	96,2	3,8

3.2. Infracrvena spektroskopija

Uzorak PEO filma koji je sušen u vakum sušioniku pri temperaturi višoj od temperature taljenja PEO-a nije nakon hlađenja prešao u čvrsto stanje već je ostao kapljevit i imao je intenzivan miris na octenu kiselinu. Stoga je FT-IR spektroskopijom snimljen uzorak čistog PEO praha i spektar uzorka sušenog u vakuumu. FT-IR spektri prikazani su na slikama 29 i 30.



Slika 29. FT-IR spektar uzorka PEO prah



Slika 30. FT-IR spektar uzorka sušenog pri temperaturi višoj od tališta PEO-a

3.3. Kinetička analiza

3.3.1. Friedmanova metoda

Friedmanova diferencijalna metoda izračunavanja kinetičkih parametara osniva se na jednadžbi (9):

$$\ln\left[\beta\frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln\frac{d\alpha}{dt} = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{\mathrm{R}T} \qquad (9)$$

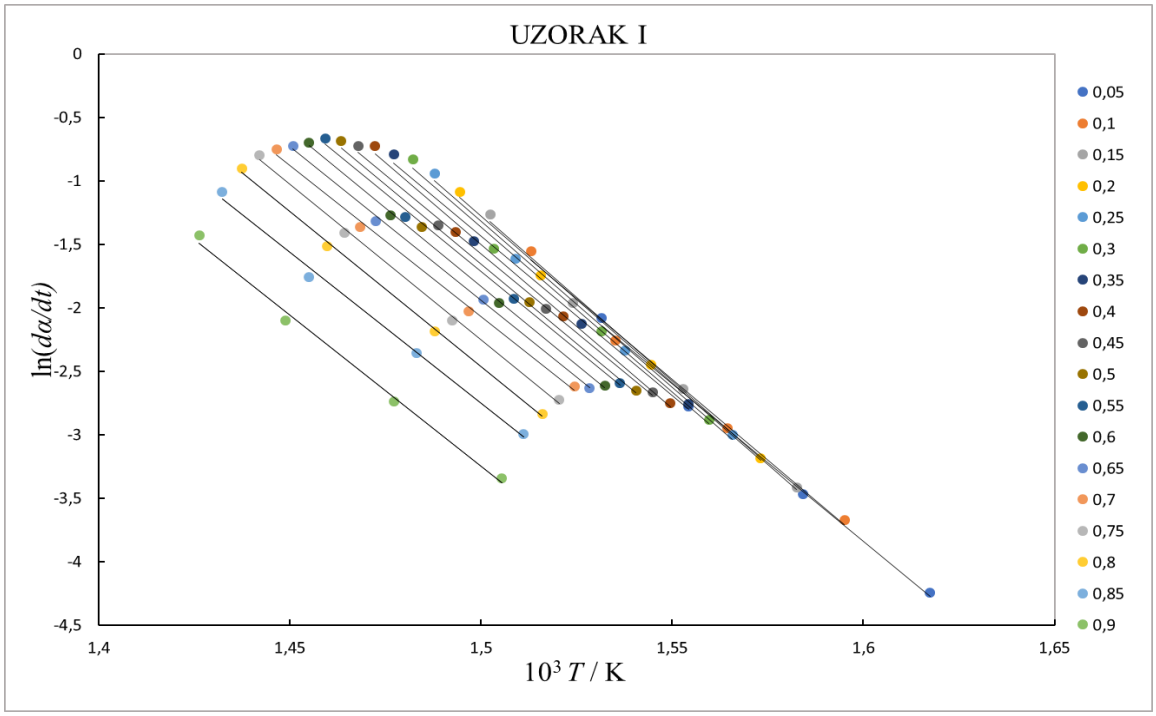
Iz TG krivulja na slikama 25 - 28 snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja β_i očitane su brzine gubitka mase, odnosno brzine konverzije $d\alpha/dt$ i odgovarajuće temperature T_i za za odabrane konverzije α_i. Crtanjem ovisnosti ln $d\alpha/dt$ nasuprot $1/T$ za svaki $\alpha=konst.$ i primjenom linearne regresijske analize dobiven je niz izokonverzijskih pravaca iz čijih je nagiba (E/R) izračunata aktivacijska energija za određenu konverziju.

U tablicama 6-9 prikazani su rezultati izračunavanja aktivacijske energije Friedmanovom metodom za sva četiri uzorka. Ovisnost ln($d\alpha/dt$) o recipročnoj temperaturi za različite koverzije toplinske razgradnje uzoraka I – IV prikazana je na slikama 31 – 34.

Tablica 6. Podaci potrebni za računanje i energija aktivacije dobivena primjenom Friedmanovom metodom za uzorak I

α		β				Nagib	R^2	E/kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,62	1,59	1,55	1,53	-24835	0,996	206,5
	ln ($d\alpha/dt$)	-4,24	-3,47	-2,78	-2,08			
0,10	$10^3/T$	1,60	1,57	1,54	1,51	-25477	0,995	211,8
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,67	-2,95	-2,26	-1,55			
0,15	$10^3/T$	1,58	1,55	1,52	1,50	-26286	0,996	218,5
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,41	-2,64	-1,96	-1,26			
0,20	$10^3/T$	1,57	1,54	1,52	1,49	-26287	0,998	218,5
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,18	-2,45	-1,75	-1,09			
0,25	$10^3/T$	1,57	1,54	1,51	1,49	-26160	0,996	217,5
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,0	-2,33	-1,61	-0,94			

0,30	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,48	-25961	0,995	215,8
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,88	-2,19	-1,55	-0,83			
0,35	$10^3/T$	1,55	1,53	1,50	1,48	-25139	0,993	209,0
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,76	-2,13	-1,47	-0,79			
0,40	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47	-25799	0,996	214,5
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,75	-2,07	-1,40	-0,73			
0,45	$10^3/T$	1,54	1,52	1,49	1,47	-24916	0,997	207,2
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,67	-2,01	-1,35	-0,73			
0,50	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-24931	0,994	207,3
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,65	-1,96	-1,36	-0,68			
0,55	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-24637	0,998	204,8
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,59	-1,93	-1,28	-0,67			
0,60	$10^3/T$	1,53	1,51	1,48	1,46	-24640	0,999	204,9
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,61	-1,96	-1,27	-0,70			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-24237	0,999	201,5
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,63	-1,93	-1,31	-0,73			
0,70	$10^3/T$	1,52	1,497	1,47	1,45	-23796	0,997	197,8
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,62	-2,03	-1,37	-0,75			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,44	-24546	0,998	204,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,73	-2,10	-1,41	-0,80			
0,80	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,45	-24437	0,999	203,2
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,84	-2,18	-1,52	-0,90			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,43	-23812	0,995	198,0
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,99	-2,36	-1,76	-1,09			
0,90	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43	-23884	0,995	198,6
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,34	-2,73	-2,10	-1,43			
0,95	$10^3/T$	1,50	1,47	1,44	1,42	-20006	0,747	166,3
	ln ($d\alpha/dt$)	-5,62	-5,90	-5,02	-4,10			
	ln ($d\alpha/dt$)	-5,15	-4,60	-3,91	-3,20			

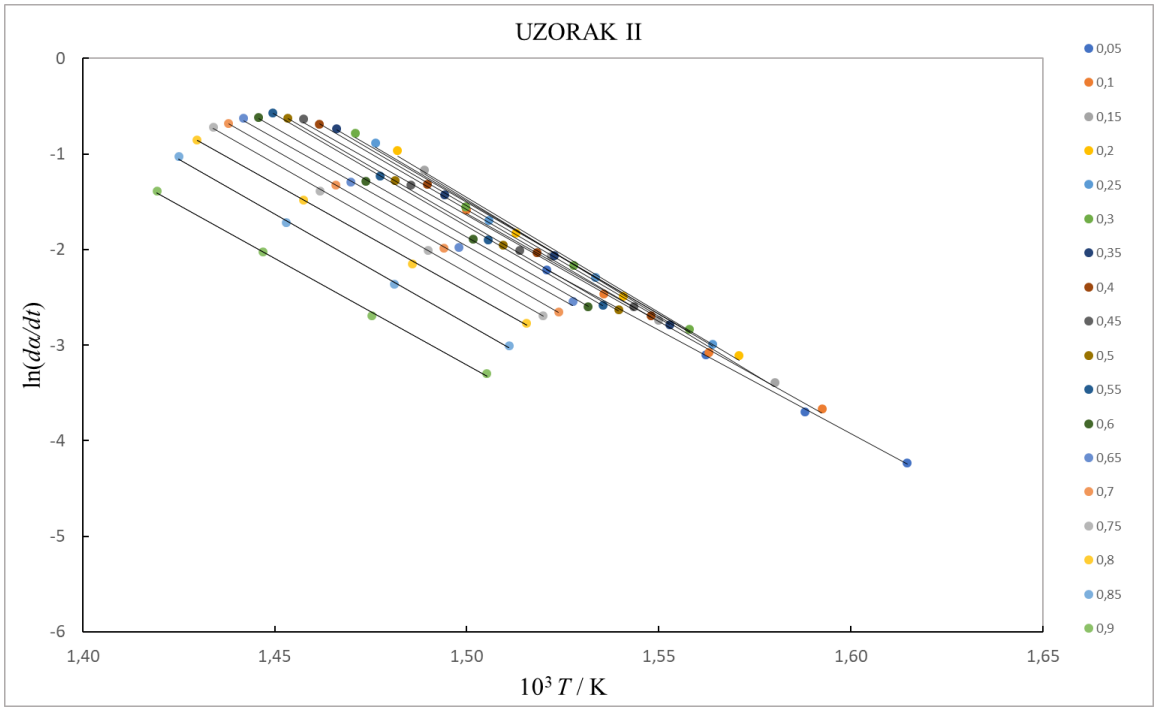


Slika 31. Ovisnost ln(*dα/dt*) o recipročnoj temperaturi za različite koverzije toplinske razgradnje uzorka I

Tablica 7. Podaci potrebni za računanje i energija aktivacije dobivena primjenom Friedmanovom metodom za uzorak II

α		*β*				Nagib	R^2	*E*/kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,61	1,59	1,56	1,52	-21658,5	0,999	180,1
	ln (*dα/dt*)	-4,23	-3,69	-3,09	-2,21			
0,10	$10^3/T$	1,59	1,56	1,54	1,49	-22567,3	0,998	187,6
	ln (*dα/dt*)	-3,67	-3,07	-2,46	-1,58			
0,15	$10^3/T$	1,58	1,55	1,52	1,49	-24411	0,997	203,0
	ln (*dα/dt*)	-3,39	-2,74	-2,07	-1,17			
0,20	$10^3/T$	1,57	1,54	1,51	1,48	-24014,8	0,995	199,7
	ln (*dα/dt*)	-3,11	-2,49	-1,83	-0,97			
0,25	$10^3/T$	1,56	1,53	1,51	1,48	-23707,2	0,997	197,1
	ln (*dα/dt*)	-2,99	-2,29	-1,69	-0,89			

	$10^3/T$	1,56	1,53	1,49	1,47			
0,30	ln ($d\alpha/dt$)	-2,84	-2,17	-1,56	-0,78	-23364,9	0,997	194,3
	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47			
0,35	ln ($d\alpha/dt$)	-2,79	-2,06	-1,43	-0,74	-23527,7	0,999	195,6
	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,46			
0,40	ln ($d\alpha/dt$)	-2,69	-2,03	-1,32	-0,69	-23437,3	0,999	194,9
	$10^3/T$	1,54	1,51	1,49	1,46			
0,45	ln ($d\alpha/dt$)	-2,59	-2,01	-1,32	-0,64	-22908,6	0,998	190,5
	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,45			
0,50	ln ($d\alpha/dt$)	-2,63	-1,96	-1,28	-0,63	-23322,3	0,999	193,9
	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,45			
0,55	ln ($d\alpha/dt$)	-2,58	-1,89	-1,23	-0,57	-23423,3	0,999	194,7
	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45			
0,60	ln ($d\alpha/dt$)	-2,59	-1,89	-1,29	-0,62	-22923,1	0,999	190,6
	$10^3/T$	1,53	1,49	1,47	1,44			
0,65	ln ($d\alpha/dt$)	-2,54	-1,97	-1,29	-0,63	-22531,3	0,997	187,3
	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44			
0,70	ln ($d\alpha/dt$)	-2,65	-1,99	-1,32	-0,68	-23014,3	0,999	191,3
	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,43			
0,75	ln ($d\alpha/dt$)	-2,69	-2,01	-1,39	-0,72	-22951,5	0,999	190,8
	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,43			
0,80	ln ($d\alpha/dt$)	-2,77	-2,15	-1,49	-0,85	-22517,8	0,999	187,2
	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43			
0,85	ln ($d\alpha/dt$)	-3,01	-2,36	-1,72	-1,03	-23011,9	0,999	191,3
	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,42			
0,90	ln ($d\alpha/dt$)	-3,29	-2,69	-2,03	-1,39	-22325,7	0,999	185,6
	$10^3/T$	1,49	1,47	1,44	1,41			
0,95	ln ($d\alpha/dt$)	-6,73	-5,90	-5,03	-4,05	-31045,2	0,997	258,1

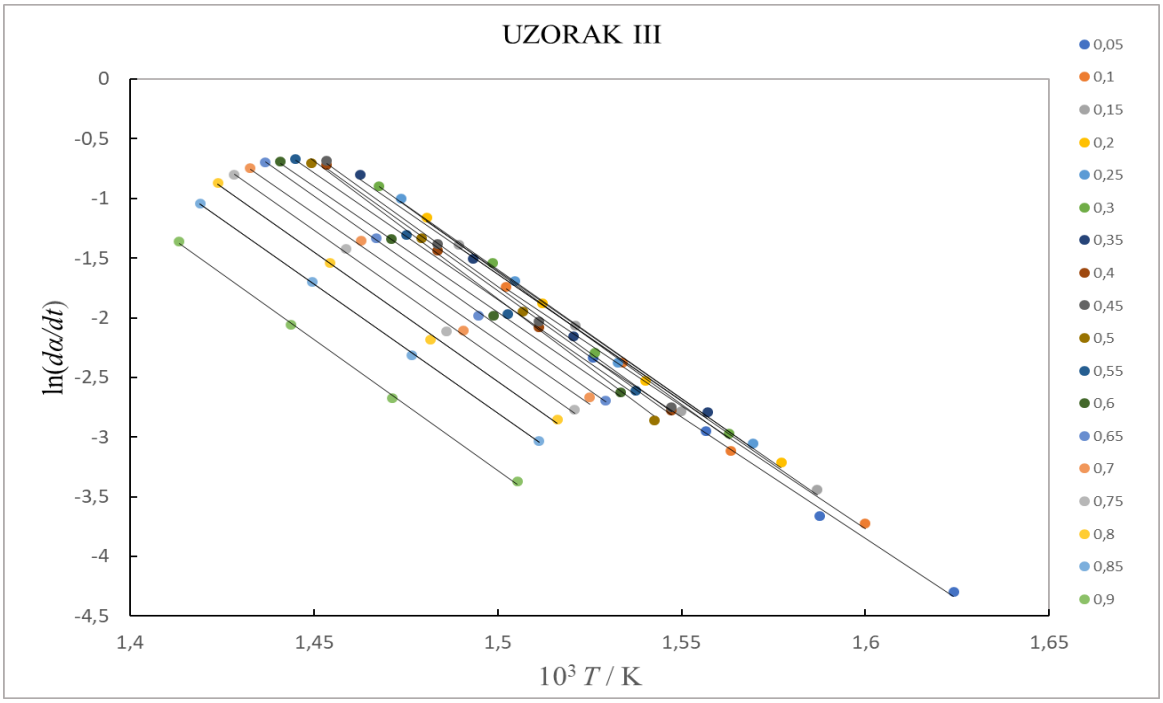


Slika 32. Ovisnost ln(*dα/dt*) o recipročnoj temperaturi za različite koverzije toplinske razgradnje uzorka II

Tablica 8. Podaci potrebni za računanje i energija aktivacije dobivena primjenom Friedmanovom metodom za uzorak III

α		β				Nagib	R^2	E/kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,62	1,59	1,56	1,53	-20302,8	0,997	168,8
	ln ($d\alpha/dt$)	-4,23	-3,66	-2,95	-2,34			
0,10	$10^3/T$	1,60	1,56	1,54	1,50	-20585,2	0,994	171,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,72	-3,11	-2,38	-1,74			
0,15	$10^3/T$	1,59	1,55	1,52	1,49	-21310,8	0,996	177,2
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,44	-2,78	-2,06	-1,39			
0,20	$10^3/T$	1,58	1,54	1,51	1,48	-21390,1	0,997	177,8
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,21	-2,53	-1,89	-1,16			

0,25	$10^3/T$	1,57	1,53	1,50	1,47	-21638,6	0,996	179,9
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,05	-2,38	-1,69	-1,01			
0,30	$10^3/T$	1,56	1,53	1,49	1,47	-22192,9	0,995	184,5
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,97	-2,29	-1,54	-0,8			
0,35	$10^3/T$	1,56	1,52	1,49	1,46	-21206,4	0,995	176,3
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,79	-2,15	-1,51	-0,80			
0,40	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,46	-21928,8	0,997	182,3
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,78	-2,08	-1,44	-0,72			
0,45	$10^3/T$	1,55	1,51	1,48	1,45	-22157,3	0,998	184,2
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,75	-2,03	-1,38	-0,68			
0,50	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,45	-23078,7	0,998	191,9
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,86	-1,95	-1,34	-0,70			
0,55	$10^3/T$	1,54	1,50	1,48	1,45	-21256,3	0,998	176,7
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,61	-1,97	-1,30	-0,67			
0,60	$10^3/T$	1,53	1,49	1,47	1,44	-21090,8	0,998	175,3
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,63	-1,98	-1,34	-0,69			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,49	1,47	1,44	-21750,5	0,999	180,8
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,69	-1,99	-1,33	-0,69			
0,70	$10^3/T$	1,53	1,49	1,46	1,43	-21303,2	0,991	177,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,67	-2,10	-1,35	-0,75			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,43	-21671,7	0,997	180,2
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,77	-2,11	-1,42	-0,79			
0,80	$10^3/T$	1,52	1,48	1,45	1,42	-21659,3	0,998	180,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,85	-2,18	-1,54	-0,87			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,42	-21678	0,999	180,2
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,03	-2,31	-1,69	-1,04			
0,90	$10^3/T$	1,51	1,47	1,44	1,41	-21903	0,999	182,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,37	-2,67	-2,06	-1,36			
0,95	$10^3/T$	1,48	1,46	1,44	1,41	-31432,3	0,991	261,3
	ln ($d\alpha/dt$)	-6,73	-5,88	-4,99	-3,85			

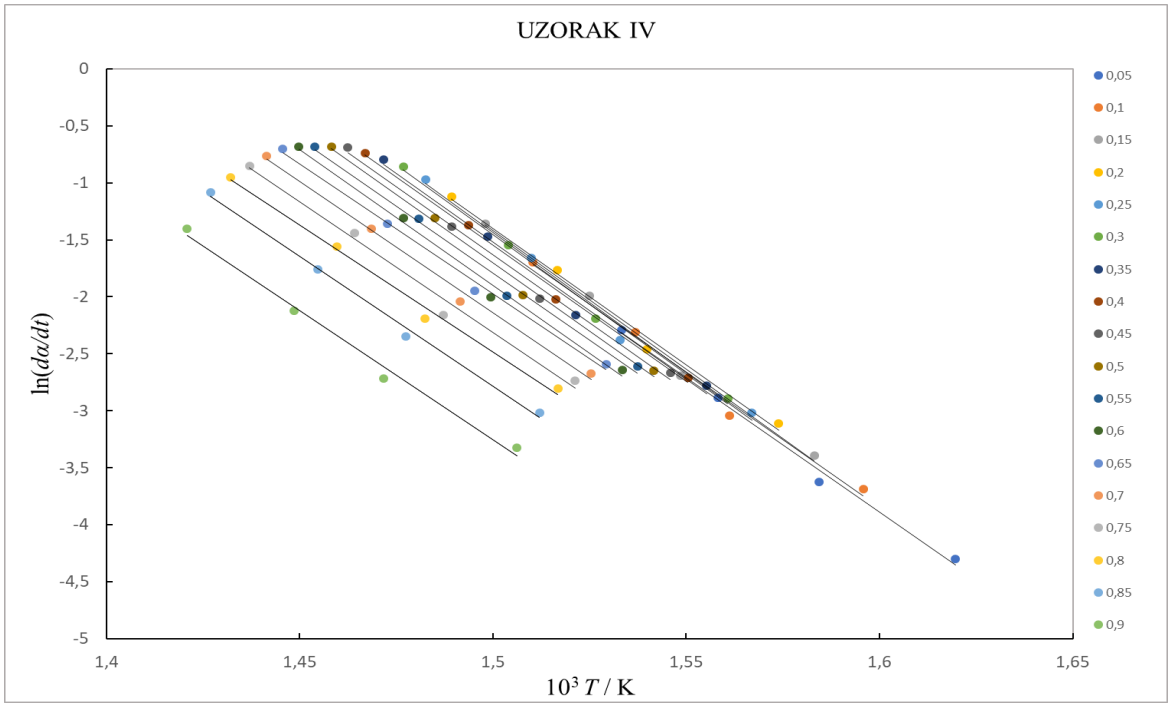


Slika 33. Ovisnost ln(*dα/dt*) o recipročnoj temperaturi za različite koverzije toplinske razgradnje uzorka III

Tablica 9 Podaci potrebni za računanje i energija aktivacije dobivena primjenom Friedmanovom metodom za uzorak IV

α		***β***				**Nagib**	**R^2**	***E*/kJmol^{-1}**
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,62	1,58	1,59	1,53	-23606,9	0,994	196,3
	ln (*dα/dt*)	-4,30	-3,62	-2,88	-2,29			
0,10	$10^3/T$	1,59	1,56	1,54	1,51	-23719,3	0,992	197,2
	ln (*dα/dt*)	-3,69	-3,04	-2,31	-1,69			
0,15	$10^3/T$	1,58	1,55	1,53	1,49	-24269,9	0,995	201,8
	ln (*dα/dt*)	-3,39	-2,69	-1,99	-1,36			
0,20	$10^3/T$	1,57	1,54	1,52	1,49	-23947,9	0,993	99,1
	ln (*dα/dt*)	-3,11	-2,46	-1,77	-1,12			
	$10^3/T$	1,57	1,53	1,51	1,48			

0,25	ln ($d\alpha/dt$)	-3,02	-2,37	-1,66	-0,97	-24620,4	0,989	204,7
0,30	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,48	-24433,2	0,995	203,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,89	-2,19	-1,54	-0,86			
0,35	$10^3/T$	1,56	1,52	1,49	1,47	-24081,9	0,989	200,2
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,78	-2,16	-1,47	-0,79			
0,40	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47	-23924,7	0,995	198,9
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,71	-2,02	-1,37	-0,74			
0,45	$10^3/T$	1,55	1,51	1,49	1,46	-23885,9	0,993	198,6
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,67	-2,02	-1,39	-0,69			
0,50	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-23934,8	0,994	199,0
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,65	-1,99	-1,31	-0,68			
0,55	$10^3/T$	1,54	1,50	1,48	1,45	-23469,1	0,991	195,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,61	-1,99	-1,31	-0,68			
0,60	$10^3/T$	1,53	1,49	1,48	1,45	-23809,5	0,992	198,0
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,64	-2,00	-1,31	-0,68			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,49	1,47	1,45	-22746,5	0,995	189,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,59	-1,95	-1,36	-0,70			
0,70	$10^3/T$	1,53	1,49	1,47	1,44	-23008,3	0,993	191,3
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,67	-2,04	-1,40	-0,77			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,44	-22945,3	0,987	190,8
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,74	-2,16	-1,44	-0,85			
0,80	$10^3/T$	1,52	1,48	1,46	1,43	-22278,7	0,993	185,2
	ln ($d\alpha/dt$)	-2,81	-2,19	-1,56	-0,95			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43	-22811	0,996	189,7
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,02	-2,35	-1,76	-1,09			
0,90	$10^3/T$	1,51	1,47	1,45	1,42	-22625,3	0,990	188,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-3,32	-2,72	-2,12	-1,40			
0,95	$10^3/T$	1,49	1,46	1,44	1,41	-31160	0,990	259,1
	ln ($d\alpha/dt$)	-6,73	-5,89	-5,04	-4,08			



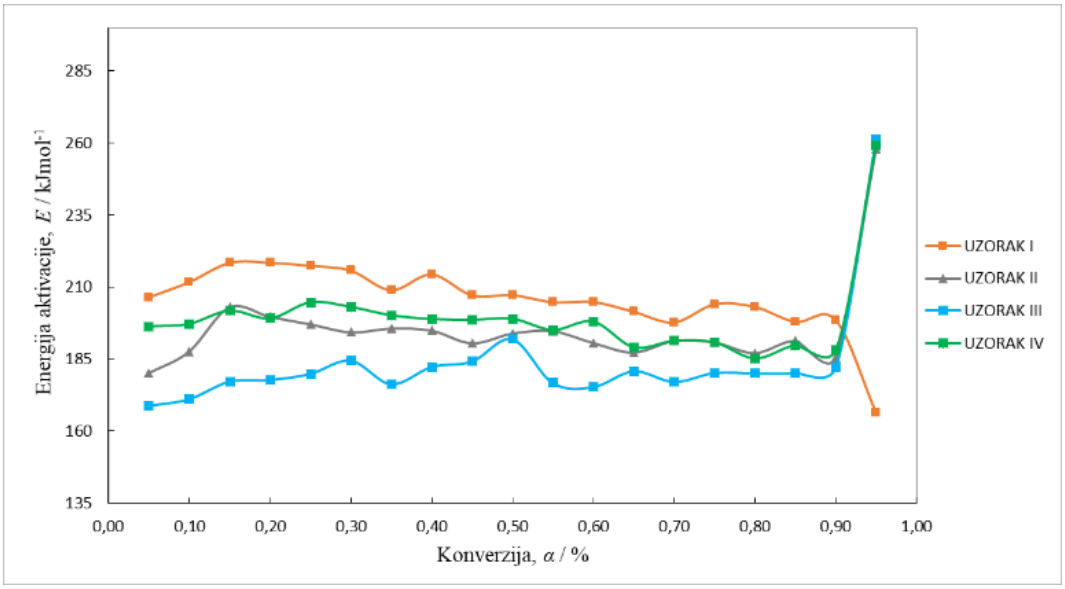
Slika 34. Ovisnost ln($d\alpha/dt$) o recipročnoj temperaturi za različite koverzije toplinske razgradnje uzorka IV

Vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama procesa toplinske razgradnje za sva četiri ispitivana uzorka izračunate Friedmanovom metodom prikazane su u tablici 10 te grafički na slici 35.

Tablica 10. Vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama procesa toplinske razgradnje za sva četiri ispitivana uzorka izračunate Friedmanovom metodom

α	Aktivacijska energija, E / kJ mol^{-1}			
	UZORAK I	**UZORAK II**	**UZORAK III**	**UZORAK IV**
0,05	206,5	180,1	168,8	196,3
0,10	211,8	187,6	171,1	197,2
0,15	218,5	203	177,2	201,8
0,20	218,5	199,7	177,8	199,1
0,25	217,5	197,1	179,9	204,7

0,30	215,8	194,3	184,5	203,1
0,35	209,0	195,6	176,3	200,2
0,40	214,5	194,9	182,3	198,9
0,45	207,2	190,5	184,2	198,6
0,50	207,3	193,9	191,9	199
0,55	204,8	194,7	176,7	195,1
0,60	204,9	190,6	175,3	198
0,65	201,5	187,3	180,8	189,1
0,70	197,8	191,3	177,1	191,3
0,75	204,1	190,8	180,2	190,8
0,80	203,2	187,1	180,1	185,2
0,85	198,0	191,3	180,2	189,7
0,90	198,6	185,6	182,1	188,1
0,95	166,3	258,1	261,3	259,1



Slika 35. Ovisnost aktivacijske energije *E*, izračunete primjenom Friedmanove metode, o konverziji α za četiri ispitivana uzorka

3.3.2. Kissinger-Akahira-Sunose metoda

Integralna Kissinger-Akahira-Sunose metoda izračunavanja kinetičkih parametara temelji se na jednadžbi (8):

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

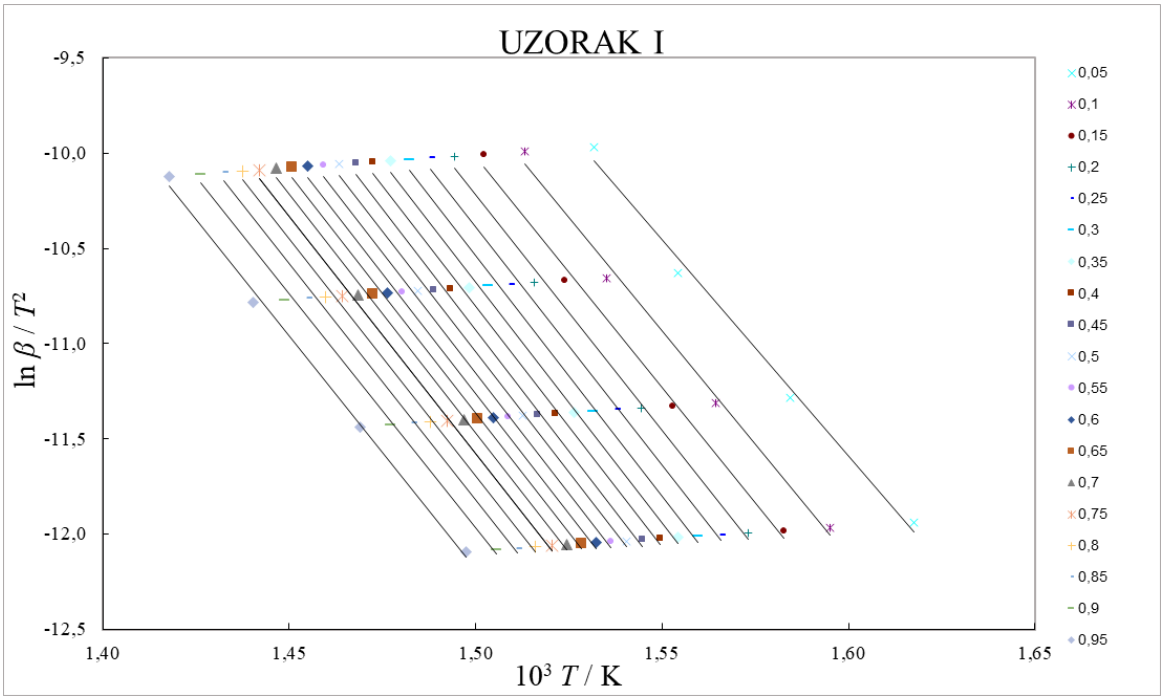
Iz TG krivulja na slikama 25 - 28 snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja β_i očitane su temperature T_i za za odabrane konverzije α_i. Crtanjem ovisnosti $ln(\beta_i/T_i^2)$ nasuprot $1/T_i$ za svaki $\alpha=konst.$ i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija (E/R) za određenu konverziju. [20]

U tablicama 11-14 prikazani su rezultati izračunavanja kinetičkih parametara KAS metodom za sva četiri uzorka.

Tablica 11. Podaci potrebni za računanje i energija aktivacije dobivena primjenom KAS metodom za uzorak I

α		β				Nagib	R^2	E/kJmol^{-1}
		2,5	5	10	20			
0,05	10^3/T	1,62	1,58	1,55	1,53	-22686	0,993	188,6
	ln β/T^2	-11,94	-11,29	-10,63	-9,97			
0,10	10^3/T	1,60	1,56	1,54	1,51	-23772	0,994	197,6
	ln β/T^2	-11,97	-11,31	-10,66	-9,99			
0,15	10^3/T	1,58	1,55	1,52	1,50	-24266	0,994	201,7
	ln β/T^2	-11,98	-11,33	-10,67	-10,01			
0,20	10^3/T	1,57	1,54	1,52	1,49	-24718	0,995	205,5
	ln β/T^2	-11,99	-11,34	-10,68	-10,02			
0,25	10^3/T	1,57	1,54	1,51	1,49	-25005	0,995	207,9
	ln β/T^2	-12,00	-11,35	-10,69	-10,03			
0,30	10^3/T	1,56	1,53	1,50	1,48	-25181	0,995	209,4
	ln β/T^2	-12,01	-11,35	-10,70	-10,03			

0,35	$10^3/T$	1,55	1,53	1,50	1,48	-25283	0,995	210,2
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,36	-10,70	-10,04			
0,40	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47	-25258	0,995	210,0
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,37	-10,71	-10,05			
0,45	$10^3/T$	1,54	1,52	1,49	1,47	-25349	0,995	210,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,37	-10,72	-10,05			
0,50	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-25273	0,995	210,1
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,38	-10,72	-10,06			
0,55	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-25231	0,995	209,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,38	-10,73	-10,06			
0,60	$10^3/T$	1,53	1,50	1,48	1,46	-25168	0,996	209,2
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,39	-10,73	-10,07			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-25112	0,996	208,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,39	-10,74	-10,08			
0,70	$10^3/T$	1,52	1,50	1,47	1,45	-25018	0,997	208,0
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,40	-10,74	-10,08			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,44	-24882	0,997	206,9
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,41	-10,75	-10,09			
0,80	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,44	-24841	0,997	206,5
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,41	-10,76	-10,09			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,43	-24787	0,997	206,1
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,42	-10,76	-10,10			
0,90	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43	-24631	0,997	204,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,08	-11,43	-10,77	-10,11			
0,95	$10^3/T$	1,50	1,47	1,44	1,42	-24462	0,997	203,4
	$\ln \beta/T^2$	-12,09	-11,44	-10,78	-10,12			

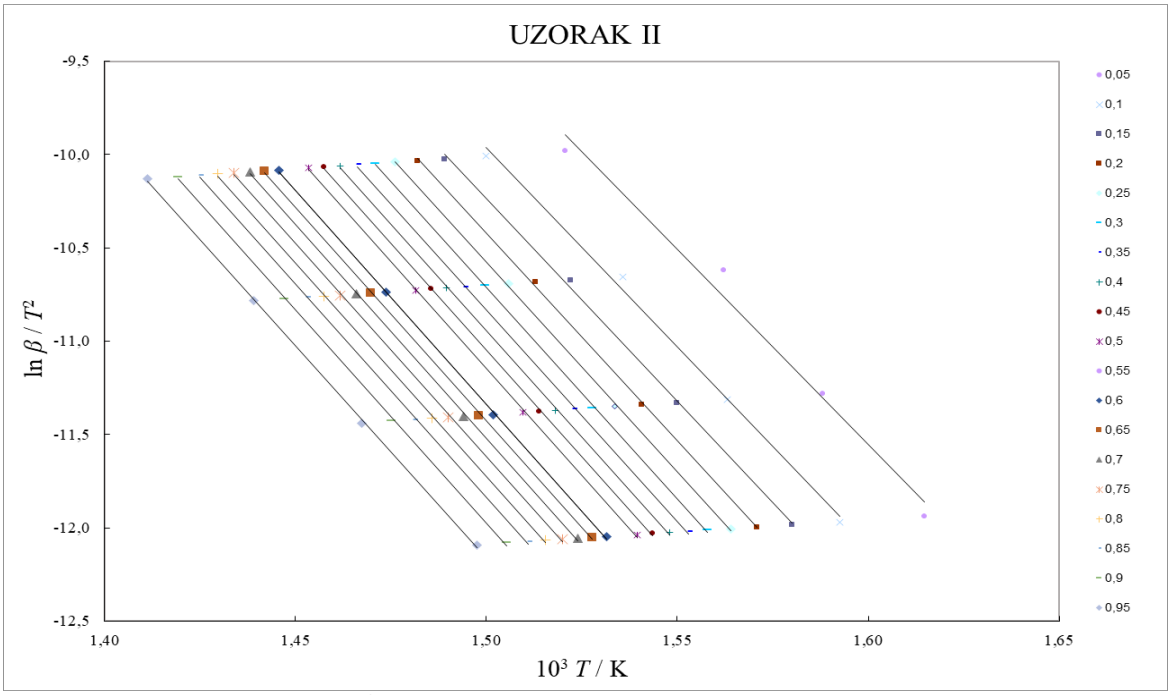


Slika 36. Ovisnost ln (β/T^2) o recipročnoj temperature za različite konverzije toplinske razgradnje uzorka IV

Tablica 12 Podaci potrebni za računanje i energija aktivacije dobivena primjenom KAS metodom za uzorak II

α		β				nagib	R^2	E/kJmol^{-1}
		2,5	5	10	20			
0,05	10^3/T	1,61	1,59	1,56	1,52	-20944	0,984	174,1
	ln β/T^2	-11,94	-11,28	-10,62	-9,98			
0,10	10^3/T	1,59	1,56	1,54	1,50	-21350	0,996	177,5
	ln β/T^2	-11,97	-11,31	-10,65	-10,01			
0,15	10^3/T	1,58	1,55	1,52	1,49	-21677	0,999	180,2
	ln β/T^2	-11,98	-11,33	-10,67	-10,02			
0,20	10^3/T	1,57	1,54	1,51	1,48	-22195	1,000	184,5
	ln β/T^2	-12,00	-11,34	-10,68	-10,03			
	10^3/T	1,56	1,53	1,51	1,48			

0,25	$\ln \beta/T^2$	-12,00	-11,35	-10,69	-10,04	-22460	1,000	186,7
0,30	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,47	-22623	1,000	188,1
	$\ln \beta/T^2$	-12,01	-11,36	-10,70	-10,05			
0,35	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47	-22704	1,000	188,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,37	-10,71	-10,05			
0,40	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,46	-22794	1,000	189,5
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,37	-10,72	-10,06			
0,45	$10^3/T$	1,54	1,51	1,49	1,46	-22857	1,000	190,0
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,38	-10,72	-10,07			
0,50	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,45	-22862	1,000	190,1
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,38	-10,73	-10,07			
0,55	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,45	-22900	1,000	190,4
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,39	-10,73	-10,08			
0,60	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-22945	1,000	190,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,39	-10,74	-10,08			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,44	-22940	1,000	190,7
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,40	-10,74	-10,09			
0,70	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44	-22898	1,000	190,4
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,40	-10,75	-10,09			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,43	-22906	1,000	190,4
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,41	-10,75	-10,10			
0,80	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,43	-22910	1,000	190,5
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,41	-10,76	-10,10			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43	-22859	1,000	190,1
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,42	-10,77	-10,11			
0,90	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,42	-22875	1,000	190,2
	$\ln \beta/T^2$	-12,08	-11,43	-10,77	-10,12			
0,95	$10^3/T$	1,50	1,47	1,44	1,41	-22764	1,000	189,3
	$\ln \beta/T^2$	-12,09	-11,44	-10,78	-10,13			

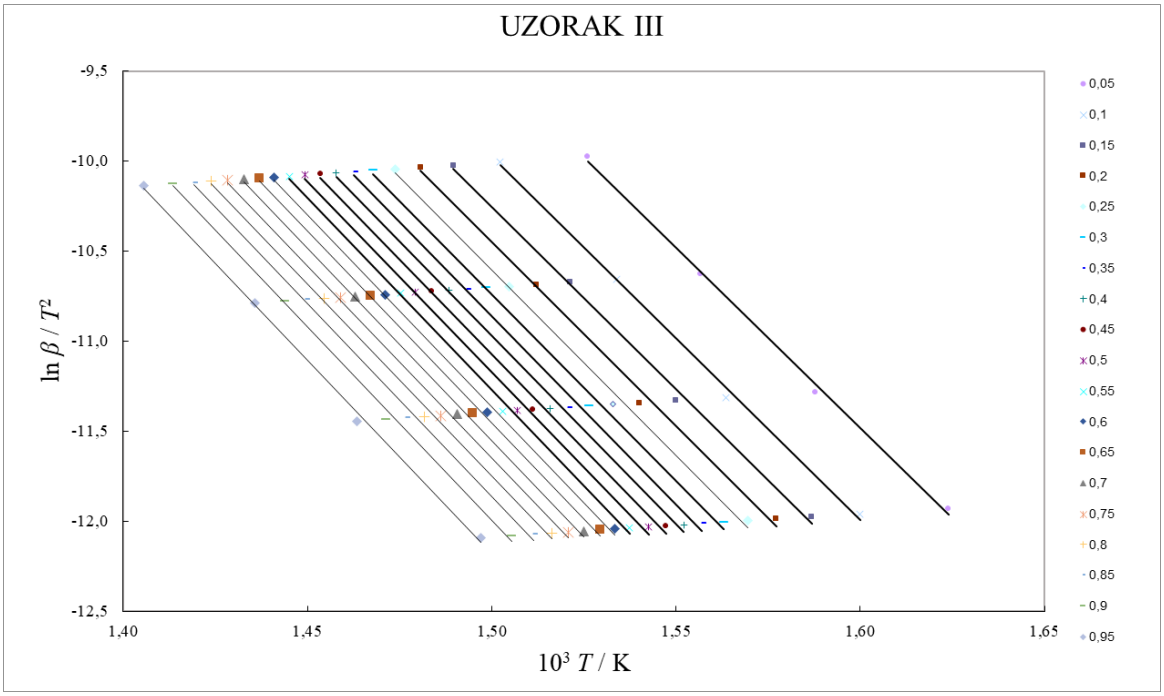


Slika 37. Ovisnost ln (β/T^2) o recipročnoj temperature za različite konverzije toplinske razgradnje uzorka II

Tablica 13. Podaci potrebni za računanje i energija aktivacije dobivena primjenom KAS metodom za uzorak III

α		β				Nagib	R^2	E / kJkmol^{-1}
		2,5	5	10	20			
0,05	$10^3/T$	1,62	1,59	1,56	1,53	-20044	0,998	166,6
	ln β/T^2	-11,93	-11,28	-10,63	-9,97			
0,10	$10^3/T$	1,60	1,56	1,53	1,50	-20154	0,998	167,6
	ln β/T^2	-11,96	-11,31	-10,66	-10,01			
0,15	$10^3/T$	1,59	1,55	1,52	1,49	-20256	0,997	168,4
	ln β/T^2	-11,98	-11,33	-10,67	-10,02			
0,20	$10^3/T$	1,58	1,54	1,51	1,48	-20458	0,997	170,1
	ln β/T^2	-11,99	-11,34	-10,69	-10,03			
0,25	$10^3/T$	1,57	1,53	1,50	1,47	-20601	0,997	171,3
	ln β/T^2	-12,00	-11,35	-10,70	-10,04			

0,30	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,47	-20736	0,997	172,4
	$\ln \beta/T^2$	-12,01	-11,36	-10,70	-10,05			
0,35	$10^3/T$	1,56	1,52	1,49	1,46	-20910	0,996	173,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,01	-11,37	-10,71	-10,06			
0,40	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,46	-20937	0,996	174,1
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,37	-10,72	-10,07			
0,45	$10^3/T$	1,55	1,51	1,48	1,45	-21035	0,996	174,9
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,38	-10,72	-10,07			
0,50	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,45	-21145	0,997	175,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,39	-10,73	-10,08			
0,55	$10^3/T$	1,54	1,50	1,48	1,45	-21357	0,998	177,6
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,39	-10,74	-10,08			
0,60	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,44	-21344	0,998	177,5
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,40	-10,74	-10,09			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,49	1,47	1,44	-21318	0,998	177,2
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,40	-10,75	-10,09			
0,70	$10^3/T$	1,53	1,49	1,46	1,43	-21357	0,998	177,6
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,41	-10,75	-10,10			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,43	-21344	0,998	177,5
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,41	-10,76	-10,11			
0,80	$10^3/T$	1,52	1,48	1,45	1,42	-21374	0,998	177,7
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,42	-10,76	-10,11			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,42	-21402	0,998	177,9
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,43	-10,77	-10,12			
0,90	$10^3/T$	1,51	1,47	1,44	1,41	-21438	0,998	178,2
	$\ln \beta/T^2$	-12,08	-11,43	-10,78	-10,13			
0,95	10/T	1,50	1,46	1,44	1,41	-21519	0,998	178,0
	$\ln \beta/T^2$	-12,09	-11,44	-10,79	-10,14			

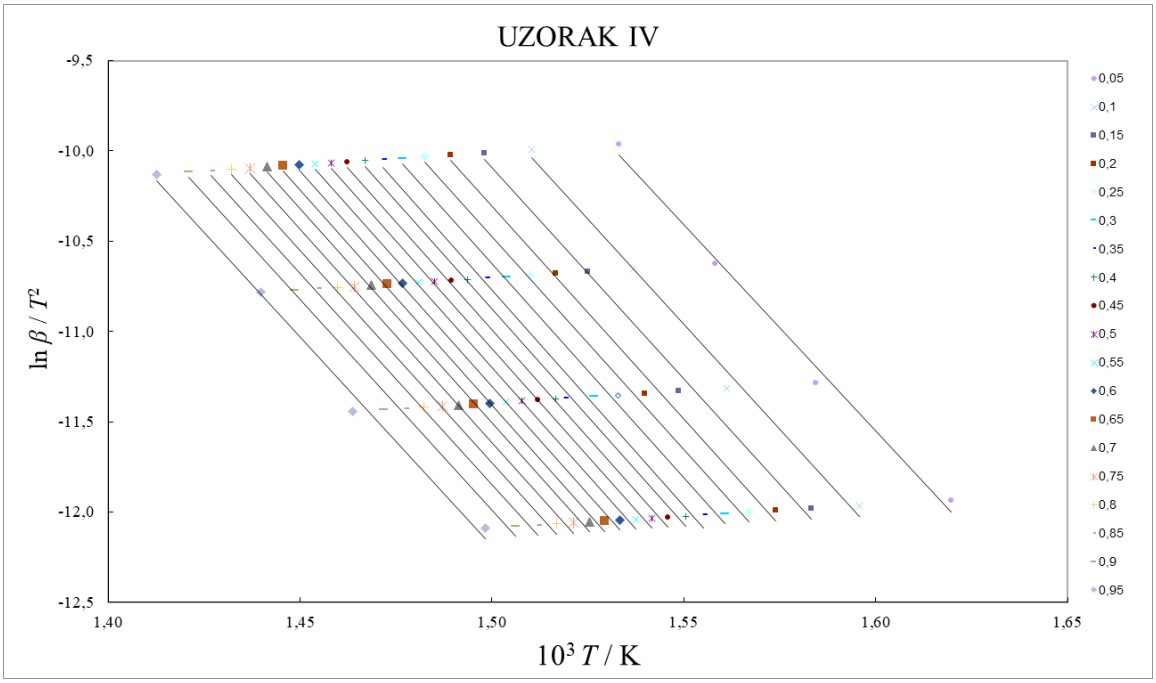


Slika 38. Ovisnost ln (β/T^2) o recipročnoj temperature za različite konverzije toplinske razgradnje uzorka III

Tablica 14. Podaci potrebni za računanje i energija aktivacije dobivena primjenom KAS metodom za uzorak IV

α		β				nagib	R^2	E/kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,62	1,58	1,56	1,53	-22837	0,992	189,9
	$\ln \beta/T^2$	-11,93	-11,29	-10,63	-9,97			
0,10	$10^3/T$	1,60	1,56	1,54	1,51	-23258	0,993	193,4
	$\ln \beta/T^2$	-11,96	-11,32	-10,65	-10,00			
0,15	$10^3/T$	1,58	1,55	1,53	1,50	-23383	0,993	194,4
	$\ln \beta/T^2$	-11,98	-11,33	-10,67	-10,01			
0,20	$10^3/T$	1,57	1,54	1,52	1,49	-23576	0,993	196,0
	$\ln \beta/T^2$	-11,99	-11,34	-10,68	-10,02			
	$10^3/T$	1,57	1,53	1,51	1,48			

0,25	$\ln \beta/T^2$	-12,00	-11,35	-10,69	-10,03	-23632	0,993	196,5
0,30	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,48	-23769	0,993	197,6
	$\ln \beta/T^2$	-12,01	-11,36	-10,70	-10,04			
0,35	$10^3/T$	1,56	1,52	1,50	1,47	-23915	0,986	198,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,37	-10,70	-10,05			
0,40	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47	-23867	0,993	198,4
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,37	-10,71	-10,05			
0,45	$10^3/T$	1,55	1,51	1,49	1,46	-23881	0,993	198,5
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,38	-10,72	-10,06			
0,50	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-23878	0,993	198,5
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,38	-10,72	-10,07			
0,55	$10^3/T$	1,54	1,50	1,48	1,45	-23882	0,993	198,6
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,39	-10,73	-10,07			
0,60	$10^3/T$	1,53	1,50	1,48	1,45	-23834	0,993	198,2
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,40	-10,73	-10,08			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-23827	0,993	198,1
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,40	-10,74	-10,08			
0,70	10^3/T	1,53	1,49	1,47	1,44	-23718	0,993	197,2
	ln β/T^2	-12,05	-11,41	-10,74	-10,09			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,44	-23638	0,993	196,5
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,41	-10,75	-10,09			
0,80	$10^3/T$	1,52	1,48	1,46	1,43	-23548	0,993	195,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,42	-10,76	-10,10			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43	-23388	0,993	194,5
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,43	-10,76	-10,11			
0,90	$10^3/T$	1,51	1,47	1,45	1,42	-23306	0,993	193,8
	$\ln \beta/T^2$	-12,08	-11,43	-10,77	-10,12			
0,95	$10^3/T$	1,50	1,46	1,44	1,41	-23161	0,993	192,6
	$\ln \beta/T^2$	-12,09	-11,44	-10,78	-10,13			



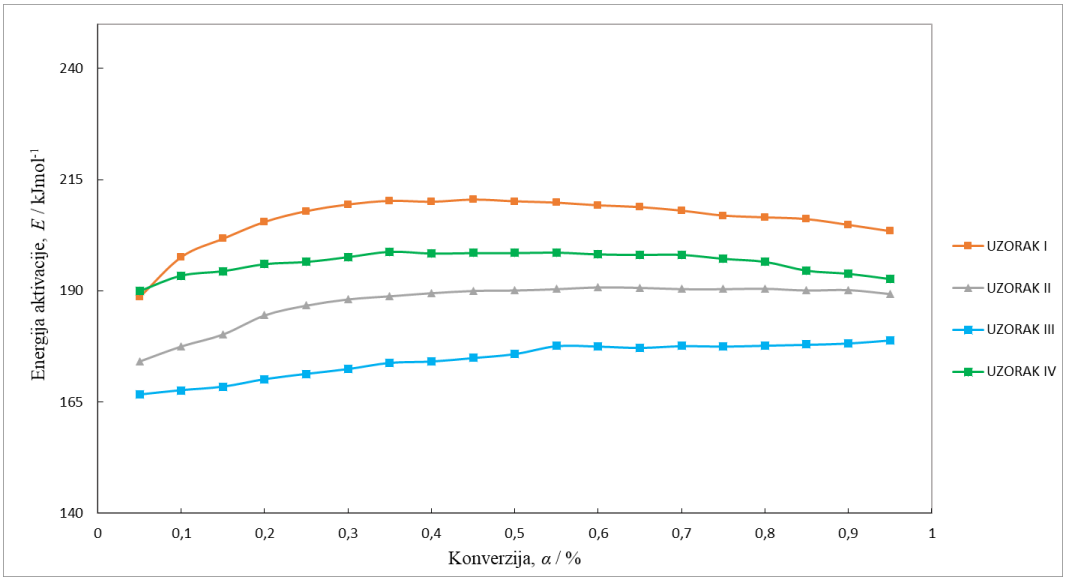
Slika 39. Ovisnost ln (β/T^2) o recipročnoj temperature za različite konverzije toplinske razgradnje uzorka IV

Vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama procesa toplinske razgradnje za sva četiri ispitivana uzorka izračunate KAS metodom prikazane su u tablici 15 te grafički na slici 40.

Tablica 15. Vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama procesa toplinske razgradnje za sva četiri ispitivana uzorka izračunate KAS metodom

α	Aktivacijska energija, E / kJ mol^{-1}			
	UZORAK I	**UZORAK II**	**UZORAK III**	**UZORAK IV**
0,05	188,6	174,1	166,6	189,9
0,1	197,6	177,5	167,6	193,4
0,15	201,7	180,2	168,4	194,4
0,2	205,5	184,5	170,1	196
0,25	207,9	186,7	171,3	196,5
0,3	209,4	188,1	172,4	197,6
0,35	210,2	188,8	173,8	198,8

0,4	210	189,5	174,1	198,4
0,45	210,5	190	174,9	198,5
0,5	210,1	190,1	175,8	198,5
0,55	209,8	190,4	177,6	198,6
0,6	209,2	190,8	177,5	198,2
0,65	208,8	190,7	177,2	198,09
0,7	208	190,4	177,6	198,1
0,75	206,9	190,4	177,5	197,2
0,8	206,5	190,5	177,7	196,5
0,85	206,1	190,1	177,9	194,5
0,9	204,8	190,2	178,2	193,8
0,95	203,4	189,3	178,9	192,6



Slika 40. Ovisnost energije aktivacije *E* o konverziji α za četiri ispitivana uzorka primjenom KAS metode

4. RASPRAVA

Procesne značajke, preradljivost i svojstva polimernih materijala od velikog su značaja prilikom odabira polimera za pojedina područja primjene. Tijekom životnog vijeka polimeri su konstantno izloženi različitim opterećenjima i interakciji s okolinom te dolazi do njihove postupne razgradnje. Istraživanje utjecaja topline na razgradne procese važno je za preradu, skladištenje kao i za procese oporabe polimernog otpada. Najčešće se proces toplinske razgradnje polimernih materijala istražuje termogravimetrijskom analizom. Eksperimentalni podatci prikupljeni ovom metodom omogućavaju provedbu kinetičke analize toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija kao što je razgradnja polimera. Kinetička analiza, odnosno, izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda. Postoje različite metode određivanja kinetičkih parametara ali je danas opće prihvaćeno mišljenje da je prvi korak precizno odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji izokonverzijskim metodama. Ove metode omogućavaju izračunavanje aktivacijske energije bez poznavanja mehanizma procesa. Stoga je cilj ovog rada istražiti je li priprema uzorka polimera utječe na vrijednosti aktivacijske energije izračunate izokonverzijskim metodama.

4.1. Priprema uzorka i FT-IR spektroskopija

U prvom dijelu rada provedena je priprema uzorka poli(etilen-oksida) na četiri različita načina. Kao uzorak I označen je PEO u obliku praha kako ga je dostavio proizvođač, film debljine 0,0576 mm dobiven toplim presanjem praha 45 sekundi pri temperaturi 120°C i pritisku 50,99 Nmm^{-2}označen je kao uzorak II. Posebna se pozornost posvetila dobivanju filma izlijevanjem iz otopine. Polimerni prah najprije je otapan u smjesi otapala etanol – voda različitih omjera. Budući da su polimerne otopine vrlo viskozne već pri niskim koncentracijama tražilo se koja je koncentracija najprikladnija, te se pokazalo da je 4 % koncentracija optimalna za pripravu otopine.

Dobivene mliječno bijele otopine izlivene su u Petrijeve zdjelice. Uzorci su zatim sušeni u sušioniku 1 dan pri temperaturi 40 °C, 1 dan pri 50°C i nakon toga u vakuum sušioniku pri 70 °C tijekom 3 dana. Nakon sušenja pri navedenoj temperaturi koja je viša od temperature

taljenja PEO-a dobio se mokri film mliječno bijele boje te mirisa na octenu kiselinu. Uzorak nakon hlađenja nije prešao u čvrsto stanje već je ostao u formi viskoznog gela. Također imao je intenzivan mirisa na octenu kiselinu što je navelo na pretpostavku da je došlo do kemijske promjene polimera tijekom sušenja iznad temperature tališta.

Da bi se potvrdila ova pretpostavka provedena je analiza FT-IR spektroskopijom. Infracrvena spektroskopska analiza provedena je HATR tehnikom na ravnom kristalu od ZnSe u području valnih brojeva od 4000-650 cm^{-1}. Na slikama 29 i 30 prikazani su spektri uzorka čistog PEO praha te uzorka sušenog pri temperaturi višoj od tališta kristalne faze PEO-a. Najznačajnije promjene na apsorpcijskoj vrpci uzorka PEO praha identificirane su u području valnih brojeva 2500-3000 cm^{-1} te području 800-1500 cm^{-1}. Prema podatcima u literaturi[34] vrpce pri valnom broju 840 cm^{-1} pripisuju se njihajnoj vibracija CH_2 skupine i strižnoj deformaciji (škarenju) C-O-C skupine. Simetrična i asimetrična njihajna vibracija i vibracija istezanja CH_2 skupine, te istezanje C-C veze nalaze se pri 960 i 945 cm^{-1}. Pri 1145, 1093 i 1060 cm^{-1} nalazi se tzv. *triplet* koji se odnosi na simetrično istezanje C-O-C skupine, a ukazuje na postojanje kristalne faze PEO-a. Njihajna vibracija CH_2 skupine pri 1360 i 1341 cm^{-1} predstavlja tzv. *dublet* karakterističan za PEO, a vrpce pri 1466 i 1456 cm^{-1} odnose se na asimetričnu i simetričnu strižnu deformaciju CH_2 skupine. Asimetrično i simetrično istezanje CH_2 skupine pri 2881 cm^{-1} predstavljeno je izrazitom vrpcom.

Na FT-IR spektru uzorka sušenog iznad temperature tališta (slika 30) uočavaju se manji pomaci karakterističnih pikova u odnosu na spektar čistog PEO praha. Pored toga jasno je vidljiva široka vrpca istezanja hidroksilne OH skupine pri valnom broju 3446 cm^{-1}, C-H veze u CH_3 skupini pri 2874 cm^{-1} te C=O istezanje pri 1720 cm^{-1} čime je potvrđena sumnja da je došlo do kemijske promjene uzorka, odnosno nastajanja octene kiseline. Octena kiselina mogla je nastati oksidacijom etanola zaostalog iz otapala, a također i iz etanola koji je nastao kao produkt toplinske razgradnje PEO-a.

Budući da se na ovaj način nije mogao dobiti polimerni film postupak je ponovljen te su pripremljene 4 %-tne otopine PEO-a u vodi. Dobiveni su uzorci filmova izlijevanjem iz otopine pri čemu je uzorak III sušen bez primjene vakuuma pri temperature nižoj od tališta PEO-a. Uzorak IV sušen je pri istoj temperature ali još i uz primjenom vakuuma. Ovako priremljeni filmovi bili su zadovoljavajuće kvalitete.

4.2. Termogravimetrijska analiza

U drugom dijelu rada istraživana je toplinska razgradnja pripravljenih uzoraka PEO dinamičkom termogravimetrijom. Rezultat ove analize su TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO-a koje predstavljaju gubitak mase, odnosno brzinu promjene mase u ovisnosti o temperaturi i prikazane su na slikama 25-28.

U svrhu pouzdanog određivanja aktivacijske energije razgradnje istraživanih uzoraka analiza je provedena pri četiri brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10 i 20 °C min^{-1}) u temperaturnom području 50-550°C i inertnoj atmosferi.

Iz oblika TG i DTG krivulja može se zaključiti da se toplinska razgradnja sva četiri uzorka PEO odvijala kroz jedan stupanj pri svim brzinama zagrijavanja u temperaturnom području 330 – 450 ^{o}C. Prema podatcima u literaturi produkti toplinske razgradnje PEO-a su niskomolekulni spojevi: etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan, metoksi metan), formaldehid, etilen oksid, voda, CO i CO_2.[34]

Povećanjem brzine zagrijavanja TG i DTG krivulje pomiču se ka višim temperaturama a također se povećava i brzina razgradnje. Značajke TG i DTG krivulja prikazane su u tablici 5. Uobičajeno je da se toplinska stabilnost polimera procjenjuje iz značajki TG krivulja snimljenih najmanjom brzinom zagrijavanja. Razgradnja PEO praha započinje pri temperaturi 357 °C, a 5 % ukupne mase izgubi pri 346 °C. Najveća brzina razgradnje 7,25 % min^{-1} postiže se pri temperaturi 380,1 °C. Pri temperaturama višim od 450 °C zaostane samo 4,2 % početne mase. Usporedbom ovih vrijednosti s vrijednostima za uzorke II – IV može se zaključiti kako priprema uzorka ne utječe na toplinsku stabilnost PEO-a.

4.3. Kinetička analiza

Postoje različite metode određivanja kinetičkih parametara ali je danas opće prihvaćeno mišljenje da je prvi korak precizno odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji izokonverzijskim metodama. Ove metode omogućavaju izračunavanje aktivacijske energije bez poznavanja mehanizma procesa. Stoga je cilj ovog rada istražiti je li priprema uzorka polimera utječe na vrijednosti aktivacijske energije izračunate izokonverzijskim metodama.

Kinetička analiza procesa dinamičke razgradnje ispitivanih uzoraka temelji se na eksperimentalnim TG krivuljama (slike 25-28) snimljenim pri četiri različite brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10 i 20 °C min^{-1}) i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije prema jednadžbi (2).

Analiza započinje određivanjem energije aktivacije primjenom izokonverzijskih metoda kinetičke analize koje ne zahtijevaju pretpostavljanje kinetičkog modela *f(α)*, ali zahtijevaju snimanje TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja i omogućavaju određivanje funkcijske ovisnosti *E* o α. U ovom radu primijenjena je jedna diferencijalna metoda, Friedmanova, i jedna integralna Kissinger-Akahira-Sunose metoda.

Friedmanova metoda temelji se na jednadžbi (9) koja se linearizira u koordinatnom sustavu ovisnosti ln *dα*/*dt* nasuprot 1/*T* za svaki α=*konst*. Primjenom linearne regresijske analize dobiven je niz izokonverzijskih pravaca iz čijih je nagiba (*E*/R) izračunata aktivacijska energija za određenu konverziju, a podatci su prikazani u tablicama 6 – 9 te na slikama 31–34. Vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama procesa toplinske razgradnje za sva četiri ispitivana uzorka izračunate Friedmanovom metodom prikazane su u tablici 10, te grafički na slici 35. Prosječne vrijednosti aktivacijske energije i standardna devijacija, te razlika najveće (E_{max}) i najmanje (E_{min}) vrijednosti aktivacijske energije u području konverzija 0,05 – 0,95 navedene su u tablici 16.

Tablica 16. Prosječne vrijednosti aktivacijske energije i standardna devijacija, te razlika najveće i najmanje vrijednosti *E* izračunate Friedmanovom metodom za sva četiri uzorka

	UZORAK			
	I	**II**	**III**	**IV**
E_{sr} (=0,05 - 0,95) / kJ mol^{-1}	206 ± 12	195 ± 16	184 ± 19	199 ± 15
E_{max} - E_{min}	21	23	23	74
$0,2 \cdot E_{sr}$ - ($E_{max} - E_{min}$)	20	16	14	-34

Prema preporukama za provedbu kinetičke analize[44] ovisnost aktivacijske energije o konverziji može se smatrati konstantnom ukoliko je razlika najveće i najmanje vrijednosti E manja od 20 % srednje vrijednosti aktivacijske energije u odabranom području

konverzija. Navedeni uvijet zadovoljavaju uzorci I – III za područje konverzija 0,05 – 0,95; dok uzorak IV zadovoljava u području konverzija 0,05 – 0,90.

Kissinger-Akahira-Sunose metoda temelji se na jednadžbi (8) koja se linearizira u koordinatnom sustavu ovisnosti ln (*dα*/*dt)* nasuprot 1/*T* za svaki α=*konst*. Primjenom linearne regresijske analize dobiven je niz izokonverzijskih pravaca iz čijih je nagiba (*E*/R) izračunata aktivacijska energija za određenu konverziju, a podatci su prikazani u tablicama 11 – 14 te na slikama 36–39. Vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama procesa toplinske razgradnje za sva četiri ispitivana uzorka izračunate KAS metodom prikazane su u tablici 15, te grafički na slici 40. Prosječne vrijednosti aktivacijske energije i standardna devijacija, te razlika najveće (E_{max}) i najmanje (E_{min}) vrijednosti aktivacijske energije u području konverzija 0,05 – 0,95 navedene su u tablici 17.

Tablica 17. Prosječne vrijednosti aktivacijske energije i standardna devijacija, te razlika najveće i najmanje vrijednosti *E* izračunate KAS metodom za sva četiri uzorka

	UZORAK			
	I	**II**	**III**	**IV**
E_{sr} (α =0,05 - 0,95) / kJ mol^{-1}	206 ± 5	187 ± 5	174 ± 4	196 ± 3
E_{max} - E_{min}	22	17	12	9
$0,2 \cdot E_{sr}$ - ($E_{max} - E_{min}$)	19	21	23	31

Vrijednosti aktivacijske energije izračunate KAS metodom mogu se smatrati konstantnom u području konverzija 0,05 – 0,95 za sve uzorke, budući da je razlika najveće i najmanje vrijednosti *E* manja od 20 % srednje vrijednosti aktivacijske energije u odabranom području konverzija. Usporedbom vrijednosti *E* toplinske razgradnje izračunatih diferencijalnom KAS metodom i integralnom KAS metodom može se uočiti da integralna metoda daje nešto niže vrijednosti aktivacijske energije uzoraka dobivenih toplim presanjem i izlijevanjem iz otopine. Također, *E* izračunata ovom metodom ima manje odstupanje od srednje vrijednosti. Vrijednosti *E* čistog PEO praha više su u odnosu na vrijednosti aktivacijske energije filmova PEO-a koji su pripremljeni toplim prešanjem ili izlijevanjem iz otopine.

5. ZAKLJUČCI:

- Prilikom pripreme filmova poli(etilen-oksida) metodom izlijevanja iz otopine potrebno je sušenje provoditi pri temperaturama nižim od temperature tališta PEO-a, (T > 60°C).
- Dinamička toplinska razgradnja PEO-a bez obzira na način pripreme odvija se kroz jedan razgradni stupanj što se očituje pojavom jednog minimuma na DTG krivulji.
- Iz oblika TG i DTG krivulja može se zaključiti da se toplinska razgradnja sva četiri uzorka PEO odvijala kroz jedan stupanj pri svim brzinama zagrijavanja u temperaturnom području 330-350 °C.
- Povećanjem brzine zagrijavanja TG i DTG krivulje se pomiču ka višim temperaturama a također se povećava i brzina razgradnje.
- Usporedbom rezultata termogravimetrijske analize za čisti PEO prah s rezultatima uzoraka dobivenih toplim prešanjem te izlijevanjem iz otopine može se zaključiti kako priprema uzorka ne utječe na toplinsku stabilnost PEO-a.
- Ovisnost aktivacijske energije izračunate Friedmanovom i KAS metodom o konverziji je konstantna za sve uzorke u širokom području konverzija bez obzira na način kako su uzorci pripremljeni.
- Uzorci koji su pripremljeni toplim presanjem ili izlijevanjem iz otopine imaju nižu aktivacijsku energiju od komercijalnog PEO praha.

6. LITERATURA:

1. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Udžbenici sveučilišta u Zagrebu, 1997, str. 1-3,110.
2. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučlišta u Splitu, Split, 2010, str. 1, 176-177, 210.
3. *N. S. Vrandečić*, Karakterizacija polimera, PPT nastavni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017, str. 6.
4. *A. Rogić, I. Čatić, D. Godec*, Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 1990. str 30.
5. URL: http://www.ambalazain.com/znate-li-sto-znace-oznake-na-plasticnim-bocama/ (18.06.2018)
6. URL: http://www.prochima.it/pages/elastomeri%20poliuretanici.htm (18.06.2018)
7. URL: http://guest-marketing.com/kryishki-dlya-skovorodok-i-kastryul-ruchki-dlya-skovorodok-kastryul-i-prochaya-posudnaya-furnitura/ (18.06.2018)
8. URL: https://www.skijanje.hr/skijanjehr/sponzorirani-clanci/clanak/salomon--x-pro-skijaske-cipele?id=25253 (18.06.2018)
9. *R.O. Ebewele*, Polymer Science and Technology, CRC Press, New York, 2000., str. 1-3.
10. URL:https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf (20.06.2018.)
11. URL: http://www.cetina.hr/ (20.06.2018.)
12. URL: http://graming.co.rs/polistirenske-posude/ (20.06.2018.)
13. URL: https://keindl-sport.hr/proizvodi/odjeca/carape/ (20.06.2018.)
14. URL: http://www.eurotim.com.hr/prozori/pvc-prozori (20.06.2018.)
15. URL: http://www.kontaktne-lece.eu/magazin/dani-otvorenih-vrata-kontaktnih-leca-i-otopina/ (20.06.2018.)
16. URL: https://www.optikaonline.hr/kontaktne-lece-informacije/ (20.06.2018.)
17. URL:http://www.pharmainfo.net/reviews/polyox-polyethylene-oxide-applications-pharma-industry (20.06.2018.)
18. URL: http://www.pharmainfo.net/reviews/polyox-polyethylene-oxide-applications-pharma-industry (25.06.2018.)

19. *Herman F. Mark., Norman G. Gaylord, Norbert M. Bikales*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume **6**, Interscience Publishers a division of John Wiley $ Sons, Inc. New York, London, Sydney, 1997, str. 108-110.
20. *M. Jakić, N. S. Vrandečić,V. Ocelić Bulatović, E. Govorčin Bajsić*, Miscibility of Poly(Vinyl Chlorie) with Poly(Ethylene Oxide) of Different Molecular Weights, Chem. Biochem. Eng. Q., **30** (2016) 61-71
21. *M. Jakić, N. S. Vrandečić, M. Erceg*, The influence of poly(ethylene glycol) on thermal properties of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends, J. Therm. Anal. Calorim. **1** (2016) 1-12
22. URL: https://www.reallyree.com/garnier-miracle-wake-up-cream/ (25.06.2018.)
23. *Bailey F. E., Jr., Koleske J.V.*, Poly(ethylene oxide), Academic press, New York, San Francisco, London, 1976., str. 29.
24. *M.M. Crowley, F. Zhang, J.J. Koleng, J.W. McGinity*, Stability of polyethylee oxide in matrix tablets prepared by hot-melt extrusion; Biomaterials **23** (2002) 4241-4248
25. *Y. J. Liu*, Synthesis, Structure, and Reactions of Poly(ethyelene oxide)/V2O5 Intercalative Nanocomposites, Chem. Mater., **8** (1996) 525-534
26. URL: http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ta/c6ta02621d#!divAbstract
27. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), doktorska disertacija (2014) Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, str. 6,7,15
28. URL: http://rbncity.com/ukraina/nebezpechnij-chelendzh-uzhe-v-ukrayini-chomu-pidlitki-pochali-yisti-kapsuli-dlya-prannya.html (30.06.2018.)
29. *N. S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić*, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide) of different molecular weight, Thermochim. Acta **498** (2010) 71-80
30. *I. Klarić*, Karakterizacija polimera, Interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str 14.
31. *B. Andričić*, Polimerni materijali, PPT nastavni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 20, 21.
32. *A. Pustak*, Svojstva i primjena polimera u oblikovanju lijekova; Med Vjesn; **42** (2010) 213-229

33. *M. Erceg*, Modificiranje svojstava biorazgradljivog poli(3-hidroksibutirata), doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 29-40.
34. *K. Pielichowski, K. Fleytuch*, Non-oxidative thermal degradation of polyethylene oxide: kinetic and thermoanalytical study; J. Anal. Appl. Pyrolysis **73** (2005) 131-138
35. *S. Vyazovkin, I. J. Chem. Kin*. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data, Int. J. of Chem. Kinet., **28** (1996) 95
36. *P. Budrugeac*, Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermos oxidative degradation of polymers and polymeric materials, Polym. Degrad. Stab. **89** (2005) 265-273
37. *K. Pielichowski, J. Njuguna*, Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005, str. 40.
38. *P. Budrugeac* Thermal degradation of glass reinforced epoxy resin and polychloroprene rubber: the correlation of kinetic parameters of isothermal accelerated aging with those obtained, Polym. Degrad. Stab. **74** (2001) 125-132
39. *P.J. Henies*, Thermal Methods of Analysis. Chapman & Hall, Glasgow, 1995, str. 22-62.
40. *M. Erceg*, Karakterizacija polimera, priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu, 2016, str. 100-103
41. *Z. Popović*, Infracrvena spektroskopija, Interna skripta, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb, 1999, str. 2-5
42. URL: http://www.specac.com/en/products/sample-prep/hydraulic-press/manual/manual (23.07.2018.)
43. URL:https://www.artisantg.com/ViewImage.aspx?Image=PerkinElmer_Pyris1_TGA_View1.JPG%20&Item=63254 (23.07.2018.)
44. *S Vyazovkin, AK. Burnham, JM. Criado, LA. Perez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli,* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis dana, Thermochim. Acta, **520** (2011) 1–19.