Izotermna termogravimetrijska analiza poli(etilen-oksida)

Knezović, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:167:301153

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA POLI(ETILEN-OKSIDA)

ZAVRŠNI RAD

KRISTINA KNEZOVIĆ

Matični broj: 907

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA POLI(ETILEN-OKSIDA)

ZAVRŠNI RAD

KRISTINA KNEZOVIĆ

Matični broj: 907

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATED STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGENEERING

ISOTHERMAL THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

BACHELOR THESIS

KRISTINA KNEZOVIĆ

Parent number: 907

Split, Semptember 2017

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijska tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 30.10.2016.

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

IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA POLI(ETILEN-OKSIDA)

Kristina Knezović, 907

Sažetak: U ovome radu provedena je kinetička analiza izotermne termogravimetrijske razgradnje uzoraka poli(etilen-oksida) (PEO) različitih molekulnih masa u inertnoj atmosferi. Kinetička analiza provedena je na temelju eksperimentalnih termogravimetrijskih podataka.

Početno je primijenjena integralna *model-free* izokonverzijska metoda kojom je utvrđeno da za široki raspon konverzija aktivacijska energija ne ovisi o konverziji što ukazuje na jednostupanjski proces razgradnje. Isto je utvrđeno i primjenom Friedmanove izokonverzijske metode uključene u Netzsch Thermokinetics program.

Primjenom tzv. krivulja reduciranog vremena (RTP) određeni su kinetički modeli, aktivacijska energija i predeksponencijalni faktor (tzv. kinetički triplet) procesa izotermne razgradnje svih uzoraka PEO. Ustanovljeno je da se izotermna toplinska razgradnja svih ispitivanih uzoraka odvija po Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu. Točni matematički izrazi kinetičkih modela dobiveni su usuglašavanjem s eksperimentalnim rezultatima, a ne jednostavnom usporedbom s teorijskim kinetičkim modelima.

Kinetički model određen je i primjenom Netzsch Thermokinetics programa te se vrlo dobro podudara s kinetičkim modelom određenim primjenom RTP metode. Korištenjem Netzsch Thermokineticks programa, izokonverzijske *model-free* metode te primjenom krivulja reduciranog vremena dobivene su i približno iste vrijednosti E i $\ln A$. Navedeno ukazuje na ispravnost postupka kinetičke analize i rezultira pouzdanim kinetičkim parametrima za ispitivani proces.

Ključne riječi: poli(etilen-oksid), kinetička analiza, termogravimetrija, kinetički triplet, toplinska razgradnja

Rad sadrži: 42 stranice, 20 slika, 12 tablica, 16 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1.prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. izv. prof. dr. sc. Matko Erceg – član - mentor

Datum obrane: 28. 09. 2017.

Rad je u tiskanom i eletroničkom (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: Chemical technology

Scientific area: Technical Sciencies
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21 from 30.10.2016.
Mentor: Matko Erceg, PhD, associate prof.

ISOTHERMAL THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

Kristina Knezović, 907

Abstract: In this work, the kinetic analysis of isothermal thermogravimetric degradation of poly(ethylene oxide) (PEO) of different molecular masses in the nitrogen atmosphere was performed. Kinetic analysis was based on the experimental thermogravimetic data.

Firstly, integral model-free isoconversional method revealed that activation energy does not change significantly in a wide conversion range which indicates single stage degradation. The same was determined by using Friedman's isoconversional method included in the Netzsch Thermokinetics program.

By using reduced time plots (RTP) method, the kinetic models, activation energy and pre exponentional factor (the so called called kinetic triplet) for the isothermal degradation process of all PEO samples were determined. It was found that isothermal degradation of all PEO samples occurs by Avrami Erofeev's kinetic model. Accurate mathematical expressions of kinetic models were calculated, not only by comparison with theoretical kinetic models.

Kinetic models were also calculated by Netzsch Thermokinetics software and the results agree satisfactorly with ones from RTP method. By using the Netzsch Thermokinetics program, isoconversional model-free method and with RTP method, approximately the same value of E and lnA were determined as well. Obtained results indicate the accuracy of the kinetic analysis process and result in reliable kinetic parameters for the investigated process.

Keywords: poly(ethylene oxide), kinetic analysis, thermogravimetry, kinetic triplet, thermal degradation
Thesis contains: 42 pages, 20 figures, 12 tables, 16 references
Original in: Croatian
Defence committee:

1. Nataša Stipanelov Vrandečić – PhD, full Prof. – chair person
2. Miroslav Labor - PhD, associate prof. - member
3. Matko Erceg, - PhD, associate prof. - supervisor

Defence date: 28. 09. 2017.
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 izv. prof. dr. sc. Matka Ercega, u razdoblju od veljače do rujna 2017. godine.

Srdačno se zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Matku Ercegu na zalaganju, stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade završnoga rada. Zahvaljujem se i djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju koji su mi bili od pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

a) Provesti izotermnu razgradnju uzoraka poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa pri 4 različite temperature u trajanju od 60 minuta.
b) Razgradnju provoditi brzinom zagrijavanja 200 °Cmin^{-1} do temperature izotermne razgradnje.
c) Provesti kinetičku analizu procesa izotermne razgradnje uzoraka poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa različitim metodama.
d) Usporediti dobivene rezultate.

SAŽETAK

U ovome radu provedena je kinetička analiza izotermne termogravimetrijske razgradnje uzoraka poli(etilen-oksida) (PEO) različitih molekulnih masa u inertnoj atmosferi. Kinetička analiza provedena je na temelju eksperimentalnih termogravimetrijskih podataka.

Početno je primijenjena integralna *model-free* izokonverzijska metoda kojom je utvrđeno da za široki raspon konverzija aktivacijska energija ne ovisi o konverziji što ukazuje na jednostupanjski proces razgradnje. Isto je utvrđeno i primjenom Friedmanove izokonverzijske metode uključene u Netzsch Thermokinetics program.

Primjenom tzv. krivulja reduciranog vremena (RTP) određeni su kinetički modeli, aktivacijska energija i predeksponencijalni faktor (tzv. kinetički triplet) procesa izotermne razgradnje svih uzoraka PEO. Ustanovljeno je da se izotermna toplinska razgradnja svih ispitivanih uzoraka odvija po Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu. Točni matematički izrazi kinetičkih modela dobiveni su usuglašavanjem s eksperimentalnim rezultatima, a ne jednostavnom usporedbom s teorijskim kinetičkim modelima.

Kinetički model određen je i primjenom Netzsch Thermokinetics programa te se vrlo dobro podudara s kinetičkim modelom određenim primjenom RTP metode. Korištenjem Netzsch Thermokineticks programa, izokonverzijske *model-free* metode te primjenom krivulja reduciranog vremena dobivene su i približno iste vrijednosti E i $\ln A$. Navedeno ukazuje na ispravnost postupka kinetičke analize i rezultira pouzdanim kinetičkim parametrima za ispitivani proces.

Ključne riječi: poli(etilen-oksid), kinetička analiza, termogravimetrija, kinetički triplet, toplinska razgradnja

SUMMARY

In this work, the kinetic analysis of isothermal thermogravimetric degradation of poly(ethylene oxide) (PEO) of different molecular masses in the nitrogen atmosphere was performed. Kinetic analysis was based on the experimental thermogravimetic data.

Firstly, integral model-free isoconversional method revealed that activation energy does not change significantly in a wide conversion range which indicates single stage degradation. The same was determined by using Friedman's isoconversional method included in the Netzsch Thermokinetics program.

By using reduced time plots (RTP) method, the kinetic models, activation energy and pre exponentional factor (the so called called kinetic triplet) for the isothermal degradation process of all PEO samples were determined. It was found that isothermal degradation of all PEO samples occurs by Avrami Erofeev's kinetic model. Accurate mathematical expressions of kinetic models were calculated, not only by comparison with theoretical kinetic models.

Kinetic models were also calculated by Netzsch Thermokinetics software and the results agree satisfactorly with ones from RTP method. By using the Netzsch Thermokinetics program, isoconversional model-free method and with RTP method, approximately the same value of E and lnA were determined as well. Obtained results indicate the accuracy of the kinetic analysis process and result in reliable kinetic parameters for the investigated process.

Keywords: poly(ethylene oxide), kinetic analysis, thermogravimetry, kinetic triplet, thermal degradation

SADRŽAJ

UVOD **1**

1. OPĆI DIO **2**

1.1. POLIMERI **2**

1.1.1. POLI(ETILEN-OKSID) 5

1.1.2. POLI(ETILEN-GLIKOL) 6

1.2. TOPLINSKA SVOJSTVA I TOPLINSKA RAZGRADNJA POLIMERA **7**

1.3. TERMOGRAVIMETRIJA **10**

1.4. KINETIČKA ANALIZA **12**

2. EKSPERIMENTALNI DIO **17**

2.1. MATERIJALI **17**

2.2. PRIPREMA UZORKA **17**

2.3. METODA RADA I APARATURA **18**

2.3.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA 18

3. REZULTATI **20**

3.1. Izotermna termogravimetrijska razgradnja **20**

3.2. Kinetička analiza procesa izotermne toplinske razgradnje **23**

4. RASPRAVA **37**

5. ZAKLJUČAK **40**

6. LITERATURA **41**

UVOD

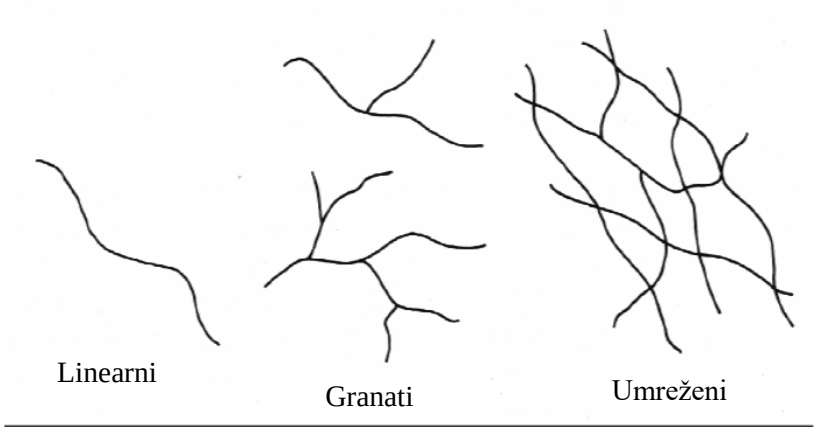
Potrošnja i proizvodnja polimera u svijetu raste iz godine u godinu. Razlog tome su njihova specifična svojstva zbog čega se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale i vlakna. Polimeri su omogućili napredak u mnogim područjima ljudske djelatnosti, ali zbog često vrlo kratkog uporabnog vijeka te njihove bionerazgradljivosti dolazi do stalnog povećanja količine polimera na odlagalištima, zbog čega se nalaze na lošem glasu, posebice kada je riječ o zaštiti okoliša. Uporabom biorazgradljivih polimernih materijala smanjila bi se količina odbačena na odlagalištima. Jedan od sintetskih biorazgradljivih polimera je poli(etilen-oksid) (PEO) te je stoga ekološki prihvatljiv materijal. PEO kristaličan je polimer, relativno novijeg doba. Dostupan je u širokom rasponu molekulskih masa, zbog čega pronalazi široko područje primjene. U svojoj strukturi posjeduje kisikov atom što ga čini toplinski nestabilnim materijalom. Poznavanje toplinskih svojstava je od velike važnosti jer se svi postupci prerade polimera temelje na zagrijavanju ili hlađenju, stoga je njihovim poznavanjem moguće optimirati proces prerade u cilju dobivanja kvalitetnijeg proizvoda te predvidjeti ponašanje polimernih materijala u svakodnovnoj uporabi. Do promjene svojstava polimernih materijala dolazi tijekom njihove razgradnje. Istraživanje mehanizma toplinske razgradnje važno je za razumjevanje preradbe, skladištenja, uporabe i recikliranja polimera. Izotermna toplinska razgradnja PEO provest će se termogravimetrijski. Termogravimetrija je metoda kojom je moguće dobiti podatke prikladne za provedbu kinetičke analize razgradnog procesa. Praktično značenje podataka dobivenih kinetičkom analizom jest predviđanje brzine razgradnje materijala za bilo koje uvjete, a ne samo za eksperimentalne iz kojih je ta ovisnost određena, a korisni su i za ispravno dizajniranje opreme i uvjeta preradbe kako bi se sprječila ili ograničila razgradnja materijala i predvidilo njihovo ponašanje u uporabi. Teorijska primjena kinetičke analize je istraživanje mehanizma reakcije.

1. OPĆI DIO

1.1. POLIMERI

Polimeri su tvari sastavljene od vrlo velikih molekula (makromolekula) građenih od velikog broja malih ponavljanih jedinica (mera) međusobno povezanih kovalentnim vezama.[1] Riječ polimer je grčkoga podrijetla nastala od riječi poli (mnogo) i meros (dio). Pod pojmom polimer podrazumijevaju se sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule, a proizvode se i rabe tek od druge polovice 19. stoljeća. Molekulna masa im može biti od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, pa su i njihove dimenzije vrlo velike. Većinom su organskog podrijetla i sastoje se od ugljika, vodika, dušika, kisika, a rjeđe sadrže druge, anorganske elemente kao B, Si, P, S, Cl. Oni su kondenzirani sustavi makromolekula, što znači da mogu postojati u čvrstom i kapljevitom stanju.[2] Polimeri ne prelaze u plinovito stanje, već se pri višim temperaturama razgrađuju.[3]

Mogu se sistematizirati prema tipu ponavljanih jedinica, obzirom na podrijetlo, prema obliku makromolekule, primjenskim svojstvima te prema reakcijskom mehanizmu. Obzirom na vrstu mera oni mogu biti homopolimeri (istovrsne ponavljane jedinice) i kopolimeri (sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica), a prema obliku makromolekule mogu biti linearni, granati i umreženi.

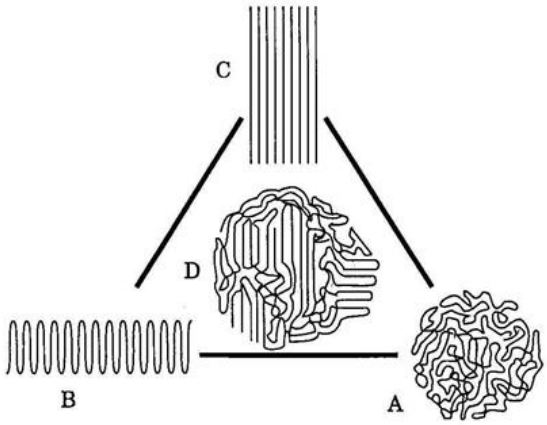


Slika 1. Podjela polimera prema obliku makromolekule [3]

Kopolimeri, ovisno o rasporedu ponavljanih jedinica, mogu biti statistički, alternirajući, blok i cijepljeni. Broj ponavljanih jedinica mera u makromolekuli naziva se stupanj polimerizacije, on uvijek mora biti dovoljno velik da se s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, svojstva polimera značajno ne mijenjaju.[3]

Polimeri se sintetiziraju reakcijom polimerizacije monomera koja se odvija njihovim povezivanjem preko kovalentnih veza, a koja prema mehanizmu može biti kondenzacijska (stupnjevita) ili adicijska (lančana). Osnovni uvjet koji monomeri moraju zadovoljiti da bi kondenzacijskom polimerizacijom nastao polimer je taj da su oba barem difunkcionalna. Reakcijom difunkcionalnih monomera nastat će termoplastični polimer (lanci su linearni), a ukoliko jedan od monomera ima više od dvije funkcijske skupine nastat će termoreaktivni polimer (umrežena struktura). Rast lanca se odvija na polagan, stupnjevit način reakcijom između monomera, oligomera (tvar sastavljena od kraćih lanaca) i polimera. Lančana polimerizacija se odvija drugačijim mehanizmom u kojem se mogu prepoznati tri glavna procesa: inicijacija, propagacija i terminacija. Da bi došlo do lančane polimerizacije, monomeri moraju biti nezasićeni spojevi, odnosno moraju imati barem jednu dvostruku vezu. Tijekom propagacije nastaje polimer velike molekulske mase, a rastući lanac može reagirati samo s monomerom. Nastali polimerizat daljnjom preradom daje polimerni materijal. Prilikom prerade polimeru se dodaju omekšavala, stabilizatori, antioksidansi, maziva i druge tvari u svrhu dobivanja materijala željenih svojstava.[1]

Fizička, kemijska i mehanička svojstva polimera su određena njihovom morfologijom (nadmolekulska struktura) koja može biti amorfna, kristalna i kristalasta (slika 2). Amorfna struktura monomera je neuređena struktura, kristalna je potpuno uređena, dok je kristalasta kombinacija amorfne i kristalne, tj. sastoji se od uređenih i neuređenih dijelova. Većina polimera ima ili amorfnu ili kristalastu strukturu.[4] Polimeri u čvrstom stanju djelomično su kristalni ili potpuno amorfni, a u kapljevitom stanju su vrlo viskozne kapljevine (većinom amorfni, ali mogu biti i sređene strukture).[3] Udio kristalne faze u kristalastom polimeru naziva se stupanj kristalnosti.



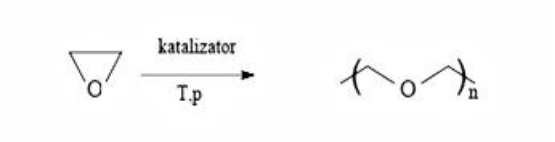
Slika 2. Struktura polimera (A-amorfno, B,C-kristalno, D-kristalasto)[5]

Prema ponašanju pri povišenoj temperaturi i primjenskim svojstvima polimerni materijali se dijele na plastiku (duromeri, plastomeri), elastoplastomere i elastomere, što je s industrijske točke gledišta najvažnija podjela polimernih materijala. Plastomeri su najzastupljenija vrtsa polimera. Sastavljeni su od linearnih i granatih makromolekula koje su međusobno povezane sekundarnim (fizikalnim) vezama što ih čini taljivim i topljivima. Zbog navedenoga njihova prerada je jednostavna. Većinom su amorfne strukture, ali mogu biti i kristalasti ili kristalni.[4]

Zbog svojih specifičnih svojstava polimerni materijali koriste se kao zamjena za klasične materijale. Danas se oni ubrajaju u najvažnije tehničke materijale i vlakna te su glavno obilježje 20. stoljeća, koje se zbog toga često naziva „polimerno doba“.[6] Danas je samo u SAD-u u uporabi preko 18 000 različitih vrsta polimernih materijala, preko 6 000 u Europi i preko 10 000 u Japanu.[4] U istim područjima primjene polimerni materijali pokazuju, u usporedbi s uobičajenim materijalima, bolja svojstva. Zbog svojih posebnih svojstava našli su i specifičnu primjenu te omogućili napredak u mnogim područjima ljudske djelatnosti.[6] Primjerice, poli(etilen-oksid), koji će se ispitivati u ovom radu, zbog širokog raspona molekulskih masa, iz čega proizlaze različita fizikalna i primjenska svojstva, ima primjenu od industrije pa sve do medicine.

1.1.1. POLI(ETILEN-OKSID)

Poli(etilen-oksid) (PEO) najjednostavniji je polieter, opće formule $(-CH_2-CH_2-O-)_n$. Nastaje polimerizacijom etilen-oksida koja se može provoditi na dva načina. Jedan od načina je oksialkilacija. Reakcija se provodi u dva stupnja, a temelji se na težnji etilen oksida da oksialkilira aktivna vodikova mjesta. U prvome stupnju dolazi do rasta molekule hidroetilacijom bilo koje aktivne vodikove skupine s etilen-oksidom. Nastali alkoholni spoj sadrži aktivni vodik koji je sposoban za vezivanje dodatnih molekula etilen oksida i za pravljenje hidroksidno terminiranih polimera rastuće molekulne mase. Drugi način dobivanja poli(etilen-oksida) je brza polimerizacija etilen-oksida na površini katalizatora u heterogenom reakcijskom sustavu.[7]



Slika 3. Struktura poli(etilen-oksida)

Jednostavna struktura makromolekula PEO-a omogućuje njegovu laganu kristalizaciju. PEO je stoga kristaličan polimer, stupnja kristalnosti iznad 70 %, tališta 57-76 °C (ovisno o molekulskoj masi), a dostupan je u širokom rasponu molekulskih masa ($1 \cdot 10^3$ - $8 \cdot 10^6$). U strukturi sadrži kisikov atom što ga čini toplinski nestabilnim, ali s druge strane upravo to mu omogućava miješanje s drugim polimerima povezivanjem preko vodikovih veza. Pod utjecajem zraka ili kisika dolazi do oksidacijske razgradnje PEO koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju.

PEO je polimer relativno novijeg doba, topljiv u vodi pri sobnoj temperaturi, a topljiv je i u nekim organskim otapalima kao što su kloroform, toluen, benzen i dikloretan. Zahvaljujući svojoj vodotopljivosti, biorazgradljivosti i odličnim mehaničkim svojstvima ima široku i raznoliku uporabu te je ekološki prihvatljiv materijal. Nadalje, relativno je jeftin i jedan je od najvažnijih komercijalnih polietera koji se primjenjuju u kozmetičkoj industriji, a ima i kliničku primjenu zbog netoksičnosti i biokompatibilnosti. Također se primjenjuje i kao ambalažni materijal koji se koristi u kućanstvu, industriji i poljoprivredi. Zbog svojstva da se lako ispire s kože, lako pjeni i otapa svoju primjenu nalazi i u farmaceutskoj industriji. PEO pokazuje i svojstvo električne vodljivosti pa se koristi kao polimerni elektrolit pri proizvodnji Li-Ion

baterija sendvič strukture.[8] Takve baterije sadrže više energije po jedinici mase od drugih baterija. Zbog dobrih elektrokemijskih svojstava, odličnih mehaničkih svojstava i lakoće obrade PEO kao čvrsti elektrolit ima prednosti u odnosu na kapljevite elektrolite i organske otopine. Nedostatak PEO-a kao polimernog elektrolita je niska električna provodnost pri sobnoj temperaturi (manja od 10^{-8} Scm^{-1}), koja je posljedica njegovog visokog stupnja kristaličnosti jer vodljivost se ne može odvijati u kristalu gdje segmenti lanca nisu mobilni. Bolju provodnost ima pri temperaturama iznad tališta pa se dosta napora ulaže u povećanje amorfne faze materijala, jer je u njoj brža migracija iona. Udio amorfne faze materijala se povećava kopolimerizacijom PEO s drugim monomerima ili dodatkom omekšavala poli(etilen-glikola). Vodljivost PEO može se također povećati dodatkom različitih metalnih soli. PEO posjeduje veliku toplinu taljenja pa se u novije vrijeme koristi kao materijal za pohranu toplinske energije. Vrše se istraživanja s ciljem uporabe PEO-a kao materijala za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova.

1.1.2. POLI(ETILEN-GLIKOL)

PEG je polimer identične kemijske strukture kao PEO, ali bitno različite molekulne mase. Stoga se naziv PEG odnosi na oligomere i polimere molekulne mase do 20000 $gmol^{-1}$, a PEO na polimere molekulne mase veće od 20000 $gmol^{-1}$. 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 svojsta i pronalaze primjenu u različitim područjima, no njihova kemijska svojstva su identična. PEG, ovisno o duljini lanca, može biti kapljevina ili lako topljiva čvrsta tvar te se često koristi za povećanje amorfne faze PEO. Zbog niske toksičnosti upotrebljava se u medicini, a svoju primjenu pronalazi i u farmaceutskoj industriji. Ovi polimeri se mogu naći i pod trgovačkim nazivom Carbowax.[9]

1.2. TOPLINSKA SVOJSTVA I TOPLINSKA RAZGRADNJA POLIMERA

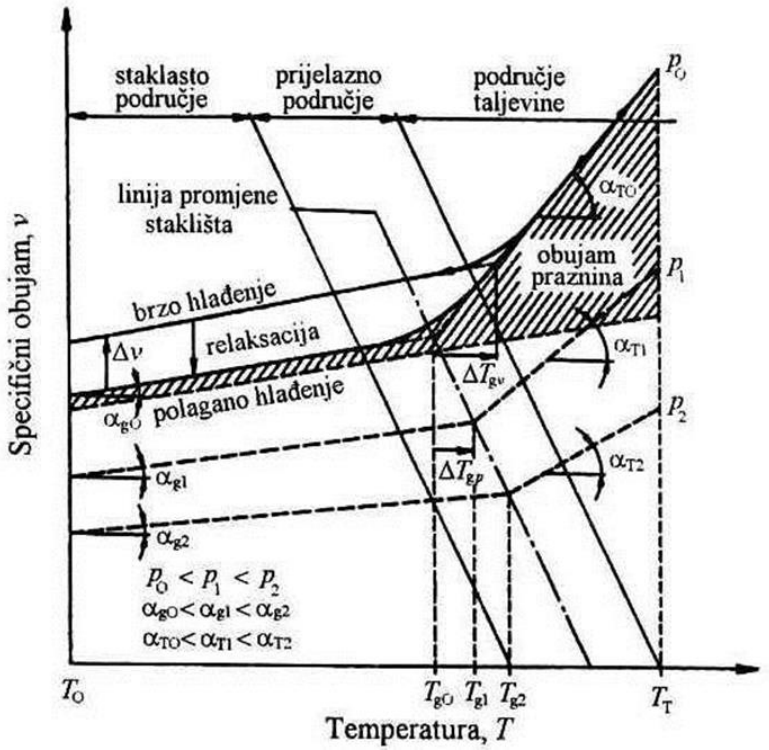
Svojstva polimernih materijala mijenjaju se promjenom temperature, tlaka i faznog stanja. Poznavanjem toplinskih svojstava moguće je računski obuhvatiti i optimirati proces prerade u cilju poboljšanja kvalitete proizvoda i uštede toplinske energije, kao i iskazati toplinsko ponašanje polimernih materijala u uporabi. Najvažnija toplinska svojstva polimernih materijala su kalorimetrijska svojstva (toplinska provodnost, specifični toplinski kapacitet), svojstva promjene obujma (gustoća, toplinska rastezljivost) te vremenska ovisnost rasprostiranja i prodiranja topline (toplinska difuzivnost i toplinska prodornost).[2]

Kalorimetrijska svojstva i poznavanje utjecaja različitih faktora na iste, daju nam podatke o staklištu, talištu, stupnju kristalnosti i toplinskoj provodnosti polimera. Toplinska provodnost je najvažnija značajka za kvantificiranje prijenosa topline kroz materijal. Iskazuje količinu topline koja se provodi kroz zadani presjek određenim temperaturnim gradijentom.[2] Proces prijenosa topline kroz materijal po svojoj prirodi je difuzijski i relativno spor proces, a ostvaruje se energijski potaknutom translacijom, rotacijom i vibracijom molekulnih skupina. Polimeri su općenito loši provodnici topline. Kod materijala kristalne strukture vibracijska gibanja susjednih atoma i skupina jako su povezana pa je prijenos topline puno djelotvorniji, stoga kristalasti polimeri imaju bolju provodnost od amorfnih polimera. Za većinu kristalastih polimera povećanjem gustoće i stupnja kristalnosti povećava se toplinska provodnost, dok se kod amorfnih polimera povećava povećanjem duljine lanca jer toplinska energija teče slobodnije uzduž lanca nego između njih. Toplinska provodnost polimera ovisi o temperaturi. Porastom temperature povećava se toplinska provodnost amorfnih polimera jer se povećava gibljivost molekula, dok se za kristalaste polimere smanjuje jer se smanjuje stupanj kristalnosti. Polimeri imaju veću gustoću u čvrstom stanju zbog čega je toplinska provodnost kristalastih polimera veća u čvrstom stanju nego u taljevinama, kada se približava vrijednostima amorfnih polimera. Na toplinsku provodnost polimera također utječe i rastezanje polimernih lanaca; u smjeru izvlačenja provodnost raste, a smanjuje se u okomitom smjeru.

Poznavanje vremenske ovisnosti rasprostiranja i prodiranja topline od vrlo je velikog značaja za preradu materijala te za primjenu polimernih tvorevina u svakodnevnoj uporabi. Toplinska difuzivnost definira proces difuzije topline kroz materijal u ovisnosti

o vremenu, a toplinska prodornost mjera je za brzinu prodiranja topline u materijal. Amorfni i kristalasti plastomeri pokazuju sklonost smanjivanju toplinske difuzivnosti porastom temperature. Poznavanjem vrijednosti toplinske prodornosti može se odrediti temperatura koja nastaje dodirom dvaju tijela zagrijanih na različite temperature (dodirna temperatura). Ta temperatura predstavlja važnu značajku u svakodnevnoj uporabi polimernih materijala i bitna je veličina za izračunavanje temperature alata i kalupa tijekom prerade polimera.[10]

Gustoća ili njena recipročna vrijednost, specifični obujam, bitno je svojstvo polimernih materijala.[2] Obično se prikazuje grafički kao funkcija tlaka i temperature (slika 4). Velika važnost tih dijagrama je u postupcima praoblikovanja polimera.



Slika 4. Temperaturna ovisnost specifičnog obujma amorfnog plastomera o temperaturi pri različitim tlakovima[10]

Poznavanje toplinskih svojstava je od velike važnosti jer se svi postupci preradbe polimera temelje na zagrijavanju ili hlađenju, te radi predviđanja ponašanja polimernih materijala tijekom njihove uporabe. Do promjene svojstava (pogoršavanja svojstava) polimernih materijala dolazi tijekom njihove razgradnje.

Svi materijali, uključujući polimerne, podložni su različitim procesima razgradnje, ovisno o uvjetima kojima su izloženi za vrijeme proizvodnje, uporabe, oporabe i odlaganja. Pod razgradnjom polimera podrazumjevaju se kemijske promjene u strukturi polimera koje rezultiraju neželjenim promjenama uporabnih svojstava.[11] Polimerni se materijali razgrađuju utjecajem kisika, topline, atmosferilija, mehaničkih opterećenja, zračenja, bioloških utjecaja ili najčešće njihovim kombiniranim utjecajem. Procesi razgradnje polimera su uglavnom nepoželjni jer dovode do otvrdnjavanja, povećanja krhkosti, obojenosti te općenito pogoršanja mehaničkih, električnih, reoloških i ostalih svojstava. Zbog navedenih razloga, razgradnju polimera je u većini slučajeva poželjno spriječiti što se provodi dodavanjem stabilizatora (tvari koje sprječavaju ili usporavaju razgradnju). Izbor stabilizatora ovisi o tipu polimera, i uvjetima kojima je polimerna tvorevina izložena tijekom uporabe.

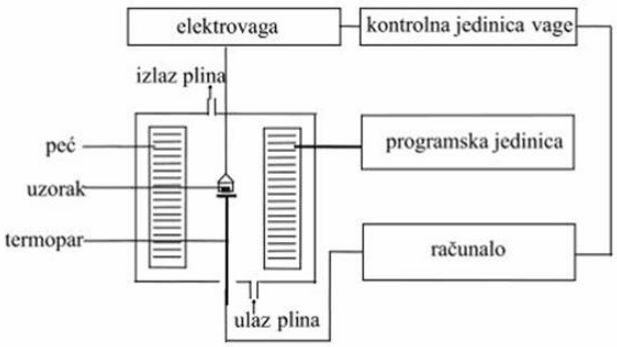
Razgradnja izazvana utjecajem topline naziva se toplinska razgradnja i definira se kao posljedica koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza.[2] Toplinska razgradnja polimera spada u reakcije u čvrstome stanju, što znači da je u većini slučajeva složen, heterogeni proces sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva, aktiviran vanjskim utjecajem topline. Može se odvijati različitim reakcijskim mehanizmima, a rezultira nastajanjem niskomolekulnih produkata, molekulnih lanaca s nezasićenim krajnjim skupinama te granatih i umreženih struktura. Dva osnovna mehanizma toplinske razgradnje polimera su depolimerizacija i statističko pucanje polimernih lanaca. Mogu se odvijati zasebno ili istovremeno. Depolimerizacija je suprotan proces od polimerizacije i uključuje otpuštanje monomernih jedinica s krajeva polimernog lanca ili na mjestu najslabije veze u lancu. Statističko pucanje polimernih lanaca može se pojaviti bilo gdje duž polimernog lanca, pri čemu nastaju produkti različitih molekulnih masa. Temperatura koju je potrebno postići da bi se proizvela energija potrebna za cijepanje kemijskih veza za većinu polimera iznosi od 200-300 °C. Zagrijavanje pri toj temperaturi potrebno je provoditi određeni vremenski period da bi došlo do potpune toplinske razgradnje, no ako se razgradnja provodi pri temperaturi iznad 400 °C (pirolitička razgradnja) vrijeme potrebno za potpunu razgradnju bitno se skraćuje. Produkti pirolize mogu u potpunosti biti hlapljivi ili nehlapljivi, ovisno o strukturi polimera. Pri temperaturama ispod 200 °C proces toplinske razgradnje može se spriječiti dodatkom toplinskih stabilizatora, što je posebice važno tijekom prerade polimera jer nastali razgradni produkti ubrzavaju

procese razgradnje polimernih tvorevina prilikom uporabe pri normalnim vanjskim uvjetima. Istraživanje mehanizma toplinske razgradnje važno je za razumjevanje preradbe, skladištenja, uporabe i recikliranja polimera. Sve reakcije toplinske razgradnje slijede Arrheniusovu zakonitost. Najčešće se toplinska razgradnja polimernih materijala određuje termogravimetrijski.

1.3. TERMOGRAVIMETRIJA

Termogravimerija (TG) je tehnika koja mjeri promjenu mase ispitivanog uzorka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi ili o vremenu dok je temperatura uzorka programirana.[12] Mjerenja se mogu provoditi u području temperatura od sobne do 2000 °C u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi, odnosno u atmosferi dušika, kisika, zraka, argona ili helija. To je ujedno i najčešće korištena tehnika za procjenu toplinske stabilnosti polimera, odnosno za procjenu brzine razgradnje. Temelji se na visokoj preciznosti mjerenja promjene mase i temperature. Pogodna je i za identifikaciju produkta razgradnje ukoliko se poveže s FT-IR spektrometrom, plinskim kromatografom ili masenim spektrometrom.[12] Termogravimetrija se, međutim, ne može koristiti za kvantitativno predviđanje vremena trajanja materijala izloženog djelovanju visokih temperatura.

Uređaj termogravimetar sastavljen je od nosača uzorka spojenog s termovagom i pećnicom. Zadaća pećnice je da osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi. Na slici 5 prikazana je shema TG instrumenta.



Slika 5. Shema TG instrumenta

Uzorak se stavlja u posudicu koja je povezana s vagom i zagrijava se u peći određenim programom, a atmosfera se odabire ovisno o promjenama koje se žele pratiti. Za praćenje toplinske razgradnje materijala ispitivanja se provode u inertnoj atmosferi. Na slici 6 prikazana je jedna od stvarnih izvedbi termogravimetra i na kojoj su provedena ispitivanja u sklopu ovog završnog rada.



Slika 6. Aparatura za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer)

Osim za proučavanje razgradnje termogravimetrija se može primijeniti i na proučavanje različitih fizikalnih i kemijskih procesa koji se događaju unutar materijala tijekom zagrijavanja, kao što su, adsorpcija, desorpcija, gubitak slobodne ili kristalne vode, gubitak monomera ili drugih primjesa. Kako rezultati termogravimetrijske analize ovise o uvjetima eksperimenta (brzini zagrijavanja, metodi pripreme, debljini i masi ispitka, protoku i vrsti plina) metoda je najpogodnija za usporedna ispitivanja.

Postoje dvije termogravimetrijske metode: izotermna i neizotermna (dinamička). Izotermnom termogravimetrijom mjeri se promjena mase ispitka u ovisnosti o vremenu, a neizotermna mjeri promjenu mase ispitka u ovisnosti o temperaturi. Toplinska postojanost ispitivanog uzorka može se definirati temperaturom početka razgradnje (T°) tog uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 10 %-tnog ili 50 %-tnog gubitka mase.[12] Drugi način definiranja toplinske postojanosti uključuje izračunavanje kinetičkih parametara: energije aktivacije, kinetičkog modela, predeksponencijalnog faktora i konstante brzine reakcije procesa razgradnje.

1.4. KINETIČKA ANALIZA

Kinetička analiza se provodi s ciljem određivanja ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa kao što su temperatura, tlak i koncentracija te s ciljem istraživanja mehanizma reakcije. Provođenje kinetičke analize teorijski omogućava predviđanje brzine razgradnje materijala za bilo koje uvjete, a ne samo za eksperimentalne iz kojih je ta ovisnost određena. Toplinska razgradnja polimera i polimernih materijala u većini slučajeva je heterogeni proces, stoga za poznavanje mehanizma takvih reakcija potrebno je poznavati slijed svih elementarnih reakcija i fizičkih procesa, te brzina kojima se odvijaju. Podatci potrebni za provođenje kinetičke analize dobivaju se primjenom termogravimetrije, diferencijalne pretražne kalorimetrije i diferencijalne toplinske analize. Navedene eksperimentalne tehnike ne mogu mjeriti brzinu elementarnih reakcija, već samo ukupnu brzinu. Zbog navedenoga, iz ukupne brzine reakcije i kinetičkog modela koji je opisuje rijetko kada se može zaključiti o stvarnom mehanizmu procesa. Kinetički modeli dobiveni poznavanjem mehanizma reakcije nazivaju se mehanistički kinetički modeli, a oni nastali usuglašavnjem eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavke o mogućim mehanizmima, nazivaju se empirijski ili fenomenološki kinetički modeli. Podatci dobiveni kinetičkom analizom potrebni su za ispravno dizajniranje opreme i uvjeta preradbe kako bi se sprjećila ili ograničila razgradnja materijala, te za predviđanje ponašanja materijala u uvjetima preradbe i uporabe.[13]

Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se kinetičkom jednadžbom za reakcije u jednom stupnju:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \qquad (1)$$

gdje je:

r - brzina reakcije / min^{-1}

$k(T)$-konstanta brzine reakcije / min^{-1}

$f(\alpha)$ - kinetički model

T - temperatura / °C

t - vrijeme / min

α – konverzija.

Iz jednadžbe je vidljivo da je brzina reakcije produkt dviju funkcija, od kojih jedna ovisi o temperaturi, a druga o konverziji.

Konstanta brzine reakcije slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2}$$

gdje je:

A - predeksponencijalni faktor / min^{-1}

E - aktivacijska energija / J mol^{-1}

R - opća plinska konstanta / JK^{-1} mol^{-1}.

Uvrštavanjem jednadžbe (2) u jednadžbu (1) dobije se opća kinetička jednadžba (3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \tag{3}$$

Primjena ove jednadžbe pretpostavlja da izračunate vrijednosti E, A i $f(\alpha)$, tzv. "kinetički triplet" opisuju ukupan tijek procesa toplinske razgradnje bez obzira na njegovu složenost. Obzirom da eksperimentalne tehnike kojima su dobiveni podatci za kinetičku analizu ne mogu mjeriti brzinu reakcije elementarnih stupnjeva, već ukupnu brzinu procesa, stoga i Arrheniusovi parametri nisu stvarni, već ukupni (prividni) parametri procesa.[14]

Najpopularniji pristup određivanju kinetičkih parametara iz TG podataka osniva se na podešavanju unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podatcima (eng. *model-fitting*). Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju i njihovi integralni oblici prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju[15,16]

Mehanizam	Oznaka	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Red reakcije	Fn [a]	$(1-\alpha)^n$	$-\ln(1-\alpha)$, za $n=1$ $(1-(1-\alpha)^{(-n+1)})/(-n+1)$,za $n\neq1$
Statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)	Am [b] $(0,5\leq m\leq4)$	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)^{(1-1/m)}]$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/m}$
Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)	*R2*	$(1-\alpha)^{1/3}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Reakcija na granici faza (sferična simetrija)	*R3*	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)]^{1/3}$
Jednodimenzijska difuzija	*D1*	$1/2\alpha$	α^2
Dvodimenzijska difuzija	*D2*	$1/[-\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Trodimenzijska difuzija (Jander)	*D3*	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Trodimenzijska difuzija (Ginstling-Brounshtein)	*D4*	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zakon potencija	Pz [c]	$z\alpha^{[1-1/z]}$	$\alpha^{1/z}$

n=1/2 odgovara reakciji na granici faza (R2), *n* = 2/3 reakciji na granici faza (R3); *n*=1 odgovara Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu kada je *m* = 1.

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

z = 2/3, 2, 3 ili 4.

Kinetička analiza eksperimentalnih podataka dobivenih izotermnom termogravimetrijom polazi od opće kinetičke jednadžbe. Budući da su kinetički parametri međusobno povezani, bitno je započeti analizu određivanjem jednog parametra s velikom točnošću, a to je aktivacijska energija. Obzirom da kinetički model najčešće nije unaprijed poznat za izračunavanje aktivacijske energije *E* primjenjuju se diferencijalne i integralne *model-free* izokonverzijske metode.[13]

Diferencijalna *model-free* izokonverzijska metoda koristi kinetičku jednadžbu zapisanu u logaritamskom obliku:

$$\ln\frac{d\alpha}{dt} = \ln A\cdot f(\alpha) - \frac{E}{RT} \tag{4}$$

Linearizacijom ove jednadžbe u koordinatnom sustavu $ln(d\alpha/dt)$ nasuprot $1/T$, za svaki α=konst. iz nagiba pravca odredi se aktivacijska energija.

Osnovni uvjet za primjenu integralne *model-free* izokonverzijske metode je da pri α=konst. ne dolazi do promjene mehanizma reakcije, $g(\alpha)$ promjenom temperature. Ova metoda koristi integralni oblik kinetičke jednadžbe pri izotermnim uvjetima:

$$\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot t \tag{5}$$

iz kojeg proizlazi:

$$\ln t = \ln\frac{g(\alpha)}{A} + \frac{E}{RT} \tag{6}$$

Linearizacijom ove jednadžbe u koordinatnom sustavu ln$t$ nasuprot $1/T$, za svaki α=konst. odredi se aktivacijska energija.

Obzirom da diferencijalna *model-free* izokonverzijska metoda zahtijeva poznavanje ovisnosti $d\alpha/dt$ nasuprot α za svaku izotermu, što u praksi vrlo često dovodi do pogrešaka, preporučuje se korištenje integralne *model-free* izokonverzijske metode.

Izokonverzijske metode ne daju informaciju ni o stvarnom $g(\alpha)$ niti o predeksponencijalnom faktoru, A. Za određivanje $g(\alpha)$, a posljedično i A, koriste se tzv. krivulje reduciranog vremena (engl. reduced time plots, RTP).[13]

RTP pristup osniva se na općoj kinetičkoj jednadžbi oblika:

$$g(\alpha) = k \cdot t \tag{7}$$

Ako je t_α vrijeme potrebno da se postigne određena konverzija α, onda vrijedi izraz:

$$g_i(\alpha) = k \cdot t_{\alpha,i} \tag{8}$$

Dijeljenjem jednadžbe (7) sa jednadžbom (8) dobije se krivulja reduciranog vremena:

$$\frac{g(\alpha)}{g_i(\alpha)} = \frac{t}{t_{\alpha,i}} \tag{9}$$

Izraz (9) je bezdimenzijski, te je neovisan o konstanti brzine reakcije. Svaki kinetički model ima jedinstvenu RTP krivulju. Usporedbom eksperimentalno određenih RTP krivulja s teorijskim RTP krivuljama, te primjenom kriterija točnosti odredi se stvarni kinetički model procesa, ukoliko se podudara s nekim od teorijskih modela. Ako neki od teorijskih modela ne opisuje dobro eksperiment, oblik eksperimentalne RTP krivulje olakšava određivanje stvarnog $g(\alpha)$ procesa, a do njegovog matematičkog izraza dolazi se usuglašavanjem s eksperimentalnim rezultatima.

Crtanjem ovisnosti $g(\alpha)$ nasuprot t može se odrediti konstanta brzine reakcije, k iz nagiba pravca za svaku izotermu. Crtanjem ovisnosti -ln k nasuprot $1/T$ dobije se pravac iz čijeg se nagiba izračuna E, dok je odsječak na ordinati ln$A$. Obzirom da bi se ovako dobivene vrijednosti aktivacijske energije trebale podudarati s vrijednostima E dobivenim integralnom *model-free* izokonverzijskom metodom, na ovaj način se provjerava i točnost određivanja kinetičkog modela.

Izokonverzijske metode se smatraju najpouzdanijim za izračunavanje aktivacijske energije toplinski aktiviranih procesa. Omogućavaju i određivanje funkcijske ovisnosti E o α i time daju uvid u kompleksnost procesa. Ako E ovisi o α proces je složen, te se za kinetičku analizu preporuča primjena komercijalnih softwera kao što su TA-KIN, NETZSCH THERMOKINETICS ili AKTS-TA, koji koriste izokonverzijske i *model-fitting* metode.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

Za pripremu uzoraka korišteni su poli(etilen-oksid) i poli(etilen-glikol) u obliku praha proizvođača Sigma-Aldrich, značajki prikazanih u tablici 2.

Tablica 2. Molekulne mase polimera korištenih za pripremu uzorka

Polimer	Oznaka	Molekulna masa, Mv
poli(etilen-oksid)	PEO50	5 000 000
poli(etilen-oksid)	PEO10	1 000 000
poli(etilen-oksid)	PEO3	300 000
poli(etilen-oksid)	PEO1	100 000
poli(etilen-glikol)	PEG	3400

2.2. PRIPREMA UZORKA

Koristeći Sartorius analitičku vagu, odvagano je 0,18 grama svakog od uzoraka poli(etilen-oksida). Prah se zatim stavlja u aparaturu za prešanje gdje se preša pod tlakom od dvije tone kroz jednu minutu, pri sobnoj temperaturi. Poli(etilen-glikol) iste mase, zbog svoje ljepljivosti, prešan je pod tlakom od jedne tone, također kroz jednu minutu i pri sobnoj temperaturi. Dobiveni su uzorci u obliku pastila, debljine prikazane u tablici 3. Debljine pastila mjerene su mikrometrom, a za svaki od uzoraka napravljene su po dvije pastile. Dobiveni uzorci režu se na manje dijelove, mase 9,5±1,0 mg te su kao takvi podobni za termogravimetrijsku analizu.

Tablica 3. Debljina uzoraka dobivenih prešanjem

Polimer	Molekulna masa, Mv	Debljina, l(mm)
PEO50	5 000 000	1,23
PEO10	1 000 000	1,25
PEO3	300 000	1,22
PEO1	100 000	1,22
PEG	3400	1,20

2.3. METODA RADA I APARATURA

2.3.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Toplinska razgradnja uzoraka provedena je pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer). Mjerenja su provedena izotermno u struji dušika. Radni uvjeti snimanja TG krivulja prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Radni uvjeti snimanja TG krivulja

Početna temperatura / ºC	50
Konačna temperatura / ºC	360, 365, 370, 375
Brzina zagrijavanja / ºCmin^{-1}	200
Vrijeme zagrijavanja pri konačnoj temperaturi / min	60
Masa uzorka / mg	9,5 ±1,0

Postupak mjerenja:

1. Uključiti računalo. Otvoriti plin. Uključiti Pyris 1 TGA. Pokrenuti Pyris 1 TGA Manager.

2. Kalibrirati masu i temperaturu ako uređaj nije kalibriran za zadano područje analize.

3. U Method Editor upisati sve potrebne podatke prije pokretanja metode (Sample Info, Inital State, Program, View Program).

4. Izvagati praznu platinsku posudicu (Zero Weight) te posudicu s ispitkom mase 9,5 ± 1 mg (Sample Weight).

5. Postaviti peć u radni položaj (Raise Furance).

6. Nakon stabilizacije od par minuta pokrenuti programirano zagrijavanje.

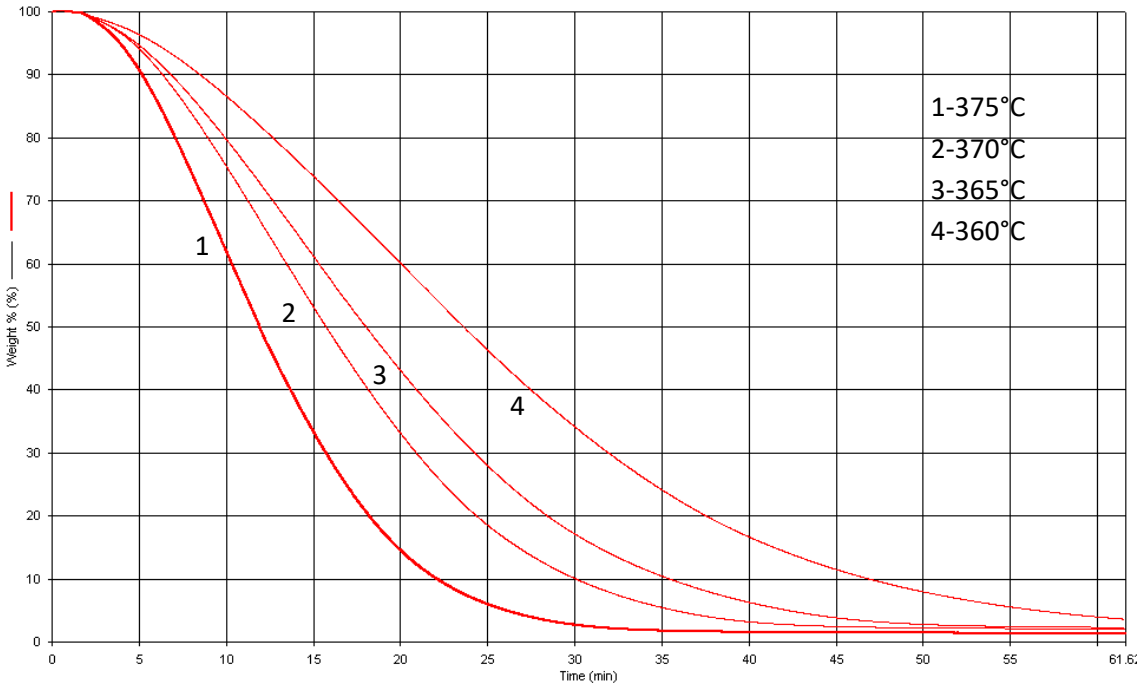
7. Po završetku procesa zagrijavanja prijeći u program analize (Data Analysis).

8. Analizirati krivulju.

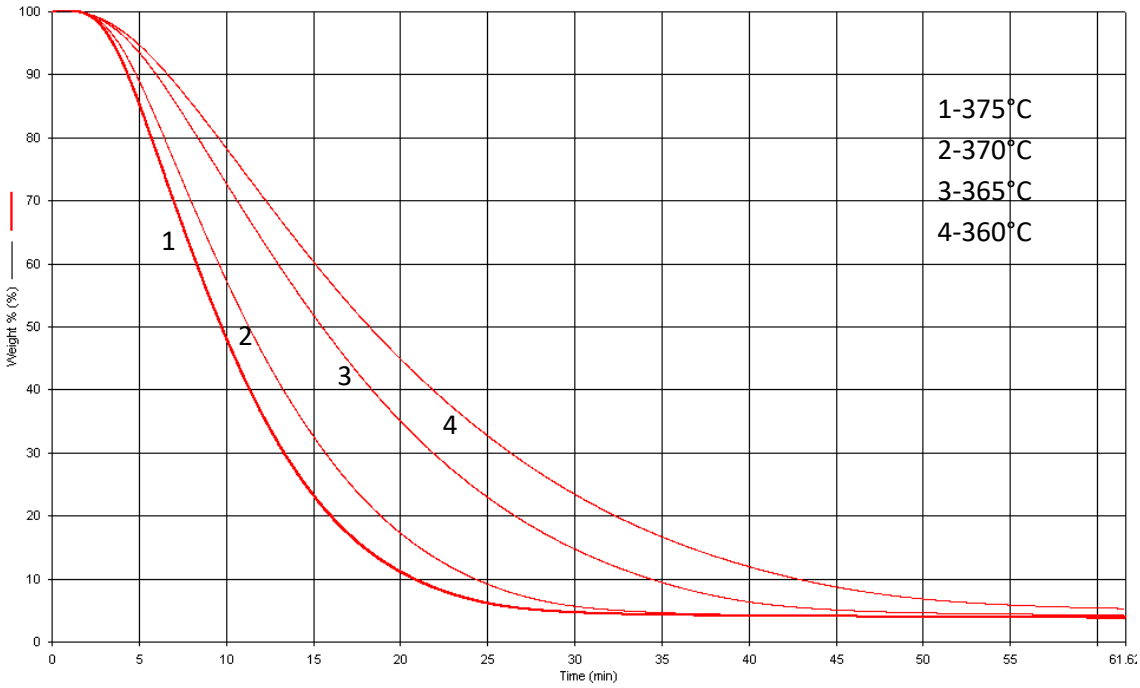
3. REZULTATI

3.1. Izotermna termogravimetrijska razgradnja

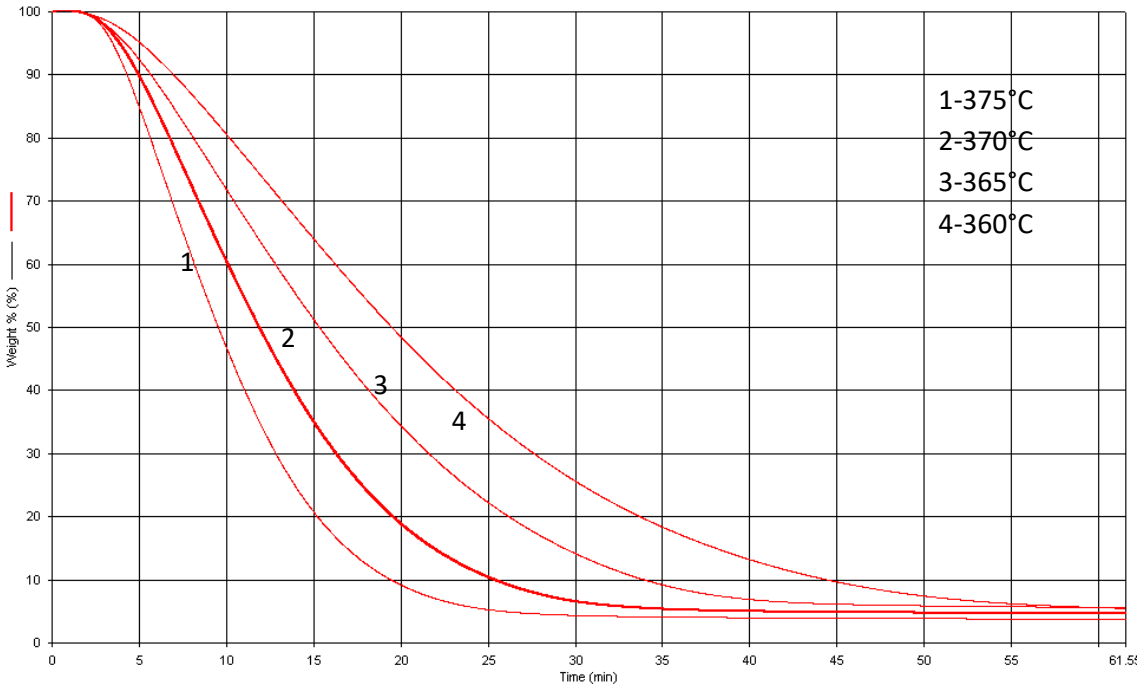
TG krivulje izotermne razgradnje dobivene brzinom zagrijavanja od 200 °Cmin^{-1} do konačne temperature: 360, 365, 370 i 375 °C, te iz njih očitane ostatne mase na kraju procesa razgradnje, m_f prikazane su na slikama 7-11 i u tablici 5.



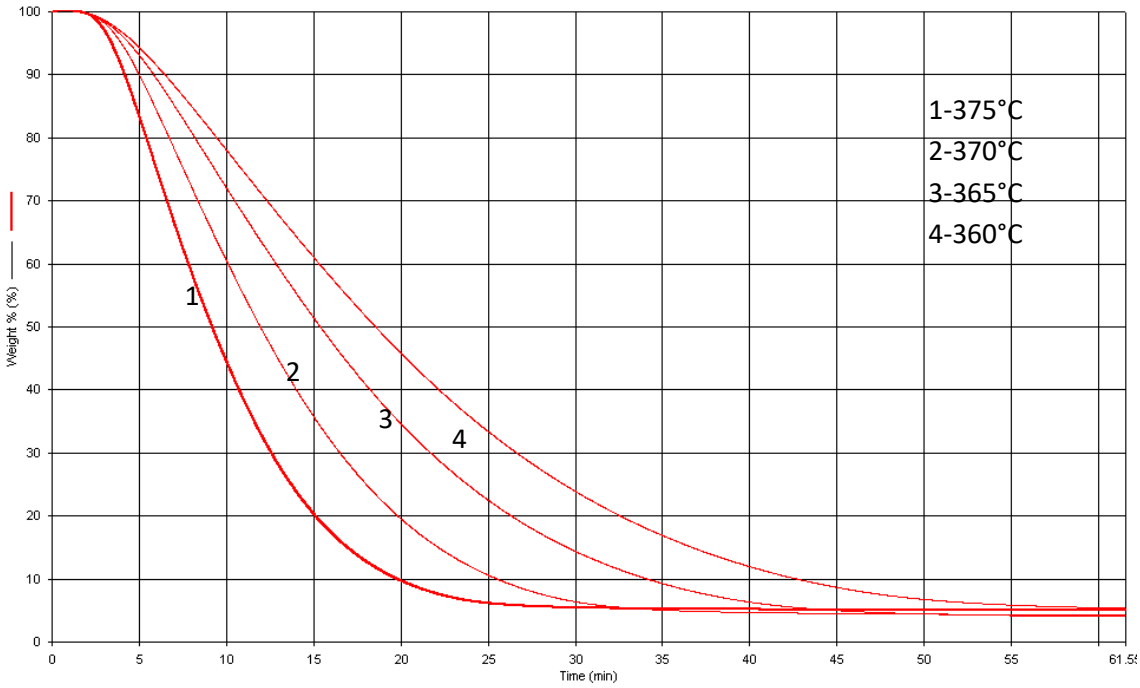
Slika 7. TG krivulje izotermne razgradnje PEG



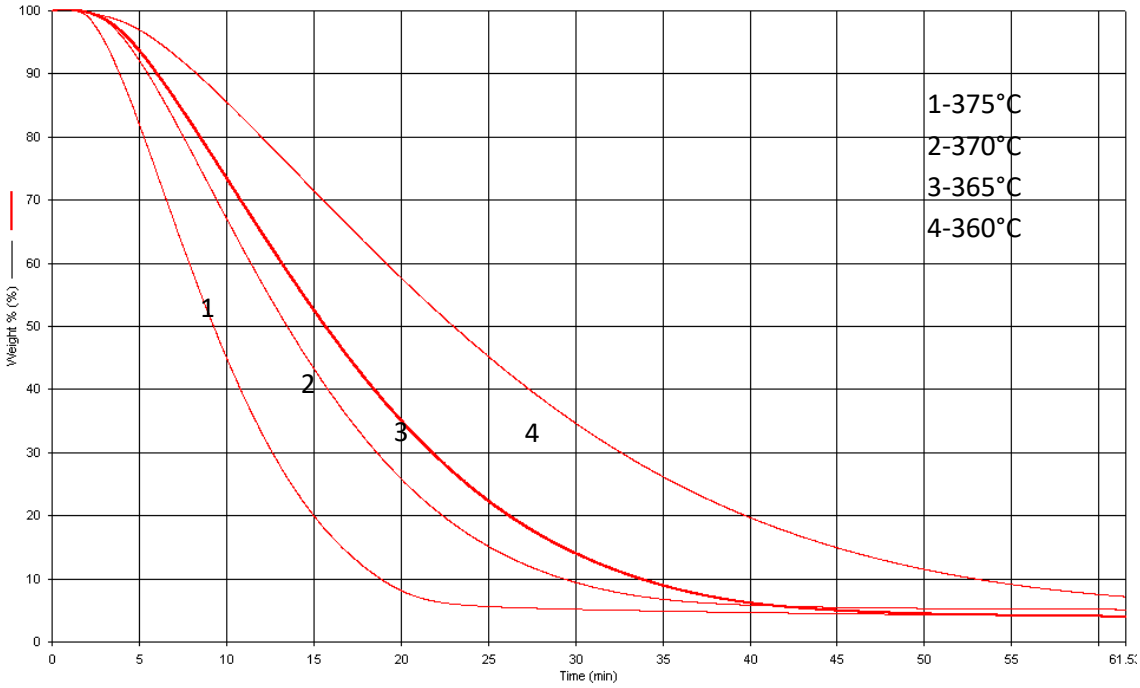
Slika 8. TG krivulje izotermne razgradnje PEO1



Slika 9. TG krivulje izotermne razgradnje PEO3



Slika 10. TG krivulje izotermne razgradnje PEO10



Slika 11. TG krivulje izotermne razgradnje PEO50

Tablica 5. Ostatna masa nakon izotermne toplinske razgradnje

Uzorak	Ostatna masa, m_f / %			
	375 °C	370 °C	365 °C	360 °C
PEG	1,35	2,07	2,31	3,63
PEO1	3,87	3,81	4,29	5,31
PEO3	3,76	4,65	5,61	5,48
PEO10	4,98	4,27	4,05	5,37
PEO50	4,07	5,14	3,99	7,18

3.2. Kinetička analiza procesa izotermne toplinske razgradnje

Analiza se temelji na eksperimentalnim termogravimetrijskim podatcima i iz njih dobivenim *α-t* vrijednostima prikazanih u tablicama 6-9. Provodena je primjenom izokonverzijske *model-free* metode, primjenom tzv. krivulja reduciranog vremena te Netzsch Thermokinetics programom. Kinetički parametri za sve ispitivane uzorke prikazani su u tablici 12, a postupak kinetičke analize je prikazan na primjeru PEO3.

Tablica 6. α-t vrijednosti za uzorke pri 360 °C, brzina zagrijavanja - 200°C/min

T / °C	Konverzija, α	Vrijeme / min UZORAK				
		PEG	PEO1	PEO3	PEO10	PEO50
360	0,02	2,19968	1,82109	1,94702	1,75259	2,63389
	0,04	3,72945	2,81483	3,00157	2,67657	3,89314
	0,06	4,90922	3,60927	3,83142	3,42742	4,84521
	0,08	5,92782	4,29549	4,56508	4,10193	5,69103
	0,10	6,85928	4,92609	5,24684	4,73057	6,47131
	0,12	7,73152	5,51852	5,89551	5,32715	7,21238
	0,14	8,56353	6,08389	6,51872	5,90347	7,92549
	0,16	9,36137	6,63237	7,12488	6,46757	8,61511
	0,18	10,14124	7,16911	7,71942	7,02081	9,29241
	0,20	10,89893	7,69599	8,30368	7,56920	9,95912
	0,22	11,64357	8,21811	8,88025	8,11278	10,61948
	0,24	12,37946	8,73505	9,45188	8,65653	11,27671
	0,26	13,10495	9,24982	10,02018	9,19865	11,92955
	0,28	13,82168	9,76461	10,58672	9,74266	12,58217
	0,30	14,53060	10,28015	11,15333	10,29043	13,23518
	0,32	15,23183	10,79902	11,72113	10,84142	13,89007
	0,34	15,93096	11,32074	12,29117	11,39751	14,54739
	0,36	16,62708	11,84951	12,86399	11,95887	15,20761
	0,38	17,31874	12,38475	13,44030	12,52530	15,87395
	0,40	18,00698	12,92614	14,01953	13,09858	16,54558
	0,42	18,69250	13,47665	14,60556	13,67811	17,22409
	0,44	19,37876	14,03758	15,19637	14,26624	17,91025
	0,46	20,06582	14,60948	15,79403	14,86291	18,60649
	0,48	20,75351	15,19303	16,40145	15,47044	19,31491
	0,50	21,44522	15,79158	17,01873	16,08766	20,03552
	0,52	22,14581	16,40705	17,64705	16,71761	20,76994
	0,54	22,85842	17,04088	18,29018	17,36187	21,51897
	0,56	23,58479	17,69523	18,94899	18,02223	22,28313
	0,58	24,32605	18,37073	19,62682	18,69913	23,06477
	0,60	25,08311	19,07039	20,32503	19,39508	23,86682
	0,62	25,86074	19,79609	21,04874	20,11309	24,69008
	0,64	26,66106	20,54714	21,79861	20,85538	25,53937
	0,66	27,48377	21,32714	22,57925	21,62841	26,41802
	0,68	28,33058	22,13686	23,38948	22,43431	27,32681
	0,70	29,20736	22,98184	24,23489	23,27818	28,27193
	0,72	30,11621	23,86575	25,12164	24,16181	29,26056
	0,74	31,06317	24,79582	26,05363	25,09009	30,29634
	0,76	32,05054	25,78061	27,04017	26,06842	31,38611
	0,78	33,09038	26,82344	28,08348	27,10235	32,53952
	0,80	34,19458	27,93945	29,20510	28,20305	33,76481
	0,82	35,37669	29,14211	30,41153	29,38175	35,07959
	0,84	36,66675	30,44563	31,72494	30,65448	36,49815
	0,86	38,10524	31,87737	33,16816	32,04216	38,04718
	0,88	39,73715	33,46274	34,77274	33,58100	39,75829
	0,90	41,56893	35,25177	36,58458	35,30502	41,67065
	0,92	43,68187	37,31448	38,66040	37,28038	43,85397
	0,94	46,19959	39,74197	41,11862	39,61345	46,42163
	0,96	49,33176	42,76938	44,20564	42,52314	49,55112
	0,98	53,52209	47,16733	48,64498	46,73364	53,65023

Tablica 7. α-t vrijednosti za uzorke pri 365 °C, brzina zagrijavanja - 200°C/min

T / °C	Konverzija, α	Vrijeme / min				
		UZORAK				
		PEG	PEO1	PEO3	PEO10	PEO50
365	0,02	1,64150	1,60339	1,40643	1,63860	1,77410
	0,04	2,79490	2,49316	2,20609	2,46329	2,61210
	0,06	3,70185	3,17310	2,84825	3,10028	3,26361
	0,08	4,48522	3,76002	3,41617	3,65050	3,83228
	0,10	5,19839	4,28756	3,94047	4,16028	4,35644
	0,12	5,86534	4,77880	4,43552	4,63915	4,85899
	0,14	6,49404	5,24634	4,90967	5,09996	5,34250
	0,16	7,09699	5,69883	5,36906	5,54976	5,81291
	0,18	7,67807	6,14406	5,82073	5,99254	6,27437
	0,20	8,24514	6,58130	6,26657	6,43175	6,72956
	0,22	8,80120	7,01796	6,70847	6,86873	7,18093
	0,24	9,345890	7,45064	7,14673	7,30440	7,62726
	0,26	9,883580	7,88297	7,58429	7,74020	8,07346
	0,28	10,41464	8,31512	8,02065	8,17652	8,51929
	0,30	10,93926	8,74813	8,45785	8,61537	8,96528
	0,32	11,46034	9,18320	8,89662	9,05842	9,41099
	0,34	11,97830	9,62194	9,33751	9,50565	9,85879
	0,36	12,49357	10,06473	9,78103	9,95679	10,30811
	0,38	13,00427	10,51293	10,22825	10,41174	10,76162
	0,40	13,51613	10,96678	10,67927	10,87170	11,21810
	0,42	14,02561	11,42653	11,13472	11,33742	11,67885
	0,44	14,53559	11,89306	11,59551	11,80821	12,14511
	0,46	15,05438	12,36854	12,06224	12,28720	12,61741
	0,48	15,58733	12,85336	12,53564	12,77393	13,09700
	0,50	16,12569	13,34774	13,01700	13,26929	13,58467
	0,52	16,67063	13,85323	13,50701	13,77519	14,08042
	0,54	17,22346	14,36886	14,00656	14,29177	14,58661
	0,56	17,78455	14,89702	14,51826	14,82093	15,10373
	0,58	18,35695	15,43950	15,04225	15,36478	15,63445
	0,60	18,94204	15,99863	15,58133	15,92522	16,18097
	0,62	19,53989	16,57688	16,13750	16,50327	16,74509
	0,64	20,15248	17,17664	16,71216	17,10361	17,32733
	0,66	20,78406	17,80044	17,30797	17,72727	17,93022
	0,68	21,43408	18,45323	17,92909	18,37788	18,55749
	0,70	22,10700	19,13757	18,57519	19,05897	19,20957
	0,72	22,80496	19,85584	19,25150	19,77527	19,89122
	0,74	23,53358	20,61468	19,96164	20,52835	20,60632
	0,76	24,29959	21,41686	20,71002	21,32330	21,36113
	0,78	25,10967	22,26950	21,50243	22,16691	22,16405
	0,80	25,97498	23,17833	22,34600	23,06752	23,02468
	0,82	26,91494	24,15555	23,24862	24,03776	23,95219
	0,84	27,96023	25,21425	24,22166	25,09227	24,96432
	0,86	29,13494	26,37451	25,28139	26,25218	26,08040
	0,88	30,46254	27,66115	26,44748	27,54704	27,33008
	0,90	31,97629	29,10978	27,74856	29,01502	28,75229
	0,92	33,74665	30,77680	29,22636	30,72366	30,40649
	0,94	35,87737	32,73935	30,96281	32,77236	32,39998
	0,96	38,56129	35,18715	33,15801	35,39282	34,98243
	0,98	42,31608	38,83822	36,54089	39,40025	39,08776

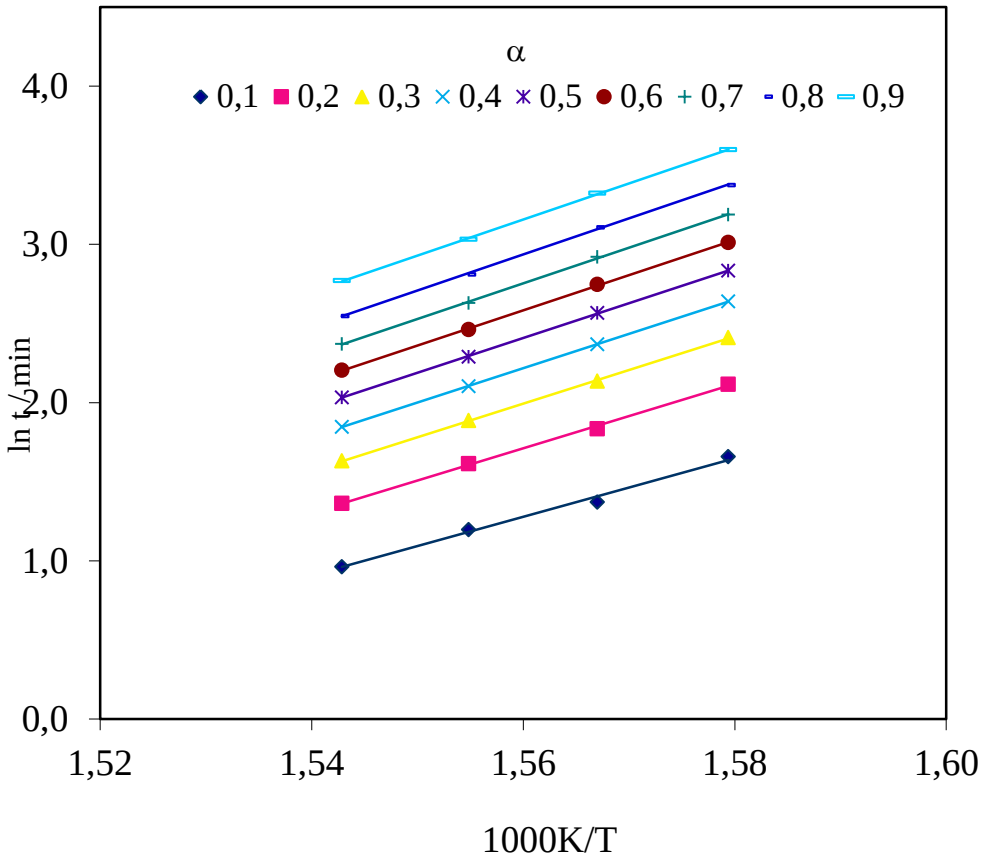
Tablica 8. α-t vrijednosti za uzorke pri 370 °C, brzina zagrijavanja - 200°C/min

T / °C	Konverzija, α	Vrijeme / min				
		UZORAK				
		PEG	PEO1	PEO3	PEO10	PEO50
370	0,02	1,64150	1,32123	1,34838	1,45972	1,66049
	0,04	2,79490	1,93532	1,98896	2,07902	2,34025
	0,06	3,70185	2,40499	2,48968	2,54588	2,87272
	0,08	4,48522	2,80520	2,92101	2,94830	3,34494
	0,10	5,19839	3,16489	3,31193	3,32055	3,79012
	0,12	5,86534	3,49944	3,67765	3,67215	4,20893
	0,14	6,49404	3,81822	4,02972	4,00603	4,60936
	0,16	7,09699	4,12647	4,36882	4,33272	4,99762
	0,18	7,67807	4,42867	4,69978	4,65380	5,37528
	0,20	8,24514	4,72614	5,02285	4,97208	5,74650
	0,22	8,80120	5,02102	5,34141	5,28839	6,11315
	0,24	9,34589	5,31502	5,65770	5,60297	6,47576
	0,26	9,88358	5,60861	5,97011	5,91837	6,83816
	0,28	10,41464	5,90285	6,28276	6,23259	7,19925
	0,30	10,93926	6,19878	6,59610	6,54869	7,55978
	0,32	11,46034	6,49648	6,90895	6,86890	7,92160
	0,34	11,97830	6,79698	7,22463	7,19406	8,28446
	0,36	12,49357	7,09933	7,54272	7,52126	8,64905
	0,38	13,00427	7,40622	7,86431	7,85254	9,01693
	0,40	13,51613	7,71700	8,18890	8,18742	9,38854
	0,42	14,02561	8,03207	8,51735	8,52638	9,76446
	0,44	14,53559	8,35170	8,85040	8,86894	10,14666
	0,46	15,05438	8,67756	9,18730	9,21697	10,53410
	0,48	15,58733	9,00960	9,52894	9,57082	10,92749
	0,50	16,12569	9,34847	9,87624	9,93106	11,32763
	0,52	16,67063	9,69574	10,22936	10,29833	11,73644
	0,54	17,22346	10,05175	10,58910	10,67345	12,15289
	0,56	17,78455	10,41992	10,95718	11,05718	12,57853
	0,58	18,35695	10,80040	11,33422	11,45011	13,01515
	0,60	18,94204	11,19388	11,72026	11,85416	13,46346
	0,62	19,53989	11,60171	12,11743	12,27049	13,92485
	0,64	20,15248	12,02453	12,52757	12,70019	14,40089
	0,66	20,78406	12,46283	12,95324	13,14567	14,89387
	0,68	21,43408	12,91872	13,39657	13,61047	15,40583
	0,70	22,10700	13,39261	13,85992	14,09737	15,93916
	0,72	22,80496	13,88691	14,34683	14,60827	16,49586
	0,74	23,53358	14,40597	14,85954	15,14578	17,08123
	0,76	24,29959	14,95532	15,40205	15,71049	17,69897
	0,78	25,10967	15,53935	15,97888	16,30882	18,35568
	0,80	25,97498	16,16592	16,59640	16,94781	19,05819
	0,82	26,91494	16,84311	17,26440	17,63756	19,81672
	0,84	27,96023	17,58098	17,99391	18,38929	20,64338
	0,86	29,13494	18,39514	18,79971	19,21644	21,55723
	0,88	30,46254	19,30888	19,70616	20,14193	22,58239
	0,90	31,97629	20,35324	20,74350	21,19336	23,75695
	0,92	33,74665	21,57096	21,95970	22,41828	25,14285
	0,94	35,87737	23,04736	23,43996	23,89683	26,84459
	0,96	38,56129	24,98562	25,35742	25,80906	29,07688
	0,98	42,31608	28,25474	28,38967	28,83321	32,61840

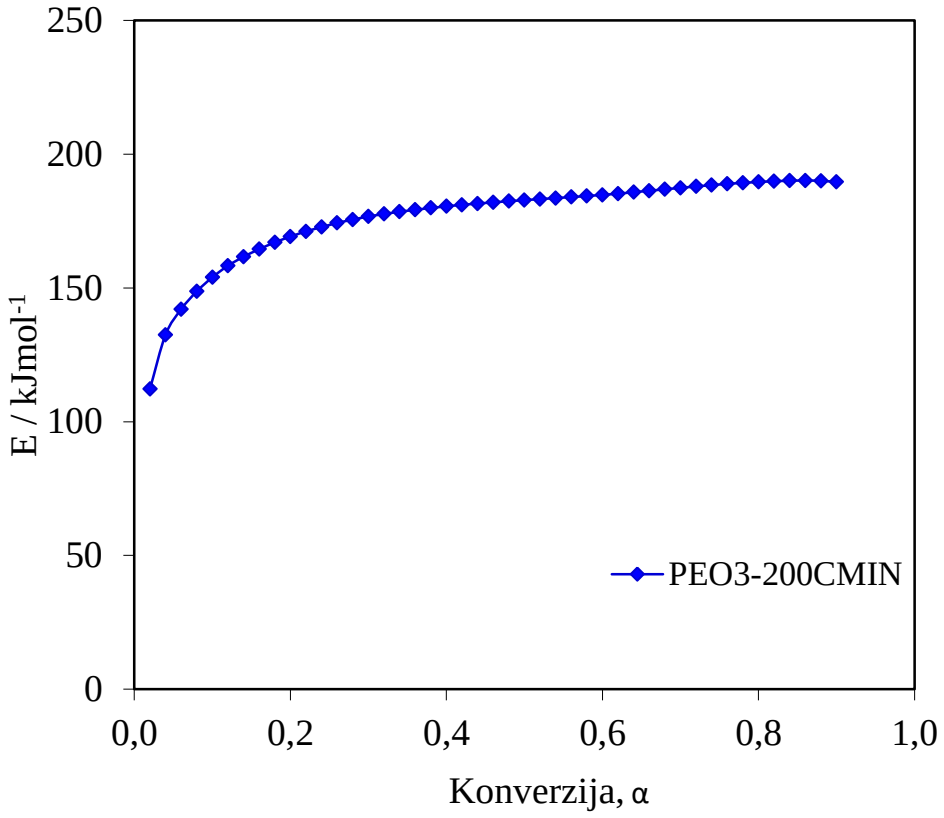
Tablica 9. α-t vrijednosti za uzorke pri 375 °C, brzina zagrijavanja - 200°C/min

T / °C	Konverzija, α	Vrijeme / min				
		UZORAK				
		PEG	PEO1	PEO3	PEO10	PEO50
375	0,02	1,19125	1,13102	1,14257	1,12862	0,76996
	0,04	1,98807	1,65037	1,62739	1,57808	1,21330
	0,06	2,60212	2,04883	2,00320	1,92502	1,57877
	0,08	3,11129	2,38896	2,32698	2,22382	1,90699
	0,10	3,56460	2,69348	2,62116	2,49331	2,21041
	0,12	3,98244	2,97451	2,89660	2,74745	2,49773
	0,14	4,37180	3,24224	3,16128	2,98775	2,77247
	0,16	4,74073	3,49886	3,41783	3,22370	3,03834
	0,18	5,09497	3,75025	3,66658	3,45362	3,29731
	0,20	5,44110	3,99804	3,91215	3,68148	3,55078
	0,22	5,77560	4,24341	4,15346	3,90766	3,80069
	0,24	6,10652	4,48833	4,39422	4,13135	4,04849
	0,26	6,43350	4,73161	4,63269	4,35530	4,29455
	0,28	6,74644	4,97527	4,87189	4,57731	4,54034
	0,30	7,06632	5,22046	5,11182	4,80174	4,78516
	0,32	7,38870	5,46712	5,35448	5,02695	5,03103
	0,34	7,70547	5,71669	5,59894	5,25546	5,27832
	0,36	8,01253	5,96698	5,84571	5,48624	5,52616
	0,38	8,32874	6,22191	6,09265	5,71937	5,77584
	0,40	8,63707	6,47948	6,34220	5,95612	6,02906
	0,42	8,94854	6,74051	6,59441	6,19983	6,28500
	0,44	9,26976	7,00554	6,85025	6,44725	6,54420
	0,46	9,59123	7,27545	7,10926	6,69921	6,80727
	0,48	9,90593	7,55030	7,37169	6,95651	7,07399
	0,50	10,21029	7,83138	7,63932	7,21907	7,34526
	0,52	10,51381	8,11879	7,91091	7,48706	7,62129
	0,54	10,85063	8,41321	8,18849	7,76134	7,90294
	0,56	11,20380	8,71484	8,47302	8,04222	8,19030
	0,58	11,56485	9,02456	8,76361	8,33022	8,48495
	0,60	11,93360	9,34325	9,06220	8,62683	8,78738
	0,62	12,30914	9,67172	9,36834	8,93187	9,09820
	0,64	12,69135	10,01227	9,68310	9,24680	9,41858
	0,66	13,08384	10,36656	10,00784	9,57240	9,74961
	0,68	13,48744	10,73583	10,34519	9,91034	10,09287
	0,70	13,90532	11,12344	10,69627	10,26296	10,44943
	0,72	14,33918	11,53045	11,06335	10,63304	10,82142
	0,74	14,79012	11,96149	11,45023	11,02287	11,21051
	0,76	15,26274	12,41865	11,86071	11,43721	11,62002
	0,78	15,76065	12,90669	12,29923	11,87862	12,05389
	0,80	16,28989	13,43207	12,77194	12,35281	12,51524
	0,82	16,85691	14,00217	13,28255	12,86552	13,01118
	0,84	17,47368	14,62785	13,84140	13,42535	13,54849
	0,86	18,15426	15,32130	14,46098	14,04319	14,13777
	0,88	18,92680	16,10361	15,15844	14,73938	14,78952
	0,90	19,82551	17,00671	15,96403	15,53699	15,52113
	0,92	20,91098	18,08216	16,92347	16,48313	16,34614
	0,94	22,26436	19,41698	18,11828	17,64913	17,30985
	0,96	24,07699	21,18750	19,72617	19,18442	18,57770
	0,98	26,89599	23,99997	22,39772	21,56075	21,49838

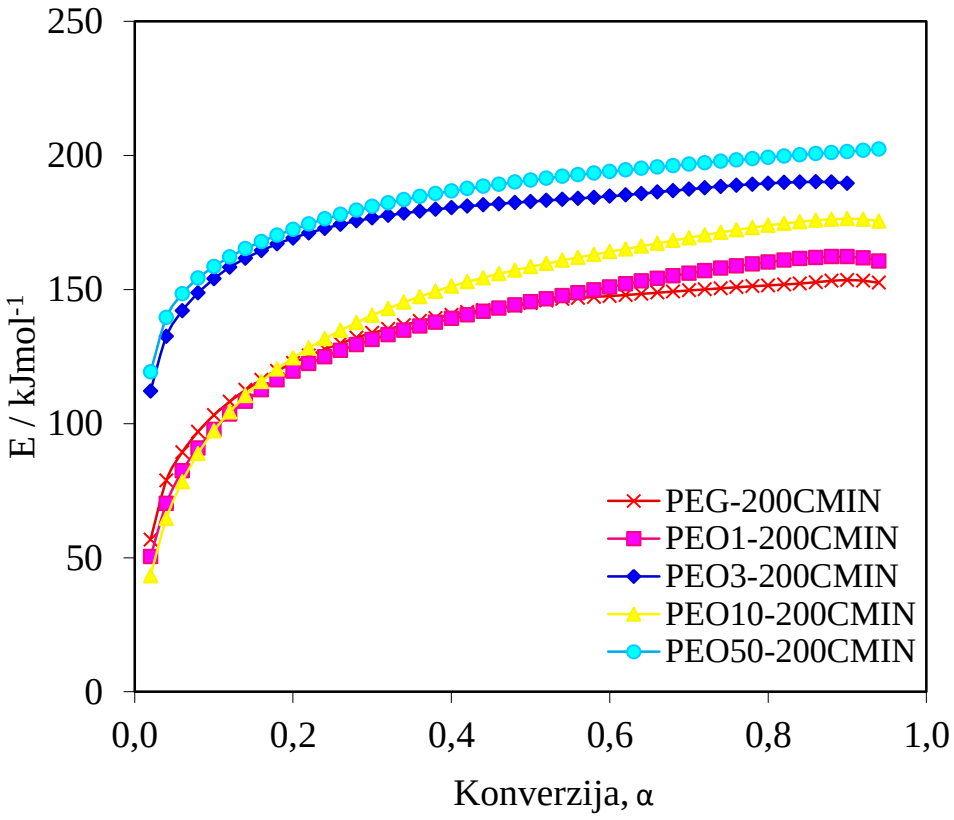
Kinetička analiza procesa izotermne toplinske razgradnje započinje primjenom integralne *model-free* izokonverzijske metode. Crtanjem ovisnosti *lnt* nasuprot *1/T* za svaki α =konst. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju. Izokonverzijski pravci za PEO3 prikazani su na slici 12, ovisnost *E* o α na slici 13, za ostale uzorke prikazana je ovisnost *E* o α na slici 14.



Slika 12. Izokonverzijski pravci za PEO3

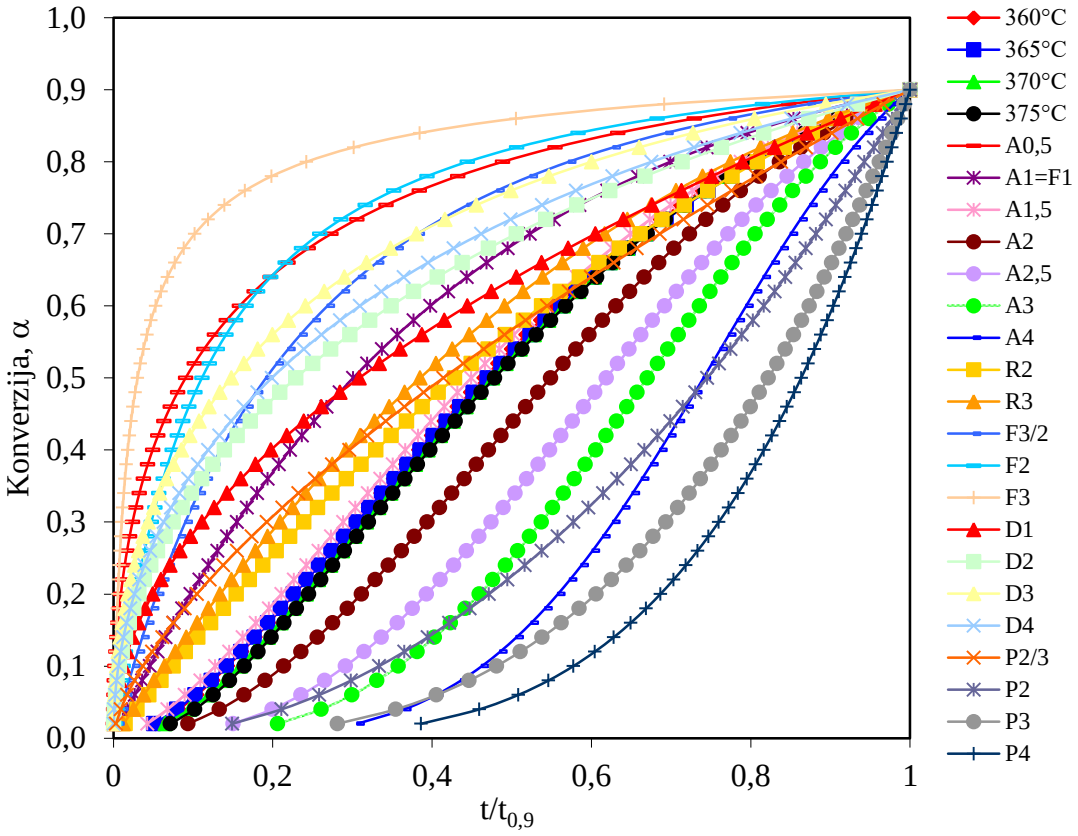


Slika 13. Ovisnost *E* o *α* za PEO3



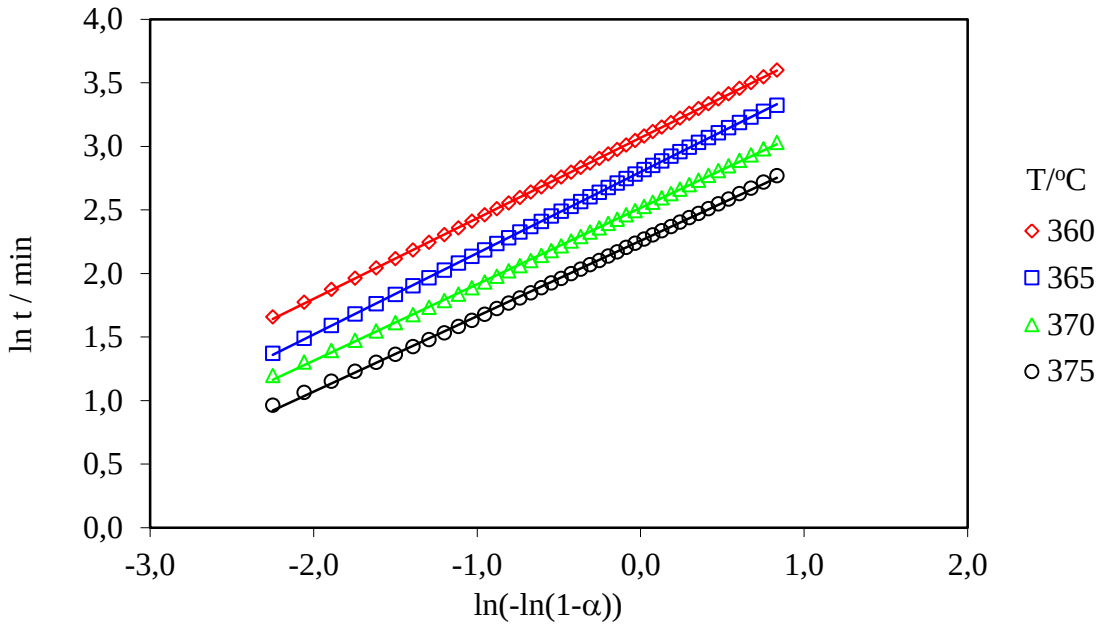
Slika 14. Ovisnost *E* o *α* za uzorke PEG, PEO1, PEO3, PEO10 i PEO50

Za određivanje $g(\alpha)$, a posljedično i A, koriste se krivulje reduciranog vremena (RTP). Konstruirane su eksperimentalne RTP krivulje za uzorak PEO3 pri 360, 365, 370 i 375 °C (slika 15) i uspoređene s RTP krivuljama teorijskih kinetičkih modela (tablica 1). Iz slike 15 je vidljivo da su eksperimentalne RTP krivulje za PEO3 po obliku najsličnije Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu, Am (m=1,5), $g(\alpha) = \left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/m}$.



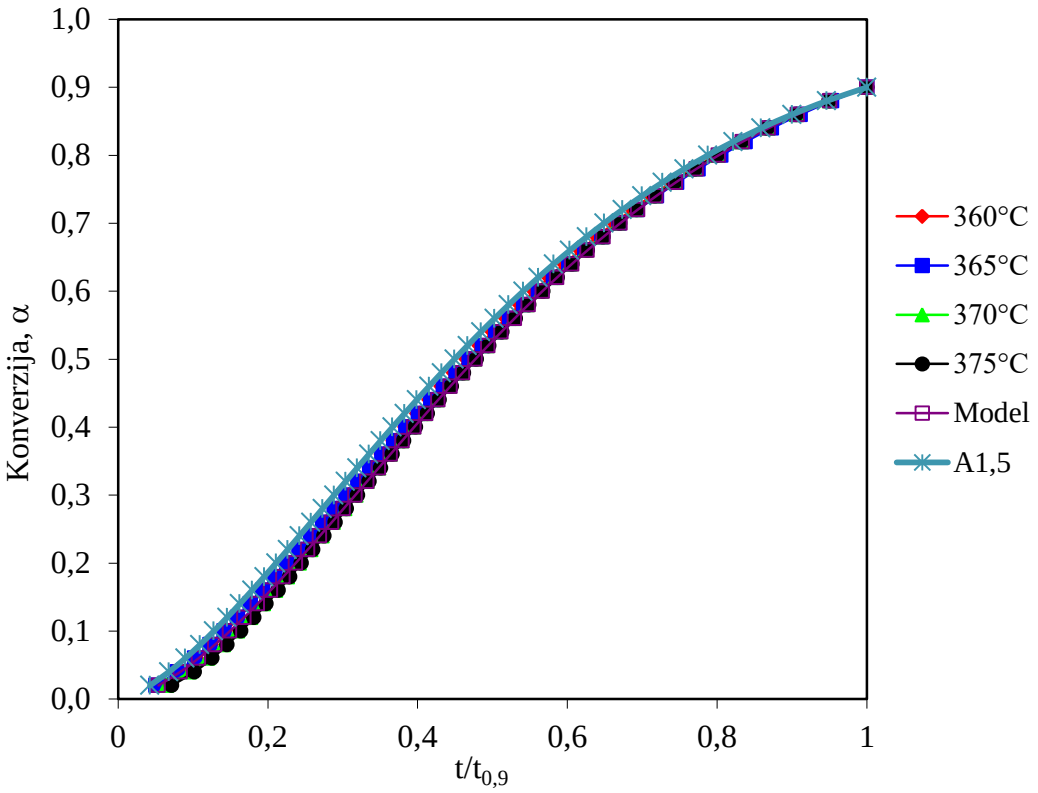
Slika 15. Usporedba eksperimentalnih i teorijskih RTP krivulja za PEO3

Parametar *m* može se i izračunati iz nagiba pravca *lnt* nasuprot *ln[-ln(1- α)]* za svaku izotermu (slika 16). Za PEO3 izračunata vrijednost parametra *m* iznosi 1,62 (tablica 12).



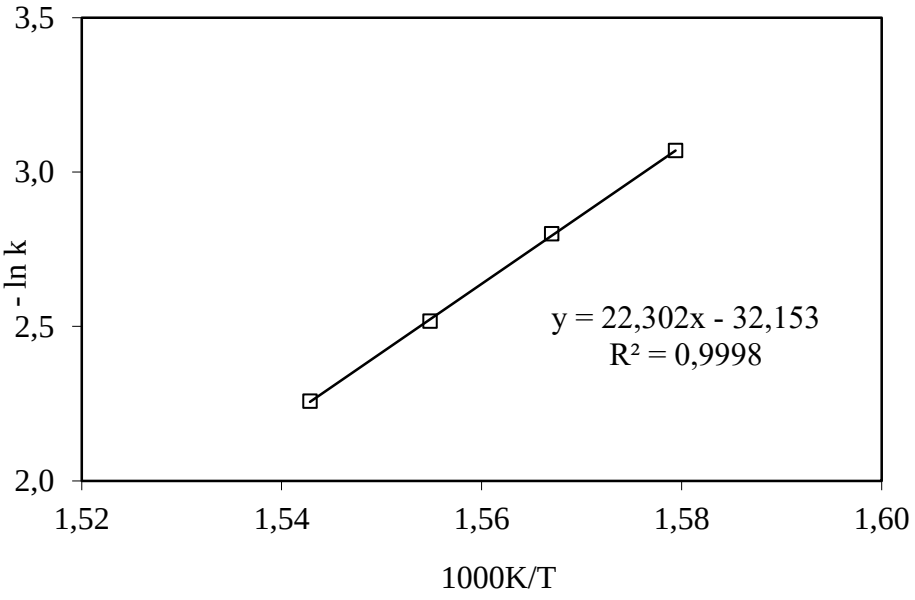
Slika 16. Grafičko određivanje parametra *m* za PEO3

Na slici 17 uspoređene su eksperimentalne RTP krivulje, te model koji im je po obliku najsličniji (A1,5), s izračunatom RTP krivuljom (model A1,62) za uzorak PEO3. Vidljivo je da izračunati model A1,62 bolje opisuje eksperimentalne podatke od teorijskog A1,5 modela.



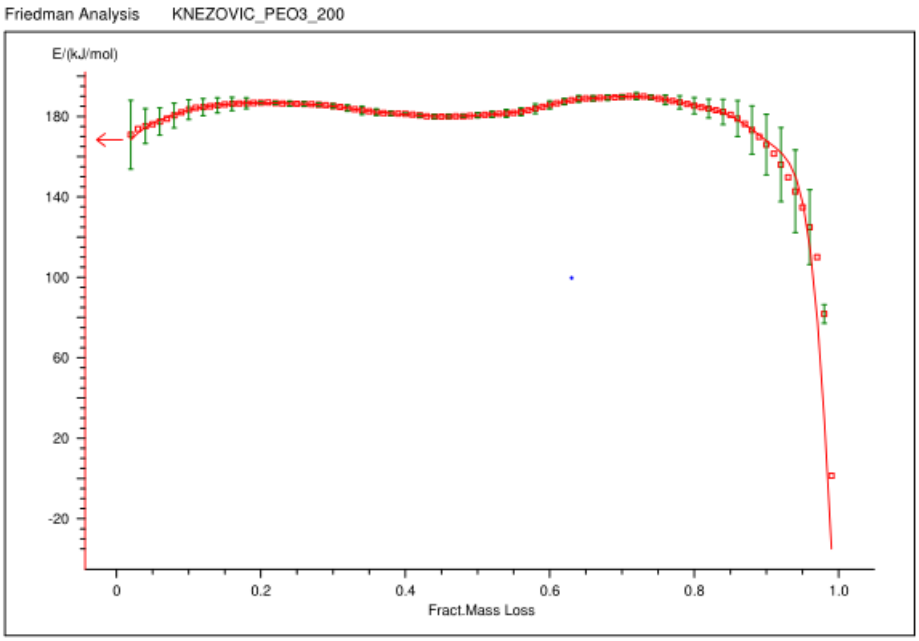
Slika 17. Usporedba eksperimetalnih i teorijskih RTP krivulja za uzorak PEO3

Crtanjem ovisnosti *-ln k* nasuprot *1/T* dobije se pravac iz čijeg se nagiba izračuna *E* (*E=nagib**8,314 kJmol^{-1}), dok je odsječak na ordinati *lnA*. Ovisnost *–ln k* o *1/T* za PEO3 prikazana je na slici 18.



Slika 18. Ovisnost *–ln k* o *1/T* za uzorak PEO3

Kinetički parametri procesa izotermne toplinske razgradnje uzoraka određeni su i primjenom Netzsch Thermokinetics programa. *Model-free* izokonverzijskom Friedmanovom metodom određena je *E* (slika 19) i njena ovisnost o konverziji. Utvrđeno je da se u širokom području konverzija *E* značajno ne mijenja, što ukazuje na jednostupanjski proces razgradnje. Prosječna vrijednost *E* za PEO3 kao i za sve ostale uzorke prikazana je u tablici 12.



Slika 19. Određivanje ovisnosti *E*-α Friedmanovom *model free* metodom za PEO3

Zatim je provedena linearna regresijska analiza kojom su testirani svi kinetički modeli uključeni u Netzsch Thermokinetics program. Primjenom F-testa (statistički kriterij mogućnosti pojedinog modela da opiše promatrani proces) utvrđeno je da je *An* kinetički model najvjerojatniji kinetički model za opisivanje ispitivanog procesa toplinske razgradnje PEO3 (tablica 10).

Tablica 10. F-test za testirane kinetičke modele (uzorak PEO3)

F-TEST ON FIT-QUALITY

#	Code	Fexp	Fcrit(0.95)	f-act	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6
0	s:	1.00	1.03	13508	An					
1	s:	1.89	1.03	13507	Cn B					
2	s:	1.89	1.03	13508	C1 B					
3	s:	19.15	1.03	13508	Fn					
4	s:	25.18	1.03	13509	R2					
5	s:	38.24	1.03	13509	A2					
6	s:	47.14	1.03	13509	R3					
7	s:	141.33	1.03	13509	F1					
8	s:	196.33	1.03	13509	A3					
9	s:	227.26	1.03	13509	D1					
10	s:	350.12	1.03	13509	D1F					
11	s:	375.49	1.03	13509	D2					
12	s:	454.44	1.03	13509	D4					
13	s:	551.78	1.03	13509	D3F					
14	s:	621.99	1.03	13509	D3					
15	s:	653.91	1.03	13509	F2					
16	s:	661.45	1.03	13509	B1					
17	s:	661.45	1.03	13509	B1					

Iz tablice 10 vidljivo je da proces najbolje opisuje Avrami-Erofeev kinetički model (*An*) budući da vrijednosti Fexp moraju biti manje od vrijednosti Fcrit(0.95) da bi se model smatrao vjerojatnim za opisivanje istraživanog procesa. Svi oni s vrijednošću Fexp većom od Fcrit(0.95) nisu dobri kandidati za opisivanje istraživanog procesa. Pripadajuće vrijednosti kinetičkih parametara (*E*, *A* i vrijednosti parametra *n* za kinetički model *An*) prikazani su za uzorak PEO3 u tablici 11 i u sumarnoj tablici 12.

Tablica 11. Kinetički parametri za uzorak PEO3 dobiveni lineranom regresijskom analizom

NETZSCH Thermokinetics

Date/Time: 20.09.2017 at 13:06

Project: KNEZOVIC_PEO3_200

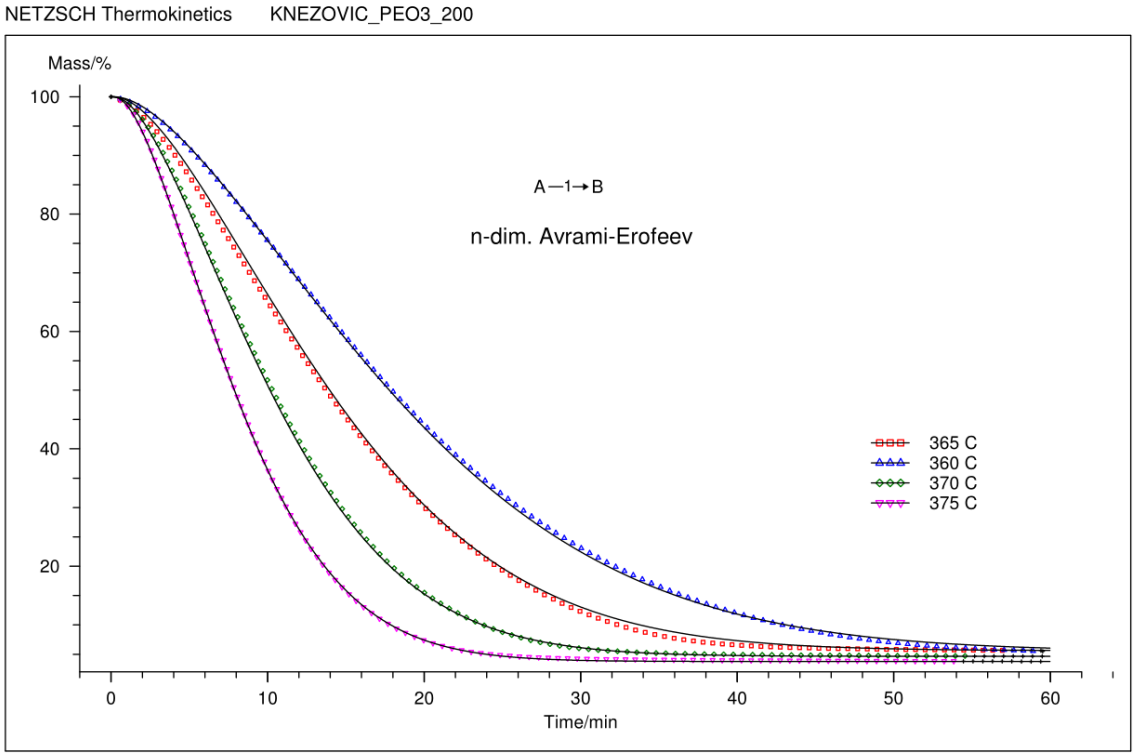
Model 1: n-dim. Avrami-Erofeev

A—1→B

PARAMETERS AND STANDARD DEVIATIONS

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s^-1	12.1216	11.7381				1.0329E-2
1	E1 kJ/mol	184.3855	179.6117			+	0.1255
2	Dimension 1	1.5624	1.5526			+	1.7823E-3
3	Mass Loss1/%	-94.3868	-94.3868				constant
4	Mass Loss2/%	-94.5200	-94.5200				constant
5	Mass Loss3/%	-95.3523	-95.3523				constant
6	Mass Loss4/%	-96.2354	-96.2354				constant

Na slici 20 prikazane su eksperimentalne krivulje gubitka mase u ovisnosti o vremenu dobivene izotermnom termogravimetrijskom razgradnjom (pune linije) za uzorak PEO3 te njihova usporedba s izračunatim podatcima.



Slika 20. NETZSCH analiza izotermne razgradnje: usporedba izračunatih i eksperimentalnih podataka (pune linije)

Slika 20 pokazuje vrlo dobro podudaranje izračunatih i eksperimentalnih podataka kao potvrdu ranijeg zaključka o *An* modelu kao najvjerojatnijem modelu za kinetičko opisivanje procesa izotermne razgradnje za uzorak PEO3.

Rezultati kinetičke analize za sve ostale uzorke su prikazani u tablici 12.

Tablica 12. Kinetički parametri za ispitivane uzorke poli(etilen-oksida)

Parametar	**Kinetički model**			
	MF	**RTP**	**Netzsch-Friedman**	**Netzsch**
	PEG			
E / **kJmol**$^{-1}$	158,8±6,0	161,7	157,5	154,8
ln A / **s**$^{-1}$	-	27,46	22,97	22,06
r^2	0,98328	0,98539	-	-
$f(\alpha)$	-	A1,75	-	A1,73
	PEO1			
E / **kJmol**$^{-1}$	166,4±7,9	170,5	166,1	171,1
ln A / **s**$^{-1}$	-	29,36	26,79	25,46
r^2	0,97953	0,98036	-	-
$f(\alpha)$	-	A1,60	-	A1,51
	PEO3			
E / **kJmol**$^{-1}$	180,7±9,1	185,4	183,5	179,6
ln A / **s**$^{-1}$	-	32,41	28,02	27,04
r^2	0,99913	0,99980	-	-
$f(\alpha)$	-	A1,62	-	A1,55
	PEO10			
E / **kJmol**$^{-1}$	179,8±11,4	185,6	173,4	166,5
ln A / **s**$^{-1}$	-	32,21	26,12	24,57
r^2	0,98574	0,98783	-	-
$f(\alpha)$	-	A1,59	-	A1,51
	PEO50			
E / **kJmol**$^{-1}$	218,5±3,2	217,0	194,9	204,4
ln A / **s**$^{-1}$	-	38.01	30,13	31,63
r^2	0,97565	0,97923	-	-
$f(\alpha)$	-	A1,62	-	A1,58

4. RASPRAVA

U radu je provedena izotermna razgradnja uzoraka PEG, PEO1, PEO3, PEO10, PEO50 pri četiri temperature: 360, 365, 370, i 375°C u trajanju od 60 minuta od početne temperature (50°C) do temperature izotermne razgradnje. Brzina zagrijavanja iznosila je 200°Cmin^{-1}. Povećanjem temperature ostatna masa uzoraka nakon 60 minuta izotermnog zagrijavanja se smanjuje (tablica 5). Iz snimljenih TG krivulja izotermne razgradnje (slike 7-11) može se uočiti da se povećanjem temperature vrijeme potrebno za razgradnju uzoraka također smanjuje.

Na temelju eksperimentalnih TG krivulja i iz njih određenih α-*t* vrijednosti (tablice 6-9) provedena je kinetička analiza procesa izotermne toplinske razgradnje. Analiza započinje određivanjem aktivacijske energije i njene ovisnosti o konverziji primjenom integralne *model-free* izokonverzijske metode. Crtanjem ovisnosti ln*t* nasuprot *1/T* za svaki α =konst. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih je nagiba određena aktivacijska energija za pojedinu konverziju, što je prikazano na primjeru PEO3 (slika 12). Za sve ispitivane uzorke vrijednosti aktivacijske energije prikazane su u tablici 12, a ovisnost *E* o α svih ispitivanih uzoraka prikazana je na slici 13. Iz slike 13 se može uočiti da se *E* ne mijenja značajno s α u širokom području α što s kinetičkog stajališta ukazuje na jednostupanjski proces razgradnje koji se može opisati jedinstvenim kinetičkim tripletom ($f(\alpha)$, *A*, *E*).

Model-free izokonverzijskom metodom se pouzdano određuje *E*, ali se ne mogu odrediti $f(\alpha)$ i *A*, stoga su za određivanje tih parametara korištene tzv. krivulje reduciranog vremena (RTP). RTP metoda spada u *model-fitting* metode. Konstruirane su eksperimentalne RTP krivulje (pri 360, 365, 370 i 375 °C) i uspoređene s RTP krivuljama teorijskih kinetičkih modela, što je prikazano na primjeru PEO3 (slika 15). Vidljivo je da su eksperimentalne RTP krivulje po obliku najsličnije Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu (*Am*, *m*=1,5), koji ukazuje na autokatalitički proces. Za ostale ispitivane uzorke Avrami-Erofeev kinetički model također najbolje opisuje proces izotermne razgradnje, a najvjerojatniji kinetički modeli su prikazani za svaki uzorak u tablici 12. U sljedećem koraku analize grafički su određeni parametri *m*, primjer za PEO3 je prikazan na slici 16. Parametri *m* svih analiziranih uzoraka nalaze se u tablici

12. Izračunata RTP krivulja (model) za PEO3 pokazuje dobro slaganje s njegovim eksperimentalnim krivuljama (slika 17). Iz slike 17, također se može uočiti da izračunati model (m=1,62) pokazuje bolje slaganje s eksperimentalnim krivuljama od teorijskog Avrami-Erofeevog kinetičkog modela (*Am*, m=1,5). Isto vrijedi i za ostale uzorke, a izračunati modeli su prikazani u tablici 12.

Crtanjem ovisnosti -ln k nasuprot $1/T$ dobije se pravac iz čijeg je nagiba i odsječka na ordinati izračunata prosječna aktivacijska energija, E i pripadajući ln$A$, što je također prikazano na primjeru PEO3 (slika 18). Vrijednosti E i ln$A$, dobiveni primjenom ove metode, za sve uzorke nalaze se također u tablici 12. Vrijednosti E dobivene primjenom krivulja reduciranog vremena (RTP) dobro se slažu s vrijednostima E dobivenih primjenom *model-free* izokonverzijske metode (tablica 12), što ukazuje na ispravnost ovakvog postupka kinetičke analize podataka izotermne termogravimetrijske razgradnje.

Kinetička analiza eksperimentalnih TG krivulja i iz njih određenih α-t vrijednosti provedena je i primjenom Netzsch Thermokinetics programa. Analiza započinje primjenom *model-free* izokonverzijske Friedmanove metode čime je određena E i njena ovisnost o konverziji, α. Ovisnost E o α prikazana je grafički za uzorak PEO3 na slici 19 iz koje je vidljivo da za široki raspon konverzija E ne ovisi značajno o α što ukazuje na jednostupanjski proces razgradnje. Ovakva ovisnost odgovara rezultatima koji su dobiveni primjenom integralne *model-free* izokonverzijske metode. Prosječne vrijednosti E dobiveni korištenjem *model-free* izokonverzijske Friedmanove metode za sve uzorke prikazane su u tablici 12. Korištenjem linearne regresijske analize kojom su testirani svi kinetički modeli uključeni u Netzsch Thermokinetics programu, te primjenom statističkog F-testa utvrđeno je da je Avrami-Erofeev (*An*) kinetički model najvjerojatniji kinetički model za opisivanje ispitivanog procesa toplinske razgradnje PEO3 (tablica 10). Na slici 20 prikazano je vrlo dobro podudaranje izračunatih s eksperimentalnim podatcima za PEO3 što potvrđuje zaključak o *An* modelu kao najvjerojatnijem modelu za kinetičko opisivanje procesa izotermne razgradnje. Za sve ostale ispitivane uzorke također je dokazano da ih najbolje opisuje Avrami-Erofeevov (*An*) kinetički model. Kinetički parametri (n, E, A) za *An* model također su određeni primjenom linearne regresijske analize i za sve ispitivane uzorke vrijednosti $f(\alpha)$, E i ln$A$ prikazani su u tablici 12. Vrijednosti E i ln$A$ dobiveni primjenom linearne

regresijske analize dobro se slažu sa vrijednostima *E* i ln*A* dobivenih primjenom *model-free* i izokonverzijske Friedmanove metode (tablica 12).

Iz tablice 12 je vidljivo da kinetički model određen primjenom Netzsch Thermokinetics programa odgovara kinetičkom modelu određenog primjenom RTP krivulja. Vrijednosti *E* i ln*A* dobivene korištenjem Netzsch Thermokineticks programa su približno iste kao vrijednosti dobivene primjenom izokonverzijske *model-free* metode i krivuljama reduciranog vremena (tablica 12), što ukazuje na točnost postupka kinetičke analize.

5. ZAKLJUČAK

1. Izotermna toplinska razgradnja svih ispitivanih uzoraka poli(etilen oksida) i poli(etilen-glikola) je jednostupanjski proces koji se najbolje može opisati Avrami-Erofeevim kinetičkom modelu.
2. Vrijednosti kinetičkih parametara dobivenih *model-free* izokonverzijskom metodom, primjenom krivulja reduciranog vremena i primjenom Netzsch Thermokinetics programa međusobno se vrlo dobro podudaraju što ukazuje na pouzdanost postupka kinetičke analize.
3. Izračunati kinetički parametri procesa izotermne toplinske razgradnje mogu se stoga koristiti za predviđanje brzine kemijske reakcije za reakcijske uvjete različite od onih iz kojih su eksperimentalno određeni.

6. LITERATURA

1. *N. Stipanelov Vrandečić*, Tehnološki procesi organske industrije predavanja_PPT, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2017, str.53-58, 60-66.

2. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010, str. 1, 79, 157-160.

3. *B. Andričić*, Polimerni materijali, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2016/2017, str. 13, 17.

4. *M. Erceg*, Prerada plastike i gume_predavanja_PPT, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2015.

5. *Z. Janović*, Polimerizacija i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 55.

6. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49183 (10.7.2017)

7. *M. M. Crowley* et al., Biomaten. 23(2002) 4241-4248.

8. *Y. J. Liu*, Synthesis, Structure, and Reactions of Poly(ethylene oxide)/V205 Intercalative Nanocomposites, Chem. Mater. 8 (1966) 525-534.

9. URL: http://www.pubs.acs.org/doi/full/10.1021./acs.chemrev.5b00441 (10.7.2017.)

10. *A. Rogić, I. Čatić, D. Godec*, Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2008, str. 66 – 81.

11. *K. Hatada, R. B. Fox, J. Kahovec, E. Maréchal. I. Mita, V. Shibaev*, Pure and Appl. Chem. **68** (1996) 2313.-2323.

12. *M. Erceg*, Struktura i svojstva polimera – priručnik za labaratorijske vježbe, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2015, str. 100.

13. *M. Erceg*, Modificiranje svojstava biorazgradljivog poli (3-hidroksibutirata), Doktorski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 29-32, 39-41.

14. *S. Vyazovkin, C. A. Wight*, Kinetics in Solids, Annu. Rev. Phys. Chem. 48 (1997) 125-149.

15. *K. Pielichowski, J. Njuguna*, Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005, str. 40.

16. *S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli*, ICTAC Kinetic Committee recommendations for performing kinetic computations, Thermochim. Acta 520 (2011) 1-19.