Utjecaj temperature sušenja na pripravu filmova poli(etilen-oksida)

Bajan, Ivan

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:134432

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

UTJECAJ TEMPERATURE SUŠENJA NA PRIPRAVU FILMOVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

ZAVRŠNI RAD

IVAN BAJAN

Matični broj: 23

Split, srpanj 2020.

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

UTJECAJ TEMPERATURE SUŠENJA NA PRIPRAVU FILMOVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

ZAVRŠNI RAD

IVAN BAJAN
Matični broj:23

Split, srpanj 2020.

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

INFLUENCE OF DRYING TEMPERATURE ON PREPARATION OF POLY(ETHYLENE OXIDE) FILMS

BACHELOR THESIS

IVAN BAJAN
Parent number: 23

Split, July 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski stručni studij

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ TEMPERATURE SUŠENJA NA PRIPRAVU FILMOVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

Ivan Bajan, 23

Sažetak: Priprava poli(etilen-oksid) (PEO) filmova različitih molekulnih masa provedena je izlijevanjem filmova iz vodenih otopina različitih koncentracija, pri čemu su istraživani optimalni uvjeti otapanja polimera u vodi. Uspješno pripravljene otopine podvrgnute su sušenju pri čemu je cilj bio pronaći i optimalne uvjete sušenja, tj. postupak priprave kvalitetnih suhih filmova. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u istraživanju utjecaja različitih molekulnih masa, debljina filmova i temperatura sušenja u vakuum sušioniku na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Uočilo se nastajanje različitih kristala PEO-a u istraživanim filmovima, te se može reći da se određene toplinske značajke filmova značajno ne razlikuju. Toplinska postojanost filmova istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). Filmovi PEO-a razgrađuju se u jednom stupnju razgradnje i nema razlike u toplinskoj postojanosti filmova obzirom na utjecaja različite temperature sušenja u vakuum sušioniku, različitih molekulnih masa i koncentracija polimernih otopina. Ostvaren je glavni cilj istraživanja koji se odnosi na uspješno uklanjanje otapala iz filmova.

Ključne riječi: poli(etilen-oksid), priprava filmova, temperatura sušenja filmova, toplinska svojstva, toplinska postojanost

Rad sadrži: 46 stranica, 38 slika, 7 tablica, 29 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Marina Zekić- predsjednica
2. Doc. dr. sc. Miće Jakić - član
3. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član-mentor

Datum obrane: 24.srpnja 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

Universityof Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate professional study

Scientific area: Chemical engineering
Scientific field: Chemical engineering in material development
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no.28.
Mentor: Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor
Technical assistance:

INFLUENCE OF DRYING TEMPERATURE ON PREPARATION OF POLY(ETHYLENE OXIDE) FILMS

Ivan Bajan, 23

Abstract: The preparation of poly(ethylene oxide) (PEO) films of different molecular weights was carried out by casting the films from aqueous solutions of different concentrations, where the optimal conditions for dissolving the polymer in water were investigated. Successfully prepared solutions were subjected to drying, with the aim of finding optimal drying conditions, i.e. the process of preparing quality dry films. Differential scanning calorimetry (DSC) was applied to investigate the influence of different molecular weights, film thicknesses and drying temperatures in a vacuum dryer on the thermal properties and crystallinity of PEO. The formation of different PEO crystals was observed in the investigated films, and it can be said that certain thermal characteristics of the films doesn't differ significantly. The thermal stability of the films was investigated using non-isothermal thermogravimetry (TG). PEO films are digested in one stage of decomposition and there is no difference in the superior film stability due to the influence of different drying temperatures in vacuum drying, different molecular weights and concentrations of polymer solutions. The main goal of the research related to the successful removal of solvents from films has been achieved.

Keywords: poly(ethylene oxide), film preparation, film drying temperature, thermal properties, thermal stability

Thesis contains: 46 pages, 38 figures, 7 tables, 29 references

Original: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D., assistant prof. Marina Zekić -chairperson
2. Ph. D., assistant prof. Miće Jakić -member
3. Ph. D., assistant prof. Sanja Perinović Jozić -supervisor

Defence date: July24, 2020.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed 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. Sanje Perinović Jozić, u periodu od siječnja do srpnja 2020. godine.

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

Zahvaljujem mojoj obitelji, kao i svim prijateljima i kolegama na podršci i razumijevanju koju su mi pružali tijekom školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Priprava filmova poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa izlijevanjem iz otopine.

2. Ispitati utjecaj različitih uvjeta otapanja poli(etilen-oksida) u vodi i temperatura sušenja filmova na izradu stabilnih i suhih filmova.

3. Ispitati toplinska svojstva pripravljenih filmova.

4. Usporediti i objasniti dobivene rezultate na osnovi utjecaja temperature sušenja na različite molekulne mase poli(etilen-oksida).

SAŽETAK

Priprava poli(etilen-oksid) (PEO) filmova različitih molekulnih masa provedena je izlijevanjem filmova iz vodenih otopina različitih koncentracija, pri čemu su istraživani optimalni uvjeti otapanja polimera u vodi. Uspješno pripravljene otopine podvrgnute su sušenju pri čemu je cilj bio pronaći i optimalne uvjete sušenja, tj. postupak priprave kvalitetnih suhih filmova. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u istraživanju utjecaja različitih molekulnih masa, debljina filmova i temperatura sušenja u vakuum sušioniku na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Uočeno je nastajanje različitih kristala PEO-a u istraživanim filmovima, te se može reći da se određene toplinske značajke filmova značajno ne razlikuju. Toplinska postojanost filmova istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). Filmovi PEO-a razgrađuju se u jednom stupnju razgradnje i nema razlike u toplinskoj postojanosti filmova obzirom na utjecaja različite temperature sušenja u vakuum sušioniku, različitih molekulnih masa i koncentracija polimernih otopina. Ostvaren je glavni cilj istraživanja koji se odnosi na uspješno uklanjanje otapala iz filmova.

Ključne riječi: poli(etilen-oksid), priprava filmova, temperatura sušenja filmova, toplinska svojstva, toplinska postojanost

SUMMARY

The preparation of poly(ethylene oxide) (PEO) films of different molecular weights was carried out by casting the films from aqueous solutions of different concentrations, where the optimal conditions for dissolving the polymer in water were investigated. Successfully prepared solutions were subjected to drying, with the aim of finding optimal drying conditions, i.e. the process of preparing quality dry films. Differential scanning calorimetry (DSC) was applied to investigate the influence of different molecular weights, film thicknesses and drying temperatures in a vacuum dryer on the thermal properties and crystallinity of PEO. The formation of different PEO crystals was observed in the investigated films, and it can be said that certain thermal characteristics of the films doesn't differ significantly. The thermal stability of the films was investigated using non-isothermal thermogravimetry (TG). PEO films are digested in one stage of decomposition and there is no difference in the superior film stability due to the influence of different drying temperatures in vacuum drying, different molecular weights and concentrations of polymer solutions. The main goal of the research related to the successful removal of solvents from films has been achieved.

Keywords: poly(ethylene oxide), film preparation, film drying temperature, thermal properties, thermal stability

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. Polimeri 2
1.1.1 Nadmolekulna struktura 4
1.2. Vodotopljivi polimeri 4
1.2.1 Poli(etilen-oksid) 6
1.3. Baterije 8
1.3.1 Polimerni elektroliti 9
1.4. Priprava polimernih filmova 12
1.4.1 Lijevanje otopina (engl. *Solution Casting*) 12
2. EKSPERIMENTALNI DIO 15
2.1. Materijali 15
2.2. Priprava polimernih otopina i filmova 15
2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 19
2.4. Neizotermna termogravimetrija 21
3. REZULTATI I RASPRAVA 24
3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 24
3.2. Neizotermna termogravimetrija 33
4. ZAKLJUČAK 44
5. LITERATURA 45

UVOD

Plastika je pojam koji se obično koristi za opisivanje širokog spektra sintetičkih ili polusintetičkih materijala koji se koriste u velikom i rastućem rasponu primjena. Plastiku nalazimo u odjeći koju nosimo, kućama u kojima živimo i automobilima u kojima putujemo, u građevinarstvu, poljoprivredi, zdravstvu. Sirovine koje se koriste za proizvodnju plastike su prirodni proizvodi poput celuloze, ugljena, prirodnog plina, soli i, naravno, sirove nafte. Plastika je postala suvremeni izbor materijala jer omogućuje usklađivanje današnjih potreba s brigom o okolišu.[1] Veliki problem je njihovo zbrinjavanje nakon uporabe. Najčešće upotrijebljeni polimeri poput poli(etilen-tereftalata) (PET), poli(vinil-klorida) (PVC), polietilena (PE) imaju dugo vrijeme razgradnje pa se stoga mogu iskoristiti kao sekundarno gorivo.[1] Neadekvatno odlaganje uzrokuje onečišćenje tla i mora. Stoga sve veću pažnju dobivaju biorazgradljivi polimeri. Među njima je i poli(etilen-oksid) (PEO). Otkriven sredinom 20. stoljeća dobiva sve veću pažnju zbog svojih svojstava, topljivosti u vodi i niske temperature staklišta. Nalazi primjenu u proizvodnji lijekova, ambalažnih filmova.[18] Također nalazi primjenu u litij-ionskim baterijama kao čvrsti polimerni elektrolit u obliku filma. Postoje različiti načini priprave filmova od kojih je jedan izlijevanje filmova iz otopina pri čemu se teži postizanju kvalitetnih filmova bez ostataka otapala. Sve veći je trend priprave tankih filmovima jednolike debljine, pa se otvara mogućnost istraživanja novih postupaka priprave ili nadogradnje postojećih. Zbog tendencije PEO-a kristalizaciji mnoga se istraživanja bave sprječavanjem kristalizacije modifikacijom PEO-a različitim dodatcima, ali prije modifikacije je potrebno pronaći osnovne uvjete, tj. postupak izlijevanja čistog PEO na koji se onda može nadograditi dodavanje različitih dodataka. Cilj ovog rada je pronaći optimalne uvjete priprave PEO filmova iz vodenih otopina uz mijenjanje temperatura sušenja filmova u vakuum sušioniku, pri čemu se teži postizanju suhih i stabilnih filmova. Osim navedenog pozitivan efekt postupka priprave filmova bio bi i smanjenje udjela kristalne faze u polimernom filmu zbog bolje električne provodnosti.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Izraz polimer (grč: *poli* = mnogo, *meros* = dijelovi) odnosi se na makromolekule sastavljene od mnogo malih jednostavnih ponavljajućih jedinica, monomera. Kao što je prvi predložio Hermann Staudinger, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju 1953. godine, makromolekule se sastoje od mnogo atoma, obično tisuću ili više zbog čega imaju visoke molekulne mase.[2] Ponavljane atomske skupine tvore konstitucijske ili strukturne jedinice, mere. Preciznija definicija je: polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula, što znači da postoje u čvrstom i kapljevitom stanju, a ne postoje u plinovitom agregatnom stanju. Polimerne molekule sintetiziraju se procesom polimerizacije iz odgovarajućih monomera kao ishodnog materijala. Pogrešno je reći da je polimerna molekula sastavljena od monomera jer se mer i izvorni monomer razlikuju. Meri su u polimernoj molekuli međusobno vezani kemijskim vezama (kovalentnim) pa u monomeru mora doći barem do preraspodjele elektronskih gustoća da bi nastale takve kemijske veze, a često se u procesu polimerizacije zbivaju i veće promjene.[3] Monomeri za sintezu polimera uglavnom se proizvode iz petrokemijskih sirovina (naftni derivati, prirodni plin, LPG), ali se istražuje i proizvodnja polimera iz obnovljivih izvora (biljnih ulja), tj. iz oleokemijskih sirovina.[4] Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne (celuloza, škrob, bjelančevine, kaučuk, itd.) i sintetske polimere. Obzirom na tip ponavljanih jedinica, odnosno vrstu mera, razlikujemo homopolimere (istovrsne ponavljane jedinice) i kopolimere (sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica), a prema obliku makromolekula polimeri mogu biti linearni, razgranati te umreženi.[5]

Polimerizacijske reakcije se prema novijoj podjeli, prema Flory-u, temelje na reakcijskom mehanizmu i dijele se na dvije skupine reakcija: postupne ili stupnjevite polimerizacije i lančane ili adicijske polimerizacije. Postupne polimerizacije su one u kojima se rast lanca odvija polagano, tj. stupnjevito kako napreduje reakcija: dvije monomerne molekule reagiraju dajući dimer, dimer može reagirati s monomerom ili s drugim dimerom te nastaje trimer ili tetramer, itd. Pritom molekulna masa sustava raste polako tijekom reakcije polimerizacije. Lančane polimerizacije imaju tri stupnja procesa: inicijacija, propagacija i terminacija. Odvijaju se brzom adicijom monomera na krajevima "iniciranih" lanaca te monomeri moraju imati nezasićenu vezu, najčešće je to dvostruka veza između ugljikovih atoma.[4] Broj monomernih jedinica koje čine

polimerni lanac naziva se stupnjem polimerizacije (DP) i izravno je proporcionalan molekulnoj masi polimera. Molekulna masa može biti od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna pa su i njihove dimenzije vrlo velike.[6] Lanci sastavljeni od malog broja monomera se nazivaju oligomerima i njihova molekulna masa iznosi manje od 1500 g mol^{-1}.[7]

Najčešća, i s industrijske točke gledišta najbitnija podjela polimera je s obzirom na njihovo ponašanje pri zagrijavanju, odnosno hlađenju: plastika (plastomeri i duromeri), elastomeri i elastoplastomeri.[8]

Tijekom prvog desetljeća 21. stoljeća proizvedeno je više plastike nego tijekom cijelog 20. stoljeća. Proizvodnja plastike naglo raste i prati rast svjetske populacije. Izvorno predstavljena kao prilično loša imitacija prirodnih materijala, poput svile, prirodne gume i bjelokosti, moderna plastika pojavila se kao napredni materijal s prilagođenim svojstvima koja su bolja od prirodnih materijala. Sintetički polimeri konstruirani su tako da udovolje zahtjevima raznih tehnologija, u rasponu od pakiranja hrane do izrade tekstila, komunikacije, mobilnosti i zdravstvene zaštite. Plastika igra važnu ulogu u svakodnevnom životu. Bez plastike, visoka kvaliteta suvremenog života uz sigurnu opskrbu hranom, vodom i energijom ne bi bila izvediva.[2]

U tablici 1 je prikazana potrošnja plastike u EU u 2017. godini iz koje se može zaključiti da se većina proizvedene plastike koristi za jednokratnu upotrebu, tj. ambalažu i proizvode koji svakodnevno olakšavaju život čovjeka.

Tablica 1. Potrošnja plastike u EU u 2017. godini[9]

PODRUČJE PRIMJENE	UDIO POTROŠNJE / %
Ambalaža	39,7
Građevinarstvo	19,8
Automobilska industrija	10,1
Elektroindustrija i elektronska industrija	6,2
Poljoprivreda	3,4
Ostalo (namještaj, kućanski uređaji, sport, zdravlje, sigurnost)	20,8

1.1.1 Nadmolekulna struktura

Pored molekulne strukture koja odražava položaj atoma u monomernim jedinicama i njihovu raspodjelu duž lanca, postoje i viši oblici organizacije koji se mogu odnositi na cijeli lanac, pa čak i na sklop lanaca. Riječ je o nadmolekulnoj strukturi (morfologiji) polimera koja je rezultat prostornog uređenja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila kojom su određene fizikalno-kemijske i mehaničke karakteristike odgovarajućeg polimernog materijala. Obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalni i kristalasti, slika 1. Novija podjela uključuje i kapljevite kristale.

Većina polimernih sustava su kristalasti, sastavljeni od kristalnih (trodimenzijski uređenih) i amorfnih (neuređenih) područja, tj. područja s uređenim savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima. Međusoban odnos kristalnih i amorfnih područja izražava se stupanjem kristalnosti koji može iznositi od 5 do 95%. Stupanj kristalnosti određuje većinu svojstava kristalastih polimera, a ovisi o tipu i strukturi polimera, molekulnoj masi i uvjetima polimerizacije. Veći udjel kristalne faze u polimeru povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, dok veći udjel amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost.[2,3] Sukladno različitim svojstvima polimera širi se područje njihove primjene.



Slika 1. Nadmolekulna struktura polimera[10]

1.2. Vodotopljivi polimeri

Vodotopljivi polimeri se koriste u širokom rasponu proizvoda i postupaka, uključujući hranu, lijekove, kozmetiku, sredstva za osobnu njegu, boje i druge premaze, pigmente, građevinski materijal, ljepila, pročišćavanje vode, obradu otpadnih voda itd. Sinteza

biorazgradljivih i vodotopljivih polimera temelji se na prirodnim i obnovljivim izvorima, neobnovljivim petrokemijskim resursima te njihovim kombinacijama. Vodotopljivi biorazgradljivi polimeri mogu se razgraditi u okolišu putem fotodegradacije, biorazgradnje i kemijske razgradnje, koja uključuje hidroliznu i oksidativnu razgradnju.[11]

Vodotopljivi polimeri dijele se na: potpuno topljive polimere, hidrogelove (koji su obično lagano umreženi polimeri) i plastične materijale koji pokazuju ograničenu vodootpornost zbog velike molekulne mase.[11] Na slici 2 prikazan je primjer vodotopljivog poli(vinil-alkohola).

Polimere topljive u vodi lakše je oporabiti od polimera topljivih u ostalim otapalima, a za daljnje zbrinjavanje su im na raspolaganju odlagališta otpada ili kompostane. Postoji nekoliko načina za zbrinjavanje vodotopljivih polimera nakon završetka njihovog korištenja, a to su postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda ili postrojenja za kompostiranje. Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda nude održivo odlaganje u ovom trenutku, jer ne postoji infrastruktura za kompostiranje vodotopljivih polimera. Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda prilično su standardna u cijelom svijetu, s nekoliko sati zadržavanja otpadne vode i oko 2 tjedna za mulj. Međutim, objekti za kompostiranje polimera imaju vrijeme zadržavanja od nekoliko tjedana. Poželjno je da su vodotopljivi polimeri adsorptivni i da se potpuna biorazgradnja odvije u 2 tjedna. Za kompostabilne tvari, polimeri također trebaju biti adsorptivni, ali biorazgradnja može biti znatno sporija u razmaku od nekoliko tjedana.[11]



Slika 2. Primjer primjene vodotopljivog poli(vinil-alkohola)[12,13]

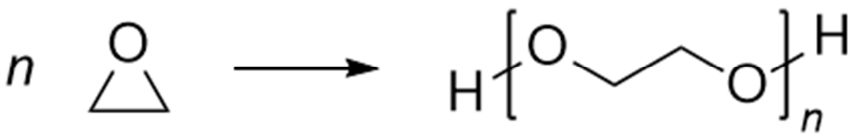
Industrija je postavila sljedeće ciljeve za razvoj biorazgradljivih polimera topljivih u vodi:

- poželjna potpuna biorazgradnja, tj. uklanjanje početnog polimera iz okoliša, unutar vremena zadržavanja na mjestu odlaganja
- ako nije završena razgradnja na mjestu odlaganja, provodi se analiza i procjena rizika da se ni u jednom trenutku ne proizvode toksični ili štetni proizvodi razgradnje
- Pogodna mjesta za odlaganje su:
    - postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda s vremenima boravka:
        - nekoliko sati za ne-adsorptivne polimere
        - 2 tjedna za adsorptivne polimere
    - postrojenja za kompostiranje s vremenom boravka:
        - nekoliko tjedana
- povoljan omjer cijena / učinkovitost u odnosu na trenutne i buduće opcije.[12]

Vodotopljivi i biorazgradljivi polimeri nude veliku mjeru zaštite u izbjegavanju potencijalnog širenja onečišćenja okoliša. Trenutno se u komercijalne svrhe koristi tek nekoliko vodotopljivih polimera.

1.2.1 Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (PEO) je kristalast, termoplastičan, vodotopljiv polimer opće formule $(-CH_2-CH_2-O-)_n$. Monomer iz kojeg se dobiva PEO je etilen-oksid. Etilen-oksid je tročlani prstenasti eter opće formule C_2H_4O. Ovaj spoj se koristi kao insekticid, fumigant i kao sredstvo za sterilizaciju. Pri sobnoj temperaturi je plin, a hlađenjem se kondenzira čime se dobiva bezbojna tekućina koja ključa na 10,5 °C, a smrzava na -112,5 °C. Etilen-oksid se može polimerizirati kiselinama i bazama, slika 3. Kisela kataliza može se pokrenuti Lewisovim kiselinama, ali to rezultira općenito polimerima male molekulne mase. Općenito, poželjniji su bazni ili koordinatni katalizatori anionske polimerizacije.[14]



Slika 3. Opća reakcija sinteze i strukture poli(etilen-oksida)[15]

Za razliku od većine polimera, poli(etilen-oksid) je komercijalno dostupan u širokom rasponu molekulnih masa. Polimeri čija molekulna masa ne prelazi 20 000 g mol^{-1} poznati su kao polietilen-glikoli (PEG), dok su viši polimeri poznati kao poli(etilen-oksid), polioksietilen ili poli(oksiran). Zbog širokog raspona molekulnih masa polimeri etilen-oksida se razlikuju u svojstvima. Polimeri manje molekulne mase nalaze se u obliku viskoznih kapljevina pa sve do krutih stanja u obliku voska, dok su viši članovi termoplastika koja se može oblikovati u različite tvrde oblike. Osim razlike u molekulnoj masi, PEG i PEO se razlikuju i po krajnjim skupinama, pa tako PEG ima –OH, a PEO $–CH_3$ krajnju skupinu. Zbog razlike u molekulnim masama, odnosno duljini lanca, ovi polimeri posjeduju različita fizikalna svojstva i pronalaze primjenu u različitim područjima, no njihova kemijska svojstva su identična.[15] Temperatura tališta je između 57-73 °C (ovisno o molekulnoj masi), a temperatura staklastog prijelaza PEO je -52 °C, međutim ova vrijednost se odnosi na kristalasti polimer visoke molekulne mase. Čisti PEO ima visoki stupanj kristalnosti, pri sobnoj temperaturi ona iznosi 75-80%. Termoplastični PEO velike molekulne mase prodaje se pod trgovačkim nazivom POLYOX®.[16]

Poli(etilen-oksid) je osim u vodi topljiv i u velikom broju organskih otapala poput acetonitrila, anizola, kloroforma, etilen-diklorida i dimetil foratida. Netopljiv je u alifatskim ugljikovodicima, dietilen glikolu, etilen glikolu i glicerinu. Pri sobnoj temperaturi, poli(etilen-oksid) se potpuno miješa s vodom u svim omjerima. Vodene otopine poli(etilen-oksida) velike molekulne mase pokazuju "žilavi" ili elastični karakter u koncentraciji manjoj od jedan posto. Budući da se viskoznost takvih otopina smanjuje s povećanjem napona smicanja, njihovo bi se reološko ponašanje klasificiralo kao pseudoplastično. Kada se koncentracija polimera poveća na oko 20%, otopine su ljepljivi, reverzibilni, elastični gelovi. Koncentriranije otopine su žilavi, elastični materijali u kojima voda djeluje kao plastifikator.[16]

PEO je jedan od široko ispitivanih polimera za pripravu čvrstih polimernih elektrolita, SPE (engl. *solid polymer electrolytes*), za alkalno metalne ionske baterije zbog visoke elektrokemijske stabilnosti, dobre sposobnosti solvatacije, složenosti i sposobnosti disocijacije iona. Vrijedno je napomenuti da se ispod temperature taljenja čisti PEO sastoji od kristalne i amorfne faze što ograničava njegovu ionsku vodljivost. Nedostatak PEO-a kao polimernog elektrolita je niska električna provodnost pri sobnoj temperaturi (manja od 10^{-8} S cm^{-1}), koja je posljedica visokog udjela kristalne faze (stupanj kristalnosti) jer se vodljivost ne može odvijati u kristalu gdje segmenti lanca nisu

mobilni. Smanjenjem stupnja kristalnosti poboljšava se pokretljivost polimernih lanaca, što dovodi do bolje ionske provodnosti. Jedan od alternativnih izbora za povećanje udjela amorfne faze u PEO elektrolitnom sustavu je miješanje PEO-a s pogodnim amorfnim polimerima. Polivinil-pirolidon (PVP) identificiran je kao kompatibilan dodatak PEO-u koji pokazuje amorfnost višeg reda. Miješanje polimernih elektrolita na bazi PEO s ugljikovim punilima nanometarskih dimenzija dolazi do poboljšanja elektrokemijskih svojstava kompozita, posebno za sekundarne baterije, ionske vodiče i sustave za skladištenje energije.[17]

Osim navedenog PEO je visoko efikasan polimerni materijal različitih primjena kao što su ambalažni filmovi, zgušnjavanje otpadnih boja, pročišćavanje bioloških materijala i lijekove. PEO se također može koristiti kao potencijalni biomaterijal zbog svojih svojstava kao što su hidrofilnost i biokompatibilnost.[18]

1.3. Baterije

Baterija je uređaj koji pretvara kemijsku energiju sadržanu u svojim aktivnim materijalima izravno u električnu energiju pomoću redoks reakcije. Ova vrsta reakcije uključuje prijenos elektrona s jednog materijala na drugi putem električnog kruga. Baterija se može definirati kao ćelija koja se koristi za proizvodnju ili spremanje električne energije, a sastoji se od 3 osnovne komponente:[19]

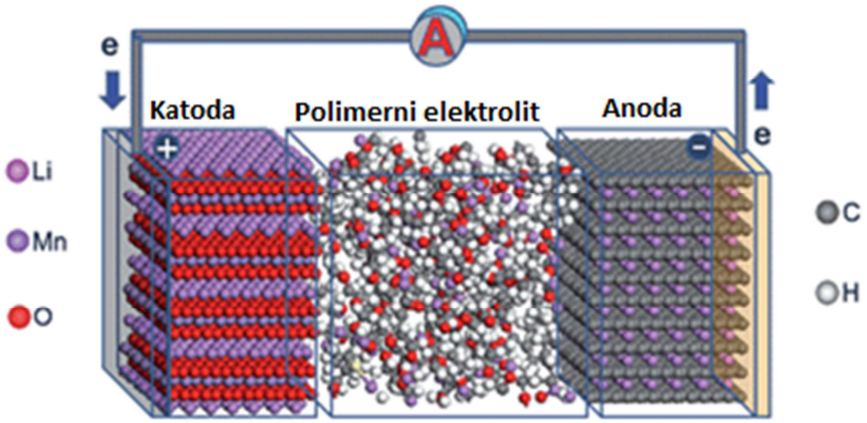
-Anoda - negativna ili reducirajuća elektroda koja oslobađa elektrone u vanjski krug i oksidira tijekom elektrokemijske reakcije.

-Katoda - pozitivna ili oksidirajuća elektroda koja stječe elektrone iz vanjskog kruga i smanjuje se tijekom elektrokemijske reakcije.

-Elektrolit - medij koji osigurava mehanizam transporta iona između katode i anode. Elektroliti su potrebni za ionsko provođenje i najčešće su vodene otopine otopljenih soli, kiselina i alkalija.

Osnovna podjela baterija je na primarne i sekundarne. Primarna baterija je namijenjena za jednu uporabu te se odbacuje nakon pražnjenja. Većina primarnih baterija koristi elektrolite koji se nalaze u apsorpcijskom materijalu ili u separatu, tj. nema slobodnog ili kapljevitog elektrolita pa se nazivaju i suhim ćelijama. Sekundarna baterija se nakon upotrebe može ponovno napuniti propuštanjem struje kroz krug u suprotnom smjeru od struje tijekom pražnjenja.[19] Danas se svakodnevno upotrebljavaju razni prijenosni

električni uređaji koji za rad koriste litij ionske (Li-Ion) ili litij polimer baterije (Li-Po), slika 4.



Slika 4. Litij-polimerna baterija[21]

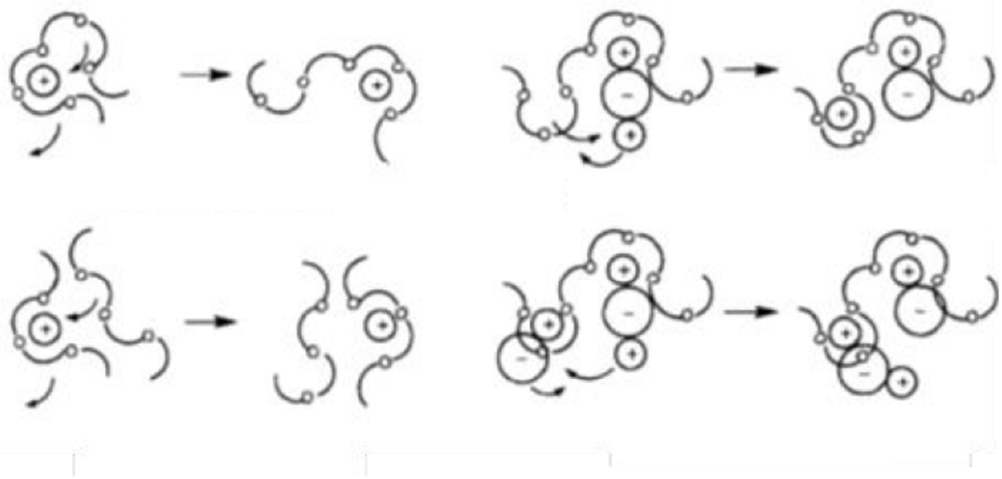
Osnovna razlika je u elektrolitu koji se nalazi između pozitivne i negativne elektrode. Kod Li-Po baterija elektrolit nije kapljevina, već se može naći u tri oblika: kao suha kruta tvar, porozni kemijski spoj ili elektrolit sličan gelu. Najpopularnija među njima je posljednja jer se takvu vrstu baterije može pronaći u novijim prijenosnim računalima i električnim automobilima. Prednost Li-Po baterija je u veličini i obliku njihove izrade te imaju malu mogućnost curenja elektrolita. Međutim, Li-Po baterije nisu savršene: značajno su skuplje za proizvodnju, a nemaju istu gustoću energije (količinu snage koja se može pohraniti) niti vijek trajanja kao ostale Li-Ion baterije.[20]

1.3.1 Polimerni elektroliti

Polimerni elektroliti definirani su kao kruti ionski vodiči nastali otapanjem anorganskih soli u odgovarajućim polimernim otopinama velike molekulne mase.[23] Polimerni elektroliti imaju brojne prednosti poput visoke ionske vodljivosti, visoke gustoće energije, strukturne stabilnosti, niske isparljivosti, elektrokemijske stabilnosti, lakoće formiranja i male mase. Čvrsti polimerni elektroliti (SPE) dobili su veliku pažnju u posljednjih nekoliko godina zbog velike primjene u punjivim litij-ionskim polimernim baterijama, gorivim ćelijama, električnim vozilima, zrakoplovstvu, automobilskoj i elektroničkoj industriji. Proučavani su polimerni elektroliti različitih polimernih matrica kao što su poliakrilonitril, poli(propilen-oksid), poli(metil-metakrilat), poli(stiren-ko-maleinski anhidrid), itd. Polimerni elektroliti na bazi PEO najbolji su kandidati za matricu polimera zbog velike moći solvatacije (engl. *solvation power*) i mehanizma

prijenosa iona. Polimerni elektroliti se uglavnom dijele na tri kategorije: tekući elektrolit, gel elektroliti i kruti polielektroliti.[20]

Tekući polimerni elektroliti sastoje se od litijeve soli otopljene u organskom otapalu i separatora koji sprječava kratki spoj elektroda. Litijevi ioni migriraju unutar ćelije između pozitivnih i negativnih elektroda tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja baterije. Najčešće korištene litijeve soli su $LiClO_4$, $LiPF_6$ i $LiBF_4$.[20]



Slika 5. Prikaz migracije kationa litija u polimernom lancu[23]

Gel polimer elektroliti (GPE) su polimerni elektroliti treće generacije koji se sastoje od inertne polimerne matrice u kojoj je otopljen spoj male molekulne mase i litijeva sol. Gelovi se mogu svrstati u dvije kategorije prema metodi pripreme uzoraka:[20]

1. Fizikalni gelovi - tekući elektrolit je ograničen u polimernom matriksu bez stvaranja veza između polimera i otapala, npr., $LiClO_4$ / EC / PC u poli(metil-metakrilatu) (PMMA).
2. Kemijski gelovi - umrežavanje dovodi do stvaranja kemijske veze između funkcionalne skupine polimera i agensa za umrežavanje.

Kruti polielektroliti se preferiraju zbog mnogih prednosti, poput visoke izdržljivosti, dugog trajanja, velike gustoće energije, male mase, velike fleksibilnosti za dizajn ćelije, niske reaktivnosti prema elektrodama, eliminirani su problemi curenja otapala i štetnih plinova pri radu iznad temperature okoline te smanjeni troškovi pakiranja.[20] Također pokazuju širi raspon elektrokemijske i toplinske stabilnosti, kao i nisku isparljivost. Nadalje, ionska provodnost polimerne membrane za elektrokemijski uređaj treba imati odgovarajuću ravnotežu između njegove električne vodljivosti i mehaničke čvrstoće pod

uvjetima poželjnim za određenu primjenu. Kruti polielektroliti mogu naći primjenu u litij-ionskim baterijama visoke gustoće energije, superkondenzatorima i gorivim ćelijama. SPE se sastoji od otopljene soli u polimernom matriksu s grupom donora elektrona. Kada se u polimerni sustav doda litijeva sol, ona disocira interakcijom polarne skupine polimera i litijevih iona te se ioni kreću duž dugih polimernih lanaca "skakajući" u amorfnu fazu koju osigurava polimer, slika 5. U tablici 2 prikazana je provodnost nekih krutih polielektrolita sastavljenih od određenih polimera i soli.[20]

Tablica 2. Kruti polielektroliti i njihova provodnost[20]

Polimer	**Sol**	**Provodljivost (S/cm)**
PVA	$Mg(NO_3)_2$	7.36×10^{-7}
PAN	$LiClO_4$	2.44×10^{-4}
PVC-PEMA	$LiPF_6$	10^{-3}
PEO	LiTf	10^{-4}
PEO-PMMA	$LiClO_4$	1.59×10^{-5}
PVA-PVdF	$LiClO_4$	3.03×10^{-5}
PEO-PMMA	LiTFSI	3.24×10^{-4}
PVdF-PVA	LiTFSI	4.31×10^{-4}
PAN	$LiPF_6$	3.7×10^{-3}
PAN	$LiCF_3SO_3$	10^{-3}
PEO	$LiClO_4$	1.2×10^{-3}
PEO	$LiAsF_6$	4×10^{-5}
PEO	$LiCF_3SO_3$	7.60×10^{-4}
PAN-PVA	$LiClO_4$	2.5×10^{-4}
PVA-PVdF	$LiCF_3SO_3$	2.7×10^{-3}
PEO	LiFSI	1.3×10^{-3}
PVA	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	1.73×10^{-4}
PVC-PEMA	$LiClO_4$	3.45×10^{-3}
PVA	$Cu(NO_3)_2$	1.6×10^{-5}
PMMA	$LiClO_4$	7.04×10^{-3}
PVB	$LiClO_4$	2.15×10^{-6}
PVdF-PAN	$NaHCO_3$	3.32×10^{-3}

1.4. Priprava polimernih filmova

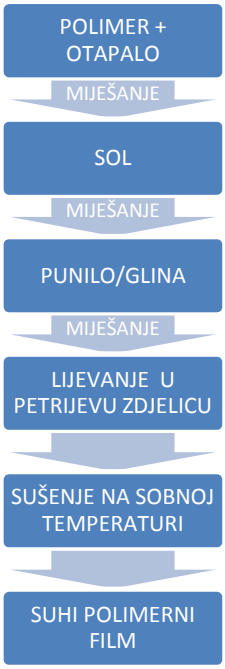
S porastom primjene polimernih elektrolita u mnogim područjima, potrebno je pronaći tehniku pripreme za formiranje filma visoke kvalitete. Izbor polimera je od primarne važnosti u pripremi filmova iz otopine. Polimer treba biti topljiv u odabranom otapalu u odgovarajućoj koncentraciji koja je strogo povezana s konačnim produktom. Niske koncentracije polimera vode do filmova porozne strukture, dok visoke koncentracije daju filmove gušće strukture. Za pripremu polimernog filma na čvrstim površinama polimerni materijal treba otopiti ili dispergirati u otapalu ili smjesi otapala. Izbor otapala je od velike važnosti. Već je neko vrijeme poznato da mehanička svojstva filmova ovise o upotrijebljenom otapalu za lijevanje. Također je utvrđeno da čistoća otapala utječe na svojstva filma. Najčešće korištena metoda pripreme filmova je izlijevanjem otopina, ali postoji čitav niz ostalih metoda.[20,24]

1.4.1 Lijevanje otopina (engl. *Solution Casting*)

To je standardna metoda koja se koristi zbog jednostavnosti izrade, a kao rezultat dobiju se čvrsti fleksibilni filmovi polimernog elektrolita. Mogu se proizvesti polimerni filmovi različitih debljina (50–300 μm). Ovaj postupak uključuje sljedeće korake:[20]

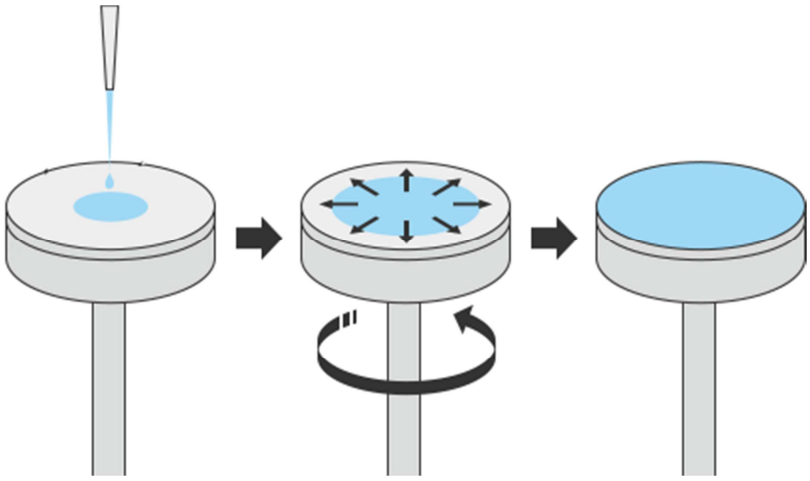
1. Dodavanje određene količine polimera u otapalo i miješanje za dobivanje homogene otopine.
2. Dodavanje soli u polimernu matricu i nastavak miješanja na sobnoj temperaturi do formiranja kompleksa polimer-sol.
3. Nakon toga vrši se dodavanje nanopunila / gline / plastifikatora.
4. Dobivena viskozna otopina lijeva se na staklo ili teflon Petrijeve zdjelice i ostavlja na sobnoj temperaturi nekoliko dana radi sporog isparavanja.
5. Dobiva se tanki film jednolike debljine.

U tehnici lijevanja otopine otapalo bi otapati sol i polimer. Postupak pripreme filma je dug i može potrajati od 10 do 15 dana da bi se dobio suhi film. Koriste se organska otapala poput dimetilformamid (DMF), acetonitrila (ACN), tetrahidrofurana (THF) i propilen karbonata (PC) se mogu upotrijebiti. Dobra je metoda za pripremu ionskih soli (Li^+, Na^+, itd.) i protonski sustav, ali ne i za pripremu metalnih soli (Ag^+, Cu^+, Fe^+, itd.).[20]



Slika 6. Dijagram metode lijevanja[20]

Metoda rotacijom (engl. *Spin-coating technique*) gotovo je ista kao i metoda lijevanja. Ovdje, umjesto izlijevanje filma na supstrat, mala količina smjese se stavi na podlogu i centrifugira se pri željenoj brzini rotacije za dobivanje željenog filma. Debljina filma može se lako kontrolirati podešavanjem viskoznosti (koncentracije) smjese, površinske napetosti, vremena i brzine vrtnje. [20]



Slika 7. Spin ili centrifugalno lijevanje[25]

Metoda vrućeg prešanja (engl. *Hot press technique*) je novija metoda zbog svojih prednosti poput brzine procesa, niskih troškova, bez otapala i mogu se koristiti materijali veće gustoće. Ovom metodom se dosta alkalnih soli i metalnih čestica mogu

kompleksirati s različitim polimernim domaćinima. Tehnika toplog prešanja je kompliciranа za litij ione zbog reaktivne prirode litijevih soli te su potrebni jedinstveni uvjeti obrade. Kod tehnike lijevanja vrpce (engl. *Tape-casting technique*) debljina i širina filma se mogu lako kontrolirati te je pogodna za proizvodnju u industrijskim razmjerima. Serigrafija (engl. *Screen printing*) je jednostavna metoda za rukovanje i stvara film jednolike debljine na različitim podlogama. Postupak je dobar sa samo jednim ograničenjem da se debljina ne može lako kontrolirati. Tehnika uranjanja (engl. *Dip-coating technique*) je često korišteni postupak na industrijskoj razini zbog jednostavnost i niske cijene te se dobiva kvalitetan film sa obje strane podloge. U tom procesu supstrat se uroni u otapalo u kojem se nalazi otopljeni polimer kojim se želi obložiti supstrat tankim filmom.[20] Metoda interkaliranja u taljevini (engl. *Melt intercalation technique*) standardna je za pripremu polimernog nanokompozita zbog svojih prednosti poput odsutnost otapala, niskih troškova i ekološke prihvatljivosti. Ova tehnika je bolja od metode lijevanja otopine zbog nekorištenja otapala. Međutim, uvjeti obrade i površinska izmjena kompatibilnosti punila s polimerom igraju ključnu ulogu u disperziji punila u polimernoj matrici.[20]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu uzoraka polimernih filmova korišteni su:

Polimeri:

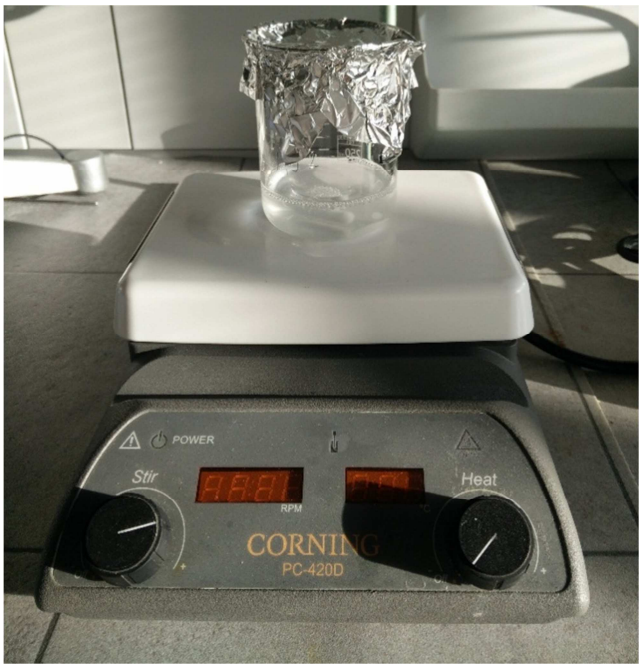
- poli(etilen-oksid) molekulnih masa ($\overline{M}_V$ = 100 000 g mol^{-1} (PEO1) i $\overline{M}_V$ = 300 000 g mol^{-1} (PEO3), Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD

Otapalo:

- redestilirana voda.

2.2. Priprava polimernih otopina i filmova

Postupak priprave polimernih otopina i filmova izvršen je na tri načina kako bi se ponašao optimalni postupak izlijevanja filmova iz otopina. Polimerne otopine su dobivene otapanjem PEO1 i PEO3 prahova u redestiliranoj vodi, 1 i 1,5 mas%. Ukupna masa vodene otopine u čaši iznosi 50 g. Čaše s uzorkom se prekriju aluminijskom folijom kako bi se spriječilo isparavanje vode i onečišćavanje uzoraka.



Slika 8. Miješanje polimernih otopina na magnetskoj miješalici

Prvi postupak:

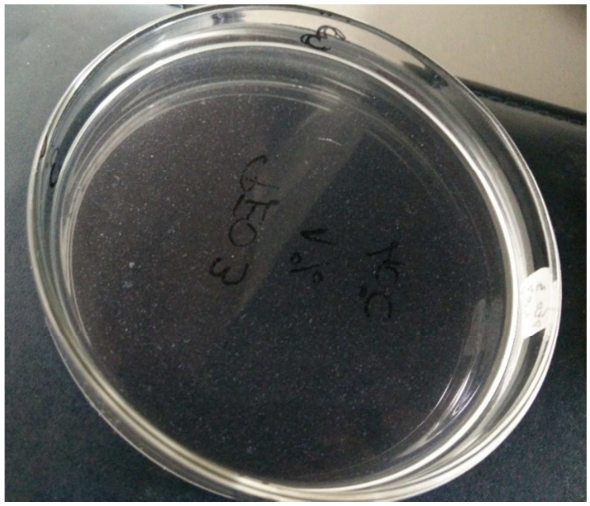
- pripremljene otopine se miješaju na magnetskoj miješalici 1h uz 400 o min^{-1} pri sobnoj temperaturi
- Petrijeve zdjelice su prije izlijevanja polimernih otopina zagrijane na 25 ^oC
- polimerne otopine su izlivene u Petrijeve zdjelice pri čemu su uočio neotopljeni polimer ali su ipak sušene u sušioniku pri 25 ^oC kako bi se procijenilo vrijeme sušenja u običnom sušioniku prije dodatnog sušenja u vakuum sušioniku.

Za postupak miješanja koristile su se 4 magnetske miješalice. Kada je prošlo 24h u sušioniku, uzorci nisu bili osušeni pa su se vratili na još 24 sata sušenja. Također je uočeno da veličina magneta utječe na proces otapanja polimera. Postupak se morao modificirati.

Drugi postupak:

- pripremljene polimerne otopine miješaju se 1 h na magnetskim miješalicama bez zagrijavanja uz 400 o min^{-1}
- nakon 24 sata se dodatno miješa 1 sat pri temperaturi od 50^oC i 450 o min^{-1}

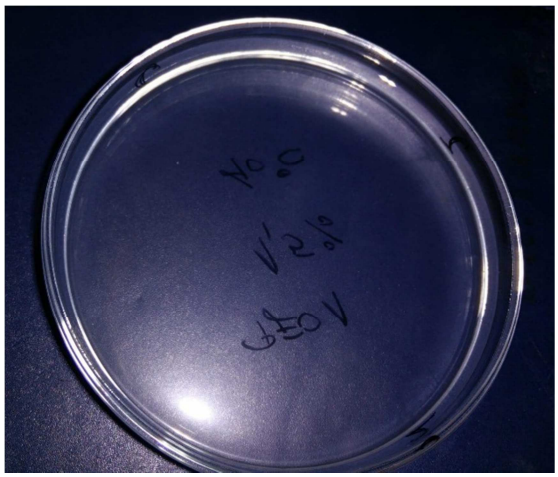
Ovaj postupak nije dobar zbog velike količine taloga, neotopljenog polimera, na dnu Petrijevih zdjelica nakon miješanja, slika 9.



Slika 9. Talog u Petrijevoj zdjelici

Treći postupak:

- polimerne otopine miješaju se 24 h uz 400 o min^{-1} pri sobnoj temperaturi (dužina magneta oko 1,5 cm)
- nakon 24 sata miješanja vrši se dodatno miješanje 1 h uz 450 o min^{-1} pri 50 ^{o}C
- Petrijeve zdjelice su prije izlijevanja polimernih otopina zagrijane na 50 ^{o}C
- sušenje u sušioniku se vrši 48 h pri 25 ^{o}C
- dodatno sušenje izvršeno je u vakuum sušioniku 24 h pri -0,1 bar i 25 ^{o}C, a zatim dodatnih 10 dana pri -0,1 bar i 40, 50 i 60 ^{o}C.

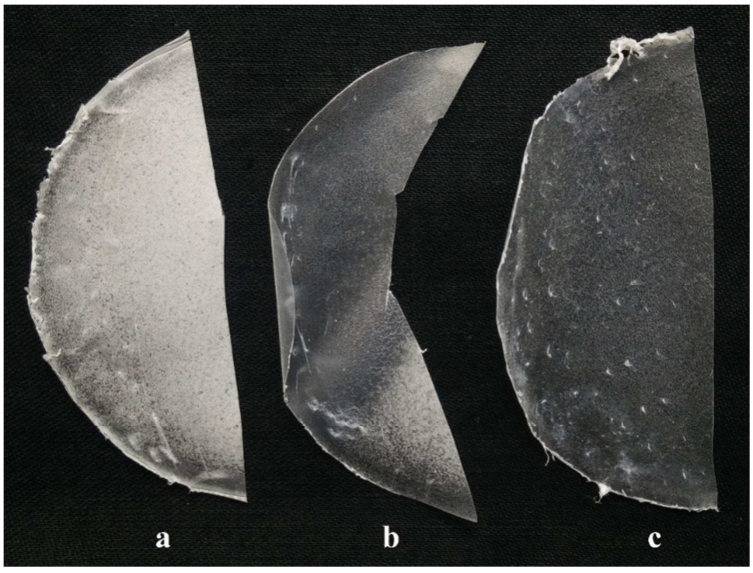


Slika 10. Bistra polimerna otopina izlivena u Petrijevoj zdjelici

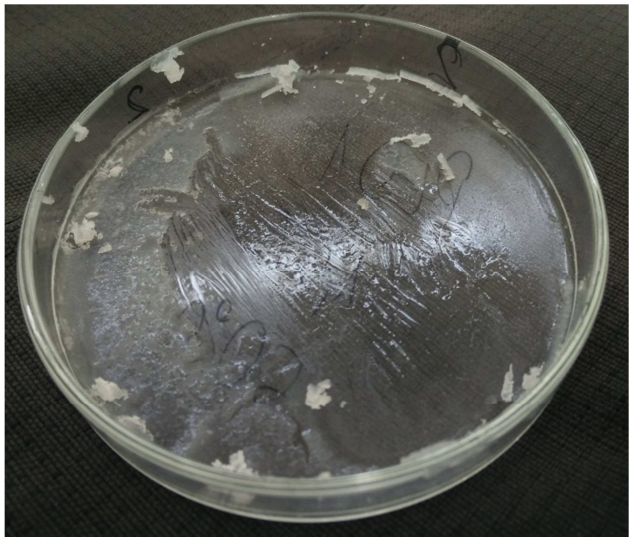
Treći postupak izlijevanja filmova predstavlja najbolje uvjete za dobivanje suhih i kvalitetnih filmova kojima su dalje istraživana toplinska svojstva, tablici 3. Na slici 10 prikazana je uspješno pripravljena polimerna vodena otopina izlivena u Petrijevoj zdjelici, a na slikama 11 i 12 prikazani u neki filmovi PEO-a nakon sušenja u vakuum sušioniku.

Tablica 3. Oznake polimernih otopina i filmova prema sastavu i temperaturi sušenja u vakuum sušioniku

Uzorak	**Sastav / mas%**		**Temperatura / °C**
	PEO1	**PEO3**	
PEO1-1%-40	1	-	40
PEO1-1,5%-40	1,5	-	40
PEO1-1%-50	1	-	50
PEO1-1,5%-50	1,5	-	50
PEO1-1%-60	1	-	60
PEO1-1,5%-60	1,5	-	60
PEO3-1%-40	-	1	40
PEO3-1,5%-40	-	1,5	40
PEO3-1%-50	-	1	50
PEO3-1,5%-50	-	1,5	50
PEO3-1%-60	-	1	60
PEO3-1,5%-60	-	1,5	60



Slika 11. Polimerni filmovi: a) PEO3-1,5%-40, b) PEO3-1,5%-50 i c) PEO3-1,5%-60



Slika 12. Izgled uzorka PEO1-1,5%-60 nakon sušenja pri 60 °C

2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

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

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

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

Iz DSC krivulja hlađenja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperatura kristalizacije iz taline, T_{mc}/°C
- toplina kristalizacije iz taline, H_{mc}/J g^{-1}.

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

- temperatura staklastog prijelaza, T_g/°C
- promjena specifičnog toplinskog kapaciteta staklastog prijelaza, Δc_p/ J g^{-1}°C^{-1}.

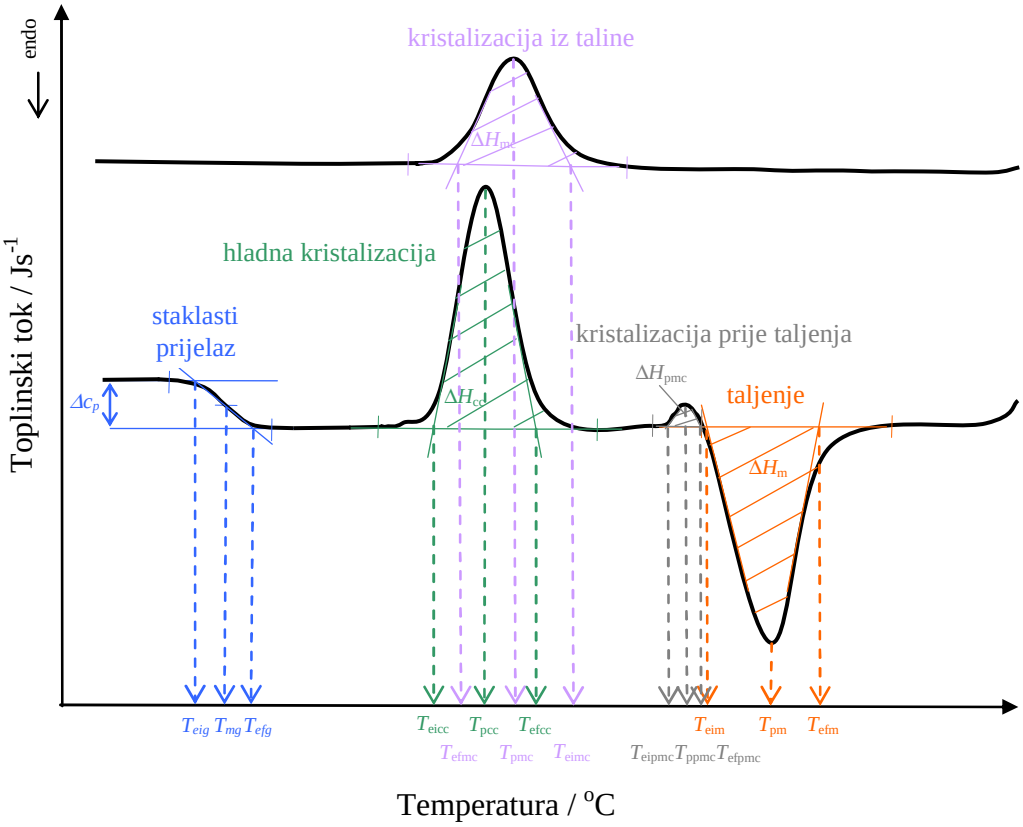
Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, a u slučaju kristalizacije i taljenja, određene su dvije temperature (zbog velikog broja podataka u ovom radu) iako standard nalaže tri temperature po prijelazu:

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza, T_{ei} (npr. T_{eim}- ekstrapolirana početna temperature taljenja) /°C
- temperatura u vršku endoterme ili egzoterme, T_p /°C. (npr. T_{pm}- temperatura u vršku taljenja)

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

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza, T_{eig} /°C
- temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, T_{mg} /°C.

Način određivanja prijelaza prikazan je na slici 14.[26]



Slika 13. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije[26]

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

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times w} \times 100 \qquad (1)$$

gdje je ΔH_m^0 topline taljenja 100% kristalnog PEO i iznosi 188,1 J g^{-1}, a w predstavlja maseni udio PEO-a u filmu.[27]

2.4. Neizotermna termogravimetrija

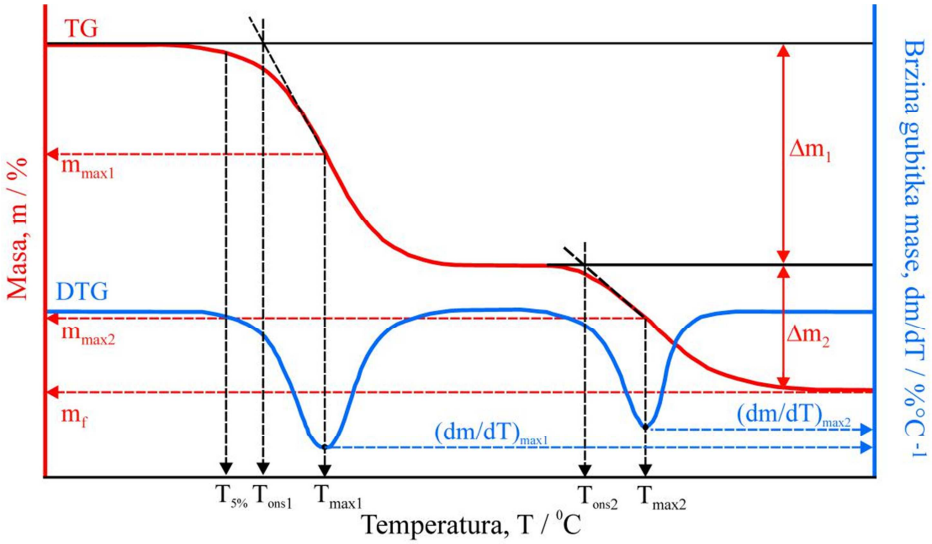
Toplinska razgradnja polimernih filmova istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, odnosno termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD). Masa ispitaka bila je oko 10 mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 50 do 500 °C u struji dušika (protok je 20 cm^3 min^{-1}) pri

brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}. Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivativna termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja (slika 14, crvena krivulja) predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 15, plava krivulja) predstavlja brzinu promjene mase ispitaka s temperaturom. Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji u obliku jednog ili više pikova.

Iz TG i DTG krivulja određene su sljedeće značajke:

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

Toplinska postojanost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje, T_{ons1}.[26]

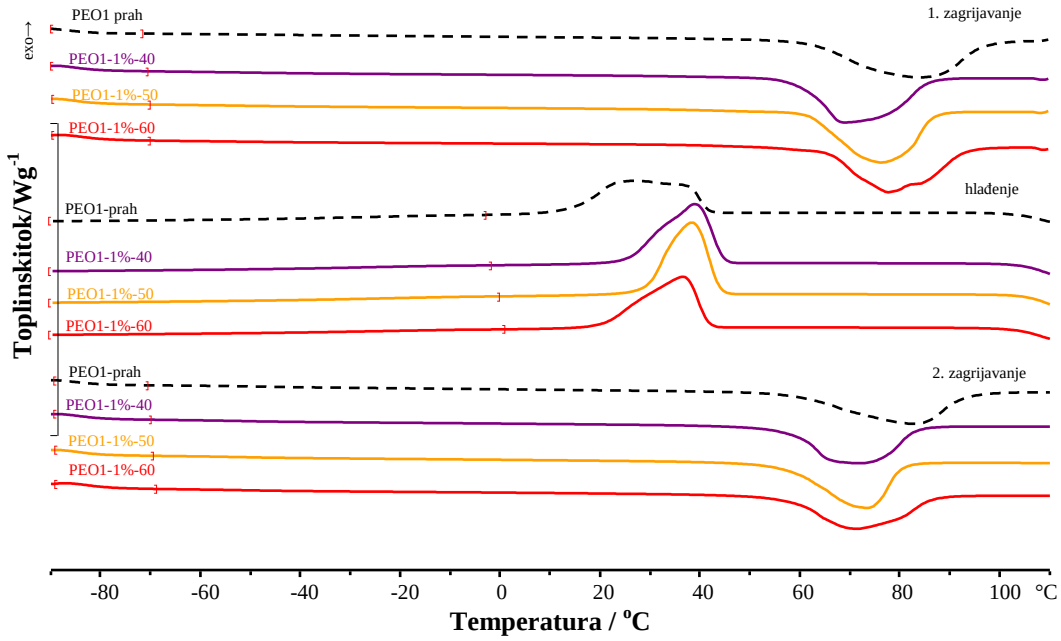


Slika 14. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja[26]

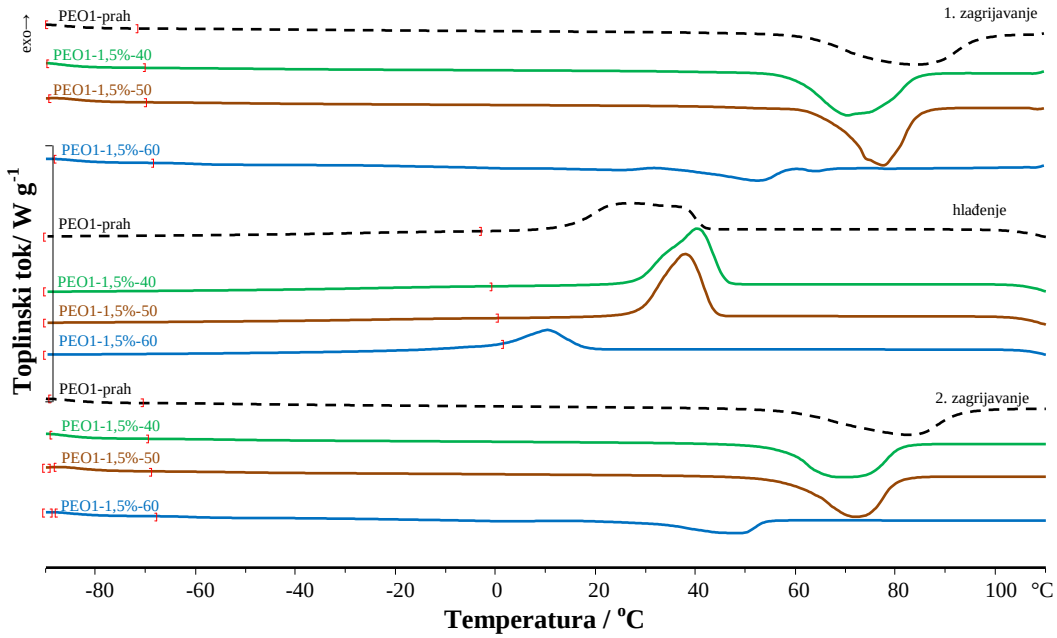
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

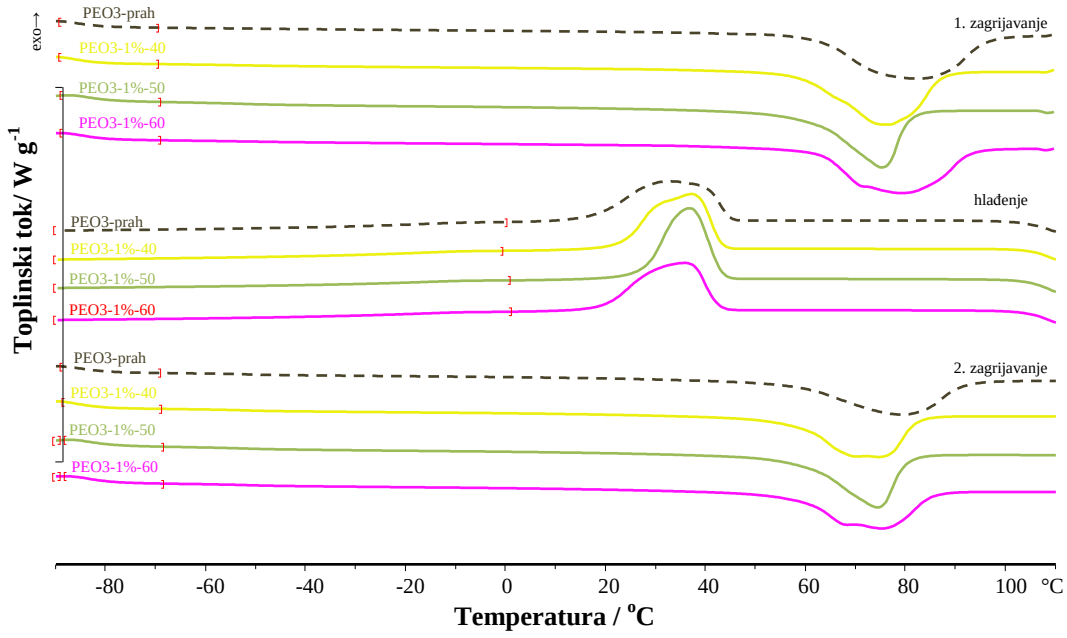
Pomoću DSC-a provedeno je ispitivanje utjecaja različitih molekulnih masa, različitih debljina filmova i temperatura sušenja u vakuum sušioniku na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Utjecaj navedenih parametara može se uočiti pomjeranjem faznih prijelaza PEO-a prema nižim ili višim temperaturama, odsustvu ili prisustvu novih prijelaza, promjeni oblika faznih prijelaza itd. Toplinska svojstva i kristalnost uvelike utječu na konačna uporabna svojstva polimernih materijala, te se zbog toga često istražuju. DSC krivulje svih PEO filmova prikazane su na slikama 15-18. Krivulje su snimljene tijekom prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja ispitaka, a određene karakteristične temperature i topline prijelaza prikazane su u tablicama 4 i 5.



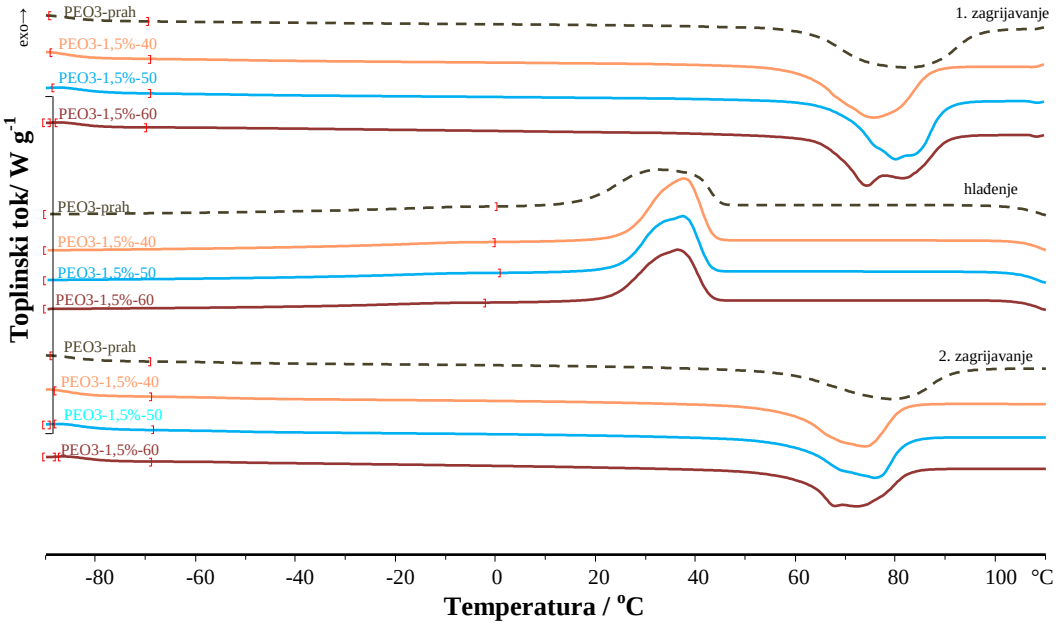
Slika 15. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PEO 1 praha, PEO1-1%-40, PEO1-1%-50 i PEO1-1%-60



Slika 16. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PEO 1 praha, PEO1-1,5%-40, PEO1-1,5%-50 i PEO1-1,5%-60



Slika 17. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PEO3 praha, PEO3-1%-40, PEO3-1%-50 i PEO3-1%-60



Slika 18. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PEO3 praha, PEO3-1,5%-40, PEO3-1,5%-50 i PEO3-1,5%-60

Iz prikazanih krivulja jasno se uočava promjena endoterme taljenja PEO-a. Oblici, veličina te pojavljivanje dodatnih egzotermi kristalizacije i endotermi taljenja na glavnom prijelazu moglo bi ukazivati na prisutnost više kristala PEO različitih veličina i toplinske stabilnosti. Kod nekih filmova se nisu mogle točno odrediti pozicije dodatnih pikova ili "ramena" na glavnim piku jer su slabo izraženi (slike 15-18), ali se ne može zaključiti da ih nema kao što bi se moglo zaključiti iz tablica 4 i 5. Poznato je da se manji i nesavršeni kristali tale pri nižim temperaturama dok se veći i savršeni kristali tale pri višim temperaturama.[28] Osim navedenog moglo je doći do razgradnje PEO-a tijekom priprave filmova, a TG mjerenja će ukazati na njezinu pojavu ako je do nje došlo ili se radi o jako maloj razgradnji koja se ni pomoću TG-a neće odrediti.

Ispitivanje toplinskih svojstava početnog materijala, PEO1 i PEO3 prahova izvršeno je zbog uočavanja utjecaja samog postupka priprave filmova, pri čemu im se vrijednosti toplinskih značajki uvelike ne razlikuju. Vrijednost ekstrapolirane početne temperature taljenja (T_{eim1}) kod PEO1 i PEO3 praha iznosi 62 °C. Temperatura u vršku endoterme taljenja (T_{pm1}) čistog PEO1 i PEO3 praha iznosi 82 i 80 °C, a toplina taljenja (ΔH_{m1}) iznosi 172,4 i 168,8 J g^{-1}. Vrijednosti stupnja kristalizacije (X_{c1}) su 91,4 i 89,7 % što jasno ukazuje na veliku sklonost PEO-a kristalizaciji.

Tablica 4. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PEO1 praha, te svih PEO1-1% i PEO1-1,5% filmova

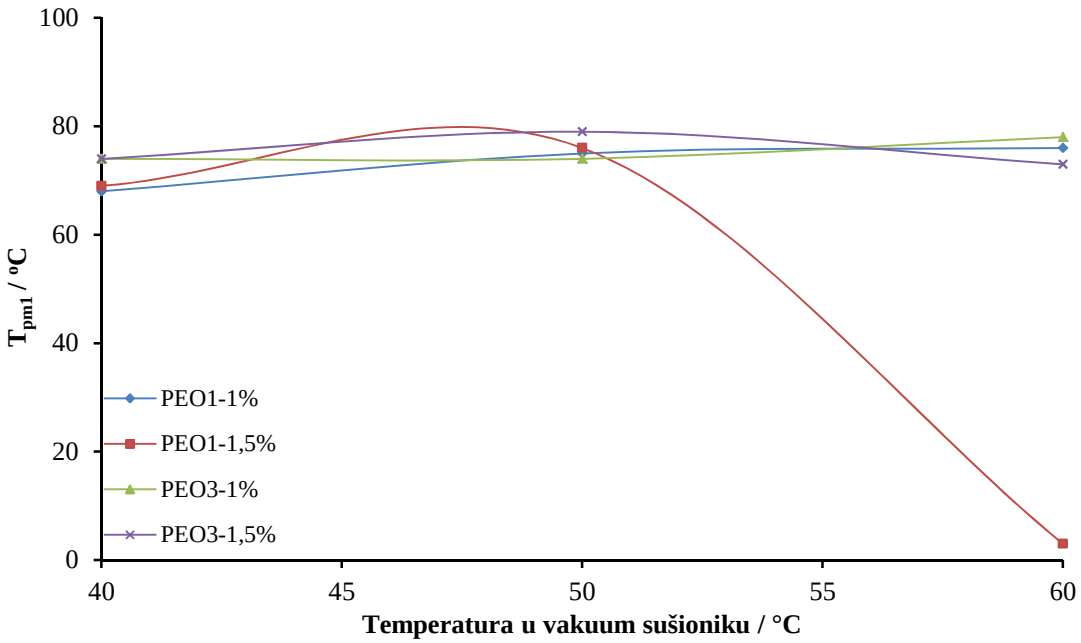
Uzorak	1. Zagrijavanje				Hlađenje			2. Zagrijavanje						
	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	ΔH_{m1} / J g^{-1}	X_{c1} / %	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	$-\Delta H_{mc}$ / J g^{-1}	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J g^{-1} K^{-1}	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	ΔH_{m2} / J g^{-1}	X_{c2} / %
PEO1-prah	62	82	172,4	91,4	42	28 37	133,9	-57	-52	0,22	58	81	140,1	74,5
PEO1-1%-40	60	68	158,6	84,3	45	40	132,0	-56	-49	0,21	58	71	136,9	72,8
PEO1-1%-50	61	75	163,4	86,8	44	40	131,0	-57	-50	0,22	57	72	136,2	72,4
PEO1-1%-60	65	76 83	164,1	87,2	42	38	125,6	-55	-50	0,16	58	70	128,3	68,2
PEO1-1,5%-40	59	69 73	164,9	87,7	46	42	136,9	-58	-51	0,22	57	68	139,2	74,0
PEO1-1,5%-50	67	76	170,2	90,5	44	40	135,8	-56	-49	0,20	59	71	140,6	74,7
PEO1-1,5%-60	-10	3	1,8	0,9	18	11	63,1	-64	-60	0,29	-19	2	4,7	2,5
	11	25	4,9	2,6										
	37	52	36,2	19,2							30	48	50,8	27
	61	64	2,2	1,2										

Tablica 5. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PEO3 praha, te svih PEO3-1% i PEO3-1,5% filmova

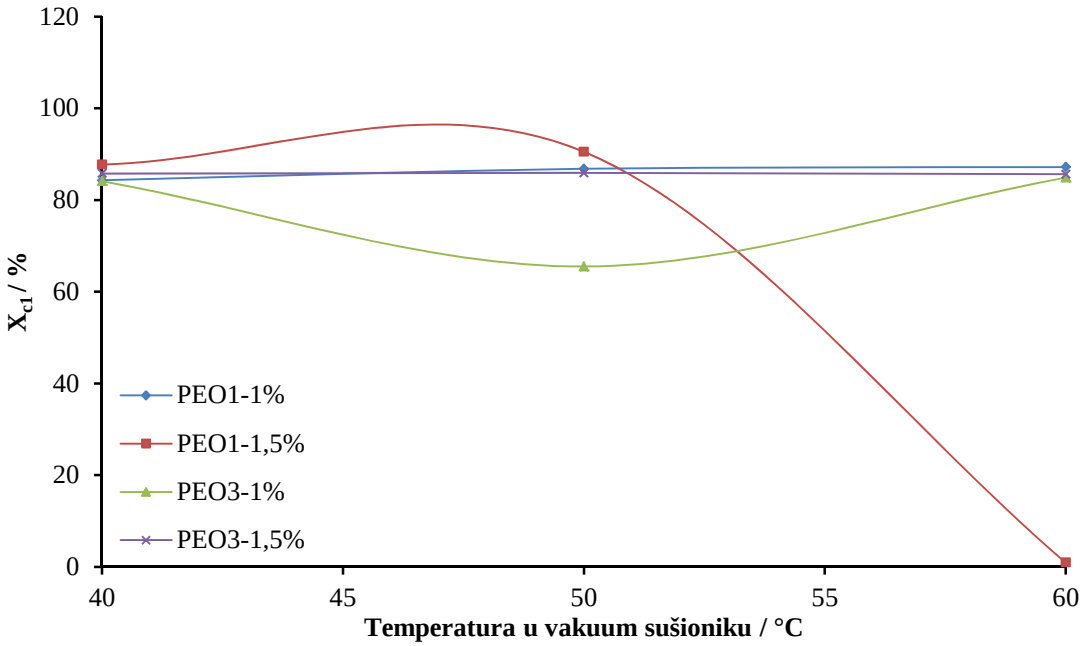
Uzorak	1. Zagrijavanje				Hlađenje			2. Zagrijavanje						
	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	ΔH_{m1} / J g^{-1}	X_{c1} / %	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	$-\Delta H_{mc}$ / J g^{-1}	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J $g^{-1}K^{-1}$	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	ΔH_{m2} / J g^{-1}	X_{c2} / %
PEO3-prah	62	80	168,8	89,7	45	34	124,8	-57	-52	0,19	56	78	129,6	68,5
PEO3-1%-40	60	74	158,1	84,1	44	38	124,1	-57	-52	0,22	73	74	127,4	67,7
PEO3-1%-50	60	74	123,3	65,5	44	38	118,2	-56	-51	0,22	59	73	121,5	64,6
PEO3-1%-60	62	78 71	159,7	84,9	43	37	119,5	-56	-49	0,22	58	74	121,7	64,7
PEO3-1,5%-40	61	74	161,3	85,8	44	39	125,8	-57	-52	0,23	58	72	127,1	67,6
PEO3-1,5%-50	68	79 82	161,7	85,9	43	38	119,6	-56	-51	0,19	59	75	121,4	64,5
PEO3-1,5%-60	65	73 80	161,1	85,6	43	37	115,6	-57	-54	0,15	71	71	123,8	65,8

Ekstrapolirane početne temperature kristalizacije iz taline (T_{eimc}) PEO1 i PEO3 praha iznose 42 i 45 °C dok vrijednosti temperature kristalizacije iz taline u vršku egzoterme (T_{pmc}) iznose 37 i 34 °C. Pripadajuće topline kristalizacije iz taline (ΔH_{mc}) iznose 133,9 i 124,8 J g^{-1}. Ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza (T_{eig}) i temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (T_{mg}) za PEO1 i PEO3 prah iznose -57 i -52 °C. Vrijednosti promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_p) za PEO1 i PEO3 prah iznose 0,22 i 0,19 J $g^{-1}°C^{-1}$. Vrijednosti T_{eim2} kod PEO1 i PEO3 praha iznose 58 i 56 °C dok vrijednosti T_{pm2} iznose 81 i 78 °C. Određene vrijednosti ΔH_{m2} iznose 140,1 i 129,6 g J g^{-1}. Izračunate vrijednosti X_{c2} su nešto manje nego nakon prvog zagrijavanja i iznose 74,5 i 68,5%. Prema dobivenim toplinskim značajkama PEO1 i PEO3 prahova uviđa se da nema velike razlike u njihovim toplinskim svojstvima.

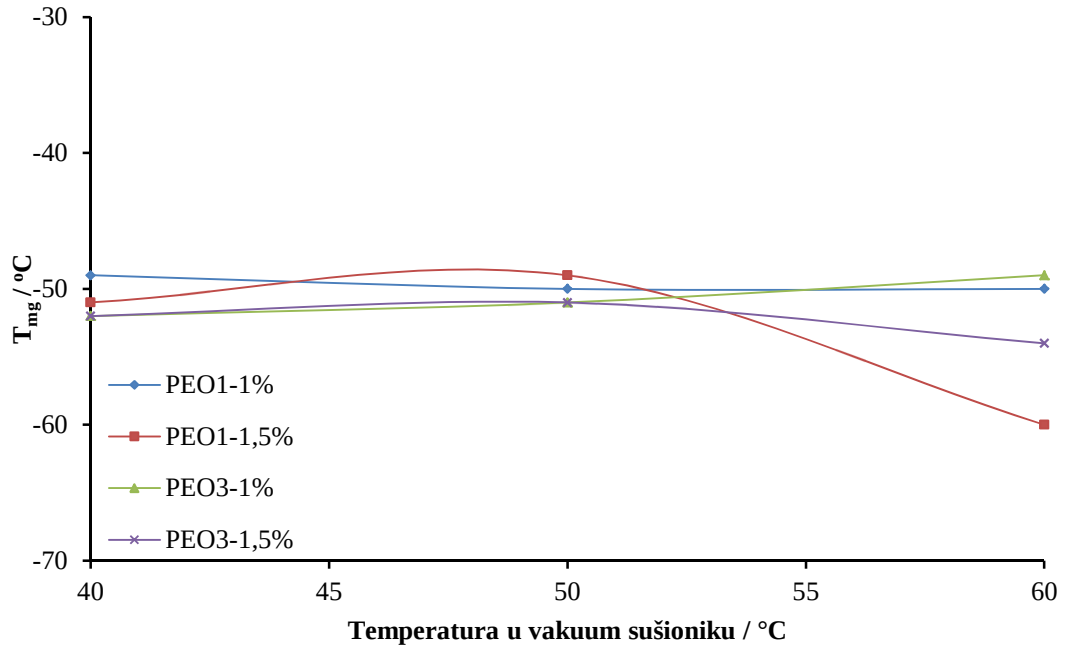
Vrijednosti toplinskih značajki PEO filmova su nešto niže od čistih PEO prahova (tablica 4 i 5), ali treba napomenuti već spomenutu pojavu dosta širokih prijelaza s više uočenih pikova na endotermama i egzotermama što uvelike otežava usporedbu vrijednosti toplinskih značajki, a jasno se vidi na slikama 15-18. Vrijednosti T_{eim1}, T_{pm1}, ΔH_{m1} i X_{c1} svih PEO filmova nalaze se u rasponu od 59 do 68 °C, od 68 do 76 °C, od 123 do 173 J g^{-1} te od 84 do 91% s jednom iznimkom. Značajke određene iz hlađenja filmova su T_{eimc}, T_{pmc} i ΔH_{mc} i nalaze se u rasponu od 42 do 45 °C, 37 do 42 °C te od 115 do 137 J g^{-1}. Vrijednosti značajki drugog zagrijavanja T_{eig}, T_{mg}, Δc_p, T_{eim2}, T_{pm2}, i ΔH_{m2} nalaze se u rasponu od -55 do -58 °C, od -49 do -54 °C, od 0,15 do 0,23 J g^{-1} $°C^{-1}$, od 56 do 73 °C, od 68 do 75 °C, od 121 do 140 J g^{-1}. Vrijednosti X_{c2} kod filmova PEO1 nalaze se u rasponu od 68 do 75%, a kod PEO3 filmova nalaze se u rasponu od 65 do 68%. Filmovi polimera veće molekulne mase pokazuju manju sklonost kristalizaciji nakon uklanjanja toplinske prošlosti materijala. Navedeno predstavlja jedinu razliku između njihovih toplinskih značajki. Zbog lakšeg uočavanja utjecaja različitih temperatura sušenja u vakuum sušioniku, različitih molekulnih masa i različitih debljina filmova na toplinske značajke svih pripravljenih filmova prikazane su slike 19-23.



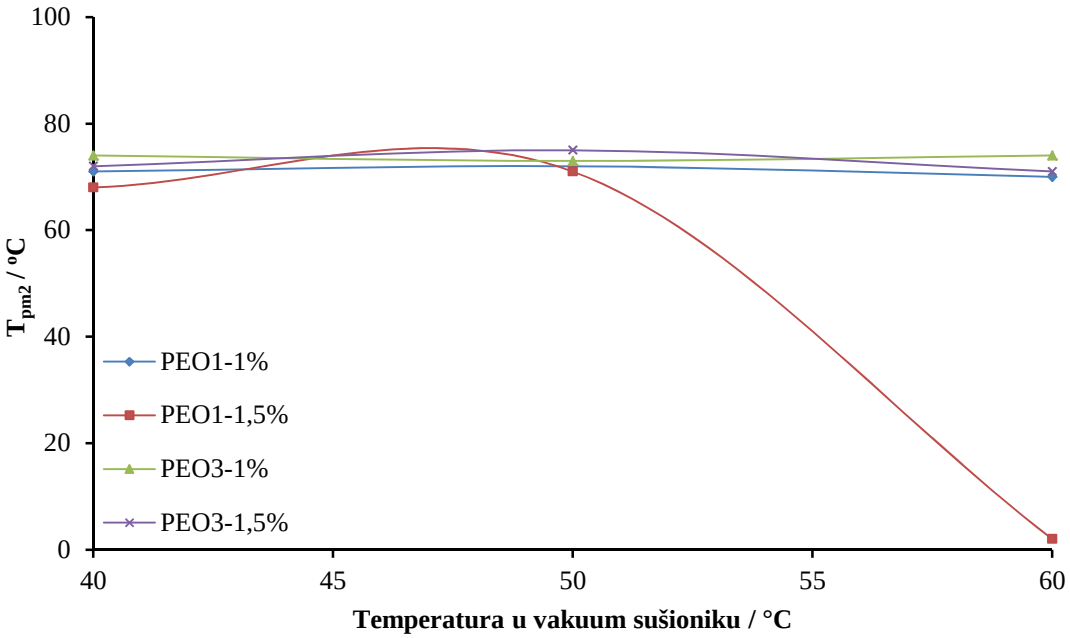
Slika 19. Ovisnost T_{pm1} o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove



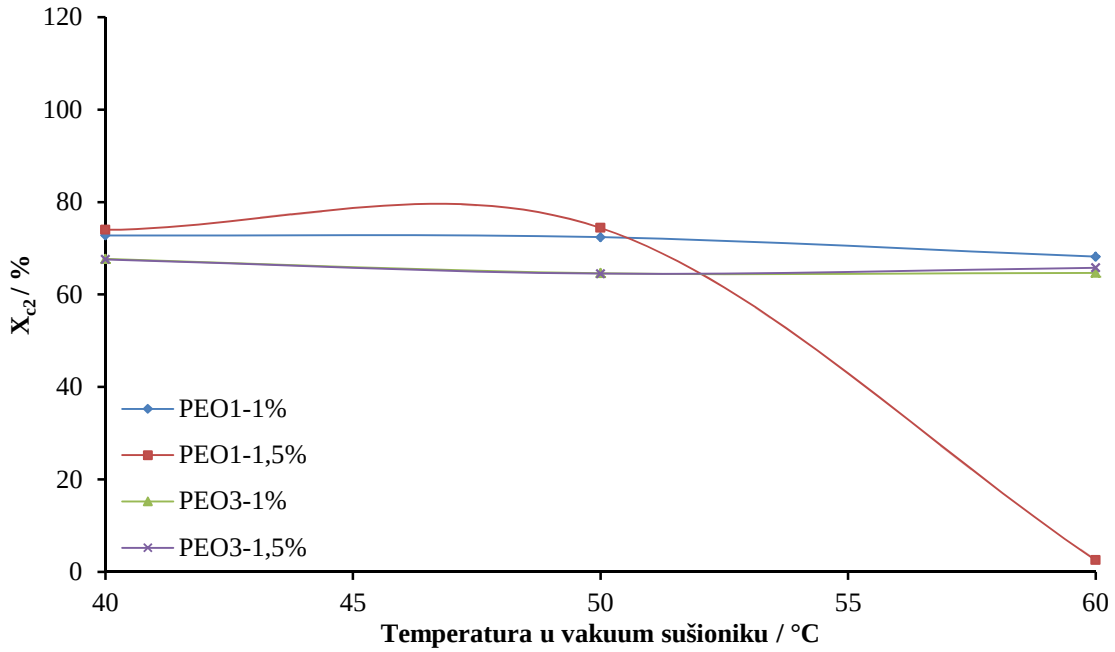
Slika 20. Ovisnost X_{c1} o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove



Slika 21. Ovisnost T_{mg} o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove



Slika 22. Ovisnost T_{pm2} o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove

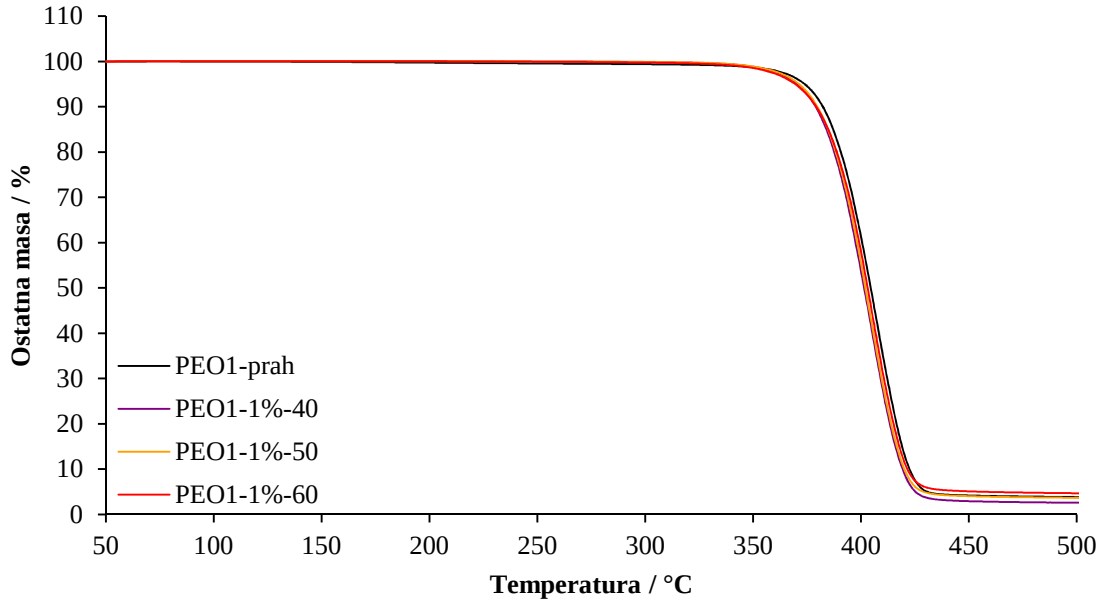


Slika 23. Ovisnost X_{c2} o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove

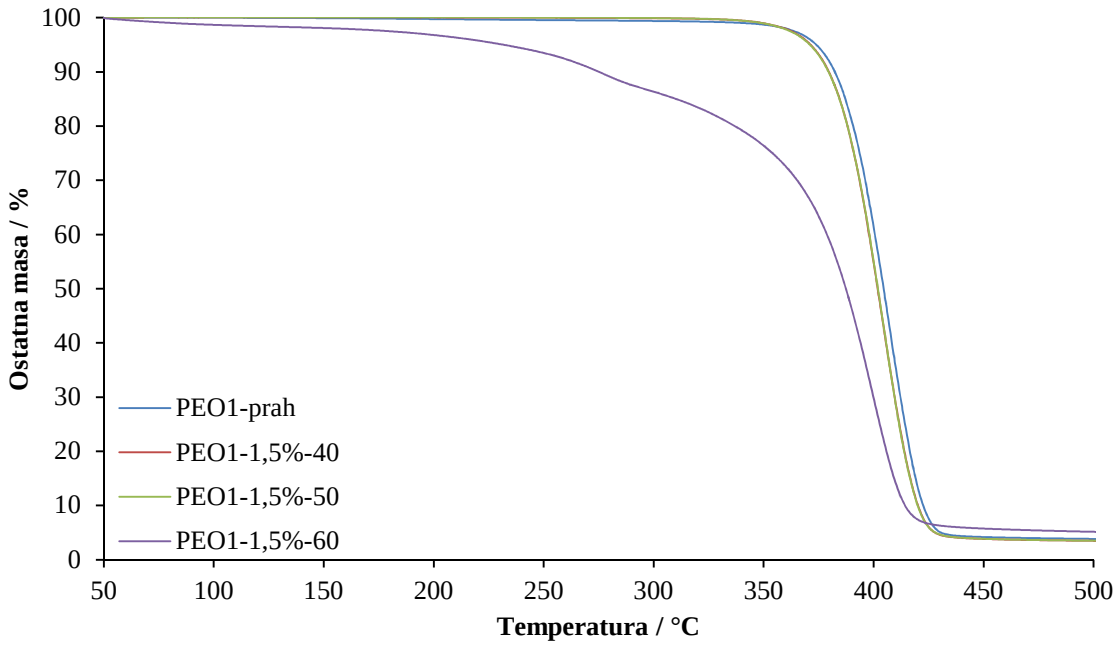
Općenito se može reći da se određene toplinske značajke filmova značajno ne razlikuju, tj. razlika koja se javlja posljedica je prisutnosti različitih kristala PEO-a i možebitne razgradnje PEO filmova tijekom sušenja u vakuum sušioniku koja će se dalje ispitati TG mjerenjima. Najveće odstupanje pokazuje film PEO1-1,5%-60 kod kojeg je neupitna pojava razgradnje koja se očituje u znatno nižim vrijednostima toplinskih značajki. Prema dobivenim podatcima daljnja ispitivanja bi se mogla nastaviti s najnižom temperaturom sušenja kako bi se izbjegla razgradnja filmova, tanjim filmovima dobivenim iz 1 %-tnih otopina zbog boljeg otapanja PEO u otopinama niže koncentracije, te s većom molekulnom masom zbog uočene razgradnje kod jednog uzorka PEO1 filma, ali i uočene bolje kvalitete PEO3 filmova.

3.2. Neizotermna termogravimetrija

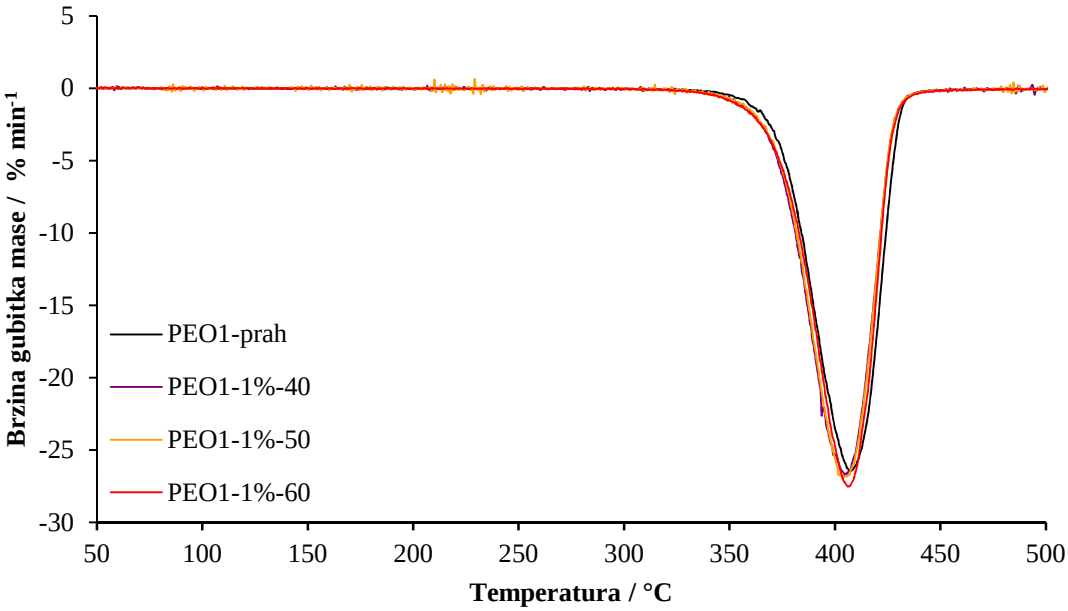
Toplinska postojanost materijala je jako važna zbog prerade, ali velikom mjerom i primjene materijala koja može biti različita. Tako i toplinska postojanost PEO filmova za uporabu kao čvrstog polimernog elektrolita mora biti dobro poznata. TG krivulje svih PEO1 i PEO3 filmova prikazane su na slikama 24-31, a iz njih određene toplinske značajke u tablicama 6 i 7.



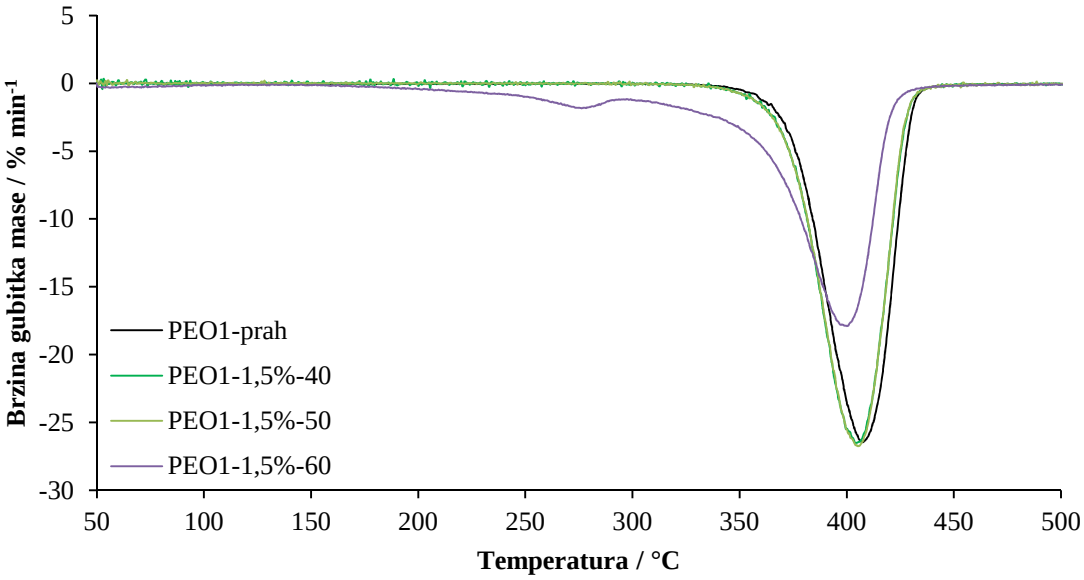
Slika 24. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO1-1%



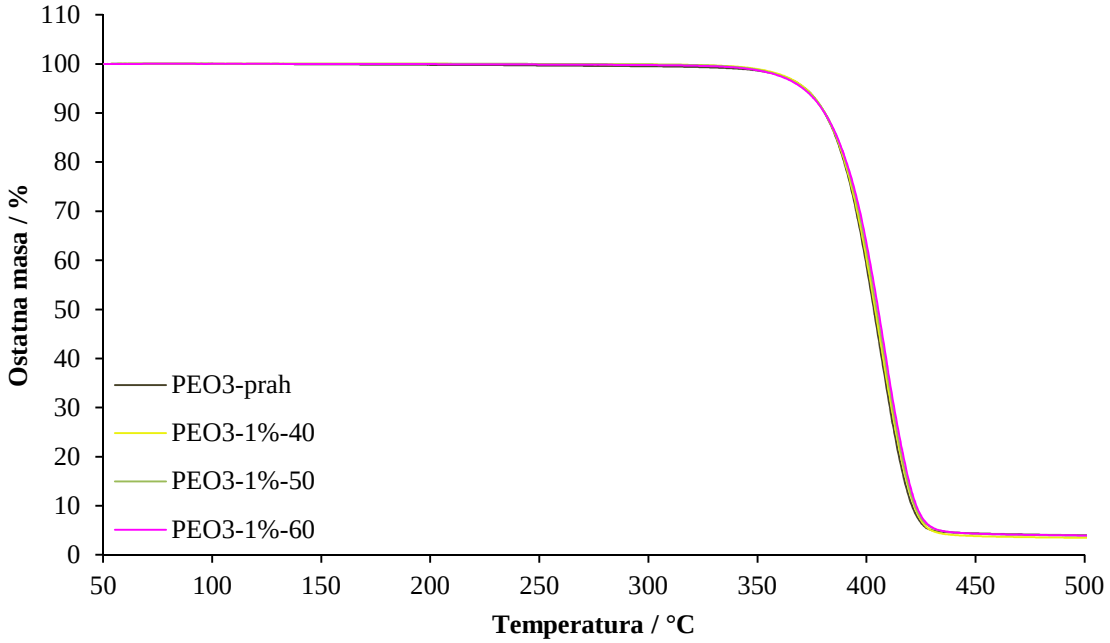
Slika 25. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO1-1,5%



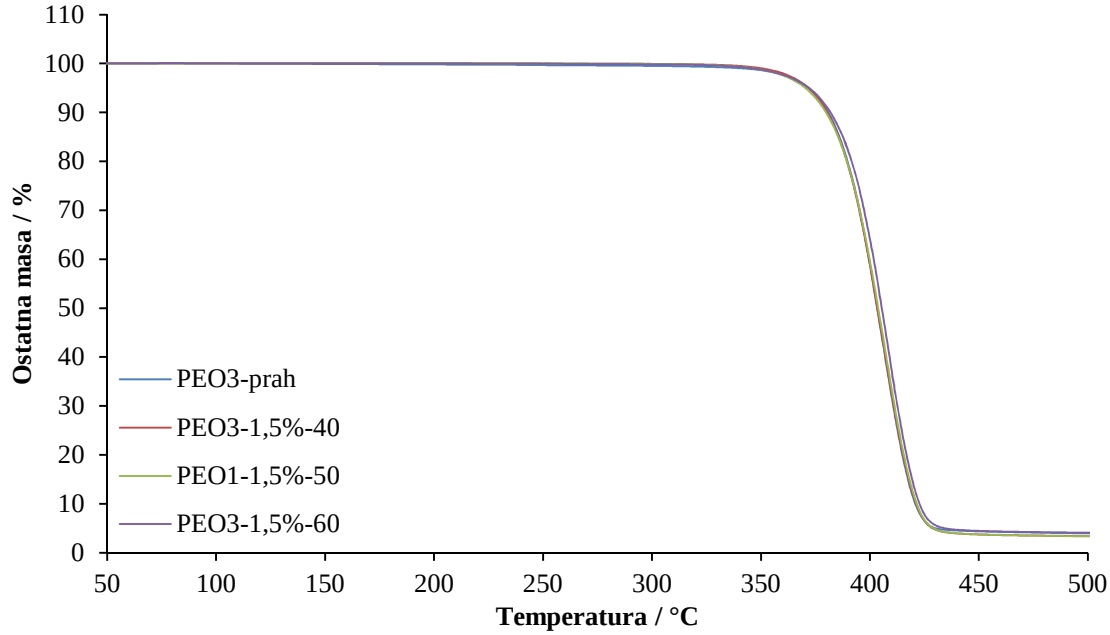
Slika 26. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO1-1%



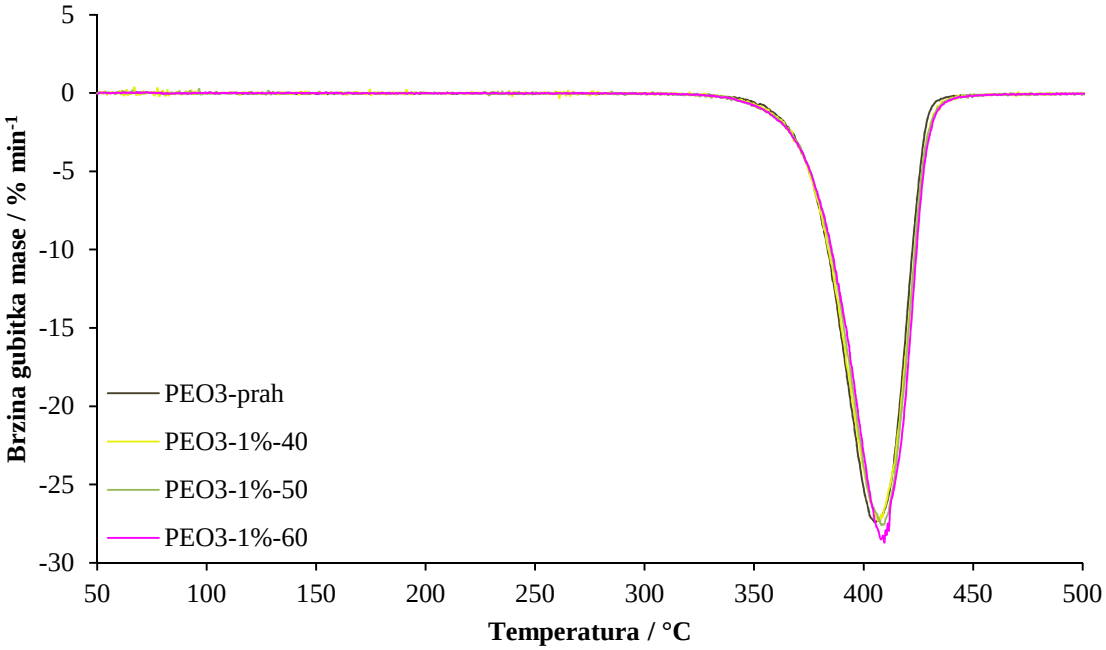
Slika 27. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO1-1,5%



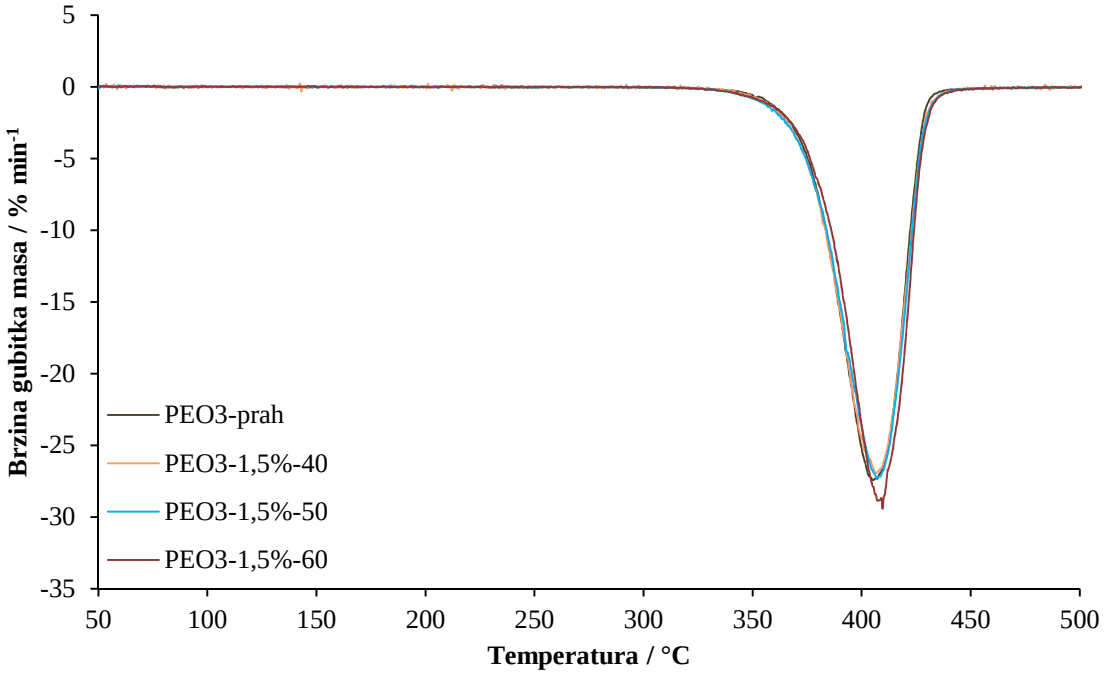
Slika 28. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO3-1%



Slika 29. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO3-1,5%



Slika 30. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO3-1%



Slika 31. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO3-1,5%

PEO filmovi se razgrađuju u jednom stupnju razgradnje. Razgradnja se odvija u temperaturnom području od 350 do oko 450 °C. Koncentracije vodenih otopina PEO uzoraka, kao ni molekulna masa PEO-a ne utječu na toplinsku razgradnju, odnosno broj stupnjeva razgradnje istraživanih filmova.

Tablica 6. Značajke TG i DTG krivulja PEO1 praha, te svih PEO1-1% i PEO1-1,5% filmova

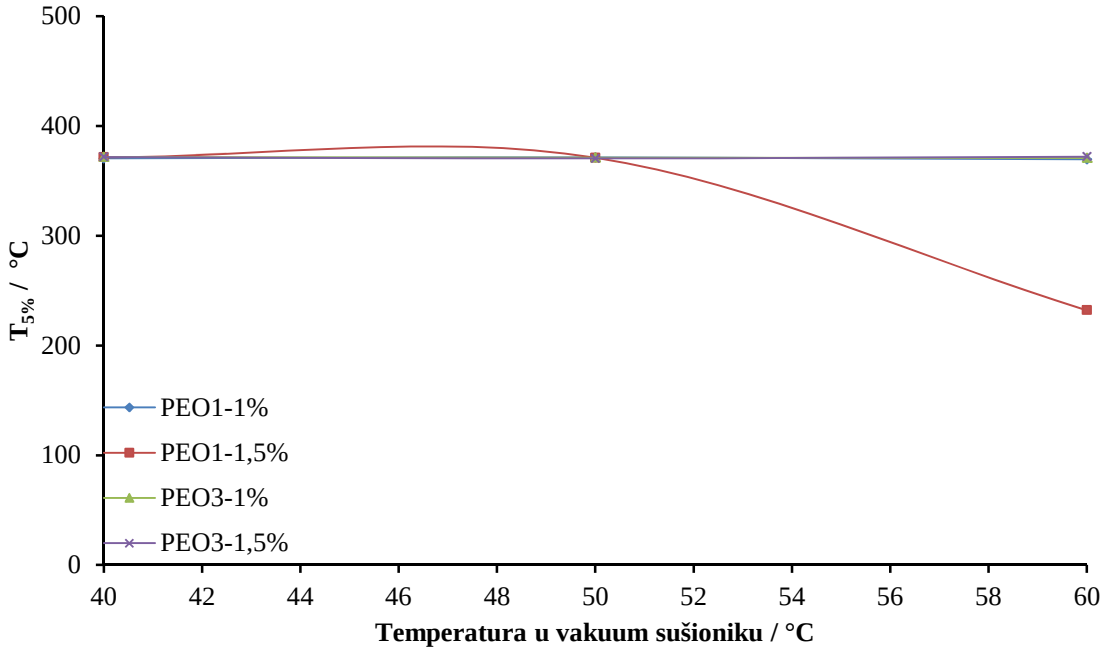
Uzorak	**Temperaturno područje**	**$T_{5\%}$ / °C**	**T_{onset} / °C**	**m_{onset} / %**	**T_{max} / °C**	**m_{max} / %**	**$(dm/dT)_{max}$ / %° C^{-1}**	**Δm / %**	**m_f / %**
PEO1-prah	I	329	385	100,00	408	41,52	-26,74	96,35	3,65
PEO1-1%-40	I	320	383	100,45	405	39,74	-26,67	97,56	2,44
PEO1-1%-50	I	321	383	100,22	404	44,33	-26,84	96,49	3,51
PEO1-1%-60	I	320	386	99,95	407	39,96	-27,51	95,54	4,46
PEO1-1,5%-40	I	321	383	100,00	404	43,36	-26,50	96,66	3,34
PEO1-1,5%-50	I	321	383	100,01	406	40,28	-26,78	96,67	3,34
PEO1-1,5%-60	I	182	46	99,98	72	99,25	-0,28	1,73	4,79
	II		232	98,07	276	89,81	-1,85	11,57	
	III		368	86,67	400	29,52	-17,87	81,88	

Tablica 7. Značajke TG i DTG krivulja PEO3 praha, te svih PEO3-1% i PEO3-1,5% filmova

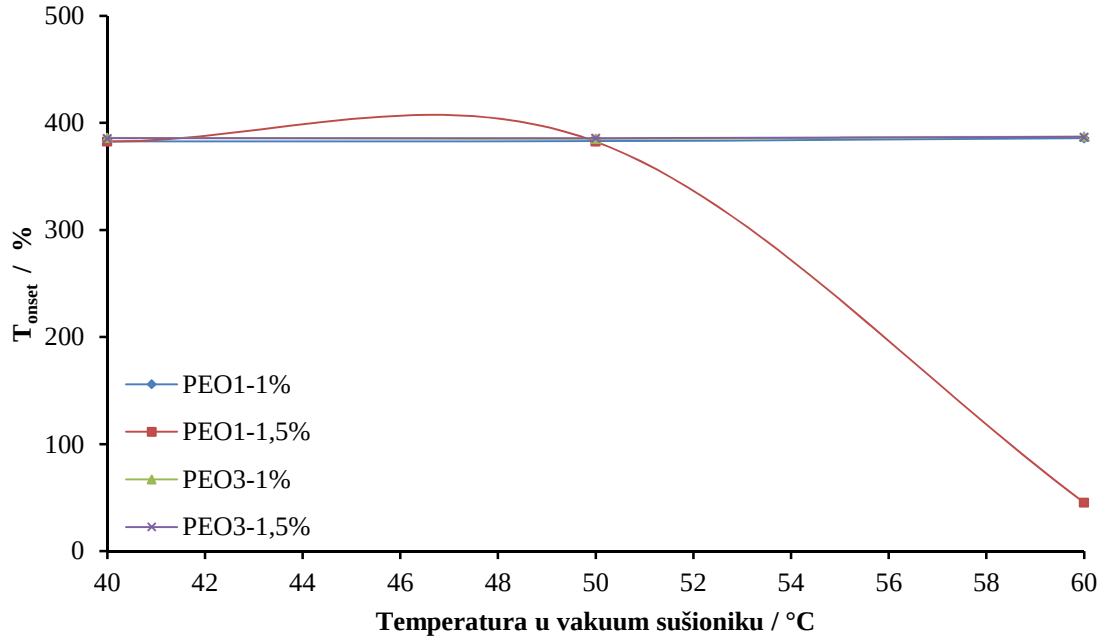
Uzorak	**Temperaturno područje**	**$T_{5\%}$ / °C**	**T_{onset} / °C**	**m_{onset} / %**	**T_{max} / °C**	**m_{max} / %**	**$(dm/dT)_{max}$ / %° C^{-1}**	**Δm / %**	**m_f / %**
PEO3-prah	I	322	385	99,95	406	42,81	-27,34	96,23	3,77
PEO3-1%-40	I	322	386	100,56	408	39,22	-26,93	96,67	3,33
PEO3-1%-50	I	120	385	99,80	409	39,72	-27,57	96,25	3,75
PEO3-1%-60	I	392	387	99,99	410	37,54	-28,20	96,22	3,77
PEO3-1,5%-40	I	322	386	100,33	407	41,25	-26,91	96,75	3,25
PEO3-1,5%-50	I	100	386	100,00	407	41,15	-27,25	96,80	3,19
PEO3-1,5%-60	I	159	387	100,00	411	33,77	-27,68	96,08	3,92

Iznimka od uočenog pravila je ispitak PEO1-1,5%-60 čija razgradnja se odvija u tri stupnja razgradnje koja jasno ukazuje na razgradnju filma tijekom postupka priprave što nije poželjno. Navedeni uzorak je film koji se nije mogao izvaditi iz Petrijeve zdjelice jer se nalazio u obliku gela, a ne čvrstog suhog filma što je odmah ukazivalo na veliku vjerojatnost njegove razgradnje tijekom sušenja u vakuum sušioniku. U prethodnim istraživanjima[29] javljao se problem zaostalog otapala u filmovima koje se ovim istraživanjem uspješno uklonilo jer se u temperaturnom području od 50 do 150 °C ne uočava isparavanje vode, tj. nema gubitka mase ni kod jednog filma. Sušenje filmova u vakuum sušioniku pri svim ispitivanim temperaturama uspješno je uklonilo otapalo, ali se uočila potreba sušenja jednog po jednog filma (sušile su se četiri Petrijevke istovremeno) zbog ipak nejednolikih uvjeta u sušioniku koje su kod filma PEO1-1,5%-60 izazvale razgradnju. Navedeno će uvelike produžiti već vremenski zahtijevan postupak priprave filmova. Iz tablica 6 i 7 također se može zaključiti da filmovi PEO1 i PEO3 imaju slične vrijednosti svih određenih toplinskih značajki. Osim pripravljenih filmova ispitivana je i toplinska postojanost početnog materijala, PEO praha od kojeg su se izradili filmovi kako bi se bolje uočio utjecaj postupka priprave filmova. Čisti PEO1 i PEO3 prah također imaju slične vrijednosti $T_{5\%}$, T_{onset}, T_{max}, m_{onset}, m_{max}, $(dm/dT)_{max}$ i m_f. Vrijednost $T_{5\%}$ im iznosi 329 i 322 °C, T_{onset} iznosi 385 °C za oba praha, a T_{max} iznosi 408 i 406 °C. Vrijednosti pripadajućih m_{onset} i m_{max} iznose 100,00 i 99,95% te 41,52 i 42,81%, dok im vrijednosti $(dm/dT)_{max}$ i m_f iznose -26,74 i -27,34 % $°C^{-1}$ te 3,65 i 3,77%. Zbog lakšeg uočavanja utjecaja različitih temperatura sušenja u vakuum sušioniku, različitih molekulnih masa i različitih debljina filmova na toplinske značajke $T_{5\%}$, T_{onset}, T_{max}, m_{onset}, m_{max}, $(dm/dT)_{max}$ i m_f svih pripravljenih filmova prikazane su slike 32-38. Jasno se uočava već spomenuta razgradnja filma PEO1-1,5%-60 jer samo vrijednosti njegovih toplinskih značajki odstupaju od ostalih filmova. Rezultati DSC analize također su kod ovog uzorka ukazivali na moguću razgradnju tijekom postupka priprave filma, što je dodatno potvrđeno TG analizom. Vrijednost $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max} za PEO1 filmove se nalaze oko 371, 383 i 405 °C, a za PEO3 filmove oko 371, 385 i 407 °C. Vrijednosti m_{onset}, $(dm/dT)_{max}$ i m_f za PEO1 i PEO3 filmove iznose oko 100%, -27 % $°C^{-1}$ i 3%. Jedino se m_{max} malo razlikuje između filmova, ali nedovoljno da bi ukazivalo na utjecaj različitih molekulnih masa, temperatura sušenja ili debljina filmova. Vrijednosti m_{max} za PEO1 filmove se nalazi u rasponu od 39 do 44% a kod PEO3 filmova u rasponu od 34 do 41%. Kako se i sa 40 °C postigao cilj istraživanja, suhi stabilni filmovi, nije potrebno vršiti sušenje pri višim temperaturama zbog veće

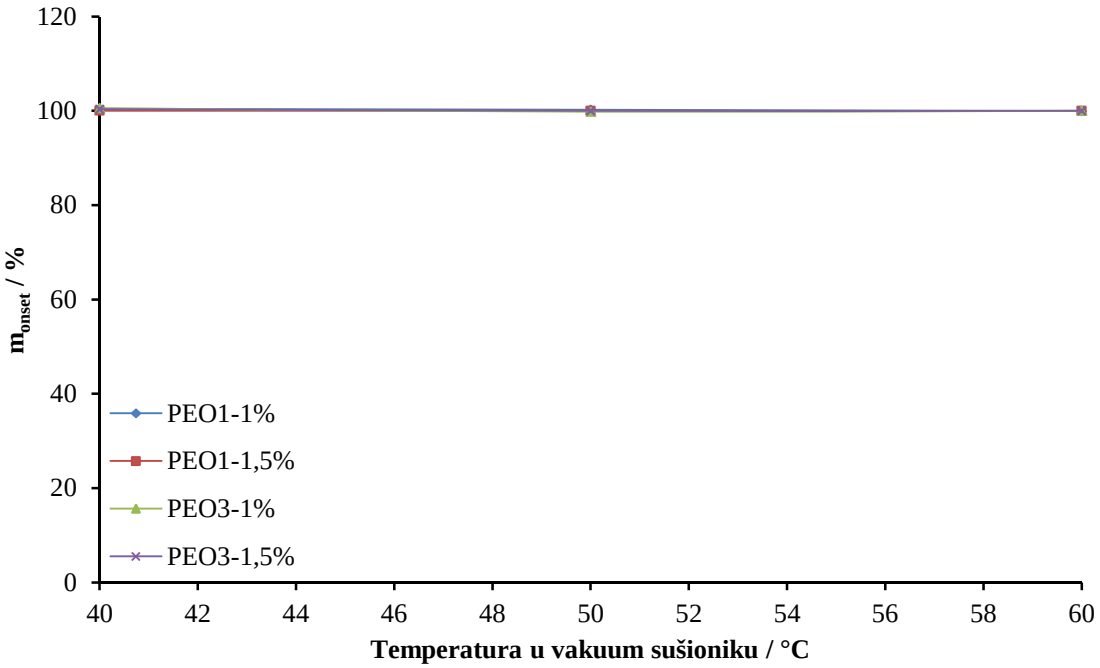
mogućnosti razgradnje filmova. Naime, filmovi su se sušili deset dana pri temperaturama daleko ispod temperatura razgradnje PEO, ali kako se vidjelo kod filma PEO1-1,5%-60 došlo je do razgradnje. Kod budućih istraživanja određivat će se minimalno vrijeme koje je potrebno da se filmovi osuše pri 40 °C.



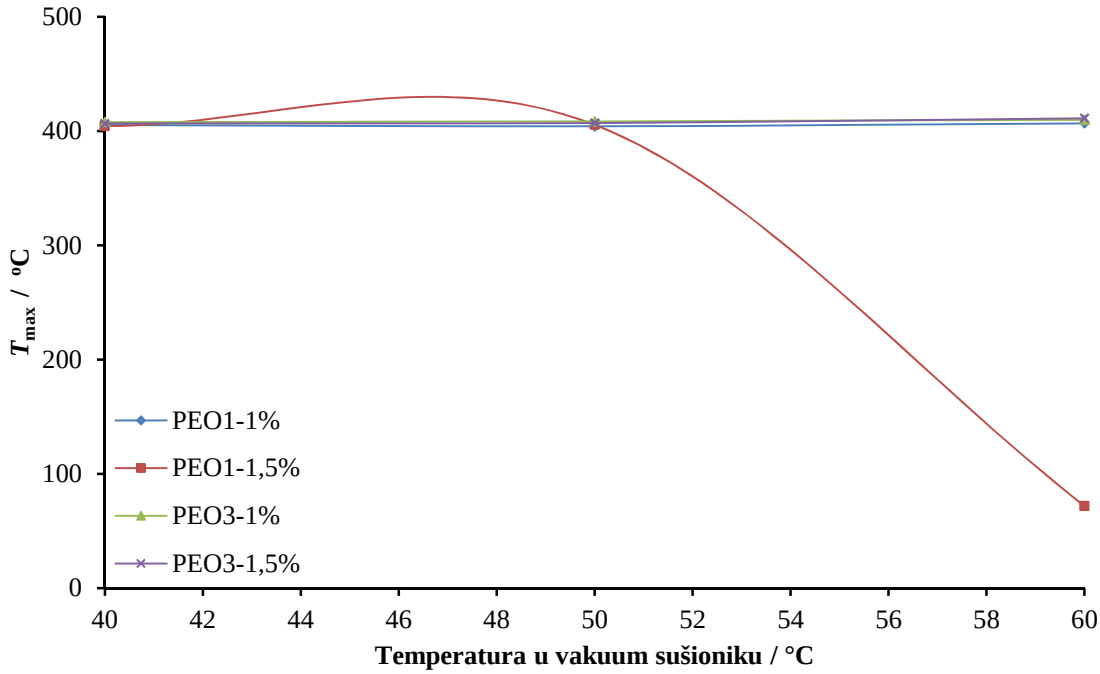
Slika 32. Ovisnost $T_{5\%}$ o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove



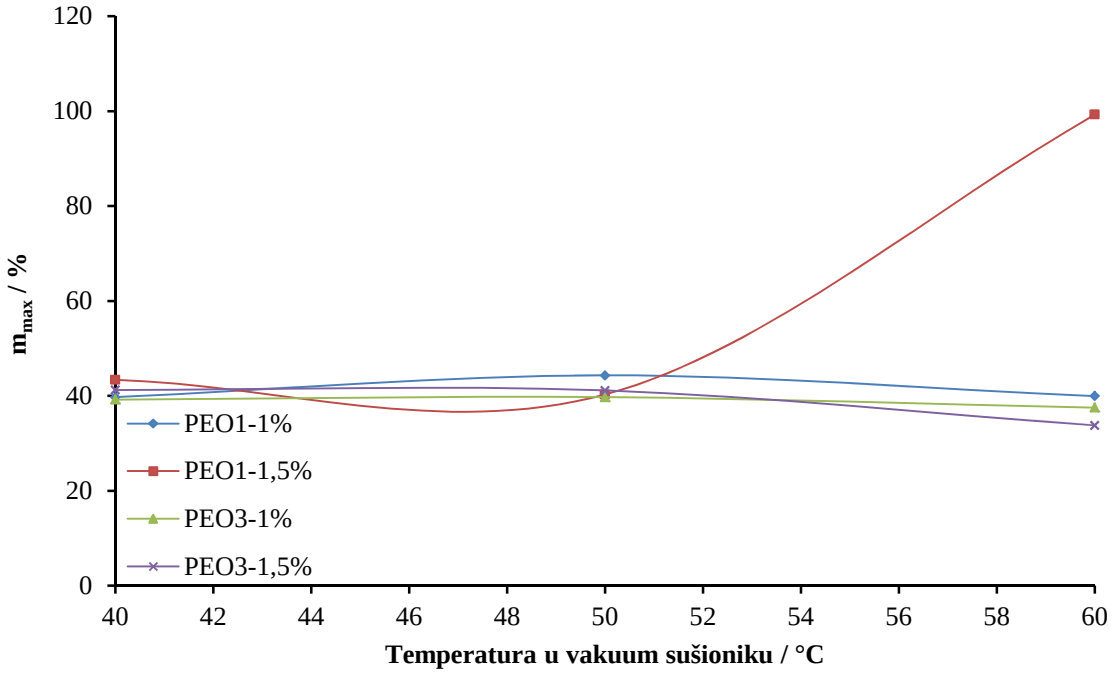
Slika 33. Ovisnost T_{onset} o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove



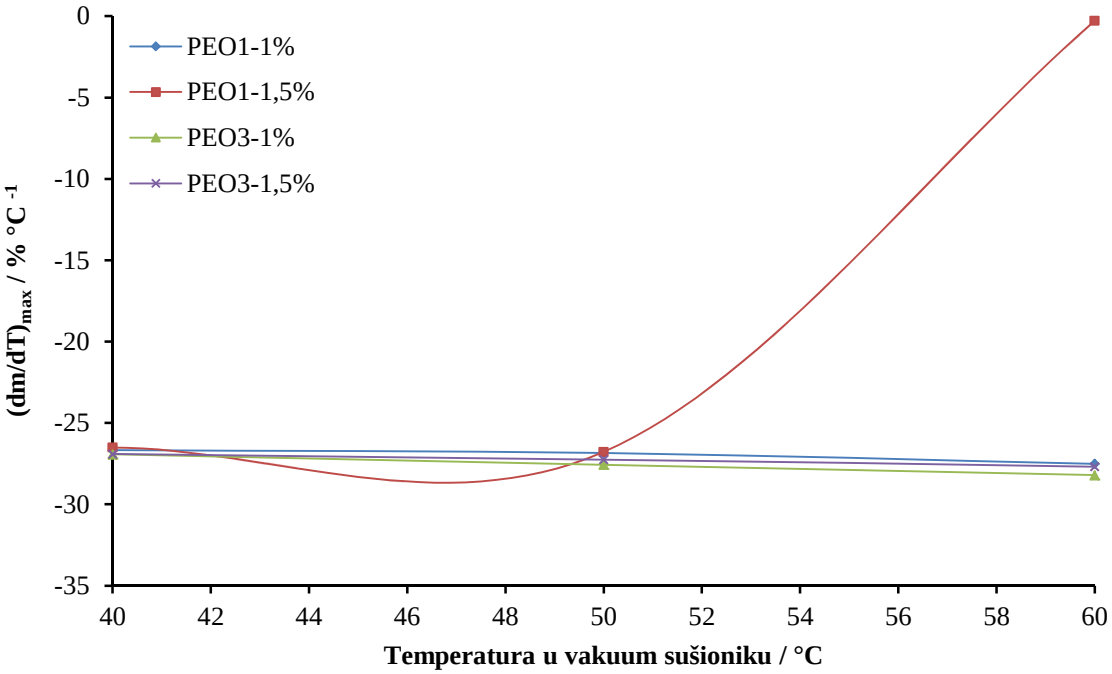
Slika 34. Ovisnost m_{onset} o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove



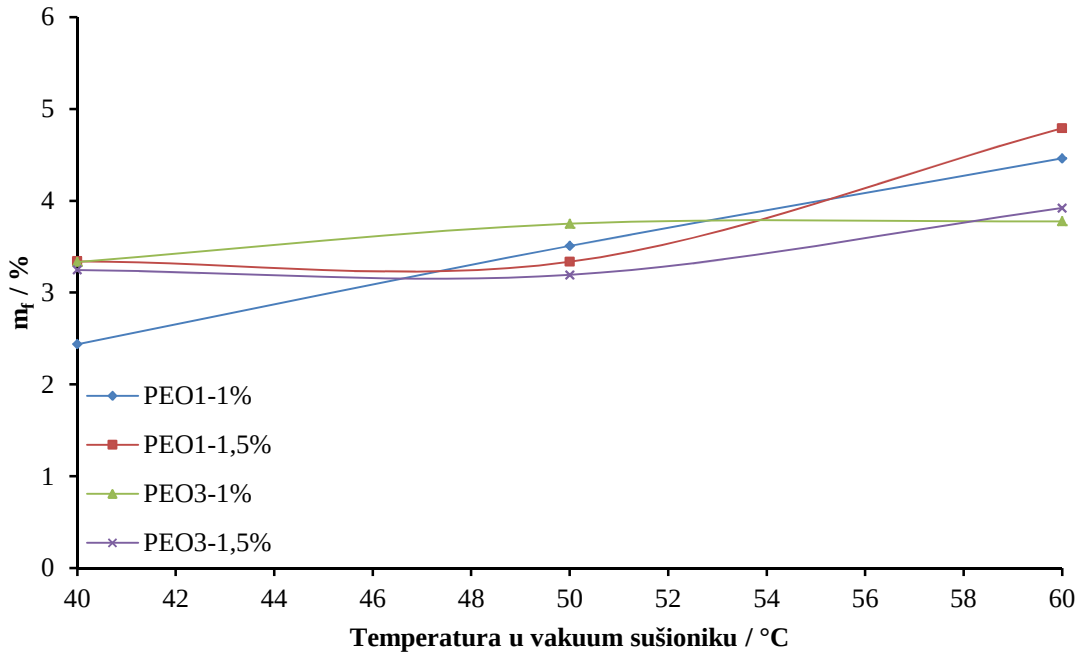
Slika 35. Ovisnost T_{max} o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove



Slika 36. Ovisnost m_{max} o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove



Slika 37. Ovisnost $(dm/dT)_{max}$ o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove



Slika 38. Ovisnost m_f o temperaturi sušenja u vakuum sušioniku za PEO1 i PEO3 filmove

4. ZAKLJUČAK

- Ispitivani polimerni filmovi uspješno su pripravljeni izlijevanjem iz vodenih otopina, pri čemu su se pronašli uvjeti otapanja PEO1 i PEO3 u vodi bez zaostalog neotopljenog polimera.
- Sušenjem filmova u vakuum sušioniku pri 40, 50 i 60 °C dobili su se suhi filmovi s izuzetkom kod filma PEO1-1,5%-60.
- Filmovi PEO3 djeluju puno kvalitetnije i stabilnije za izradu čvrstih polimernih elektrolita.
- Uočilo se nastajanje različitih kristala PEO-a u istraživanim filmova, ali se može reći da se određene toplinske značajke filmova značajno ne razlikuju.
- Različite temperature sušenja, molekulne mase i koncentracije polimernih otopina nisu utjecale na smanjenje stupnja kristalnosti PEO-a, pa će se ona isključivo u budućim istraživanjima modificirati različitim polimernim dodatcima.
- Filmovi polimernih mješavina se razgrađuju u jednom stupnju razgradnje koji se odnosi na razgradnju PEO-a pri čemu nije uočeno isparavanje zaostalog otapala, tj. vode što čini glavni cilja ispitivanja ispunjenim.
- Toplinska postojanost svih filmova je ista uz iznimku filma PEO1-1,5%-60 koji se tijekom postupka priprave razgradio, što je potvrdilo rezultate DSC mjerenja. Radi se o pojavljivanju različitih kristala PEO-a, a ne njegovoj razgradnji. Primjenom neizotermne termogravimetrije nije utvrđena razgradnja filmova osim u slučaju filma PEO1-1,5%-60.
- Zbog uspješnog sušenja filmova pri 40 °C nije potrebno koristiti više temperature sušenja već samo istražiti minimalno vrijeme sušenja pri ovoj temperaturi, kako bi se izbjegli svi uvjeti koji bi mogli dovesti do razgradnje polimera.
- Za daljnja ispitivanja izrađivat će se filmovi iz 1%-tnih otopina PEO3 koji će se sušiti pri 40 °C.

5. LITERATURA

1. https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-are-plastics (15.7.2020.)
2. *B. Elvers*, Ullmann's Polymers and Plastics, Products and Processes,Vol. **4** (2016), str. 5,137
3. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split (2010), str 37-43.
4. *I. Klarić*, Polimerizacijski procesi, Split (2010), str7.
5. *N. Stipanelov Vrandečić*, Tehnološki procesi organske industrije predavanja_PPT, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2017), str. 53-66.
6. *B. Andričić*, Polimerni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, priručnik- nastavni materijal, Split, 2010, str. 7-32.
7. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb (1997), str. 1-77, 451-460.
8. *M. Erceg*, Prerada plastike i gume_predavanja_PPT, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2015), str. 83.
9. https://bib.irb.hr/datoteka/901647.Tena_Juric_ZAVRSNI_RAD.pdf (10.3.2020.)
10. https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf (10.3.2020.)
11. *G. Swift*, Environmentally Biodegradable Water-Soluble Polymers,u Scott G. (ur.) Degradable Polymers, Springer, Dordrecht, 2002, str. 1-3
12. https://www.mchemical.co.jp/en/products/departments/mcc/acetyl/product/1205876_9064.html (28.3.2020.)
13. https://www.teachersource.com/product/polyvinyl-alcohol-bags/chemistry-slime (28.3.2020.)
14. https://chemistry.stackexchange.com/questions/71766/calculating-a-theoretical-degree-of-polymerisation-of-ethylene-oxide (28.3.2020)
15. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić,* Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethyleneglycol) and poly(ethyleneoxide)s of different molecular weight, Thermochimica Acta **498** (2010), str. 71-80.
16. *F. E. Bailey Jr.,* Poly (ethylene oxide), Academic press, New York, (1973), str. 22-37.

17. *H. K. Koduru, M. T. Iliev,K. K. Kondamareddy, D. Karashanova, T. Vlakhov, XZ Zhao, N. Scaramuzza*, Investigations on PEO blend based solid polymer electrolytes for sodium ion batteries J. Phys. Conf. Ser. **764** (2016) 1-8.
18. *J. K. Pandey, K. R. Reddy, A. K. Mohanty*, Handbook of Polymer nanocomposites. Processing, Performance and Application, Vol A, Springer (2014), Berlin, str 50-55.
19. https://depts.washington.edu/matseed/batteries/MSE/battery.html (3.7.2020.)
20. https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-016-1908-6#Sec2 (28.2.2020)
21. https://www.researchgate.net/figure/A-polymer-electrolyte-between-the-two-electrodes-21-Scheme-1-The-structures-of_fig2_327037228 (28.2.2020.)
22. *G. Ilia, E. Fagadar-Cosma, S. Iiescu, L. Macarie, N. Pleșu, G. Fagadar-Cosma, A. Popa*, Solid polymer electrolytes for batteries, Editura Mirton, Timisoara, (2013), str. 10, 11, 12
23. *P. Eiamlamai*, Polymer electrolytes based on ionic liquids for lithium batteries, Materials, Université Grenoble Alpes (2015), str. 26
24. *E. Drioli, L. Giorno*, Membrane operations: innovative separations and transformations, Wiley-VCH, Weinheim, (2009), str 30.
25. https://www.keyence.com/ss/products/measure/sealing/coater-type/spin.jsp (20.3.2020)
26. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2012), str. 39-42
27. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/ poli(etilen-oksid), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2014), str. 7-8, 37.
28. *R. M. Ramos Wellen, M. Silveira Rabello, I. C. Araujo Júnior, G. J. Macedo Fechine, E. L. Canedo*, Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate): effect of heating / cooling rates on phase transformation, Polímeros **25** (3) (2015) 296–304.
29. *A. Sesar*, Utjecaj natrijevog alginata na pripravu i toplinska svojstva filmova poli(etilen-oksida), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2019)