Utjecaj natrijevog alginata i prerade na toplinska svojstva poli(etilen-oksida)

Brkić, Ružica

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:984637

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 NATRIJEVOG ALGINATA I PRERADE NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

DIPLOMSKI RAD

RUŽICA BRKIĆ

Matični broj: 220

Split, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

UTJECAJ NATRIJEVOG ALGINATA I PRERADE NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

DIPLOMSKI RAD

RUŽICA BRKIĆ
Matični broj: 220

Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY

MATERIALS

INFLUENCE OF SODIUM ALGINATE AND THE PROCESSING ON THE TERMAL PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

DIPLOMA THESIS

RUŽICA BRKIĆ

Parent number: 220

Split, October 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

UTJECAJ NATRIJEVOG ALGINATA I PRERADE NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-OKSIDA)

Ružica Brkić, 220

Sažetak: Modifikacija poli(etilen-oksida) (PEO) različitih molekulnih masa provedena je dodatkom natrijevog alginata (NaAlg) pripravom pomoću ekstrudera i preše s ciljem dobivanja boljih toplinskih svojstva i kristalnosti PEO-a. Uspješno su pripravljeni samo neki kompoziti različitih molekulnih masa PEO-a s različitim udjelima natrijevog alginata (NaAlg) ekstruzijom i prešanjem. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fouierovom transformacijom (FT-IR) nije potvrđena interakcija između PEO-a i NaAlg-a u vidu vodikovih veza. Pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) provedeno je ispitivanje utjecaja različitih udjela biorazgradljivog polimera iz obnovljivih izvora (NaAlg) na toplinska svojstva i kristalnost vodotopljivog PEO različitih molekulnih masa, te ovisnost navedenih svojstava o postupku praoblikovanja. Rezultati ukazuju kako NaAlg ne remeti toplinska svojstva i kristalnost PEO-a, te promjena molekulne mase nema značajan utjecaj ali se utjecaj različitih postupaka praoblikovanja ne može zanemariti. Toplinska postojanost kompozita istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). PEO/NaAlg kompoziti razgrađuju se u tri stupnja razgradnje. NaAlg pogoršava toplinsku postojanost svih kompozita, te nije utvrđena razlika između utjecaja različitih molekulnih masa i postupaka praoblikovanja.

Ključne riječi: poli(etilen-oksid), natrijev alginat, ekstruzija, prešanje, toplinska svojstva, toplinska postojanost

Rad sadrži: 71 stranica, 46 slike, 13 tablica, 22 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Miće Jakić - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Zvonimir Marijanović - član
3. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član-mentor

Datum obrane: 30. listopada 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate Study of Chemical Tehnology

Scientific area: Chemical engineering
Scientific field: Chemical engeineering in material development

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 19.
Mentor: Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor

INFLUENCE OF SODIUM ALGINATE AND THE PROCESSING ON THE TERMAL PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

Ružica Brkić, 220

Abstract: The modification of poly(ethylene oxide) (PEO) of different molecular weight was carried out with addition of sodium alginate (NaAlg) by the extruder and the press, to obtain better thermal characteristics and crystallinity of PEO. Only some PEO/NaAlg composites with different molecular weight of PEO and with extrusion and compression have been successfully prepared. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) did not confirm the interaction between PEO and NaAlg in the form of hydrogen bonds. Using differential scanning calorimetry (DSC), the effect of different proportions of biodegradable polymer from renewable sources (NaAlg) on the thermal characteristics and crystallinity of water-soluble PEO with different molecular weights was investigated, as well as the dependence of these characteristics on the preparation process. The results indicate that NaAlg does not change the thermal characteristics and crystallinity of PEO. The change in molecular weight of PEO has no significant effect too, but the influence of different preparation processes cannot be neglected. The thermal stability of the composite was investigated using nonisothermal thermogravimetry (TG). PEO/NaAlg composites decompose in three degradation stages. NaAlg impairs the thermal stability of all composites and no difference was found between the influence of different molecular weights and the preparation processes.

Keywords: poly(ethylene oxide), sodium alginate, extrusion, pressing, thermal properties, thermal stability

Thesis contains: 71 pages, 46 figures, 13 tables, 22 references

Original: Croatian

Defence committes:

1. Ph. D. Miće Jakić, Assistant Professor – chair person
2. Ph. D. Zvonimir Marijanović, Assistant Professor– member
3. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor – supervisor

Defence date: October 30, 2019.

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

Diplomski 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 2019. do listopada 2019. 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 diplomskog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem svojim prijateljima koji su uvijek bili uz mene te su mi najljepše godine odrastanja učinili nezaboravnima.

I na kraju, najviše se zahvaljujem svojoj obitelji na beskonačnom strpljenju, razumijevanju, podršci i ljubavi.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti polimerne kompozite različitih molekulnih masa poli(etilen-oksida) s različitim udjelima natrijevog alginata ekstruzijom i prešanjem.

2. Ispitati interakciju između komponenata kompozita infracrvenom spektroskopijom s Fourieorovom transformacijom, te izvršiti analizu toplinskih svojstava i toplinske postojanosti polimernih kompozita diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom.

3. Usporediti i objasniti dobivene rezultate na osnovi različitih molekulnih masa poli(etilen-oksida), različitih udjela natrijevog alginata te različitih postupaka praoblikovanja.

SAŽETAK

Modifikacija poli(etilen-oksida) (PEO) različitih molekulnih masa provedena je dodatkom natrijevog alginata (NaAlg) pripravom pomoću ekstrudera i preše s ciljem dobivanja boljih toplinskih svojstva i kristalnosti PEO-a. Uspješno su pripravljeni samo neki kompoziti različitih molekulnih masa PEO-a s različitim udjelima natrijevog alginata (NaAlg) ekstruzijom i prešanjem. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fouierovom transformacijom (FT-IR) nije potvrđena interakcija između PEO-a i NaAlg-a u vidu vodikovih veza. Pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) provedeno je ispitivanje utjecaja različitih udjela biorazgradljivog polimera iz obnovljivih izvora (NaAlg) na toplinska svojstva i kristalnost vodotopljivog PEO različitih molekulnih masa, te ovisnost navedenih svojstava o postupku praoblikovanja. Rezultati ukazuju kako NaAlg ne remeti toplinska svojstva i kristalnost PEO-a, te promjena molekulne mase nema značajan utjecaj ali se utjecaj različitih postupaka praoblikovanja ne može zanemariti. Toplinska postojanost kompozita istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). PEO/NaAlg kompoziti razgrađuju se u tri stupnja razgradnje. NaAlg pogoršava toplinsku postojanost svih kompozita, te nije utvrđena razlika između utjecaja različitih molekulnih masa i postupaka praoblikovanja.

Ključne riječi: poli(etilen-oksid), natrijev alginat, ekstruzija, prešanje, toplinska svojstva, toplinska postojanost

SUMMARY

The modification of poly(ethylene oxide) (PEO) of different molecular weight was carried out with addition of sodium alginate (NaAlg) by the extruder and the press, to obtain better thermal characteristics and crystallinity of PEO. Only some PEO/NaAlg composites with different molecular weight of PEO and with extrusion and compression have been successfully prepared. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) did not confirm the interaction between PEO and NaAlg in the form of hydrogen bonds. Using differential scanning calorimetry (DSC), the effect of different proportions of biodegradable polymer from renewable sources (NaAlg) on the thermal characteristics and crystallinity of water-soluble PEO with different molecular weights was investigated, as well as the dependence of these characteristics on the preparation process. The results indicate that NaAlg does not change the thermal characteristics and crystallinity of PEO. The change in molecular weight of PEO has no significant effect too, but the influence of different preparation processes cannot be neglected. The thermal stability of the composite was investigated using nonisothermal thermogravimetry (TG). PEO/NaAlg composites decompose in three degradation stages. NaAlg impairs the thermal stability of all composites and no difference was found between the influence of different molecular weights and the preparation processes.

Keywords: poly(ethylene oxide), sodium alginate, extrusion, pressing, thermal properties, thermal stability

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 3
1.1. Polimeri 3
1.2. Tehnološki proces proizvodnje polimernih materijala 4
1.3. Biorazgradljivi i vodotopljivi polimeri 5
1.3.1. Poli(etilen-oksid) 7
1.4. Prirodni polimeri 9
1.4.1. Natrijev alginat 10
1.5. Polimerni kompoziti 13
1.5.1. Učinci punila/ojačala – funkcije 13
1.6. Funkcionalna punila 16
1.7. Postupci praoblikovanja 16
2. EKSPERIMENTALNI DIO 19
2.1. Materijali 19
2.2. Priprema PEO/NaAlg smjesa i kompozita 19
2.2.1. Ekstrudiranje 19
2.2.2. Prešanje 20
2.3. Infracrvena spektroskopija 22
2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 22
2.5. Neizotermna termogravimetrija 24
3. REZULTATI I RASPRAVA 26
3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourieorovom transformacijom 26
3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 35
3.3 Neizotermna termogravimetrija 50
4. ZAKLJUČAK 68
5. LITERATURA 70

UVOD

Posljednjih godina sve je veća pažnja posvećena razvoju ekološki prihvatljivih, tj. biorazgradiljivih materijala. Njima se nastoji zamijeniti ili smanjiti uporabu širokoprimjenjive plastike, koja predstavlja veliki problem kod zagađenja okoliša i održivosti razvoja. Problemi preplavljenih odlagališta, zagađenih morskih voda i otpada od plastike također su ubrzali potrebu za razvojem polimera kojima se može kontrolirati životni vijek, uzimajući u obzir ekološki prihvatljivu metodologiju proizvodnje, primjene, recikliranja i odlaganja. Stoga je glavna pokretačka snaga za razvoj razgradljivih materijala ekonomska i okolišna nužnost a ne samo akademska znatiželja. Rast potrošnje plastike i razvoj novih i specijaliziranih primjena povezani s napretkom u području višekomponentnih, višefaznih polimernih sustava. Posljednjih godina povećana je važnost višekomponentnih polimernih materijala zbog pripreme polimernih materijala željenih svojstava, niskog osnovnog troška i poboljšane obradivosti. Biorazgradljivi polimerni materijali, bilo sintetički ili prirodni, nisu uvijek u mogućnosti zadovoljiti sve složene zahtjeve koje ispunjavaju širokoprimjenjivi polimerni materijali. Uspjeh sintetičkih biorazgradljivih polimernih materijala temelji se na njihovom širokom rasponu mehaničkih svojstava, procesima transformacije koji omogućuju lako dobivanje različitih oblika i uz niske troškove proizvodnje. Neki biorazgradljivi polimeri imaju dobru biokompatibilnost, ali njihova su mehanička svojstva često loša. Nužnost očuvanja biokompatibilnosti komplicira njihovu preradu, uz visoke troškove proizvodnje ili oporavka.

Poli(etilenoksid) (PEO) je jedinstveni primjer vodotopljivog, aerobno biorazgradljivog termoplastičnog polimera. Zbog izvrsne biokompatibilnosti i vrlo male toksičnosti, potencijalna primjena PEO-a u biomedicinskoj primjeni privukla je veliku pažnju kako s industrijskog tako i sa znanstvenog stajališta. Općenito, stvaranje specifičnih intermolekularnih veza, npr. vodikove veze između dva ili više polimera može dovesti do boljih svojstava materijala. Neke studije su utvrdile da primarna hidroksilna grupa na celulozi i metilcelulozi može formirati vodikovu vezu s kisikom eterske grupe u PEO. Slično tome, hidroksilne skupine na natrijevom alginatu (NaAlg) također mogu tvoriti vodikovu vezu s kisikom eterske grupe u PEO.[1] Dakle, NaAlg je pogodan kandidat za pripravu mješavina/kompozita s PEO-om.

Alginati su prirodni polisaharidi dobiveni iz smeđih morskih algi, a sastoje se od linearnog lanca (1,4)-β-D-mannuronske kiseline i (1,3)-α-L-guluronske kiseline. NaAlg je

polielektrolit s krutim molekularnim lancem i dobrom sposobnošću tvorbe filma. Kao takav iskorišten je i proučen u biomedicinskim aplikacijama kao nosač lijekova.[1]

Ovo istraživanje usmjereno je na dobivanje polimernog materijala od PEO-a i NaAlg-a ekstruzijom i prešanjem. Navedenim postupcima prerade dobili su se polimerni kompoziti jer se NaAlg ne tali i njegova uporaba kao modifikatora PEO-a je moguća samo u vidu funkcionalnog punila. Ekstrudiranim i isprešanim PEO/NaAlg kompozitima istraživana je interakcija komponenata kompozita pomoću infracrvene spektroskopije s Fourieorovom transformacijom (FT-IR), te utjecaja NaAlg na toplinska svojstva i toplinsku postojanost pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrije (TGA).

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Polimerima se nazivaju sve prirodne i sintetske tvari kod kojih je osnovni sastojak makromolekula. To su visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Oni spadaju u kondenzirane sustave, što znači da postoje u čvrstom i kapljevitom stanju ali ne mogu postojati u plinovitom agregatnom stanju. Makromolekula predstavlja molekulu koja se sastoji od velikog broja ponavljajućih strukturnih jedinica, a nazivaju se ponavljane jedinice ili meri. Monomere je bitno razlikovati od mera. Monomer je tvar od koje se jednom od reakcija polimerizacije s molekulama iste ili različite konstitucije pravi polimerizat. Meri su u polimernoj molekuli međusobno vezani kemijskim vezama pa u monomeru mora doći barem do preraspodjele elektronskih gustoća da bi nastale takve kemijske veze. Broj mera u polimernoj molekuli izražava se stupnjem polimerizacije. To je promjenjiva veličina i ovisi o uvjetima polimerizacije. Stupanj polimerizacije bitno utječe na svojstva polimera. Što je viši stupanj polimerizacije to su uporabna svojstva nekog polimernog proizvoda bolja.[2]

Polimere možemo podijeliti na različite načine. Tako, s obzirom na podrijetlo dijelimo ih na:

- prirodne,
- modificirane prirodne,
- sintetske polimere.

Prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije:

- adicijske (lančane),
- kondenzacijske (stupnjevite).

Prema tipu ponavljanih jedinica:

- homopolimere,
- kopolimere.

Prema obliku makromolekule:

- linearne,
- razgranate,
- umrežene.

Prema primjeni i svojstvima:

- plastomere,

- duromere,
- elastomere,
- elastoplastomere.[2]

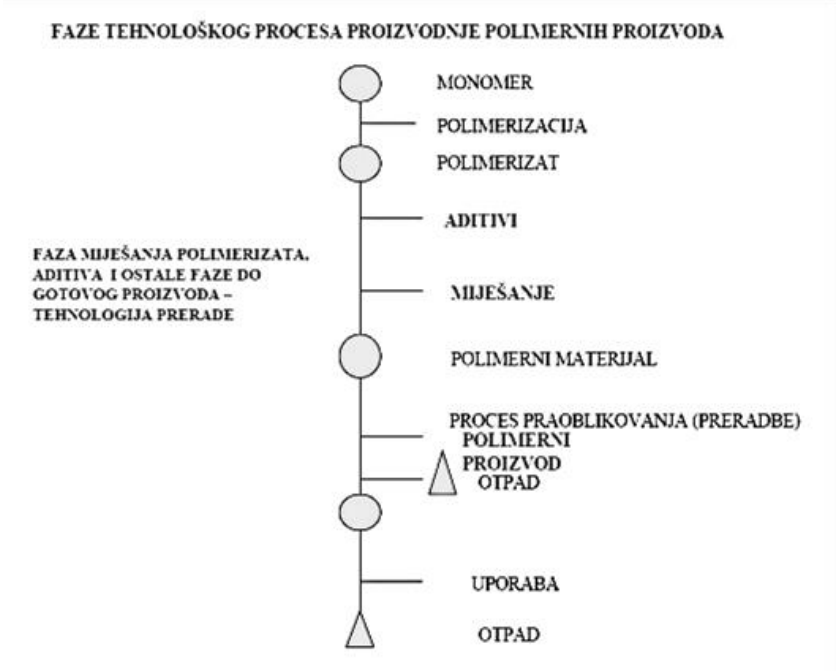
1.2. Tehnološki proces proizvodnje polimernih materijala

Tijekom faza tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda polimeri se oblikuju u gotov proizvod koji ide u primjenu. Tehnološki proces proizvodnje polimernih proizvoda (slika 1) polazi od monomera, iz kojeg se u prvoj fazi postupkom polimerizacije u reaktoru dobije polimerizat (prah ili kuglice) . Monomer se dobije od sirovine kao što je nafta, prirodni plin ili ugljen. Svojstva polimerizata ovise o njegovoj strukturi na koju se može utjecati kontroliranom polimerizacijom. Polimerizat predstavlja sintetsku polimernu tvar i osnovni je sastojak polimernog materijala. Nakon procesa polimerizacije i dobivanja polimerizata, slijedi druga faza u kojoj se polimerizat dalje oplemenjuje (modificira) miješanjem s odgovarajućim dodatcima za modifikaciju svojstava (punila, omekšavala, stabilizatori, usporivači gorenja, bojila i dr.) pri čemu nastaju polimerni materijali (višefazni sustavi). Višefazni sustav sadrži osnovni materijal (matrica) koji predstavlja kontinuiranu fazu, a svi dodatci (aditivi) za modifikaciju svojstava predstavljaju diskontinuiranu fazu. Nakon faze oplemenjivanja slijedi proces praoblikovanja (preradbe) kod kojeg se dobije gotov proizvod. Tijekom procesa prerade dolazi do stvaranja otpada, koji predstavlja ekološki problem i kao takav mora se zbrinuti. Polimerni otpad nakon prerade može se ponovno vratiti u proces proizvodnje ili se odvozi u posebne jedinice u kojima se vrši recikliranje. Nakon procesa praoblikovanja dobije se gotov proizvod koji ide dalje u svakidašnju uporabu (plastični proizvodi, gume, pjene, premazi itd.).[3]

Svaki proizvod ima odgovarajući životni vijek nakon kojeg dolazi do narušavanja uporabnih svojstava „starenja“ materijala tj. izmjene strukture i korisnih uporabnih svojstava. Materijal gubi zadovoljavajuća svojstva i kao takav predstavlja otpad, kojeg se također mora zbrinuti kao i otpad nakon prerade. Polimerni materijal predstavlja otpad kada njegova svojstva padnu ispod 50% vrijednosti početnih svojstava. Pod oporabom polimernog (plastičnog) otpada podrazumijeva se:

- energijska oporaba kod koje se otpadni materijal spaljuje pri čemu nastaje velika količina toplinske energije, pri čemu se nastala toplinska energija može koristiti za dobivanje električne energije,

- materijalna oporaba (recikliranje) kod koje se polimerni otpad usitnjava i može se ponovno vratiti u proces prerade polimernog materijala kao sekundarna sirovina,
- kemijska oporaba predstavlja postupak kemijskog razlaganja usitnjenog polimernog otpada na osnovne sastojke (monomer).[3]



Slika 1. Faze tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda[3]

1.3. Biorazgradljivi i vodotopljivi polimeri

Moderan svijet i moderna industrija uz mnoštvo stvari kojima olakšavaju život današnjeg čovjeka, veliki su onečišćivači koji svojim nusproduktima proizvodnje ili pak proizvodima nakon njihove uporabe, ostavljaju neizbrisiv štetan utjecaj na okoliš. Otpad i njegovo nagomilavanje bitno smanjuju kvalitetu ljudskog života, a i uzrokuju velike probleme u budućnosti. Zbog toga biorazgradljivi polimeri privlače veliku pažnju kao materijali koji nalaze široku primjenu kao ambalažni materijali, u poljoprivredi, farmaciji i medicini. Biorazgradljivi polimeri u širem smislu se definiraju kao polimeri koji se razgrađuju u biološkoj okolini: tlu, moru, vodi, te ljudskom ili životinjskom tijelu enzimskom ili neenzimskom hidrolizom. U užem smislu, biorazgradljivi polimeri definiraju se kao polimeri kod kojih se kemijska razgradnja odvija djelovanjem mikroorganizama, kao što su bakterije, gljivice i alge, uz nastajanje netoksičnih spojeva (H_2O, CO_2, CH_4 itd.) i biomase.[4]

Biorazgradljivi polimeri dijele se obzirom na podrijetlo na:

- prirodne polimere koji se dobivaju iz obnovljivih izvora,
- polimere koji se proizvode klasičnom kemijskom sintezom iz monomera podrijetlom iz obnovljivih izvora,
- polimere koji se sintetiziraju u mikroorganizmima ili genetski modificiranim bakterijama,
- sintetski polimeri koji se dobivaju iz nafte.[5]

Razgradnja polimera rezultira promjenom svojstava polimera (istezljivost, čvrstoća, boja, oblik, itd.) ili produkata na polimernoj osnovi pod utjecajem jednog ili više vanjskih čimbenika. Na razgradnju biorazgradljivih polimera, koja se može odvijati kidanjem primarnih ili sekundarnih veza pri čemu dolazi do smanjivanja duljine polimernih lanaca, utječu:

- molekulna masa,
- pokretljivost lanca,
- kemijska struktura,
- kristalnost,
- stereoizomerija itd.

Uz biorazgradnju, koja je posljedica djelovanja enzima na smanjivanje duljine polimernog lanaca mogu utjecati i nebiotički fizikalni ili kemijski procesi kao što su hidroliza, toplinska razgradnja, oksidacija i fotorazgradnja. Zbog sinergije biotičkih i nebiotičkih procesa, proces razgradnje polimera u okolišu može se nazvati okolišna razgradnja.[5]

Vodotopljivi polimeri se danas proizvode u velikim količinama, a koriste za industrijske i komercijalne svrhe. Svrstavaju se u tri kategorije:

- oni koji su u potpunosti vodotopljivi, a pronalaze uporabu u polimernim tenzidima, pigmentnim disperzantima, detergentima itd.,
- hidrogelovi koji se koriste kao superapsorbenti u pelenama, sanitarnim proizvodima s kontroliranim otpuštanjem,
- polimeri visoke molekulne mase koji se koriste kao ambalaža, poljoprivredne folije i malč.[6]

Sinteza biorazgradljivih i vodotopljivih polimera temelji se na kemijskoj modifikaciji polimera iz obnovljivih izvora, poput polisaharida, s monomerima iz obnovljivih ili neobnovljivih izvora (kondenzacijska polimerizacija). Pri dizajniranju biorazgradljivih vodotopljivih polimera za praktičnu uporabu, moramo voditi računa o vremenu njihove

biorazgradnje s obzirom na načine obrade i odlaganje u okoliš. Obrađivati ih se može u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda te kompostanama. Postrojenja za obradu otpadnih voda su standardizirana diljem svijeta te imaju vrijeme zadržavanja vodenog medija par sati,a mulja dva tjedna. U kompostanama je vrijeme zadržavanja dulje, čak nekoliko tjedana. Ciljevi postavljeni za proizvodnju biorazgradljivih, vodotopljivih polimera su:

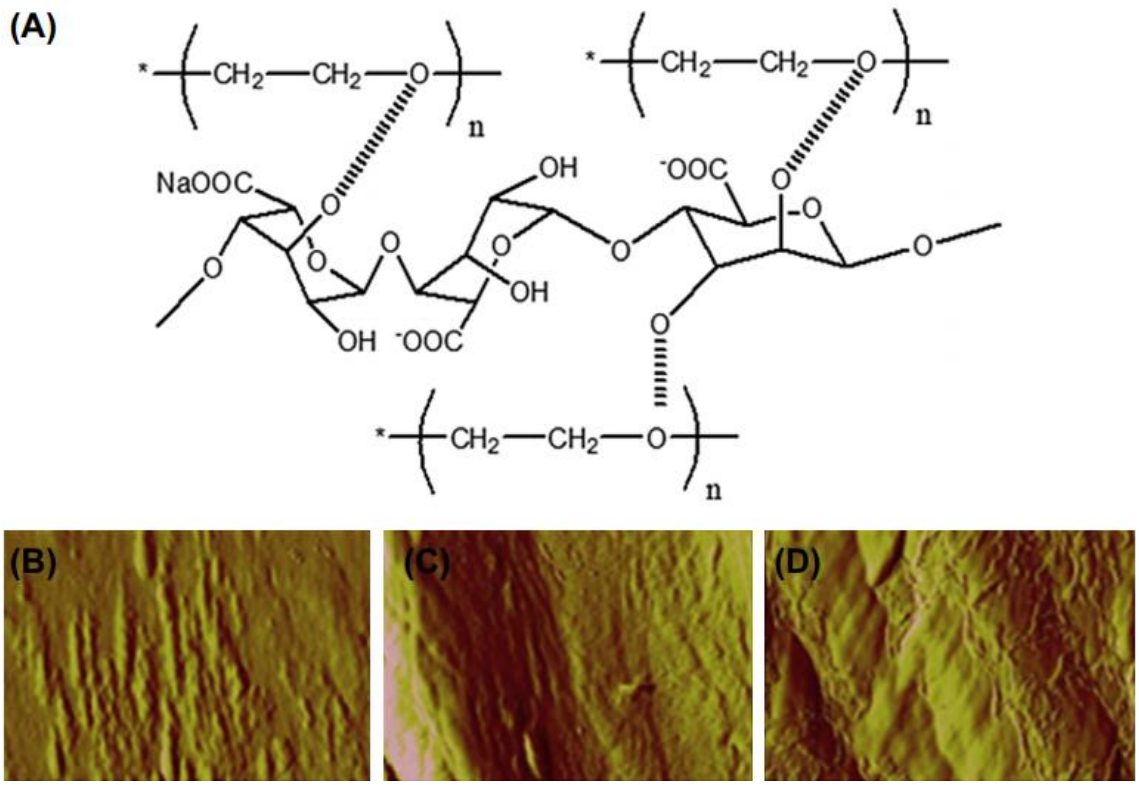
- potpuna biorazgradnja,
- ako nije potpuna, vrši se procjena toksičnosti i štetnosti ostataka razgradnje na odlagalištu,
- prihvatljiva odlagališta u koja spadaju:
    - postrojenja za obradu otpadnih voda u kojima je vrijeme biorazgradnje:
        - par sati za neadsorptivne polimere
        - do dva tjedna za adsorptivne polimere
    - kompostane s vremenom biorazgradnje od par tjedana
- prihvatljivi troškovi s obzirom na buduće opcije.

Uvođenjem polimera koji su topljivi u vodi pronašlo se rješenje za onečišćenje uzrokovano širokoprimjenjivim polimerima, a sve zbog njihove netoksičnosti i ekološke prihvatljivosti. Trenutno postoji nekoliko polimera koji su komercijalno dostupni i ispunjavaju postavljene zahtjeve, a to su poli(etilen-oksid) (PEO), poli(vinil-alkohol) (PVAL) i poliasparaginska kiselina (PASA).[6]

1.3.1. Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (PEO) je najjednostavniji polieter, opće formule $(-CH_2-CH_2-O-)_n$, koji se dobiva polimerizacijom etilen-oksida u prisustvu katalizatora. Jednostavna struktura makromolekula PEO-a omogućuje lakšu kristalizaciju.[7] On je kristalasti polimer, stupnja kristalnosti iznad 70%, tališta 57-76 °C (ovisno o molekulnoj masi), a dostupan je u širokom rasponu molekulnih masa (1 000–8 000 000).[7] U strukturi sadrži kisikov atom što ga čini toplinski nestabilnim, ali s druge strane upravo mu to omogućava miješanje s drugim polimerima povezivanjem preko vodikovih veza.[5] Pod utjecajem zraka ili kisika dolazi do oksidacijske razgradnje PEO-a koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju. Polimer je relativno novijeg doba, topljiv u vodi pri sobnoj temperaturi ali topljiv i u nekim organskim otapalima kao što su kloroform, alkoholi, benzen, N-N dimetilacetamid, esteri i cikloheksanon.[8]

PEO svoju široku i raznoliku upotrebu zahvaljuje vodotopljivosti i biorazgradljivosti, što ga čini ekološki prihvatljivim materijalom. Relativno je jeftin i jedan je od najvažnijih komercijalnih polietera koji se primjenjuju u kozmetičkoj industriji, a koristi se i u medicinske svrhe kao materijal za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova. 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.[9] Budući da PEO pokazuje svojstva električne vodljivosti koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-Po baterija, gdje se baterija formira u obliku sendvič strukture, tako da je polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode.[7] 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. Najveći problem njegove upotrebe kao polimernog elektrolita je činjenica da se radi o djelomično kristalnom polimeru relativno niskog tališta, a pri sobnoj temperaturi električna provodnost mu iznosi manje od 10^{-6} S cm^{-1}. Znatniju vodljivost pokazuje pri temperaturama iznad tališta, stoga se ulaže mnogo truda u povećanje amorfne faze materijala u kojoj se primarno i odvija migracija iona.[7] Udio amorfne faze materijala se povećava kombiniranjem PEO-a s drugim polimerima npr. prirodnim polimerom natrijevim alginatom (NaAlg). Çaykara i sur. te Zia i sur. su zaključili u svom istraživanju da je PEO poboljšao postupak geliranja i osigurao fleksibilnost alginatu, zadržavajući biokompatibilnost. Mješavine PEO-a i alginata pripremljene otapanjem u vodi pokazale su razdvajanje faza pri 50 mas% udjela alginata, ali dobro povezivanje komponenata sekundarnim, vodikovim vezama što je vidljivo na slici 2.[10,11]



Slika 2. Vodikova veza između PEO-a i NaAlg-a (A); slike mikroskopa atomskih sila (AFM) čistog PEO-a (B), PEO-NaAlg (9 mas% NaAlg) (C), PEO-NaAlg (50 mas% NaAlg) (D)[10,11]

1.4. Prirodni polimeri

Prirodnim polimerima se smatraju makromolekulni spojevi, čija molekulna masa može varirati od nekoliko stotina do nekoliko stotina tisuća, a u prirodi se nalaze kao dijelovi biljnih ili životinjskih tkiva. Nazivaju se još i biopolimerima te se također kaže da potječu iz obnovljivih izvora. Prirodni polimeri su puno kompleksnije građe od sintetskih polimera koji imaju relativno jednostavnu strukturu. Osnovne konstitucijske jedinice prirodnih polimera su složenije u odnosu na sintetske polimere, a pod tim se podrazumijeva konformacija i konfiguracija makromolekula. [12]

To su međusobno vrlo različiti i složeni spojevi. S obzirom na ponavljajuće jedinice u makromolekuli mogu se svrstati u nekoliko skupina:

- polisaharidi,
- lignin ili polimerni materijali na bazi koniferil alkohola,
- proteini (bjelančevine) ili prirodni poliamidi,
- prirodni kaučuk,
- prirodne smole.

Polisaharidi su prirodni polimerni ugljikohidrati sastavljeni od 10 i više monosaharidnih jedinica (šećera). Monosaharidi se s obzirom na broj ugljikovih atoma dijele na pentoze (5 C atoma) i heksoze (6 C atoma), a s obzirom na funkcionalnu skupinu na aldoze (aldehidna skupina) i ketoze (keto skupina). Najpoznatiji polisaharidi su škrob, celuloza, alginska kiselina, agar-agar, hitin, pektin.[12]

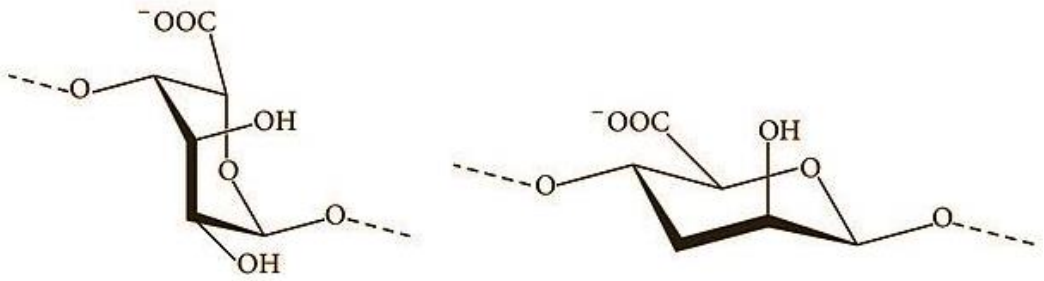
Neki prirodni polimeri se upotrebljavaju, a neki ne. Od prirodnih polimera kao materijal upotrebljava se prirodna koža, svila, celuloza i celulozni derivati te prirodna guma, kazein. Prirodni polimeri se za određene primjene modificiraju ili im se dodaju različiti aditivi (punila, boja, stabilizatori) te nastaju prirodni polimerni materijali. Biološki su razgradivi, što znači da se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama, a na brzinu biorazgradnje utječu faktori okoliša i svojstva pojedinog polimernog materijala.[12]

1.4.1. Natrijev alginat

Alginati su u vodi topljivi, prirodni, nerazgranati polisaharidi ekstrahirani iz smeđih morskih algi (*Phaeophyceae*). Alginska kiselina i njezine soli nalaze se u staničnom zidu i intracelularnom matriksu tkiva smeđih algi te čine prosječno 40% suhe tvari. Imaju potpornu ulogu pružajući tkivu mehaničku čvrstoću i fleksibilnost. Procijenjeno je da ih se u svijetu godišnje proizvede oko 3000000 tona. Komercijalno korišteni alginati dobivaju se iz morskih algi kao što su *Laminaria hyperborean*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Lessonia nigrescence*, *Macrocystis pyrifera* i *Durvillea Antartica*.[13] Mjesta na kojima ove alge rastu su hladna mora sjeverne Europe, zapadna obala Južne Amerike, jug Australije i Tasmanije, oko Japana te u Kini. Osim smeđih algi, kao izvor alginata prepoznata je i bakterija *Azotobacter vinelandi* te neke bakterije roda *Pseudomonas*.[13] Alginati se u smeđim algama nalaze najčešće u obliku kalcijeve, natrijeve ili magnezijeve soli alginske kiseline. Proces izolacije alginatne kiseline iz smeđih algi se izvodi u nekoliko koraka. U prvome dijelu alge se melju te se odvija predekstrakcija korištenjem 0,1-0,2 M mineralne kiseline. Netopljivi alginat se u ravnoteži s protonima iz kiseline ionski izmjenjuje. Dobivena alginska kiselina se u sljedećem dijelu neutralizira dodavanjem lužine (natrijevog karbonata ili natrijevog hidroksida)u otopinu kako bi se dobio vodotopljivi natrijev alginat (NaAlg). Ostatci od algi se odvajaju različitim separacijskim metodama: prosijavanjem, flotacijom, centrifugiranjem ili filtracijom. Dobiveni NaAlg se taloži dodavanjem alkohola ili mineralne kiseline te se može dodavanjem kalcijevog klorida dobiti kalcijev alginat (CaAlg). Završni postupak je sušenje

i mljevenje alginata na određenu granulaciju. Intenzivnim istraživanjima ovog prirodnog polimera otkrivena su njegova svojstva zadržavanja vode, stvaranja filmova i gelova te sposobnost stabilizacije emulzija i disperzija zbog čega je našao široku primjenu u dermatologiji, stomatologiji, gastroenterologiji, farmaceutskoj tehnologiji te prehrambenoj, kozmetičkoj i tekstilnoj industriji. [13]

NaAlg je linearni razgranati kopolimer čije građevne blokove čine β-D-manuronska kiselina (M) i njezin C-5 epimer α-L-guluronska kiselina (G), povezane 1,4 glikozidnom vezom (slika 3).[13]



L- guluronska kiselina(G) D- manuronska kiselina (M)

Slika 3. Kemijska struktura L-guluronske i D-manuronske kiseline[13]

Unatoč malim razlikama u strukturi, ove dvije uronske kiseline zauzimaju različite konformacije stolca kako bi se velika karboksilna skupina našla u energetski povoljnijem kvatorijalnom položaju. Zbog toga je glikozidna veza na položaju 1 i 4 ekvatorijalna u β-D-manuronskoj kiselini, a aksijalna u α-L-guluronskoj kiselini.[14] Alginati, kao i ostali polisaharidi, nemaju točno definiranu molekulsku masu stoga se ona izražava kao prosjek ukupne raspodjele molekulskih masa polimera. Komercijalno dostupni alginati imaju prosječnu molekulsku masu od oko 200 kDa, ali dostupni su i oni s mnogo višim vrijednostima, od 400 do 500 kDa.[15]

Alginati se komercijalno prodaju u obliku praha te se prije uporabe moraju otopiti u vodi. Dodavanjem u vodu oni stvaraju grumenčiće iako imaju visok afinitet prema vodi pa je zbog toga potrebno koristiti dobro miješalo. Za dobivanje gela potrebno je pripraviti otopinu maksimalne koncentracije 10-15 % te zagrijati na 80 °C kako bi u lance alginata lakše ušle molekule vode. NaAlg je polielektrolit kojeg karakterizira velika krutost lanaca i zbog toga dobro formira filmove. Svojstvo alginata da pokazuje afinitet prema kationima i stvaranju gela povezan je s udjelom guluronske kiseline. Kada su dvije guluronske kiseline u blizini, formiraju mjesto za povezivanja polivalentnih kationa. Prema tome udio G-

blokova predstavlja jednu od glavnih strukturnih značajki koja doprinosi čvrstoći i stabilnosti gela. Vrijednost pH ima značajan utjecaj na alginate. NaAlg postaje nestabilan iznad pH 10, a počinje se taložiti kad je pH 3,5 ili niže jer dolazi do toga da -COOH postaje dominantna skupina. U temperaturnom području 0-100 °C alginati stvaraju termostabilne gelove. Povećavanjem temperature doći će do smanjenja krutosti lanca čime je ukazana temperaturna ovisnost alginatnih gelova. Budući da je NaAlg prirodan proizvod, razgrađuju ga mnogi mikroorganizmi kao što su *Klebsiella aerogenes, Photobacterium, Littorina, Azotobacter vinelandii phage* i *Pseudomonas.*[13]

Koristi se u medicini kao lijek (antacid) i namijenjen je liječenju gastrointestinalnih bolesti u kojima je neophodna neutralizacija klorovodiče kiseline. NaAlg također ubrzava proces zacjeljivanja rana, te značajno smanjuju razinu kolesterola u krvi. U farmaciji se koristi za pripravljanje ovojnica koje se koriste za kontrolirano otpuštanje lijeka.[13] Elektropredenje je jedna od najraširenijih metoda za izradu podloga koje sadrže ultrafina vlakna, stoga se povoljno koriste za zavoje za rane, nosače za isporuku lijekova, filter i za zaštitnu odjeću.[10] Nanovlakna NaAlg-a dobivena elektropredenjem traže dodatak nekog od polimera kao što su PEO, poli(vinil-amid) (PVA) i poli(vinil-pirolidin) (PVP) kako bi omogućili sposobnost obrade NaAlg-a uz održavanje njegove biokompatibilnosti. Zbog toga se elektropredena vlakna pripremljena od NaAlg-a, pektina i PEO-a koriste za proučavanje *in vitro* otpuštanja folne kiseline. Rezultati pokazuju da je brzina otpuštanja medija iz pripravljenih vlakana maksimalna pri pH 7-8, dok su se vlakna potpuno razgradila pri vrlo kiselim uvjetima (pH 1-2).[16] Kako bi se poboljšala praktična primjenjivost folija NaAlg-a s PEO-om koje se pripremaju postupkom lijevanja iz otopine, upotrijebljen je metil-akrilatni monomer i γ-zračenje. Filmovi na bazi NaAlg-a su modificirani uporabom γ-zračenja 12 kGy, PEO-a (10%), ulja gorušice (20%), glicerola (15%) i metil-akrilata (7%). Zabilježeno je izvjesno poboljšanje vlačne čvrstoće (30%) i prekidne čvrstoće (67%), dok je s druge strane prekidno istezanje smanjeno na 40%. Utvrđeno je da se tim filmovima značajno smanjuje sadržaj vlage, vodopropustnost i očekuje se toplinska stabilnost.[13] Sposobnost alginata da emulgira i stabilizira, zadrži vodu i formira umrežene gelove iskorišteno je u prehrambenoj te kozmetičkoj industriji. Stabilizatori hrane su posebni aditivi koji su dio podgrupe E400-E499. Njihova je glavna svrha oblikovati i sačuvati teksture, dosljednost i oblike. Namjera im je poboljšati i očuvati izgled proizvoda, jer sprječavaju kemijske i fizičke promjene. Koristi se u proizvodnji slatkiša, marmelada, džemova, želea, majoneze te u preradi mesa i riba. U kozmetičkoj industriji se koristi za proizvodnju krema, masti i ruževa.[13]

1.5. Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti definiraju se kao smjese polimera s organskim ili anorganskim dodacima. Modificiranjem polimera ugradnjom dodataka dobiva se, s nekoliko izuzetaka, višefazni sustav koji sadrži dodatak ugrađen u kontinuiranu polimernu matricu. Nastale smjese karakteriziraju jedinstvene mikrostrukture ili makrostrukture odgovorne za njihova svojstva. Primarni razlozi za upotrebu dodatak su:

- modifikacija svojstava ili poboljšanje;
- ukupno smanjenje troškova;
- poboljšavanje i kontrolu svojstava obrade.

Važne vrste modificiranih polimernih sustava uključuju polimerne kompozite, polimer-polimerne smjese i polimerne pjene.[17]

Kod kompozita koji sadrže kontinuirane dodatke (duga vlakna ili vrpce) a prethodno su pripremljeni u određenim geometrijskim uzorcima mogu postati glavna komponenta kompozita (mogu činiti do 70 vol% kompozitima). Kod diskontinuiranih kompozita dodatci npr. (kratka vlakna) su raspoređena u kompozitu u različitim orijentacijama i više geometrijskih uzoraka, što je diktirano odabranim postupcima obrade i oblikovanja, najčešće ekstrudiranjem ili injekcijskim lijevanjem. U ovom slučaju sadržaj dodataka obično ne premašuje 30-40 vol%. Međutim, dostupne su metode izrade kontinuirano orijentiranih termoplastičnih kompozita od vlakana koji podliježu mnogo većem sadržaju vlakana, a koriste se u inženjerskim polimerima visokih performansi.[17]

1.5.1. Učinci punila/ojačala – funkcije

Tradicionalno, punila su se smatrala aditivima, koji su zbog svojih nepovoljnih geometrijskih značajki, površine ili kemijskog sastava površine mogli samo umjereno povećati modul polimera, dok čvrstoća ostaje nepromijenjena ili se čak smanjuje. Njihov glavni doprinos bio je u smanjenju troškova materijala zamjenom skupljeg polimera, a druge moguće ekonomske prednosti su brži ciklusi lijevanja kao rezultat povećane toplinske vodljivosti i manje odbačenih dijelova uslijed izbočenja. Ovisno o vrsti punila, mogu utjecati i na druga svojstva polimera, na primjer viskoznost taline može se značajno povećati ugradnjom vlaknastih materijala. S druge strane, smanjilo bi se skupljanje plijesni i toplinsko širenje, što je uobičajeni učinak većine anorganskih punila.[17, 18] Ojačala ili punila u polimernim kompozitima klasificiraju se prema:

- kemijskom sastavu (anorganska i organska),

- geometriji (*l/d* omjer),
- specifičnoj funkciji (ojačala, punila, ojačavajuća punila).[18]

Organska ojačala ili punila imaju sve veću prednost u odnosu na anorganska zbog niske gustoće, visoke žilavosti, prihvatljive čvrstoće, biorazgradljivosti, niske cijene i manje uporabe neobnovljivih izvora. Kombiniranje ovakvih dodataka s biorazgradljivim polimerima iz obnovljivih izvora favorizira održivi razvoj. Jedan od potencijalnih problema u proizvodnji kvalitetnih biorazgradljivih polimernih kompozita je nedostatak dobre adhezije na granici faza između organskog ojačala ili punila i polimerne matrice. Dobra adhezija je bitna zbog prijenosa naprezanja između tih dviju komponenata. Zadnjih nekoliko desetljeća intenzivno se radi na poboljšanju adhezije i to primjenom različitih kompatibilizatora te kemijskom modifikacijom polimera ili punila. U tablici 1 prikazana je podjela ojačala ili punila prema kemijskom sastavu uz primjere.[17]

Tablica 1. Prikaz različitih punila ili ojačala prema kemijskom sastavu

KEMIJSKI SASTAV		PRIMJER
ANORGANSKA	Oksidi	Staklo (vlakna, sfere, šuplje kuglice, pahuljice), MgO, SiO_2, Sb_2O_3, Al_2O_3
	Hidroksidi	$Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$
	Soli	$CaCO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$
	Silikati	talk, kaolin, monmorilonit, feldspar, liskun,
ORGANSKA	ugljik, grafit	ugljična vlakna, grafitna vlakna, ugljične nanocjevčice
	prirodni polimeri i pamuk	celulozna vlakna, drveno brašno i drvena vlakna, škrob, lan
	sintetski polimeri	poliamid, poliester, poli(vinil-alkoholna) vlakna

Ako se uzima u obzir geometrija dodatka, gleda se *l*/*d* omjer kod kojeg *l* predstavlja duljinu, a *d* promjer čestice. U slučaju kada je *l*/*d* = 1 tada je riječ o kompozitima ojačanim česticama. Međutim, kada je omjer *l*/*d*>> 1 radi se o kompozitima ojačanim vlaknima. Dodaci koji imaju barem jednu nanometarsku dimenziju nazivaju se nanopunilima.[17]

Ojačala ili punila u polimernim kompozitima mogu se podijeliti i prema specifičnoj funkciji na ojačala, punila i ojačavajuća punila. Ojačala su mnogo kruća i čvršća od samog

polimera pa povećavaju module i čvrstoću kompozita. Primarna funkcija ojačala je modifikacija mehaničkih svojstva. Ona mogu biti kontinuirana ili diskontinuirana. Punila uslijed svojih geometrijskih karakteristika površine ili kemijskog sastava mogu povećati module polimernih materijala dok čvrstoću, rastezljivost i savitljivost ne mijenjaju ili čak smanjuju. Primarna funkcija punila, bilo da se radi o organskim ili anorganskim punilima, je snižavanje cijene konačnog proizvoda zamjenom dijela skupljeg polimera. Treba napomenuti kako ojačala i punila utječu i na druga svojstva polimernog materijala, tj. imaju i sekundarnu funkciju osim navedenih primarnih funkcija. Kako bi se opisali diskontinuirani dodaci, koji poboljšavaju mehanička svojstva polimernih materijala, u prvom redu čvrstoću, uveden je pojam ojačavajuće punilo. Razvoj ojačavajućih punila teži modifikaciji punila povećanjem omjera oblika čestica punila, poboljšanjem kompatibilnosti i površinske adhezije s kemijski različitim polimerima. Takve modifikacije mogu povećati i optimizirati sve funkcije punila i na taj način proširiti njihovo područje primjene.[17,18]

Primarni razlozi priprave polimernih kompozita, tj. dodavanja dodataka polimerima su:

- modifikacija ili poboljšanje svojstava polimernih materijala
- smanjenje cijene koštanja gotovog proizvoda
- poboljšanje i bolja kontrola procesnih parametara
- dimenzijska stabilnost pri ekstremnim radnim uvjetima.

Svojstva polimernih kompozita uvelike ovise o:

- svojstvima dodataka
- sastavu kompozita
- metodi proizvodnje kompozita
- interakciji komponenata kompozita na granicama faza.

Polimerni kompoziti se sve više primjenjuju u automobilskoj industriji, građevinarstvu, zrakoplovstvu, brodogradnji itd. Povećanje potrošnje polimera u zadnjih dvadesetak godina osim što je utjecalo na prodaju različitih strojeva za proizvodnju polimernih tvorevina dovelo je i do porasta uporabe krutih i tekućih dodataka, uključujući punila i ojačala.[17]

1.6. Funkcionalna punila

Punilo može biti vrlo širok raspon materijala. Punilo definiramo kao razne čvrste čestice koji mogu biti pravilnog ili nepravilnog oblika i koji se dodaju u relativno velikim količinama u plastiku. Pigmenti i elastomerne matrice obično nisu uključeni u ovu definiciju. Obično su to kruti materijali, koji se ne miješaju s matricom u otopinama i talinama, i kao takvi formiraju različite dispergirane morfologije. Njihova zajednička karakteristika je da se koriste u relativno visokim koncentracijama (> 5 vol%), iako se neki modifikatori površine i pomoćna sredstva za obradu koriste u nižim koncentracijama. Punila se mogu klasificirati kao anorganske ili organske tvari i dalje ih podijeliti prema kemijskoj obitelji ili prema njihovom obliku i veličini ili omjeru. U nedavnom pregledu, Wypych je izvijestio o više od 70 vrsta čestica i više od 15 vrsta vlakana prirodnog ili sintetskog podrijetla koja su korištena ili ocijenjena kao punila za termoplastične polimere. Najčešće korištena punila su industrijski minerali kao što su talk, kalcijev karbonat, tinjac, kaolin, volastonit, feldspar i barit.[17]

Prikladnija shema koju je prvi put predložio Mascia za aditive u plastici je da se punila klasificiraju prema njihovoj specifičnoj funkciji, kao što su njihova sposobnost izmjene mehaničkih, električnih ili toplinskih svojstava, karakteristike obrade, propusnost otapala ili jednostavno troškovi formulacije. Punila su, međutim, multifunkcionalna i mogu se odlikovati primarnom funkcijom i mnoštvom dodatnih funkcija. Punila se mogu klasificirati prema pet glavnih funkcija, kako slijedi:

- mehanički modifikatori svojstava,
- sredstva za zaštitu od požara,
- električni i magnetski modifikatori svojstva,
- modifikatori svojstava površine,
- pomagala za obradu.[17]

1.7. Postupci praoblikovanja

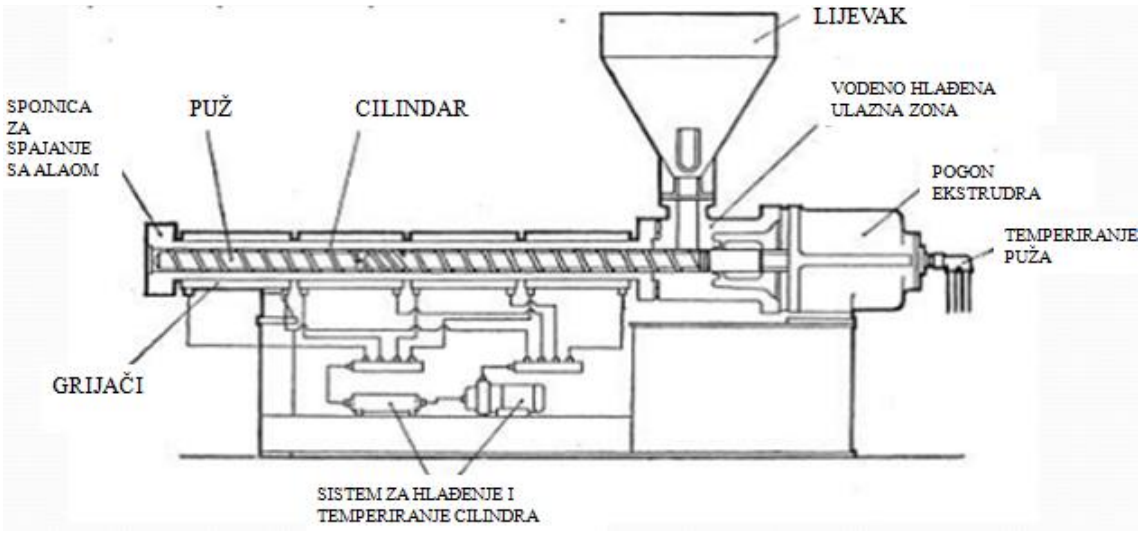
Polimerne tvari i polimerni materijali pretvaraju se u polimerne tvorevine mnogobrojnim reakcijskim i nereakcijskim postupcima. U proizvodnji polimernih tvorevina težište je na postupcima kojima se povezuju čestice, praoblikovanju (preradi). Proizvodnja polimernih tvorevina povezuje:

- postupke praoblikovanja polimera,
- praoblikovanja i obrade polimernih pripravaka,

- povezivanje,
- oplemenjivanje polimernih izradaka.

Prema trajanju izrade polimernih tvorevina, postupci mogu biti kontinuirani i diskontinuirani, a prema popratnoj kemijskoj reakciji reakcijski i nereakcijski. Kod kontinuiranih postupaka praoblikovanja ubrajaju se postupci ekstrudiranja, kalandriranja i kontinuitanog prevlačenja. Od diskontinuiranih postupaka najvažniji su lijevanje, srašćivanje i tri postupka prešanja (izravno, posredno i injekcijsko). [19]

Ekstrudiranje je najprošireniji postupak prerade polimernih materijala. Ekstudiranjem se izrađuje beskonačni proizvod ili poluproizvod, tzv. ekstrudat, kojem sve dimenzije nisu konačne i točno određene. Ekstrudiranje je postupak kontinuiranog praoblikovanja potiskivanjem kapljevitog polimera kroz mlaznicu. Istisnuti polimer očvršćuje u tvorevinu tj. ekstrudat hlađenjem, polimerizacijom i/ili umrežavanjem. Osnovni elementi linije za ektrudiranje su ekstruder (stroj) i alat (tvorilo). Na slici 4 prikazan je jednopužni ekstruder. Polazna sirovina, u prahu ili što je najčešće u granulatu raznih oblika se ubacuje putem lijevka u cilindar stroja u kojoj je smješten jedan ili više puževa koji plastičnu masu transportiraju, a pod utjecajem dovedene topline dovode je u tečno stanje. Djelovanjem pogona za okretanje puža kao i savladavanjem otpora koji nastaje transportiranjem rastopljene plastične mase, kroz otvore između puža i cilindra masa se plastificira, homogenizira i na kraju u alatu stroja formira se u željeni oblik. Proizvod s oblikovanim poprečnim presjekom neprekinuto izlazi iz alata i hladi pomoću uređaja s vodom. Kruti proizvodi se režu na potrebnu dužinu pomoću pile koja se pomiče zajedno s proizvodom.[19,20]

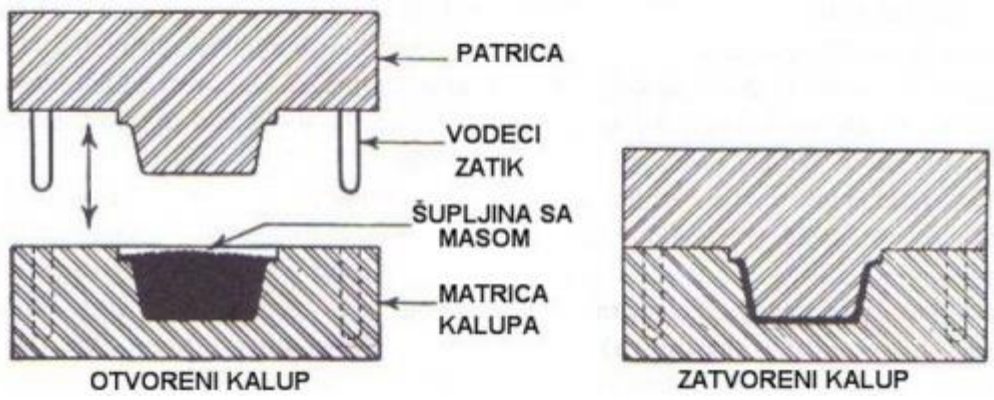


Slika 4. Skica jednopužnog ekstrudera[20]

Prešanje je zajednički naziv za skupinu vrlo važnih cikličkih postupaka praoblikovanja polimera, gdje razlikujemo izravno, posredno i injekcijsko prešanje. Izravno se prešaju duromeri, elastomeri i plastomeromeri, posredno, duromeri i elastomeri, a injekcijski plastomeri, duromeri i elastomeri.[19]

Kod izravnog prešanja koje je prikazano na slici 5 polimer u obliku praha, pripravaka ili granulata stavlja se u otvornu, temperiranu kalupnu šupljinu. Pritom se zatvara kalup čime je omogućeno istodobno djelovanje pritiska i topline na tvar radi postizanja obličja kalupne šupljine. Tvorevina tj. otpresak očvrsnulo polireakcijom i umreživanjem (duromeri), umreživanjem (elastomeri) ili hlađenjem (plastomeri), postaje podoban za vađenje iz kalupne šupljine. Prije izravnog prešanja pretpolimer se mora pripremiti. Ta faza rada obuhvaća njegovo predgrijavanje, doziranje i punjenje kalupne šupljine. Predgrijavanje bitno olakšava preradu. Predgrijavani polimer bolje teče i lakše popunjava kalupnu šupljinu, potreban je niži pritisak prešanja i kraće vrijeme prešanja. Osim toga, na taj način se lakše uklanjaju vlaga i mogući drugi isparljivi i hlapljivi sastojci. [19,21]

Potrebna toplina za prešanje dovodi se najčešće elektrootpornim zagrijavanjem kalupa izvana, a i reakcija umrežavanja je egzotermna. Temperatura stjenke kalupne šupljine iznosi 150 do 230 °C. Uobičajeni su pritisci izravnog prešanja 20 do 60 N mm^{-2}.[21]



Slika 5. Načelo izravnog prešanja[21]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu uzoraka polimernih kompozita korišteni su:

- poli(etilen- oksid) molekulnih masa ($\bar{M}_V$ = 100 000 g mol^{-1} (PEO1) i $\bar{M}_V$ = 300 000 g mol^{-1} (PEO3)), Sigma-Aldrich, Inc. (SAD)
- natrijev alginat (NaAlg) raspona molekulnih masa $\bar{M}_V$ = 10 000 - 600 000 g mol^{-1}, PanReac AppliChem ITW Reagents (Njemačka)

2.2. Priprema PEO/NaAlg smjesa i kompozita

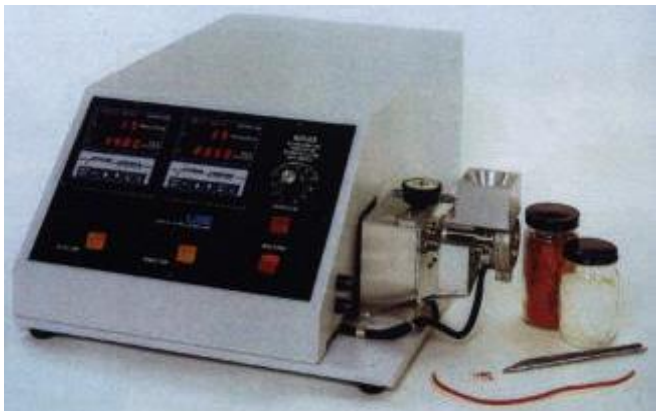
Smjese dvaju polimera pripremljene su miješanjem prahova PEO1 ili PEO3 s prahom NaAlg u različitim udjelima prikazanim u tablici 2. U navedenoj tablici nalaze se i prikazane oznake uzoraka PEO/NaAlg kompozita nakon ekstruzije i prešanja. Homogenizacija prahova PEO1 ili PEO3 s prahom NaAlg provedena je miješanjem u ahatnom tarioniku u trajanju od 10 min. Tako pripremljene smjese upotrijebljene su za dobivanje polimernih kompozita postupcima praoblikovanja polimera.

2.2.1. Ekstrudiranje

Priprava PEO/NaAlg kompozita provedena je na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu DYNISCO LME 230 (Qualitest, Kanada) koji je prikazan na slici 6. Rad s ekstruderom započinje s tri vrlo važna koraka:

- odabirom vrijednosti temperature glave ekstrudera i temperature rotora
- određivanje brzine motora
- podešavanjem veličine osovinskog prostora.

Odabir vrijednosti temperature je vrlo bitan jer nepotrebno visoka temperatura rotora uzrokuje razgradnju polimera i može oštetiti rotor. Ekstruder ima promjenjivu brzinu motora s kontrolom koja omogućava konstantnu brzinu pri promjenjivom opterećenju. Intenzivnije miješanje može se postići smanjenjem veličine međuprostora, a brži prolaz može se ostvariti njegovim povećanjem. Ekstruder je uključen na mrežni napon. Zadane su temperatura rotora i temperatura glave ekstrudera koje iznose 120 °C i frekvencija okretaja od 120 o min^{-1}. Veličina međuprostora između puža ekstrudera i pužnice bila je oko 0,5 mm.



Slika 6. Jednopužni laboratorijski ekstruder DYNISCO LME 230

Homogene PEO/NaAlg smjese kontinuirano su dodavane u lijevak ekstrudera u malim količinama kako bi se smanjilo vrijeme zadržavanja smjesa prije nego ih vijak ekstrudera zahvati. Drvenim štapićem se dodatno kontrolirala dobava smjesa na vijak, tj. u cilindar ekstrudera. Vijak potiskuje smjese prema glavi ekstrudera. Smjesa se stlačuje i tali. Do taljenja dolazi zbog topline koja se postiže mehaničkim okretanjem vijka i zagrijavanjem električnim grijačima. Dobiveni su ekstrudati nedefiniranih dimenzija cilindričnog oblika.

2.2.2. Prešanje

Priprava PEO/NaAlg kompozita provedena je i na laboratorijskoj preši uz zagrijavanje (Specac, Engleska), slika 7. Homogene PEO/NaAlg smjese rastaljene su u kalupima preše pri 110 °C uz zadržavanje oko 15 minute na toj temperaturi kako bi se omogućilo potpuno taljenje prije prešanja. Potpuno rastaljeni kompoziti isprešani su masom 5 tone u trajanju oko 10 minuta. Nakon uklanjanja kalupa iz preše filmovi su podvrgnuti hlađenju vodom do sobne temperature, oko 5 min. Dobiveni su filmovi debljine 0,5 mm i promjera 29 mm.



Slika 7. Specac laboratorijska preša

Tablica 2. Sastav i oznaka PEO/NaAlg kompozita

Uzorak	Sastav / mas%		
	PEO1	PEO3	NaAlg
100PEO1/0NaAlg-x*	100	-	0
95PEO1/5NaAlg-x	95	-	5
90PEO1/10NaAlg-x	90	-	10
85PEO1/15NaAlg-x	85	-	15
80PEO1/20NaAlg-x	80	-	20
75PEO1/25NaAlg-x	75	-	25
70PEO1/30NaAlg-x	70	-	30
65PEO1/35NaAlg-x	65	-	35
60PEO1/40NaAlg-x	60	-	40
55PEO1/45NaAlg-x	55	-	45
50PEO1/50NaAlg-x	50	-	50
100PEO3/0NaAlg-x	-	100	0
95PEO3/5NaAlg-x	-	95	5
90PEO3/10NaAlg-x	-	90	10
85PEO3/15NaAlg-x	-	85	15
80PEO3/20NaAlg-x	-	80	20
75PEO3/25NaAlg-x	-	75	25
70PEO3/30NaAlg-x	-	70	30
65PEO3/35NaAlg-x	-	65	35
60PEO3/40NaAlg-x	-	60	40
55PEO3/45NaAlg-x	-	55	45
50PEO3/50NaAlg-x	-	50	50

*x- oznaka postupka praoblikovanja, tj. prerade polimernih kompozita ektrudiranjem (e) ili prešanjem (p)

2.3. Infracrvena spektroskopija

Za određivanje međumolekulnih interakcija, naglasak na vodikovoj vezi, između PEO-a i NaAlg-a (veza struktura-svojstvo) upotrjebljena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom provedena na FT-IR spektrometru Spectrum One (*Perkin-Elmer,* SAD) u području valnih brojeva $\bar{\nu}$ =4000-650 cm^{-1}, uz rezoluciju 4 cm^{-1}. FT-IR spektri ispitaka ekstrudata i isprešanih filmova snimljeni su tehnikom horizontalne prigušne totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance,* HATR) na cink selenid (ZnSe) refleksijskom elementu pomoću Perkin-Elmerovog Spectrum One računalnog programa.

2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za analizu toplinskih svojstava pripravljenih ekstrudata i isprešanih filmova polimernih kompozita 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 Jg^{-1}). Prije početka rada sustav je stabiliziran od 0,5 do 1 sata. Mjerenja su provedena u zatvorenim aluminijskim posudicama probušenih poklopaca u atmosferi dušika (30 cm^3 min^{-1}). Ispitci pripravljenih kompozita ispitivani su određenom metodom. Ispitci su prvo hlađeni od 25 do -90 °C brzinom 20 °C min^{-1} (prvo hlađenje), 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} (drugo 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}.

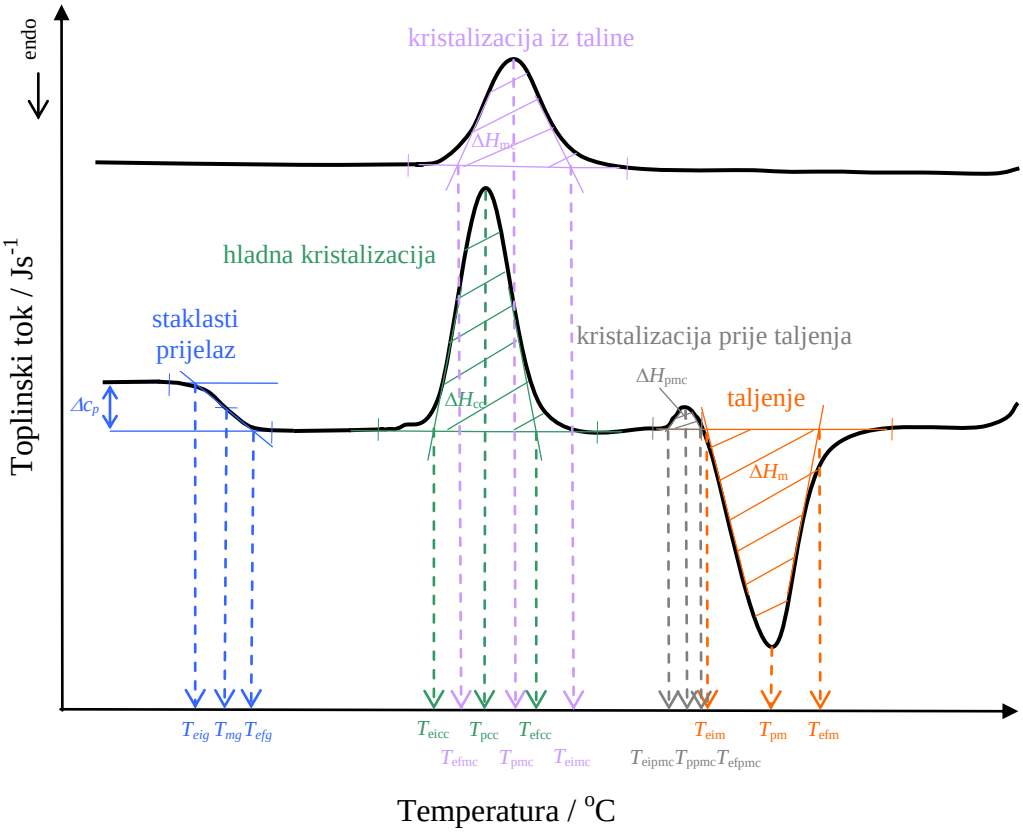
Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, a u slučaju kristalizacije i taljenja, određene su dvije temperature (zbog velikog broja podataka u ovom radu) iako standard nalaže tri temperature po prijelazu:

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

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

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

Način određivanja prijelaza prikazan je na slici 8.



Slika 8. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije

Pomoću vrijednosti topline taljenja (ΔH_m) PEO-a u kompozitima 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 kompozitima.[7]

2.5. Neizotermna termogravimetrija

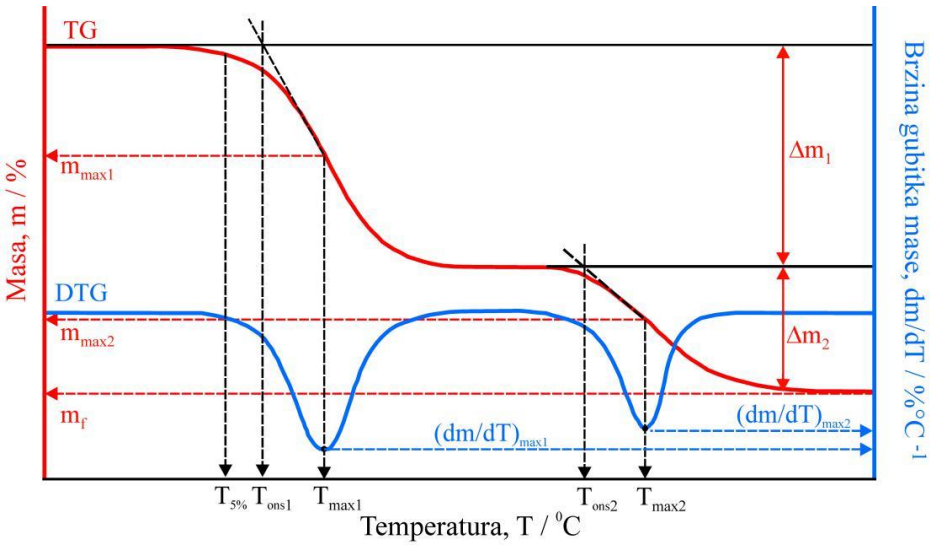
Toplinska razgradnja ekstrudata i isprešanih filmova polimernih kompozita istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD). Masa ispitaka bila je oko 10 mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 50 do 500 °C u struji dušika (protok je 20 cm^3 min^{-1}) pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}. Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja (slika 9, crvena krivulja) predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 9, 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 DTG 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}.

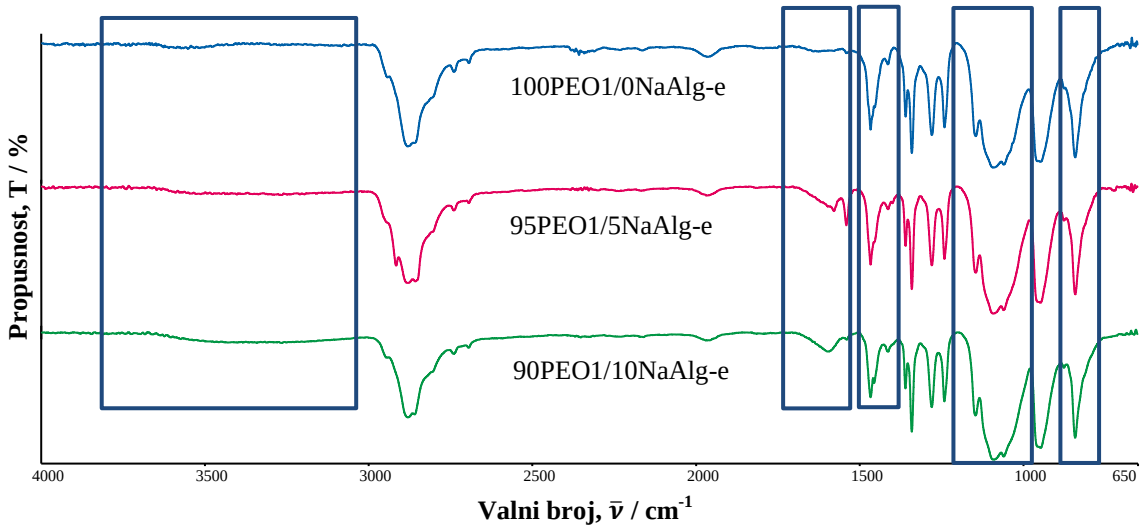


Slika 9. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja

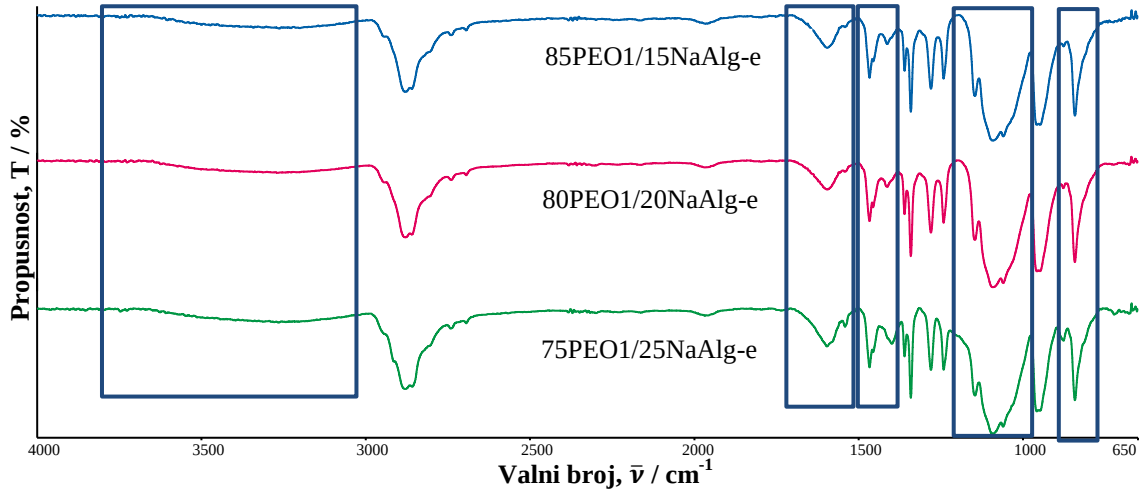
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourieorovom transformacijom

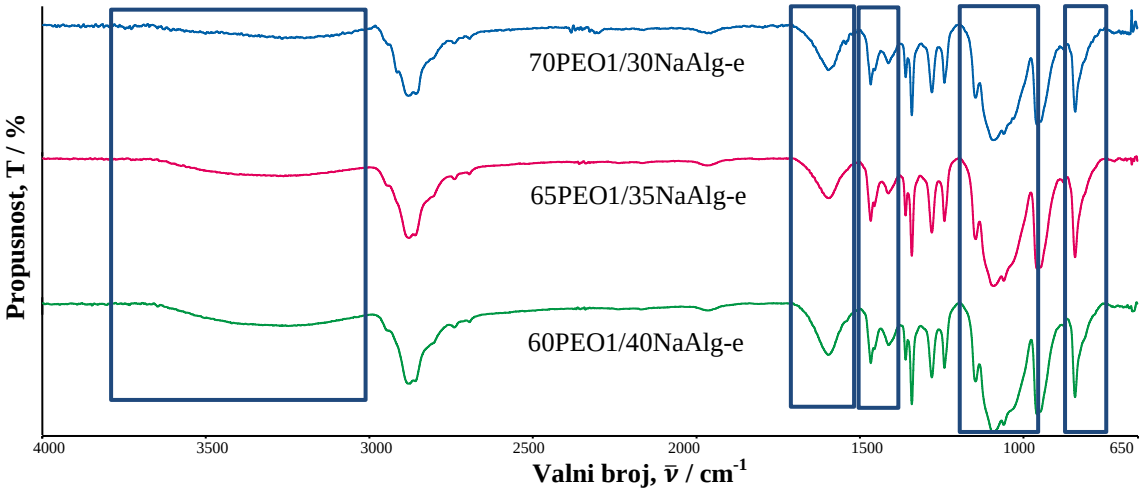
Pomoću infracrvene spektroskopije s Fourieorovom transformacijom (FT-IR) provedeno je ispitivanje interakcija između PEO-a različitih molekulnih masa i NaAlg različitih udjela dobivenih različitim postupcima praoblikovanja. Interakcije se manifestiraju pomicanjem karakterističnih vibracijskih vrpci prema većim ili manjim valnim brojevima. Među mogućim interakcijama je vodikova veza koja se može javiti između OH skupine NaAlg-a i O atoma eterske skupine PEO-a. Vodikova veza ukazuje na stvaranje stabilnijeg homogenog kompozitnog sustava ujednačenih svojstava, tj. ravnomjerne disperzije punila u polimernoj matrici koja rezultira boljim svojstvima materijala. Na slikama 10-19 prikazani su FT-IR spektri PEO/NaAlg kompozita s označenim značajnim vibracijskim vrpcama, a pripadajući valni brojevi minimuma vibracijskih vrpci dani su u tablicama 3-5. Treba napomenuti kako su rezultati za ovu, pa i sve ostale analize prikazani samo za one kompozite koji su se zadanim postupcima praoblikovanja mogli izraditi. Dobiveni rezultati ukazali su na razliku u mogućnosti ekstrudiranja i prešanja istraživanih kompozita, što je i bio cilj ovog rada. Na ekstruderu su pripremljeni PEO1/NaAlg kompoziti sa svim udjelima NaAlg, a PEO3/NaAlg kompoziti samo s max. 20 mas%. Za razliku od ekstrudera na preši se nisu mogli izraditi PEO1/NaAlg kompoziti, a PEO3/NaAlg kompoziti su pripremljeni sa svim udjelima NaAlg.



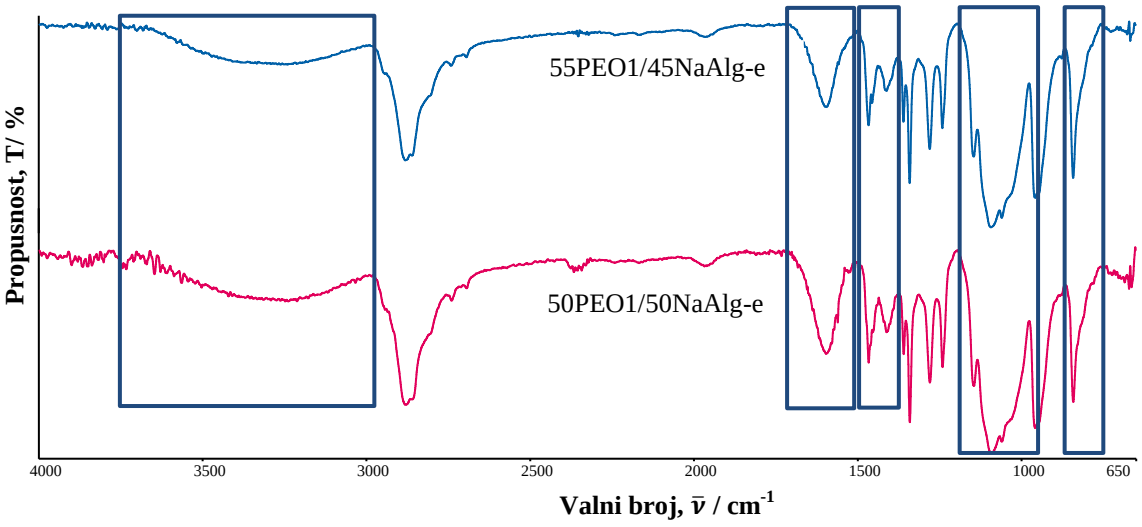
Slika 10. FT-IR spektri ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita s 0, 5 i 10% NaAlg



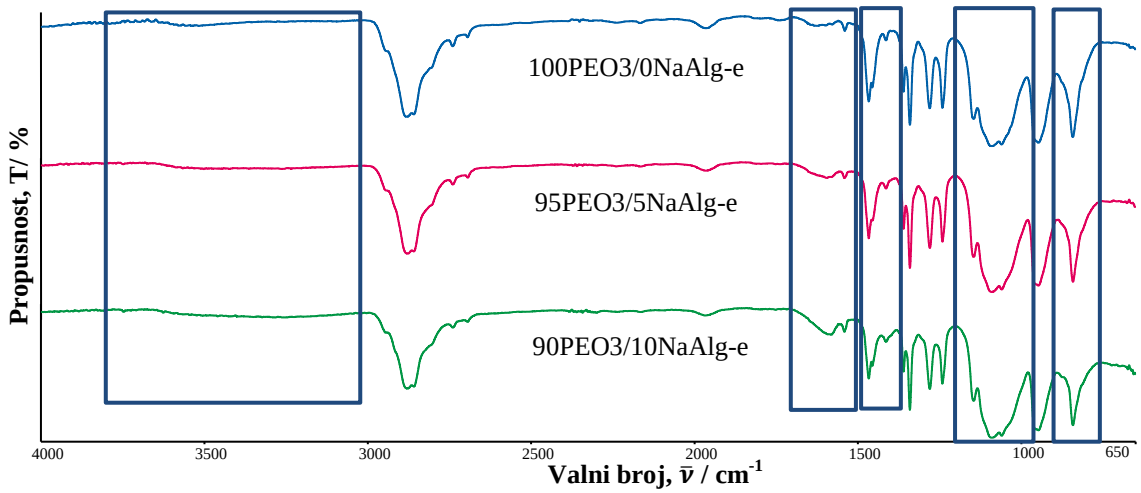
Slika 11. FT-IR spektri ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita s 15, 20 i 25% NaAlg



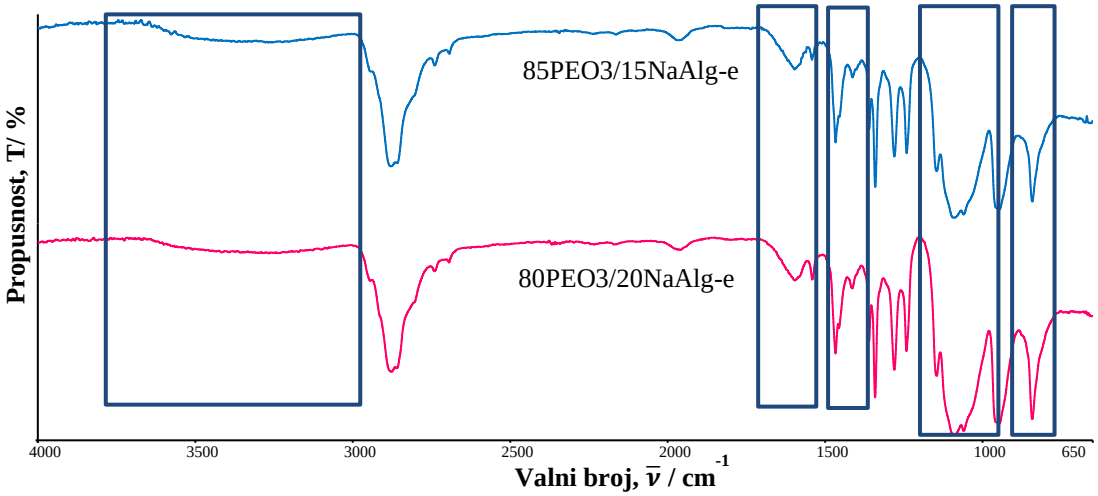
Slika 12. FT-IR spektri ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita s 30, 35 i 40% NaAlg



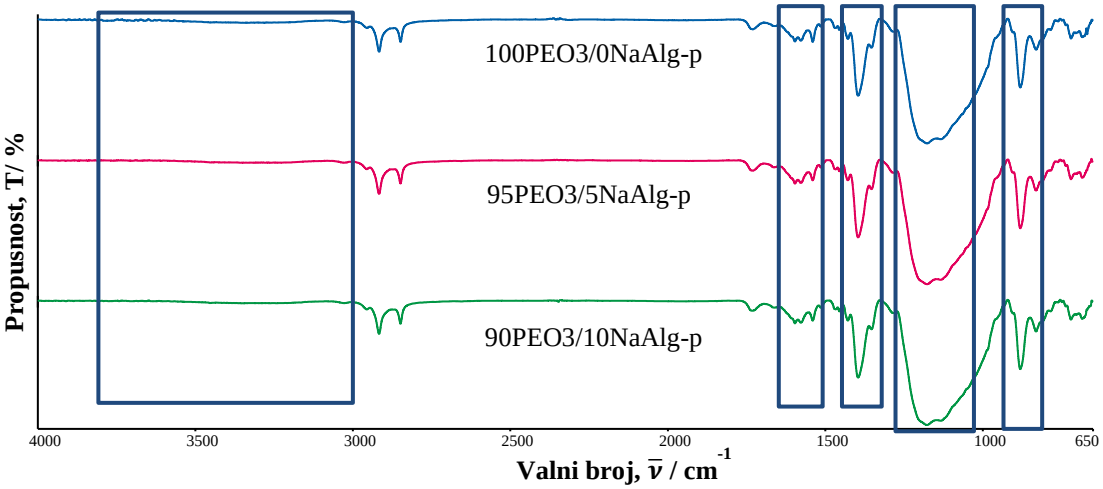
Slika 13. FT-IR spektri ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita s 45 i 50% NaAlg



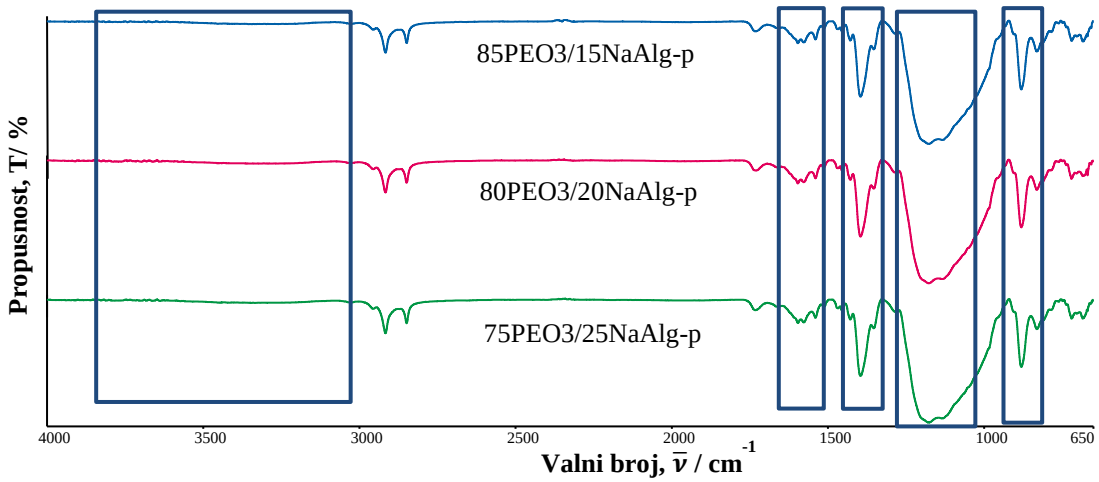
Slika 14. FT-IR spektri ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita s 0, 5 i 10% NaAlg



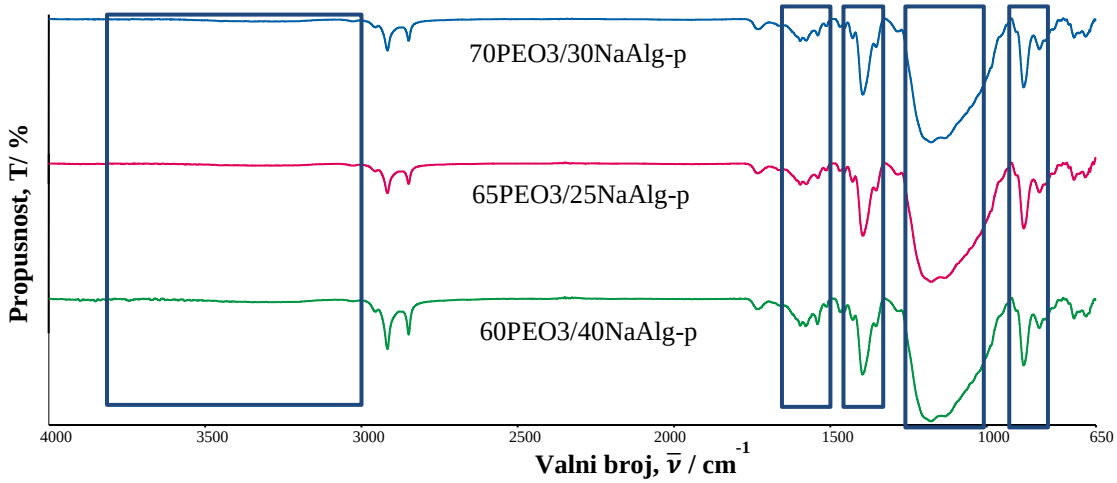
Slika 15. FT-IR spektri ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita s 15 i 20% NaAlg



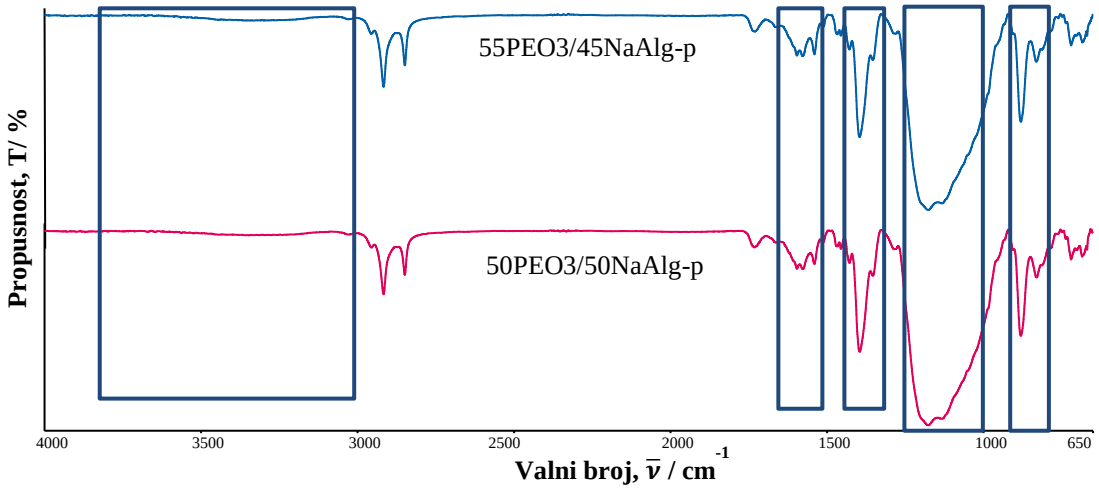
Slika 16. FT-IR spektri isprešani PEO3/NaAlg kompozita s 0, 5 i 10% NaAlg



Slika 17. FT-IR spektri isprešanih PEO3/NaAlg kompozita s 15, 20 i 25% NaAlg



Slika18. FT-IR spektri isprešanih PEO3/NaAlg kompozita s 30, 35 i 40% NaAlg



Slika 19. FT-IR spektri isprešanih PEO3/NaAlg kompozita s 45 i 50% NaAlg

Na prethodno prikazanim spektrima (slike 10-15) jasno se uočava promjena intenziteta vibracijskih vrpci spektara s povećanjem udjela NaAlg kod obje molekulne mase PEO-a, ali samo kod ekstrudiranih kompozita. Radi se o intenziviranju istezanja OH skupine te asimetričnog i simetričnog istezanja COO^- skupine NaAlg uslijed povećanja njegovog udjela u kompozitu. Kod kompozita izrađenih na preši (samo PEO3/NaAlg, slike 16-19), vibracijske vrpce OH skupine su puno slabije izražene kao i asimetrično istezanje COO^- skupine, ali simetrično istezanje COO^- skupine te asimetrično istezanje C-O-C skupine je puno jače izraženo u odnosu na kompozite pripravljene na ekstruderu. Kao što je već spomenuto, sve kombinacije molekulnih masa i svi sastavi nisu se mogli pripremiti na oba postupka praoblikovanja, pa njihova usporedba nije moguća. Da li je došlo do interakcije komponenata kompozita i kojim postupkom praoblikovanja najbolje će se uočiti analizom valnih brojeva minimuma vibracijskih vrpci.

Tablica 3. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpci ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita

Uzorak	Strižna deformacija C-O-C / cm^{-1}	Asimetrično C-O-C istezanje, *triplet* / cm^{-1}	Simetrično COO^- istezanje / cm^{-1}	Asimetrično COO^- istezanje / cm^{-1}	O-H istezanje / cm^{-1}
100PEO1/0NaAlg-e	840,44	1144,53 1090,42 1058,88	1413,23	1624,49	3500
95PEO1/5NaAlg-e	840,35	1144,41 1091,51 1059,15	1412,90	1617,78	3500
90PEO1/10NaAlg-e	840,63	1145,33 1090,43 1059,10	1413,18	1598,05	3500
85PEO1/15NaAlg-e	840,57	1145,11 1091,12 1058,80	1412,51	1595,62	3400
80PEO1/20NaAlg-e	840,79	1145,32 1090,87 1059,15	1412,28	1595,92	3300
75PEO1/25NaAlg-e	840,57	1144, 94 1091,53 1059,20	1412,24	1596,08	3300
70PEO1/30NaAlg-e	840,31	1145,15 1091,19 1058,87	1412,13	1596,31	3300
65PEO1/35NaAlg-e	840,79	1144,93 1091,13 1059,09	1412,10	1594,89	3300
60PEO1/40NaAlg-e	840,84	1145,28 1091,71 1059,16	1411,37	1595,20	3300
55PEO1/45NaAlg-e	840,98	1145,08 1091,92 1059,20	1411,47	1594,93	3300
50PEO1/50NaAlg-e	840,67	1144,33 1091,61 1059,12	1411,36	1595,64	3200

Prvo će se promotriti karakteristične vibracijske vrpce čistog PEO-a nakon ekstrudiranja. Pri 840 cm^{-1} dolazi do strižne deformacije C-O-C skupine, a pri 1060, 1090 i 1145 cm^{-1} uočava se tzv. triplet koji se odnosi na asimetrično istezanje C-O-C skupine. Triplet ukazuje na postojanje kristalne faze PEO-a. Pojava navedenih tripleta također se spominje u radu M. Jakića, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oskid).[7] Valni brojevi minimuma navedenih vibracijskih vrpci se ne razlikuju se između PEO1 i PEO3, tablice 3 i 4. Prema literaturi Poly(ethylene oxide)

and its blends with sodium alginate, NaAlg pokazuje karakteristične vibracijske vrpce simetričnog istezanja COO^- skupine pri 1415 cm^{-1} a asimetričnog pri 1613 cm^{-1}, te istezanje OH skupine pri 3500 cm^{-1}.[7] U radu nije snimljen čisti NaAlg jer se ne tali i ne bi prošao istu preradu kao ostali uzorci pa su uzete srednje vrijednosti iz literature snimljene od različitih NaAlg pripravaka.

Tablica 4. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpci ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita

Uzorak	**Strižna deformacija C-O-C / cm^{-1}**	**Asimetrično C-O-C istezanje, *triplet* / cm^{-1}**	**Simetrično COO^- istezanje / cm^{-1}**	**Asimetrično COO^- istezanje / cm^{-1}**	**O-H istezanje / cm^{-1}**
100PEO3/0NaAlg-e	841,04	1144,89 1089,77 1059,47	1413,47	1626,78	3500
95PEO3/5NaAlg-e	840,54	1144,68 1090,28 1058,96	1413,10	1597,14	3500
90PEO3/10NaAlg-e	840,65	1144,67 1089,19 1059,16	1412,99	1594,40	3400
85PEO3/15NaAlg-e	840,85	1144,48 1090,81 1059,00	1412,24	1596,19	3400
80PEO3/20NaAlg-e	840,64	1144,72 1090,38 1058,94	1413,00	1596,30	3400

Na FT-IR spektrima svih PEO/NaAlg kompozita, slike 10-19, javljaju se karakteristične vibracijske vrpce pojedinih polimera, ali kao što je već naglašeno intenzitet je proporcionalan udjelu polimera samo kod ekstrudiranih kompozita. Analizom valnih brojeva minimuma vibracijskih vrpci svih ekstrudiranih kompozita, tablice 3 i 4, može se zaključiti kako promjenom molekulne mase ne dolazi do promjene vrijednosti valnog broja koji se javlja pri određenom udjelu NaAlg u kompozitu. Promjena udjela NaAlg ima jako blagi utjecaj na simetrično istezanje COO^- skupine NaAlg i istezanje OH skupine kod kojih se valni brojevi minimuma vibracijskih vrpci snižavaju, 1413,12-1411,36 cm^{-1} i 3500-3200 cm^{-1}. Jedino se u slučaju asimetričnog istezanja COO- skupine javlja značajnija promjena vrijednosti koja se s povećanjem udjela NaAlg-a do 15 mas% snižava s 1624,49 na 1595,62 cm^{-1}. Daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a valni broj se ne mijenja. Ove promjene nisu dostatne za pouzdano potvrđivanje uspostave vodikove veze kao temeljnog

mehanizma povezivanja ekstrudiranog PEO1 i NaAlg-a, pogotovo imajući na umu otežano određivanje valnog broja istezanja OH skupine (široka vibracijska vrpca). Međutim, ukazuju na potrebu daljnjih analiza i eventualne modifikacije postupka priprave kompozita na ekstruderu, kao i uporabe drugog ekstrudera (dvopužnog) koji će omogućiti bolje miješanje komponenta kompozita u svrhu postizanja jasnijih rezultata. U slučaju ekstrudiranih PEO3 kompozita teško je zaključiti što se dogodilo zbog malog broja izrađenih kompozita, ali uviđa se sličnost s promjenama koje se javljaju kod ekstrudiranih PEO1 kompozita.

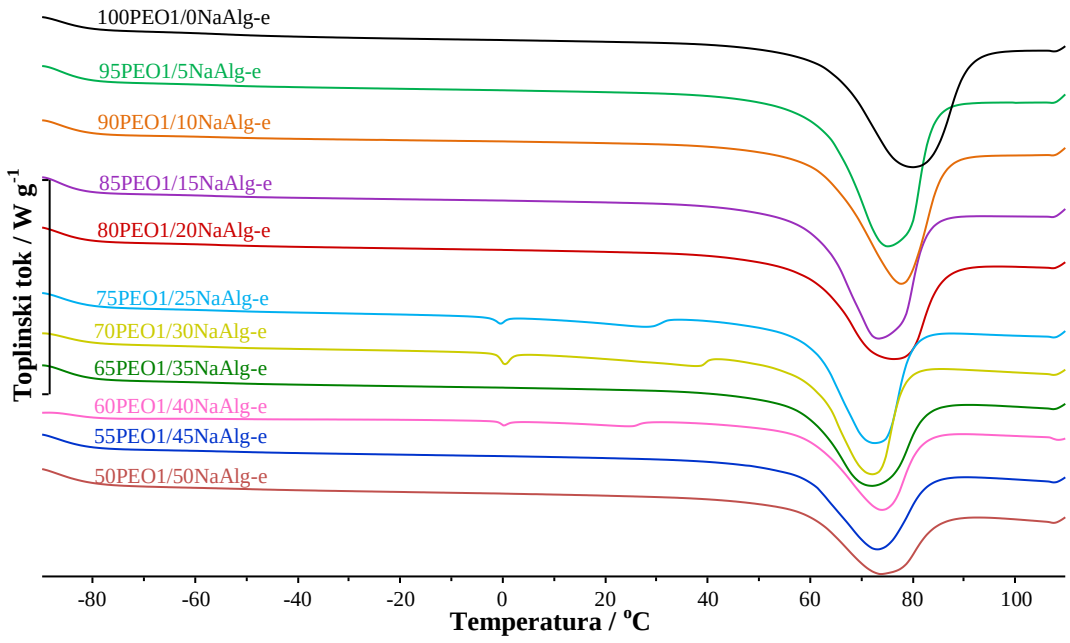
Tablica 5. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpci isprešanih PEO3/NaAlg kompozita

Uzorak	**Strižna deformacija C-O-C / cm^{-1}**	**Asimetrično C-O-C istezanje, *triplet* / cm^{-1}**	**Simetrično COO^- istezanje / cm^{-1}**	**Asimetrično COO^- istezanje / cm^{-1}**	**O-H istezanje / cm^{-1}**
100PEO3/0NaAlg-p	829,26	1283,74 1175,50 1133,24	1427,59	1595,7	3500
95PEO3/5NaAlg-p	829,84	1283,77 1176,08 1133,23	1427,81	1595,52	3400
90PEO3/10NaAlg-p	829,91	1283,81 1175,65 1131,44	1427,59	1595,62	3400
85PEO3/15NaAlg-p	830,47	1284,21 1175,72 1132,69	1427,47	1595,6	3300
80PEO3/20NaAlg-p	830,54	1284,35 1175,59 1132,87	1427,67	1595,63	3300
75PEO3/25NaAlg-p	830,02	1283,85 1175,54 1131,68	1427,57	1595,45	3300
70PEO3/30NaAlg-p	830,51	1284,10 1175,53 1131,73	1427,55	1595,48	3300
65PEO3/35NaAlg-p	830,1	1284,12 1175,77 1132,08	1427,66	1595,43	3300
60PEO3/40NaAlg-p	830,22	1283,42 1176,95 1131,42	1427,15	1595,32	3300
55PEO3/45NaAlg-p	830,68	1283,03 1175,52 1131,53	1427,76	1595,36	3300
50PEO3/50NaAlg-p	829,98	1284,05 1175,13 1132,17	1427,8	1595,32	3300

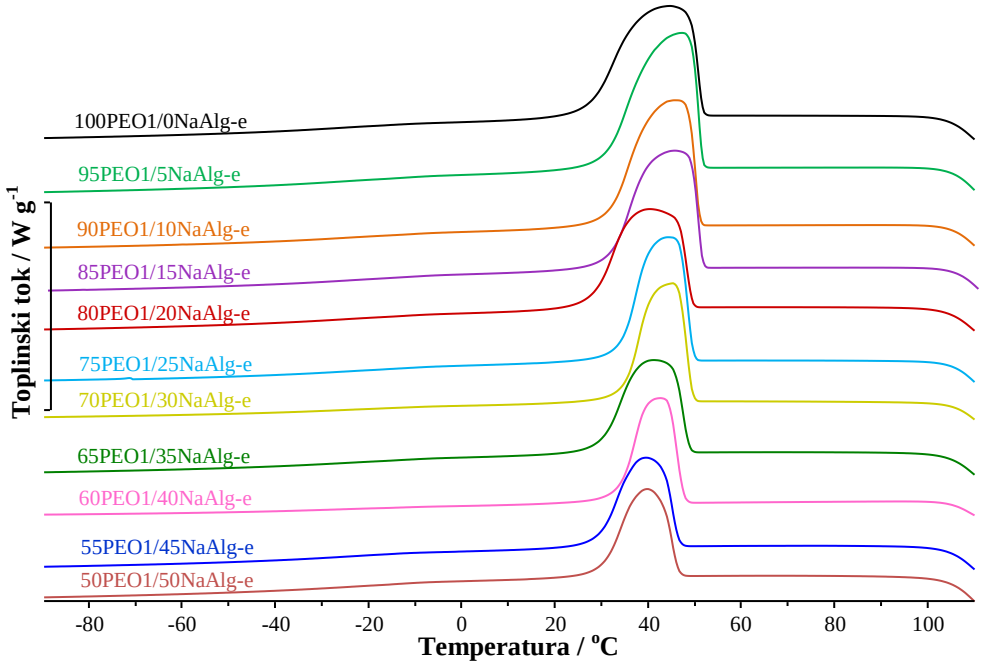
Analizom valnih brojeva minimuma vibracijskih vrpci svih isprešanih kompozita (tablica 5), tj. isprešanih PEO3/NaAlg kompozita može se zaključiti kako promjena udjela NaAlg jedino utječe na promjenu istezanja OH skupine kod kojih se valni broj minimuma vibracijske vrpce snižava i nalazi u rasponu 3500-3300 cm^{-1}. Slično je uočeno kod ekstrudiranih kompozita. Ova promjena nije dostatna za potvrđivanje uspostave vodikove veze između isprešanih PEO3 i NaAlg. Usporedba između ekstrudiranih i isprešanih PEO3 kompozita jedina se može izvršiti, ali samo do udjela NaAlg od 20 mas% jer se ostali ekstrudirani PEO3 kompoziti nisu mogli pripraviti. Kod isprešanih PEO3 kompozita strižna deformacije C-O-C skupine je za oko 10 cm^{-1} manja, triplet asimetričnog istezanje C-O-C skupine je za oko 100 cm^{-1} (sva tri valna broja) veći, asimetrično istezanje COO^- skupine je za oko 10 cm^{-1} veće od ekstrudiranog PEO3 kompozita. Jedino su im simetrično istezanje COO^- skupine i istezanje OH skupine istih vrijednosti. Ovi rezultati potvrđuju prethodne navode o važnosti postupaka praoblikovanja i njihovog utjecaja na konačna svojstva materija.

3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

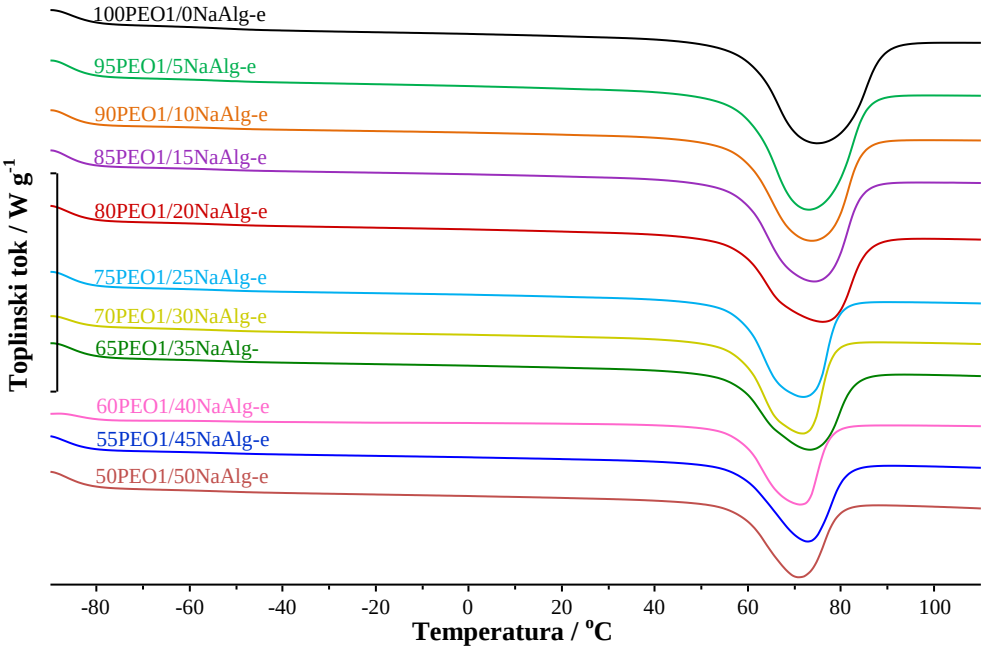
Pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) provedeno je ispitivanje utjecaja različitih udjela biorazgradljivog polimera iz obnovljivih izvora (NaAlg) na toplinska svojstva i kristalnost vodotopljivog PEO različitih molekulnih masa, te ovisnost navedenih svojstava o postupku praoblikovanja. Utjecaj navedenih parametara manifestira se u obliku pomjeranja faznih prijelaza prema nižim ili višim temperaturama, odsustvu ili prisustvu novih prijelaza kojih je bilo ili nije bilo u čistom početnom materijalu, promjeni oblika itd. Toplinska svojstva i kristalnost uvelike utječu na konačna uporabna svojstva polimernih izradaka, te se zbog toga često istražuju. DSC krivulje ekstrudiranih i isprešanih PEO/NaAlg kompozita prikazane su na slikama 20-28. Krivulje su snimljene tijekom prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja ispitaka, a određene karakteristične temperature i topline prijelaza prikazane su u tablicama 6-8. Iz prikazanih krivulja jasno se uočava promjena endoterme taljenja. Utjecaj promjene molekulne mase i različitih postupaka praoblikovanja će se teško moći odrediti jer se, kao što se već spomenulo, dio planiranih uzoraka nije mogao pripremiti na ekstruderu a dio na preši.



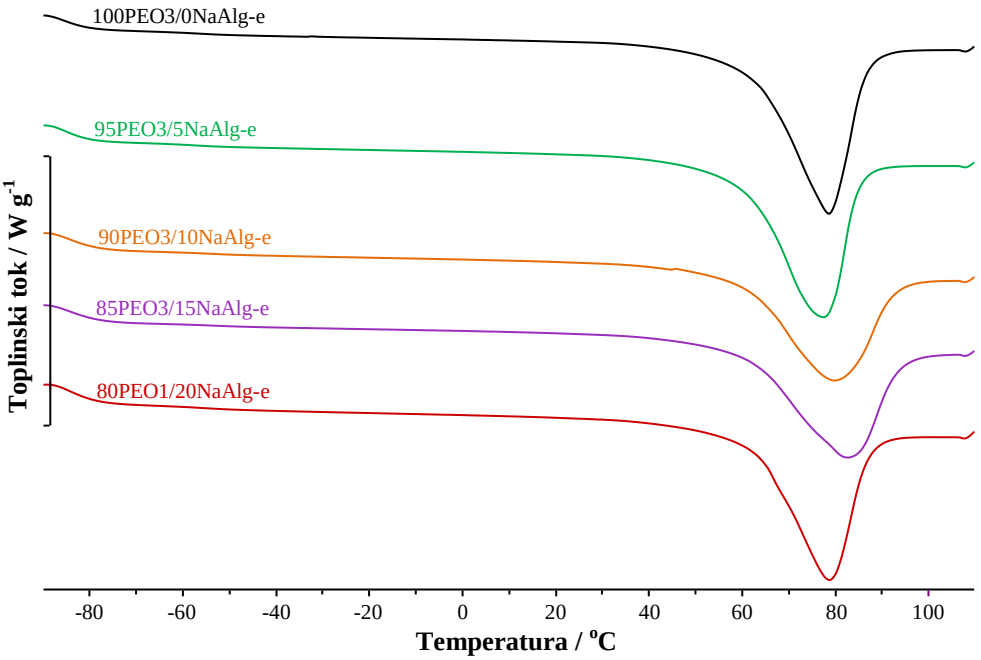
Slika 20. DSC krivulje prvog zagrijavanja ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita



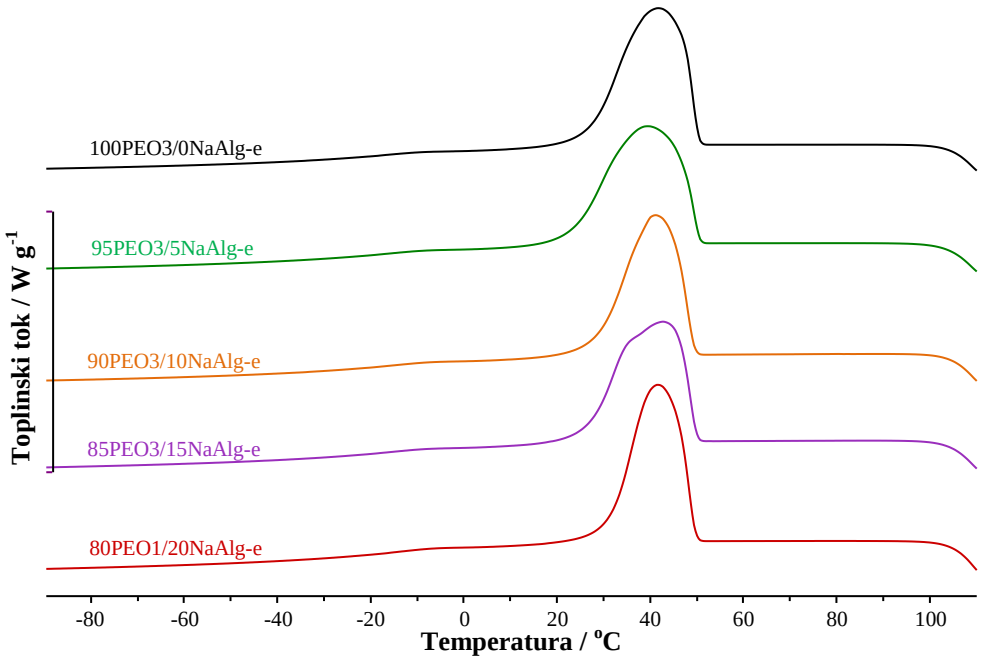
Slika 21. DSC krivulje hlađenja ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita



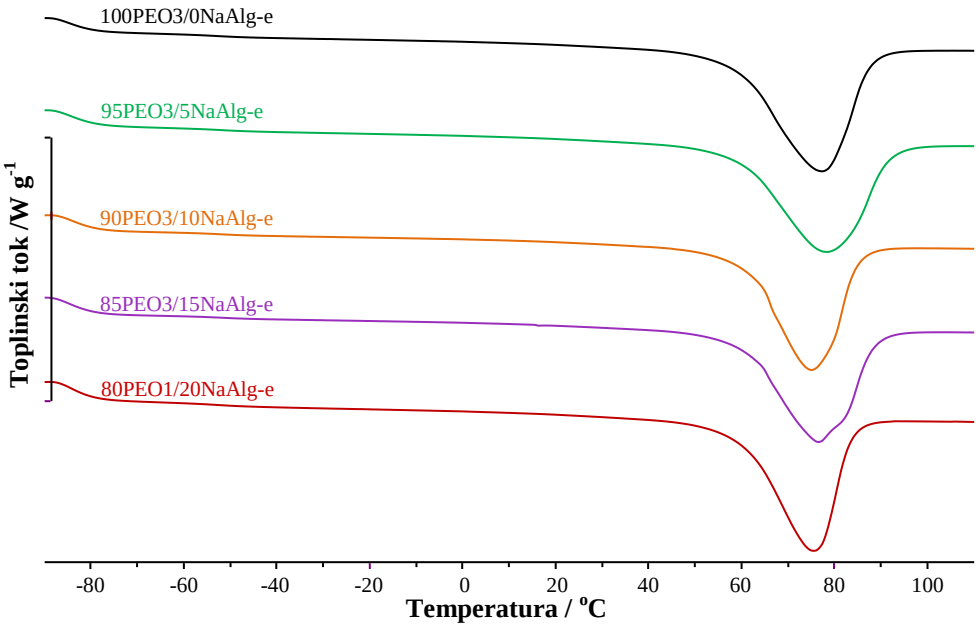
Slika 22. DSC krivulje drugog zagrijavanja ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita



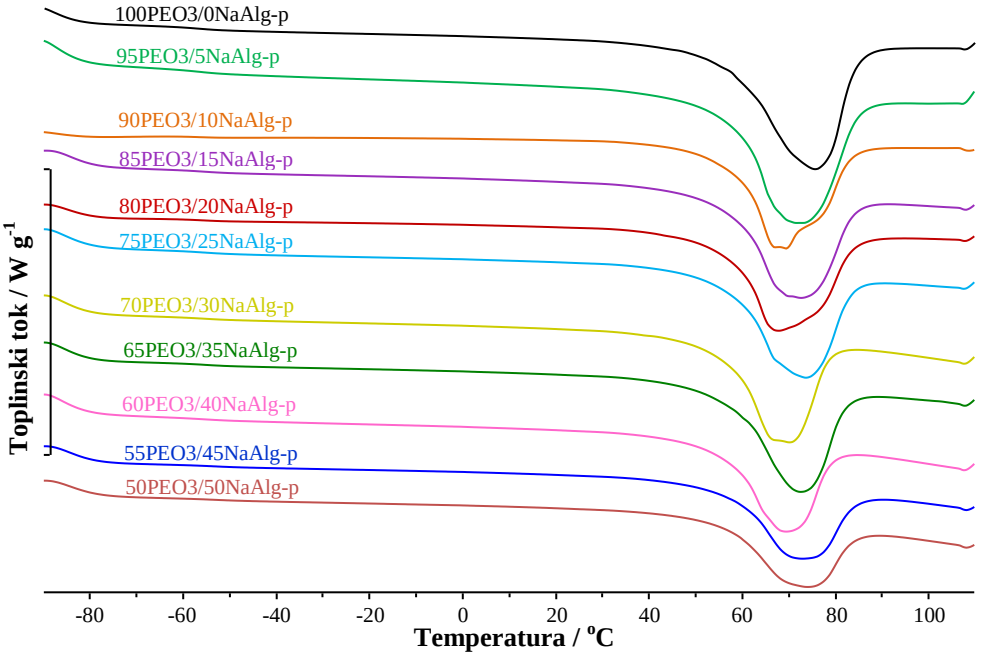
Slika 23. DSC krivulje prvog zagrijavanja ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita



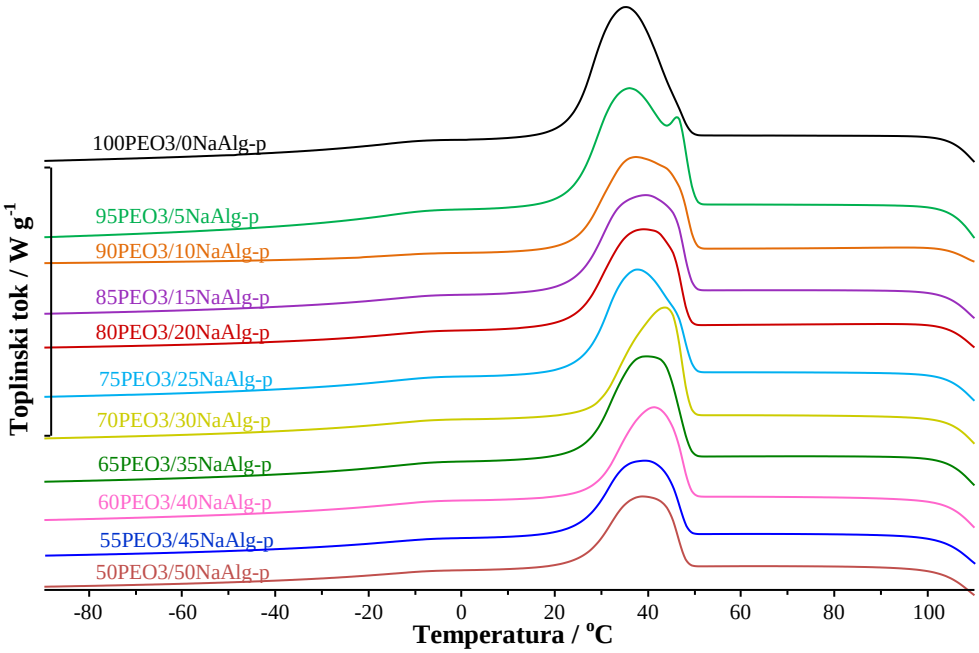
Slika 24. DSC krivulje hlađenja ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita



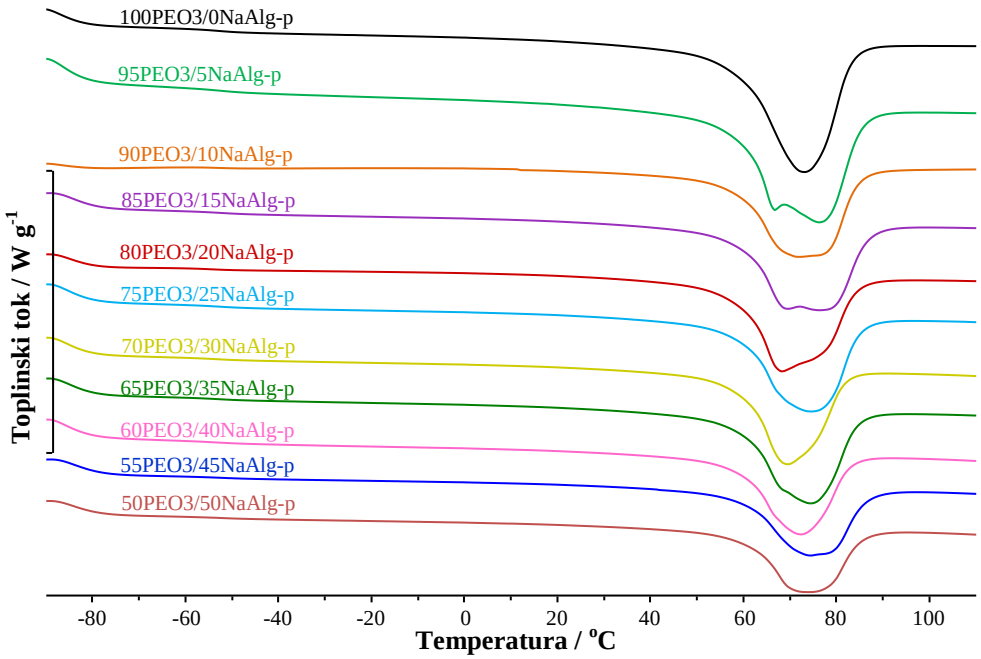
Slika 25. DSC krivulje drugog zagrijavanja ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita



Slika 26. DSC krivulje prvog zagrijavanja isprešanih PEO3/NaAlg kompozita



Slika 27. DSC krivulje hlađenja isprešanih PEO3/NaAlg kompozita



Slika 28. DSC krivulje drugog zagrijavanja isprešanih PEO3/NaAlg kompozita

DSC krivulje prikazane na slikama 20-28 jasno ukazuju na smanjivanje udjela PEO faze u kompozitu koja je odgovorna za pojavu taljenja i kristalizacije, jer se NaAlg ne tali niti kristalizira. Promjena nije proporcionalna udjelu NaAlg faze, tj. PEO faze pa se može zaključiti kako svi uzorci kompozita nisu najbolje homogenizirani ili da zbog konstrukcije i samog načina rada jednopužnog ekstrudera i preše ne dolazi do dobre priprave uzoraka. Javlja se promjena oblika krivulja koja je najviše naglašena kod isprešanih PEO3/NaAlg kompozita kod kojih se pojavljuju ramena na osnovnoj endotermi taljenja ili egzotermi kristalizacije, slike 26-28. Dolazi do pojave više kristalnih modifikacija PEO3-a ili se radi o raspodjeli veličine kristalne faze. Pri određenim udjelima NaAlg dominantne su obje ili više kristalnih modifikacija PEO3-a pa endoterma u svom vršku djeluje razvučeno kao plato. Možda se samo radi o razgradnji PEO3-a tijekom praoblikovanja što se mora potvrditi drugim instrumentalnim tehnikama. Utjecaj molekulnih masa, udjela NaAlg i postupaka praoblikovanja najbolje će se uočiti na toplinskim značajkama određenim iz DSC krivulja PEO-a. One će bolje ukazati da li dolazi ili ne dolazi do promjene toplinskih svojstava i kristalnosti PEO-a. Krivulje prvog zagrijavanja su odraz utjecaja toplinske prošlosti kompozita i utjecaja NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost PEO, a krivulje drugog zagrijavanja predstavljaju samo utjecaj NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost PEO. U tablici 6 prikazane su toplinske značajke prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita, te se u slučaju povezivanja rezultata s rezultatima FT-IR analize mora primarno promatrati prvo zagrijavanje kao odraz utjecaja udjela punila i postupaka praoblikovanja na toplinska svojstva PEO1.

Tablica 6. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita

Uzorak	1. Zagrijavanje				Hlađenje			2. Zagrijavanje						
	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	$-\Delta H_{m1}$ / J g^{-1}	X_{c1} / %	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	ΔH_{mc} / J g^{-1}	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J g^{-1} K^{-1}	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	$-\Delta H_{m2}$ / J g^{-1}	X_{c2} / %
100PEO1/0NaAlg-e	62,55	78,41	163,37	86,9	52,18	45,94	144,76	-58,30	-53,25	0,145	59,23	73,32	149,46	79,5
95PEO1/5NaAlg-e	61,71	73,11	166,06	92,9	52,20	48,57	145,68	-58,46	-52,34	0,136	58,87	71,49	149,94	83,9
90PEO1/10NaAlg-e	61,70	76,05	145,00	85,7	51,53	47,01	129,47	-59,11	-52,61	0,127	57,72	72,43	131,52	77,7
85PEO1/15NaAlg-e	60,17	71,91	140,69	88,0	51,30	45,83	127,85	-57,89	-52,12	0,114	57,60	72,87	129,95	81,3
80PEO1/20NaAlg-e	60,04	71,58	128,60	85,5	49,92	41,52	117,58	-58,41	-51,64	0,131	57,04	74,78	117,83	78,3
75PEO1/25NaAlg-e	59,09	71,14	113,52	80,5	50,02	45,08	105,45	-	-	-	57,49	71,03	104,47	74,1
70PEO1/30NaAlg-e	59,50	70,88	99,47	75,5	49,83	46,34	92,47	-	-	-	57,61	70,76	93,57	71,1
65PEO1/35NaAlg-e	58,38	70,74	102,24	83,6	49,22	42,10	93,81	-	-	-	56,46	72,24	94,35	77,2
60PEO1/40NaAlg-e	59,38	72,73	80,81	71,6	47,91	43,68	77,99	-	-	-	57,34	70,16	76,78	68,0
55PEO1/45NaAlg-e	57,93	71,92	85,17	82,3	46,96	40,28	79,44	-	-	-	57,15	71,70	80,08	77,4
50PEO1/50NaAlg-e	58,96	72,79	75,32	80,1	46,84	40,50	72,76	-	-	-	57,51	69,82	73,24	74,2

Ekstrapolirana početna temperatura taljenja (T_{eim1}) se blago snižava s povećanjem udjela NaAlg u ekstrudiranom PEO1/NaAlg kompozitu s 62,55 na 57,93 °C. Temperatura u vršku endoterme taljenja (T_{pm1}) se također snižava s 78,41 na 71,91 °C ali to se odnosi na povećanje udjela NaAlg do 15 mas%, a daljnjim povećanjem udjela punila vrijednost T_{pm1} ostaje gotovo ista. Ovaj podatak se podudara s rezultatima FT-IR analize koja je utvrdila mogućnost javljanja vodikove veze samo u slučaju ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita s udjelom NaAlg do 15 mas%. Toplina taljenja ($-\Delta H_{m1}$) se snižava s povećanjem udjela NaAlg u ekstrudiranim PEO1/NaAlg kompozitima s 163,37 na 75,32 J g^{-1} što potvrđuje činjenicu da se u kompozitima smanjuje koncentracija tvari koja se tali, tj. kristalizira. Vrijednosti stupnja kristalizacije (X_{c1}) se neovisno o smanjivanju koncentracije, tj. udjela PEO1 u kompozitima nalaze u rasponu 71,6-92,9%, tj. ako se zanemare ekstrudirani PEO1 kompoziti koji predstavljaju iznimke uzrokovane lošijom pripravom onda se X_c nalazi u rasponu 80-88%. Promjena nije pravilna s povećanjem udjela NaAlg, ali jasno ukazuje na laku kristalizaciju PEO1 i u uvjetima kada se nalazi u kompozitima gdje mu druga komponenta može smetati pri formiranju kristalne faze. Dakle, NaAlg u funkciji punila, i pri većim udjelima, ne utječe na pojavljivanje procesa kristalizacije PEO1 tijekom ekstrudiranja. Ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije iz taline (T_{eimc}) se snižava s povećanjem udjela NaAlg s 52,18 na 46,84 ^oC. Kod temperature kristalizacije iz taline u vršku egzoterme (T_{pmc}) također dolazi do snižavanja s povećanjem udjela NaAlg u ekstrudiranim PEO1 kompozitima s 45,94 na 40,50 ^oC, ali se radi o vrlo nepravilnoj promjeni koja je vjerojatno odraz već spomenute lošije priprave kompozita na jednopužnom ekstruderu. U uvjetima hlađenja ekstrudiranih PEO1 kompozita nakon uklanjanja toplinske prošlosti materijala NaAlg odgađa proces kristalizacije PEO1 ali ga ne sprječava. Toplina kristalizacije iz taline (ΔH_{mc}) se povećanjem udjela NaAlg postepeno snižava s 144,76 na 72,76 J g^{-1} uz pojedine iznimke koje opet ukazuju na problem priprave kompozita. Na DSC krivuljama drugog zagrijavanja staklasti prijelaz je slabog intenziteta i stoga se otežano određuju granice prijelaza, pa iako su ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza (T_{eig}), temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (T_{mg}) i pripadajuća promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_p) određeni kod nekih ekstrudiranih PEO1 kompozita neće se uzeti u razmatranje. Uzimajući u obzir homogenost uzoraka odnosno utjecaj lošije priprave kompozita (upitan je sastav kompozita) na jednopužnom ekstruderu može se zaključiti kako je

T_{eim2} oko 57 ^{o}C, a T_{pm2} se malo mijenja i nalazi u rasponu 70-73 ^{o}C što ukazuje da NaAlg nema utjecaja na toplinske značajke PEO1. Vrijednosti -ΔH_{m2} se povećavanjem udjela NaAlg postupno snižavaju s 149,46 na 73,24 J g^{-1}, smanjuje se koncentracija tvari koja se tali. Primjenjujući isti način razmatranja X_c-a kao i kod rezultata dobivenih prvim zagrijavanjem ekstrudiranih PEO1 kompozita može se zaključiti kako se vrijednosti nalaze u rasponu 74-81%. Promjena također nije pravilna s povećanjem udjela NaAlg, ali opet ukazuje na laku kristalizaciju PEO1. Dakle, NaAlg u funkciji punila i pri većim udjelima ne utječe na pojavljivanje procesa kristalizacije PEO1. Dobiveni rezultati u radu M. Jakića, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oskid), na DSC krivuljama drugog zagrijavanja staklasti prijelaz je puno boljeg intenziteta (T_{eig}) pri -56 ^{o}C i (T_{mg}) pri -51 ^{o}C s (Δcp) koji iznosi 0,10 J g^{-1} ^{o}C. Što se tiče ostalih vrijednosti ne uočava se značajno odstupanje u rezultatima.[7] U tablici 7 prikazane su toplinske značajke prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita, te se u slučaju povezivanja rezultata s rezultatima FT-IR analize mora primarno promatrati prvo zagrijavanje kao odraz utjecaja udjela punila i postupaka praoblikovanja na toplinska svojstva PEO3. Ekstrudirani PEO3/NaAlg kompoziti pripremljeni su samo s max. 20 mas% NaAlg, pa ih je jako teško uspoređivati s ekstrudiranim PEO1/NaAlg kompozitima kako bi se odredio utjecaj različitih molekulnih masa na toplinska svojstva i kristalnost kompozita pri istim uvjetima prerade.

Tablica 7 Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita

Uzorak	1. Zagrijavanje				Hlađenje			2. Zagrijavanje						
	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	$-\Delta H_{m1}$ / J g^{-1}	X_{c1} / %	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	ΔH_{mc} / J g^{-1}	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J g^{-1} K^{-1}	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	$-\Delta H_{m2}$ / J g^{-1}	X_{c2} / %
100PEO3/0NaAlg-e	61,51	77,13	149,63	79,5	50,74	42,79	131,16	-57,25	-52,76	0,118	58,22	76,13	132,37	70,4
95PEO3/5NaAlg-e	60,27	75,83	148,43	83,1	50,92	40,35	129,94	-56,41	-51,33	0,125	58,26	77,19	131,48	73,6
90PEO3/10NaAlg-e	60,32	78,48	125,68	74,2	49,81	42,20	114,84	-56,64	-51,66	0,121	60,71	73,75	115,79	68,4
85PEO3/15NaAlg-e	60,41	81,03	130,29	81,5	50,32	43,80	118,88	-56,18	-50,86	0,117	59,46	75,43	120,54	75,4
80PEO3/20NaAlg-e	62,18	77,39	131,37	87,3	50,03	42,76	117,65	-56,83	-52,10	0,135	59,27	74,22	117,65	78,2

Vrijednost T_{eim1} se ne mijenja s povećanjem udjela NaAlg u isprešanim PEO1/NaAlg kompozitu i iznosi oko 60 °C. U slučaju T_{pm1} ona se malo mijenja i nalazi u rasponu 76-81 ^{o}C, ali se radi o vrlo nepravilnoj promjeni koja je i kod ovih kompozita vjerojatno odraz već spomenute lošije priprave kompozita na jednopužnom ekstruderu. Kod -ΔH_{m1} dolazi do snižavanja njezinih vrijednosti s povećanjem udjela NaAlg s 149,63 na 131,37 J g^{-1} što opet potvrđuje činjenicu da se u kompozitima smanjuje koncentracija tvari koja se tali. Vrijednosti X_{c1} se nalaze u rasponu 74-87%. Promjena nije pravilna s povećanjem udjela NaAlg, ali opet ukazuju na laku kristalizaciju PEO sad veće molekulne mase, PEO3. Kod T_{eimc} i T_{pmc} vrijednosti se ne mijenjaju s povećanjem udjela NaAlg i iznose oko 50 ^{o}C i 42 ^{o}C. U uvjetima hlađenja ekstrudiranih PEO3 kompozita nakon uklanjanja toplinske prošlosti materijala NaAlg ne utječe na proces kristalizacije PEO3, ali imajući na umu da su pripravljeni kompoziti samo do 20 mas% NaAlg. Za ΔH_{mc} se može reći da se povećanjem udjela NaAlg postepeno snižava s 131,16 na 117,65 J g^{-1}. Na DSC krivuljama drugog zagrijavanja ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita staklasti prijelaz je također slabog intenziteta kao i kod ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita, pa se iz tog razloga nije uzeo u razmatranje. Vrijednost T_{eim2} je kod svih pripravljenih ekstrudiranih PEO3/NaAlg oko 59 ^{o}C. Uzimajući u obzir homogenost uzoraka odnosno utjecaj lošije priprave i ovih kompozita na jednopužnom ekstruderu može se zaključiti kako se T_{pm2} malo mijenja i nalazi u rasponu 74-78 ^{o}C. Vrijednosti -ΔH_{m2} se povećavanjem udjela NaAlg postupno snižavaju s 132,37 na 117,65 J g^{-1}, smanjuje se koncentracija tvari koja se tali. Određene vrijednosti toplinskih značajki ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita nakon uklanja toplinske prošlosti materijala ukazuju da NaAlg nema utjecaja na toplinske značajke ekstrudiranog PEO3. Primjenjujući isti način razmatranja X_c-a kao i kod rezultata dobivenih prvim i drugim zagrijavanjem ekstrudiranih PEO1 kompozita može se zaključiti kako se vrijednosti nalaze u rasponu 74-78%. Promjena također nije pravilna s povećanjem udjela NaAlg, ali opet ukazuje na laku kristalizaciju PEO3. U radu M. Jakića, kod ektrudiranja čistog PEO3 također dolazi do pojave staklišta, identično onom za čisti PEO1 čime je pokazano da molekulska masa ne utječe na temperaturu staklastog prijelaza.[7]

U tablici 8 prikazane su toplinske značajke prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja isprešanih PEO3/NaAlg kompozita, te se u slučaju povezivanja rezultata s rezultatima FT-IR analize također mora primarno promatrati prvo zagrijavanje kao odraz utjecaja udjela punila i postupaka praoblikovanja na toplinska svojstva PEO3.

Tablica 8. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja isprešanih PEO3/NaAlg kompozita

Uzorak	1. Zagrijavanje				Hlađenje			2. Zagrijavanje						
	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	$-\Delta H_{m1}$ / J g^{-1}	X_{c1} / %	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	ΔH_{mc} / J g^{-1}	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J $g^{-1}K^{-1}$	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	$-\Delta H_{m2}$ / J g^{-1}	X_{c2} / %
100PEO3/0NaAlg-p	56,68	74,38	125,76	66,9	48,65	35,83	118,07	-57,48	-52,59	0,175	57,85	72,04	120,52	64,1
95PEO3/5NaAlg-p	58,15	70,22	132,43	74,1	42,17	36,88 46,76	123,24	-57,16	-52,07	0,198	37,18	75,31	126,26	70,7
90PEO3/10NaAlg-p	58,41	68,59 66,27 75,37	101,57	60,0	50,29	37,95	94,81	-56,55	-52,74	0,054	58,16	71,39 75,84	98,36	58,1
85PEO3/15NaAlg-p	58,19	71,39 69,53	100,96	63,1	49,72	40,06	99,10	-56,83	-51,96	0,124	73,38	75,56 68,77	101,94	63,8
80PEO3/20NaAlg-p	57,52	66,68	102,71	68,3	49,13	39,56	94,01	-58,69	-55,08	0,083	58,89	67,41 73,87	97,95	65,1
75PEO3/25NaAlg-p	58,20	72,39 66,10	97,98	69,5	49,94	38,44	95,33	-57,50	-51,98	0,139	59,07	73,51	96,92	68,7
70PEO3/30NaAlg-p	56,88	69,08 66,47	83,37	63,3	49,27	44,48	80,08	-57,96	-52,70	0,117	59,46	68,87	80,76	61,3
65PEO3/35NaAlg-p	57,64	71,39	91,41	74,8	49,37	40,09	89,18	-57,30	-52,57	0,118	59,33	73,53 67,82	91,61	74,9
60PEO3/40NaAlg-p	57,07	68,23	70,20	62,2	49,49	41,97	71,29	-57,11	-51,52	0,112	59,03	71,67	71,58	63,4
55PEO3/45NaAlg-p	58,42	71,13	63,97	61,8	48,72	39,72	69,21	-57,14	-51,77	0,097	59,32	73,57 76,61	69,01	66,7
50PEO3/50NaAlg-p	57,14	72,53	57,05	60,7	48,49	39,32	63,28	-56,52	-51,68	0,091	60,86	72,64	60,89	64,7

Vrijednost T_{eim1} se ne mijenja s povećanjem udjela NaAlg u isprešanim PEO3/NaAlg kompozitima i iznosi oko 58 °C. Međutim, kod prethodne analize izgleda DSC krivulja navedenih kompozita uočena je pojava ramena (do tri) na osnovnoj endotermi taljenja kod nekih uzoraka. Uočena ramena čine analizu promjene T_{pm1} s povećanjem udjela NaAlg nemogućom, ali ukazuju na možebitnu pojavu više kristalnih modifikacija PEO3-a, raspodjeli veličine kristalne faze ili razgradnji materijala. I $-\Delta H_{m1}$ je pod utjecajem navedene pojave ali se općenito može reći da se snižava s povećanjem udjela NaAlg u kompozitima s 125,76 na 57,05 J g^{-1} što opet potvrđuje činjenicu da se u kompozitima smanjuje koncentracija tvari koja se tali. Vrijednosti X_{c1} se nalaze u rasponu 60,7-74,8%, tj. ako se zanemare isprešani PEO1 kompoziti koji predstavljaju iznimke uzrokovane lošijom pripravom onda se X_c nalazi u rasponu 60-69%. Promjena nije pravilna s povećanjem udjela NaAlg, ali i kod ovih kompozita ukazuje na laku kristalizaciju PEO3. NaAlg kao polimerno punilo ne utječe na pojavljivanje procesa kristalizacije iz taline PEO3 nakon uklanjanja toplinske prošlosti materijala. Vrijednosti T_{eimc} se ne mijenjaju povećanjem udjela NaAlg u isprešanim PEO3/NaAlg kompozitima i iznose oko 49 ^oC, a kod T_{pmc} se opet uočava problem zbog pojave ramena na egzotermi kristalizacije iz taline. Uzimajući u obzir pojavu ramena i utjecaj loših uvjeta prešanja na uzorke PEO3/NaAlg kompozita (homogenost uzoraka) uočava se nepravilna promjena T_{pmc} s povećanjem udjela NaAlg u rasponu od 36-40 ^oC, ne uzimajući iznimke u razmatranje. Kod ΔH_{mc} se povećanjem udjela NaAlg postepeno snižava vrijednost s 118,07 na 63,28 J g^{-1} uz pojedine iznimke koje opet ukazuju na problem priprave kompozita. I na DSC krivuljama drugog zagrijavanja isprešanih PEO3/NaAlg kompozitima staklasti prijelaz je slabog intenziteta i otežano su određene granice prijelaza, pa nije uzet u razmatranje. Ako se zanemare iznimke uslijed lošije homogenosti uzoraka kao odraz lošije priprave kompozita na preši može se zaključiti kako je T_{eim2} oko 59 ^oC. I kod taljenja isprešanih PEO3/NaAlg kompozitima nakon uklanjanja toplinske prošlosti materijala javljaju se ramena na endotermi taljenja što također otežava određivanje T_{pm2}, ali bi se moglo reći da se vrijednosti temperatura nalaze u rasponu 71-76 ^oC. Promjena nije velika i još je nepravilna s povećanjem udjela NaAlg u kompozitu, što samo ukazuje na jako mali utjecaj NaAlg na toplinska svojstva isprešanog PEO3, ali vjerojatno je došlo do razgradnje PEO3. Vrijednosti $-\Delta H_{m2}$ se povećavanjem udjela NaAlg postupno snižavaju s 120,52 na 60,89 J g^{-1}, smanjuje se koncentracija tvari koja se tali. Primjenjujući isti način razmatranja X_c-a kao i kod rezultata dobivenih prvim i drugim zagrijavanjem ekstrudiranih PEO1 kompozita može

se zaključiti kako se vrijednosti nalaze u rasponu 61-68%. Promjena također nije pravilna s povećanjem udjela NaAlg, ali opet ukazuje na laku kristalizaciju PEO3. NaAlg ne utječe na pojavljivanje procesa kristalizacije PEO3.

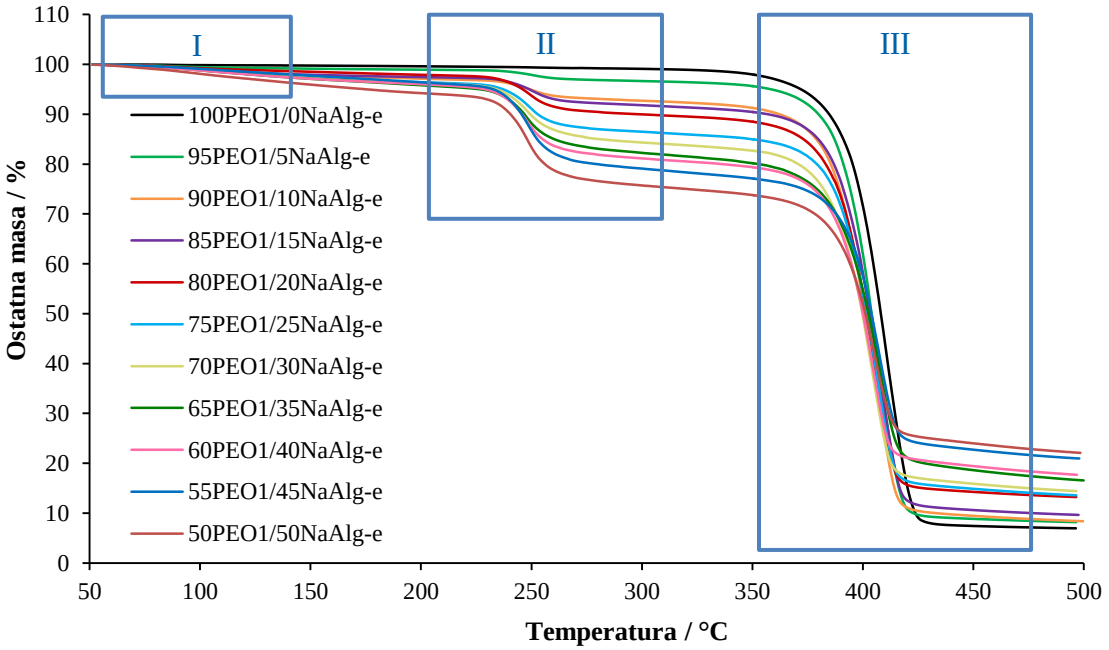
Ako se u razmatranje uzmu kompoziti do 20 mas% onda se utjecaji svih istraživanih faktora na toplinska svojstva i kristalnost PEO mogu odrediti. Međutim, ovaj raspon sastava nije dovoljan pokazatelj jer se tu radi o svega pet uzoraka od kojih je jedan čisti PEO a ostala četiri su kompoziti s prirastom udjela NaAlg od svega 5 mas%, imajući na umu navedene probleme homogenosti kompozita. Razlika u utjecaju molekulnih masa je mala i može se zanemariti, a utjecaj različitih postupaka praoblikovanja se ne može zanemariti. Vrijednosti istraživanih temperatura su manje kao i topline taljenja kod isprešanih PEO3/NaAlg kompozita nego kod ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompozita, a najveća se razlika uočava kod stupnja kristalnosti koji je manji kod isprešanih PEO3/NaAlg kompozita.

Rezultati DSC analize ukazuju kako NaAlg ne remeti toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Vjerojatno samo dolazi do promjene kristalne faze, tj. javljaju se različite kristalne modifikacije PEO ili je došlo do razgradnje PEO uslijed uvjeta koji se odvijaju tijekom postupaka prerade (zagrijavanja/hlađenje materijala), ali ova tvrdnja zahtijeva dodatna ispitivanja koja će ih potvrditi ili pobiti. Važno je uzeti u obzir i različitu geometriju uzoraka kompozita dobivenih na ekstruderu i preši koja uvelike može utjecati na DSC analizu, ali kako se nije mogla izvršiti pouzdana usporedba različitih postupaka prerade ovaj dio istraživanja je zanemaren. Naznake mogućih interakcija komponenata kompozita nazire se samo kod ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita s udjelom NaAlg do 15 mas%, što bi moglo polučiti boljim svojstvima ovih kompozita. Svi zadani sastavi kompozita nisu se mogli izraditi različitim postupcima praoblikovanja. Ekstrudiranje je pogodnije za PEO1/NaAlg kompozite a prešanje za PEO3/NaAlg kompozite jer su se u njihovom slučaju mogli izraditi svi zadani udjeli NaAlg. Ipak, ekstruzijom se uspjelo pripraviti bar nekoliko PEO3/NaAlg kompozita za razliku od PEO1/NaAlg kompozita na preši. Vremena zadržavanja smjesa na zadanim temperatura kod prešanja su dosta duga, a razlog ne može samo biti u lošijem prijenosu topline što je zanimljivo za buduća istraživanja. Tijekom ekstrudiranja dolazi do smičnih naprezanja kojih nema kod prešanja pa su možda potrebna duža vremena zadržavanja u preši kako bi se postigli kvalitetni izradci i to možda bez pojavljivanja razgradnje materijala. Sve navedeno bi moglo prouzročiti razgradnju PEO-a, ali to treba dalje istražiti. Uporabom boljeg ekstrudera možda bi se problem priprave kompozita

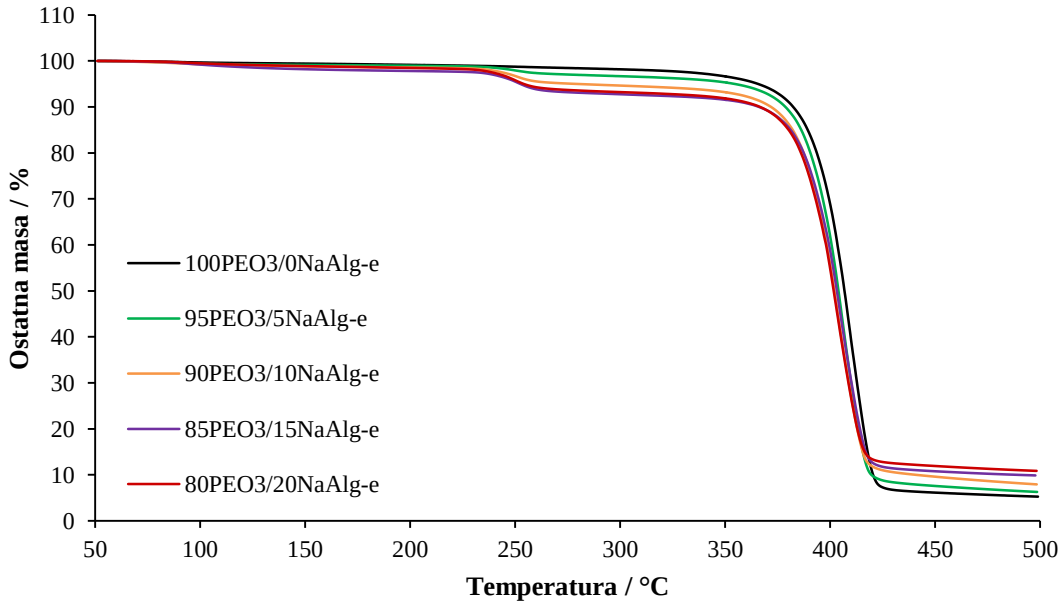
ekstruzijom uklonio. Osim biranja komponenata prilikom izrade nekih kompozita, te uvjeta prerade jako je važno odabrati najbolji postupak praoblikovanja kako bi se dobili što bolji izradci. Ukoliko se s ovim kompozitima ide u smjeru priprave polimernih membrana na način da bi se polimerno punilo nakon priprave kompozita uklonilo npr. otapanjem s neotapalom za PEO onda je svakako dobro da ne dolazi do utjecaja NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost PEO, jer bi NaAlg samo poslužio kao alat u izradi membrane od PEO. Buduća istraživanja treba usmjeriti na pripravu filmova nakon miješanja komponenata s ekstruderom pomoću preše i kako dodatni korak utječe na toplinska i ostala svojstva kompozita.

3.3 Neizotermna termogravimetrija

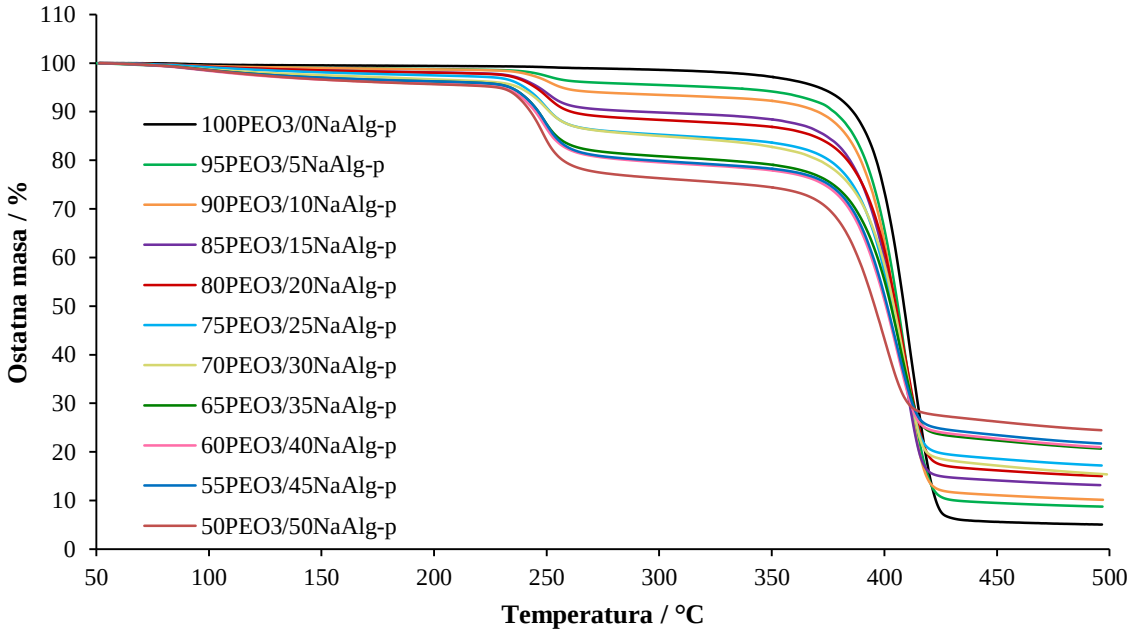
Toplinska postojanost materijala treba biti dobro poznata u složenim sustavima kao što su PEO/NaAlg kompoziti, ne samo zbog njihove prerade već i zbog konačne primjene. PEO/NaAlg kompoziti razgrađuju se u više stupnjeva razgradnje kao što je i označeno na TG i DTG krivuljama prikazanim na slikama 29-34 (rimski brojevi I.-III. označavaju stupnjeve razgradnje za određena temperaturna područja razgradnje, tj. pojedine komponente kompozita; I. se odnosi na vodu iz NaAlg, II. na NaAlg, a III. na PEO). PEO i NaAlg se prije postupaka praoblikovanja nisu sušili zbog što manje toplinske obrade prahova, pa iako su prošli toplinsku obradu tijekom prerade došlo je do zaostajanja voda koja se primarno odnosi na vlagu iz NaAlg. NaAlg ima tendenciju zadržavanja vode unutar svoje molekulne strukture. Iznos je 1-5% i povećava se s povećanjem udjela NaAlg. Problem se ubuduće može riješiti sušenjem samo NaAlg prije postupka praoblikovanja. Prvi stupanj se neće uzeti u obzir kao stupanj razgradnje već samo kao stupanj sušenja kompozita. Prikazane TD i DTG krivulje također ukazuju na već spomenuti problem homogenosti kompozita, tj. utjecaja uvjeta tijekom prerade na homogenost dobivenih kompozita u vidu skoro preklopljenih krivlja. Određene toplinske značajke prikazane su u tablicama 9-13.



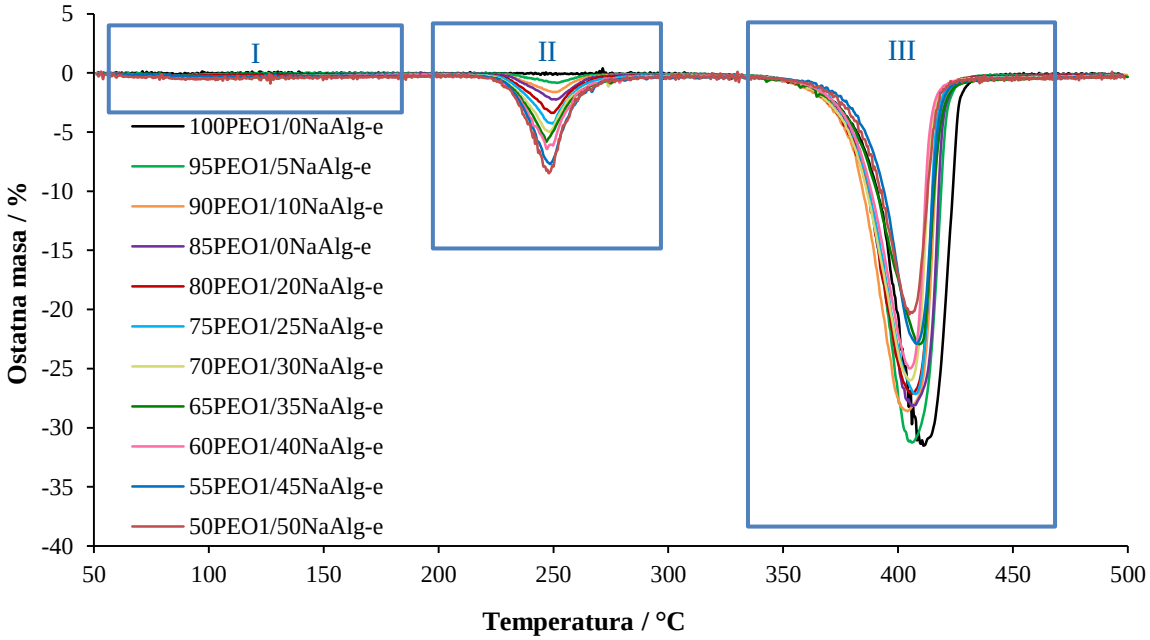
Slika 29. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO1/NaAlg kompozita pripremljenih ekstrudiranjem



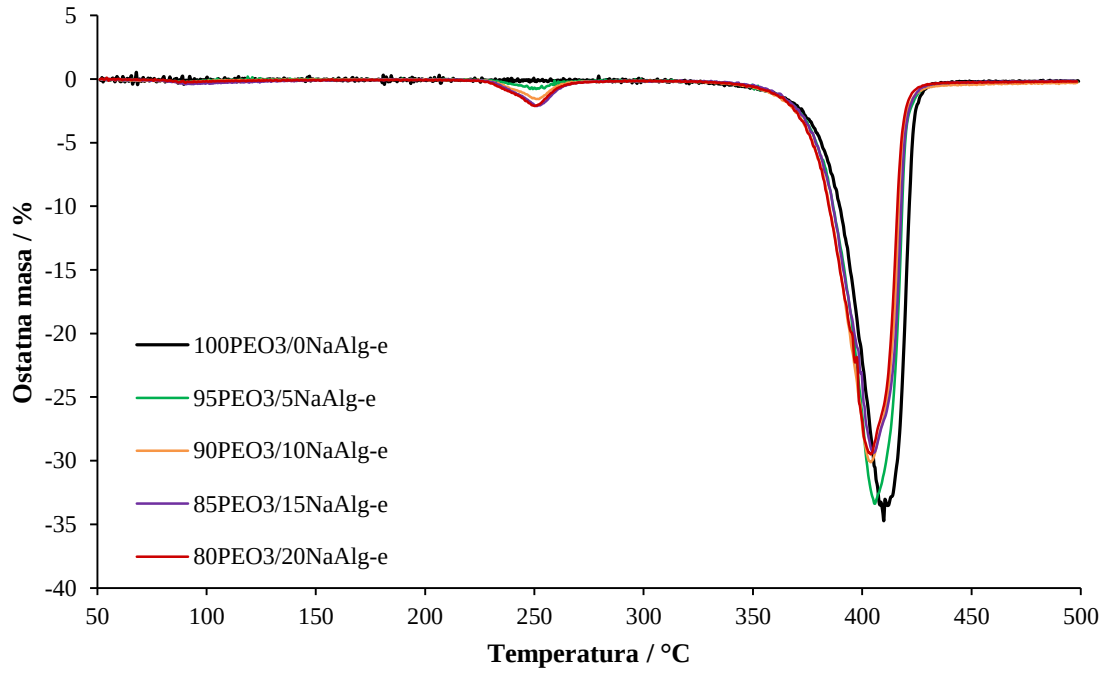
Slika 30. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO3/NaAlg kompozita pripremljenih ekstrudiranjem



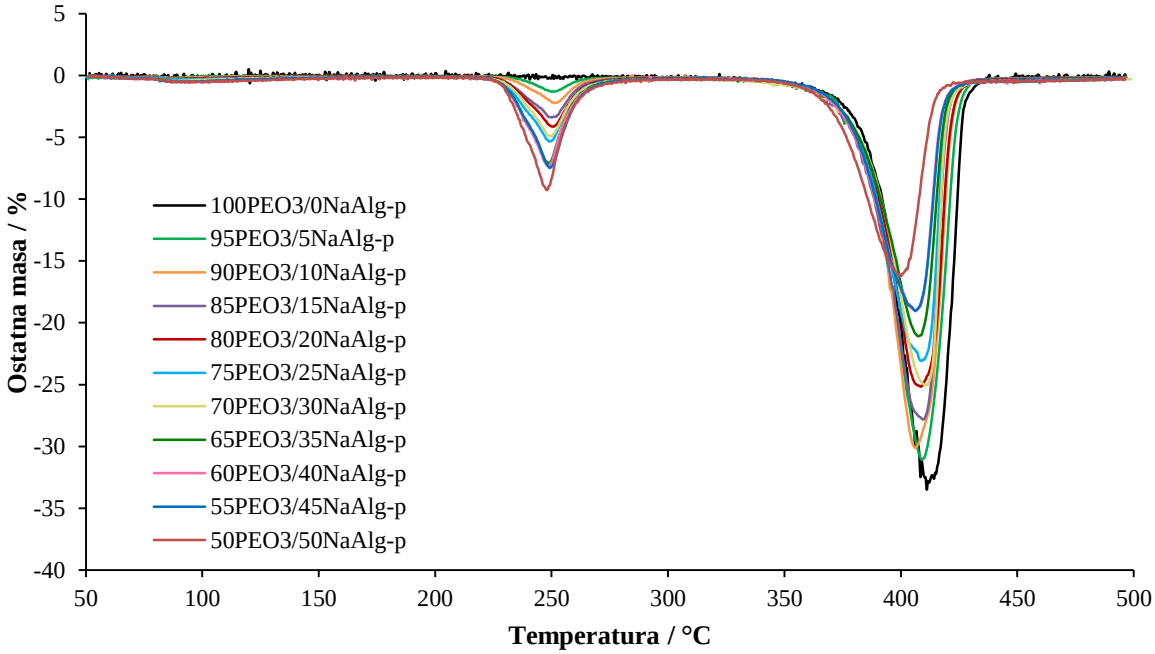
Slika 31. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO3/NaAlg kompozita pripremljenih prešanjem



Slika 32. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO1/NaAlg kompozita pripremljenih ekstrudiranjem



Slika 33. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO3/NaAlg kompozita pripremljenih ekstrudiranjem



Slika 34. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PEO3/NaAlg kompozita pripremljenih prešanjem

Tablica 9. Značajke TG i DTG krivulja PEO1/NaAlg kompozita s 0-25 mas% NaAlg pripremljenih ekstrudiranjem

Uzorak	**Temperaturno područje**	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dT)_{max}$ / %° C^{-1}	Δm / %	m_f / %
100PEO1/0NaAlg-e	III	372,0	391,8	99,96	411,6	39,01	-31,38	93,05	6,95
95PEO1/5NaAlg-e	I	358,5	70,7	99,99	87,4	99,65	-0,24	0,94	8,19
	II		235,3	99,07	250,9	97,83	-0,80	2,47	
	III		389,2	96,58	405,9	43,75	-31,26	88,40	
90PEO1/10NaAlg-e	I	249,4	73,4	99,98	90,4	99,34	-0,41	2,46	8,37
	II		232,7	97,56	250,7	94,80	-1,61	4,88	
	III		386,2	92,76	404,3	40,48	-28,59	84,29	
85PEO1/15NaAlg-e	I	249,0	71,4	99,99	88,2	99,40	-0,40	2,40	9,64
	II		237,7	97,64	250,9	94,58	-2,28	6,08	
	III		389,6	91,48	406,6	39,96	-28,06	81,88	
80PEO1/20NaAlg-e	I	246,0	65,4	99,92	88,9	99,48	-0,23	1,78	13,23
	II		235,8	98,36	250,7	93,52	-3,32	8,53	
	III		386,6	89,81	405,9	38,38	-27,10	76,46	
75PEO1/25NaAlg-e	I	237,2	68,8	99,99	88,4	99,27	-0,41	3,23	13,56
	II		236,2	96,84	249,1	91,49	-4,25	10,67	
	III		388,2	85,96	407,9	33,37	-27,14	72,54	

Tablica 10. Značajke TG i DTG krivulja PEO1/NaAlg kompozita s 30-50 mas% NaAlg pripremljenih ekstrudiranjem

Uzorak	**Temperaturno područje**	**$T_{5\%}$ / °C**	**T_{onset} / °C**	**m_{onset} / %**	**T_{max} / °C**	**m_{max} / %**	**$(dm/dT)_{max}$ / % °C $^{-1}$**	**Δm / %**	**m_f / %**
70PEO1/30NaAlg-e	I	234,1	69,9	100,00	91,6	99,13	-0,43	3,18	14,41
	II		235,2	96,74	248,5	90,47	-4,96	12,88	
	III		386,3	83,95	405,9	34,20	-25,92	69,54	
65PEO1/35NaAlg-e	I	226,9	66,8	100,00	92,8	99,10	-0,39	3,69	16,55
	II		236,8	96,19	247,2	89,75	-5,73	14,64	
	III		389,3	81,59	409,4	35,10	-22,94	65,123	
60PEO1/40NaAlg-e	I	229,1	67,2	100,00	89,3	99,17	-0,39	3,43	17,68
	II		235,7	96,76	247,3	89,08	-6,41	15,98	
	III		387,7	80,48	405,6	36,66	-24,95	62,91	
55PEO1/45NaAlg-e	I	232,8	68,7	99,99	109,2	98,83	-0,28	2,83	20,94
	II		236,2	97,08	248,9	87,57	-7,68	18,80	
	III		392,1	78,49	408,0	40,61	-22,90	57,42	
50PEO1/50NaAlg-e	I	175,3	64,0	99,98	95,8	98,32	-0,52	4,84	22,07
	II		235,9	95,06	248,0	85,01	-8,46	19,95	
	III		388,5	75,12	405,2	42,09	-20,19	53,12	

Tablica 11. Značajke TG i DTG krivulja PEO3/NaAlg kompozita pripremljenih ekstrudiranjem

Uzorak	**Temperaturno područje**	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dT)_{max}$ / % °C $^{-1}$	Δm / %	m_f / %
100PEO3/0NaAlg-e	III	365,7	392,1	100,00	410,2	38,83	-33,97	94,74	5,26
95PEO3/5NaAlg-e	I	354,6	60,9	99,99	91,1	99,59	-0,07	0,96	6,28
	II		237,2	98,90	250,4	97,92	-0,78	2,41	
	III		390,6	96,59	406,1	43,12	-38,24	90,34	
90PEO3/10NaAlg-e	I	279,4	70,5	99,96	89,5	99,48	-0,28	1,26	7,92
	II		237,2	98,78	251,5	96,50	-1,572	4,24	
	III		388,00	94,48	403,9	44,58	-30,12	86,57	
85PEO3/15NaAlg-e	I	252,6	77,2	100,00	91,0	99,52	-0,38	2,09	9,87
	II		238,2	97,92	251,2	95,27	-2,12	5,25	
	III		389,3	92,81	405,3	43,75	-29,37	82,78	
80PEO3/20NaAlg-e	I	254,2	72,5	100,00	89,4	99,73	-0,18	1,26	10,86
	II		237,0	98,79	250,4	95,73	-2,12	5,66	
	III		387,4	92,98	403,8	44,10	-29,54	82,22	

Tablica 12. Značajke TG i DTG krivulja PEO3/NaAlg kompozita s 0-25 mas% NaAlg pripremljenih prešanjem

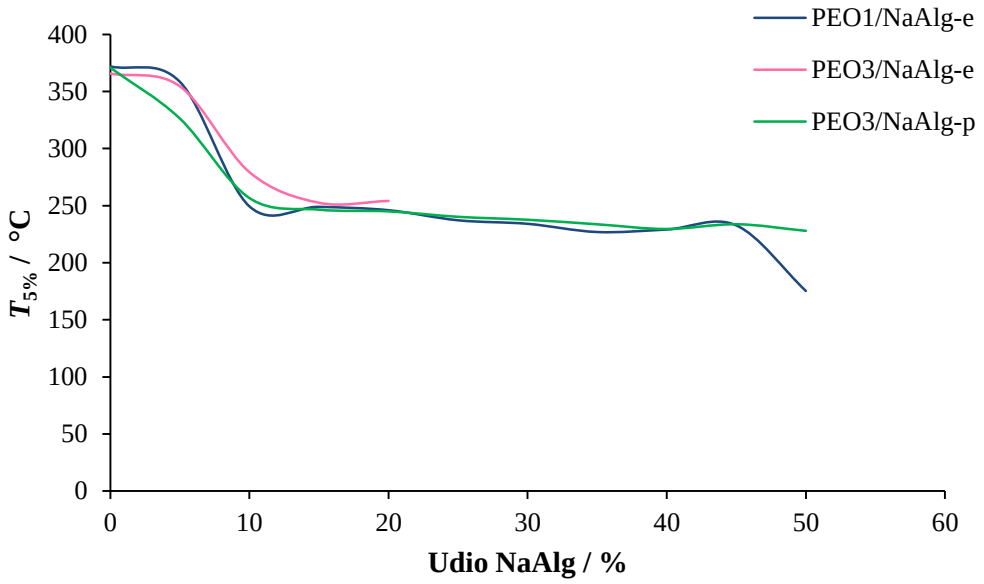
Uzorak	Temperaturno područje	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dT)_{max}$ / % °C $^{-1}$	Δm / %	m_f / %
100PEO3/0NaAlg-p	III	370,9	392,5	99,90	411,6	40,43	-32,82	94,94	5,06
95PEO3/5NaAlg-p	II	326,4	230,8	99,84	251,1	97,21	-1,31	4,74	8,75
	III		391,6	95,31	409,4	99,37	-31,04	86,52	
90PEO3/10NaAlg-p	I	256,7	65,5	99,98	87,0	99,62	-0,19	1,10	10,14
	II		237,7	99,07	250,9	96,13	-2,20	5,59	
	III		390,4	93,34	406,6	44,03	-30,07	83,16	
85PEO3/15NaAlg-p	I	246,5	69,3	100,0	87,1	99,51	-0,30	1,64	13,17
	II		237,5	98,44	250,4	93,76	-3,44	8,65	
	III		390,1	89,74	409,8	33,87	-27,81	76,54	
80PEO3/20NaAlg-p	I	245,0	68,7	99,99	87,1	99,58	-0,26	1,64	15,02
	II		237,5	98,34	250,4	93,03	-4,11	10,33	
	III		390,1	88,16	408,9	40,47	-25,13	73,00	
75PEO3/25NaAlg-p	I	240,3	68,8	100,0	88,9	99,47	-0,29	2,17	17,21
	II		237,0	97,82	248,9	91,40	-5,34	13,00	
	III		388,6	84,76	409,2	36,83	-23,07	67,61	

Tablica 13. Značajke TG i DTG krivulja PEO3/NaAlg kompozita s 30-50 mas% NaAlg pripremljenih prešanjem

Uzorak	**Temperaturno područje**	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dT)_{max}$ / % °C $^{-1}$	Δm / %	m_f / %
70PEO3/30NaAlg-p	I	237,7	66,2	99,99	86,0	99,27	-0,40	2,78	15,38
	II		236,5	97,19	248,3	91,44	-4,89	12,61	
	III		390,8	84,71	410,6	34,48	-25,06	69,22	
65PEO3/35NaAlg-p	I	233,7	69,4	100,0	93,5	98,90	-0,49	3,56	20,68
	II		237,3	96,4	249,0	88,15	-7,15	16,04	
	III		388,1	80,35	408,1	39,17	-21,05	59,79	
60PEO3/40NaAlg-p	I	229,6	69,5	99,99	90,5	98,90	-0,51	3,99	20,98
	II		236,8	96,02	248,8	87,42	-7,31	16,04	
	III		386,4	79,01	406,8	38,63	-19,01	59,79	
55PEO3/45NaAlg-p	I	233,7	70,1	100,0	88,9	99,06	-0,52	3,48	21,73
	II		237,9	96,53	249,2	87,99	-7,48	17,07	
	III		386,0	79,48	406,8	39,52	-19,01	57,72	
50PEO3/50NaAlg-p	I	228,0	66,6	99,99	93,4	98,85	-0,45	4,06	24,46
	II		237,1	95,82	247,9	86,02	-9,32	20,07	
	III		379,5	75,80	400,0	43,35	-16,13	51,41	

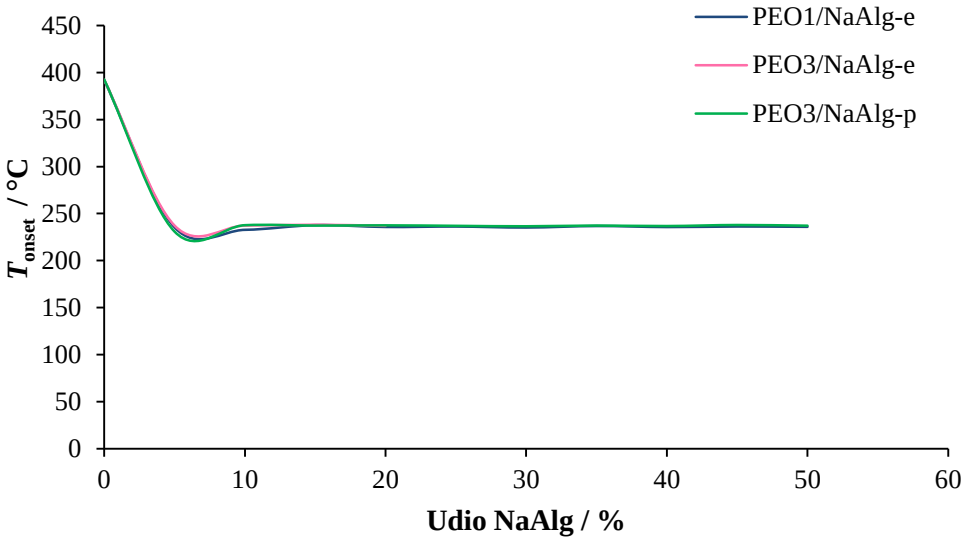
Istraživanje provedeno od strane Çaykaraae i sur. ukazuje da neovisno o kojoj se molekulnoj masi radi PEO imaju jedan stupanj razgradnje, dok se kod PEO/NaAlg kompozita jasno primjećuju dva stupnja razgradnje na TG i DTG krivuljama. Gubitak mase PEO-a im počinje u području od 360 do 395 ^{o}C, dok im se NaAlg počinje razgrađivati ranije, u temperaturnom području od 229 ^{o}C do 243 ^{o}C.[1] Cilj ovog rada bio je pripraviti ekstrudirane i isprešane kompozite pri čemu se uspješno dobio ekstrudat čistog PEO1 i PEO3 te isprešani čisti PEO3, a priprava isprešanog čistog PEO1 i čistog NaAlg-a bilo kojim postupkom praoblikovanja bila je neuspješna. Iz navedenih razloga provedena je analiza toplinske postojanosti samo uspješno pripremljenih uzoraka. Ekstrudirani PEO1 i PEO3, te isprešani PEO3 razgrađuju se u jednom stupnju razgradnje. Ekstrudirani PEO1 u području 350-450 ^{o}C, ekstrudirani PEO3 350-440 ^{o}C, te isprešani PEO3 u području 375-440, slike 29-34. Uspoređujući s prethodno spomenutim istraživanjem uviđa se veća stabilnost PEO-a ovog istraživanja. U slučaju istraživanja provedenog od strane Jakića, temperaturna područja ekstrudiranih PEO1 i PEO3 podudaraju se s temperaturnim područjima ovog istraživanja.[7] Vrijednosti temperature pri kojoj ispitak gubi 5% početne mase ($T_{5\%}$) za ekstrudirane čiste PEO1 i PEO3 te isprešani PEO3 iznose 372,0, 365,7 i 370,9 °C. Temperature početaka razgradnje (T_{onset}) im iznose 391,8, 392,1 i 392,5 °C, a temperature pri maksimalnoj brzini (T_{max}) 411,6, 410,2 i 411,6 ^{o}C. Vrijednosti mase ispitka pri temperaturi početka razgradnje (m_{onset}) iznose 99,96, 100,00 i 99,90 %, mase ispitaka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje (m_{max}) iznose 39,01, 38,83 i 40,43 %, a ostatne mase (m_f) 6,95, 5,26 i 5,06 %. Maksimalne brzine razgradnje ((dm/dT)$_{max}$) iznose 31,38, 33,97 i 3,45 % ^{o}C^{-1} iz čega se može zaključiti da promjenom postupka praoblikovanja nije došlo do značajne razlike u parametrima toplinske postojanosti različitih molekulnih masa PEO. Jedino se kod maksimalne brzine razgradnje uočava jako mala vrijednost kod isprešanog PEO3 (3,45 % °C^{-1}) i trebala bi se dalje istražiti. Jakić je u svom istraživanju također potvrdio kako nema razlike u toplinskoj postojanosti te određenim toplinskim značajkama između ekstruduiranih čistih PEO1 i PEO3,[7] a ti se rezultati dobro slažu s rezultatima ovog istraživanja. Na slikama 35-46 dodatno su prikazane neke toplinske značajke TG i DTG krivulja kompozita kako bi se lakše uočio utjecaj različitih postupaka praoblikovanja, različitih molekulnih masa PEO-a i različitog udjela NaAlg-a na toplinsku postojanost PEO/NaAlg kompozita razmatrajući II. i III. stupanj razgradnje, a što nije lako uočljivo u tablicama 9-13. I ovdje treba napomenutu problem priprave svih zadanih sastava kompozita s različitim postupcima

praoblikovanja i različitim molekulnim masama kod njihove usporedbe. Pokušat će se barem uvidjeti trend promjene. Usporedba dobivenih rezultat nije se mogla izvršiti s literaturnim podacima jer se ovakvo istraživanje prije nije provelo ni kod drugih polimernih sustava.



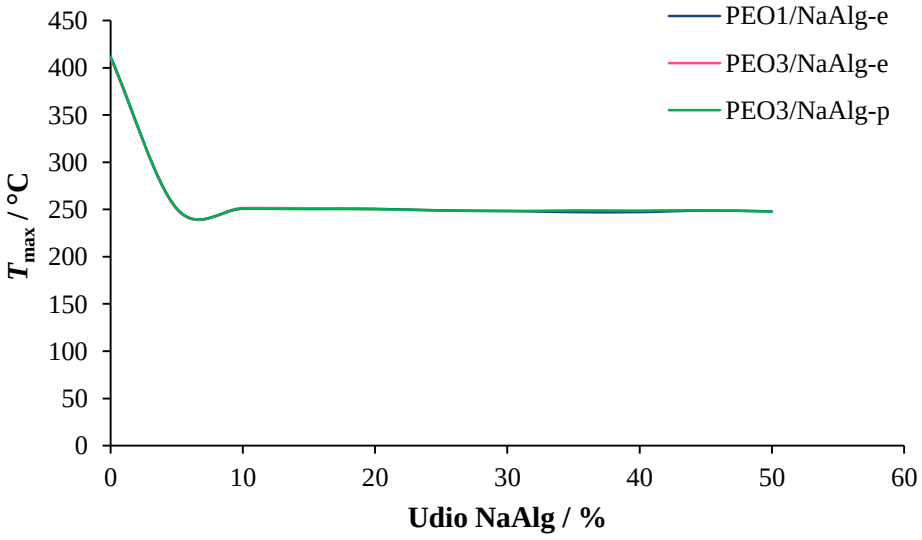
Slika 35. Ovisnost $T_{5\%}$o udjelu NaAlg-a u PEO/NaAlg kompozitima

Na slici 35 prikazana je ovisnost $T_{5\%}$ o udjelu NaAlg-a u PEO/NaAlg kompozitima, te se općenito može zaključiti da se toplinska postojanost kompozita s dodatkom i povećanjem udjela NaAlg-a pogoršava. Obzirom na prethodno obrazloženi utjecaj vode iz NaAlg u kompozitima, tj. pojavu sušenja tijekom TGA mjerenja vrijednosti $T_{5\%}$ se ne mogu uzeti kao indikator početka razgradnje pripravljenih kompozita.



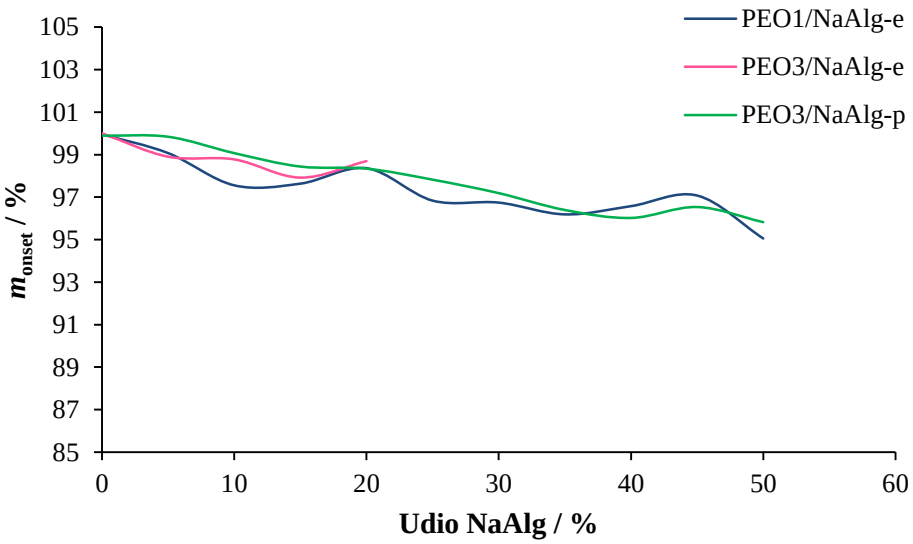
Slika 36. Ovisnost T_{onset} o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita

Samim dodatkom NaAlg-a PEO-u dolazi do značajnog utjecaja na toplinsku postojanost materijala (javlja se II. stupanj razgradnje, tj. razgradnja NaAlg). T_{onset} PEO-a se snizi za otprilike 150 °C, slika 36. Daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a u kompozitu vrijednost T_{onset} se ne mijenja, oko 235 °C. Utjecaj različitih postupaka praoblikovanja i različitih molekulnih masa PEO-a na toplinsku postojanost PEO/NaAlg kompozita se ne razlikuje.



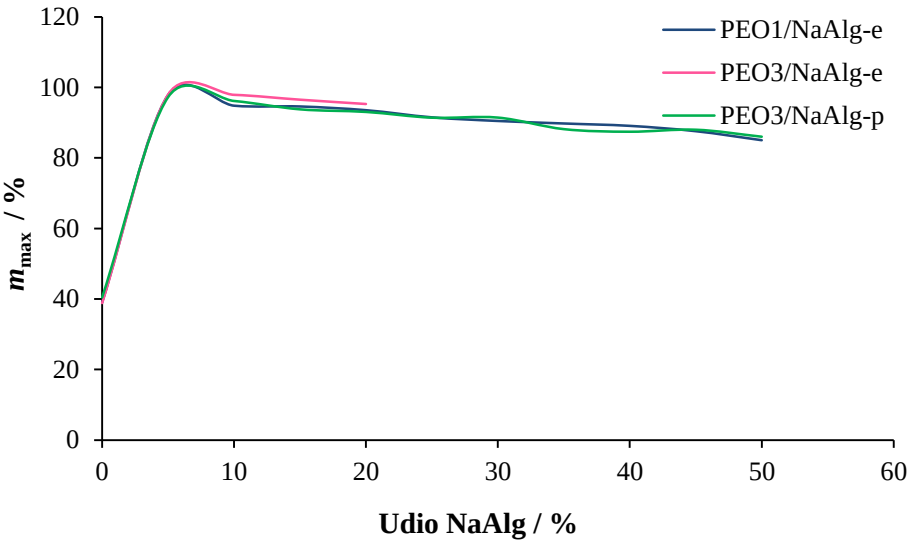
Slika 37. Ovisnost T_{max} o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita

Vrijednosti T_{max} se mijenjaju slično kao T_{onset}, tj. dodatkom NaAlg-a PEO-u T_{max} se snizi za otprilike 150 ^{o}C a daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a u kompozitu dolazi do blagog snižavanja vrijednosti s oko 250 na 248 ^{o}C, slika 37.



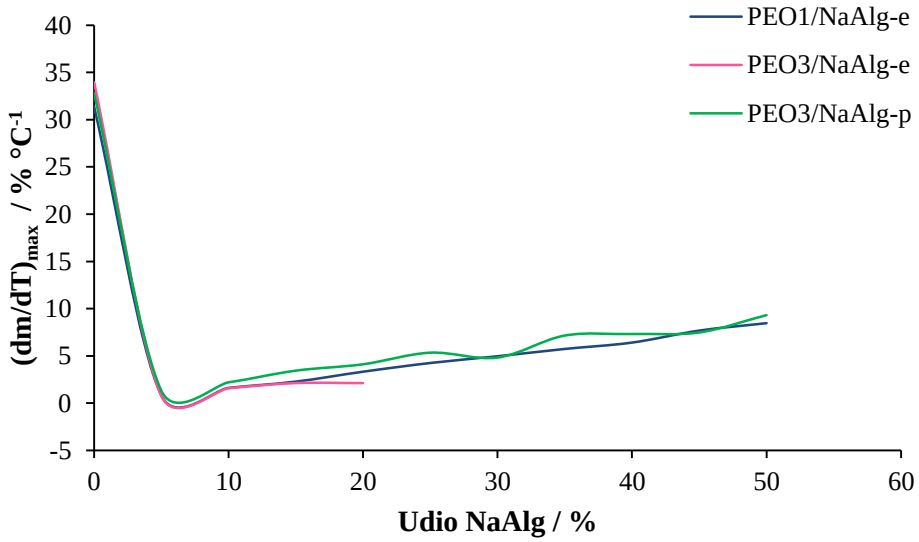
Slika 38. Ovisnost m_{onset} o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita

Na slici 38 prikazana je ovisnost m_{onset} s povećanjem udjela NaAlg-a u kompozitu koja ukazuje na snižavanje m_{onset} od maksimalno 5%. Utjecaj različitih postupaka praoblikovanja i različitih molekulnih masa PEO-a na toplinsku postojanost PEO/NaAlg kompozita se malo razlikuje.



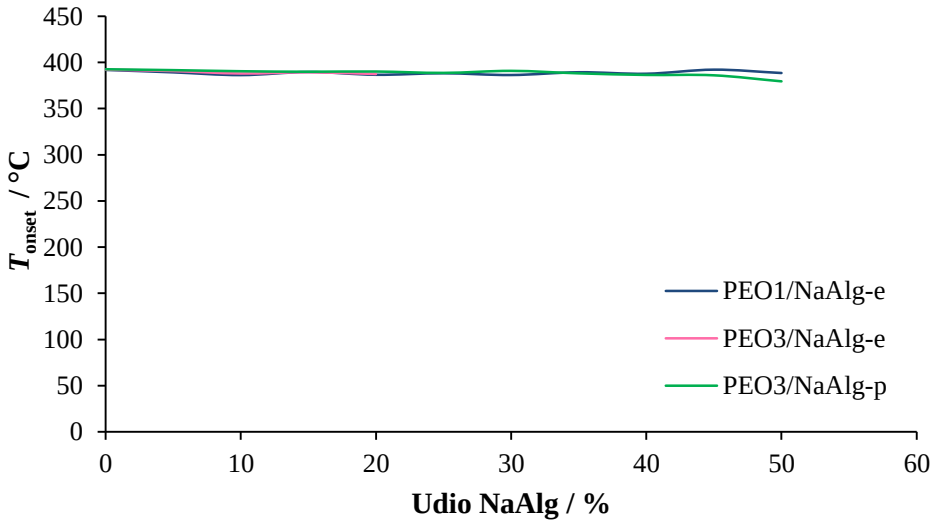
Slika 39. Ovisnost m_{max} o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita

Dodatkom NaAlg-a PEO-u dolazi do značajne promjene m_{max} (s 40 na 99%) što je i očekivano s obzirom da se razmatra kompozit, tj. II. stupanj razgradnje koji se odnosi na razgradnju NaAlg-a, a ne na PEO, slika 39. Povećanjem udjela NaAlg-a u kompozitu m_{max} se snižava s 99 na 85%.

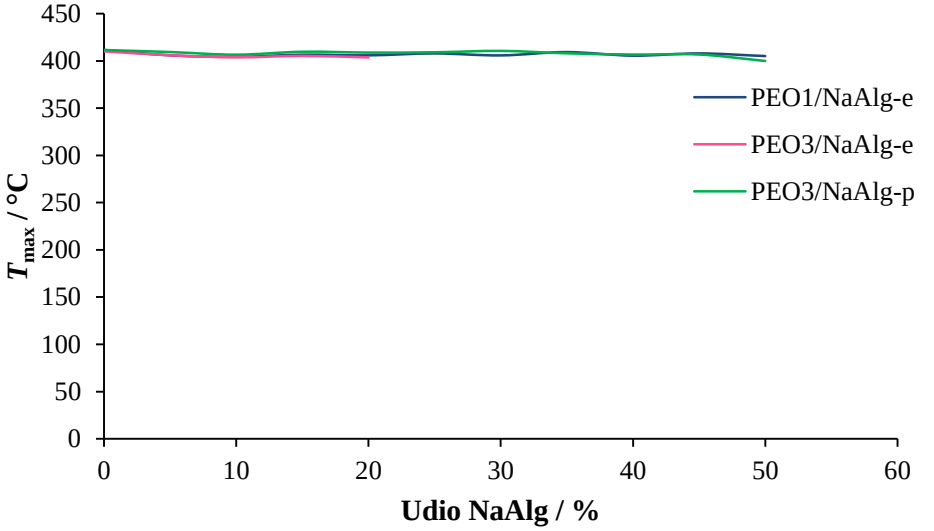


Slika 40. Ovisnost $(dm/dT)_{max}$ o udjelu NaAlg-a kod II. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita

Vrijednosti $(dm/dT)_{max}$ koje se odnose na II. stupanj razgradnje su puno niže od čistog PEO-a te se povećavaju s povećavanjem udjela NaAlg-a u kompozitima, s oko 0,2 na oko 8,5 % $^{o}C^{-1}$, slika 40. NaAlg osim što pomjera razgradnju PEO/NaAlg kompozita prema nižim temperaturama još je i ubrzava s povećanjem udjela NaAlg-a u kompozitu (II. stupanj razgradnje). Različiti postupci praoblikovanja i različite molekulne mase PEO-a nemaju utjecaj na m_{max} i $(dm/dT)_{max}$ PEO/NaAlg kompozita.

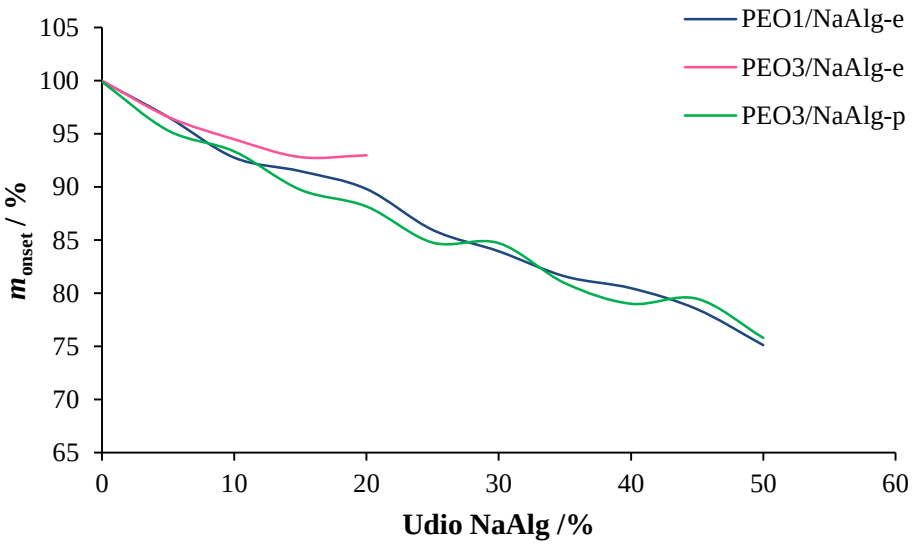


Slika 41. Ovisnost T_{onset} o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje polimernih kompozita PEO/NaAlg



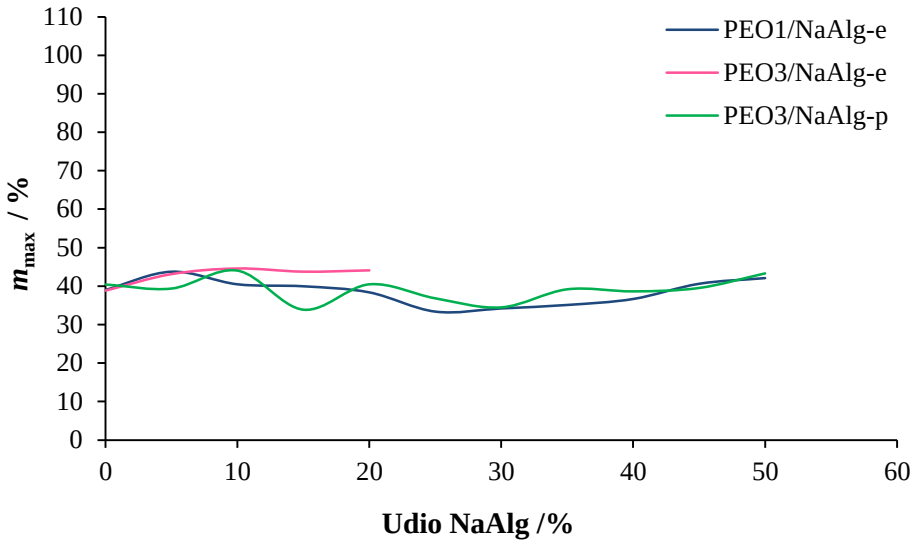
Slika 42. Ovisnost T_{max} o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita

Vrijednosti T_{onset} i T_{max} su kod III. stupnja razgradnje povećanjem udjela NaAlg-a u kompozitu otprilike konstantne, odnosno vrijednosti se nalaze oko 390 i 405 ^{o}C, slike 41 i 42. Na slikama 41 i 42 također je vidljivo da različiti postupci praoblikovanja polimera, različite molekulne mase PEO-a i različiti udjeli NaAlg-a nemaju utjecaja na toplinsku postojanost PEO/NaAlg kompozita.



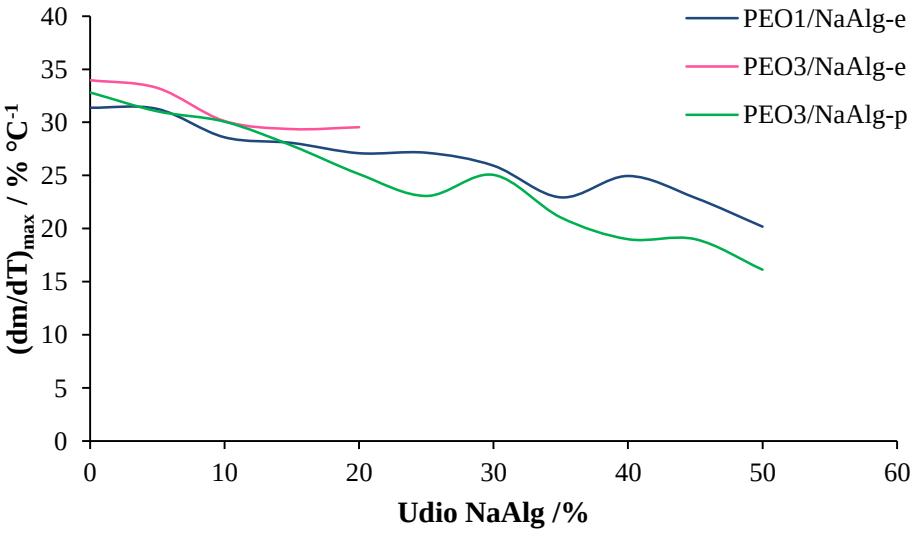
Slika 43. Ovisnost m_{onset} o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita

Ovisnost m_{onset} s povećanjem udjela NaAlg-a u kompozitu kod III. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita prikazana je na slici 43 i ukazuje na snižavanje m_{onset} od maksimalno 25%. Ova promjena je očekivana zbog povećanja udjela NaAlg-a u polimernom kompozitu.



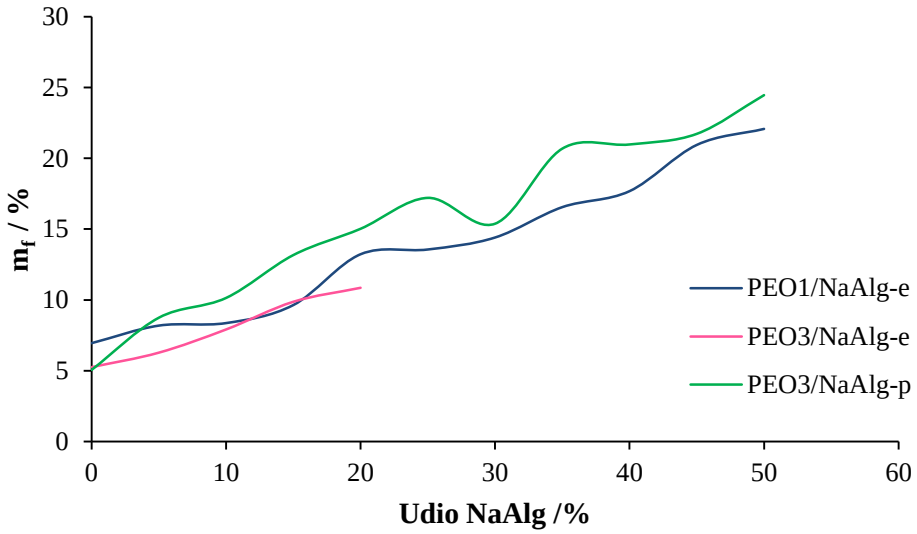
Slika 44. Ovisnost m_{max} o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita

Kod PEO/NaAlg kompozita vrijednosti m_{max} (slika 44) se nepravilno mijenjaju s povećanjem udjela NaAlg-a u kompozitu i nalaze se u intervalu 35-45%. Međutim, velika je vjerojatnost da su sve određene masene značajke TG krivulja kompozita pod utjecajem vode koja je prisutna u NaAlg, te zbog toga dolazi do oscilacija njihovih vrijednosti. Ova toplinska značajka ukazuje da nema velike razlike između utjecaja različitih postupaka praoblikovanja polimera, različitih molekulnih masa PEO-a i različitih udjela NaAlg-a.



Slika 45. Ovisnost $(dm/dT)_{max}$ o udjelu NaAlg-a kod III. stupnja razgradnje PEO/NaAlg kompozita

Promjena vrijednosti $(dm/dT)_{max}$, slika 45, kod svih kompozita je nepravilna, što opet ukazuje na problem sa sastavom pripravljenih kompozita, ali ono što je jasno je pojava kontinuiranog opadanja vrijednosti $(dm/dT)_{max}$ povećanjem udjela NaAlg u svim kompozitima. Teško se može zaključiti koja je razlika u utjecaju različitih postupaka praoblikovanja i različitih molekulnih masa, ali je jasno da NaAlg u svim pripravljenim kompozitima usporava proces razgradnje PEO-a (III. stupanj razgradnje).



Slika 46. Ovisnost m_f o udjelu NaAlg-a u PEO/NaAlg kompozitima

Vrijednosti m_f se s povećanjem udjela NaAlg u PEO/NaAlg kompozitima povećaju s oko 5 na oko 25%, slika 46. Vjerojatno se radi o anorganskom dijelu alginata, tj. natriju koji se nalazi u strukturi molekule NaAlg-a a može s razgradnim spojevima PEO-a stvarati spojeve koji se ne razgrađuju u istraživanom temperaturnom području. Kod m_f, kao i kod ostalih značajki TG i DTG krivulja, se može zaključiti da razlika postoji (isprešani PEO3/NaAlg kompoziti imaju nešto veće vrijednosti m_f od ostalih kompozita) u utjecaju različitih postupaka praoblikovanja i različitih molekulnih masa PEO-a, ali je otežana analiza zbog nemogućnosti priprave ekstrudiranih PEO3/NaAlg kompoziti iznad 20 mas% NaAlg te isprešanih PEO1/NaAlg kompozita svih udjela NaAlg.

4. ZAKLJUČAK

- Ekstrudirani PEO1/NaAlg kompoziti pripremljeni su sa svim udjelima NaAlg, a ekstrudirani PEO3/NaAlg kompoziti samo s max. 20 mas%. Na preši se nisu mogli izraditi PEO1/NaAlg kompoziti, a PEO3/NaAlg kompoziti su pripremljeni sa svim udjelima NaAlg. Ovi rezultati onemogućavaju usporedbu utjecaja postupaka praoblikovanja na ispitivana svojstva kompozita kao i utjecaja različitih molekulnih masa, te očitu razliku u mogućnosti ekstrudiranja i prešanja istraživanih kompozita.
- Na FT-IR spektrima uočava se promjena intenziteta vibracijskih vrpci spektara s povećanjem udjela NaAlg kod obje molekulne mase PEO-a, ali samo kod ekstrudiranih kompozita.
- Jedino se u slučaju asimetričnog istezanja COO^- skupine kod ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita javlja značajnija promjena vrijednosti koja se s povećanjem udjela NaAlg-a do 15 mas% snižava. Dobiveni rezultati nisu dostatni za utvrđivanje uspostave vodikove veze kao temeljnog mehanizma povezivanja ekstrudiranog PEO i NaAlg-a.
- Usporedba između ekstrudiranih i isprešanih kompozita jedino je djelomično moguća kod PEO3 kompozita, ali samo do udjela NaAlg od 20 mas%. Dobiveni FT-IR rezultati potvrđuju važnosti postupaka praoblikovanja i njihovog utjecaja na konačna svojstva materijala.
- DSC rezultati ukazuju da je razlika u utjecaju molekulnih masa mala i može se zanemariti, dok se utjecaj različitih postupaka praoblikovanja ne može zanemariti.
- Rezultati DSC analize ukazuju kako NaAlg ne remeti toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Dolazi do promjene kristalne faze, tj. javljaju se različite kristalne modifikacije PEO ili je došlo do razgradnje PEO uslijed uvjeta koji se odvijaju tijekom postupaka prerade (zagrijavanja/hlađenje materijala).
- Naznake mogućih interakcija komponenata kompozita nazire se samo kod ekstrudiranih PEO1/NaAlg kompozita s udjelom NaAlg do 15 mas%, što bi moglo polučiti boljim svojstvima ovih kompozita.
- Ekstrudiranje je pogodnije za PEO1/NaAlg kompozite a prešanje za PEO3/NaAlg kompozite. DSC rezultati ukazuju na lošiju pripravu kompozita, tj. lošiju homogenost uzoraka uslijed konstrukcije i samog načina rada jednopužnog ekstrudera i preše. Uporabom boljeg ekstrudera mogla bi riješiti problem priprave kompozita ekstruzijom.

- Osim biranja komponenata prilikom izrade polimernih kompozita, te uvjeta prerade jako je važno odabrati najbolji postupak praoblikovanja kako bi se dobili što bolji izradci.
- PEO se razgrađuju u jednom stupnju razgradnje, a kompoziti u tri.
- TD i DTG krivulje također ukazuju na problem homogenosti kompozita, tj. utjecaja uvjeta tijekom prerade na homogenost dobivenih kompozita.
- Toplinska postojanost istraživanih kompozita se povećanjem udjela NaAlg-a pogoršava.
- Promjenom postupka praoblikovanja nije došlo do značajne razlike u parametrima toplinske postojanosti PEO-a različitih molekulnih masa.
- Utjecaj različitih postupaka praoblikovanja i molekulne mase PEO-a na toplinsku postojanost PEO/NaAlg kompozita se ne razlikuju.

5. LITERATURA

1. *T. Çaykaraa, S. Demircia, M.S. Erog˘lub, O. Gu¨venc,* Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate, Polymer, Vol. **46**, (2005)
2. *T. Kovačić,* Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split (2010), 37-43.
3. *E.G. Bajsić*, Prerada polimera, Interna skripta fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije (2017), 1-2.
4. *K. Leja i G. Lewandowicz,* Polymer Biodegradation and BiodegradablePolymers - a Review, Polish J. of Environ. Stud. 19 (2) (2010)
5. *B. Ghanbarzadeh, H. Almasi*, Biodegradable Polymersu , Biodegradation Life of Science, ed. Chamy R., Rosenkranz F. (2013)
6. *G. Swift,* Requirements for biodegradable water-soluble polymers, Polym. Degrad. Stab, Vol. **59** (1998), 1-3
7. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2014), 7-8, 37.
8. *J. E. Mark,* Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc., (1999), 542-543.
9. *A. Subramaniam, S. Sethuraman,* Biomedical Applications of Nondegradable Polymers, Natural and Synthetic Biomedical Polymers (2014), 301-308.
10. *F. Zia, M. N. Anjum, M. J. Saif, T. Jamil, K. Malik, S. Anjum,* Alginate-Poly(Ethylene) Glycol and Poly(Ethylene) Oxide Blend Materials, Algae Based Polymers, Blends, and Composites (2017), 581–601.
11. *M. Moreno, R. Quijada, M.A. Santa Ana, E. Benavente, P. Gomez-Romero, G. González,* Electrical and mechanical properties of poly(ethylene oxide)/intercalated clay polymer electrolyte, Electrochimica Acta,Vol. **58** (2011).
12. *B. Andričić,* Prirodni polimerni materijali, priručnik (2009)
13. *L. Ren*, Production of Alginate Beads (2008), 1-10.
14. .*P. Gacesa*, Alginates, Carbohydr Polym, 1988.
15. *I. Donati i S. Paoletti*, Materijal properties of alginates, Rehm BHA, Springer, London, 2009.
16. *G. Ma, D. Fang, Y. Liu, X. Zhu, J. Nie*, Electrospun sodium alginate/poly (ethylene oxide) coreeshell nanofibers scaffolds potential for tissue engineering applications, Carbohydr Polym, Vol. **87** (2012)

17. *M. Xanthos*, Functional Fillers for plastic, Wiley-VCH Verlang GmbH & Co KgaA, 2005., str. 3-15.
18. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2012)
19. *A. Rogić, I. Čatić i D. Godec,* Polimeri i polimerne tvorevine, Biblioteka polimerstvo – serija zelena, Zagreb, 2008.
20. URL: http://www.plastika-haluzan.hr/ekstruzija/ (08.09.2019.)
21. URL:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/3._i_4._predavanje%5B1%5D.pdf (13.09.2019.)
22. *Y. I. Dogac, I. Deveci, B. Mercimek i M. Teke*, A comparative study for lipase immobilization onto alginate basedcomposite electrospun nanofibers with effective and enhancedstability, International Journal of Biological Macromolecules 96, 2017.)