

# Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida)

---

**Krešić, Irena**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:738251>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-22**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Irena Krešić

**POLIMERNI ELEKTROLITI NA BAZI  
POLI(ETILEN-OKSIDA)**

DOKTORSKI RAD

SPLIT, 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

Irena Krešić

**POLY(ETHYLENE OXIDE) BASED  
POLYMER ELECTROLYTE**

DOCTORAL THESIS

SPLIT, 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**POLIMERNI ELEKTROLITI NA BAZI  
POLI(ETILEN-OKSIDA)**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Matko Erceg

SPLIT, 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

Irena Krešić

**POLY(ETHYLENE OXIDE) BASED  
POLYMER ELECTROLYTE**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Prof. dr. sc. Matko Erceg

Split, 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Kandidat Irena Krešić, dipl. ing. predao je dana: \_\_\_\_\_ disertaciju  
izrađenu pod mentorstvom prof. dr. sc. Matka Ercega, Kemijsko-tehnološki fakultet u  
Splitu,

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-  
tehnološki fakultet

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Matko Erceg, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

povoljno je ocijenilo disertaciju, a Fakultetsko vijeće je na sjednici dana \_\_\_\_\_  
prihvatilo ocjenu i odobrilo obranu pred povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana disertacije održana je dana \_\_\_\_\_

Dekan

UDK: 544.6.018.47 - 036.5 (043.3)

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstvena grana: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Institucija: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet,  
Zavod za organsku tehnologiju

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Matko Erceg

Broj stranica: 238

Broj slika: 109

Broj tablica: 70

Broj literaturnih referenci: 205

Datum obrane: \_\_\_\_\_

Sastav povjerenstva za obranu:

Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
u Zagrebu

Prof. dr. sc. Matko Erceg, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Rad je pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35; Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31; Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb.

Tema rada prihvaćena je na 14. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta, Sveučilište u Splitu, održanoj dana 30. listopada 2014. godine.



*Mnogo malih ljudi, u malim mjestima, radeći male stvari mogu promijeniti svijet.*

*Eduardo Galeano*

## *Zahvala*

*Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Matku Ercegu koji me od početka usmjeravao svojim stručnim i znanstvenim savjetima, te na potpori u svakodnevnom radu.*

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vradnečić i prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić koje su svojim sugestijama i prijedlozima pridonijele kvalitetnijoj izradi rada.*

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Zoranu Grubaču i prof. dr. sc. Dražanu Joziću na pomoći pri provedbi eksperimentalnog dijela rada, ali i strpljenju i vremenu odvojenom za interpretaciju rezultata.*

*Zahvaljujem se svim članovima Zavoda za organsku tehnologiju na svakodnevnoj suradnji i na stvaranju poticajne radne sredine.*

*Svojoj obitelji i prijateljima zahvaljujem na nesebičnoj potpori, strpljenju i razumijevanju tijekom izrade rada. Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima koji su podržavali moje odluke i bili uz mene od početka.*

*Na kraju, najveću zahvalnost želim izraziti suprugu Petru koji me pratio na cijelom putu te sinovima Bartolu i Niki koji su mi bili najjača motivacija.*

## Sažetak

U ovom radu provedeno je sustavno istraživanje strukture i toplinskih svojstava nanokompozita na bazi poli(etilen-oksida) (PEO) u svrhu dizajniranja nanokompozitnog polimernog elektrolita poboljšane ionske provodnosti.

Pripravljani su nanokompoziti PEO-a s različitim nanopunilima (natrijev montmorilonit-NaMMT, komercijalno dostupni organski modificirani montmoriloniti Cloisite 10A, Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 25A, Cloisite 93A i Cloisite 30B) metodom interkalacije iz taljevine. Uloga nanopunila je snižavanje kristalnosti i povećanje udjela amorfne faze polimerne matrice u svrhu poboljšanja prijenosa kationa i ionske provodnosti, a da se pritom ne pogoršavaju ostala svojstva. Na osnovi rezultata provedene strukturne i toplinske karakterizacije izvršena je procjena najpovoljnijeg sustava nanokompozita polimera i nanopunila u koji je naknadno uveden  $\text{Li}^+$  ion.

Rezultati analize raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) pokazali su da kod svih ispitivanih uzoraka dolazi do interkalacije PEO-a u međuslojni prostor montmorilonita, čime je potvrđen nastanak nanokompozitne strukture. Analiza spektara infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) svih ispitivanih nanokompozita ukazuje na postojanje interakcija između PEO-a i punila. Narušavanje helikoidalne konformacije PEO-a, tj. smanjenje kristalne faze dodatno potvrđuju nastanak interkalirane strukture.

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ispitan je utjecaj nanopunila na toplinske prijelaze (staklišta, tališta, kristališta) i kristalnost PEO-a. Najizraženiji utjecaj na snižavanje stupnja kristalnosti PEO-a u nanokompozitima pokazao je NaMMT. Organski modificirani montmoriloniti pri nižim udjelima punila djeluju kao centri nukleacije koji posljedično povećavaju stupanj kristalnosti PEO-a.

Analiza dinamičke termogravimetrije (TG) pokazala je da NaMMT poboljšava toplinsku postojanost PEO-a do određenog udjela. Organski modificirani montmoriloniti pri udjelima većim od 10 mas. % značajno snižavaju temperaturu početka razgradnje PEO-a. Najizraženiji negativni utjecaj uočen je u nanokompozitima s Cloisite 10A gdje se temperature početka razgradnje snižavaju i do 198 °C u odnosu na one čistog PEO-a.

Rezultati karakterizacije s aspekta odgovarajućih toplinskih i strukturnih svojstava nanokompozita ukazali su na najveći potencijal NaMMT-a kao nanopunila. Uvođenje litijevog iona u sustav provedeno je modifikacijom NaMMT-a metodom ionske izmjene

s LiCl čime je dobiven LiMMT. Proučavan je utjecaj LiMMT-a i molekulne mase PEO-a na strukturalna i toplinska svojstva nanokompozita PEO/LiMMT te je ispitana međuovisnost dobivenih rezultata i ionske provodnosti.

SAXS i FTIR analiza potvrdile su nastanak nanostrukture kod svih pripremljenih nanokompozita PEO/LiMMT. Rezultati FTIR analize ukazali su na značajniju interakciju Li<sup>+</sup> iona s polimernom matricom u nanokompozitima pripremljenim s PEO-om visoke molekulne mase u odnosu na one pripremljene s PEO-om niske molekulne mase.

Primjenom DSC analize utvrđeno je da dodatak LiMMT značajno utječe na snižavanje staklišta i stupnja kristalnosti PEO-a, što je stvorilo važan preduvjet za ostvarivanje poboljšane ionske provodnosti. Polimerni nanokompoziti pripremljeni s PEO-om viših molekularnih masa pokazali su niže vrijednosti stupnja kristalizacije.

Rezultati dinamičke TG analize pokazali su da LiMMT pogoršava toplinsku postojanost PEO-a, ali i dalje zadovoljava toplinsku postojanost potrebnu za čvrsti polimerni elektrolit. Rezultati dinamičke termogravimetrije ukazuju da LiMMT utječe na mehanizam toplinske razgradnje PEO-a.

Primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) utvrđena je međuovisnost strukture nanokompozita i molekulne mase PEO-a na potencijal poboljšanja ionske provodnosti. Dodatak LiMMT-a poboljšava ionsku provodnost svih ispitanih nanokompozita PEO/LiMMT. Ionska provodnost ovisna je o masenom udjelu LiMMT-a u pripremljenim nanokompozitima i molekularnoj masi PEO-a. Najveća vrijednost ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi zabilježena je u nanokompozitu pripremljenom s PEO-om viskozno prosjeka molekularnih masa 300 000 (PEO3) pri 40 mas. % LiMMT-a. Dobivena vrijednost ionske provodnosti iznosi  $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  što je povećanje ionske provodnosti od 949 puta u odnosu na čisti polimer.

Za seriju nanokompozita PEO/LiMMT s najvećom ionskom provodnosti provedena je kinetička analiza te su razvijeni kinetički modeli procesa dinamičke toplinske razgradnje. Na temelju rezultata kinetičke analize potvrđeno je da dodatak LiMMT-a utječe na dinamičku toplinsku razgradnju PEO-a. Za razliku od jednostupanjskog procesa dinamičke toplinske razgradnje PEO-a, razgradnja nanokompozita PEO3/LiMMT-a se odvija kroz tri stupnja: difuziju, reakciju *n*-tog reda s autokatalizom i reakciju *n*-tog reda.

*Ključne riječi:* polimerni nanokompoziti, poli(etilen-oksid), ionska provodnost, kinetička analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija, termogravimetrija, infracrvena spektroskopija, raspršenje X-zraka pri malom kutu

## Abstract

In this work a systematic study of the structure and thermal properties of poly(ethylene oxide) (PEO) based nanocomposites was performed in order to design nanocomposite polymer electrolyte with enhanced ionic conductivity. PEO based nanocomposites with different nanofiller type (sodium montmorillonite, commercially available organoclays Cloisite 10A, Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 25A, Cloisite 93A i Cloisite 30B) were prepared by melt intercalation method. The role of nanofiller is to reduce crystallinity and increase the extent of the amorphous phase of the polymer matrix in order to improve the transfer of cations and ionic conductivity without disruption other properties. Considering the results of structural and thermal characterization, an assessment of the most favourable nanocomposite system of polymers and nanofillers was made for subsequently introduction of  $\text{Li}^+$  ion.

The results of the Small angle X-ray scattering (SAXS) analysis showed that PEO was intercalated into montmorillonite layers in all tested samples, which confirmed the formation of nanocomposite structure.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis showed the existence of an interaction of PEO and nanofiller for all examined nanocomposites. Change in the crystallinity of PEO and distorted helical structure of poly(ethylene oxide) macromolecules in nanocomposites additionally confirmed the formation of intercalated structure.

Differential scanning calorimetry (DSC) revealed the influence on thermal transition (glass transition temperature, melting temperature, crystallization temperature) and crystallinity of PEO. The nanofiller NaMMT showed the most pronounced effect on lowering the degree of crystallinity of PEO in nanocomposites. Organically modified montmorillonites at low filler loadings act as nucleation agents that consequently increase the degree of crystallinity of PEO.

The non-isothermal thermogravimetric (TG) analysis showed that NaMMT improves PEO thermal stability up to a certain proportion. Organically modified montmorillonites in amounts higher than 10 wt. % strongly reduce the onset degradation temperature. The most pronounced influence was observed in Cloisite 10A based nanocomposites, where the onset degradation temperatures are reduced up to 198 °C compared to the neat PEO.

Thermal and structural characterization of above mentioned nanocomposites indicated the greatest potential of the NaMMT as nanofiller and therefore it was selected for the introduction of Li<sup>+</sup> ion and further analysis. The introduction of lithium ion into the system was carried out by modification of NaMMT by ion exchange method with LiCl resulting in LiMMT. The influence of LiMMT on the structure and thermal properties of PEO/LiMMT nanocomposites prepared with PEO of different molecular weight and the dependence of the results obtained on ionic conductivity have been studied.

SAXS and FTIR analysis confirmed the formation of nanostructures in all prepared PEO/LiMMT nanocomposites. The results of the FTIR analysis revealed a more significant interaction of Li<sup>+</sup> ions with a polymer matrix in nanocomposite prepared with PEO of the high molecular weight compared to those prepared with PEO of the low molecular weight.

DSC analysis revealed that the addition of LiMMT significantly reduces the glass transition and the degree of crystallinity of PEO, which created important precondition for improving the ionic conductivity. Polymer nanocomposites prepared with PEO of the higher molecular weights showed lower values of the degrees of crystallinity.

The results of non-isothermal TG analysis revealed that the addition of LiMMT reduce the thermal stability of PEO, but still satisfies the thermal stability required for solid polymer electrolyte. The results of non-isothermal TG analysis show that LiMMT affects the mechanism of non-isothermal degradation of PEO.

The effect of the nanocomposite structure and the molecular weight of PEO on the potential to improve the ionic conductivity of PEO/LiMMT nanocomposites was determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The addition of LiMMT improves the ionic conductivity of all tested PEO/LiMMT nanocomposites. The ionic conductivity depends on the weight fraction of LiMMT in the prepared nanocomposites and the molecular weight of PEO. The highest value of ionic conductivity at room temperature was noted in a nanocomposite prepared with PEO with a molecular weight of 300,000 and 40 wt. % LiMMT. The obtained ionic conductivity was  $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . The obtained result shows an increase in ionic conductivity for 949 times compared to ionic conductivity of pure PEO.

For the PEO/LiMMT series with the highest ionic conductivity, kinetic analysis was performed and kinetic models of the non-isothermal thermal degradation were developed. Based on the results of the kinetic analysis, it was confirmed that the

addition of LiMMT affects the mechanism of the non-isothermal thermal degradation of PEO. Unlike the one-step process of non-isothermal decomposition of PEO, the decomposition of PEO3/LiMMT nanocomposites takes place through three stage mechanism: diffusion,  $n$ -order reaction with autocatalysis and  $n$ -order reaction.

*Keywords:* polymer nanocomposites, poly(ethylene oxide), ionic conductivity, kinetic analysis, Differential scanning calorimetry, Thermogravimetry, Infrared spectroscopy, Small angle X-ray scattering



## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	4
2.1. Važnost baterija u suvremenom društvu .....	4
2.2. Litij-ionske baterije .....	6
2.2.1. Princip rada litij-ionske baterije .....	7
2.2.2. Razvoj tehnologije punjivih litijevih baterija .....	9
2.3. Izazovi u budućnosti .....	11
2.4. Elektroliti u litij-ionskim baterijama .....	12
2.4.1. Polimerni elektroliti .....	13
2.4.2. Podjela polimernih elektrolita .....	14
2.5. Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida) .....	16
2.5.1. Poli(etilen-oksid) .....	16
2.5.2. Ionska provodnost polimernih elektrolita na bazi poli(etilen-oksida).....	18
2.6. Utjecaj dodatka nanopunila na svojstva polimera.....	21
2.7. Polimerni silikatni nanokompoziti .....	22
2.7.1. Postupci pripreme nanokompozita .....	25
2.8. Postupci pripreme filmova polimernih elektrolita .....	26
2.8.1. Lijevanje iz otopine .....	26
2.8.2. Vruće prešanje .....	27
2.9. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija.....	28
2.9.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera .....	28
2.9.2. Kinetička analiza podataka dinamičke termogravimetrije .....	32
2.10. Pregled literature .....	37
3. METODIKA .....	41
3.1. Materijali .....	41
3.2. Priprema uzoraka .....	43
3.3. Difrakcija X-zraka.....	45
3.4. Raspršenje X-zraka pri malom kutu.....	46
3.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	47
3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	48
3.7. Termogravimetrija.....	50

3.8. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	51
4. REZULTATI .....	52
4.1. Utjecaj vrste i količine nanopunila na strukuru i toplinska svojstva nanokompozita poli(etilen-oksida).....	52
4.1.1. Difrakcija X-zraka .....	52
4.1.2. Raspršenje X-zraka pri malom kutu .....	52
4.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	62
4.1.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	76
4.1.5. Termogravimetrija .....	84
4.2. Utjecaj litijevog montmorilonita i molekulne mase poli(etilen-oksida) na strukturu i toplinska svojstva nanokompozita poli(etilen-oksida) i litijevog montmorilonita.....	99
4.2.1. Raspršenje X-zraka pri malom kutu .....	99
4.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	104
4.2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	114
4.2.4. Termogravimetrija .....	120
4.2.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	131
4.3. Kinetička analiza procesa dinamičke toplinske razgradnje nanokompozita poli(etilen-oksida) i litijevog montmorilonita.....	142
5. RASPRAVA .....	155
5.1. Utjecaj vrste i količine nanopunila na strukturu i toplinska svojstva nanokompozita poli(etilen-oksida).....	155
5.1.1. Difrakcija X-zraka .....	155
5.1.2. Raspršenje X-zraka pri malom kutu .....	156
5.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	160
5.1.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	166
5.1.5. Termogravimetrija .....	175
5.2. Utjecaj litijevog montmorilonita i molekulne mase poli(etilen-oksida) na strukturu i toplinska svojstva nanokompozita poli(etilen-oksida) i litijevog montmorilonita.....	183
5.2.1. Raspršenje X-zraka pri malom kutu .....	183
5.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	186
5.2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	189
5.2.4. Termogravimetrija .....	195
5.2.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	199

5.2.6. Kinetička analiza procesa dinamičke toplinske razgradnje nanokompozita poli(etilen-oksida) i litijevog montmorilonita .....	203
6. ZAKLJUČAK .....	208
7. LITERATURA .....	211
8. PRILOG .....	234
8.1. Računalna tomografija .....	234

## 1. UVOD

Porastom interesa za komercijalizacijom električnih uređaja, hibridnih električnih vozila i električnih vozila te prijenosnih uređaja za svakodnevni život, potaknut je razvoj sigurnijih i učinkovitijih sekundarnih baterija kao sredstava za pohranu električne energije. U tom smislu, posebna pažnja posvećena je sekundarnim litij-ionskim baterijama. Prve sekundarne litij-ionske baterije (LIB) na tržištu predstavila je tvrtka Sony 1991. godine.<sup>1</sup> Sastoje se od elektroda - katode i anode, katalizatora, separatora i elektrolita. Elektrolit kao jedna od ključnih komponenata LIB-a ima ulogu i sposobnost prijenosa iona od anode do katode i obratno. Dizajnirani su s ciljem ostvarivanja što bolje ionske provodnosti u širokom temperaturnom području. Međutim, elektrolit bi osim dobre ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi trebao osigurati dobru kemijsku postojanost i kompatibilnost s elektrodnim materijalima. Komercijalne LIB-e koriste kapljevit elektrolit u obliku litijevih soli u smjesi organskih otapala. Međutim, negativan utjecaj na okoliš, ograničena mogućnost oblikovanja, nesigurnost zbog istjecanja zapaljivih otapala te eksplozije su razlozi zbog kojih se zahtijeva iskorak u razvoju litij-ionskih baterija.<sup>1-5</sup> U dizajnu litij-ionskih baterija ključnu ulogu ima vrsta elektrolita. Svojim iznimnim svojstvima poput prozirnosti, mogućnosti izrade u raznim veličinama i oblicima, male mase, poboljšane sigurnosti i zadovoljavajućih mehaničkih svojstava, visoki potencijal primjene pokazali su čvrsti polimerni elektroliti (engl. *Solid Polymer Electrolytes*, SPE). Ukratko, postoji tendencija zamjene tekućih elektrolita čvrstim polimernim elektrolitima u punjivim litij-ionskim baterijama, ali za komercijalnu primjenu mora se poboljšati ionska provodnost čvrstog polimernog elektrolita.<sup>6</sup>

Intenzivnije istraživanje polimernih elektrolita za pripremu tanjih, lakših i sigurnijih LIB-a započelo je Wrightovim otkrićem ionske provodnosti kompleksa poli(etilen-oksida) (PEO) s alkalijskim metalima<sup>7,8</sup> i Armandovim prijedlogom da se PEO koristi kao materijal za razvoj elektrokemijskih uređaja.<sup>9</sup> Iako SPE na osnovi PEO-a pokazuje ionsku provodnost pri sobnoj temperaturi u rasponu od  $10^{-8}$  do  $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> koja nije pogodna za praktične primjene, uvelike je proučavan kao ionski vodič polimernog elektrolita.<sup>10-13</sup> Poli(etilen-oksid) je jeftin, biorazgradljiv, u vodi topljiv polimer koji se jednostavno sintetizira u širokom rasponu molekulnih masa.<sup>14</sup> Struktura PEO-a podržava prijenos iona što ga čini povoljnim kandidatom za pripremu čvrstog polimernog elektrolita. Ionska provodnost PEO-a pri sobnoj temperaturi nije

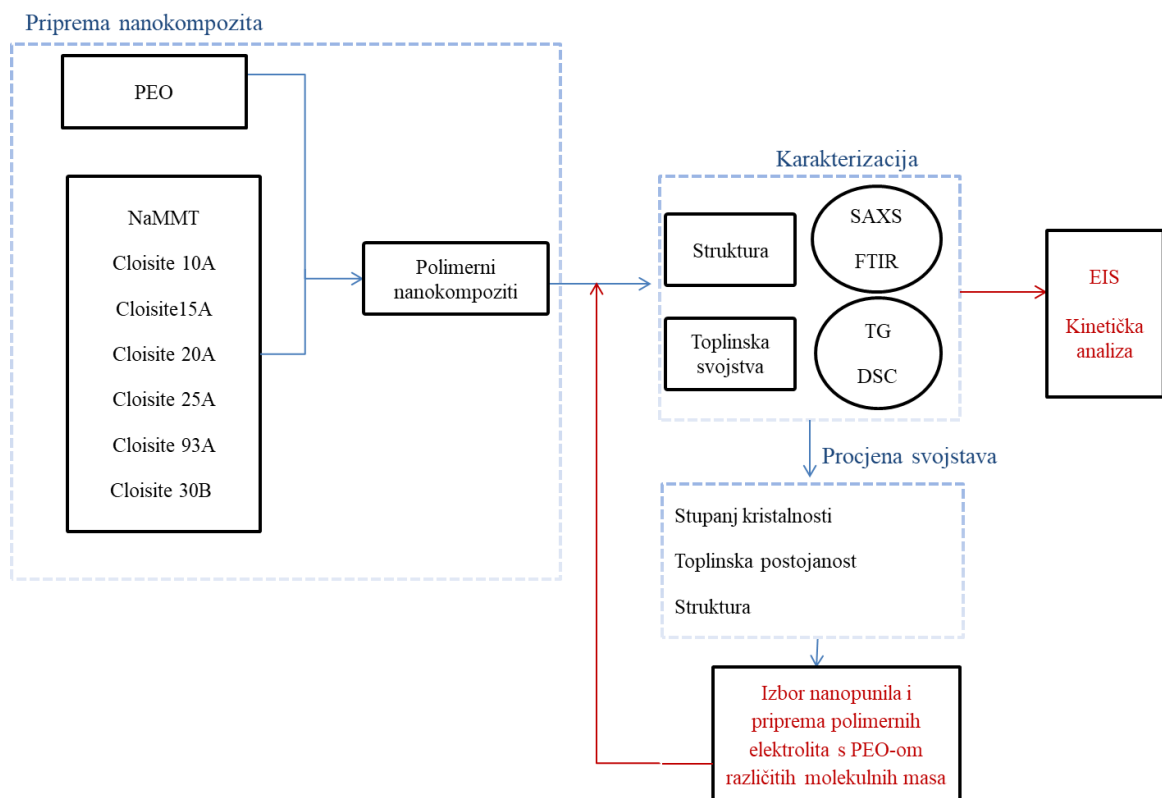
zadovoljavajuća jer se radi o polimeru visokog strukturnog uređenja. Kako se ionska provodnost odvija u amorfnoj fazi<sup>10</sup> potrebno je narušiti kristalnost PEO-a i time dobiti veći udio amorfne tvari. Cilj je stvoriti odgovarajuće okruženje za dostatnu pokretljivost iona pri sobnoj temperaturi bez negativnog utjecaja na mehanička svojstva. Nanokompozitna tehnologija nudi moguće rješenje ovog problema. Cilj doktorskog rada je povećati ionsku provodnost PEO-a sintetiziranjem nanokompozita PEO-a smanjene kristalnosti dodatkom minerala prirodne gline iz skupine smektita tj. slojevitih glina, ali i organski modificiranih minerala gline kao nanopunila. Gline se klasificiraju prema kristalnoj strukturi te brojnosti i poziciji iona unutar elementarne ćelije. Najčešće korišten mineral gline za pripremu polimernih nanokompozita je montmorilonit (MMT), prirodni filosilikat kemijske formule  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Polimerni nanokompoziti sa slojevitim glinama jedni su od najdinamičnijih i najistraživanijih materijala u području polimernih znanosti i inženjerstva, a time i u području istraživanja čvrstih polimernih elektrolita. Iako je tema u fokusu znanstvene zajednice već duži period ne postoji jedinstveno objašnjenje mehanizma ionske provodnosti. Dosadašnja istraživanja nanokompozita na bazi PEO-a pokazuju neponovljive, katkad proturječne i neusporedive rezultate zbog različitih uvjeta pripreme, razlike u molekularnoj masi istraživanih PEO-a, različitih vrsta nanopunila i anorganskih soli te razlika u metodama karakterizacije.

Ovaj rad obuhvaća sustavno ispitivanje utjecaja parametara pripreme nanokompozita PEO/glina dobivenih interkalacijom iz taljevine na njihova konačna svojstva. U radu je kroz eksperimentalni dio prikazan postupak pripreme različitih nanokompozita koji su korišteni za daljnja istraživanja. Istraživanja su usmjerena na određivanje utjecaja različitih vrsta gline, koncentracije gline i molekularne mase matrice PEO-a na strukturne karakteristike (stupnja kristalnosti PEO-a u nanokompozitima i međuslojne udaljenosti montmorilonita sadržanog u nanokompozitima) pripremljenih nanokompozita kao i njihova toplinska svojstva.

U pripravu je uključeno sedam različitih vrsta nanopunila. Osim  $\text{Na}^+$  montmorilonita (NaMMT) ispitano je i šest različitih komercijalno dostupnih organski modificiranih glina (Cloisite 10A, Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 25A, Cloisite 93A i Cloisite 30B). Karakterizacija nanokompozita provedena je s ciljem procjene nanokompozita s najpovoljnijim uvjetima za naknadno uvođenje  $\text{Li}^+$  iona. Nanopunilo koje je u nanokompozitima pokazalo najveći potencijal s obzirom na temeljne čimbenike kao što su struktura i toplinska svojstva je NaMMT. Uvođenje  $\text{Li}^+$  iona u

sustav za primjenu u litij-ionskim baterijama, provedeno je modifikacijom NaMMT-a postupkom ionske izmjene s LiCl čime je dobiven LiMMT. Određen je utjecaj LiMMT-a na strukturna, toplinska i elektrokemijska svojstva matrice PEO-a različite molekulske mase. Konačno, definiran je optimalan dizajn polimernog elektrolita za potencijalnu primjenu u punjivim baterijama. Određivanje mehanizma dinamičke toplinske razgradnje kroz razvoj kinetičkih modela provedeno je za seriju nanokompozita s najvećom ionskom provodnošću. Shematski prikaz provedbe istraživanja prikazan je na slici 1.

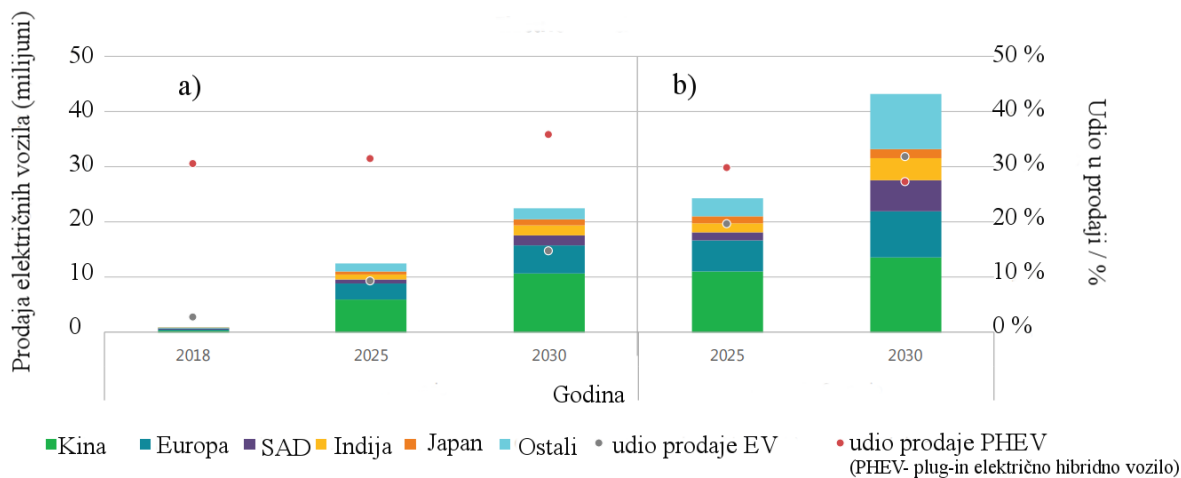


Slika 1. Shematski prikaz provedbe istraživanja

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Važnost baterija u suvremenom društvu

Suvremeno društvo se trenutačno suočava s najvećim izazovima u povijesti – energetsom krizom, klimatskim promjenama i zagađenjem okoliša.<sup>15</sup> Energetski sustav temeljen na fosilnim gorivima praćen je konstantnim povećanjem emisije CO<sub>2</sub> što dovodi do globalnog zatopljenja i dramatičnih klimatskih promjena. Stoga su, između ostaloga, u energetsom sektoru predložene mnoge mjere u cilju smanjenja emisije CO<sub>2</sub>. Jedan od načina rješavanja povećane emisije CO<sub>2</sub> i onečišćenja zraka u velikim urbanim sredinama je zamjena vozila s motorima s unutrašnjim izgaranjem vozilima s nultom emisijom, tj. električnim vozilima ili, barem, vozilima s kontroliranom emisijom, tj. hibridnim električnim vozilima<sup>16</sup>. Međunarodna agencija za energiju (engl. *The International Energy Agency, IEA*) objavila je da je proizvodnja vozila na električni pogon 2018. godine premašila 5,1 milijun komada, čak dva milijuna više nego godinu ranije. Dugoročna prognoza broja prodanih električnih vozila prema izvještaju iz 2019. godine prikazana je na slici 2. Global EV Outlook 2019 predviđa budući razvoj električne mobilnosti kroz dva scenarija: „Scenarij novih politika“ koji je pod utjecajem provedbe najavljenih političkih ciljeva i programa i „Scenarij EV 30@30“ koji se temelji na EVI EV 30@30 kampanji koja zagovara da do 2030. godine udio električnih vozila dosegne 30% ukupnog tržišta automobila. Prema „Scenariju novih politika“ globalna prodaja električnih vozila će doseći 23 milijuna, a zalihe premašivati 130 milijuna vozila (bez vozila na dva/tri kotača). Također, prema „Scenariju EV 30@30“ prodaja električnih vozila će doseći 43 milijuna sa zalihama preko 250 milijuna do 2030. godine.<sup>17</sup> Snižavanje cijene litij-ionskih baterija jedan je od čimbenika dinamike usvajanja električnih vozila u nadolazećem periodu.



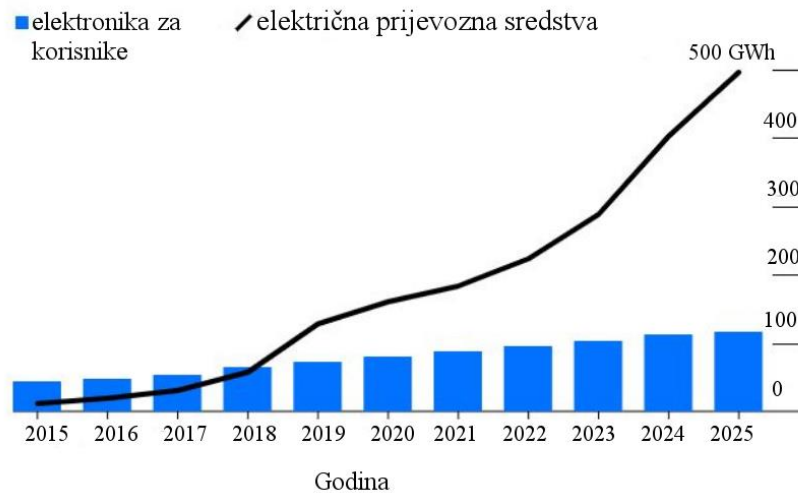
Slika 2. Svjetske zalihe i prodaja električnih vozila 2018. – 2030. godine prema scenarijima: a) „Scenarij novih politika“, b) „Scenarij EV 30@30“<sup>17</sup>

U cilju poticanja uporabe ekološki prihvatljivijih oblika energije i smanjenja ovisnosti o konvencionalnim izvorima energije u elektroenergetski sustav ulaze i obnovljivi izvori energije. U tom smislu, pozornost privlače nove tehnologije: vjetroelektrane i solarne elektrane. Međutim, njihova varijabilna i nepredvidiva proizvodnja električne energije zahtijeva visokoučinkovite sustave za pohranu energije.<sup>16</sup> Potreba za spremnicima električne energije postoji u samim elektranama i postrojenjima te na različitim mjestima u prijenosnom i distribucijskom sustavu.<sup>18</sup> Među brojnim tehnologijama skladištenja, baterije kao elektrokemijski sustavi koji mogu učinkovito pohraniti i isporučivati energiju na zahtjev igraju ključnu ulogu<sup>19</sup>. Karakteristike kao što su visoka učinkovitost, dugo vrijeme života, visoka specifična energija (energija po jedinici mase) i gustoća energije (energija po jedinici volumena)<sup>1,2,20</sup> čine litijeve baterije izglednom opcijom za spremnik energije. Tako litij-ionske baterije postaju dio globalne energetske održivosti.

Također, litij-ionske baterije dominiraju i u prijenosnim elektroničkim uređajima već od svog uvođenja na tržište 1991. godine. Uz već navedene karakteristike mogućnosti proizvodnje u različitim oblicima, minimalni memorijski efekt, brzo punjenje, male brzine samopražnjenja i smanjeni utjecaj na okoliš daje im prednost pred drugim baterijama.<sup>21</sup>



Navedeno upućuje da će doći do daljnjeg rasta tržišta litijevih baterija u narednom periodu.<sup>16</sup> Predviđa se da će zahtjevi za putnička električna vozila premašiti elektroniku za korisnike i time postati najveći izvor zahtjeva za litijeve baterije (slika 3).<sup>22</sup>



Slika 3. Predviđanje zahtjeva za litij-ionskim baterijama po sektorima<sup>22</sup>

Međutim, problemi različite prirode i dalje sprječavaju proizvodnju litij-ionskih baterija u većoj mjeri. Stoga su za razvoj naprednih i učinkovitih litijskih baterija potrebni programi istraživanja i razvoja s ciljem pronalaska rješenja u smislu poboljšanja gustoće energije, trajnosti i sigurnosti.<sup>23</sup>

## 2.2. Litij-ionske baterije

Baterija je jedna ili više elektrokemijskih ćelija povezanih u seriju i/ili paralelno u kojoj se elektrokemijskom oksidacijsko-redukcijskom reakcijom kemijska energija pretvara u električnu. Svim baterijama zajedničko je da posjeduju sljedeće komponente: anodu, katodu, elektrolit i separator. Anoda je negativna elektroda na kojoj se odvija kemijska reakcija oksidacije koja oslobađa elektrone u vanjski dio strujnog kruga. Katoda je pozitivna elektroda ćelije na kojoj se odvija kemijska reakcija redukcije koja prima elektrone otpuštene s anode<sup>24</sup>. Anoda i katoda su odvojene elektrolitom koji omogućava transport iona između dviju elektroda. Separator je fizička barijera između pozitivne i negativne elektrode. Prisutan je u većini ćelija da spriječi kratki spoj. Separator može biti elektrolitni gel, mikroporozni plastični film ili drugi porozni inertni

materijal ispunjen elektrolitom. Mora biti propustan za ione i inertan u sredini u kojoj se nalazi.<sup>24</sup>

Galvanski članak, u kojem reakcija članka nije uravnotežena, može u okolini proizvesti koristan (elektrokemijski) rad usmjerenim gibanjem elektrona u vanjskom električnom krugu. Takav električni rad ovisi o razlici potencijala između elektroda. Maksimalni električni rad koji članak može izvršiti u okolini je određen promjenom Gibbsove energije reakcije galvanskog članka.

Promjena slobodne entalpije, odnosno Gibbsova slobodna energija ( $-\Delta_r G$ ) redoks-reakcije jednaka je električnoj energiji galvanskog članka, tj. umnošku elektromotorne sile galvanskog članka i količine naboja po molu reagirajućih tvari (jednadžba 1)

$$-\Delta_r G = z \cdot F \cdot E_{MF} \quad (1)$$

gdje je:

$E_{MF}$  – elektromotorna sila galvanskog članka, V

$z$  – broj izmijenjenih elektrona

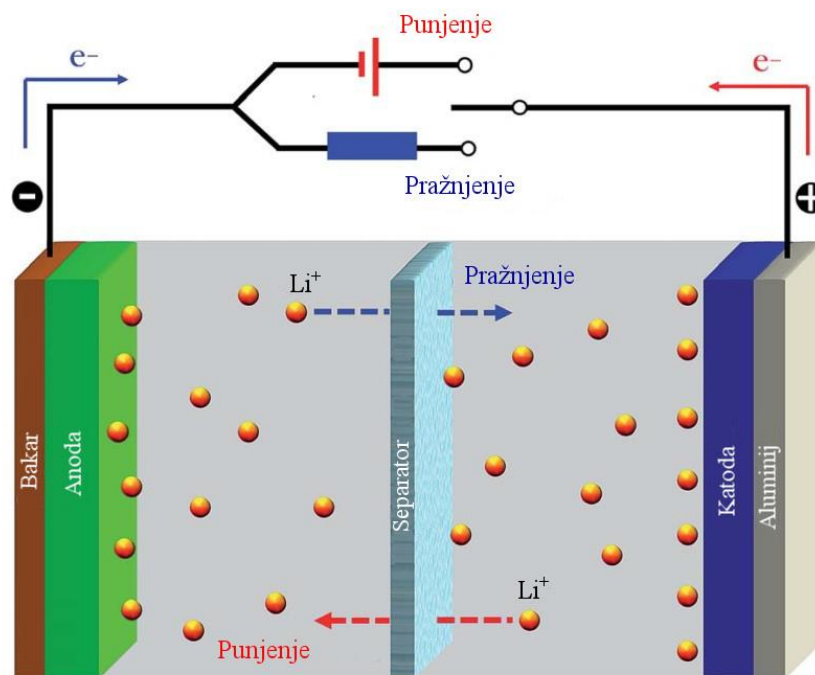
$F$  – Faradayeva konstanta ( $96\,487\text{ C mol}^{-1}$ ) kao naboj jednog mola elektrona.<sup>25</sup>

Osnovna podjela baterija prema načinu uporabe odnosi se na mogućnost njenog punjenja. Tako postoje primarne i sekundarne baterije. Primarne baterije su nepunjive i kod njih se odvija ireverzibilna kemijska reakcija. Ove baterije sadrže fiksnu količinu reakcijskih tvari i mogu se samo jednom isprazniti. To su npr. alkalne manganove baterije, primarne litijeve baterije, primarne cink-zrak baterije itd.

Kod sekundarnih baterija se ćelija ili grupa ćelija za proizvodnju električne struje poslije pražnjenja može vratiti u napunjeno stanje reverzibilnom elektrokemijskom reakcijom. Upravo je mogućnost punjenja i pražnjenja osigurala primjenu sekundarnih baterija u elektroenergetskom sustavu.<sup>18</sup> Najpoznatije komercijalne baterije su olovno-kiselinske baterije, Ni-Cd (nikal-kadmij), NiMH (Ni-metal-hidrid) i litij-ionske.<sup>26</sup> Među njima čelnu poziciju u pohrani električne energije u suvremenom svijetu preuzimaju litij-ionske baterije.<sup>18</sup>

### 2.2.1. Princip rada litij-ionske baterije

Litij-ionske baterije rade na principu elektrokemijske interkalacije. Shematski prikaz konfiguracije litij-ionske baterije i gibanja litijevih iona je prikazan na slici 4.



Slika 4. Shematski prikaz rada litij-ionske baterije<sup>21</sup>

U većini komercijalnih baterija negativna elektroda "anoda" je grafitna s teorijskim i eksperimentalnim kapacitetima 372 i 330 mA h g<sup>-1</sup>. Pozitivna elektroda "katoda" je slojeviti litijev metalni oksid (LiMO<sub>2</sub>) kao npr. LiCoO<sub>2</sub> s teorijskim i eksperimentalnim kapacitetima od 274 i 140 mA h g<sup>-1</sup>. Elektrolit je litijeva sol (npr. litijev heksafluorofosfat (LiPF<sub>6</sub>) otopljena u smjesi organskih otapala (etilen-karbonat-dimetil-karbonat, EC-DMC) ugrađena u separator.<sup>16,26</sup> Reverzibilna elektrokemijska reakcija koja se odvija prikazana je sljedećim kemijskim jednadžbama<sup>26</sup>:



Tijekom rada baterije litijevi ioni se kreću kroz elektrolit naprijed i natrag između slojevitih kristalnih struktura LiCoO<sub>2</sub> i grafita, prolazeći kroz pasivacijske filmove. Pasivacijski filmovi koji se formiraju na elektrodama tijekom punjenja/pražnjenja baterije štite elektrolit od daljnjih reakcija s elektrodama. Elektroni u vanjskome strujnome krugu se kreću u istome smjeru kao litijevi ioni.

Razvojni put litij-ionske baterije kakvu danas poznajemo nije bio jednostavan. Poboljšanje sustava litijeve baterije zahtijevao je sustavni pristup i razvoj novih anoda, katoda i bezvodnih elektrolita. Kratak pregled razvoja litij-ionske baterije od početka će omogućiti jasniji uvid u cjelokupnu tehnologiju budući da su mnogi zahtjevi u ono vrijeme analogni ciljevima istraživanja danas.

### 2.2.2. Razvoj tehnologije punjivih litijevih baterija

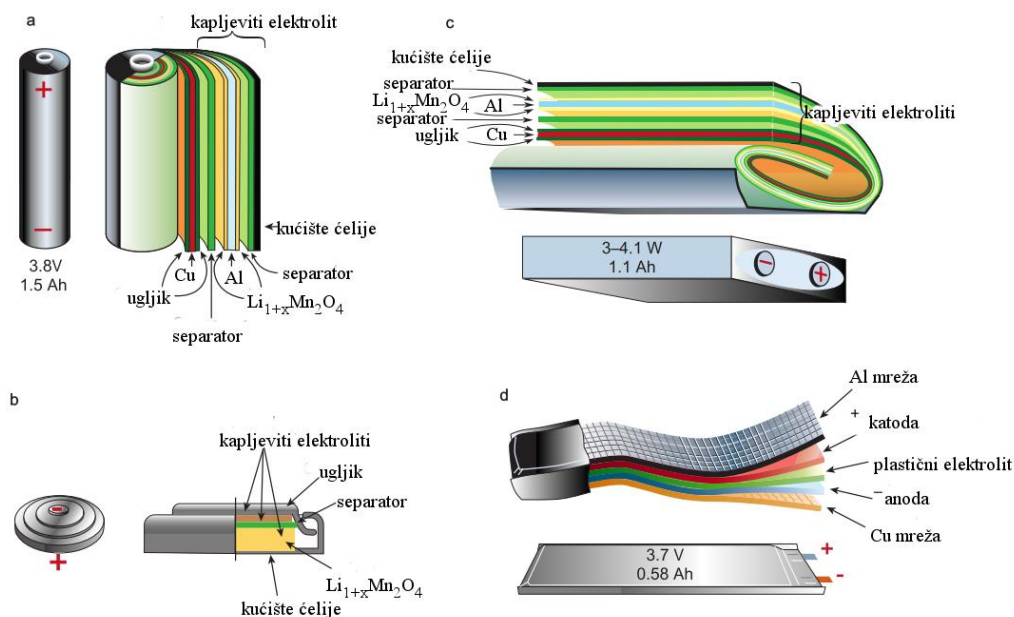
Litij je metal s jedinstvenom kombinacijom svojstava vrlo negativnog standardnog redukcijskog elektrodnog potencijala ( $\sim -3,0$  V) i niske gustoće ( $0,534$  g  $\text{cm}^{-3}$ ) što ga svrstava među najvažnije anodne materijale za dizajniranje sustava pohrane visoke gustoće energije.<sup>27</sup> Serije primarnih ćelija na osnovi litija s elektrolitnim otapalima u rasponu od organskih (propilen-karbonat) do anorganskih (tioni-klorid) komercijalizirane su 60-ih i 70-ih godina dvadesetog stoljeća.<sup>27</sup>

Uvođenje litijevog metala kao negativne elektrode u tehnologiju punjivih baterija naišlo je na poteškoće u smislu životnog vijeka i sigurnosti.<sup>28,29</sup> Naime, za vrijeme punjenja na anodi se talože igličasti kristali litija u obliku dendrita koji smanjuju gustoću energije, dovode do probijanja separatora i kratkog spoja praćenog pregrijavanjem i eksplozijom.

Rješavanju ovih sigurnosnih problema pristupilo se u dva smjera, modifikacijom negativne elektrode i elektrolita. Prvim pristupom nastojalo se izbjeći drastične morfološke promjene anode tijekom rada ćelije.<sup>27</sup> Razmatrala se ideja primjene interkalacijske elektrode od ranije poznate za katodne materijale u litijevim baterijama<sup>30-34</sup> Kao matrice upotrebljavani su oksidi prijelaznih metala ili halkogenidi sa stabilnim kristalnim rešetkama čije slojevite ili tunelirajuće strukture osiguravaju putove za difuziju iona. Primanjem ili otpuštanjem elektrona, redoks reakcija se odvija na rešetkama matrice, dok mobilni ioni interkaliraju u ili deinterkaliraju iz matrice bez "Faradeyeve" promjene. Ideja se sastojala u tome da se za anodni materijal pronađe interkalacijska matrica kako bi se formirala baterija s interkalacijskom katodom i anodom u kojem bi se litijev ion kretao između elektroda bez prisutnosti litija u elementarnom stanju. Iako su postojali pokušaji proizvodnje takvih baterija primjenom različitih sustava,<sup>35,36</sup> iskorak u razvoju postignut je tek kada su japanski znanstvenici iskoristili stari koncept s ugljikovom anodom kao interkalacijskom matricom. Tada se uvodi pojam litij-ionske baterije.<sup>27,37</sup> Prednosti ugljika kao matrice su niska cijena, visoka aktivnost litijevog iona u interkalacijskom spoju te anodni potencijal blizak

onom metalnog litija. Sony je komercijalizirao prvu litij-ionsku ćeliju na osnovi ugljika i  $\text{LiCoO}_2$  1991. godine.<sup>38</sup> Ova vrsta lake, kompaktne litij-ionske baterije s naponom preko 4 V i specifične energije u rasponu između 100 i 150 W h  $\text{kg}^{-1}$  nalazi se u većini današnjih prijenosnih uređaja visoke izvedbe<sup>2</sup>.

Istovremeno se pristupilo alternativnom načinu rješavanja sigurnosnih problema litijevih baterija napuštanjem kapljevutih elektrolita i njihovom zamjenom inertnijim sustavima bez otapala. Početni pokušaji zamjene tekućeg elektrolita suhim polimernim elektrolitom u tzv. litijevim baterijama s čvrstim polimernim elektrolitom uključivali su tehnologiju koja je zahtijevala temperaturu primjene od 80 °C.<sup>2</sup> Međutim, ustrajnost industrije u razvoju koncepta polimernih elektrolita dovela je do kompromisnog rješenja u iščekivanju otkrića membrana bez otapala. Taj kompromis se odnosio na upotrebu čvrsto-tekućih hibrida nastalih zarobljavanjem uobičajenih otopina litijevih soli u polimernoj matrici. Istraživačke skupine<sup>39</sup> koje su se bavile razvojem baterija na osnovi litijevog hibridnog polimernog elektrolita (engl. *Hybrid Polymer Electrolytes*, HPE) su korištenjem prednosti tehnologija polimernih elektrolita pokušale smanjiti opasnosti vezane s upotrebom metalnog litija, ali proizvodnja HPE sustava ipak nije zaživjela u industrijskim razmjerima jer su litijevi metalni dendriti i dalje predstavljali sigurnosni problem.<sup>2</sup> Tek kombinacijom komercijalnog uspjeha Li-ionske baterije s proizvodnim prednostima koju nudi polimerna tehnologija istraživači iz Bellcore-a uveli su polimerne elektrolite u dotadašnji tekući Li-ionski sustav.<sup>40,41</sup> Razvijena je prva pouzdana i praktična punjiva litij-ionska baterija s hibridnim polimernim elektrolitom na osnovi membrane P(VDF-HFP) (tj. kopolimera viniliden-difluorida s heksafluoropropilenom) nazvana "plastična" Li-ionska baterija (PLiON). Konfiguracijom se znatno razlikuje od uobičajenih ćelija u obliku kovanica, cilindra ili prizme (slika 5). Tehnologija baterija tankog filma koju karakterizira svestranost oblika, fleksibilnost i mala masa komercijalno je razvijena 1999. godine.<sup>2</sup> Sljedeća generacija litij-ionskih baterija s vezanim kapljevitim elektrolitom nazvane litij-ionskim polimernim baterijama<sup>2,16</sup> proizvedene su s mikroporoznim poliolefinским separatorima. Iako postižu visoku provodnost, gotovo jednaku onoj u otopini, ostaju neriješena pitanja sigurnosti i pouzdanosti vezana uz prisutnost kapljevine. Ipak, gel polimerne elektrolite danas koriste razni proizvođači baterija za izradu tzv. "litij-ionskih polimernih baterija", LiPB-ova.<sup>16,41,42</sup> Posljednjih godina zabilježen je znatan napredak u području tehnologije punjivih baterija, osobito baterija na osnovi čvrstih polimernih elektrolita koji provode  $\text{Li}^+$  ione.



Slika 5. Shematski prikaz raznih konfiguracija Li-ionskih baterija u obliku: a) cilindra; b) kovanica, c) prizme i d) tankog filma.<sup>2,43</sup>

### 2.3. Izazovi u budućnosti

Unatoč opsežnom istraživanju litij-ionske polimerne baterije nikad nisu postigle znatniju komercijalnu proizvodnju.<sup>44,45</sup> Kemija litij-ionskih baterija nije se značajnije promijenila od njihovog uvođenja na tržište, te se proizvodnja još uvijek temelji na grafitnoj anodi i katodi od litijevog kobaltovog oksida s otopinom litijeve soli, npr.  $\text{LiPF}_6$ , u smjesi organskog otapala kao elektrolita.<sup>26</sup> Primjena procesa litij-ionskih baterija u pogledu primjene za vozila ili za elektrane obnovljivih izvora nailaze na raznovrsne prepreke koje se uglavnom odnose na sigurnost, životni vijek, trošak i dostupnost materijala. S druge strane, svijest o potencijalu tehnologije na osnovi litija potiču istraživače diljem svijeta na rješavanje problema kako bi litij-ionska baterija postala dominantna na ključnim razvojnim tržištima kao što su područje proizvodnje električnih automobila i električne energije.

S obzirom da izvedba uređaja ovisi o svojstvima materijala koji je sačinjavaju, iskorak u razvoju punjivih litij ionskih baterija može se postići kreativnošću i inovativnošću u dizajniranju elektrodnih i elektrolitnih materijala poboljšane izvedbe te njihovoj kombinaciji.<sup>2</sup>

## 2.4. Elektroliti u litij-ionskim baterijama

Elektrolit je medij za prijenos naboja u obliku iona između parova elektroda.<sup>27</sup> Tijekom rada baterije očekuje se da se svi Faradeyevi procesi odvijaju unutar elektroda dok se elektrolit ne smije kemijski mijenjati. Pojednostavljeno, elektrolit se može smatrati inertnom komponentom u bateriji, stabilnom prema katodnim i anodnim površinama.<sup>27</sup> U bateriji, kemijska struktura pozitivne i negativne elektrode određuje proizvodnju energije, dok elektrolit u većini slučajeva, definira brzinu otpuštanja energije kontroliranjem masenog protoka unutar baterije.

Važnost elektrolita proizlazi i iz njegovog položaja. Smješten je između pozitivnih i negativnih elektroda zbog čega je u bliskoj interakciji s obje elektrode, a međufaza elektrolita i dvije elektrode određuju izvedbu uređaja te je središte interesa od početka moderne elektrokemije.<sup>27</sup>

Tako elektrolit čini ključnu komponentu za pripremu LIB-a dugog vijeka trajanja i visoke kvalitete izvedbe.<sup>46</sup> U većini komercijalnih LIB-a, tekući elektroliti (litijeve soli otopljene u smjesi otapala) optimizirani su za visoku ionsku provodnost. Komercijalizaciju LIB-a u većoj mjeri sprječavaju sigurnosni zahtjevi.<sup>1-5</sup>

Razlozi koji onemogućuju širu praktičnu primjenu trenutno korištenih elektrolita su:

- relativno usko područje stabilnosti koja ograničava uporabu katoda<sup>11</sup>
- visoki tlak pare i zapaljivost<sup>16,27</sup>
- nepovoljan utjecaj na okoliš i opasnost za ljudsko zdravlje<sup>16</sup>
- korozija elektroda
- problem brtvljenja.

Također, eksponencijalni rast informacijske tehnologije mobilnih uređaja i brza ekspanzija električnih vozila na tržištu, gustoćom energije ni najsuvremenija LIB-ova ne može zadovoljiti.<sup>15,21</sup> Rješavanje navedenih problema omogućilo bi komercijalizaciju litij-ionskih baterija.<sup>43</sup> Za to su potrebne radikalnije mjere koje podrazumijevaju zamjenu nesigurnih, tekućih organskih otopina inertnijim sustavima, idealno, membranama bez otapala koje provode litijeve ione.<sup>16</sup> Iznimna svojstva poput sigurnosti, dobrih mehaničkih svojstava i fleksibilnosti čine čvrste polimerne elektrolite (SPE) sve atraktivnijim za LIB-e.<sup>47</sup>

Prednosti litij-ionskih baterija s polimernim elektrolitima pred onima s kapljevitim elektrolitima su:

- spriječeno curenje elektrolita<sup>48</sup>
- laka proizvodnja baterija manjih dimenzija
- mogućnost raznovrsnog dizajniranja elektroda zbog fleksibilnosti polimernih materijala koji se mogu proizvesti u obliku velikih ultratankih filmova s dostatnim kontaktom između elektroda i elektrolita
- proizvodnja višeslojnih paralelnih polimernih elektrolita
- visoka tolerancija na naprezanje/istezanje za vrijeme ciklusa punjenja/pražnjenja zbog fleksibilnosti polimernih elektrolita
- manje reakcija s elektrodama zbog bolje elektrokemijske stabilnosti u usporedbi s organskim kapljevitim elektrolitima<sup>49</sup>
- izbjegnuta korozija
- povećana sigurnost
- lako rukovanje.<sup>49,50</sup>

Iako se potrebno suočiti s brojnim izazovima, litij-ionske baterije s čvrstim elektrolitom čine nezaobilaznu kariku budućeg razvoja.<sup>49,50</sup>

#### 2.4.1. Polimerni elektroliti

Pojam polimerni elektrolit odnosi se na polimernu strukturu koju karakterizira značajna ionska provodnost pri sobnoj temperaturi.<sup>44</sup> Među različitim vrstama polimernih elektrolita, pojam "polimerni elektrolit" u svom izvornom obliku označava sustave bez otapala u kojima se ionski vodljiva faza dobiva otapanjem soli u polarnoj polimernoj matrici visoke molekulne mase.<sup>51</sup> Osim funkcije prijenosa iona između dvije elektrode preuzima i ulogu separatora koji fizički odvaja elektrode te tako sprječava njihov kontakt i kratki spoj.<sup>52</sup>

Za uspješnu primjenu u elektrokemijskim uređajima polimerni elektroliti trebaju imati sljedeće karakteristike:<sup>12,13,46,53</sup>

- Ionsku provodnost pri sobnoj temperaturi,  $\sigma \geq 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  – To čini izvedbu usporedivu s uređajima s kapljevitim elektrolitima.
- Prijenosni broj iona,  $t_1 \sim 1$  – Polimerni elektroliti djeluju kao medij koji provodi ione i kao elektronski separator. Međutim, većina polimernih elektrolita neznatne elektronske provodnosti pokazuje prienosni broj kationa  $\leq 0,5$ , što znači da se maksimalno polovica potencijalno prijenosnih iona seli u polimerni elektrolit.<sup>54,55</sup>



- Visoku kemijsku, toplinsku i elektrokemijsku stabilnost kako bi se izbjegle moguće neželjene kemijske reakcije na dodirnoj površini elektroda/elektrolit. Za postizanje širokog radnog temperaturnog raspona baterije, polimerni elektroliti moraju biti toplinski stabilni. Također, moraju imati dobru elektrokemijsku stabilnost u rasponu od 0 V do 4-5 V.
- Visoku čvrstoću - Polimerni elektroliti trebaju imati dobra mehanička svojstva kod povećane proizvodnje.
- Kompatibilnost s elektrodnim materijalom<sup>43</sup>
- Nisku cijenu i smanjeni utjecaj na okoliš.<sup>46</sup>

Prva ispitivanja vodljivosti kompleksa poli(etilen-oksida) i soli alkalijskih metala proveli su Wright i sur. 1973. godine.<sup>7</sup> Armand je 1978. godine predvidio da ova vrsta materijala može biti korištena kao elektrolit u uređajima za pohranu energije i predložio koncept čvrstih elektrolita za baterije<sup>49</sup>. To je potaknulo istraživače iz akademskih institucija i područja industrije na intenzivnije istraživanje u ovom području razvoja materijala te je kao rezultat postignut značajan napredak u teoriji, primjeni i raznolikosti čvrstih polimernih elektrolita.<sup>43,49</sup>

#### 2.4.2. Podjela polimernih elektrolita

Scrosati i Vincent podijelili su polimerne elektrolite u pet kategorija na osnovi različitih načina pripreme:<sup>43,56,57</sup>

1. Kompleksi polimer/sol – Koriste polimernu matricu kao čvrsto otapalo i ne sadrže organska otapala. Najvažniji predstavnici ove skupine su elektroliti na osnovi poli(etilen-oksida) i poli(propilen-oksida) visoke molekulne mase s različitim litijevim solima. Klasični primjeri su litijeve soli poput  $\text{LiClO}_4$  ili  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  u  $\text{Li}^+$ -koordinirajućem polimeru kao što je PEO.<sup>58-60</sup>
2. Omekšani sustavi – Nastaju kada se elektrolitima prethodne skupine doda mala količina kapljevine, odnosno kapljevito omekšavala. Omekšani polimerni elektroliti predstavljaju kompromis između čvrstog polimernog i kapljevito omekšavala pogoršavaju mehanička svojstva elektrolita i povećavaju reaktivnost prema metalnoj elektrodi.

3. Gel elektroliti – Dobivaju se ugradnjom otopine elektrolita u polimerni matricu.<sup>13</sup> Jedinstvena hibridna mrežasta struktura gelu daje kohezivna svojstva krutina i difuzijska svojstva kapljevine. Dobivene vrijednosti ionske provodnosti su bliske kapljevitim elektrolitima zbog njihovih sličnih mehanizama provodnosti. Naime, visoka permitivnost otapala omogućuje veću disocijaciju litijeve soli i povećanje mobilnosti kationa dok polimerna matrica služi kao strukturna potpora gelu. Kao polimerne matrice korištene su poli(viniliden-flourid) (PVDF), poli(viniliden-karbonat) (PVDC), poliakrilonitril (PAN), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(vinil-sulfon) (PVS), poli(*para*-fenilen tereftalamid) (PPTA) i poli(vinil-pirolidin) (PVP).<sup>53</sup> Ipak, meka morfologija, loša mehanička svojstva, oslobađanje hlapljivih tvari i povećana reaktivnost prema metalnoj elektrodi ograničavaju njihovu upotrebu.

4. "Gumasti" elektroliti – Predstavljaju sustave "polimera u soli", a dobivaju se miješanjem veće količine soli s malom količinom polimera (npr. PEO) čime se formira gumasti materijal. Iako su već dobivene visoke vodljivosti pri sobnoj temperaturi, sklonost soli kristalizaciji pri nižim temperaturama sprječavaju njegovu praktičnu upotrebu.

5. Kompozitni polimerni elektrolit (CPE) - Polimerni elektroliti s anorganskim ili organskim punilima nanometarskih i mikrometarskih dimenzija dispergiranim u polimernoj matrici. Nedavna istraživanja ukazuju da se korištenjem čvrstih kompozitnih polimernih elektrolita (engl. *Composite Solid Polymer Electrolyte*, CSPE) umjesto konvencionalnog ili gel/omekšanog polimernog elektrolita mogu otkloniti ili minimizirati nedostaci litijeve baterije. Definiraju se kao čvrsti polimerni elektroliti s dispergiranim nanometarskim i mikrometarskim punilima inertnog keramičkog materijala. Disperzijom keramičkih nanočestica i mikročestica u matrici poboljšavaju se morfološka, elektrokemijska i mehanička svojstva čvrstog polimernog elektrolita.<sup>61–67</sup>

## 2.5. Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida)

Čvrsti polimerni elektrolit dobiva se otapanjem soli u polimeru visoke molekularne mase. Tako polimeri imaju ulogu čvrstih otapala soli dajući ione (kation i anion) koji difundiraju kroz polimernu matricu osiguravajući vodljivost primjenom električnog polja. U većini polimernih elektrolita veličina i masa kationa je mnogo manja od aniona, tako da dominantan doprinos u provodnosti ima kationska difuzija.

Određeni polimer može djelovati kao otapalo za soli ako posjeduje:<sup>68,69</sup>

- atome ili grupu atoma dovoljne elektron-donorske snage za formiranje koordinacijske veze s kationima
- nisku barijeru rotacije veza potrebnu za segmentno gibanje polimernog lanca i
- prikladnu udaljenost između koordinacijskih centara zbog formiranja višestrukih intrapolimernih veza s ionom.

Iako mnogi polimeri ispunjavaju ovaj uvjet, PEO se pokazao najbolji zbog čega je postao jedan od najčešće proučavanih polimernih matrica za sustave bez otapala.<sup>69</sup> Naime, ponavljajuće jedinice etilen-oksida imaju dovoljnu donorsku snagu da s litijevim ionom stvaraju koordinacijske veze te imaju visoku fleksibilnost lanca koja potiče brzi prijenos iona.

### 2.5.1. Poli(etilen-oksid)

PEO je polieter opće formule  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ . Dobiva se polimerizacijom etilen-oksida uz otvaranje prstena anionskim, anionski koordiniranim ili kationskim procesima (slika 6).<sup>70</sup>



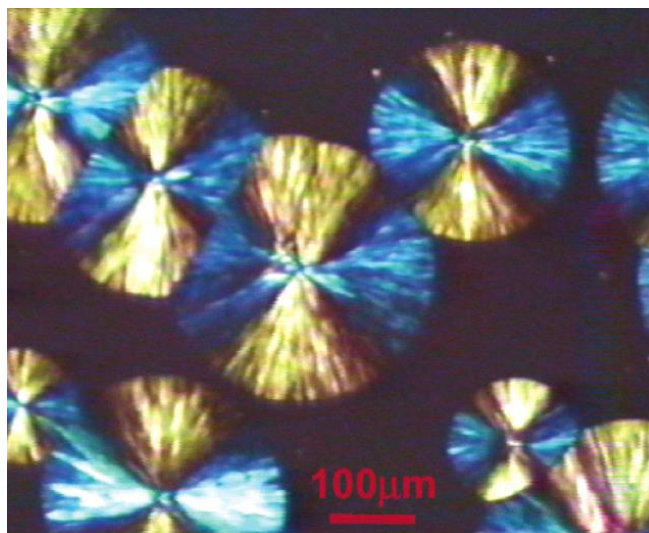
Slika 6. Polimerizacija etilen-oksida<sup>70</sup>

Ovaj komercijalno najvažniji polieter dostupan je u širokom rasponu molekularnih masa ( $1 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^6$ ). PEO je također poznat kao poli(etilen-glikol) (PEG), ovisno o molekularnoj masi. Općeprihvaćeno je da se naziv PEG koristi za oligomer etilen-oksida ili polimer molekularne mase ispod  $20\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , a naziv PEO za polimere molekularne mase iznad  $20\,000 \text{ g mol}^{-1}$ .<sup>44</sup> Pokazuje talište pri  $57-76 \text{ }^\circ\text{C}$ , ovisno o molekularnoj masi.

Temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) karakteristična za amorfnu fazu ovisi o molekularnoj masi i stupnju kristalnosti.<sup>70</sup>  $T_g$  vrijednost PEO-a visoke molekularne mase javlja se u području temperatura od -65 do -60 °C. Veći stupanj neuređenosti i povećani slobodni volumen kod PEO-a niske molekularne mase uzrokuju krajevi lanca koji djeluju poput omekšavala. To znači da se smanjenjem molekularne mase posljedično snižava  $T_g$ .<sup>71</sup>

PEO je polimer visokog stupnja kristalnosti<sup>70</sup>, a makromolekule PEO zauzimaju spiralnu ili helikoidalnu konformaciju u kristalnom stanju. Najmanji segment spiralne konformacije je tzv. uzvojnica ili heliks koja kod PEO-a ima sedam  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  jedinica u dva okreta (zavoja) spirale, tj. period identiteta  $7_2$ .<sup>72</sup>

PEO je neionski polimer topljiv u vodi i u nekoliko organskih otapala (kloroform, dikloretan, benzen, toluen). Njegova hidrofилnost, biokompatibilnost i niska toksičnost čine ga atraktivnim materijalom s primjenom u različitim medicinskim, kemijskim, kozmetičkim, farmaceutskim i biološkim proizvodima.<sup>14</sup> Posljednjih godina sve je važnija uloga PEO-a u razvoju čvrstih polimernih elektrolita visoke ionske provodnosti.<sup>70</sup> Razlog je struktura koja podupire prijenos iona i sposobnost otapanja velikih količina soli.<sup>6,14</sup> Naime, ponavljajuće jedinice etilen-oksida (EO) imaju veliku fleksibilnost lanca, što je važno za prijenos iona. Također ima visoku dielektričnu konstantu i snažnu sposobnost solvatacije  $\text{Li}^+$  iona. Međutim, PEO je kristalasti polimer (slika 7) kod kojeg amorfna faza s aktivnim segmentima lanaca potiče prijenos iona. Iako neki autori navode kristalnost PEO-a kao važan doprinos vodljivosti iona<sup>59,73</sup>, smatra se da je kristalizacija PEO-a nepovoljna za prijenos iona zbog smanjene pokretljivosti polimernih lanaca.<sup>74</sup> Smanjenje kristalnosti i povećanje udjela amorfne faze PEO-a postao je opći kriterij za dizajniranje elektrolita na osnovi PEO.<sup>49</sup>

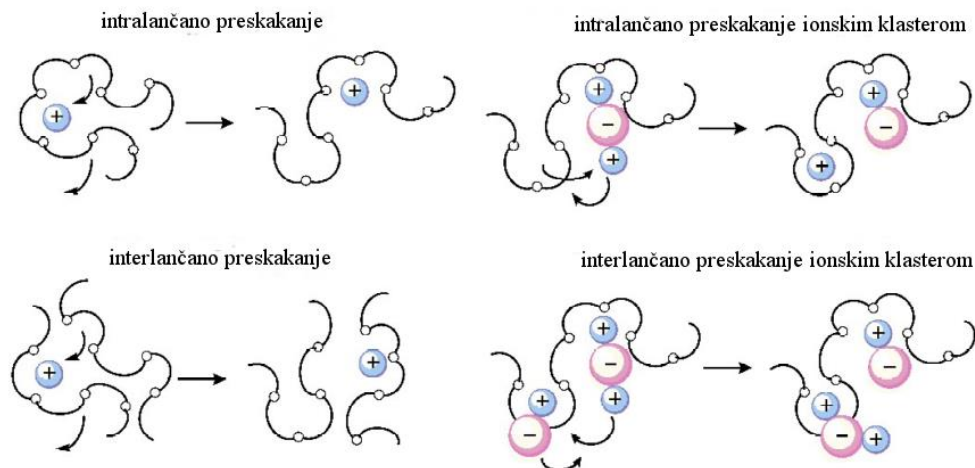


Slika 7. Sferulitna struktura kristala čistog PEO-a u početnom stupnju kristalizacije<sup>75</sup>

#### 2.5.2. Ionska provodnost polimernih elektrolita na bazi poli(etilen-oksida)

Među brojnim kriterijima koje polimerni elektroliti trebaju zadovoljiti za primjenu u punjivim litij-ionskim baterijama najvažniji je ionska provodnost.

Predloženi mehanizam ionske provodnosti elektrolita na osnovi PEO-a obuhvaća stvaranje koordinacijskih veza litijevog iona s atomima kisika u lancu PEO-a (slika 8).<sup>44</sup> Koordinacijske veze litijevog iona s kisikom iz PEO-a omogućavaju nepodijeljeni elektronski parovi kisika i nepopunjene orbitale litijevog iona (2s).<sup>9,76</sup> Ionski prijenos odvija se intralančano ili interlančano<sup>77</sup> procesima kidanja/stvaranja veza između litija-i kisika.<sup>27,77</sup> Odvijanje ovih procesa u uskoj su vezi sa segmentnim gibanjem polimernog lanca praćenim postepenim pomacima liganada koji solvativiraju litijev ion. Navedeno upućuje da se prijenos iona odvija uglavnom u amorfnoj fazi.<sup>44</sup> Stoga se primjenom električnog polja u polimernom elektrolitu kationi slobodno gibaju od jedne do druge elektrode.<sup>13,78</sup>



Slika 8. Mehanizam prijenosa iona u PEO-u <sup>44</sup>

Na stvaranje kompleksa PEO<sub>n</sub> i soli (n označava broj atoma kisika u lancu PEO-a po molu soli) utječe natjecanje između solvatacije i energije rešetke polimera i anorganske soli.<sup>43</sup> Niske energije rešetke polimera i anorganske soli povoljno utječu na stabilnost rezultirajućeg polimernog elektrolita. Postoji širok raspon litijevih soli LiX (X= I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> itd.) koje kompleksiraju s PEO-om pri stvaranju čvrstog polimernog elektrolita. Njihova je uloga osigurati dovoljnu koncentraciju nositelja naboja u litij-ionskim vodljivim elektrolitima. Dvije su vrste pokretnih iona koji nastaju otapanjem soli u polimernoj matrici: ioni i ionski klasteri, kao što je prikazano na slici 8. Naime, otapanjem soli MX u polimernoj matrici nastaju kationi M<sup>+</sup>, anioni X<sup>-</sup> i neutralni ionski parovi [MX]<sup>0</sup>. Neutralni ionski par može se dalje kombinirati s kationom ili anionom čime se formiraju ioni [M<sub>2</sub>X]<sup>+</sup> ili [MX<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Stvaranje neutralnih ionskih parova [MX]<sup>0</sup> zbog smanjenja koncentracije nositelja naboja i otežana pokretljivost iona [M<sub>2</sub>X]<sup>+</sup> ili [MX<sub>2</sub>]<sup>-</sup> zbog njihove veličine nepovoljno utječu na ionsku vodljivost.<sup>49</sup>

Utjecaj aniona također je važan zbog migracije unutar polimernog elektrolita čime dovodi do pogoršanja izvedbe uređaja u smislu samopražnjenja i razgradnje elektrodne površine. Stoga izbor prikladnog protuiona nije jednostavan. Trenutno, litijeve soli poput litijevog trifluorometansulfonata (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), litijevog bis(trifluorometansulfonil)imida (LiTFSI), litijevog bis(trifluorometansulfonil)metida (LiTFSM) te litijevog bis(oksalato)borata (LiBOB) imaju veliku pažnju u usporedbi s ostalim tradicionalnim litijevim solima. Zbog visoko delokaliziranih elektrona u anionima s velikim radijusom, soli djeluju kao omekšavala čineći polimerne lance

elektrolita fleksibilnijim.<sup>43</sup> Tako utječu na kristalizaciju lanaca PEO-a povećavajući udio amorfne faze, odnosno ionske provodnosti polimera. U tablici 1 navedeni su neki važni čvrsti polimerni elektroliti i njihove provodnosti.

Tablica 1. SPE i njihove provodnosti<sup>43</sup>

Polimerni elektrolit	Ionska provodnost/S cm <sup>-1</sup>	Temperatura/°C
(PEO) <sub>x</sub> -LiClO <sub>4</sub>	1×10 <sup>-7</sup>	27
PEO-LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-4</sup>	Sobna temperatura
PEO-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1×10 <sup>-9</sup>	40
PEO-LiBF <sub>4</sub>	1×10 <sup>-6</sup>	25
PEO-NH <sub>4</sub> I	1×10 <sup>-5</sup>	23
PEO-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	1×10 <sup>-5</sup>	30
PEO-Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2×10 <sup>-5</sup>	25

Ispitivanjem utjecaja koncentracije soli na ionsku provodnost uočen je trend smanjenja ionske provodnosti i ionskog prijenosnog broja Li<sup>+</sup> njenim povećanjem.<sup>43</sup> Ova pojava se pripisuje otežanom gibanju segmenata polimernih lanaca zbog koordinacije litijevog iona i kisika iz lanca koje inhibira prijenos iona i formiranje ionskih parova čime se smanjuje broj slobodnih litijevih iona.<sup>43,79</sup> Pri višim koncentracijama i temperaturama primijećeno je i formiranje pozitivno i negativno nabijenih ionskih klastera. U kompleksima PEO-a i soli sparivanje iona započinje prekoračenjem omjera kationa i kisika u lancu PEO-a 1:8, dok pri omjeru 1:4 dolazi do formiranja ionskih agregata. To znači da je maksimalna ionska provodnost kompleksa PEO:sol ograničena gornjom dopuštenom graničnom koncentracijom soli u polimernoj matrici.<sup>43</sup>

Kako je već spomenuto, prijenos Li<sup>+</sup> iona uglavnom se događa u amorfnom području polimernog elektrolita na bazi PEO-a kao posljedica lokalne relaksacije i segmentnog gibanja polimernih lanaca.<sup>80</sup> U PEO-u, polimeru visokog stupnja kristalnosti, amorfna faza javlja se iznad temperature taljenja. Stoga je praktično primjenjivu vrijednost provodnosti ( $\geq 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>) u kompleksu PEO:LiX lako postići u temperaturnom rasponu 70-90 °C<sup>43</sup>. Međutim, ionska provodnost pri i ispod sobne temperature je nedovoljna za praktičnu primjenu. Stoga su istraživanja usmjerena na dobivanje polimernog elektrolita na bazi PEO-a visoke provodnosti, odnosno niskog

stupnja kristalnosti i niske temperature staklastog prijelaza  $T_g$ . Da bi se to postiglo pristupa se modifikaciji pripravom mješavina<sup>81-85</sup>, kopolimera<sup>86-92</sup> te dodatkom omekšavala<sup>93-97</sup> i punila.<sup>10,98-100</sup>

## 2.6. Utjecaj dodatka nanopunila na svojstva polimera

Jedan od načina poboljšanja elektrokemijskih svojstava polimernih elektrolita postiže se dodavanjem različitih vrsta anorganskih punila. Weston i Steele<sup>101</sup> prvi su predstavili ideju ugradnje elektrokemijski inertnog punila u polimernu matricu kao sredstvo za povećanje mehaničke stabilnosti polimera. Poboljšana mehanička svojstva  $(\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$  dodatkom praha aluminijevog oksida (veličine čestica 40  $\mu\text{m}$ ) potaknula je znanstvenike na nova istraživanja u području kompozitnih polimernih elektrolita.

Kompozitni materijali čine heterogenu kombinaciju dviju ili više fizički i kemijski odijeljenih faza koje pokazuju svojstva različita od svojstava pojedinačnih komponenti.<sup>6</sup> Svojstva kompozita funkcije su vrste, veličine, koncentracije i morfologije punila. Smanjivanje dimenzija komponenti u višefaznom sustavu znatno povećava specifičnu međufaznu površinu te se u graničnom slučaju cijeli obujam materijala može nalaziti u međufazi. Kako važne kemijske i fizičke interakcije ovise o površini i površinskim svojstvima, nanostrukturirani materijali imaju bitno drugačija svojstva od klasičnih kompozita istog sastava.<sup>102</sup>

Tako je utvrđeno da u kompozitnim SPE sustavima disperzija čestica punila nanometarskih dimenzija ima izraženiji utjecaj u odnosu na čestice mikrometarskih dimenzija. Poboljšanje se uglavnom odnosi na ograničavanje formiranja pasivacijskog sloja koji uzrokuje povećanje unutarnjeg otpora baterije, povećanje termodinamičke stabilnosti prema litijevim i drugim alkalijskim metalima, povećanje fleksibilnosti i mehaničkog integriteta elektrolitne membrane te konačno povećanje ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi. Ova nova vrsta materijala poznata je pod nazivom nanokompozitni polimerni elektroliti.<sup>43,103-107</sup>

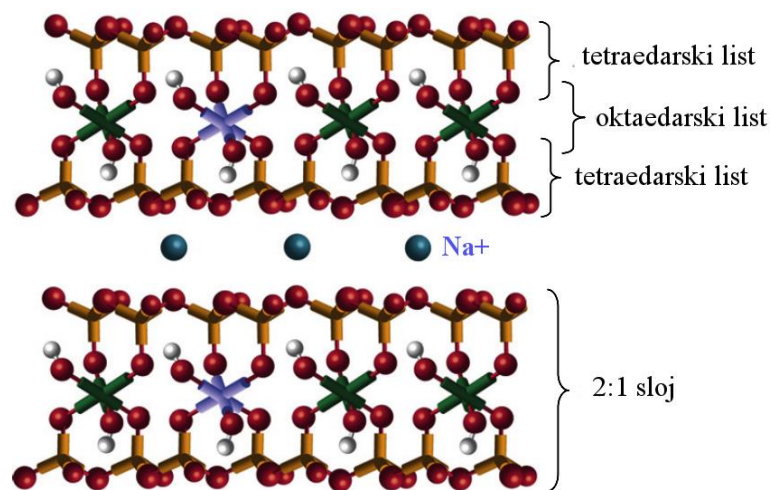
Polimerna matrica koja se najčešće upotrebljava za pripravu kompozitnih polimernih elektrolita (engl. *Polymer Composite Electrolytes*, PCE) je PEO. U svrhu smanjenja kristalnosti PCE-a na bazi polimerne matrice PEO-a dodaju se anorganska punila nanometarskih dimenzija kao što su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>62,65,108</sup> Drugi pristup dobivanja PCE poboljšanih elektrokemijskih i mehaničkih svojstava je proizvodnja polimernih silikatnih nanokompozita. To su materijali u kojima se čestice gline molekularno raspršuju unutar polimerne matrice.<sup>109</sup>



Anorganska punila djeluju kao omekšavala koja smanjuju udio kristalne strukture polimera, što povećava pokretljivost lanca u amorfnom području. Također pružaju vodljive puteve za ione, uglavnom u području međufaze i djeluju kao Lewisovi kiselo-bazni centri koje potiču disocijaciju soli kojom se oslobađa više kationa (npr.  $\text{Li}^+$ ). Kombinacija ovih učinaka poboljšava ionsku provodnost i prijenosni broj kationa novih hibridnih elektrolita, mehanička svojstva i međufazu elektrolita-elektrode.<sup>46,110–116</sup> Ipak, kada je previsoki udio punila pojavljuje se fazni diskontinuitet zbog efekta razrjeđenja i smanjuje se ionska vodljivost.<sup>49</sup>

## 2.7. Polimerni silikatni nanokompoziti

Nakon objave istraživanja Usuki i sur.<sup>117</sup>, prema kojem je dobiveno poboljšanje mehaničkih i toplinskih svojstava nanokompozita poliamida-6 dodatkom anorganskih punila, provedeno je niz studija o modificiranju polimera ugradnjom nanostrukturiranih slojevitih silikata. Često korišteni slojeviti silikati za pripremu polimernih nanokompozita na temelju slojevitih silikata pripadaju grupi 2:1 slojevitih silikata ili filosilikata (slika 9). U tu skupinu spadaju minerali prirodne gline iz skupine smektita: montmorilonit, hektorit i saponit.



Slika 9. Struktura 2:1filosilikata<sup>118</sup>

Njihovu kristalnu strukturu čine dva lista silicijevih tetraedara između kojih je umetnut list aluminijevih ili magnezijevih oktaedara. Debljina sloja je oko 1 nm, a širina listića može varirati od 30 nm do nekoliko mikrona ili više, ovisno o tipu slojevitog silikata.

Slaganjem slojeva stvaraju se pravilne van der Waalove praznine između slojeva nazvane *međusloj* ili *galerija*. Izomorfna supstitucija unutar slojeva (npr.  $\text{Al}^{3+}$  zamijenjen s  $\text{Mg}^{2+}$  ili  $\text{Fe}^{2+}$ , ili  $\text{Mg}^{2+}$  zamijenjen s  $\text{Li}^+$ ) stvara negativan naboj koji neutraliziraju alkalijski ili zemnoalkalijski kationi smješteni unutar međuslojnog prostora. Ovu vrstu slojevitih silikata karakterizira kationski izmjenjivački kapacitet (engl. *Cation Exchange Capacity*, CEC) i općenito je izražen kao mekv/100 g.<sup>119</sup>

Procjena učinkovitosti gline u modifikaciji svojstava polimera temelji se na stupnju disperzije silikatnih čestica u polimernoj matrici.<sup>120</sup> S njom je povezana mogućnost podešavanja kemije površine reakcijama ionske izmjene s organskim i anorganskim kationima. Naime, stupanj disperzije slojevitih silikata u specifičnom biopolimeru ovisi o kationu u međusloju.<sup>121</sup>

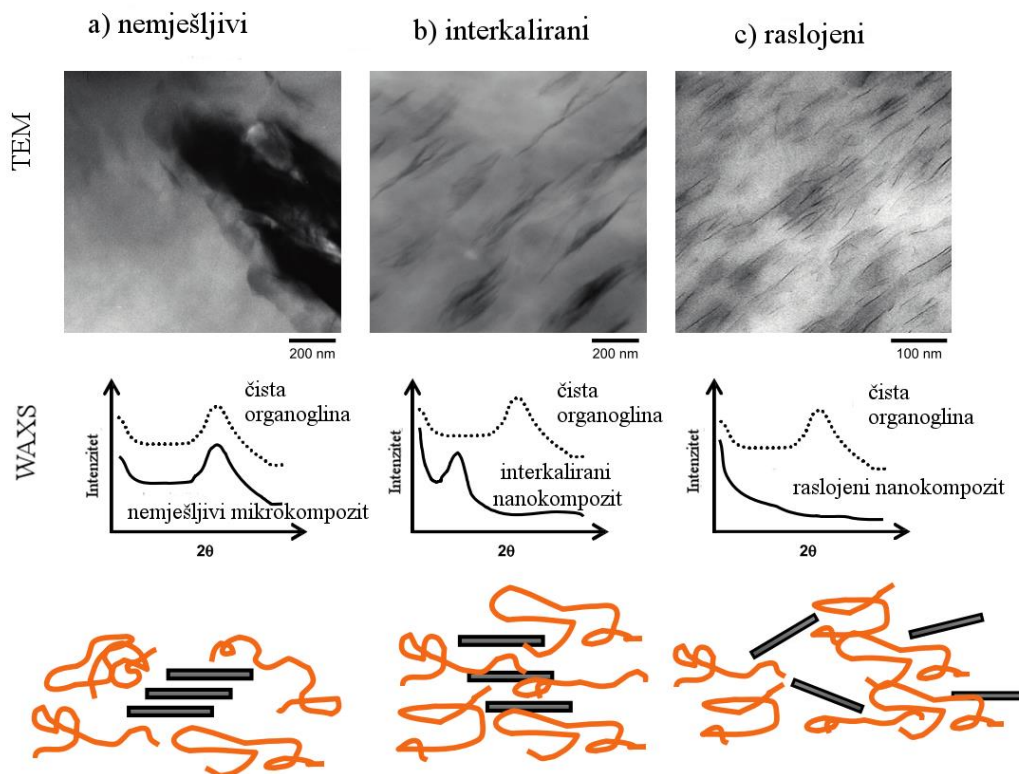
Izvorni slojeviti silikati inače sadržavaju hidratizirane  $\text{Na}^+$  ili  $\text{K}^+$  ione. Tako su u izvornom stanju, slojeviti silikati jedino mješljivi s hidrofilnim polimerima, kao što je PEO ili poli(vinil-alkohol) (PVA). Slojeviti silikat može se učiniti mješljivim s drugim, tj. organofilnim polimernim matricama, konverzijom hidrofilne silikatne površine u organofilnu. Općenito, ovo može biti provedeno reakcijama ionske izmjene anorganskih međuslojnih kationa s kationskim surfaktantima uključujući primarne, sekundarne, tercijarne i kvarterne alkilamonijeve ili alkilfosfonijeve katione.

Alkilamonijeve ili alkilfosfonijeve kationi u organosilikatima snižavaju površinsku energiju anorganskog punila, poboljšavaju kvašenje s polimernom matricom te povećavaju međuslojni razmak u slojevitim silikatima.<sup>122</sup> Dodatno, osiguravaju funkcionalne skupine koje reagiraju s polimernim matricama, ili u nekim slučajevima iniciraju polimerizaciju monomera uz povećanje adhezije između anorganskih punila i polimerne matrice.<sup>123–126</sup> Dodatak organski modificiranih montmorilonita (OMMT) polimeru poboljšava barijerna svojstva, smanjuje masu, poboljšava otpornost na gorenje, toplinsku postojanost i stupanj biorazgradljivosti. Takvi polimerni nanokompoziti s organski modificiranim slojevitim silikatima (OMLS) poboljšanih mehaničkih, fizičkih i kemijskih svojstava postaju kompetitivni s ostalim materijalima specifičnih primjena.<sup>127–130</sup>

Često je cilj procesa proizvodnje nanokompozita potpuno raslojavanje glinenih slojeva, tj. potpuno odvajanje slojeva jedan od drugoga i individualna disperzija u polimernoj matrici. Ono znači i najveću moguću dodirnu površinu između punila i polimera te optimalna svojstva materijala.<sup>131</sup> Koja struktura će nastati ovisi o funkcionalnosti silikata i interakciji konstituenata. Tako se prema stupnju disperzije

punila razlikuju tri vrste struktura: nemješljiva (konvencionalna ili mikrokompozit), interkalirana i mješljiva ili raslojena. Na slici 10 prikazane su različite vrste struktura s primjerima snimaka transmisijskog elektronskog mikroskopa i očekivanih rezultata raspršenja X-zraka pri širokom kutu (WAXS).

U slučaju nemješljivih struktura slojevi organogline se pojavljuju u obliku čestica sastavljenih od taktoida ili agregata taktoida, tj. nije prisutna separacija slojeva (slika 10a). Zbog toga krivulja raspršenja sadrži difrakcijski maksimum koji potječe od strukturno uređene gline ili tzv. Braggovu difrakciju. Tako je difraktogram polimernog kompozita potpuno jednak difraktogramu praha organski modificirane gline (organogline) što ukazuje da nema promjene u strukturi gline.



Slika 10. Prikaz različitih stupnjeva disperzije organogline u polimernoj matrici i odgovarajući rezultati WAXS i TEM analize<sup>118</sup>

Rezultati analize difraktograma interkaliranih polimernih nanokompozita pokazuju difrakcijski maksimum koji potječe od međuslojne udaljenosti organogline, ali pomaknut prema nižim vrijednostima difrakcijskog kuta,  $2\theta$ , kojima pripadaju veće  $d$  vrijednosti. Prisutnost ovog maksimuma upućuje da slojevi nisu potpuno raslojeni, dok

njegov pomak ukazuje na povećanje međuslojnog razmaka kao direktnu posljedicu interkaliranja polimera u strukturu slojevitih silikata (slika 10b).<sup>118</sup>

Kod interkaliranih nanokompozita polimerna matrica umetnuta je u strukturu slojevitog silikata na kristalografski regularan i ponavljajući način bez obzira na omjer punila i matrice. U međusloju je obično smješteno nekoliko slojeva molekula polimera.<sup>131</sup>

Kod raslojenih nanokompozita slojevi silikata potpuno su odvojeni jedni od drugih u kontinuiranoj polimernoj matrici. U tom slučaju ne očekuje se pojava difrakcijskog maksimuma u difraktogramima nanokompozita jer ne postoji pravilni raspored slojeva (slika 10c). Obično je sadržaj punila u raslojenim nanokompozitima mnogo manji u usporedbi s interkaliranima.

### 2.7.1. Postupci pripreme nanokompozita

Nanokompoziti mogu biti pripremljeni na brojne načine koji uključuju različite *in situ* polimerizacije, metode iz otopine te interkalaciju iz taljevine.

1. *In situ* polimerizacija je metoda kojom se nanokompoziti pripremaju umetanjem odgovarajućeg monomera u silikatnu galeriju nakon čega slijedi polimerizacija.<sup>117,132</sup>

U ovom postupku slojeviti silikat bubri u kapljevitom monomeru ili otopini monomera što omogućava odvijanje polimerizacije između slojeva. Reakcija polimerizacije može se inicirati zagrijavanjem ili zračenjem, difuzijom odgovarajućeg inicijatora, te organskim inicijatorom ili katalizatorom fiksiranim u međuslojevima kationskom izmjenom prije procesa bubrenja.

2. Interkalacija polimera iz otopine označava direktno umetanje polimernih lanaca iz otopine u silikatne međuslojeve. Zasniva se na sustavu u otapalu u kojem je polimer topljiv, a slojeviti silikati bubre. Provodi se bubrenjem slojevitog silikata u otapalu, nakon čega slijedi miješanje polimera i nabubrenog slojevitog silikata. Pritom polimerni lanci interkaliraju i zamjenjuju otapalo unutar međuslojeva silikata. Uklanjanjem otapala, zaostaje interkalirana struktura u obliku nanokompozita. S gledišta termodinamike, ukupni proces u kojem se polimer izmjenjuje s prethodno interkaliranim otapalom u galeriji zahtjeva negativnu promjenu vrijednosti Gibbsove slobodne energije. Pokretačka sila za interkalaciju polimera u slojevite silikate je entropija dobivena desorpcijom molekula otapala, koja kompenzira smanjenu entropiju ograničene pokretljivosti interkaliranih lanaca. Koristeći ovaj postupak interkalacija se

odvija samo za određene parove polimer/otapalo. Koristi se za nepolarne ili blago polarne polimere i olakšava stvaranje tankih slojeva s orijentiranim polimerima unutar glinenih slojeva. Ipak s industrijskog stanovišta ova metoda zahtijeva stanovite količine organskih otapala s nepovoljnim utjecajem na okoliš uz ekonomsku neisplativost.

3. Interkalacija iz taljevine je postala standard za pripremu polimernih nanokompozita na temelju slojevitih silikata zbog ekonomičnosti i kompatibilnosti s postojećim industrijskim postupcima prerade. Giannelis i suradnici<sup>133</sup> pokazali su da je moguće umiješati glinu i polimer u taljevini - bez uporabe organskih otapala. Kao postupak koji ne zahtijeva korištenje otapala interkalacija iz taljevine postaje ekološki prihvatljiva i ekonomski opravdana za industriju. Postupak uključuje zagrijavanje mješavine polimera i punila iznad temperature taljenja polimera, s ili bez naprežanja.<sup>134-</sup><sup>136</sup> Za vrijeme zagrijavanja polimerni lanci difundiraju iz polimerne taljevine u silikatnu strukturu. Ovisno o disperziji polimernih lanaca u silikatnu galeriju mogu se dobiti nanokompoziti struktura u rasponu od interkaliranih do raslojenih. S aspekta termodinamike, iako je gubitak entropije povezan s ograničavanjem polimernih lanaca taljevine, proces formiranja nanokompozita je dopušten jer dolazi do povećanja entropije zbog udaljavanja slojeva što daje neto entropijsku promjenu približno jednakoj nuli. Tako stvaranje nanokompozita interkalacijom iz taljevine primarno ovisi o energetskim čimbenicima koji se određuju iz površinske energije polimera i punila.<sup>119</sup>

## 2.8. Postupci pripreme filmova polimernih elektrolita

Koriste se različiti postupci za pripremu polimernih elektrolita. Na temelju materijala od kojeg su napravljeni i oblika uzorka koji treba biti pripremljen odabire se prikladan postupak. Najčešće su korišteni lijevanje iz otopine i vruće prešanje.

### 2.8.1. Lijevanje iz otopine

Ovaj tradicionalni postupak dobivanja polimernih elektrolitnih filmova i gelova često se koristi zbog svoje jednostavnosti. Mogu se proizvoditi polimerni filmovi različitih debljina. Podrazumijeva odvojeno otapanje odgovarajuće količine polimera i kompleksirajuće soli u uobičajenom otapalu i njihovo međusobno miješanje dok se ne postigne kompleksiranje soli s polimernom matricom. Kod pripreme kompozitnih polimernih elektrolitnih filmova tijekom miješanja dodana su i punila mikrometarskih

i/ili nanometarskih dimenzija. Dobivena viskozna matična tekućina se potom izlijeva u Petrijevu zdjelicu. Film se formira polaganim isparavanjem otapala uz sušenje u vakuumu. Obično se koriste organska otapala kao što je acetonitril, ciklopentanon, tetrahidrofur i propilen-karbonat te anorganska otapala kao tionil-klorid.

### 2.8.2. Vruće prešanje

Ovaj postupak prvi su predstavili Gray i sur.<sup>137</sup>, a potom su ga uz manje modifikacije prihvatile i ostale istraživačke grupe.<sup>106,138,139</sup> Zbog brojnih prednosti nad ostalim postupcima vruće prešanje je prepoznat kao najbrži i najjeftiniji potpuno suhi postupak dobivanja polimernih elektrolitnih filmova. Provodi se miješanjem suhih polimernih prahova i kompleksirajuće soli odgovarajućih omjera za pripremu konvencionalnih čvrstih elektrolitnih filmova te polimera, kompleksirajuće soli i čestica punila mikrometarskih i/ili nanometarskih dimenzija za pripremu kompozitnih čvrstih elektrolitnih filmova. Nakon toga se homogeni prah zagrijava na temperaturu oko temperature taljenja polimerne matrice uz miješanje dovoljno dugo da osigura potpuno kompleksiranje soli. Kada se kao polimerna matrica koristi PEO prikladna temperatura zagrijavanja je 90 °C. Dobiveni uzorak se potom postavlja između dviju hladne metalne ploče i preša čime se dobivaju uniformni stabilni polimerni elektrolitni filmovi mikrometarskih debljina.

## 2.9. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija

### 2.9.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera

Pojam kinetička analiza podrazumijeva mjerenje i određivanje kinetičkih parametara brzine kemijskog procesa. Cilj njene provedbe je ispravno i potpuno kinetički opisati tijek kemijskog procesa u praktične ili teoretske svrhe. Pod praktičnom svrhom se podrazumijeva predviđanje brzine procesa za bilo koje reakcijske uvjete te predviđanje vijeka trajanja materijala. To se postiže određivanjem ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa. Teoretska svrha kinetičke analize je interpretacija kinetičkih parametara s obzirom da je svaki od njih povezan s teoretski utemeljenim konceptima. Na taj način se dobiva se dobiva bolji uvid u mehanizam procesa.<sup>140</sup>

Mehanizam kemijske reakcije u homogenom sustavu podrazumijeva slijed elementarnih reakcija od početnih reaktanata do konačnih produkata. Kod heterogenih sustava postoji fizički prijenos tvari do granične površine na kojoj se odvija kemijska reakcija te je za poznavanje mehanizma potrebno poznavati sve elementarne reakcije i fizičke procese te njihove brzine.<sup>141</sup> Toplinska razgradnja polimera i polimernih materijala je toplinom aktiviran proces, tj. proces iniciran promjenom temperature. Spada u reakcije u čvrstom stanju što znači da je to u većini slučajeva složen, heterogeni proces sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva.<sup>141</sup>

Tehnike koje se primjenjuju za dobivanje eksperimentalnih podataka potrebnih za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija su termogravimetrija (TG), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna toplinska analiza (DTA). Međutim, ove tehnike detektiraju samo ukupnu promjenu određenog fizičkog svojstva, a ne detektiraju elementarne reakcije i njihov slijed, čime je uskraćena informacija o mehanizmu kemijske reakcije. Stoga se često primjenjuju u kombinaciji s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), plinskom kromatografijom (GC) i masenom spektroskopijom (MS) za analizu plinovitih produkata reakcije ili rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i FTIR-om za analizu čvrstih produkata reakcije.<sup>141</sup>

Brzina kemijske reakcije ovisi o procesnim varijablama: temperaturi,  $T$ , stupnju konverzije,  $\alpha$  i tlaku  $P$  na način kako je prikazano u jednadžbom 5

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot h(P) \quad (5)$$

Utjecaj tlaka,  $P$  kao varijable procesa je zanemaren u većini korištenih računalnih metoda u području toplinske analize, pa tako i pri provođenju kinetičke analize toplinske razgradnje polimera i polimernih materijala. Stoga je brzina reakcije u većini kinetičkih metoda toplinske analize predstavljena kao funkcija dviju procesnih varijabli,  $T$  i  $\alpha$  kako je prikazano jednadžbom 6

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

gdje je:

$r$  – brzina reakcije /  $\text{min}^{-1}$

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

$f(\alpha)$  – kinetički model

$T$  – temperatura /  $^{\circ}\text{C}$

$t$  – vrijeme / min

$\alpha$  – konverzija.

Ovisnost brzine reakcije o temperaturi dana je konstantom brzine reakcije,  $k(T)$ , a ovisnost o stupnju konverzije je dana kinetičkim modelom,  $f(\alpha)$ .

Pri provedbi kinetičke analize procesa toplinske razgradnje ovisnost brzine reakcije o temperaturi obično se iskazuje Arrheniusovom jednadžbom

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

gdje je:

$A$  – predeksponencijalni faktor /  $\text{min}^{-1}$

$E$  – energija aktivacije /  $\text{J mol}^{-1}$

$R$  – opća plinska konstanta /  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

Ovisnost brzine reakcije o konverziji se izražava kinetičkim modelima,  $f(\alpha)$  prikazanim u tablici 2. Jednadžba 6 predstavlja izraz koji opisuje brzinu jednostupanjskog procesa. Stupanj konverzije,  $\alpha$ , određen je eksperimentalno i predstavlja udio u ukupnoj



promjeni promatranog fizičkog svojstva procesa. Ako je proces praćen gubitkom mase, stupanj konverzije predstavlja udio u ukupnom gubitku mase u procesu. Ukupna konverzija može uključivati više od jedne reakcije, točnije više njih, od kojih svaka ima svoj stupanj konverzije. Iz tog razloga Međunarodno udruženje za toplinsku analizu i kalorimetriju, ICTAC (engl. *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) preporučuje primjenu pouzdanih kinetičkih metoda koje mogu detektirati višestupanjske reakcije.<sup>140</sup>

Kombiniranjem jednadžbe (6) i jednadžbe (7) dobije se

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (8)$$

Ova jednadžba predstavlja opću kinetičku jednadžbu koja opisuje ukupan proces i njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti  $E$ ,  $A$  i  $f(\alpha)$ , tzv. "kinetički triplet" ili "kinetička trojka" mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost.

Već je rečeno da eksperimentalne tehnike kojima se dobivaju podatci potrebni za kinetičku analizu nisu u mogućnosti detektirati, pa tako ni mjeriti brzinu reakcije elementarnih stupnjeva, već ukupnu brzinu procesa čime se onemogućuje pravilna interpretacija eksperimentalno određenih vrijednosti  $E$  i  $A$  za reakcije u čvrstom stanju.<sup>141</sup> Zbog toga je eksperimentalno određene kinetičke parametre prikladnije nazivati „efektivni“, „prividni“, „empirijski“ ili ukupni da se naglasi činjenica da se mogu razlikovati od intrinzičkih parametara za određene pojedinačne stupnjeve. Općenito, efektivni kinetički parametri funkcija su intrinzičkih kinetičkih parametara pojedinačnih procesa.<sup>140</sup> To znači da se u ovim slučajevima na osnovi ukupne brzine reakcije i kinetičkog modela koji je opisuje rijetko može zaključiti o stvarnom mehanizmu procesa, pa je prikladnije u ovim slučajevima umjesto pojma "mehanizam" koristiti pojam "kinetička shema" procesa. Kinetička shema predstavlja slijed elementarnih reakcija koje utječu na promjene fizičkih svojstava zabilježenih toplinskim metodama analize.<sup>142</sup> Pojam "kinetički model" predstavlja matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. To su najčešće polinom, eksponencijalni ili potencijski izraz koji se određuju na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja. Kinetički modeli pretpostavljeni temeljem poznatog mehanizma reakcije nazivaju se mehanistički kinetički modeli, dok se empirijski ili fenomenološki kinetički modeli donose usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavki o mogućem mehanizmu. Kinetički

model, mehanistički ili empirijski, mora se eksperimentalno potvrditi ili odbaciti testiranjem s eksperimentalnim rezultatima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti.<sup>143</sup>

Tablica 2. Kinetički modeli i pripadajuće jednadžbe:  $de/dt = -A \exp(E/RT) f(e,p)$ , gdje je  $e = (1 - \alpha)$  i  $p = \alpha$  kako ih koristi program Netzsch Thermokinetic<sup>144</sup>

Oznaka	$f(e,p)$	Mehanizam (kinetički modeli)
F1	$e$	Reakcija prvog reda
F2	$e^2$	Reakcija drugog reda
F <sub>n</sub>	$e^n$	Reakcija $n$ -tog reda
R2	$2e^{1/2}$	Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)
R3	$3e^{2/3}$	Reakcija na granici faza (sferična simetrija)
D1	$0,5/(1-e)$	Jednodimenzijaska difuzija
D2	$-1/\ln(e)$	Dvodimenzijaska difuzija
D3	$1,5e^{1/3}/(e^{-1/3}-1)$	Trodimenzijaska difuzija (Jander)
D4	$1,5/(e^{-1/3}-1)$	Trodimenzijaska difuzija (Ginstling–Brounstein)
B1	$ep$	Prout–Tompkinsova jednadžba
B <sub>na</sub>	$e^n p^a$	Proširena Prout–Tompkinsova jednadžba (na)
C1-X	$e(1+K_{\text{cat}}X)$	Reakcija prvog reda s autokatalizom, $X = p$
C <sub>n</sub> -X	$e^n (1+K_{\text{cat}}X)$	Reakcija $n$ -tog reda s autokatalizom, $X = p$
A2	$2e(-\ln(e))^{1/2}$	Dvodimenzijaska statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)
A3	$3e(-\ln(e))^{2/3}$	Trodimenzijaska statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)
A <sub>n</sub>	$ne(-\ln(e))^{(n-1)/n}$	$n$ -dimenzijaska statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)

### 2.9.2. Kinetička analiza podataka dinamičke termogravimetrije

Kontrola temperature provodi se instrumentima toplinske analize u skladu s postavkama temperaturnog programa. Temperaturni program provedbe kinetičke analize može biti izotermni,  $T=\text{konst.}$  ili neizotermni,  $T=T(t)$ . Najčešći neizotermni program je onaj u kojem se temperatura mijenja linearano s vremenom

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{konst.} \quad (9)$$

gdje je  $\beta$  brzina zagrijavanja.

U tom slučaju jednažba 8 prelazi u

$$\frac{d\alpha}{dt} \cong \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (10)$$

Integriranjem ova jednažba poprima oblik

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (11)$$

gdje  $g(\alpha)$  predstavlja integralni oblik kinetičkog modela iz tablice 2.

Za određivanje kinetičkih parametara iz eksperimentalnih podataka, postoji veliki broj diferencijalnih metoda ako se temelje na jednažbi 10, odnosno integralnih metoda ako se temelje na jednažbi 11.

S matematičkog stajališta svrha kinetičke analize toplinski stimuliranih procesa je ustanoviti matematičku ovisnost između brzine reakcije, stupnja konverzije i temperature.<sup>140</sup> Najprikladniji način za to je određivanje kinetičkih parametara  $A$ ,  $E$  i  $f(\alpha)$  ili  $g(\alpha)$ .

Za jednostupanjske procese određivanje jedne kinetičke trojke i njihova zamjena u jednažbama 8 ili 11 je dovoljno za predviđanje brzine procesa za bilo koji željeni temperaturni program  $T(t)$ . Predviđanje brzine višestupanjskog procesa sastoji se od određivanja nekoliko kinetičkih trojki (jedna za svaku reakciju) te njihovog uvrštavanja

u odgovarajuću jednadžbu brzine. Primjerice, ukupna brzina procesa koji čine dvije paralelne reakcije mogu biti predstavljene sljedećom reakcijom:

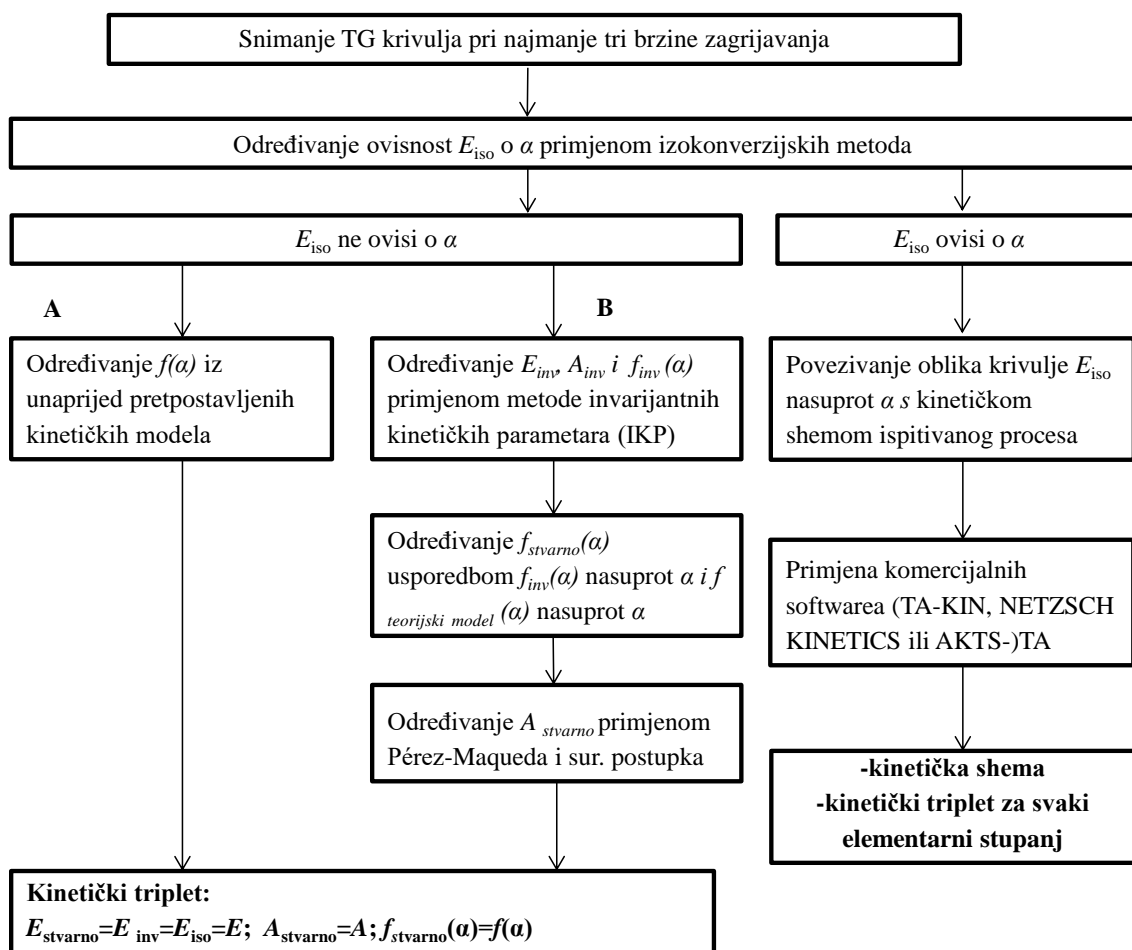
$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T) \cdot f_1(\alpha_1) + k_2(T) \cdot f_2(\alpha_2) \quad (12)$$

gdje  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  predstavljaju stupnjeve konverzije pojedinačnog stupnja, a njihova suma predstavlja  $\alpha$ .

Za izračunavanje kinetičkih parametara koriste se brojne metode koje se dijele u bezmodelne (engl. *model-free*) izokonverzijske metode i metode prilagodbe kinetičkih modela eksperimentalnim podacima (engl. *model-fitting*).

Prema ICTAC preporuci provedbu kinetičke analizu treba započeti određivanjem jednog parametra s visokom točnošću bez pretpostavljanja kinetičkog modela.<sup>145</sup> To omogućavaju bezmodelne izokonverzijske metode. Njihovom provedbom moguće je određivanje  $E$  i njene ovisnosti o konverziji,  $\alpha$  izravno iz eksperimentalnih podataka, bez pretpostavljanja kinetičkih modela  $f(\alpha)$ . Ovako određena vrijednost  $E$  predstavlja pouzdan temelj daljnje provedbe kinetičke analize, a funkcijska ovisnost  $E$  o  $\alpha$  daje uvid u kompleksnost procesa.

Za primjenu izokonverzijskih metoda potrebno je provesti snimanje dinamičkih TG krivulja pri više različitih brzina zagrijavanja (najmanje 3–5 različitih brzina zagrijavanja).<sup>140</sup> Budrugaec je predložio opći algoritam za izračunavanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka na osnovi eksperimentalnih TG krivulja (slika 11).<sup>146</sup>



Slika 11. Opći algoritam za određivanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka<sup>146</sup>

Prema algoritmu, ako  $E_{\text{iso}}$  ne ovisi o  $\alpha$ , proces je jednostavan i može se opisati jednim nizom kinetičkih parametara, do kojeg se može doći na dva načina. Prvi pristup A je *model-fitting* pristup koji se temelji na podešavanju unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podacima. Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju i njihovi integralni oblici prikazani su u tablici 2. Primjena pristupa B ne zahtijeva poznavanje ili pretpostavljanje kinetičkog modela  $f(\alpha)$ . Primjena metode invarijantnih kinetičkih parametara (IKP) omogućava brojčano određivanje vrijednosti kinetičkog tripleta,  $E_{\text{inv}}$ ,  $A_{\text{inv}}$  i  $f_{\text{inv}}(\alpha)$ .<sup>147</sup> Oblik ovisnosti  $f_{\text{inv}}(\alpha)$  vs.  $\alpha$  ukazuje na kinetički model procesa dinamičke toplinske razgradnje i uspoređuje se s teorijskim modelom koji pokazuje sličnu ovisnost. Ukoliko određeni teoretski model  $f(\alpha)$  dobro opisuje eksperimentalne vrijednosti  $f_{\text{inv}}(\alpha)$ , odnosno zadovoljava kriterije točnosti, tada predstavlja stvarni kinetički model,  $f_{\text{stvarno}}(\alpha)$ .

Ispravnost ovako određenih modela  $f_{\text{stvarno}}(\alpha)$  provjerava se primjenom postupka Pérez-Maqueda i sur.<sup>148</sup> U slučaju ispravno određenog kinetičkog tripleta eksperimentalni podatci dobiveni pri različitim brzinama zagrijavanja leže na pravcu, grafički prikazanom ovisnošću  $\ln(\beta(d\alpha/dT)/f_{\text{stvarno}}(\alpha))$  nasuprot  $1/T$ . Iz nagiba i odsjeka dobivenog pravca izračunaju se vrijednosti  $E_{\text{stvarno}}$  i  $A_{\text{stvarno}}$ . Ukoliko eksperimentalni podatci ne leže na pravcu, kinetički model ne opisuje dobro stvarne promjene tijekom eksperimenta. U praksi i jest najčešći slučaj da se eksperimentalne vrijednosti ne mogu idealno opisati teorijskim kinetičkim modelima, već je potrebno matematički odrediti stvarni kinetički model koji ih najbolje opisuje.<sup>148</sup>

Konačno, slaganje vrijednosti  $E_{\text{stvarno}}$  izračunatih primjenom ovako određenih kinetičkih modela s vrijednostima  $E_{\text{iso}}$  dobivenim izokonverzijskim metodama koje ne zahtijevaju poznavanje kinetičkog modela procesa, također služi kao kriterij ispravnosti kinetičke analize podataka dobivenih dinamičkom termogravimetrijom.<sup>141</sup>

Ako  $E_{\text{iso}}$  ovisi o  $\alpha$  radi se o kinetički složenom procesu, a oblik ovisnosti  $E$  o  $\alpha$  može se povezati s kinetičkom shemom ispitivanog procesa. U tom slučaju preporuča se provesti kinetičku analizu primjenom komercijalno dostupnih softwera, kao što su TA-KIN, NETZSCH KINETICS ili AKTS-TA koji uključuju izokonverzijske metode i metode prilagodbe eksperimentalnim podacima. Trenutno važeća preporuka ICTAC-a je izračunavanje pouzdanih kinetičkih parametara s eksperimentalnim podacima dobivenim pri najmanje 3-5 različitih brzina zagrijavanja.

U ovom radu je od bezmodelnih izokonverzijskih metoda korištena Friedmanova metoda koja spada u linearne diferencijalne izokonverzijske metode. Predstavlja univerzalnu izokonverzijsku metodu primjenjivu na različite temperaturne programe. Friedmanova metoda temelji se na jednadžbi

$$\ln \left[ \beta \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

Iz ovisnosti  $\ln[\beta d\alpha/dT]$  nasuprot  $1/T$  za svaki odabrani  $\alpha = \text{konst.}$  i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagibâ određuje energija aktivacije,  $E$ .<sup>141</sup>

Od linearnih integralnih izokonverzijskih metoda napoznatije su Flynn Wall-Ozawa (FWO) i modificirana Kissingerova (Kissinger-Akahira-Sunose, KAS)<sup>149</sup> metoda.

Od metoda prilagodbe (engl. *model-fitting*) u ovom radu korištena je metoda linearne regresije koja je prikladna za jednostavne, jednostupanjske procese i metoda nelinearne regresije koja je prikladna za složene, višestupanjske procese. Prilagodba se u oba slučaja temelji na minimiziranju razlike između eksperimentalnih i izračunatih podataka, a izračuni su provedeni Netzch Thermokinetics Professional programom. Najbolji kinetički model odabire se na temelju statističkih metoda: metodom najmanjih kvadrata i  $F$ -testom.<sup>150</sup> Međutim, statističke metode ne moraju uvijek ispravno ukazivati na kinetički model koji najbolje opisuje stvarni mehanizam procesa budući da statistički jednako prihvatljivi modeli mogu imati značajno različite vrijednosti  $E$ . Zato se kao dodatni kriterij treba uzeti podudaranje  $E$  statistički najboljih modela s onima dobivenim izokonverzijskim metodama. Odabire se onaj kinetički model koji pored zadovoljavanja statističkog kriterija pokazuje i najbolje slaganje aktivacijske energije s onom dobivenom izokonverzijskom metodom.

## 2.10. Pregled literature

U ovom poglavlju dan je sveobuhvatni pregled istraživanja kompozitnih polimernih elektrolita s naglaskom na učinak punila na strukturu, proces kristalizacije, toplinska i elektrokemijska svojstva PEO-a.

Istraživanja nanokompozita PEO i gline uglavnom potječu iz područja polimernih elektrolita gdje kompleksi PEO/sol čine jedan od najčešće istraživanih sustava.<sup>109,151,152</sup> Većina rezultata u literaturi odnosi se na nanokompozite na bazi PEO i natrijevog montmorilonita ili litijevog montmorilonita.<sup>72,109,152–158</sup> Ustanovljeno je da PEO može interkalirati u međuslojni prostor gline što dovodi do povećanja međuslojne udaljenosti. Studije koje su se usredotočile na konformaciju lanaca PEO-a koji se nalaze između silikatnih glinenih slojeva pokazale su kontradiktorne rezultate. Nekoliko autora objavilo je postojanje spiralne kristalne strukture PEO-a<sup>156,157</sup>, dok drugi navode postojanje dvostrukog lančanog sloja PEO-a bez kristalne strukture.<sup>158</sup> Termomehanička svojstva i strukturu polimernih nanokompozita na bazi nepolarne gline detaljno su ispitali Ratna i sur.<sup>159</sup>

S ciljem dobivanja ujednačenije disperzije nanopunila pri većim udjelima istraženi su nanokompoziti s organski modificiranim montmorilonitima. Organski modificiran LiMMT je dobiven djelomičnom modifikacijom kationskih mjesta u LiMMT-u.<sup>160</sup> Dodatak organskog LiMMT-a PEO-u poboljšao je disperziju gline. Karakterizaciju nanokompozitnih elektrolita PEO/glina na bazi nepolarne nanogline modificiranu s alkilamonijevim kationima proveli su Ratna i sur.<sup>161</sup> Modifikacija gline s organskim ionima nije samo površinu gline učinila hidrofobnom nego i povećala međuslojni razmak čime je potvrđena interkalacija PEO-a.

Shen i sur.<sup>134</sup> proučavali su nanokompozite PEO/NaMMT i PEO/B34 (organski modificiran bentonit) dobivene interkalacijom iz taljevine. Prisutnost molekula vode u međuslojevima MMT nije utjecala na proces interkalacije iz taljevine, tj. omjer zasićenja i konačnu međuslojnu udaljenost u kompozitima. U kompozitu PEO/B34/NaMMT prvo je PEO interkalirao u B34, a kasnije u MMT. Molekulne mase polimera nisu utjecale na strukturu nanokompozita ili omjer zasićenja polimera i slojevitih silikata, ali su utjecale na kinetiku interkalacije iz taljevine.

Loyens i sur.<sup>153</sup> ispitali su utjecaj molekulne mase PEO-a i različitih gline poznatih pod komercijalnim nazivima: Cloisite® Na<sup>+</sup>, Cloisite® 20A i Cloisite® 30B na proces interkalacije iz taljevine. Ustanovljeno je da je priroda organskog modifikatora važna za



konačnu strukturu i svojstva nanokompozita. Nanokompoziti na bazi Cloisite® 30B, koji sadrže polarni modifikator pokazivali su raslojene strukture. Također, uočeno je da struktura nanokompozita na osnovi Cloisite® 20A, koji sadrže nepolarni modifikator značajno ovisi o molekularnoj masi PEO-a. Nepolarni modifikator Cloisite 10A zbog manje kompatibilnosti s PEO-om dovodi do nastanka interkaliranih struktura. Tako je raslojena struktura dobivena samo s PEO-om visoke molekularne mase. Temperatura taljenja, kao i stupanj kristalnosti smanjuje se dodatkom gline, posebice kod PEO-a niske molekularne mase. Temperature početka razgradnje nanokompozita pokazuju blagi porast dodatkom gline, pogotovo kod nanokompozita s Cloisite 30B kao nanopunilom. Abraham i sur.<sup>162</sup> ispitivali su svojstva nanokompozita PEO-a i organogline pripremljenih miješanjem taljevine. Utvrđeno je da je optimalna temperatura miješanja 100 °C. Karakterizacija nanokompozita pokazala je nastanak interkaliranih struktura uz prisutnost taktoida gline. Prisutnost organogline usporava rast kristala u PEO-u te uzrokuje stvaranje manjih i nepravilnih sferulita.

Chen i Evans<sup>163</sup> ispitivanjem utjecaja molekularne mase PEO-a na proces interkalacije u slojeve montmorilonita zaključili su da glina preferira frakcije PEO-a visoke molekularne mase. To su potvrdili činjenicom da dodatkom montmorilonita dolazi do znatnog ojačavanja.

Loyens i sur.<sup>164</sup> pokazali su da je moguće kontrolirati nanostrukturu i mehanička, toplinska svojstva te ionsku provodnost nanokompozitnih polimernih elektrolita izborom vrste gline, prisutnošću organskog modifikatora i koncentracijom soli. Dodatak Cloisite® Na<sup>+</sup> i Laponite® PEO-u rezultirao je stvaranjem interkaliranih nanokompozita bez obzira na prisutnost NaClO<sub>4</sub>. Međutim, nanokompoziti PEO/Cloisite® 30B koji sadržavaju NaClO<sub>4</sub> pokazali su raslojenu nanostrukturu i znatno poboljšanje mehaničkih svojstava. Dodatak gline kompleksu PEO/NaClO<sub>4</sub> nije imao izražen utjecaj na ionsku provodnost pri temperaturama nižim od temperature taljenja PEO-a. Međutim, PEO/Cloisite 30B/NaClO<sub>4</sub> nanokompoziti s niskim sadržajem soli pokazali su povećanu ionsku provodnost kao posljedicu raslojene strukture.

Rezultati koji se odnose na kristalizaciju PEO-a u prisutnosti gline nađeni u literaturi se razlikuju. Prema nekim literaturnim izvorima u nanokompozitnim elektrolitima dodana glina ne djeluje kao sredstvo za nukleaciju PEO-a.<sup>75,153,165</sup> Prisutnost dispergirane gline ometa rast PEO kristala zbog ograničene pokretljivosti lanca u ograničenom raspoloživom prostoru. Smatra se da inhibicija kristalizacije nije izravno povezana s ugradnjom polimernog lanca u strukturu međusloja, budući da

između interkaliranih (Cloisite®20A) i eksfoliranih (Cloisite® 30B) nanokompozita PEO-a nema vidljive razlike u kristalizaciji.<sup>153</sup> Smanjenje temperature taljenja i sadržaja kristalne faze polimerne matrice povezane su s nastajanjem manje uređenih kristalnih struktura. U prisustvu soli učinak glina na kristalizaciju PEO ovisi o prirodi i količini gline i koncentraciji soli.<sup>164</sup> Pri visokim koncentracijama soli, nanokompozitni elektrolit PEO/Cloisite 30B/NaClO<sub>4</sub> pokazuje višu temperaturu taljenja i veći kristalni udio od polimernih elektrolita bez organski modificiranog punila.

Chen i Chang<sup>151</sup> uočili su povećanje kristalizacije PEO-a pri malom dodatku gline nanokompozita PEO-a na osnovi MMT modificiranog s polioksiipropilen diaminom sa soli LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Povećanje udjela gline uzrokovalo je smanjenje kristalnosti PEO-a. Autori su povećanje kristalnosti objasnili interakcijom između kationa litijeve ili natrijeve soli s glinom, što je smanjilo interakciju PEO-a i kationa. Njihova slabija interakcija povećala je fleksibilnost PEO-a, a time i kristalnost.

Kelarakis i sur.<sup>166</sup> ispitivali su utjecaj različitih molekulnih masa PEO-a i različitih vrsta glina na proces kristalizacije i reološka svojstva sustava PEO/glina. Utvrdili su da se stupanj kristalnosti mijenja u sustavima s niskom molekulnom masom PEO-a te da dodatak gline s polarnom skupinom (MMT-OH) i aromatskim skupinama (MMT-Ar) smanjuje kristalizaciju. Dodatak organoglina ne utječe značajnije na proces kristalizacije u sustavima s visokom molekulnom masom.

Jednoionski vodiči mogu se dobiti interkalacijom PEO-a na glini zbog prisutnosti naboja kationa na silikatnoj površini.<sup>155,167</sup> Dobivena provodnost može biti anizotropna.<sup>152</sup> Molekularna dinamička simulacija pokazala je da su Li<sup>+</sup> ioni ponajprije solvatirani silikatnim atomom kisika, a tek onda onim iz PEO-a.<sup>158</sup> Vodljivost je preniska za praktične primjene, čak i uz kationski prijenosni broj jednak broju jedan. Kako bi se provodnost povećala, ali s kationskim prijenosnim brojem različitim od jedan, nanokompozitima PEO-a i gline dodane su litijeve soli. Nanokompozitni elektrolit pokazao je veću ionsku provodnost pri sobnoj temperaturi od polimera bez punila zbog većeg sadržaja amorfne faze PEO-a.<sup>151,154</sup>

Ovisnost ionske provodnosti o prirodi gline ispitivali su Fan et al.<sup>154</sup> i pokazali da je LiMMT zagrijan na 250 °C (250-LiMMT), učinkovitiji u povećanju ionske provodnosti (PEO)<sub>16</sub>LiClO<sub>4</sub> od dodecilaminom modificiranog LiMMT (Org-MMT) i LiMMT. Razlog je raslojena struktura u matrici PEO-a koja je dobivena dodatkom 250-LiMMT. Maksimalna ionska provodnost pri sobnoj temperaturi dobivena je pri maloj količini gline, obično između 3 mas.% i 5 mas.%.<sup>151</sup> Veće količine gline imale su negativan

učinak zbog blokirajućeg utjecaja krutih čestica manje provodnosti. Pri visokim temperaturama, elektrolit bez punila je pokazao najveću provodnost.<sup>154,164</sup> Razlog je prisutnost glinenih pločica koje ometaju prijenos iona.

Aranda i Ruiz-Hitzky<sup>168</sup> pokazali su da interkalacija molekula PEO-a između silikatnih galerija sprječava njegovu kristalizaciju, što rezultira većom provodnosti iona u usporedbi sa sustavima bez glina.

### 3. METODIKA

#### 3.1. Materijali

Za pripremu nanokompozita poli(etilen-oksida) upotrijebljeni su:

Polimeri:

– poli(etilen-oksid) (PEO) (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, USA) različitih molekularnih masa  $\overline{M}_v = 3\ 400$  (PEG), 100 000 (PEO1), 300 000 (PEO3), 1 000 000 (PEO10), 5 000 000 (PEO50)

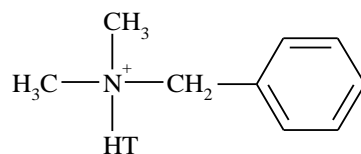
Nanopunila:

- Natrijev montmorilonit Cloisite Na<sup>+</sup> (NaMMT), Southern Clay Products, Inc., SAD
- Organski modificirani montmorilonit Cloisite 10A, Southern Clay Products, Inc., SAD
- Organski modificirani montmorilonit Cloisite 15A, Southern Clay Products, Inc., SAD
- Organski modificirani montmorilonit Cloisite 20A, Southern Clay Products, Inc., SAD
- Organski modificirani montmorilonit Cloisite 25A, Southern Clay Products, Inc., SAD
- Organski modificirani montmorilonit Cloisite 93A, Southern Clay Products, Inc., SAD
- Organski modificirani montmorilonit Cloisite 30B, Southern Clay Products, Inc., SAD

Sol: litijev klorid (Kemika, Zagreb, Hrvatska)

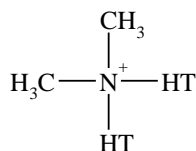
Otapalo: destilirana voda

Organski modificirani montmoriloniti su prirodni montmoriloniti modificirani kvarternim amonijevim solima. Kemijske strukture organskih modifikatora za pojedinu glinu prikazane su na slikama 12 – 17, a njihova karakteristična fizička svojstva prikazana su u tablici 3. HT predstavlja hidrogenirani životinjski triglicerid (loj) s udjelima pojedinih masnih kiselina kako slijedi: stearinska kiselina (C18): ~ 65%, palmitinska kiselina (C16) ~ 30% i miristinska kiselina (C14) ~ 5%.



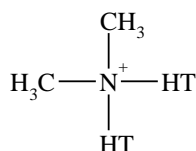
HT je hidrogenirani životinjski loj (anion: Cl<sup>-</sup>)

Slika 12. Kemijska struktura organskog modifikatora za Cloisite 10A



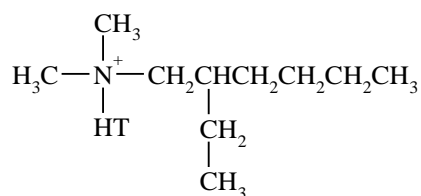
HT je hidrogenirani životinjski loj (anion: Cl<sup>-</sup>)

Slika 13. Kemijska struktura organskog modifikatora za Cloisite 15A



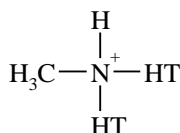
HT je hidrogenirani životinjski loj (anion: Cl<sup>-</sup>)

Slika 14. Kemijska struktura organskog modifikatora za Cloisite 20A



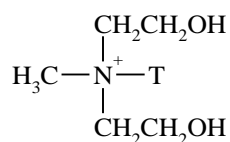
HT je hidrogenirani životinjski loj (anion: CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

Slika 15. Kemijska struktura organskog modifikatora za Cloisite 25A



HT je hidrogenirani životinjski loj (anion: HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

Slika 16. Kemijska struktura organskog modifikatora za Cloisite 93A



T je životinjski loj (anion:Cl<sup>-</sup>)

Slika 17. Kemijska struktura organskog modifikatora za Cloisite 30B

Tablica 3. Karakteristična fizička svojstva organski modificiranih montmorilonita prema specifikacijama proizvođača<sup>169</sup>

Nanopunilo	Koncentracija modifikatora/ mmol/100g gline	Vlaga/ %	Gubitak žarenjem/%	Gustoća/ gcm <sup>-3</sup>	Veličina čestica		
					<2μm	<6μm	<13μm
Cloisite 10 A	125	<3	-	1,9	< 10μm		
Cloisite 15A	125	<2	43,0	1,66	10%	50%	90%
Cloisite 20A	95	<2	38,0	1,77	10%	50%	90%
Cloisite 25A	95	<2	34,0	1,87	10%	50%	90%
Cloisite 93A	95	<2	39,5	1,88	10%	50%	90%
Cloisite 30B	90	<2	30,0	1,98	10%	50%	90%

Tablica 4. Karakteristična fizička svojstva natrijevog montmorilonita<sup>169</sup>

Nanopunilo	Koncentracija modifikatora/ mmol/100g gline	Vlaga/ %	Gubitak žarenjem/%	Gustoća/gcm <sup>3</sup>	Veličina čestica		
					<2μm	<6μm	<13μm
Cloisite Na <sup>+</sup>	nema	<2	7	2,86	10%	50%	90%

### 3.2. Priprema uzoraka

Nakon provedenih preliminarnih ispitivanja strukture i toplinskih svojstava nanokompozita PEO-a različitih molekularnih masa s NaMMT i organski modificiranim nanopunilima u doktorskom radu prikazani su nanokompoziti pripremljeni s PEO3. Navedena molekularna masa dosljedno prikazuje najvažnije promjene u strukturi i toplinskim svojstvima nastale dodatkom pojedinog nanopunila uočene i kod ostalih nanokompozita.

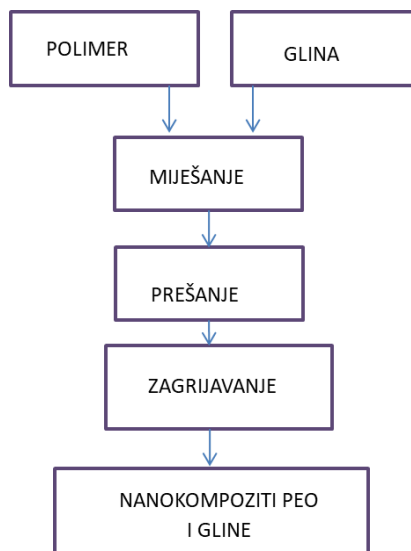
Pripremljeni su nanokompoziti PEO-a viskoznog prosjeka molekularnih masa 300 000 sa sedam komercijalnih vrsta nanopunila, NaMMT (u daljnjem tekstu PEO3/NaMMT), Cloisite 10A (u daljnjem tekstu PEO3/10A), Cloisite 15A (u daljnjem tekstu PEO3/15A), Cloisite 20A (u daljnjem tekstu PEO3/20A), Cloisite 25A (u

daljnjem tekstu PEO3/25A), Cloisite 93A (u daljnjem tekstu PEO3/93A) i Cloisite30B (u daljnjem tekstu PEO3/30B).

Nakon provedene analize utjecaja nanopunila na strukturu i toplinska svojstva PEO3 odabran je sustav nanokompozita PEO-a i NaMMT-a u koji je uveden  $\text{Li}^+$ . Uvođenje  $\text{Li}^+$  iona u nanokompozite provedeno je modifikacijom NaMMT-a čime je dobiven LiMMT koji je korišten kao nanopunilo. Nanopunilo litijev montmorilonit (LiMMT) pripravljeno je postupkom ionske izmjene miješanjem NaMMT s otopinom LiCl koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  magnetskom miješalicom u vremenskom intervalu od 48 sati pri  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dobiveni LiMMT je ispiran destiliranom vodom do potpunog uklanjanja kloridnih iona, zatim je sušen 5 sati pri  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  u sušioniku te u vakuumskom sušioniku još 48 sati pri  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pripravljene su nanokompoziti PEO/LiMMT s molekulnim masama PEO viskoznog prosjeka molekulskih masa 3 400 (u daljnjem tekstu PEG/LiMMT), 100 000 (u daljnjem tekstu PEO1/LiMMT), 300 000 (u daljnjem tekstu PEO3/ LiMMT), 1 000 000 (u daljnjem tekstu PEO10/LiMMT) i 5 000 000 (u daljnjem tekstu PEO50/LiMMT).

Svi nanokompoziti PEO i odgovarajućeg punila masenih omjera 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90 pripravljene su metodom interkalacije iz taljevine statičkom metodom. PEO i punilo u određenom masenom omjeru izmiješani su u tarioniku, te prešani u tablete promjera 13 mm i debljine oko 0,8 mm na hidrauličkoj preši Specac koristeći kalup za pripremu uzoraka KBr tehnikom pod pritiskom od  $92 \text{ N mm}^{-2}$  u vremenu od jedne minute pri sobnoj temperaturi. Nakon toga uzorci su zagrijavani pri  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 8 sati. Shematski prikaz postupka pripreme prikazan je na slici 18. Za vrijeme zagrijavanja polimerni lanci difundiraju iz polimerne taljevine u silikatne međuslojeve, odnosno interkaliraju se između slojeva silikata. Pri tome se samo povećava udaljenost između slojeva silikata, a zadržava početna uređenost te nastaje tzv. interkalirajući nanokompozit.



Slika 18. Shema pripreve nanokompozita PEO-a i gline

### 3.3. Difrakcija X-zraka

Snimanje difraktograma uzoraka nanopunila napravljeno je na višenamjenskom modularnom sustavu Malvern Panalytical Empyrean, Series 3. Snimanje je napravljeno uz korištenje izvora X zračenja s Cu anodom, odnosno monokromatiziranog zračenja  $\text{CuK}\alpha$ . Generator je tijekom snimanja podešen na 45 kV i 40 mA. Snimanja XRD snimki napravljena su uz korak od  $0,0131^\circ$  s brzinom snimanja  $0.033667^\circ/\text{s}$ . Mjerenje je napravljeno u kutnom području  $2\theta$  od 2 do 70. Prilikom mjerenja korišteni su prefix iCore i dCore. iCore postavke: divergentan slit 1/16, BBHD Soller slit 0,03, primarna maska 14 mm, sekundarna maska 6 mm, dok su postavke dCore: dCore Soller slit 0,04 rad, antiscatter slit 1/16<sup>o</sup> uz potpuno otvoren detektor (PIXcel3D Detector s Medipix3) u 1D modu snimanja (engl. *Scanning line detector*).





Slika 19. Difraktometar Malvern Panalytical Empyrean

#### 3.4. Raspršenje X-zraka pri malom kutu

Raspršenje X-zraka pri malom kutu (SAXS) je tehnika koja se u osnovi koristi za određivanje oblika i veličine čestica kao i strukturnih parametara u rasponu veličina od 0,1 do 100 nm.<sup>170</sup> Raspršenje X-zraka pri malom kutu (engl. *Small angle X-Ray Scattering*, SAXS) provedeno je na SAXS liniji na sinkrotronu Elettra. Energija korištenog sinkrotronskog zračenja je 8 keV što odgovara valnoj duljini rendgenskog zračenja od 1,54 Å. Udaljenost uzorka od detektora iznosila je 1059 mm u prvom eksperimentalnom postavu i 1132 mm u drugom eksperimentalnom postavu što omogućava istraživanje u rasponu veličina od 27,3–1,13 nm odnosno 70,00–0,83 nm. Korišteni detektor je Image plate tip MAR300 (MarReserch), a vrijeme ekspozicije za svaki uzorak je 1-2 sekunde. Kalibracija detektora ( $q$  vrijednosti) i uklanjanje sistematskih pogreški eksperimentalnog postava provedena je primjenom vanjskog standarda AgBeh-a. Intenzitet raspršenja s uzorka je naknadno korigiran za sve sustave za tzv. *dark current*, odnosno za sva elektromagnetska zračenja koje detektor prikuplja u ekspozicijskom vremenu, a koji ne potječu direktno od uzorka. Da bi se odredila točna pozicija maksimuma, na normalizirane krivulje polimernih nanokompozitnih materijala

primijenjena je Lorentzova korekcija ( $I_L = I_m q^2$ ,  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , gdje je  $I_L$  korigirani intenzitet,  $I_m$  mjereni intenzitet raspršenja,  $\lambda$  je valna duljina X zračenja i  $2\theta$  je kut raspršenja). Krivulje raspršenja X-zraka ispitivanih uzoraka sadrže Braggove difrakcijske maksimume od punila i samog polimera koji su rezultat difrakcije s  $hkl$  ravninom istraživanog sustava. Iz krivulja ovisnosti intenziteta  $I$  o  $q$  vrijednosti može se odrediti međuslojna udaljenost  $d$  prema relaciji  $d = 2\pi/q$ .



Slika 20. Eksperimentalni postav za prikupljanje SAXS i WAXS signala na SAXS liniji na sinkrotronu Elettra<sup>171</sup>

### 3.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

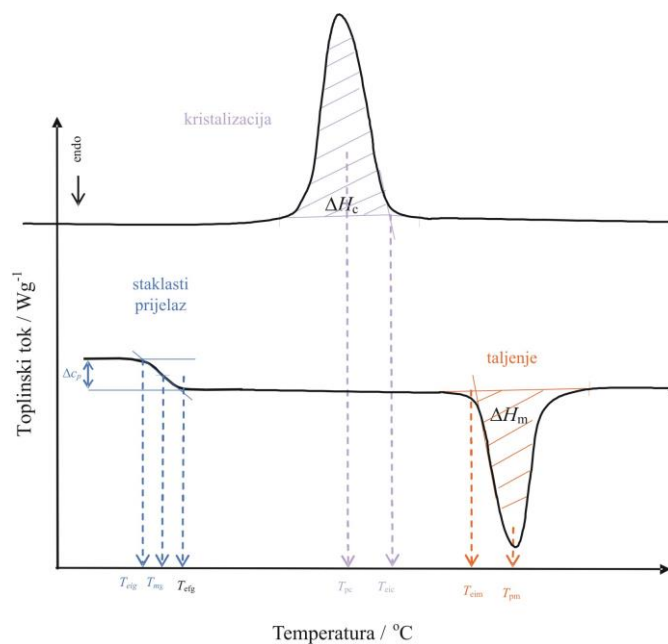
Za provedbu infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom korišten je Perkin-Elmer Spectrum One spektrometar. FTIR spektri snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR). Uzorci nanokompozita PEO-a postavljani su na ravni kristal od cinkovog selenida (ZnSe) s kutom upadne zrake od  $45^\circ$ . Osiguravajući dobar međusobni kontakt uzorka i kristala, pomoću poluge za primjenu sile, izvršeno je snimanje u području valnih brojeva  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  uz vrijednosti spektralne rezolucije  $4\text{ cm}^{-1}$ . Snimanje svakog uzorka je ponovljeno 10 puta, a dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.

### 3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Mjerenje je provedeno diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Mettler Toledo 823° u struji dušika ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Kalibracija je provedena indijem ( $T_m=156,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m=58,47 \text{ J g}^{-1}$ ). Sustav je stabiliziran jedan sat prije početka rada. Izvagani uzorci postavljeni su u aluminijske posudice koje su zatvorene aluminijskim poklopčićima pomoću preše.

Analizirani uzorci su prvo ohlađeni s  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  te su 10 minuta držani pri toj temperaturi. Nakon toga su zagrijani do  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  te 5 minuta zadržani pri toj temperaturi. Zatim su ohlađeni na temperaturu  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  te 10 minuta zadržani pri toj temperaturi. Na kraju su ponovo bili zagrijani do  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Brzina zagrijavanja i hlađenja uzoraka bila je konstantna i iznosila je  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . DSC mjerenja su provedena u skladu s HRN ISO 11357-2 i HRN ISO 11357-3 normama.<sup>172,173</sup>

Obrada podataka provedena je STAR<sup>e</sup> softwareom. Rezultat DSC analize je krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su svedene na jediničnu masu (normalizirane) u svrhu usporedbe. Iz DSC krivulja očitane su sljedeće toplinske karakteristike: staklište, talište, toplina taljenja ( $\Delta H_m$ ), stupanj kristalnosti ( $X_c$ ), kristalište i toplina kristalizacije ( $\Delta H_c$ ). Značajke DSC krivulja i njihovo određivanje prikazane su na slici 21 i u tablici 5.



Slika 21. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije u inertu

Tablica 5. Značajke DSC krivulja<sup>174</sup>

Značajka	Oznaka	Metoda
Staklište	$T_{\text{eig}}$ – ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza / °C	HRN ISO 11357-2: 2009 <sup>172</sup>
	$T_{\text{mg}}$ – temperatura na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza / °C	
	$T_{\text{efg}}$ – ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza / °C	
	$\Delta c_p$ – promjena specifičnog kapaciteta staklišta / J·g <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup>	
Talište	$T_{\text{eim}}$ – ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C	HRN ISO 11357-3: 2009 <sup>173</sup>
	$T_{\text{pm}}$ – temperatura u minimumu taljenja / °C	
	$T_{\text{efm}}$ – ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C	
	$\Delta H_m$ - toplina taljenja / J g <sup>-1</sup>	
Kristalište	$T_{\text{eic}}$ - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C	HRN ISO 11357-3: 2009 <sup>173</sup>
	$T_{\text{pc}}$ – temperatura u maksimumu kristalizacije / °C	
	$T_{\text{efc}}$ – ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C	
	$\Delta H_c$ – toplina kristalizacije / J g <sup>-1</sup>	

Stupanj kristalnosti PEO-a,  $X_c$ , računa se iz vrijednosti  $\Delta H_m$  primjenom izraza

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \cdot w} \cdot 100 \quad (14)$$

gdje je:

$\Delta H_m$  – toplina taljenja PEO-a određena DSC analizom

$\Delta H_0$  – toplina taljenja 100 % kristalnog PEO-a

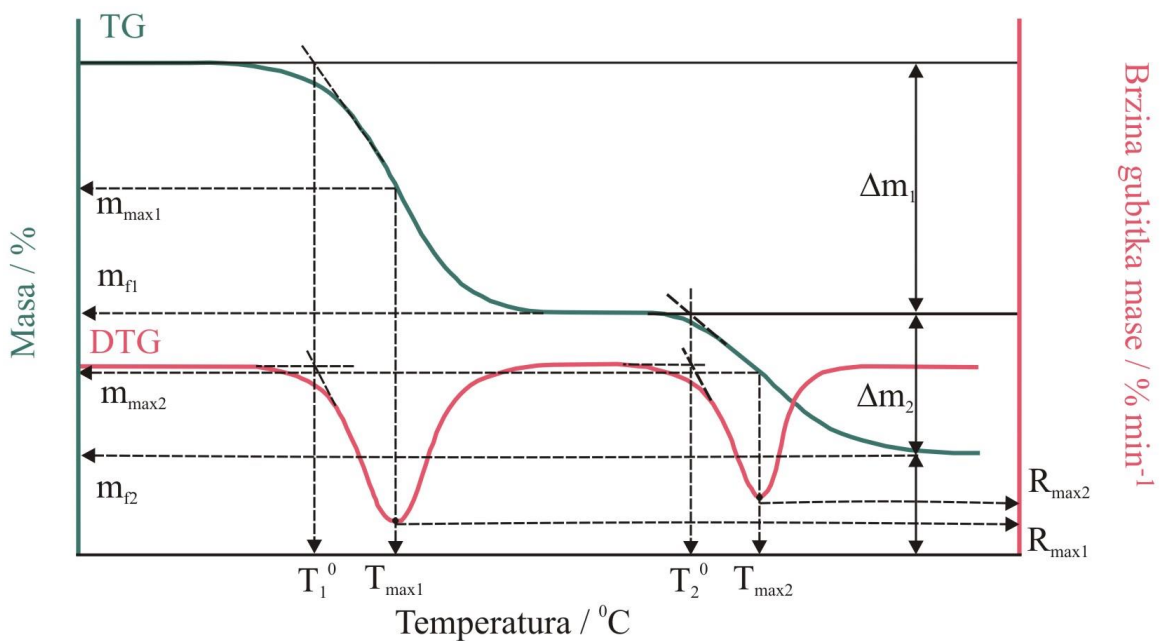
$w$  – maseni udio komponente kojoj se određuje postotak kristalnosti (PEO-a)

$\Delta H_0$  za 100 % kristalni PEO iznosi 205 J g<sup>-1</sup>.<sup>175</sup>

### 3.7. Termogravimetrija

Toplinska razgradnja svih nanokompozita provedena je pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Perkin Elmer Pyris 1 (Perkin Elmer, SAD) u struji dušika ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) u dinamičkim uvjetima. Dinamička termogravimetrijska analiza provedena je u temperaturnom području  $50 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$  pri brzini zagrijavanja  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Eksperimentalni podatci za kinetičku analizu također su dobiveni dinamičkom termogravimetrijom. Toplinska razgradnja uzoraka PEO3/LiMMT provedena je u istom temperaturnom području uz isti protok dušika pri brzinama zagrijavanja 2,5; 5; 10 i  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Prije početka mjerenja sustav je stabiliziran na početnu zadanu temperaturu i protok dušika.

Rezultat dinamičke TG razgradnje je termogravimetrijska (TG) krivulja i odgovarajuća derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja prikazuje ovisnost gubitka mase uzorka o temperaturi, a DTG krivulja prikazuje ovisnost brzine gubitka mase uzorka o temperaturi kako je prikazao na slici 22.



Slika 22. Određivanje značajki TG/DTG krivulja<sup>176</sup>

Iz TG/DTG krivulja na slici 22 određene su sljedeće značajke:

– temperatura početka razgradnje uzorka ( $T^\circ / ^\circ\text{C}$ )

- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\max} / ^\circ\text{C}$ ), odgovara minimumu DTG krivulje
- maksimalna brzina razgradnje ( $R_{\max} / \% \text{ min}^{-1}$ )
- masa pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $m_{\max} / \%$ )
- ostatna masa u pojedinom stupnju procesa toplinske razgradnje ( $m_f / \%$ ).

Ukoliko se toplinska razgradnja odvija u dva ili više razgradnih stupnjeva na termogravimetrijskoj krivulji uočavaju se serije manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase, a na DTG krivulji dva ili više minimuma. U tom slučaju navedene značajke određuju se pojedinačno za svaki stupanj razgradnje.<sup>174</sup>

### 3.8. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) je moćna i nedestruktivna tehnika koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava među kojima i ispitivanja ionskih i elektronskih vodljivosti materijala.<sup>177</sup> Impedancijska mjerenja su provedena pomoću uređaja Potenciostat Solartron Electrochemical Interface SI 1287 zajedno s fazno osjetljivim pojačalom Solartron HF Frequency Response Analyzer SI 1255. Riječ je o računalno vođenom sustavu, a podtaci su analizirani korištenjem Zview programa (Scribner Associates, Inc., SAD).

Uzorak polimernog elektrolita PEO/LiMMT različitih molekularnih masa stavljan je u specijalno izrađeni držač, a s bakrenim žicama je ostvaren kontakt s mjernim uređajem. Impedancijska mjerenja provedena su u frekvencijskom području od 1 MHz do 1 Hz s amplitudom pobude  $\pm 20$  mV.

Iz otpora  $R_b$  određenih iz Nyquistovog dijagrama, izračunate su vrijednosti ionske provodnosti ( $\sigma$ )

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{R_b \cdot A}{t} \quad (15)$$

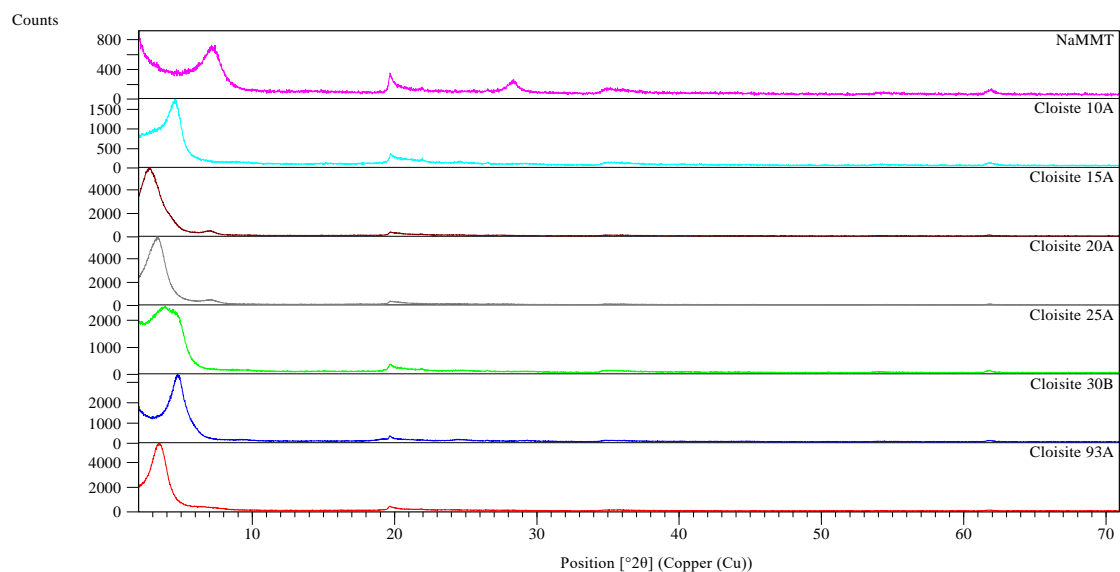
gdje je  $A$  površina uzoraka u  $\text{cm}^2$ , a  $t$  debljina uzoraka u cm.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Utjecaj vrste i količine nanopunila na strukturu i toplinska svojstva nanokompozita poli(etilen-oksida)

#### 4.1.1. Difrakcija X-zraka

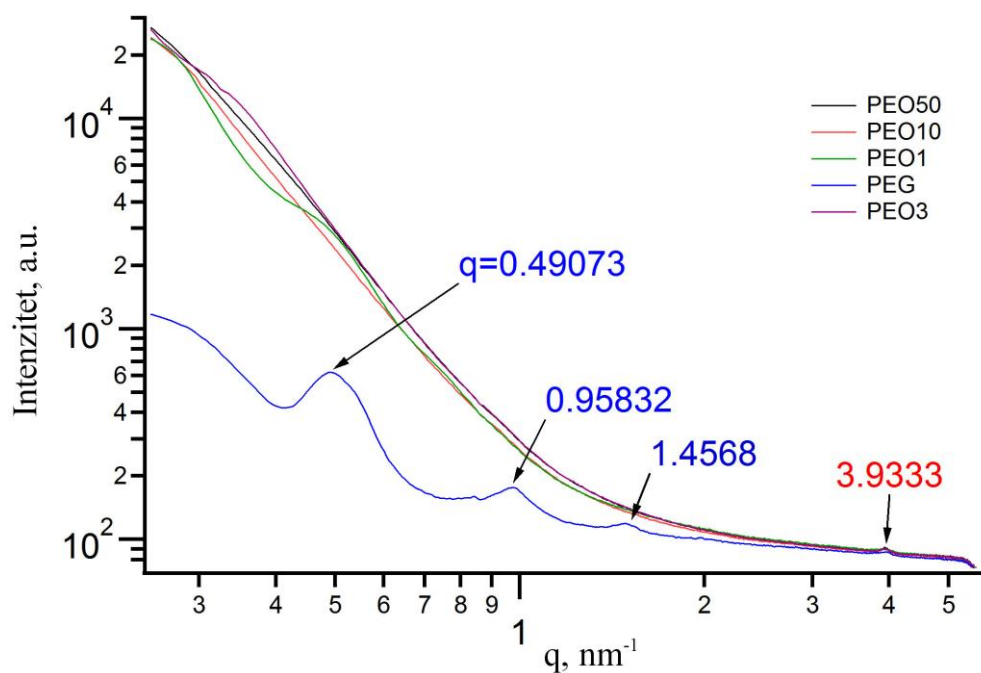
Difraktogrami nanopunila NaMMT i organski modificiranih montmorilonita Cloisite 10A, Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 25A, Cloisite 93A i Cloisite 30 B prikazani su na slici 23.



Slika 23. Difraktogrami čistih nanopunila

#### 4.1.2. Raspršenje X-zraka pri malom kutu

Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu koje prikazuju ovisnost intenziteta raspršenja o vektoru raspršenja,  $q$  čistog PEG, PEO1, PEO3, PEO10 i PEO50 prikazane su na slici 24. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu čistih nanopunila prikazane su na slikama 25 i 26. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu nanokompozita pripremljenih s PEO3 i različitim vrstama montmorilonita korigirane za Lorentzovu korekciju prikazane su na slikama 27 – 33. Tablice 6 i 7 – 13 sadrže podatke o poziciji njihovih difrakcijskih maksimuma i odgovarajuće međuslojne udaljenosti.

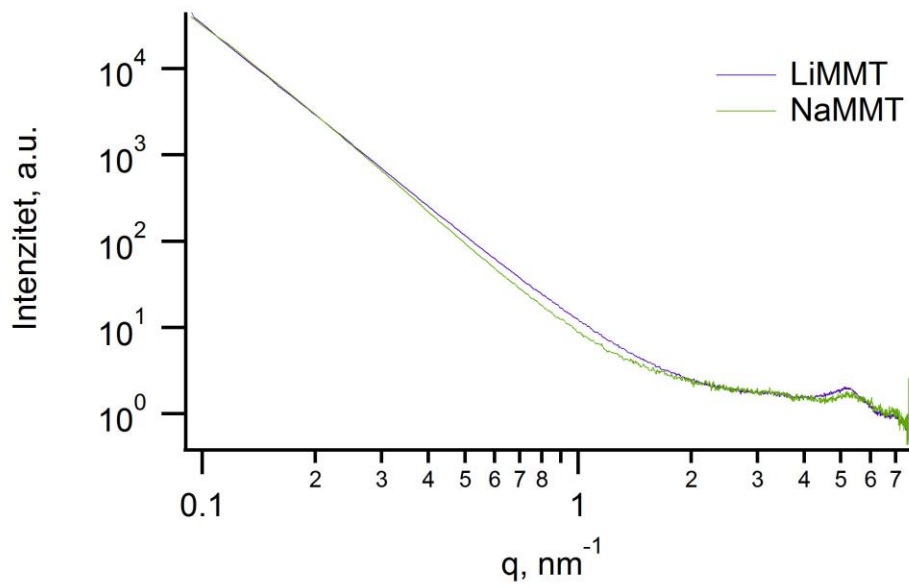


Slika 24. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) PEO-a različitih molekularnih masa

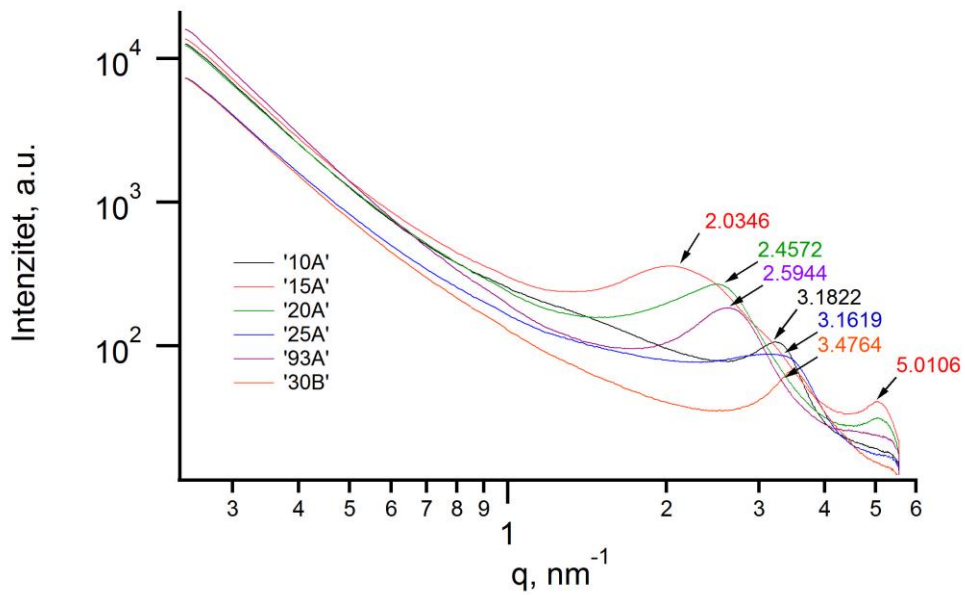
Tablica 6. Međuslojna udaljenost PEO-a

polimer	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
PEG	0,49	12,80	0,96	6,56	1,46	4,31
PEO1					3,93	1,60
PEO3					3,93	1,60
PEO10					3,93	1,60
PEO50					3,93	1,60

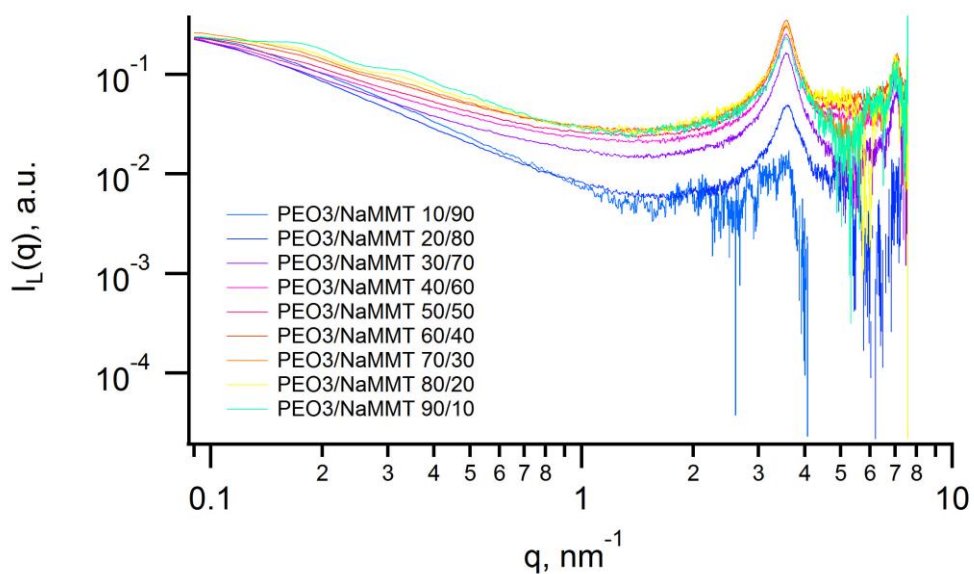




Slika 25. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) LiMMT-a i NaMMT-a



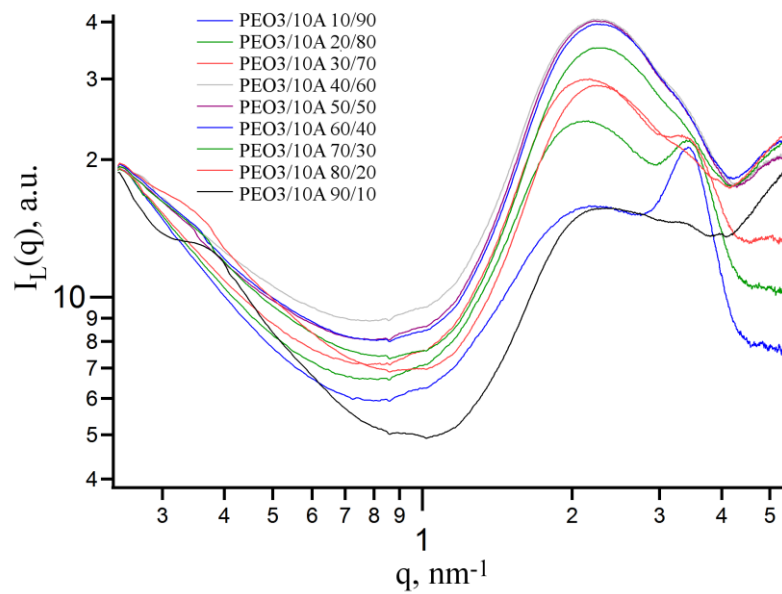
Slika 26. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) organski modificiranih montmorilonita



Slika 27. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/NaMMT

Tablica 7. Međuslojna udaljenost NaMMT i nanokompozita PEO3/NaMMT kao funkcija različitih koncentracija punila

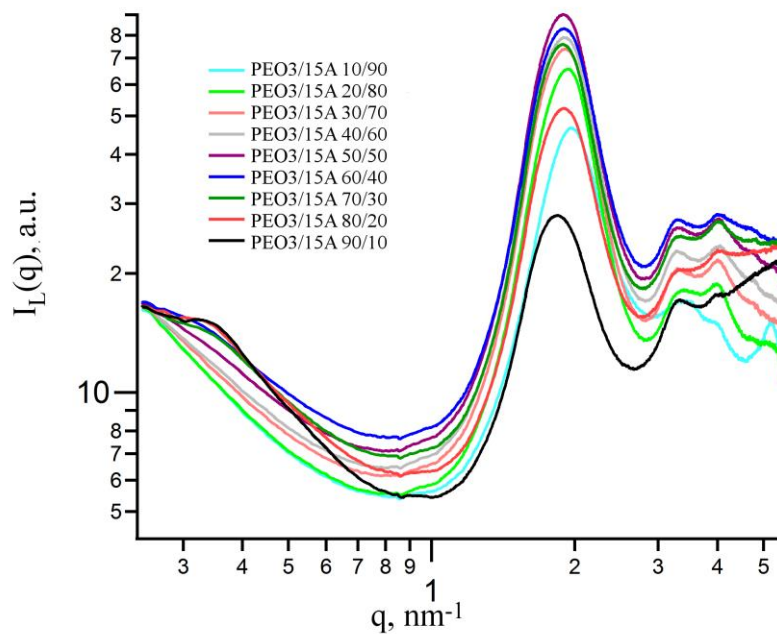
PEO3/NaMMT	NaMMT		PEO3	
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
<b>90/10</b>	3,56	1,76	7,16	0,88
<b>80/20</b>	3,56	1,77	7,17	0,88
<b>70/30</b>	3,56	1,76	7,17	0,88
<b>60/40</b>	3,56	1,77	7,17	0,88
<b>50/50</b>	3,56	1,76	7,17	0,88
<b>40/60</b>	3,56	1,76	7,17	0,88
<b>30/70</b>	3,56	1,76	7,15	0,88
<b>20/80</b>	3,58	1,75	7,11	0,88
<b>10/90</b>	3,36	1,87	7,03	0,89
<b>NaMMT</b>	5,21	1,21	-	-



Slika 28. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/10A

Tablica 8. Međuslojna udaljenost Cloisite 10A i nanokompozita PEO3/10A kao funkcija različitih koncentracija punila

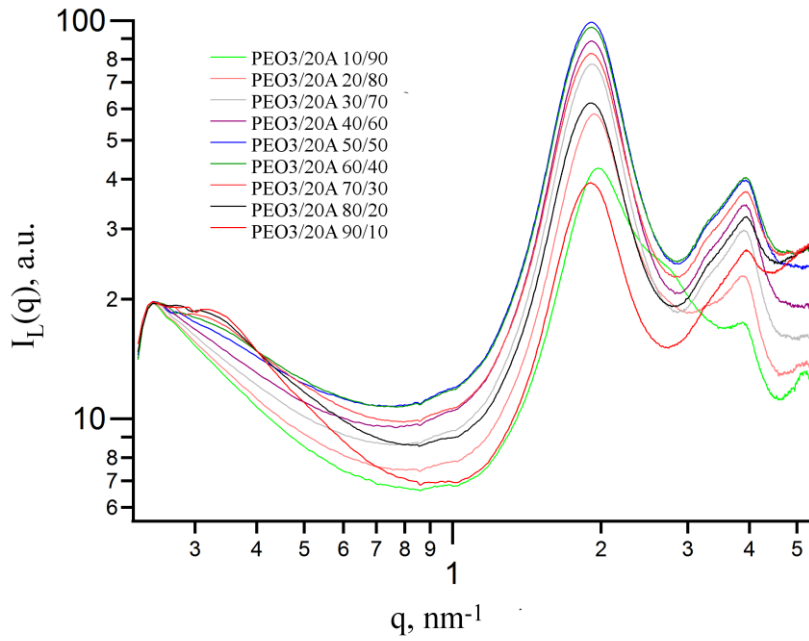
PEO3/10A	10A				PEO3	
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
90/10	2,09	3,01	3,25	1,94	3,95	1,59
80/20	2,23	2,82	-	-	4,09	1,53
70/30	2,25	2,79	-	-	-	-
60/40	2,26	2,79	-	-	-	-
50/50	2,24	2,80	-	-	-	-
40/60	2,24	2,81	-	-	-	-
30/70	2,10	2,99	3,28	1,92	-	-
20/80	2,02	3,12	3,38	1,86	-	-
10/90	1,80	3,48	3,40	1,85	-	-
10A	3,18	1,97	-	-	-	-



Slika 29. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/15A

Tablica 9. Međuslojna udaljenost Cloisite 15A i nanokompozita PEO3/15A kao funkcija različitih koncentracija punila

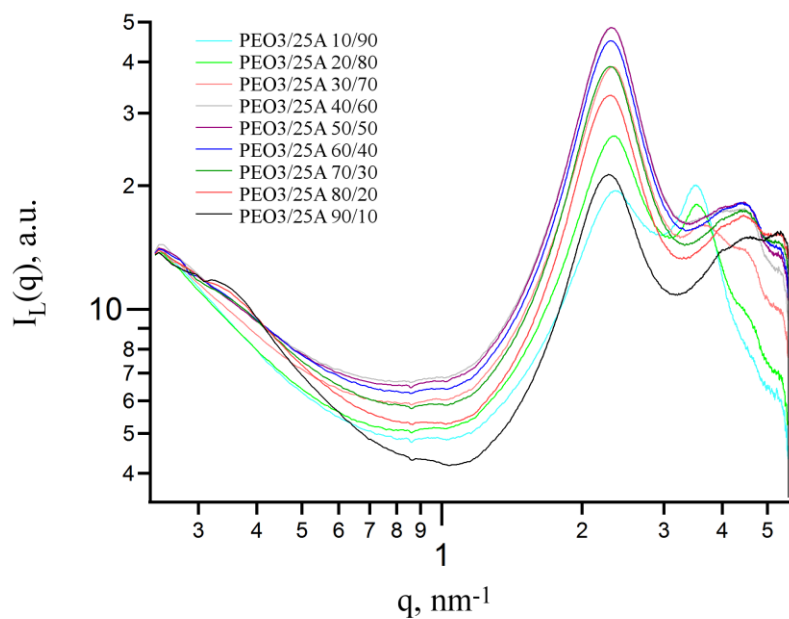
PEO3/15A	15A							
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
90/10	1,85	3,39	3,33	1,89	4,03	1,56	-	-
80/20	1,90	3,31	3,34	1,88	4,03	1,56	-	-
70/30	1,89	3,33	3,33	1,89	4,01	1,57	5,10	1,23
60/40	1,90	3,31	3,31	1,90	4,02	1,56	4,66	1,35
50/50	1,89	3,32	3,32	1,89	4,00	1,57	4,67	1,34
40/60	1,90	3,31	3,31	1,90	4,01	1,57	4,74	1,32
30/70	1,90	3,30	3,31	1,90	3,99	1,57	5,14	1,22
20/80	1,92	3,26	3,36	1,87	3,96	1,59	-	-
10/90	1,97	3,19	3,38	1,86	3,86	1,63	5,17	1,22
15A	2,03	3,09	-	-	-	-	5,01	1,25



Slika 30. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/20A

Tablica 10. Međuslojna udaljenost Cloisite 20A i nanokompozita PEO3/20A kao funkcija različitih koncentracija punila

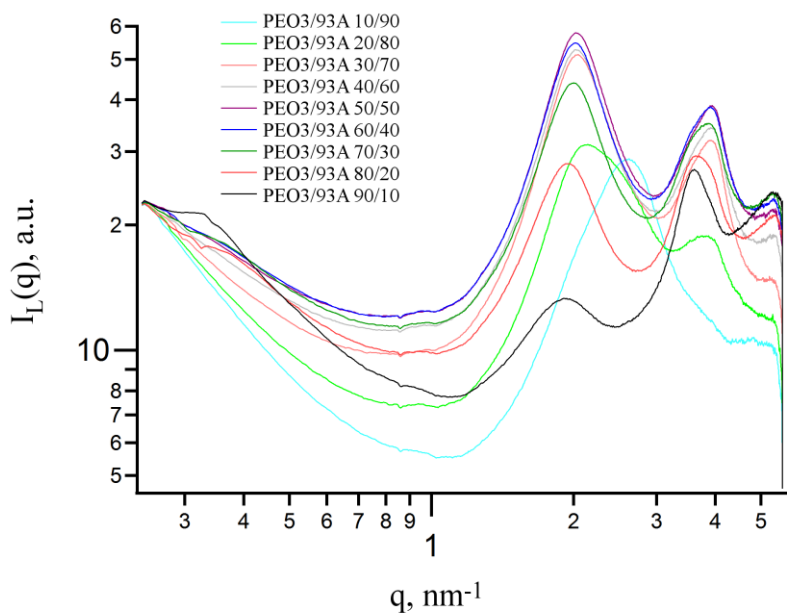
PEO3/20A	20A					
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
90/10	1,91	3,30	-	-	3,93	1,60
80/20	1,91	3,29	-	-	3,92	1,60
70/30	1,91	3,29	-	-	3,90	1,61
60/40	1,91	3,29	-	-	3,90	1,61
50/50	1,91	3,29	-	-	3,89	1,61
40/60	1,91	3,29	-	-	3,89	1,62
30/70	1,92	3,28	-	-	3,87	1,62
20/80	1,94	3,24	-	-	3,85	1,63
10/90	1,98	3,30	2,42	2,60	3,82	1,64
20A	2,46	2,56	-	-	-	-



Slika 31. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/25A

Tablica 11. Međuslojna udaljenost Cloisite 25A i nanokompozita PEO3/25A kao funkcija različitih koncentracija punila

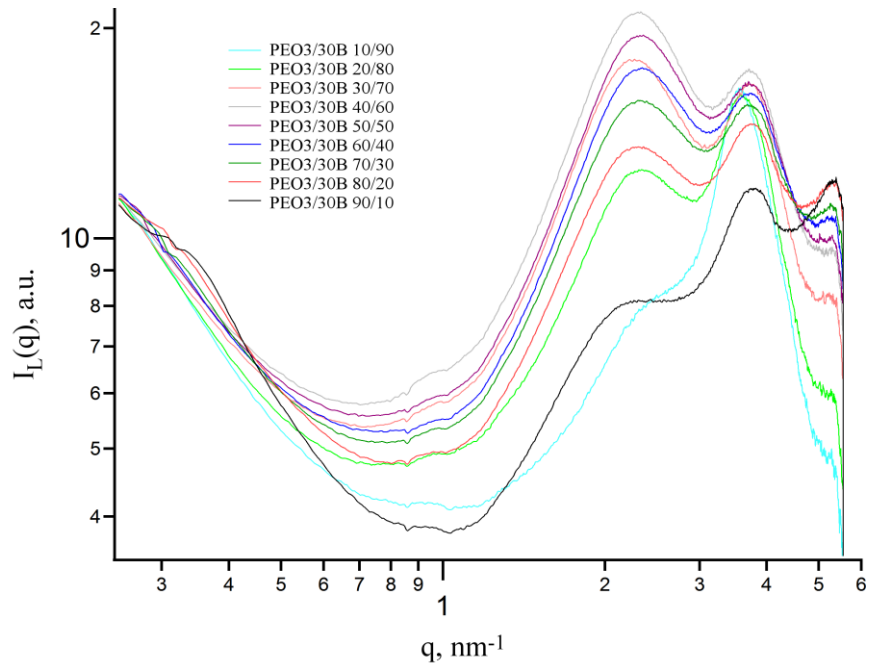
PEO3/25A	25A					
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
90/10	2,29	2,75	-	-	4,45	1,41
80/20	2,29	2,74	-	-	4,54	1,38
70/30	2,30	2,73	-	-	4,54	1,38
60/40	2,30	2,73	-	-	4,55	1,38
50/50	2,31	2,72	-	-	4,54	1,38
40/60	2,31	2,72	-	-	4,54	1,38
30/70	2,32	2,71	-	-	4,43	1,41
20/80	2,34	2,68	3,53	1,78	4,52	1,39
10/90	2,37	2,65	3,50	1,80	-	-
25A	3,16	1,99	-	-	-	-



Slika 32. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/93A

Tablica 12. Međuslojna udaljenost Cloisite 93A i nanokompozita PEO3/93A kao funkcija različitih koncentracija punila

PEO3/93A	93A			
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
90/10	1,94	3,24	3,61	1,74
80/20	1,96	3,21	3,68	1,71
70/30	2,00	3,13	3,84	1,63
60/40	2,02	3,11	3,90	1,61
50/50	2,04	3,08	3,88	1,62
40/60	2,04	3,08	3,89	1,62
30/70	2,05	3,07	3,89	1,62
20/80	2,15	2,92	3,75	1,68
10/90	2,60	2,41	-	-
93A	2,59	2,42	-	-



Slika 33. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/30B

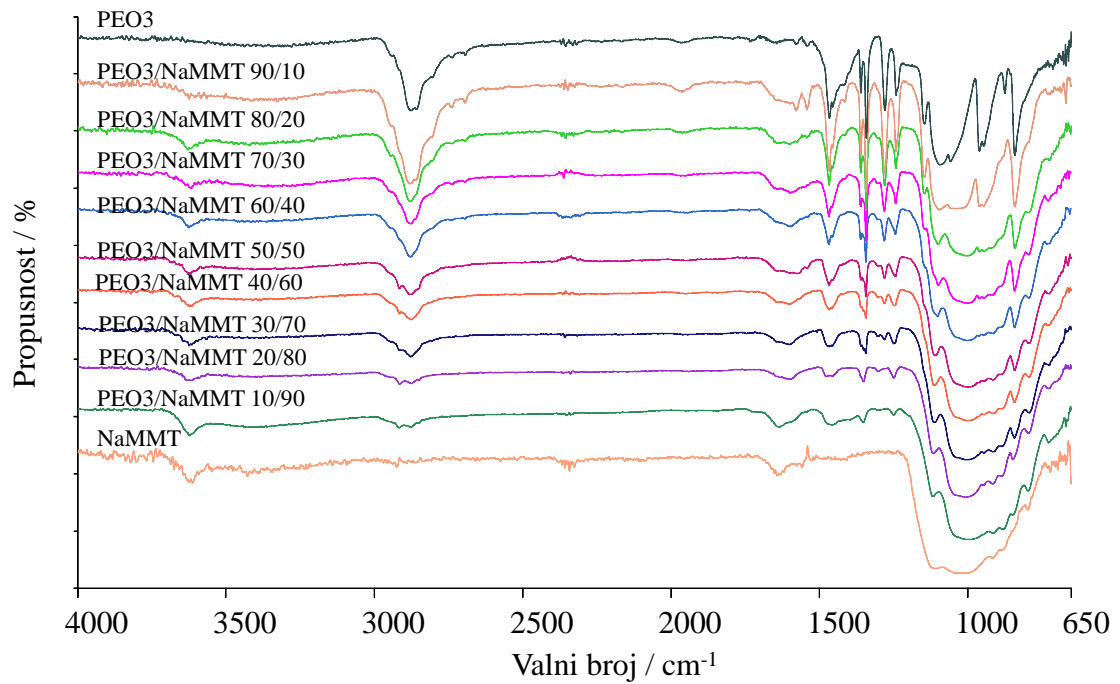
Tablica 13. Međuslojna udaljenost Cloisite 30B i nanokompozita PEO3/30B kao funkcija različitih koncentracija punila

PEO3/30B	30B					
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
90/10	2,23	2,82	3,75	1,67	5,26	1,19
80/20	2,29	2,74	3,70	1,70	5,26	1,19
70/30	2,31	2,71	3,66	1,72	5,24	1,20
60/40	2,33	2,70	3,65	1,72	5,24	1,20
50/50	2,32	2,71	3,64	1,73	5,24	1,20
40/60	2,30	2,73	3,64	1,72	5,26	1,20
30/70	2,26	2,77	3,68	1,71	5,23	1,20
20/80	2,32	2,71	3,59	1,75	5,23	1,20
10/90	2,71	2,32	3,57	1,76	5,19	1,21
30B	3,48	1,81	-	-	-	-



#### 4.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

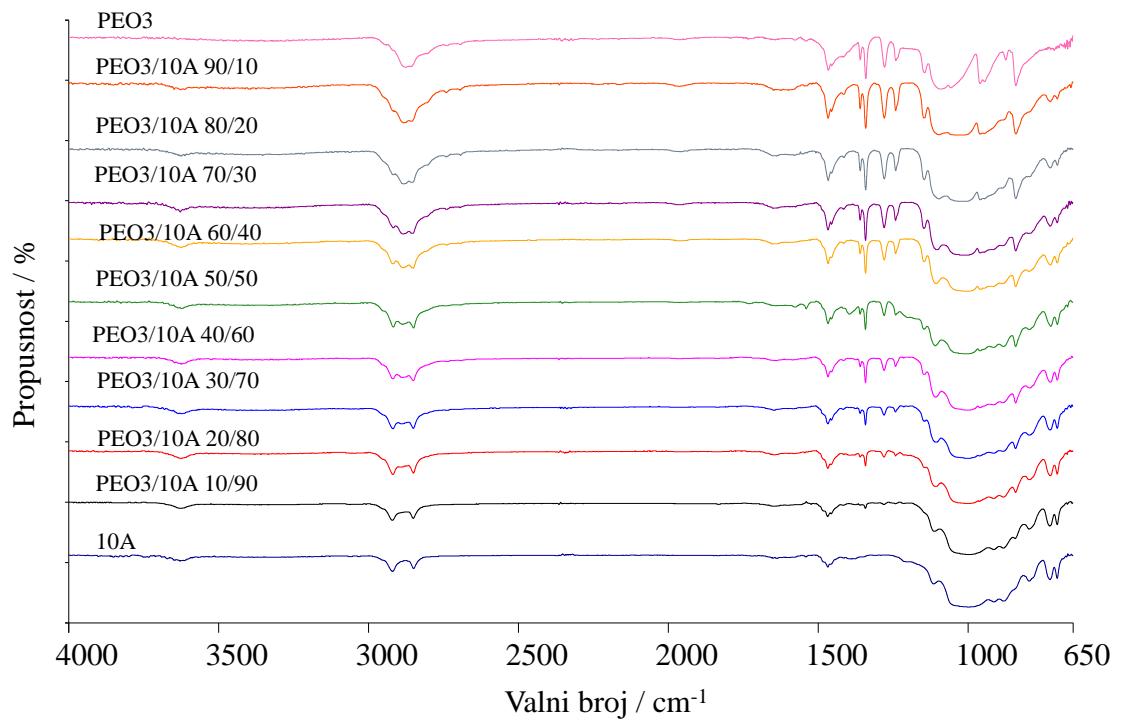
FTIR spektri čistog PEO3 i nanopunila te istraživanih nanokompozita pripravljenih s različitim punilima prikazani su na slikama 34 – 40, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca prikazani su u tablicama 14 – 20.



Slika 34. FTIR spektri PEO3, NaMMT i nanokompozita PEO3/NaMMT

Tablica 14. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci PEO3, NaMMT i nanokompozita PEO3/NaMMT izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

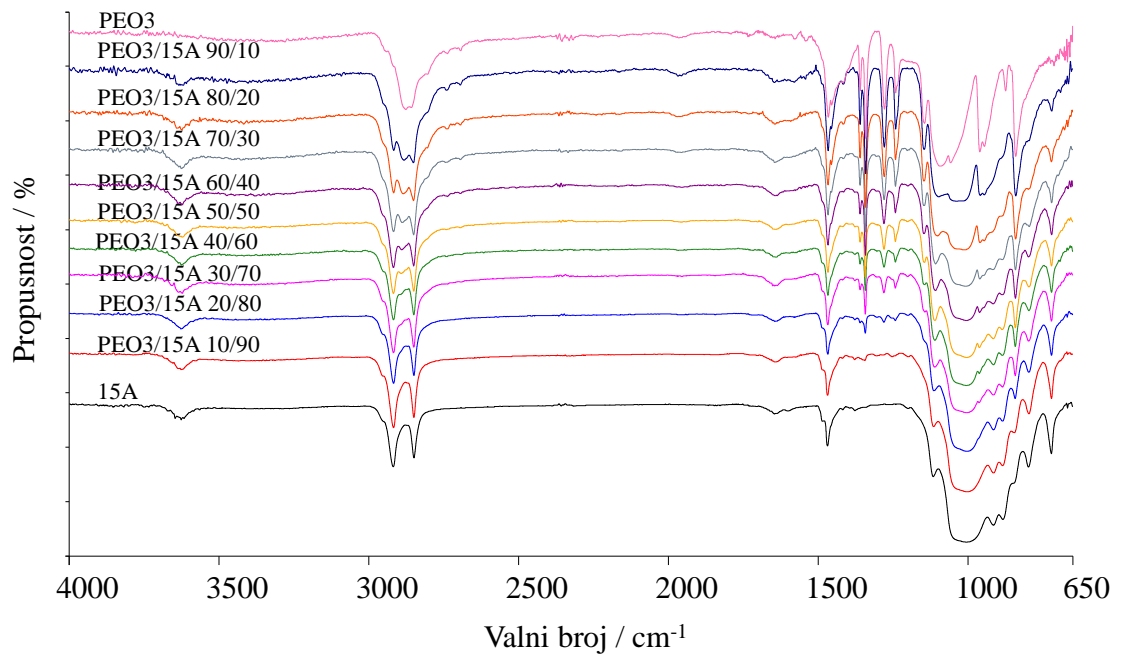
PEO3/ NaMMT	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO3</b>	-	3403	-	2944	2876/2858	1466/1455	1415/1359/1341	1278/1241	1144/1091	1058	944/840	-
<b>90/10</b>	-	3398	-	2947	2880/2858	1467/1455	1413/1360/1341	1279/1241	1144/1094	1057	944/840	-
<b>80/20</b>	3630	3401	1632	2946	2879	1466/1455	1412/1359/1341	1279/1242	1146/1098	-	945/840	-
<b>70/30</b>	3619	3402	1633	2946	2879	1466/1456	1359/1341	1279/1242	1145/1097	-	944/840	-
<b>60/40</b>	3631	3390	1626	2947	2878	1465/1456	1359/1342	1280/1242	1143/1099	-	944/840	-
<b>50/50</b>	3624	3402	1638	2914	2875	1466/1455	1359/1342	1280/1242	-	-	943/841	913
<b>40/60</b>	3621	-	1634	2914	2875	1465/1455	1359/1342	1280/1246	-	-	943/840	911
<b>30/70</b>	3626	-	1634	2915	2877	1465	1360/1342	1281/1246	-	-	945/841	912
<b>20/80</b>	3626	-	-	2916	2876	1456	1350	1248	-	-	846	914
<b>10/90</b>	3623	3395	1634	2916	2875	1464	1350	1248	-	-	846	913
<b>LiMMT</b>	3624	3430	1635	-	-	-	-	-	-	-	-	914



Slika 35. FTIR spektri PEO3, Cloisite 10A i nanokompozita PEO3/10A

Tablica 15. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEO3, Cloisite 10A i nanokompozita PEO3/10A, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

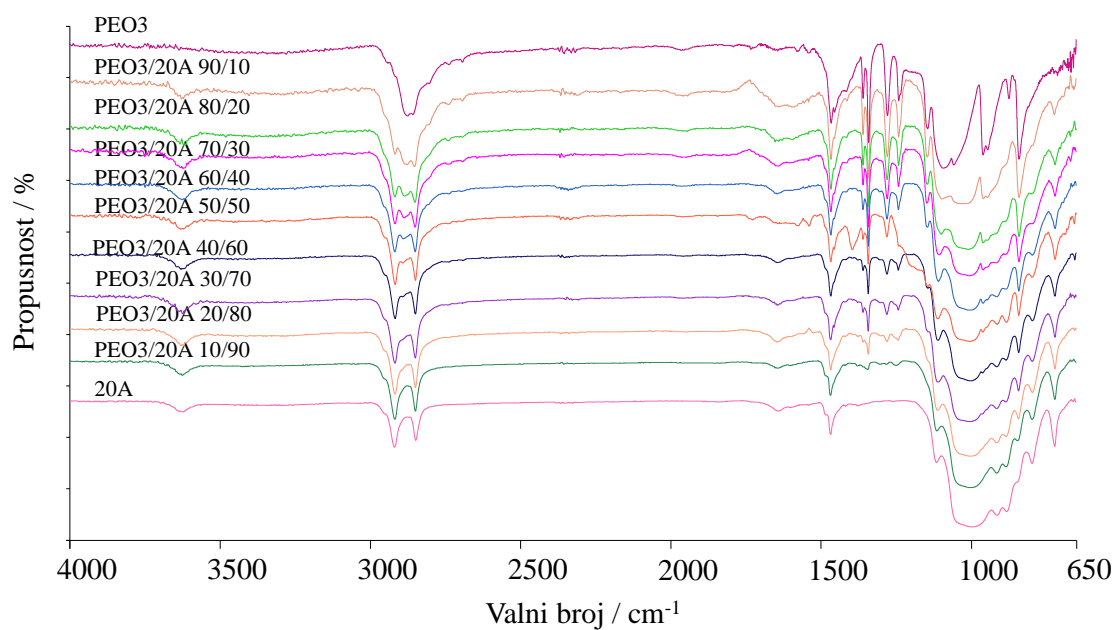
PEO3/10A	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO3</b>	-	3403	-	2944	2876/2858	1466/1455	1415/1359/1341	1278/1241	1144/1091	1058	944/840	-
<b>90/10</b>	3628	3398	1627	2945	2883	1466/1455	1414/1359/1341	1279/1241	1146/1098	1038	945/840	-
<b>80/20</b>	3627	3393	1640	2945	2883	1466/1455	1413/1359/1341	1279/1241	1145/1098	-	945/841	-
<b>70/30</b>	3629	3393	1640	2946	2883	1466/1455	1414/1359/1342	1280/1242	1146/1104	-	945/840	917
<b>60/40</b>	3627	3383	1645	2946	2887	1466/1455	1415/1360/1342	1280/1242	1146/1106	-	945/841	913
<b>50/50</b>	3624	3388	1634	2951/2918	2885/2850	1466/1455	1415/1359/1342	1280/1241	1146/1109	-	945/841	913
<b>40/60</b>	3625	3390	1637	2951/2920	2888/2851	1466/1455	1415/1360/1342	1280/1242	1146/1108	-	945/841	913
<b>30/70</b>	3626	3391	1643	2951/2919	2889/2851	1466/1455	1415/1360/1342	1280/1242	1146/1107	-	946/841	913
<b>20/80</b>	3628	3380	1647	2951/2919	2851	1466/1455	1415/1360/1342	1280/1242	1146/1106	-	841	913
<b>10/90</b>	3627	3393	1646	2952/2921	2851	1458	1415/1359/1342	1279/1242	-	-	842	914
<b>10A</b>	3630	3382	1637	2921	2849	1467	-	-	-	-	-	913



Slika 36. FTIR spektri PEO3, Cloisite 15A i nanokompozita PEO3/15A

Tablica 16. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEO3, Cloisite 15A i nanokompozita PEO3/15A, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

PEO3/15A	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO3</b>	-	3403	-	2944	2876./2858	1466/1455	1415/1359/1341	1278/1241	1144/1091	1058	944/840	-
<b>90/10</b>	3634	3403	1646	2946/2917	2883/2851	1466/1456	1416/1359/1341	1279/1241	1146/1096	1039	945/840	-
<b>80/20</b>	3624	3418	1646	2946/2917	2886/2851	1467/1456	1416/1360/1342	1279/1241	1147	-	945/840	-
<b>70/30</b>	3626	3425	1645	2946/2917	2888/2850	1467/1455	1416/1360/1342	1279/1242	1145	-	945/841	916
<b>60/40</b>	3623	3377	1642	2946/2918	2891/2850	1467/1455	1415/1360/1342	1280/1242	1147	-	945/841	916
<b>50/50</b>	3624	3472	1642	2949/2918	2892/2850	1466/1455	1415/1360/1342	1280/1242	1145	-	945/841	915
<b>40/60</b>	3627	3420	1641	2950/2918	2889/2850	1467/1456	1360/1342	1280/1242	1147	-	841	914
<b>30/70</b>	3623	3429	1646	2951/2918	2851	1467/1456	1417/1360/1342	1280/1242	1146	-	842	914
<b>20/80</b>	3628	3420	1645	2951/2918	2850	1467	1417/1360/1342	1280/1242	1145	-	842	914
<b>10/90</b>	3627	3413	1646	2954/2918	2849	1468	1417/1344	-	-	-	844	914
<b>15A</b>	3627	3382	1645	2918	2850	1467	-	-	-	-	-	914

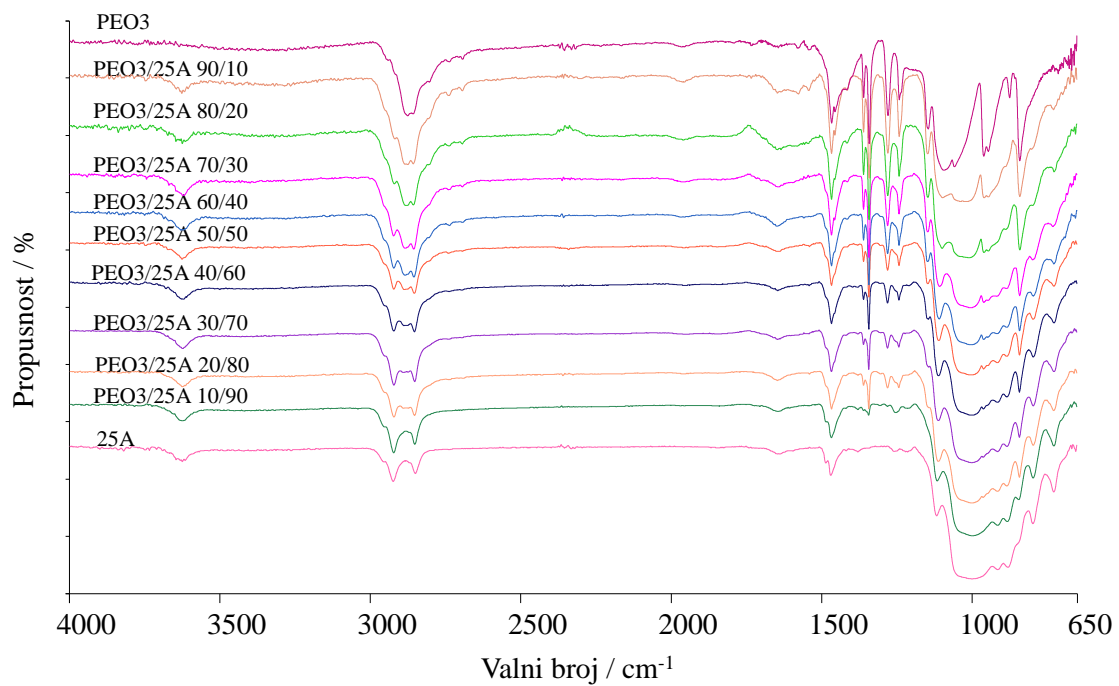


Slika 37. FTIR spektri PEO3, Cloisite 20A i nanokompozita PEO3/20A

Tablica 17. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci PEO3, Cloisite 20A i nanokompozita PEO3/20A, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

PEO3/20A	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO3</b>	-	3403	-	2944	2876/2858	1466/1455	1415/1359/1341	1278/1241	1144/1091	1058	944/840	-
<b>90/10</b>	3629	3298	1637	2951/2918	2887/2853	1466/1455	1413/1359/1341	1279/1241	1145/1097	1019	945/840	-
<b>80/20</b>	3629	3388	1652	2954/2918	2886/2851	1466/1455	1413/1360/1341	1279/1241	1145/1099	-	946/840	-
<b>70/30</b>	3623	3357	1640	2949/2918	2887/2851	1467/1456	1414/1360/1342	1279/1242	1147	-	946/841	918
<b>60/40</b>	3626	3431	1646	2950/2919	2891/2850	1467/1455	1414/1360/1342	1280/1242	1145	-	945/841	915
<b>50/50</b>	3633	3455	1644	2949/2918	2892/2850	1467/1456	1360/1342	1280/1242	1144	-	945/841	913
<b>40/60</b>	3629	3397	1646	2950/2918	2892/2850	1467/1455	1360/1342	1280/1242	1145	-	841	914
<b>30/70</b>	3625	3456	1646	2951/2918	2851	1467/1456	1417/1360/1342	1280/1242	1145	-	842	915
<b>20/80</b>	3622	3282	1647	2951/2918	2850	1467	1360/1342	1280/1243	1144	-	842	914
<b>10/90</b>	3627	-	1646	2948/2919	2850	1468	1416/1343	-	-	-	844	914
<b>20A</b>	3625	-	1643	2920	2849	1467	-	-	-	-	-	913

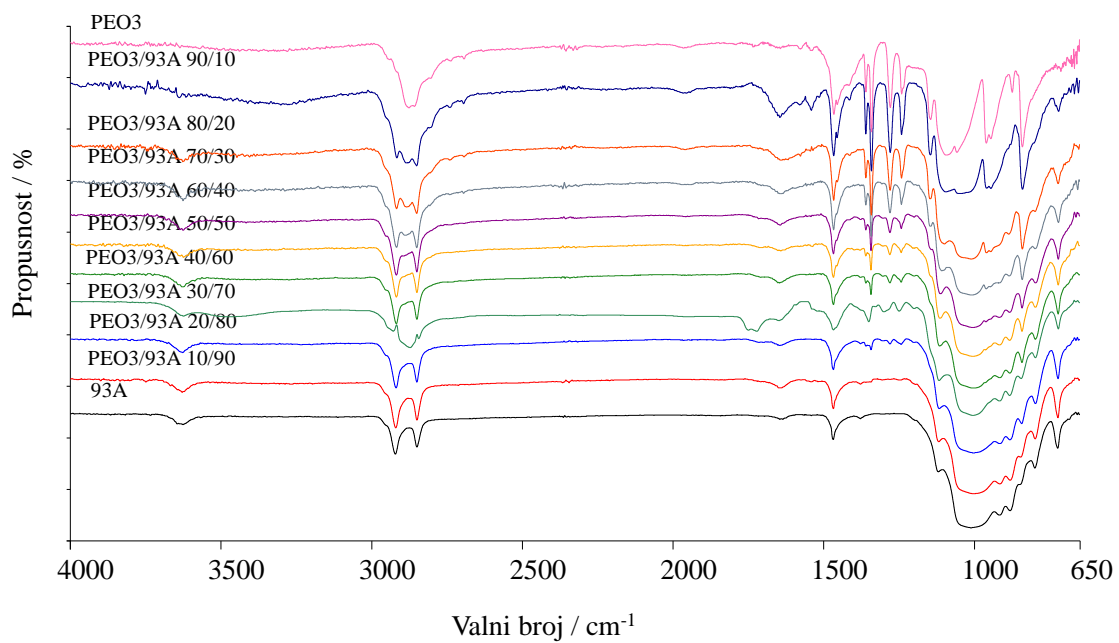




Slika 38. FTIR spektri PEO3, Cloisite 25A i nanokompozita PEO3/25A

Tablica 18. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEO3, Cloisite 25A i nanokompozita PEO3/25A, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

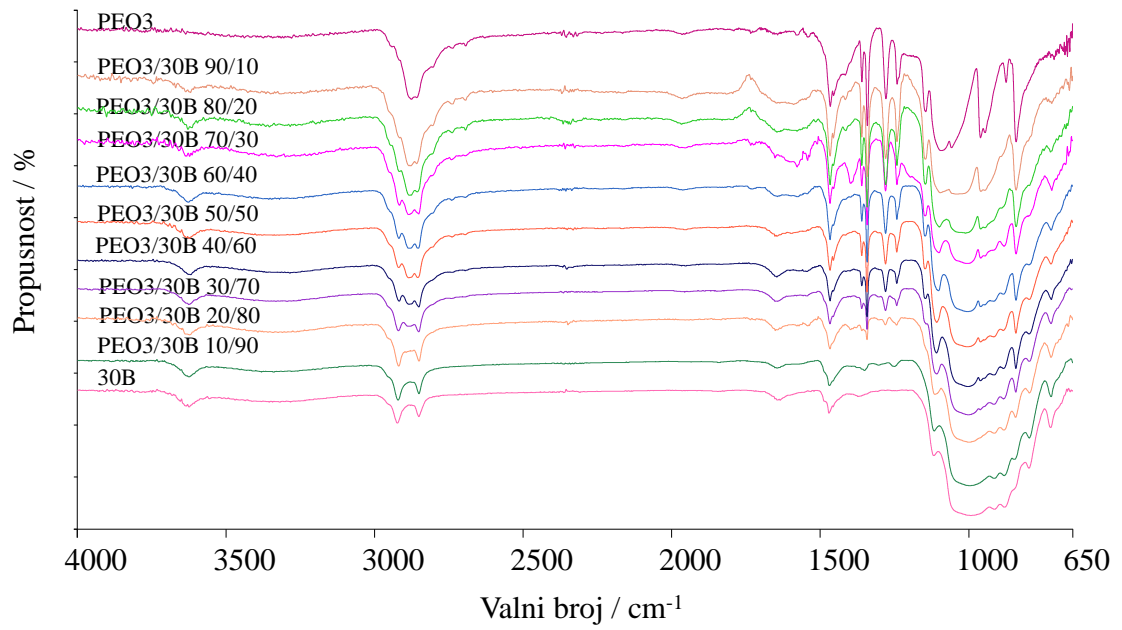
PEO3/25A	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO3</b>	-	3403	-	2944	2876/2858	1466/1455	1415/1359/1341	1278/1241	1144/1091	1058	944/840	-
<b>90/10</b>	3628	3319	1647	2951/2920	2875/2858	1466/1455	1414/1360/1341	1279/1241	1146/1097	-	944/840	-
<b>80/20</b>	3627	3319	1646	2950/2921	2882/2858	1466/1455	1413/1360/1341	1279/1241	1145/1099	-	944/840	-
<b>70/30</b>	3625	3400	1646	2952/2923	2883/2856	1466/1456	1413/1360/1342	1280/1242	1146	-	946/840	915
<b>60/40</b>	3631	3415	1646	2952/2923	2885/2856	1467/1456	1413/1360/1342	1280/1242	1147	-	945/841	916
<b>50/50</b>	3628	3394	1637	2952/2923	2887/2854	1467/1455	1360/1342	1280/1242	1146	-	945/841	914
<b>40/60</b>	3622	3391	1646	2951/2923	2889/2854	1466/1456	1360/1342	1280/1242	1144	-	946/841	914
<b>30/70</b>	3625	3394	1646	2951/2923	2853	1467/1455	1418/1360/1342	1280/1242	1145	-	841	913
<b>20/80</b>	3627	3380	1647	2953/2922	2853	1466	1360/1342	1280/1242	1145	-	841	914
<b>10/90</b>	3627	-	1646	2953/2922	2852	1467	1417/1343	-	-	-	843	914
<b>25A</b>	3627	-	1646	2925	2851	1469	-	-	-	-	-	914



Slika 39. FTIR spektri PEO3, Cloisite 93A i nanokompozita PEO3/93A.

Tablica 19. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEO3, Cloisite 93A i nanokompozita PEO3/93A, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

PEO3/93A	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO3</b>	-	3403	-	2944	2876/2858	1466/1455	1415/1359/1341	1278/1241	1144/1091	1058	944/840	-
<b>90/10</b>	-	3388	1646	2946/2917	2885/2851	1466/1455	1414/1360/1341	1279/1241	1145/1094	1046	944/840	-
<b>80/20</b>	3627	3405	1644	2950/2918	2884/2851	1466/1454	1413/1360/1341	1279/1241	1146/1099	-	945/840	-
<b>70/30</b>	3627	3387	1640	2952/2918	2886/2851	1467/1456	1413/1360/1342	1279/1242	1145	-	947/841	916
<b>60/40</b>	3627	3418	1644	2953/2918	2850	1467/1456	1360/1343	1280/1242	1144	-	945/841	916
<b>50/50</b>	3625	3375	1641	2953/2918	2850	1467/1455	1360/1342	1280/1242	1145	-	944/841	916
<b>40/60</b>	3626	3275	1647	2954/2918	2850	1467	1360/1342	1280/1242	1146	-	841	915
<b>30/70</b>	3638	3376	-	2951/2918	2849	1467/1456	-	1279	-	-	841	912
<b>20/80</b>	3628	-	1646	2950/2919	2850	1467	1360/1342	1279/1242	-	-	842	915
<b>10/90</b>	3630	-	1646	2954/2920	2850	1467	-	-	-	-	844	915
<b>93A</b>	3627	-	1646	2922	2850	1469	-	-	-	-	-	915



Slika 40. FTIR spektri PEO3, Cloisite 30B i nanokompozita PEO3/30B.

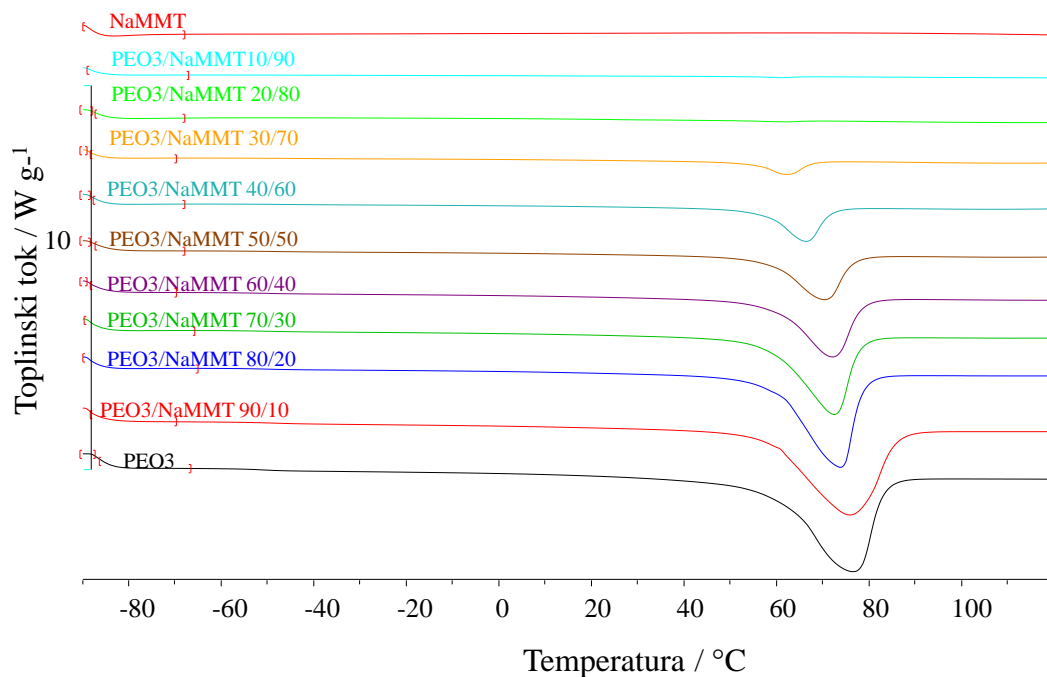
Tablica 20. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEO3, Cloisite 30B i nanokompozita PEO3/30 B, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

PEO3/30B	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_s$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO3</b>	-	3403	-	2944	2876/2858	1466/1455	1415/1359/1341	1278/1241	1144/1091	1058	944/840	-
<b>90/10</b>	3621	3351	1646	2954/2917	2878/2859	1466/1455	1415/1360/1341	1279/1241	1145/1096	1041	945/840	-
<b>80/20</b>	3629	3354	1646	2945/2918	2883/2857	1466/1455	1413/1360/1341	1279/1241	1146/1099	-	944/840	-
<b>70/30</b>	3633	3332	1652	2950/2917	2886/2852	1467/1455	1360/1342	1280/1241	1147	-	945/840	914
<b>60/40</b>	3628	3347	1647	2946/2919	2885/2854	1466/1455	1360/1342	1279/1242	1147	-	945/840	915
<b>50/50</b>	3624	3342	1646	2946/2919	2885/2855	1467/1456	1360/1342	1280/1242	1147	-	945/841	915
<b>40/60</b>	3619	3286	1646	2948/2918	2884/2852	1466/1455	1360/1342	1280/1242	1145	-	944/841	914
<b>30/70</b>	3627	3295	1651	2954/2921	2888/2852	1467/1456	1359/1342	1280/1242	1144	-	841	915
<b>20/80</b>	3624	3342	1651	2951/2919	2851	1467	1360/1342	1280/1242	-	-	842	914
<b>10/90</b>	3624	3340	1645	2954/2922	2851	1469	-	-	-	-	846	914
<b>30B</b>	3624	3321	1635	2924	2852	1470	-	-	-	-	-	912

#### 4.1.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja svih analiziranih uzoraka i iz njih očitane sljedeće toplinske karakteristike dane su na slikama i u tablicama kako slijedi:

- PEO3, NaMMT i nanokompoziti PEO3/NaMMT na slici 41 i u tablici 21
- PEO3, 10A i nanokompoziti PEO3/10A na slici 42 i u tablici 22
- PEO3, 15A i nanokompoziti PEO3/15A na slici 43 i u tablici 23
- PEO3, 20A i nanokompoziti PEO3/20A na slici 44 i u tablici 24
- PEO3, 25A i nanokompoziti PEO3/25A na slici 45 i u tablici 25
- PEO3, 93A i nanokompoziti PEO3/93A na slici 46 i u tablici 26
- PEO3, 30B i nanokompoziti PEO3/30B na slici 47 i u tablici 27.

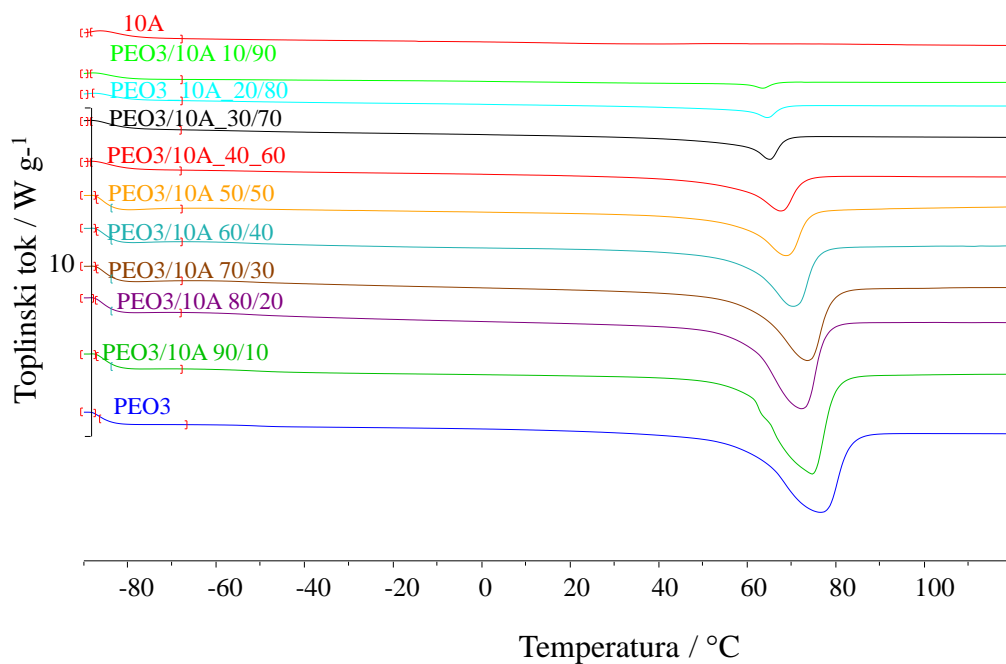


Slika 41. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO3, NaMMT i nanokompozita PEO3/NaMMT

Tablica 21. Značajke DSC krivulja PEO3, NaMMT i nanokompozita PEO3/NaMMT

		PEO3/NaMMT										
Značajke		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-55	-55	-55	-56	-54	-54	-52	-52	-	-	-
	$T_{\text{mg}}$	-51	-49	-50	-50	-50	-49	-46	-51	-	-	-
	$T_{\text{efg}}$	-47	-43	-45	-44	-46	-43	-38	-39	-	-	-
$\Delta c_p/\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$		0,15	0,12	0,08	0,09	0,06	0,06	0,04	0,03	-	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	60	57	59	58	59	58	57	54	51	-	-
	$T_{\text{pm}}$	75	75	72	71	71	70	66	62	62	-	-
	$T_{\text{efm}}$	83	86	78	78	78	76	72	68	67	-	-
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$		129,4	121,3	95,8	78,9	61,4	45,2	26,9	11,0	0,7	-	-
$X_c/\%$		63,1	65,7	58,4	55,0	49,9	44,1	32,8	17,9	1,7	-	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	45	43	44	44	44	41	37	36	37	37	-
	$T_{\text{pc}}$	39	36	38	36	36	35	33	30	32	30	-
	$T_{\text{efc}}$	27	24	29	28	28	28	26	24	18	20	-
$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$		119,6	115,2	92,9	76,8	59,8	43,3	26,7	10,0	0,7	0,5	-

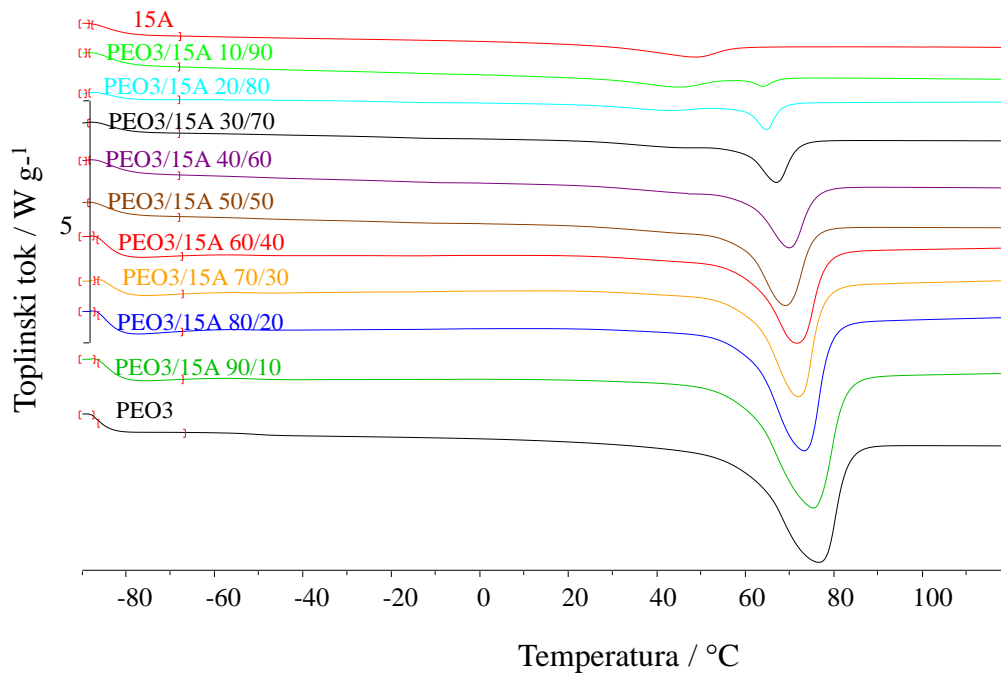




Slika 42. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO3, 10A i nanokompozita PEO3/10A

Tablica 22. Značajke DSC krivulja PEO3, 10A i nanokompozita PEO3/10A

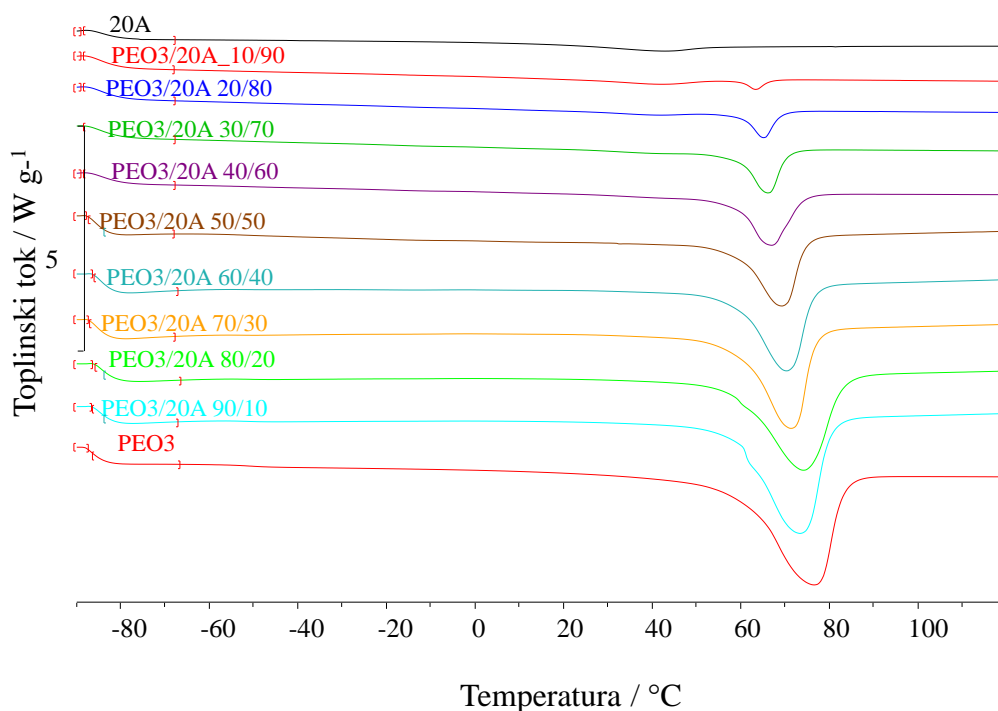
		PEO3/10A										
Značajke		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-55	-56	-58	-56	-58	-56	-56	-58	-56	-56	-
	$T_{\text{mg}}$	-51	-52	-55	-52	-54	-53	-50	-46	-52	-55	-
	$T_{\text{efg}}$	-47	-47	-48	-48	-48	-49	-45	-44	-49	-47	-
$\Delta c_p/\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$		0,15	0,18	0,22	0,14	0,17	0,08	0,09	0,13	0,04	0,03	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	60	59	59	59	58	57	57	58	58	58	10,32
	$T_{\text{pm}}$	75	73	71	73	69	68	67	65	64	63	32,21
	$T_{\text{efm}}$	83	79	77	79	76	74	72	69	68	67	50,83
$-\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$		129,4	122,0	111,4	102,1	75,7	64,7	44,5	25,5	14,4	5,1	1,85
$X_c/\%$		63,1	66,1	67,9	71,1	61,6	63,2	54,2	41,5	35,2	25	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	45	39	42	42	42	43	42	43	42	42	36,16
	$T_{\text{pc}}$	39	33	36	36	38	39	39	40	39	39	21,12
	$T_{\text{efc}}$	27	21	27	27	30	31	31	35	34	34	-3,42
$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$		119,6	125,1	108,3	94,4	73,4	54,4	40,4	21,1	10,9	4,7	1,85



Slika 43. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO3, 15A i nanokompozita PEO3/15A

Tablica 23. Značajke DSC krivulja PEO3, 15A i nanokompozita PEO3/15A

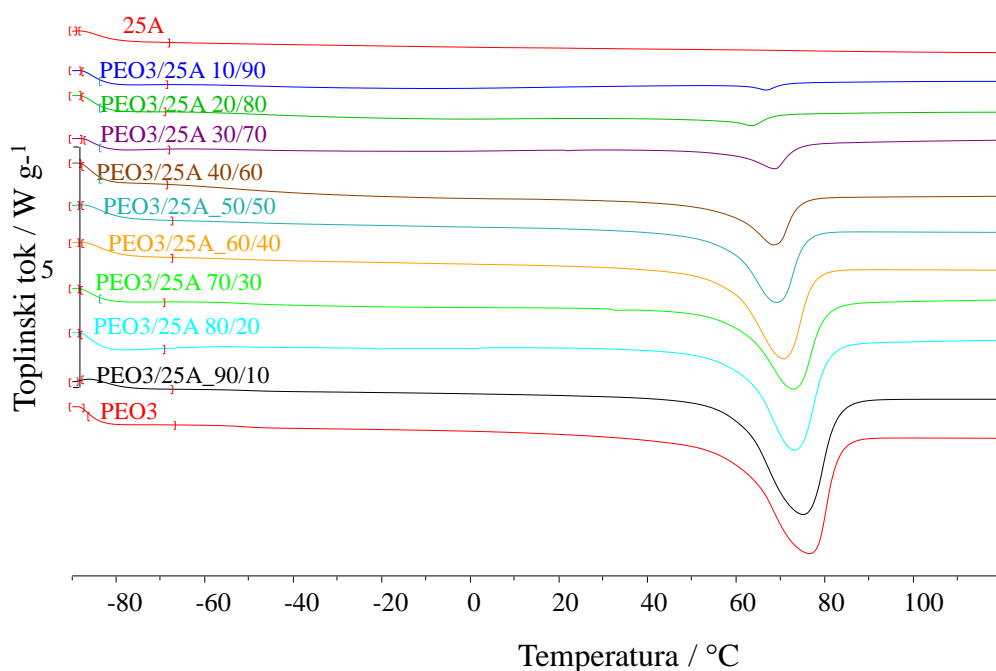
Značajke		PEO3/15A										
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-55	-55	-56	-56	-56	-56	-	-53	-	-	-
	$T_{\text{mg}}$	-51	-51	-54	-53	-53	-51	-	-50	-	-	-
	$T_{\text{efg}}$	-47	-46	-49	-49	-48	-46	-	-46	-	-	-
$\Delta c_p/\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$		0,15	0,10	0,05	0,04	0,05	0,10	-	0,04	-	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	60	59	60	60	60	58	59	58	59	27/60	26
	$T_{\text{pm}}$	75	74	72	71	71	68	69	66	64	44/64	48
	$T_{\text{efm}}$	83	82	79	77	78	75	76	72	68	54/67	5
$-\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$		129,4	136,6	117,5	96,4	83,9	68,3	54,6	36,2	23,1	8,3/1,9	18
$X_c/\%$		63,1	83,3	71,6	67,1	68,2	66,6	66,6	58,8	56,2	-9,1	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	45	40	41	41	41	40	39	40	40	40	44
	$T_{\text{pc}}$	39	35	36	36	36	35	34	26	36	34	32
	$T_{\text{efc}}$	27	22	25	28	26	27	27	28	30	20	16
$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$		119,6	134,5	116,2	93,4	82,8	62,3	49,1	31,3	18,5	15	13,2



Slika 44. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO3, 20A i nanokompozita PEO3/20A

Tablica 24. Značajke DSC krivulja PEO3, 20A i nanokompozita PEO3/20A

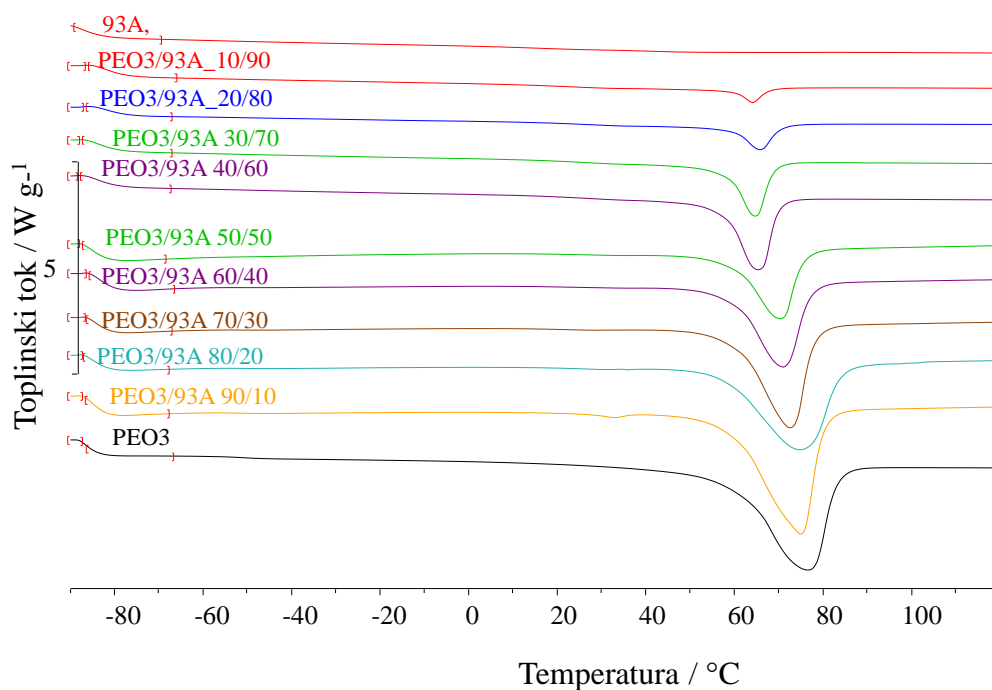
		PEO3/20A										
Značajke		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{eig}$	-55	-59	-56	-55	-55	-57	-	-	-	-	-
	$T_{mg}$	-51	-56	-50	-49	-49	-54	-	-	-	-	-
	$T_{efg}$	-47	-52	-45	-45	-45	-46	-	-	-	-	-
$\Delta c_p/\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$		0,15	0,05	0,12	0,14	0,12	0,12	-	-	-	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{eim}$	60	64	58	58	57	58	58	59	59	59	17
	$T_{pm}$	75	77	71	69	67	69	66	65	65	63	42
	$T_{efm}$	83	86	70	78	75	74	74	70	69	67	56
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$		129,4	141,2	111,2	101,8	84,9	62,2	44,9	32,1	19,2	15,2	10,2
$X_c/\%$		63,1	76,5	67,8	70,9	69,0	60,7	54,8	52,1	46,8	74,1	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{eic}$	45	40	43	41	40	40	41	40	40	40	43
	$T_{pc}$	39	33	36	35	36	37	37	37	36	35	31
	$T_{efc}$	27	22	28	26	28	29	28	31	30	28	13
$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$		119,6	117,0	106,2	95,9	79,4	58,6	41,3	28,6	17,7	9,5	7,4



Slika 45. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO3, 25A i nanokompozita PEO3/25A

Tablica 25. Značajke DSC krivulja PEO3, 25A i nanokompozita PEO3/25A

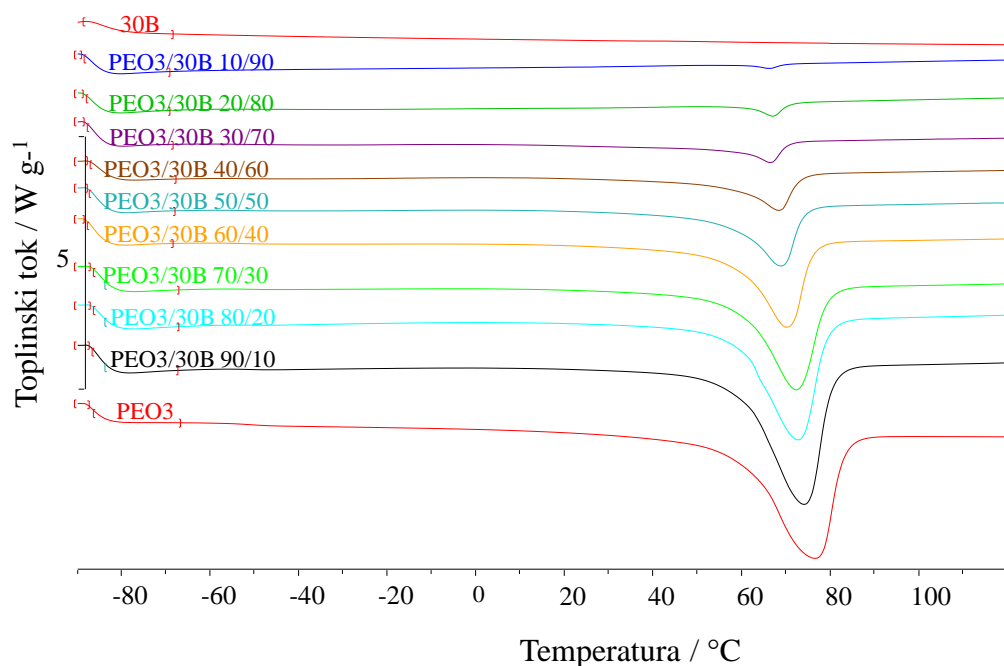
Značajke		PEO3/25A										
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-55	-56	-54	-58	-56	-54	-61	-57	-59	-61	-
	$T_{\text{mg}}$	-51	-51	-52	-52	-49	-47	-43	-50	-53	-53	-
	$T_{\text{efg}}$	-47	-46	-48	-45	-44	-45	-39	-43	-39	-38	-
$\Delta c_p/\text{J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$		0,15	0,1	0,04	0,17	0,12	0,09	0,46	0,09	0,23	0,17	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	60	60	60	59	58	58	57	57	54	61	-
	$T_{\text{pm}}$	75	74	72	72	70	69	68	68	63	66	-
	$T_{\text{efm}}$	83	83	80	80	77	75	74	74	68	71	-
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$		129,4	117,3	99,9	81,5	80,9	62,4	43,4	20,2	9,4	3,5	-
$X_c/\%$		63,1	63,6	60,9	56,8	65,8	60,9	52,9	32,8	22,9	17,1	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	45	42	40	40	41	41	40	39	37	42	-
	$T_{\text{pc}}$	39	35	33	33	35	35	36	35	34	38	-
	$T_{\text{efc}}$	27	25	24	23	27	27	28	28	27	33	-
$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$		119,6	111,0	96,2	78,4	75,4	56,7	39,9	18,3	5,1	3,5	-



Slika 46. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO3, 93A i nanokompozita PEO3/93A

Tablica 26. Značajke DSC krivulja PEO3, 93A i nanokompozita PEO3/93A

Značajke		PEO3/93A										
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{eig}$	-55	-56	-58	-56	-55	-56	-55	-54	-56	-	-
	$T_{mg}$	-51	-52	-52	-49	-50	-48	-50	-47	-53	-	-
	$T_{efg}$	-47	-48	-46	-44	-43	-44	-45	-45	-46	-	-
$\Delta c_p/\text{Jg}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$		0,15	0,06	0,11	0,12	0,08	0,12	0,08	0,06	0,05	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{eim}$	60	59	57	58	58	58	57	58	58	58	21
	$T_{pm}$	75	74	71	69	69	67	65	64	65	64	48
	$T_{efm}$	83	80	79	75	76	73	70	69	71	68	69
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$		129,4	121,4	117,3	101,2	81,3	73,2	55,8	41,9	24,3	16,4	1,9
$X_c/\%$		63,1	65,8	71,5	70,5	66,1	71,4	68,1	68,2	59,3	79,8	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{eic}$	45	42	43	43	42	43	43	43	41	41	66
	$T_{pc}$	39	37	39	38	37	38	39	39	37	37	48
	$T_{efc}$	27	28	30	30	29	31	33	34	30	29	29
$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$		119,6	126,0	113,2	98,7	77,8	69,4	49,4	33,3	17,8	8,6	1,9



Slika 47. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO3, 30B i nanokompozita PEO3/30B

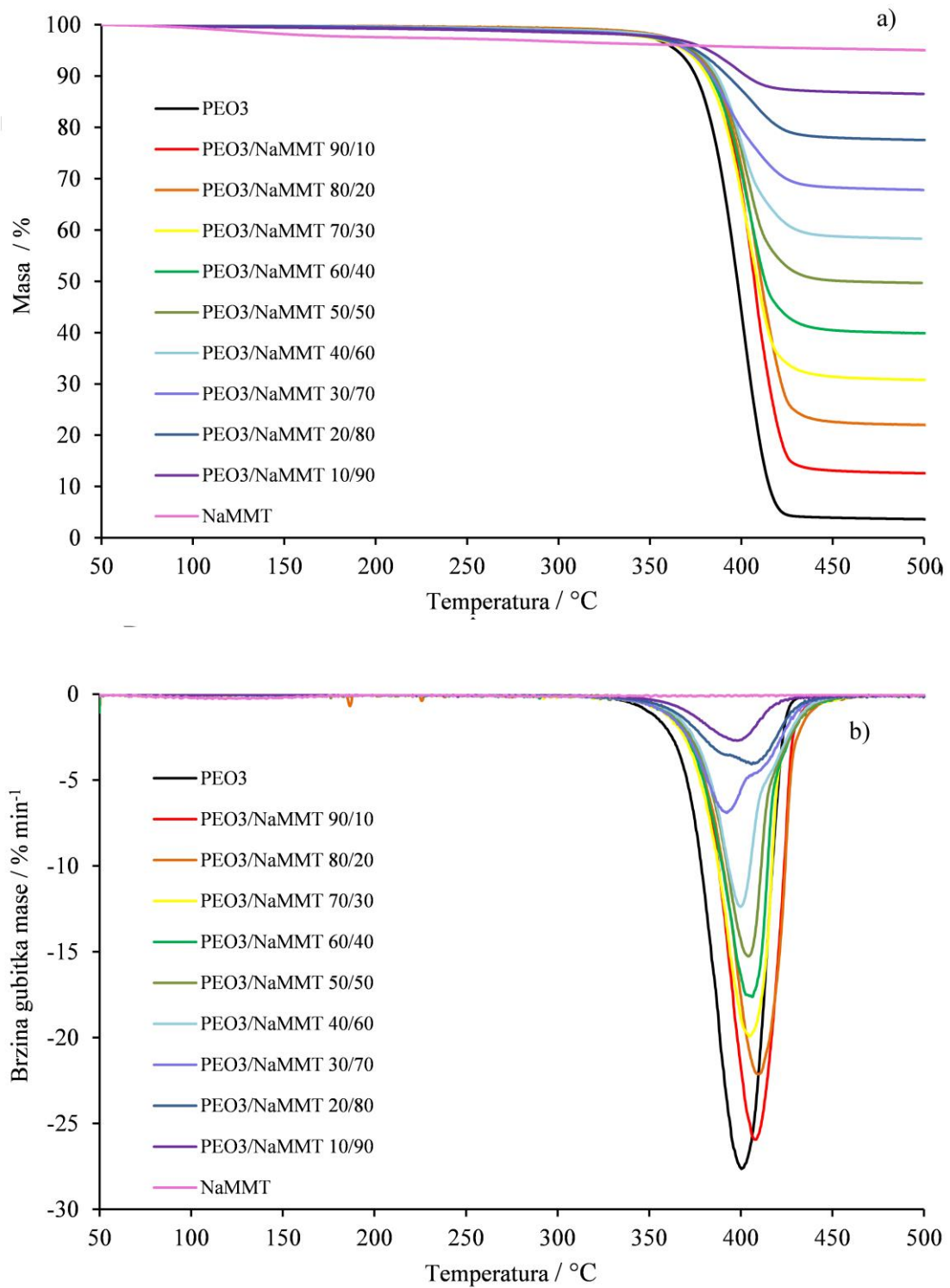
Tablica 27. Značajke DSC krivulja PEO3, 30B i nanokompozita PEO3/30B

Značajke		PEO3/30B										
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-55	-56	-	-56	-58	-58	-58	-58	-54	-	-
	$T_{\text{mg}}$	-51	-50	-	-52	-54	-55	-53	-54	-46	-	-
	$T_{\text{efg}}$	-47	-45	-	-47	-48	-49	-46	-47	-34	-	-
$\Delta c_p/\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$		0,15	0,15	-	0,04	0,07	0,04	0,03	0,04	0,02	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	60	59	58	59	58	57	57	57	61	61	-
	$T_{\text{pm}}$	75	73	72	71	69	68	68	66	67	66	-
	$T_{\text{efm}}$	83	81	79	79	76	74	73	70	71	70	-
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$		129,4	136,2	103,0	90,7	76,1	52,3	33,2	16,2	5,9	1,9	-
$X_c/\%$		63,1	73,8	62,8	63,2	61,9	51,0	40,5	26,3	14,5	9,1	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	45	42	41	41	42	42	42	43	44	46	-
	$T_{\text{pc}}$	39	35	36	35	38	38	38	39	40	42	-
	$T_{\text{efc}}$	27	27	25	25	29	29	30	34	35	37	-
$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$		119,6	130,7	103,4	88,2	70,0	47,7	27,2	13,1	6,2	1,8	-

#### 4.1.5. Termogravimetrija

TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje dobivene pri brzini razgradnje  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  te iz njih očitane značajke prikazane su na slikama i u tablicama za istraživane uzorke kako slijedi:

- PEO3, NaMMT i nanokompoziti PEO3/NaMMT na slici 48 i u tablici 28
- PEO3, 10A i nanokompoziti PEO3/10A na slici 49 i u tablici 29
- PEO3, 15A i nanokompoziti PEO3/15A na slici 50 i u tablici 30
- PEO3, 20A i nanokompoziti PEO3/20A na slici 51 i u tablici 31
- PEO3, 25A i nanokompoziti PEO3/25A na slici 52 i u tablici 32
- PEO3, 93A i nanokompoziti PEO3/93A na slici 53 i u tablici 33
- PEO3, 30B i nanokompoziti PEO3/30B na slici 54 i u tablici 34.

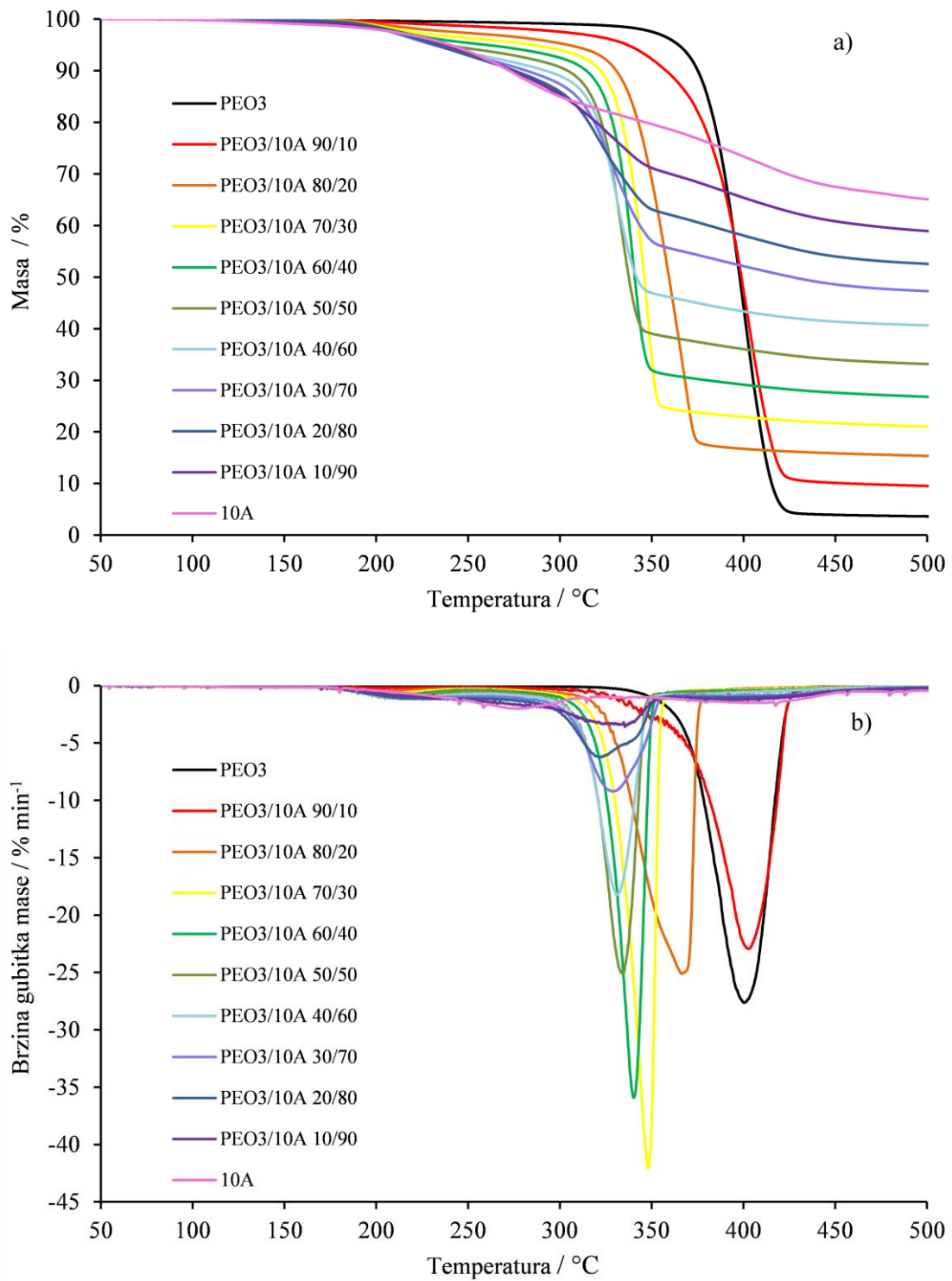


Slika 48. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO3, NaMMT i nanokompozita PEO3/NaMMT različitog sastava



Tablica 28. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO3, NaMMT i nanokompozita PEO3/NaMMT<sup>178</sup>

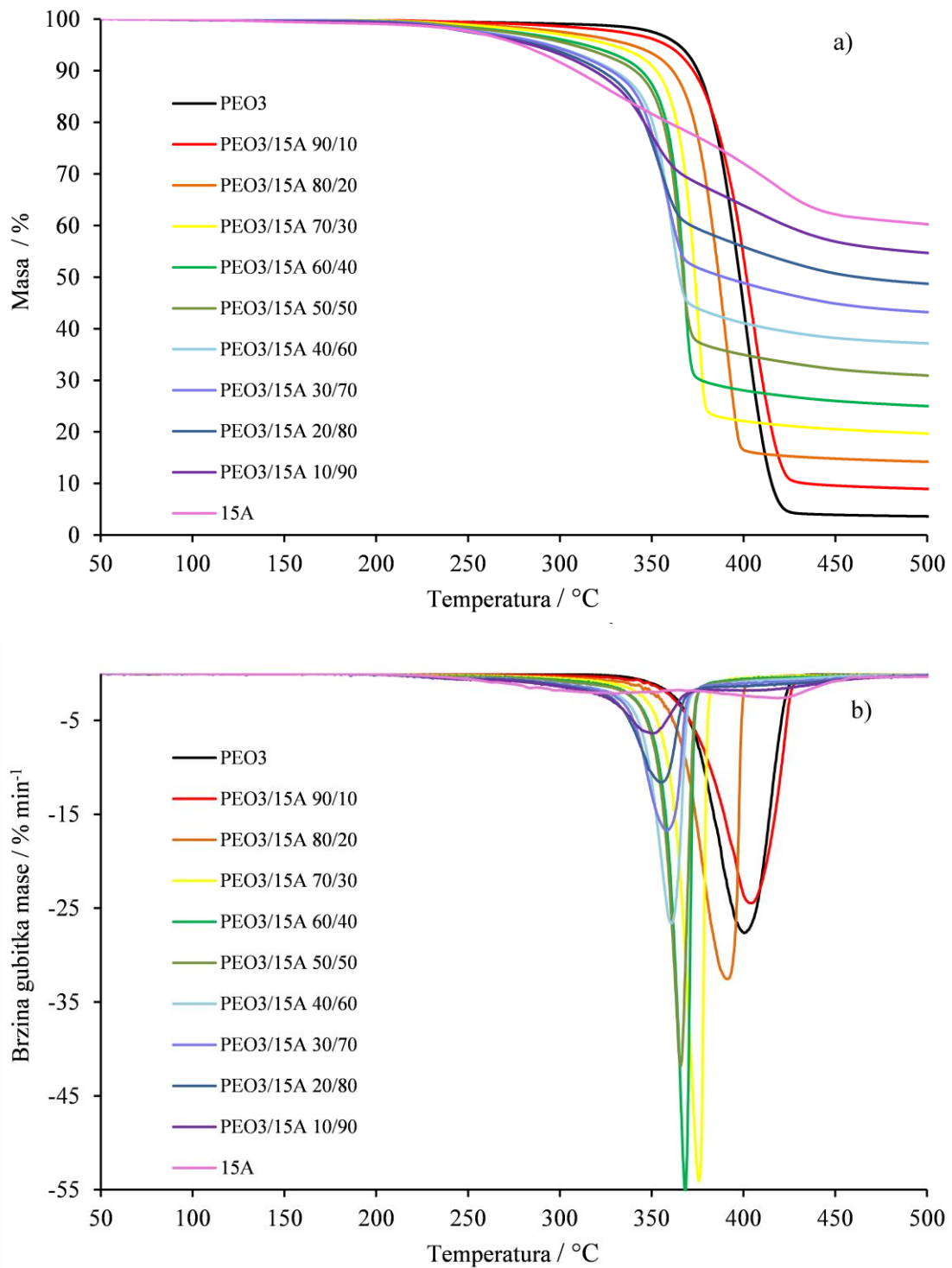
PEO3/NaMMT	T° / °C	T <sub>max</sub> / °C	R <sub>max</sub> / % min <sup>-1</sup>	m <sub>max</sub> / %	m <sub>f</sub> / %
100/0	378	403	26,4	38,3	3,4
90/10	390	408	25,9	48,7	12,5
80/20	388	409	22,1	53,7	22,0
70/30	383	405	19,9	57,7	30,7
60/40	387	406	17,6	60,7	39,9
50/50	383	404	15,5	68,2	47,8
40/60	382	400	12,4	77,3	58,3
30/70	371	392	6,9	84,6	67,8
20/80	371	406	4,1	85,0	77,5
10/90	365	398	2,7	91,3	86,5
0/100	75	121	0,2	99,0	96,4



Slika 49. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO3, 10A i nanokompozita PEO3/10A različitog sastava

Tablica 29. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO3, 10A i nanokompozita PEO3/10A

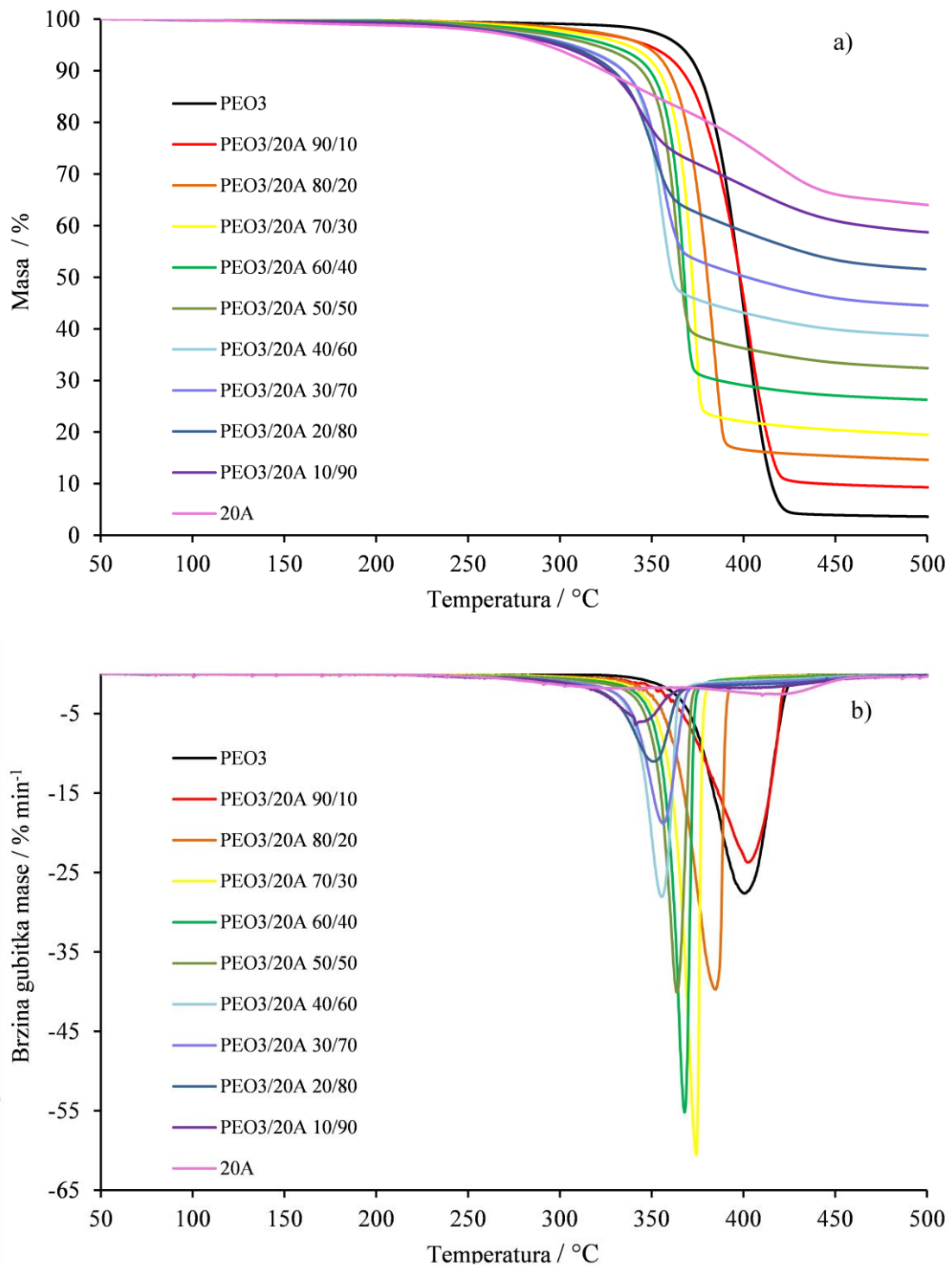
PEO3/10A	$T_1 / T_2 / T_3$ °C	$T_{\max 1} / T_{\max 2} /$ $T_{\max 3} /$ °C	$R_{\max 1} / R_{\max 2} / R_{\max 3}$ % min <sup>-1</sup>	$m_{\max 1} / m_{\max 2} /$ $m_{\max 3} /$ %	$m_{f1} / m_{f2} / m_{f3} /$ %
100/0	378	403	26,4	38,3	3,4
90/10	377	403	22,9	41,3	9,5
80/20	180/339	198/367	0,4/25,1	99,2/33,6	97,2/15,3
70/30	187/333	206/348	0,6/42,0	98,4/41,2	96,1/21,0
60/40	184/327	210/340	0,9/35,9	97,8/51,4	94,9/26,8
50/50	189/319	209/334	1,1/25,1	97,5/57,0	93,9/33,1
40/60	184/314	214/331	1,1/18,3	96,9/65,9	92,5/40,6
30/70	191/306	213/329	1,2/9,2	97,0/71,2	90,9/47,2
20/80	195/298	221/322	1,2/6,2	96,3/76,4	90,0/52,6
10/90	193/289	229/336	1,1/3,5	95,9/74,8	89,5/58,8
0/100	228/348/469	276/410/487	2,0/1,5/0,6	89,8/72,2/65,7	81,4/66,8/64,5



Slika 50. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO3, 15A i nanokompozita PEO3/15A različitog sastava

Tablica 30. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO3, 15A i nanokompozita PEO3/15A

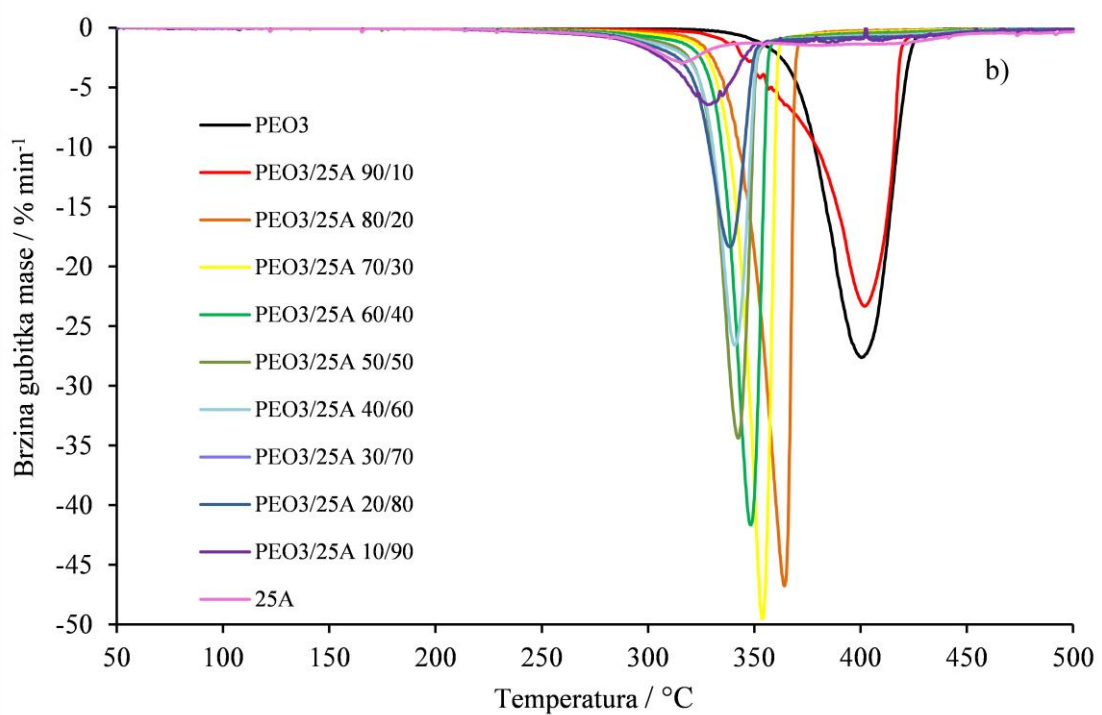
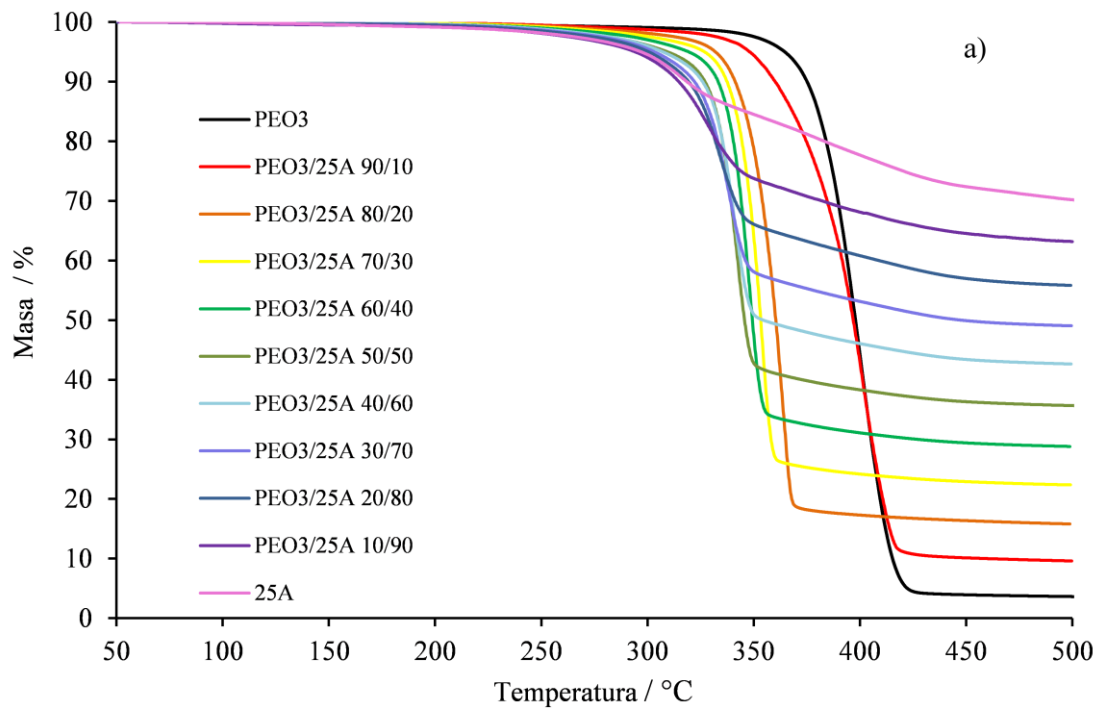
PEO3/15A	$T_1 / T_2 /$ °C	$T_{\max 1} / T_{\max 2} /$ °C	$R_{\max 1} / R_{\max 2} /$ % min <sup>-1</sup>	$m_{\max 1} / m_{\max 2} /$ %	$m_{f1} / m_{f2} /$ %
100/0	378	403	26,4	38,3	3,4
90/10	381	404	24,5	44,1	8,9
80/20	370	391	32,5	35,2	14,2
70/30	363	376	54,1	38,8	19,6
60/40	358	368	55,2	46,3	24,9
50/50	354	366	41,8	54,9	30,9
40/60	345	361	26,6	59,8	37,1
30/70	337	358	16,7	65,6	43,1
20/80	221/332	237/355	0,6/11,6	98,0/70,5	96,4/48,6
10/90	317/384	350/408	6,1/1,8	77,8/62,6	67,9/54,6
0/100	266/377	329/419	2,1/2,6	85,8/67,4	78,6/60,0



Slika 51. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO3, 20A i nanokompozita PEO3/20A različitog sastava

Tablica 31. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO3, 20A i nanokompozita PEO3/20A

PEO3/20A	$T_1 / T_2 /$ °C	$T_{\max 1} / T_{\max 2} /$ °C	$R_{\max 1} / R_{\max 2} /$ % min <sup>-1</sup>	$m_{\max 1} / m_{\max 2} /$ %	$m_{f1} / m_{f2} /$ %
100/0	378	403	26,4	38,3	3,4
90/10	377	402	23,7	40,9	9,3
80/20	368	385	39,7	32,6	14,6
70/30	364	374	60,6	36,7	19,5
60/40	350	359	50,1	51,7	26,8
50/50	353	364	40,1	57,8	32,4
40/60	341	355	28,1	63,0	38,6
30/70	228/339	254/356	0,4/18,8	98,2/68,3	96,8/44,52
20/80	231/330	260/351	0,5/11	97,9/74,9	96,8/51,6
10/90	231/319	262/343	6,8/1,7	83,4/66,7	72,4/58,7
0/100	270/371	337/413	1,8/2,6	87,4/72,1	83,0/63,0

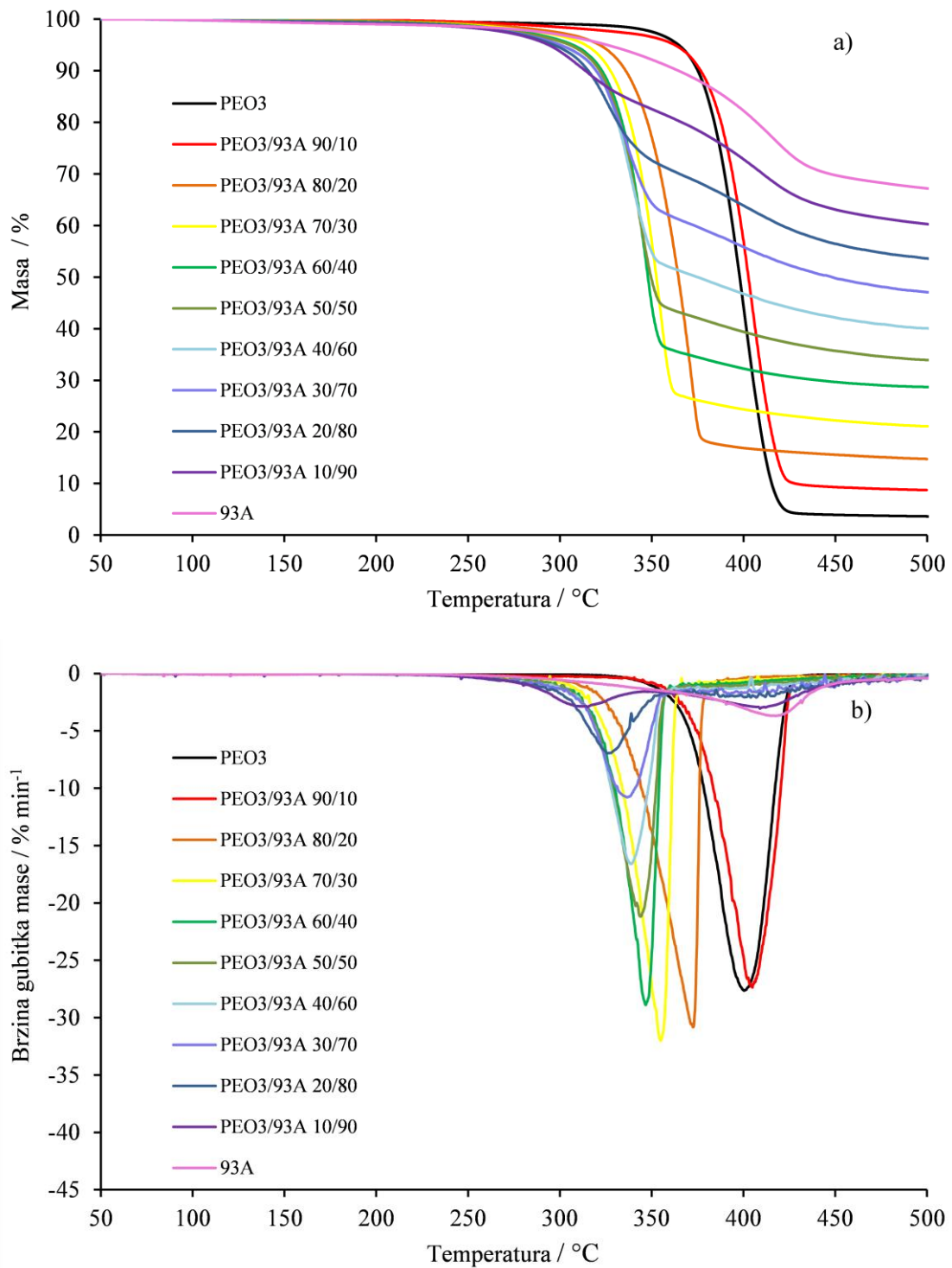


Slika 52. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO3, 25A i nanokompozita PEO3/25A različitog sastava



Tablica 32. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO3, 25A i nanokompozita PEO3/25A

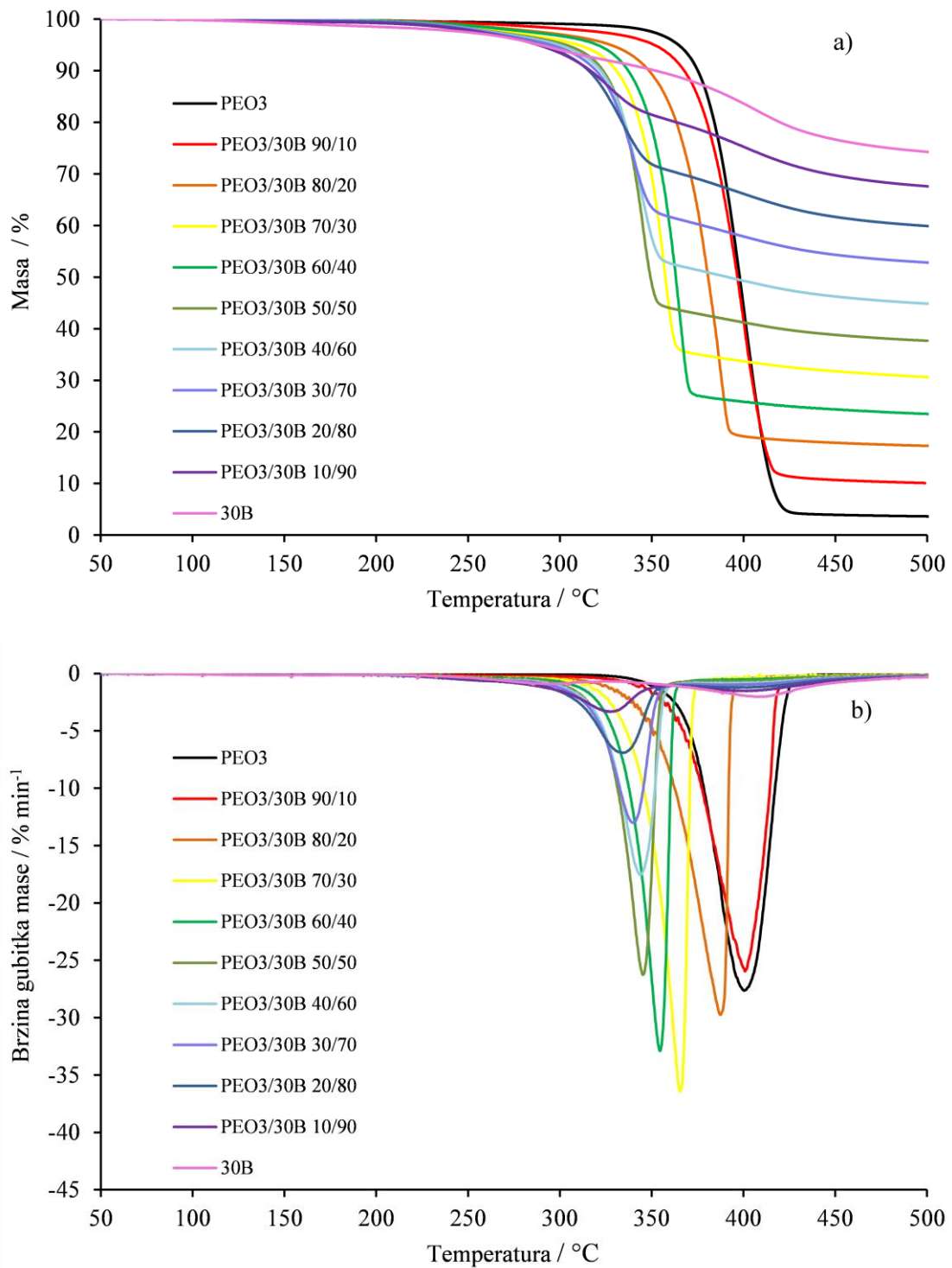
PEO3/25A	$T_1 / T_2 /$ °C	$T_{\max 1} / T_{\max 2} /$ °C	$R_{\max 1} / R_{\max 2} /$ % min <sup>-1</sup>	$m_{\max 1} / m_{\max 2} /$ %	$m_{f1} / m_{f2} /$ %
100/0	378	403	26,4	38,3	3,4
90/10	375	402	23,3	38,2	9,6
80/20	349	364	46,8	33,2	15,8
70/30	343	354	49,5	48,1	22,4
60/40	337	348	41,7	54,4	28,8
50/50	330	342	34,4	59,9	35,6
40/60	328	341	26,6	67,1	42,6
30/70	322	338	18,4	71,0	49,0
20/80	316	334	12,1	77,5	55,8
10/90	303	328	6,4	83,0	63,2
0/100	284/357	314/394	3,1/1,5	90,0/77,7	83,2/69,6



Slika 53. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO3, 93A i nanokompozita PEO3/93A različitog sastava

Tablica 33. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO3, 93A i nanokompozita PEO3/93A

PEO3/93A	$T_1 / T_2 /$ °C	$T_{\max 1} / T_{\max 2} /$ °C	$R_{\max 1} / R_{\max 2} /$ % min <sup>-1</sup>	$m_{\max 1} / m_{\max 2} /$ %	$m_{f1} / m_{f2} /$ %
100/0	378	403	26,4	38,3	3,4
90/10	385	405	27,4	43,8	8,7
80/20	347	373	30,8	27,7	14,8
70/30	336	355	32,0	43,0	21,1
60/40	332	349	31,1	51,1	27,8
50/50	325	344	21,2	60,4	33,9
40/60	320	339	16,6	69,1	40,1
30/70	316	337	10,8	75,5	47,1
20/80	304/368	326/407	7,0/2,1	83,7/62,5	71,9/53,6
10/90	284/365	312/411	2,8/2,9	90,5/69,8	82,1/59,8
0/100	358	419	3,9	76,0	66,6



Slika 54. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO3, 30B i nanokompozita PEO3/30B različitog sastava

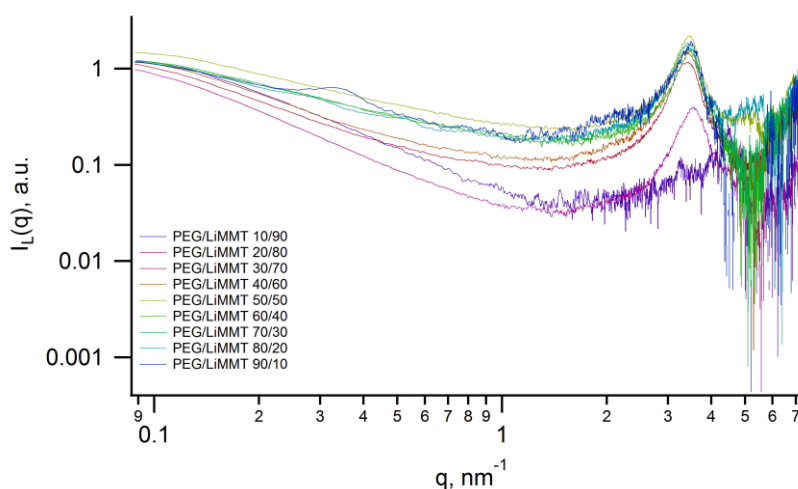
Tablica 34. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO3, 30B i nanokompozita PEO3/30B

PEO3/30B	$T_1 / T_2 /$ °C	$T_{max1} / T_{max2} /$ °C	$R_{max1} / R_{max2} /$ % min <sup>-1</sup>	$m_{max1} / m_{max2} /$ %	$m_{f1} / m_{f2} /$ %
100/0	378	403	26,4	38,27	3,4
90/10	384	405	26,9	42,8	9,9
80/20	362	384	32,5	32,2	17,8
70/30	354	371	37,6	38,5	24,3
60/40	342	357	32,1	49,9	30,6
50/50	334	351	25,1	59,3	37,7
40/60	325	344	17,5	67,7	44,8
30/70	320	340	13,0	73,2	52,8
20/80	306/399	334/401	6,9/1,2	79,7/66,2	70,7/59,8
10/90	290/367	326/402	3,3/1,5	94,8/75,0	80,6/67,5
0/100	240/357	295/408	0,9/2,0	94,5/82,0	91,4/73,9

## 4.2. Utjecaj litijevog montmorilonita i molekulne mase poli(etilen-oksida) na strukturu i toplinska svojstva nanokompozita poli(etilen-oksida) i litijevog montmorilonita

### 4.2.1. Raspršenje X-zraka pri malom kutu

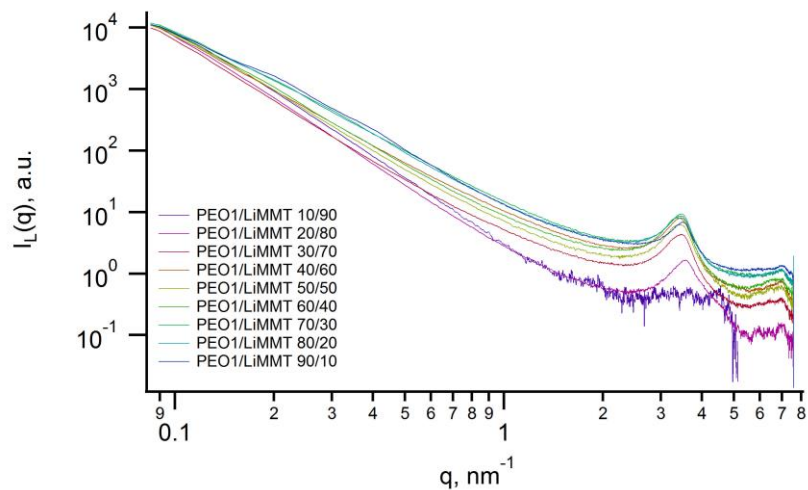
Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita LiMMT s PEO-om različitih molekulnih masa korigirane za Lorentzovu korekciju prikazane su na slikama 55 – 59, a pozicija njihovih difrakcijskih maksimuma i odgovarajuće međuslojne udaljenosti prikazane su u tablicama 35 – 39. Pozicija difrakcijskog maksimuma i odgovarajuća međuslojna udaljenost LiMMT-a prikazane su u tablici 35.



Slika 55. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEG/LiMMT

Tablica 35. Međuslojna udaljenost LiMMT-a i nanokompozita PEG/LiMMT kao funkcija različitih koncentracija punila

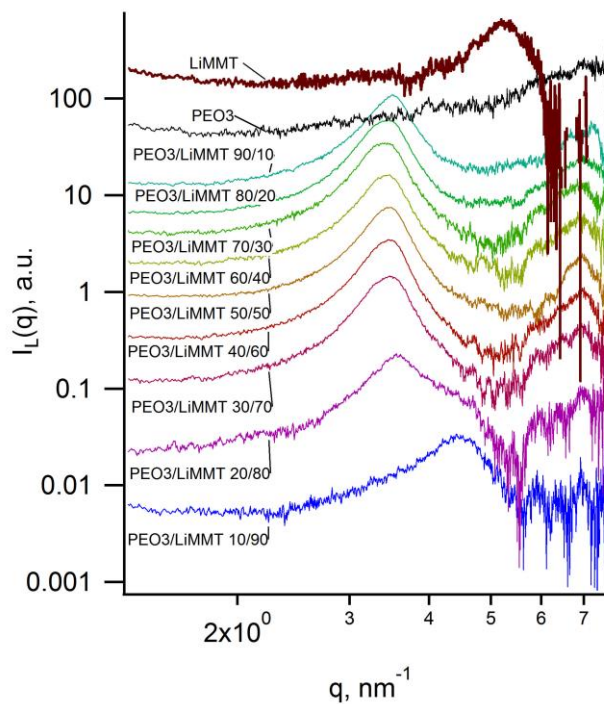
PEG/LiMMT	LiMMT		PEG	
	$q / \text{nm}^{-1}$	$d_{001} / \text{nm}$	$q / \text{nm}^{-1}$	$d / \text{nm}$
<b>90/10</b>	3,45	1,82	6,95	0,90
<b>80/20</b>	3,39	1,85	6,94	0,91
<b>70/30</b>	3,38	1,86	6,92	0,91
<b>60/40</b>	3,43	1,83	6,89	0,91
<b>50/50</b>	3,42	1,84	6,90	0,91
<b>40/60</b>	3,35	1,88	6,90	0,91
<b>30/70</b>	3,35	1,88	6,70	0,94
<b>20/80</b>	3,50	1,79	6,78	0,93
<b>10/90</b>	3,55	1,77	6,83	0,92
<b>LiMMT</b>	5,21	1,20	-	-



Slika 56. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO1/LiMMT

Tablica 36. Međuslojna udaljenost nanokompozita PEO1/LiMMT kao funkcija različitih koncentracija punila

PEO1/LiMMT	LiMMT		PEO1	
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
<b>90/10</b>	3,43	1,83	6,32	0,99
<b>80/20</b>	3,37	1,86	6,30	1,00
<b>70/30</b>	3,39	1,85	6,42	0,98
<b>60/40</b>	3,33	1,89	6,10	1,04
<b>50/50</b>	3,36	1,87	6,06	1,04
<b>40/60</b>	3,38	1,86	6,30	1,00
<b>30/70</b>	3,37	1,87	6,04	1,04
<b>20/80</b>	3,50	1,80	6,30	1,00
<b>10/90</b>	3,42	1,83	6,73	0,93

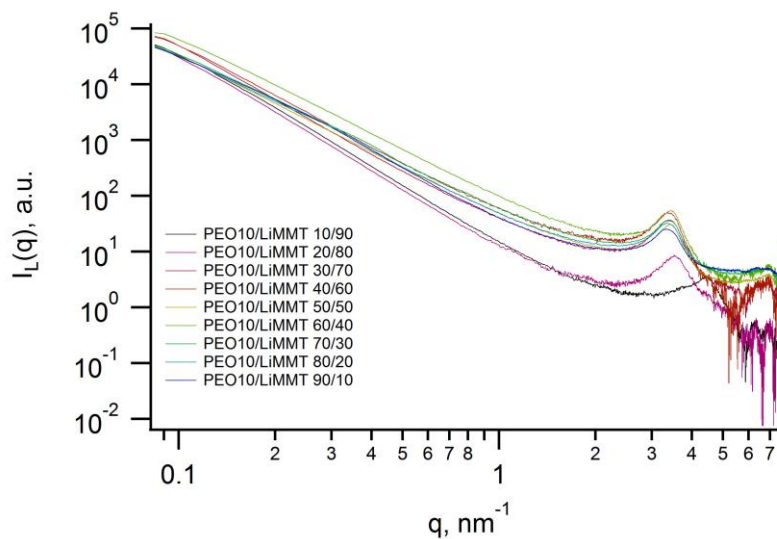


Slika 57. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/LiMMT<sup>179</sup>

Tablica 37. Međuslojna udaljenost nanokompozita PEO3/LiMMT kao funkcija različitih koncentracija punila

PEO3/LiMMT	LiMMT		PEO3	
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$	$q/\text{nm}^{-1}$	$d/\text{nm}$
<b>90/10</b>	3,48	1,81	7,04	0,89
<b>80/20</b>	3,41	1,84	6,96	0,90
<b>70/30</b>	3,38	1,86	6,81	0,92
<b>60/40</b>	3,40	1,85	6,87	0,91
<b>50/50</b>	3,43	1,83	6,91	0,91
<b>40/60</b>	3,43	1,83	6,9	0,91
<b>30/70</b>	3,44	1,83	6,92	0,91
<b>20/80</b>	3,58	1,76	6,94	0,91
<b>10/90</b>	4,42	1,42	6,91	0,91
<b>LiMMT</b>	5,21	1,20	-	-

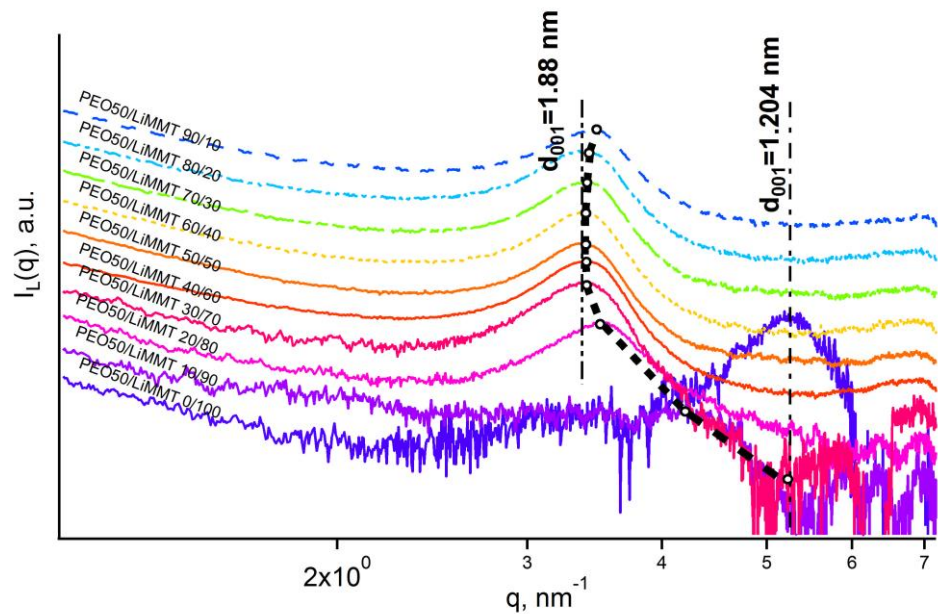




Slika 58. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO10/LiMMT

Tablica 38. Međuslojna udaljenost nanokompozita PEO10/LiMMT kao funkcija različitih koncentracija punila

PEO10/LiMMT	LiMMT	
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$
90/10	3,33	1,89
80/20	3,34	1,88
70/30	3,36	1,87
60/40	3,39	1,85
50/50	3,38	1,86
40/60	3,35	1,88
30/70	3,36	1,87
20/80	3,50	1,80
10/90	4,35	1,42



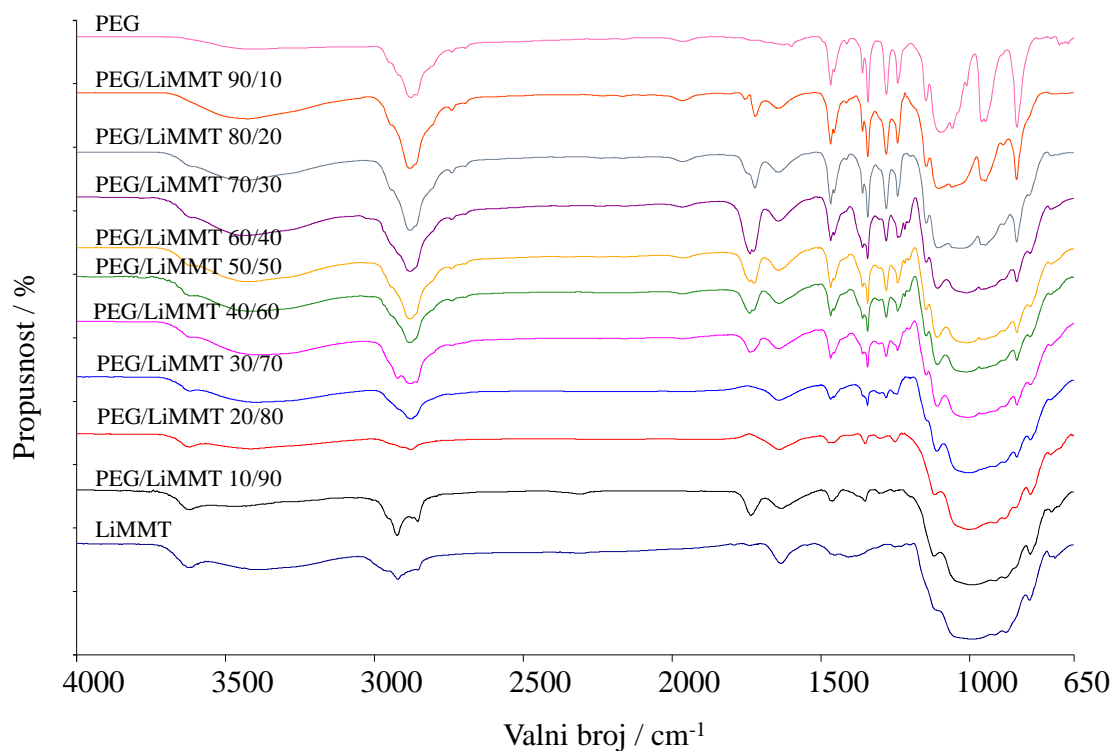
Slika 59. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) LiMMT i nanokompozita PEO50/LiMMT<sup>180</sup>

Tablica 39. Međuslojna udaljenost nanokompozita PEO50/LiMMT kao funkcija različitih koncentracija punila

PEO50/LiMMT	LiMMT	
	$q/\text{nm}^{-1}$	$d_{001}/\text{nm}$
<b>90/10</b>	3,44	1,83
<b>80/20</b>	3,36	1,87
<b>70/30</b>	3,37	1,86
<b>60/40</b>	3,36	1,87
<b>50/50</b>	3,33	1,89
<b>40/60</b>	3,37	1,86
<b>30/70</b>	3,35	1,88
<b>20/80</b>	3,48	1,80
<b>10/90</b>	4,16	1,51

#### 4.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

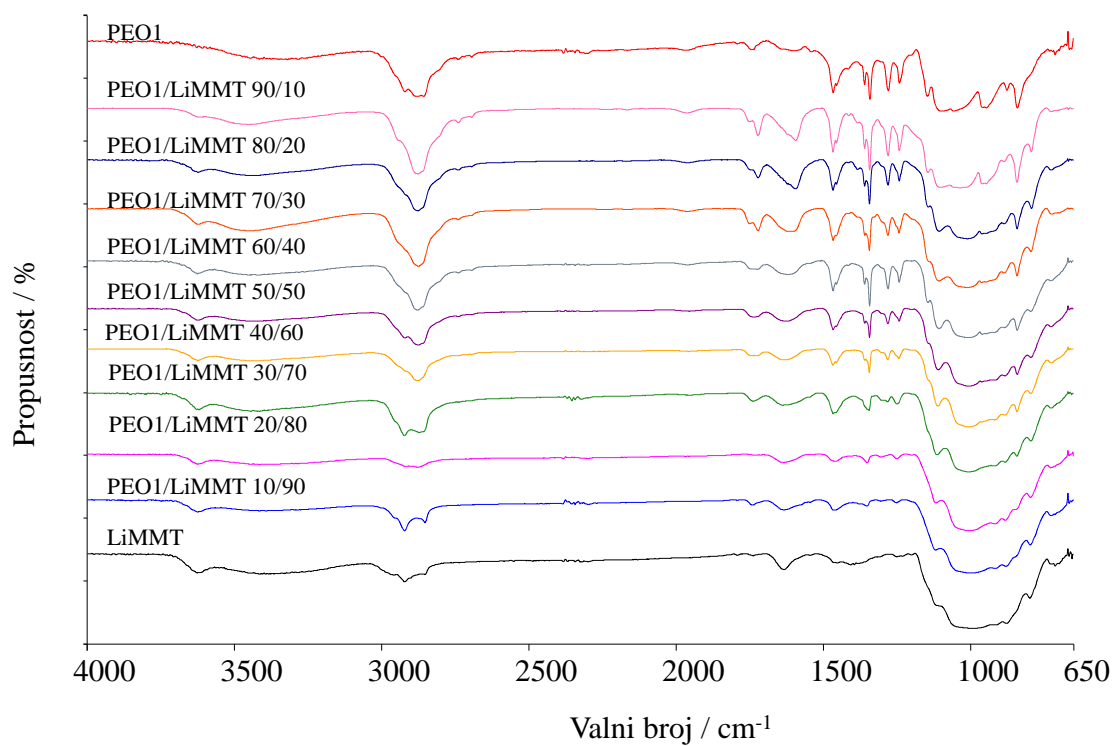
Slike 60 – 64 prikazuju FTIR spektre čistog poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa, LiMMT-a i nanokompozita PEO/LiMMT pripravljenih s različitim molekulnim masama PEO-a u području valnih brojeva od 4000 do 650  $\text{cm}^{-1}$ . Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca prikazani su u tablicama 40-44.



Slika 60. FTIR spektri PEG-a, LiMMT i nanokompozita PEG/LiMMT

Tablica 40. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEG-a, LiMMT-a i nanokompozita PEG/LiMMT, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

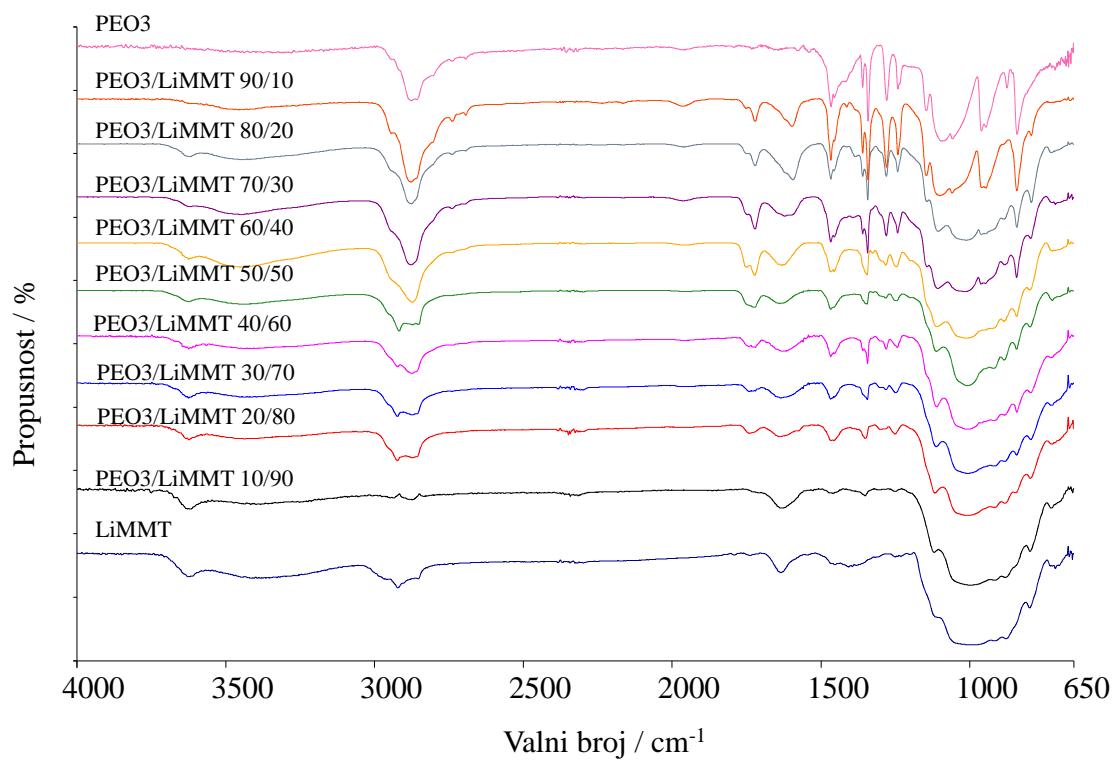
PEG/ LiMMT	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
PEG	-	3427	-	2945	2876	1466/1454	1412/1359/1341	1279/1241	1145/1095	1058	945/840	-
90/10	-	3423	1645	2945	2882	1466/1455	1413/1359/1341	1279/1241	1144/1104	1059	946/841	-
80/20	-	3422	1644	2945	2881	1466/1454	1413/1359/1342	1279/1241	1144	-	946/841	-
70/30	-	3434	1642	2947	2882	1466/1455	1413/1359/1342	1279/1240	1144	-	945/841	-
60/40	3620	3423	1637	2945	2881	1466/1455	1413/1359/1342	1279/1241	1144	-	945/841	-
50/50	3621	3422	1638	2945	2881	1466/1455	1413/1359/1342	1279/1241	1144	-	840	-
40/60	3621	3393	1639	2923	2876/2858	1466/1455	1413/1359/1342	1279/1241	1144	-	841	-
30/70	3621	3397	1640	2922	2877	1466/1454	1359/1342	1280/1242	1140	-	840	-
20/80	3622	3418	1639	-	2879	1463	1349	1301/1250	-	-	-	-
10/90	3621	3420	1629	2925	2855	1461	1350	1303	-	-	-	794
LiMMT	3627	3395	1634	-	-	-	-	-	-	-	-	915



Slika 61. FTIR spektri PEO1, LiMMT i nanokompozita PEO1/LiMMT

Tablica 41. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEO1, LiMMT i nanokompozita PEO1/LiMMT, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

PEO1/ LiMMT	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_a$	$\nu(\text{CH}_2)_s$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO1</b>	-	3393	-	-	2882	1466/1455	1413/1359/1341	1278/1241	1145/1097	1057	945/840	-
<b>90/10</b>	-	3455	-	2945	2877	1466/1454	1413/1359/1342	1279/1241	1143/1102	1035	945/841	-
<b>80/20</b>	3625	3451	1623	2945	2876	1466/1455	1413/1359/1343	1279/1242	1143/1106	-	945/841	-
<b>70/30</b>	3621	3450	1622	2945	2875	1466/1455	1413/1359/1343	1280/1242	1142/1106	-	945/841	-
<b>60/40</b>	3626	3416	1621	2923	2877	1466/1455	1413/1359/1342	1279/1241	1143/1107	-	944/840	-
<b>50/50</b>	3627	3417	1622	2923	2875	1466/1455	1413//1359/134 2	1280/1242	1142/1108	-	840	-
<b>40/60</b>	3626	3416	1633	2923	2877	1467/1456	1359/1343	1280/1242	1141/1109	-	840	-
<b>30/70</b>	3622	3415	1636	2923	2873	1466	1359/1344	1281/1249	1113	-	841	-
<b>20/80</b>	3626	3415	1634	2920	2877	1460	1350	1249	1116	-	-	-
<b>10/90</b>	3626	3395	1634	2923	2853	1466	1351	1250	1117	-	-	-
<b>LiMMT</b>	3627	3395	1634	-	-	-	-	-	-	-	-	915

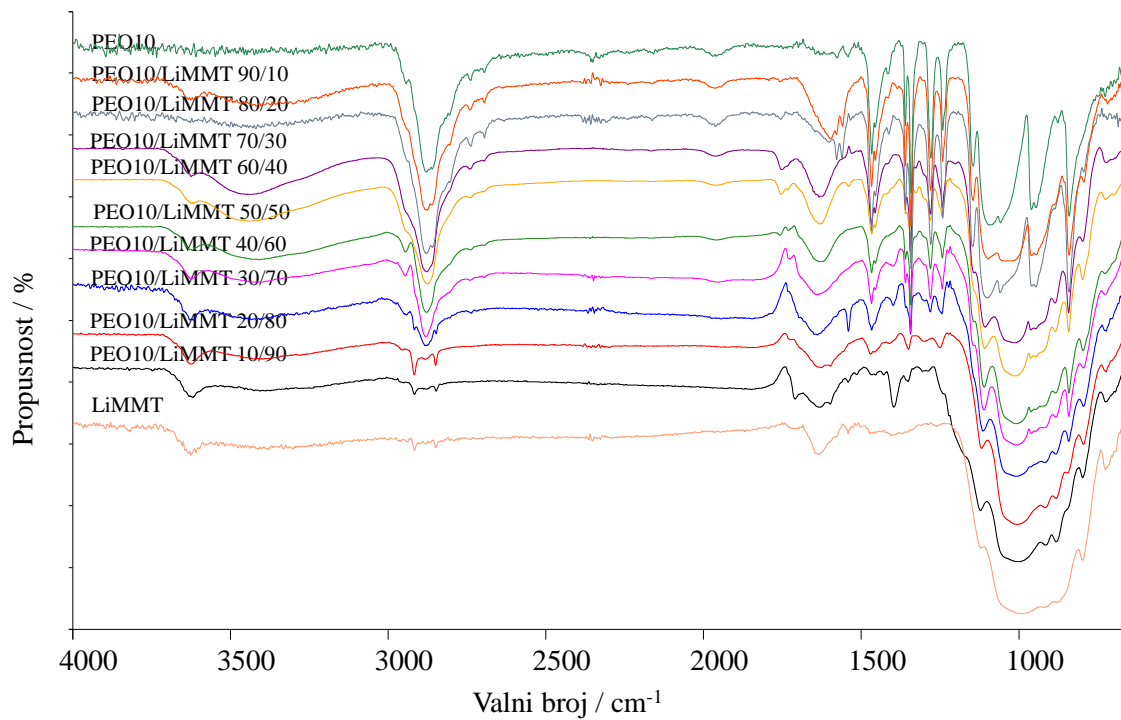


Slika 62. FTIR spektri PEO3, LiMMT i nanokompozita PEO3/LiMMT

Tablica 42. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEO3, LiMMT i nanokompozita PEO3/LiMMT, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

PEO3/ LiMMT	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO3</b>	-	3403	-	2944	2876/2858	1466/1455	1415/1359/1341	1278/1241	1144/1091	1058	944/840	-
<b>90/10</b>	-	3456	-	2944	2878	1466/1454	1413/1359/1341	1279/1241	1144/1098	1059	946/841	-
<b>80/20</b>	3627	3441	-	2944	2876	1466/1455	1413/1359/1342	1279/1242	1144/1106	-	945/841	-
<b>70/30</b>	3628	3454	-	2946	2877	1466/1455	1413/1359/1343	1280/1242	1143/1107	-	945/841	-
<b>60/40</b>	3626	3444	1634	2946	2874	1465/1455	1359/1344	1281/1244	1108	-	945/841	-
<b>50/50</b>	3626	3442	1638	2950/ 2921	2874/2853	1466/1455	1350/1344	1281/1243	1111	-	842	-
<b>40/60</b>	3625	3417	1634	2923	2874/2853	1466/1454	1359/1342	1280/1242	1110	-	841	-
<b>30/70</b>	3626	3439	1634	2923	2874/2858	1466/1459	1359/1344	1281/1249	1112	-	841	-
<b>20/80</b>	3623	3436	1635	2924	2874/2858	1466	1350	1250	1117	-	-	-
<b>10/90</b>	3618	3398	1636	-	2874	-	1350	1250	1118	-	-	-
<b>LiMMT</b>	3627	3395	1634	-	-	-	-	-	-	-	-	915

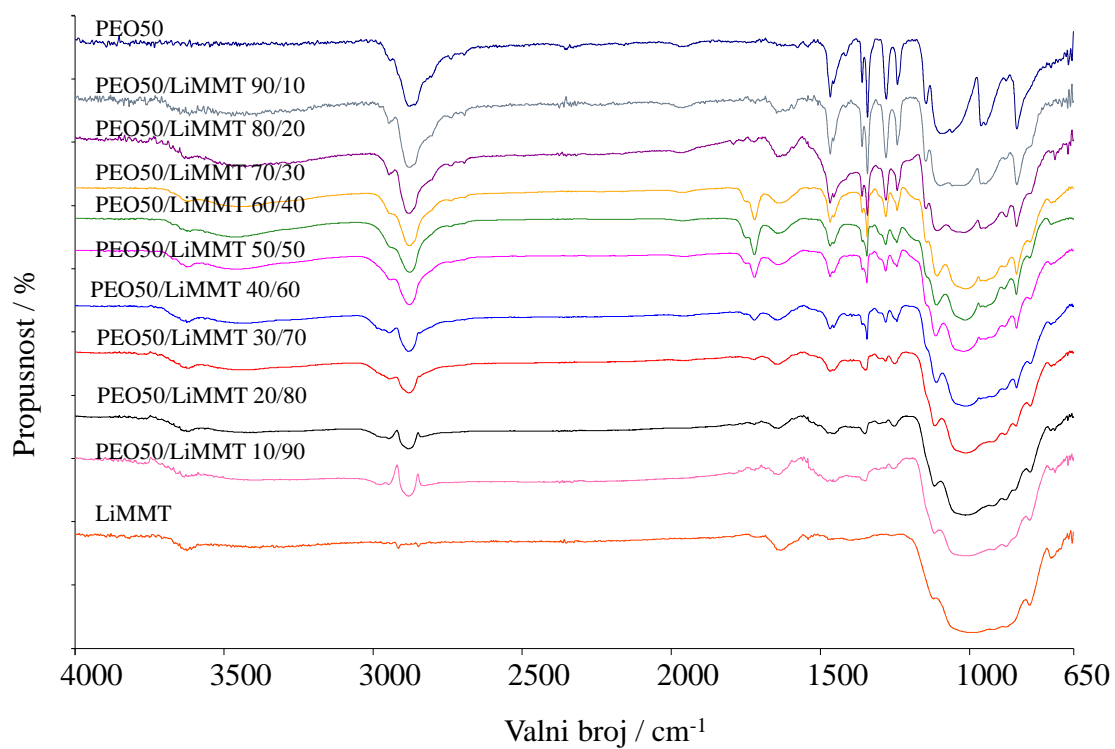




Slika 63. FTIR spektri PEO10, LiMMT i nanokompozita PEO10/LiMMT

Tablica 43. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEO10, LiMMT i nanokompozita PEO10/LiMMT, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

PEO10/LiMMT	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO10</b>	-	3452	1625	2952	2876/2857	1499/1455	1413/1359/341	1279/1241	1144/1096	1059	945/840	-
<b>90/10</b>	3625	3418	-	2947	2876/2861	1466/1455	1413/1359/1341	1279/1241	1144/1097	1042	945/840	-
<b>80/20</b>	-	3443	-	2937	2878/2860	1466/1454	1412/1359/1341	1279/1241	1145/1098	1058	945/840	-
<b>70/30</b>	3625	3444	1632	2947	2877	1467/1455	1413/1359/1343	1280/1242	1143	1012	946/841	-
<b>60/40</b>	3627	3434	1632	2946	2875	1466/1454	1415/1359/1343	1280/1242	1143	-	945/841	-
<b>50/50</b>	3622	3412	1632	2946	2878	1466/1455	1412/1359/1343	1280/1242	1142	-	944/840	-
<b>40/60</b>	3626	3401	1633	2946	2881	1467/1455	1359/1343	1280/1242	1143	-	943/841	-
<b>30/70</b>	3618	3415	1632	2945/2917	2883/2848	1466	1359/1343	1280/1243	1143	-	841	-
<b>20/80</b>	3627	3408	1627	2918	2850	1468	1350	1249	-	-	843	-
<b>10/90</b>	3620	3406	1630	2921	2848	-	1351	1286/1243	-	-	842	-
<b>LiMMT</b>	3627	3395	1634	-	-	-	-	-	-	-	-	915



Slika 64. FTIR spektri PEO50, LiMMT i nanokompozita PEO50/LiMMT

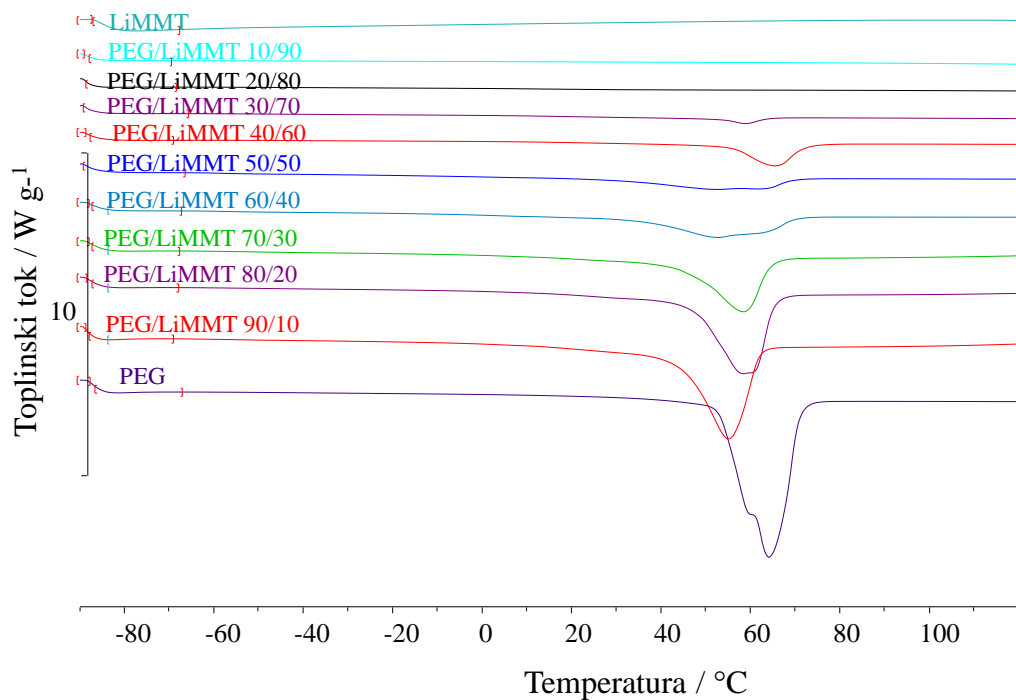
Tablica 44. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca PEO50, LiMMT i nanokompozita PEO50/LiMMT, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$ .

PEO50/LiMMT	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{Al-O-H})$
<b>PEO50</b>	-	-	-	2943	2878/2860	1466/1455	1413/1359/1341	1279/1241	1144/1093	1057	944/840	-
<b>90/10</b>	-	3430	1636	2949	2880/2863	1466/1456	1414/1360/1341	1279/1241	1145/1098	1057	944/840	-
<b>80/20</b>	3625	3430	1635	2948	2881	1466/1455	1413/1359/1342	1280/1241	1144	1018	944/ 841	-
<b>70/30</b>	3624	3452	1635	2944	2877	1466/1455	1413/1359/1342	1280/1242	1142	1011	944/841	-
<b>60/40</b>	3624	3444	1645	2947	2877	1466/1455	1413/1359/1343	1280/1243	1142	-	945/841	-
<b>50/50</b>	3625	3443	1645	2964	2879	1467/1455	1412/1343	1280/1243	-	-	945/841	-
<b>40/60</b>	3626	3445	1646	2946	2882	1466/1455	1410/1359/1343	1280/1242	-	-	945/841	-
<b>30/70</b>	3626	3431	1646	2945	2882	1466	1358/1349	1280/1250	-	-	842	-
<b>20/80</b>	3626	3419	1639	2945	2882	1466	1350	1250	-	-	847	-
<b>10/90</b>	3627	3410	1635	2947	2882	1466	1349	1253	-	-	847	915
<b>LiMMT</b>	3627	3395	1634	-	-	-	-	-	-	-	-	915

#### 4.2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Normalizirane DSC krivulje čistog PEO-a i LiMMT-a te nanokompozita PEO-a različitih molekularnih masa i iz njih očitane toplinske karakteristike prikazane su na slikama i u tablicama kako slijedi:

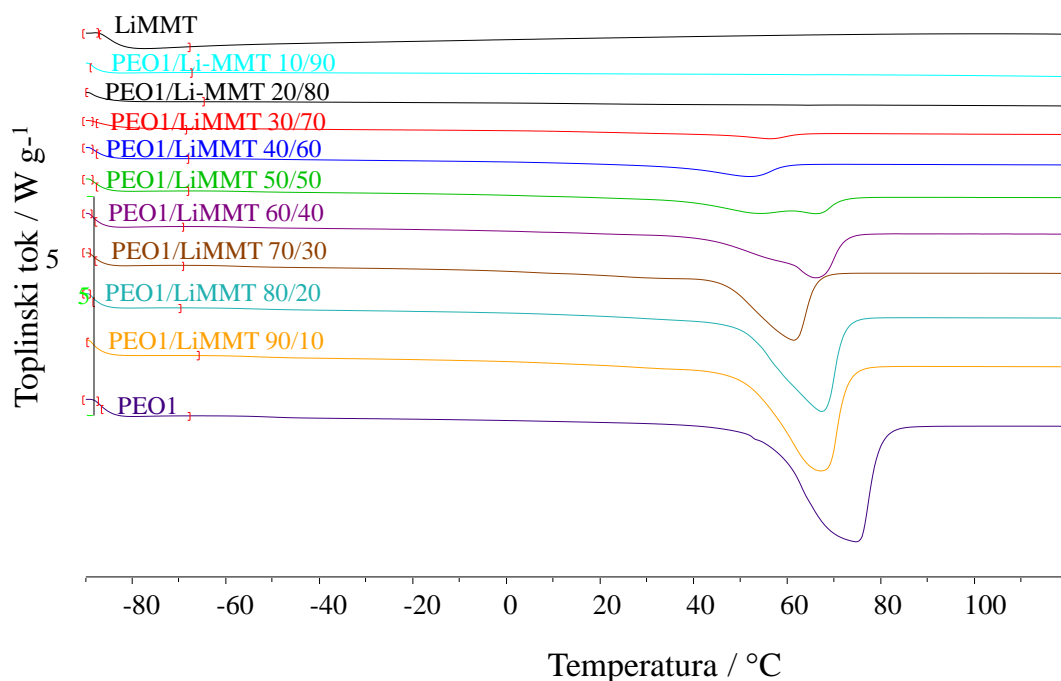
- PEG, LiMMT i nanokompoziti PEG/LiMMT na slici 65 i u tablici 45
- PEO1, LiMMT i nanokompoziti PEO1/LiMMT na slici 66 i u tablici 46
- PEO3, LiMMT i nanokompoziti PEO3/LiMMT na slici 67 i u tablici 47
- PEO10, LiMMT i nanokompoziti PEO10/LiMMT na slici 68 i u tablici 48
- PEO50, LiMMT i nanokompoziti PEO50/LiMMT na slici 69 i u tablici 49.



Slika 65. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEG, LiMMT i nanokompozita PEG/LiMMT

Tablica 45. Značajke DSC krivulja PEG, LiMMT i PEG/LiMMT nanokompozita<sup>181</sup>

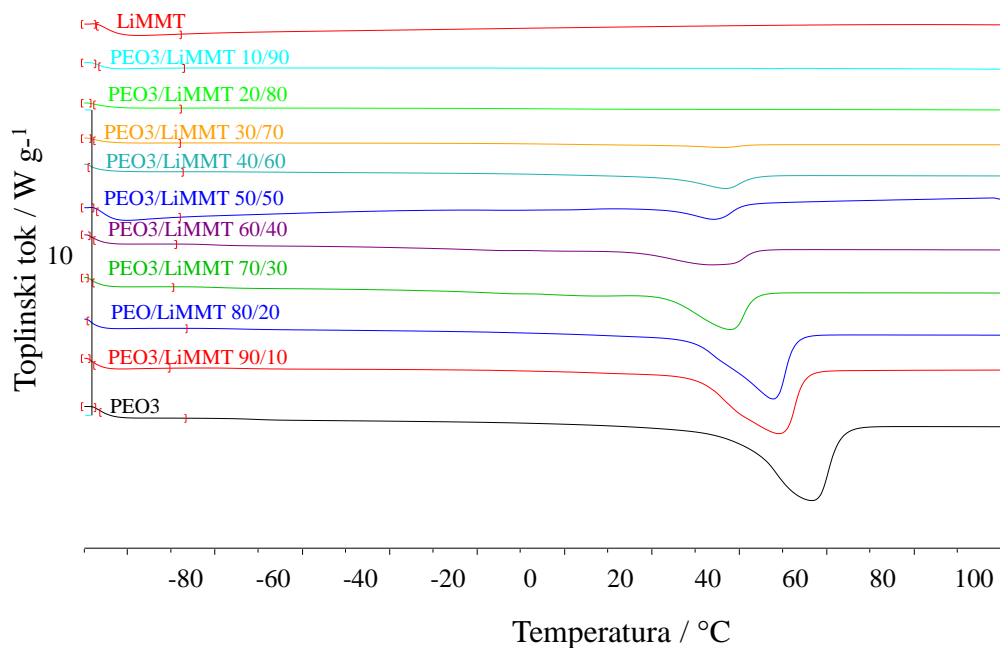
Značajke		PEG/LiMMT										
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-60	-62	-61	-61	-60	-63	-55	-54	-	-	-
	$T_{\text{mg}}$	-59	-56	-54	-48	-58	-58	-51	-46	-	-	-
	$T_{\text{efg}}$	-37	-50	-43	-43	-49	-53	-33	-36	-	-	-
$\Delta c_p/\text{J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$		0,09	0,09	0,09	0,12	0,06	0,09	0,06	0,06	-	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	52	44	46	44	54	43	55	52	-	-	-
	$T_{\text{pm}}$	62	54	57	57	68	52	65	59	-	-	-
	$T_{\text{efm}}$	71	62	65	64	76	69	72	64	-	-	-
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$		169,8	118,0	106,4	80,6	79,2	35,6	29,2	9,1	-	-	-
$X_c/\%$		83,9	64,8	65,7	56,9	65,2	35,2	36,1	15,1	-	-	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	38	35	36	33	33	33	35	34	-	-	-
	$T_{\text{pc}}$	33	31	31	23	26	27	29	30	-	-	-
	$T_{\text{efc}}$	26	22	20	12	18	11	21	21	-	-	-
$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$		163,5	108,4	100,0	70,1	77,0	19,9	23,9	4,9	-	-	-



Slika 66. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO1, LiMMT i nanokompozita PEO1/LiMMT

Tablica 46. Značajke DSC krivulja PEO1, LiMMT i nanokompozita PEO1/LiMMT<sup>182</sup>

Značajke		PEO1/LiMMT										
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-57	-60	-62	-62	-60	-61	-59	-56	-	-	-
	$T_{\text{mg}}$	-49	-55	-58	-57	-56	-58	-56	-52	-	-	-
	$T_{\text{efg}}$	-46	-48	-49	-52	-51	-52	-47	-40	-	-	-
$\Delta c_p/\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$		0,11	0,13	0,11	0,11	0,07	0,05	0,05	0,05	-	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	56	51	50	45	53	44	34	42	-	-	-
	$T_{\text{pm}}$	73	66	66	61	66	66	52	56	-	-	-
	$T_{\text{efm}}$	79	73	72	66	72	72	60	63	-	-	-
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$		132,1	109,9	92,9	58,7	51,4	31,9	15,6	6,9	-	-	-
$X_c/\%$		64,4	59,5	56,6	40,9	41,8	31,2	19,0	11,3	-	-	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	42	42	42	40	44	43	25	31	-	-	-
	$T_{\text{pc}}$	37	39	37	35	39	39	12	21	-	-	-
	$T_{\text{efc}}$	25	23	29	22	29	27	-3	9	-	-	-
$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$		127,2	103,3	94,0	62,4	51,1	27,1	11,4	3,7	-	-	-

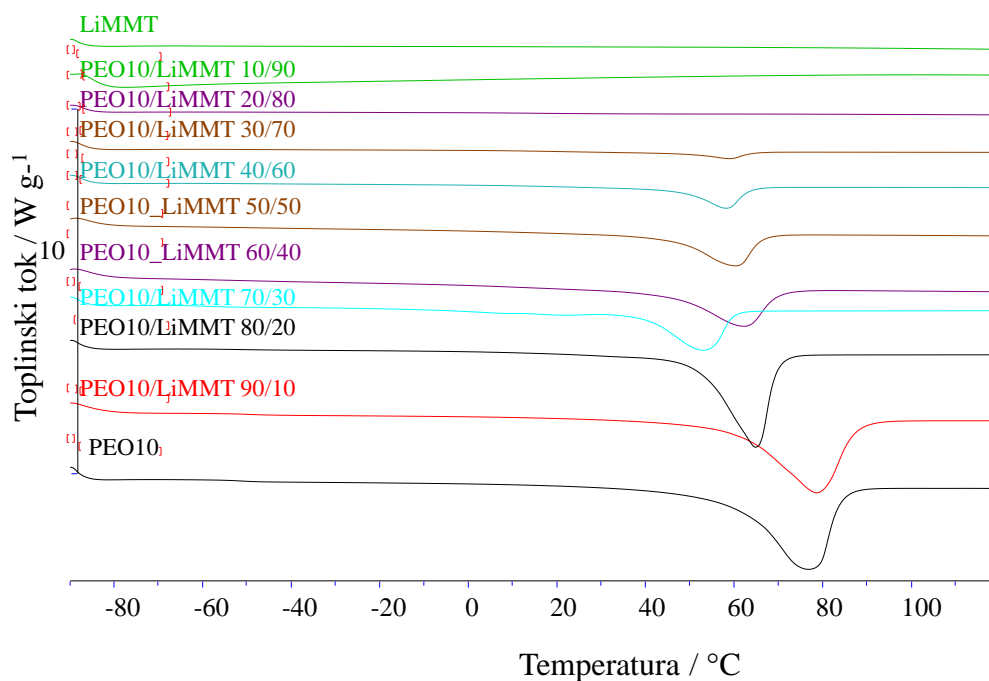


Slika 67. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO3, LiMMT i nanokompozita PEO3/LiMMT

Tablica 47. Značajke DSC krivulja PEO3, LiMMT i nanokompozita PEO3/LiMMT

		PEO3/LiMMT										
Značajke		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-55	-59	-60	-65	-64	-61	-58	-	-	-	-
	$T_{\text{mg}}$	-51	-54	-55	-60	-60	-59	-58	-	-	-	-
	$T_{\text{efg}}$	-47	-48	-49	-54	-56	-55	-46	-	-	-	-
$\Delta c_p/\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$		0,15	0,10	0,10	0,15	0,15	0,14	0,04	-	-	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	60	49	50	43	36	42	42	40	-	-	-
	$T_{\text{pm}}$	75	68	67	57	54	54	56	56	-	-	-
	$T_{\text{efm}}$	83	75	72	63	63	61	63	63	-	-	-
$-\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$		129,4	110,1	92,2	43,7	27,1	17,9	22,0	6,6	-	-	-
$X_c/\%$		63,1	59,7	56,2	30,4	22,0	17,5	26,8	10,8	-	-	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	45	41	42	35	38	22	28	32	-	-	-
	$T_{\text{pc}}$	39	35	37	29	30	15	22	22	-	-	-
	$T_{\text{efc}}$	27	28	28	16	7	5	4	10	-	-	-
$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$		119,6	104,1	91,2	49,6	27,1	18,8	16,8	2,9	-	-	-

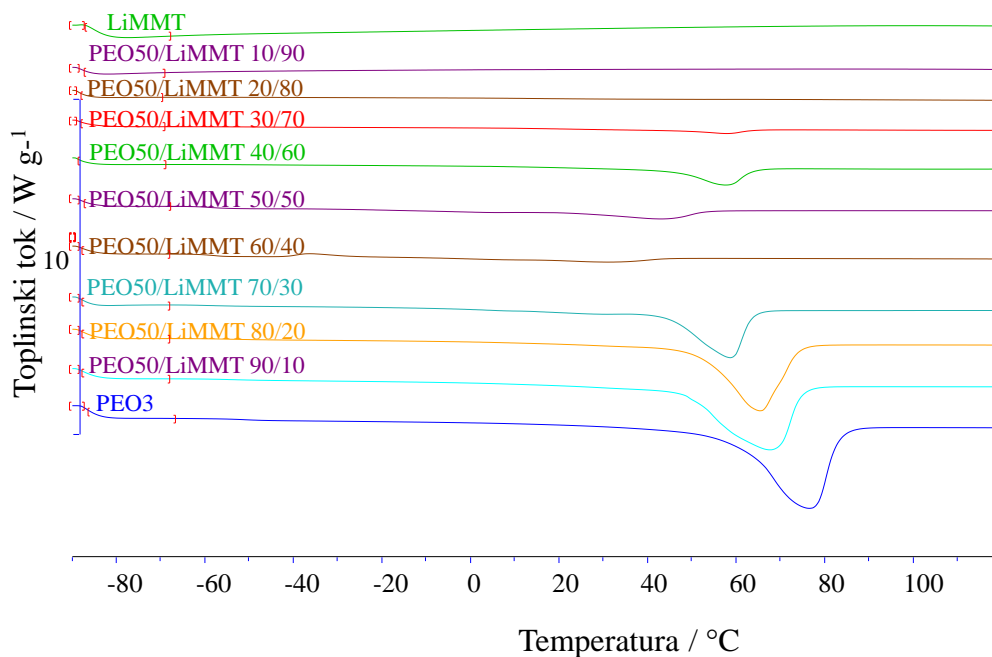




Slika 68. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO10, LiMMT i nanokompozita PEO10/LiMMT

Tablica 48. Značajke DSC krivulja PEO10, LiMMT i nanokompozita PEO10/LiMMT

Značajke		PEO10/LiMMT										
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-55	-54	-56	-64	-60	-58	-56	-	-	-	-
	$T_{\text{mg}}$	-51	-50	-51	-60	-57	-57	-54	-	-	-	-
	$T_{\text{efg}}$	-48	-45	-46	-54	-50	-48	-39	-	-	-	-
$\Delta c_p/\text{J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$		0,13	0,12	0,06	0,12	0,09	0,05	0,05	-	-	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	60	60	51	38	45	45	47	47	-	-	-
	$T_{\text{pm}}$	76	78	64	52	61	60	58	59	-	-	-
	$T_{\text{efm}}$	84	87	69	60	70	66	64	64	-	-	-
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$		128,2	116,1	94,8	59,4	52,5	41,2	24,5	9,6	-	-	-
$X_c/\%$		62,5	62,9	57,8	41,4	42,7	40,2	29,9	15,6	-	-	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	48	44	42	30	21	21	31	32	-	-	-
	$T_{\text{pc}}$	40	34	37	22	10	15	27	27	-	-	-
	$T_{\text{efc}}$	27	18	24	11	0,4	6	15	18	-	-	-
$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$		116,3	101,3	90,1	46,5	56,4	44,2	19,0	5,9	-	-	-



Slika 69. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja PEO50, LiMMT i nanokompozita PEO50/LiMMT.

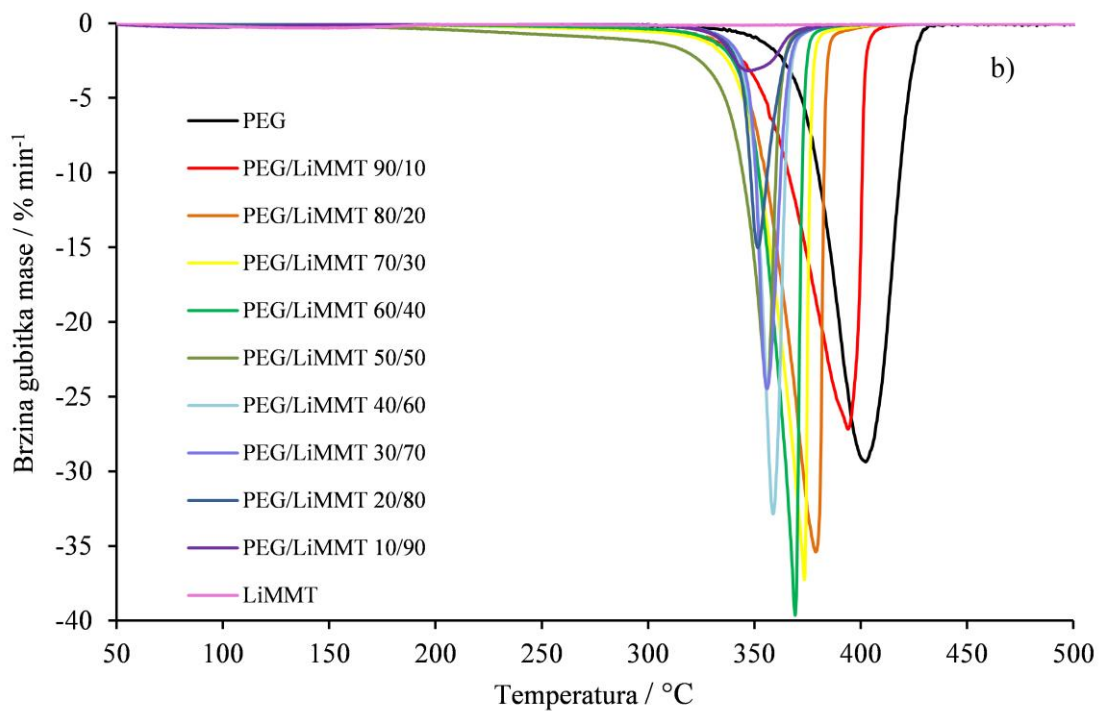
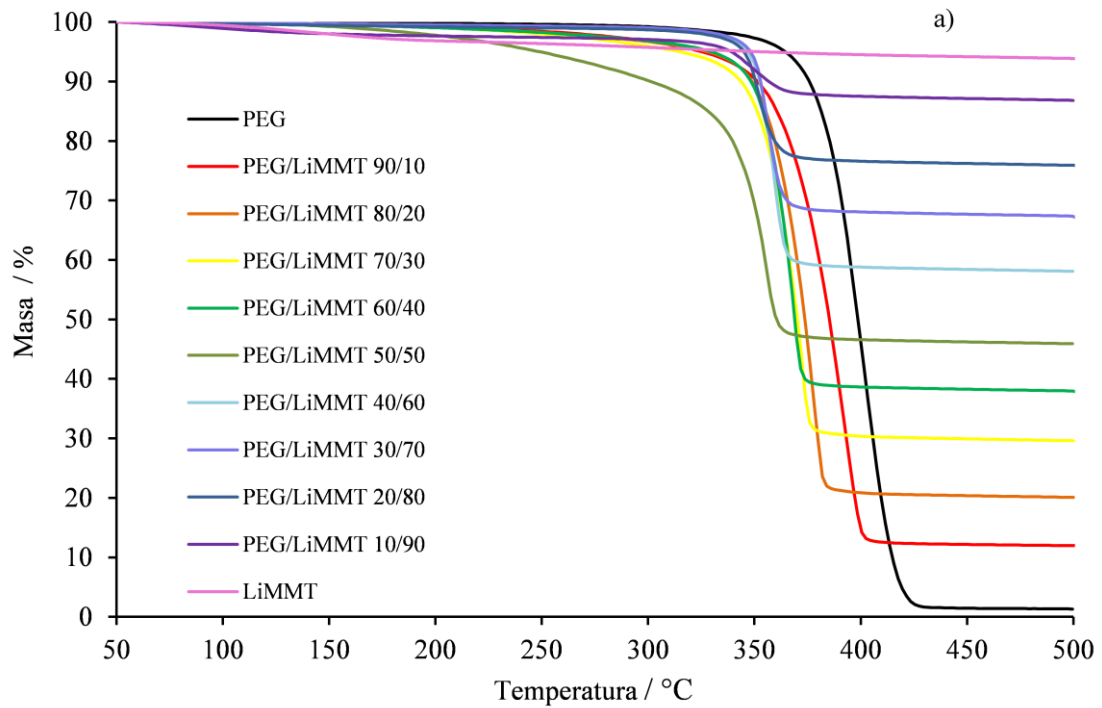
Tablica 49. Značajke DSC krivulja PEO50, LiMMT i nanokompozita PEO50/LiMMT<sup>180</sup>

Značajke		PEO50/LiMMT										
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-55	-60	-59	-64	-63	-65	-54	-58	-	-	-
	$T_{\text{mg}}$	-52	-55	-56	-59	-60	-62	-51	-51	-	-	-
	$T_{\text{efg}}$	-49	-48	-51	-52	-56	-58	-41	-36	-	-	-
$\Delta c_p/\text{J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$		0,14	0,12	0,07	0,11	0,08	0,09	0,04	0,05	-	-	-
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	60	48	52	44	40	40	45	44	-	-	-
	$T_{\text{pm}}$	75	67	64	58	51	52	57	58	-	-	-
	$T_{\text{efm}}$	85	74	74	63	56	56	64	64	-	-	-
$-\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$		129,0	108,3	90,3	61,8	11,2	26,5	20,6	6,4	-	-	-
$X_c/\%$		62,9	58,7	55,1	43,0	9,1	25,8	25,1	10,5	-	-	-
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	47	43	43	38	22	16	30	30	-	-	-
	$T_{\text{pc}}$	38	36	38	31	17	9	25	25	-	-	-
	$T_{\text{efc}}$	25	26	27	20	11	1	18	15	-	-	-
$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$		121,5	102,8	86,9	55,7	11,9	32,5	18,8	3,5	-	-	-

#### 4.2.4. Termogravimetrija

Dobivene TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO-a različitih molekularnih masa, LiMMT-a i odgovarajućih nanokompozita PEO/LiMMT i iz njih određene značajke prikazane su na slikama i u tablicama kako slijedi:

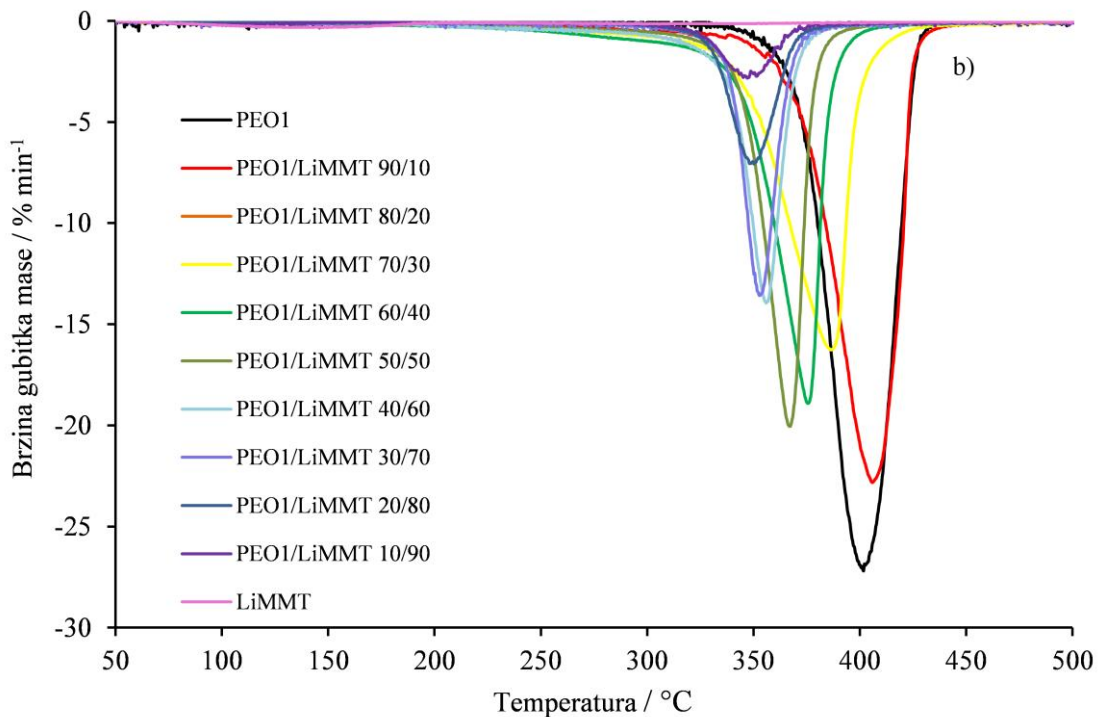
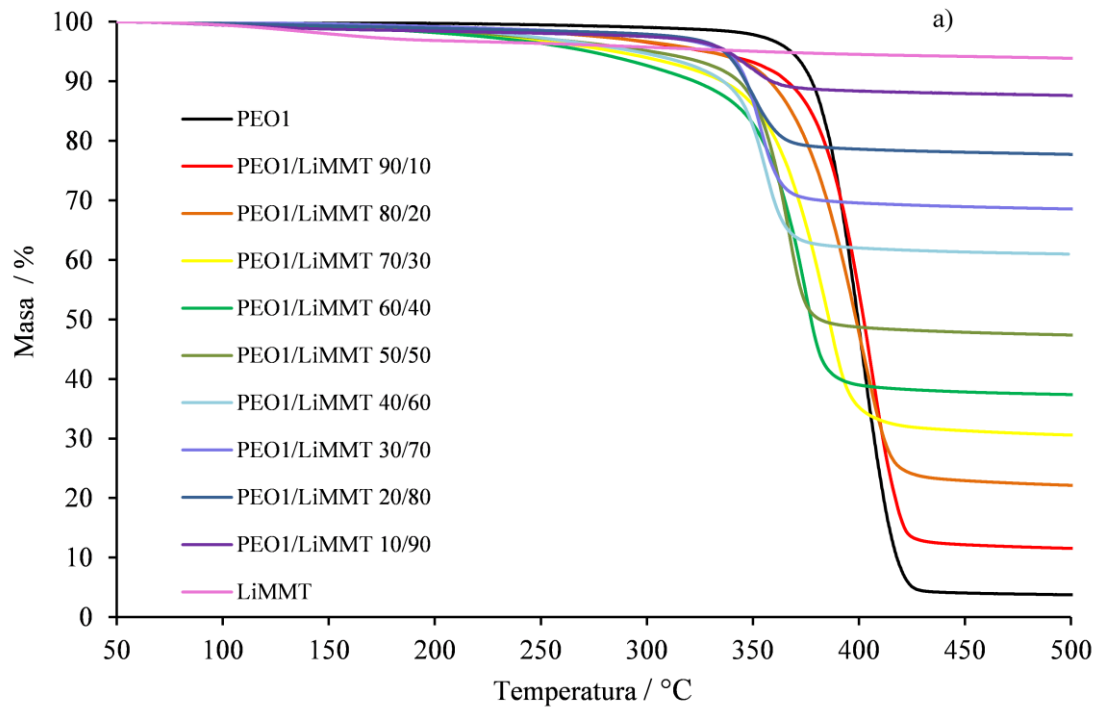
- PEG, LiMMT i nanokompoziti PEG/LiMMT na slici 70 i u tablici 50
- PEO1, LiMMT i nanokompoziti PEO1/ LiMMT na slici 71 i u tablici 51
- PEO3, LiMMT i nanokompoziti PEO3/ LiMMT na slici 72 i u tablici 52
- PEO10, LiMMT i nanokompoziti PEO10/ LiMMT na slici 73 i u tablici 53
- PEO50, LiMMT i nanokompoziti PEO50/ LiMMT na slici 74 i u tablici 54.



Slika 70. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEG, LiMMT-a i nanokompozita PEG/LiMMT različitog sastava

Tablica 50. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje PEG, LiMMT i nanokompozita PEG/LiMMT<sup>181</sup>

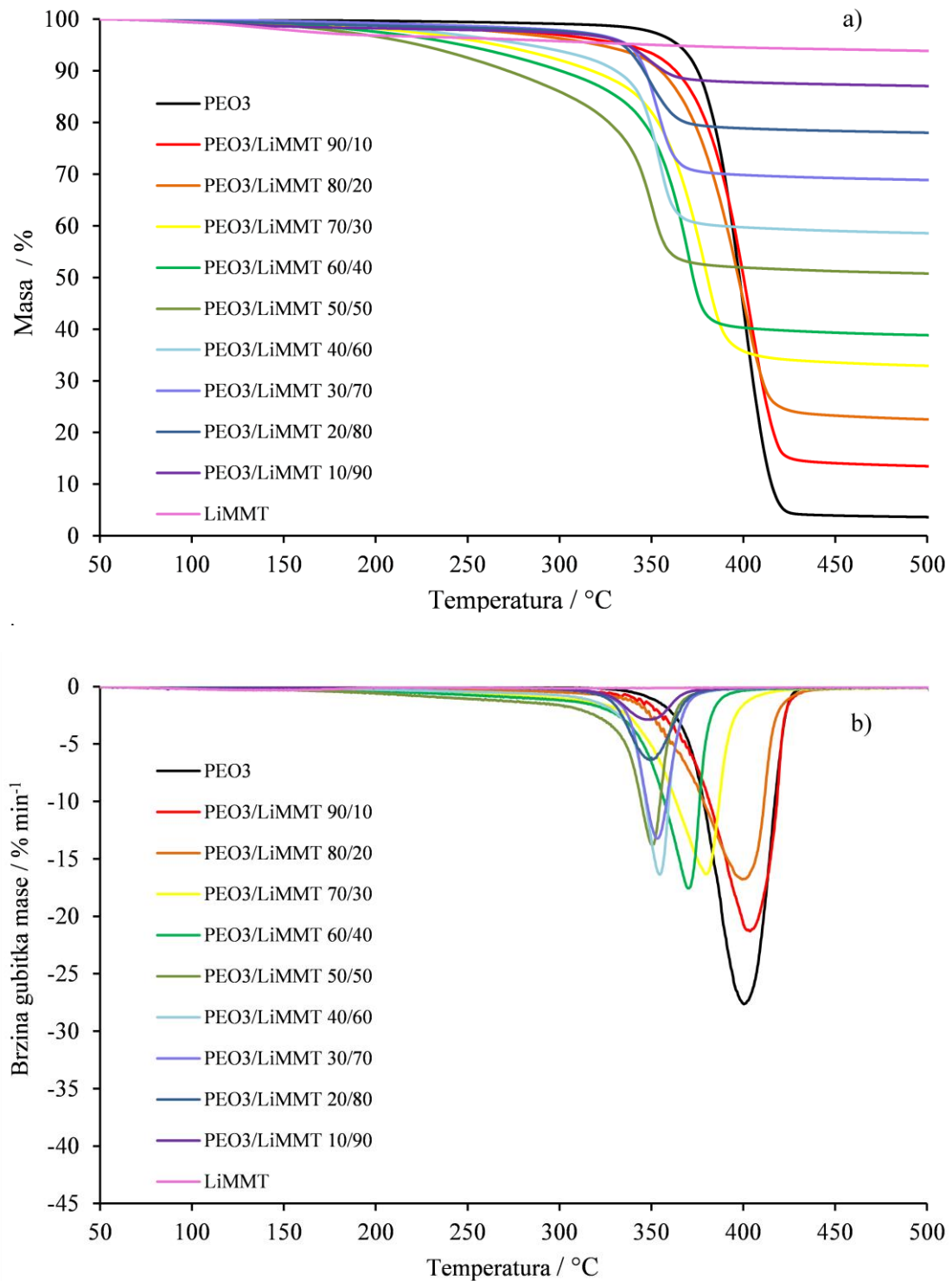
PEG/LiMMT	$T^{\circ} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{max}} / \% \text{ min}^{-1}$	$m_{\text{max}} / \%$	$m_{\text{f}} / \%$
100/0	377	400	29,3	39,9	0,6
90/10	365	394	27,2	28,0	12,0
80/20	357	379	35,4	32,9	20,1
70/30	350	373	37,3	39,1	29,6
60/40	352	369	39,7	49,2	38,0
50/50	345	356	24,5	57,7	45,9
40/60	349	359	32,9	75,5	58,1
30/70	347	356	24,5	83,9	67,4
20/80	342	352	15,0	88,5	75,9
10/90	333	348	3,2	92,6	86,8
0/100	88/281	128/337	0,3/0,1	98,6/96,9	96,9/95,3



Slika 71. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO1, LiMMT-a i nanokompozita PEO1/LiMMT različitog sastava

Tablica 51. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje PEO1, LiMMT i nanokompozita PEO1/LiMMT<sup>182</sup>

PEO1/LiMMT	$T^{\circ} / ^{\circ}C$	$T_{\max} / ^{\circ}C$	$R_{\max} / \% \text{ min}^{-1}$	$m_{\max} / \%$	$m_f / \%$
100/0	380	400	27,2	46,6	3,4
90/10	380	406	22,8	41,6	11,5
80/20	369	400	17,0	47,8	22,1
70/30	358	386	16,2	49,8	30,5
60/40	347	376	18,9	52,6	37,4
50/50	346	367	20,0	64,7	47,4
40/60	338	355	15,8	64,4	59,9
30/70	338	353	13,5	83,0	68,5
20/80	331	349	7,0	88,4	77,7
10/90	321	346	2,9	93,1	77,7
0/100	88/281	128/337	0,3/0,1	98,6/96,9	96,6/95,3

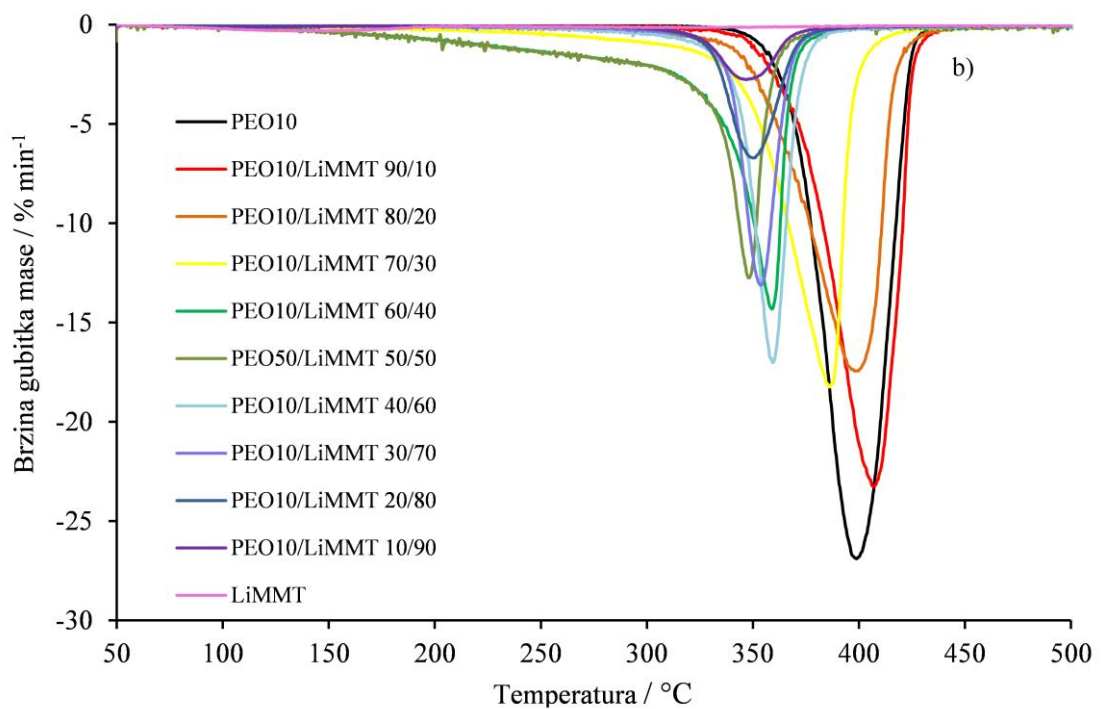
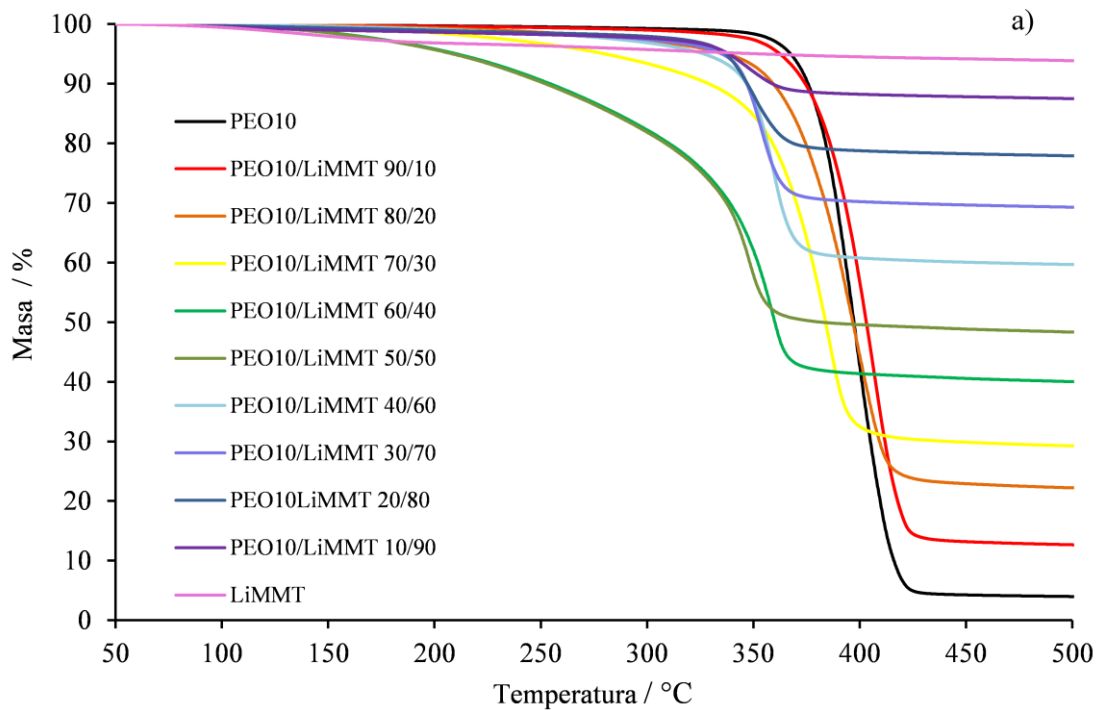


Slika 72. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO3, LiMMT-a i nanokompozita PEO3/LiMMT različitog sastava



Tablica 52. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje PEO3, LiMMT i nanokompozita PEO3/LiMMT<sup>179</sup>

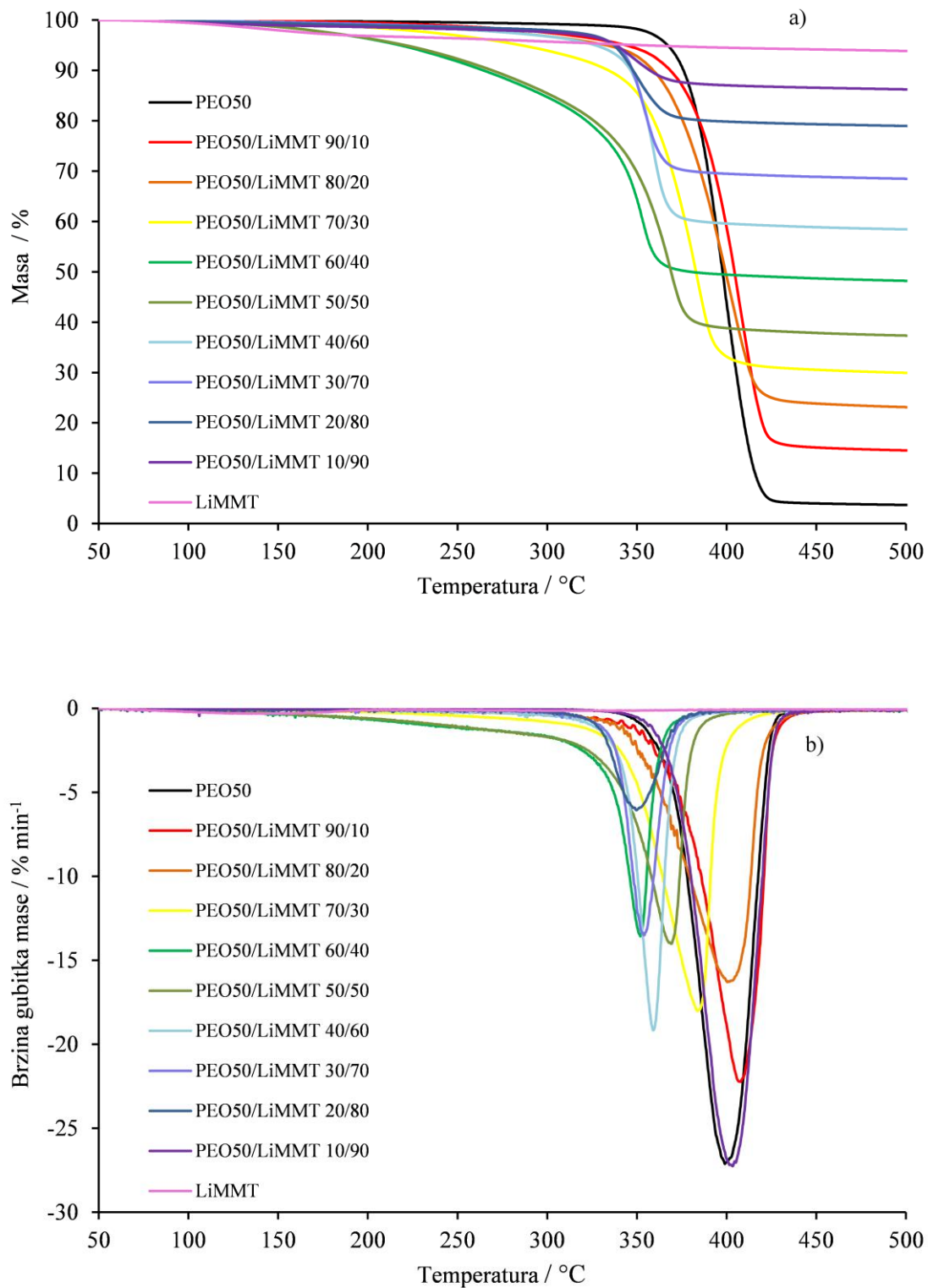
PEO3/LiMMT	$T^{\circ} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{max}} / \% \text{ min}^{-1}$	$m_{\text{max}} / \%$	$m_{\text{f}} / \%$
100/0	378	403	26,4	38,3	3,4
90/10	374	404	21,3	41,9	13,5
80/20	366	400	16,7	45,5	22,5
70/30	346	380	16,3	50,7	32,9
60/40	341	370	17,6	54,6	38,8
50/50	318	350	13,8	64,1	50,8
40/60	332	355	16,3	71,6	58,6
30/70	336	353	13,2	82,9	68,9
20/80	328	349	6,4	88,1	78,0
10/90	318	349	2,9	92,0	87,0
0/100	88/281	128/337	0,3/0,1	98,6/96,9	96,9/95,3



Slika 73. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO10, LiMMT-a i nanokompozita PEO10/LiMMT različitog sastava

Tablica 53. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje PEO10, LiMMT i nanokompozita PEO10/LiMMT

PEO10/LiMMT	$T^{\circ} / ^{\circ}C$	$T_{\max} / ^{\circ}C$	$R_{\max} / \% \text{ min}^{-1}$	$m_{\max} / \%$	$m_f / \%$
100/0	379	401	27,0	45,2	3,4
90/10	378	407	23,3	41,6	12,6
80/20	366	400	17,5	45,1	22,2
70/30	353	386	18,3	46,1	29,2
60/40	322	359	14,3	51,5	40,0
50/50	309	348	11,6	60,9	48,3
40/60	343	360	17,0	75,3	59,6
30/70	339	354	13,1	82,4	69,3
20/80	330	351	6,7	87,8	77,9
10/90	316	347	2,8	92,9	87,5
0/100	88/281	128/337	0,3/0,1	98,6/96,9	96,9/95,3



Slika 74. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke razgradnje PEO50, LiMMT i nanokompozita PEO50/LiMMT različitog sastava

Tablica 54. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO50, LiMMT i nanokompozita PEO50/LiMMT

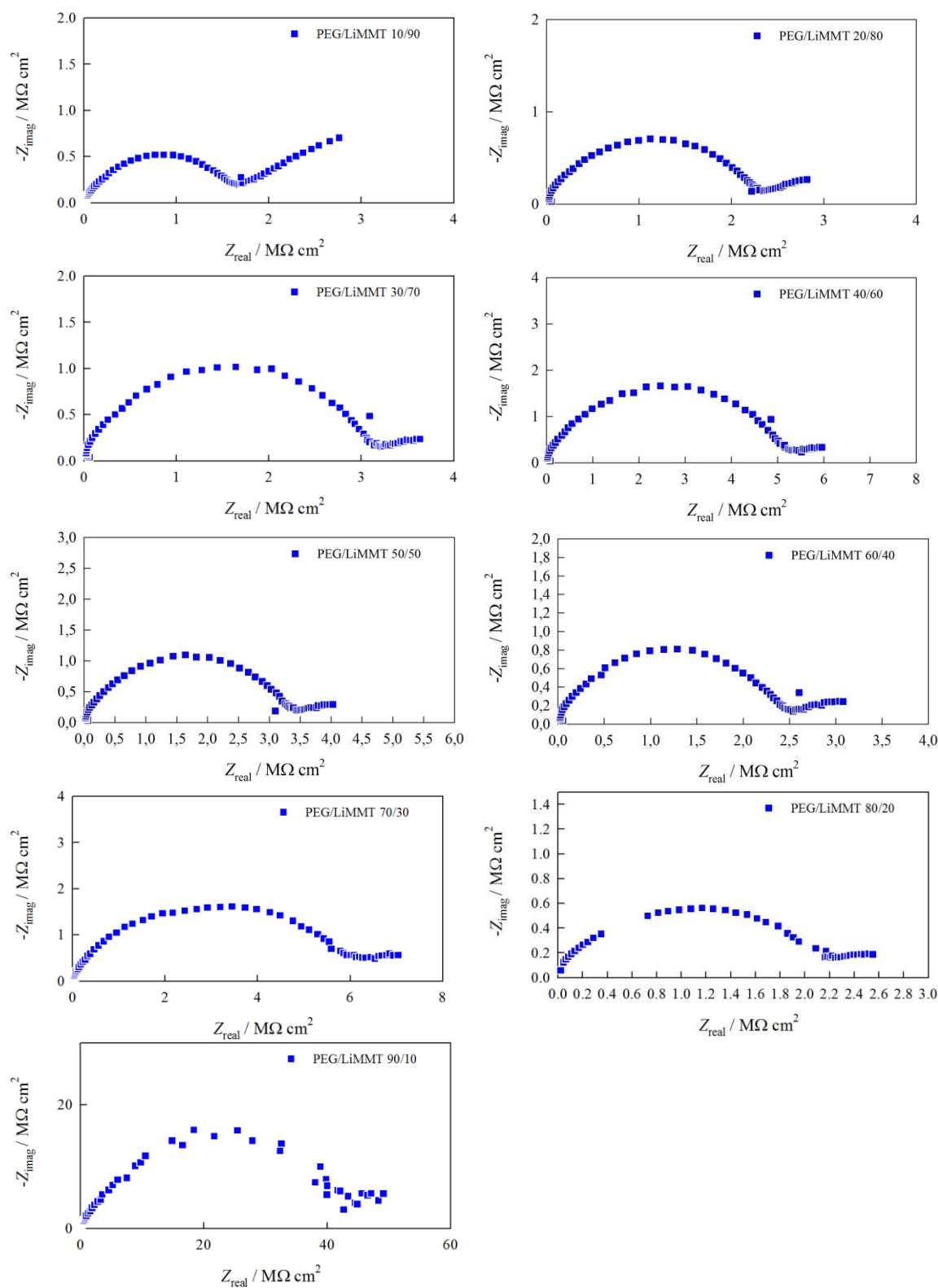
PEO50/LiMMT	$T^{\circ} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{max}} / \% \text{ min}^{-1}$	$m_{\text{max}} / \%$	$m_{\text{f}} / \%$
100/0	382	403	27,3	41,6	3,5
90/10	379	408	22,23	42,4	14,5
80/20	366	401	16,3	48,3	23,1
70/30	356	384	18,0	48,9	29,9
60/40	334	369	14,0	49,7	37,3
50/50	325	353	14,4	60,0	48,2
40/60	347	359	19,2	74,3	58,4
30/70	341	354	13,6	82,5	68,5
20/80	333	350	6,1	89,1	78,9
10/90	328	347	2,9	92,7	86,2
0/100	88/281	128/337	0,3/0,1	98,6/96,9	96,9/95,3

#### 4.2.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Ionska provodnost čistih PEO-a različitih molekularnih masa i nanokompozita PEO/LiMMT-a pri sobnoj temperaturi određena je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Vrijednosti ionske provodnosti čistih PEO-a različitih molekularnih masa prikazane su u tablici 55. Na slikama 75 – 79 prikazani su Nyquistovi prikazi elektrokemijskih impedancijskih spektara, a izračunate vrijednosti ionske provodnosti nanokompozita PEO/LiMMT pripremljenih s različitim molekularnim masama PEO-a prikazane su u tablicama 56 – 60.

Tablica 55. Otpor elektrolita i ionska provodnost čistih PEO-a različite molekularne mase

	$R_b / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\sigma \cdot 10^8 / \text{S cm}^{-1}$
PEG	-	-
PEO1	-	-
PEO3	33200,0	0,29
PEO10	-	-
PEO50	63600,0	0,14

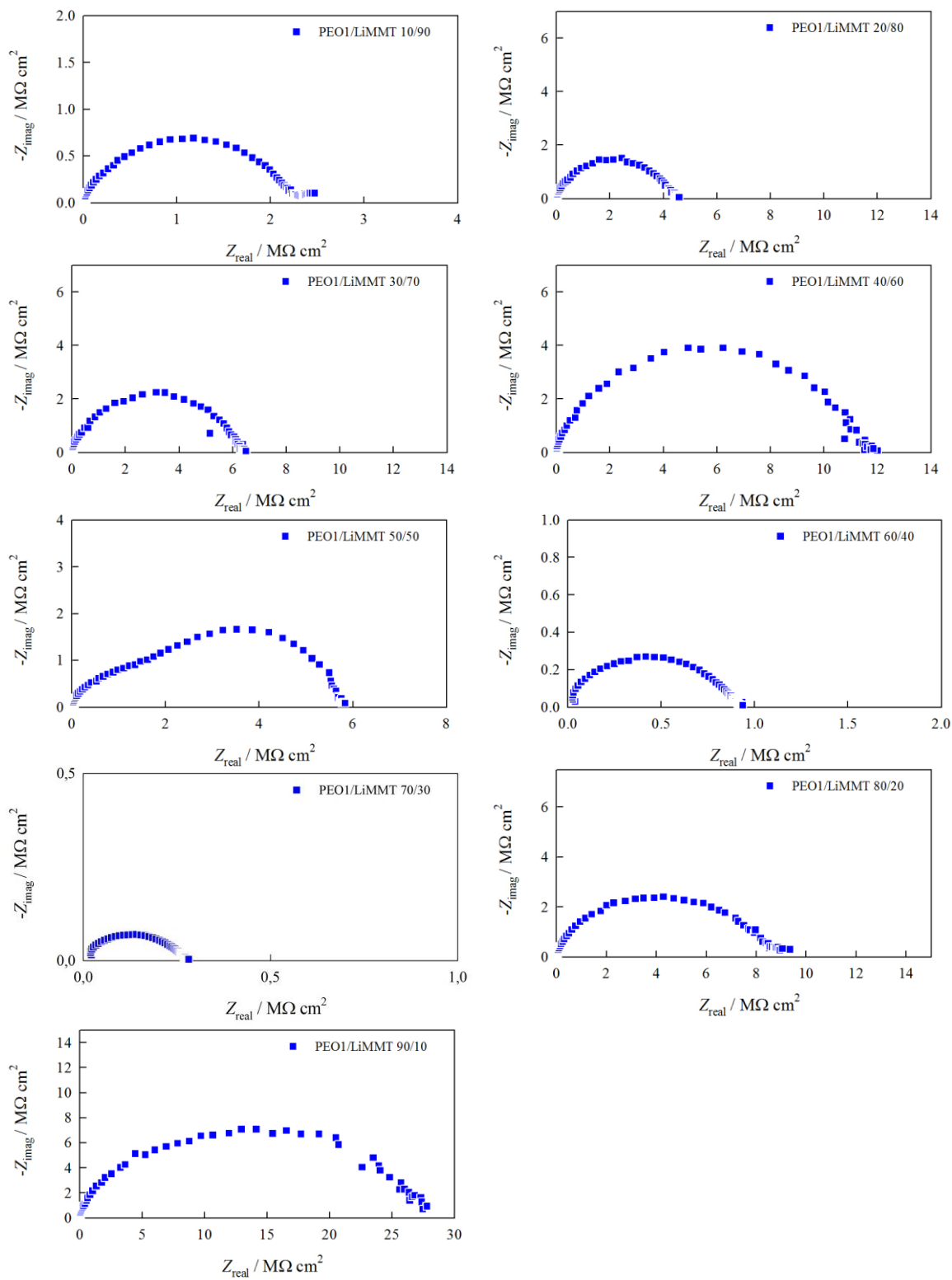


Slika 75. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEG/LiMMT

Tablica 56. Otpor elektrolita i ionska provodnost nanokompozita PEG/LiMMT

PEG/LiMMT	$R_b / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\sigma \cdot 10^8 / \text{S cm}^{-1}$
90/10	42112,1	0,18
80/20	2167,7	3,52
70/30	5691,2	1,36
60/40	2577,8	3,17
50/50	2858,7	3,37
40/60	4844,4	2,06
30/70	3034,3	3,58
20/80	2222,4	4,70
10/90	1613,7	6,20

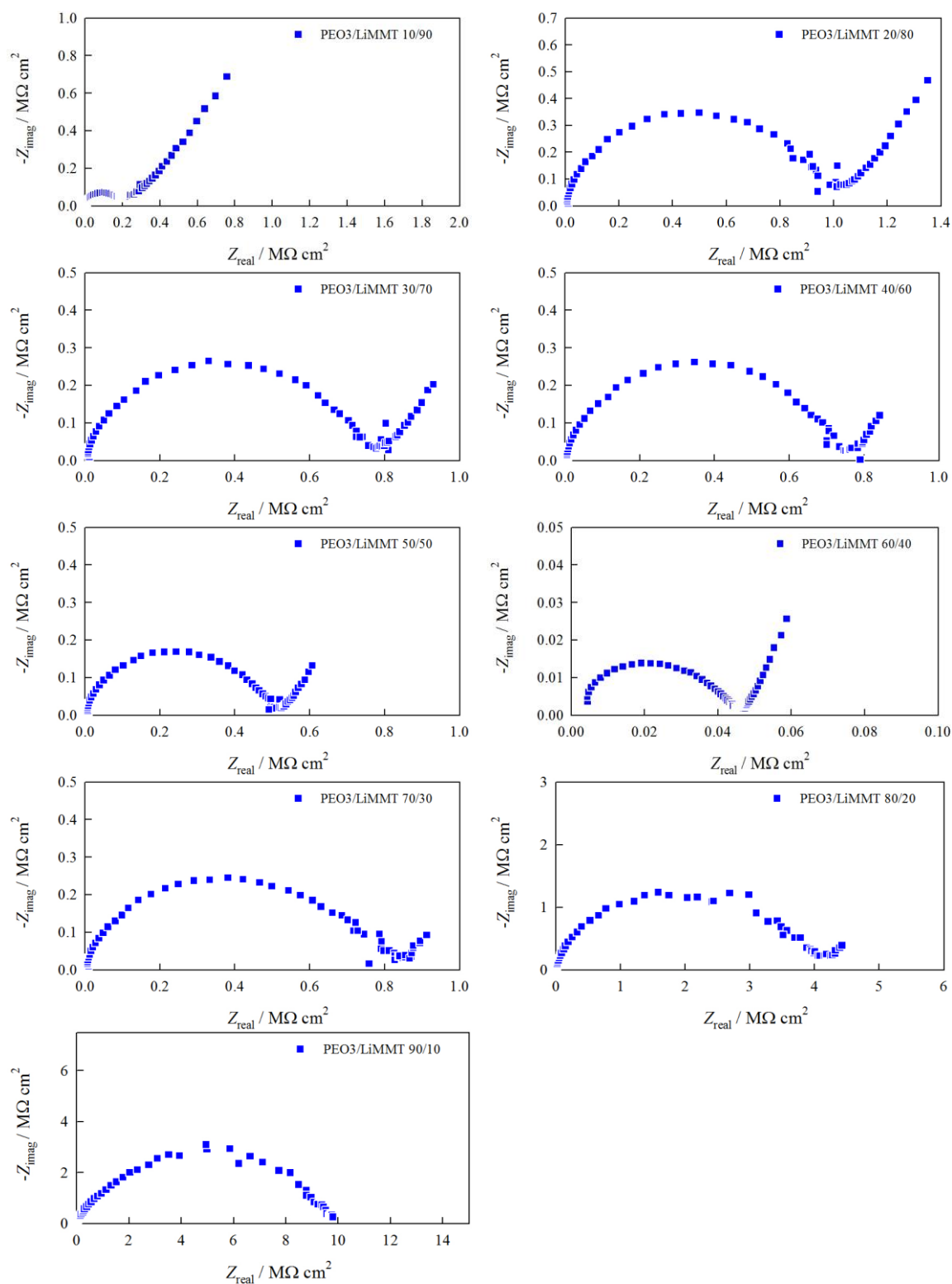




Slika 76. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO1/LiMMT

Tablica 57. Otpor elektrolita i ionska provodnost nanokompozita PEO1/LiMMT

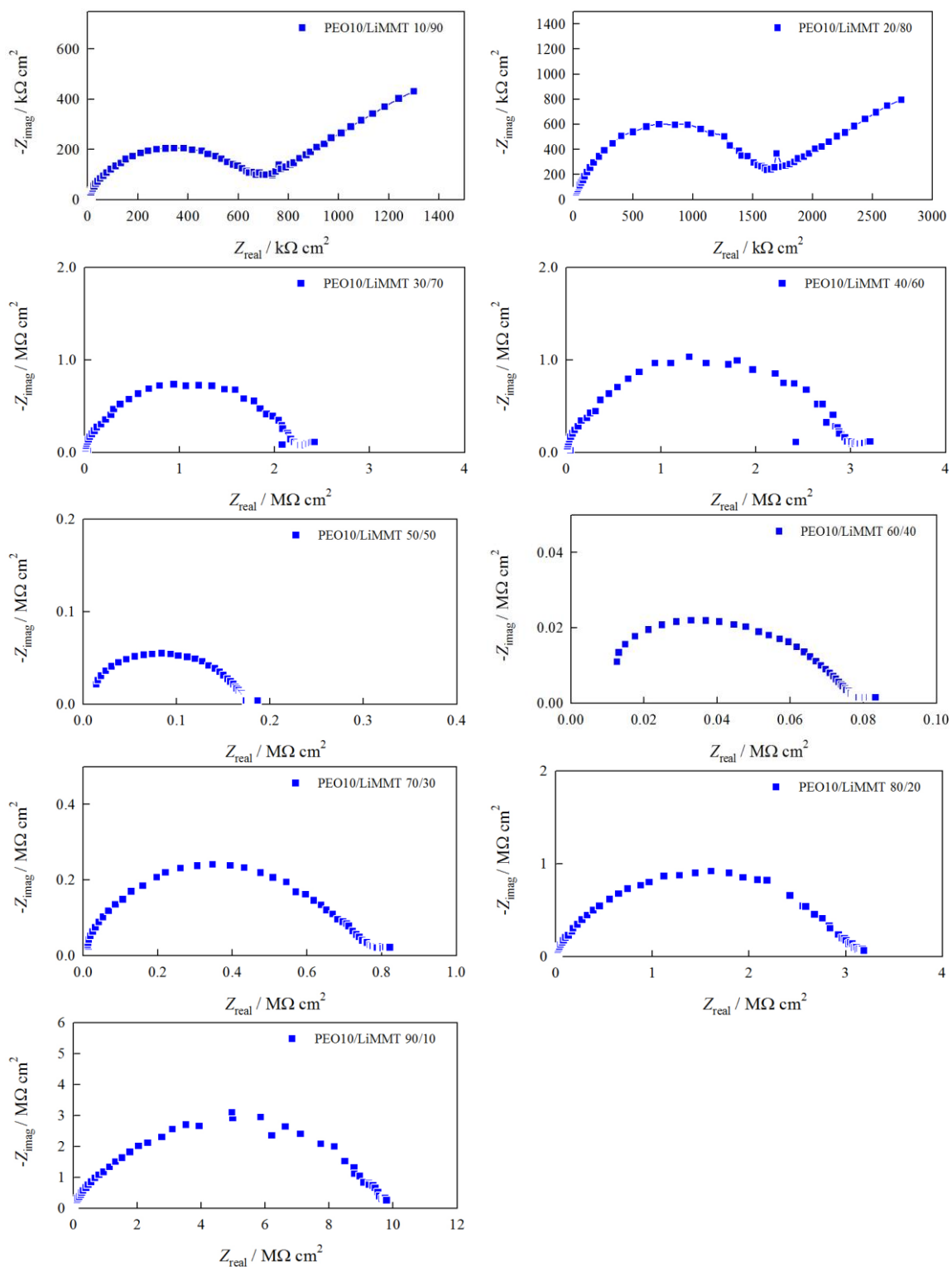
PEO1/LiMMT	$R_b / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\sigma \cdot 10^8 / \text{S cm}^{-1}$
90/10	28061,9	0,34
80/20	8822,2	0,97
70/30	307,9	26,66
60/40	916,0	9,93
50/50	6068,3	1,35
40/60	11390,4	1,12
30/70	6298,5	1,71
20/80	4065,3	2,46
10/90	2013,4	4,87



Slika 77. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO3/LiMMT

Tablica 58. Otpor elektrolita i ionska provodnost nanokompozita PEO3/LiMMT

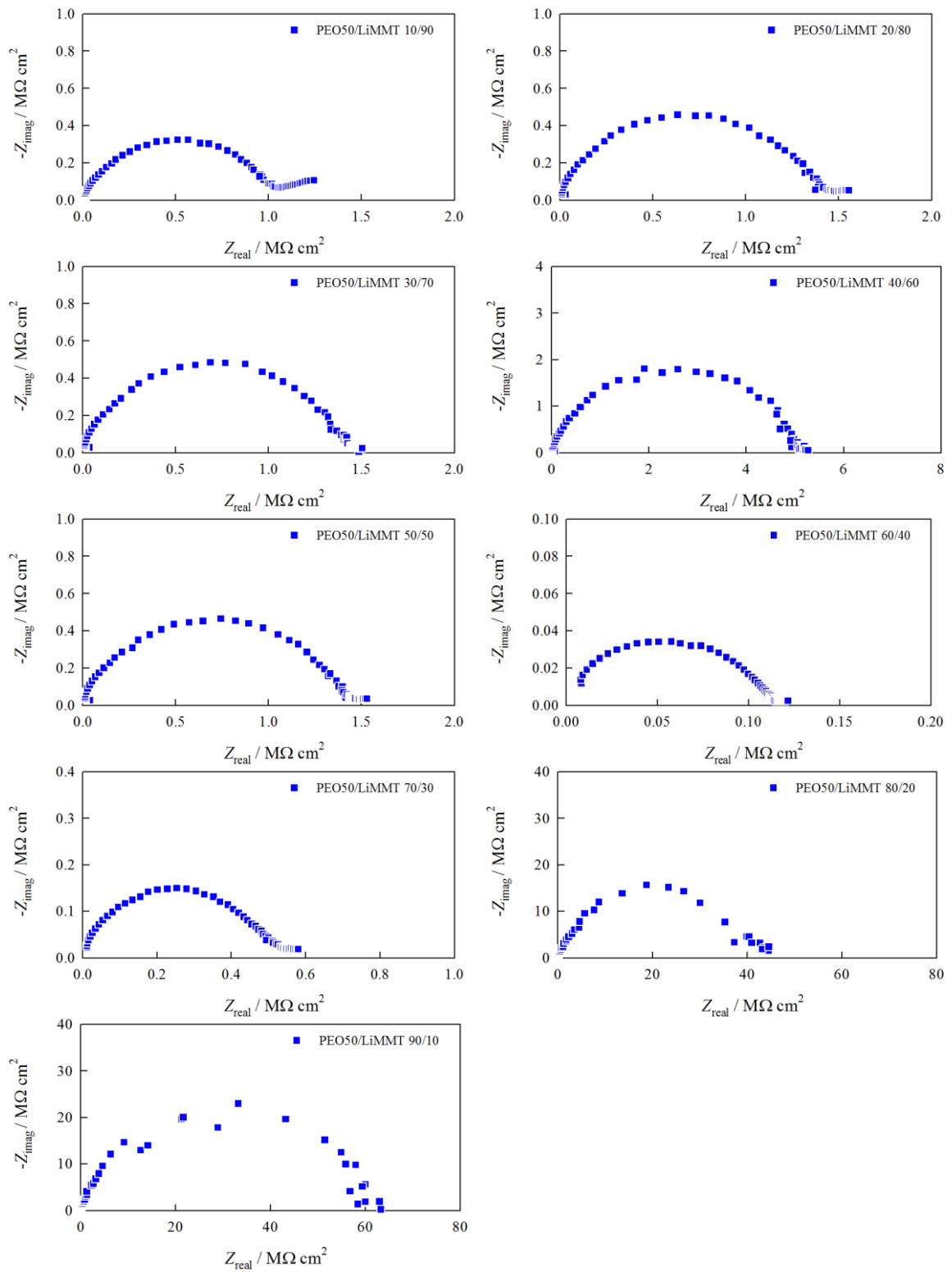
PEO3/LiMMT	$R_b / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\sigma \cdot 10^8 / \text{S cm}^{-1}$
90/10	8140,0	1,09
80/20	3320,0	3,24
70/30	736,0	15,63
60/40	41,5	276,87
50/50	455,7	22,08
40/60	825,6	11,07
30/70	787,9	10,37
20/80	687,9	12,27
10/90	185,8	46,34



Slika 78. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO10/LiMMT

Tablica 59. Otpor elektrolita i ionska provodnost nanokompozita PEO10/LiMMT

PEO10/LiMMT	$R_b / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\sigma \cdot 10^8 / \text{S cm}^{-1}$
90/10	9781,1	0,99
80/20	3148,3	2,68
70/30	803,4	9,98
60/40	73,5	226,76
50/50	163,7	65,68
40/60	2997,0	2,78
30/70	2255,4	4,68
20/80	1450,4	7,11
10/90	631,6	14,31



Slika 79. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO50/LiMMT

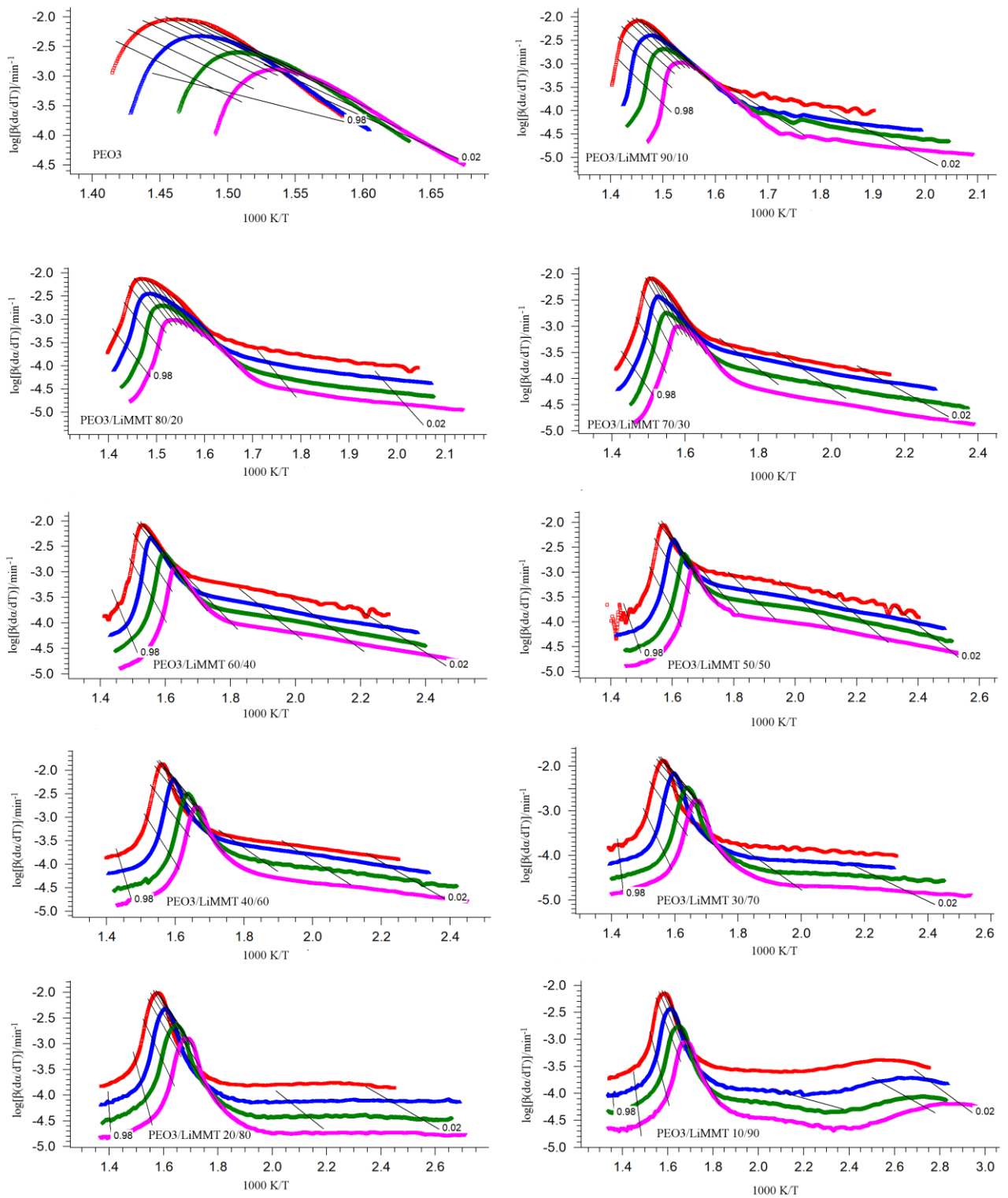
Tablica 60. Otpor elektrolita i ionska provodnost nanokompozita PEO50/LiMMT

PEO50/LiMMT	$R_b / \text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$	$\sigma \cdot 10^8 / \text{S cm}^{-1}$
90/10	51714,0	0,18
80/20	38726,0	0,21
70/30	516,9	19,35
60/40	112,4	89,00
50/50	1416,0	6,12
40/60	4968,0	1,53
30/70	1398,0	5,79
20/80	1357,0	6,97
10/90	1014,2	8,68

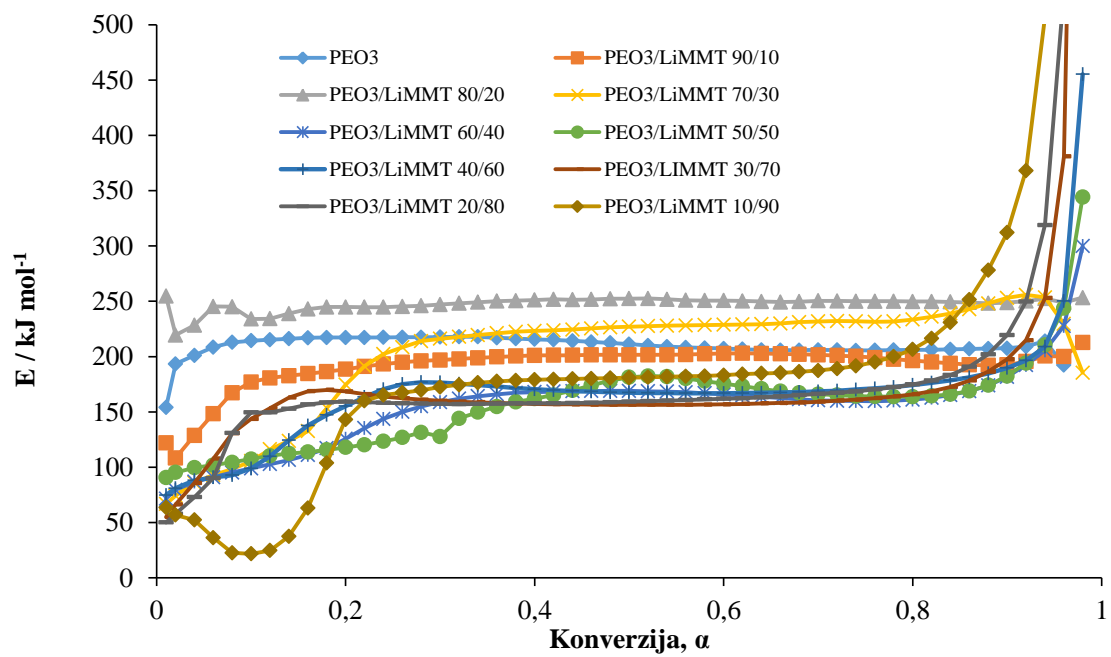


#### 4.3. Kinetička analiza procesa dinamičke toplinske razgradnje nanokompozita poli(etilen-oksida) i litijevog montmorilonita

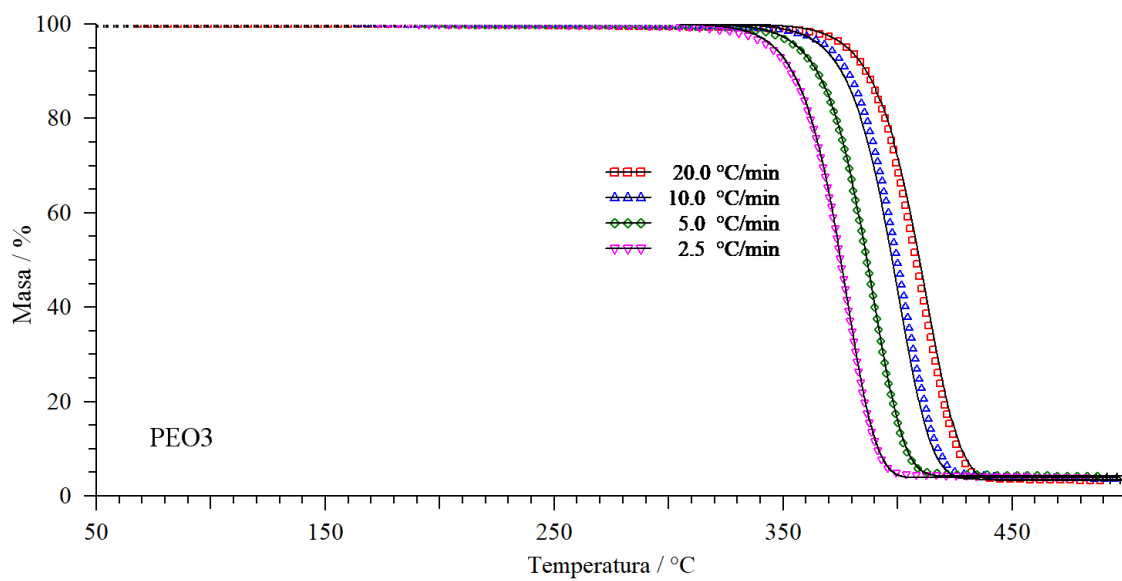
Kinetička analiza procesa dinamičke TG razgradnje čistog PEO3 i nanokompozita PEO3/LiMMT u inertu temelji se na eksperimentalnim TG krivuljama snimljenim pri četiri brzine zagrijavanja,  $\beta=2,5; 5; 10$  i  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (slike 82 – 91). Iz njih dobiveni Friedmanovi grafovi za PEO3 i ispitivane nanokompozite PEO3/LiMMT prikazani su na slici 80. Ovisnost  $E$  o  $\alpha$  dobivena primjenom Friedmanove metode u cijelom rasponu konverzija prikazana je na slici 81. Rezultati prilagodbe za čisti PEO3 i sve ispitivane nanokompozite prikazani su na slikama 82 – 91 i u tablicama 61 – 70.



Slika 80. Friedmanovi grafovi za PEO3 i nanokompozite PEO3/LiMMT



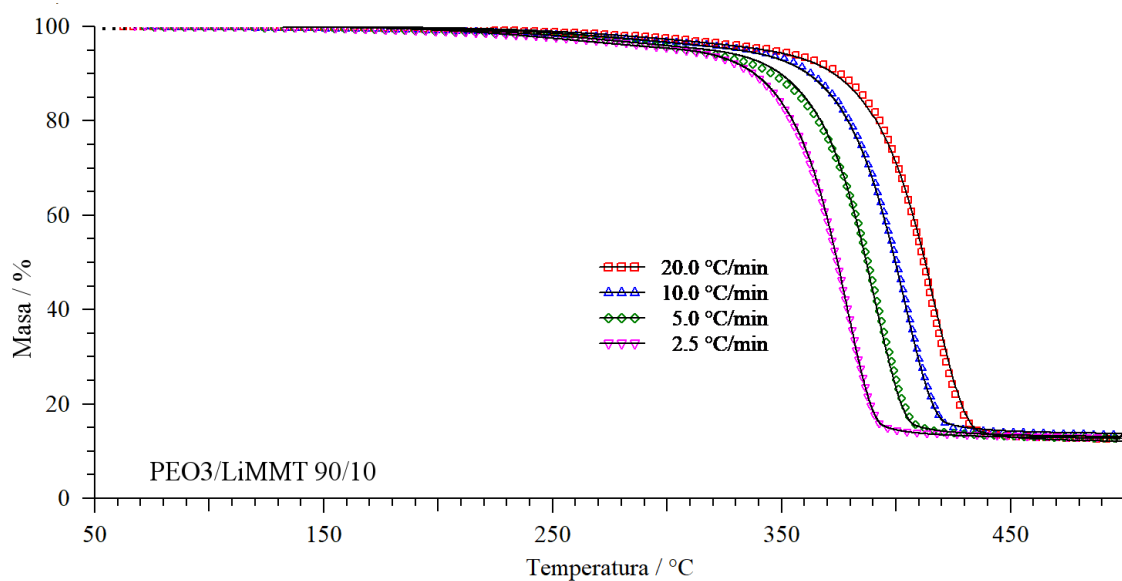
Slika 81. Ovisnost  $E$  o konverziji za PEO3 i nanokompozite PEO3/LiMMT



Slika 82. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3

Tablica 61. Rezultati kinetičke analize za PEO3

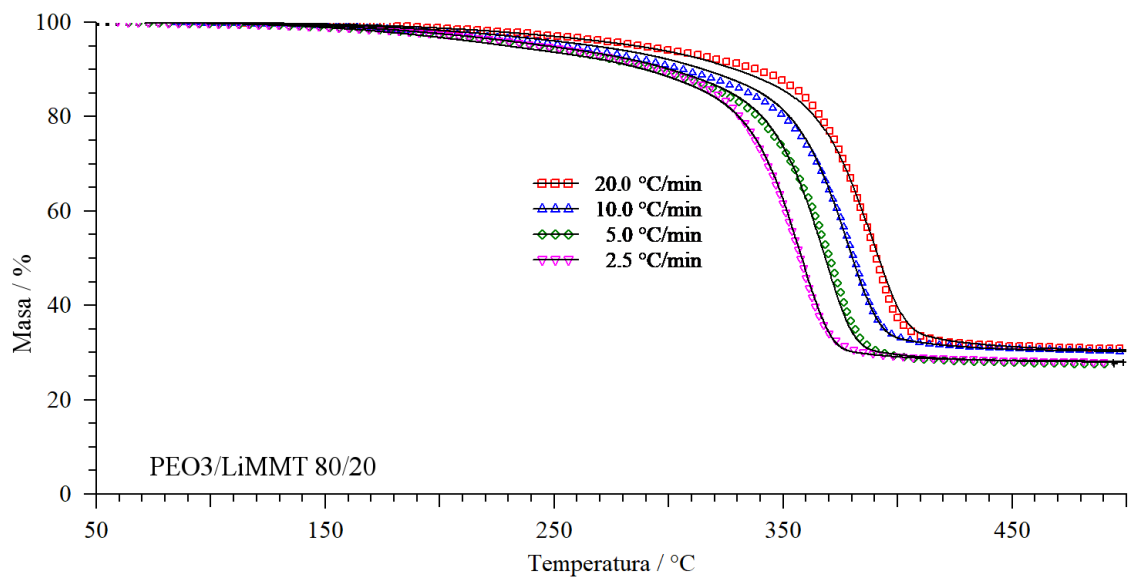
Kinetička shema	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A / \text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
Bna	212	14,57	n=0,98 a=0,29	1	0,99970	1,00



Slika 83. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3/LiMMT 90/10

Tablica 62. Rezultati kinetičke analize za PEO3/LiMMT 90/10

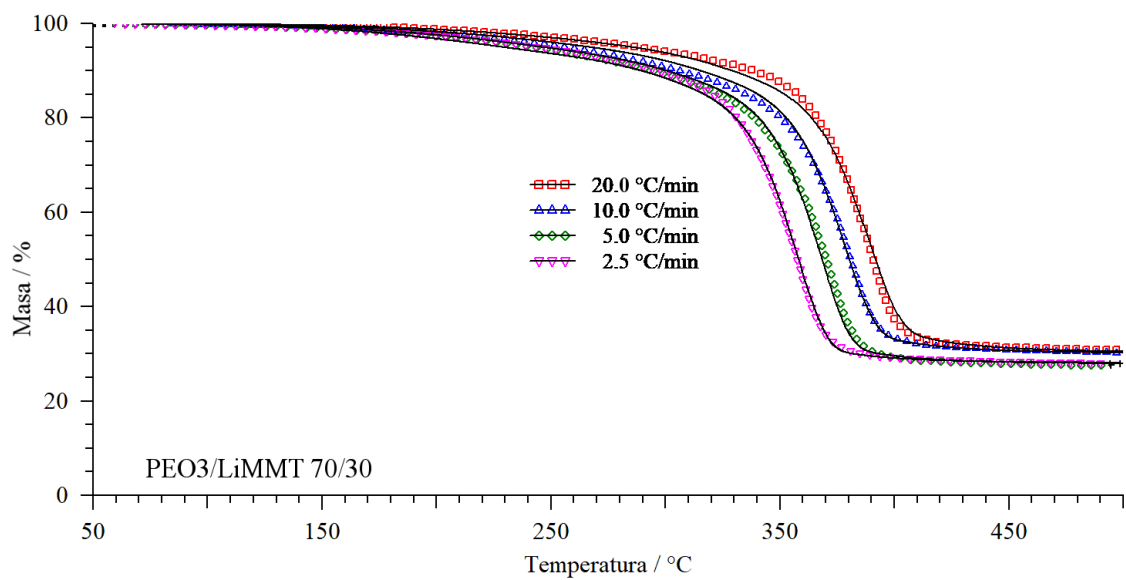
Kinetička shema	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A / \text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
D3	104	6,51	-	0,048	0,99993	1,00
Cn D	189	12,52	n=0,60 logKcat=-1,35	0,804		
Fn	215	15,78	n=2,79	0,148		



Slika 84. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3/LiMMT 80/20

Tablica 63. Rezultati kinetičke analize za PEO3/LiMMT 80/20

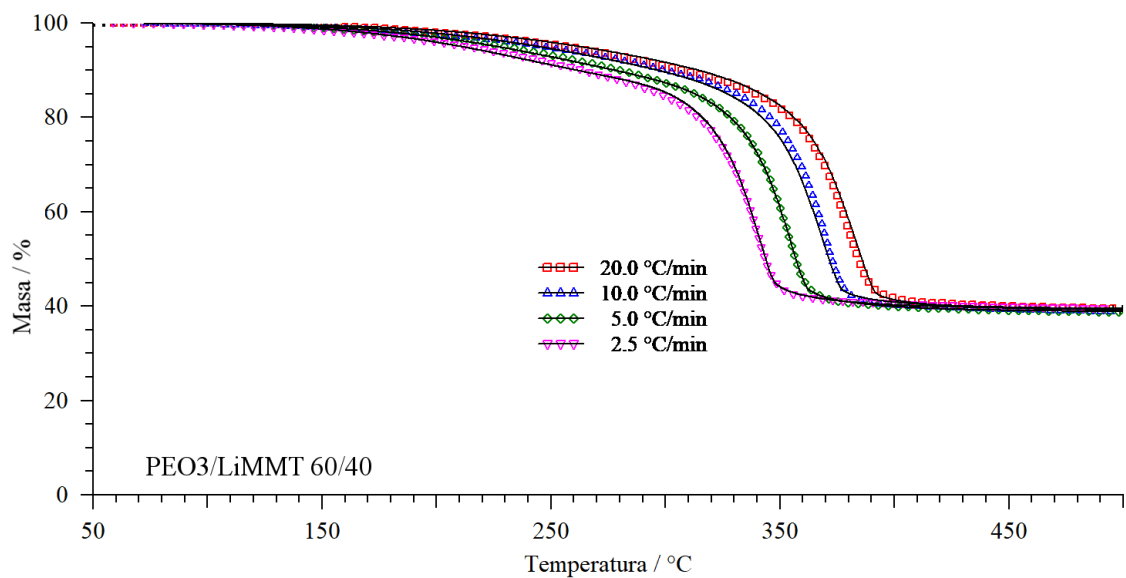
Kinetička shema	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A / \text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
D3	233	22,11	-	0,027	0,99983	1,00
Cn D	231	18,73	n=1,082 logKcat=-2,73	0,079		
Fn	244	17,16	n=1,08	0,894		



Slika 85. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3/LiMMT 70/30

Tablica 64. Rezultati kinetičke analize za PEO3/LiMMT 70/30

Kinetička shema	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A / \text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
D3	73	3,84	-	0,096	0,99975	1,00
Cn D	158	11,75	n=2,28 logKcat=-2,10	0,150		
Fn	226	16,23	n=0,83	0,754		

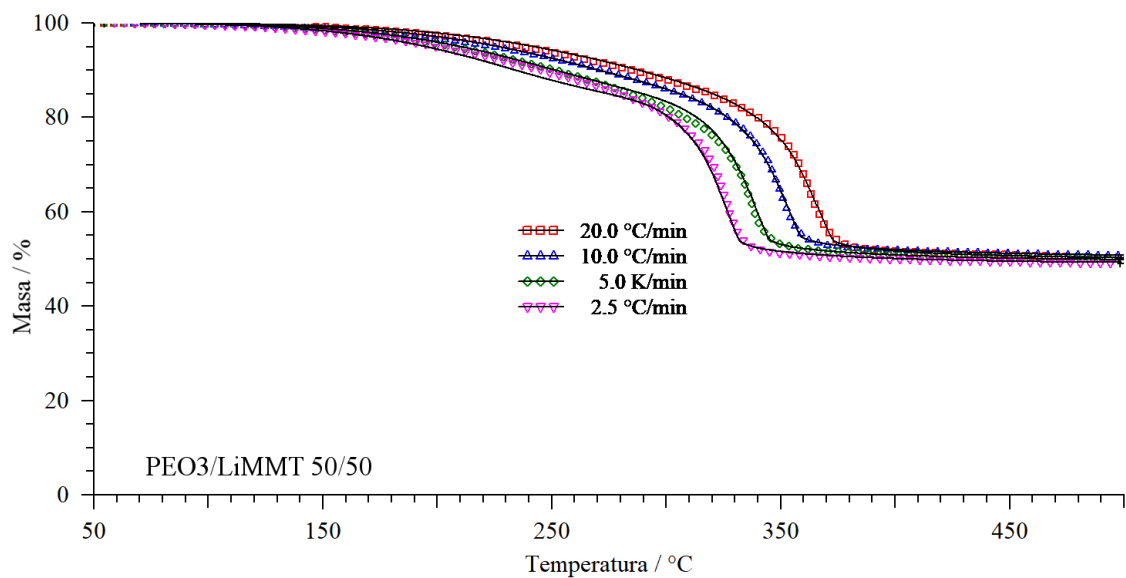


Slika 86. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3/LiMMT 60/40

Tablica 65. Rezultati kinetičke analize za PEO3/LiMMT 60/40

Kinetička shema	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A / \text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
D3	79	4,28	-	0,179	0,99980	1,00
Cn D	154	10,41	n=0,308 logKcat=-2,33	0,700		
Fn	226	17,42	n=2,97	0,121		

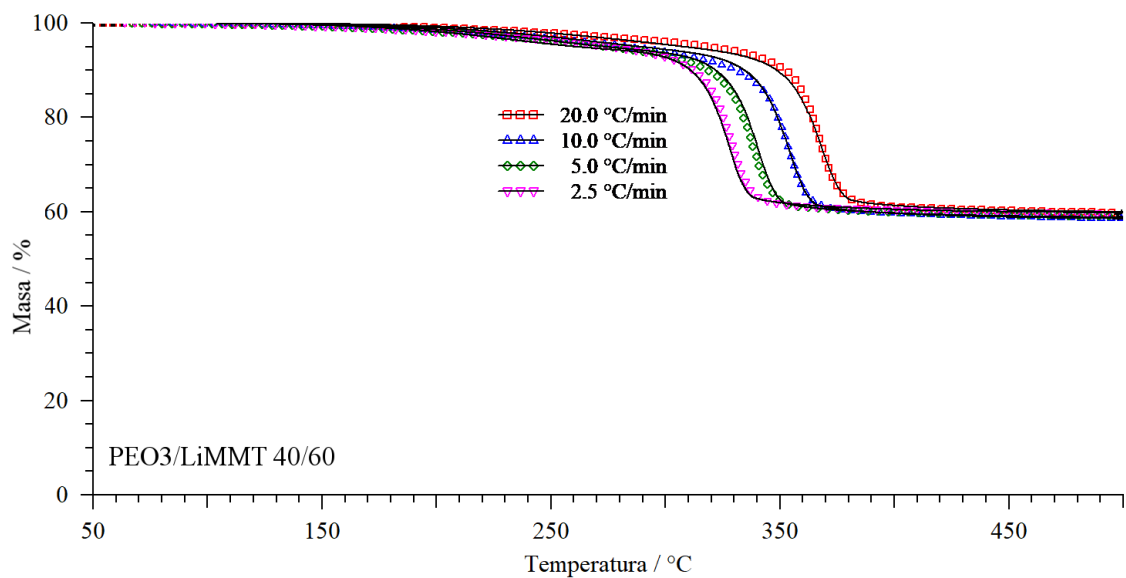




Slika 87. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3/LiMMT 50/50

Tablica 66. Rezultati kinetičke analize za PEO3/LiMMT 50/50

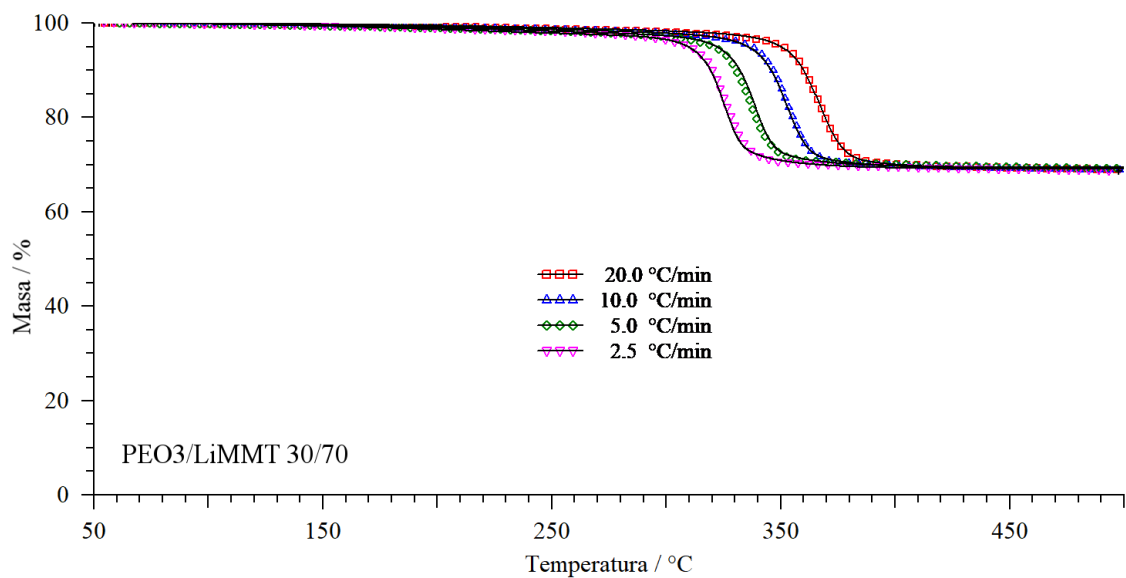
Kinetička shema	E / $\text{kJ mol}^{-1}$	$\log A / \text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
D3	82	4,77	-	0,279	0,99975	1,00
Cn D	161	11,35	n=0,26 logKcat=-2,90	0,731		
Fn	201	15,46	n=2,94	0,010		



Slika 88. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3/LiMMT 40/60

Tablica 67. Rezultati kinetičke analize za PEO/LiMMT 40/60

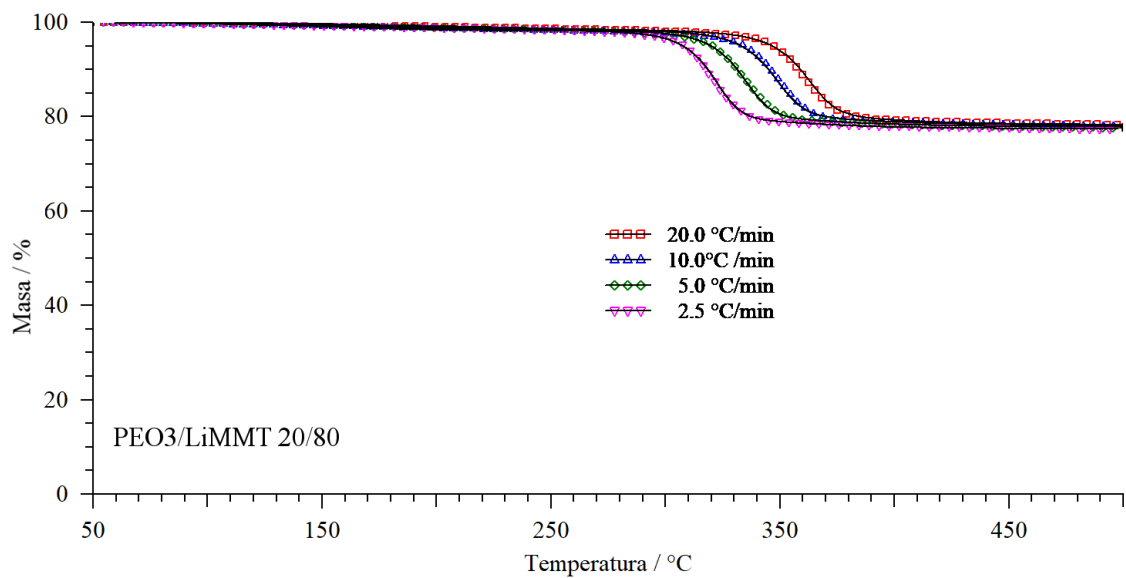
Kinetička shema	E / $\text{kJ mol}^{-1}$	log A / $\text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
D3	93	5,84	-	0,132	0,99960	1,00
Cn D	161	10,89	n=0,40 logKcat=0,76	0,712		
Fn	217	16,8	n=2,98	0,156		



Slika 89. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3/LiMMT 30/70

Tablica 68. Rezultati kinetičke analize za PEO3/LiMMT 30/70

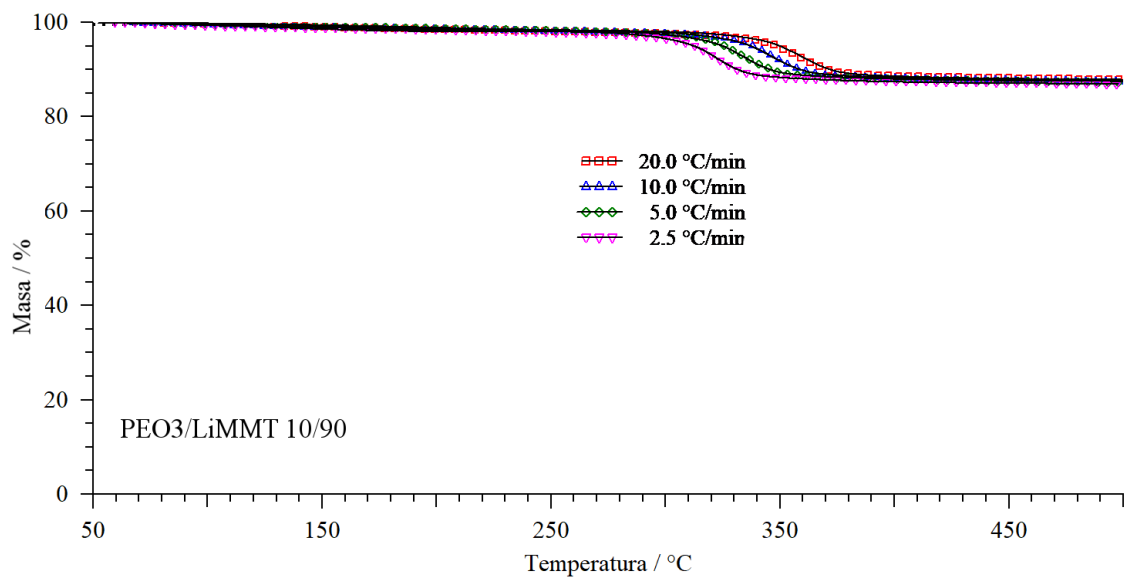
Kinetička shema	E / $\text{kJ mol}^{-1}$	log A / $\text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
D3	50	1,31	-	0,082	0,99980	1,00
Cn D	155	10,03	n=0,63 logKcat=1,36	0,644		
Fn	243	19,10	n=2,98	0,273		



Slika 90. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3/LiMMT 20/80

Tablica 69. Rezultati kinetičke analize za PEO3/LiMMT 20/80

Kinetička shema	E / $\text{kJ mol}^{-1}$	log A / $\text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
D3	53	2,42	-	0,077	0,99984	1,00
Cn D	157	10,50	n=1,11 logKcat=1,03	0,899		
Fn	200	13,98	n=2,99	0,024		



Slika 91. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja za PEO3/LiMMT 10/90

Tablica 70. Rezultati kinetičke analize za PEO 10/90

Kinetička shema	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A / \text{s}^{-1}$	Parametri modela	Udio modela	$r^2$	F test ( $F_{\text{krit}}=1,03$ )
D3	46	1,97	-	0,150	0,99930	1,00
Cn D	159	11,45	n=0,72 logKcat=-3,85	0,400		
Fn	241	19,00	n=2,98	0,45		

## 5. RASPRAVA

Provedena je strukturna i toplinska karakterizacija pripremljenih nanokompozita PEO3 s različitim nanopunilima (NaMMT, komercijalno dostupni organski modificirani montmoriloniti Cloisite 10A, Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 25A, Cloisite 93A i Cloisite 30B) te je na temelju rezultata izvršena procjena najpovoljnijeg sustava nanokompozita u koji je naknadno uveden  $\text{Li}^+$  ion. Preliminarnim ispitivanjima strukture i toplinskih svojstava nanokompozita PEO-a različitih molekularnih masa s NaMMT i organski modificiranim nanopunilima određeno je da se u doktorskom radu prikažu nanokompoziti pripremljeni s PEO3.

### 5.1. Utjecaj vrste i količine nanopunila na strukturu i toplinska svojstva nanokompozita poli(etilen-oksida)

#### 5.1.1. Difrakcija X-zraka

Na slici 23 prikazani su difraktogrami nanopunila NaMMT i organski modificirani montmoriloniti Cloisite 10A, Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 25A, Cloisite 93A i Cloisite 30B. NaMMT je slojeviti alumosilikat u smjeru kristalografske osi *c*. Difraktogrami prikazanih nanopunila pokazuju prvi Braggov difrakcijski maksimum čija pozicija potječe od (001) ravnine. Njihove pozicije za čisti NaMMT kao i za organski modificirane montmorilonite nalaze se u rasponu  $2\theta$  od 0 do 10.

Vrijednosti pozicija difrakcijskih maksimuma i iz njih izračunate međuslojne udaljenosti odgovaraju onima dobivenim primjenom SAXS-a, a navedene su u tablicama 7 – 13. Također, vrijednosti pozicija difrakcijskih maksimuma u suglasnosti su s vrijednostima dostupnim na tehničkom listu proizvođača za odgovarajuće nanopunilo.<sup>169</sup>

Zbog niskog kuta prvog difrakcijskog maksimuma koji se javlja u difraktogramima pogodna tehnika za istraživanje ovakvih sustava je SAXS, posebice ako se radi o sinkrotronskom zračenju. U tom slučaju zračenje je znatno većeg intenziteta i vrijeme ekspozicije za prikupljanje kvalitetnog signala znatno je kraće nego u laboratorijskim instrumentima.

### 5.1.2. Raspršenje X-zraka pri malom kutu

Primjenom raspršenja X-zraka pri malom kutu cilj je utvrditi strukturne parametre odnosno međuslojne udaljenosti montmorilonita sadržanog u nanokompozitima. Slike 27 – 33 prikazuju krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita pripremljenih s PEO3 i različitim vrstama montmorilonita korigirane za Lorentzovu korekciju. Tablice 7 – 13 prikazuju poziciju difrakcijskih maksimuma i odgovarajuće međuslojne udaljenosti čiste gline i nanokompozita pripremljenih s polimernom matricom PEO3.

Krivulja raspršenja čistog NaMMT-a pokazuje difrakcijski maksimum pri  $q$  vrijednosti  $5,21 \text{ nm}^{-1}$  (slika 25) što odgovara međuslojnoj udaljenosti  $d_{001}=1,21 \text{ nm}$  (tablica 7). U sustavima nanokompozita u kojima je sadržaj NaMMT u rasponu od 10 – 90 mas. % uočava se porast međuslojne udaljenosti od  $1,76 \text{ nm}$  za nanokompozit s 10 mas. % NaMMT do vrijednosti od  $1,87 \text{ nm}$  za nanokompozit s 90 mas. % NaMMT. Rezultati pokazuju da povećanje udjela NaMMT-a utječe na pomak difrakcijskog maksimuma prema nižim  $q$  vrijednostima, što je posljedica porasta međuslojne udaljenosti  $d_{001}$  (tablica 7). Do povećanja  $d_{001}$  vrijednosti dolazi zbog ugradnje (interkalacije) PEO3 u međuslojni prostor NaMMT-a, što ukazuje na nastanak interkalirane strukture PEO3/NaMMT nanokompozita. Rezultati pokazuju da maseni udio NaMMT-a ne utječe značajnije na  $d_{001}$  vrijednost (tablica 7). Ovo je u skladu s prethodno objavljenim rezultatima u literaturi za nanokompozite PEO3/NaMMT.<sup>57</sup>

Krivulja raspršenja organski modificiranog montmorilonita Cloisite 10A pokazuje difrakcijski maksimum pri  $q$  vrijednosti  $3,18 \text{ nm}^{-1}$  (slika 28) što odgovara međuslojnoj udaljenosti  $d_{001}=1,97 \text{ nm}$  (tablica 8). Svi nanokompoziti pokazuju povećanje međuslojne udaljenosti dodatkom Cloisite 10A u odnosu na međuslojnu udaljenost čistog Cloisite 10A (slika 28, tablica 8). Navedeno upućuje na interkalaciju polimernih lanaca u međuslojeve Cloisite 10A. Nanokompoziti s više od 20 mas. % punila pokazuju i odsutnost maksimuma pri  $q$  vrijednosti oko  $3,9 \text{ nm}^{-1}$  koji se pripisuje kristalnoj fazi PEO-a. Krivulje raspršenja sadrže i druge manje difrakcijske maksimume pri određenim udjelima punila. U nanokompozitima s 10, 70, 80 i 90 mas. % nanopunila difrakcijski maksimum pri  $q$  vrijednosti koja je bliska  $q$  vrijednosti čistog Cloisite 10A upućuje na prisutnost gline u obliku taktoida. Difrakcijski maksimumi koji predstavljaju taktoidne imaju manje vrijednosti međuslojnih udaljenosti u usporedbi s čistim Cloisite

10A. Ovo može upućivati na određene konformacijske promjene organskog dijela unutar galerije gline.

Slika 29 prikazuje krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu nanokompozita PEO3/15A korigirane za Lorentzovu korekciju u ovisnosti o količini dodanog nanopunila. Čisti Cloisite 15A pokazuje difrakcijski maksimum pri  $q$  vrijednosti  $2,03 \text{ nm}^{-1}$  što odgovara međuslojnoj udaljenosti  $d_{001}=3,09 \text{ nm}$  (tablica 9). Drugi manji difrakcijski maksimum nalazi se pri  $q$  vrijednosti  $5,01 \text{ nm}^{-1}$  koji odgovara međuslojnoj udaljenosti  $d=1,25 \text{ nm}$ . Svi pripremljeni nanokompoziti s Cloisite 15A pokazuju povećanje međuslojne udaljenost  $d_{001}$  na oko  $3,3 \text{ nm}$ . Povećanje razmaka upućuje da je nastupila interkalacija lanaca PEO3 u međuslojeve nanopunila. Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu nanokompozita PEO3/Cloisite 15A pokazuju prisutnost i drugih manjih maksimuma raspršenja. Maksimumi raspršenja koji se pojavljuju pri  $q$  vrijednostima oko  $4 \text{ nm}^{-1}$  potječu od međuslojne udaljenosti  $d_{002}$ .<sup>136,162</sup> Položaj difrakcijskih maksimuma pri  $q$  vrijednosti oko  $3,3 \text{ nm}^{-1}$  upućuje na taktoide prisutne u uzorcima. Prisutnosti taktoida potvrđena je primjenom CT analize za uzorak nanokompozita PEO3/15A 80/20.

Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/20A korigirane za Lorentzovu korekciju prikazane su na slici 30. Čisti Cloisite 20A pokazuje difrakcijski maksimum pri  $q$  vrijednosti  $2,46 \text{ nm}^{-1}$  (slika 26) što odgovara međuslojnom razmaku od  $2,56 \text{ nm}$  (tablica 10). Iz krivulja raspršenja X-zraka uočava se da dodatkom Cloisite 20A u polimernu matricu PEO3 dolazi do promjene položaja difrakcijskog maksimuma Cloisite 20A prema nižim vrijednostima  $q$ . Posljedično, rastu vrijednosti međuslojne udaljenosti  $d_{001}$  na oko  $3,3 \text{ nm}$  neovisno o koncentraciji punila. Navedeno ukazuje na interkalaciju PEO3. Krivulje raspršenja pokazuju prisutnost drugog malog difrakcijskog maksimuma oko  $3,9 \text{ nm}^{-1}$  koji odgovara međuslojnoj udaljenosti  $d_{002}$  od oko  $1,60 \text{ nm}$  (slika 30). Uzorak sastava 10/90 pokazuje difrakcijski maksimum pri vrijednosti  $q=2,42 \text{ nm}^{-1}$  koja je bliska  $q$  vrijednosti čistog Cloisite 20A što upućuje na prisutnost taktoida.

Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/25A korigirane za Lorentzovu korekciju prikazane su na slici 31. Čisti Cloisite 25A pokazuje difrakcijski maksimum pri  $q$  vrijednosti  $3,16 \text{ nm}^{-1}$  koji odgovara međuslojnoj udaljenosti od  $1,99 \text{ nm}$  (slika 26, tablica 11). U nanokompozitima s udjelom Cloisite 25A u rasponu od 10 do 90 mas. % uočava se porast međuslojne udaljenosti od  $2,75 \text{ nm}$  za kompozit s 10 mas. % nanopunila do vrijednosti od  $2,65 \text{ nm}$  za nanokompozit



pripravljen s 90 mas. % nanopunila. Navedeno povećanje  $d_{001}$  razmaka upućuje na interkalaciju PEO3 (slika 31, tablica 11). Krivulje raspršenja X-zraka uzoraka s više od 80 mas. % punila pokazuju prisutnost drugog difrakcijskog maksimuma koji upućuju na prisutnost taktoida. Tako se difrakcijski maksimum pojavljuje pri  $3,53 \text{ nm}^{-1}$  za uzorak sastava 20/80, odnosno  $3,5 \text{ nm}^{-1}$  za uzorak sastava 10/90 te odgovaraju međuslojnoj udaljenosti od 1,78 nm odnosno 1,8 nm. Difrakcijski maksimum koji se pojavljuje pri  $q$  vrijednosti oko  $4,5 \text{ nm}^{-1}$  odgovara međuslojnoj udaljenosti  $d_{002}$ . Nanokompoziti s preko 60 mas. % nanopunila pokazuju blago smanjenje međuslojne udaljenosti što upućuje da se radi o graničnoj vrijednosti ili zasićenju sustava s Cloisite 25A.

Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/93A korigirane za Lorentzovu korekciju prikazane su na slici 32. Čisti Cloisite 93A pokazuje difrakcijski maksimum pri  $q$  vrijednosti  $2,59 \text{ nm}^{-1}$  koji odgovara međuslojnoj udaljenosti od 2,42 nm (slika 26, tablica 12). U sustavu nanokompozita PEO3/93A u kojima je sadržaj nanopunila u rasponu od 10 do 90 mas. % uočava se pomak vrijednosti međuslojne udaljenosti od 3,24 nm za nanokompozit s 10 mas. % Cloisite 93A do vrijednosti od 2,41 nm za nanokompozit s 90 mas. % Cloisite 93A. Nanokompoziti PEO3/93A pokazuju difrakcijski maksimum Cloisite 93A pri nižim  $q$  vrijednostima (izuzetak je nanokompozit sastava 10/90), odnosno povećanje međuslojne udaljenosti što ukazuje na interkalaciju PEO3 (slika 32, tablica 12). Krivulje raspršenja X-zraka uzoraka pokazuju prisutnost drugog malog difrakcijskog maksimuma koji se nalazi na  $q$  vrijednosti u rasponu od  $3,61 - 3,90 \text{ nm}^{-1}$  ovisno sastavu nanokompozita što odgovara međuslojnom razmaku od 1,74 – 1,61 nm. Pozicija navedenih maksimuma raspršenja potječe od međuslojne udaljenosti  $d_{002}$ .<sup>136,162</sup>

Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita PEO3/30B korigirane za Lorentzovu korekciju prikazane su na slici 33. Krivulja raspršenja čistog Cloisite 30B pokazuje difrakcijski maksimum pri  $q$  vrijednosti  $3,48 \text{ nm}^{-1}$  koji odgovara međuslojnoj udaljenosti od 1,81 nm (slika 26, tablica 13). Krivulje raspršenja X-zraka nanokompozita PEO3/30B sadrže difrakcijski maksimum na pozicijama koje odgovaraju povećanim vrijednostima međuslojnih udaljenosti u odnosu na čisti Cloisite 30B (slika 33, tablica 13). Vrijednosti međuslojne udaljenosti  $d_{001}$  kreću se od 2,32 nm do 2,82 nm ovisno o koncentraciji punila. Najveća međuslojna udaljenost od 2,82 nm zabilježena je za uzorak s 10 mas. % Cloisite 30B nakon čega se uočava trend smanjenja. Drugi difrakcijski maksimum nalazi se na poziciji oko 3,6 nm koji odgovara međuslojnoj udaljenosti oko 1,7 nm. Prisutnost ovih difrakcijskih maksimuma upućuje

na postojanje taktoida. Niže  $d$  vrijednosti u odnosu na čisti Cloisite 30B upućuju na nastanak nekih konformacijskih promjena organskih dijelova kationa u međuslojnom prostoru punila.

Rezultati ukazuju na značajan utjecaj vrste nanopunila na konačnu strukturu nanokompozita. Prisutnost difrakcijskih maksimuma i vrijednosti međuslojnih udaljenosti pokazuju da organogлина nije raslojena u polimernoj matrici. Naprotiv, povećanje međuslojne udaljenosti  $d_{001}$  ukazuje na interkalaciju polimera iz taljevine između slojeva montmorilonita. S obzirom na jednak način pripreme nanokompozita za sve ispitane uzorke razlika u nastaloj nanostrukтури može se prvenstveno pripisati razlikama u vrsti glina, odnosno njenim modifikatorima. Rezultati pokazuju da nedostatak organskog modifikatora u međuslojnom razmaku NaMMT –u dovodi do najmanjeg povećanja međuslojnog razmaka. Stoga se upotreba organskog modifikatora čini poželjnom kod pripreme nanokompozita s PEO3. Ipak, ne treba zanemariti kemijsku strukturu modifikatora budući da struktura nanokompozita ovisi o kompatibilnosti modifikatora i matrice.

### 5.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Primjena infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom može poslužiti kao neizravan dokaz nastanka interkalirane strukture nanokompozita. Postojanje interakcija između polimera i nanopunila istraženo je analizom pomaka valnih brojeva ili proširenja karakterističnih vrpca te izostankom postojećih ili nastankom novih.<sup>174</sup>

Također, ispitan je utjecaj nanopunila na konformacijske promjene PEO-a. Poznato je da PEO ima helikoidalnu strukturu u kristalnom stanju. Polimerni lanci PEO-a čine sedam  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  jedinica s dva zavoja heliksa. Prema Aranda i Ruiz-Hitzky<sup>168,183</sup> prisutnost *gauche* konformacije  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  skupina potrebne za helikoidalnu strukturu PEO-a potvrđuju: a) prisutnost vrpca pri  $945\text{ cm}^{-1}$  i  $850\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju  $\text{CH}_2$  njihovim vibracijama i b) odsutnost vrpce pri  $1320\text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje  $\text{CH}_2$  vibraciji u *zigzag* konformaciji.<sup>184</sup>

FTIR spektri PEO3, čistih nanopunila i istraživanih nanokompozita pripremljenih s različitim punilima prikazani su na slikama 34 – 40, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca prikazani su u tablicama 14 – 20 (oznake u tablicama označuju  $\nu$  – istezanje,  $\delta$  – savijanje  $\tau$  – uvijanje i  $\omega$  – savijanje izvan ravnine).

Slika 34 prikazuje FTIR spektre čistog PEO3 i NaMMT te nanokompozita PEO3/NaMMT. Uočene su značajne razlike FTIR spektara nanokompozita PEO3/NaMMT u odnosu na čiste komponente. NaMMT u području  $3700 - 3000\text{ cm}^{-1}$  pokazuje vrpce koja odgovaraju istezanju  $-\text{OH}$  skupina pri čemu vrpca pri  $\sim 3624\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na postojanje izolirane  $-\text{OH}$  skupine, a vrpca pri  $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na  $-\text{OH}$  skupine vezane vodikovim vezama. Vrpca koja se javlja pri  $1635\text{ cm}^{-1}$  odgovara savijanju  $-\text{O}-\text{H}$  veze molekule vode.

Vrpce pri  $3624\text{ cm}^{-1}$  koja potječe iz NaMMT-a nema u uzorku PEO3/NaMMT s 10 mas. % NaMMT. Razlog su vjerojatno interakcije između kisikovih atoma segmenata PEO3 i slobodnih  $-\text{OH}$  skupina glinenih slojeva preko vodikovih veza.

FTIR spektar čistog PEO3 u području  $3700 - 3000\text{ cm}^{-1}$  pokazuje vrpcu centriranu na  $\sim 3403$  kao posljedicu prisutne vlage zbog njegove hidrofilne prirode. Nadalje, pokazuje široku vrpcu velikog intenziteta u području  $3000 - 2750\text{ cm}^{-1}$  podijeljenu pri  $2876\text{ cm}^{-1}$  i  $2858\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju simetričnom  $\text{CH}_2$  istezanju. Interkaliranjem PEO3 u slojeve gline ova vrpca pokazuje manji intenzitet. U uzorcima s više od 10 mas. % NaMMT iščezava vrpca na  $2858\text{ cm}^{-1}$ . Također, karakteristična vrpca asimetričnog  $\text{CH}_2$  istezanja

pri  $2944\text{ cm}^{-1}$  pomiče se na  $2947\text{ cm}^{-1}$ , a iznad 40 mas. % nanopunila nestaje. Pojavljuje se vrpca  $\text{CH}_2$  asimetričnog istezanja pri  $2914\text{ cm}^{-1}$ . Razlog uočenim pomacima valnih brojeva karakterističnih vrpca može biti interkalacija PEO u slojeve montmorilonita.<sup>109</sup>

Važne promjene zabilježene su u području između  $1500$  i  $800\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca savijanja  $\text{CH}_2$  skupine pri  $1455\text{ cm}^{-1}$  koja potječe iz PEO3 nestaje dodatkom nanopunila preko 60 mas. %. Vrpca pri  $1413\text{ cm}^{-1}$  nestaje u nanokompozitima s više od 20 mas. % NaMMT, dok se vrpce prisutne u PEO3 pri  $1341\text{ cm}^{-1}$  pomiču prema višim valnim brojevima u interkaliranim nanokompozitima ( $1350\text{ cm}^{-1}$  za uzorak s 80 mas. % NaMMT). Intenzitet vrpca pri  $1278\text{ cm}^{-1}$  i  $1241\text{ cm}^{-1}$  koje potječu iz PEO3 značajno se smanjuje dodatkom NaMMT-a te se spajaju u jedan vrpcau pri  $1248\text{ cm}^{-1}$  u nanokompozitima s više od 70 mas. % NaMMT-a (tablica 14). Slične promjene uočili su Manóratne i sur. uz zaključak da se radi o ion – dipolnim interakcijama kationa u međusloju i kisikovih atoma ponavljajućih jedinica etilen-oksida.<sup>185</sup> Vrpca pri  $1144\text{ cm}^{-1}$  nestaje dodatkom NaMMT-a većim od 40 mas. %. Vrpca pri  $1091\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara C-O-C asimetričnom istezanju u čistom PEO3 u nanokompozitima pomiče se prema većim valnim brojevima i nestaje dodatkom NaMMT-a većim od 40 mas. %. Nakon toga pojavljuje se vrpca na  $1113\text{ cm}^{-1}$  koja potječe iz NaMMT-a. Nadalje, vrpca C-O istezanja iz PEO3 na  $1058\text{ cm}^{-1}$  nestaje u nanokompozitima s više od 10 mas. % NaMMT-a. Navedeno upućuje na promjenu kristalnosti PEO3. Promjene u nanokompozitima pokazuju i vrpce na  $945\text{ cm}^{-1}$  i  $840\text{ cm}^{-1}$  koje upućuju na helikoidalnu strukturu u čistom PEO3. Smanjuje se intenzitet vrpce pri  $944\text{ cm}^{-1}$  već dodatkom 10 mas. % NaMMT-a, a daljnjim dodatkom punila stapa i iščezava u novonastaloj širokoj vrpcau, dok je vrpca pri  $840\text{ cm}^{-1}$  pomaknuta na  $846\text{ cm}^{-1}$ . Ovo ukazuje da je helikoidalna struktura u nanokompozitima narušena kao rezultat interkalacije.<sup>134</sup> Promjene u kristalnosti potvrđuje i DSC analiza.

FTIR spektri čistog PEO3 i Cloisite 10A te nanokompozita PEO3/10A prikazani su na slici 35. FTIR spektri nanokompozita PEO3/10A pokazuju izraženu vrpcau pri  $3630\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara istezanju -OH skupine iz gline. Smanjenje intenziteta navedene vrpce u nanokompozitima s 10 mas. % Cloisite 10A u odnosu na čisti Cloisite 10A ukazuje na interakciju kisika iz PEO s -OH skupinama iz gline. Međutim, PEO3 istovremeno stupa u interakciju s kationima u međuslojevima gline te njihova interakcija prevladava dodatkom nanopunila preko 40 mas. % zbog čega dolazi do ponovnog povećanja intenziteta vrpce pri  $3630\text{ cm}^{-1}$  (tablica 15).

Značajne promjene uočavaju se u području od 3000 – 2750  $\text{cm}^{-1}$ . U nanokompozitima PEO3/10A uočeno je da se intenzitet vrpce  $\text{CH}_2$  asimetričnog istezanja koja potječe iz PEO3 pri 2944  $\text{cm}^{-1}$  smanjuje dodatkom Cloisite 10 A te je dodatkom 50 mas. % Cloisite 10A pomaknuta na 2951  $\text{cm}^{-1}$ . Također, vrpca  $\text{CH}_2$  asimetričnog istezanja karakteristična za čisti Cloisite 10A koja se pojavljuje pri 2921  $\text{cm}^{-1}$  u nanokompozitima se pomiče prema nižim vrijednostima. Navedeno ukazuje na ion-dipolne interakcije međuslojnog kationa i kisikovog atoma iz PEO3. U području 1200 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  triplet koji karakterizira kristalnu strukturu PEO3 pokazuje promjene već dodatkom 10 mas. % Cloisite 10A. Dodatkom nanopunila vrpca koja se pripisuje C-O-C istezanju pri 1144  $\text{cm}^{-1}$  pomiče se prema 1146  $\text{cm}^{-1}$ , a vrpca pri 1091  $\text{cm}^{-1}$  pomiče se na 1098  $\text{cm}^{-1}$ . Najveća promjena zabilježena je kod vrpce C-O istezanja pri 1058  $\text{cm}^{-1}$  koja se pomiče na 1038  $\text{cm}^{-1}$  dodatkom 10 mas. % Cloisite 10A. Ujedno dolazi do proširivanja navedenih vrpca i spajanja u jednu vrpcu. Dodatkom Cloisite 10A intenzitet vrpce pri 840  $\text{cm}^{-1}$  se znatno smanjuje dok vrpca pri 944  $\text{cm}^{-1}$  nestaje nakon 70 mas. % Cloisite 10A. Navedeno upućuje da je helikoidalna struktura PEO3 narušena kao rezultat interkalacije.<sup>159</sup>

FTIR spektri čistog PEO3 i Cloisite 15A i nanokompozita PEO3/15A prikazani su na slici 36. Vrpce koje odgovaraju  $\text{CH}_2$  istezanju prisutne u području 3000 – 2750  $\text{cm}^{-1}$  u nanokompozitima pokazuju promjene u odnosu na čiste komponente (tablica 16) . Smanjuje se intenzitet vrpce pri 2876  $\text{cm}^{-1}$  koja potječe iz PEO3 i konačno nestaje dodatkom preko 60 mas. % Cloisite 15A. U nanokompozitima se pojavljuju vrpce iz Cloisite 15A koje se nalaze pri 2918  $\text{cm}^{-1}$  i pri 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce  $\text{CH}_2$  asimetričnog istezanja izvorno prisutne u PEO3 pri 2737  $\text{cm}^{-1}$  i 2693  $\text{cm}^{-1}$  javljaju se uz manji intenzitet u nanokompozitima pri 2739  $\text{cm}^{-1}$  i 2695  $\text{cm}^{-1}$  te potpuno nestaju također dodatkom 60 mas. % Cloisite 15A. Među vrpcama koje se odnose na  $\text{CH}_2$  simetrično savijanje izvan ravnine, a koje se pojavljuju u području 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$  uočena je promjena vrpce pri 1415  $\text{cm}^{-1}$  koja se pomiče na 1417  $\text{cm}^{-1}$  u nanokompozitima s više od 60 mas. % Cloisite 15A. Ostale vrpce u ovom području se proširuju dodatkom Cloisite 15A i smanjuje im se intenzitet uz blagi pomak prema višim valnim brojevima. Vrpca pri 1455  $\text{cm}^{-1}$  je odsutna u nanokompozitima s više od 70 mas. % Cloisite 15A. Ova zapažanja su uočena i ranije u istraživanjima Shenna i sur. i mogu se pripisati ion-dipolnim interakcijama međuslojnog kationa gline i kisikovog atoma iz PEO.<sup>186</sup> Nadalje, vrpce koje ukazuju na postojanje kristalne strukture PEO3 pri 1144  $\text{cm}^{-1}$ , 1091  $\text{cm}^{-1}$  i 1058  $\text{cm}^{-1}$  u nanokompozitima pokazuju promjene dodatkom Cloisite 15A. Iako

prisutna i pri višim udjelima nanopunila, vrpca pri  $1144\text{ cm}^{-1}$  dodatkom Cloisite 15A smanjuje intenzitet dok vrpce pri  $1091\text{ cm}^{-1}$  i  $1058\text{ cm}^{-1}$  nestaju dodatkom 20 mas. % odnosno 10 mas. % Cloisite 15A. U istom području pojavljuju se vrpce iz Cloisite 15A koje se preklapaju s vrpca iz PEO3. Helikoidalna konformacija prisutna u čistog PEO3 je narušena. Na to ukazuju vrpca pri  $840\text{ cm}^{-1}$  iz čistog PEO3 koja je u nanokompozitima pomaknuta prema valnom broju  $844\text{ cm}^{-1}$  (za uzorke s 90 mas. % Cloisite 15A) i vrpca pri  $945\text{ cm}^{-1}$  koja nestaje dodatkom 50 mas. % nanopunila (tablica 16).

Slika 37 prikazuje FTIR spektre čistog PEO3 i Cloisite 20A te nanokompozite PEO3/20A koji govore o utjecaju dodatka Cloisite 20A na strukturu PEO3. Čisti Cloisite 20A pokazuje vrpce koje se pripisuju istezanju  $\text{-OH}$  skupine u silikatu pri  $3625\text{ cm}^{-1}$ , savijanju  $\text{-OH}$  veze pri  $1643\text{ cm}^{-1}$ , vibracijama istezanja  $\text{Si-O-Si}$  veze iz silikata pri  $998\text{ cm}^{-1}$  i  $\text{Al-OH-Al}$  deformaciji pri  $913\text{ cm}^{-1}$ . Vrpce koje se pojavljuju u organoglinama, a nisu prisutne u  $\text{Na}^+$  montmorilonitu su vrpce pri  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2849\text{ cm}^{-1}$ ,  $1467\text{ cm}^{-1}$ . Ove vrpce su vezane za  $\text{CH}$  vibracije  $\text{CH}_2$  skupina iz kemijske strukture surfaktanta (asimetrično istezanje, simetrično istezanje i savijanje).<sup>187</sup> U nanokompozitima PEO3/20A vrpce pri  $3625\text{ cm}^{-1}$  i  $3403\text{ cm}^{-1}$  dodatkom nanopunila mijenjaju intenzitet. Dodatkom Cloisite 20A PEO-u uočene su promjene u FTIR spektru PEO-a. U području valnih brojeva od  $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  dublet pri  $2876\text{ cm}^{-1}$  i  $2858\text{ cm}^{-1}$  iz PEO3 se transformira u triplet pri  $2918\text{ cm}^{-1}$ ,  $2886\text{ cm}^{-1}$  i  $2853\text{ cm}^{-1}$  u nanokompozitu već dodatkom 10 mas. % Cloisite 20A (tablica 17). Vrpca se ponovo pretvara u dobro definirani dublet pri dodatku više od 60 mas. % Cloisite 20A, dok vrpca koja potječe iz PEO3 nestaje. Dublet pri  $2360\text{ cm}^{-1}$  i  $2340\text{ cm}^{-1}$  koji se pojavljuje se u nekim uzorcima potječe od  $\text{CO}_2$  iz zraka. Vrpce različitih  $\text{CH}_2$  vibracija koje se pojavljuju u području od  $1500\text{ do }1200\text{ cm}^{-1}$  dodatkom Cloisite 20 A smanjuju intenzitet, a pri višim udjelima se spajaju (tablica 17). Uočene promjene ukazuju na interakcije međuslojnog kationa iz gline i PEO3. Nadalje, zabilježene su promjene u području valnih brojeva vrpce vezanih za kristalnu fazu u PEO3. Tako se dodatkom Cloisite 20A vrpce pri  $1144\text{ cm}^{-1}$  smanjuje intenzitet, dok vrpce pri  $1091\text{ cm}^{-1}$  i pri  $1058\text{ cm}^{-1}$  nestaju dodatkom preko 20 mas. %, odnosno 10 mas. % Cloisite 20A. Utjecaj Cloisite 20A na promjenu konformacije PEO3 može se pratiti promjenama valnih brojeva vrpce pri  $840\text{ cm}^{-1}$  i  $945\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca pri  $840\text{ cm}^{-1}$  pri udjelima Cloisite 20A većim od 80 mas. % pomiče se prema višim valnim brojevima, ali moguće je da je došlo do preklapanja s vrpcom  $\text{Al-O-H}$  istezanja u silikatnim slojevima izvorno prisutnom u montmorilonitu pri  $846\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca pri  $945$

$\text{cm}^{-1}$  nestaje pri udjelima većim od 50 mas. % nanopunila. Navedeno ukazuje na narušavanje helikoidalne konformacije PEO3 ili njeno istezanje ako još uvijek postoji.<sup>186</sup>

Slika 38 prikazuje FTIR spektre čistog PEO3 i Cloisite 25A te nanokompozita PEO3/Cloisite 25A. Promjene valnih brojeva karakterističnih vrpca vibracija istezanja  $\text{CH}_2$  skupine iz PEO3 koje se pojavljuju u području od  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  mogu upućivati na interkalaciju PEO lanaca unutar glinenih slojeva. FTIR spektar nanokompozita PEO3/Cloisite 25A pokazuje da se dodatkom Cloisite 25A vrpca pri  $2876\text{ cm}^{-1}$  iz PEO3 pomiče prema višim vrijednostima valnih brojeva, dok se vrpca pri  $2858\text{ cm}^{-1}$  u nanokompozitima pojavljuje pri nižim vrijednostima valnih brojeva (tablica 18).

Važne promjene koje upućuju na interakciju punila i polimera uočene su i u području od  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  (tablica 18). Vrpca pri  $1415\text{ cm}^{-1}$  i vrpca pri  $1455\text{ cm}^{-1}$  koja potječe iz čistog PEO3 nestaje dodatkom preko 40 mas. %, odnosno preko 70 mas. % Cloisite 25A. U području C-O-C istezanja uočava se da je vrpca pri  $1145\text{ cm}^{-1}$  smanjenog intenziteta, a vrpca pri  $1091\text{ cm}^{-1}$  iz PEO3 nestaje dodatkom 20 mas. % Cloisite 25A. U nanokompozitima vrpca C-O istezanja pri  $1058\text{ cm}^{-1}$  nije prisutna. Uočene promjene ukazuju da dodatak Cloisite 25A utječe na kristalnost PEO-a. Nadalje, vrpca  $\text{CH}_2$  savijanja iz čistog PEO3 pri  $944\text{ cm}^{-1}$  nestaje dodatkom nanopunila preko 60 mas. %, dok se vrpca pri  $840\text{ cm}^{-1}$  pomiče na  $843\text{ cm}^{-1}$  što pokazuje da dolazi do narušavanja helikoidalne konformacije PEO-a.

Slika 39 prikazuje FTIR spektre čistog PEO3 i Cloisite 93A te nanokompozita PEO3/93A. Vrpca pri  $3627\text{ cm}^{-1}$  koja potječe iz Cloisite 93A dodatkom 10 mas. % nanopunila nestaje, a daljnjim dodatkom punila ponovo se pojavljuje. Navedeno ukazuje na interakciju kisika iz PEO3 s -OH skupinama iz gline. Istovremeno se intenzitet vrpce koja odgovara -OH savijanju smanjuje što ukazuje na zamjenu molekula vode s molekulama PEO3 te posljedično i na interkalaciju PEO3 unutar slojeva Cloisite 93A. U području valnih brojeva  $3000\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$  vrpca koja odgovara istezanju  $\text{CH}_2$  skupine iz PEO3 pri  $2876\text{ cm}^{-1}$  nestaje dodatkom Cloisite 93A preko 30 mas. %. Pojavljuje se vrpca asimetričnog istezanju  $\text{CH}_2$  skupine pri  $2922\text{ cm}^{-1}$  iz Cloisite 93A koja je pomaknuta prema nižim valnim brojevima. Navedeno navodi na zaključak o postojanju interakcija kationa u međusloju gline i polimera. U području valnih brojeva  $1500 - 1200\text{ cm}^{-1}$  uočene su promjene slične kao i u ostalim nanokompozitima s organski modificiranim montmorilonitima. Intenzitet vrpce koje odgovaraju različitim  $\text{CH}_2$  vibracijama navedenim u tablici 19 smanjuje se i one se

spajaju pri višim udjelima gline. To se događa zbog prostornog ograničenja polimera u međuslojevima gline. Dodatkom više od 30 mas. % Cloisite 93A nestaje vrpca  $\text{CH}_2$  simetričnog savijanja izvan ravnine pri  $1413\text{ cm}^{-1}$  te dodatkom više od 70 mas. % Cloisite 93A nestaje vrpca pri  $1455\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara  $\text{CH}_2$  savijanju. U području valnih brojeva  $1200\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$  u kojem su zabilježene vrpce C-O-C istezanja i C-O istezanja u čistom PEO3, u nanokompozitima dolazi do smanjenja intenziteta vrpce pri  $1144\text{ cm}^{-1}$  i nestajanja vrpce pri  $1091\text{ cm}^{-1}$  i  $1058\text{ cm}^{-1}$  vezanih za kristalnu fazu u PEO3 (tablica 19). Dodatak Cloisite 93A utječe i na konformaciju PEO3 što potvrđuju nestanak vrpce  $\text{CH}_2$  njihovih vibracija pri  $944\text{ cm}^{-1}$  dodatkom više od 50 mas. % Cloisite 93A te pomak vrpce pri  $841\text{ cm}^{-1}$  na  $844\text{ cm}^{-1}$  pri višim udjelima punila.

FTIR spektri čistog PEO3 i Cloisite 30B te nanokompozita PEO3/30B prikazani su na slici 40. U nanokompozitima dodatkom Cloisite 30B u području  $3000 - 2700\text{ cm}^{-1}$  dolazi do pojave vrpce asimetričnog  $\text{CH}_2$  istezanja pri  $2918\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara pomaknutoj vrpce pri  $2924\text{ cm}^{-1}$  iz Cloisite 30B (tablica 20). Intenzitet vrpce koja potječe iz čistog PEO3 pri  $2876\text{ cm}^{-1}$  se smanjuje dodatkom nanopunila i potpuno nestaje dodatkom Cloisite 30B većim od 70 mas. %. U području valnih brojeva  $1500 - 1200\text{ cm}^{-1}$  smanjenje intenziteta karakterističnih vrpce  $\text{CH}_2$  savijanja i  $\text{CH}_2$  simetričnog savijanja izvan ravnine upućuju na ion-diplone interakcije kationa iz međusloja i kisika iz PEO3. Potvrđuju to nestajanje vrpce pri  $1413\text{ cm}^{-1}$  dodatkom preko 20 mas. % te vrpce pri  $1455\text{ cm}^{-1}$  dodatkom preko 70 mas. % Cloisite 30B. Dodatak nanopunila dovodi do promjene u kristalnoj strukturi PEO3 što potvrđuje vrpca pri  $1144\text{ cm}^{-1}$  koja se proširuje i na kraju nestaje dodatkom više od 70 mas. % Cloisite 30B. Vrpca C-O-C istezanja iz PEO3 pri  $1091\text{ cm}^{-1}$  nestaje dodatkom više od 10 mas. % nanopunila, a vrpca pri  $1058\text{ cm}^{-1}$  nestaje ili se moguće preklapa s vrpcom iz spektra Cloisite 30B koja odgovara Si-O-Si istezanju. Utjecaj na helikoidalnu konformaciju potvrđuju i nestanak vrpce pri  $944\text{ cm}^{-1}$  dodatkom više od 60 mas. % Cloisite 30B te pomak vrpce pri  $840\text{ cm}^{-1}$  iz čistog PEO3 na  $846\text{ cm}^{-1}$  u nanokompozitu s 90 mas. % nanopunila.

Analizom spektara može se zaključiti da je ostvarena interakcija ispitivanih punila i polimera što ukazuje na interkalaciju PEO-a u međuslojeve ispitivanih montmorilonita. Naizraženiji utjecaj u smislu narušavanja kristalnosti i interakcija PEO-a i montmorilonita pokazao je NaMMT na što ukazuju promjene u nanokompozitima u odnosu na čiste komponente.



#### 5.1.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) istraživani su utjecaj vrste i količine nanopunila, natrijevog montmorilonita i različitih organski modificiranih montmorilonita na toplinska svojstva i kristalnost poli(etilen-oksida) u polimernim nanokompozitima.

Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja svih analiziranih uzoraka prikazane su na slikama 41 – 47. Iz njih očitane sljedeće toplinske karakteristike: staklišta, talište i toplina taljenja ( $\Delta H_m$ ), kristalište i entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) dane su u tablicama 21 – 27. Staklišta su izražena preko ekstrapolirane početne temperature staklastog prijelaza ( $T_{eig}$ ), temperature na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza ( $T_{mg}$ ) i ekstrapolirane konačne temperature staklastog prijelaza ( $T_{efg}$ ). Tališta su izražena preko ekstrapolirane početne temperature taljenja ( $T_{eim}$ ), temperature u minimumu endoterme taljenja ( $T_{pm}$ ) i ekstrapolirane konačne temperature taljenja ( $T_{efm}$ ). Iz vrijednosti  $\Delta H_m$  izračunat je i stupanj kristalnosti,  $X_c$ , PEO-a (tablice 21 – 27) prema izrazu 14. Utjecaj punila na kristalizaciju PEO3 ispitan je i iz karakteristika DSC krivulja hlađenja. Iz njih određene entalpije kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) i temperature kristalizacije izražene kao ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije ( $T_{eic}$ ), temperatura u maksimumu egzotermne kristalizacije ( $T_{pc}$ ) i ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije ( $T_{efc}$ ) prikazane su u tablicama 21 – 27.

Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PEO3 i NaMMT te nanokompozita PEO3/NaMMT prikazane su na slici 41. Vrijednosti staklišta izražene kao  $T_{eig}$ ,  $T_{mg}$  i  $T_{efg}$  u nanokompozitima PEO3/NaMMT znatnije se ne mijenjaju u odnosu na čisti PEO3 (tablica 21). Slika 41 prikazuje da se kod nanokompozita PEO3/NaMMT s udjelom NaMMT-a do 80 mas. % pojavljuje jedno talište koje predstavlja taljenje kristalne faze PEO-a, nakon čega se endoterme taljenja ne uočavaju. Tablica 21 prikazuje značajke DSC krivulja nanokompozita PEO3/NaMMT iz kojih je vidljivo da se temperature taljenja izražene kao  $T_{eim}$ ,  $T_{pm}$  i  $T_{efm}$  blago snižavaju u nanokompozitima s udjelom NaMMT-a do 50 mas. % nakon čega razlike u temperaturama postaju sve izraženije. Najniže temperature taljenja u odnosu na čisti PEO3 pokazuje uzorak s 80 mas. % NaMMT s razlikama u vrijednostima  $T_{eim}$ ,  $T_{pm}$  i  $T_{efm}$  od 9, 13 i 16 °C. Toplina taljenja ( $\Delta H_m$ ) se također smanjuje povećanjem udjela natrijevog montmorilonita i niža je od topline taljenja čistog PEO-a za sve uzorke PEO3/NaMMT (tablica 21). Iz vrijednosti  $\Delta H_m$  primjenom izraza 14 izračunat je stupanj kristalnosti  $X_c$  PEO3 u

nanokompozitima (tablica 21). Dodatak natrijevog montmorilonita do 80 mas. % značajno snižava stupanj kristalnosti PEO-a nakon čega potpuno nestaje (osim uzorka s 10 mas. % NaMMT u kojem je uočeno povećanje stupnja kristalnosti). PEO u nanokompozitima s udjelom NaMMT do 50 mas. % pokazuje temperature kristalizacije  $T_{\text{eic}}$  i  $T_{\text{pc}}$  blago snižene u odnosu na čisti PEO3, dok se pri višim udjelima NaMMT-a izraženije pomiču prema nižim temperaturama. Vrijednosti  $T_{\text{efc}}$  pokazuju uglavnom povećane vrijednosti do 50 mas. % (osim uzorka s 10 mas. % NaMMT) nakon čega se snižavaju. To znači da se dodavanjem punila proces kristalizacije odgađa što potvrđuje narušenu kristalnost PEO-a.

Toplinske karakteristike i kristalnost ispitivana je i za nanokompozite PEO-a na osnovi organski modificiranih montmorilonita. Rezultati DSC analize prikazani na slikama 42 – 47 i u tablicama 22 – 27 pokazuju da disperzija organski modificiranih glinenih čestica ima značajan utjecaj na toplinske karakteristike PEO3.

Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PEO3 i Cloisite 10A te nanokompozita PEO3/10A prikazane su na slici 42. Vrijednosti staklišta nanokompozita PEO3/Cloisite 10A uglavnom su blago pomaknute prema nižim vrijednostima u odnosu na čisti PEO (tablica 22). Zapažanja mogu biti u korelaciji s interkalacijom polimera u slojeve montmorilonita. Naime, interkalirani polimeri u slojevima montmorilonita ograničavaju segmentno gibanje lanaca. Kao posljedica dolazi do ograničenog snižavanja staklišta.<sup>166</sup> Temperature taljenja izražene kao  $T_{\text{eim}}$ ,  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  snižene su za nanokompozite PEO3/10A u odnosu na čisti PEO3 (tablica 22). Snižene vrijednosti temperatura taljenja ranije su zabilježene kod nanokompozita PEO3 i gline.<sup>142,152</sup> Vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_{\text{m}}$ ) smanjuju se povećanjem udjela Cloisite 10A, što je očekivano s obzirom na smanjenje udjela polimera u njima. Vrijednosti stupnja kristalnosti za uzorke s do 30 mas. % Cloisite 10A se povećavaju, nakon čega se značajnije snižavaju u odnosu na stupanj kristalnosti čistog PEO3 (izuzetak je uzorak PEO3/10A sastava 50/50). Vrijednosti temperature kristalizacije izražene kao  $T_{\text{eic}}$  pokazuju snižene vrijednosti u odnosu na čisti PEO3 za sve uzorke PEO3/10A (tablica 22). Vrijednosti  $T_{\text{pc}}$  i  $T_{\text{efc}}$  dodatkom Cloisite 10A do 30 mas. % niže su od čistog PEO3, nakon čega je uslijedio pomak prema višim vrijednostima.

Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PEO3 i Cloisite 15A te nanokompozita PEO3/15A prikazane su na slici 43. Temperature staklastog prijelaza u nanokompozitima PEO3/15A izražene kao  $T_{\text{eig}}$ ,  $T_{\text{mg}}$ ,  $T_{\text{efg}}$  blago se pomiču prema nižim vrijednostima u odnosu na čisti PEO3 što ukazuje na povećanu

pokretljivost polimernih lanaca. Za uzorke PEO3/15A sastava 40/60, 20/80 i 10/90 staklište nije bilo moguće odrediti (slika 43, tablica 23). Temperature taljenja izražene kao  $T_{\text{eim}}$  ne mijenjaju se značajnije dodatkom punila, dok se vrijednosti  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  kontinuirano snižavaju za nanokompozite s do 50 mas. % Cloisite 15A (izuzetak je uzorak s 40 mas. % punila). Vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_m$ ) za uzorak s 10 mas. % Cloisite 15A povećavaju se u odnosu na čisti PEO3, dok se u ostalim uzorcima smanjuju. Stupanj kristalnosti,  $X_c$  u nanokompozitima PEO3/15A veći je u odnosu na čisti PEO3 dodatkom punila do 60 mas. % nakon čega se bilježi blago snižavanje stupnja kristalnosti. Navedeno pokazuje da Cloisite 15A djeluje kao centar nukleacije i posljedično povećava stupanj kristalnosti u nanokompozitima. Karakteristike DSC krivulja hlađenja pokazuju da dodatak punila uzrokuje snižavanje vrijednosti  $T_{\text{eic}}$ ,  $T_{\text{pc}}$  i  $T_{\text{efc}}$  dodatkom nanopunila u odnosu na čisti PEO3 (izuzetak su uzorci s udjelima nanopunila 70 mas. % i 80 mas. % čije se vrijednosti  $T_{\text{efc}}$  povećavaju).

Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PEO3 i Cloisite 20A te nanokompozita PEO3/20A prikazane su na slici 44. Nanokompoziti PEO3/20A ne pokazuju značajnije promjene temperatura staklastog prijelaza (tablica 24). Uzorak s 10 mas. % pokazuje najveće odstupanje temperatura  $T_{\text{eig}}$ ,  $T_{\text{mg}}$ ,  $T_{\text{efg}}$  u odnosu na čisti PEO s vrijednostima nižim za 4, 5 i 5 °C. U nanokompozitima s više od 50 mas. % Cloisite 20A staklasti prijelaz nije bilo moguće zabilježiti. Temperature taljenja uzorka PEO3/20A sastava 90/10 izražene kao  $T_{\text{eim}}$ ,  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  pokazuju povećane vrijednosti u odnosu na čisti PEO3 (tablica 24). Ostali uzorci nanokompozita PEO3/20A pokazuju vrijednosti  $T_{\text{eim}}$  približno jednake vrijednostima čistog PEO3, dok se vrijednosti  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  smanjuju povećanjem udjela nanopunila. Vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_m$ ) za uzorak s 10 mas. % Cloisite 20A povećavaju se na vrijednost 141,2 J g<sup>-1</sup>, dok se u ostalim uzorcima smanjuju povećanjem nanopunila. Stupanj kristalnosti u uzorcima s do 40 mas. % nanopunila veći je u odnosu na čisti PEO3, nakon čega se daljnjim dodatkom nanopunila bilježi smanjenje stupnja kristalnosti. Cloisite 20A djeluju kao centri nukleacije do određene granične vrijednosti nakon čega kristalnost opada, a punilo ometa proces kristalizacije. Usporedbom utjecaja Cloisite 15A i Cloisite 20A na PEO3 utvrđeno je da PEO3 u nanokompozitima PEO3/15A pokazuje veći stupanj kristalnosti unatoč većoj međuslojnoj udaljenosti Cloisite 15A. Karakteristike DSC krivulja hlađenja pokazuju da se dodatkom nanopunila vrijednosti  $T_{\text{eic}}$ ,  $T_{\text{pc}}$  i  $T_{\text{efc}}$  blago

snižavaju do 40 mas. % nakon čega blago rastu. (izuzetak je  $T_{\text{efc}}$  uzorka PEO3/20A sastava 80/20).

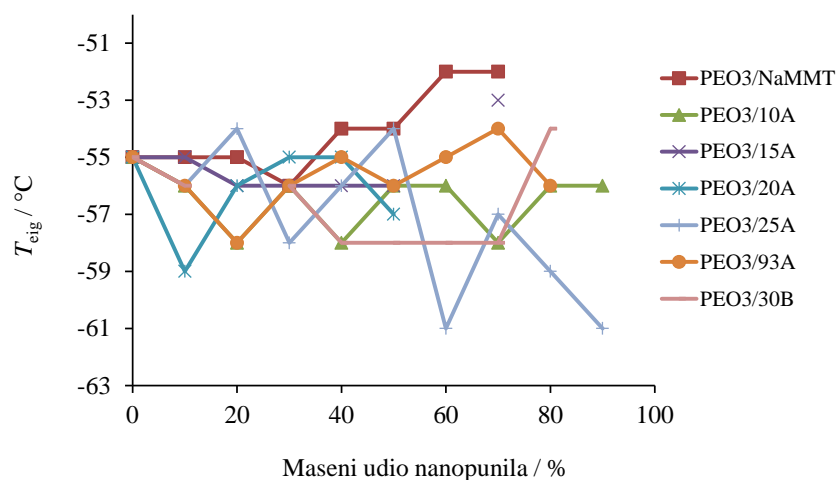
Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PEO3 i Cloisite 25A te nanokompozita PEO3/25A prikazane su na slici 45. Temperature staklastog prijelaza  $T_{\text{eig}}$ ,  $T_{\text{mg}}$ ,  $T_{\text{efg}}$  nanokompozita PEO3/25A prikazane su u tablici 25. Vrijednosti  $T_{\text{eig}}$  dodatkom nanopunila pokazuju blagi pomak prema nižim vrijednostima, dok vrijednosti  $T_{\text{mg}}$  i  $T_{\text{efg}}$  dodatkom punila variraju. Dobivene vrijednosti staklišta rezultat su dvaju suprotstavljenih utjecaja. Naime, s jedne strane povećani udio amorfne faze koji omogućuje povećanu pokretljivost lanaca snižava vrijednosti staklišta dok s druge strane ograničena pokretljivost interkaliranih lanaca povećava temperaturu staklastog prijelaza. Temperature taljenja izražene kao  $T_{\text{eim}}$ ,  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  smanjuju se povećanjem udjela punila do 80 mas. % u odnosu na odgovarajuće vrijednosti čistog PEO3. Vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_{\text{m}}$ ) dodatkom Cloisite 25 A također se smanjuju. Iz njih izračunati stupanj kristalnosti  $X_{\text{c}}$  nanokompozita PEO3/25A uglavnom se smanjuje dodatkom nanopunila. Naime, iz tablice 25 vidljivo je da uzorci sastava 90/10 i sastava 60/40 pokazuju blago povećanje  $X_{\text{c}}$  u odnosu na čisti PEO3. Karakteristike DSC krivulja hlađenja pokazuju da se dodatkom punila vrijednosti  $T_{\text{eic}}$ ,  $T_{\text{pc}}$ ,  $T_{\text{efc}}$  blago snižavaju do 30 mas. % Cloisite 25A nakon čega prestaje trend pada.

Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PEO3 i Cloisite 93A te nanokompozita PEO3/93A prikazane su na slici 46. Temperature staklastog prijelaza  $T_{\text{eig}}$  i  $T_{\text{mg}}$  nanokompozita PEO3/93A snižavaju se značajnije dodatkom do 20 mas. % Cloisite 93A (tablica 26). Vrijednosti  $T_{\text{efg}}$  za sve nanokompozite PEO3/93A veće su od čistog PEO3 osim za uzorak sastava 90/10 (tablica 26). Vrijednosti temperatura taljenja izražene kao  $T_{\text{eim}}$  u nanokompozitima su blago snižene u odnosu na čisti PEO3, dok vrijednosti  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  pokazuju izraženije sniženje povećanjem udjela nanopunila. Vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_{\text{m}}$ ) također se snižavaju povećanjem udjela Cloisite 93A. Svi nanokompoziti PEO3/93A pokazuju povećanje stupnja kristalnosti, osim uzorka PEO3/93A sastava 20/80. Ipak, treba uzeti u obzir da u nanokompozitima s više od 40 mas % dolazi do preklapanja temperaturnog područja taljenja organskog dijela alkilamonijevog kationa i PEO3. Stoga, određeni doprinos toplini taljenja potječe i od alkilamonijevog kationa. Karakteristike DSC krivulja hlađenja pokazuju da se dodatkom punila vrijednosti temperatura kristalizacije izražene kao  $T_{\text{eic}}$  i  $T_{\text{pc}}$  blago snižavaju ili zadržavaju vrijednosti jednake čistom PEO3, dok vrijednosti  $T_{\text{efc}}$  postaju više u odnosu na čisti PEO3.

Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PEO3 i Cloisite 30B te nanokompozita PEO3/30B prikazane su na slici 47. Temperature staklastog prijelaza  $T_{\text{eig}}$ ,  $T_{\text{mg}}$  i  $T_{\text{efg}}$  nanokompozita PEO3/Cloisite 30B snižavaju se dodatkom punila Cloisite 30B (tablica 27, slika 47). Za uzorak PEO3/Cloisite 30B sastava 80/20 nije bilo moguće odrediti staklasti prijelaz. Vrijednosti temperatura taljenja izražene kao  $T_{\text{eim}}$ ,  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  blago se snižavaju. Vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_{\text{m}}$ ) nanokompozita također se smanjuju povećanjem udjela Cloisite 30B. Stupanj kristalnosti nanokompozita PEO3/30B također se smanjuje dodatkom nanopunila, izuzev uzoraka PEO3/30B sastava 90/10 i 70/30. Dobivene vrijednosti rezultat su kompatibilnosti polarnog nanopunila Cloisite 30B s PEO3 i mogu poslužiti kao neizravan dokaz da je došlo do interkalacije. Karakteristike DSC krivulja hlađenja pokazuju da dodatak nanopunila uzrokuje blago sniženje  $T_{\text{eic}}$ ,  $T_{\text{pc}}$  (izuzetak je uzorak PEO3/30B sastava 10/90), dok se temperature  $T_{\text{efc}}$  povećavaju u odnosu na čisti PEO3 osim za uzorke s 20 i 30 mas. % nanopunila.

Usporedba vrijednosti  $T_{\text{eig}}$  dobivenih iz DSC krivulja različitih nanokompozita u ovisnosti o sastavu prikazana je na slici 92. Iz vrijednosti  $T_{\text{eig}}$  uočava se da se vrijednosti staklišta uglavnom snižavaju pri niskim udjelima nanopunila te da su one bliske za sve nanokompozite bez obzira na korišteno nanopunilo. Općenito, promjene vrijednosti staklišta PEO-a u nanokompozitima mogu se povezati s udjelom kristalne faze i specifičnim interakcijama između polimera i punila.  $T_{\text{g}}$  polimera je direktno povezan s makroskopskom viskoznošću amorfne faze. U kristalastim polimerima pokretljivost amorfne faze je ograničena kristalnom fazom. Tako je u kristalastim polimerima  $T_{\text{g}}$  viši u odnosu na  $T_{\text{g}}$  istog, ali potpuno amornog polimera. To znači da snižavanje  $T_{\text{g}}$  može ukazivati na povećanje udjela amorfne faze. S druge strane, poznato je da specifične interakcije između kationa i kisikovih skupina polietera povisuje  $T_{\text{g}}$  polietera. Ispitani uzorci nanokompozita pokazali su slabiji utjecaj dodatka punila na  $T_{\text{g}}$ . Slični rezultati dobiveni su u literaturi.<sup>135,188,189</sup> Razlog upravo može biti spomenuto suprotstavljeno djelovanje s jedne strane povećanog udjela amorfne faze PEO i specifične interakcije između ionskih vrsta i punila (koje mogu smanjiti interakciju kationa i polietera) koje smanjuju  $T_{\text{g}}$  te s druge strane specifičnih interakcija između punila i PEO koje povećavaju  $T_{\text{g}}$ . Također, iz DSC krivulje nekih uzoraka nije bilo moguće odrediti temperature staklastog prijelaza, uglavnom pri višim udjelima punila. Smatra se da su takvi prijelazi preslabi ili preširoki za mjerenje ili je u krajnjem slučaju staklište prigušeno zbog prostornog ograničenja polimera. Ovo je inače uobičajeno ponašanje

polimera interkaliranih u glini. Ova pojava je uočena kod svih nanokompozita s većim udjelima punila.<sup>188</sup>

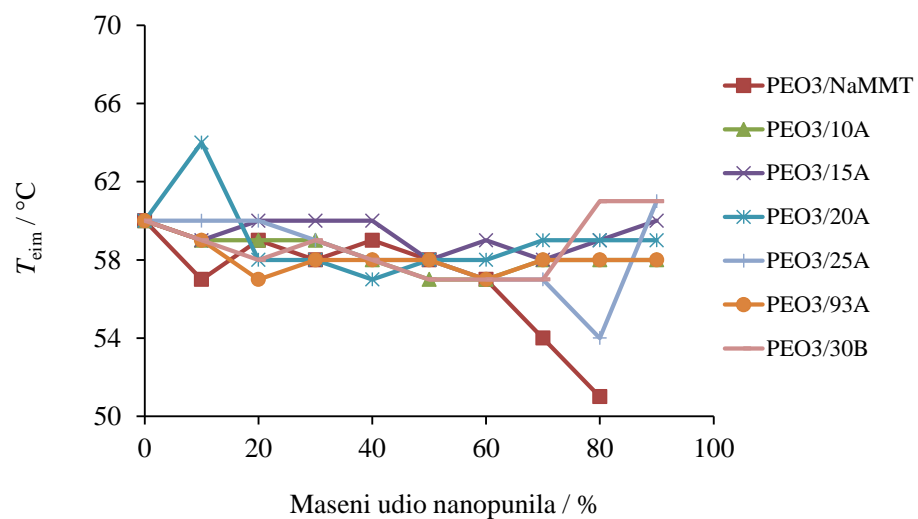


Slika 92. Usporedba ekstrapolirane početne temperature staklastog prijelaza istraživanih nanokompozita

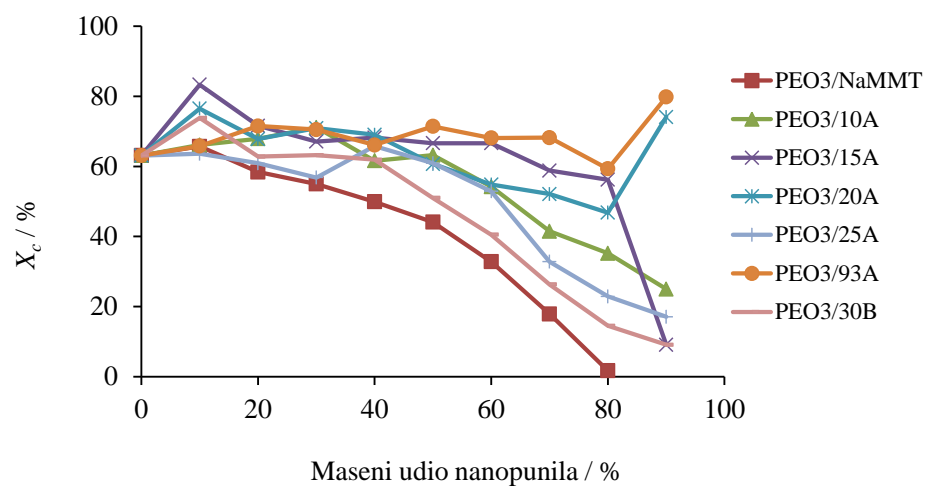
Rezultati su pokazali značajan utjecaj punila na kristalizaciju PEO3. Dodatkom NaMMT-a PEO-u dobiveni rezultati su u skladu s ranije objavljenim, prema kojima uvođenje montmorilonita usporava rast kristala polimera u blizini punila.<sup>75</sup> To je ponašanje suprotno uobičajenom ponašanju kristalastih polimera poput poli(vinil-alkohola), polipropilena i poliamida-6 gdje dodatak punila rezultira heterogenom nukleacijom, potičući nastanak kristala u njihovoj blizini.<sup>75</sup> Ovakvo ponašanje u nanokompozitima na bazi PEO-a potječe od specifičnog djelovanja montmorilonita. Pokazalo se da dodatak malih kationa smanjuje ili potpuno narušava kristalnost PEO-a<sup>59</sup>. Naime, kationi poput  $\text{Na}^+$  i  $\text{Li}^+$  potiču uređenje lanaca u obliku "krunastih etera" koordiniranog kationima. Konformacije krunastih etera odstupaju od helikoidalnih konformacija PEO-a koji se tipično nalaze u kristalima PEO-a u masi i doprinose stvaranju amorfne strukture PEO-a. Drugim riječima, ograničena pokretljivost lanca uzrokovana ograničenom količinom raspoloživog prostora sprječava dio polimernog lanca da ulazi u kristalnu strukturu. Rezultat toga je inhibirajući učinak na kristalizaciju PEO-a i snižavanje ukupnog stupnja kristalnosti. Kao posljedica navedenog nastaju manji sferuliti i manje uređene kristalne lamele koje dokazuju uočene snižene temperature taljenja.<sup>75</sup>

U slučaju dodatka organski modificirane gline dobiveni rezultati ukazuju na drugačiji utjecaj na kristalnost PEO3. Literaturni podaci provedenih istraživanja procesa kristalizacije PEO-a dodatkom modificiranih montmorilonita pokazuju proturječne rezultate. Tako Chen i sur.<sup>151</sup> ističu da dodatak gline u malim količinama povećava kristalnost jer glinene pločice djeluju kao centri nukleacije. Daljnjim dodatkom gline kristalnost se smanjuje uslijed ometanja procesa kristalizacije nasumično orijentiranom glinom. Ratna i sur. su također primijetili početno povećanje kristalnosti dodatkom gline nakon čega slijedi njeno smanjenje.<sup>159</sup> Međutim, Loyens i sur.<sup>153</sup> navode smanjenje kristalnosti, čak i pri koncentraciji gline manjoj od 1 mas. %. Također je zabilježeno da vrsta gline i vrsta modifikatora nema izraženi utjecaj na kristalizaciju matrica PEO-a visokih molekulnih masa, dok je utjecaj značajan kod matrica nižih molekulnih masa.<sup>166</sup>

Ovaj rad podržava rezultate u kojima se stupanj kristalnosti PEO-a povećava pri niskim udjelima organski modificirane gline u nanokompozitima, a potom se daljnjim povećanjem količine nanopunila smanjuje. Početno povećanje  $X_c$  pripisuje se činjenici da čestice gline djeluju kao centri nukleacije i promotori kristalizacije osiguravajući veći broj mjesta nukleacije. Daljnjim dodatkom gline  $X_c$  se smanjuje iz dva moguća razloga: usporavanjem kinetike kristalizacije i blokadom ravnine rasta kristala glinenim česticama.<sup>159</sup> Pri višim koncentracijama glinene čestice zaustavljaju rast lamela u određenom smjeru zbog čega se smanjuje kristalnost. Pretpostavlja se da prisutnost glomaznih kvarternih amonijevih kationa zaklanja glinenu površinu koja sprječava nukleaciju. Ipak uočeni porast stupnja kristalnosti kod određenih nanokompozita i pri većim udjelima gline može biti izravna posljedica veće lamelarne debljine i formiranje uređenijih sferulita koji mogu rezultirati povećanjem ukupnog stupnja kristalnosti. Razlog tome su i vrijednosti temperatura taljenja i temperatura kristalizacije nanopunila koje se značajnije ne mijenjaju u odnosu na čisti PEO3 kako je prikazano na slikama 93 i 95. Također, za različite vrste gline postoji granična vrijednost nanopunila kada maseni udjeli postaju previsoki zbog čega čestice gline ostaju u obliku taktoida što uzrokuje manju prepreku procesu kristalizacije. Kod nekih vrsta se uočavaju i zasebne endoterme taljenja organske komponente alkilamonijevog kationa (Cloisite 15A) ili se preklapaju s endotermama taljenja PEO (Cloisite 20A, Cloisite 93A) što ovisi o organskom modifikatoru prisutnom u strukturi gline.

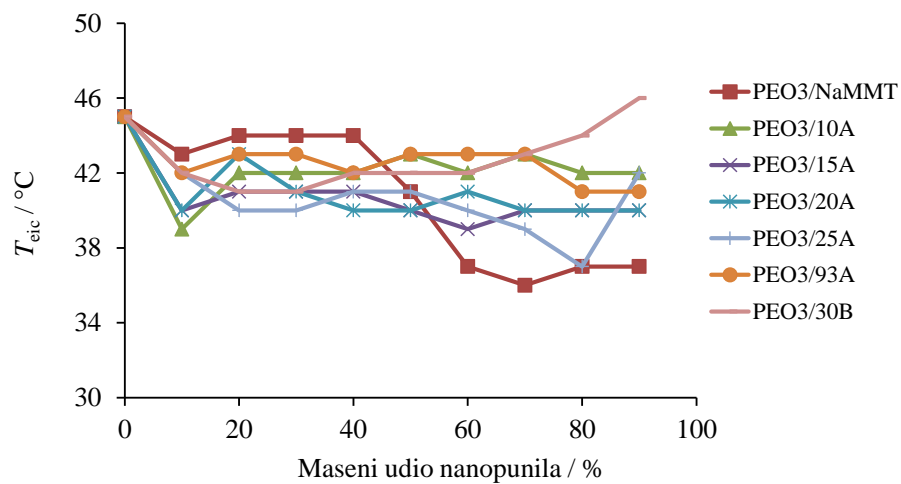


Slika 93. Usporedba ekstrapolirane početne temperature taljenja istraživanih nanokompozita



Slika 94. Usporedba stupnjeva kristalnosti istraživanih nanokompozita





Slika 95. Usporedba ekstrapoliranih početnih temperatura kristalizacije istraživanih nanokompozita

DSC analiza pokazala je različit utjecaj nanopunila na toplinska svojstva i stupanj kristalnosti PEO-a. Stoga se daljnje istraživanje nastavilo s nanopunilom koje je pokazalo najveći potencijal s obzirom na zahtjeve koje elektrolit mora ispunjavati,<sup>164</sup> a to je NaMMT.

### 5.1.5. Termogravimetrija

Dinamička termogravimetrijska analiza (TGA) nanokompozita provedena je u temperaturnom području od 50 do 500 °C u struji dušika ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) brzinom zagrijavanja  $10 \text{ °C min}^{-1}$  pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Perkin Elmer Pyris 1 TGA. Iz TG krivulja određene su sljedeće značajke: temperatura početka razgradnje ( $T^\circ$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ), maksimalna brzina razgradnje ( $R_{\text{max}}$ ), masa pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $m_{\text{max}}$ ) i konačna masa uzorka ( $m_f$ ).

Rezultati dinamičke toplinske razgradnje nanokompozita pripremljenih s PEO3 prikazani su na slikama 48 – 54 i u tablicama 28 – 34. Iz TG i DTG krivulja vidljivo je da se dinamička toplinska razgradnja čistog PEO3 u struji dušika odvija kroz jedan razgradni stupanj u temperaturnom području od 330 – 450 °C. Ranije su Pielichowski i sur. analizirali toplinsku razgradnju PEO-a u neoksidacijskim uvjetima te utvrdili da se odvija kroz jedan glavni razgradni stupanj pri otprilike 400 °C u kojem su glavni niskomolekulni produkti razgradnje etilni alkohol, metilni alkohol, alkeni, neciklički eteri (metoksietan, etoksietan i metoksimetan), formaldehid, acetaldehid, etilen-oksid, voda, CO i CO<sub>2</sub>.<sup>190</sup> Razgradnja PEO-a odvija se kroz statističko cijepanje lanca na C-O i C-C vezama. Toplinska razgradnja počinje na slabim mjestima unutar polimernog lanca koji služe kao početne točke toplinske razgradnje. Proces inicijacije na slabim mjestima karakterizira niska energija aktivacije, koja potom raste.<sup>179</sup>

NaMMT je u ovom temperaturnom području toplinski postojan i ne dolazi do njegove razgradnje (slika 48). Gubitak mase u temperaturnom području 50 – 250 °C može se pripisati dehidraciji, dok se gubitak mase iznad 250 °C može pripisati procesu dehidroksilacije.<sup>181</sup> Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima istraživanja Cervantesa i sur. koji su proveli analizu toplinske razgradnje natrijevog montmorilonita primjenom termogravimetrije u sprezi s FTIR spektroskopijom. Analiza razgradnjom razvijenih plinova čistog Cloisite Na<sup>+</sup> potvrdila je prisustvo vode.<sup>187</sup>

Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje koje govore o utjecaju dodatka nanopunila NaMMT-a na toplinsku postojanost PEO-a prikazane su u tablici 28.

Nanokompoziti PEO3/NaMMT pokazuju manji gubitak mase u području od 50 – 250 °C od čistog NaMMT-a. Ovo je u skladu s rezultatom dobivenim primjenom SAXS analize u kojem se molekule vode smještene između silikatnih listova lako zamjenjuju s polimernim lancima u nanokompozitima tj. dolazi do interkalacije polimera.<sup>6</sup>

Dinamička toplinska razgradnja nanokompozita PEO3/NaMMT prikazana na slici 48 odvija se u jednom stupnju razgradnje. Uzorci PEO3/NaMMT pokazuju povećane vrijednosti temperature početka razgradnje,  $T^\circ$  i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{\max}$  u odnosu na čisti PEO3 dodatkom do 60 mas. % odnosno 50 mas. % nanopunila. Daljnjim dodatkom NaMMT-a pozitivan utjecaj punila na toplinsku postojanost polimernog nanokompozita nestaje. Najveće poboljšanje toplinske postojanosti PEO3 pokazuje nanokompozit s 10 mas. % NaMMT-a s povećanjem  $T^\circ$  u iznosu od 12 °C u odnosu na čisti PEO3 (tablica 28). Maksimalna brzina razgradnje,  $R_{\max}$  dodatkom NaMMT linerano se smanjuje. Svi uzorci razgradnjom daju ostatnu masu  $m_f$  koja proporcionalno raste povećanjem udjela NaMMT-a, što je očekivano s obzirom na njihovu toplinsku postojanost u ovom temperaturnom području (tablica 28). Povećanje temperature razgradnje obično je povezano s barijernim svojstvima nanokompozita u kojima nanopunilo djeluje kao fizička barijera procesu prijenosa hlapljivih produkata razgradnje iz reakcijske zone. S tim je povezana struktura nanokompozita i stupanj disperzije slojeva nanopunila koji direktno utječu na poboljšanja određenog svojstva. Također, razlog mogu biti i specifične interakcije PEO3 i montmorilonita koje povećavaju toplinsku postojanost.<sup>191</sup>

U slučaju dizajniranja toplinski postojanog nanokompozita s organski modificiranim montmorilonitom ključni čimbenik postaje toplinska postojanost organske komponente modificirane gline. Naime, termogravimetrijskom analizom je utvrđeno da organska komponenta organogline započinje raspad pri temperaturama od oko 180 °C u neoksidacijskim uvjetima te njenim povećanjem dolazi do daljnje razgradnje. Stoga je nužno ispitati utjecaj toplinske postojanosti organskog modifikatora i njegov utjecaj na svojstva nanokompozita.<sup>187</sup>

Dinamička toplinska razgradnja Cloisite 10A odvija se u tri glavna stupnja razgradnje (slika 49) pri čemu kao produkti nastaju voda, aromati, alkani, alkeni, aldehidi, karboksilne kiseline i amini. Gubitak mase u području do 150 °C može se pripisati procesu dehidracije i nastanku CO<sub>2</sub> kao produkta. Niska toplinska postojanost Cloisite 10A pripisuje se prisutnosti aromatskih spojeva. Cervantes i sur. su FTIR analizom razgradnih plinova tijekom toplinske razgradnje organogline potvrdili njihovu prisutnost već pri nižim temperaturama razgradnje.<sup>187</sup>

Dinamička toplinska razgradnja nanokompozita PEO3 i Cloisite 10A odvija se u dva stupnja razgradnje što je vidljivo s TG i DTG krivulja na slici 49. Izuzetak je uzorak PEO3/10A sastava 90/10 čija razgradnja se odvija u jednom stupnju. Značajke toplinske

razgradnje nanokompozita PEO3/10A prikazane u tablici 29 pokazuju značajan utjecaj dodatka Cloisite 10A na toplinsku postojanost PEO3. Očituje se kroz snižene vrijednosti temperature početka razgradnje ( $T_1^\circ$ ) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\max 1}$ ) prvog stupnja razgradnje nanokompozita u odnosu na PEO3. Tako je temperatura početka razgradnje  $T_1^\circ$  nanokompozita značajno snižena već pri udjelima  $\geq 20$  mas. %. Cloisite 10A. Za uzorak PEO3/10A sastava 80/20  $T_1^\circ$  niža je za 198 °C, dok je temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{\max 1}$  niža za 205 °C u odnosu na čisti PEO3. Pritom vrijednosti  $m_{f1}$  od svega nekoliko mas. % upućuju na zaključak da prvi stupanj odgovara razgradnji organske komponente alkilamonijevog kationa.<sup>187</sup> Drugi stupanj se može pripisati razgradnji PEO-a čije se temperature razgradnje također smanjuju dodatkom Cloisite 10A i sve su niže od  $T^\circ$  čistog PEO3. Izuzetak je uzorak PEO3/10A sastava 90/10 gdje su navedene temperature bliske vrijednostima PEO3 (tablica 29). Maksimalna brzina razgradnje nanokompozita PEO3/10A,  $R_{\max 2}$  povećava se dodatkom Cloisite 10A do 30 mas. % nakon čega opada. Svi uzorci razgradnjom daju ostatnu masu  $m_{f1}$  koja se smanjuje povećanjem udjela Cloisite 10 A zbog razgradnje organskog modifikatora čiji se sadržaj povećava, dok se  $m_{f2}$  povećava zbog veće toplinske postojanosti punila u odnosu na PEO3 u ovom temperaturnom području (tablica 29). Rezultati pokazuju da Cloisite 10A ima negativan utjecaj na toplinsku postojanost PEO3. Mogući razlozi nepotpune interkalacije hidrofилnog PEO3 su hidrofobna svojstva i manji međuslojni razmak Cloisite 10A. Također, prvi stupanj razgradnje može se pripisati nedostatku jake polarne skupine vezane za amonijev kation u Cloisite 10A što ima za posljedicu relativno slabu interakciju između amonijevog kationa i silikatnih slojeva te je uzrok delaminacije kationa iz silikata.<sup>192</sup>

Slika 50 prikazuje TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO3 i Cloisite 15A te nanokompozita PEO3/15A. Razgradnja čistog Cloisite 15A odvija se u dva stupnja u kojem kao produkti nastaju voda, alkani, alkeni, aldehidi, karboksilne kiseline te amini.<sup>187</sup> Dinamička toplinska razgradnja nanokompozita PEO3/15A do 70 mas. % Cloisite 15A pokazuje jedan stupanj razgradnje, a nanokompoziti s više od 70 mas. % Cloisite 15A dva stupnja razgradnje (slika 50). Značajke dinamičke toplinske razgradnje nanokompozita PEO3/15A prikazane su u tablici 30. Uzorak PEO3/15A sastava 90/10 pokazuje poboljšanje toplinske postojanosti polimerne matrice. Potvrđuju to temperature početka razgradnje ( $T^\circ_1$ ) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\max 1}$ ) koje su pomaknute prema višim temperaturama u odnosu na čisti PEO3. Dodatkom preko 10 mas. % punila pozitivni utjecaj punila na

toplinsku postojanost PEO-a nastaje. Tako nanokompoziti PEO3/15A s više od 10 mas. % nanopunila pokazuju nižu temperaturu početka razgradnje kao i temperaturu pri maksimalnim brzinama razgradnje u odnosu na PEO3. Najveći utjecaj na smanjenje toplinske postojanosti PEO-a uočava se kod uzorka s 90 mas. % Cloisite 15A gdje su  $T_1^\circ$  i  $T_{max1}$  za 61 °C odnosno za 53 °C niže u odnosu na vrijednosti čistog PEO3. Maksimalna brzina razgradnje,  $R_{max1}$  povećava se dodatkom do 40 mas. % punila nakon čega se snižava (izuzetak je uzorak PEO3/15A sastava 90/10). Svi uzorci razgradnjom daju ostatnu masu  $m_{f1}$  koja se povećava dodatkom Cloisite 15 A zbog veće ostatne mase samog punila (tablica 30).

Slika 51 prikazuje TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO3 i Cloisite 20A te nanokompozita PEO3/20A. Dinamička toplinska razgradnja Cloisite 20A odvija se u dva stupnja razgradnje, gdje kao produkti procesa razgradnje nastaju voda, aldehidi, karboksilne kiseline, alkani, alkeni i amini. Ranija istraživanja razgradnje Cloisite 15A i Cloisite 20A pokazala su da unatoč sličnom sastavu pokazuju različite FTIR spektre za razgradne plinove što potvrđuje njihovu različitu razgradnju. Ovakvo ponašanje može se objasniti razlikom u njihovoj međuslojnoj udaljenosti pri čemu Cloisite 15A ima veću međuslojnu udaljenost u odnosu na Cloisite 20A te zbog razlika u kationskom izmjenjivačkom kapacitetu (125 meq / 100 g u odnosu na 95 meq / 100 g). Prema tome, desorpcija organskih spojeva je lakša u glini većeg međuslojnog razmaka.<sup>187</sup> Slika 51 prikazuje da se dinamička toplinska razgradnja nanokompozita PEO3/20A s udjelom Cloisite 20A do 60 mas. % odvija u jednom stupnju razgradnje. Toplinska razgradnja uzoraka PEO3/20A s 70 mas. % Cloisite 20A i više odvija se u dva stupnja. Značajke toplinske razgradnje prikazane u tablici 31 pokazuju da dodatak Cloisite 20A kontinuirano snižava temperaturu početka razgradnje  $T_1^\circ$  i temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje  $T_{max1}$  u odnosu na čisti PEO3. Uzorak PEO3/20A sastava 90/10 pokazuje temperaturu razgradnje  $T_1^\circ$  blisku čistom PEO3. Maksimalna brzina razgradnje  $R_{max1}$  povećava se dodatkom punila do 30 mas. % nakon čega se snižava što ukazuje na promjenu mehanizma procesa razgradnje (izuzetak je uzorak PEO3/20A sastava 90/10). Svi uzorci razgradnjom daju ostatnu masu  $m_{f1}$  koja se povećava zbog veće toplinske postojanosti ostatne mase punila u odnosu na PEO-a u ovom temperaturnom području (tablica 31).

Slika 52 prikazuje TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO3 i Cloisite 25A te nanokompozita PEO3/25A. Dinamička toplinska razgradnja Cloisite 25A odvija se u dva stupnja razgradnje što je vidljivo iz TG i DTG krivulja na

slici 52 pri čemu kao produkti nastaju voda, dialkil-sulfat, alkani, alkeni, aldehidi, karboksilne kiseline i amini.<sup>187</sup> Dinamička toplinska razgradnja nanokompozita PEO3/25A odvija se u jednom stupnju razgradnje (slika 52). Iz značajki procesa dinamičke toplinske razgradnje (tablica 32) zaljučuje se da dodatak organski modificiranog punila ima negativan utjecaj na toplinsku postojanost PEO3. Na to upućuju snižene vrijednosti temperatura početka razgradnje ( $T_1^\circ$ ) kao i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max1}$ ) u nanokompozitima PEO3/25A u odnosu na čisti PEO3. Temperatura početka razgradnje,  $T_1^\circ$  je već dodatkom 20 mas. % nanopunila za 39 °C niža od  $T^\circ$  PEO3, a daljnjim dodatkom nanopunila i dalje blago opada. Maksimalna brzina razgradnje,  $R_{max1}$  povećava se do 30 mas. % nanopunila nakon čega se snižava što ukazuje na promjenu mehanizma procesa razgradnje. Svi uzorci PEO3/25A razgradnjom daju veću ostatnu masu s povećanjem udjela Cloisite 25A zbog veće toplinske postojanosti punila u odnosu na PEO3 u ovom temperaturnom području.

Slika 53 prikazuje TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO3 i Cloisite 93A te nanokompozita PEO3/93A. Dinamička toplinska razgradnja Cloisite 93A odvija se kroz jedan razgradni stupanj pri čemu kao produkti razgradnje nastaju voda, alkani, alkeni, aldehidi, karboksilne kiseline i amini.<sup>187</sup> Dinamička toplinska razgradnja nanokompozita PEO3/93A pokazuje jedan stupanj razgradnje dodatkom nanopunila (slika 53), osim uzoraka s 80 i 90 mas. % nanopunila koji pokazuju dva stupnja razgradnje. Temperatura početka razgradnje  $T_1^\circ$  i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max1}$ ) nanokompozita snižava se dodatkom nanopunila. Tako je  $T_1^\circ$  nanokompozita pri udjelu 20 mas. % nanopunila za čak 31 °C niži u odnosu na čisti PEO3 te se dalje snižava s povećanjem udjela Cloisite 93A. Uočava se da su temperature početka razgradnje  $T^\circ_1$  u nanokompozitima niže od temperatura razgradnje pojedinačnih komponenti. Izuzetak je uzorak PEO3/93A sastava 90/10 koji pokazuje povećanje vrijednosti  $T_1^\circ$  veće za 7 °C od čistog PEO3.

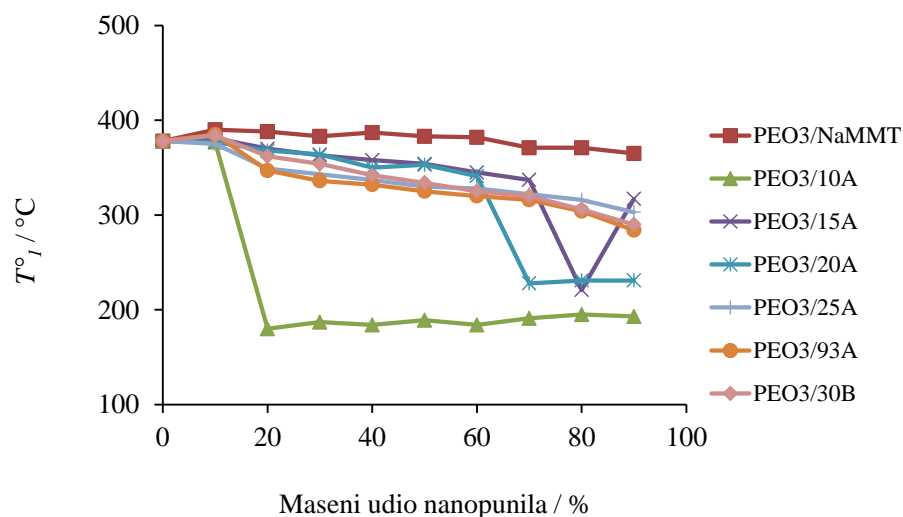
Maksimalna brzina razgradnje,  $R_{max1}$  povećava se dodatkom do 30 mas. % punila nakon čega se snižava što ukazuje na promjenu mehanizma procesa razgradnje. Uzorci pokazuju da povećanjem udjela Cloisite 93A raste i ostatna masa  $m_{f2}$  zbog njegove toplinske postojanosti u tom temperaturnom području (tablica 33).

Slika 54 prikazuje TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO3 i Cloisite 30B te nanokompozita PEO3/30B. Dinamička toplinska razgradnja Cloisite 30B odvija se u dva razgradna stupnja gdje kao produkti razgradnje nastaju voda, CO<sub>2</sub>, alkani, alkeni, aldehidi, karboksilne kiseline, amini i alkohol.<sup>187</sup> Dinamička

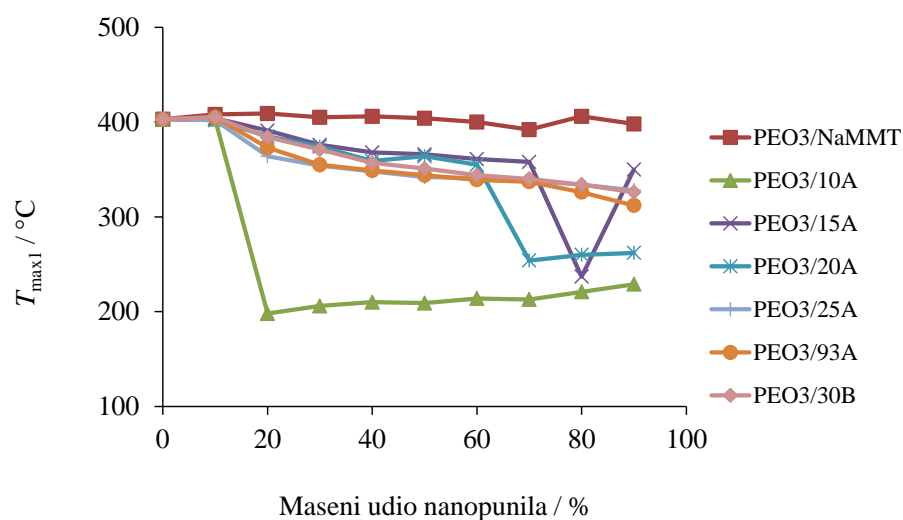
toplinska razgradnja nanokompozita PEO3/30B pokazuje jedan stupanj razgradnje izuzev nanokompozita PEO3/30 B sastava 20/80 i 10 /90 (slika 54).

Temperatura početka razgradnje ( $T^{\circ}_1$ ) nanokompozita kao i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\max 1}$ ) kontinuirano se snižavaju. Izuzetak je uzorak PEO3/30B sastava 90/10 kod kojeg je zabilježena temperatura početka razgradnje viša za 6 °C u odnosu na čisti PEO3 (tablica 34). Maksimalna brzina razgradnje,  $R_{\max 1}$  povećava se dodatkom do 30 mas. % punila nakon čega se snižava što ukazuje na promjenu mehanizma procesa razgradnje. Svi uzorci razgradnjom daju ostatnu masu  $m_{r2}$  koja se povećava povećanjem udjela Cloisite 30B.

Uobičajeno je da nanokompoziti pokazuju poboljšana toplinska svojstva zbog ugradnje anorganskog punila. Međutim, u ovom radu je dobiven drugačiji utjecaj od očekivanog i to za nanokompozite s organski modificiranim punilima u kojima je ugradnja punila smanjila toplinsku postojanost matrice. Na osnovi značajki procesa dinamičke toplinske razgradnje može se zaključiti da je dodatkom svih korištenih organski modificiranih montmorilonita jedino za uzorke sastava 90/10 postignuto poboljšanje ili zadržavanje toplinske postojanosti PEO-a. Slična opažanja uočena su i s različitim nanopunilima u PEO.<sup>72</sup> Taj udio u ovom slučaju predstavlja graničnu vrijednost za poboljšanje toplinskih svojstava PEO3. TG i DTG krivulje nanokompozita s organski modificiranim montmorilonitom na slikama 49 – 54 i njihove značajke u tablicama 29 – 34 pokazuju njihov različit utjecaj na toplinsku razgradnju PEO3. Spomenute razlike u temperaturama početka razgradnje i temperaturama pri maksimalnoj brzini razgradnje navode na zaključak da ispitivana nanopunila u nanokompozitima ne snižavaju toplinsku postojanost PEO3 na jednak način (slike 96 i 97). Iako se uočena snižena temperatura početka razgradnje nanokompozita s organski modificiranim nanopunilima pripisivala razgradnji alkilamonijevog kationa organogline čini se da je i količina kiselih mjesta na površini organogline odgovorna za ubrzanu razgradnju te o njima ovisi i sam mehanizam razgradnje. Jedino u slučaju nanokompozita PEO3/10A prvi stupanj razgradnje može se pripisati razgradnji alkilamonijevog kationa zbog njegove delaminacije iz slojeva montmorilonita. Kod ostalih nanokompozita snižavanje toplinske postojanosti može biti posljedica različite količine kiselih mjesta u nanopunilima koja utječu na različite mehanizme razgradnje.



Slika 96. Usporedba početnih temperatura razgradnje istraživanih nanokompozita



Slika 97. Usporedba temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje istraživanih nanokompozita

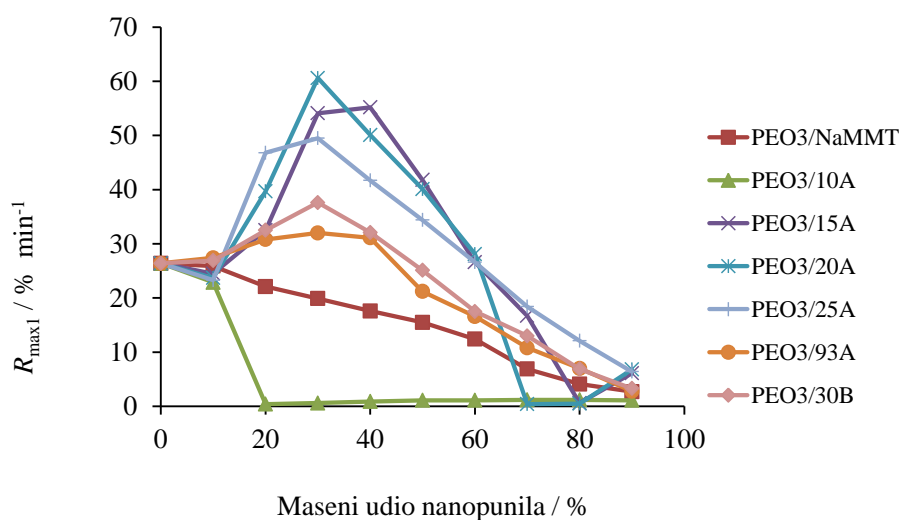
Naime, montmorilonit na svojoj površini prirodno sadrži Lewisove i Brönstedove kiseline koje mogu djelovati kao kiseli katalizatori zbog velike specifične površine. Ditta i sur. utvrdili su da Cloisite 93A ima više Lewisovih mjesta od Cloisite 30B. Također su zaključili da Lewisova kisela mjesta mogu katalizirati mehanizam cijepanja lanaca poli(metilen-oksida).<sup>193</sup> Objasnili su da visoku kiselost Cloisite 93A daje proton vezan za dušik surfaktanta, a Cloisite 30B hidroksilne skupine koje djeluju kao kisela mjesta ili manja pokrivenost površine montmorilonita surfaktantom (jer ima samo jedan



T lanac koji izvorno prisutna kiselost mjesto montmorilonita ostavlja slobodnim). Cloisite 20A ima ograničenu kiselost koja potječe od mjesta na površini montmorilonita.<sup>75</sup> Na osnovi karakterističnih temperatura drugog stupnja razgradnje koje odgovaraju temperaturom području razgradnje čistih nanopunila pretpostavlja se da u nanokompozitima s udjelom nanopunila većim od 70 mas. % dio nanopunila ostaje u obliku taktoida što potvrđuje i SAXS analiza.

Maksimalna brzina razgradnje prvog stupnja razgradnje  $R_{max1}$  nanokompozita povećava se pri nižim udjelima nanopunila, a njegovim daljnjim povećanjem se smanjuje (slika 98) što ukazuje na promjenu mehanizma razgradnje.

Na temelju rezultata vidljivo je da je za formiranje interkalirane strukture nanokompozita važno više čimbenika kao što su kompatibilnost i optimalne interakcije između polimerne matrice, organskog modifikatora i silikatne površine.



Slika 98. Usporedba maksimalnih brzina razgradnje istraživanih nanokompozita

## 5.2. Utjecaj litijevog montmorilonita i molekulne mase poli(etilen-oksida) na strukturu i toplinska svojstva nanokompozita poli(etilen-oksida) i litijevog montmorilonita

Na temelju rezultata strukturne i toplinske karakterizacije nanokompozita PEO3 s NaMMT-om i različitim vrstama organski modificiranih montmorilonita izvršena je procjena najpovoljnijeg nanopunila s ciljem uvođenja  $\text{Li}^+$  iona u sustav nanokompozita. Nanopunilo koje je stvorilo važne preduvjete za ostvarivanje poboljšane ionske provodnosti (smanjenje stupnja kristalnosti i zadržavanje toplinske postojanosti) je NaMMT. Uvođenje  $\text{Li}^+$  iona provedeno je ugradnjom litijevog iona u međuslojni prostor NaMMT ionskom izmjenom. Ispitan je utjecaj LiMMT-a na toplinska, strukturna i elektrokemijska svojstva nanokompozita pripremljenih s PEO-ima različitih molekulnih masa. Tako su u ovom slučaju kationi nositelji naboja, a glineni slojevi predstavljaju imobilizirane protuione. Ovakav sustav trebao bi omogućiti poboljšanu izvedbu nad konvencionalnim sustavima sa soli.<sup>167</sup>

### 5.2.1. Raspršenje X-zraka pri malom kutu

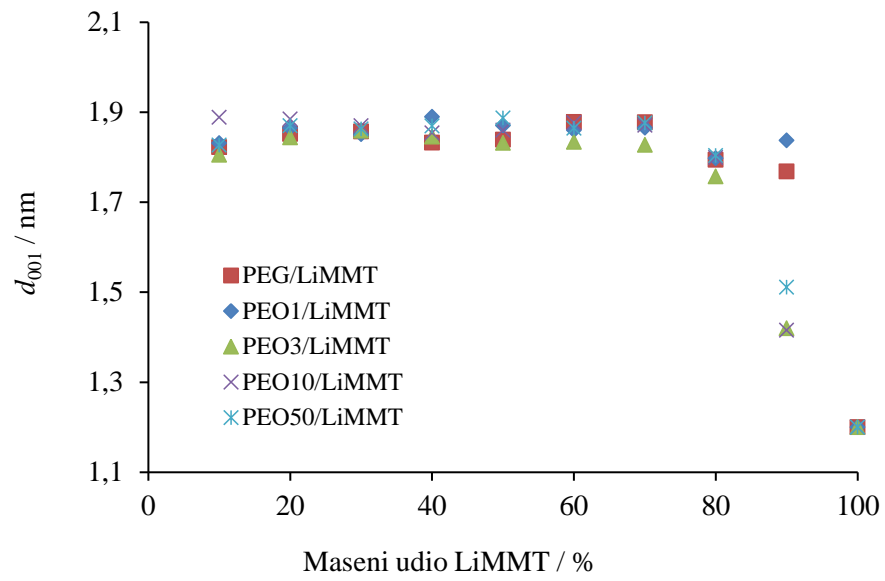
Utjecaj LiMMT-a i molekulne mase matrice PEO-a na konačnu strukturu nanokompozita PEO/LiMMT ispitan je primjenom raspršenja X-zraka pri malom kutu. Čisti LiMMT, slojeviti alumosilikat u smjeru kristalografske osi  $c$ , pokazuje difrakcijski maksimum pri  $q$  vrijednosti  $5,21 \text{ nm}^{-1}$  što odgovara međuslojnoj udaljenosti  $d_{001}=1,20 \text{ nm}$  (slika 25 i tablica 35).

Krivulje raspršenja X-zraka pri malom kutu (SAXS) nanokompozita LiMMT s PEO-ima različitih molekulnih masa korigirane za Lorentzovu korekciju prikazane su na slikama 55 – 59. Nanokompoziti PEG/LiMMT i PEO1/LiMMT pokazuju prisutnost difrakcijskog maksimuma pri  $q$  vrijednosti oko  $3,4 \text{ nm}^{-1}$ , što je blisko  $q$  vrijednostima difrakcijskih maksimuma nanokompozita pripremljenih s PEO3, PEO10, PEO50. Iz krivulja raspršenja X-zraka uočava se da dodatkom LiMMT-a u polimernu matricu PEO-a dolazi do promjene položaja difrakcijskog maksimuma prema nižim  $q$  vrijednostima. To znači da dolazi do povećanja međuslojne udaljenosti, a time i porasta  $d_{001}$  vrijednosti. Do povećanja  $d_{001}$  vrijednosti dolazi zbog ugradnje (interkalacije) PEO u međuslojni prostor LiMMT-a, što ukazuje na nastanak interkalirane strukture PEO/LiMMT nanokompozita.<sup>180</sup>

Krivulje raspršenja X-zraka za nanokompozite pripravljene s PEG, PEO1 i PEO3 sadrže i drugi difrakcijski maksimum koji odgovara međuslojnoj udaljenosti PEO-a. Promjene međuslojne udaljenosti dodatkom LiMMT-a upućuju na promjene u konformaciji lanca interkaliranog PEO-a i njegovoj kristalnosti što potvrđuju FTIR i DSC analiza.

Slika 99 prikazuje ovisnost međuslojne udaljenosti litijevog montmorilonita o molekularnoj masi PEO-a. Budući da su vrijednosti međuslojnih udaljenosti slične za nanokompozite pripravljene s različitim molekularnim masama PEO-a, može se zaključiti da molekularna masa ne utječe značajnije na konačnu strukturu nanokompozita. Također je vidljivo da se dodatkom preko 70 mas. % nanopunila vrijednost međuslojne udaljenosti smanjuje bez obzira na molekularnu masu PEO-a. Ispitivanjem utjecaja molekularne mase matrice na konačnu strukturu nanokompozita Loyens i sur.<sup>153</sup> uočili su da kod nanokompozita pripremljenih s višim molekularnim masama matrice i organski modificiranim montmorilonitima dolazi do pojave raslojenih nanokompozita. Povećanje molekularne mase podrazumijeva istodobno povećanje viskoznosti i veće smične sile tijekom miješanja taljevine matrice što je korisno za proces raslojavanja. Međutim, nanokompoziti pripremljeni s NaMMT pokazivali su isključivo interkalirane strukture bez obzira na molekularnu masu.

Shen i sur. ispitali su utjecaj molekularne mase na konačnu strukturu nanokompozita. Zaključili su da molekularna masa ne utječe na konačnu strukturu nanokompozita s obzirom da se  $d_{001}$  vrijednost ne mijenja za nanokompozite s različitim molekularnim masama polimera.<sup>134</sup> Međutim, kinetika nastanka nanokompozita jako ovisi o molekularnoj masi polimera. Tako polimeri niže molekularne mase uzrokuju brže međusobno razmještanje. Viskoznost taljevine također se smanjuje opadanjem molekularne mase, a brzina difuzije polimera raste. Ovaj rezultat potvrđuje koncept prema kojem je interkalacija iz taljevine proces prijenosa mase koji ovisi o pokretljivosti i brzini difuzije polimernih lanaca. Teorijski modeli predviđaju da povećanje duljine polimernog lanca dovodi do smanjenja kompatibilnosti između slojevitih silikatnih slojeva i polimera.



Slika 99. Ovisnost međuslojne udaljenosti LiMMT-a o masenom udjelu LiMMT-a u nanokompozitima PEO/LiMMT

### 5.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom cilj je istražiti utjecaj dodatka LiMMT-a i molekulne mase PEO-a na strukturu PEO/LiMMT nanokompozita i ispitati postojanost interakcija između lanaca PEO i litijevog iona u međuslojnom prostoru LiMMT-a.

FTIR spektar LiMMT-a prikazan na slici 60 ukazuje na utjecaj  $\text{Li}^+$  kationa na strukturu montmorilonita. Karakteristična vrpca pri  $3624 \text{ cm}^{-1}$  prisutna u NaMMT manjeg je intenziteta u LiMMT-u što ukazuje na smanjenje slobodnih -OH skupina. Navedeno ukazuje da su  $\text{Li}^+$  ioni u interakciji s -OH skupinama iz gline preko kisikovih atoma slobodnih Al-O-H skupina. Vrpca pri  $914 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara istežanju Al-O-H postaje slabije izražena u LiMMT-u, što također upućuje na interakciju  $\text{Li}^+$  iona u s -OH skupinama iz montmorilonita. Pojava intenzivne vrpce pri  $1634 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara savijanju -OH skupine molekula vode u spektru LiMMT-a ukazuje na povećanu prisutnost -OH skupina te da su  $\text{Li}^+$  kationi hidrirani.<sup>185</sup>

Slike 60 – 64 prikazuju FTIR spektre čistih poli(etilen-oksida) različitih molekulnih masa, LiMMT-a i nanokompozita PEO/LiMMT pripravljene s različitim molekulnim masama PEO-a u području valnih brojeva  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ .

Nepostojanje vrpce nesmetanog istežanja -OH skupine iz montmorilonita pri  $3627 \text{ cm}^{-1}$  u nanokompozitima PEO/LiMMT s 10 mas. % LiMMT (kod PEO10/LiMMT pri 20 mas. % LiMMT-a) ukazuje na interkalaciju PEO-a između slojeva LiMMT-a. Posljedica je vodikovih veza između kisikovih atoma segmenata PEO-a i slobodnih -OH skupina glinenih slojeva. Pri većim udjelima LiMMT-a ponovo se uočavaju vrpce koje odgovaraju slobodnim -OH skupinama. Navedeno upućuje na interakciju kisika iz PEO s  $\text{Li}^+$  ionima koordiniranim Al-O jedinicama glinenih slojeva, što posljedično povećava količinu slobodnih -OH skupina.<sup>185</sup>

U nanokompozitima PEG/LiMMT spomenuta vrpca nije vidljiva do 40 mas. % LiMMT-a što može ukazivati na izraženiju interakciju kisika iz PEG-a i OH skupine iz LiMMT-a (slika 60, tablica 40). Navedena vrpca počinje se ponovo pojavljivati nakon 40 mas. % LiMMT-a kada prevladava interakcija kisika iz PEG-a i  $\text{Li}^+$ . Kod nanokompozita pripremljenim s PEO-om većih molekulnih masa vrpca pri  $3627 \text{ cm}^{-1}$  odsutna je samo pri 10 mas. % LiMMT-a (kod PEO10/LiMMT pri 20 mas. %) što ukazuje na bolje interakcije  $\text{Li}^+$  iona s kisikom iz PEO kod nanokompozita pripremljenih s polimerima veće molekulne mase pri nižim udjelima LiMMT-a, a veza kisika iz PEO-

a s -OH skupinom je oslabljena (slike 61 – 64, tablice 41 – 44). Vrpca -OH savijanja u molekuli vode pri  $1635\text{ cm}^{-1}$  mijenja intenzitet dodatkom nanopunila kod svih nanokompozita neovisno o molekularnoj masi. Interkalacija PEO-a uzrokuje premještanje molekula vode vezanih s međuslojnim kationima silikata. U svim nanokompozitima uočava se smanjenje intenziteta vrpce nakon 50 mas. % LiMMT što govori o utjecaju udjela punila na interkalaciju polimera.

Važne promjene u odnosu na FTIR spektar odgovarajućeg čistog PEO događaju se i u području valnih brojeva  $3000 - 2750\text{ cm}^{-1}$  i  $1500 - 800\text{ cm}^{-1}$ . Široka vrpca  $-\text{CH}_2$  istezanja između  $3000$  i  $2750\text{ cm}^{-1}$  koja potječe iz čistog PEO-a, u nanokompozitima se širi i dijeli pri višim udjelima LiMMT-a bez obzira na molekularnu masu PEO-a.<sup>179</sup>

Vrpca pri  $2945\text{ cm}^{-1}$  dodatkom LiMMT kod nanokompozita pripremljenih s nižim molekularnim masama nestaje dodatkom manjih udjela LiMMT-a, dok se kod nanokompozita pripremljenih s PEO10 i PEO50 javlja kao jasno izražena vrpca pri višim udjelima LiMMT. Navedene razlike u spektru upućuju na razliku u interakciji polimera i nanopunila s obzirom na molekularnu masu PEO-a.

U području između  $1500$  i  $1200\text{ cm}^{-1}$  intenzitet vrpce koje se odnose na različite  $\text{CH}_2$  vibracije (vrpce  $\text{CH}_2$  simetričnog savijanja izvan ravnine pri  $1415$ ,  $1359$  i  $1341\text{ cm}^{-1}$  te uvijanje  $\text{CH}_2$  veze pri  $1278\text{ cm}^{-1}$ ) iz PEO-a postaju šire i slabijeg intenziteta u odnosu na čisti PEO zbog prostornog ograničenja polimernih lanaca u prisutnosti LiMMT-a i zbog interakcija kisika iz PEO-a s  $\text{Li}^+$  ionima. Vrpce savijanja  $\text{CH}_2$  skupine pri valnom broju  $1466\text{ cm}^{-1}$  postojane su u nanokompozitima pripremljenim s PEG i PEO1, dok kod nanokompozita s višim molekularnim masama PEO-a ili nestaju ili su vrlo malog intenziteta. To ukazuje na različite interakcije polimera i međuslojnog kationa te polimera i punila u ovisnosti o molekularnoj masi polimera. U području valnih brojeva  $1415 - 1200\text{ cm}^{-1}$  uočene promjene položaja vrpce  $-\text{CH}_2$  savijanja izvan ravnine i  $-\text{CH}_2$  uvijanja u odnosu na odgovarajući PEO istovjetne su za nanokompozite pripremljene s PEO-ima različitih molekularnih masa.

Usporedba FTIR spektara nanokompozita pripremljenih s PEO-ima različitih molekularnih masa i čistih komponenti pokazale su promjene položaja tri vrpce u području valnih brojeva  $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ . Vrpce koje ukazuju na postojanje kristalne faze čistog PEO-a su vrpca C-O-C istezanja pri  $1145\text{ cm}^{-1}$  i  $1095\text{ cm}^{-1}$ , te vrpca C-O istezanja pri  $1058\text{ cm}^{-1}$ .<sup>194</sup> Kod svih pripremljenih nanokompozita uočeno je da pri većim udjelima LiMMT-a dolazi do širenja te konačno i do spajanja navedenih vrpca. Navedeno upućuje da je došlo do promjene u kristalnosti kod PEO-a u

nanokompozitima neovisno o molekularnoj masi PEO-a. Ipak, uočeno je da se spajanje vrpce pri  $1057\text{ cm}^{-1}$  i  $1091\text{ cm}^{-1}$  u jednu širu vrpcu kod PEG i PEO1 događa već pri 20 mas. % LiMMT-a<sup>182</sup>, dok se iste promjene u nanokompozitima viših molekularnih masa (PEO3, PEO10 i PEO50) događaju pri 30 mas. % LiMMT-a.<sup>180</sup> Intenzitet navedenih apsorpcijskih vrpca smanjuje se s dodatkom LiMMT u svim uzorcima neovisno o molekularnoj masi.

U području valnih brojeva  $1000 - 700\text{ cm}^{-1}$  u kojem se nalaze  $\text{CH}_2$  njihajne vibracije osjetljive na konformacijske promjene uočene su razlike kod ispitivanih nanokompozita u odnosu na čisti PEO. Prisutnost dviju apsorpcijskih vrpca blizu valnih brojeva  $945\text{ cm}^{-1}$  i  $840\text{ cm}^{-1}$  u čistom PEO-u pripisuju se njihajnim vibracijama  $\text{CH}_2$  skupina koje se nalaze u tzv. *gauche* konformaciji.<sup>168</sup> Kod svih nanokompozita intenzitet apsorpcijskih vrpca pri  $945\text{ cm}^{-1}$  i  $840\text{ cm}^{-1}$  smanjuje se dodatkom LiMMT.<sup>182</sup> Kod uzoraka PEG/LiMMT, PEO1/LiMMT i PEO3/LiMMT vrpca pri  $945\text{ cm}^{-1}$  postaje slabo vidljiva u nanokompozitima s udjelom LiMMT-a višim od 40 mas. %. Kod nanokompozita PEO10/LiMMT i PEO50/LiMMT vrpca pri  $945\text{ cm}^{-1}$  nestaje pri više od 60 mas. % LiMMT-a.

Vrpca pri  $840\text{ cm}^{-1}$  gubi se kod uzoraka PEG/LiMMT, PEO10/LiMMT i PEO50/LiMMT s udjelom LiMMT-a višim od 70 mas. %. Kod nanokompozita PEO1/LiMMT i PEO3/LiMMT umjesto navedene vrpce prisutna je slabo vidljiva vrpca pri  $845\text{ cm}^{-1}$ .<sup>180</sup> Ovo još jednom upućuje da je došlo do narušavanja helikoidalne konformacije potrebne za visoku kristalnost PEO-a.<sup>182</sup>

Opisano ukazuje da dolazi do promjene kristalnosti nanokompozita PEO/LiMMT pripremljenih s različitim molekularnim masama PEO-a i u skladu su s rezultatima dobivenim tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije.

### 5.2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ispitan je utjecaj LiMMT-a na toplinska svojstva i udio kristalne faze PEO-a u nanokompozitima. Normalizirane DSC krivulje PEO-a, nanokompozita PEO-a različitih molekulnih masa i LiMMT-a prikazane su na slikama 65 – 69. Karakteristični fazni prijelazi očitani iz DSC krivulja prikazani su u tablicama 45 – 49. Prikazane vrijednosti dobivene su iz DSC krivulja drugog ciklusa zagijavanja prema normi HRN ISO 11357 – 3:2009 kako bi se uklonili utjecaji toplinske povijesti pripreme uzorka i morfologije uzroka. Provedena je normalizacija krivulja na masu od 1 g.

Staklišta poli(etilen-oksida) izražena kao  $T_{\text{eig}}$ ,  $T_{\text{mg}}$  i  $T_{\text{efg}}$  u nanokompozitima PEO/LiMMT pripravljenim s različitim molekulnim masama PEO-a uglavnom pokazuju niže vrijednosti u odnosu na čisti PEO odgovarajuće molekulne mase (tablice 45 – 49).<sup>180,182</sup> Tako nanokompoziti PEO3/LiMMT do 60 mas. % pokazuju niže vrijednosti vrijednosti staklišta izražene kao  $T_{\text{eig}}$ ,  $T_{\text{mg}}$ , i  $T_{\text{efg}}$  u odnosu na čisti PEO3 (slika 67 i tablica 47), nakon čega staklasti prijelaz nije uočen. Niže temperature ukazuju na povećanu pokretljivost lanaca PEO-a. Može se zaključiti da sniženje  $T_g$  nanokompozita PEO/LiMMT uzrokuje smanjenje udjela kristalne faze koje prevladava interakcije punila i polimera. Temperature staklastog prijelaza nanokompozita PEO/LiMMT pripravljenih s višim molekulnim masama PEO-a niže su od temperatura staklastog prijelaza nanokompozita pripravljenih s nižim molekulnim masama PEO-a što može biti posljedica različitih interakcija koje prevladavaju u nanokompozitima.

Utjecaj dodatka LiMMT-a na talište nanokompozita različitih molekulnih masa PEO-a prikazano je na slikama 65 – 69. Kod svih uzoraka s udjelom LiMMT-a do 70 mas. % pojavljuje se jedno talište koje predstavlja taljenje kristalne faze PEO-a neovisno o molekulnoj masi. Izostanak endoterma taljenja daljnjim dodatkom LiMMT-a upućuje na nepostojanje kristalne faze u PEO-u.

Normalizirana DSC krivulja čistog PEG-a također pokazuje jednu endotermu (slika 65), odnosno jedno talište s vrijednostima  $T_{\text{eim}} = 52$  °C,  $T_{\text{pm}} = 62$  °C,  $T_{\text{efm}} = 71$  °C (tablica 45). S obzirom na čisti PEG, vrijednosti  $T_{\text{eim}}$  nanokompozita smanjuju se povećanjem udjela LiMMT-a do uzorka s 30 mas. % LiMMT-a. Vrijednosti  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  niže su kod svih uzoraka PEG/LiMMT u odnosu na čisti PEG osim za uzorke s 40 i 60 mas. % LiMMT-a (tablica 45).



Normalizirana DSC krivulja čistog PEO1 pokazuje jednu endotermu (slika 66), odnosno jedno talište s vrijednostima  $T_{\text{eim}} = 56^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{pm}} = 73^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{efm}} = 79^{\circ}\text{C}$  (tablica 46). Nanokompoziti PEO1/LiMMT također pokazuju da se vrijednosti  $T_{\text{eim}}$  pomiču prema nižim temperaturama dodatkom LiMMT-a do 30 mas. % kada je uočen porast vrijednosti. Daljnjim dodatkom LiMMT-a vrijednosti temperatura taljenja  $T_{\text{eim}}$  se ponovo snižavaju do 60 mas. % LiMMT-a. Vrijednosti  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  niže su kod svih uzoraka PEO1/LiMMT u odnosu na čisti PEO1 (tablica 46). Usporedbom DSC krivulja prikazanih na slici 66 dobiveno je smanjenje amplitude endoterme taljenja s povećanjem LiMMT-a u nanokompozitima što ukazuje na promjenu udjela kristalnosti PEO-a.<sup>182</sup>

Normalizirana DSC krivulja čistog PEO3 pokazuje jednu endotermu (slika 67), odnosno jedno talište s vrijednostima  $T_{\text{eim}} = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{pm}} = 75^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{efm}} = 83^{\circ}\text{C}$  (tablica 47). Vrijednosti  $T_{\text{eim}}$ ,  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  niže su u svim PEO3/LiMMT nanokompozitima u odnosu na čisti PEO3 (tablica 47).

Normalizirana DSC krivulja čistog PEO10 pokazuje jednu endotermu (slika 68), odnosno jedno talište s vrijednostima  $T_{\text{eim}}=60^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{pm}}=76^{\circ}\text{C}$  i  $T_{\text{efm}}=84^{\circ}\text{C}$  (tablica 48). Kod PEO10 vrijednosti  $T_{\text{eim}}$  se snižavaju povećanjem udjela LiMMT do 30 mas. %, nakon čega je primijećen blagi porast (tablica 48), dok su vrijednosti  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  niže kod uzoraka PEO10/LiMMT u odnosu na čisti PEO10 (izuzev uzorka s 10 mas. % LiMMT-a) (tablica 48).

Normalizirana DSC krivulja čistog PEO50 pokazuje jednu endotermu (slika 69), odnosno jedno talište s vrijednostima  $T_{\text{eim}}=60^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{pm}}=75^{\circ}\text{C}$  i  $T_{\text{efm}}=85^{\circ}\text{C}$  (tablica 49). Vrijednosti temperatura taljenja izražene kao  $T_{\text{eim}}$ ,  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  niže su u svim nanokompozitima PEO50/LiMMT u odnosu na čisti PEO 50 (tablica 49).

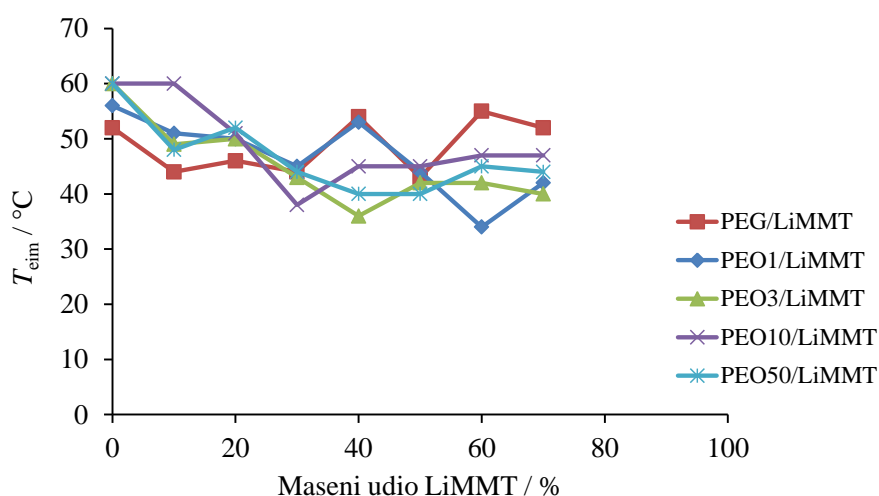
Općenito, niže talište PEO-a u nanokompozitima PEO/LiMMT može se pripisati ometanju procesa kristalizacije u prisutnosti litijevog montmorilonita.<sup>180</sup> Dodatak LiMMT-a pokazuje značajnije snižavanje tališta PEO3 u nanokompozitima u odnosu na dodatak NaMMT-a. Rezultat je to ometanja procesa kristalizacije u prisutnosti litijevog montmorilonita. Uzorci čistog PEO-a pokazuju da PEO viših molekularnih masa pokazuje više temperature taljenja u odnosu na PEO nižih molekularnih masa. Nanokompoziti pripremljeni s PEO-om niske molekularne mase pokazuju manju promjenu temperatura taljenja s promjenom udjela nanopunila, dok njenim povećanjem razlike u odnosu na čisti PEO postaju sve izraženije. Može se uočiti da vrijednosti ekstrapolirane početne temperature taljenja opadaju kod nanokompozita s PEG, PEO1 i PEO10 do 30 mas. %

kada se prekida trend pada, dok se ista pojava kod nanokompozita pripremljenim s PEO50 i PEO3 uočava pri dodatku 40 mas. % LiMMT-a (slika 100).

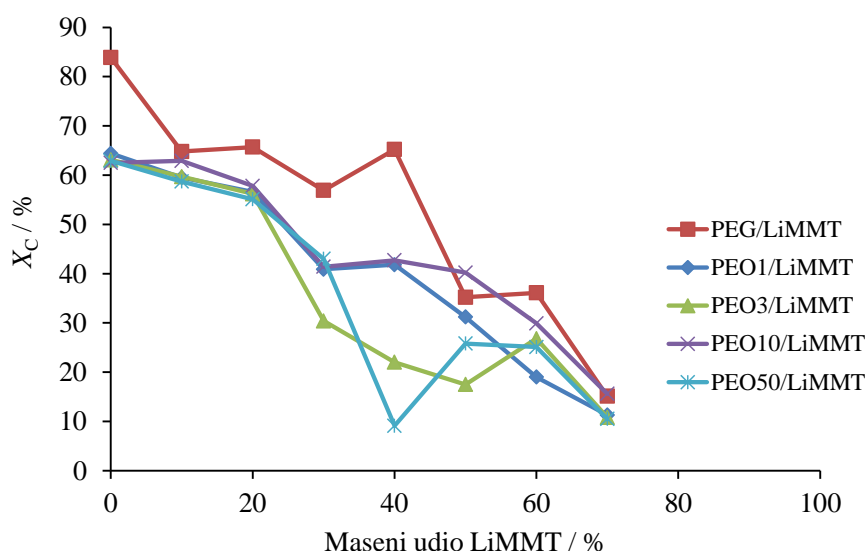
Vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_m$ ) svih uzoraka i iz njih izračunati stupnjevi kristalnosti ( $X_c$ ) prema jednadžbi 14 prikazani su u tablicama 45 – 49. Povećanjem udjela LiMMT-a svi nanokompoziti PEO/LiMMT pokazuju smanjenje vrijednosti  $\Delta H_m$  neovisno o molekularnoj masi. Također, rezultati ukazuju da se dodatkom LiMMT-a može značajno smanjiti i stupanj kristalnosti PEO-a u PEO/LiMMT nanokompozitima bez obzira na molekularnu masu PEO-a. Nanokompozit pripremljen s 30 mas. % PEO1 i 70 mas. % LiMMT-a pokazuje smanjenje stupnja kristalnosti za 53,1 % u odnosu na čisti PEO. Stupanj kristalnosti  $X_c$  PEO3-a se dodatkom LiMMT-a do 70 mas. % snižava za 52,3 % nakon čega potpuno nestaje (slika 67, tablica 47). Kod nanokompozita PEO10/LiMMT stupanj kristalnosti u uzorku s 10 mas. % LiMMT gotovo se ne mijenja u odnosu na čisti PEO10, dok se pri višim udjelima LiMMT uočava smanjenje stupnja kristalnosti. Tako uzorak s 70 mas. % LiMMT pokazuje smanjenje stupnja kristalnosti za 46,9 %, a daljnjim dodatkom punila primijećen je potpuni gubitak kristalnosti PEO-a. Kod nanokompozita pripremljenih s molekularnom masom PEO50 uočeno je da dodatak litijevog montmorilonita do 40 mas. % značajno snižava stupanj kristalnosti (uzorak s 40 % LiMMT pokazuje smanjenje stupnja kristalnosti za 53,8 % u odnosu na čisti PEO50). Daljnji dodatak punila do 70 mas. % rezultira nešto većim vrijednostima stupnja kristalnosti, dok se pri udjelima LiMMT-a većim od 70 mas. % kristalnost PEO potpuno gubi.<sup>180</sup>

Uočeno ponašanje pokazuje utjecaj LiMMT-a na kristalnost matrice PEO-a koje se razlikuje od uobičajenog za kristalaste polimere.<sup>195</sup> Uočeno smanjenje kristalizacije može se pripisati steričkim smetnjama kristalizaciji PEO-a uzrokovanih velikom specifičnom površinom gline i prisutnošću  $\text{Li}^+$  iona. Slično  $\text{Na}^+$  ionu,  $\text{Li}^+$  ion ima inhibirajući utjecaj na kristalizaciju PEO-a jer polimerni lanci koordiniraju kation na način da snižava ukupni stupanj kristalnosti.<sup>158</sup> Ovaj utjecaj je izraženiji za LiMMT. Međutim, pri višim udjelima LiMMT-a uočen je prekid trenda smanjenja stupnja kristalnosti praćen porastom temperatura taljenja neovisno o molekularnoj masi. Mogući razlog je veća lamelarna debljina te formiranje uređenijih sferulita koji rezultiraju povećanjem stupnja kristalnosti. Očito postoji kritična koncentracija nanopunila pri kojoj čestice gline ostaju u neinterkaliranim taktoidima i tako manje ometaju proces kristalizacije.<sup>153</sup>

Usporedbom stupnjeva kristalnosti za nanokompozite PEO/LiMMT pripremljene s različitim molekulnim masama može se uočiti njihova ovisnost o molekularnoj masi. Naime, vrijednosti stupnja kristalnosti opadaju kod uzoraka s PEG, PEO1 i PEO10 do 30 mas. % LiMMT-a nakon čega se počinju povećavati, dok te promjene vrijednosti stupnja kristalnosti za nanokompozite s PEO50 počinju pri 50 mas. % LiMMT-a te za nanokompozite s PEO3 pri 60 mas. % LiMMT-a. Također, više vrijednosti stupnjeva kristalnosti pokazuju nanokompoziti pripremljeni s PEO niskih molekularnih masa (slika 101). Rezultat je to manje pokretljivosti lanaca polimera visoke molekularne mase.<sup>153</sup>



Slika 100. Ovisnost ekstrapolirane početne temperature taljenja ( $T_{eim}$ ) o masenom udjelu LiMMT-a nanokompozita PEO/LiMMT



Slika 101. Ovisnost stupnja kristalnosti ( $X_c$ ) o masenom udjelu LiMMT-a nanokompozita PEO/LiMMT

Utjecaj dodatka LiMMT-a na proces kristalizacije PEO-a različitih molekularnih masa određen je i iz krivulja hlađenja (slike 65 – 69), a rezultati su prikazani u tablicama 45 – 49 te na slici 102. Niže vrijednosti  $T_{\text{eic}}$ ,  $T_{\text{pc}}$  i  $T_{\text{efc}}$  primijećene za nanokompozite pripravljene s polimerima različitih molekularnih masa upućuju da dodatkom LiMMT-a kristalizacija započinje i završava kasnije u odnosu na čisti PEO. Dodatak LiMMT-a u količini većoj od 70 mas. % potpuno sprječava kristalizaciju PEO-a. Smanjenje temperatura kristalizacije prati i smanjenje topline kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) s povećanjem udjela LiMMT-a za sve ispitivane uzorke.

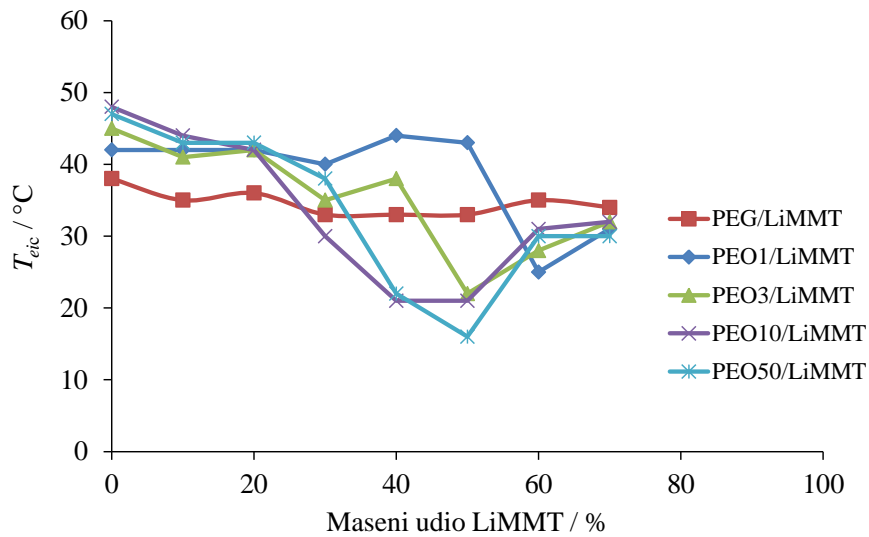
Niže vrijednosti  $T_{\text{eic}}$ ,  $T_{\text{pc}}$  i  $T_{\text{efc}}$  određene iz krivulja hlađenja nanokompozita PEG/LiMMT i PEO1/LiMMT (tablica 45 i tablica 46) upućuju da dodatkom LiMMT-a kristalizacija započinje i završava kasnije u odnosu na čisti polimer.

Utjecaj punila na kristalizaciju PEO3-a vidljiv je iz karakteristika DSC krivulja hlađenja (tablica 47). Nanokompoziti do 20 mas. % LiMMT pokazuju temperature kristalizacije bliske čistom PEO3, dok se kod viših udjela LiMMT-a temperature kristalizacije pomiču prema nižim temperaturama.<sup>179</sup> To znači da je kod nanokompozita s višim udjelima LiMMT-a kristalizacija odgođena te je potrebno dodatno hlađenje za početak kristalizacije. Slično ponašanje za nanokompozite PEO-a je opaženo ranije.<sup>75,153</sup>

Krivulje hlađenja nakon prvog ciklusa zagrijavanja pokazuju utjecaj dodatka LiMMT-a na proces kristalizacije PEO10 (slika 68, tablica 48). U nanokompozitima pripremljenim s PEO10 dodatkom LiMMT-a zabilježene vrijednosti  $T_{\text{eic}}$  do 27 °C niže u odnosu na čisti PEO10 upućuju na kasniji početak i završetak kristalizacije (vrijednosti  $T_{\text{pc}}$  i  $T_{\text{efc}}$  su do 30 °C, odnosno 26,6 °C niže u odnosu na čisti PEO) (tablica 48). Sličan utjecaj dodatka LiMMT na proces kristalizacije kao i kod ostalih nanokompozita pokazuju i značajke određene iz krivulja hlađenja nanokompozita pripremljenih s PEO50 (tablica 49). Dodatkom LiMMT dolazi do kasnijeg početka i završetka kristalizacije na što upućuju niže vrijednosti  $T_{\text{eic}}$ ,  $T_{\text{pc}}$  i  $T_{\text{efc}}$ .

Iako je poznato da dodatak gline ima nukleacijski efekt vrijednosti temperature kristalizacije pokazuju da to ovdje nije slučaj. Vrijednosti  $T_c$  snižavaju se za sve uzorke neovisno o molekularnoj masi PEO. Razlog tome je inhibirajući utjecaj LiMMT-a na proces kristalizacije ometanjem rasta kristala zbog ograničene mobilnosti polimernih lanaca PEO-a u prostoru. Toplina kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) smanjuje se s porastom udjela LiMMT (tablice 45 – 49). Navedeno dokazuje da dodatak LiMMT dovodi vjerojatno do aglomeriranja čestica LiMMT u matrici PEO, što dovodi do smanjenja slobodne površine, odnosno nukleacijskog efekta i sporije kristalizacije.

Izraženiji efekt snižavanja ekstrapolirane početne temperature kristalizacije, tj. veća razlika u odnosu na temperature čistog PEO uočen je kod nanokompozita pripravljenih s PEO-om s viših molekulnih masa (razlog ponovo može biti slabija pokretljivost lanaca polimera visoke molekulne mase).<sup>153</sup>



Slika 102. Ovisnost ekstrapolirane početne temperature kristalizacije ( $T_{eic}$ ) o masenom udjelu LiMMT-a nanokompozita PEO/LiMMT

#### 5.2.4. Termogravimetrija

Dinamička termogravimetrijska analiza uzoraka PEO/LiMMT provedena je u svrhu određivanja utjecaja dodatka LiMMT-a na toplinsku razgradnju PEO-a različite molekularne mase. Mjerenja su provedena u temperaturnom području 50 – 500 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup> u struji dušika. Dobivene termogravimetrijske krivulje dinamičke toplinske razgradnje čistih PEO-a različitih molekularnih masa, LiMMT-a i odgovarajućih nanokompozita PEO/LiMMT prikazane su na slikama 70 – 74, a iz njih određene značajke prikazane su u tablicama 50 – 54.

LiMMT je u ovom temperaturnom području toplinski postojan i ne dolazi do njegove razgradnje. Gubitak mase u temperaturnom području 50 – 250 °C može se pripisati dehidraciji, dok se gubitak mase iznad 250 °C može pripisati procesu dehidroksilacije (tablica 50). Dinamička toplinska razgradnja čistih PEO-a različitih molekularnih masa i odgovarajućih nanokompozita s LiMMT kao nanopunilom odvija se u jednom stupnju razgradnje u temperaturnom području od 300 – 450 °C što potvrđuju TG i DTG krivulje na slikama 70 – 74.

TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje PEG-a, LiMMT-a i nanokompozita PEG/LiMMT prikazane su na slici 70. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje čistog PEG-a i nanokompozita PEG/LiMMT prikazane su u tablici 50. Dodatak LiMMT-a kontinuirano snižava vrijednosti temperature početka razgradnje,  $T^\circ$  i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{\max}$ . To ukazuje da dodatak LiMMT pogoršava toplinsku postojanost PEG-a. Maksimalna brzina razgradnje,  $R_{\max}$  varira s promjenom udjela LiMMT što ukazuje na moguće promjene reakcijskog mehanizma procesa dinamičke toplinske razgradnje PEG-a u prisutnosti LiMMT-a. Svi uzorci razgradnjom daju ostatnu masu  $m_f$  koja proporcionalno raste povećanjem udjela LiMMT, što se pripisuje njihovoj toplinskoj postojanosti ovom temperaturnom području.<sup>181</sup>

TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje PEO1, LiMMT-a nanokompozita PEO1/LiMMT prikazane su na slici 71. Značajke procesa toplinske razgradnje čistog PEO1 i PEO1/LiMMT nanokompozita prikazane u tablici 51 pokazuju da se vrijednosti  $T^\circ$  i  $T_{\max}$  kontinuirano snižavaju u uzorcima dodatkom više od 10 mas. % LiMMT-a. Za uzorak s 10 mas. % LiMMT vrijednosti  $T^\circ$  ostaju iste, a  $T_{\max}$  se povećava. U uzorku s 90 mas. % LiMMT-a vrijednosti  $T^\circ$  i  $T_{\max}$  su za 59 °C, odnosno za 54 °C niže nego u čistom PEO. Ovo navodi na zaključak da dodatak

LiMMT-a preko 10 mas. % smanjuje toplinsku postojanost PEO1. Ostatna masa  $m_f$  povećava se dodatkom LiMMT zbog njegove toplinske postojanosti u ovom temperaturnom području. Maksimalna brzina razgradnje,  $R_{\max}$  smanjuje se dodatkom LiMMT-a do 30 mas. % LiMMT. Uzorci PEO1/LiMMT sastava 60/40 i PEO1/LiMMT sastava 50/50 pokazuju povećanje  $R_{\max}$ , a daljnjim dodatkom nanopunila vrijednosti  $R_{\max}$  se ponovo snižavaju.<sup>182</sup>

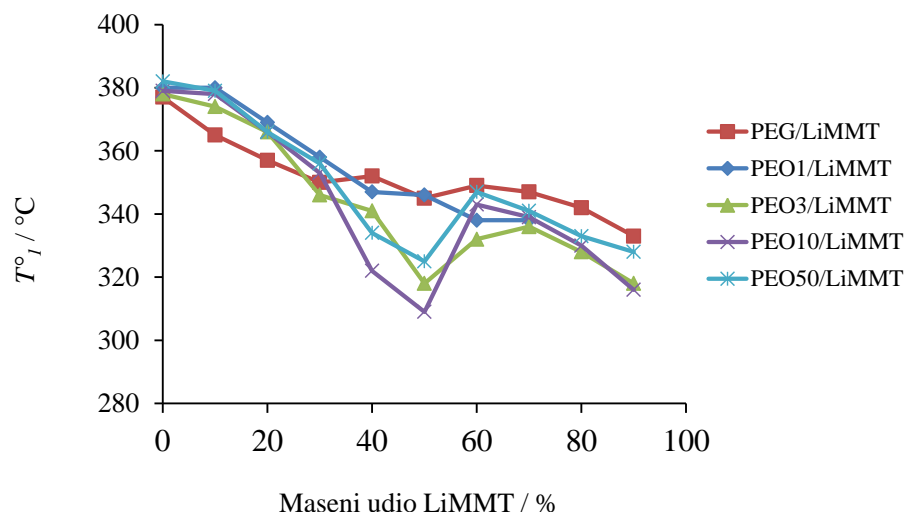
Rezultati dinamičke toplinske razgradnje PEO3, LiMMT-a i nanokompozita PEO3/LiMMT prikazani su na slici 72. Rezultati pokazuju da se dodatkom LiMMT-a temperature početka razgradnje,  $T^\circ$  i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{\max}$  u nanokompozitima PEO3/LiMMT kontinuirano i značajnije snižavaju do 50 mas. % nanopunila (tablica 52). Maksimalna brzina razgradnje,  $R_{\max}$  snižava se promjenom udjela LiMMT s tim da se trend snižavanja izostaje kod nanokompozita s 40 mas. % i 60 mas. % LiMMT-a. Svi uzorci razgradnjom daju ostatnu masu  $m_f$  koja proporcionalno raste povećanjem udjela LiMMT-a, što se pripisuje toplinskoj postojanosti LiMMT-a u ovom temperaturnom području.<sup>181</sup>

TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje PEO10, LiMMT-a i nanokompozita PEO10/LiMMT prikazane su na slici 73. Analizom značajki procesa toplinske razgradnje nanokompozita PEO10/LiMMT prikazanih u tablici 53 utvrđeno je da temperatura početka razgradnje,  $T^\circ$  i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{\max}$  dodatkom LiMMT-a opada do vrijednosti 50 mas. % (izuzev uzorka 90/10 koji pokazuje povećanje  $T_{\max}$ ). Najveću razliku temperatura početka razgradnje,  $T^\circ$  u odnosu na čisti PEO10 pokazuje uzorak s 50 mas. % LiMMT-a i to za 70 °C.  $R_{\max}$  opada povećanjem LiMMT-a i sve su niže u odnosu na  $R_{\max}$  čistog PEO10. Svim uzorcima razgradnjom se povećava ostatna masu  $m_f$  povećanjem udjela LiMMT-a.

TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje PEO50, LiMMT-a i nanokompozita PEO50/LiMMT prikazane su na slici 74. U odnosu na čisti PEO50 temperatura početka razgradnje,  $T^\circ$  nanokompozita pomiče se prema nižim vrijednostima s povećanjem udjela LiMMT-a do uzorka s 60 mas. % kada se prekida trend pada. Dodatkom LiMMT-a preko 60 mas. % ponovno dolazi do pada vrijednosti temperature početka razgradnje,  $T^\circ$  (tablica 54). Jednako ponašanje uočeno je za temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{\max}$  (izuzev uzorka s 10 mas. % LiMMT-a koji pokazuje povećanu vrijednost  $T_{\max}$ ). Navedeno ukazuje da dodatak LiMMT-a smanjuje toplinsku postojanost PEO-a.

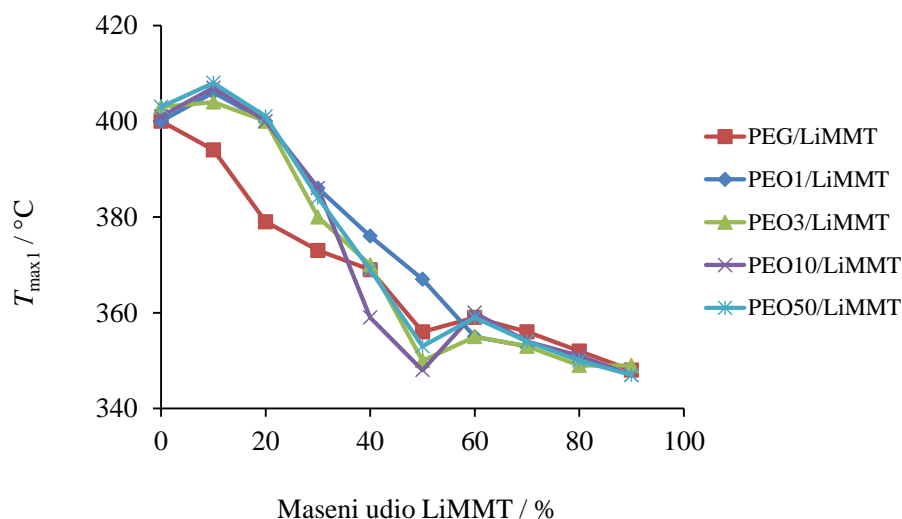
Maksimalna brzina razgradnje  $R_{\max}$  smanjuje se za nanokompozite u odnosu na čisti PEO (trend pada ne slijede uzorci s 30 i 60 mas. % nanopunila). Promjene u ponašanju  $R_{\max}$  ukazuju da dodatak LiMMT-a utječe na proces toplinske razgradnje PEO-a u prisutnosti LiMMT-a. Ostatna masa  $m_f$  poprima veće vrijednosti proporcionalno s povećanjem udjela LiMMT. Razlog tome je toplinska postojanost punila u ovom temperaturnom području.

Uvidom u rezultate dinamičke toplinske razgradnje utvrđeno je da nema značajnije promjene početne temperature razgradnje čistih PEO-a različitih molekularnih masa. Rezultati su u skladu s rezultatima ranijih istraživanja Stipanelov Vrandečić i sur.<sup>196</sup> Serije nanokompozita PEG/LiMMT, PEO1/LiMMT, PEO3/LiMMT, PEO10/LiMMT i PEO50/LiMMT pokazuju da dodatak nanopunila pogoršava toplinsku postojanost polimerne matrice PEO-a budući da su temperature početka razgradnje i temperature pri maksimalnim brzinama razgradnje pomaknute prema nižim vrijednostima u nanokompozitima u odnosu na čisti polimer odgovarajuće molekularne mase (slike 103 i 104). Razlika u ponašanju PEO-a u nanokompozitima s NaMMT i LiMMT se najvjerojatnije može pripisati drugačijim specifičnim interakcijama PEO-a s punilima i posljedično različitom mehanizmu razgradnje. Razlike u toplinskoj postojanosti polimerne matrice u nanokompozitima primijećene su ranije usporedbom PEG/NaMMT i PEG/LiMMT.<sup>181</sup>



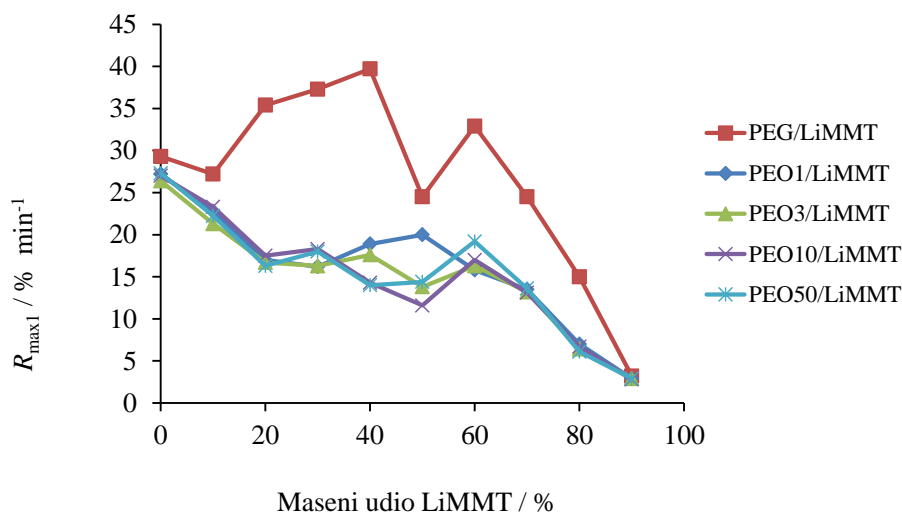
Slika 103. Usporedba početnih temperatura razgradnje nanokompozita PEO/LiMMT





Slika 104. Usporedba temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje nanokompozita PEO/LiMMT

Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje ( $R_{\max 1}$ ) smanjuju se dodatkom LiMMT-a u nanokompozitima pripravljenim s PEO1, PEO3, PEO10 i PEO50. Nanokompoziti pripravljeni s PEG-om pokazuju povećane vrijednosti  $R_{\max 1}$  pri nižim udjelima LiMMT-a u odnosu na čisti PEG (izuzetak je uzorak sastava 90/10), slika 105. Dodatak LiMMT-a preko 60 mas. % pokazuje manje vrijednosti  $R_{\max 1}$  u odnosu na čisti PEG.



Slika 105. Usporedba maksimalnih brzina razgradnje nanokompozita PEO/LiMMT

### 5.2.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

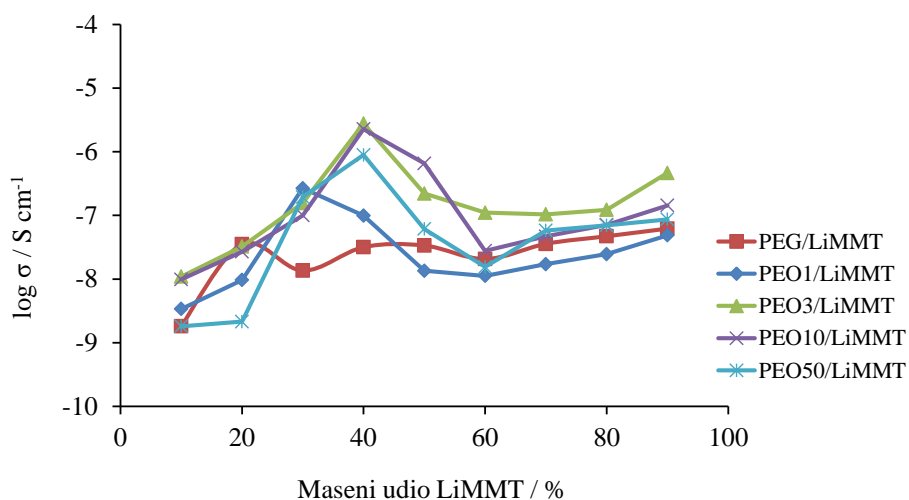
Nakon provedene karakterizacije polimernih nanokompozita PEO/LiMMT s aspekta odgovarajućih toplinskih i strukturnih svojstava ispitan je i utjecaj LiMMT-a na ionsku provodnost PEO-a pri sobnoj temperaturi primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije čistih PEO-a različitih molekulnih masa te odgovarajućih polimernih nanokompozita PEO/LiMMT prikazani su u Nyquistovom prikazu ovisnosti imaginarne komponente impedancije  $Z_{\text{imag}}$  o realnoj komponenti impedancije  $Z_{\text{real}}$  (slike 75 – 79). Nyquistov prikaz polimernih elektrolita PEO/LiMMT pokazuje polukrug s centrom ispod realne osi što je posljedica neidealnog kapacitivnog ponašanja.<sup>180</sup> Radijus polukruga ovisan je o sastavu elektrolita odnosno o udjelu LiMMT-a u elektrolitu. U nižem frekvencijskom području u nekim slučajevima kapacitivni polukrug prelazi u pravac s nagibom od oko 45° karakterističnim za difuzijske procese. Mjesto gdje kapacitivni polukrug siječe realnu os impedancije predstavlja otpor elektrolita  $R_b$ . Dobiveni spektri u skladu su sa spektrima za nanokompozite PEO-a u prethodno objavljenim radovima.<sup>161,197</sup> Dobivene vrijednosti otpora elektrolita i ionske provodnosti nanokompozita prikazane su u tablicama 56 – 60. Ionska provodnost polimernog nanokompozita određena je korištenjem jednadžbe 15.<sup>180</sup> U tablici 55 navedene su ionske provodnosti čistih PEO-a različitih molekulnih masa. Dobivene vrijednosti ionske provodnosti čistog PEO3 i PEO50 najvjerojatnije su posljedica prijenosa iona koji potječu iz vode te mogućih nečistoća prisutnih u uzorcima. Također, Bink i sur. objasnili su visoku ionsku provodnost PEO-a inherentnim procesom stvaranja protona i njihovim prijenosom kisikovim atomima lanaca PEO-a uz lokalna segmentna gibanja polimera.<sup>198</sup>

Ovisnost ionske provodnosti polimernih elektrolita pripremljenih s PEO-ima različitih molekulnih masa o udjelu LiMMT-a pri sobnoj temperaturi grafički je prikazana na slici 106. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuju da ionska provodnost PEG/LiMMT nanokompozita raste dodatkom LiMMT-a. Ipak, vrijednost ionske provodnosti značajno se ne mijenja promjenom udjela LiMMT-a, kao što je prikazano na slici 106 i u tablici 56. Maksimalna izračunata provodnost nanokompozita PEO1/LiMMT javlja se kod uzorka s 30 mas. % LiMMT-a i iznosi  $26,7 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  (slika 106 i tablica 57). Daljnjim povećanjem udjela LiMMT-a vrijednosti ionskih provodnosti nanokompozita pokazuju blagi pad.

Ionska provodnost nanokompozita pripravljenih s PEO3 povećava se dodatkom udjela LiMMT-a do 40 mas. % i iznosi  $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ , što je 949 puta više od vrijednosti ionske provodnosti čistog PEO3 koja iznosi  $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  (slika 106, tablica 58). Nakon toga ionska provodnost se smanjuje daljnjim dodatkom LiMMT-a do 70 mas. %, ali je i dalje viša od vrijednosti za čisti PEO3.<sup>179</sup>

Rezultati analize provedenih mjerenja za nanokompozite PEO10/LiMMT pokazuju da dodatak nanopunila uzrokuje porast ionske provodnosti (slika 106 i tablica 59). Maksimalna izračunata ionska provodnost iznosi  $2,26 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ , a javlja se kod uzorka s 40 mas. % LiMMT-a. Daljnje povećanje masenog udjela LiMMT-a u nanokompozitima uzrokuje niže vrijednosti ionske provodnosti od maksimalne.

Rezultati pokazuju da dodatak LiMMT povećava ionsku provodnost i nanokompozita PEO50/LiMMT (slika 106 i tablica 60). Maksimalna izračunata provodnost nanokompozita PEO50/LiMMT iznosi  $8,9 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ , a javlja se kod uzorka s 40 % LiMMT, što je 649 puta više vrijednost od vrijednosti ionske provodnosti čistog PEO50 ( $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ). Daljnjim povećanjem mas. % LiMMT u nanokompozitima, vrijednosti ionske provodnosti pokazuju blagi pad, no i dalje su veće od čistog PEO (tablica 60).



Slika 106. Ionska provodnost nanokompozita PEO/LiMMT pri sobnoj temperaturi

Općeprihvaćeno je da dodatak anorganskih punila može povećati ionsku provodnost čvrstih polimernih elektrolita na dva načina: povećanjem udjela amorfne faze (smanjenjem stupnja kristalnosti) matrice PEO-a i poboljšanim prijenosom  $\text{Li}^+$  iona na površini punila Lewisovim kiselobaznim interakcijama. Mjerenja ionske

provodnosti provedena su pri 25 °C, tj. ispod temperature taljenja PEO-a. Rezultati pokazuju da dodatak LiMMT-a dovodi do veće ionske provodnosti smanjenjem kristalnosti PEO-a, na što ukazuju i DSC rezultati.<sup>199</sup> To znači da se u ovom slučaju povećanje ionske provodnosti može pripisati nižem stupnju kristalnosti PEO-a. Ipak, nakon što se prijeđe optimalni udio LiMMT-a, ionska provodnost opada, iako udio i amorfnе faze i broj slobodnih Li<sup>+</sup> iona rastu. Očito, stupanj kristalnosti nije jedini faktor koji utječe na ionsku produktivnost, jer promjene ionske provodnosti ne slijede promjene kristalnosti kroz cijeli raspon udjela LiMMT-a. To ukazuje na važnost disperzije LiMMT-a u sustavu. Pri nižim udjelima LiMMT je dobro dispergirani, što omogućuje povoljno okruženje za pokretljivost Li<sup>+</sup> iona. Količina LiMMT-a iznad 40 mas. % dovodi do samoagregacije silikatnih slojeva koji čvrsto drže Li<sup>+</sup> ione i ograničavaju njihovu pokretljivost te posljedično smanjuje ionsku provodnost PEO/LiMMT nanokompozita. Ovi rezultati usporedivi su s ranijim istraživanjima ionske provodnosti nanokompozita PEO-a i litijem modificiranim glinama. Manoratne i sur.<sup>185</sup> izmjerili su ionsku provodnost PEO/LiMMT nanokompozita od  $3,03 \times 10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup> pri sobnoj temperaturi. Moreno i sur.<sup>200</sup> izmjerili su ionsku provodnost PEO / bentonit-Li<sup>+</sup> nanokompozita od  $3,89 \times 10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup> i  $1,79 \times 10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup>, pri čemu je molekularna masa PEO-a iznosila 600 000, odnosno 40 000 000. U tom smislu, najveće vrijednosti ionske provodnosti dobivene u ovom radu veće su za dva reda veličine.<sup>180,185,199</sup>

Ispitivanjem utjecaja molekularne mase PEO-a na ionsku provodnost uočena je razlika između ionske provodnosti polimernih elektrolita pripremljenih s niskim molekularnim masama i visokim molekularnim masama PEO-a (slika 106). Polimerni elektroliti pripremljeni s PEG i PEO1 pokazuju niže vrijednosti ionske provodnosti u odnosu na polimerne elektrolite pripremljene s PEO3, PEO10 i PEO50. Naime, interakcija Li<sup>+</sup> iona moguća je s kisikovim atomima iz montmorilonita i s kisikovim atomima iz PEO. FTIR analizom dokazano je da Li<sup>+</sup> ioni značajnije kompleksiraju s PEO-om visoke molekularne mase. Unatoč tome, rezultati pokazuju da najveću ionsku provodnost ne pokazuju polimerni nanokompoziti pripremljeni s najvećom molekularnom masom već polimerni elektrolit pripremljen s PEO3. Obzirom da pokretljivost polimernih lanaca također igra značajnu ulogu u mehanizmu prijenosa Li<sup>+</sup> iona u polimernim elektrolitima pretpostavlja se da je to mogući razlog blago sniženih vrijednosti ionske provodnosti nanokompozita s PEO10 i PEO50 u odnosu na one pripremljene s PEO3.<sup>64</sup> Prethodno je DSC analizom određeno da upravo nanokompoziti

PEO3/LiMMT pokazuju najniže vrijednosti stupnja kristalnosti i staklišta koji ukazuju na najvišu pokretljivost lanaca PEO-a. Polimerni elektroliti s višim molekulnim masama PEO-a zbog smanjene pokretljivosti pokazuju usporeniji i otežani prijenos Li<sup>+</sup> iona.

### 5.2.6. Kinetička analiza procesa dinamičke toplinske razgradnje nanokompozita poli(etilen-oksida) i litijevog montmorilonita

Za provedbu kinetičke analize dinamičke toplinske razgradnje odabrana je serija nanokompozita PEO3/LiMMT u kojoj je na temelju rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije nanokompozita zabilježena najveća vrijednost ionske provodnosti. Eksperimentalni podaci za kinetičku analizu toplinske razgradnje nanokompozita PEO3/LiMMT dobiveni su dinamičkom termogravimetrijom u temperaturnom području 50-500 °C pri brzinama zagrijavanja 2,5, 5, 10 i 20 °C min<sup>-1</sup>.

Preporuka ICTAC-a (engl. *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) je započeti kinetičku analizu određivanjem jednog kinetičkog parametra s visokom točnošću bez pretpostavljanja kinetičkog modela, a to je energija aktivacije ( $E$ ). To je moguće provođenjem bezmodelne izokonverzijske metode. U ovom radu izračunavanje  $E$  toplinske razgradnje nanokompozita PEO3/LiMMT provedeno je primjenom Friedmanove izokonverzijske metode uključene u Netzch Thermokinetics 3.1 računalni program. Iz ovisnosti  $\ln(d\alpha/dt)$  o  $1/T$  za svaki odabrani  $\alpha$ =konst. dobiveni su odgovarajući pravci, a iz njihovih nagiba izračunate su vrijednosti  $E$  prema jednadžbi 13. Ovisnost  $E$  o  $\alpha$  dobivena primjenom Friedmanove metode u cijelom rasponu konverzija prikazana je na slici 81. Ovisnost  $E$  o  $\alpha$  ukazuje da se u slučaju čistog PEO3 radi o kinetički jednostavnom mehanizmu, a u slučaju nanokompozita PEO3/LiMMT o kinetički složenom mehanizmu procesa razgradnje. Međutim, Friedmanova metoda ne daje informacije o  $A$  i  $f(a)$ . Stoga se u ovom radu za njihovo određivanje koriste metode prilagodbe, i to metoda linearne regresije koja je prikladna za jednostavne jednostupanjske procese i metoda nelinearne regresije koja je prikladna za složene višestupanjske procese. Obje regresijske metode uključene su u Netzsch Thermokinetics 3.1 računalni program. Navedeni matematički alati temelje se na prilagođavanju jednostupanjskog ili višestupanjskih modela eksperimentalnim podacima u cijelom rasponu konverzija. Prilagodba s odabranim modelima postignuta je minimiziranjem razlike između izmjerenih i izračunatih podataka. Serije kinetičkih modela navedene u tablici 2 mogu se naći u uputama Netzsch Thermokinetics 3.1 programa.<sup>144</sup> Kako bi se pronašao najbolji kinetički model korištena je metoda najmanjih kvadrata i  $F$ -test. Prema  $F$ -testu, slaganje eksperimentalnih podataka s kinetičkim modelom računa se prema izrazu 16

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n ((da/dt)_{\text{exp}} - (da/dt)_{\text{model}})^2 \quad (16)$$

gdje je  $S_j^2$  varijanca,  $n$  broj mjernih točaka,  $(da/dt)_{\text{exp}}$  eksperimentalne, a  $(da/dt)_{\text{model}}$  izračunate vrijednosti za pojedini kinetički model. Dijeljenjem vrijednosti varijance pojedinog modela  $S_j^2$  s minimalnom vrijednosti varijance  $S_{\text{min}}^2$  svih promatranih modela, provodi se tzv.  $F$ -test i dobiju se  $F_{\text{exp}}$

$$F_{\text{exp}} = \frac{S_j^2}{S_{\text{min}}^2} < F_{\text{krit.}} \quad (17)$$

Prema  $F$ -testu, samo modeli koji zadovoljavaju jednadžbu 17, tj. za koje vrijedi  $F_{\text{exp}} < F_{\text{krit.}}$  smatraju se statistički vjerojatnim modelima za opis promatranog procesa. <sup>150</sup>  $F_{\text{krit.}}$  izračunat Netzsch Thermokinetics 3.1 računalnim programom za sve uzorke i modele iznosi  $F_{\text{krit.}}=1,03$ .

Na slici 81 uočava se da kod PEO-a u cijelom području konverzija prividna aktivacijska energija dinamičke toplinske razgradnje izračunata Friedmanovom metodom  $E$  ne ovisi o  $\alpha$ , tj. konstantna je u cijelom konverzijskom području. Prosječna vrijednost aktivacijske energije iznosi  $210 \text{ kJ mol}^{-1}$ . S kinetičkog stajališta to znači da se razgradnja PEO-a može opisati jednim parom Arrheniusovih parametara, odnosno jednim kinetičkim modelom. To potvrđuje i jedan stupanj razgradnje PEO-a vidljiv na derivacijskoj termogravimetrijskoj (DTG) krivulji na slici 72. U ovom radu kinetička analiza toplinske razgradnje PEO3 izvršena je Netzsch Thermokinetics 3.1 programom primjenom metode linearne regresije koja je prikladna za jednostavne jednostupanjske procese. Rezultati prilagodbe prikazani su na slici 82. Rezultati pokazuju da kinetički model Bna najbolje opisuje proces dinamičke toplinske razgradnje PEO-a budući da za njega vrijedi  $F_{\text{exp}} < F_{\text{krit.}}$  što je potvrđeno visokim koeficijentom korelacije od 0,9997 (tablica 61). Aktivacijska energija dobivena linearnom regresijom koja odgovara kinetičkom modelu Bna iznosi  $212 \text{ kJ mol}^{-1}$  (tablica 61) i u skladu je s vrijednostima dobivenim izokonverzijskom Friedmanovom metodom. Konačno, slika 82 pokazuje da izračunate vrijednosti (linije) mogu opisati eksperimentalne podatke dinamičke razgradnje PEO-a s vrlo visokom preciznošću. Dobivene vrijednosti  $E$ ,  $A$  i  $f(\alpha)$  izračunate za područje konverzija od 0,0005-0,9995 prikazane su u tablici 61. Rezultat je očekivan budući da dobiveni model (Bna) opisuje autokatalitičke reakcije kako je već

poznato za toplinsku razgradnju PEO-a. Ranije su Stipanelov Vrandečić i sur.<sup>196</sup> ispitivali dinamičku razgradnju PEO-a te je zaključeno da se razgradnja PEO-a odvija u jednom stupnju razgradnje i kao najvjerojatniji dobiven je Avrami-Erofeev kinetički model. Također, Madorsky i Strauss<sup>201</sup> su ispitivanjem utvrdili da se razgradnja PEO-a odvija u jednom glavnom razgradnom stupnju koji se odvija statističkim cijepanjem makromolekulnih lanaca PEO-a bez depolimerizacije.

Slika 81 prikazuje da kod svih nanokompozita postoje područja konverzije u kojima dolazi do promjene  $E$  te se u slučaju nanokompozita PEO3/LiMMT radi o kinetički složenom procesu razgradnje kod kojeg je potrebno odrediti kinetičke parametre i kinetički model za svaki pojedinačni stupanj razgradnje.

Unatoč opsežnim istraživanjima nanokompozita PEO-a i LiMMT-a nisu pronađeni literaturni podaci o kinetičkoj analizi. U radu Ercega i sur. primjenom izokonverzijske analize (Friedmanova metoda) zaključeno je da dodatkom LiMMT-a proces toplinske razgradnje postaje složeniji.<sup>179</sup> Na slici 81 vidljivo je i da kod svih nanokompozita PEO3/LiMMT postoji područje konverzije u kojem  $E$  ne ovisi o  $\alpha$  tj. područje u kojem je  $E$  konstantna. To područje smanjuje se povećanjem udjela LiMMT-a. Potvrda je to da dodatak LiMMT-a utječe na proces razgradnje PEO-a, a njegov utjecaj na mehanizam toplinske razgradnje PEO-a ispitan je kinetičkom analizom.

Uvidom u prividne aktivacijske energije dinamičke toplinske razgradnje nanokompozita PEO3/LiMMT izračunate Friedmanovom metodom (slika 81) mogu se uočiti tri područja konverzija s različitim vrijednostima  $E$  što ukazuje da se radi o kinetički složenom procesu. Prema preporuci za složene procese primijenjena je metoda nelinearne regresije čiji su rezultat pojedinačni kinetički model i Arrheniusovi parametri za svaki stupanj reakcije. Osim vrijednosti  $E$  kod postavljanja modela važan je i oblik  $E$  o  $\alpha$ , te usporedba nagiba eksperimentalnih točaka i izokonverzijskih pravaca iz Friedmanovih grafova na početku reakcije ( $\alpha = 0,02 - 0,10$ ). Eksperimentalne točke na početku reakcije pokazuju niži nagib od izokonverzijskih Friedmanovih pravaca što je pokazatelj prisutnosti reakcije difuzije u početnoj fazi razgradnje (slika 80).<sup>202</sup> Također, treba odrediti ovisnost ostatne mase uzorka o brzini zagrijavanja.<sup>202</sup> Naime, ovisnost ostatne mase o brzini zagrijavanja ukazuje da se radi o razgranatoj reakciji, dok u suprotnom vrijedi da se radi o nerazgranatoj reakciji razgradnje.<sup>202</sup> Ostatna masa nanokompozita PEO3/LiMMT ne ovisi o brzini zagrijavanja (slike 83 – 91), što upućuje da se ne radi o razgranatim reakcijama. Odabir funkcija  $f(\alpha)$  koje najbolje opisuju kinetičku shemu dinamičke toplinske razgradnje PEO3/LiMMT temelji se na primjeni

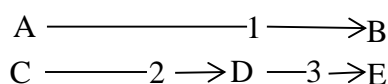


statističkih kriterija,  $F$ -testa i koeficijenta korelacije. Pritom je vrlo važan pokazatelj točnosti kinetičke analize podudaranje dobivenih vrijednosti  $E$  statistički najboljih modela s onima izračunatim Friedmanovom metodom.

Toplinska razgradnja svih nanokompozita PEO3/LiMMT praktički se može opisati procesom u tri stupnja. Treba naglasiti da je povećanje broja stupnjeva razgradnje opravdano sve dok uvođenje novog stupnja rezultira statistički značajnim poboljšanjem prilagodbe.<sup>203</sup>

Rezultati izračuna za najvjerojatnije kinetičke modele na temelju  $F$  testa i koeficijenta korelacije navedeni su u tablicama 62 – 70. Konačno, na slikama 83 – 91 prikazana je usporedba eksperimentalnih podataka i podataka izračunatih iz nelinearne regresije (linije) za sve nanokompozite PEO3/LiMMT.

Kinetička shema koja najbolje opisuje toplinsku razgradnju svih nanokompozita PEO3/LiMMT odvija se u tri stupnja



1 – D3 predstavlja trodimenzijsku difuziju (Jander) u kojoj je kinetički model predstavljen izrazom  $1,5e^{1/3}/(e^{-1/3}-1)$  gdje je  $e = (1 - \alpha)$  i  $p = \alpha$ .

2 – Cn D (Cn-X) predstavlja reakciju  $n$ -tog reda s autokatalizom u kojoj je kinetički model predstavljen izrazom  $e^n (1+K_{\text{cat}}X)$  gdje je  $e = (1 - \alpha)$ ,  $X = p$ ,  $p = \alpha$ ,  $n$  – red reakcije i  $K_{\text{cat}}$  – autokatalitička konstanta.

3 – Fn predstavlja reakciju  $n$ -tog reda u kojoj je kinetički model predstavljen izrazom  $e^n$  gdje je  $e = (1 - \alpha)$  i  $n$  – red reakcije.

Koeficijenti korelacije za sve mehanizme razgradnje su vrlo visoki i svi iznad 0,9996. Eksperimentalne polazne točke imaju niži nagib od Friedmanovih izokonverzija pravaca (slika 80), što je pokazatelj prisutnosti difuzije na početku razgradnje.<sup>202</sup> Prema kinetičkoj shemi proces difuzije odvija se kao neovisan proces u svim nanokompozitima. Izračuni pokazuju da kinetički model koji odgovara procesu difuzije u svim nanokompozitima PEO3/LiMMT predstavlja trodimenzionalnu difuziju (Janderov tip) (D3) (tablice 62 – 70). To znači da silikatni slojevi nanogлина djeluju kao fizička barijera hlapljivim produktima stvorenim tijekom toplinske razgradnje

polimera.<sup>204,205</sup> Oni su nepropusni za njih i stoga povećavaju put difuzije hlapljivih produkata. Vrijednosti  $E$  difuzije pokazuju manje vrijednosti za nanokompozite u odnosu na  $E$  razgradnje čistog PEO-a, osim uzorka PEO3/LiMMT 80/20. Također udio konverzije koji se odnosi na difuziju raste povećanjem udjela nanopunila do uzorka s 50 mas. % (raspon vrijednosti je od 4,8 % za nanokompozit s 10 mas. % nanopunila do 28 % za nanokompozit s 50 mas. % nanopunila) nakon čega ta vrijednost opada. Uočeno može ukazivati da tada jedan dio PEO-a ostaje neinterkaliran i da je difuzija u manjoj mjeri zastupljena u procesu toplinske razgradnje PEO. Kinetički modeli koji opisuju toplinsku razgradnju u cijelom preostalom konverzijskom području su Cn D i Fn, i to za sve sastave nanokompozita. Pri nižim udjelima LiMMT-a veći udio otpada na Fn kinetički model, dok se povećanjem udjela LiMMT povećava udio koji se odnosi na Cn D kinetički model. Kinetička analiza također je pokazala da prisutnost LiMMT-a kao nanopunila smanjuje početnu aktivacijsku energiju razgradnje PEO-a kinetičkih modela D3 i Cn D (osim PEO3/LiMMT sastava 80/20) i stoga snižava početnu temperaturu razgradnje što je utvrđeno TG analizom. Uočene veće aktivacijske energije u završnim fazama razgradnje PEO/LiMMT nanokompozita u odnosu na čisti PEO mogu se pripisati nanopunilu koji kao barijera također uzrokuje povećanu karbonizaciju. Slike 83 – 91 prikazuju usporedbu eksperimentalnih podataka i izračunatih podataka (linija) za sve nanokompozite PEO3/LiMMT. Vrlo je važno naglasiti da su izračunate aktivacijske energije odabranih kinetičkih modela u tablicama 62 – 70 u dobrom slaganju s vrijednostima dobivenim izokonverzijskom Friedmanovom metodom za određeno konverzijsko područje (slika 81). Ovaj kriterij sličnosti s izokonverzijskim vrijednostima  $E$  je pored statističkih, vrlo važan pokazatelj točnosti kinetičke analize.

## 6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je dizajniranje polimernih elektrolita PEO-a poboljšane ionske provodnosti. Manipulacijom glavnih parametara može se kontrolirati nanokompozitna struktura i posljedično konačna svojstva nanokompozita PEO/glina. U tu svrhu provedena je karakterizacija nanokompozita PEO-a s različitim vrstama gline (natrijev montmorilonit, Cloisite 10A, Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 25A, Cloisite 93A i Cloisite 30B) pripremljenih metodom interkalacije iz taljevine u statičkim uvjetima. Provedena je karakterizacija pripremljenih nanokompozita s aspekta strukturnih i toplinskih svojstava kako bi se odabrao najpovoljniji sustav polimera i nanopunila za uvođenje  $\text{Li}^+$  iona. U NaMMT, nanopunilo koje je u nanokompozitima stvorilo najbolje preduvjete za poboljšani ionski prijenos, ionskom izmjenom ugrađeni su litijevi ioni te je dobiven LiMMT. Određen je utjecaj LiMMT-a i molekulne mase PEO-a na strukturu i toplinska svojstva nanokompozita PEO/LiMMT te je ispitana njihova ionska provodnost. Konačno, provedena je kinetička analiza i razvijen kinetički model toplinske razgradnje serije elektrolita s najvišom zabilježenom vrijednosti ionske provodnosti. Temeljem dobivenih rezultata mogu se izvući sljedeći zaključci:

Primjenom raspršenja X-zraka pri malom kutu utvrđeno je da dodatak PEO-a povećava međuslojnu udaljenost nanopunila u uzorcima pripremljenim s NaMMT i organski modificiranim montmorilonitima. Time je potvrđena interkalacija PEO-a u međuslojni prostor montmorilonita i nastanak nanokompozita.

Analizom FTIR spektara dokazano je postojanje interakcija nanopunila i PEO-a u nanokompozitima pripremljenim s NaMMT-om i organski modificiranim montmorilonitima. Također, kod svih nanokompozita povećanjem udjela nanopunila došlo je do narušavanja kristalnosti PEO-a i za nju karakteristične helikoidalne konformacije.

DSC analizom utvrđeno je da dodatak NaMMT-a ne mijenja znatnije staklište PEO-a, ali snižava temperature taljenja i stupanj kristalnosti PEO-a u nanokompozitima. U nanokompozitima pripremljenim s organski modificiranim montmorilonitima uočava se porast stupnja kristalnosti pri malim udjelima nanopunila, dok se pri većim udjelima stupanj kristalnosti uglavnom snižava.

TG analiza pokazala je da su temperature početka razgradnje u nanokompozitima dodatkom NaMMT-a do 60 mas. % više u odnosu na čisti PEO, nakon čega iščezava pozitivni utjecaj NaMMT-a na toplinsku postojanost PEO-a. Nanokompoziti

pripravljani s organski modificiranim montmorilonitima pokazuju da dodatak nanopunila pogoršava toplinsku postojanost PEO-a. Ono se očituje kroz snižene početne temperature razgradnje za uzorke s više od 10 mas. % nanopunila.

Utjecaj LiMMT-a i molekulne mase matrice PEO-a na konačnu strukturu nanokompozita PEO/LiMMT ispitan je primjenom raspršenja X-zraka pri malom kutu. Međuslojna udaljenost nanopunila se u nanokompozitima PEO/LiMMT povećava u odnosu na čisti LiMMT. Njihove vrijednosti slične su za nanokompozite PEO/LiMMT pripravljene s različitim molekulnim masama polimera te se može zaključiti da molekularna masa PEO-a ne utječe značajnije na konačnu strukturu.

FTIR analizom utvrđeno je postojanje interakcija između LiMMT-a i PEO-a što posljedično dovodi do promjene u strukturi i narušavanju kristalnosti PEO-a. Ispitivanjem utjecaja molekularne mase PEO-a utvrđeno je da je izraženija interakcija Li<sup>+</sup> iona s PEO-om viših molekulnih masa.

Primjenom DSC-a utvrđeno je da dodatak LiMMT-a snižava staklišta PEO-a što ukazuje na povećanu pokretljivost polimernih lanaca. Također, dodatak LiMMT-a snižava vrijednosti tališta, kristališta te stupnja kristalnosti PEO-a. U nanokompozitima s LiMMT-om većim od 70 mas. % kristalnost PEO-a potpuno iščezava neovisno o molekularnoj masi.

TG analiza pokazala je da dodatak LiMMT-a pogoršava toplinsku postojanost PEO-a što se očituje kroz sniženje karakterističnih temperatura razgradnje PEO-a. Ipak, dobiveni nanokompoziti i dalje zadovoljavaju toplinsku postojanost koju zahtijeva čvrsti polimerni elektrolit. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje snižavaju se dodatkom LiMMT-a u nanokompozitima pripremljenim s PEO1, PEO3, PEO10 i PEO50. Nanokompoziti pripravljani s PEG-om pokazuju povećane vrijednosti maksimalne brzine razgradnje pri nižim udjelima LiMMT-a u odnosu na čisti PEG (izuzetak je uzorak sastava 90/10).

EIS je provedena na uzorcima PEO/LiMMT različitih molekulnih masa polimerne matrice. Dobiveni rezultati pokazuju da ionska provodnost PEO-a raste dodatkom LiMMT-a te da njegova molekularna masa utječe na ionsku provodnost nanokompozita PEO/LiMMT. Najveća ionska provodnost zabilježena je za uzorak pripremljen s PEO-om viskoznog prosjeka molekulnih masa 300 000 s 40 mas. % LiMMT-a što predstavlja optimalnu količinu punila s obzirom na ionsku provodnost. Dobivena ionska provodnost povećana je 949 puta u odnosu na čisti PEO3.

Za seriju PEO/LiMMT s najvećom ionskom provodnosti provedena je kinetička analiza te su razvijeni kinetički modeli procesa dinamičke toplinske razgradnje. Na temelju rezultata kinetičke analize utvrđeno je da dodatak LiMMT-a utječe na dinamičku toplinsku razgradnju PEO-a. Za razliku od jednostupanjskog procesa dinamičke toplinske razgradnje PEO-a, razgradnja nanokompozita PEO3/LiMMT se odvija kroz tri stupnja: difuziju, reakciju  $n$ -tog reda s autokatalizom i reakciju  $n$ -tog reda.

## 7. LITERATURA

1. *M. Armand, J. Tarascon*, Building better batteries, *Nature* **451** (2008) 652–657, doi:<http://dx.doi.org/10.1038/451652a>.
2. *J.M. Tarascon, M. Armand*, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* **414** (2001) 359–367.
3. *A. Hammami, N. Raymond, M. Armand*, Lithium-ion batteries: Runaway risk of forming toxic compounds, *Nature* **424** (2003) 635–636, doi:<http://dx.doi.org/10.1038/424635b>.
4. *J.B. Goodenough, Y. Kim*, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.* **22** (2010) 587–603, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/cm901452z>.
5. *R.A. Huggins*, Do You Really Want an Unsafe Battery?, *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) A3001–A3005, doi:<http://dx.doi.org/10.1149/2.001305jes>.
6. *S. Kim, S.J. Park*, Preparation and ion-conducting behaviors of poly(ethylene oxide)-composite electrolytes containing lithium montmorillonite, *Solid State Ionics* **178** (2007) 973–979, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2007.03.008>.
7. *D.E. Fenton, J.M. Parker, P. V Wright*, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer* **14** (1973) 589, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8).
8. *P. V Wright*, Electrical Conductivity in Ionic Complexes of Poly(ethylene oxide)a, *Brit. Polym. J.* **7** (1975) 319–327, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/pi.4980070505>.
9. *M. Armand*, Polymer solid electrolytes-an overview, *Solid State Ionics* **9–10** (1983) 745–754, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90083-8](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(83)90083-8).
10. *E. Quartarone, M. Piercarlo, M. Aldo*, PEO-based composite polymer electrolytes, *Solid State Ionics* **110** (1998) 1–14, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00114-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00114-3).
11. *K. Xu*, Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.* **114** (2014) 11503–11618, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/cr500003w>.

12. *W.H. Meyer*, Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* **10** (1998) 439–448, doi:[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199804\)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I).
13. *J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan*, Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **77** (1999) 183–197, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00193-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00193-1).
14. *S. Zhu, H. Peng, J. Chen, H. Li, Y. Cao, Y. Yang, Z. Feng*, Intercalation behavior of poly(ethylene glycol) in organically modified montmorillonite, *Appl. Surf. Sci.* **276** (2013) 502–511, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.123>.
15. *H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L.M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, Z. Zhou*, Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 797–815, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/c6cS00491a>.
16. *B. Scrosati, J. Garche*, Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources* **195** (2010) 2419–2430, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
17. URL: <https://webstore.iea.org/global-ev-outlook-2019> (1.10. 2019.)
18. URL: <https://www.bib.irb.hr/863140> (1.10.2018.)
19. *M. Perrin, S.-D.Y. M, F. Mattera, P. Malbranche*, Lead–acid batteries in stationary applications: competitors and new markets for large penetration of renewable energies, *J. Power Sources* **144** (2005) 402–410, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.10.026>.
20. *J.W. Choi, D. Aurbach*, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* **1** (2016) 16013, doi:<http://dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>.
21. *L. Long, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng*, Polymer electrolytes for lithium polymer batteries, *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 10038–10069, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/c6ta02621d>.
22. URL: <https://about.bnef.com/blog/bullard-how-a-battery-can-lead-a-quiet->

revolution/ (25. 10. 2019.)

23. *J. Tollefson*, Car industry:Charging up the future, *Nature* **456** (2008) 436–440, doi:http://dx.doi.org/10.1038/456436a.
24. *M. Winter, R.J. Brodd*, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors ?, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4245–4269, doi:http://dx.doi.org/10.1021/cr020730k.
25. *I. Piljac*, Teorijske osnove, u *I. Piljac* (ur.), *Elektroanalitičke metode: teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, RMC d.o.o., Zagreb, 1995, str. 1–59.
26. *Y. Abu-Lebdeh*, Introduction, u *Y. Abu-Lebdeh and I. Davidson* (ur.), *Nanostructure Science and Technology: Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*, Springer Science+Business Media, Ottawa, 2013, str. 1–11.
27. *K. Xu*, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4303–4417, doi:http://dx.doi.org/10.1021/cr030203g.
28. *R. Selim, P. Bro*, Some Observations on Rechargeable Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 1457–1459
29. *R.D. Rauh, S.B. Brummer*, The effect of additives on lithium cycling in propylene carbonate, *Electrochim. Acta* **22** (1977) 75–83, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(77)85057-3.
30. *M.S. Whittingham*, Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts, *Prog. Solid State Chem.* **12** (1978) 41–99, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786(78)90003-1.
31. *K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough*,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 783–789, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4UR.
32. *K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough*,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density, *Solid State Ionics* **3/4** (1981) 171–174, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(81)90077-1.
33. *D.W. Murphy, P.A. Christian*, *Solid State Electrodes for High Energy Batteries*,



- Science **205** (1979) 651–656,  
doi:http://dx.doi.org/10.1126/science.205.4407.651.
34. *M.S. Whittingham*, Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, Science **192** (1976) 1126–1127,  
doi:http://dx.doi.org/10.1126/science.192.4244.1126.
35. *M. Lazzari, B. Scrosati*, A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes A C, J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 773–774,  
doi:http://dx.doi.org/10.1149/1.2129753.
36. *J.J. Auborn, Y.L. Barberio*, Lithium Intercalation Cells Without Metallic Lithium MoO<sub>2</sub>/LiCoO<sub>2</sub> and WO<sub>2</sub>/LiCoO<sub>2</sub>, J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 638–641,  
doi:http://dx.doi.org/10.1149/1.2100521.
37. *N. Yoshio*, Past, Present and Future of Lithium-Ion Batteries: Can New Technologies Open up New Horizons?, u G. Pistoia (ur.), Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2014, str. 21–39.
38. *T. Nagaura, K. Tazawa*, Lithium ion rechargeable battery, Prog. Batteries Solar Cells **9** (1990) 209–217
39. *I.E. Kelly, J.R. Owen, B.C.H. Steele*, Poly(ethylene oxide) electrolytes for operation at near room temperature, J. Power Sources **14** (1985) 13–21,  
doi:http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(85)88004-6.
40. *J.M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P.C. Warren*, Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries, Solid State Ionics **86–88** (1996) 49–54, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(96)00330-X.
41. *B. Scrosati*, Recent advances in lithium ion battery materials, Electrochim. Acta **45** (2000) 2461–2466, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00333-9.
42. *T. Yamamoto, T. Hara, K. Segawa, K. Honda, H. Akashi*, 4.4 V lithium-ion polymer batteries with a chemical stable gel electrolyte, J. Power Sources **174** (2007) 1036–1040, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.212.
43. *R.C. Agrawal, G.P. Pandey*, Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview, J. Phys. D. Appl. Phys. **41**

- (2008) 1–18, doi:<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>.
44. *X. Zhignag, D. He, X. Xie*, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 19218–19253, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/C5TA03471J>.
  45. *B. Scrosati*, Lithium batteries: from early stages to the future, u *B. Scrosati, K. M. Abraham, W. Van Schalkwijk and J. Hassoun* (ur.), *Lithium batteries : advanced technologies and applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2013, str. 21–35.
  46. *N. Salem, Y. Abu-Lebdeh*, Effect of Nanoparticles on Electrolytes and Electrode/Electrolyte Interface, u *Y. Abu-Lebdeh and I. Davidson* (ur.), *Nanostructure Science and Technology: Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*, Springer US, New York, 2013, str. 221–244.
  47. *J.L. Ndeugueu, M. Aniya*, Classification of Glassy and Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries by the Bond-Strength-Coordination Number Fluctuation Model, *Adv. Mater. Res.* **123–125** (2010) 1075–1078, doi:<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.123-125.1075>.
  48. *K.S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, J.C. Juan*, A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications, *Ionics* **22** (2016) 1259–1279, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s11581-016-1756-4>.
  49. *Y. Zhu, S. Xiao, Y. Wu, T. Van Ree*, Solid Electrolytes, u *Y. Wu* (ur.), *Lithium - Ion Batteries: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2015, str. 342–396.
  50. *R. Chen, W. Qu, X. Guo, L. Li, F. Wu*, The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizon, *Mater. Horiz.* **3** (2016) 487–516, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/C6MH00218H>.
  51. *F. Alloin, C. Iojoiu*, Composite polymer electrolytes for electrochemical devices, u *C. Sequeira and D. Santos* (ur.), *Polymer electrolytes: Fundamentals and applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2010, str. 129–175.
  52. *S. Santhanagopalan, Z. (John) Zhang*, Separators for Lithium-Ion Batteries, u *X.*

Yuan, H. Liu and J. Zhang (ur.), Lithium-ion batteries: Advanced Materials and Technologies, CRC Press, Ohio, 2011, str. 198–244.

53. *F.B. Dias, L. Plomp, J.B.J. Veldhuis*, Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries, *J. Power Sources* **88** (2000) 169–191, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00529-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00529-7).
54. *J. Evans, C.A. Vincent, P.G. Bruce*, Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes, *Polymer* **28** (1987) 2324–2328, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6).
55. *P.G. Bruce, M.T. Hardgrave, C.A. Vincent*, The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the Hittorf method, *Solid State Ionics* **53–56** (1992) 1087–1094, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90295-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(92)90295-Z).
56. *B. Scrosati, C.A. Vincent*, Polymer electrolytes: The key to lithium polymer batteries, *MRS Bull.* **25** (2000) 28–30, doi:<http://dx.doi.org/10.1557/mrs2000.15>.
57. *M.M.E. Jacob, E. Hackett, E.P. Giannelis*, From nanocomposite to nanogel polymer electrolytes, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 1–5, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/B204458G>.
58. *M. Armand*, Polymers with Ionic Conductivity, *Adv. Mater.* **2** (1990) 278–286, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/adma.19900020603>.
59. *Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, P.G. Bruce*, Ionic Conductivity in Crystalline Polymer Electrolytes, *Nature* **412** (2001) 520–523, doi:<http://dx.doi.org/10.1038/35087538>.
60. *T.H. Epps, T.S. Bailey, H.D. Pham, F.S. Bates*, Phase Behavior of Lithium Perchlorate-Doped Poly (styrene-*b*-isoprene-*b*-ethylene oxide) Triblock Copolymers, *Chem. Mater.* (2002) 1706–1714, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/cm010971t>.
61. *F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati*, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature* **394** (1998) 456–458, doi:<http://dx.doi.org/10.1038/28818>.
62. *G.B. Appetecchi, S. Scaccia, S. Passerini*, Investigation on the Stability of the

- Lithium-Polymer Electrolyte Interface, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 4448–4452, doi:<http://dx.doi.org/10.1149/1.1394084>.
63. *S. Skaarup, K. West, B. Zachau-Christiansen*, Mixed phase solid electrolytes, *Solid State Ionics* **28–30** (1988) 975–978, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90314-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(88)90314-1).
64. *B. Kumar, L.G. Scanlon*, Polymer-ceramic composite electrolytes, *J. Power Sources* **52** (1994) 261–268, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02147-3](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(94)02147-3).
65. *F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, R. Caminiti*, Physical and Chemical Properties of Nanocomposite Polymer Electrolytes, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 10632–10638, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/jp992307u>.
66. *G.B. Appetecchi, F. Croce, B. Scrosati*, High-performance electrolyte membranes for plastic lithium batteries, *J. Power Sources* **66** (1997) 77–82, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02484-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02484-6).
67. *L.M. Bronstein, R.L. Karlinsey, K. Ritter, C.G. Joo, B. Stein, J.W. Zwanziger*, Design of organic – inorganic solid polymer electrolytes : synthesis , structure , and properties, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 1812–1819, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/B401826E>.
68. *B. Lin, P.T. Boinske, J.W. Halley*, A molecular dynamics model of the amorphous regions of polyethylene oxide, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 1668–1681, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.472035>.
69. *K. Karuppasamy, R. Antony, S. Alwin, S. Balakumar, X. Sahaya Shajan*, A review on PEO based solid polymer electrolytes (SPEs) complexed with LiX (X=Tf, BOB) for rechargeable lithium ion batteries, *Mater. Sci. Forum* **807** (2015) 41–63, doi:<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.807.41>.
70. *Y. Gnanou, M. Fontanille*, Linear (monodimensional) synthetic polymers, u Y. Gnanou and M. Fontanille (ur.), *Organic and Physical Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008, str. 513–583.

71. *T. Mohamed Ali*, Investigations on structural, conductivity and dielectric characterization of PEO-PEG blend nanocomposite polymer electrolytes, A Thesis Faculty of Science and Humanities Anna University Chennai, 2015, str. 10.
72. *Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng*, Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **39** (2003) 1917–1924, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057\(03\)00097-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057(03)00097-1).
73. *S.K. Fullerton-Shirey, J.K. Maranas*, Effect of LiClO<sub>4</sub> on the Structure and Mobility of PEO-Based Solid Polymer Electrolytes, *Macromolecules* **42** (2009) 2142–2156, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ma802502u>.
74. *S. Cheng, D.M. Smith, C.Y. Li*, How Does Nanoscale Crystalline Structure Affect Ion Transport in Solid Polymer Electrolytes, *Macromolecules* **47** (2014) 3978–3986, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ma500734q>.
75. *K.E. Strawhecker, E. Manias*, Crystallization Behavior of Poly(ethylene oxide) in the Presence of Na<sup>+</sup> Montmorillonite Fillers, *Chem. Mater.* **15** (2003) 844–849, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/cm0212865>.
76. *D. Bresser, S. Passerini, B. Scrosati*, Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review, *Chem. Commun.* **49** (2013) 10545–10562, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/c3cc46131a>.
77. *A.M. Stephan*, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Eur. Polym. J.* **42** (2006) 21–42, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017>.
78. *J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.P. Calame, A.C. G.*, Electrical relaxation in pure and alkali metal thiocyanate complexed poly(ethylene oxide), *Solid State Ionics* **8** (1983) 333–339, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90009-7](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(83)90009-7).
79. *G. Petersen, P. Jacobsson, L.M. Torell*, A Raman study of ion-polymer and ion-ion interactions in low molecular weight polyether-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> complexes, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1495–1497, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)80097-6](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(92)80097-6).
80. *G.B. Appetecchi, W. Henderson, P. Villano, M. Berrettoni, S. Passerini*, PEO-

- LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Polymer Electrolytes: I. XRD, DSC, and Ionic Conductivity Characterization, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A1171–A1178, doi:http://dx.doi.org/10.1149/1.1403728.
81. *Z. Wen, T. Itoh, Y. Ichikawa, M. Kubo, O. Yamamoto*, Blend-based polymer electrolytes of poly(ethylene oxide) and hyperbranched poly [bis (triethylene glycol) benzoate] with terminal acetyl groups, *Solid State Ionics* **134** (2000) 281–289, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00707-4.
82. *T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami*, Lithium ion conductivity of blend polymer electrolytes based on borate polymers containing fluoroalkane dicarboxylate and poly(ethylene oxide), *Electrochim. Acta* **50** (2004) 301–304, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.067.
83. *C.H. Park, Y.-K. Sun, D.-W. Kim*, Blended polymer electrolytes based on poly (lithium 4-styrene sulfonate) for the rechargeable lithium polymer batteries, *Electrochim. Acta* **50** (2004) 375–378, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.110.
84. *S. Wang, K. Min*, Solid polymer electrolytes of blends of polyurethane and polyether modified polysiloxane and their ionic conductivity, *Polymer* **51** (2010) 2621–2628, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.038.
85. *D. Brandell, H. Kasemägi, T. Tamm, A. Aabloo*, Molecular dynamics modeling the Li-PolystyreneTFSI / PEO blend, *Solid State Ionics* **262** (2013) 769–773, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.039.
86. *C.P. Fonseca, S. Neves*, Characterization of polymer electrolytes based on poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide), *J. Power Sources* **104** (2002) 85–89, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00902-8.
87. *M. Singh, O. Odusanya, G.M. Wilmes, H.B. Eitouni, E.D. Gomez, A.J. Patel, V.L. Chen, et al.*, Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules* **40** (2007) 4578–4585, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ma0629541.
88. *X.-L. Wang, A. Mei, X.-L. Li, Y.-H. Lin, C.-W. Nan*, Novel polymer electrolytes based on triblock poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene

- oxide) with ionically active SiO<sub>2</sub>, *J. Power Sources* **171** (2007) 913–916, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.034.
89. *A. Panday, S. Mullin, E.D. Gomez, N. Wanakule, V.L. Chen, A. Hexemer, J. Pople, N.P. Balsara*, Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Conductivity of Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules* **42** (2009) 4632–4637, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ma900451e.
90. *S.-H. Wang, S.-S. Hou, P.-L. Kuo, H. Teng*, Poly(ethylene oxide)-co-Poly(propylene oxide) -Based Gel Electrolyte with High Ionic Conductivity and Mechanical Integrity for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** (2013) 8477–8485, doi:http://dx.doi.org/10.1021/am4019115.
91. *W.-S. Young, J.N.L. Albert, A.B. Schantz, T.H. Epps*, Mixed-Salt Effects on the Ionic Conductivity of Lithium-Doped PEO-Containing Block Copolymers, *Macromolecules* **44** (2011) 8116–8123, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ma2013157.
92. *N.P. Young, D. Devaux, R. Khurana, G.W. Coates, N.P. Balsara*, Investigating polypropylene-poly(ethylene oxide)polypropylene triblock copolymers as solid polymer electrolytes for lithium batteries, *Solid State Ionics* **263** (2014) 87–94, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2014.05.012.
93. *Y.-T. Kim, E.S. Smotkin*, The effect of plasticizers on transport and electrochemical properties of PEO-based electrolytes for lithium rechargeable batteries, *Solid State Ionics* **149** (2002) 29–37, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00130-3.
94. *I. Nicotera, G.A. Ranieri, M. Terenzi, A. V Chadwick, M.I. Webster*, A study of stability of plasticized PEO electrolytes, *Solid State Ionics* **146** (2002) 143–150, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(01)01003-7.
95. *Y. Kumar, S.A. Hashmi, G.P. Pandey*, Lithium ion transport and ion – polymer interaction in PEO based polymer electrolyte plasticized with ionic liquid, *Solid State Ionics* **201** (2011) 73–80, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2011.08.010.
96. *M. Wetjen, M.A. Navarra, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati, J. Hassoun*, Composite Poly(ethylene oxide) Electrolytes Plasticized by N-Alkyl-N -

- butylpyrrolidinium Bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide for Lithium Batteries, *ChemSusChem* **6** (2013) 1037–1043, doi:http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201300105.
97. *K. Vignarooban, M.A.K.L. Dissanayake, I. Albinsson, B.-E. Mellander*, Effect of TiO<sub>2</sub> nano-filler and EC plasticizer on electrical and thermal properties of poly(ethylene oxide) (PEO) based solid polymer electrolytes, *Solid State Ionics* **266** (2014) 25–28, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2014.08.002.
98. *J.W. Fergus*, Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **195** (2010) 4554–4569, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076.
99. *S. Srivastava, J.L. Schaefer, Z. Yang, Z. Tu, L.A. Archer*, 25th Anniversary Article: Polymer–Particle Composites: Phase Stability and Applications in Electrochemical Energy Storage, *Adv. Mater.* **26** (2014) 201–234, doi:http://dx.doi.org/10.1002/adma.201303070.
100. *W. Krawiec, L.G. Scanlon Jr, J.P. Fellner, R.A. Vaia, S. Vasudevan, E.P. Giannelis*, Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources* **54** (1995) 310–315, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(94)02090-P.
101. *J.E. Weston, B.C.H. Steele*, Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes, *Solid State Ionics* **7** (1982) 75–79, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(82)90072-8.
102. *M. Rogošić, Z. Matusinović, J. Šipušić*, Razvoj polimernih nanokompozita na osnovi slojevitih dvostrukih hidroksida, *Kem. Ind.* **58** (2009) 215–223
103. *B. Scrosati, F. Croce, L. Persi*, Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 1718–1721, doi:http://dx.doi.org/10.1149/1.1393423.
104. *W. Wieczorek, J.R. Stevens, Z. Florjanczyk*, Composite polyether based solid electrolytes. The Lewis acid-base approach, *Solid State Ionics* **85** (1996) 67–72, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(96)00042-2.



105. *A. Chandra, P.C. Srivastava, S. Chandra*, Ion transport studies in PEO:NH<sub>4</sub>I polymer electrolytes with dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 3633–3638, doi:http://dx.doi.org/10.1007/BF00351877.
106. *G.P. Pandey, S.A. Hashmi, R.C. Agrawal*, Hot-press synthesized polyethylene oxide based proton conducting nanocomposite polymer electrolyte dispersed with SiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Solid State Ionics* **179** (2008) 543–549, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.006.
107. *G.P. Pandey, S.A. Hashmi, R.C. Agrawal*, Experimental investigations on a proton conducting nanocomposite polymer electrolyte, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41** (2008) 1–6, doi:http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/41/5/055409.
108. *C.J. Leo, G. V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari*, Studies on plasticized PEO-lithium triflate-ceramic filler composite electrolyte system, *Solid State Ionics* **148** (2002) 159–171, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00107-8.
109. *R.A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L.G. Scanlon, E.P. Giannelis*, New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of Poly(ethylene oxide) in Mica-type Silicates, *Adv. Mater.* **7** (1995) 154–156, doi:http://dx.doi.org/10.1002/adma.19950070210.
110. *H.J. Walls, M.W. Riley, R.R. Singhal, R.J. Spontak, P.S. Fedkiw, S.A. Khan*, Nanocomposite electrolytes with fumed silica and hectorite clay networks: Passive versus active fillers, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 710–717, doi:http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200304333.
111. *G.B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati*, Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 1481–1490, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00363-1.
112. *M. Forsyth, D.R. MacFarlane, A. Best, J. Adebahr, P. Jacobsson, A.J. Hill*, The effect of nano-particle TiO<sub>2</sub> fillers on structure and transport in polymer electrolytes, *Solid State Ionics* **147** (2002) 203–211, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00017-6.
113. *Y.T. Chen, Y.C. Chuang, J.H. Su, H.C. Yu, Y.W. Chen-Yang*, High discharge capacity solid composite polymer electrolyte lithium battery, *J. Power Sources*

- 196** (2011) 2802–2809, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.058>.
114. *M. Deka, A. Kumar*, Enhanced ionic conductivity in novel nanocomposite gel polymer electrolyte based on intercalation of PMMA into layered  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , *J. Solid State Electr.* **14** (2010) 1649–1656, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-009-0998-8>.
115. *M. Deka, A. Kumar*, Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries, *J. Power Sources* **196** (2011) 1358–1364, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.035>.
116. *K.M. Kim, N.-G. Park, K.S. Ryu, S.H. Chang*, Characterization of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolyte filled with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Polymer* **43** (2002) 3951–3957, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00215-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00215-X).
117. *Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito*, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1185–1189, doi:<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1993.1185>.
118. *D.R. Paul, L.M. Robeson*, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* **49** (2008) 3187–3204, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>.
119. *S.S. Ray, M. Bousmina*, Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites, u Y.-W. Mai and Z.-Z. Yu (ur.), *Polymer nanocomposites*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2006, str. 57–129.
120. *S. Mohomane*, Preparation and characterization of polychloroprene/Modified clay nanocomposites, University of the Free State (Qwaqwa Campus) 2010, str. 8–10.
121. *S.S. Ray, M. Bousmina*, Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites, u Y.-W. Mai and Z.-Z. Yu (ur.), *Polymer nanocomposites*, CRC Press, Boca Raton, 2006, str. 57–119.
122. *M. Alexandre, P. Dubois*, Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng. R* **28** (2000) 1–63, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7).

123. *A.S. Moet, A. Akelah*, Polymer-clay nanocomposites: polystyrene grafted onto montmorillonite interlayers, *Mater. Lett.* **18** (1993) 97–102, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X\(93\)90064-5](http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X(93)90064-5).
124. *L. Xu, H. Nakajima, E. Manias, R. Krishnamoorti*, Tailored Nanocomposites of Polypropylene with Layered Silicates, *Macromolecules* **42** (2009) 3795–3803, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ma9002853>.
125. *T. Nguyen, Quang, D.G. Baird*, Preparation of Polymer–Clay Nanocomposites and Their Properties, *Adv. Polym. Tech.* **25** (2006) 270–285, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/adv>.
126. *S. Zhu, J. Chen, Y. Zuo, H. Li, Y. Cao*, Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors, *Appl. Clay Sci.* **52** (2011) 171–178, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.021>.
127. *S. Hotta, D.R. Paul*, Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays, *Polymer* **45** (2004) 7639–7654, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.059>.
128. *J.H. Chang, Y.U. An*, Nanocomposites of polyurethane with various organoclays: thermomechanical properties, morphology, and gas permeability, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **40** (2002) 670–677, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/polb.10124>.
129. *P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, K. Okamoto*, New polylactide/layered silicate nanocomposites: role of organoclays, *Chem. Mater.* **14** (2002) 4654–4661, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/cm020391b>.
130. *S. Zhu, J. Chen, H. Li*, Influence of poly(ethylene glycol)/montmorillonite hybrids on the rheological behaviors and mechanical properties of polypropylene, *Polym. Bull.* **63** (2009) 245–257, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-009-0085-4>.
131. *M. Ivanković*, Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* **28** (2007) 156–167
132. *A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito*, Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for  $\omega$ -amino acids by  $\epsilon$ -

- caprolactam, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1174–1178,  
doi:<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1993.1174>.
133. *R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis*, Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates Richard, *Chem. Mater.* **5** (1993) 1694–1696,  
doi:<http://dx.doi.org/10.1021/cm00036a004>.
134. *Z. Shen, G.P. Simon, Y.-B. Cheng*, Effects of Molecular Weight and Clay Organo-Ions on the Melt Intercalation of Poly(Ethylene Oxide) Into Layered Silicates, *Polym. Eng. Sci.* **42** (2002) 2369–2382,  
doi:<http://dx.doi.org/10.1002/pen.11123>.
135. *S. Wong, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, D.B. Zax*, Dynamics in a poly(ethylene oxide)-based nanocomposite polymer electrolyte probed by solid state NMR, *Solid State Ionics* **86–88** (1996) 547–557, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)82670-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(96)82670-1).
136. *R.A. Vaia, E.P. Giannelis*, Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment, *Macromolecules* **30** (1997) 8000–8009, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ma9603488>.
137. *F.M. Gray, J.R. MacCallum, C.A. Vincent*, Poly(ethylene oxide)-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-polystyrene electrolyte systems, *Solid State Ionics* **18–19** (1986) 282–286,  
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90127-X](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(86)90127-X).
138. *G.B. Appetecchi, F. Croce, G. Dautzenberg, M. Mastragostino, F. Ronci, B. Scrosati, F. Soavi, et al.*, Composite Polymer Electrolytes with Improved Lithium Metal Electrode Interfacial Properties: I. Electrochemical Properties of Dry PEO-LiX Systems, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 4126–4132,  
doi:<http://dx.doi.org/10.1149/1.1838925>.
139. *C. Capiglia, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto*, Composite polymer electrolyte: The role of filler grain size, *Solid State Ionics* **154–155** (2002) 7–14, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00448-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00448-4).
140. *S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli*, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing

- kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta* **520** (2011) 1–19, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
141. *M. Erceg*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 29–42.
142. *S. Vyazovkin*, A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data, *Int. J. Chem. Kinet.* **28** (1996) 95–101, doi:[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1996\)28:2<95::aAID-KIN4>3.0.CO;2-g](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:2<95::aAID-KIN4>3.0.CO;2-g).
143. *Z. Gomzi*, Kinetički model, u H. Zrnčić (ur.), *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb, 1998, str. 90–92.
144. NETZSCH Thermokinetics Software Manual. Selb: NETZSCH- Geratebau GmbH, 2014
145. *M.J. Starink*, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochim. Acta* **404** (2003) 163–176, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8).
146. *P. Budrugaec*, Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials, *Polym. Degrad. Stabil.* **89** (2005) 265–273, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.014>.
147. *A.I. Lesnikovich, S. V Levchik*, A method of finding invariant values of kinetic parameters, *J. Therm. Anal.* **27** (1983) 89–93, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/BF01907324>.
148. *L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, F.J. Gotor, J. Målek*, Advantages of Combined Kinetic Analysis of Experimental Data Obtained under Any Heating Profile, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 2862–2868, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/jp012246b>.
149. *P. Budrugaec, E. Segal*, Some Methodological Problems Concerning Nonisothermal Kinetic Analysis of Heterogeneous Solid – Gas Reactions, *Int. J. Chem. Kinet.* **33** (2001) 564–573, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/kin.1052>.
150. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, B.A.P. Čerdić*, Kinetička analiza izotermne

- razgradnje poli(etilen-oksida) modificiranog fenil hepta izobutil poliedarskim oligomernim silseskvioksanima, *Kem. Ind.* **69** (2020) 261–268, doi:<http://dx.doi.org/10.15255/KUI.2019.058>.
151. *H.-W. Chen, F.-C. Chang*, The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay, *Polymer* **42** (2001) 9763–9769, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00520-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00520-1).
152. *M.M. Doeff, J.S. Reed*, Li ion conductors based on laponite/poly(ethylene oxide) composites, *Solid State Ionics* **113–115** (1998) 109–115, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00367-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00367-1).
153. *W. Loyens, P. Jannasch, F.H.J. Maurer*, Effect of clay modifier and matrix molar mass on the structure and properties of poly(ethylene oxide)/Cloisite nanocomposites via melt-compounding, *Polymer* **46** (2005) 903–914, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.077>.
154. *L. Fan, C.-W. Nan, Z. Dang*, Effect of modified montmorillonites on the ionic conductivity of (PEO)<sub>16</sub>LiClO<sub>4</sub>, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 3541–3544, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00325-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00325-0).
155. *P. Aranda, Y. Mosqueda, E. Pérez-Cappe, E. Ruiz-Hitzky*, Electrical Characterization of Poly(ethylene oxide)-Clay Nanocomposites Prepared by Microwave Irradiation, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **41** (2003) 3249–3263, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/polb.10704>.
156. *P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky*, New polyelectrolyte materials based on smectite polyoxyethylene intercalation compounds, *Acta Polym.* **45** (1994) 59–67, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/actp.1994.010450201>.
157. *J. Kwiatkowski, A.K. Whittaker*, Molecular Motion in Nanocomposites of Poly(ethylene oxide) and Montmorillonite, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **39** (2001) 1678–1685, doi:<http://dx.doi.org/10.1022/polb.1139>.
158. *E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis*, Computer Simulation Studies of PEO/Layer Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2161–2167, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/cm990676x>.

159. *D. Ratna, S. Divekar, A.B. Samui, B.C. Chakraborty, A.K. Banthia*, Poly(ethylene oxide)/clay nanocomposite: Thermomechanical properties and morphology, *Polymer* **47** (2006) 4068–4074, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.040>.
160. *R.A. Vaia, E.P. Giannelis*, Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment, *Macromolecules* **30** (1997) 8000–8009, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ma9603488>.
161. *D. Ratna, D. Swapnil, S. Patchaiappan, A.B. Samui, B.C. Chakraborty*, Poly(ethylene oxide)/clay nanocomposites for solid polymer electrolyte applications, *Polym. Int.* **56** (2007) 900–904, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/pi.2222>.
162. *T.N. Abraham, D. Ratna, S. Siengchin, J. Karger-Kocsis*, Structure and Properties of Poly(ethylene oxide)-Organo Clay Nanocomposite Prepared via Melt Mixing, *Polym. Eng. Sci.* **49** (2009) 379–390, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/pen>.
163. *B. Chen, J.R.G. Evans*, Preferential Intercalation in Polymer-Clay Nanocomposites, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14986–14990, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/jp040312e>.
164. *W. Loyens, F.H.J. Maurer, P. Jannasch*, Melt-compounded salt-containing poly(ethylene oxide)/clay nanocomposites for polymer electrolyte membranes, *Polymer* **46** (2005) 7334–7345, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.006>.
165. *N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara*, Structure and thermal/mechanical properties of poly(ethylene oxide)-clay mineral blends, *Polymer* **38** (1997) 5115–5118, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00055-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00055-4).
166. *A. Kelarakis, E.P. Giannelis*, Crystallization and unusual rheological behavior in poly(ethylene oxide)-clay nanocomposites, *Polymer* **52** (2011) 2221–2227, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.031>.
167. *M. Kurian, M.E. Galvin, P.E. Trapa, D.R. Sadoway, A.M. Mayes*, Single-ion conducting polymer-silicate nanocomposite electrolytes for lithium battery applications, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 2125–2134,

doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.09.020>.

168. *P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky*, Poly(ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials, *Chem. Mater.* **4** (1992) 1395–1403, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/cm00024a048>.
169. Tehnički list Technical Properties Bulletin Southern Clay Products,
170. *D. Barkić*, Uporaba  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$  kao kalibracijskog standarda u metodi raspršenja X-zračenja pri malom kutu (SAXS), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2012, str. 2.
171. *D. Barkić*, Uporaba  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$  kao kalibracijskog standarda u metodi raspršenja X-zračenja pri malom kutu (SAXS), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2012, str. 19–23.
172. *HRN ISO 11357-2*, Plastika-diferencijalna pretražna kalorimetrija-2. dio :  
Određivanje temperature staklastog prijelaza, (2009)
173. *HRN ISO 11357-3*, Plastika-diferencijalna pretražna kalorimetrija-3. dio :  
Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije, (2009)
174. *M. Jakić*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014, str. 34–43.
175. *S. Zheng, K. Nie, Q. Guo*, Miscibility and phase separation in blends of phenolphthalein poly(aryl ether ketone) and poly(ethylene oxide): a differential scanning calorimetric study, *Thermochim. Acta* **419** (2004) 267–274,  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2004.03.002>.
176. *N. Stipanelov Vrandečić*, Magistarski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999, str. 43.
177. *K. Magdić, V. Horvat-Radošević*, Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, *Kem. u Ind.* **62** (2013) 81–91
178. *M. Erceg, D. Jozić, S. Perinović, I. Banovac, S. Bernstorff*, Analysis of melt intercalated poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites, u D. J. McGillivray, J. Trehwella, E. P. Gilbert and T. L. Hanley (ur.), *Proceedings of the 15th International Small-Angle Scattering Conference Sydney, 2012*



179. *M. Erceg, D. Jozić, I. Banovac, S. Perinović, S. Bernstorff*, Preparation and characterization of melt intercalated poly(ethylene oxide)/lithium montmorillonite nanocomposites, *Thermochim. Acta* **579** (2014) 86–92, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.024>.
180. *I. Banovac, M. Erceg, D. Jozić, Z. Akrap, S. Bernstorff*, Strukturna svojstva i ionska vodljivost nanokompozitnih polimernih elektrolita, u A. Jukić and D. Šubarić (ur.), *Zbornik radova XV. Ružičkini dani Danas znanost - sutra industrija*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), Osijek i Zagreb, 2015, str. 59–69.
181. *I. Banovac, M. Erceg, B. Andričić*, Usporedba utjecaja litijevog i natrijevog montmorilonita na kristalnost i toplinska svojstva poli(etilen-glikola), u Ž. Alar, S. Jakovljević and S. Šolić (ur.), *Zbornik radova Matrib 2013*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2013, str. 17–28.
182. *I. Banovac, M. Erceg, M. Kursan, B. Andričić*, An investigation of the effect of lithium montmorillonite on the structure and thermal properties of poly(ethylene oxide), u A. Jukić (ur.), *Zbornik radova XIV. Ružičkini dani Danas znanost-sutra industrija*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Zagreb i Osijek, 2013, str. 100–107.
183. *E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda*, Polymer-Salt Intercalation Complexes in Layer Silicates, *Adv. Mater.* **2** (1990) 545–547, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/adma.19900021108>.
184. *B.L. Papke, M.A. Ratner, D.F. Shriver*, Vibrational spectroscopy and structure of polymer electrolytes, poly(ethylene oxide) complexes of alkali metal salts, *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 493–500
185. *C.H. Manoratne, R.M.G. Rajapakse, M.A.K.L. Dissanayake*, Ionic Conductivity of Poly(ethylene oxide) (PEO)-Montmorillonite (MMT) Nanocomposites Prepared by Intercalation from Aqueous Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* **1** (2006) 32–46
186. *Z. Shen, G.P. Simon, Y. Cheng*, Comparison of solution intercalation and melt

- intercalation of polymer-clay nanocomposites, *Polymer* **43** (2002) 4251–4260, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00230-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00230-6).
187. *J.M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, L.F. Garfias-Mesías, D.R. Paul*, Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR, *Thermochim. Acta* **457** (2007) 92–102, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2007.03.008>.
188. *K.E. Strawhecker*, Nanocomposites based on water soluble polymers and unmodified smectite clays, u Y. W. Mai and Z. Z. Yu (ur.), *Polymer nanocomposites*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2006, str. 206–231.
189. *R.A. Vaia, B.B. Sauer, O.K. Tse, E.P. Giannelis*, Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **35** (1997) 59–67, doi:[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19970115\)35:1<59::AID-POLB4>3.3.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19970115)35:1<59::AID-POLB4>3.3.CO;2-6).
190. *K. Pielichowski, K. Flejtuch*, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **73** (2005) 131–138, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2005.01.003>.
191. *Q. Zhao, E.T. Samulski*, Supercritical CO<sub>2</sub>-Mediated intercalation of PEO in clay, *Macromolecules* **36** (2003) 6967–6969, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ma0349682>.
192. *C.-S. Ha*, Poly(butylene terephthalate) (PBT) based nanocomposites, u Y. W. Mai and Z. Z. Yu (ur.), *Polymer nanocomposites*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2006, str. 234–254.
193. *A. Ditta, H. Laurandel, F. Breynaert, A. Travert, L. Le Pluart*, Effect of organoclays on the degradation of polyoxymethylene homopolymer during melt processing, *Polym. Degrad. Stabil.* **131** (2016) 122–131, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.012>.
194. *L.H. Sim, S.N. Gan, C.H. Chan, R. Yahya*, ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly (ethylene oxide) blends, *Spectrochim. Acta A* **76** (2010) 287–292, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2009.09.031>.

195. *M.Y. Hikosaka, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, K. Dahmouche, A.F. Craievich*, Montmorillonite (MMT) effect on the structure of poly(oxyethylene) (PEO)-MMT nanocomposites and silica-PEO-MMT hybrid materials, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 3705–3710, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.124>.
196. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić*, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight, *Thermochim. Acta* **498** (2010) 71–80, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2009.10.005>.
197. *S. Kim, E.J. Hwang, Y. Jung, M. Han, S.J. Park*, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials, *Colloid Surface A* **313–314** (2008) 216–219, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.097>.
198. *A.E. Binks, A. Sharples*, Electrical conduction in Olefin Oxide Polymers, *J. Polym. Sci. A2* **6** (1968) 407–420, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/pol.1968.160060206>.
199. *J. Xi, X. Qiu, X. Ma, M. Cui, J. Yang, X. Tang, W. Zhu, L. Chen*, Composite polymer electrolyte doped with mesoporous silica SBA-15 for lithium polymer battery, *Solid State Ionics* **176** (2005) 1249–1260, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2005.02.016>.
200. *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, *Electrochim. Acta* **58** (2011) 112–118, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.096>.
201. *S.L. Madorsky, S. Straus*, Thermal Degradation of Polyethylene Oxide and Polypropylene Oxide, *J. Polym. Sci.* **36** (1959) 183–194, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/pol.1959.1203613015>.
202. NETZSCH Thermokinetics Software Manual. Selb: NETZSCH- Gerätebau GmbH; 2014 (Chapter 5.3.1), 2014, str. Chapter 5.3.1.
203. *M. Erceg, I. Krešić, M. Jakić, B. Andričić*, Kinetic analysis of poly(ethylene

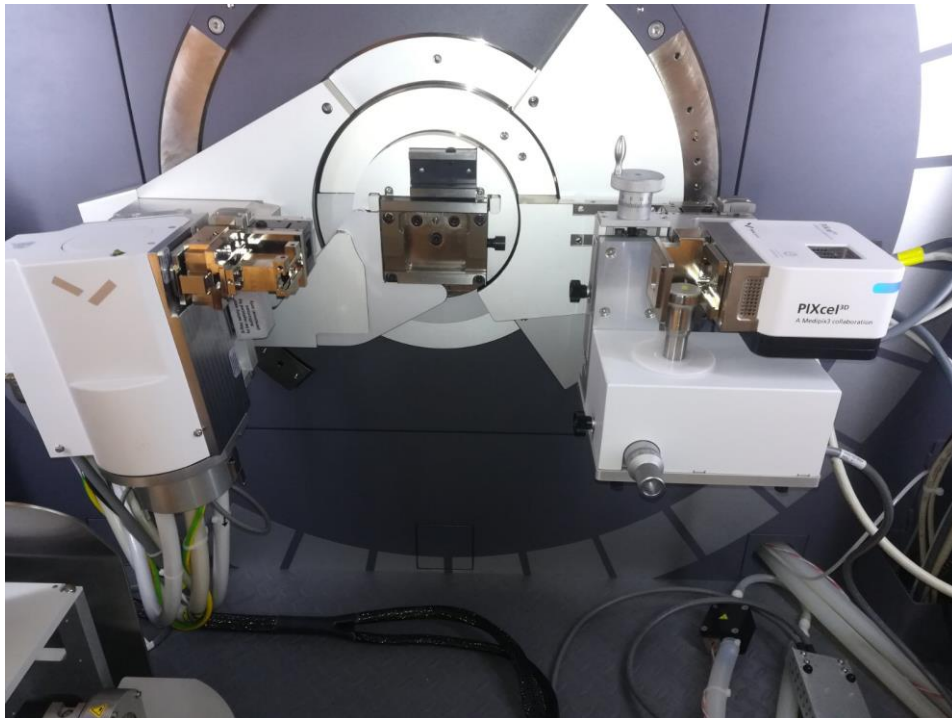
- oxide)/lithium montmorillonite nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.* **127** (2017) 789–797, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5413-y>.
204. *M.I. Triantou, E.M. Chatzigiannakis, P.A. Tarantili*, Evaluation of thermal degradation mechanisms and their effect on the gross calorific value of ABS/PC/organoclay nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.* **119** (2015) 337–347, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-014-4152-1>.
205. *L. Liu, X. Xu*, Polystyrene nanocomposites with improved combustion properties by using TMA-POSS and organic clay, *J. Therm. Anal. Calorim.* **124** (2016) 743–749, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-5181-0>.

## 8. PRILOG

### 8.1. Računalna tomografija

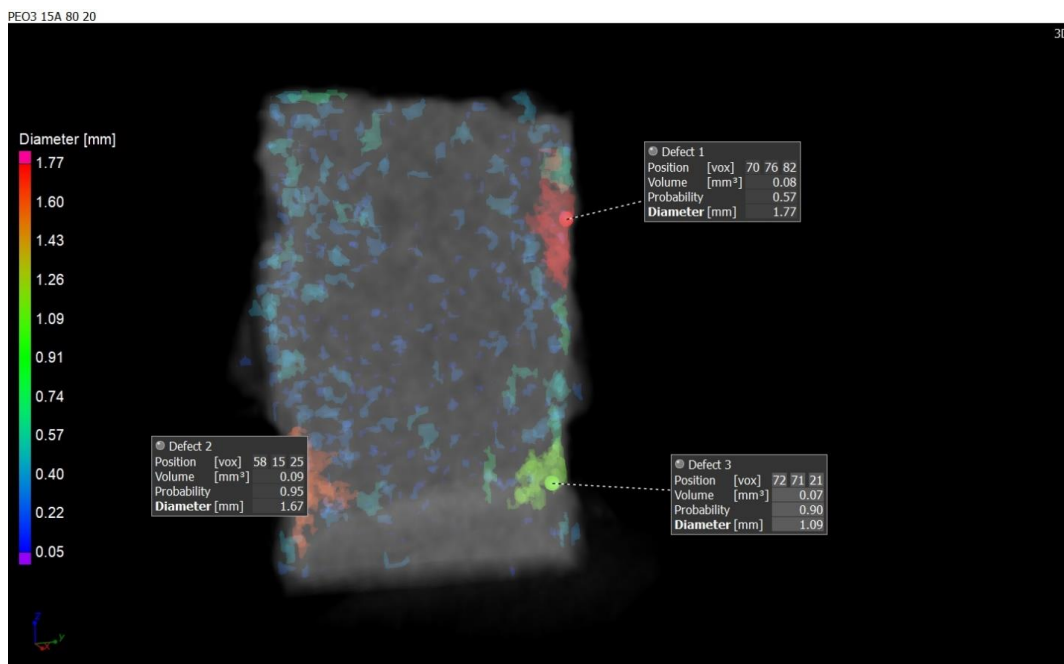
Računalna tomografija (CT) postaje sve važnija među nedestruktivnim tehnikama ispitivanja kada je u pitanju trodimenzionalna priroda fenomena. U ovom radu računalna tomografija je korištena za određivanje heterogenosti strukture uzorka nanokompozita PEO3/15A sastava 80/20. Ovaj uzorak je odabran kako bi se potvrdili rezultati SAXS analize prema kojoj je utvrđeno prisustvo gline u obliku taktoida.

Primjena računalne tomografije (engl. *Computed tomography*, CT) odnosno prikupljanje radiografskih snimki uzoraka nanokompozita napravljeno je na višenamjenskom modularnom sustavu Malvern Panalytical Empyrean uz korištenje modula za CT. Korišten je izvor X-zračenja s Cu anodom, odnosno zračenje  $\text{CuK}\alpha$ . Izvor zračenja je za vrijeme rada prebačen u točkasti fokus (engl. *point focus*). Generator je tijekom snimanja s obzirom na veličinu i oblik uzorka podešen na 20 kV i 10 mA. Prefix na primarnoj strani goniometra je sadržavao fiksni divergentni slit (FDS) s umetnutom Al folijom debljine 0,2 i kolimator CT 7 – 7 mm namijenjenog za CT. Snimanja radiografskih snimki napravljena su pri kutnoj rotaciji uzorka za  $0,4^\circ$ , uz ekspoziciju od 0,5 sekundi. Mjerenje je napravljeno za puni okret do  $360^\circ$ . Detektor (PIXcel3D Detector s Medipix3) je za vrijeme snimanja podešen na 3D mod snimanja s prostornom rezolucijom  $55 \cdot 55 \cdot 55 \mu\text{m}$ . CT rekonstrukcija je provedena uz korištenje VGStudioMax (Volume Graphic Studio GmbH, Njemačka). Analiza poroznosti i distribucije veličine čestica gline je napravljena u gore spomenutom programu uz korištenje VGDefX/Threshold modula za analizu 3D CT rekonstruiranih snimki uzorka.

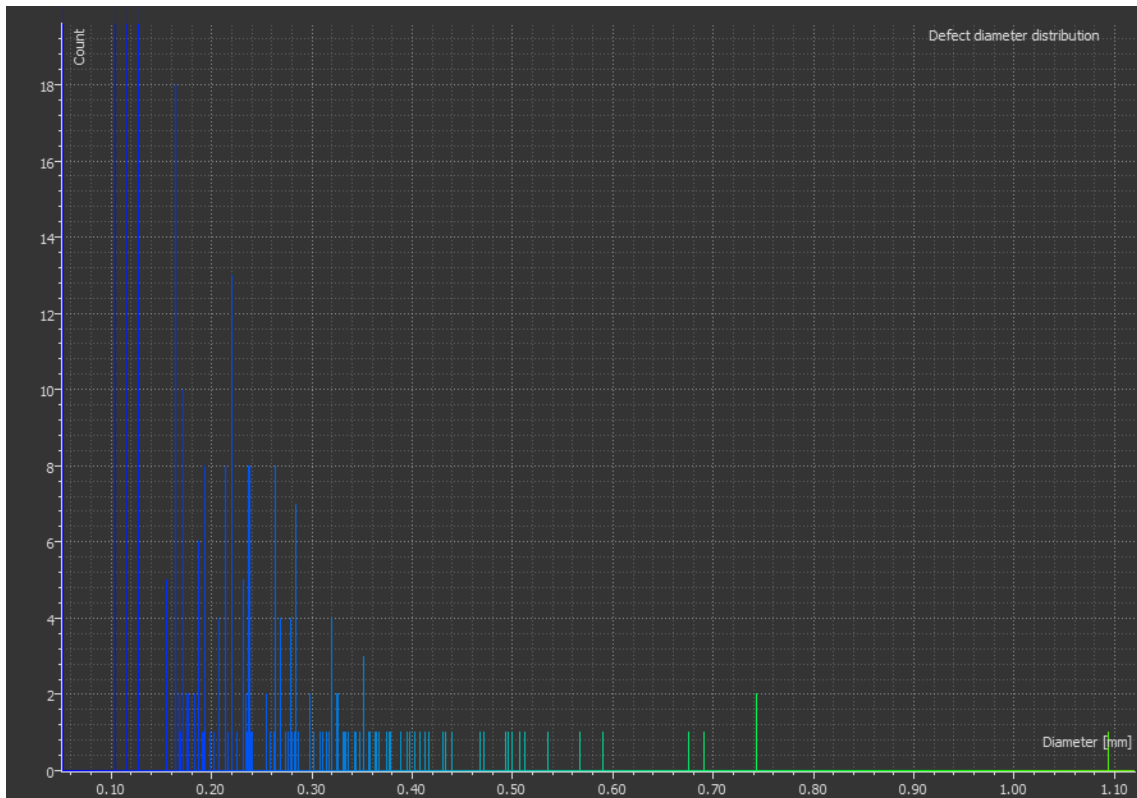


Slika 107. Uređaj Malvern Panalytical Empyrean s modulom za CT mjerenja

Veličina i distribucija čestica gline po volumenu te ovisnost veličine čestica gline o broju istih u nanokompozitu PEO3/15A sastava 80/20 prikazana je na slikama 108 i 109.



Slika 108. Veličina i distribucija čestica gline u nanokompozitu PEO3/15A 80/20



Slika 109. Ovisnost veličine čestica gline o broju istih u nanokompozitu PEO3/15A 80/20

CT analizom određena je veličina čestica gline i poroznost polimera uzorka PEO3/15A sastava 80/20. Veličina i distribucija čestica gline koja je prisutna u ispitivanom uzorku PEO3/15A 80/20 određena je primjenom modula Porosity/Inclusion uz korištenje algoritma VGDefX/Only treshold. Rekonstruirani 3D model je volumen materijala kojeg čini PEO3 i poroznost iznosi  $13,64 \text{ mm}^3$ , dok volumen čestica gline iznosi od  $0,76 \text{ mm}^3$  odnosno  $5,28 \%$  volumena materijala. Promjer čestica gline nalazi se u rasponu od  $0,1 \text{ mm}$  do veličine od  $1,77 \text{ mm}$ , dok u uzorku dominiraju čestice gline promjera ispod  $0,4 \text{ mm}$  (slike 108 i 109).

## ŽIVOTOPIS

Irena Krešić rođena je 13. travnja 1985. godine u Šibeniku, gdje je stekla osnovnoškolsko i gimnazijsko obrazovanje. U rujnu 2010. godine diplomirala je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu i stekla naziv Diplomirani inženjer kemijske tehnologije, smjer Kemijsko-tehnološki procesi. Tijekom studiranja nagrađena je Rektorovom nagradom Sveučilišta u Splitu.

Od travnja do kolovoza 2011. godine bila je uključena u Program stručnog osposobljavanja u Osnovnoj školi Vidici u Šibeniku. Od 01. rujna 2011. godine zaposlena je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu u svojstvu znanstvenog novaka-asistenta u Zavodu za organsku tehnologiju na znanstveno-istraživačkom projektu "Polimerne mješavine s biorazgradljivim komponentama".

U veljači 2013. upisala je poslijediplomski doktorski studij "Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala i zaštiti okoliša", smjer "Razvoj materijala", na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu. Znanstveno djeluje u području tehničkih znanosti, polje kemijsko inženjerstvo, grana kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala.

Kao koautor objavila je tri znanstvena rada u časopisima koje citira *Current Contents*, jedan rad u bazi podataka Web of Science Core Collection, šest znanstvenih radova u zbornicima radova s međunarodnom recenzijom i jedan rad u zborniku radova s domaćom recenzijom. Također, rezultate svoga rada je predstavila je na više znanstvenih međunarodnih i domaćih skupova.

Uz znanstveno-istraživački rad sudjelovala je i u nastavi kao asistent iz kolegija:

- "Vježbe iz tehnoloških procesa organske industrije" i "Vježbe iz polimera i okoliša " na preddiplomskom sveučilišnom studiju Kemijska tehnologija
- "Vježbe iz anorganske kemije I" i "Odabrani procesi kemijske industrije" na preddiplomskom sveučilišnom studiju Kemija
- "Metode karakterizacije materijala", "Karakterizacija polimera", "Procesi polimerizacije", "Ambalaža" i "Biotehnoški procesi" na diplomskom sveučilišnom studiju Kemijska tehnologija
- "Metode karakterizacije materijala" na preddiplomskom stručnom studiju Zaštita i uporaba materijala
- "Površinski aktivne tvari", "Ambalaža" i "Procesi organske industrije" na stručnom studiju Kemijska tehnologija i
- "Biotehnoški procesi farmaceutske industrije i "Tehnologija sintetičnih lijekova " na integriranom preddiplomskom i diplomskom studiju Farmacija.



Također, kao neposredna voditeljica sudjelovala je u izradi više završnih i diplomskih radova.

Sudjelovala je u organizaciji VI. Hrvatskog simpozija o kemiji i tehnologiji makromolekula 2107. godine kao član Organizacijskog i programskog odbora. Kao član Organizacijskog odbora 1. ZORH Susreta održanog 5. ožujka 2018. nagrađena je Rektorovom nagradom.

Sudjelovala je u više projekata iz područja popularizacije znanosti i edukacije.