

Priprema i karakterizacija PEO/ES kompozita

Lončar, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:148339>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-05**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PEO/ES KOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

IVANA LONČAR

Matični broj: 29

Split, listopad 2020.

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

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PEO/ES KOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

IVANA LONČAR

Matični broj: 29

Split, listopad 2020.

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

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEO/ES
COMPOSITE**

BACHELOR THESIS

IVANA LONČAR

Parent number: 29

Split, October 2020.

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski stručni studij: Zaštita i uporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 25. 09. 2019.

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

Pomoć pri izradi: Anita Jenjić, ing. i Katica Jurić, ing.

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PEO/ES KOMPOZITA

Ivana Lončar, 29

Sažetak: Svrha ovog rada bila je pripremiti uzorke kompozita PEO/ES različitih sastava na laboratorijskom ekstruderu pri čemu tijekom ekstrudiranja nije došlo do toplinske razgradnje. Pomoću infracrvene spektroskopije Fourierovom transformacijom istraživao je utjecaj mljevenih ljuskica jaja na strukturu poli(etilen-oksida) i postojanje možebitnih interakcija u kompozitima. Zaključeno je kako dodatak mljevenih ljuskica jaja ne utječe na strukturu PEO-a. Diferencijalna pretražna kalorimetrija primijenjena je kako bi se utvrdio utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinska svojstva PEO-a. Dodatak mljevenih ljuskica jaja neznatno utječe na vrijednosti staklišta, dok talište i kristalište PEO-a praktički ostaju nepromijenjeni. Utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinsku stabilnost PEO-a istraživana je primjenom termogravimetrijske analize. Može se zaključiti da dodatak mljevenih ljuskica jaja neznatno utječe na povećanje toplinske stabilnosti PEO-a u istraživanim kompozitima.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, ljuskice jaja, poli(etilen-oksida), termogravimetrijska analiza

Rad sadrži: 52 stranice, 41 sliku, 5 tablica i 47 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - predsjednik
2. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić - član - mentor

Datum obrane: 02. listopada 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate professional study: Materials protection and recycling

Scientific area: Tehnical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was aproved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 28, September 25th, 2019

Mentor: Ph. D. Miće Jakić, assistant professor

Technical assistance: Anita Jenjić i Katica Jurić

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEO/ES COMPOSITE

Ivana Lončar, 29

Abstract: The purpose of this study was to prepare samples of PEO/ES composites of different compositions on the laboratory extruder without thermal degradation. The effect of ground egg shells on the structure of poly(ethylene oxide) and the existence of possible interactions in composites were investigated by Fourier infrared spectroscopy. It was concluded that the addition of ground egg shells does not affect the structure of the PEO. Differential scanning calorimetry was applied to determine the effect of the addition of ground egg shells on the thermal properties of PEO. The addition of ground egg shells slightly affects the values of the glass, while the melting point and crystalization of PEO practically remained unchanged. The influence of the addition of ground egg shells on the termal stability of PEO was investigated using thermogravimetric analysis. It can be concluded that the addition of ground egg shells slightly affects the increase of the thermal stability of PEO in the investigated composites.

Keywords: differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, eggshell, poly(ethylene oxide), thermogravimetric analysis

Thesis contains: 52 pages, 41 figures, 5 tables and 47 references

Original in: Croatian

Deffence committe:

1. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant professor - chair person
2. PhD, Ladislav Vrsalović, full professor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant professor – member - supervisor

Deffence date: October 2nd, 2020

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakića, u razdoblju od lipnja do rujna 2020. godine.

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Mići Jakiću na pomoći svojim stručnim savjetima i objašnjenjem nepoznatog koje mi je pružio tijekom izrade Završnog rada.

Zahvaljujem i ostalim djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju, a posebice laboranticama Aniti Jenjić, ing. i Katici Jurić, ing. koje su mi uvelike pomogle prilikom obavljanja eksperimentalnog dijela rada.

Također, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili najveća podrška tokom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti kompozite poli(etilen-oksida) s mljevenim ljuskicama jaja različitih sastava ekstrudiranjem na laboratorijskom jednupužnom ekstruderu.
2. Utvrditi utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na strukturu poli(etilen-oksida) primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.
3. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrditi utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinska svojstva poli(etilen-oksida).
4. Utvrditi utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida) primjenom termogravimetrijske analize.

SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je pripremiti uzorke kompozita PEO/ES različitih sastava na laboratorijskom ekstruderu pri čemu tijekom ekstrudiranja nije došlo do toplinske razgradnje. Pomoću infracrvene spektroskopije Fourierovom transformacijom istraživana je utjecaj mljevenih ljuskica jaja na strukturu poli(etilen-oksida) i postojanje možebitnih interakcija u kompozitima. Zaključeno je kako dodatak mljevenih ljuskica jaja ne utječe na strukturu PEO-a. Diferencijalna pretražna kalorimetrija primijenjena je kako bi se utvrdio utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinska svojstva PEO-a. Dodatak mljevenih ljuskica jaja neznatno utječe na vrijednosti staklišta, dok talište i kristalište PEO-a praktički ostaju nepromijenjeni. Utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinsku stabilnost PEO-a istraživana je primjenom termogravimetrijske analize. Može se zaključiti da dodatak mljevenih ljuskica jaja neznatno utječe na povećanje toplinske stabilnosti PEO-a u istraživanim kompozitima.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, ljuskice jaja, poli(etilen-oksid), termogravimetrijska analiza

SUMMARY

The purpose of this study was to prepare samples of PEO/ES composites of different compositions on the laboratory extruder without thermal degradation. The effect of ground egg shells on the structure of poly(ethylene oxide) and the existence of possible interactions in composites were investigated by Fourier infrared spectroscopy. It was concluded that the addition of ground egg shells does not affect the structure of the PEO. Differential scanning calorimetry was applied to determine the effect of the addition of ground egg shells on the thermal properties of PEO. The addition of ground egg shells slightly affects the values of the glass, while the melting point and crystalization of PEO practically remained unchanged. The influence of the addition of ground egg shells on the thermal stability of PEO was investigated using thermogravimetric analysis. It can be concluded that the addition of ground egg shells slightly affects the increase of the thermal stability of PEO in the investigated composites.

Keywords: differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, eggshell, poly(ethylene oxide), thermogravimetric analysis

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. Polimeri	2
1.2. Polimerni kompoziti	4
1.3. Poli (etilen-oksidi).....	6
1.3.1. Primjena poli(etilen-oksida).....	8
1.4. Jaje.....	9
1.4.1. Građa jajeta	9
1.4.2. Ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta	9
1.4.2.1. Primjena ljuske jajeta	11
1.5. Dosadašnja istraživanja polimernih kompozita s ljuskama jaja.....	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
2.1. Materijali	14
2.2. Priprema kompozita PEO/ES	14
2.3. Karakterizacija kompozita PEO/ES	15
2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	15
2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	16
2.3.3. Termogravimetrijska analiza.....	19
3. REZULTATI I RASPRAVA	21
3.1. Priprema kompozita PEO/ES	21
3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	22
3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	32
3.4. Termogravimetrijska analiza.....	38
4. ZAKLJUČCI	48
5. LITERATURA.....	49

UVOD

Polimerni kompoziti su materijali koji se sastoje od dva ili više materijala i čine višefazne materijale. Sastoje se od polimera u kojem je dispergirano punilo, polimer predstavlja matricu, a punilo predstavlja ojačalo. Osnovni razlog zašto su se polimerni materijali počeli koristiti kao matrice kompozita je njihova niska gustoća i relativno dobra čvrstoća i tvrdoća.^{1,2}

Polieteri su spojevi koji se sastoje od najmanje jedne eterske skupine. Najjednostavniji polieter je polimer opće formule $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, poznat pod nazivom poli(etilen-oksidi). Naziva se još i poli(oksi-etilen) (POE) i poli(etilen-glikol) (PEG). Kisikov atom u strukturi mu omogućava miješanje s drugim polimerima s kojima se povezuje vodikovim vezama. Nije topljiv u dietil-eteru i heksanu.³ PEO je djelomično kristalan polimer, visokog stupnja kristalnosti.⁴ Za poboljšanje temeljnih svojstava polimernog materijala, kao što su čvrstoća, žilavost, tecivost taljevine, električna i toplinska vodljivost koriste se razna punila. Najpoznatija punila i ojačala su kalcijev karbonat, silicijev dioksid, silikati, aluminijev oksid, staklena vlakna, polimerna vlakna, tehnički ugljik (čaga), drveno brašno i dr.⁵ S obzirom na pitanja održivog razvoja i želje za pronalaskom ekološki prihvatljivih materijala sve više se upotrebljavaju punila iz obnovljivih i bioloških izvora, a to su sipina kost, pepeo od riže i prah ljuske od jaja.⁶ Ljuska jajeta predstavlja čvrsti zaštitni pokrov jajeta. Sastoji se od tri sloja: kutikule, teste i mamilarnog sloja. Vanjska površina ljuske jajeta pokrivena je proteinima koji djeluju kao topljivi priključci za pore u ljuskama, mucinima.⁷

U ovom radu pripravljena je mješavina kompozita poli(etilen-oksida) s mljevenim ljuskicama jaja različitih sastava ekstrudiranjem na laboratorijskom jednopusnom ekstruderu. Utvrđen je utjecaj dodatka mljevenih ljuski jaja na poli(etilen-oksidi) primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. Određen je utjecaj i na toplinska svojstva poli(etilen-oksida) uz pomoć diferencijalne pretražne kalorimetrije, a primjenom termogravimetrijske analize utvrđen je utjecaj na toplinsku stabilnost PEO-a.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, tako da su i njihove dimenzije također vrlo velike. Većina makromolekula sastavljena je od istovrsnih ponavljanih jedinica pa se nazivaju polimerima. Naziv polimer grčkog je podrijetla, nastao od riječi *poli* (mnogo) i *meros* (dio). Prvi put ga je upotrijebio švedski kemičar J. J. Berzelius 1833., tako što je kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekulske mase nazvao polimerima. Međutim, dugo vremena se smatralo da su polimeri agregirane, asocirane, sekundarnim vezama linearno ili ciklički povezane niskomolekulske tvari.⁵ Rasprave o građi polimernih molekula vođene su među znanstvenicima do 1924. kad je njemački kemičar H. Staudinger uveo pojam *makromolekula*. Za te radove dodijeljena mu je Nobelova nagrada 1953. godine. Pod pojmom polimeri se danas podrazumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule. Polimeri mogu postojati u čvrstom i kapljevitom stanju, ali ne mogu postojati u plinovitom agregatnom stanju. Mogu se naći u četiri deformacijska stanja, u kristalnom, staklastom, gumastom i viskofluidnom. Polimeri se mogu podijeliti na više skupina:

A. Prema podrijetlu

- a) prirodni polimeri (celuloza, škrob, svila, vuna, pamuk, kaučuk i biopolimeri)
- b) sintetski polimeri (organski i anorganski)

B. Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja

- a) adicijski (lančani)
- b) kondenzacijski (stupnjeviti)

C. Prema tipu ponavljanih jedinica

- a) homopolimeri (polimeri koji se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih jedinica)
- b) kopolimeri (polimeri koji sadrže jednu ili više vrsta ponavljanih jedinica)

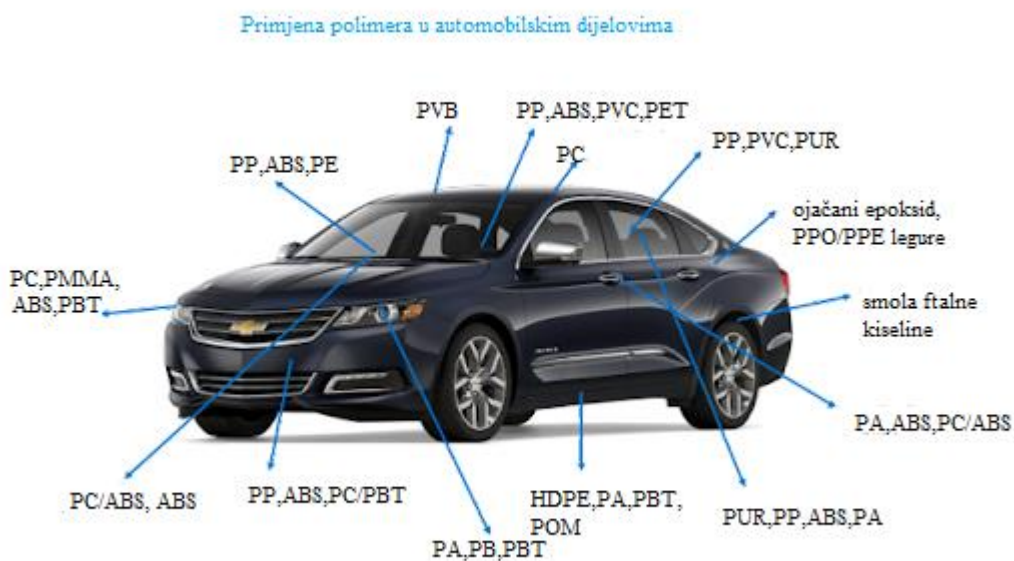
D. Prema obliku makromolekule

- a) ravnolančani
- b) razgranati
- c) umreženi
- d) trodimenzionalni

E. Prema primjenskim svojstvima

- a) plastični materijali (poliplasti)-termoplastične mase (plastomeri) i termoreaktivne plastične mase (duromeri)
- b) elastomeri (amorfne polimerne tvari koje su pri sobnoj temperaturi u gumastom stanju)
- c) vlakna (prirodna, modificirana, sintetska)
- d) premazi, veziva, ljepila, funkcionalni polimeri (ionski izmjenjivači, membrane, katalizatori itd.).

Polimerni materijali imaju specifična svojstva i raznoliku primjenu. Primjenjuju se u gotovo svim područjima čovjekove djelatnosti. Polimeri se zbog svojih karakterističnih svojstava kao što su relativno niska gustoća, lagana preradba, niska električna provodnost te dobra zvučna i korozijska zaštita sve više koriste kao konstrukcijski materijali.⁸ Primjena polimera također je raširena u automobilske i farmaceutskoj industriji. Većina polimera su izolatori, a ne vodiči te je stoga njihova primjena široka i u elektronici.

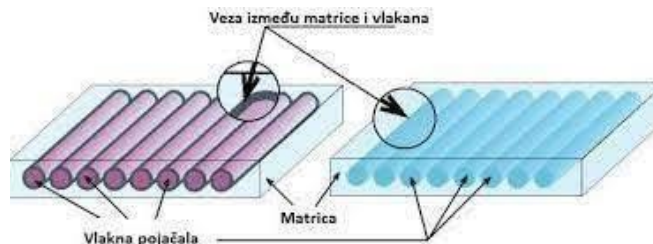


Slika 1. Primjena polimera u automobilske industriji⁹

1.2. Polimerni kompoziti

Kompozitni materijal je materijal koji se sastoji od dvije ili više fizički različitih i mehanički odvojivih faza. Predstavlja heterogeni sustav kontrolirane disperzije jedne faze u drugoj. Mehanička svojstva kompozita bolja su od svojstava ishodnih komponenata. Komponente moraju biti prisutne po cijelom presjeku tako da je materijal u dovoljno velikim područjima homogen.¹ Razvoj kompozita usmjeren je na razvoj materijala unaprijeđenih mehaničkih, toplinskih i kemijskih svojstava u odnosu na polazne materijale. Pripravom kompozita postiže se veća čvrstoća, dimenzijska stabilnost, udarna žilavost, veći modul elastičnosti, niža cijena te modifikacija električnih svojstava.

Osnovna definicija kompozita glasi: kompoziti su homogeni materijali dobiveni spajanjem dvaju ili više različitih materijala (punila ili ojačala s kompatibilnom matricom kao vezivom) s ciljem postizanja specifičnih karakteristika i svojstava.¹ Matrica služi za prijenos i raspodjelu opterećenja na punilo ili ojačalo, kao zaštita punila ili ojačala od vanjskih utjecaja te daje oblik izratku.



Slika 2. Struktura kompozita¹⁰

Podjela kompozita najčešće je s obzirom na:

- materijal matrice
- oblik ojačala

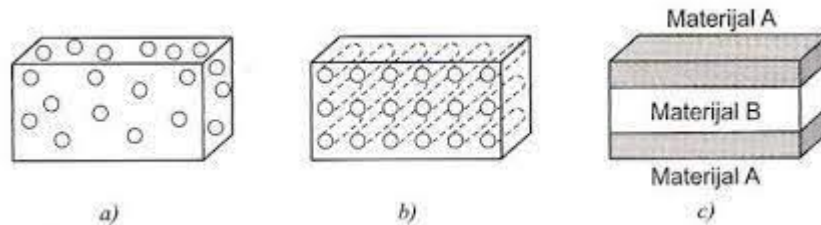
Na temelju ove podjele pretpostavlja se da su osnova (matrica) kompozita: metali, keramika, odnosno polimeri, pa tako postoje razne vrste kompozita koji mogu biti spoj: metal-metal, metal-keramika, metal-polimer, keramika-polimer, polimer-polimer, polimer-metal.²



Slika 3. Podjela kompozita s obzirom na matricu i ojačala¹¹

Ojačala povećavaju modul i čvrstoću matrice, smanjuju rastezljivost te snižavaju cijenu. Prema obliku ojačala kompoziti mogu biti:

- kompoziti ojačani česticama
- kompoziti ojačani vlaknima
- strukturni kompoziti.



Slika 4. Podjela kompozita prema obliku ojačala: a) kompozit ojačan česticama, b) kompozit ojačan vlaknima, c) strukturni kompoziti²

Kao i svaki materijali, tako i kompozitni imaju mnoge prednosti i nedostatke. Neke od prednosti kompozitnih materijala su mogućnost izrade vrlo složenih oblika, mogućnost spajanja dijelova tijekom samog postupka proizvodnje i dimenzijska stabilnost pri ekstremnim radnim uvjetima. U nedostatke se ubrajaju konstrukcijski problemi, interlaminarna naprezanja, nelinearno ponašanje materijala i slično.²

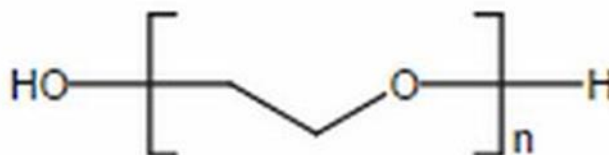
Prve polimerne matrice u kompozitima bili su duromeri (epoksidne smole, nezasićeni poliesteri, vinil-esterske smole, fenolne smole i poliamidi). Zatim slijede plastomeri, manje kruti i čvrsti kompoziti u odnosu na duromere. Pokazuju veću žilavost, kraće

vrijeme prerade, mogućnost ponovnog oblikovanja, mogućnost oporabe, veliku viskoznost polimerne taline (nedostatak) i nagli razvoj u auto-industriji.¹ Polimerni kompoziti ojačani česticama su najjeftiniji kompoziti. Ovisno o veličini čestica dijele se na:¹

- kompozite s velikim česticama – čestice ograničavaju gibanje matrice
- disperzijski ojačane kompozite – čestice veličine 10 – 100 nm, matrica podnosi glavninu opterećenja, a male čestice ograničavaju plastičnu deformaciju.

Polimerni kompoziti ojačani vlaknima su najvažniji kompozitni materijali i imaju složeni sustav preradbe. Termoplasti su najčešće ojačani kratkim vlaknima, dok su duroplasti najčešće ojačani dugim vlaknima. Svojstva kompozita ovise o tipu, udjelu, raspodjeli i orijentaciji vlakana. Predviđanje svojstava polimernih kompozita temelji se na nizu teorija, a svaka pretpostavlja da nema kemijskih interakcija između komponenata. Vrste vlakana su staklena vlakna (E-staklo, S-staklo, C-staklo: vlakna promjera 3...20 μm), ostala anorganska vlakna (kvarcna, keramička, metalna, azbestna), ugljikova (grafitna, karbonska) i organska vlakna (prirodna i sintetska).¹

1.3. Poli(etilen-oksidi)

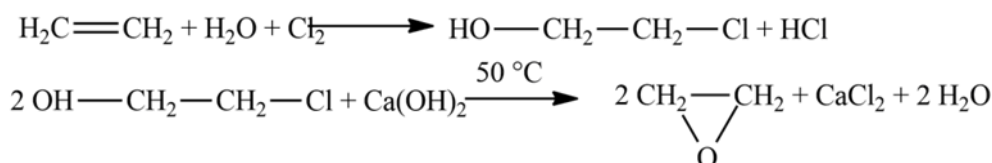


Slika 5. Struktura PEG-a¹²

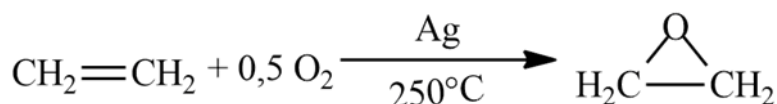
Poli(etilen-oksidi) je najjednostavniji polieter, polimer opće formule $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. Polieteri su spojevi koji imaju najmanje jednu etersku skupinu. Poznat je i kao poli(oksi-etilen) (POE) i poli(etilen-glikol) (PEG). Naziv PEO upotrebljava se za polimere molekulske mase iznad 20 000 g mol^{-1} , PEG za polimere molekulske mase ispod 20 000 g mol^{-1} , a POE za polimere bilo koje molekulske mase. Miješanje PEO s drugim polimerima omogućava atom kisika povezivanjem vodikovim vezama, ali ga u isto vrijeme čini nestabilnim. Topljiv je u vodi (pri sobnoj temperaturi u svim omjerima) i u nekoliko organskih otapala (kloroform, dikloretna, benzen, toluen). Nije topljiv u dietil-eteru i heksanu.³ PEO je djelomično kristalan polimer, visokog stupnja

kristalnosti (preko 70%), tališta 57-73°C ovisno o molekulskoj masi s temperaturom staklastog prijelaza pri -55 °C.⁴ Otopine PEO-a većih molekulskih masa su vrlo viskozne pri niskim koncentracijama, dok pri koncentracijama većim od 20% postaju elastični gel. Osim razlike u molekulskoj masi, PEG i PEO razlikuju se po krajnjim skupinama, PEO ima metilnu skupinu (CH₃), a PEG hidroksilnu skupinu (OH). PEO i PEG imaju gotovo identična kemijska svojstva, dok im se fizikalna svojstva razlikuju zbog utjecaja duljine lanca o čemu ovisi i samo područje primjene.¹³

PEO se dobiva polimerizacijom etilen-oksida u prisustvu katalizatora. Prvo je potrebno dobiti etilen-oksid, zatim slijedi polimerizacija u poli(etilen-oksid). Metoda dobivanja polimera etilen oksida ovisi o određenim svojstvima PEO-a. Reakcija polimerizacije EO-a je egzotermna. EO se industrijski dobiva isključivo iz etilena pomoću dva industrijska procesa (neizravna oksidacija etilena, odnosno klorhidrinski proces i izravna oksidacija etilena).



Slika 6. Proces neizravne oksidacije etilena



Slika 7. Proces izravne oksidacije etilena

EO ili razni epoksidi i drugi ciklički eteri mogu se polimerizirati anionskim, kationskim i koordinacijskim katalizatorom.¹⁴ Anionski način dobivanja PEO-a je povoljniji od kationskog jer se dobiva raspodjela veličine molekulske mase u uskim granicama. Kod pripreme polimera s manjom molekulskom masom (300 do 10 000 g mol⁻¹) koriste se alkalijski katalizatori za polimerizaciju (npr. NaOH, KOH, Na₂CO₃). Kod pripreme polimera s većom molekulskom masom kao katalizatori polimerizacije se koriste organski spojevi magnezija, aluminija i kalcija, za sprečavanje koagulacije polimernih lanaca dodaju se kelatni spojevi, a sama polimerizacija se provodi u suspenziji.¹⁴

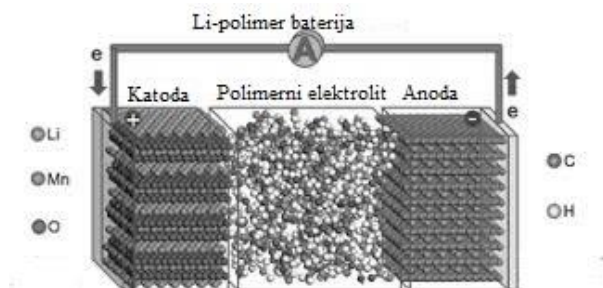
1.3.1. Primjena poli(etilen-oksida)

Poli(etilen-oksid) je komercijalno dostupan u širokom području molekulskih masa (20 000 - 8 000 000).¹⁵⁻¹⁷ Primjena PEO značajna je u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, medicini, u proizvodnji papira i premaza.¹⁷⁻¹⁹ U medicini i farmaciji provode se istraživanja s ciljem njegove primjene za izradu tableta s kontroliranim otpuštanjem aktivne komponente lijekova.¹⁷



Slika 8. Primjena PEG-a u medicini (za uporabu u čišćenju debelog crijeva kao pripravak za kolonoskopiju kod odraslih)²⁰

Budući da PEO pokazuje svojstva vodljivosti koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-ionskih baterija, gdje se polimerna baterija formira u obliku sendvič strukture tako da je polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode.²¹ Veliki problem njegove upotrebe kao polimernog elektrolita predstavlja to što je djelomično kristalan polimer niskog tališta, a pri sobnoj temperaturi vodljivost mu je manja od 10^{-6} Scm^{-1} . Vodljivost PEO-a može se povećati dodatkom različitih metalnih soli i pripremom polimernih nanokompozita.²²



Slika 9. Li-polimer baterije²³

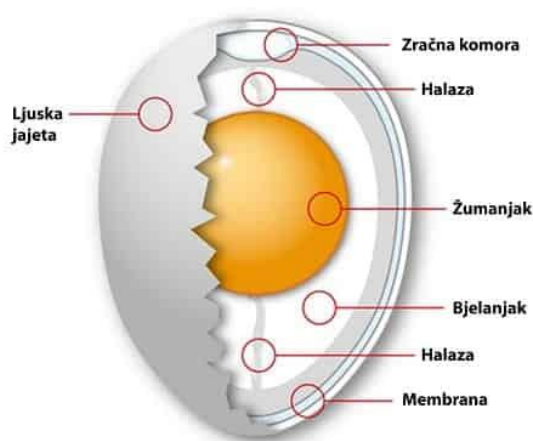
Zbog velike topline taljenja, u novije vrijeme PEO se koristi kao materijal za pohranu toplinske energije. Zbog svoje niske toksičnosti i biorazgradljivosti, PEG se

upotrebljava u medicini i kao pomoćna tvar u farmaceutskoj industriji. Dimetileter PEG-a osnovni je sastojak Selexola, otapala koje se upotrebljava tijekom spaljivanja ugljena pri provedbi kombinirano plinsko-parnog procesa (IGCC) s ciljem uklanjanja CO₂ i H₂S iz otpadnih plinova. Provedena su istraživanja koja pokazuju da se cijepljenjem PEG-a na površinu PVC-a mogu dobiti materijali kompatibilni s ljudskim tkivom i krvlju.²⁴ Također, istražuje se njegova primjena u izradi zaštitnih prsluka i tetovaža za nadzor dijabetesa.²⁵

1.4. Jaje

1.4.1. Građa jajeta

Jaje se uglavnom sastoji od četiri osnovne strukture: ljuske jajeta, membrane ljuske jajeta, bjelanjka i žumanjka. Bjelanjak i žumanjak su puni proteinima i hranjivim tvarima te zbog toga predstavljaju koristan dio jajeta, dok se kruti zaštitni sloj zajedno s membranom većinom baca u koš za otpatke.⁷

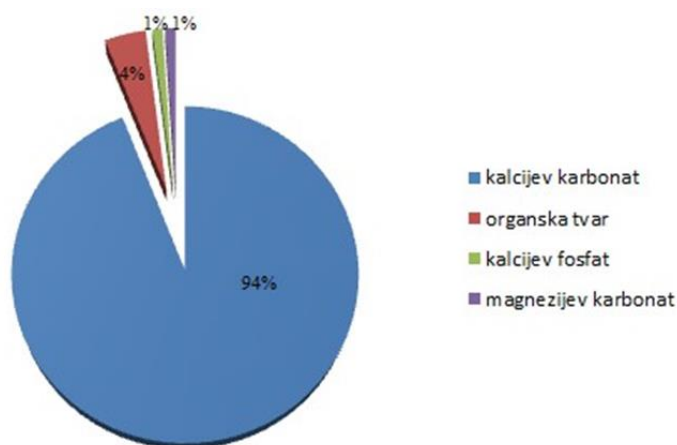


Slika 10. Građa jajeta²⁶

1.4.2. Ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta

Ljuska jajeta predstavlja čvrsti zaštitni pokrov jajeta i sastoji se od tri sloja- kutikule, teste i mamilarnog sloja. Kutikula je sušena sluz podrijetlom iz ptičje maternice. Služi

za zaštitu embrija od bakterijskih infekcija i regulira isparavanje vlage.⁷ Testa je sloj od kalcijevog karbonata koji osigurava kalcij za rast jajeta te pomaže u formiranju boje jajeta. Posljednji, mamilarni sloj daje temelj testu te omogućava kontakt s membranama ljuske jajeta. Kutikula i mamilarni slojevi zajedno čine matriks sastavljen od proteinskih vlakana koji se veže na kristal kalcita (CaCO_3). Također su izgrađena na način da tvore razne kružne otvore (pore) koji omogućuju transpiraciju vode i izmjenu plinova kroz ljusku. Procjenjuje se da ljuska jajeta ima između 7000 i 17000 pora. Vanjska površina ljuske jajeta prekrivena je mucinima, proteinima koji djeluju kao topljivi priključci za pore u ljuskama. Različite ptice imaju različite debljine ljuske jajeta. Pretpostavlja se da je debljina ljuske jajeta ovisna o apsorpciji kalcija za vrijeme rasta. Veličina jajeta ovisi o veličini žumanjka, a oblik mu podsjeća na „rotacijski elipsoid“ s jednim krajem većim od drugog. Obojenje ljuske jajeta nastaje zbog taloženja pigmenta tijekom formiranja jajeta u jajovodu. Osim obične bijele boje, postoje i razne atraktivne boje kao što su sjajna, smaragdno zelena, plava, zelenkasto-crna, smeđe-narančasta, smeđa s crnom oznakom te jaja s crvenim nijansama.⁷ Ljuska jajeta u najvećoj mjeri se sastoji od karbonata, uz njih sadrži i sulfite, fosfate kalcija, magnezija i organskih tvari. Mn, Cu, Fe i Sr su elementi prisutni u tragovima unutar ljuske jajeta. Na slici 11 prikazani su omjeri glavnih sastojaka ljuske jajeta:



Slika 11. Omjeri glavnih sastojaka ljuske jajeta⁷

Gustoća ljuske jajeta iznosi oko $2,53 \text{ g cm}^{-3}$. U omjerima, glavni sastojci ljuske jajeta su: kalcijev karbonat (94%), organska tvar (4%), kalcijev fosfat (1%) i magnezijev karbonat (1%).⁷

Membrana ljuske jajeta dijeli se na dvije membrane koje se nalaze neposredno ispod ljuske jajeta i nazivaju se unutarnja i vanjska membrana. Vanjska strana membrane prianja na mamilarni sloj ljuske, dok unutarnja membrana ljuske okružuje tekućinu jajeta. Ove dvije membrane se odvajaju na većem kraju jajeta i stvaraju razmak između njih nazvan „zračna komora“. Membrana ljuske jajeta sadrži poroznu i vlaknastu strukturu koja je zaslužna za dobra apsorpcijska svojstva. To je prirodni amorfni biomaterijal složene strukture sastavljene od stabilnih vlakana netopljivih u vodi. Obično je svijetlo roza dvoslojna membrana kojoj je svaki sloj sastavljen od proteinskih vlakana postavljenih tako da tvore polupropusne membrane. Debljina ova dva sloja iznosi oko 100 μm .⁷ Membrana ljuske jajeta se sastoji od proteina (60%), kolagena (35%), glukozamina (10%), hondroitina (9%) i hijaluronske kiseline (5%) te od ostalih anorganskih komponenata poput Ca, Mg, Si, Zn i drugih u manjim omjerima.⁷ Površina membrane sastoji se od pozitivno nabijenih mjesta nastalih posljedicom bočnih aminokiselinskih lanaca te aktivne površine koja sadrži funkcijske skupine kao što su hidroksilna (-OH), tiolna (-SH), karboksilna (-COOH), amino (-NH₂) i dr. Zahvaljujući prisutnosti različitih funkcijskih skupina, membrana ljuske jajeta može se primjeniti kao potencijalni adsorbens.²⁷

1.4.2.1. Primjena ljuske jajeta

Potrošnja kokošjih jaja na svjetskoj razini je velika što za posljedicu donosi velike količine otpada, pogotovo membrane ljuske jajeta i ljuski jaja što u prehrambenoj industriji predstavlja problem za zbrinjavanje. S druge strane, to ih čini lako dostupnim sirovinama koje se mogu iskoristiti u razne svrhe. Ljuska jajeta predstavlja bogat izvor minerala koji služi kao farmaceutska pomoćna supstanca, osnovni materijal za razvijanje ljekovitih i zubnih pripravaka, dodatak hrani i dodatak kalciju, razrjeđivač čvrstih oblika doziranja, komponenta poljoprivrednog gnojiva i kao komponenta za koštane implantate.²⁸ Proizvedena su mnoga istraživanja na ljuskama jajeta u svrhu otkrivanja njene primjene. Među njima je istraživanje otpadne ljuske jajeta kao jeftinog krutog katalizatora za proizvodnju biodizela. Utvrđeno je da se visoki aktivni, višekratni kruti katalizator može dobiti jedino kalciniranjem ljuske jajeta. Korištenje ljuske jajeta u ove svrhe osigurava financijski učinkovit i ekološki prihvatljiv način recikliranja ovog

čvrstog otpada ljuske jajeta, smanjuje štetni učinak na okoliš i cijenu biodizela kako bi bio konkurentan naftnom dizelu.²⁹ Provedena su i istraživanja kojima je cilj procijeniti sposobnost komposta dobivenog kompostiranjem industrijske ljuske jajeta za uklanjanje olova (Pb) i cinka (Zn) u kiselom tlu zagađenom rudarskim djelatnostima. Zreli kompost bez ljuske jajeta i prirodna ljuska jajeta također su testirani kao izmjene tla za usporedbu. Korištene su tri različite količine za svaki materijal, osiguravajući istu količinu u smislu neutralizacije kapaciteta. Pokusi inkubacije provedeni su u kontroliranim uvjetima, dok su emisije CO₂ praćene 94 dana. Procijenjena je ekološka dostupnost elemenata Pb i Zn u kontaminiranom tlu, a biološki testovi provedeni su na kraju inkubacijskog razdoblja. Kompost je povisio pH tla na 6 i smanjio udio frakcije Pb i Zn u tlu za više od 95%. Smanjen je i negativan utjecaj na okoliš. Ovim istraživanjem može se zaključiti da je ljuska jajeta djelotvoran materijal za „in situ“ sanaciju onečišćenog tla s elementima Pb i Zn.³⁰

Ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta su porozni materijali koji se mogu iskoristiti kao učinkovit adsorbens za ekonomično uklanjanje opasnih kemikalija i smanjenje opterećenja na odlagalištima. Zadnjih desetak godina materijali od jaja, posebno ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta koriste se u tretiranju otpadnih voda za otklanjanje opasnih organskih i anorganskih supstanci.⁷

1.5. Dosadašnja istraživanja polimernih kompozita s ljuskama jaja

Tijekom izrade ovog završnog rada, pregledom dostupne literature nisu pronađeni radovi na temu polimernih kompozita poli(etilen-oksida) ili poli(etilen-glikola) s ljuskama jajeta. Međutim, pronađena su istraživanja miješanja nekih polimernih kompozita s ljuskama jaja. Ljuske jajeta primjenjivane su kao punila u pripremi PVC (poli(vinil-klorid)) kompozita. Pregledom dostupne literature³¹⁻³⁴ mješavine PVC/ES pripremljene su primjenom Brabender gnjetalice pri prosječnoj temperaturi 180°C i dodatno toplo prešane u hidrauličnoj preši. Zaključak je da se dodatkom ljuskica jaja poboljšavaju mehanička svojstva PVC-a, što značajno ovisi o udjelu i veličini čestica punila. Također, primjenom TG i DSC analiza dokazano je da ugrađivanje kalciniranog jajeta u prahu u matricu polipropilena (PP) povećava toplinsku stabilnost PP-a, pri čemu značajno ne utječe na temperature taljenja uz smanjuje kristalnosti kompozita.³⁵

Istraživan je i utjecaj ljuske jajeta na mehanička i fizikalna svojstva prirodne gume. Proučavana je elastičnost, izduženje, tvrdoća, otpornost i specifična težina. Rezultati su pokazali da su se tvrdoća, modul elastičnosti i specifična težina povećali s povećanjem udjela praha.³⁶

Kalcinirani prah od ljuske jajeta (CESP) pokazao se kao dobro funkcionalno punilo za polietilen visoke gustoće (PE-HD). Povećanjem sadržaja CESP-a povećao se Youngov modul, modul savijanja i čvrstoća kompozita.⁶

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu istraživanih kompozita PEO/ES upotrijebljeni su sljedeći materijali:

- ✓ poli(etilen-oksid) (PEO) – Polyox(TM) WSR N10 (The Dow Chemical Company, SAD), $100\,000\text{ g mol}^{-1}$
- ✓ ljuske jaja (ES) - pripremljene na Zavodu za anorgansku tehnologiju (doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek), promjera čestica $0,250\text{ }\mu\text{m}$.

2.2. Priprema kompozita PEO/ES

Kompoziti PEO/ES različitih sastava (100/0, 99/1, 98/2, 95/5, 90/10) pripremljeni su miješanjem prahova u laboratorijskom ekstruderu (slika 12), odnosno ekstrudiranjem pri temperaturi od $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ i brzini pužnog vijka od 120 min^{-1} . Čiste ljuskice jaja, odnosno kompozit sastava 0/100 nije bilo moguće pripremiti ekstrudiranjem pri zadanim uvjetima u navedenom jednupužnom ekstruderu. Čiste ljuskice jaja su analizirane u obliku praha, kako su i dobivene.



Slika 12. Laboratorijski jednupužni ekstruder Dynisco (Qualitest, SAD)

Sastav uzoraka, odnosno kompozita PEO/ES prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Sastav kompozita PEO/ES

Oznaka kompozita PEO/ES	Sastav			
	PEO / mas. %	ES / mas. %	PEO / g	ES / g
100/0	100	0	50,0	0,0
99/1	99	1	49,5	0,5
98/2	98	2	49,0	1,0
95/5	95	5	47,5	2,5
90/10	90	10	45,0	5,0

2.3. Karakterizacija kompozita PEO/ES

2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) primijenjena je za procjenu utjecaja dodatka mljevenih ljuskica jaja na strukturu poli(etilen-oksida). U tu svrhu upotrijebljen je FT-IR spektrofotometar Spectrum One (PerkinElmer, SAD) u području valnih brojeva $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ uz rezoluciju od 4 cm^{-1} . FT-IR spektrogrami snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.



Slika 13. FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin-Elmer) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom.³⁷

HATR tehnika ne zahtijeva posebnu pripremu za analizu. Mora se osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala od ZnSe što se postiže pomoću ručice za primjenu sile i odgovarajućeg poklopca. Kako bi se kompenzirao utjecaj podloge (npr. kristal ZnSe) na spektar samog uzorka, nužno je prije spektroskopiranja uzorka provesti tzv. referentno mjerenje kojim se snimi spektar podloge na koju je uzorak nanesen ili se snimi okolina uzorka. Na taj način je omogućena tzv. pozadinska korekcija (engl. *background*) i osigurano da dobiveni spektar potječe isključivo od uzorka.

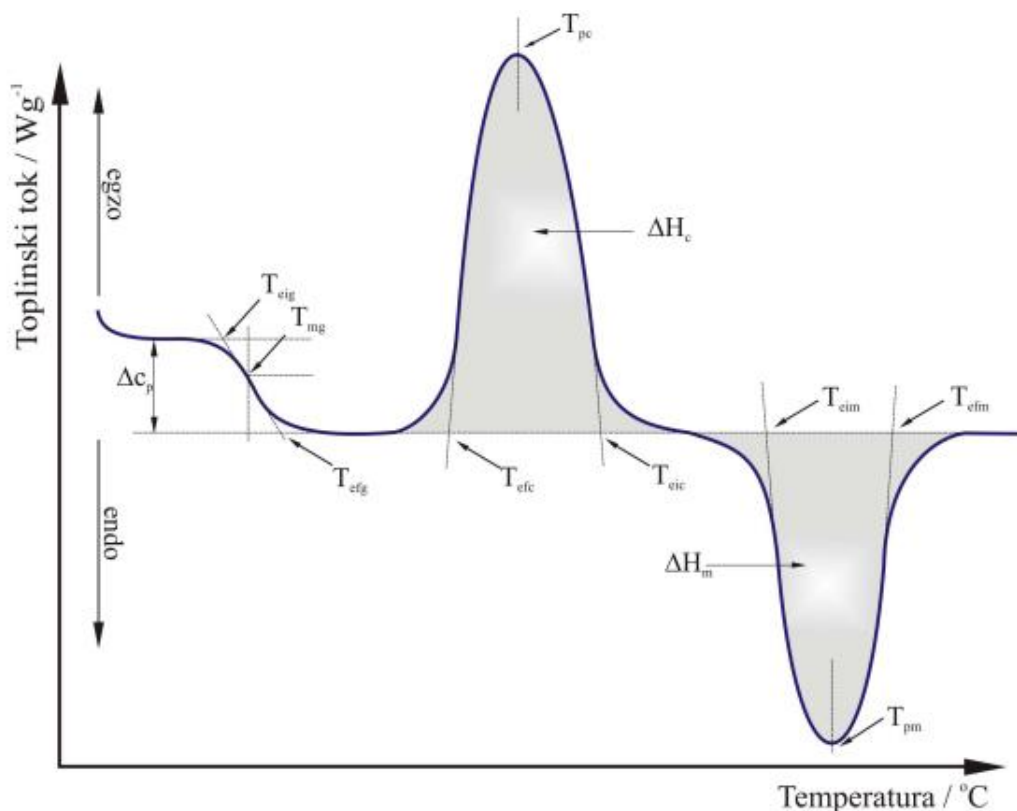
2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje utjecaja dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinska svojstva poli(etilen-oksida) provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^e (Metler Toledo, Švicarska) u struji dušika ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) od $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ do $110 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom od $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



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

Rezultat analize je DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su u svrhu usporedbe svedene na jediničnu masu (normalizirane). Snimanje i obrada podataka provodi se pomoću STAR^e software-a. Na slici 15 prikazan je opći DSC termogram na kojem su zabilježene sve moguće toplinske promjene u uzorku i iz kojeg se izravno mogu očitati temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka te djelomična ili ukupna entalpija. Entalpijske promjene prikazane su na termogramu maksimumom ili minimumom na krivulji, a površina ispod endoternog ili egzoternog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene toplinske energije zbog čega je DSC uređaj u biti kalorimetar.³⁸



Slika 15. Opći prikaz DSC termograma i podataka koji se iz njega mogu odrediti²⁵

Tablica 2. Određivanje značajki DSC krivulja prema normama HRN EN ISO 11357-2: 201339 i HRN EN ISO 11357-3: 201140

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

2.3.3. Termogravimetrijska analiza

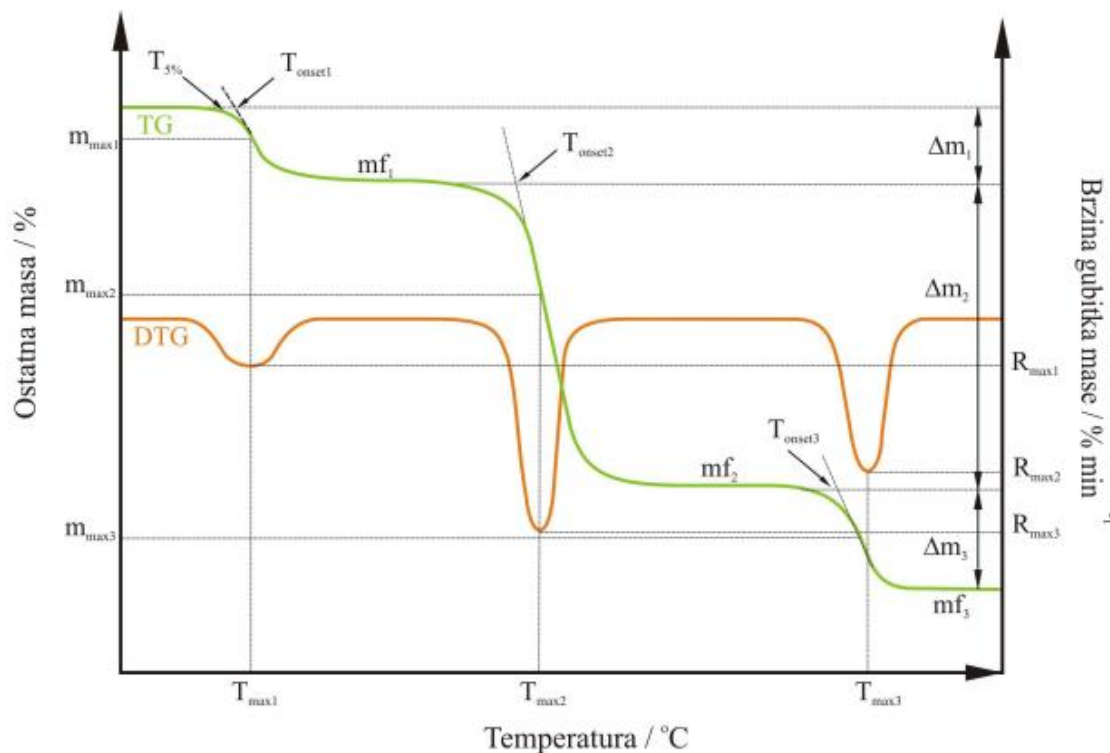
Toplinska razgradnja, odnosno utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida), provedena je termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD) u struji dušika ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) u temperaturnom području ($50\text{--}600$) $^{\circ}\text{C}$ pri $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Slika 16. Termogravimetar Pyris 1 TGA

Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima stalne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini zagrijavanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlage, otapala, omekšavala, nesagorivog materijala: pepeo, anorgansko punilo, itd.) ili udjel toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari.

Rezultat dinamičke TG razgradnje je TG krivulja ovisnosti gubitka mase uzorka o temperaturi, kao i odgovarajuća derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja, ovisnost brzine gubitka mase uzorka o temperaturi, slika 17.



Slika 17. Određivanje značajki TG/DTG krivulja²⁵

Iz TG/DTG krivulja na slici 17 određene su sljedeće značajke:

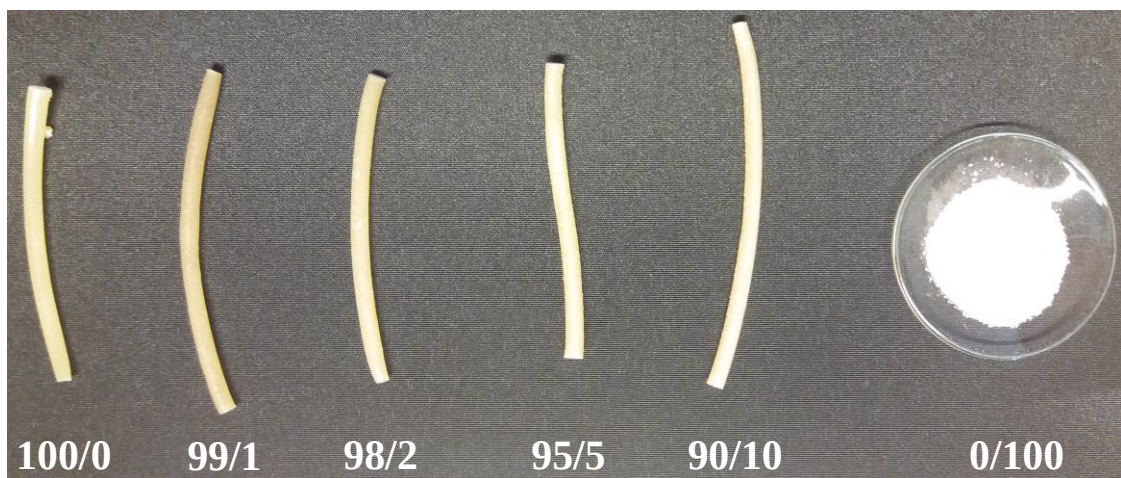
- ✓ temperatura početka razgradnje uzorka ($T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$), određuje se kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje
- ✓ temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase ($T_{5\%} / ^\circ\text{C}$)
- ✓ temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ($T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$), odgovara minimumu DTG krivulje
- ✓ maksimalna brzina razgradnje ($R_{\text{max}} / \%\text{min}^{-1}$)
- ✓ gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju ($\Delta m / \%$)
- ✓ ostatna masa na kraju procesa toplinske razgradnje ($m_f / \%$).

Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više minimuma (pikova). Za polimere koji se toplinski razgrađuju u više stupnjeva navedene značajke se određuju za svaki stupanj razgradnje.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Priprema kompozita PEO/ES

Jedan od temeljnih zadataka u ovom radu bio je priprema kompozita poli(etilen-oksida) s mljevenim ljuskicama jaja različitih sastava ekstrudiranjem, procesom uobičajenim u polimernoj industriji. Na slici 18 prikazani su istraživani uzorci kompozita PEO/ES različitih sastava pripremljeni ekstrudiranjem pri 140 °C na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu, kao i prah mljevenih ljuskica jaja.



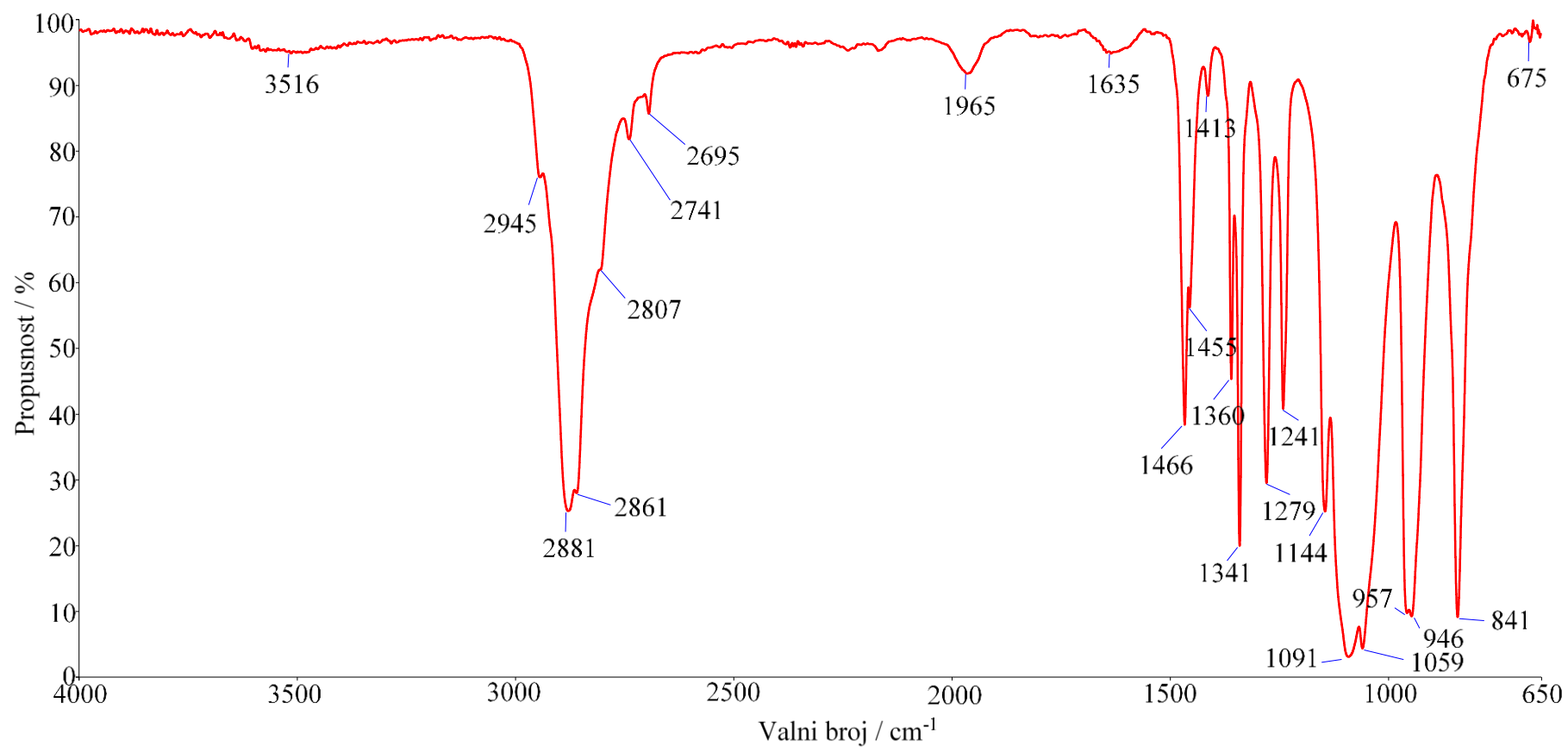
Slika 18. Uzorci kompozita PEO/ES različitih sastava

Na osnovi obojenja prikazanih uzoraka može se zaključiti kako nije došlo do toplinske razgradnje tijekom procesa ekstruzije. Tako dobiveni uzorci kompozita PEO/ES upotrijebljeni su za daljnju karakterizaciju.

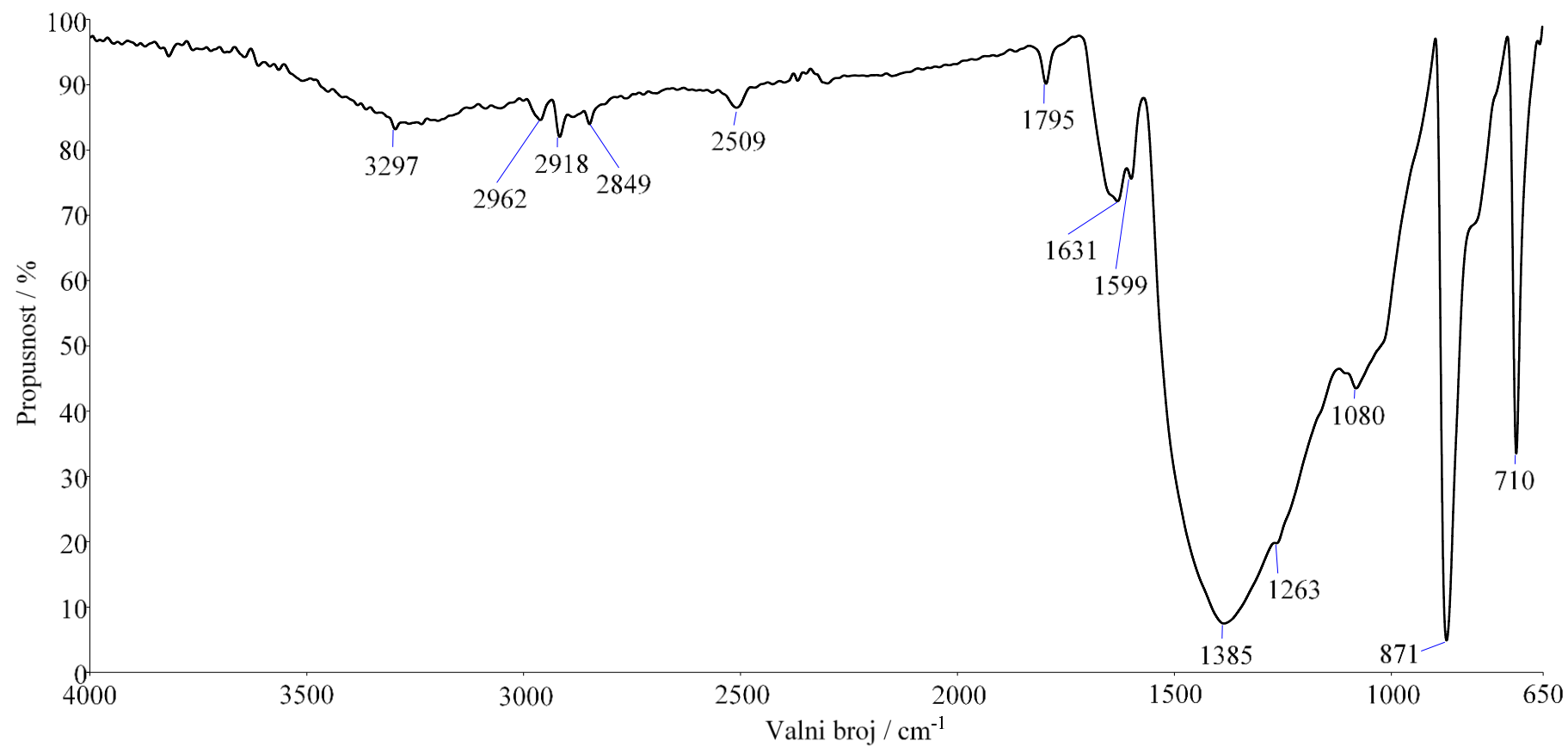
3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

IR-spektroskopija je vrlo česta metoda karakterizacije polimera, a između ostalog omogućava informacije o kemijskoj strukturi (identifikaciji polimera). Metodom se može pratiti tijek kemijskih reakcija (npr. razgradnje polimera), obaviti kvantitativna analiza polimera i kopolimera, identifikacija i kvantitativna analiza aditiva te postojanje sekundarnih kemijskih veza.⁴¹ Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) može se primijeniti za istraživanje utjecaja dodataka mljevenih ljuskica jaja na strukturu PEO-a, odnosno interakcija u sustavu PEO/ES. FT-IR spektrogram čistog PEO-a prikazan je na slici 19 gdje se jasno uočavaju karakteristične vibracijske vrpce,⁴² dok su valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpce prikazani u tablici 3. Pri 841 cm^{-1} ističe se njihajna vibracija CH_2 skupine i strižna deformacija C-O-C skupine. Nadalje, simetrična i asimetrična njihajna vibracija i vibracija istezanja CH_2 skupine te istezanje C-C skupine pri 957 cm^{-1} i 946 cm^{-1} . Pri 1144 , 1091 i 1059 cm^{-1} uočava se tzv. *triplet* koji se odnosi na simetrično istezanje C-O-C skupine, a ukazuje na postojanje kristalne faze PEO-a. Njihajna vibracija CH_2 skupine pri 1360 cm^{-1} i 1341 cm^{-1} predstavlja tzv. *doublet* karakterističan za PEO, a vrpce pri 1466 cm^{-1} i 1455 cm^{-1} odnose se na simetričnu i asimetričnu strižnu deformaciju CH_2 skupine. Vrpce izrazitog intenziteta pri 2945 cm^{-1} i 2881 cm^{-1} predstavljaju simetrično i asimetrično istezanje CH_2 skupine.

S druge strane, FT-IR spektrogram praha mljevenih ljuskica jaja karakteriziraju istaknute vibracijske vrpce prikazane na slici 20 i tablici 3. Prema podacima dostupnim u literaturi^{43,44} mljevene ljuskice jaja karakterizira izrazita vrpca pri 1417 cm^{-1} koja ukazuje na prisutnost CaCO_3 minerala u ljusci. Također, dvije vibracijske vrpce uočene pri 710 i 871 cm^{-1} odgovaraju deformacijama u i izvan ravnine uslijed prisustva CaCO_3 . Kao što je i očekivano, uslijed prisutnosti amina i amida u membrani ljuskica jaja javljaju se izrazite vibracijske vrpce pri 3297 , 1631 i 1385 cm^{-1} . Detaljnim pregledom FT-IR spektrograma praha ljuskica jaja na slici 20 vidljivo je kako je izrazita vrpca pri 1417 cm^{-1} koja ukazuje na prisutnost CaCO_3 minerala u ljusci prekrivena s vrpcom pri 1385 cm^{-1} uslijed prisutnosti amina i amida u membrani ljuskica jaja. Može se zaključiti kako uzorak ES-a upotrijebljen u ovom radu sadrži značajne količine membrane ljuskice jaja.



Slika 19. FT-IR spektrogram uzorka kompozita PEO/ES sastava 100/0



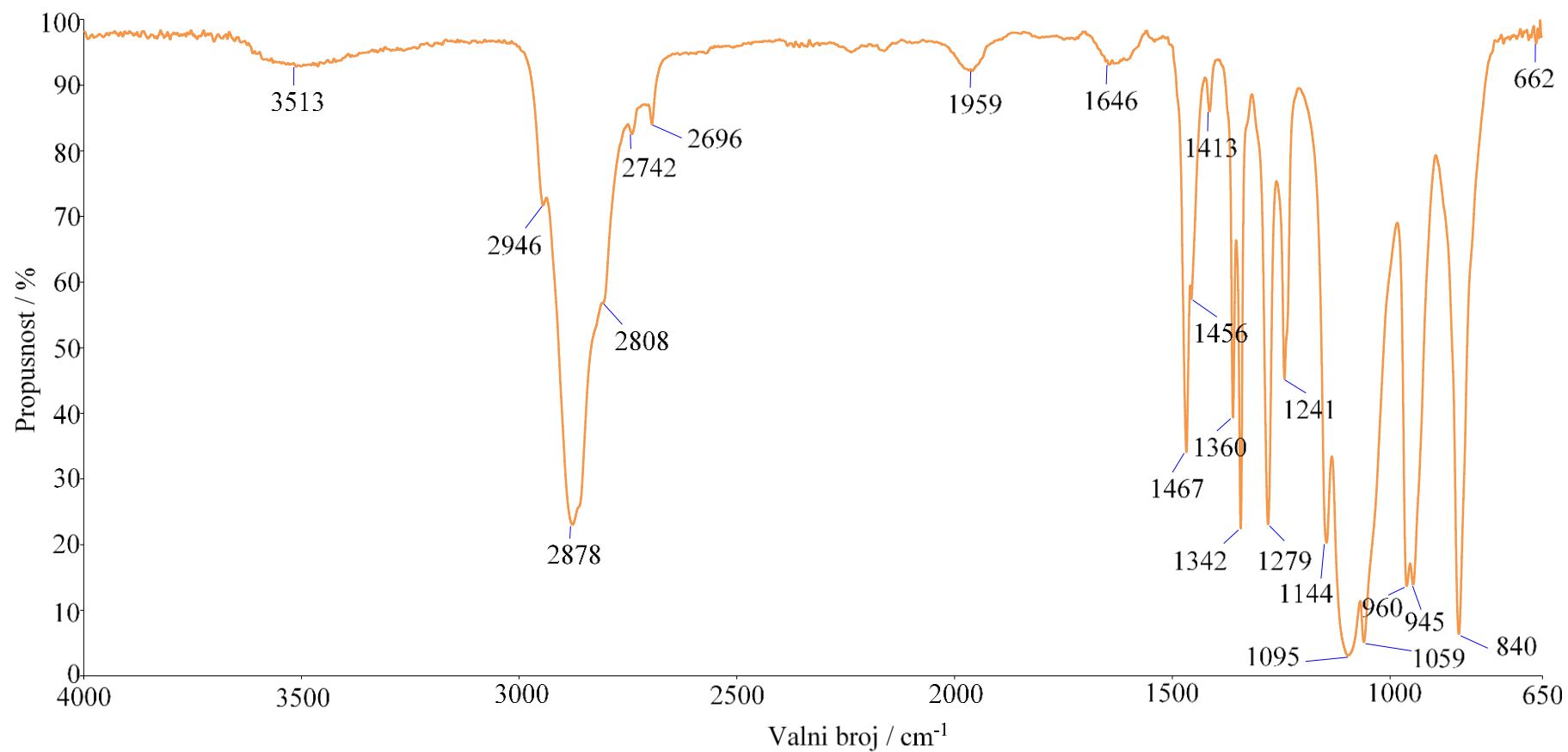
Slika 20. FT-IR spektrogram praha ljuskica jaja

Tablica 3. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpce uzoraka kompozita PEO/ES različitih sastava, u cm^{-1}

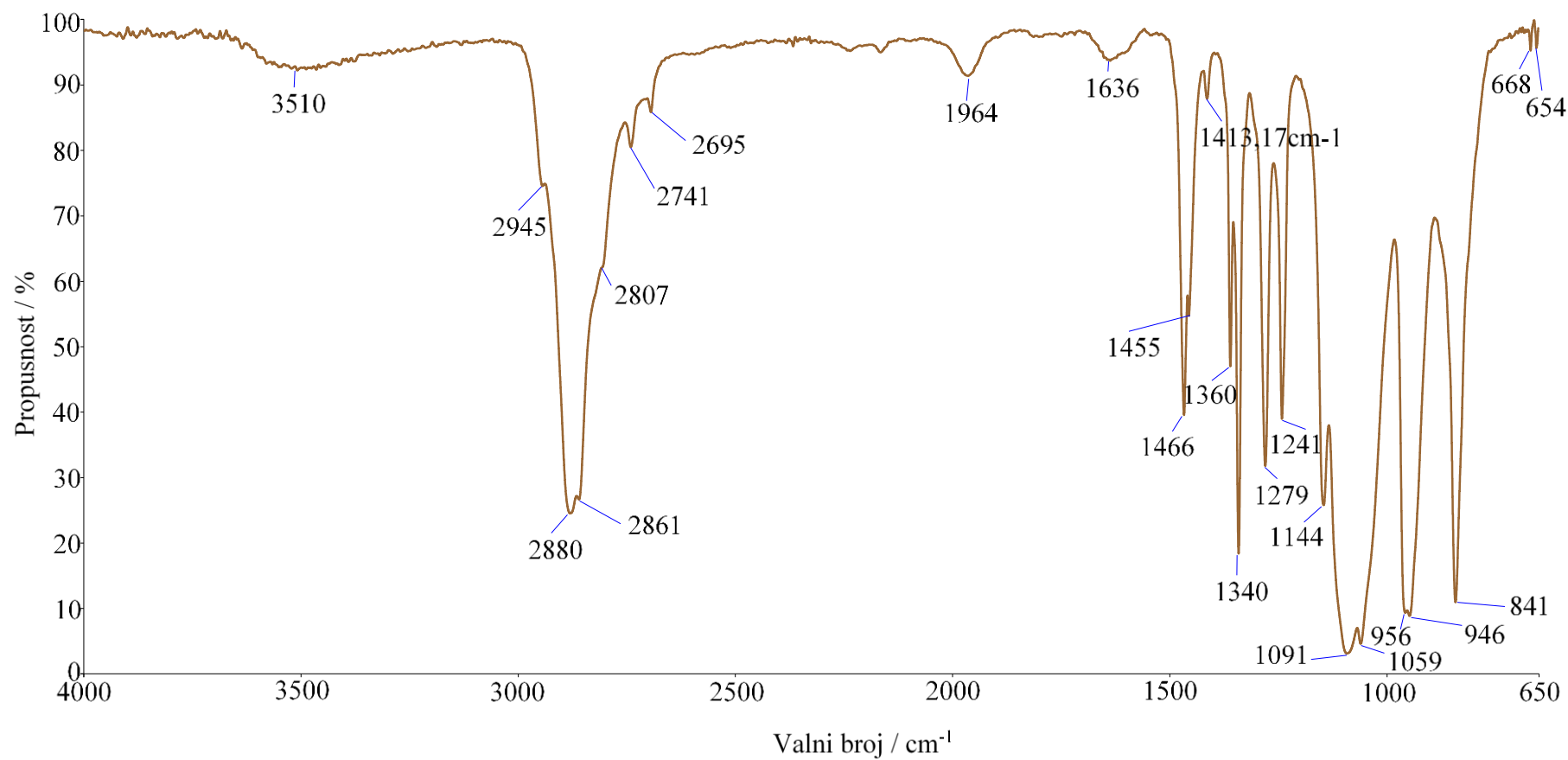
Značajka:	PEO/ES					
	100/0	99/1	98/2	95/5	90/10	0/100
amini i amidi u membrani ljuskica jaja	-	-	-	-	-	3297
CH/CH ₂ istezanje (sim./asim.)	2945, 2881, 2807	2946, 2787, 2808	2945, 2880, 2807	2946, 2880, 2807	2945, 2878, 2807	-
amini i amidi u membrani ljuskica jaja	-	-	1636	1635	1640	1631
CH ₂ strižna def. (sim./asim.)	1466	1467	1466	1466	1466	-
amini i amidi u membrani ljuskica jaja	-	-	-	-	-	1385
CH ₂ njihanje (<i>doublet</i>)	1360, 1341	1360,1342	1360, 1340	1360, 1341	1360, 1341	-
CH ₂ savijanje (sim./asim.)	1279	1279	1279	1279	1279	-
C-O-C istezanje sim. (<i>triplet</i>)	1144, 1091, 1059	1144, 1095, 1059	1144, 1091, 1059	1145, 1092, 1059	1144, 1091, 1059	-
CH/CH ₂ njihanje (sim./asim.) / istezanje	957, 946	960, 945	956, 946	958, 946	957, 947	-
deformacija izvan ravnine uslijed prisustva CaCO ₃	-	-	-	872	872	871
CH ₂ /C-O-C njihanje/strižna deformacija	841	840	841	841	841	-
deformacija u ravnini uslijed prisustva CaCO ₃	-	-	-	-	713	710

Navedeni valni brojevi vrpce karakterističnih za čisti PEO i ES koriste se u svrhu utvrđivanja interakcija komponenti u istraživanim kompozitima PEO/ES različitih sastava, a sumirani su u tablici 3. Kod izostanka interakcija komponenti spektri istraživanih polimera ostat će nepromijenjeni, dok značajniji pomaci ili proširenja karakterističnih vrpce na spektrima mješavina ukazuju na postojanje pozitivnih interakcija komponenti u kompozitima.

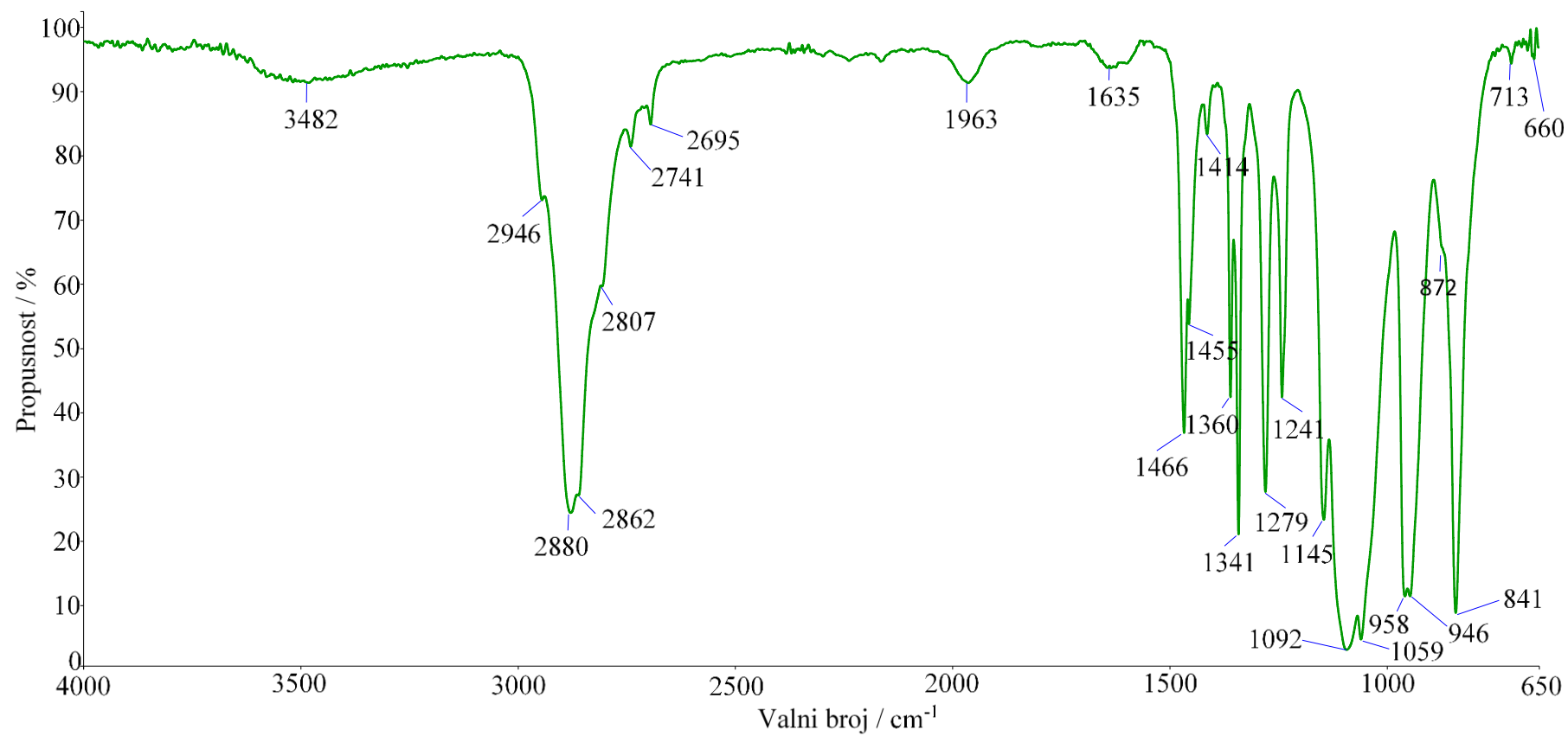
FT-IR spektrogrami kompozita PEO/ES ostalih sastava prikazani su na slikama 21-24. Na navedenim slikama, odnosno na FT-IR spektrogramima kompozita PEO/ES različitih sastava jasno su uočljive vibracijske vrpce karakteristične za PEO. Vrpce nastale uslijed prisutnosti amina i amida u membrani ljuskica jaja javljaju se povećanjem udjela ES-a, odnosno kod kompozita PEO/ES (98/2), PEO/ES (95/5) i PEO/ES (90/10). Kod kompozita PEO/ES (95/5) i PEO/ES (90/10) uočljiva je vrpca pri 872 cm^{-1} koja odgovara deformaciji izvan ravnine uslijed prisustva CaCO_3 . Također, povećanjem udjela ES-a dolazi do pojavljivanja vrpce pri 713 cm^{-1} koja odgovara deformaciji u ravnini uslijed prisustva CaCO_3 što je vidljivo kod uzorka PEO/ES (90/10) (slika 24). Promjenom sastava mješavina PEO/ES karakteristični *doubleti* ostaju nepromijenjeni što ukazuje na to da prisutnost ES-a ne ometa kristalizaciju PEO-a u mješavini. Uvidom u podatke u tablici 3 i na slici 25 može se zaključiti da u istraživanim kompozitima PEO/ES različitih sastava nisu uočene pozitivne interakcije komponenata.



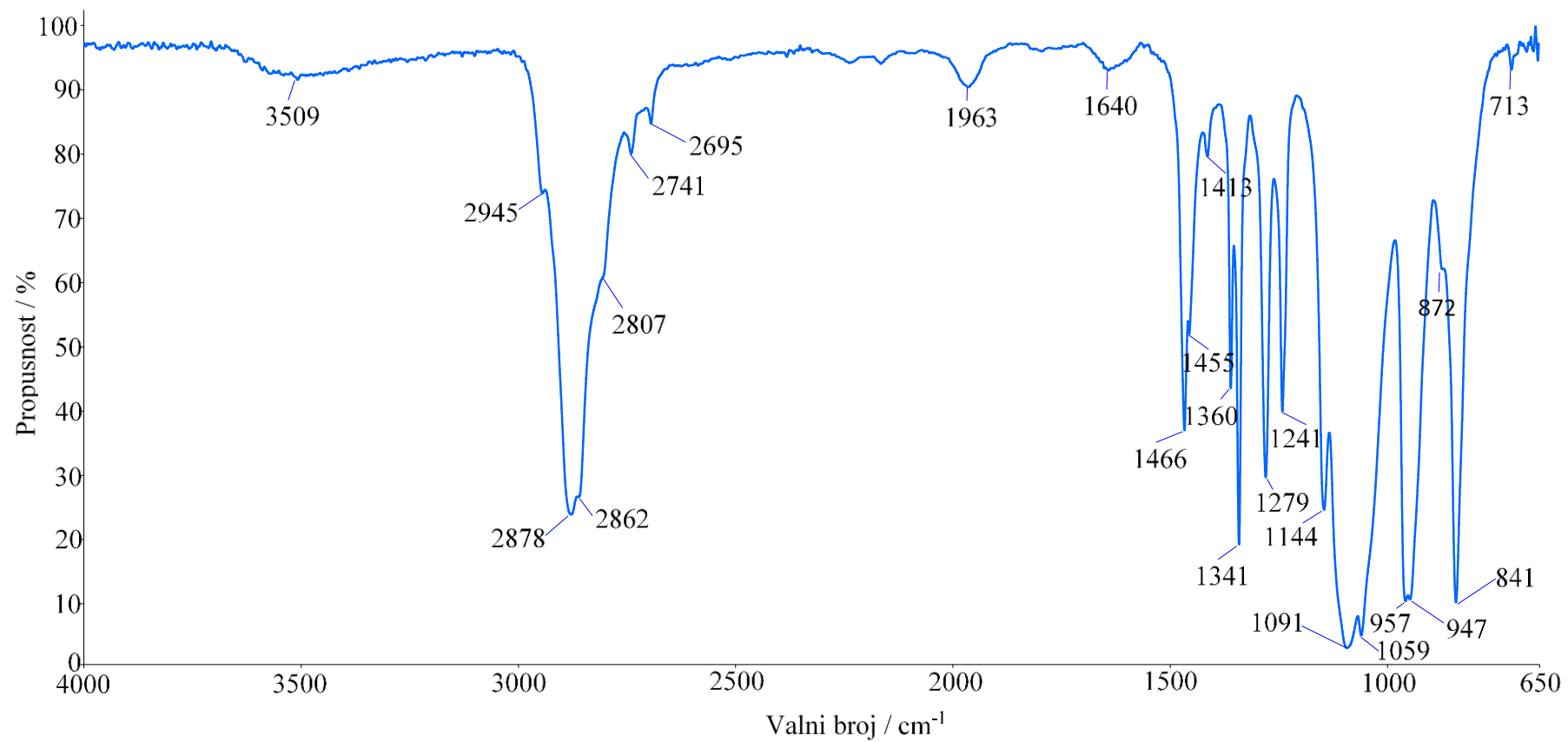
Slika 21. FT-IR spektrogram uzorka kompozita PEO/ES sastava 99/1



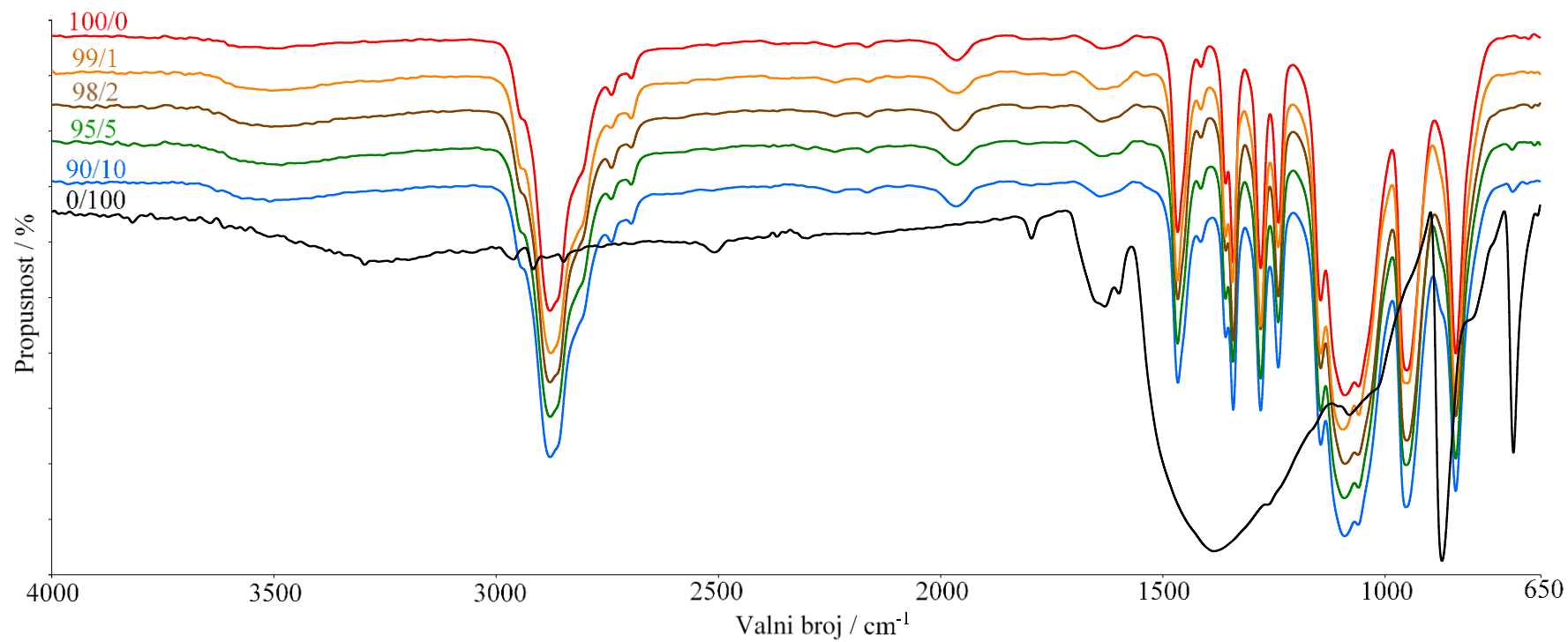
Slika 22. FT-IR spektrogram uzorka kompozita PEO/ES sastava 98/2



Slika 23. FT-IR spektrogram uzorka kompozita PEO/ES sastava 95/5



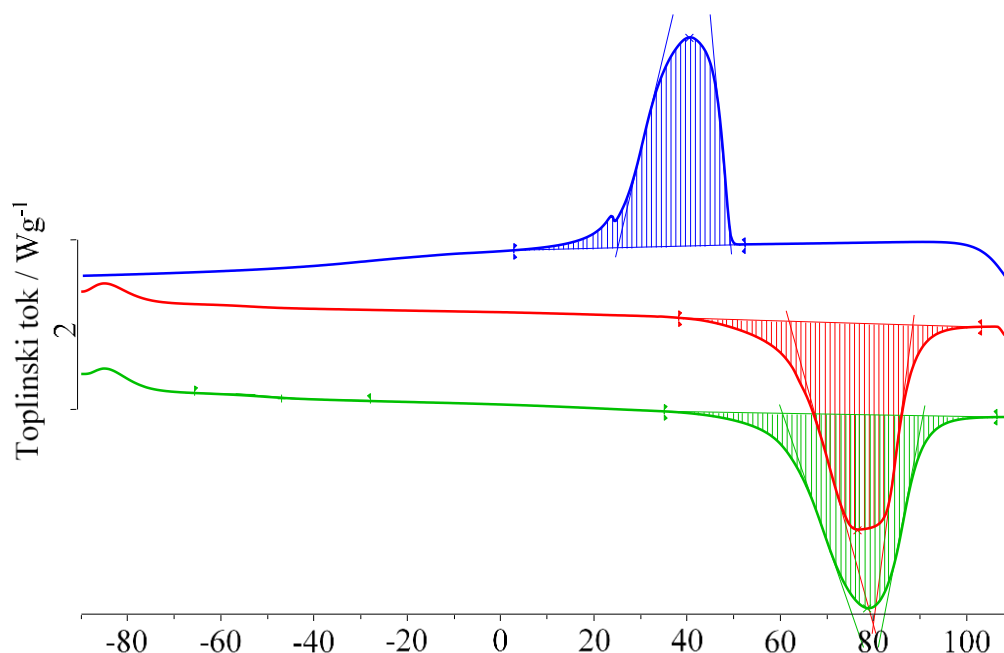
Slika 24. FT-IR spektrogram uzorka kompozita PEO/ES sastava 90/10



Slika 25. Usporedni prikaz FT-IR spektrograma uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava

3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

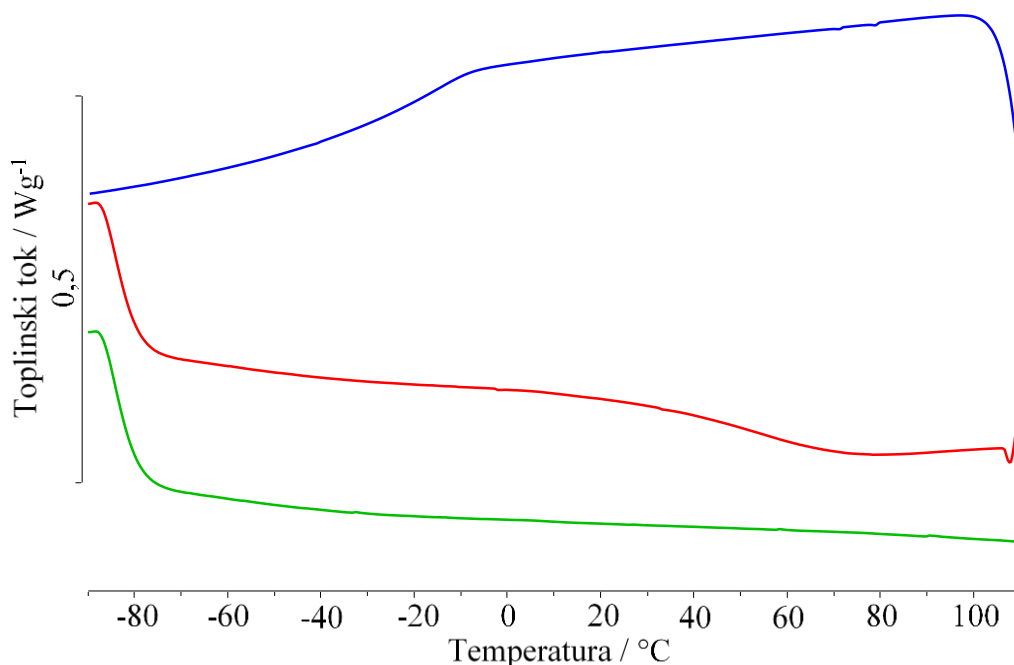
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) je termoanalitička metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi uzorku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina. DSC omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito, pa tako i faznih prijelaza polimera. Staklište (T_g) je termodinamički fazni prijelaz II. reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (slika 15). Mjerenje se obavlja kroz dva uzastopna, programirana zagrijavanja uzorka, pri čemu se obično T_g očitava iz termograma drugog zagrijavanja. Iz vrijednosti staklišta može se identificirati amorfni polimer, napraviti kvalitativna analiza mješavine amorfni polimera te među ostalim odrediti i učinkovitost omekšavala.⁴¹



Slika 26. Normalizirane DSC krivulje uzorka kompozita PEO/ES sastava 100/0; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)

S druge strane, talište je fazni prijelaz I. reda (izotermno svojstvo), odnosno temperatura tvari ne mijenja se tijekom faznog prijelaza pa je njihova krivulja taljenja široka, slika 15. Kristalasti (djelomično kristalni) polimeri pored kristalnih (uređenih) sadrže i amorfne (neuređene) nadmolekulske strukture. Na temelju vrijednosti tališta može se identificirati

kristalasti polimer, kvalitativno analizirati mješavina kristalnih polimera te zaključiti je li mješavina nemješljiva (višekomponentni višefazni sustav) ili mješljiva (višekomponentni jednofazni sustav).⁴¹



Slika 27. Normalizirane DSC krivulje uzorka kompozita PEO/ES sastava 0/100; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)

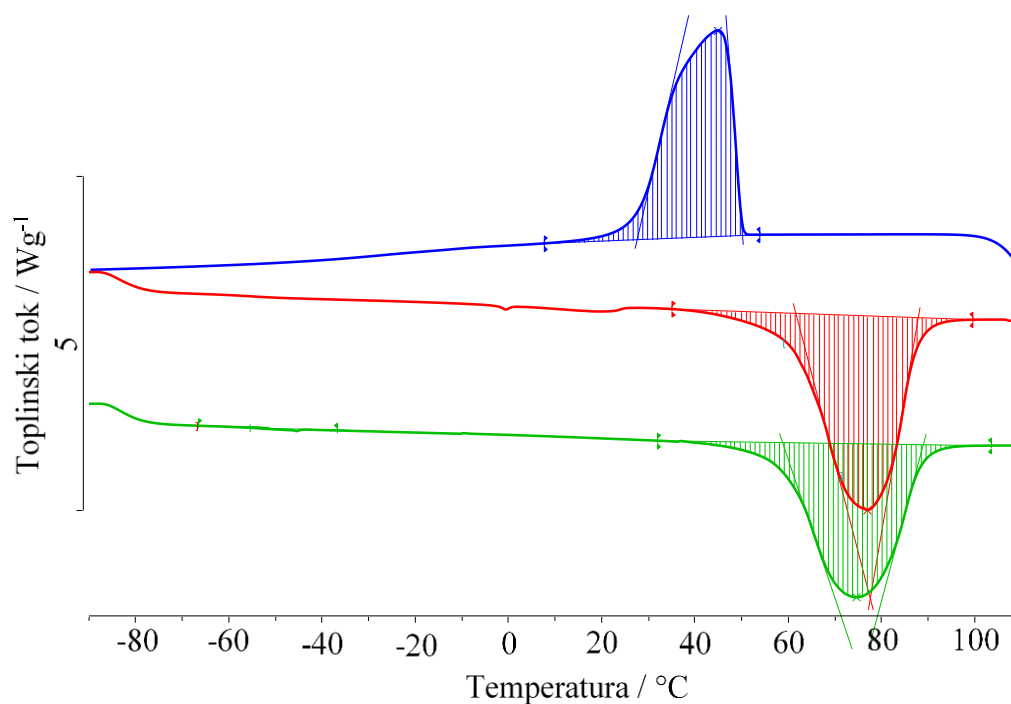
DSC krivulja čistog PEO-a (drugo zagrijavanje – zeleno, slika 26) pokazuje da je PEO djelomično kristalni polimer sa staklištem (T_{eig}) pri $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, (T_{mg}) pri $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ i (T_{efg}) pri $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ dok je specifični toplinski kapacitet (Δc_p) $0,14\text{ Jg}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Također, iz identične DSC krivulje drugog zagrijavanja na slici 26 čisti PEO karakterizira i odgovarajuće talište (T_{eim}) pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, (T_{pm}) pri $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i (T_{efm}) pri $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ s ΔH_m koja iznosi $142,8\text{ Jg}^{-1}$. Nadalje, iz normalizirane DSC krivulje hlađenja (plavo) čisti PEO pokazuje kristalište (T_{eic}) pri $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, (T_{pc}) pri $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ i (T_{efc}) pri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ s ΔH_c koja iznosi $-129,2\text{ Jg}^{-1}$ (tablica 4).

Suprotno od PEO-a, normalizirane DSC krivulje mljevenih ljuskica jaja (0/100) bez jasno uočljivih faznih prijelaza prikazane su na slici 27. DSC krivulja drugog zagrijavanja (zeleno) jasno pokazuje kako mljevene ljuskice jaja u istraživanom temperaturnom području ne pokazuju nikakve promjene toplinskog toka ili snage koja se dovodi uzorku u ovisnosti o temperaturi u struji dušika.

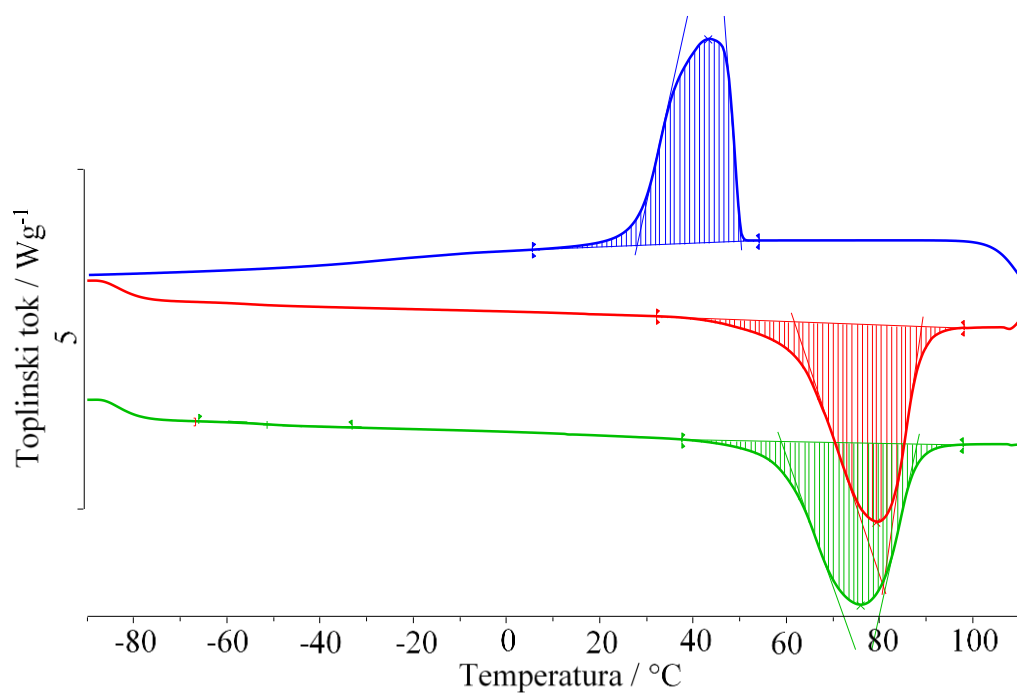
Tablica 4. Značajke DSC krivulja uzorka kompozita PEO/ES svih sastava

Značajke		Oznaka mješavine					
		100/0	99/1	98/2	95/5	90/10	0/100
$T_g / ^\circ\text{C}$	T_{eig}	-55	-53	-58	-57	-58	-
	T_{mg}	-47	-47	-51	-53	-53	-
	T_{efg}	-43	-43	-46	-47	-45	-
Δc_p	$/ \text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$	0,14	0,03	0,15	0,10	0,18	-
$T_c / ^\circ\text{C}$	T_{eic}	50	51	51	50	50	-
	T_{pc}	42	47	45	43	44	-
	T_{eic}	25	28	28	25	26	-
ΔH_c	$/ \text{Jg}^{-1}$	-129,2	-145,1	-143,0	-134,1	-134,0	-
$T_m / ^\circ\text{C}$	T_{eim}	60	58	58	59	58	-
	T_{pm}	78	73	75	77	74	-
	T_{efm}	90	88	88	92	89	-
ΔH_m	$/ \text{Jg}^{-1}$	142,8	147,9	146,4	141,3	137,6	-

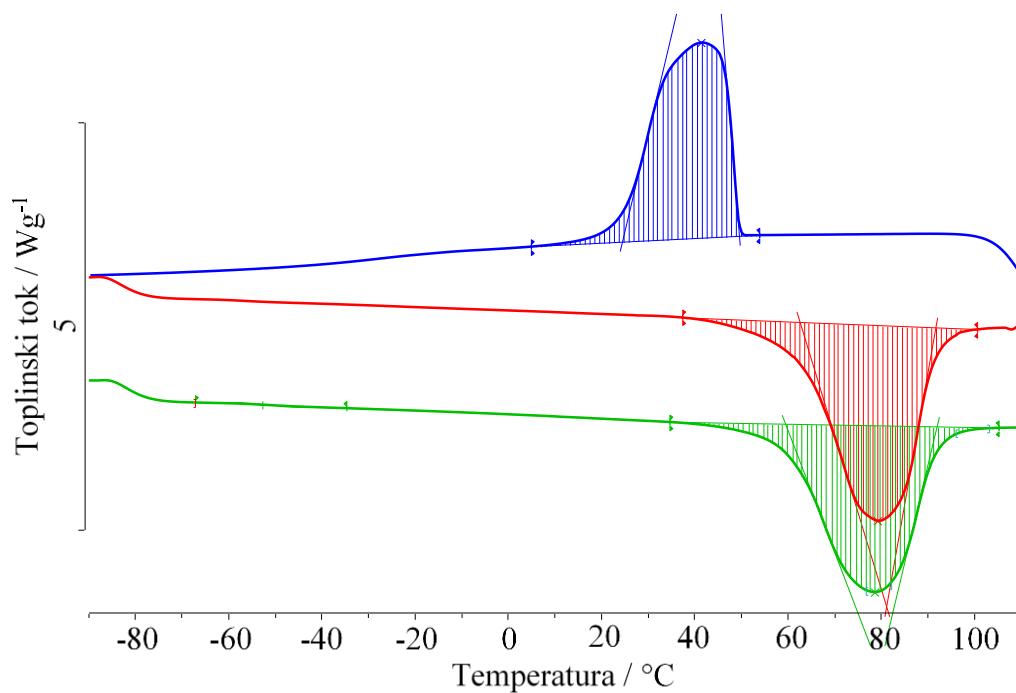
Normalizirane DSC krivulje kompozita PEO/ES ostalih sastava snimljene u inerti prikazane su na slikama 28-31. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 15, prikazane su u tablici 4.



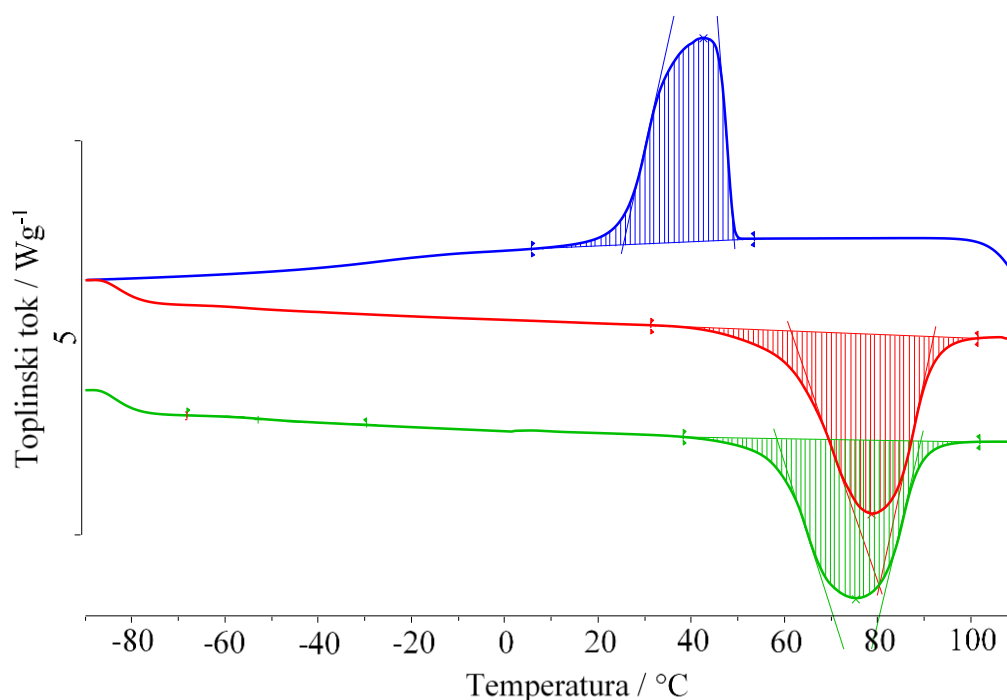
Slika 28. Normalizirane DSC krivulje uzorka kompozita PEO/ES sastava 99/1; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)



Slika 29. Normalizirane DSC krivulje uzorka kompozita PEO/ES sastava 98/2; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)

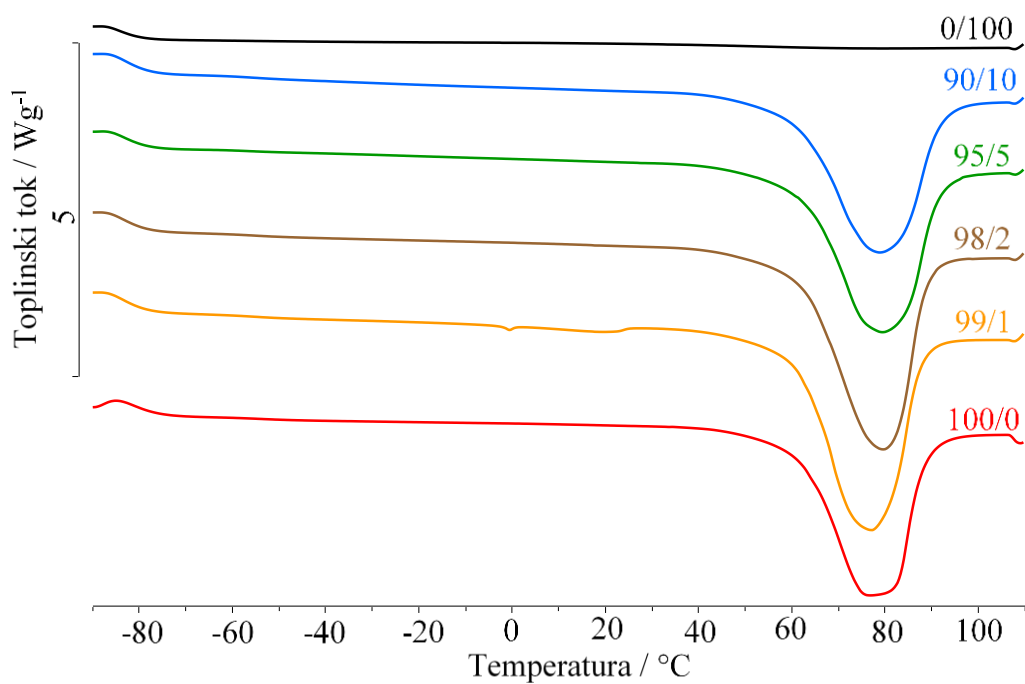


Slika 30. Normalizirane DSC krivulje uzorka kompozita PEO/ES sastava 95/5; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)

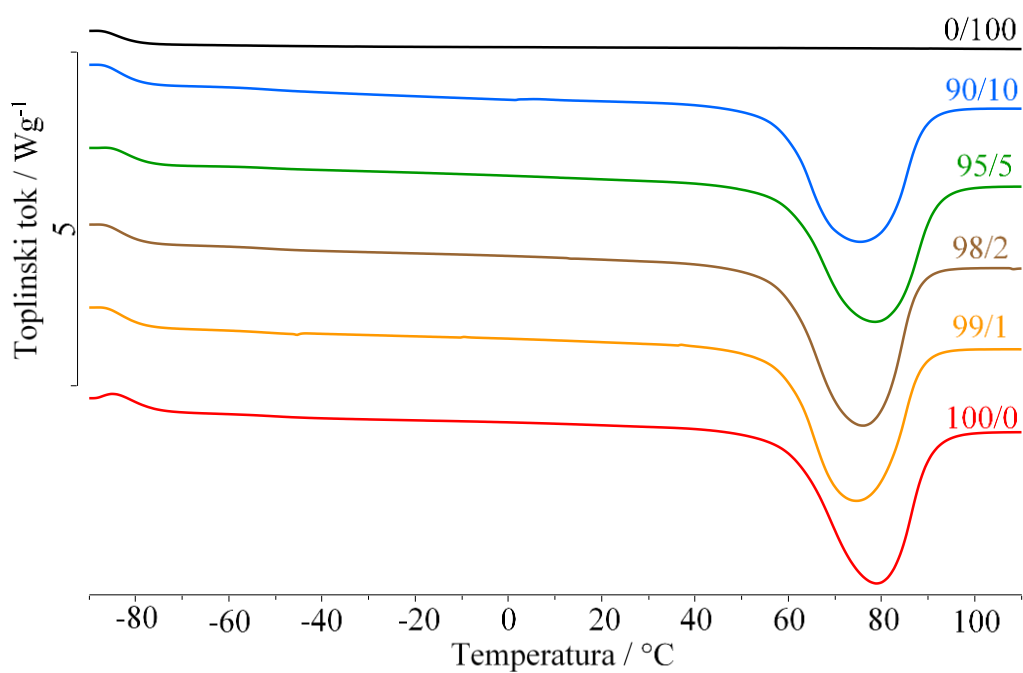


Slika 31. Normalizirane DSC krivulje uzorka kompozita PEO/ES sastava 90/10; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)

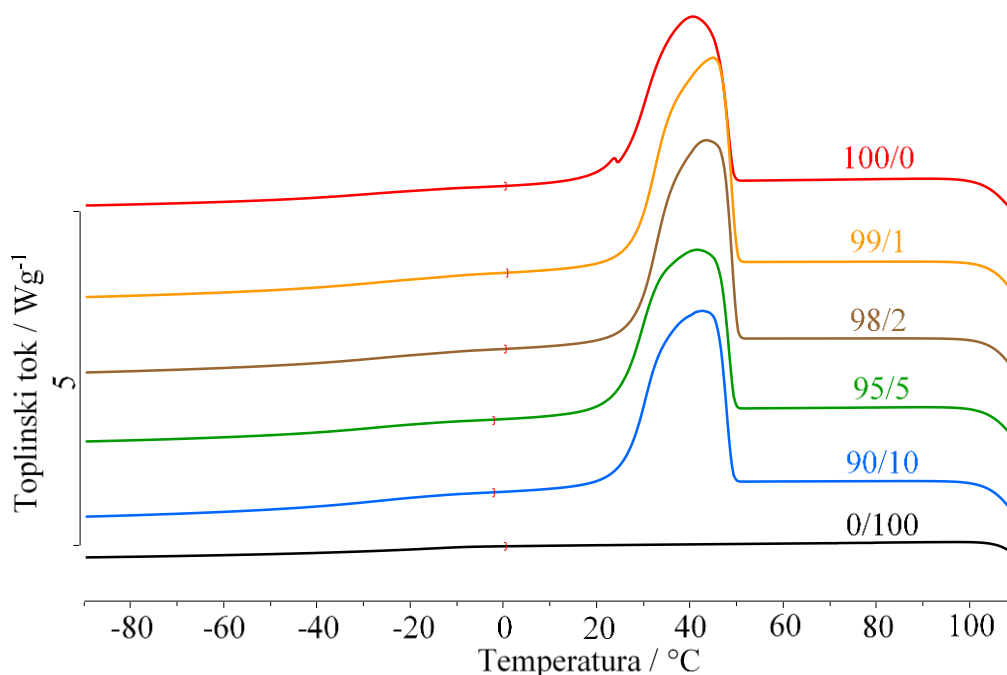
Normalizirane DSC krivulje (drugo zagrijavanje – zeleno) uzoraka kompozita PEO/ES ostalih sastava (slike 28-31) ukazuju na postojanje jedinstvenog staklišta koje odgovara temperaturi staklastog prijelaza čistog PEO-a. Vrijednost specifičnog toplinskog kapaciteta se značajno ne mijenja dodatkom ES-a, ali pokazuje veliki pad u mješavini PEO/ES (99/1) sa $0,14 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$ na $0,03 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$. Detaljnim uvidom u podatke prikazane u tablici 4 može se zaključiti kako dodatak mljevenih ljuskica jaja neznatno utječe na vrijednosti (pomiču se za 2-3 °C prema nižim vrijednostima) temperatura staklastog prijelaza PEO-a (T_{eig} , T_{mg} i T_{efg}) određene iz drugog zagrijavanja. S druge strane, dodatkom mljevenih ljuskica jaja vrijednosti tališta i kristališta PEO-a praktički ostaju nepromijenjene, što se jasno uočava na slikama 32-34.



Slika 32. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (prvo zagrijavanje) uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava



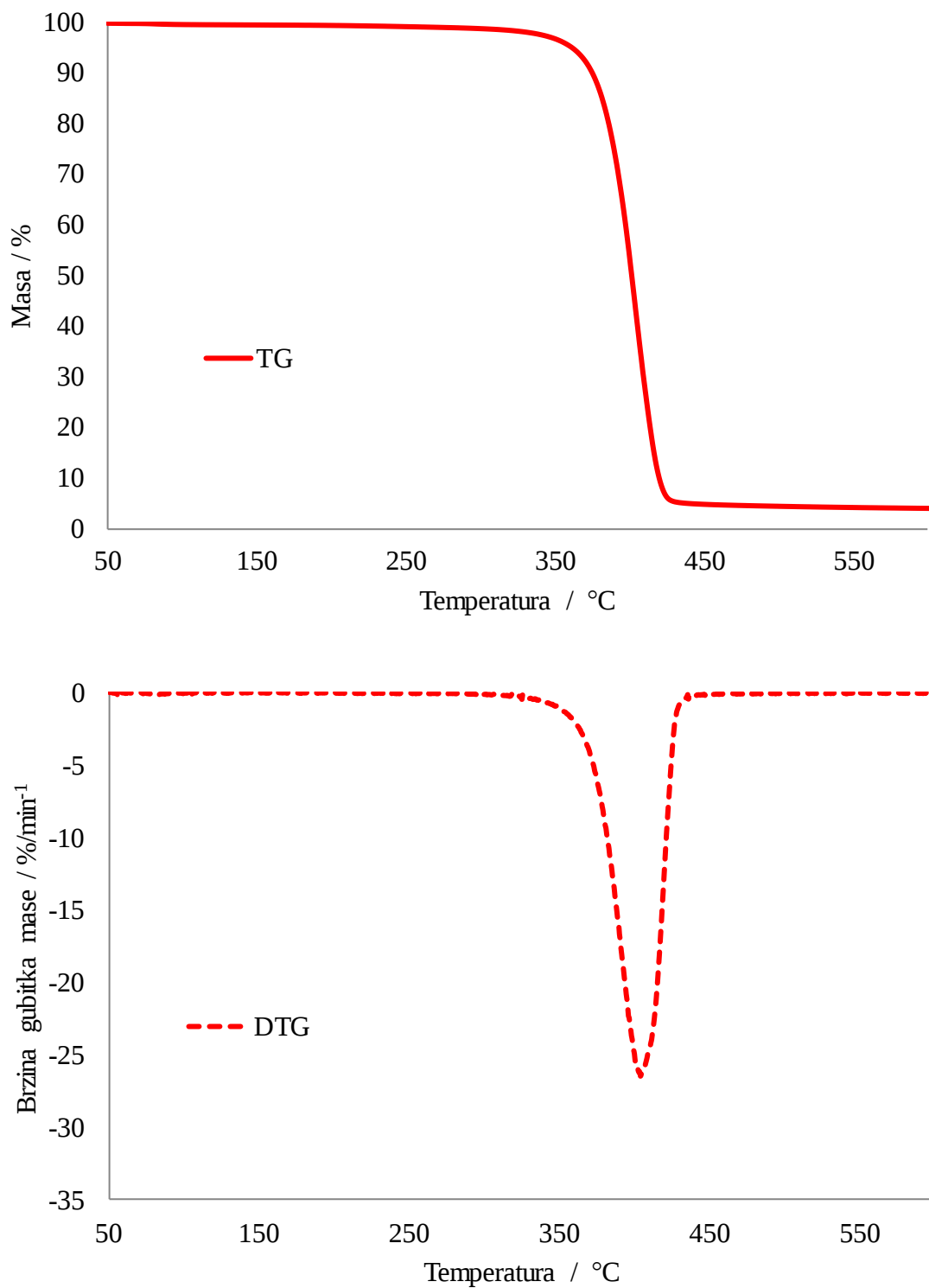
Slika 33. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (drugo zagrijavanje) uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava



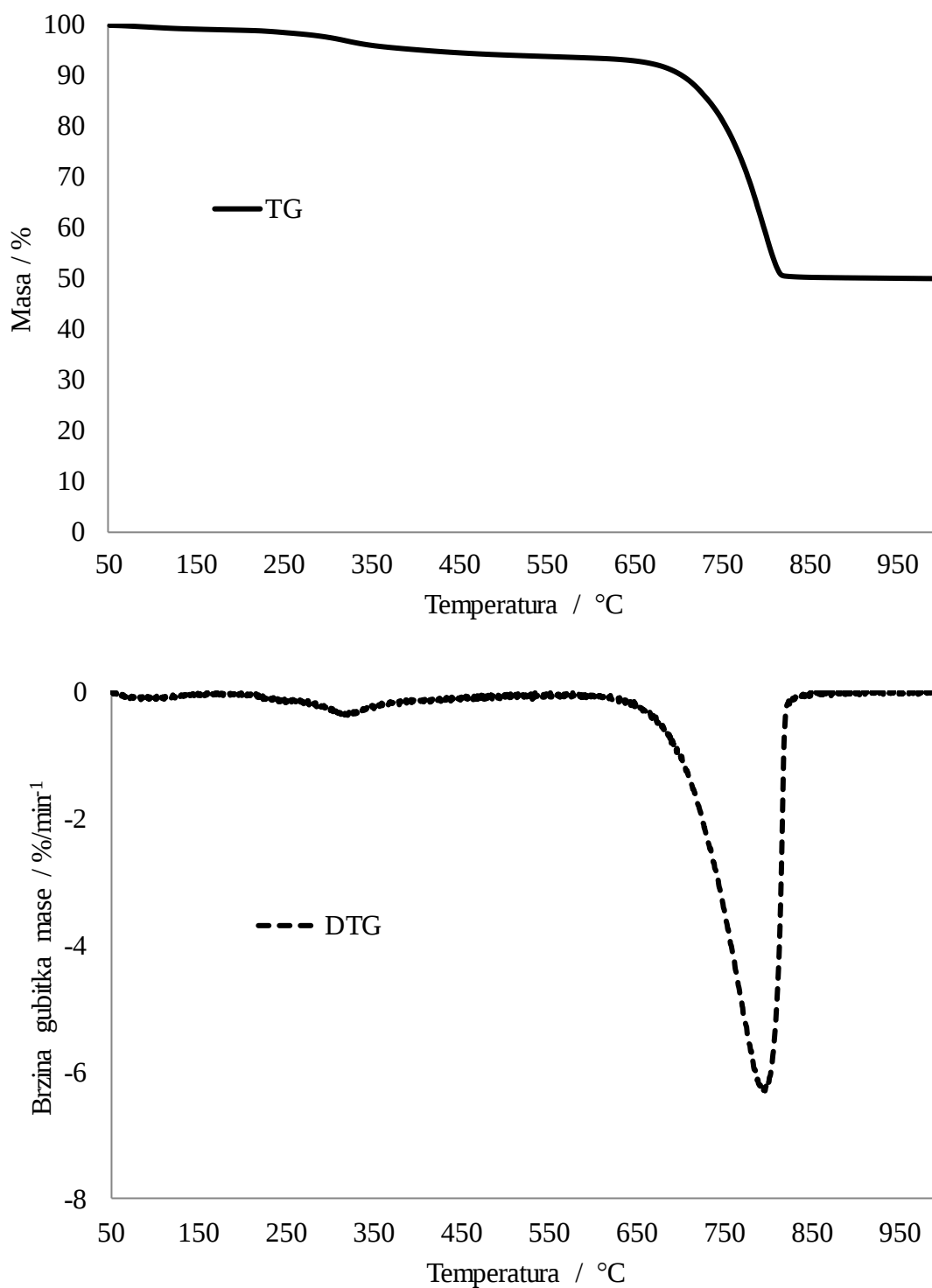
Slika 34. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (hlađenje) uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava

3.4. Termogravimetrijska analiza

Neizotermna termogravimetrijska razgradnja uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava, provedena je s ciljem utvrđivanja utjecaja dodatka ljuskica jaja na toplinsku stabilnost PEO-a. Termogravimetrijska analiza, kao i DSC, pripada skupini termoanalitičkih metoda kojima se mjere fizička svojstva neke tvari ili njenih reakcijskih produkata u funkciji temperature, pri čemu je uzorak izložen kontroliranom temperaturnom programu. TG je metoda koja mjeri promjenu mase uzorka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi (neizotermna ili dinamička termogravimetrija) ili o vremenu (izotermna termogravimetrija) dok je temperatura uzorka programirana. Prikladna je za procjenu toplinske postojanosti polimernog materijala, odnosno za procjenu brzine razgradnje.⁴¹



Slika 35. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 100/0



Slika 36. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 0/100

Rezultat neizotermne termogravimetrijske razgradnje čistog PEO-a u inertu pri 10 °Cmin⁻¹ je TG i odgovarajuća DTG krivulja prikazan na slici 35. PEO se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje u temperaturnom području 350-500 °C, što se očituje pojavom jednog pika na odgovarajućoj DTG krivulji. Razgradnja PEO-a opisana u literaturi⁴⁵ odvija se statističkim

cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulski razgradni produkti etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan i metoksi metan), formaldehid, etilen-oksidi, voda, CO i CO₂. Karakteristične temperature procesa toplinske razgradnje čistog PEO-a u dušiku određene su iz odgovarajućih TG/DTG krivulja i prikazane u tablici 5. Vrijednosti temperature pri kojoj čisti PEO izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperature početka razgradnje (T_{onset}) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) pri brzini zagrijavanja 10 °C min⁻¹ u struji dušika iznose 362 °C, 381 °C i 404 °C. Ostale značajke procesa toplinske razgradnje čistog PEO-a također su dane u tablici 5. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max}), gubitka mase (Δ_m) i ostatne mase (m_f) nakon prvog razgradnog stupnja iznose 26,5 %min⁻¹, 96,2% i 3,8%.

Tablica 5. Karakteristične temperature i ostale značajke procesa toplinske razgradnje uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava

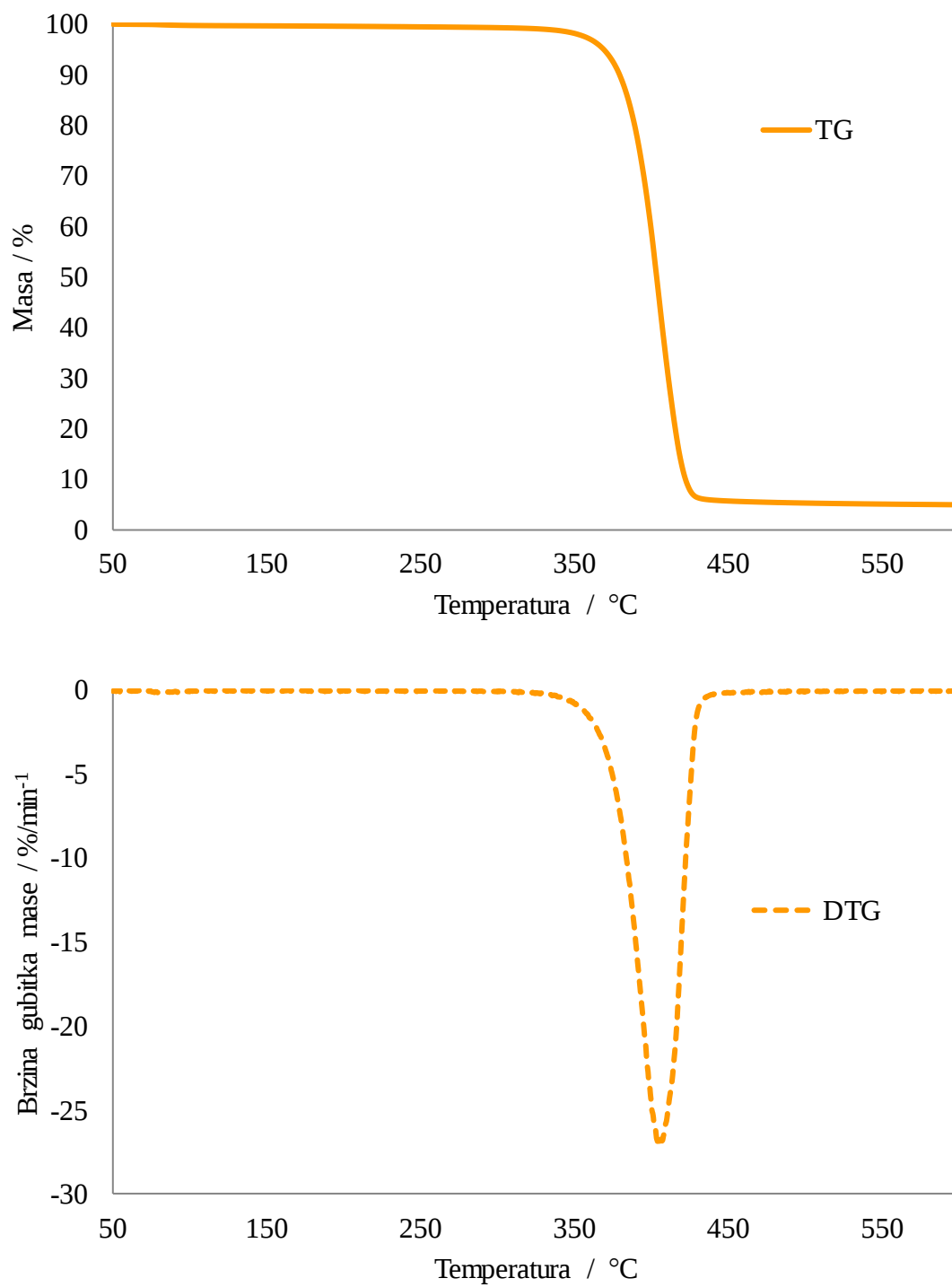
PEO/ES	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	T_{max} / °C	R_{max} / %min ⁻¹	Δ_m / %	m_f / %
100/0	362	381	404	26,5	96,2	3,8
99/1	370	385	406	27,2	95,2	4,8
98/2	370	383	406	26,1	93,1	6,9
95/5	370	383	406	25,6	91,8	8,2
90/10	369	381	403	24,8	88,7	11,3
	414	66	102	0,13	0,9	99,1
0/100	-	267	320	0,36	5,2	93,9
	-	739	795	6,27	43,9	50,0

Poradi dobivanja boljeg uvida u toplinsku razgradnju mljevenih ljuskica jaja, za razliku od čistog PEO-a i kompozita PEO/ES ostalih sastava, neizotermna TG razgradnja mljevenih ljuskica jaja provedena je u temperaturnom području 50-1000 °C u struji dušika pri 10 °Cmin⁻¹ (slika 36). Temeljem tri izražena pika na odgovarajućoj DTG krivulji može se zaključiti kako se toplinska razgradnja mljevenih ljuskica jaja u struji dušika odvija kroz tri stupnja razgradnje. U temperaturnom području od interesa, odnosno području u kojem se odvija toplinska razgradnja čistog PEO-a (50-600 °C), javljaju se dva od ukupno tri razgradna stupnja toplinske razgradnje mljevenih ljuskica jaja. Vrijednosti karakterističnih temperatura $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max} pri brzini zagrijavanja 10 °C min⁻¹ u struji dušika u prvom razgradnom stupnju iznose 414 °C, 66 °C i 102 °C (tablica 5). Ostale značajke procesa toplinske razgradnje mljevenih ljuskica jaja R_{max} , Δ_m i m_f nakon prvog razgradnog stupnja iznose 0,13 %min⁻¹, 0,9% i 99,1%. U drugom i trećem razgradnom stupnju odgovarajuće karakteristične

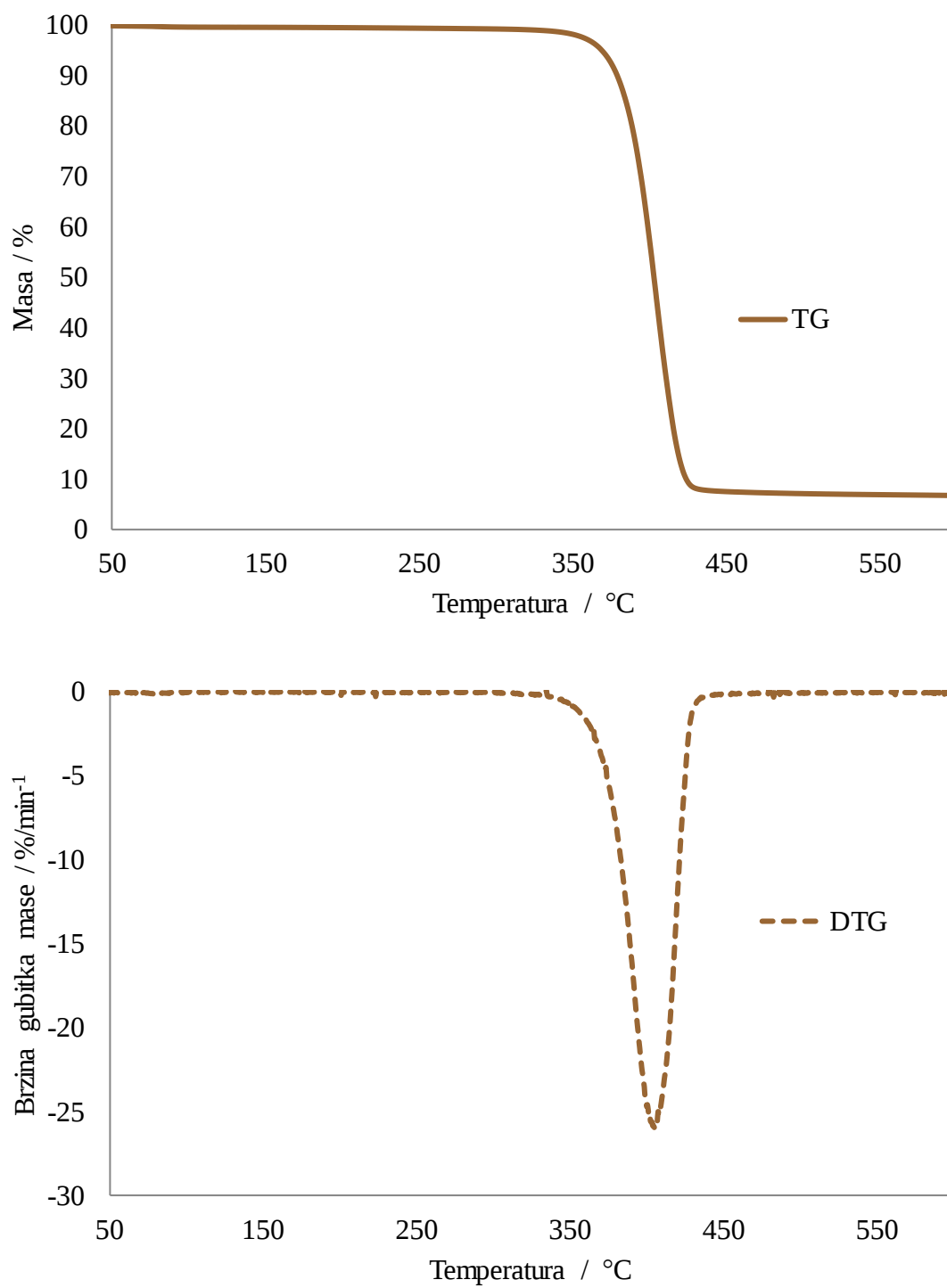
temperature T_{onset} i T_{max} pokazuju više vrijednosti, kao i značajke R_{max} i Δ_m . S druge strane, vrijednosti ostatne mase se smanjuju i nakon drugog, odnosno trećeg stupnja iznose 93,9 i 50,0%. Sutapun i sur.⁶ istraživali su primjenu kalciniranih mljevenih ljuskica jaja kao funkcionalnog punila za polietilen visoke gustoće (PE-HD). Proveli su toplinsku (TG) razgradnju mljevenih ljuskica jaja u struji dušika u temperaturnom području 30-1000 °C i zaključili kako se ES razgrađuje kroz tri stupnja razgradnje. Prvi stupanj pri oko 60 °C autori su pripisali isparavanju vlage, dok drugi stupanj razgradnje pri oko 326 °C odgovara razgradnji organskog dijela membrane jaja i proteina u ljusci jaja. Treći, najizraženiji stupanj razgradnje s najvećim gubitkom mase pri oko 800 °C, potonji autori opisali su kao reakciju dekarbonizacije CaCO_3 , odnosno oslobađanja CO_2 prema reakciji: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Do sličnih zaključaka došli su i Naemchan i sur.⁴⁶, te Murakami i sur.⁴⁷

TG i DTG krivulje toplinske razgradnje uzoraka kompozita PEO/ES ostalih sastava snimljene u temperaturnom području 50-600 °C u struji dušika pri 10 °Cmin⁻¹ prikazane su na slikama 37-40. Karakteristike krivulja, određene prema primjeru na slici 17, prikazane su u tablici 5. Detaljnim uvidom u prikazane odgovarajuće DTG krivulje može se zaključiti kako se toplinska razgradnja uzoraka kompozita PEO/ES ostalih sastava u istraživanom temperaturnom području, kao i za čisti PEO, odvija kroz jedan razgradni stupanj. Bitno je napomenuti kako su uzorci kompozita PEO/ES svih sastava, osim 0/100 (mljevene ljuskice jaja) pripremljeni ekstrudiranjem pri 140 °C čime je uklonjena eventualno prisutna vlaga vidljiva na TG/DTG krivulji mljevenih ljuskica jaja na slici 36 kao prvi stupanj razgradnje. Dodatkom ES u iznosu od 1% vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max} povećavaju se za 8 °C, 4 °C i 2 °C, što ukazuje da ES poboljšava toplinsku stabilnost PEO-a u kompozitu. Daljnjim dodatkom ES-a vrijednosti $T_{5\%}$ ostaju praktički nepromijenjene, dok temperature T_{onset} i T_{max} za kompozit sastava 90/10 pokazuju iste vrijednosti kao i za čisti PEO. Isto tako, povećanjem udjela ES-a u kompozitu vrijednosti značajke R_{max} neznatno se mijenjaju. S druge strane, dodatkom ES-a vrijednosti Δ_m se smanjuju odnosno m_f povećavaju. Povećanje ostatne mase kompozita pripisuje se povećanju udjela punila (mljevenih ljuskica jaja) u matrici (PEO). Naime, u istraživanom temperaturnom području 50-600 °C ne dolazi do potpune razgradnje ljuskica jaja, čime je i vrijednost ostatne mase logično veća.

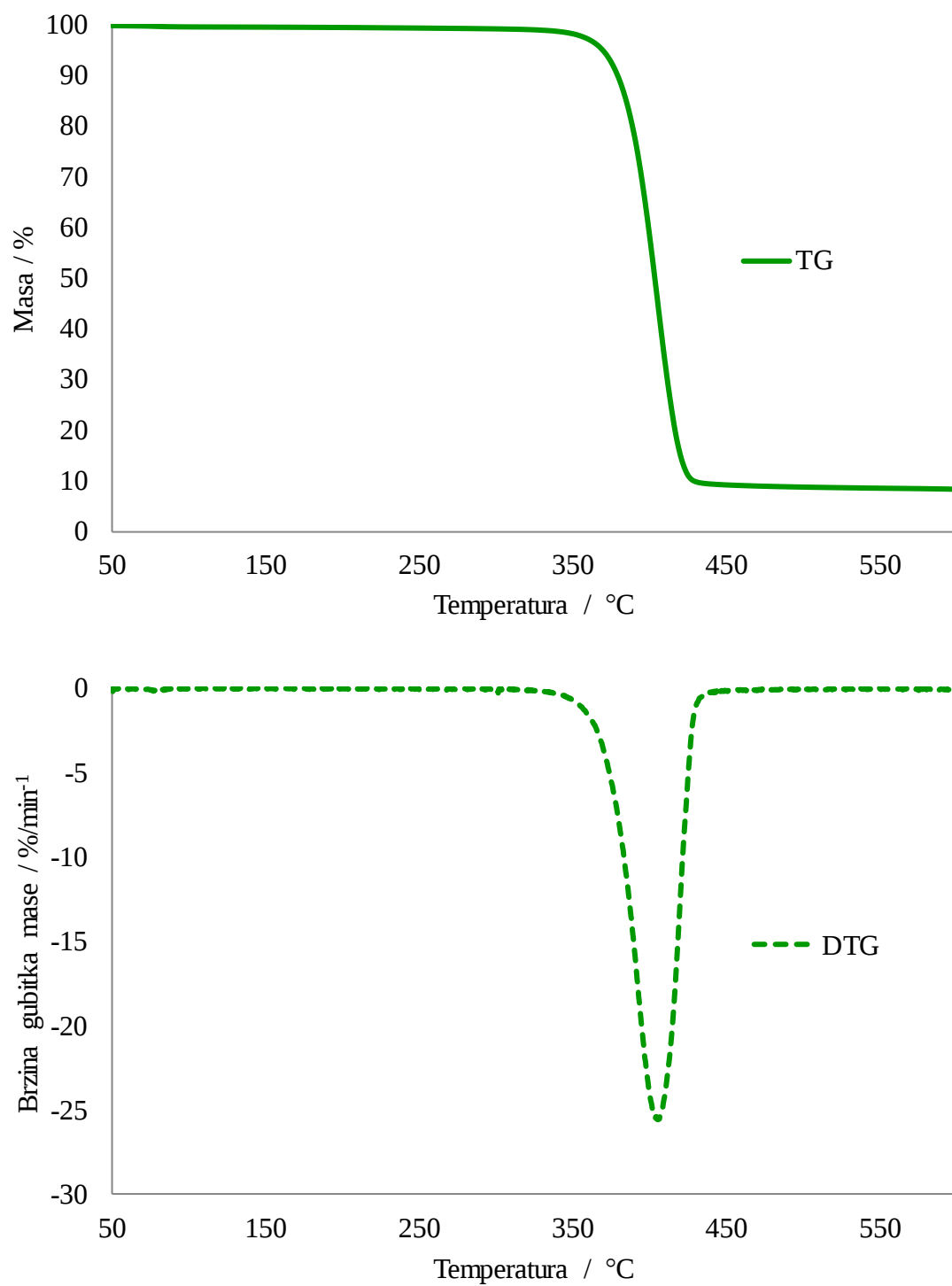
Temeljem usporednog prikaza TG/DTG krivulja uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava na slici 41 i detaljnih podataka u tablici 5 može se zaključiti da dodatak mljevenih ljuskica jaja (do 1%) neznatno utječe na povećanje toplinske stabilnosti PEO-a u istraživanim kompozitima.



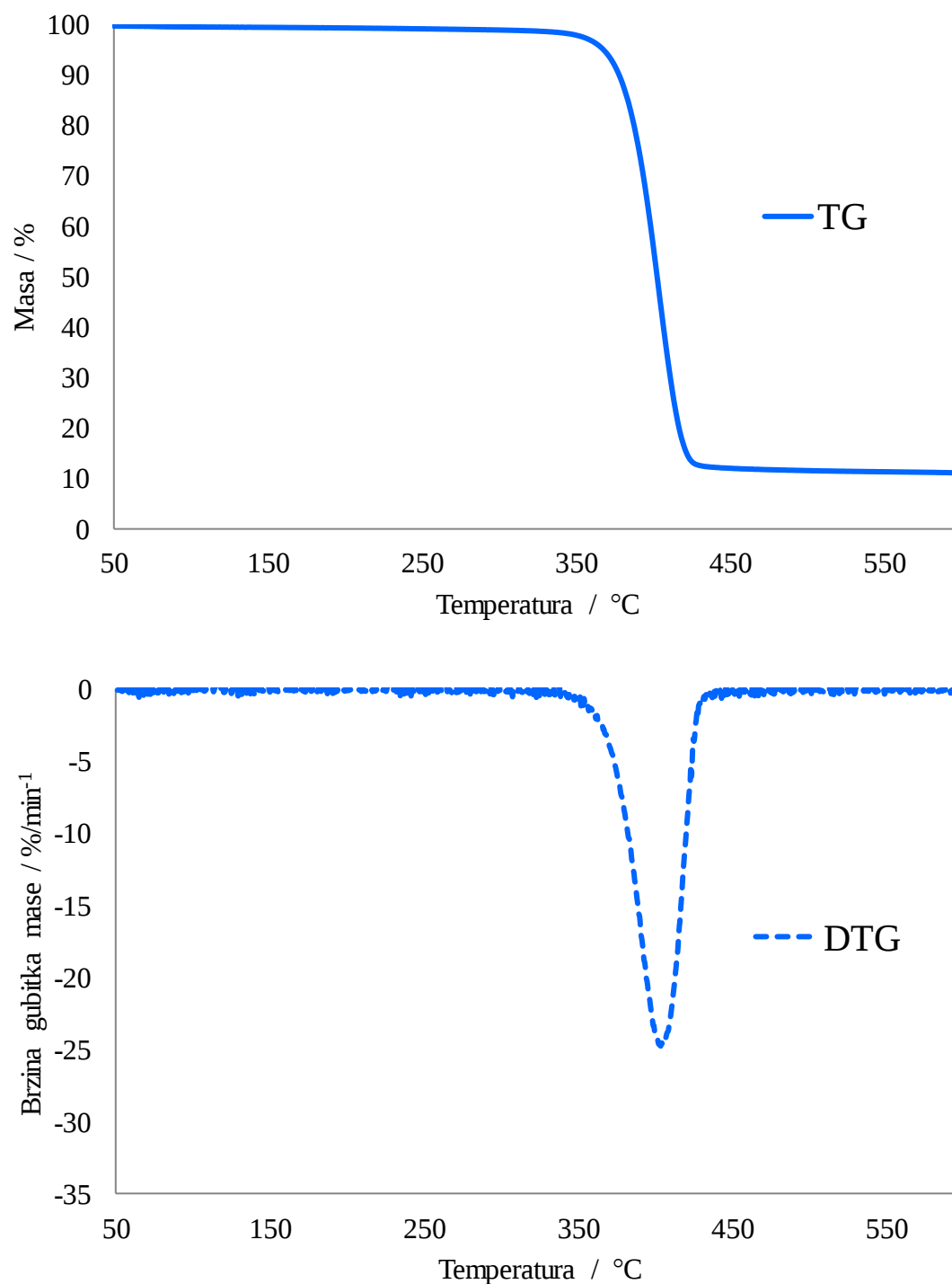
Slika 37. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 99/1



Slika 38. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 98/2



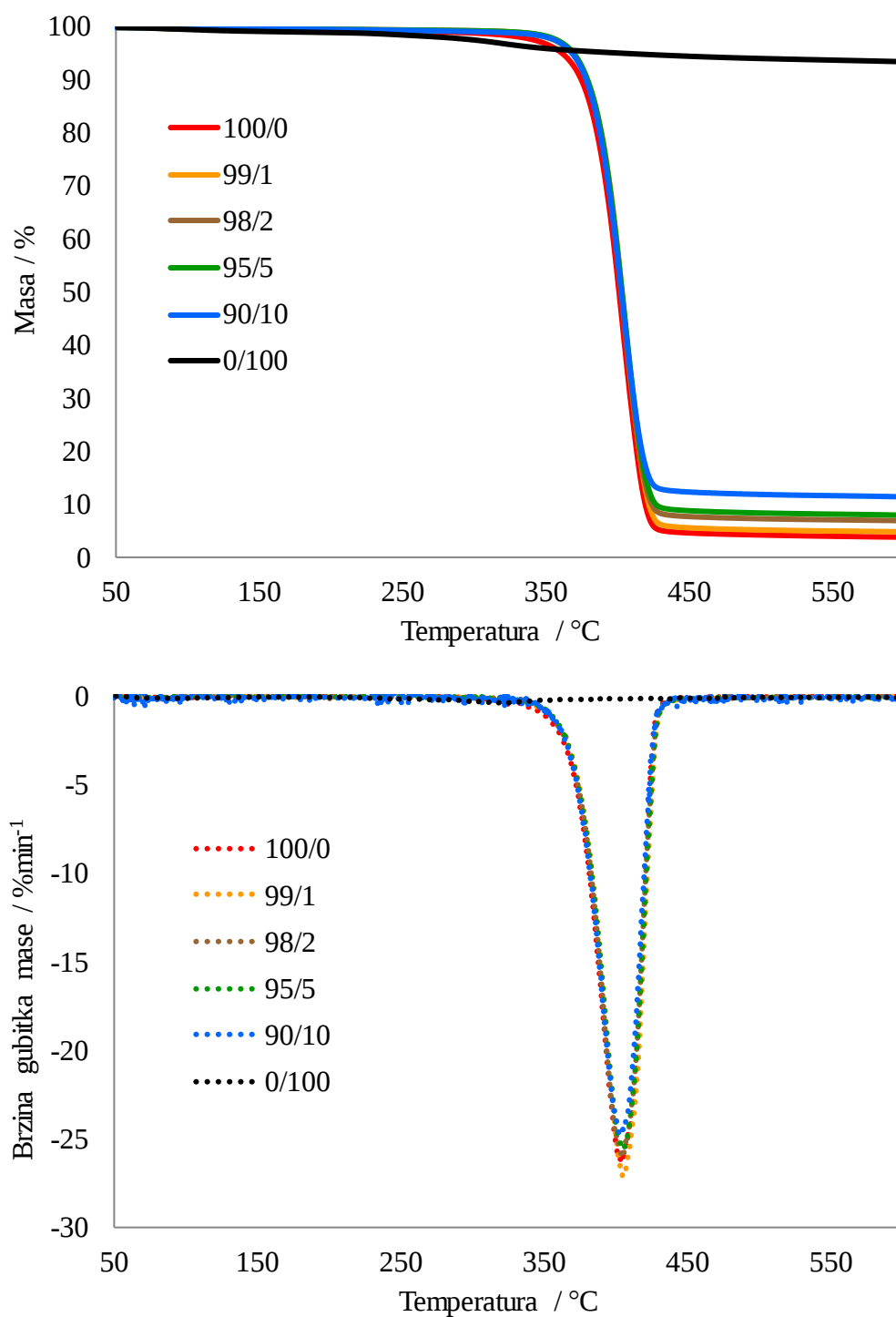
Slika 39. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 95/5



Slika 40. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 90/10

Do sličnih zaključaka došli su Sutapun i sur.⁶ koji su istraživali toplinsku stabilnost kompozita PE-HD/ES. Potonji autori zaključuju kako dodatak ES-a nije značajno utjecao na toplinsku razgradnju PE-HD-a, štoviše, kompozit s najvećim udjelom ES-a (40%) pokazuje toplinska svojstva gotovo identična čistom PE-HD-u. Isto tako, pregledom literature³⁴ zaključeno je da

dodatkom ES-a također dolazi do povećanja temperature početka razgradnje PVC-a. Leong³⁵ je zaključio da i kompoziti PP/ES pokazuju bolju toplinsku stabilnost.



Slika 41. Usporedni prikaz TG/DTG krivulja uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava

4. ZAKLJUČCI

- Kompoziti PEO/ES različitih sastava uspješno su pripremljeni na laboratorijskom ekstruderu pri čemu tijekom ekstrudiranja nije došlo do toplinske razgradnje.
- Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom istraživana je utjecaj mljevenih ljuskica jaja na strukturu PEO-a i postojanje možebitnih interakcija u pripremljenim kompozitima. Temeljem karakterističnih vibracijskih vrpca PEO-a i ES-a može se zaključiti kako dodatak mljevenih ljuskica jaja ne utječe na strukturu PEO-a.
- Diferencijalna pretražna kalorimetrija primijenjena je kako bi se utvrdio utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinska svojstva PEO-a. Normalizirane DSC krivulje kompozita PEO/ES ukazuju na postojanje jedinstvenog staklišta koje odgovara temperaturi staklastog prijelaza čistog PEO-a. Može se zaključiti kako dodatak mljevenih ljuskica jaja neznatno utječe na vrijednosti temperatura staklastog prijelaza, dok vrijednosti tališta i kristališta PEO-a praktički ostaju nepromijenjene.
- Utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinsku stabilnost PEO-a istraživana je primjenom termogravimetrijske analize. Temeljem vrijednosti karakterističnih temperatura kompozita PEO/ES koje se pomiču prema višim temperaturama može se zaključiti da dodatak mljevenih ljuskica jaja (do 1%) neznatno utječe na povećanje toplinske stabilnosti PEO-a u istraživanim kompozitima.

5. LITERATURA

1. *S. Perinović Jozić*, Polimerne mješavine i kompoziti, predavanje, Sveučilište u Splitu (2019) 72-93
2. *M. Karačić*, Prirodna vlakna u industriji polimernih kompozita, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu (2017) 6-10
3. *S. Kim, E-J. Hwang, Y. Jung, M. Han, S-J. Park*, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 313-314 (2008) 216-219
4. *J. Marentette, G. Brown*, The crystallization of poly(ethylene oxide) in blends with neat and plasticized poly(vinyl chloride), *Polym.* 39 (1998) 1415-1427
5. *Z. Janović*, Polimerizacija i polimeri (1997) 115-126
6. *W. Sutapun, P. Pakdeechote, N. Suppakarn & Y. Ruksakulpiwat* (2013) Application of Calcined Eggshell Powder as Functional Filler for High Density Polyethylene, *J.Polym.-Plast. Tech. Engin.*, 52 (10) 1025-1033
7. *A. Mittal, M. Teotia, R. K. Soni, J. Mittal*, Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 376-387
8. *Ž. Šimunić, A. Dolanjski*, Primjena polimera u graditeljstvu, Kategorizirani radovi, Sveučilište u Zagrebu (2007) 98-104
9. URL: <http://adapt.mx/plastics-in-the-automotive-industry-which-materials-will-be-the-winners-and-losers/> (22.09.2020.)
10. URL: http://mohan.mse.gatech.edu/Research/stereocomplex_fiber/fig2.JPG (15.08.2020.)
11. *G. Marić*, Materijali II, autorizirano predavanje, FSB (2012)
12. URL: <http://hr.fengchengroup.org/chemicals/organic-chemicals/poly-ethylene-glycol-peg-400-600-1000-1500.html> (18.09.2020.)
13. *N. S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić*, Kinetic analysis of the degradation of poly(ethyleneglycol) and poly(ethyleneoxide)s of different molecular weight, *Thermochimica Acta* 498 (2010) 71-80
14. *Johannes Karl Fink*, Handobook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Water Soluble Polymers, Vol. 2, Scrivener Publishing LLC (2011) 1-37
15. *H. Lin, B. D. Freeman*, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *J. Membr. Sci.*, 239 (2004) 105-117

16. *J. E. Mark*, Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc., New York, 1999, 542-552
17. *M. M. Crowley, F. Zhang, J. J. Koleng, J.W. McGinity*, Stability of polyethylene oxide in matrix tablets prepared by hotmelt extrusion, *Biomater.*, 23 (2002) 4241-4248
18. *J. F. Pinto, K. F. Wunder and A. Okoloekwe*, Evaluation of the Potential Use of Poly(ethylene oxide) as Tablet- and Extrudate-Forming Material, *AAPS PharmSci* 6 (2) Article 15 (2004)
19. *B. Balakrishnan and A. Jayakrishnan*, Chemical Modification of Poly(Vinyl Chloride) using Poly(Ethylene Glycol) to Improve Blood Compatibility, *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol 18 (2) (2005) 230-236
20. URL: <https://pendopharm.com/product/bi-peglyte/> (22.09.2020.)
21. *A. M. Stephan*, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 21-42
22. *S. Kim, E-J. Hwang, Y. Jung, M. Han, S-J. Park*, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 313-314 (2008) 216-219
23. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ta/c6ta02621d#!divAbstract> (22.09.2020.)
24. *B. Balakrishnan, A. Jayakrishnan*, Chemical Modification of Poly (Vinyl Chloride) using Poly(Ethylene Glycol) to Improve Blood Compatibility, *Trends Biomater. Art. Org.* 18 (2005) 230-236
25. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksidi), Doktorski rad, Sveučilište u Splitu (2014)
26. URL: <https://www.stemlittleexplorers.com/hr/jaje-u-octu/> (20.07.2020.)
27. *S. J. Allen, B. Koumanova*, Decolourisation of water/wastewater using adsorption (Review). *Journal of University Chemical Technology Metallurgy* 40 (2005) 175-192
28. *H. Faridi, A. Arabhosseini* (2018) Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review, *J. Res. Agri. Eng.* 64 (2) (2018) 104-114
29. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852408010985> (20.08.2020.)
30. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715302462> (20.08.2020.)

31. *H. A. Hamadi, N. A. Abdullah, A. T. Battor and A. K. Mohammad, A. A. Hussien:* Mechanical Properties of Poly vinyl Chloride/ Egg Shell Composite, *Mis. J. Acad. Stud.* 11 (2012) 1-8
32. *M. Baláž, P. Baláž, Z. Bujňáková, Z. Pap, D. Kupka, A. Zorkovská:* Mechanochemical Dechlorination of PVC by Utilizing Eggshell Waste, *J. Act. Phy. Polon.* 126 (2014) 884-887
33. *S. Murugan, Y. Munusamy, H. Ismail:* Effects of chicken eggshell filler size on the processing, mechanical and thermal properties of PVC matrix composite, *J. Plast., rubb. and comp.* 46 (2017) 42-51
34. *S. Murugan, Y. Munusamy, H. Ismail:* The Effect of Filler loading on the Structure and Properties of Polyvinylchloride/Chicken Eggshell powder (PVC/ESP) Composites, *Austral. J. Ba. Appl. Sci.*, 11 (2017) 9-14
35. *C. C. Leong,* Development polypropylene (PP) – modified chicken eggshell composites, *Universiti Tunku Abdul Rahman* (2016) 7
36. *A. N. Hadi, Mohammed Razzaq Mohammed,* EFFECT OF EGG SHELLS POWDER ON SOME MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER (NR), *The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering*, Vol.12, No.3, 2012, 446-458
37. *M. Erceg,* Struktura i svojstva polimera – priručnik za laboratorijske vježbe, *Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu*, 2015
38. *T. Kovačić,* Struktura i svojstva polimera, *Udžbenici Sveučilišta u Splitu*, Split, 2010, str. 3, 12, 55-70, 177-194, 202-207
39. HRN EN ISO 11357-2: 2013 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height
40. HRN EN ISO 11357-3: 2011 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization
41. *T. Kovačić:* Struktura i svojstva polimera, *sveučilišni udžbenik*, Split, 2010
42. *L. H. Sim, S.N. Gan, C.H. Chan, R. Yahya.* ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly(ethylene oxide) blends, *Spectrochim. Acta Part A* 76 (2010) 287-292
43. *J. Carvalho, J. Araujo, F. Castro,* Alternative Low-cost Adsorbent for Water and Wastewater Decontamination Derived from Eggshell Waste: An Overview, *J. Was. Bio. Val.* 2 (2011) 157-167

44. W. T. Tsai, J.M. Yang, C.W. Lai, Y.H. Cheng, C.C. Lin, C.W. Yeh. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology* 97 (2006) 488-493
45. K. Pielichowski, K. Flejtuch, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73 (2005) 131-183
46. K. Naemchan, S. Meejoo, W. Onreabroy, P. Limsuwan. Temperature Effect on Chicken Egg Shell Investigated by XRD, TGA and FTIR. *Advanced Materials Research* 55-57 (2008) 333-336
47. F. S. Murakami, P. O. Rodrigues, C. M. Teixeira de Campos, M. A. S. Silva, Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 27(3) (2007) 658-662