Ionska provodnost polimernih kompozita na osnovi poli(etilen-oksida) i poli(etilen-glukola)

Lovrić, Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:167:473739

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

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

IONSKA PROVODNOST POLIMERNIH KOMPOZITA NA OSNOVI POLI(ETILEN-OKSIDA) I POLI(ETILEN-GLIKOLA)

ZAVRŠNI RAD

JOSIPA LOVRIĆ

Matični broj: 814

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

IONSKA PROVODNOST POLIMERNIH KOMPOZITA NA OSNOVI POLI(ETILEN-OKSIDA) I POLI(ETILEN-GLIKOLA)

ZAVRŠNI RAD

JOSIPA LOVRIĆ

Matični broj: 814

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGENEERING

IONIC CONDUCTIVITY OF POLY(ETHYLENE OXIDE) AND POLY(ETHYLENE-GLYCOL) BASED POLYMER COMPOSITES

BACHELOR THESIS

JOSIPA LOVRIĆ

Parent number: 814

Split, September 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijskog inženjerstva

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: izv. prof. dr. sc. Matko Erceg

IONSKA PROVODNOST POLIMERNIH KOMPOZITA NA OSNOVI POLI(ETILEN-OKSIDA) I POLI(ETILEN-GLIKOLA)

Josipa Lovrić, 814

Sažetak:

Ovaj rad bavi se ispitivanjem utjecaja dodatka litijevog montmorilonita (Li-MMT) na toplinske prijelaze (staklište, talište), kristalnost i ionsku provodnost poli(etilen-oksida) (PEO) i poli(etilen-glikola) (PEG). U svrhu ispitivanja korištene su metode diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

Li-MMTpripremljen je procesom ionske izmjene iz prirodnog montmorilonita, a uzorci PEO/Li-MMT i PEG/Li-MMT pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Proučavani su uzorci s masenim omjerima PEO/Li-MMT: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 i PEG/Li-MMT: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90.

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije ispitivan je utjecaj dodatka Li-MMT-a na toplinske prijelaze (staklište, talište) i kristalnost PEO-a i PEG-a. Utvrđeno je da dodatkom Li-MMT-a vrijednosti njihovih stakališta i tališta opadaju, a također im se smanjuje i kristalnost.

Infracrvenom spektroskopijom ispitivan je utjecaj Li-MMT-ana strukturu PEO-a i PEG-a. Rezultati pokazuju da je dodatkom Li-MMT-a narušena spiralna konformacija makormolekula PEO-a i PEG-a, a koja je uvjet kristalnosti ovih polimera.

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ispitivan je utjecaj dodatka Li-MMT-a na ionsku provodnost PEO-a i PEG-a. Utvrđeno je da se dodatkom Li-MMT-a povećava ionska provodnost PEO-a i definiran je udio Li-MMT-a pri kojem je njezina vrijednost maksimalna. Utvrđeno je da dodatak Li-MMT-a nema pozitivnog utjecaja na ionsku provodnost PEG-a.

Ključne riječi: poli(etilen-oksid), poli(etilen-glikol), litijev montmorilonit, kristalnost, toplinski prijelazi, ionska provodnost

Rad sadrži: 66 stranica, 74 slike, 12 tablica, 20 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof.dr.sc. Zoran Grubač
2. doc.dr.sc. Sanja Perinović Jozić
3. izv.prof.dr.sc. Matko Erceg

Datum obrane: 28.9.2016.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Chemical engineering

Scientific area: Technical Sciencies

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.

Mentor: Matko Erceg, PhD, associate prof.

IONIC CONDUCTIVITY OF POLY(ETHYLENE OXIDE) AND POLY(ETHYLENE GLYCOL) BASED POLYMER COMPOSITES

Josipa Lovrić, 814

Abstract:

This thesis investigates the impact of the addition of lithium montmorillonite (Li-MMT) on thermal transitions (glass transition temperature, melting temperature), crystallinity and ion conductivity of poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(ethylene glycol) (PEG). Methods used in the study were differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Li-MMT was prepared by ion exchange process from natural montmorillonite, while samples of PEO/Li-MMT and PEG/LiMMT are prepared by melt intercalation method. Samples that were studied had weight ratios of PEO/Li-MMT: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 and PEG/Li-MMT: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90.

Differential scanning calorimetry was used to determine the influence of Li-MMT on thermal transitions (glass transition temperature, melting temperature) and the crystallinity of PEO and PEG polymers. It was determined that the addition of Li-MMT decreasedtheir glass transition temperature, the melting temperatureand the crystallinity.

Influence of Li-MMT on the structure of PEO and PEG was examined by infrared spectroscopy. The results show that the addition of Li-MMT distortsthe helical conformation of PEO and PEG macromolecules. The helical conformation is the necessary condition for the crystallinity of these polymers.

Influence of the addition of Li-MMT on the ionic conductivity of PEO and PEG was examined by electrochemical impedance spectroscopy. It was determined that by addition of the Li-MMT ionic conductivity of PEO increases and the optimum addition of Li-MMT was defined. The addition of Li-MMT does not positively influence ionic conductivity of PEG.

Keywords: poly(ethylene oxide), poly(ethylene glycol), lithium montmorillonite, crystallinity, thermal transitions, ionic conductivity

Thesis contains: 66pages, 74 figures, 12 tables, 20 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Zoran Grubač - PhD, full prof.
2. Sanja Perinović Jozić - PhD, assistant prof.
3. Matko Erceg – PhD, associate prof.

Defence date: September 28th 2016.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju i Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Matka Ercega, u razdoblju od travnja do srpnja 2016.godine.

Srdačno se zahvaljujem se svom mentoru izv. prof.dr.sc. Matku Ercegu na stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade završnog rada i prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti litijev montmorilonit (Li-MMT) procesom ionske izmjene iz prirodnog natrijevog montmorilonita.
2. Pripremiti nanokompozite poli(etilen-oksida) (PEO) i poli(etilen-glikola) (PEG) s Li-MMT-om, metodom interkalacije iz taljevine.
3. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije odrediti utjecaj dodatka Li-MMT-a na kristalnost i toplinske prijelaze (staklište, talište) PEO-a i PEG-a.
4. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom odrediti utjecaj Li-MMT-a na strukturu PEO-a i PEG-a.
5. Primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije odrediti utjecaj Li-MMT-a na ionsku provodnost PEO-a i PEG-a te definirati optimalan udio Li-MMT-a s obzirom na provodnost.

SAŽETAK

Ovaj rad bavi se ispitivanjem utjecaja dodatka litijevog montmorilonita (Li-MMT) na toplinske prijelaze (staklište, talište), kristalnost i ionsku provodnost poli(etilen-oksida) (PEO) i poli(etilen-glikola) (PEG). U svrhu ispitivanja korištene su metode diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

Li-MMT pripremljen je procesom ionske izmjene iz prirodnog montmorilonita, a uzorci PEO/Li-MMT i PEG/Li-MMT pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Proučavani su uzorci s masenim omjerima PEO/Li-MMT: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 i PEG/Li-MMT: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90.

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije ispitivan je utjecaj dodatka Li-MMT-a na toplinske prijelaze (staklište, talište) i kristalnost PEO-a i PEG-a. Utvrđeno je da dodatkom Li-MMT-a vrijednosti njihovih staklišta i tališta opadaju, a također im sesmanjuje i kristalnost.

Infracrvenom spektroskopijom ispitivan je utjecaj Li-MMT-a na strukturu PEO-a i PEG-a. Rezultati pokazuju da je dodatkom Li-MMT-a narušena spiralna konformacija makromolekula PEO-a i PEG-a, a koja je uvjet kristalnosti ovih polimera.

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ispitivan je utjecaj dodatka Li-MMT-a na ionsku provodnost PEO-a i PEG-a. Utvrđeno je da se dodatkom Li-MMT-a ionska provodnost PEO-a povećava i definiran je udio Li-MMT-a pri kojem je njezina vrijednost maksimalna. Utvrđeno je da dodatak Li-MMT-a nema pozitivnog utjecaja na ionsku provodnost PEG-a.

SUMMARY

This thesis investigates the impact of the addition of lithium montmorillonite (Li-MMT) on thermal transitions (glass transition temperature, melting temperature), crystallinity and ion conductivity of poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(ethylene glycol) (PEG). Methods used in the study were differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Li-MMT was prepared by ion exchange process from natural montmorillonite, while samples of PEO/Li-MMT and PEG/LiMMT are prepared by melt intercalation method. Samples that were studied had weight ratios of PEO/Li-MMT: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 and PEG/Li-MMT: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90.

Differential scanning calorimetry was used to determine the influence of Li-MMT on thermal transitions (glass transition temperature, melting temperature) and the crystallinity of PEO and PEG polymers. It was determined that the addition of Li-MMT decreased the glass transition temperature, the melting temperature and the crystallinity.

Influence of Li-MMT on the structure of PEO and PEG was examined by infrared spectroscopy. The results show that the addition of Li-MMT distorts the helical conformation of PEO and PEG macromolecules. The helical conformation is the necessary condition for the crystallinity of these polymers.

Influence of the addition of Li-MMT on the ionic conductivity of PEO and PEG was examined by electrochemical impedance spectroscopy. It was determined that by addition of the Li-MMT ionic conductivity of PEO increases and the optimum addition of Li-MMT was defined. The addition of Li-MMT does not positively influence ionic conductivity of PEG.

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1. Polimerni nanokompoziti 3

1.1.1. Vrste nanokompozita 4

1.1.2. Priprava nanokompozita 5

1.2. Montmorilonit 6

1.3. Poli(etilen-oksid) 8

1.4. Poli(etilen-glikol) 9

1.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 10

1.5.1. Određivanje stakliša diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom 11

1.5.2. Određivanje tališta, kristališta, topline taljenja i topline kristalizacije diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom 12

1.6. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 14

1.7. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 16

2. EKSPERIMENTALNI DIO 20

2.1. Materijali 20

2.2. Priprema Li-MMT-a 21

2.3. Priprema PEO/Li-MMT i PEG/Li-MMT uzoraka 21

2.4. Metoda rada i aparatura 22

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 22

2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 23

2.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 25

3. REZULTATI 26

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 26

3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 39

3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 50
4. RASPRAVA 59
5. ZAKLJUČAK 64
LITERATURA 65

UVOD

Suvremeni način života zahtijeva jednostavan pristup informacijama i kvalitetnu komunikaciju među ljudima. Stoga se svakodnevno unaprjeđuju tehnologije za razvoj uređaja koji to omogućuju (mobiteli, prijenosna računala...). Izvor energije za te uređaje su isključivo punjive baterije.

Prva široko prihvaćena baterija za ovu svrhu je nikal-kadmij (NiCd) baterija, koja je postavila temelj današnjem poimanju i tehnologiji punjivih baterija. Dug životni vijek (i do 1500 ciklusa) i dobro podnošenje velikih struja pražnjenja su pozitivne odlike koje se vežu uz ovaj tip baterije pa je i danas pogodna za određene primjene kao npr. kućanski aparati i alati, prijenosne radio-stanice, medicinska oprema itd. Nedostaci ove baterije su niska gustoća energije, ekološki neprihvatljiv kemijski sastav jer sadrži toksični kadmij te izražen problem kristalizacije koji rezultira padom kapaciteta i napona baterije.

Zamjenom toksičnog kadmija hidridom netoksičnog metala, nastaje nikal-metal-hidrid (NiMH) baterija, koja prvu primjenu nalazi u mobilnim telefonima. Ekološki znatno prihvatljiviji kemijski sastav pridonio je i energijskom poboljšanju. Gustoća energije je do 50% veća nego kod NiCd prethodnika, odnosno kapacitet im je veći od 2 do 3 puta. Poboljšanje je postignuto i kod kristalizacijskog efekta. Time korisnici nemaju zahtjevno održavanje, nego tek toliko da se taj efekt ne pojavljuje. Mana ove baterije je dvostruko kraći životni vijek, ali zbog mogućnosti česte uporabe i mnoštva ciklusa, ova slabost se može zanemariti.[1]

Moderniju vrstu punjivih baterija predstavlja litij-ionska(engl. *Li-Ion*) baterija. Osnovna aktivna tvar ove baterije je litij, metal niske gustoće pa joj je mala masa, odnosno velika gustoća energije jedna od najvećih prednosti. Ne podliježe kristalizacijskom efektu, a pad napona je neznatan i javlja se samo kada ona nije u upotrebi. Glavni nedostatak predstavlja korištenje tekućeg organskog otapala kao elektrolita zbog ekološke prihvatljivosti i pitanja sigurnosti, jer uslijed pregrijavanja može doći do zapaljenja baterije.

Da bi doprinijeli zadovoljavanju potreba suvremenog društva provode se i istraživanja na polimernim nanokompozitima koji svoju primjenu nalaze kao kruti polimerni elektroliti u punjivim baterijama korištenim u prijenosnim uređajima. Punjive

baterije kod kojih je tekući elektrolit zamijenjen elektrolitom na bazi polimera su litij-polimer (engl. *Li-Poly*) baterije. Prednosti korištenja ovih baterija nad ostalim vrstama su povećana sigurnost zbog nezapaljivosti polimera u odnosu na organska otapala i lako oblikovanje u vrlo tanke oblike. Nedostaci su joj kraći životni vijek, visoka cijena, veća osjetljivost na niske temperature u odnosu na litij-ionske baterije i otežano recikliranje. Ipak glavni nedostatak predstavlja slaba ionska provodnost krutih polimernih elektrolita pri sobnoj temperaturi.

Sustavi čvrstih polimernih elektrolita baziranih na poli(etilen-oksidu) (PEO) su među najproučavanijim sustavima polielektrolita zbog dobrih elektrokemijskih i mehaničkih svojstava PEO-a. PEO je polimer koji sam po sebi ima široku primjenu zbog niske cijene, vodotopljivosti i biorazgradljivosti. Poli(etilen-glikol) (PEG) se također koristi kao kruti polimerni elektrolit. Iako još uvijek nije u komercijalnoj proizvodnji, provode se mnoga istraživanja o čvrstim polimernih elektrolitima s ciljem poboljšanja njihovih svojstava i uporabe PEG-a u baterijama i drugim proizvodima u budućnosti.[2] Poznato je da polimerni elektroliti pokazuju visoku provodnost samo pri manjim udjelima kristalne faze i samo pri temperaturama znatno iznad temperature staklišta. Zbog visokog stupnja kristalnosti PEO ima nisku električnu provodnost pri sobnoj temperaturi (manje od 10^{-8}-10^{-7} S cm^{-1}). Provodnost kod ovih sustava povezana je s migracijom iona i s pokretljivošću segmenata polimernog lanca koja je izraženija u amorfnoj fazi. Neki od načina povećanja ionske provodnosti PEO-a su kopolimerizacija s drugim monomerima ili dodatak različitih metalnih soli jer se time smanjuje njegova kristalnost.[3]

Svrha ovog rada je ispitati utjecaj anorganskih nanočestica litijevog montmorilonita (Li-MMT) na kristalnost PEO-a i PEG-a, pripravom njihovih nanokompozita. Nanokompoziti su pripravljeni metodom interkalacije iz taljevine, a njihova karakterizacija je provedena primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije, infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimerni nanokompoziti

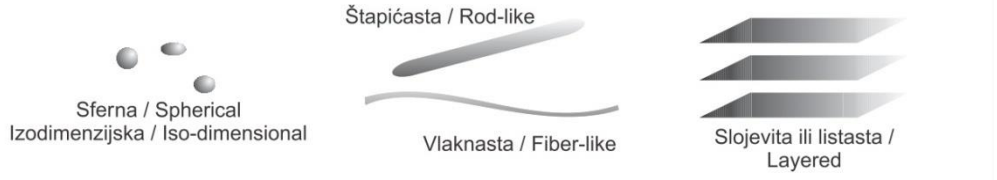
Nanoznanost i nanotehnologija su znanstveno područje od kojeg se danas najviše očekuje, jer znanja i vještine iz tog područja mogu bitno pridonijeti stvaranju novih tehničkih rješenja i novih proizvoda.

Pod pojmom polimerni nanokompoziti podrazumijevaju se materijali kod kojih su punila i/ili ojačavala nanometarskih dimenzija (<1μm) raspršena u polimernoj matrici te time dobivamo nova svojstva koja ne posjeduje konvencionalni kompozit ili čista komponenta.[4] Područje polimernih nanokompozita intezivno se počelo razvijati i istraživati početkom 90-ih godina 20. stoljeća. Nanotehnologija pomaže da se znatno unaprijede mnoge tehnologije i industrijski sektori. Danas na tržištu postoji gotovo 800 komercijalnih proizvoda baziranih na nanomaterijalima.[5]

Polimerni nanokompoziti pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s istim polimerom ili konvencionalnim kompozitom (povišeni moduli i čvrstoća, smanjena propusnost za plinove, poboljšana postojanost na otapala, toplinska postojanost, smanjena zapaljivost i dr.). Razlike u svojstvima nanokompozita nad konvencionalnim kompozitima proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.[6] Poznato je da smanjivanje dimenzija u višefaznom sustavu znatno povećava specifičnu međufaznu površinu, pa se u graničnom slučaju cijeli obujam materijala može nalaziti u međufazi, odnosno njegova svojstva mogu ovisiti ponajprije o međudjelovanjima na granici faza, a manje o svojstvima samih faza. Pojava novih svojstava kod materijala pripisuje se promjeni ponašanja polimera u blizini punila, a bolja svojstva postižu se homogenom disperzijom punila u polimernoj matrici.[4]

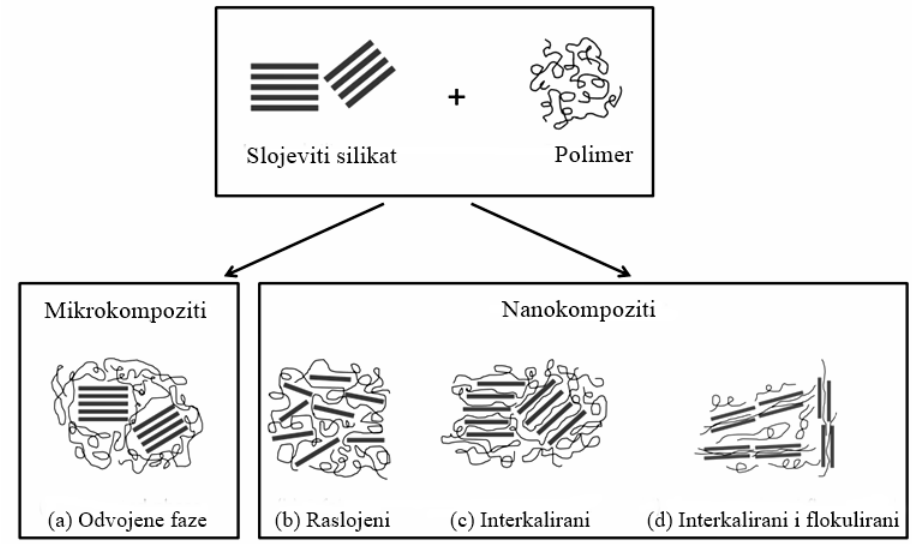
1.1.1. Vrste nanokompozita

Ovisno o brojnosti dimenzija nanopunila u nanometarskom području, razlikuju se tri vrste nanopunila (slika 1). Kada su sve tri dimenzije (duljina, širina i visina ili polumjer) nanometarske veličine, govori se o izodimenzijskim, obično *sferičnim* nanočesticama. Kada su dvije dimenzije (širina i visina ili polumjer) u nanometarskom području, govori se o *nanocjevčicama* ili *nanovlaknima*. Kada je pak samo jedna dimenzija (visina) nanometarske veličine, punilo je u obliku *listića* debljine oko jednog nanometra.[7]



Slika 1. Podjela nanopunila prema brojnosti dimenzija u nanometarskom području

Ovisno o jakosti međupovršinskih interakcija, moguća su tri tipa polimernih nanokompozita: raslojeni, interkalirani i flokulirani (slika 2).



Slika 2.Shematski prikaz nastajanja različitih vrsta kompozita na temelju polimera i slojevitih silikata: a) mikrokompozit odvojenih faza; b) raslojeni nanokompozit;c) interkalirani nanokompozit; d) interkalirani i flokulirani nanokompozit

Kompoziti s dvije zasebne faze (konvencionalni nanokompoziti) nastaju ukoliko se polimer ne umetne (interkalira) između slojeva nanopunila budući da se tijekom pripreme kompozita nije povećala udaljenost između slojeva nanopunila. Međupovršinska adhezija ograničena je samo na vanjsku površinu čestica nanopunila, što rezultira svojstvima analognim konvencionalnim mikrokompozitima. Kod *raslojenih* (delaminarnih) nanokompozita slojevi silikata su potpuno odvojeni jedni od drugih u kontinuiranoj polimernoj matrici. Raslojena morfologija je i najpoželjnija jer znači i najveću dodirnu površinu između punila i polimera te optimalna svojstva materijala. *Interkalirani* nanokompoziti nastaju ukoliko se jedan ili više polimernih lanaca interkalira između slojeva nanopunila, pri čemu se samo povećava udaljenost između slojeva, a zadržava početna uređenost. *Flokulirani* nanokompoziti nastaju kad se interkalirani slojeviti silikati međusobno privuku zbog privlačnih sila između hidroksiliranih bridova slojevitih silikata.[8]

1.1.2. Priprava nanokompozita

Razlikujemo tri glavne skupine postupaka priprave polimernih nanokompozita na temelju slojevitih silikata:

1. Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine
2. Polimerizacija „in situ“
3. Interkalacija iz taljevine

Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine zahtijeva da je polimer ili pretpolimer topljiv u otapalu u kojem nanopunilo bubri i dispergira se. Nabubreno punilo miješa se s polimernom otopinom, polimerne molekule ulaze između slojeva silikata i istiskuju molekule otapala. Nakon isparavanja otapala zadržava se interkalirana struktura nanokompozita. U pojedinim otapalima moguće je i potpuno razdvajanje silikatnih slojeva. Nedostatak ovog postupka je korištenje velikih količina otapala.

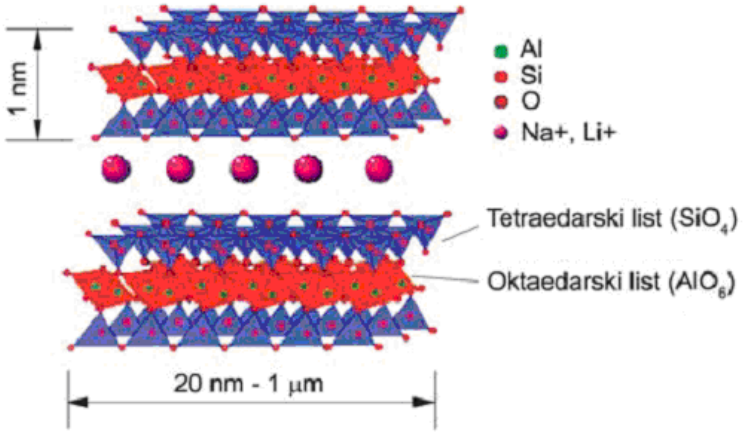
Polimerizacija „in situ“ uvjetuje da slojeviti silikat bubri u kapljevitom monomeru ili otopini monomera. Polimerizacija monomera može se inicirati toplinom, radijacijom ili inicijatorima. Postupak zahtijeva da je punilo u početku dobro raspršeno u monomeru. Polimerizacija „in situ“ uobičajen je postupak dobivanja duromernih nanokompozita.

Interkalacija iz taljevine je postupak koji uključuje mehaničko miješanje polimera s odgovarajućim modificiranim punilom te nakon toga temperiranje sustava u statičkim uvjetima ili uz mehaničko naprezanje (npr.u ekstruderu ili gnjetalici) iznad temperature mekšanja polimera. Rastaljeni polimer difundira u međuslojeve silikata i formira nanokompozit. Prednost postupka je što se ne koriste otapala i kompatibilnost s postojećim tradicionalnim industrijskim postupcima preradbe polimera (ekstrudiranje, gnjetenje, injekcijsko prešanje).[9]

U ovom radu pripremljeni su polimerni nanokompoziti poli(etilen-oksida) i poli(etilen-glikola) s litijevim montmorilonitom metodom interkalacije iz taljevine.

1.2. Montmorilonit

Najčešće upotrebljavana punila za pripravu polimernih nanokompozita su minerali prirodne gline iz skupine smektita: montmorilonit, hektorit i saponit. U ovom radu korišten je 2:1 slojeviti silikat montmorilonit (MMT) kao punilo za pripravu polimernog kompozita. Kristalnu strukturu montmorilonita čine dva lista silicijevih tetraedara između kojih je umetnut list aluminijevih ili magnezijevih oktaedara pa se stoga ubrajaju u 2:1 slojevite silikate ili filosilikate. Struktura 2:1 filosilikata prikazana je na slici 3.

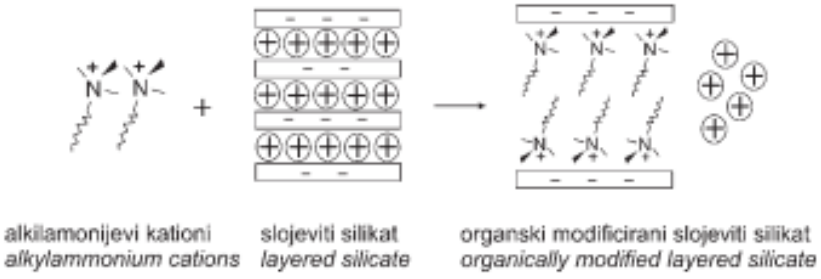


Slika 3. Struktura 2:1 filosilikata

Slojevi montmorilonita u prostoru se slažu jedan na drugoga poput listića. Slojevi su dugi oko 200 nm, a debljine 1 nm. Montmorilonitski slojevi imaju geometriju poput

kontinuiranih vlakana koja su najvažniji tip ojačavala konvencionalnih kompozita. Kod MMT-a često je jedan dio tetraedarskog kationa Si^{4+} zamijenjen s Al^{3+}, a oktaedarski Al^{3+} s Mg^{2+} ili Fe^{2+}, što stvara negativne naboje u TOT (tetraedar-oktaedar-tetraedar) sloju. Negativni naboji kompenziraju se kationima (kao što su Ca^{2+}, Na^{+} ili K^{+}) smještenima u prostoru između dva sloja (u tzv. Van der Waalsovoj praznini, međusloju ili galeriji). Razmak između susjednih slojeva je oko 0,3 nm. Najveći izazov pri dobivanju nanokompozita ojačanih slojevitim silikatima je razdvajanje i raspršenje pojedinačnih slojeva u polimernoj matrici.

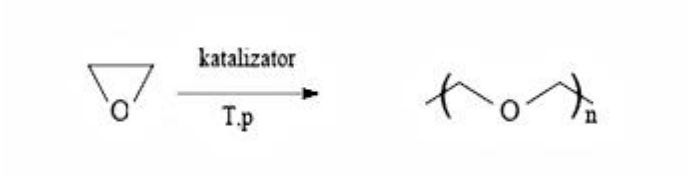
Budući da je površina montmorilonita hidrofilna, oni su kompatibilni samo s hidrofilnim polimerima, kao što je npr. poli(etilen-oksid). Najčešće se kompatibilnost nanopunila i hidrofobnih polimera podešava kemijskom modifikacijom nanopunila i to ionskom izmjenom anorganskih međuslojnih kationa organskim kationima (slika 4). Najčešće su to primarni, sekundarni, tercijarni i kvarterni alkilamonijevi ili alkilfosfonijevi kationi. Organski kationi snižavaju površinsku energiju anorganskog punila, poboljšavaju kvašenje s polimernom matricom te povećavaju međuslojni razmak u slojevitim silikatima, a mogu osigurati i funkcionalne skupine koje reagiraju s polimernom matricom ili iniciraju polimerizaciju monomera povećavajući tako jakost veze na graničnoj površini između punila i polimerne matrice.[9]



Slika 4. Shematski prikaz modifikacije slojevitog silikata ionskom izmjenom (anorganski kationi zamjenjuju se alkilamonijevim kationima)

1.3. Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (PEO) najjednostavniji je polieter, opće formule $(-CH_2-CH_2-O)_n$. Nastaje polimerizacijom epoksidnog prstena etilen-oksida.



Slika 5. Struktura poli(etilen-oksida)

Jednostavna struktura makromolekula PEO-a omogućuje njegovu laganu kristalizaciju. Stupanj kristalnosti PEO-a je iznad 70 %, talište 57-76 °C (ovisno o molekulskoj masi), a dostupan je u širokom rasponu molekulskih masa ($1\cdot10^3$ - $8\cdot10^6$). Kisikov atom u strukturi čini ga toplinski nestabilnim, ali upravo mu to omogućava miješanje s drugim polimerima povezivanjem preko vodikovih veza. PEO ima široku i raznoliku upotrebu zahvaljujući svojoj vodotopljivosti, biorazgradivosti i odličnim mehaničkim svojstvima. Osim u vodi, PEO je topljiv i u nekoliko organskih otapala kao što su kloroform, toluen, benzen i dikloetan. Komercijalno primjenjuje se u kozmetičkoj i famaceutskoj industriji, a ima i kliničku primjenu zbog netoksičnosti i biokompatibilnosti. PEO ima svojstvo električne provodnosti (polielektrolit) pa se koristi kao polimerni elektrolit pri proizvodnji Li-Ion baterija sendvič strukture. U takvim baterijama predstavlja polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode.[10] Takve baterije sadrže više energije po jedinici mase od drugih baterija.

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 PEO-a kao polimernog elektrolita je niska električna provodnost pri sobnoj temperaturi (manje od 10^{-8} Scm^{-1}). Bolju provodnost ima pri temperaturama iznad tališta pa se dosta napora ulaže u povećanje amorfne faze materijala, jer je u njoj veća migracija iona. Provodnost PEO-a pri sobnoj temperaturi raste smanjenjem njegove kristalnosti, a to se postiže uvođenjem anorganskih nanočestica u njegovu matricu, tj. pripravom PEO nanokompozita.

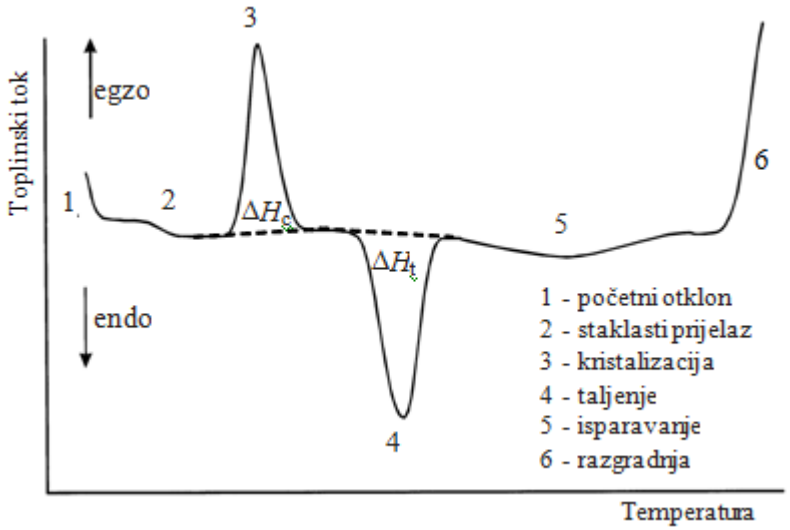
1.4. Poli(etilen-glikol)

Vrlo sličan PEO-u je poli(etilen-glikol) (PEG). U literaturi se pojavljuje i pod nazivom poli(etilen-oksid) (PEO) ili poli(oksi-etilen) (POE). 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 se razlikuju još i po krajnjim skupinama pa tako PEG ima –OH, a PEO $–CH_3$ krajnju skupinu. Ovisno o njegovoj molekulskoj masi, PEG može biti kapljevina ili lako topljiva čvrsta tvar. Iako PEG i PEO različitih molekulskih masa pronalaze primjenu u različitim područjima i posjeduju različita fizikalna svojstva zbog efekta duljine lanca, njihova kemijska svojstva su gotovo identična. PEG ima nisku toksičnost pa se upotrebljava u medicini. Upotrebljava se i kao pomoćna tvar u farmaceutskim proizvodima. Također, istražuje se njegova primjena u izradi zaštitnih prsluka i tetovaža za nadzor dijabetesa.[11]

1.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) je termoanalitička metoda koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito, pa tako i polimera. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzorka (desetak miligrama).

Toplinska analiza DSC-om zasniva se na zagrijavanju (ili hlađenju) uzorka i inertnog, referentnog materijala, programiranom brzinom u termostatiranom bloku. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi (npr. taljenje, isparavanje, kristalizacija ili umrežavanje) što rezultira endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (snaga) potrebna za održavanje temperature ćelije ispitka jednake temperaturi referentne ćelije tijekom prijelaza, registrira se kao odmak od bazne linije na DSC krivulji.[12] Kalorimetrijski podaci dobiveni DSC analizom prikazani su krivuljom na slici 6.



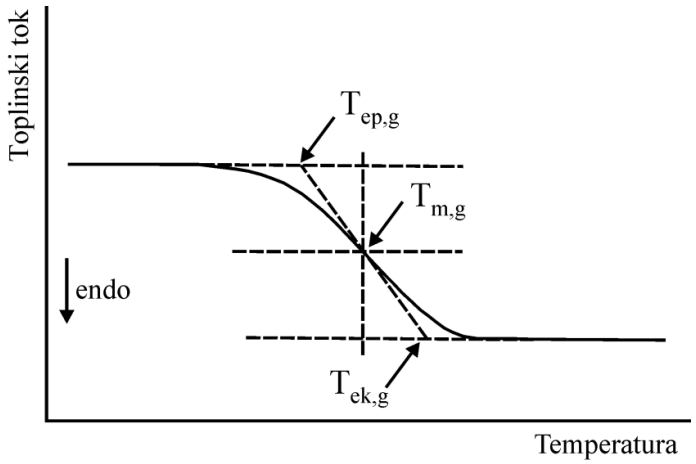
Slika 6. Prikaz podataka DSC analize – DSC krivulja

Iz DSC krivulja može se odrediti:

- staklište (T_g), talište (T_t) i kristalište (T_c) polimera
- toplina taljenja (ΔH_t) i toplina kristalizacije (ΔH_c)
- stupanj kristalnosti (X_c) i kinetika kristalizacije
- podaci za praćenje kemijskih procesa: polimerizacije, umrežavanja, razgradnje.

1.5.1. Određivanje stakliša diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Za amorfne polimere karakteristično je staklište, prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište, T_g, je fazni prijelaz drugog reda pri kojem se mijenja toplinski kapacitet uzorka, c_p. Definira se kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, $T_{m,g}$ (slika 7). Rezultati ispitivanja moraju sadržavati i ekstrapoliranu početnu, $T_{ep,g}$ i ekstrapoliranu konačnu temperaturu staklastog prijelaza, $T_{ek,g}$ (izraženo u °C). Ispod stakliša materijal je tvrd i krt dok je pri temperaturama iznad stakliša fleksibilan zbog brzih rotacija segmenata u amorfnim područjima.

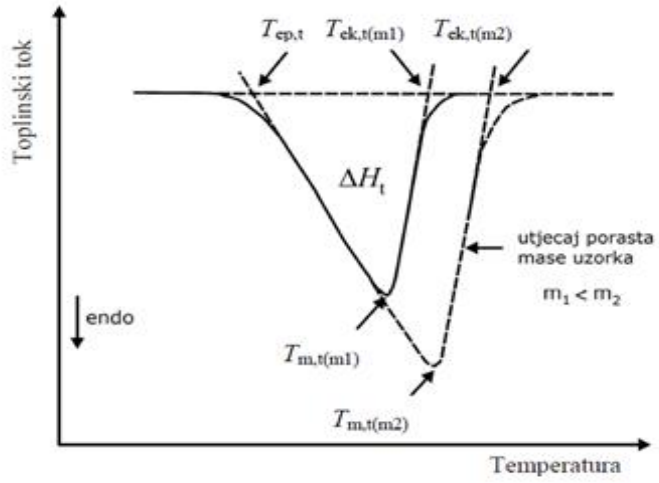


Slika 7. Određivanje stakliša iz DSC krivulje

Iz vrijednosti stakliša može se identificirati amorfni polimer, napraviti kvalitetna analiza mješavine amorfnih polimera te među ostalima odrediti i učinkovitost omekšavala, koja se definira kao količina omekšavala potrebna da se T_g snizi za određenu vrijednost.[13]

1.5.2. Određivanje tališta, kristališta, topline taljenja i topline kristalizacije diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Karakteristika kristalastih polimera, talište, T_t, je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Talište čistih tvari je izotermno svojstvo, što znači da temperatura uzorka ne raste tijekom faznog prijelaza pa je talište definirano kao prva temperatura pri kojoj se prijelaz javlja. S obzirom da je prvu temperaturu pri kojoj se prijelaz javlja teško precizno odrediti na DSC krivuji, određuje se ekstrapolirana početna temperatura taljenja, $T_{ep,t}$ (slika 8). Masa ispitka nema utjecaja na tu temperaturu, ali površina ispod krivulje, odnosno toplina taljenja, ΔH_t, temperatura u vrhu endoterme, $T_{m,t}$ i ekstrapolirana konačna temperatura taljenja, $T_{ek,t}$, ovise o masi uzorka. Stoga se dobivene krivulje u svrhu usporedbe svode na jediničnu masu (1 gram) tzv. postupkom normalizacije.

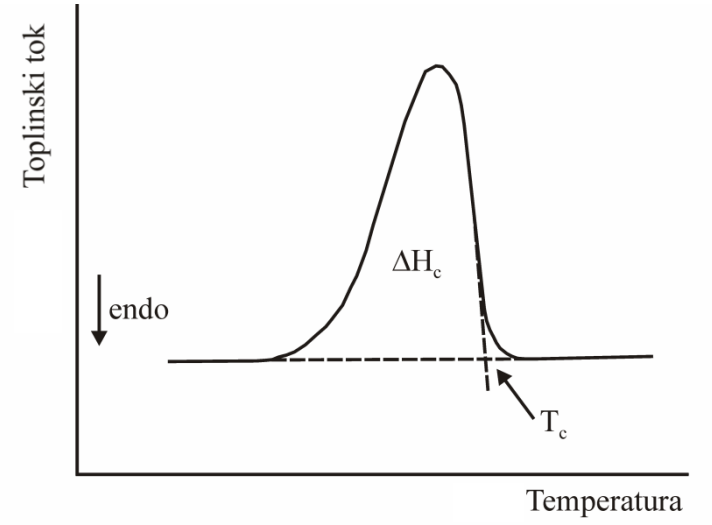


Slika 8. Određivanje tališta iz DSC krivulje

Na temelju vrijednosti tališta može se identificirati kristalasti polimer, kvalitativno analizirati mješavina kristalastih polimera te zaključiti je li mješavina nemješljiva (višekomponentni višefazni sustav) ili mješljiva (višekomponentni jednofazni sustav). U nemješljivoj mješavini svaki od polimera zadržava svoju individualnost pa time i talište. Dok je talište mješljive mješavine različito od tališta pojedinačnih polimera. Oštrina pika taljenja ovisi o čistoći uzorka i savršenosti kristala. Niskomolekularnim tvarima prisutnost nečistoća snižava talište, ali i jako proširuje temperaturno područje taljenja. Dakle, oblik pika ukazuje na čistoću tvari te omogućava određivanje čistoće tvari.

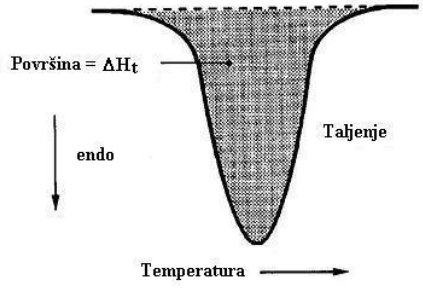
Polimeri se zbog veličine i nesavršenosti kristala tale unutar širokog temperaturnog područja, pa širina DSC pika taljenja polimera ne može dati uvid u čistoću uzorka nego samo u postotak kristalnosti.

Iz DSC krivulje hlađenja analogno talištu, odredi se i kristalište (slika 9).

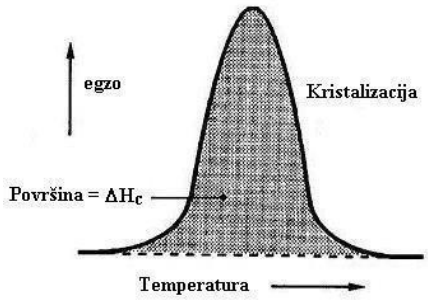


Slika 9. Određivanje kristališta iz DSC krivulje

Toplina taljenja, ΔH_t, određena je površinom ispod endoterme taljenja na DSC krivulji (slika 10), dok je toplina kristalizacije, ΔH_c, određena površinom ispod egzoterme kristalizacije (slika 11).



Slika 10. Određivanje topline taljenja iz DSC krivulje



Slika 11. Određivanje topline kristalizacije iz DSC krivulje

Toplina taljenja, ΔH_t, je ekvivalentna postotku kristalnosti, X_c, što omogućava izračunavanje udjela pojedinačnih kristalnih komponenti u mješavini, prema jednadžbi:

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0 \cdot w} \cdot 100 \tag{1.1}$$

gdje je:

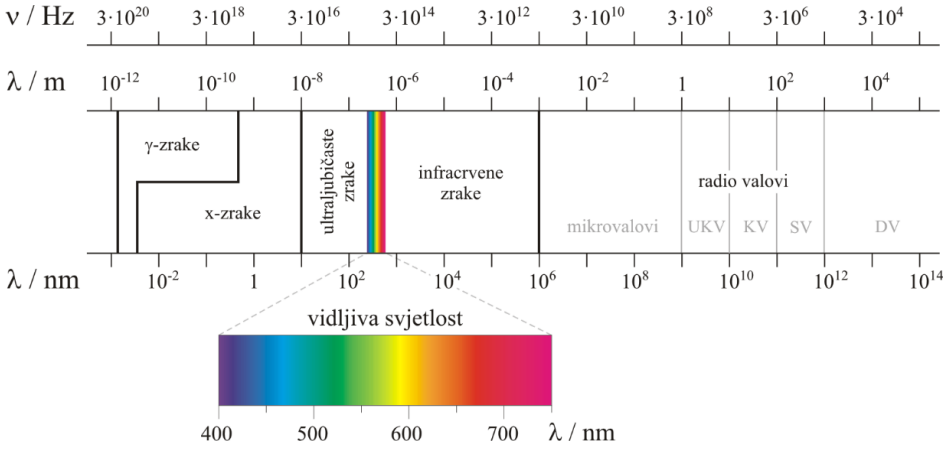
ΔH_t – toplina taljenja komponente određene DSC analizom / Jg^{-1}
ΔH_0 – toplina taljenja 100% kristalne komponente / Jg^{-1}
w – udio komponente kojoj se određuje stupanj kristalnosti
(ΔH_0 za 100% kristalni PEO iznosi 205 Jg^{-1}, a ΔH_0 za 100% kristalni PEG iznosi 202,4 Jg^{-1})

1.6. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija (IR) je najčešće korištena metoda za ispitivanje strukture polimera zbog mogućnosti analize uzoraka u bilo kojem obliku. Sve spektroskopske metode, pa tako i IR spektroskopija, bilježe koliko je elektromagnetskog zračenja uzorak apsorbirao (ili propustio) pri pojedinim frekvencijama (ν) odnosno valnim duljinama (λ) zračenja.

Energije IR zračenja su dovoljne da izazovu povećanje vibracije određenih atoma ili atomskih skupina u molekuli. IR spektar dobije se propuštanjem IR zračenja kroz uzorak te određivanjem koji udio upadnog zračenja se apsorbira pri određenoj energiji (frekvenciji). Energija (frekvencija) pri kojoj se pojavljuju pikovi na IR spektru odgovara frekvenciji vibracije određenog dijela molekule.

Elektromagnetsko IR zračenje dijeli se u tri područja: blisko (12820 – 4000 cm^{-1}), srednje (4000 – 400 cm^{-1}) i daleko (400 – 10 cm^{-1}). Za IR spektroskopiju općenito je najvažnije srednje IR područje. U tom području javljaju se temeljne molekulske vibracije koje obuhvaćaju promjenu duljine veze tj. rastezanje veze (engl. *streching*) i promjenu kuta veze tj. savijanje veze (engl. *bending*).[14]



Slika 12. Elektromagnetski spektar

Prilikom nastajanje apsorpcijske vrpce u IR spektru molekula apsorbira zračenje samo onda kada se frekvencija zračenja podudara s frekvencijom jednog od osnovnih načina vibracije molekule. Apsorpcijom se povećava vibracijsko gibanje malog dijela molekule, dok gibanje u ostatku molekule ostaje nepromijenjeno. Apsorbirano zračenje bilježi se u IR spektru kao apsorpcijska vrpca. Apsorpcijom IR zračenja mijenja se i dipolni moment molekule. Što je veća promjena dipolnog momenta, veći je i intenzitet apsorpcijske vrpce.

Spektroskopija u infracrvenom području s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR) omogućava snimanje spektra cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenskom intervalu. Polikromatskim izvorom svjetlosti i mijenjanjem optičkog puta svjetlosti dolazi do interferencije za određene frekvencije. Dobiveni interferogram kao funkcija pomaka može se Fourierovom transformacijom preračunati u klasični infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije, tj. valnog broja.

Najčešće korištena tehnika za topljive polimere je tehnika filma, čija su dva glavna preduvjeta da je polimer topljiv i da se otapalo može lako ukloniti. Za ispitivanje krutih uzoraka najčešće se koriste KBr i Nujol tehnika. Tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) koristi se za spektroskopiranje prahova, pasti, gelova, tekućina i krutih uzoraka bez posebne pripreme uzorka. Uzorak se stavi na kristal izrađen od materijala visokog stupnja refleksije (npr. ZnSe), osigura dobar kontakt uzorka i kristala i provede mjerenje. U ovom radu korištena je HATR tehnika.

1.7. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je jedna od najvažnijih tehnika u fundamentalnoj i primijenjenoj elektrokemiji za istraživanje korozije, elektrodepozicije, organskih prevlaka, kemijskih izvora struje, biokemije i elektrosinteze. Ova metoda podrazumijeva pobuđivanje elektrokemijskog sustava izmjeničnim promjenjivim potencijalom, male amplitude (5-10 mV), u širokom području frekvencija (1mHz – 1MHz).[15] Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije.

Prema teoriji otpor (R) istosmjernih struja definiran je Ohmovim zakonom:

$$R = \frac{E}{I} \tag{1.2}$$

gdje je:

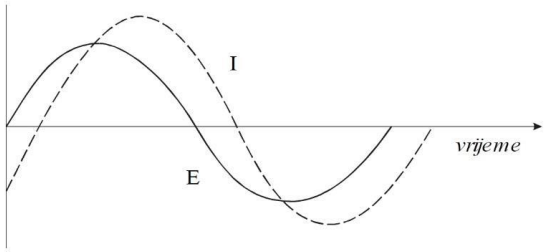
E-potencijal

I-struja.

Kod istosmjernih struja frekvencija je jednaka nuli, međutim kod izmjeničnih frekvencija je različita od nule što opisuje analogna jednadžba:

$$Z = \frac{E}{I} \tag{1.3}$$

gdje je Z Faradayska impendancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje. Slika 13 prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala E kroz dati krug i rezultirajuću struju I. Krivulje za E i I se razlikuju po amplitudi i po vremenu te su pomaknute jedna od druge, odnosno nisu u fazi.



Slika 13. Prikaz krivulja izmjenične struje i pratećeg potencijala

Strujni sinusoidni val može se opisati jednadžbom:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \tag{1.4}$$

$I(t)$ – trenutna struja

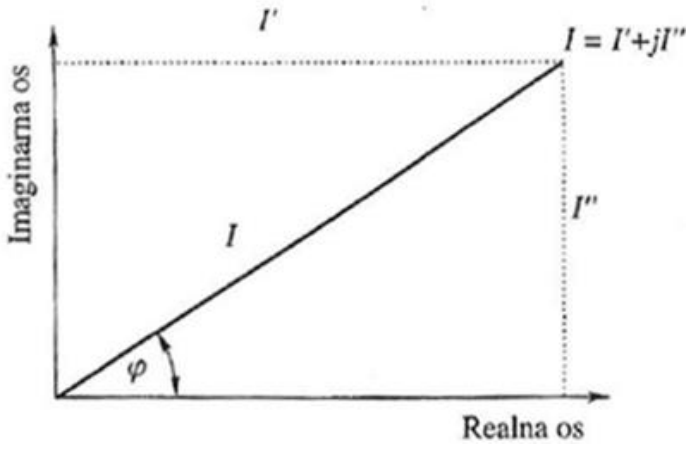
A – maksimalna amplituda

ω - kutna frekvencija, rad/s ($\omega = 2\pi f$, f frekvencija izražena u Hercima (Hz))

t - vrijeme

φ - fazni pomak, rad.

Vektorska analiza opisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor opisan grafički je vektor definiran faznim kutom (φ) i veličinom struje (I), te realnom (I') i imaginarnom osi (I'') što je uobičajeno u numeričkoj analizi. Vektori se uobičajeno prikazuju kompleksnim brojevima. U tom slučaju, komponenta vektora s x-osi predstavljena je realnim brojem, a komponenta vektora s y-osi množi se imaginarnom jedinicom,j. AC strujni vektor je zbroj realne i imaginarne komponente.



Slika 14. Vektor opisan realnim I' i imaginarnim I'' koordinatama

Realna i imaginarna komponenta potencijalnog ili strujnog vala definirana je s obzirom na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je van faze za 90°. Impedancijski vektor računamo prema jednadžbi:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \tag{1.5}$$

odnosno

$$Z_{uk} = Z' + Z'' \, j \tag{1.6}$$

Apsolutna vrijednost impedancije (dužina vektora) jednaka je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \tag{1.7}$$

fazni kut se definira kao :

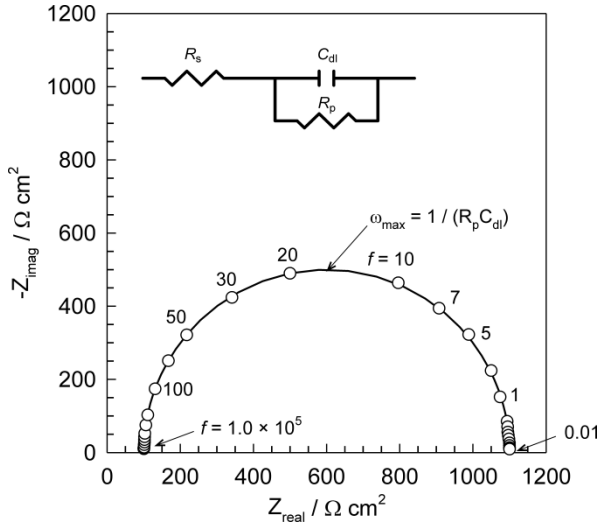
$$tg\varphi = \frac{Z''}{Z'} \tag{1.8}$$

Složenije strujne krugove moguće je analizirati kombiniranjem impedancija pri čemu vrijede pravila da je za serijski spojene impedancije ukupna impedancija jednaka sumi pojedinačnih impedancija, dok je za paralelno spojene impedancije recipročna vrijednost impedancije jednaka sumi recipročnih vrijednosti pojedinih elemenata.

Razlikujemo dva tipa kompleksnih ravnina u kojima se može prikazati kompleksna veličina impedancije po završetku eksperimenta, a to su Nyquistova i Bodeova kompleksna ravnina. Ukoliko se realna komponenta impedancije prikaže na x-osi, a imaginarna komponenta na y-osi dobivamo tzv. Nyquistov dijagram. U Nyquistovom prikazu svaka točka odgovara točno određenoj frekvenciji. Skup točaka može biti predstavljen kao diskretan, ako se mjerenja izvode na diskretnim frekvencijama točku po točku ili kontinuiran, ako se mjerenja izvode uz kontinuirano mijenjanje frekvencija u nekom rasponu (tzv. skeniranje). Dobiveni dijagrami karakteristični su za određene konfiguracije električnih ekvivalentnih krugova i u idealnom slučaju su sastavljeni od polukrugova i pravaca. Vrijednosti pojedinih komponenata kruga očitavaju se izravno ili se računaju pomoću vrijednosti na sjecištima krivulje s realnom osi i iznosa frekvencije u ekstremnim točkama krivulje.

Kakvi će se procesi odvijati na granici faza elektroda/elektrolit, a u vezi s time i izgled ekvivalentnog strujnog kruga kojim se može opisati promatrani sustav, ovisi o velikom nizu čimbenika (vrsti elektrode, vrsti i sastavu elektrolita, potencijalu, temperaturi, pH itd.). Eksperimentalni impedancijski podaci (impedancijski frekvencijski spektar) podvrgavaju se analizi pri kojoj se koristi egzaktni, teorijski izvedeni matematički model koji daje teorijsku impedanciju ili ekvivalentni strujni krug,

sastavljen od idealnih otpornika, *R*, kondenzatora, *C*, i zavojnica, *L*, ukupne impedancije *Z*. Svrha analize je dobivanje primjerenog modela s optimalnim vrijednostima elemenata što se postiže korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata, odnosno usklađivanjem (fitovanjem) eksperimentalno dobivenih impedancijskih spektara s teorijskim i empirijskim impedancijskim spektrima.



Slika 15. Nyquist-ov prikaz impedancijskog spektra ekvivalentnog strujnog kruga

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu uzoraka korišteni su:

- polimer: prah poli(etilen-oksida) (Sigma-Aldrich, Inc.,St. Louis, SAD) i poli(etilen-glikola), značajki prikazanih u tablici 1.

Tablica 1. Značajke poli(etilen-oksida) i poli(etilen-glikola)

Polimer	Molekulska masa, $M_{v\,/}$ g mol^{-1}	Talište, T_t / °C	Gustoća, ρ / gcm^{-3}
Poli(etilen-oksid)	100 000	56	1,13
Poli(etilen-glikol)	3 400	52	1,21

- nanopunilo: prirodni natrijev montmorilonit, trgovačkog imena Cloisite®Na$^+$ (Na-MMT) (Southern Clay Products, Inc., SAD), značajki prikazanih u tablici 2.

Tablica 2. Značajke Cloisite®Na$^+$ (Na-MMT).

Nanopunilo	Koncentracija modifikatora	Vlaga/ %	Gubitak žarenjem /%	Gustoća/ gcm^{-3}	Veličina čestica		
					<2μm	<6μm	<13 μm
Cloisite®Na$^+$	nema	4-9	7	2,86	10%	50%	90%

- litijev klorid p.a., Kemika, Hrvatska.
- destilirana voda (koristi se kao otapalo)

2.2. Priprema Li-MMT-a

Li-MMT je pripravljen miješanjem prirodnog natrijevog montmorilonita (Na-MMT) s otopinom litijevog klorida (LiCl, 1 mol L^{-1}). Ionska izmjena je provedena suspendiranjem 15,00 g Na-MMT u 400 mL 1 mol L^{-1} otopine LiCl u vodi te miješanjem pomoću magnetske miješalice, 48 sati, s brojem okretaja 750 min^{-1}. Miješanje se odvijalo pri temperaturi od 30 °C.

Nakon završetka procesa miješanja, dobivena je suspenzija koja je višestruko centrifugirana s brojem okretaja 4 000 min^{-1}, sve dok nije došlo do vidljivog odvajanja sloja gline i bistre kapljevine. Glina je zatim ispirana destiliranom vodom i ponovno centrifugirana, a bistra kapljevina dekantirana i titrirana srebrovim nitratom ($AgNO_3$) zbog provjere pristunosti kloridnih iona. Kloridne ione potrebno je ukloniti jer bi u budućem radu bili interferencija. Pojava bijelog taloga ukazuje na prisutnost kloridnih iona, dok njegov izostanak ukazuje da su kloridni ioni u potpunosti uklonjeni iz sustava.

Dobiveni talog Li-MMT-a podvrgnut je procesu sušenja u sušioniku pri temperaturi od 120 °C kroz 5 sati, a zatim 2 sata pri 100 °C u vakuum sušioniku.

2.3. Priprema PEO/Li-MMT i PEG/Li-MMT uzoraka

Nanokompoziti PEO/Li-MMT i PEG/Li-MMT različitog masenog udjela polimera (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90) pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Sastavi nanokompozita predstavljeni su kao maseni udjeli pojedinih komponenti u obliku x/y, gdje x predstavlja udio polimera, a y udio punila. Uzorci su pripremljeni tako da su PEO i Li-MMT izvagani u odgovarajućem omjeru te izmiješani u ahatnom tarioniku. Dobiveni homogenizirani prah preša se pod tlakom od 5 tona kroz jednu minutu, pri sobnoj temperaturi. Isti postupak ponovljen je i za uzorke PEG/Li-MMT-a. Dobiveni su uzorci promjera 1,3 cm i površine približno 3 cm^2. Dobiveni uzorci, kao i čisti PEO i PEG, zagrijavani su u vakuum sušioniku pri 90 °C kroz 8 sati, pri čemu dolazi do interkalacije iz taljevine. Uzorci su zatim spremljeni u eksikator do analize.

2.4. Metoda rada i aparatura

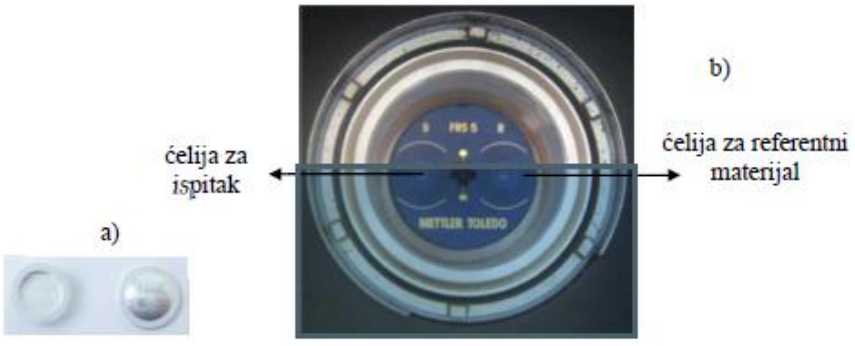
2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Snimanje i obrada podataka provodi se diferencijalnim pretražnim kalorimetrom DSC 823^e (Mettler Toledo) (slika 16) i STAR^e softwareom.



Slika 16. Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC823^e (Mettler Toledo)

Kao standard za kalibraciju DSC uređaja koristi se indij. Nakon uključivanja računala, DSC uređaj se termostatira uz konstantan protok plina N_2 (50 mL min^{-1}). Odvagani uzorci postavljeni su u aluminijske posudice (slika 17, a), koje se poklope poklopcima i zatvore u preši (slika 18).



Slika 17. Aluminijske posudice (a) i mjerno osjetilo (FRS 5) DSC uređaja (b)



Slika 18. Preša za DSC (Mettler Toledo)

Aluminijski poklopčić potrebno je prethodno probušiti iglicom kako bi mogli izaći plinoviti produkti koji nastaju za vrijeme zagrijavanja. Poklopljena aluminijska posudica s uzorkom stavi se na lijevi dio mjernog osjetila (S) DSC uređaja, a prazna aluminijska posudica s poklopcem na desni dio mjernog osjetila (R) DSC uređaja (slika 17, b).

DSC mjerenja uobičajeno zahtijevaju provođenje preliminarnog zagrijavanja s ciljem poništavanja toplinske prošlosti uzorka. Stoga je uzorak potrebno ohladiti te ponovno zagrijavati. Značajke DSC krivulja određuju se iz drugog zagrijavanja.

Uzorci su ohlađeni s početne temperature od 25 °C na -90 °C te držani pri toj temperaturi 10 minuta. Nakon toga su zagrijani na 120 °C te zadržani 5 minuta pri toj temperaturi (DSC krivulje prvog zagrijavanja). Zatim su uzorci ohlađeni na -90 °C te zadržani 10 minuta pri toj temperaturi (DSC krivulje hlađenja). Konačno, uzorci su još jednom zagrijani do 120 °C (DSC krvulje drugog zagrijavanja). Brzina zagrijavanja i hlađenja uzoraka je konstantna i iznosila je 20 °C min^{-1}.

2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Za provedbu infracrvene spektroskopije korišten je spektometar Perkin-Elmer Spectrum One (slika 19). Uzorci su snimljeni HATR tehnikom na ravnom kristalu od

ZnSe (kut upadne zrake 45°) u području valnih brojeva od 4000 – 650 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1}. Svaki uzorak spektroskopiran je 20 puta, a dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.



Slika 19. Spektrometar Perkin-Elmer Spectrum One

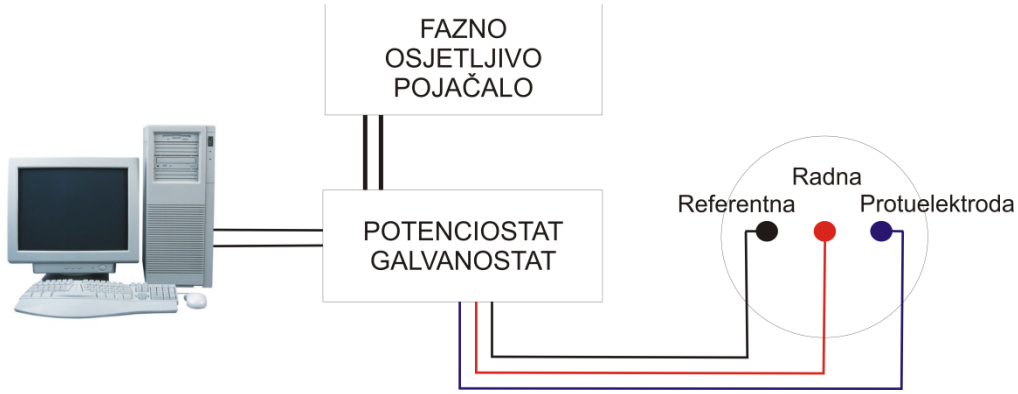
Snimanje IR spektra izvršeno je pomoću Perkin Elmerovog Spectrum One računalnog programa. Nakon pokretanja programa snimljen je spektar pozadine (engl. *background*), što je ustvari samo kristal ZnSe. Ravni uzorak postavljen je na kristal i uz pomoć poluge za primjenu sile osiguran je dobar kontakt uzorka i kristala. Primjenjena sila na uzorak prati se pomoću računalnog programa kako ne bi došlo do oštećenja kristala. Zraka iz izvora IR zračenja prolazi kroz HATR dodatak (slika 20), ulazi u kristal gdje se interno višestruko reflektira uzduž kristala i natrag prema detektoru. Pri svakoj refleksiji u kristalu zraka prodire nekoliko mikrona u uzorak koji se nalazi na kristalu, a detektor registrira intenzitet apsorpcije. Po završetku snimanja, popusti se pritisak, ukloni uzorak i površina kristala očisti acetonom ukoliko su na njemu zaostali bilo kakvi tragovi.



Slika 20. Dodatak za snimanje uzorka HATR tehnikom

2.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Impedancijska mjerenja provedena su pomoću uređaja Potenciostat Solartron Electrochemical Interface SI 1287 u kombinaciji s fazno osjetljivim pojačalom Solarton HF Frequency response analyzer SI 1255. Radi se o računalno vođenom sustavu, a podaci su analizirani korištenjem Zplot/Zwiew programa (Scribner Associates, Inc., SAD). Uzorak polimernog elektrolita (PEO/Li-MMT i PEG/Li-MMT) smješten je u posebno konstruiran držač, a s bakrenim žicama ostvaren je kontakt s mjernim uređajem. Impedancijska mjerenje provedena su u frekvencijskom području od 1 MHz do 1 Hz s amplitudom pobude od ± 20 mV.



Slika 21. Aparatura za EIS

Vrijednosti vodljivosti (σ) izračunate su iz otpora R_b koji je određen iz Nquistovih dijagrama:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{Rb}{d} \tag{1.9}$$

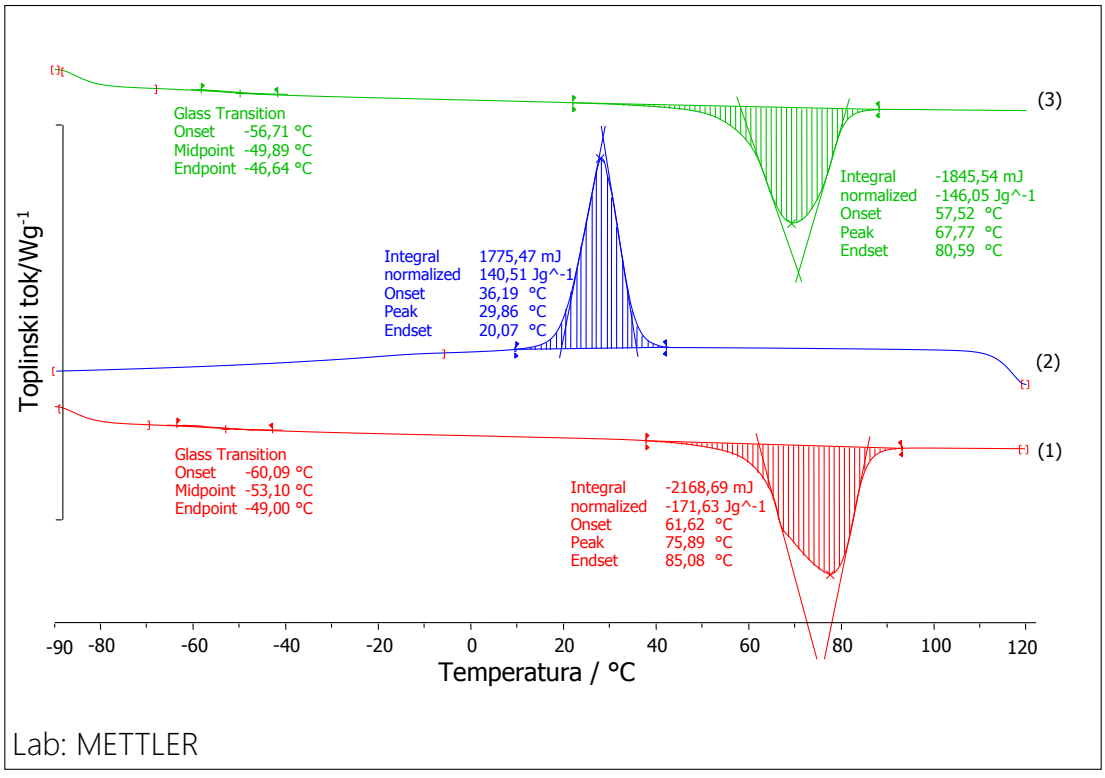
d - debljina uzorka, cm

3. REZULTATI

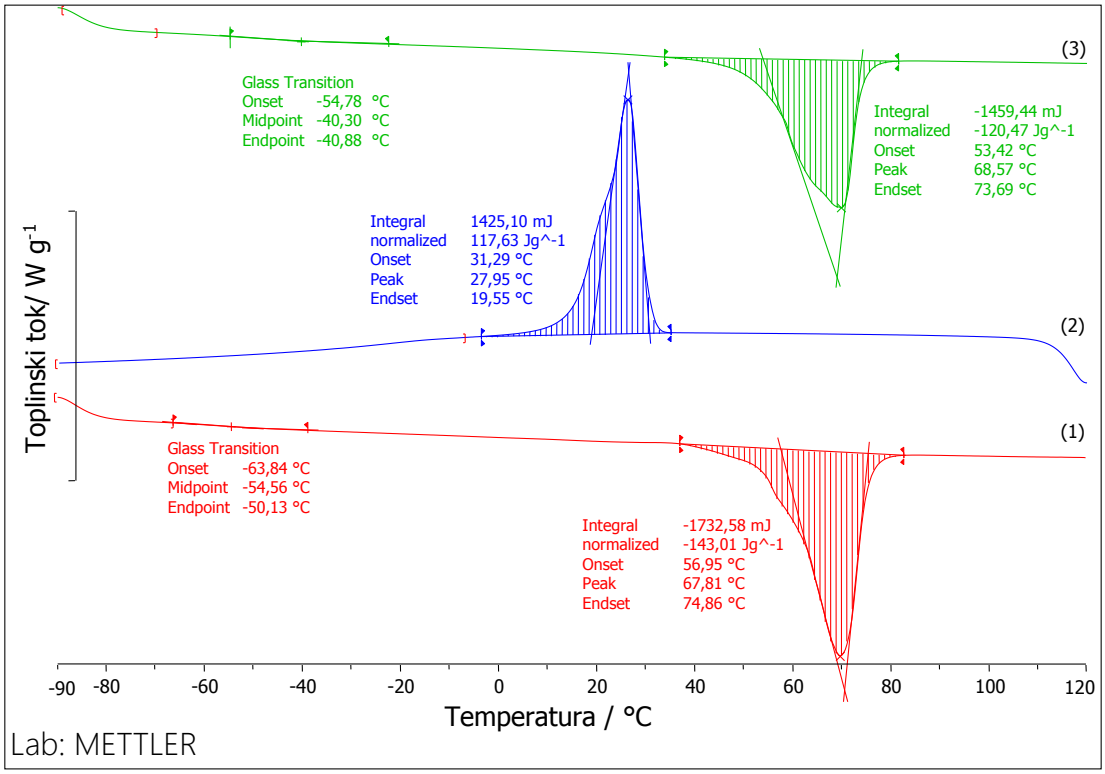
3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

DSC krivulje i njihove toplinske značajke prikazane su na slikama 22- 32 za uzorke PEO/Li-MMTi slikama 33 - 42 za uzorke PEG/Li-MMT. Sve krivulje su normalizirane, tj. svedene na masu 1 g kako bi se mogli uspoređivati toplinski efekti. Krivulje prvog zagrijavanja označene su brojem 1, krivulje hlađenja brojem 2, a krivulje drugog zagrijavanja brojem 3.

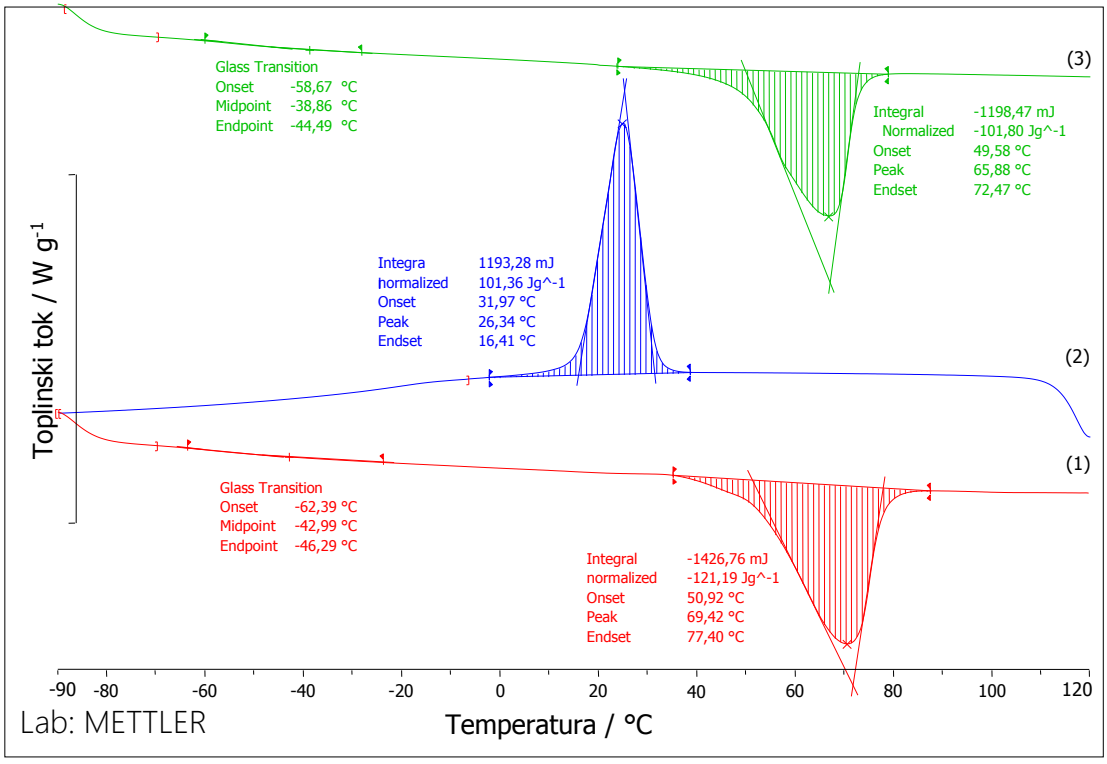
U tablicama 3 i 4 prikazane su značajke DSC krivulja ispitivanih uzoraka PEO/LiMMT, a tablice 5 i 6 prikazuju značajke DSC krivulja ispitivanih uzoraka PEG/LiMMT: staklište (T_g), talište (T_t), kristalište (T_c), toplina taljenja (ΔH_t) i toplina kristalizacije (ΔH_c).



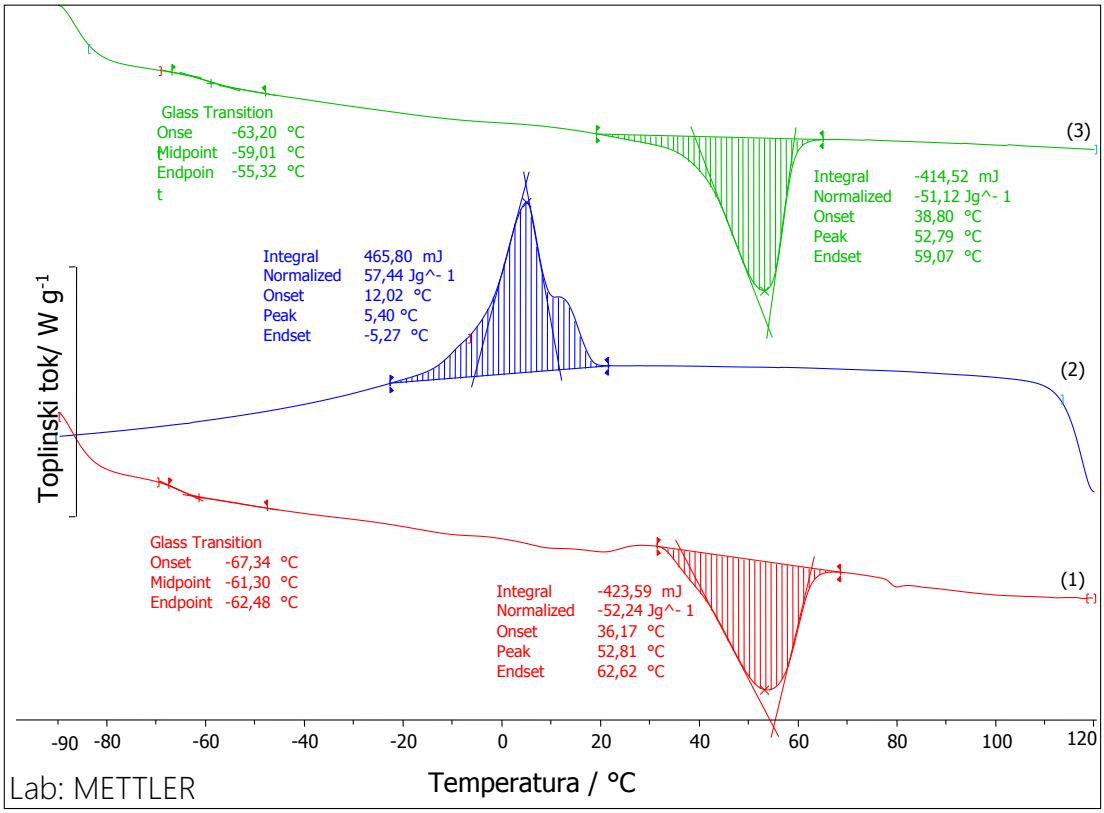
Slika 22. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 100/0



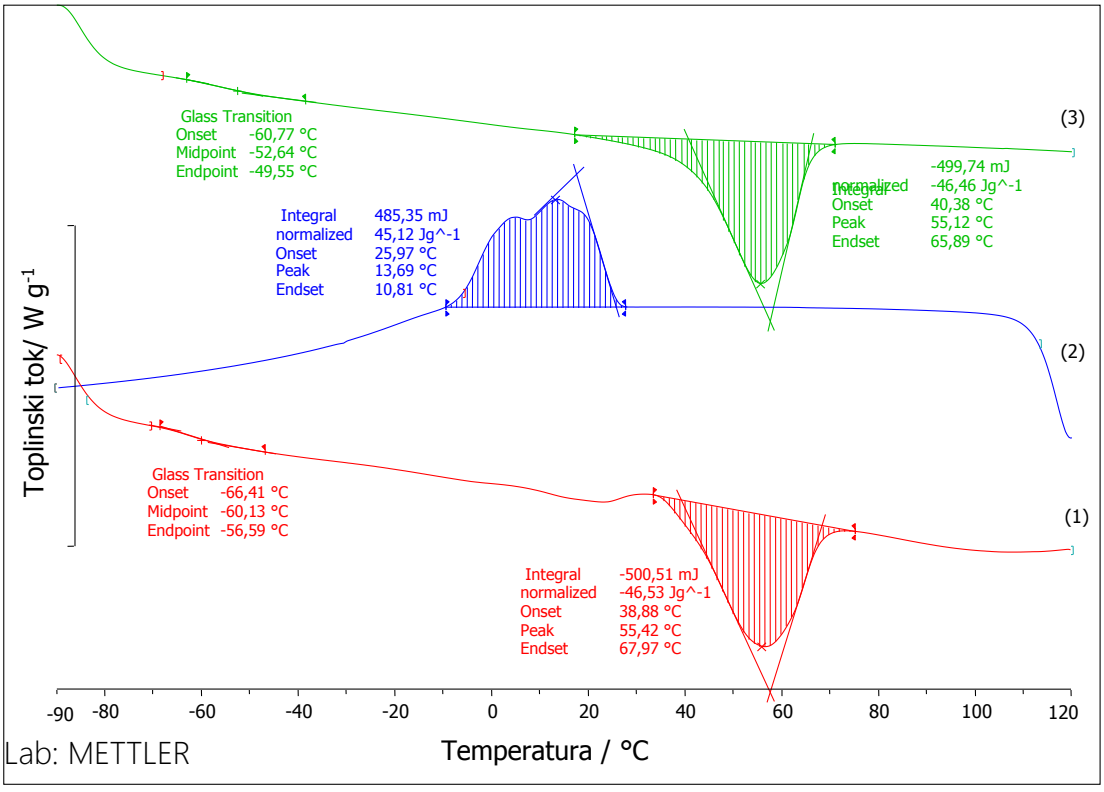
Slika 23. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 90/10



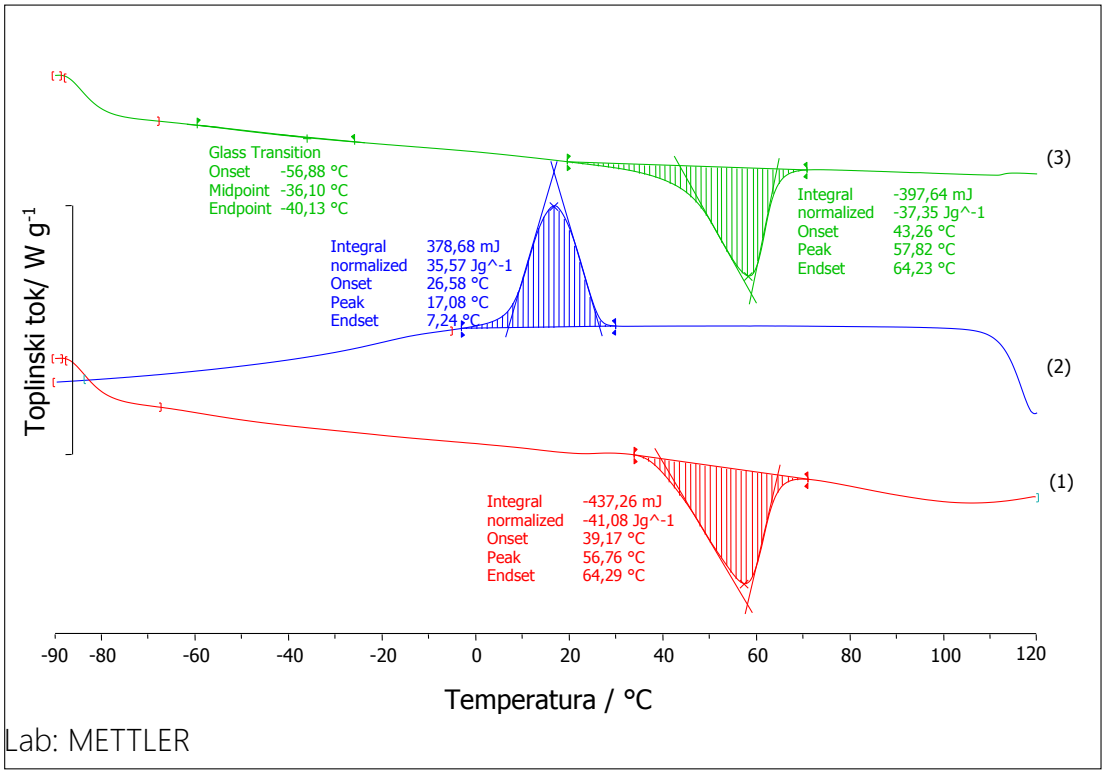
Slika 24. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 80/20



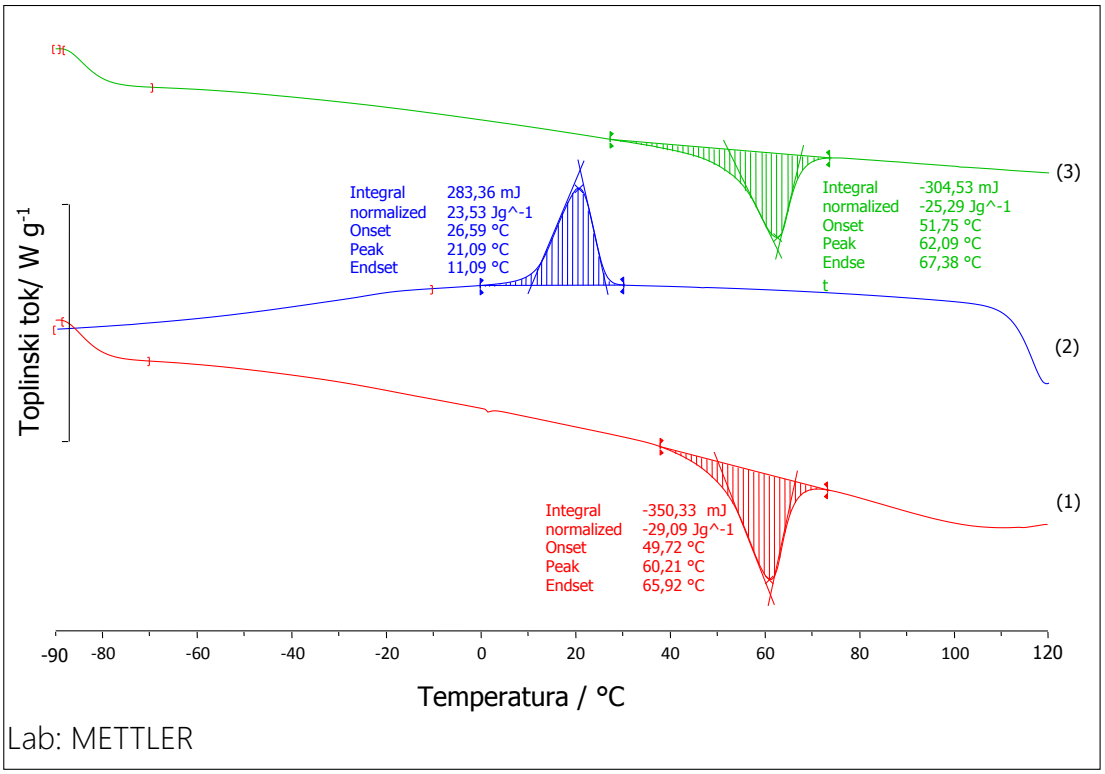
Slika 25. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 70/30



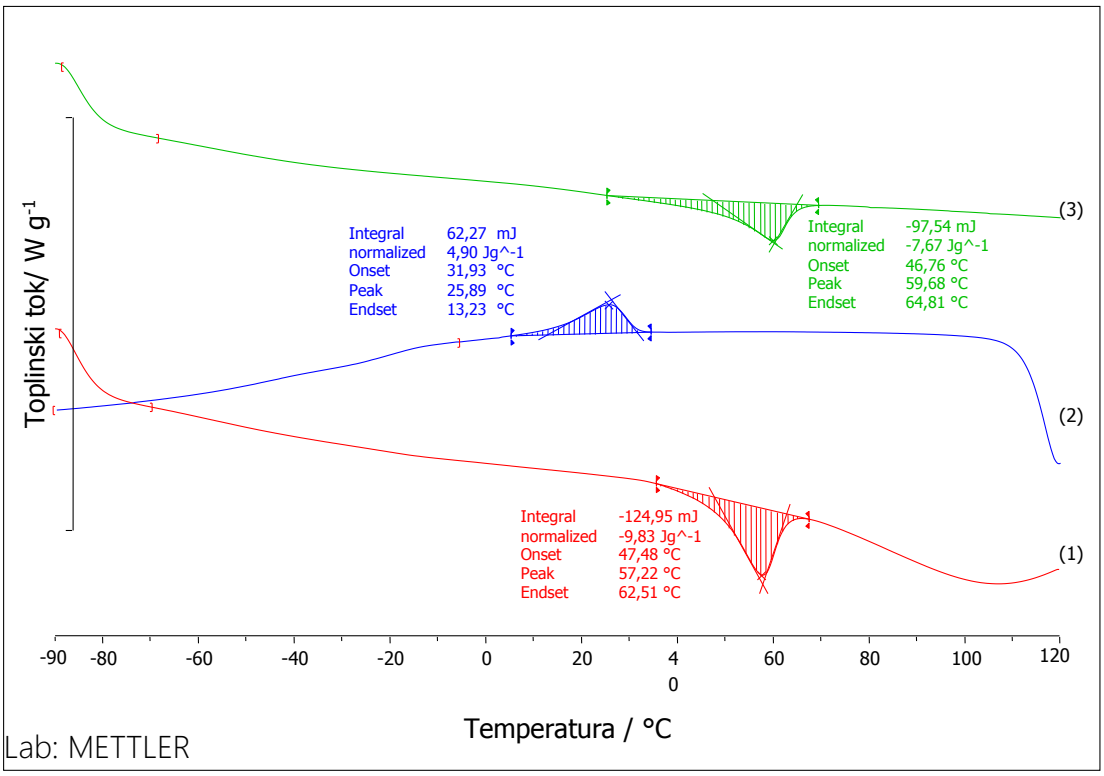
Slika 26. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 60/40



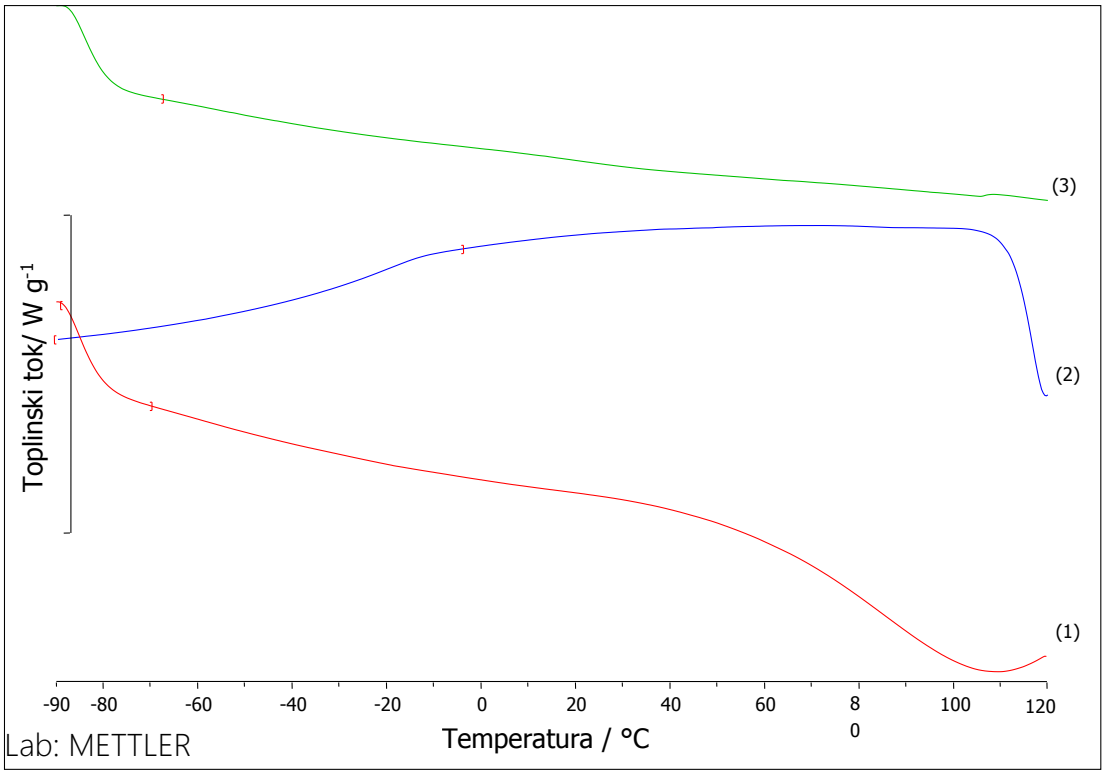
Slika 27. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 50/50



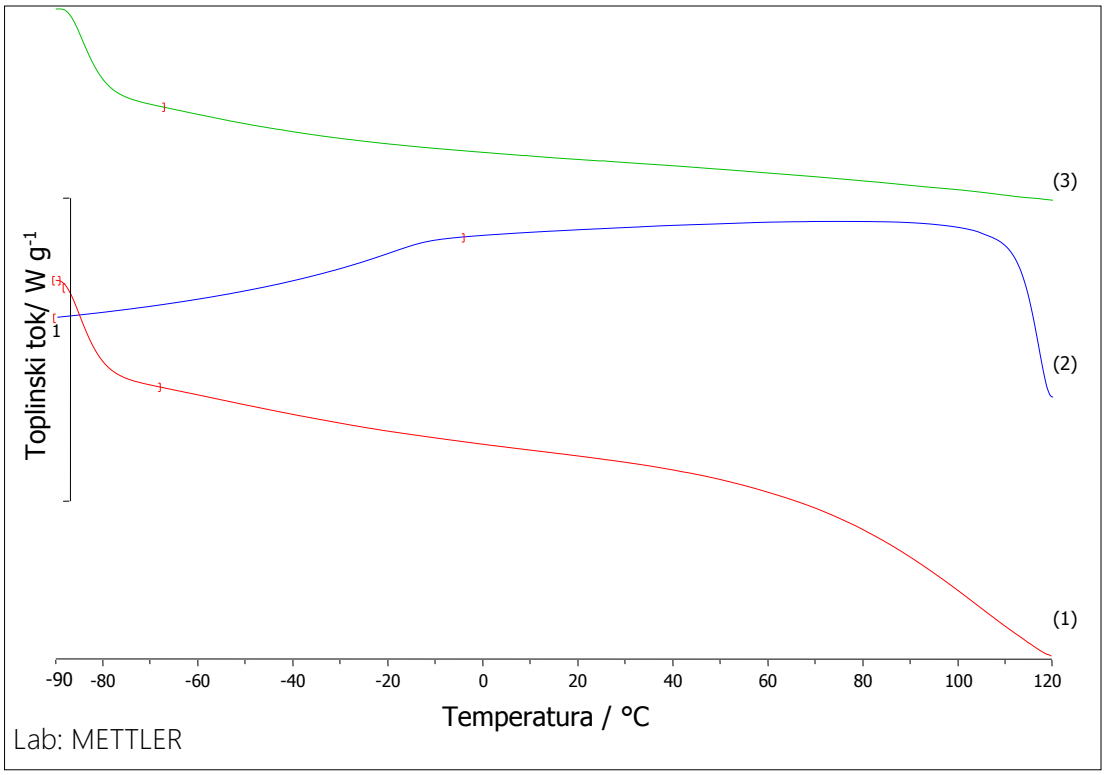
Slika 28. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 40/60



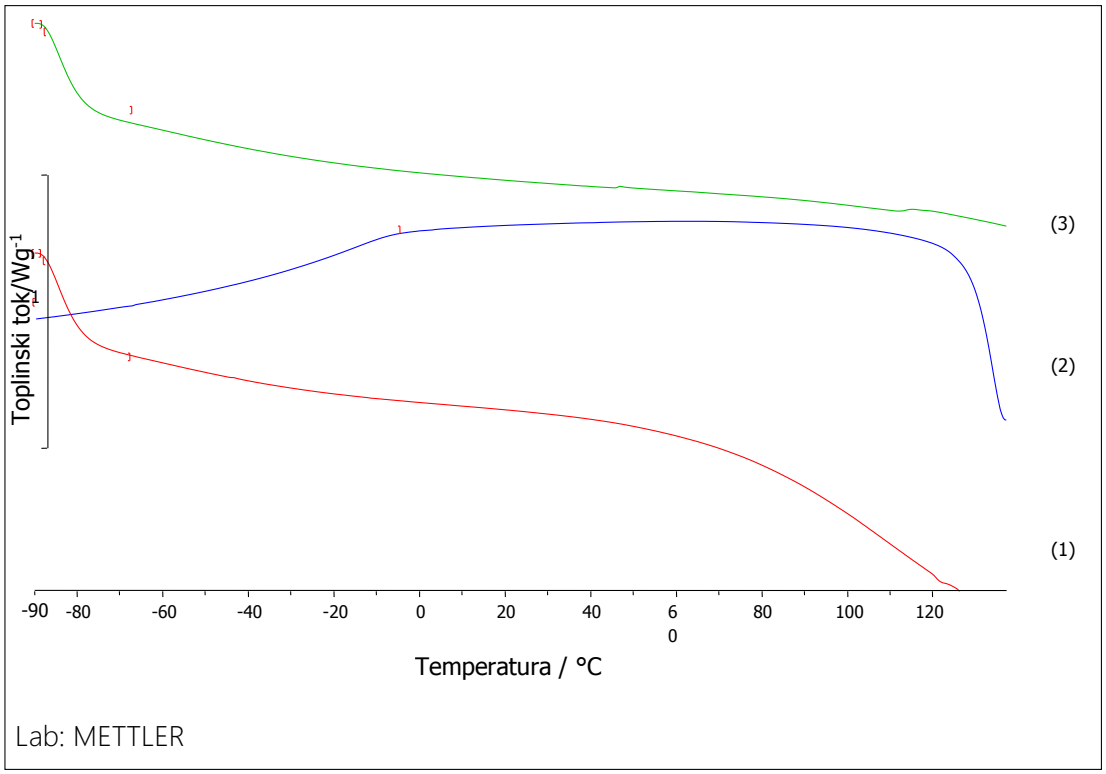
Slika 29. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 30/70



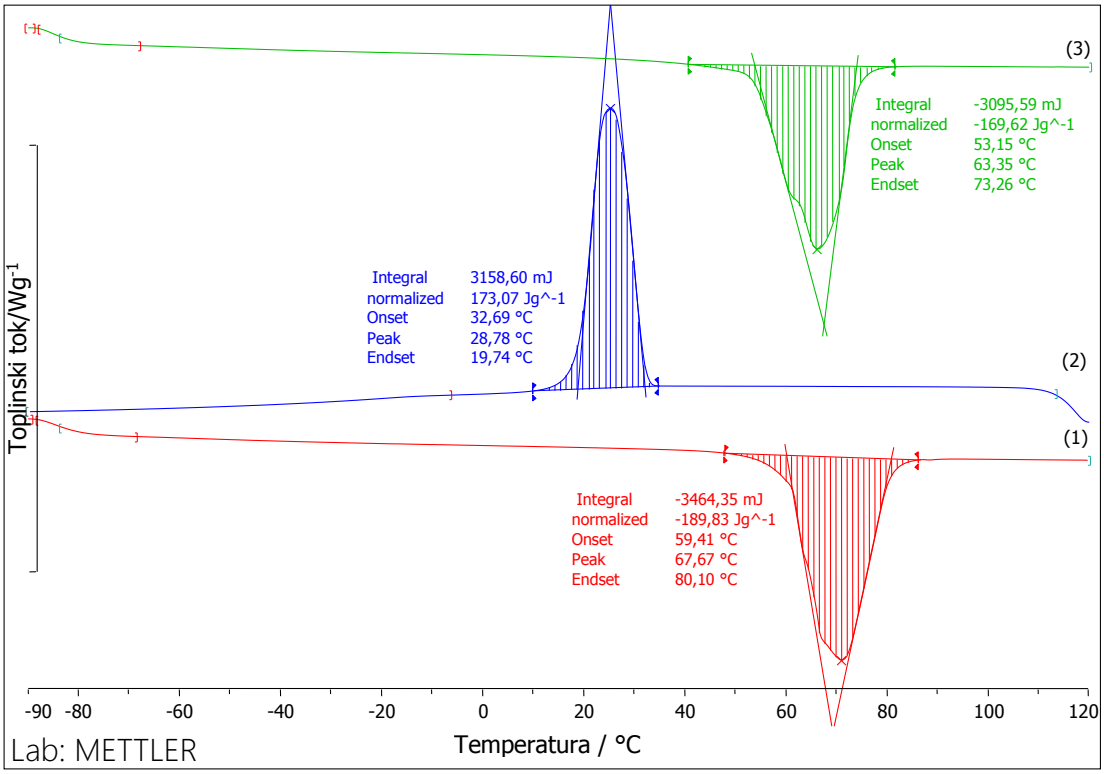
Slika 30. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 20/80



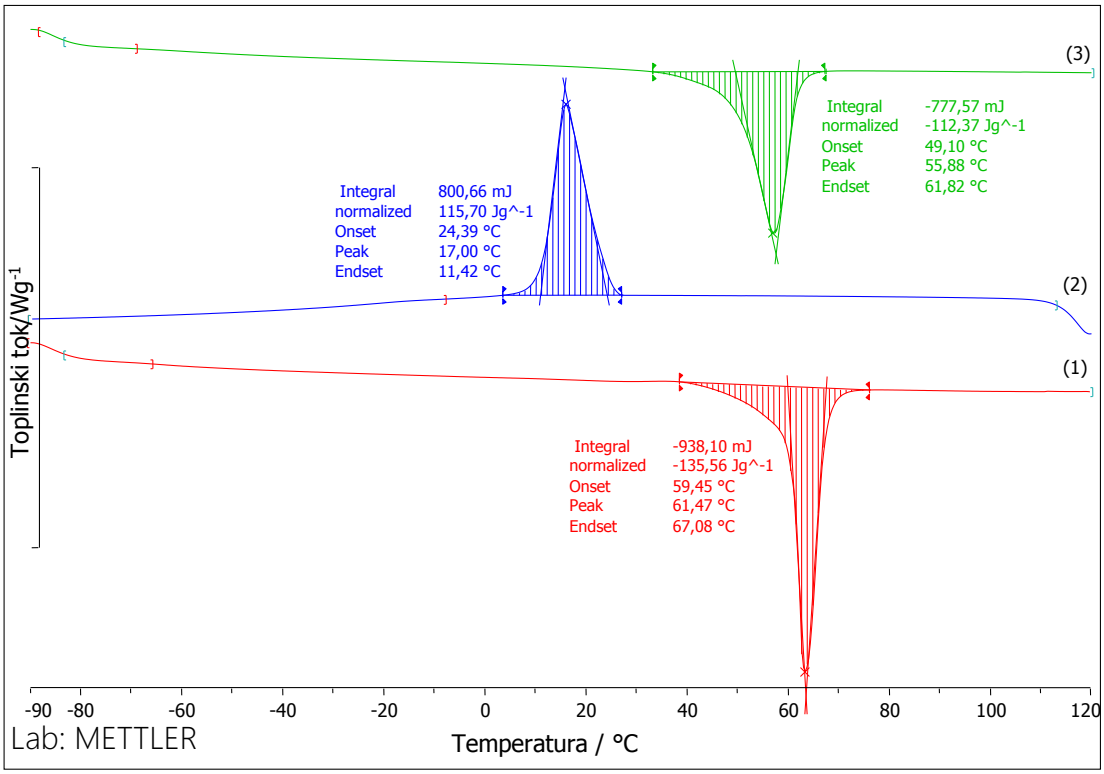
Slika 31. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/Li-MMT 10/90



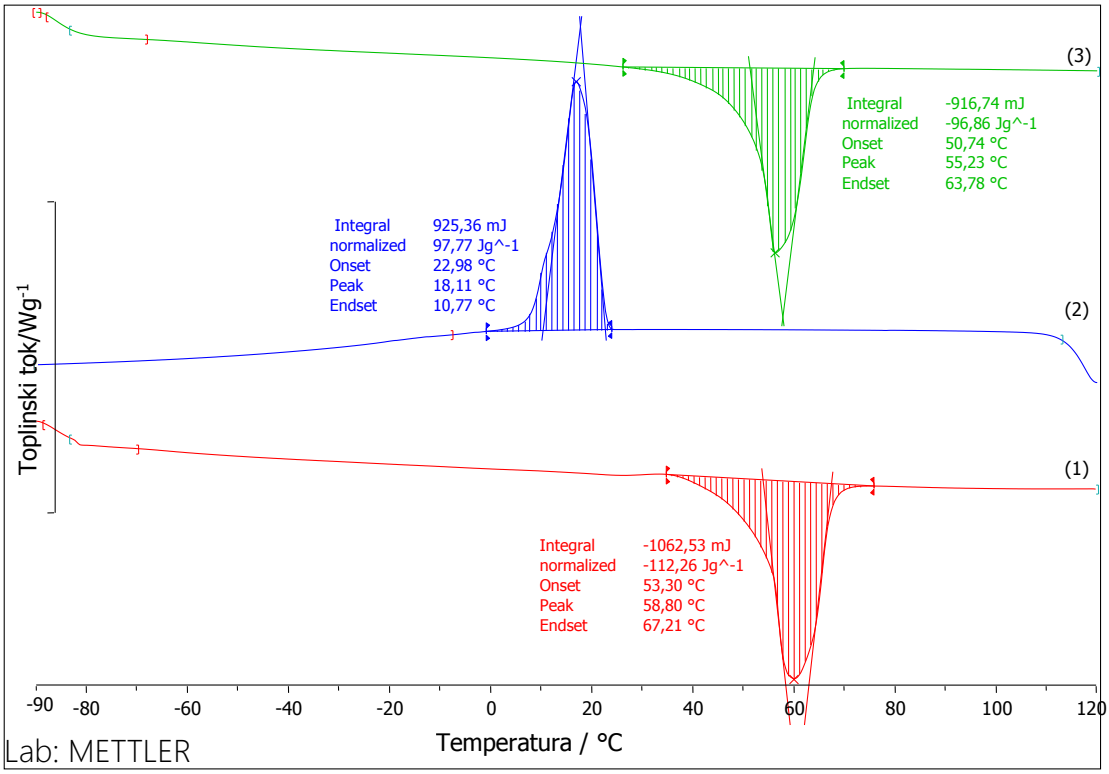
Slika 32. Normalizirane DSC krivulje uzorka Li-MMT (0/100)



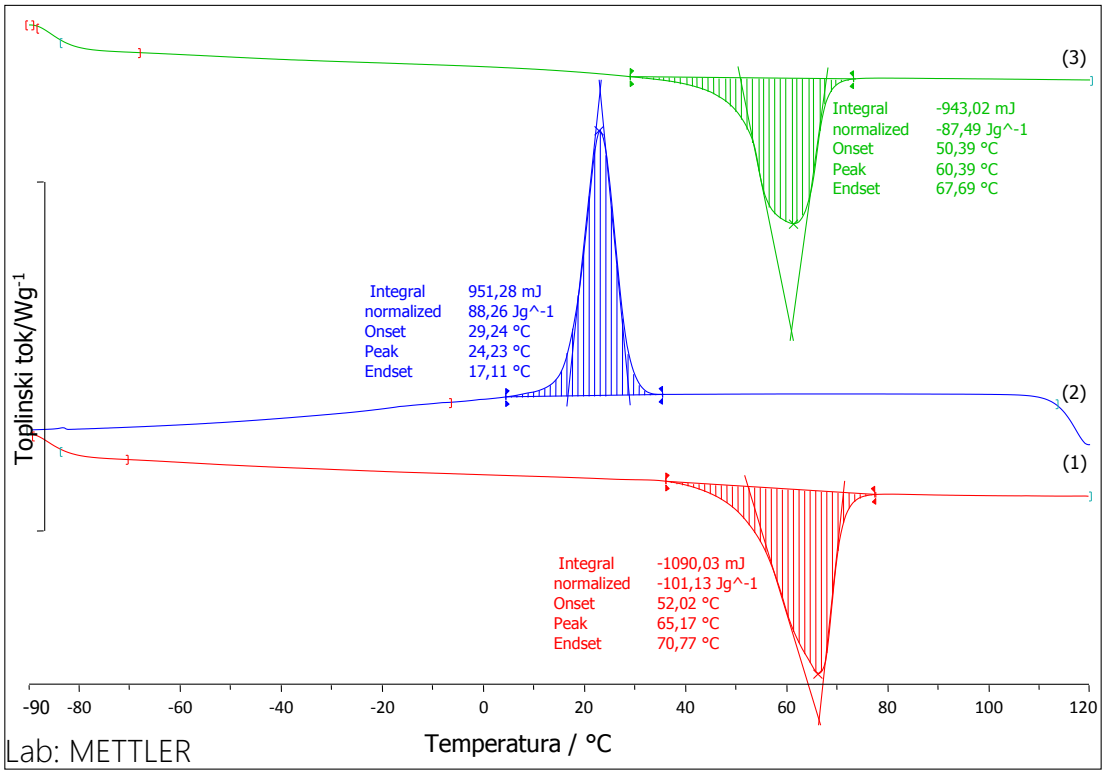
Slika 33. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEG/Li-MMT 100/0



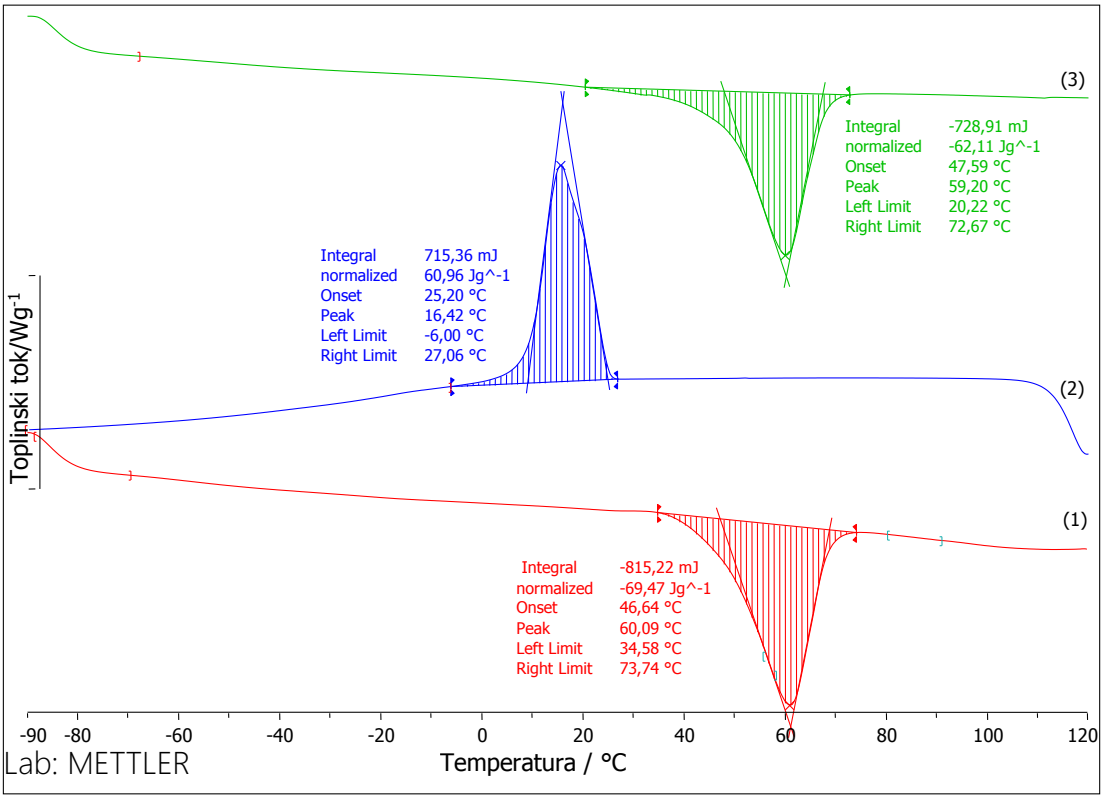
Slika 34.Normalizirane DSC krivulje uzorka PEG/Li-MMT 90/10



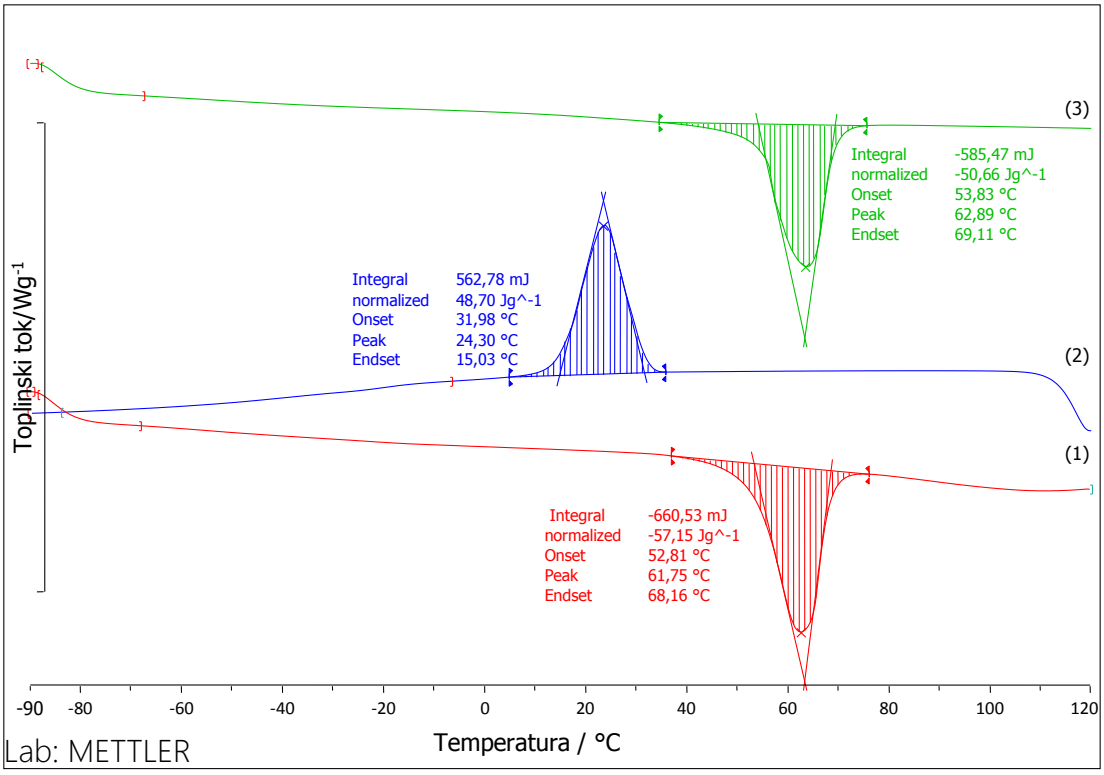
Slika 35.Normalizirane DSC krivulje uzorka PEG/Li-MMT 80/20



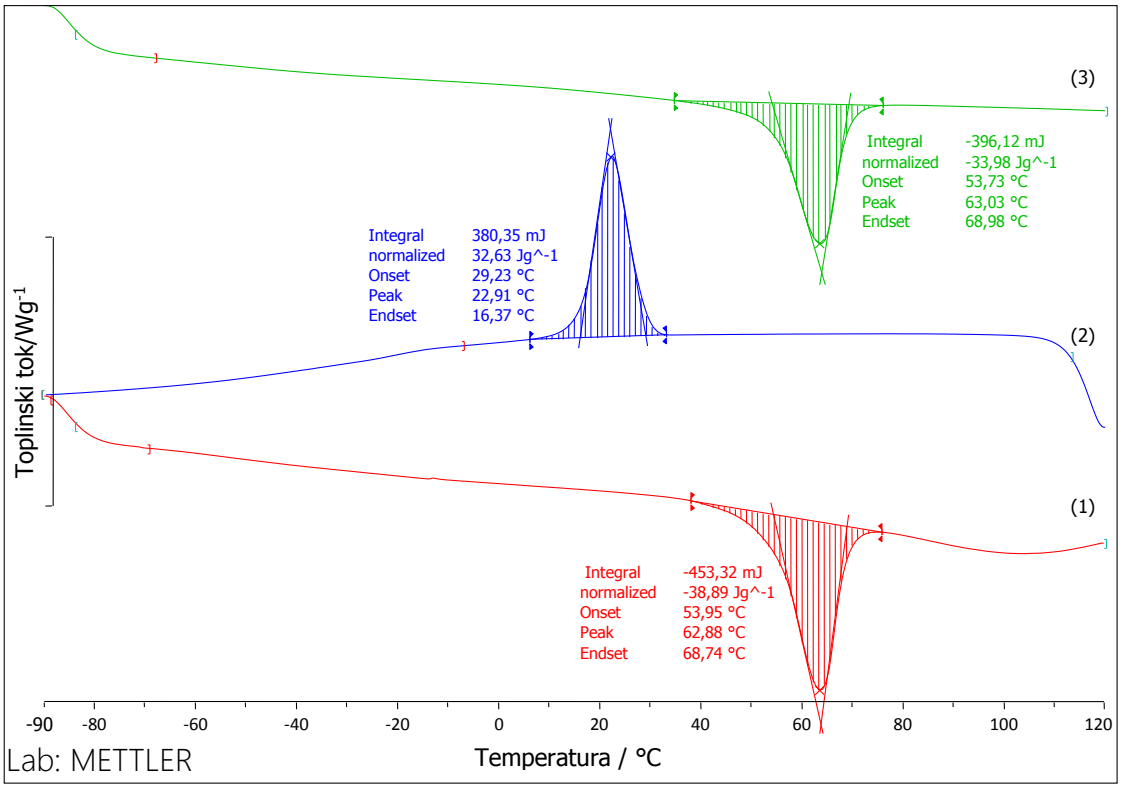
Slika 36. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEG/Li-MMT 70/30



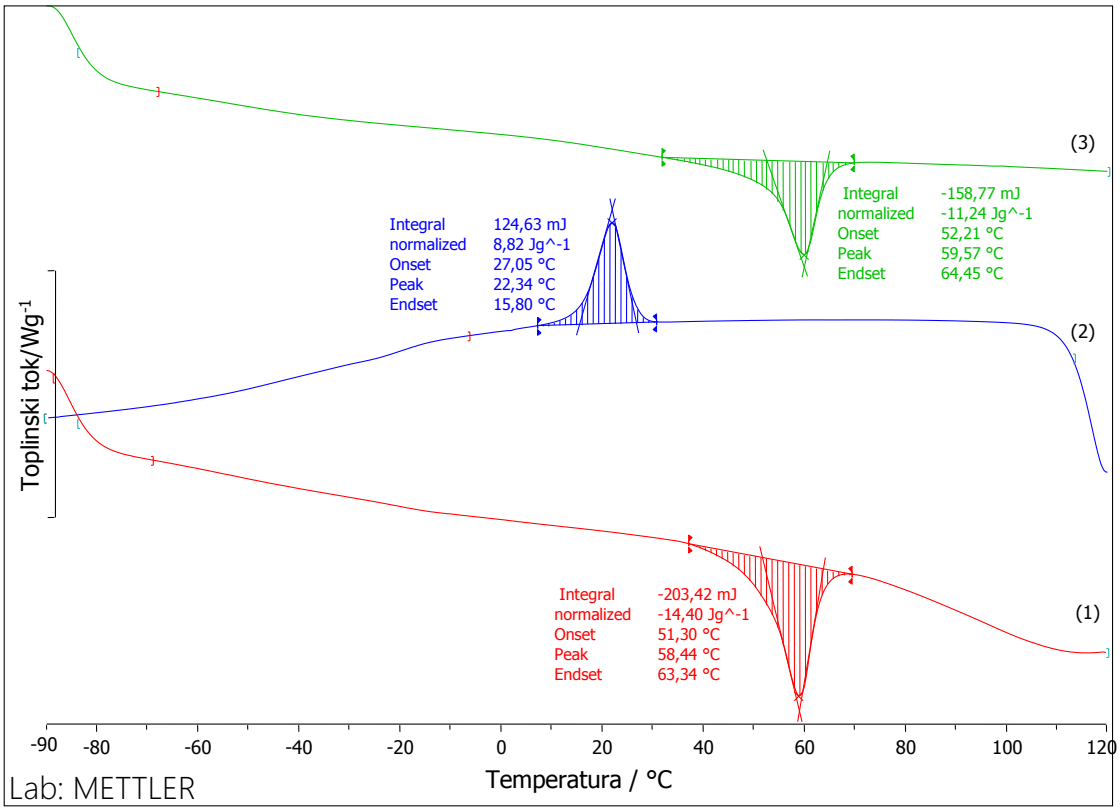
Slika 37. Normalizirane DCS krivulje uzorka PEG/Li-MMT 60/40



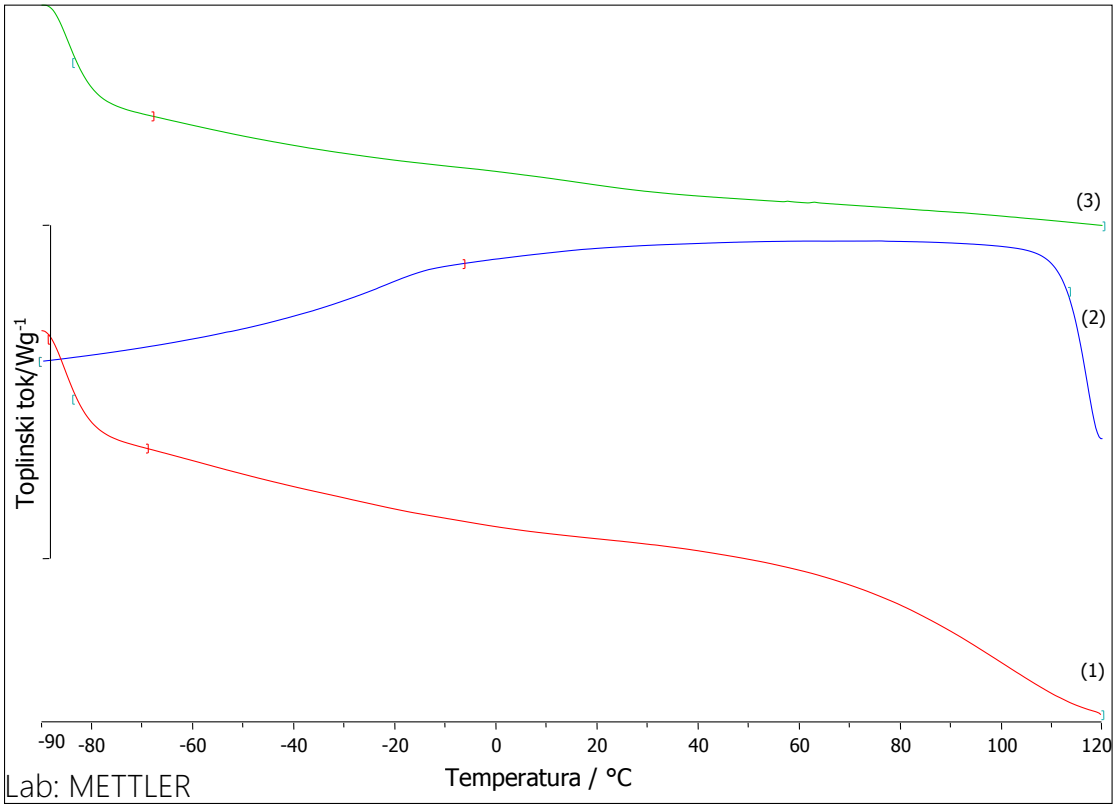
Slika 38. Normalizirane DCS krivulje uzorka PEG/Li-MMT 50/50



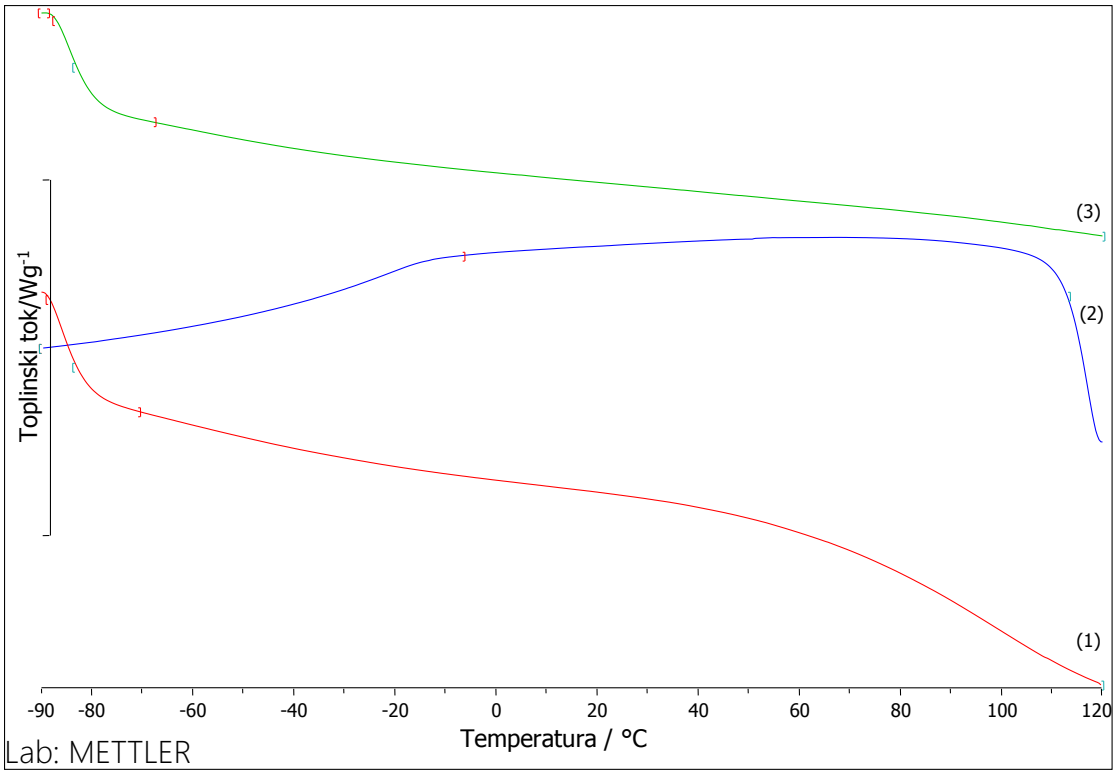
Slika 39. Normalizirane DCS krivulje uzorka PEG/Li-MMT 40/60



Slika 40. Normalizirane DCS krivulje uzorka PEG/Li-MMT 30/70



Slika 41. Normalizirane DCS krivulje uzorka PEG/Li-MMT 20/80



Slika 42. Normalizirane DCS krivulje uzorka PEG/Li-MMT 10/90

Tablica 3. Toplinske značajke 2.zagrijavanja PEO/Li-MMT nanokompozita

PEO/Li-MMT	2. zagrijavanje							
	$T_{p,t}$/°C	$T_{m,t}$/°C	$T_{k,t}$/°C	$-\Delta H_t$/ Jg^{-1}	$T_{ep,g}$/ °C	$T_{m,g}$/ °C	$T_{ek,g}$/ °C	X_c/%
100/0	58	68	81	146,1	-57	-50	-47	71,27
90/10	53	69	74	120,5	-55	-40	-41	65,31
80/20	50	66	72	101,8	-59	-39	-44	62,07
70/30	39	53	59	51,1	-63	-59	-55	35,61
60/40	40	55	66	46,5	-61	-53	-50	37,81
50/50	43	58	64	37,4	-57	-36	-40	36,49
40/60	52	62	67	25,3	-	-	-	30,86
30/70	47	60	65	7,7	-	-	-	12,52
20/80	-	-	-	-	-	-	-	-
10/90	-	-	-	-	-	-	-	-
0/100	-	-	-	-	-	-	-	-

Tablica 4. Toplinske značajke hlađenja PEO/Li-MMT nanokompozita

PEO/Li-MMT	HLAĐENJE			
	$T_{p,c}$ / °C	$T_{m,c}$ / °C	$T_{k,c}$ / °C	ΔH_c / Jg^{-1}
100/0	36	30	20	140,5
90/10	31	28	20	117,6
80/20	32	26	16	101,7
70/30	12	5	-5	57,4
60/40	26	14	11	45,1
50/50	27	17	7	35,6
40/60	27	21	11	23,5
30/70	32	26	13	4,9
20/80	-	-	-	-
10/90	-	-	-	-
0/100	-	-	-	-

Tablica 5. Toplinske značajke 2.zagrijavanja PEG/Li-MMT nanokompozita

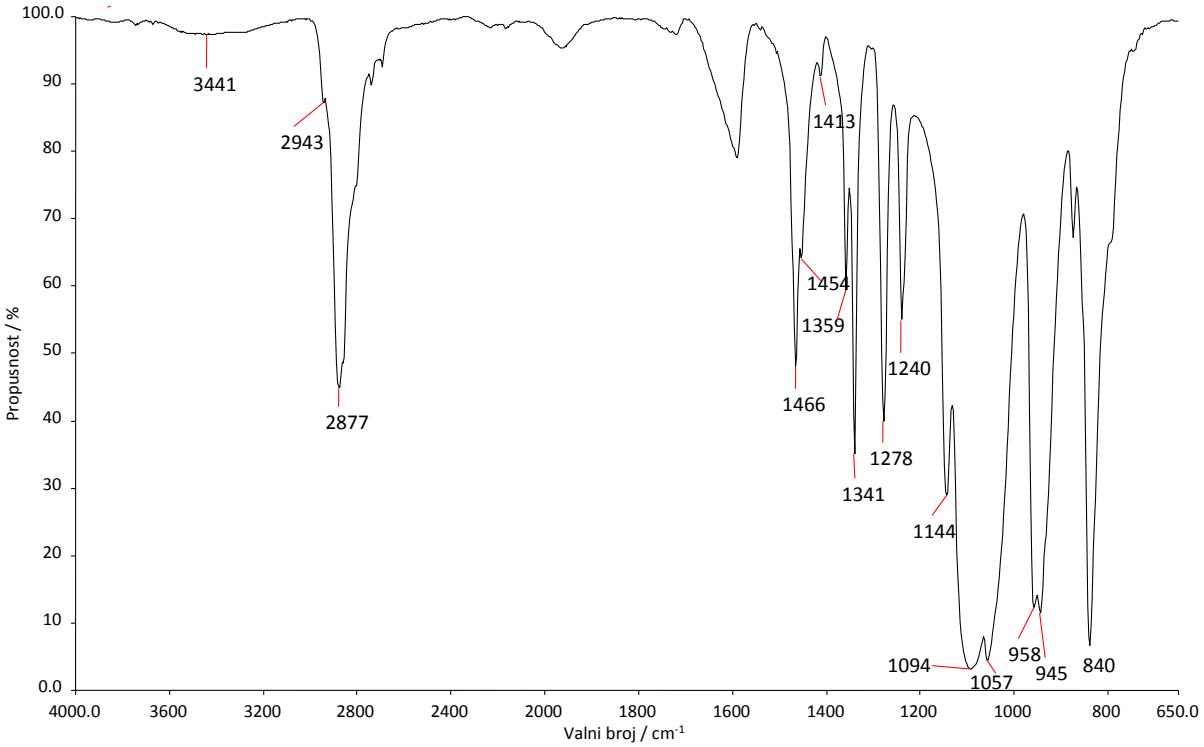
PEG/Li-MMT	2. zagrijavanje				
	$T_{p,t}$/ °C	$T_{m,t}$/ °C	$T_{k,t}$/ °C	$-\Delta H_t$/ Jg^{-1}	X_c / %
100/0	53	63	73	169,6	83,79
90/10	49	56	62	112,4	61,71
80/20	51	55	64	96,9	59,84
70/30	50	60	68	87,5	61,76
60/40	48	59	73	62,1	51,14
50/50	54	63	69	50,7	50,10
40/60	54	63	69	33,9	41,87
30/70	52	60	64	11,2	18,45
20/80	-	-	-	-	-
10/90	-	-	-	-	-
0/100	-	-	-	-	-

Tablica 6. Toplinske značajke hlađenja PEG/Li-MMT nanokompozita

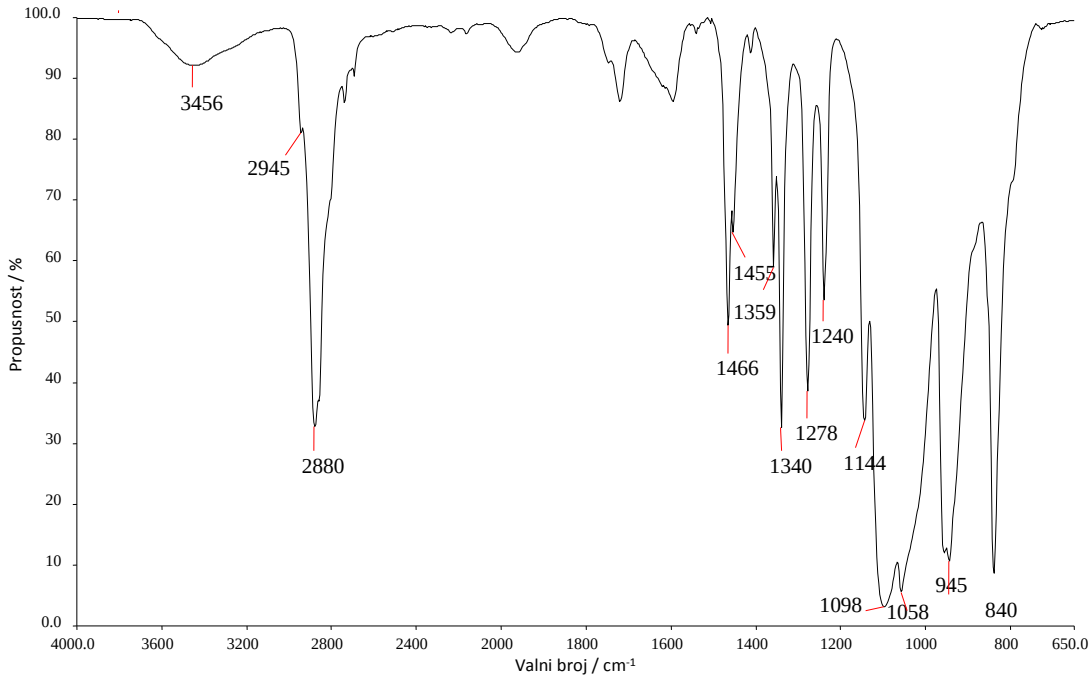
PEG/Li-MMT	HLAĐENJE			
	$T_{p,c}$ / °C	$T_{m,c}$ / °C	$T_{k,c}$ / °C	ΔH_c / Jg^{-1}
100/0	33	29	20	173,1
90/10	24	17	11	115,7
80/20	23	18	11	97,8
70/30	30	24	17	88,3
60/40	25	16	-6	60,9
50/50	32	24	15	48,7
40/60	29	23	16	32,6
30/70	27	22	16	8,8
20/80	-	-	-	-
10/90	-	-	-	-
0/100	-	-	-	-

3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

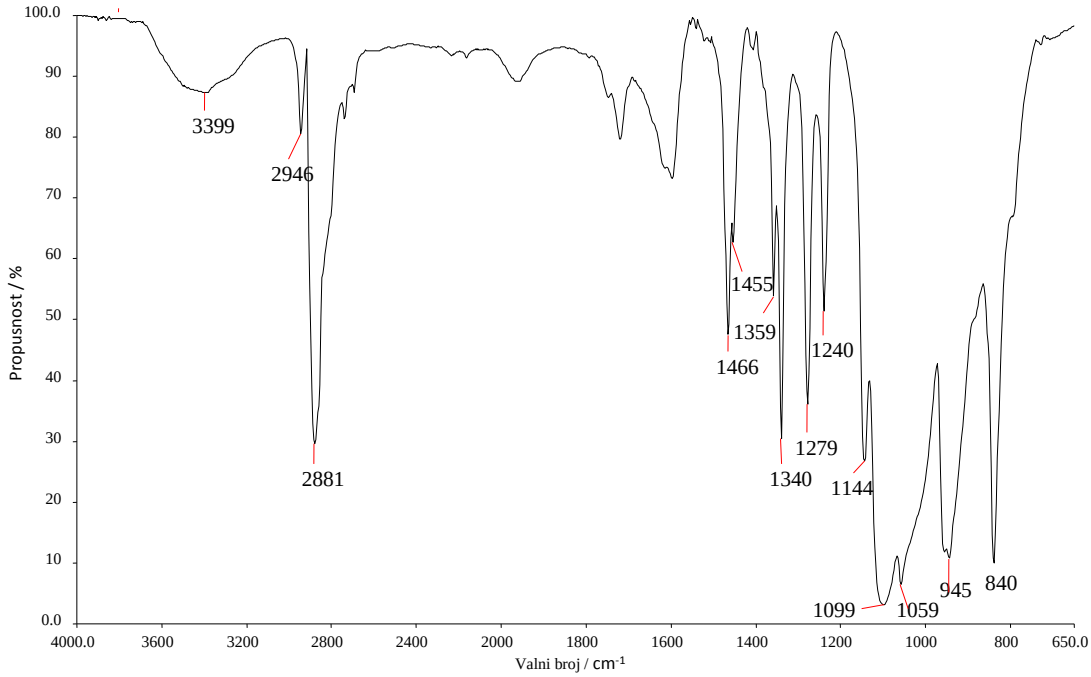
Spektri ispitivanih uzoraka PEO/Li-MMT i PEG/Li-MMT dobiveni infracrvenom spektroskopijom prikazani su na slikama 43 - 62. Uzorci su snimljeni HATR tehnikom na ravnom kristalu od ZnSe pri rezoluciji od 4 cm^{-1}. Svaki uzorak snimljen je 20 puta, a prikazani spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.



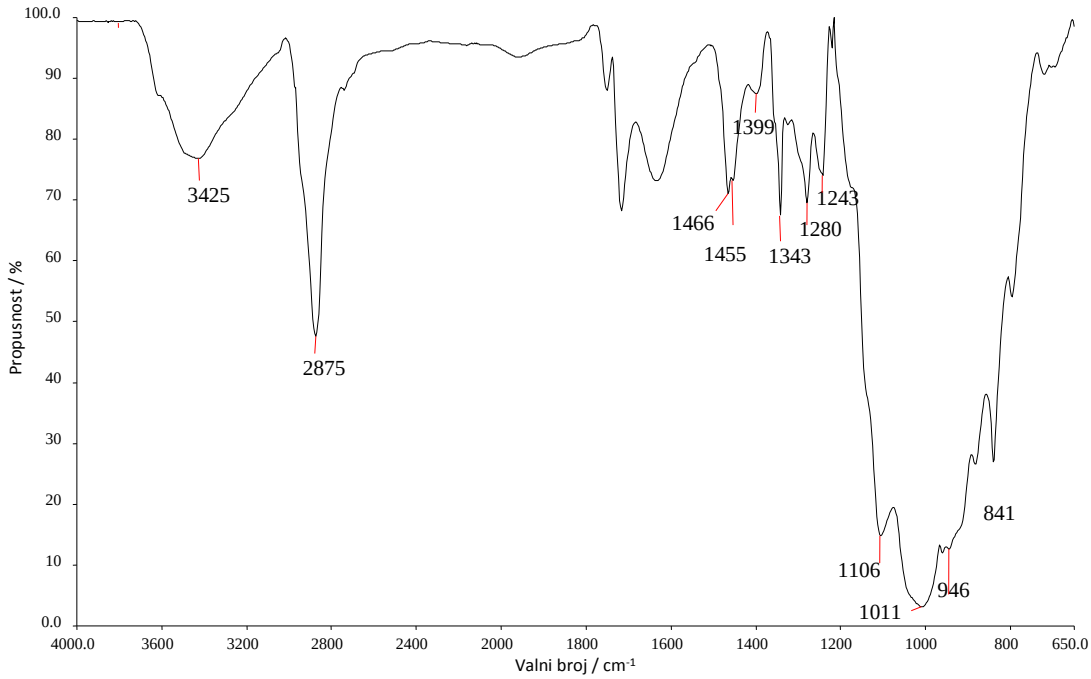
Slika 43. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 100/0



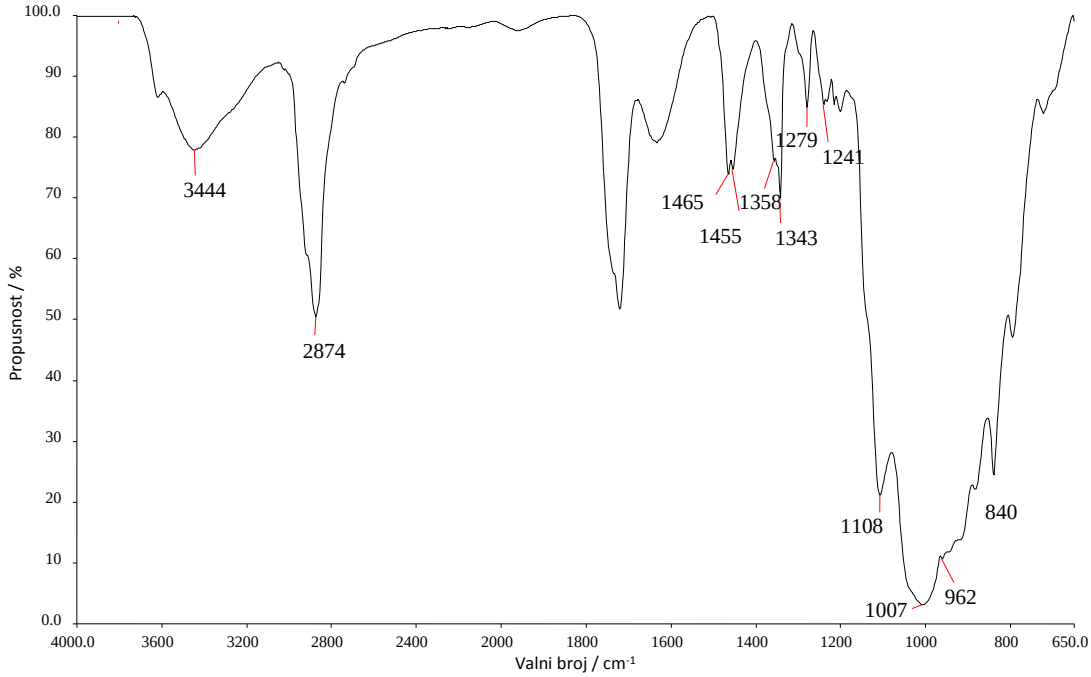
Slika 44. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 90/10



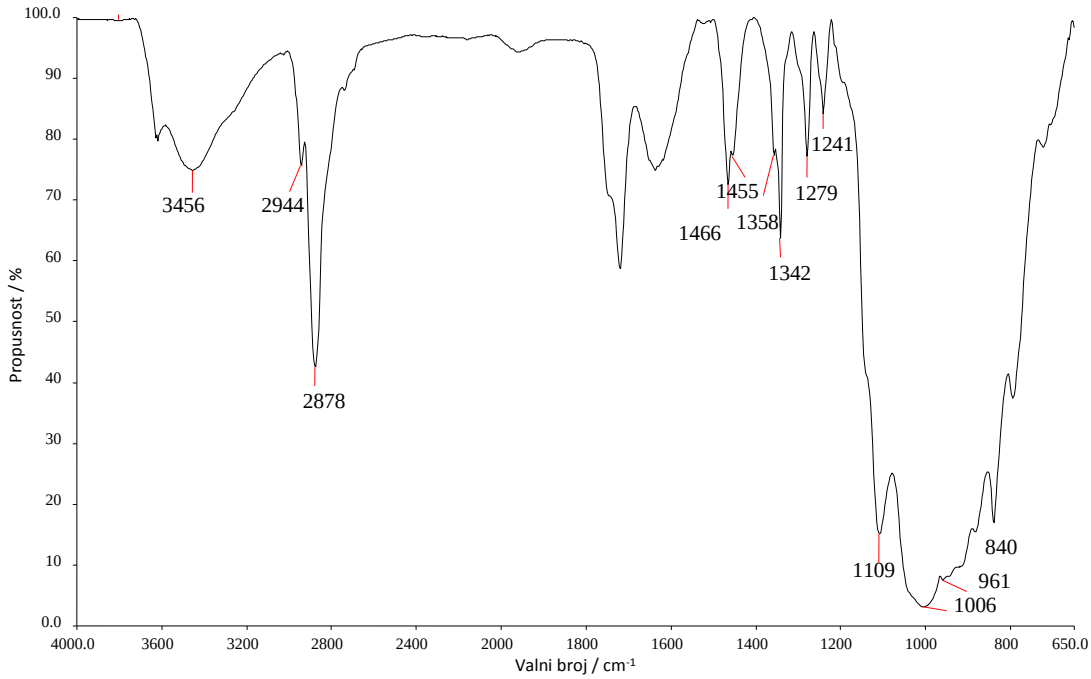
Slika 45. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 80/20



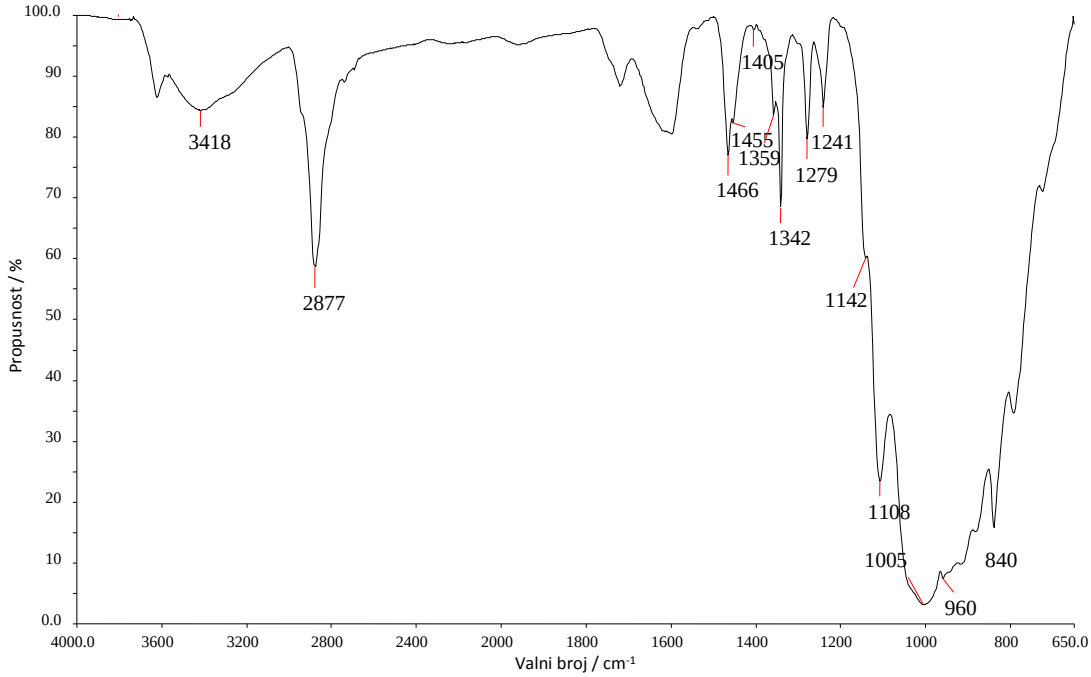
Slika 46. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 70/30



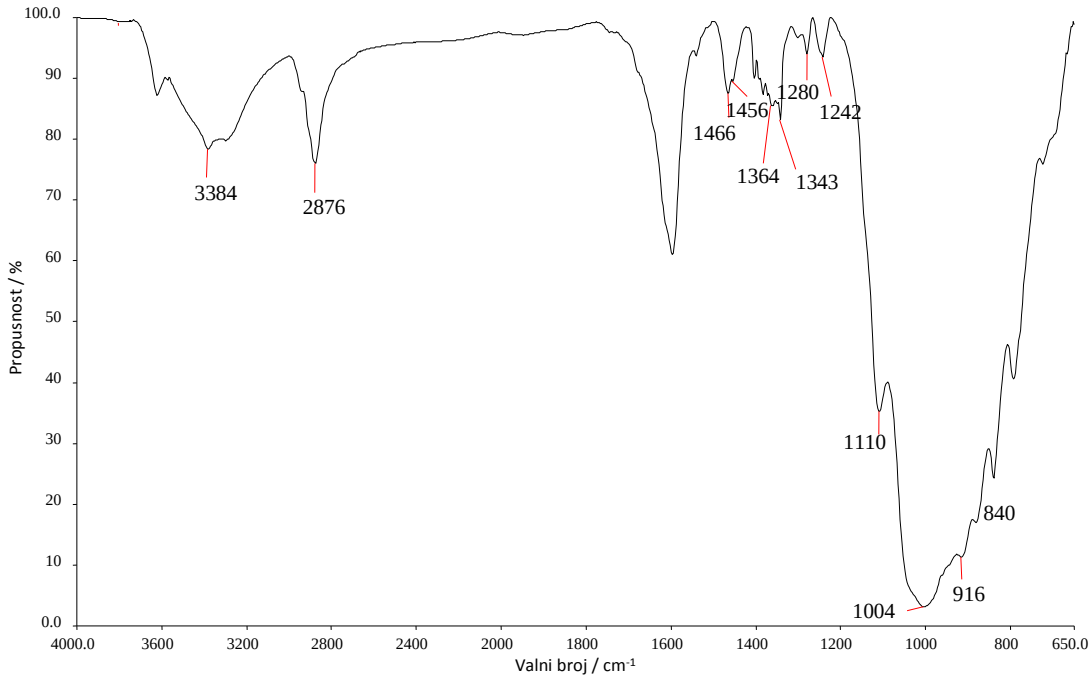
Slika 47. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 60/40



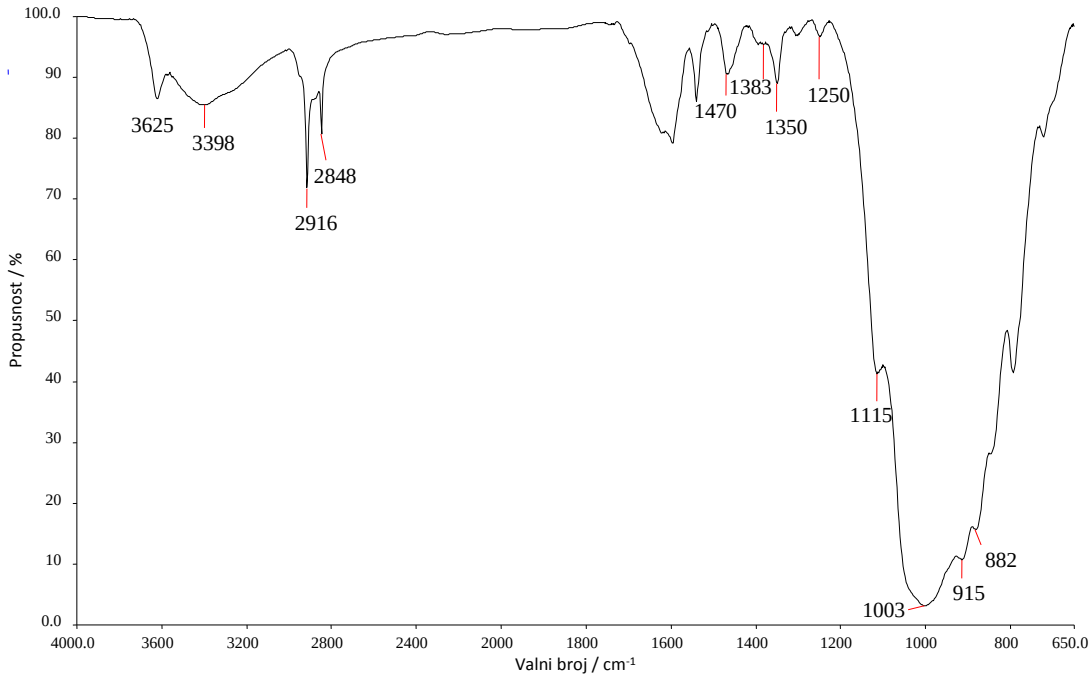
Slika 48. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 50/50



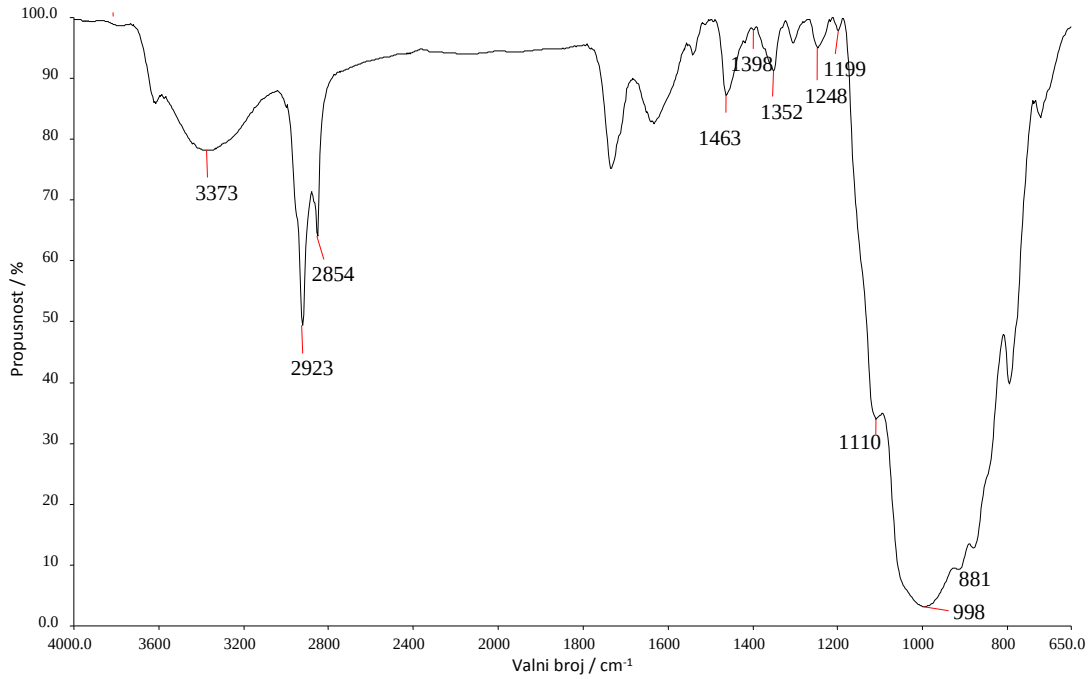
Slika 49. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 40/60



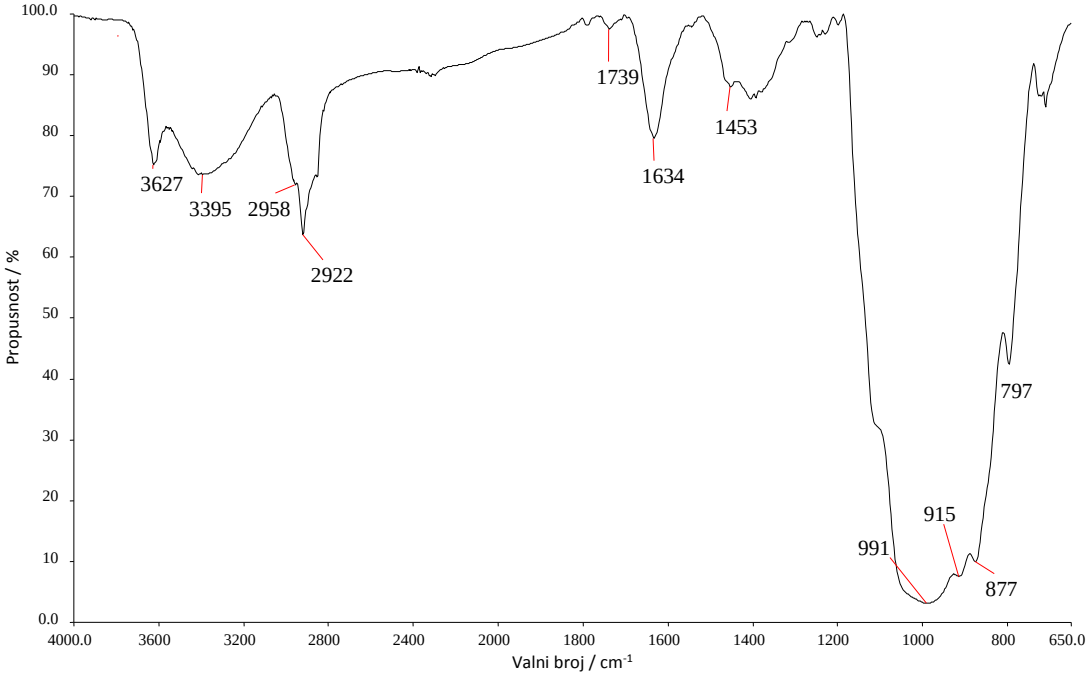
Slika 50. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 30/70



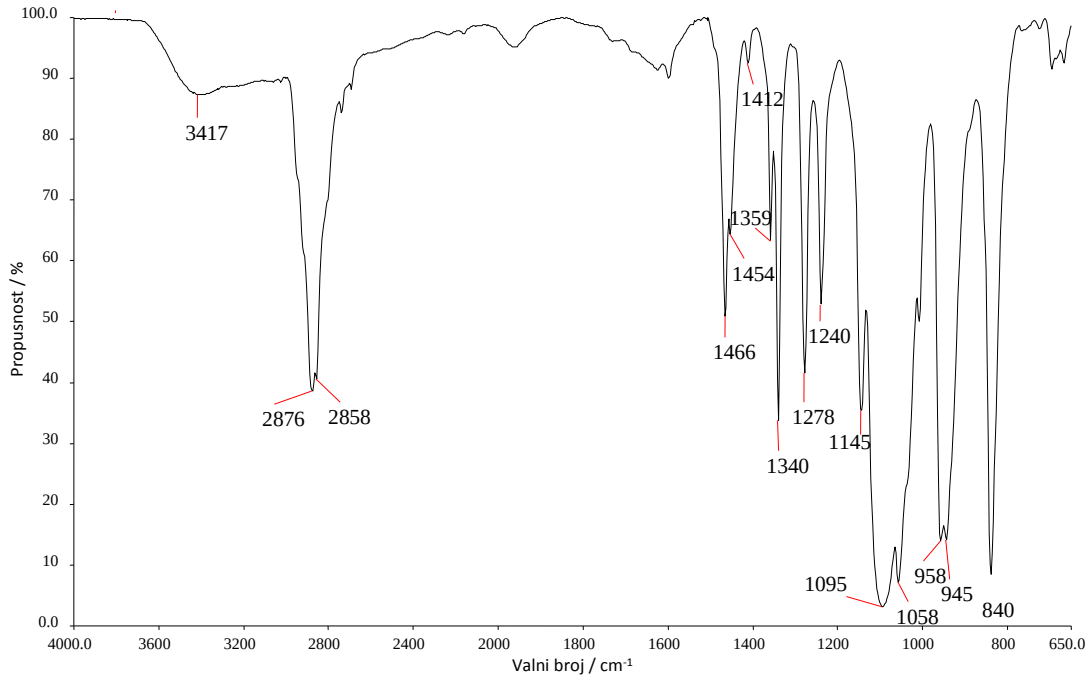
Slika 51. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 20/80



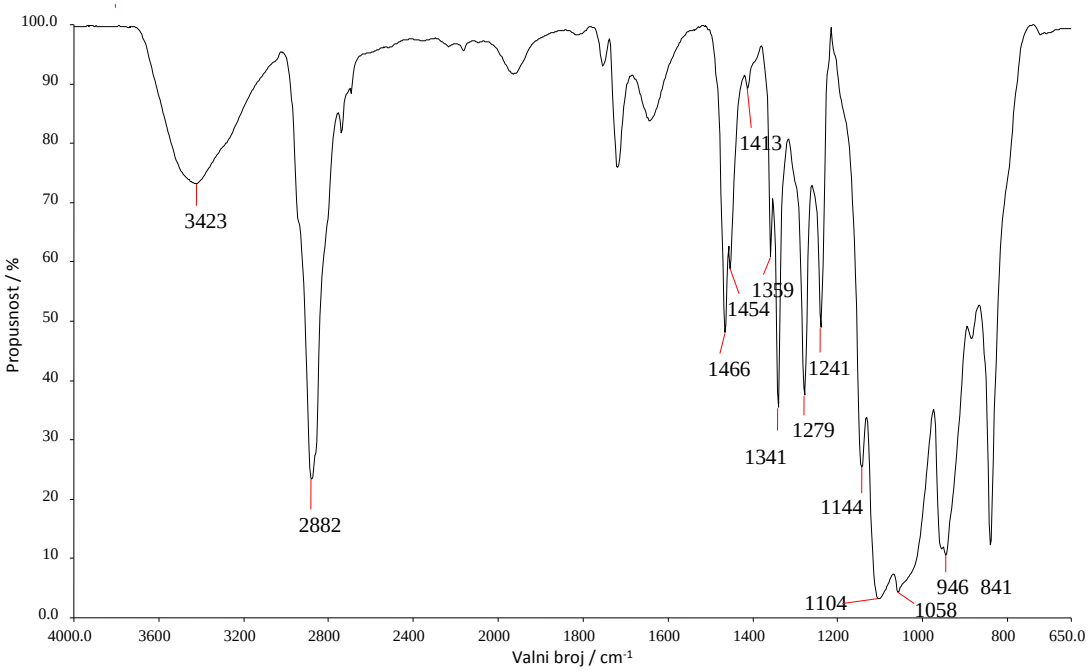
Slika 52. FT-IR spektar uzorka PEO/Li-MMT 10/90



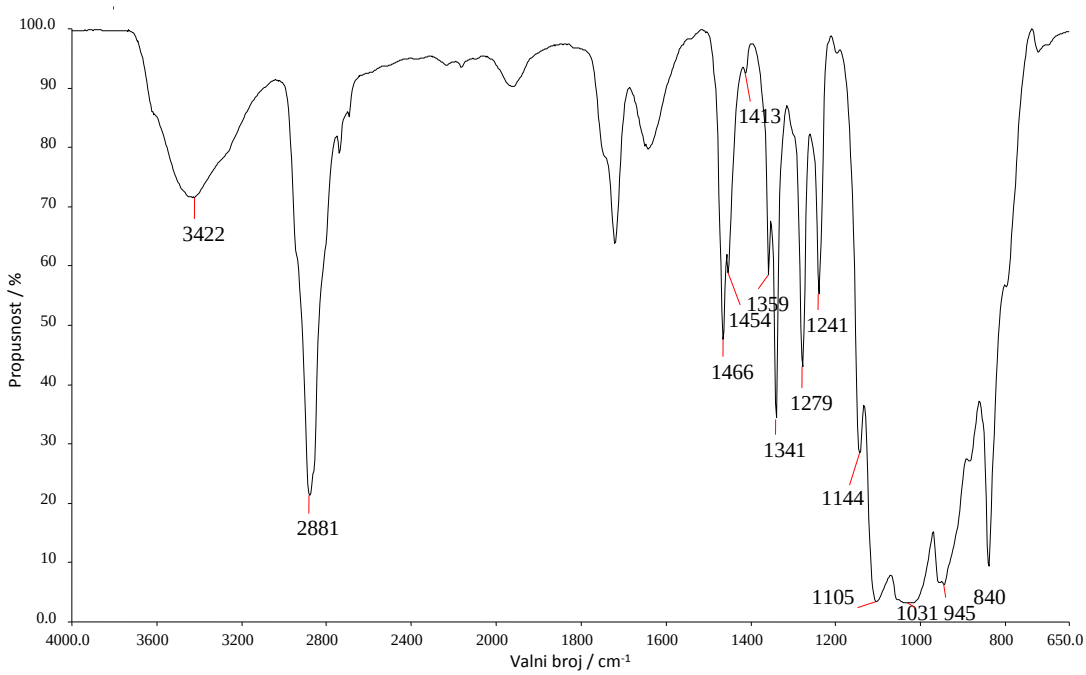
Slika 53. FT-IR spektar uzorka Li-MMT (0/100)



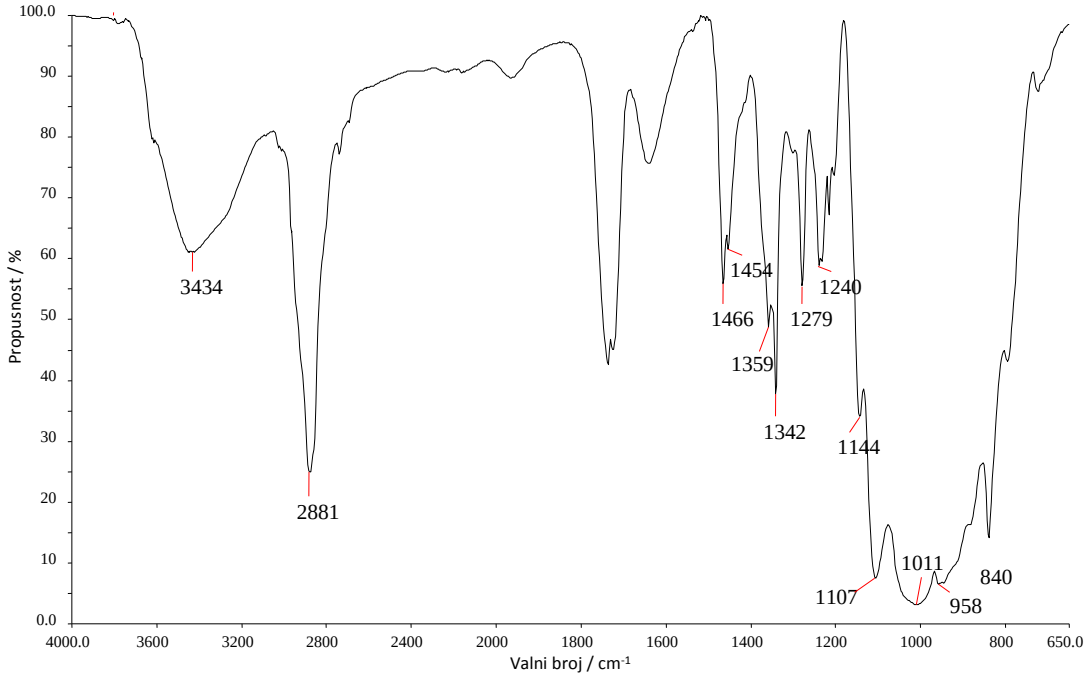
Slika 54. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT (100/0)



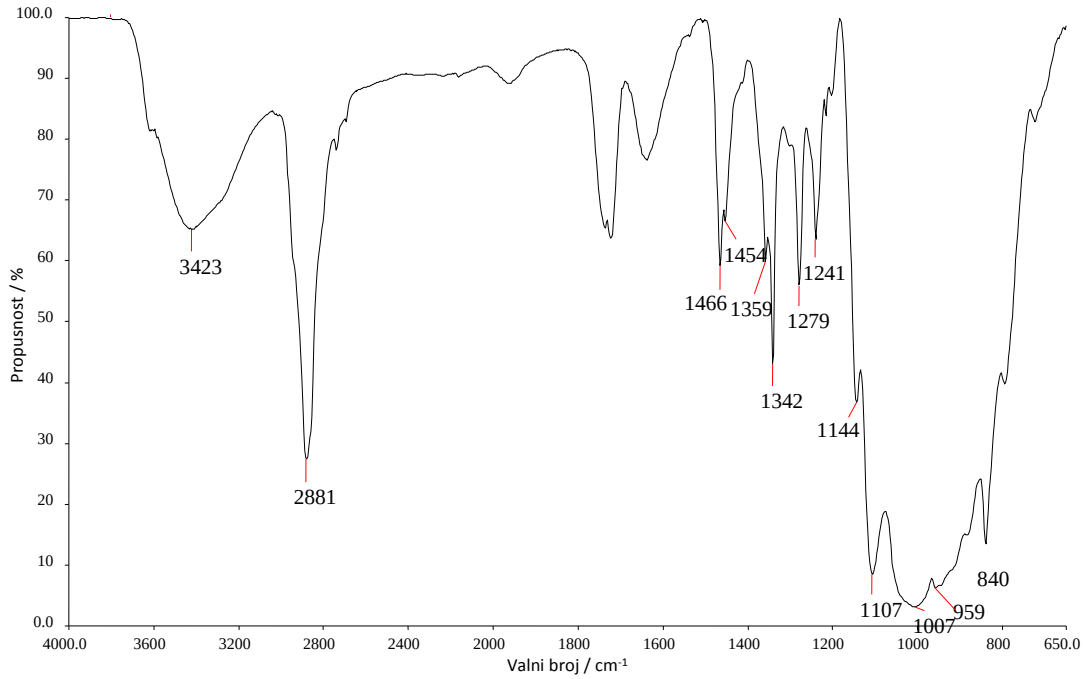
Slika 55. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT 90/10



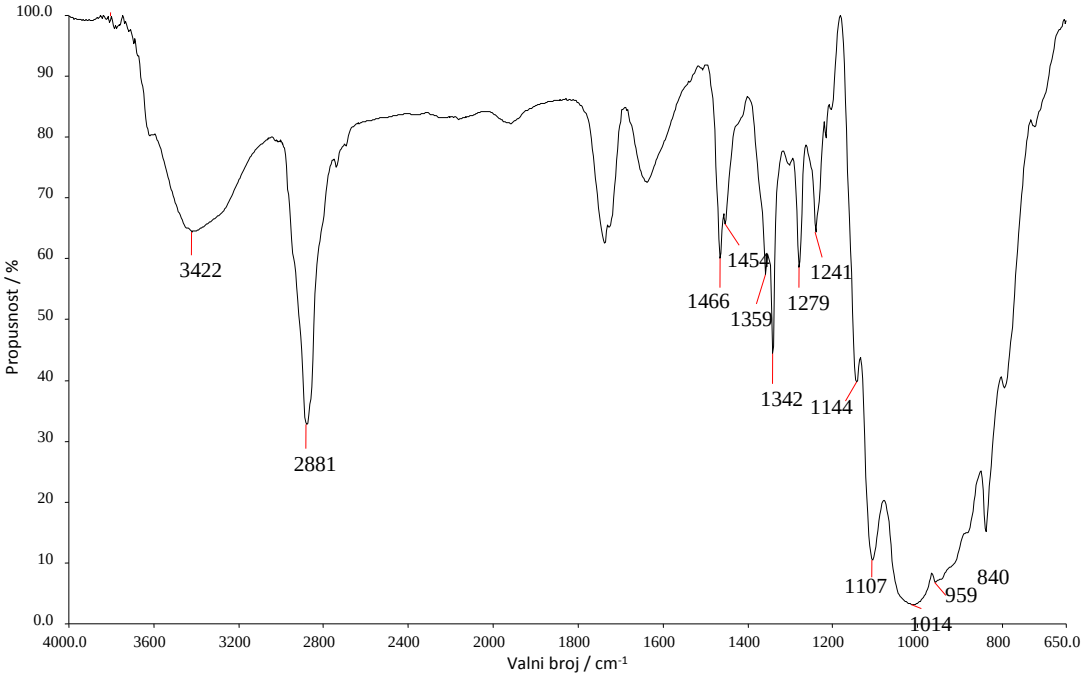
Slika 56. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT 80/20



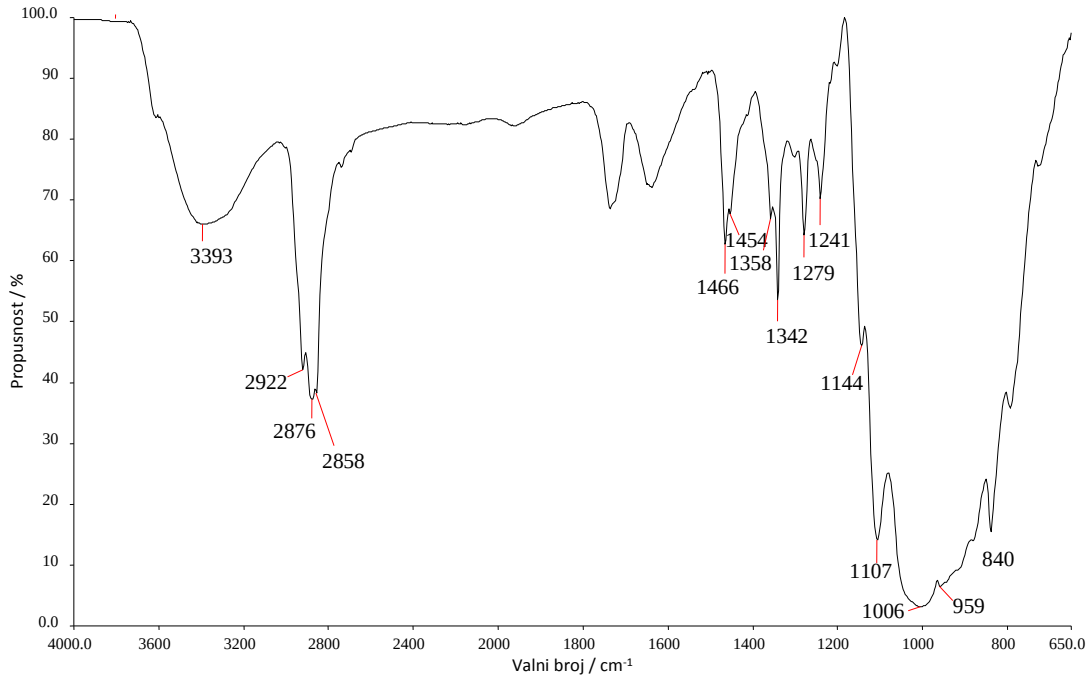
Slika 57. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT 70/30



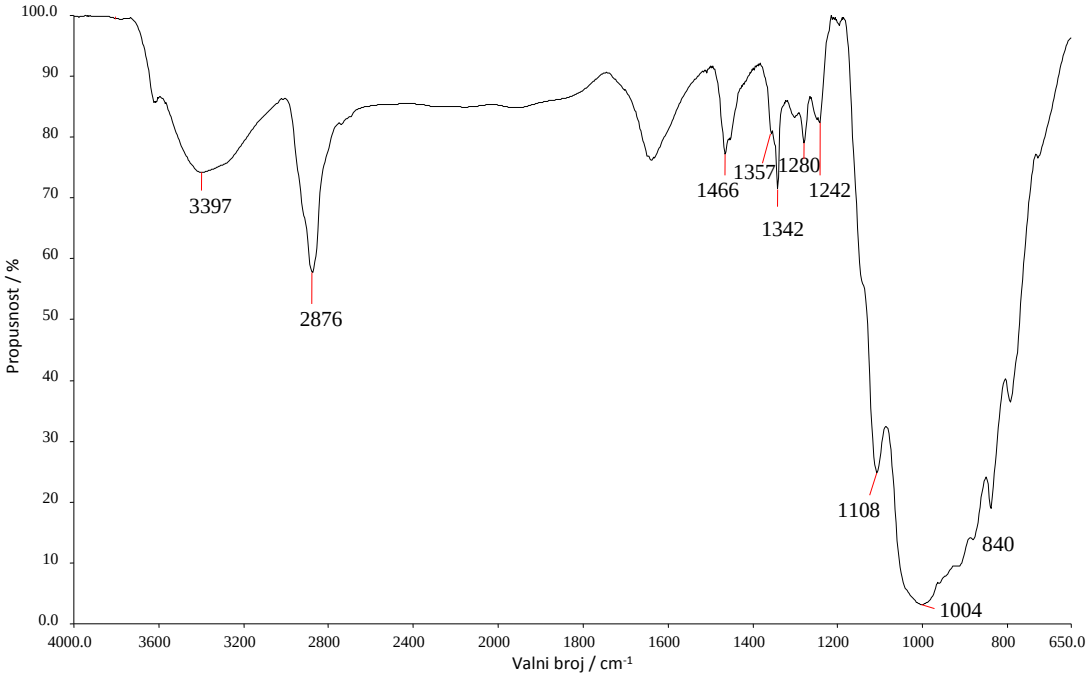
Slika 58. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT 60/40



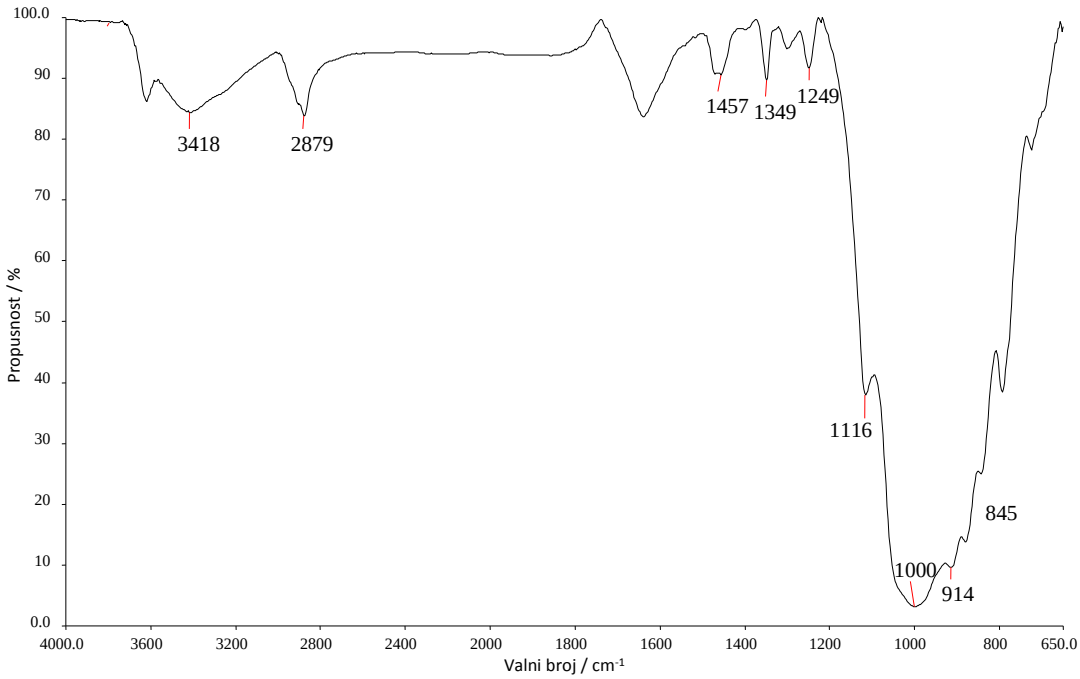
Slika 59. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT 50/50



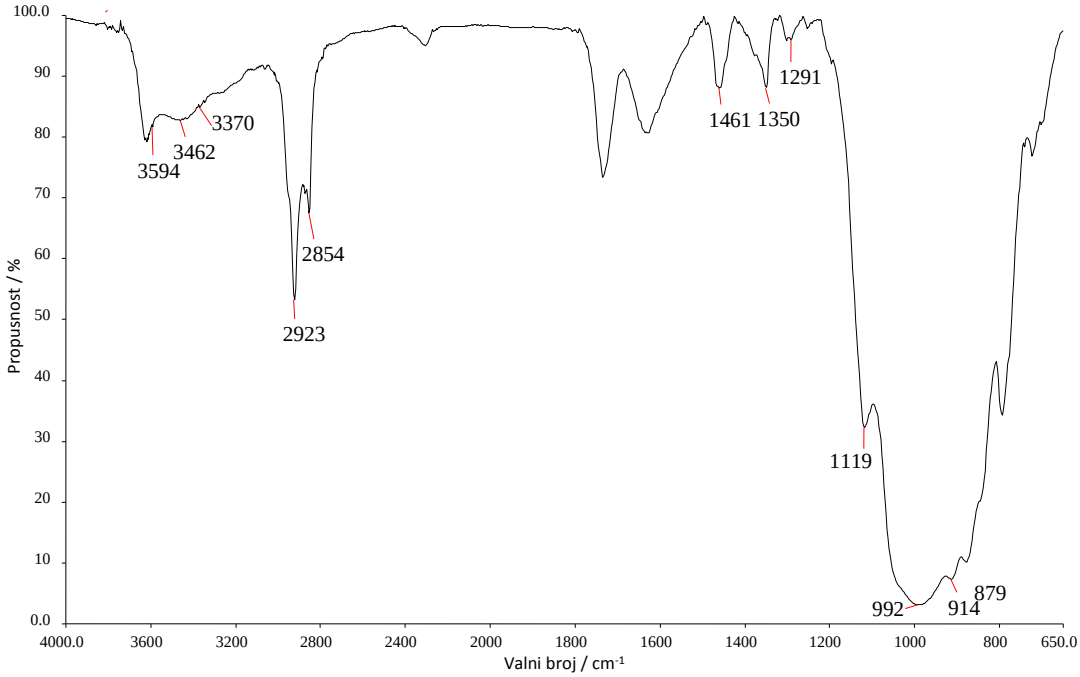
Slika 60. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT 40/60



Slika 61. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT 30/70



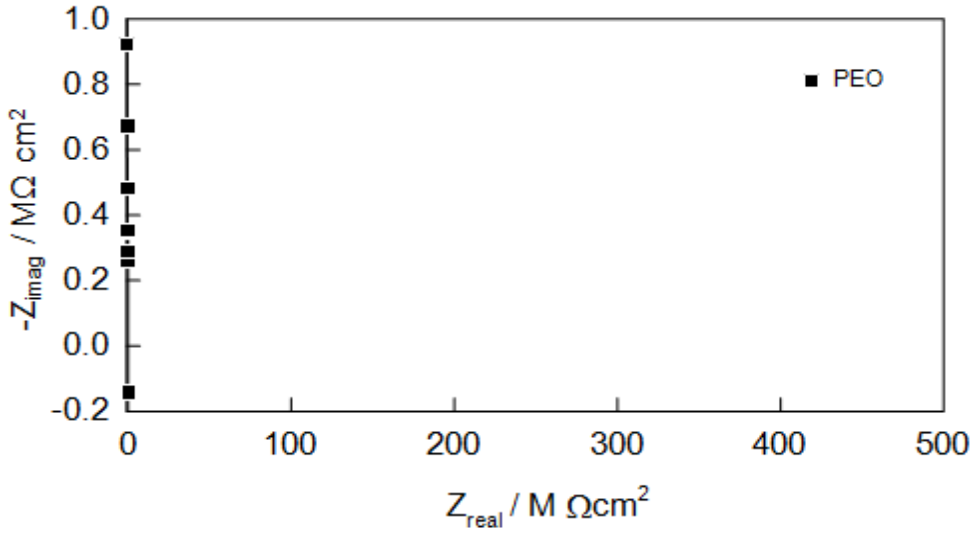
Slika 62. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT 20/80



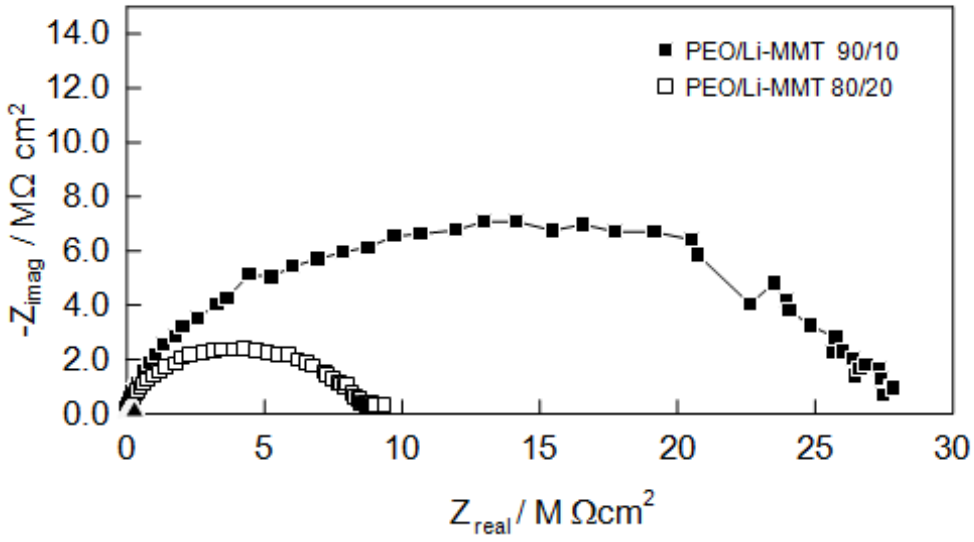
Slika 63. FT-IR spektar uzorka PEG/Li-MMT 10/90

3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

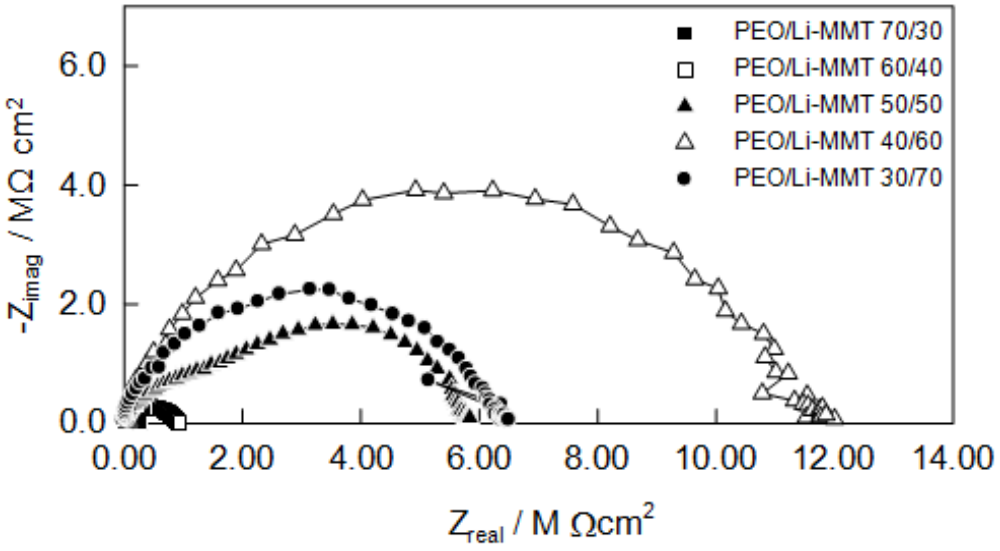
Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije nanokompozita PEO/LiMMT i PEG/LiMMT prikazani su u Nyquistovom prikazu ovisnosti realne komponente impedancije Z_{real} o imaginarnoj komponenti impedancije Z_{imag} na slikama 64 - 71. Impedancijski spektri snimljeni su u širokom području frekvencija (1 MHz – 1 Hz) s amplitudom pobude od ± 20 mV.



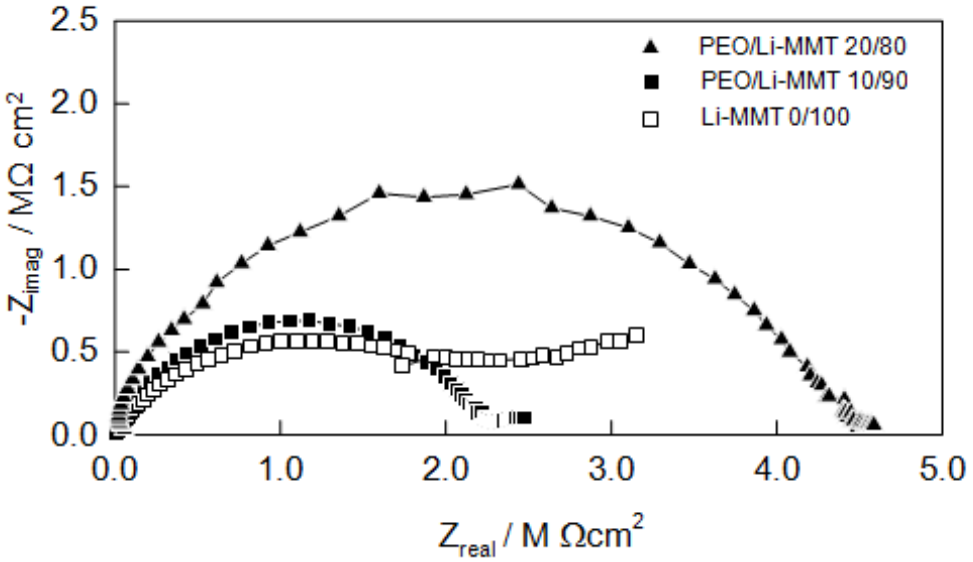
Slika 64. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara uzorka PEO-a



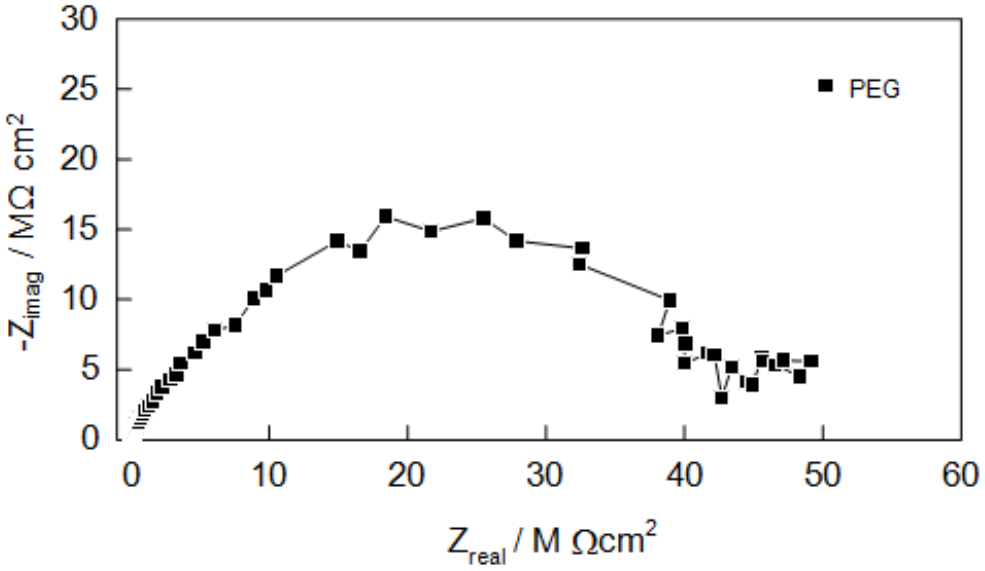
Slika 65. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara uzoraka PEO/Li-MMT 90/10 i 80/20



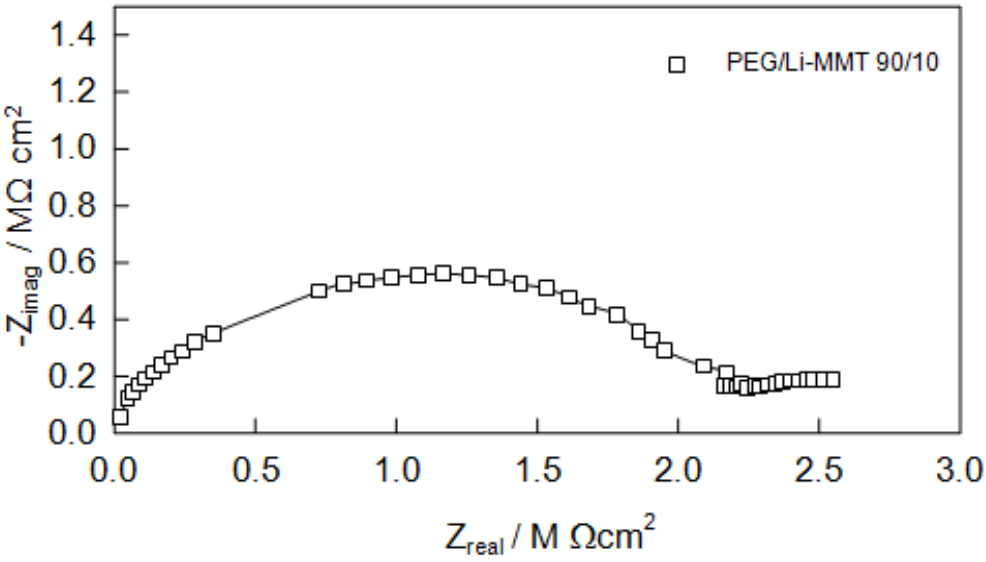
Slika 66. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektarauzoraka PEO/Li-MMT 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70



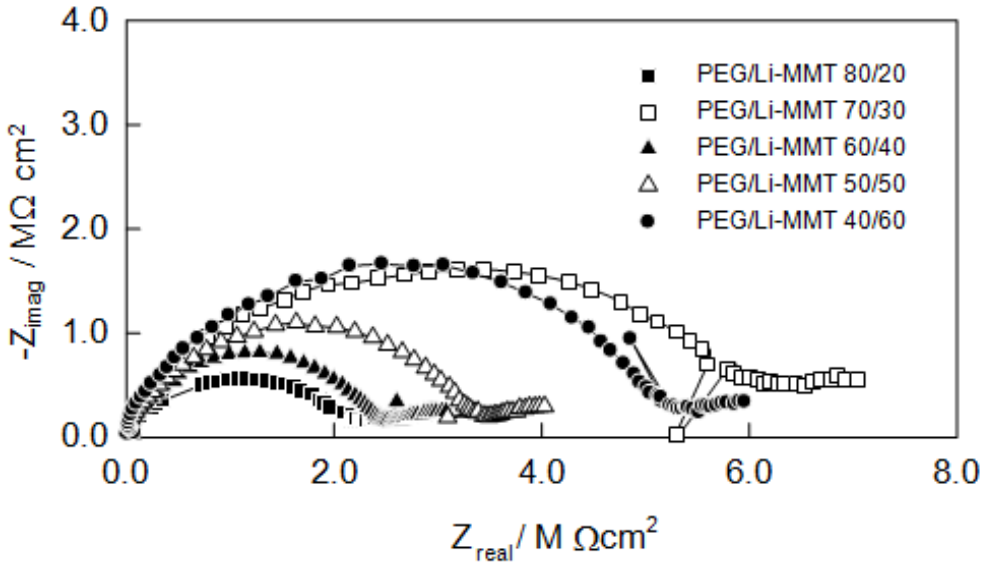
Slika 67. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektarauzoraka PEO/Li-MMT 20/80, 10/90 i Li-MMT-a (0/100)



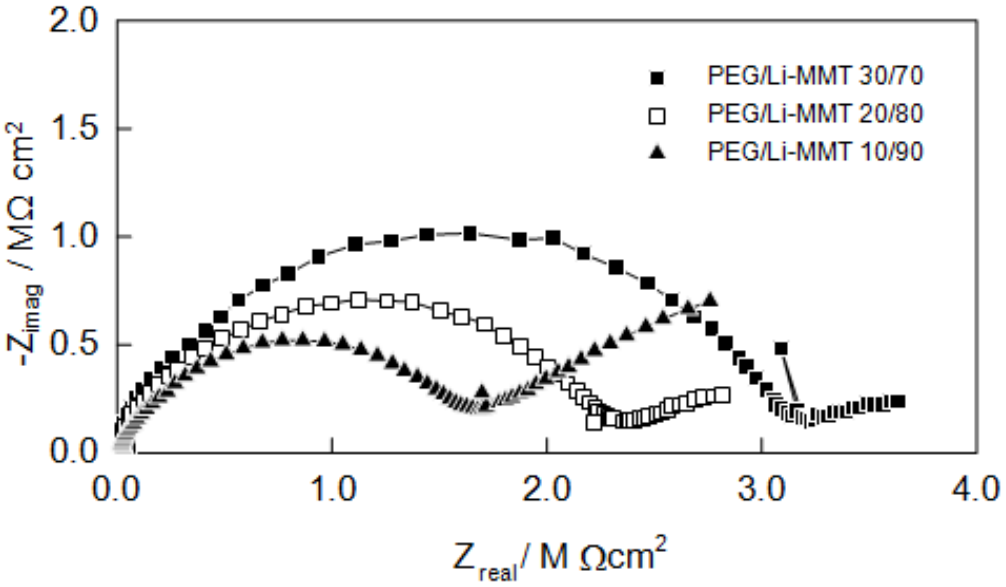
Slika 68. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara uzorka PEG-a



Slika 69. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektarauzorka PEG/Li-MMT 90/10

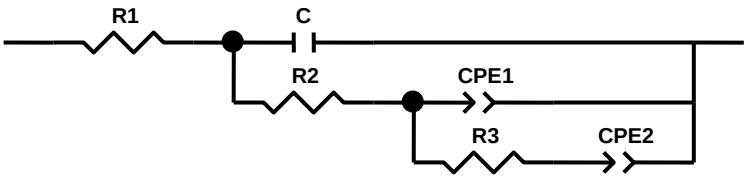


Slika 70. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektarauzoraka PEG/Li-MMT 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60



Slika 71. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektarauzoraka PEG/Li-MMT 30/70, 20/80, 10/90

Matematičkom analizom nelinearnom metodom najmanjih kvadrata te korištenjem programa Zview impedancijski spektri usklađeni su ekvivalentnim električnim krugom (slika 72).



Slika 72. Ekvivalentni električni krug korišten za matematičko usklađivanje impedancijskih spektara[16]

Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za ispitivane sustave prikazane su u tablici 7 i tablici 10.

Mjesto gdje kapacitivni polukrug siječe realnu os impedancije predstavlja otpor elektrolita R_b. Otpor elektrolita može se odrediti iz vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog kruga kao $R_b = R_1 + R_2 + R_3$. Dobivene vrijednosti za uzorke PEO/Li-MMT prikazane su u tablici 9, a za uzorke PEG/Li-MMT u tablici 12.

Tablica 7. Vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog strujnog kruga dobivene matematičkim usklađivanjem za uzorke PEO/Li-MMT

PEO/Li-MMT	R_1 / kΩ cm^2	$10^{12} \times C$ / F cm^{-2}	R_2 / kΩ cm^2	$10^9 \times Q_1$/ Ω^{-1} cm^2 s^n	n_1	R_3 / kΩ cm^2	$10^6 \times Q_2$/ Ω^{-1} cm^2 s^n	n_2
100/0	102,6	78,1	2180	-	-	-	-	-
90/10	31,9	2,73	2530	0,550	0,559	25500	-	-
80/20	32,2	3,18	1210	0,659	0,580	7580	-	-
70/30	14,9	9,25	83	4,320	0,627	0,021	-	-
60/40	25,0	5,01	341	0,591	0,725	0,013	-	-
50/50	36,3	3,62	832	1,080	0,641	222,4	-	-
40/60	50,4	2,50	2640	0,0616	0,768	0,748	-	-
30/70	38,5	3,00	1760	0,0563	0,810	0,322	-	-
20/80	35,3	3,58	1350	0,273	0,692	2680	0,745	0,140
10/90	21,4	5,39	472	0,365	0,717	1520	1,770	0,143
0/100	4,4	4,35	372	1,690	0,676	866,7	0,322	0,155

Tablica 8. Debljina uzoraka PEO/Li-MMT nanokompozita

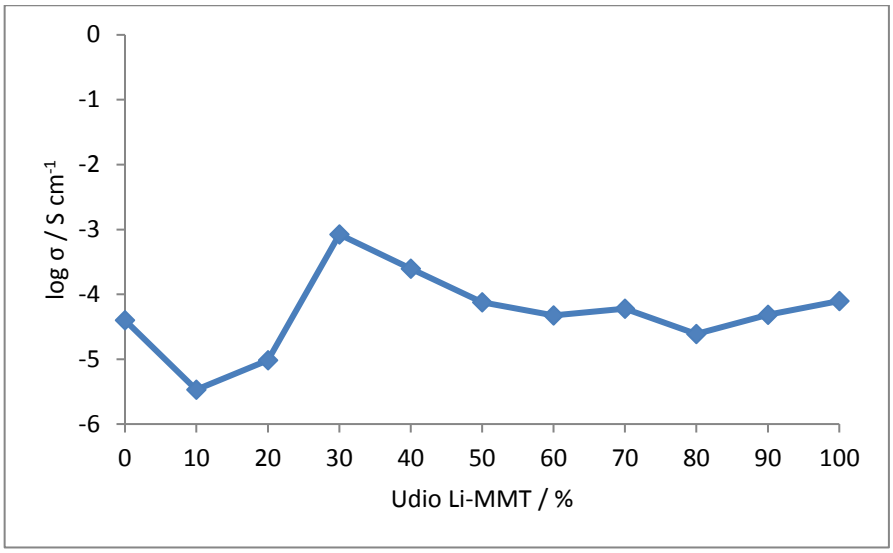
PEO/Li-MMT	*d* /cm
100/0	0,0910
90/10	0,0950
80/20	0,0851
70/30	0,0821
60/40	0,0910
50/50	0,0820
40/60	0,1275
30/70	0,1080
20/80	0,1000
10/90	0,0980
0/100	0,0980

Ionska provodnost polimernog elektrolita određena je korištenjem jednadžbe (1.9), a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 9.

Tablica 9. Vrijednosti otpora elektrolita i ionske provodnosti uzoraka PEO/Li-MMT

PEO/Li-MMT	R_b / kΩ cm^2	σ 10^5 / S cm^{-1}	log σ / S cm^{-1}
100/0	2282,6	3,99	-4,39
90/10	28061,9	0,34	-5,47
80/20	8822,2	0,96	-5,02
70/30	97,941	83,83	-3,08
60/40	366,313	24,84	-3,61
50/50	1090,7	7,52	-4,12
40/60	2691,148	4,74	-4,32
30/70	1798,822	6,01	-4,22
20/80	4065,3	2,46	-4,61
10/90	2013,2	4,87	-4,31
0/100	1243,1	7,88	-4,10

Ovisnost ionske provodnosti polimernog elektrolita o udjelu Li-MMT prikazana je grafički na slici 73.



Slika 73. Ionska provodnost uzoraka PEO/Li-MMT s različitim udjelima Li-MMT-a pri sobnoj temperaturi

Vrijednosti otpora elektrolita $R_b=R_1+R_2+R_3$ određene matematičkim usklađivanjem za sve polimerne elektrolite prikazane su u tablici 10 za uzorke PEG/Li-MMT.

Tablica 10. Vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog strujnog kruga dobivene matematičkim usklađivanjem za uzorke PEG/Li-MMT

PEG/Li-MMT	R_1 / kΩ cm^2	$10^{12} \times C$ / F cm^{-2}	R_2 / kΩ cm^2	$10^9 \times Q_1$/ Ω^{-1} cm^2 s^n	n_1	R_3 / kΩ cm^2	$10^6 \times Q_2$/ Ω^{-1} cm^2 s^n	n_2
100/0	38,34	3,12	*1900*	0,198	*0,664*	*73,74*	0,0222	-
90/10	56,31	1,82	380000	0,0000911	1	5340000	0,0000479	-
80/20	12,49	4,40	315,23	1,69	0,594	1840	1,2990	0,323
70/30	27,75	4,02	633,41	0,756	0,614	5030	0,4503	0,255
60/40	31,15	4,00	744,63	0,0652	0,848	1027	0,6308	0,127
50/50	34,51	3,72	858,19	0,112	0,792	1966	0,6298	0,173
40/60	44,39	3,00	1300	0,0656	0,820	1706	0,3108	0,068
30/70	35,15	3,74	927,17	0,0833	0,824	1610	0,7370	0,138
20/80	26,37	2,77	0,000003	0,551	0,602	2170	0,8530	0,303
10/90	13,67	3,39	0,00004	0,788	0,633	1600	0,3670	0,395
0/100	4,4	4,35	372	1,69	0,676	866,7	0,322	0,155

Tablica 11. Debljina uzoraka PEG/Li-MMT nanokompozita

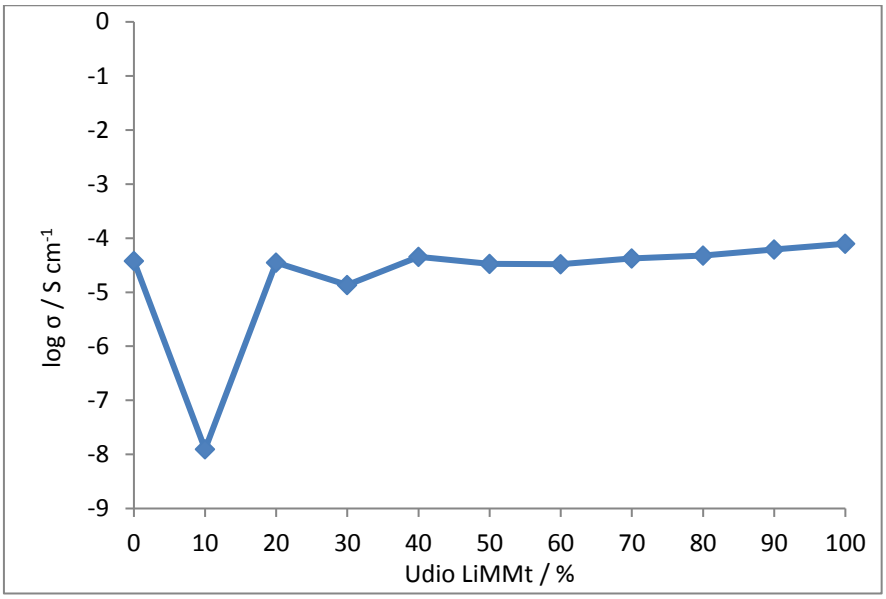
PEG/Li-MMT	*d*/cm
100/0	0,0764
90/10	0,0713
80/20	0,0764
70/30	0,0772
60/40	0,0818
50/50	0,0962
40/60	0,1000
30/70	0,1085
20/80	0,1045
10/90	0,1000
0/100	0,0980

Ionska provodnost polimernog elektrolita određena je korištenjem jednadžbe (1.9), a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 12.

Tablica 12. Vrijednosti otpora elektrolita i ionske provodnosti uzoraka PEG/Li-MMT

PEG/Li-MMT	R_b / kΩ cm^2	σ 10^5 / S cm^{-1}	log σ/ S cm^{-1}
100/0	2012,1	3,79	-4,42
90/10	5720056	0,00125	-7,90
80/20	2167,72	3,52	-4,45
70/30	5691,16	1,36	-4,87
60/40	1802,78	4,54	-4,34
50/50	2858,7	3,37	-4,47
40/60	3050,39	3,28	-4,48
30/70	2572,32	4,22	-4,37
20/80	2196,37	4,76	-4,32
10/90	1613,67	6,19	-4,21
0/100	1243,1	7,88	-4,10

Ovisnost ionske provodnosti uzoraka PEG/Li-MMT o udjelu Li-MMT prikazana je grafički na slici 74.



Slika 74. Ionska provodnost uzoraka PEG/Li-MMT s različitim udjelima Li-MMT-a pri sobnoj temperaturi

4. RASPRAVA

U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka litijevog montmorilonita (Li-MMT) na toplinske prijelaze(staklište, talište), kristalnost, strukturu i ionsku provodnost poli(etilen-oksida) i poli(etilen-glikola). U svrhu ispitivanja korištene su metode diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska prošlost i morfologija uzorka značajno utječe na rezultate DSC mjerenja, pa HRN ISO 11357-3:2009 preporučuje da se obvezno napravi preliminarno zagrijavanje uzorka kako bi se uklonili navedeni utjecaji. Stoga se rezultati DSC mjerenja uzimaju iz drugog zagrijavanja (tablica 3 i tablica 5). DSC krivulje normalizirane su na masu od 1 g kako bi ih mogli međusobno uspoređivati.

Normalizirana DSC krivulja izvornog PEO-a pokazuje jednu endotermu (slika 22), odnosno jedno talište s vrijednostima $T_{p,t}$ = 58°C, $T_{m,t}$ = 68 °C, $T_{k,t}$ = 81 °C (tablica 3). Slike 23-32 prikazuju da se kod uzoraka s udjelom do 70 mas.% Li-MMT-a pojavljuje jedno talište koje predstavlja taljenje kristalne faze PEO-a. Daljnjim dodatkom Li-MMT-a ne uočavaju se endoterme taljenja što upućuje na nepostojanje kristalne faze u PEO-u. Vrijednosti $T_{p,t}$ se smanjuju povećanjem udjela Li-MMT-a do 40 mas.% nakon čega slijedi blagi porast vrijednosti do uzorka sa 70 mas.% Li-MMT-a (tablica 3). Vrijednosti $T_{m,t}$ i $T_{k,t}$ niže su kod svih PEO/Li-MMT uzoraka u odnosu na izvorni PEO, s izuzetkom uzorka PEO/Li-MMT 90/10, gdje je $T_{m,t}$nešto viša, tj. $T_{m,t}$ = 69 °C (tablica 3). Toplina taljenja, ΔH_t, izvornog PEO-a iznosi 146,1 Jg^{-1} i smanjuje se povećanjem udjela Li-MMT-a za sve uzorke PEO/Li-MMT (tablica 3). Iz vrijednosti ΔH_t, korištenjem jednadžbe (1.1),izračunati su i stupnjevi kristalnosti, X_c, svih uzoraka (tablica 3). Rezultati ukazuju da se dodatkom Li-MMT-a može značajno smanjiti stupanj kristalnosti PEO-a (uzorak sa 70 mas.% Li-MMT-a pokazuje smanjenje stupnja kristalizacije za 59 % u odnosu na izvorni PEO). Dodatkom punila u vrijednostima iznad 70 mas.%, primjećen je potpuni gubitak kristalnosti PEO-a. Vrijednosti staklišta izražene kao $T_{ep,g}$, $T_{m,g}$, $T_{ek,g,}$ dodatkom Li-MMT-a su blago snižene u odnosu na čisti PEO (tablica 3).

Utjecaj dodatka Li-MMT-a na proces kristalizacije PEO određen je iz krivulja hlađenja, a rezultati su prikazani u tablici 4. Niže vrijednosti $T_{p,c}$,$T_{m,c}$ i $T_{k,c}$ upućuju da dodatkom Li-MMT-a kristalizacija započinje i završava kasnije u odnosu na izvorni PEO. Dodatak Li-MMT-a u količini većoj od 70 mas.% potpuno sprječava kristalizaciju PEO-a. Razlog tome je inhibirajući utjecaj punila na proces kristalizacije na način da ometa rast kristala ograničavanjem mobilnosti polimernih lanaca PEO-a u prostoru. Toplina kristalizacije, ΔH_c, smanjuje se s porastom udjela Li-MMT-a (tablica 4). Dodatak većih količina Li-MMT-a vjerojatno dovodi do aglomeriranja čestica Li-MMT-a u matrici PEO-a, što dovodi do smanjenja slobodne površine, odnosno nukleacijskog efekta i sporije kristalizacije.

Normalizirana DSC krivulja izvornog PEG-a također pokazuje jednu endotermu (slika 33), odnosno jedno talište s vrijednostima $T_{p,t}$ = 53 °C, $T_{m,t}$ = 63 °C, $T_{k,t}$ = 73 °C (tablica 5). Slike 34-40 prikazuju da se i kod PEG/Li-MMT uzoraka s udjelom Li-MMT-a do 70 mas.% pojavljuje jedno talište, što predstavlja taljenje kristalne faze PEG-a. Dodatkom Li-MMT-a iznad 70 mas.% ne uočavaju se endoterme taljenja zbog nepostojanja kristalne faze PEG-a. S obzirom na izvorni PEG, vrijednosti $T_{p,t}$ smanjuju se povećanjem udjela Li-MMT-a s izuzetkom uzoraka s 50 i 60 mas.% Li-MMT-a, kod kojih je $T_{p,t}$ viša za 1°C u odnosu na izvorni PEG. Vrijednosi $T_{m,t}$, $T_{k,t}$ niže su kod svih uzoraka PEG/Li-MMT u odnosu na izvorni PEG (tablica 5). Toplina taljenja, ΔH_t, smanjuje se s povećanjem udjela Li-MMT-a i niža je za sve uzorke PEG/Li-MMT. Iz vrijednosti ΔH_t izračunati su stupnjevi kristalnosti svih uzoraka. Rezultati ukazuju da se dodatkom Li-MMT-a stupanj kristalnosti svih uzoraka smanjuje u odnosu na izvorni PEG (uzorak sa 70 mas.% Li-MMT-a pokazuje smanjenje stupnja kristalizacije za 65 % u odnosu na izvorni PEG). Dodatkom punila u vrijednostima iznad 70 mas.% primjećen je potpuni gubitak kristalnosti PEG-a.

Utjecaj dodatka Li-MMT-a na proces kristalizacije PEG-a određen je iz krivulja hlađenja (tablica 6). Niže vrijednosti $T_{p,c}$,$T_{m,c}$ i $T_{k,c}$ upućuju da dodatkom Li-MMT-a kristalizacija započinje i završava kasnije u odnosu na izvorni PEG. Dodatak Li-MMT-a iznad 70 mas.% u potpunosti sprječava kristalizaciju. Toplina kristalizacije, ΔH_c, kao i kod uzoraka PEO/Li-MMT, smanjuje se s povećanjem udjela Li-MMT-a.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija koristi se za određivanje strukture polimera PEO-a i PEG-a unutar silikatnih slojeva Li-MMT-a, kao i interakcije između polimernih lanaca i kationa u galeriji. Snimanje uzoraka provedeno je HATR tehnikom u području 4000 – 650 cm^{-1} jer se u tom području događaju glavne molekulske vibracije pri kojima dolazi do rastezanja i savijanja veza.

Li-MMT ima široku vrpcu u području 3700-3000 cm^{-1} s pikovima pri 3627 cm^{-1} (istezanje nesmetane OH-skupine) i pri 3395 cm^{-1} (istezanje OH-skupine vezane u vodikove veze), te pik na 1634 cm^{-1} koji odgovara savijanju H-O-H veze (molekula vode). Vrpca pri 915 cm^{-1} odgovara istezanju Al-O-H.

PEO je polimer visokog stupnja kristalnosti, a njegove makromolekule zauzimaju spiralnu ili helikoidnu konformaciju u kristalnom stanju.[17] Najmanji segment spiralne konformacije je tzv. uzvojnica ili heliks koja kod PEO-a ima sedam $–CH_2CH_2O–$ jedinica u dva okreta (zavoja) spirale. Izvorni PEO pokazuje vrpcu između 3700-3000 cm^{-1}, koja je posljedica vlage prisutne u PEO-u (slika 43). Vrpce pri 2946cm^{-1} ukazuju na CH_2 asimetrčno rastezanje, vrpce pri 2883 cm^{-1} na CH_2 simetrično rastezanje. Na savijanje CH_2 veze ukazuju vrpce pri 1466 cm^{-1} i 1454 cm^{-1}.Vrpce pri 1412 cm^{-1}, 1361 cm^{-1} i 1340 cm^{-1} ukazuju na CH_2 simetrično savijanje izvan ravninedok vrpce na 1280 cm^{-1} i 1241 cm^{-1} ukazuju na uvijanje CH_2veze. U području 1000-700 cm^{-1} nalaze se CH_2 njihajne vibracije koje su posebno osjetljive na konformacijske promjene. Utvrđeno je da spektri PEO-a ukazuju na prisutnost tzv. *gauche* konformacije $–CH_2CH_2–$ skupina koje su potrebne za nastanak spiralne strukture PEO-a.[18] To potvrđuje prisutnost vrpci kod 945 cm^{-1} i 840 cm^{-1} koje odgovaraju njihajnim vibracijama $–CH_2$ skupina u *gauche* konformaciji. Nema vrpce pri 1320 cm^{-1} što ukazuje da nema $–CH_2$ skupina u *trans* konformaciji. S porastom udjela Li-MMT-a vrpcama pri 945 cm^{-1} i 840 cm^{-1} opada intenzitet. Vrpca pri 945 cm^{-1} postaje slabo vidljiva pri dodatku Li-MMT-a većim od 30 mas.%, dok se vrpca pri 840 cm^{-1} gubi kod uzoraka s udjelom Li-MMT-a većim od 70 mas.%. Sve navedno ukazuje da je narušena spiralna konformacija koja je uvjet kristalnosti PEO-a.Također, prisutnost tri pika, tripleta (C-O, C-O-C vibracijska istezanja) u području valnih brojeva 1200-1000 cm^{-1} ukazuje na postojanje kristalne faze u izvornom PEO-u[19](C-O-C istezanja pri 1144 cm^{-1} i 1094 cm^{-1}, te C-O istezanja pri 1057 cm^{-1}, slika 43). Pri većim udjelima Li-MMT-

adolazi do širenja i spajanja navedenih vrpci, što ukazuje na promjenu kristalnosti PEO-a u PEO/Li-MMT nanokompozitima. Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima dobivenim DSC analizom.

Izvorni PEG pokazuje vrpcu između 3700-3000 cm^{-1} koja je posljedica prisustva vlage u uzorku (slika 54). Vrpce pri 945 cm^{-1} i 840 cm^{-1} odgovaraju njihajnim vibracijama $–CH_2$ skupina u *gauche* konformaciji. Vrpca pri 945 cm^{-1} postaje slabo vidljiva kod uzoraka s udjelom Li-MMT-a od 30 mas.%, a u potpunosti se gubi kod uzoraka s udjelom Li-MMT-a od 70 mas.%. Vrpca pri 840 cm^{-1} gubi se kod uzoraka s udjelom Li-MMT-a većim od 70 mas.%. Tri pika u području valnih brojeva 1200-1000 cm^{-1} ukazuju na postojanje kristalne faze izvornog PEG-a (C-O-C istezanja pri 1145 cm^{-1} i 1095 cm^{-1}, te C-O istezanja pri 1058 cm^{-1}). Pri većim udjelima Li-MMT-a dolazi do širenja te konačno i do spajanja navedenih vrpci kod uzorka sa 70 mas.% Li-MMT-a, što ukazuje na promjenu kristalnosti PEG-a u PEG/Li-MMT nanokompozitima.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Za ispitivanje utjecaja dodatka Li-MMT-a na ionsku provodnost PEO-a i PEG-a korištena je metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Nyquistov prikaz impedancijskih spektara dobiven u frekvencijskom području 1MHz – 1 Hz polimernog elektrolita na bazi PEO-a prikazan je na slikama 64 - 67, a impedancijski spektri na bazi PEG-a prikazani su na slikama 68 - 71. Nyquistov prikaz za polimerni elektrolit pokazuje polukrug s centrom ispod realne osi koji pri niskim frekvencijama prelazi u kraći ili dulji pravac s nagibom od oko 45°. Radijus polukruga ovisan je o sastavu elektrolita (udjelu Li-MMT-a u elektrolitu). Impedancijski spektri usklađeni su ekvivalentnim električnim krugom. Mjesto gdje kapacitivni polukrug siječe realnu os impedancije predstavlja otpor elektrolita R_b. Vrijednosti R_b određene matematičkim usklađivanjem za uzorke PEO/Li-MMT prikazane su u tablici 9, dok su za uzorke PEG/Li-MMT nanokompozita prikazane u tablici 12.

Maksimalna izračunata provodnost kod PEO/Li-MMT uzoraka javlja se kod uzorka s 30 mas.% Li-MMT-a i iznosi $83{,}83 \cdot 10^{-5}$ Scm^{-1} što je 21 put veće od ionske provodnosti izvornog PEO-a ($3{,}99 \cdot 10^{-5}$ Scm^{-1}). Daljnjim povećanjem udjela Li-MMT-a u nanokompozitima vrijednost provodnosti pokazuje blagi pad no i dalje su veće od izvornog PEO-a, osim kod uzorka s 80 mas.% Li-MMT-a gdje imamo blagi pad vrijednosti provodnosti. Dodatkom Li-MMT-a dolazi do smanjenja udjela kristalne faze

polimera što potvrđuju i rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije. Ionska provodnost raste obzirom da se transport Li^+ odvija kroz amorfnu fazu. Ipak, nakon što je postignut optimalni udio Li-MMT-a, ionska provodnost pada što ukazuje na to da stupanj kristalnosti nije jedini faktor koji utječe na nju. Na ionsku provodnost utječe i disperzija Li-MMT-a na način da pri nižim udjelima Li-MMT-a stvara povoljno okruženje za mobilnost Li^+ iona zbog dobre disperzije, dok pri udjelima punila iznad 30 mas.% dolazi do pada ionske provodnosti iako raste udio amorfne faze i broj slobodnih Li^+ iona. Dodatak Li-MMT-a iznad 30 mas.% dovodi do samoagregacije silikatnih slojeva koji čvrsto drže Li^+ ione ograničavajući njihovu mobilnost zbog čega se smanjuje provodnost PEO/Li-MMT nanokompozita.[20]

Provodnost PEG/Li-MMT nanokompozita se ne mijenja značajno promjenom udjela Li-MMT-a, u odnosu na čisti PEG, kao što je prikazano na slici 74 i u tablici 12.

5. ZAKLJUČAK

1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija pokazala je da porastom masenog udjela Li-MMT-a u polimernim nanokompozitima PEO/Li-MMT i PEG/Li-MMT dolazi do smanjenja tališta, stakliša i kristalnosti PEO-a i PEG-a.
2. U uzorcima PEO/Li-MMT i PEG/Li-MMT kristalnost potpuno nestaje s udjelom Li-MMT-a većim od 70 mas.%.
3. Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom tranformacijom utvrđeno je da dodatak Li-MMT-a narušava spiralnu konformaciju PEO-a i PEG-a koja je uvjet njihovoj kristalnosti.
4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija pokazala je da dodatak Li-MMT-a značajno utječe na ionsku provodnost PEO-a, ali ne i na ionsku provodnost PEG-a.
5. Maksimalnu ionsku provodnost kod uzoraka PEO/Li-MMT pokazao je uzorak s 30 mas.% Li-MMT-a i ona je iznosila $83{,}83 \cdot 10^{-5}$ Scm^{-1}, dok je kod PEG/Li-MMT maksimalnu vrijednost ionske provodnosti pokazao uzorak s 90 mas.% Li-MMT i ona iznosi $6{,}19 \cdot 10^{-5}$ Scm^{-1}.

LITERATURA

1. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Nikal-metal-hibridna_baterija(20.8.2016.)

2. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol#Industrial_uses(20.8.2016.)

3. M. Moreno, R. Quijada, M. A. Santa Ana, E. Benavente, P. Gomez-Romero, G. Gonzales, Electrical and mechanical properties od poly(ethylene oxide)/intercalated clay polymer electrolyte,Electrochim Acta,58 (2011) 112-118.

4. E. Manias, G. Polizos, H. Nakajima, M. J. Heidecker, Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology in Flame Retardant Polymer Nanocomposites, John Wiley &Sons, New Jersey, 2007.

5. URL: http://www.nano.gov/you/nanotechnology-benefits(25.8.2016.)

6. URL: www.fkit.unizg.hr/files/nastava/.../polimerni%20nanokompoziti%201.pdf.

7. Z. Matusinović, M. Rogošić, J. Šipušić, Slojeviti hidroksidi kao nanopunila za polimere, Polimeri, 29(2008) 99-107.

8. I. J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H. C. Kim, T. P. Russell, J. Wang, On exfoliation of montmorillonite in epoxy, Polymer, 42 (2001) 5947-5952.

9. M. Ivanković, Polimerni nanokompoziti, Polimeri, 28 (2007) 156-167.

10. Y. J. Liu, Synthesis, Structure, and Reactions of Poly(ethyelene oxide)/V2O5 Intercalative Nanocomposites, Chem. Mater., 8 (1996) 525-534.

11. M. Jakić, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2004.

12. M. Erceg, Prerada plastike i gume (laboratorijske vježbe),Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.

13. T. Kovačić,Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.

14. Z. Akrap, Karakterizacija polimernih elektrolita na bazi poli(etilen-oksida), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.

15. A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York, John Wiley & Sons, Inc., 2001.

16. B. J. Čizmić, Utjecaj litijevog montmorilonita na ionsku provodnost poli(etilen-oksida), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.

17. Z. Shen, G.P. Simon, X. Cheng, Saturation ratio of poly(ethylene oxide) in blends with neat and plasticized poly(vinyl chloride), Polymer, 39 (1998) 1415-1427.

18. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky,Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials, Chem.Mater., 4 (1992) 1395-1403.

19. M. Omazić, Utjecaj litijevog montmorilonita na strukturu i toplinska svojstva poli(etilen-oksida), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2011.

20. C. H. Manoratne, R.M.G. Rajapakse., M.A.K.L.Dissanayake, Ionic Conductivity of Poly(ethylene oxide)(PEO)-Montmorillonite (MMT) Nanocomposites Prepared by Intercalation from Aqueous Medium, Int. J. Electrochem. Sci., 1 (2006) 32-46.