

Utjecaj natrijeva alginata na svojstva poli(etilen-oksida) kao matrice za pripremu čvrstih polimernih elektrolita

<https://doi.org/10.15255/KUI.2020.047>

KUI-33/2020

Izvorni znanstveni rad
Prispjelo 12. lipnja 2020.
Prihvaćeno 3. rujna 2020.

S. Perinović Jozić,* A. Sesar, Z. Grubač i B. Andričić

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License

Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split, Hrvatska

Sažetak

Istraživan je utjecaj natrijeva alginata (NaAlg) na strukturu i svojstva filmova poli(etilen-oksida) (PEO) izlivenih iz vodenih otopina primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), neizotermne termogravimetrije (TG) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Cilj istraživanja je pronalaženje optimalne mješavine za pripremu filma čvrstog polimernog elektrolita (SPE) za litij-ionske baterije (LIB). U filmovima mješavina PEO/NaAlg stvaraju se vodikove veze između PEO-a i NaAlg-a te nastaju mješljive mješavine s manjim udjelom kristalne faze u odnosu na film čistog PEO-a. Filmovi mješavina toplinski su nestabilniji od filma čistog PEO-a i pokazuju dielektrična svojstva. Zbog najmanjeg udjela kristalne faze PEO-a mješavina 80PEO/20NaAlg može biti polimerna matrica koja bi dodatkom litijeve soli tvorila pogodan SPE.

Ključne riječi

Poli(etilen-oksid), natrijev alginat, vodikova veza, kristalnost, toplinska postojanost, impedancija

1. Uvod

Iscrpljivanje neobnovljivih fosilnih izvora te svakodnevni porast problema vezanih za očuvanje okoliša usmjerilo je čovječanstvo na uporabu alternativnih izvora energije u različite namjene, na prvom mjestu u automobilske industriji (električna vozila), gorivim člancima, prijenosnim elektronskim uređajima i za skladištenje energije iz električne mreže.¹⁻⁴ Litij-ionske baterije (LIB) s elektrolitom u čvrstom stanju smatraju se najboljom opcijom sustava za skladištenje energije zbog visoke razine sigurnosti, pouzdanosti, dugog vijeka trajanja i niskih troškova.^{1,3} U tom smislu poboljšanje svojstava čvrstih polimernih elektrolita (SPE) jedan je od najvećih izazova. SPE se uglavnom sastoje od polimerne matrice i soli alkalijskog metala, a prednosti im se očituju u nemogućnosti curenja elektrolita, maloj zapaljivosti, maloj masi, dobroj savitljivosti, preradljivosti, sigurnosti i stabilnosti kontakta s elektrodama, čime se ispunjavaju zahtjevi u primjeni LIB-a.¹⁻⁴ Osim navedenog, SPE trebaju ispuniti i zahtjeve za dobrom toplinskom postojanošću, velikom ionskom provodnošću pri sobnoj temperaturi i širokim područjem elektrokemijske stabilnosti.^{1,2} Velika prednost SPE-a kod LIB-a je i njihova dvostruka funkcionalnost u vidu elektrolita i separatora elektroda.² Do danas je razvijen je čitav niz SPE-a na bazi poli(etilen-oksida) (PEO), polikarbonata (PC) i polisiloksana, pri čemu se dosta pažnje posvetilo proučavanju rasta Li-dendrita, tj. sprječavanju rasta.^{1,2,4} Od spomenutih polimernih matrica SPE-a najčešće se istraživao PEO kao polimer koji je pokazao najviše potencijala za tu namjenu.¹⁻³ Glavni razlog uporabe PEO-a je u velikoj moći otapanja ionskih soli, tj. polimerni lanci djeluju kao otapalo soli koja disocira.^{3,4} PEO je polimer koji pokazuje veliku sklonost stvaranju kristalne faze, a prijenos kationa povezan je s gibanjem segmenata polimernog lan-

ca.¹⁻³ Kako su polimerni lanci fleksibilniji u amorfnoj fazi, velika ionska provodnost povezana je s amorfnom fazom polimernog elektrolita. Također, uočena je povezanost između smanjivanja prijenosa iona uslijed gibanja segmenata glavnog polimernog lanca zbog snižavanja temperature i povećavanja kristalnosti.^{1,2} Zbog svega navedenog, nastoji se spriječiti stvaranje kristalne faze PEO-a da bi se omogućilo neometano gibanje segmenata polimernog lanca.¹ Općenito je poznato da se kontinuirano gibanje segmenata lanca amorfne faze nužno za transport iona odvija iznad staklišta.^{1,2} Idealni SPE-i trebali bi imati nisko staklišće, kako bi se pri sobnoj temperaturi nalazili u gumastom stanju što bi omogućilo provodnost sličnu kapljevitim elektrolitima.^{1,2,4} Poboljšanje provodnosti SPE-a temelji se na razvoju novih amorfnih polimera ili kopolimera, pripremi amorfnih polimernih mješavina itd.¹ Priprema čvrstih elektrolita na bazi polimernih mješavina zasniva se na sprječavanju pravilnog slaganja molekularnih lanaca osnovne polimerne matrice, pri čemu nastaje manji udio kristalne faze. Mješljivost ili djelomična mješljivost značila bi ujedno i bolja mehanička svojstva materijala koja se kod SPE-a primarno odnose na dobru savitljivost materijala.¹ Prednosti mješljivosti PEO-a i visokorazgranatog poli[bis(trietilen-glikol)benzoata] s krajnjim acetalnim skupinama kao SPE potvrdili su Z. Wen i sur.,⁵ jer se uslijed mješljivosti smanjio udio kristalne faze PEO-a te povećala ionska provodnost i elektrokemijska stabilnost. M. S. Bostan i sur.⁶ također su utvrdili mješljivost trokomponente mješavine kitozan/PEO/levan, koja je dovela do smanjivanja udjela kristalne faze, poboljšanja toplinskih i mehaničkih svojstava mješavine. Djelomičnu mješljivost utvrdili su P. Dhatarwal i sur.³ kod mješavina PEO-a i poli(metil-metakrilata) uz dodatak litijeve soli, pri čemu se dobila amorfnja mješavina dobre ionske provodnosti i elektrokemijske stabilnosti. Mješljivost PEO-a i poli(akril-amida) dovela je do znatnog smanjivanja udjela kristalne faze PEO-a u mješavini te poboljšanja toplinske stabilnosti i mehaničkih svojstava.⁷

* Autor za dopisivanje: doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić
e-pošta: sanja@ktf-split.hr

Alginati su amonijeve i metalne soli alginske kiseline koja pripada skupini prirodnih polisaharida a dobiva se iz različitih velikih smeđih morskih algi.^{8–10} Soli jednovalentnih kationa kao što je natrijev alginat (NaAlg) lako se otapaju u vodi, dok su soli dvovalentnih kationa u njoj netopljive.^{8,9} Alginati imaju široku primjenu u kozmetici, medicini, farmaceutskoj industriji, biotehnologiji, prehrambenoj industriji itd.^{8–10} NaAlg ima svojstva polielektrolita.^{8,10} Zbog navedenog, zanimljiv je za ispitivanje uporabe kao modifikatora SPE-a kod LIB-a. Cilj njegova dodatka bio bi, u slučaju PEO-a, sprječavanje kristalizacije kako bi se poboljšala električna provodnost SPE-a.

Priprava polimernih filmova podrazumijeva različite tehnike pripreme, a jedna od njih je izlivanje filmova iz polimernih otopina. Kod pripreme SPE-a otapalo mora otopiti polimer ili polimere ako se priprema mješavina, ali i sol alkalijskog metala. Izrada filmova PEO-a izlivanjem iz vodenih otopina ekološki je prihvatljivija a, kako je NaAlg također topljiv u vodi, moguća je priprava filmova njihovih mješavina.

U ovom radu provedeno je istraživanje utjecaja različitih udjela NaAlg-a na smanjenje udjela kristalne faze u filmovima pripremljenim od PEO-a. Serije polimernih mješavina pripremljene su izlivanjem filmova iz vodenih otopina, pri čemu su se interakcije između polimera proučavale uporabom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Ispitivanje smanjenja udjela kristalne faze PEO-a provelo se pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Toplinska postojanost mješavina određena je termogravimetrijski u neizotermnim uvjetima (TG), dok je elektrokemijska impedancijska spektroskopija upotrijebljena za ispitivanje dielektričnih svojstava pripremljenih filmova.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali

Za pripravu PEO/NaAlg mješavina upotrijebljen je praškasti poli(etilen-oksid) (PEO), Sigma-Aldrich, SAD, $M_v = 100\,000\text{ g mol}^{-1}$, praškasti natrijev alginat (NaAlg) $M_v = 10\,000 - 600\,000\text{ g mol}^{-1}$, PanReac AppliChem ITW Reagents, Njemačka, i destilirana voda. Praškasti NaAlg se prije pripreme filmova sušio pri 100 °C do konstante mase zbog uobičajeno prisutne vlage.

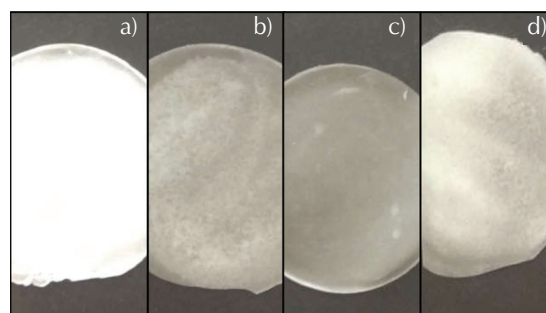
2.2. Priprava filmova

Za pripravu filmova polimernih mješavina sastava prikazanih u tablici 1 upotrijebljene su vodene otopine pojedinog polimera koncentracije 1 % w/v. Binarne otopine polimera pripremljene su miješanjem odgovarajućih volumena pojedinih polimernih vodenih otopina. Početne polimerne otopine pojedinog polimera miješane su na magnetskoj miješalici 1 h pri brzini okretanja 400 o min^{-1} , a binarne otopine 1 dan prije izlivanja u Petrijeve zdjelice. Uklanjanje otapala provodilo se u sušioniku jedan dan pri atmos-

ferskom tlaku i pri 25 °C , drugi dan pri 30 °C , a treći dan su zdjelice prebačene u vakuumski sušionik pri 40 °C (više temperature dovodile su do taljenja) i tlaku od $-0,1\text{ MPa}$ te sušene 72 h. Primjeri pripremljenih filmova PEO/NaAlg mješavina prikazani su na slici 1.

Tablica 1 – Sastav PEO/NaAlg mješavina
Table 1 – Composition of PEO/NaAlg blends

Uzorak Sample	Sastav mješavine Blend composition	
	PEO/mas. %	NaAlg/mas. %
100PEO/0NaAlg	100	0
95PEO/5NaAlg	95	5
90PEO/10NaAlg	90	10
85PEO/15NaAlg	85	15
80PEO/20NaAlg	80	20
75PEO/25NaAlg	75	25
70PEO/30NaAlg	70	30
65PEO/35NaAlg	65	35



Slika 1 – Primjeri filmova PEO/NaAlg mješavina:
a) 100PEO/0NaAlg, b) 90PEO/10NaAlg,
c) 80PEO/20NaAlg i d) 70PEO/30NaAlg

Fig. 1 – Examples of PEO/NaAlg blend films:
a) 100PEO/0NaAlg, b) 90PEO/10NaAlg,
c) 80PEO/20NaAlg, and d) 70PEO/30NaAlg

2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Za određivanje međumolekulnih interakcija s naglaskom na vodikovoj vezi između PEO-a i NaAlg-a upotrijebljen je infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom (FT-IR) Spectrum One (Perkin-Elmer, SAD). FT-IR spektri PEO i NaAlg prahova te filmova PEO/NaAlg mješavina snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na cink selenidnom (ZnSe) refleksijskom elementu u području valnih brojeva ($\bar{\nu}$) od 4000 do 650 cm^{-1} uz rezoluciju 4 cm^{-1} .

2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za analizu toplinskih svojstava PEO i NaAlg prahova te pripremljenih filmova PEO/NaAlg mješavina upotrijebljen je diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC 823^e, Mettler Toledo, Švicarska) opremljen sustavom za hlađenje ispod sobne temperature. Instrument je kalibriran indijem ($T_m = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 28,45 \text{ J g}^{-1}$). Prije početka rada sustav je stabiliziran od 0,5 do 1 h. Mjerenja su provedena u zatvorenim aluminijskim posudicama probušenih poklopača u atmosferi dušika ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Masa ispitaka filmova mješavina bila je oko 10 mg. Ispitci su sa sobne temperature najprije ohlađeni na $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (prvo hlađenje), zadržani pri toj temperaturi 10 min te zagrijani od $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ do $110 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (prvo zagrijavanje). Pri $110 \text{ }^\circ\text{C}$ zadržani su 5 min, nakon čega su ponovno ohlađeni na $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (drugo hlađenje) i zadržani pri toj temperaturi 10 min. Od $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ ponovno su zagrijani na $110 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (drugo zagrijavanje). Temperatura taljenja (T_m) i temperatura kristalizacije iz taline (T_{mc}) određene su kao ekstrapolirane početne temperature prijelaza (taljenje (T_{eim}) ili kristalizacija iz taline (T_{eimc})), te temperature u vršku endoterme (T_{pm}) ili egzoterme prijelaza (T_{pmc}). Iz navedenih prijelaza određene su i pripadajuće topline (toplina taljenja (ΔH_m) i toplina kristalizacije iz taline (ΔH_{mc})). Temperatura staklastog prijelaza (T_g) određena je kao ekstrapolirana početna temperatura prijelaza (T_{eig}) i temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta (Δc_p) jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (T_{mg}). Pomoću vrijednosti topline taljenja (ΔH_m) PEO-a u pojedinoj mješavini i topline taljenja potpuno kristalnog PEO-a (ΔH_m^0) moguće je izračunati stupanj kristalnosti (X_c) primjenom jedn. (1):

$$X_c / \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%} \cdot w_{PEO1}} \cdot 100, \quad (1)$$

gdje ΔH_m^0 iznosi 188 J g^{-1} , a w predstavlja maseni udjel PEO-a u pojedinoj mješavini.¹¹

2.5. Neizotermna termogravimetrija

Toplinska razgradnja PEO i NaAlg prahova te filmova PEO/NaAlg mješavina istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom pomoću termogravimetra Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD). Masa ispitaka bila je oko 10 mg. Analiza je provedena u temperaturnom području od 50 do $500 \text{ }^\circ\text{C}$ u struji dušika (protok je $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) pri brzini zagrijavanja $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Iz TG i pripadajućih derivativnih termogravimetrijskih (DTG) krivulja određene su sljedeće značajke: temperatura početka razgradnje (T_{onset}), masa ispitka pri temperaturi početka razgradnje (m_{onset}), temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5 % početne mase ($T_{5\%}$), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}), masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje (m_{max}), maksimalna brzina razgradnje, ($(dm/dT)_{max}$), gubitak mase u razgradnom stupnju (Δm) i ostatna masa ispitka (m_r).

2.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

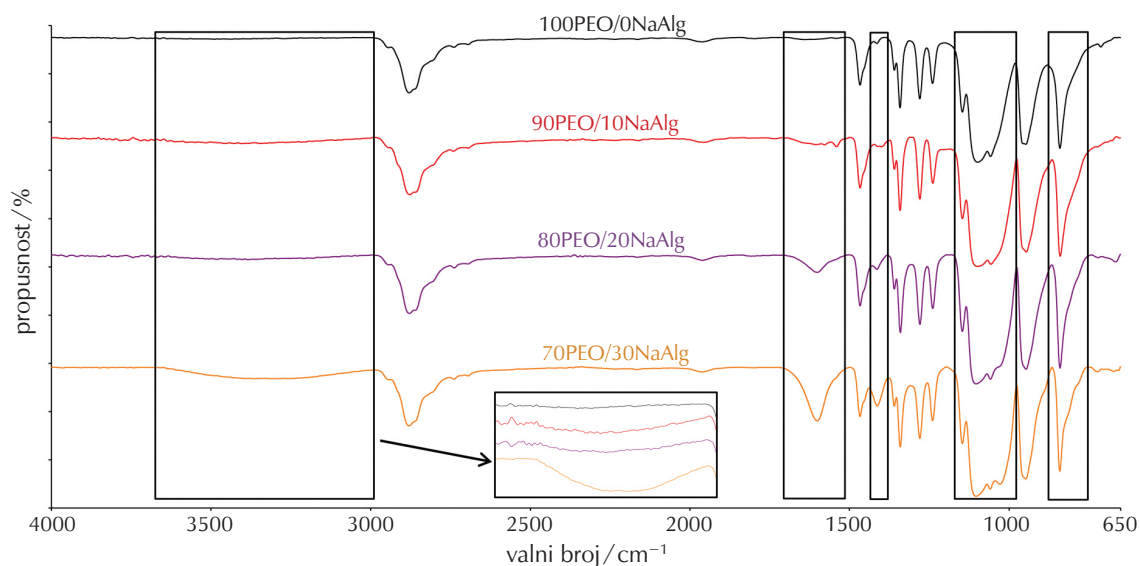
Impedancijska mjerenja provedena su pomoću potencio-stata Solartron Electrochemical Interface SI 1287 spojenog s fazno osjetljivim pojačalom Solartron HF Frequency response analyzer SI 1255. Riječ je o računalom vođenom sustavu, a podatci su analizirani primjenom programa Zplot/Zwiew (Scribner Associates, Inc., SAD). Uzorak polimernog filma stavljen je između dviju elektroda od nehrđajućeg čelika, a bakrenim žicama ostvaren je kontakt s mjernim uređajem. Impedancijska mjerenja provedena su u frekvencijskom području od 1 MHz do 1 Hz s amplitudom pobude od $\pm 20 \text{ mV}$.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom primijenjena je s ciljem određivanja interakcija između PEO-a i NaAlg-a, koje se manifestiraju pomakom karakterističnih vibracijskih vrpca prema većim ili manjim valnim brojevima. Među mogućim interakcijama je vodikova veza, koja se može javiti između OH skupine NaAlg-a (proton donor) i atoma kisika eterske skupine PEO-a (proton akceptor), što je preduvjet za ostvarivanje mješljivosti polimera. Na slici 2 prikazani su primjeri FT-IR spektara filmova PEO/NaAlg mješavina s označenim značajnim vibracijskim vrpca, a pripadajući valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca dani su u tablici 2.

Prahovi PEO-a i NaAlg-a analizirani su s ciljem utvrđivanja velikih odstupanja filmova čistih polimera od strukture početnih sirovina uslijed utjecaja postupka pripreme filmova (npr. razgradnja filmova uslijed duljeg sušenja u vakuumu pri $40 \text{ }^\circ\text{C}$), ali i kako bi se dobio uvid u strukturu izvornih materija za pripremu filmova. Prema podatcima u tablici 2 nisu uočene značajne razlike između PEO praha i 100PEO/0NaAlg filma, a usporedba NaAlg praha i filma čistog NaAlg-a nije bila moguća jer se nije mogao pripremiti u obliku filma. Za daljnja istraživanja iznimno je važno uspješno pripremiti film čistog NaAlg-a kako bi se bolje uočio utjecaj NaAlg-a na strukturu i svojstva PEO-a u filmu mješavina. Kod filma čistog PEO-a uočavaju se slabo izražene apsorpcijske vrpce oko 3500 i 1635 cm^{-1} , ali zbog nepouzdanog određivanja apsorpcijskog maksimuma nisu prikazane u tablici 2. Uočene vrpce pripadaju istezanju OH skupine i strižnoj deformaciji HOH.¹² Navedeno ukazuje na prisutnost iznimno male količine vode, tj. otapala u filmu čistog PEO-a. Prema literaturi, karakteristične vibracijske vrpce PEO-a pri 840 cm^{-1} pripadaju strižnoj deformaciji C—O—C skupine a pri 1100 cm^{-1} asimetričnom istezanju C—O—C skupine, dok NaAlg ima karakteristične vibracijske vrpce simetričnog i asimetričnog istezanja COO⁻ skupine pri 1415 i 1613 cm^{-1} te istezanja OH skupine pri 3500 cm^{-1} .¹⁰ Na FT-IR spektrima filmova PEO/NaAlg mješavina javljaju se karakteristične vibracijske vrpce pojedinog polimera, a intenzitet im je propor-



Slika 2 – Primjeri FT-IR spektara filmova PEO/NaAlg mješavina

Fig. 2 – Examples of FT-IR spectra of PEO/NaAlg blend films

Tablica 2 – Valni brojevi vibracijskih vrpca filmova PEO/NaAlg mješavina

Table 2 – Wave numbers of characteristic vibrations of PEO/NaAlg film blends

Uzorak Sample	O–H istezanje O–H stretching / cm^{-1}	Asimetrično COO^- istezanje Asymmetric stretching of COO^- / cm^{-1}	Simetrično COO^- istezanje Symmetric stretching of COO^- / cm^{-1}	Asimetrično C–O–C istezanje (triplet) Asymmetric stretching of C–O–C (triplet) / cm^{-1}	Strižna deformacija C–O–C Scissoring vibration of C–O–C / cm^{-1}
NaAlg prah	3210	1592	1404	–	–
PEO prah	–	–	–	1145/1089/1056	839
100PEO/0NaAlg	–	–	–	1145/1097/1057	840
95PEO/5NaAlg	3500	1628	1413	1145/1099/1056	839
90PEO/10NaAlg	3430	1605	1412	1145/1098/1056	839
85PEO/15NaAlg	3400	1604	1414	1145/1100/1056	839
80PEO/20NaAlg	3380	1601	1414	1146/1103/1058	839
75PEO/25NaAlg	3380	1604	1413	1145/1104/1058	840
70PEO/30NaAlg	3380	1600	1412	1146/1103/1058	840
65PEO/35NaAlg	3300	1596	1397	1146/1102/1059	840

cionalan udjelu polimera u mješavini, kao što se vidi na slici 2. S obzirom na to da se NaAlg dodaje PEO-u, najprije će se promotriti utjecaj NaAlg-a na asimetrično C–O–C istezanje (triplet) i strižnu deformaciju C–O–C skupine PEO-a. Asimetrično C–O–C istezanje (triplet) kod filma 100PEO/0NaAlg javlja se pri 1145, 1097 i 1057 cm^{-1} te se samo valni broj pri 1097 cm^{-1} pomiče prema većim valnim brojevima (do 1104 cm^{-1}) povećanjem udjela NaAlg-a do 25 mas. %. Daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a dolazi do blagog snižavanja valnih brojeva, tablica 2. Ostala dva valna broja se značajno ne mijenjaju.

G. Patel i sur.⁷ istraživali su mješljivost između PEO-a i poli(akrilamida) te su pratili samo promjenu jednog valnog

broja tripleta, tj. valnog broj pri 1106 cm^{-1} . Uočeno pomicanje navedenog valnog broja ukazalo im je na postojanje intermolekulnih interakcija između polimera u mješavini, tj. uspostavljanje vodikove veze. Navedeno su uočili i T. Çaykara i sur.¹⁰ istražujući filmove PEO/NaAlg veće molekularne mase i to pripisali vodikovoj vezi kao temeljnom mehanizmu ostvarivanja mješljivosti PEO-a i NaAlg-a. Navedeni triplet je i odraz postojanja kristalne faze kod PEO-a.¹¹ Strižna deformacija C–O–C koja pripada PEO-u javlja se pri 840 cm^{-1} i ne mijenja se povećanjem udjela NaAlg-a kod filmova svih mješavina, tablica 2.

Novi vrpce koje se javljaju uslijed dodavanja NaAlg-a pripadaju istezanju OH skupine, asimetričnom i simetričnom

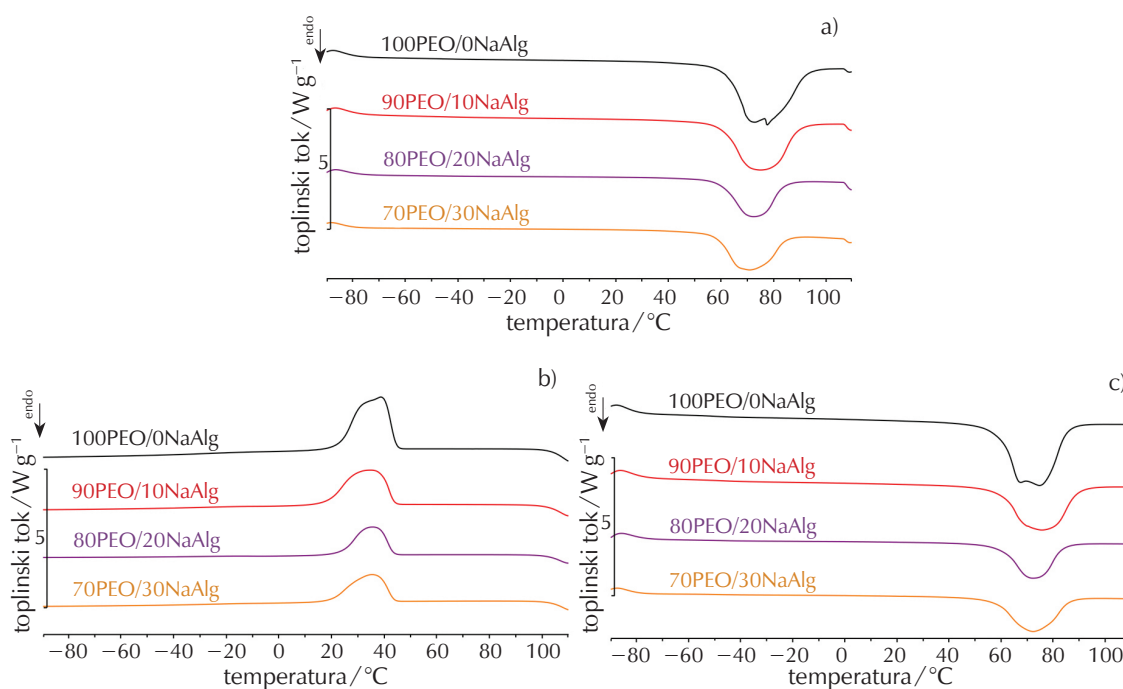
COO⁻ istežanju, slika 2 i tablica 2. Određivanje istežanja OH skupine je otežano jer su vibracijske vrpce iznimno široke i tek su kod većih udjela NaAlg-a intenzivnije, ali se ipak može uočiti pomicanje prema nižim valnim brojevima povećanjem udjela NaAlg-a u filmovima mješavina, tablica 2. T. Çaykara i sur.¹⁰ uočili su iste promjene, ali se povećanjem udjela NaAlg-a u filmovima mješavina širi apsorpcijsko područje hidroksilne skupine, pri čemu su sve to naveli kao potvrdu vodikove veze između PEO-a i NaAlg-a. Povećanjem udjela NaAlg-a u filmovima PEO/NaAlg mješavina asimetrično istežanje COO⁻ se pomiče prema nižim valnim brojevima uz povećanje intenziteta, slika 2 i tablica 2. Simetrično istežanje COO⁻ skupine javlja se oko 1413 cm⁻¹ i ne uočava se promjena povećanjem udjela NaAlg-a u filmovima mješavina do 30 mas. %, a dodatkom 35 mas. % dolazi do pomaka od čak 16 cm⁻¹, tablica 2. Ako je u filmovima mješavina zaostalo otapalo, promjene koje su uočene kod apsorpcijskih vrpca NaAlg-a ne mogu se uzeti kao potvrda vodikove veze (preklapanje s apsorpcijskim vrpcama vode). Za određivanje zaostalog otapala u filmovima primijenit će se TG analiza. Međutim, promjene uočene kod PEO-a u mješavinama ukazuju na uspostavljanje vodikove veze kao temeljnih interakcija PEO-a i NaAlg-a.

3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije istraživana je utjecaj NaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a, s naglaskom na utjecaj NaAlg-a na kristalnost PEO-a u filmovima PEO/NaAlg mješavina. Na slici 3 prikazani su primjeri DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja filmova mješavina.

Krivulje prvog zagrijavanja odraz su utjecaja toplinske prošlosti filmova mješavina i utjecaja NaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a, a krivulje drugog zagrijavanja predstavljaju samo utjecaj NaAlg-a na toplinska svojstva i kristalnost PEO-a. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja i hlađenja ispitaka filmova PEO/NaAlg mješavina dane su u tablici 3, a za drugo zagrijavanje u tablici 4. I kod DSC mjerenja provedena je analiza izvornih PEO i NaAlg prahova kako bi se uočio utjecaj postupka pripreme filmova na svojstva mješavina, ali i dobio uvid u toplinska svojstva početnih tvari. Na prvom mjestu misli se na razgradnju uslijed duljeg sušenja filmova pri 40 °C, čiji bi rezultat bila promjena toplinskih značajki. Značajke DSC krivulja PEO praha i 100PEO/0NaAlg filma ne razlikuju se značajnije nakon uklanjanja toplinske prošlosti materijala, tablice 3 i 4. Promjene koje su uočene primarno se odnose na oblik faznog prijelaza te pojavljivanje malog endoternog pika ili ramena na glavnom pik u taljenja i malog egzoternog ramena na glavnom pik u kristalizacije kod filma 100PEO/0NaAlg (film čistog PEO), slika 3. Uočena razlika vjerojatno je posljedica taljenja i kristalizacije kristala PEO-a različitih veličina i toplinske stabilnosti. Prah NaAlg-a u ispitivanom temperaturnom području ne pokazuje fazne prijelaze.

Kod filmova PEO/NaAlg mješavina (tablica 3) ekstrapolirana početna temperatura taljenja (T_{eim1}) PEO-a se dodatkom NaAlg-a povećava s 57 na 61 °C, a daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a snižava se na 58 °C, tj. vraća se na vrijednost PEO-a u filmu 100PEO/0NaAlg. Navedeno ukazuje na različito djelovanje pojedinih udjela NaAlg-a na toplinska svojstva PEO-a. Temperatura u vršku endoterme taljenja (T_{pm1}) PEO-a povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini snižava se sa 76 na 70 °C i ukazuje na mješljivost PEO-a i NaAlg-a. Kad se polimerna mješavina sastoji od kristala



Slika 3 – Primjeri DSC krivulja filmova PEO/NaAlg mješavina: a) prvo zagrijavanje, b) hlađenje i c) drugo zagrijavanje
Fig. 3 – Examples of DSC curves of PEO/NaAlg blend films: a) first heating, b) cooling and c) second heating

Tablica 3 – Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja i hlađenja filmova PEO/NaAlg mješavina

Table 3 – DSC characteristics of the first heating and cooling curve of PEO/NaAlg film blends

Uzorak Sample	$T_{eim1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{pm1}/^{\circ}\text{C}$	$-\Delta H_{m1}/\text{J g}^{-1}$	$X_{c1}/\%$	$T_{eimc}/^{\circ}\text{C}$	$T_{pmc}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{mc}/\text{J g}^{-1}$
NaAlg prah	–	–	–	–	–	–	–
PEO prah	62	82	169,4	90	42	28	132,0
100PEO/0NaAlg	57	76	152,2	81	45	40	131,3
95PEO/5NaAlg	61	75	125,0	70	43	34	101,9
90PEO/10NaAlg	61	74	124,1	73	44	35	103,0
85PEO/15NaAlg	59	75	122,4	77	43	32	103,9
80PEO/20NaAlg	60	72	76,2	51	43	36	62,7
75PEO/25NaAlg	59	73	80,4	57	44	35	67,9
70PEO/30NaAlg	58	70	81,2	62	44	36	69,8
65PEO/35NaAlg	58	70	62,3	51	43	37	54,6

Tablica 4 – Značajke DSC krivulja drugog zagrijavanja filmova PEO/NaAlg mješavina

Table 4 – DSC characteristics of the second heating curve of PEO/NaAlg film blends

Uzorak Sample	$T_{eig}/^{\circ}\text{C}$	$T_{mg}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta c_p/\text{J g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$T_{eim2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{pm2}/^{\circ}\text{C}$	$-\Delta H_{m2}/\text{J g}^{-1}$	$X_{c2}/\%$
NaAlg prah	–	–	–	–	–	–	–
PEO prah	–56	–51	0,06	58	81	136,1	73
100PEO/0NaAlg	–54	–50	0,10	55	73	135,2	72
95PEO/5NaAlg	–52	–49	0,08	59	77	106,2	59
90PEO/10NaAlg	–52	–48	0,09	60	75	105,8	62
85PEO/15NaAlg	–52	–48	0,09	59	75	104,2	65
80PEO/20NaAlg	–53	–47	0,06	60	72	63,3	42
75PEO/25NaAlg	–52	–47	0,03	59	75	68,9	49
70PEO/30NaAlg	–53	–47	0,06	58	72	70,4	53
65PEO/35NaAlg	–	–	–	58	72	54,3	44

lastog i amornog polimera, snižavanje temperature taljenja ukazuje na postojanje interakcija između polimera.¹³ Prethodno spomenuti dodatni pik ili rame na glavnoj endotermi taljenja filma 100PEO/0NaAlg javlja se pri 71 °C. Manji i nesavršeni kristali tale se pri nižim temperaturama, za razliku od većih i savršenih kristala.¹⁴ Toplina taljenja (ΔH_{m1}) PEO-a se dodatkom NaAlg-a naglo snizi s 152,2 na 125,0 J g⁻¹, nakon čega slijedi daljnje snižavanje vrijednosti povećanjem udjela NaAlg-a do 15 mas. % u mješavini. Dodatkom 20 mas. % NaAlg-a mješavini ponovno dolazi do velike promjene ΔH_{m1} od 122,4 do 76,2 J g⁻¹, a zatim se vrijednosti ΔH_{m1} daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a nalaze u rasponu od 80,4 do 62,3 J g⁻¹. Promjena topline taljenja dijelom je, naravno, rezultat smanjenja udjela PEO-a u mješavini, ali i sposobnosti NaAlg-a da ometa kristalizaciju PEO-a. Iz promjene vrijednosti stupnja kristalizacije (X_{c1}) PEO-a kod mješavina teško je zaključiti na koji način promjena udjela NaAlg-a u mješavini utječe na kristalizaciju PEO-a. Može se općenito zaključiti da su vrijednosti X_{c1} PEO-a ovisne o udjelu NaAlg-a u mješavini i da su

manje u odnosu na film čistog PEO-a. Najmanja vrijednost od 51 % javlja se kod filmova mješavina s 20 i 35 mas. % NaAlg-a, tablica 3. Cilj istraživanja je smanjivanje udjela kristalne faze PEO-a u filmu zbog postizanja bolje provodnosti PEO-a kad se u njega doda litijeva sol, što se najbolje postiglo kod prethodno navedene dvije mješavine (80PEO/20NaAlg i 65PEO/35NaAlg).

Kristalizacija iz taline javlja se kod svih filmova PEO/NaAlg mješavina, slika 3 i tablica 3. Vrijednost ekstrapolirane početne temperature kristalizacije iz taline (T_{eimc}) PEO-a povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini ne mijenja se značajno. Temperatura kristalizacije iz taline u vršku egzoterme (T_{pmc}) PEO-a dodatkom NaAlg-a snizi se za 6 °C, dok se kod ostalih filmova mješavina nalazi u rasponu od 32 do 37 °C, pri čemu treba naglasiti da je najniža kod mješavine s 15 mas. % NaAlg-a. Uz glavni pik kristalizacije iz taline, kod filma 100PEO/0NaAlg pojavljuje se malo rame pri 36 °C, što je već uočeno kod PEO-a manjih molekularnih masa, a razlog je u nastajanju kristala koji se mijenjaju tijekom kristalizacije uslijed zadebljavanja ili sta-

njivanja.¹⁵ Toplina kristalizacije iz taline (ΔH_{mc}) PEO-a dodatkom NaAlg-a snizi se od 131,3 do 101,9 J g⁻¹ te ostaje približno ista povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini do 15 mas. %, nakon čega ponovno slijedi velika promjena s dodatkom 20 mas. % NaAlg-a. Vrijednost ΔH_{mc} snizi se za oko 40 J g⁻¹, a daljnjim povećavanjem udjela NaAlg-a u mješavini ostaje u rasponu od 54,6 do 69,8 J g⁻¹. Niže vrijednosti T_{pmc} i ΔH_{mc} PEO-a kod filmova mješavina u odnosu na film čistog PEO-a (100PEO/0NaAlg) jasno ukazuju na djelovanje NaAlg-a kao prepreke kristalizaciji PEO-a.

Ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza (T_{eig}) i temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (T_{mg}) PEO-a blago se mijenjaju s dodatkom NaAlg-a, tj. njihove vrijednosti su niže za 2 do 3 °C od filma 100PEO/0NaAlg, tablica 4. Iako je promjena staklišta povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini mala, ipak ukazuje na postojanje interakcija između PEO-a i NaAlg-a koje vode ka mješljivosti sustava a također su uočene FT-IR spektroskopijom. S. Kuo¹⁶ je u svojem preglednom radu prikazao utjecaj vodikove veze na mješljivost različitih polimera. Osim ostalog ukazao je i na depresiju staklišta kao rezultat mješljivosti, koja se često javlja kod polimernih elektrolita kao što je PEO. Vrijednosti promjene specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_p) PEO-a nalaze se u području od 0,03 do 0,10 J g⁻¹ K⁻¹, a smanjuju se povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini, tablica 4. Filmovi mješavina brže će se zagrijavati od filma čistog PEO-a, što bi moglo dovesti do njihove lošije toplinske postojanosti. Dodatkom NaAlg-a vrijednost T_{eim2} PEO-a se poveća s 55 na 59 °C te ostaje približno jednaka povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini, tablica 4. Vrijednost T_{pm2} PEO-a također dodatkom NaAlg-a najprije poraste za 4 °C te se daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini postupno snižava od 77 na 72 °C uz iznimku kod filma mješavine s 20 mas. % NaAlg-a. Nakon uklanjanja toplinske prošlosti materijala i dalje se uočavaju iste promjene temperature taljenja PEO-a pod utjecajem NaAlg-a. I kod drugog zagrijavanja se uz glavnu endotermu taljenja kod filma 100PEO/0NaAlg mješavine može vidjeti rame pri oko 66 °C, slika 3. Rame također može ukazivati na stvaranje lamela manjih debljina tijekom nastajanja kristala PEO-a uz široku distribuciju debljina lamela, pri čemu se temperiranjem može regulirati kristalizacija PEO-a.¹⁷ Pojavljivanje ramena na glavnom endotermnom prijelazu ima velik utjecaj na vrijednost T_{pm2} PEO-a, koja pak služi kao referenta vrijednost za određivanje mješljivosti između PEO-a i NaAlg-a. Također, uočena je slična promjena vrijednosti ΔH_{m2} PEO-a dodatkom i povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini kao i kod prvog zagrijavanja. Vrijednost ΔH_{m2} PEO-a se dodatkom NaAlg-a naglo snizi od 135,2 do 106,2 J g⁻¹ nakon čega slijedi daljnje snižavanje vrijednosti povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini do 15 mas. %. Dodatkom 20 mas. % NaAlg-a PEO-u ponovno dolazi do velike promjene ΔH_{m2} PEO-a od 104,2 do 63,3 J g⁻¹, a zatim se vrijednosti ΔH_{m2} PEO-a daljnjim povećanjem udjela NaAlg-a nalaze u rasponu od 70,4 do 54,3 J g⁻¹. Nakon uklanjanja toplinske prošlosti filmova potvrđeno je ometanje kristalizacije PEO-a dodatkom NaAlg-a. C. Tonin i sur.¹⁸ također su uočili ometanje kristalizacije PEO-a dodatkom keratina. I kod drugog zagrijavanja filmova PEO/NaAlg mješavina iz vrijednosti X_{c2} PEO-a ne može se zaključiti na koji način promjena

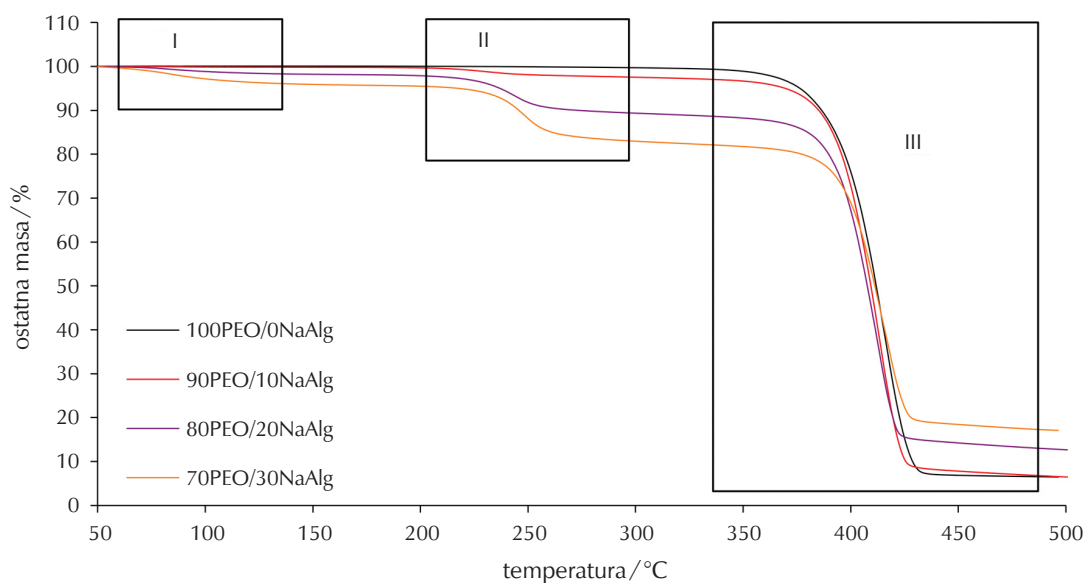
udjela NaAlg-a u mješavini utječe na kristalizaciju PEO-a, ali se može uočiti da su vrijednosti X_{c2} PEO-a u filmovima mješavina manje od vrijednosti X_{c2} filma 100PEO/0NaAlg (film čistog PEO-a), tablica 4. Najmanja vrijednost stupnja kristalnosti od 42 % postignuta je kod filma mješavine s 20 mas. % NaAlg-a (80PEO/20NaAlg). M. S. Bostan i sur.⁶ istraživali su mješavine kitozana, PEO-a i levana te zaključili da je blago snižavanje T_m i značajno smanjivanje udjela kristalne faze PEO-a rezultat postojanja vodikovih veza između polimera u mješavini, pri čemu kitozan i levan u ispitivanom području ne pokazuju taljenje, kao što je slučaj kod NaAlg-a.

Istraživanje utjecaja NaAlg-a na kristalnost filmova PEO-a ukazalo je na to da najveći potencijal za pripremu SPE-a s litijevim solima ima mješavina 80PEO/20NaAlg. Kod te mješavine postignuto je najveće smanjenje udjela kristalne faze PEO-a zbog prisutnosti NaAlg-a. U slučaju X_{c1} udio kristalne faze PEO-a u mješavini smanjio se za čak 63 % u odnosu na film čistog PEO-a, a u slučaju X_{c2} za 58 %. Također, film navedene mješavine izgledao je najbolje nakon sušenja u vakuumskom sušioniku, bio je jednake debljine, proziran, fleksibilan te se najlakše odvajao od Petrijeve zdjelice. Zabilježene depresije tališta i staklišta ukazuju na mješljivost PEO-a i NaAlg-a te potvrđuju zaključke FT-IR spektroskopije.

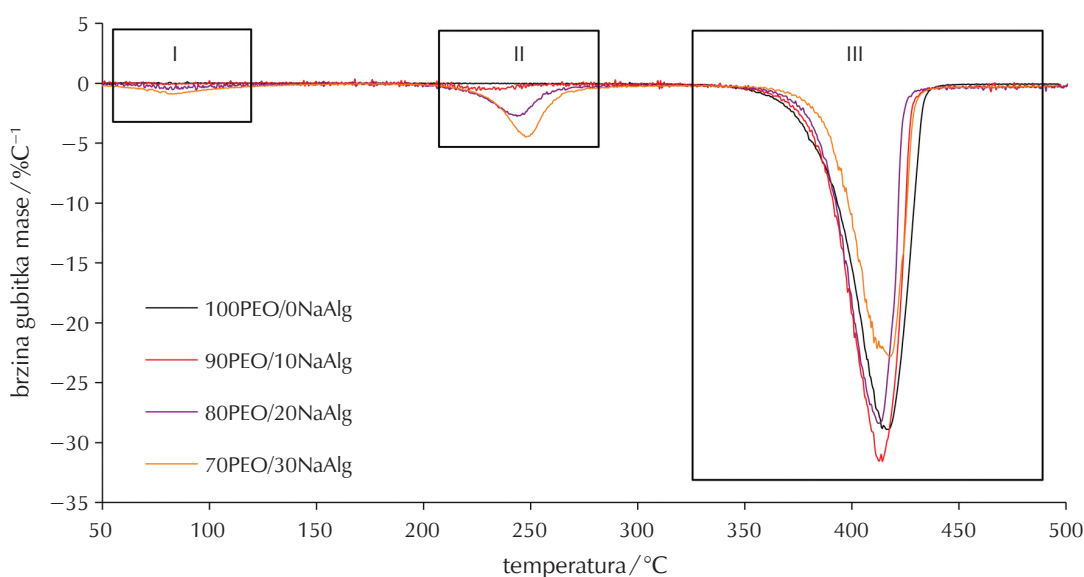
3.3. Neizotermna termogravimetrija

Važno je dobro poznavati toplinsku postojanost čvrstih polimernih elektrolita pa tako i PEO/NaAlg mješavina. Minimalna toplinska postojanost koja se zahtijeva od SPE-a je 150 °C.¹ Toplinska razgradnja provedena je primjenom neizotermne termogravimetrije, a primjeri dobivenih TG i pripadajućih DTG krivulja filmova PEO/NaAlg mješavina prikazani su na slikama 4 i 5. Značajke TG i DTG krivulja prikazane su u tablici 5. Prahovi PEO-a i NaAlg-a također su ispitani na toplinsku postojanost zbog moguće razgradnje uzrokovane dugotrajnim sušenjem filmova pri 40 °C.

Prahovi PEO-a i suhog NaAlg-a razgrađuju se u jednom stupnju razgradnje, tablica 5. Prah NaAlg-a razgrađuje se pri znatno nižim temperaturama od praha PEO-a, razlika je oko 150 °C i ima veliku ostatnu masu ($m_f = 40\%$), za razliku od praha PEO-a (3,9 %), tablica 5. Film 100PEO/0NaAlg (film čistog PEO-a) razgrađuje se u jednom stupnju razgradnje u području od 350 do 450 °C, slike 4 i 5. Temperatura pri kojoj gubi 5 % početne mase ($T_{5\%}$), temperatura početka razgradnje (T_{onset}) i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) iznose 326, 395 i 417 °C. Vrijednosti mase ispitka pri temperaturi početka razgradnje (m_{onset}), mase ispitaka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje (m_{max}) i ostatna masa (m_f) iznose 100,0, 36,5 i 6,5 %, dok maksimalna brzina razgradnje (dm/dT)_{max} iznosi 28,9 % °C⁻¹. Treba napomenuti da se kod filma 100PEO/0NaAlg na TG i DTG krivuljama uočava izrazito mali gubitak mase u širokom temperaturnom području prije razgradnje PEO-a koje se pripisuje isparavanju zaostalog otapala (voda) u filmu, ali zbog slabo izraženog prijelaza podatci se nisu mogli pouzdano odrediti i prikazati u tablici 5. Naznake zaostalog otapala uočene su i FT-IR spektroskopijom. Uočeno isparavanje vode napravilo je malu razliku između toplinskih značajki praha PEO-a i fil-



Slika 4 – Primjeri TG krivulja filmova PEO/NaAlg mješavina
Fig. 4 – Examples of TG curves of PEO/NaAlg blend films



Slika 5 – Primjeri DTG krivulja filmova PEO/NaAlg mješavina
Fig. 5 – Examples of DTG curves of PEO/NaAlg blend films

ma 100PEO/0NaAlg, ali ne ukazuje na razgradnju PEO-a tijekom postupka pripreme filma.

Filmovi PEO/NaAlg mješavina razgrađuju se u više stupnjeva razgradnje, kao što je i označeno na primjerima TG i DTG krivulja na slikama 4 i 5 (rimski brojevi I – III označavaju razgradnju koja se odvija u određenom temperaturnom području, tj. razgradnju pojedine komponente mješavine; I zaostala voda, II NaAlg i III PEO). Uslijed nedovoljno osušenih filmova došlo je do zaostajanja malog udjela vode (maks. 5 %) koji se povećava povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini, tablica 5, jer NaAlg ima tendenciju zadržavanja vode unutar svoje molekularne strukture.¹⁹ Otapalo se ubu-

duće može ukloniti optimizacijom postupka sušenja. Treba paziti da prilikom produživanja vremena sušenja u vakuumskom sušioniku ne dođe do razgradnje filmova mješavina. Zbog nastavka sušenja materijala tijekom TG mjerenja, prvi stupanj se neće uzeti u obzir kao stupanj razgradnje filmova. K. M. Anilkumaris i sur.²⁰ istraživali su mješavine PEO-a i poli(vinil-pirolidina) (PVP) koje su sadržavale 7 % zaostale vode te su razgradnjom smatrali tek početak razgradnje prvog polimera u mješavini (oko 220 °C). Zaostala voda nije predstavljala problem nakon pripreme SPE-a s magnezijevom soli, čak suprotno, te su dobili SPE željenih svojstava. Kod filmova mješavina 95PEO/5NaAlg i 90PEO/10NaAlg uočava se zaostala voda, ali ju je također teško

pouzđano odrediti kao i u sluĉaju filma 100PEO/0NaAlg. Prisutnost zaostale vode odrazila se na vrijednost $T_{5\%}$ filmova, pa se ne moŹe uzeti kao indikator poĉetka razgradnje mješavina. Dodatkom NaAlg-a u PEO pojavljuje se razgradnja NaAlg-a (oznaka II na slikama 4 i 5 te tablici 5) uz razgradnju PEO-a (oznaka III), pa su se zasebno i razmatrali kako bi se uoĉila posljedica interakcija između PEO-a i NaAlg-a uoĉena prethodnim instrumentalnim tehnikama. NaAlg u filmovima mješavina ima otprilike 200 °C lošiju toplinsku postojanost od PEO-a u mješavini, tablica 5. U sluĉaju T_{onset} NaAlg-a u mješavini (oznaka II) povećanjem udjela NaAlg-a dolazi do postupnog porasta vrijednosti T_{onset} od 205 do 233 °C, a vrijednost T_{max} raste od 227 do 249 °C. Poboľšanje toplinske postojanosti NaAlg-a u mješavini ne potvrđuje uspostavljanje interakcija između NaAlg-a i PEO-a, jer se uslijed nemogućnosti usporedbe toplinskih znaĉajki NaAlg-a u mješavini sa znaĉajkama filma čistog NaAlg-a ne moŹe zakljuĉiti je li navedeno odraz samog povećanja udjela NaAlg-a u mješavini ili je stvarno došlo do interakcija s PEO-om. M. S. Bostan i sur.⁶ također su utvrdili pomak T_{max} jedne od triju komponenta (PEO) kitozan/PEO/levan mješavine prema višim temperaturama, što su pripisali nastajanju vodikovih veza između polimera u mješavini. Vrijednosti m_{onset} i m_{max} NaAlg-a u mješavini (oznaka II) se povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini sni-

Źavaju, m_{onset} za maksimalno 5 %, a m_{max} za maksimalno 10 %. Vrijednosti $(dm/dT)_{\text{max}}$ NaAlg-a u mješavinama (oznaka II) znatno su niŹe od odgovarajućih vrijednosti PEO-a u mješavinama, tablica 5. Dodatkom NaAlg-a PEO-u dolazi do razgradnje filmova mješavina pri niŹim temperaturama od filma 100PEO/0NaAlg, tj. filmovi mješavina imaju lošiju toplinsku postojanost od filma 100PEO/0NaAlg (ĉisti PEO) zbog NaAlg-a.

Vrijednosti T_{onset} i T_{max} PEO-a u filmovima mješavina (oznaka III) se povećanjem udjela NaAlg-a u mješavini mijenjaju u granicama ± 5 °C, a samo se m_{onset} PEO-a u mješavini mijenja i to sniŹavanjem vrijednosti maksimalno za 20 %, tablica 5. Razgradnja PEO-a u mješavinama usporava se povećanjem udjela NaAlg-a za razliku od razgradnje NaAlg-a u mješavinama. Vrijednosti m_f filmova se povećanjem udjela NaAlg-a u filmovima PEO/NaAlg povećaju sa 6,5 na oko 17,6 %, tablica 5. Razlog tome je prisutnost natrija u strukturi molekule NaAlg-a koji pridonosi stvaranju produkata razgradnje postojanih do 500 °C. J. P. Soares i sur.⁹ u svojem su istraŹivanju prikazali razgradnju alginatne kiseline i natrijeva alginata u podruĉju od 25 do 900 °C. Tijekom razgradnje NaAlg-a u podruĉju do 500 °C ostatna masa iznosila je oko 40 % te su utvrdili nastajanje natrijeva karbonata.

Tablica 5 – Znaĉajke TG i DTG krivulja filmova PEO/NaAlg mješavina
Table 5 – TG and DTG characteristics of curves of PEO/NaAlg film blends

Uzorak Sample	Temperaturno podruĉje	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$m_{\text{onset}}/\%$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$m_{\text{max}}/\%$	$(dm/dT)_{\text{max}}/\%^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\Delta m/\%$	$m_f/\%$
NaAlg prah	II	223	239	99,8	247	70,9	28,2	60,0	40,0
PEO prah	III	366	380	100,0	404	40,3	25,9	96,1	3,9
100PEO/0NaAlg	III	326	395	100,0	417	36,5	28,9	93,5	6,5
95PEO/5NaAlg	II	319	205	100,0	229	98,9	0,4	2,3	5,9
	III		399	97,5	413	35,5	31,6	91,8	
90PEO/10NaAlg	II	320	202	100,0	228	99,0	0,6	2,5	6,5
	III		395	97,4	414	35,7	31,5	91,1	
85PEO/15NaAlg	I	128	67	99,9	83	99,5	0,2	1,2	8,5
	II		224	98,5	241	95,7	1,7	6,3	
	III		393	92,6	412	38,1	29,2	84,0	
80PEO/20NaAlg	I	187	67	99,9	82	99,4	0,3	1,8	12,6
	II		226	98,2	244	93,4	2,7	9,2	
	III		394	88,9	413	35,8	28,4	76,3	
75PEO/25NaAlg	I	181	64	99,9	83	98,6	0,8	3,2	13,4
	II		230	96,7	247	91,7	2,8	9,8	
	III		396	87,2	416	36,7	26,6	73,6	
70PEO/30NaAlg	I	168	65	99,9	83	98,3	0,9	4,3	17,1
	II		233	95,7	249	88,8	4,5	13,2	
	III		396	82,4	418	35,1	22,8	65,4	
65PEO/35NaAlg	I	136	59	100,0	80	98,1	1,0	4,7	17,6
	II		233	95,2	249	88,1	4,5	13,2	
	III		398	82,2	416	37,1	24,8	64,5	

3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Na slici 6 Nyquistov je prikaz impedancijskih spektara filmova PEO/NaAlg mješavina snimljenih u širokom području frekvencija od 1 MHz do 1 Hz. Uočljiva je linearna ovisnost imaginarne (Z_{imag}) o realnoj (Z_{real}) komponenti impedancije, gotovo paralelna s ordinatom. Takav impedancijski odziv karakterističan je za neidealni kondenzator čije ponašanje se opisuje konstantno faznim elementom (KFE). Impedancija KFE-a opisana je jedn. (2):

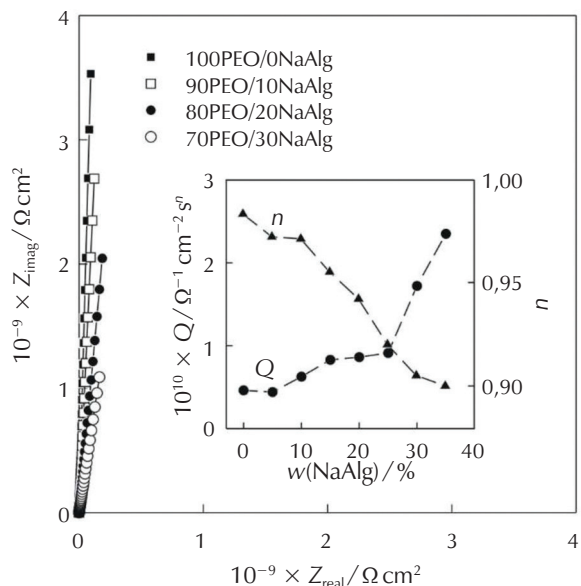
$$Z_{\text{KFE}} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (2)$$

gdje je Q koeficijent konstantnog faznog elementa, n njegov eksponent, $j = \sqrt{-1}$, a ω kutna frekvencija. Eksponent n može poprimiti vrijednosti između 1 i -1 . Za neke specifične vrijednosti n , jedn. (2) opisuje otpor ($n = 0$), kapacitet ($n = 1$), induktivitet ($n = -1$), Warburgovu impedanciju ($n = 0,5$). Eksperimentalno dobiveni impedancijski odziv matematički je usklađen upotrebom električnog ekvivalentnog kruga koji se sastoji od otpornika R serijski vezanog s KFE-om. Numeričke vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog kruga za svaki film određene su matematičkim usklađivanjem primjenom programa ZView.

Vrijednosti eksponenta n KFE za analizirane filmove su između 0,983 i 0,900 (detalj na slici 6), odakle je jasno da KFE opisuje ponašanje neidealnog kondenzatora: što je eksponent n manji neidealnost je veća. Eksperimentalno određena vrijednost eksponenta n snižava se s porastom sadržaja NaAlg-a te ukazuje na to da porast sadržaja NaAlg-a narušava strukturu kondenzatora. Promjena n s promjenom sadržaja NaAlg-a ne slijedi u potpunosti promjenu stupnja kristalnosti s porastom sadržaja NaAlg-a. Film 80PEO/20NaAlg mješavine pokazuje najmanji stupanj kristalnosti (tablice 3 i 4), dok se eksponent n kontinuirano smanjuje s porastom sadržaja NaAlg-a. Može se zaključiti da eksponent n odražava uređenost cjelokupne strukture filma. Vrijednosti koeficijenta Q pripisuju se kapacitetu kondenzatora i ovisne su o sadržaju NaAlg-a u mješavini: porastom udjela NaAl-g-a u mješavini raste i kapacitet filma (detalj slika 6).

4. Zaključak

Filmovi PEO/NaAlg mješavina pripremljeni su izlivanjem iz vodenih otopina. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ukazala je na postojanje vodikove veze kao temeljnog mehanizma ostvarivanja mješljivosti PEO-a i NaAlg-a. Diferencijalna pretražna kalorimetrija potvrdila je interakcije između polimera koje su dovele do mješljivosti polimera u mješavini. Istraživanje utjecaja NaAlg-a na kristalnost filmova PEO-a ukazalo je na najveće snižavanje udjela kristalne faze kod filma mješavine 80PEO/20NaAlg. Neizotermnom termogravimetrijom utvrđen je mali udio zaostalog otapala, koji ne predstavlja problem u filmovima, ali u budućim istraživanjima nastojat će se optimizirati vrijeme sušenja filmova mješavina. Pripravom filmova mješavina PEO/NaAlg dolazi do pogoršanja toplinske posto-



Slika 6 – Nyquistov prikaz impedancijskih spektara filmova PEO/NaAlg mješavina

Fig. 6 – Nyquist plots of impedance spectra of PEO/NaAlg blend films

janosti filmova zbog dodatka NaAlg-a, ali im je toplinska postojanost i dalje iznad minimalno potrebne toplinske postojanosti SPE-a. Impedancijski odzivi ispitivanih filmova PEO/NaAlg mješavina pokazuju da su filmovi dielektrici, a njihov kapacitet raste s porastom sadržaja NaAlg-a u filmu. Vrijednost eksponenta n konstantnog faznog elementa upotrijebljenog za matematičko usklađivanje eksperimentalnih podataka odražava uređenost cjelokupne strukture filma. Buduća istraživanja će se usmjeriti na dodatak litijeve soli u mješavinu 80PEO/20NaAlg kako bi se pripravio SPE.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

PEO	– poli(etilen-oksid) – poly(ethylene oxide)
NaAlg	– natrijev alginat – sodium alginate
FT-IR	– infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – Fourier transform infrared spectroscopy
DSC	– diferencijalna pretražna kalorimetrija – differential scanning calorimetry
TG	– termogravimetrija – thermogravimetry
\overline{M}_v	– viskozni prosjek relativnih molekularnih masa, g mol^{-1} – viscosity average molecular weight, g mol^{-1}
$\bar{\nu}$	– valni broj, cm^{-1} – wavenumber, cm^{-1}
T_m	– temperatura taljenja, $^{\circ}\text{C}$ – melting temperature, $^{\circ}\text{C}$

T_{mc}	– temperatura kristalizacije iz taline, °C – melt crystallization temperature, °C
ΔH_m	– toplina taljenja, $J g^{-1}$ – melting enthalpy, $J g^{-1}$
ΔH_{mc}	– toplina kristalizacije iz taline, $J g^{-1}$ – melt crystallization enthalpy, $J g^{-1}$
T_g	– temperatura staklastog prijelaza, °C – glass transition temperature, °C
Δc_p	– specifični toplinski kapacite, $J g^{-1} °C^{-1}$ – specific heat capacity, $J g^{-1} °C^{-1}$
$\Delta H_{100\%}$	– toplina taljenja 100 % kristalnog polimera, $J g^{-1}$ – melting enthalpy of 100% crystalline polymer, $J g^{-1}$
X_c	– stupanj kristalnosti, % – degree of crystallinity, %
w	– maseni udjel, % – mass fraction, %
$T_{5\%}$	– temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5 % početne mase, °C – temperature at 5 % mass loss, °C
T_{onset}	– temperatura početka razgradnje, °C – onset temperature, °C
T_{max}	– temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, °C – temperature at the maximum degradation rate, °C
m_{onset}	– masa ispitka pri temperaturi početka razgradnje, % – sample mass at the onset temperature, °C
m_{max}	– masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje, % – sample mass at the maximum degradation rate, %
Δm	– gubitak mase, % – mass loss, %
$(dm/dT)_{max}$	– maksimalna brzina razgradnje, % °C ⁻¹ – maximum degradation rate, % °C ⁻¹
Z	– impedancija, Ωcm^2 – impedance, Ωcm^2
Z_{imag}	– imaginarna komponenta impedancije, Ωcm^2 – imaginary part of impedance, Ωcm^2
Z_{real}	– realna komponenta impedancije, Ωcm^2 – real part of impedance, Ωcm^2
Q	– koeficijent konstantnog faznog elementa, $\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$ – coefficient of the constant phase element, $\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$
n	– eksponent konstantnog faznog elementa – exponent of the constant phase element

Literatura

References

1. L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries, *Energy Storage Mater.* **5** (2016) 139–164, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.003>.
2. A. Arya, A. L. Sharma, Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study, *Ionic* **23** (2017) 497–540, doi: <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1908-6>.
3. P. Dhatarwal, R. J. Sengwa, Influence of solid polymer electrolyte preparation methods on the performance of (PEO–PMMA)–LiBF₄ films for lithium-ion battery applications, *Polym. Bull.* **75** (2018) 5645–5666, doi: <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2354-6>.
4. J. Gurusiddappa, W. Madhuri, R. Padma Suvarna, K. Priya Dasan, Electrical Properties of PEO-Based Electrolytes, *Inter. J. Innov. Sci. Eng. Tech.* **4** (2015) 11447–11454, doi: <https://doi.org/10.15680/IJRSET.2015.0411108>.
5. 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 Ion.* **134** (2000) 281–289, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00707-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00707-4).
6. M. S. Bostan, E. C. Mutlu, H. Kazak, S. S. Keskin, E. T. Oner, M. S. Eroglu, Comprehensive characterization of chitosan/PEO/levan ternary blend films, *Carbohydr. Polym.* **102** (2014) 993–1000, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.096>.
7. G. Patel, M. B. Sureshkumar, P. Patel, Spectroscopic Investigation and Characterizations of PAM/PEO Blends Films, *Soft* **4** (2015) 9–24, doi: <https://doi.org/10.4236/soft.2015.42002>.
8. L. Ren, Production of Alginate Beads, Master Thesis, Massey University, Auckland, 2008., str. 2–23.
9. J. P. Soares, J. E. Santos, G. O. Chierice, E. T. G. Cavalheiro, Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt, *Ecl. Quím.* **29** (2004) 53–56, doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702004000200009>.
10. T. Çaykara, S. Demirci, M. S. Eroğlu, O. Güven, Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate, *Polymer* **46** (2005) 10750–10757, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.041>.
11. M. Jakić, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2014) 37.
12. Z. A. Nur Hanani, Y. H. Roos, J. P. Kerry, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopic Analysis of Biodegradable Gelatin Films Immersed in Water, u: 11th International Congress on Engineering and Food. Congress conducted at Athens, Greece, 2011..
13. A. G. Pereira, A. T. Paulino, A. F. Rubira, E. C. Muniz, Polymer-Polymer Miscibility in PEO/Cationic Starch and PEO/Hydrophobic Starch Blends, *EXPRESS Polym. Lett.* **4** (2010) 488–499, doi: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.62>.
14. R. M. Ramos Wellen, M. Silveira Rabello, I. C. Araujo Júnior, G. J. Macedo Fachine, E. L. Canedo, Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate): effect of heating/cooling rates on phase transformation, *Polímeros* **25** (3) (2015) 296–304, doi: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1961>.
15. M. L. Di Lorenzo, P. Sajkiewicz, P. La Pietra, A. Gradys, Irregularly shaped DSC exotherms in the analysis of polymer crystallization, *Polym. Bull.* **57** (2006) 713–721, doi: <https://doi.org/10.1007/s00289-006-0621-4>.
16. S. Kuo, Hydrogen-bonding in polymer blends. *J. Polym. Res.* **15** (2008) 459–486, doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9192-4>.
17. J. Yang, X. Wang, G. Zhang, A. Ma, W. Chen, L. Shao, C. Shen, K. Xie, High-Performance Solid Composite Polymer Electrolyte for all Solid-State Lithium Battery Through Facile Microstructure Regulation, *Front. Chem.* **7** (2019) 1–11, doi: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00388>.
18. C. Tonin, A. Aluigi, C. Vineis, A. Varesano, A. Montarsolo, F. Ferrero, Thermal and structural characterization of poly(ethylene-oxide)/keratin blend films, *J. Therm. Anal. Calorim.* **89** (2007) 601–608, doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7557-7>.

19. F. Zia, M. N. Anjum, M. J. Saif, T. Jamil, K. Malik, S. Anjum, Alginate-Poly(Ethylene) Glycol and Poly(Ethylene) Oxide Blend Materials, u K. M. Zia, M. Zuber and M. Ali (ur.), *Algae Based Polymers, Blends, and Composites*, Elsevier, Amsterdam, 2017., str. 581–601, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812360-7.00016-1>.
20. K. M. Anilkumar, B. Jinisha, M. Manoj, S. Jayalekshmi, Poly(ethylene oxide) (PEO) – Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) blend polymer based solid electrolyte membranes for developing solid state magnesium ion cells, *Eur. Polym. J.* **89** (2017) 249–262, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.004>.

SUMMARY

The Influence of Sodium Alginate on the Properties of Poly(ethylene oxide) as the Matrix for the Preparation of Solid Polymer Electrolyte

Sanja Perinović Jozić, Antonija Sesar, Zoran Grubač, and Branka Andričić*

Investigation of the influence of sodium alginate (NaAlg) on the structure and properties of poly(ethylene oxide) (PEO) films cast from aqueous solutions was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), non-isothermal thermogravimetry (TG), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The research aimed to find the optimal blend for the preparation of a solid polymer electrolyte (SPE) film for lithium-ion batteries (LIB). In PEO/NaAlg blend films, hydrogen bonds are formed between PEO and NaAlg, the blends are miscible, and have a lower content of crystalline phase compared to pure PEO film. The films of the blends are more thermally unstable than the film of pure PEO, and show dielectric properties, but the blend 80PEO/20NaAlg is suitable for the preparation of SPE by addition of lithium salt due to the lowest content of PEO crystalline phase.

Keywords

Poly(ethylene oxide), sodium alginate, hydrogen bond, crystallinity, thermal stability, impedance

*University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Rudera Boškovića 35
21 000 Split, Croatia*

*Original scientific paper
Received June 12, 2020
Accepted September 3, 2020*