

# Analiza kompozita PEO/MgO infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom pripremljenih ekstruzijom

---

Brnadić, Mihaela

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:030400>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-31**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ANALIZA KOMPOZITA PEO/MgO INFRACRVENOM  
SPEKTROSKOPIJOM S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM  
PRIPREMLJENIH EKSTRUZIJOM**

**ZAVRŠNI RAD**

**MIHAELA BRNADIĆ**

**Matični broj: 1324**

**Split, rujan 2023.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**ZAŠTITA OKOLIŠA**

**ANALIZA KOMPOZITA PEO/MgO INFRACRVENOM**  
**SPEKTROSKOPIJOM S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM**  
**PRIPREMLJENIH EKSTRUZIJOM**

**ZAVRŠNI RAD**

**MIHAELA BRNADIĆ**

**Matični broj: 1324**

**Split, rujan 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY**  
**ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY ANALYSIS OF  
PEO/MgO COMPOSITE PREPARED VIA EXTRUSION**

**BACHELOR THESIS**

**MIHAELA BRNADIĆ**

**Parent number: 1324**

**Split, September 2023.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Prijediplomski sveučilišni studij: Kemijska tehnologija-zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Miće Jakić

### ANALIZA KOMPOZITA PEO/MgO INFRACRVENOM SPEKTROSKOPIJOM S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM PRIPREMLJENIH EKSTRUZIJOM

Mihaela Brnadić, 1324

**Sažetak:** Svrha ovog rada bila je istražiti utjecaj dodatka magnezijevog oksida (MgO) na strukturu poli(etilen-oksida) (PEO). U tu svrhu su pripremljeni uzorci kompozita PEO/MgO različitih sastava na laboratorijskom ekstruderu, pri optimalnim uvjetima ekstrudiranja kako bi se izbjegla toplinska razgradnja. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom analizirani su uzorci kako bi se utvrdile moguće interakcije između komponenti. Potvrđeno je postojanje slabih interakcija koje su rezultat nastalih vodikovih veza u istraživanim kompozitima.

**Ključne riječi:** Magnezijev oksid, poli(etilen-oksid), FT-IR, ekstruzija

**Rad sadrži:** 29 stranica, 19 slika, 1 tablica i 36 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

- |  |             |
|--|-------------|
| 1. Izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Jelena Jakić             | član        |
| 3. Izv. prof. dr. sc. Miće Jakić         | mentor      |

#### Datum obrane:

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology in Split**

**Undergraduate professional study:** Chemical Technology - Orientation: Environmental Protection

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Supervisor:** Miće Jakić, PhD, Assoc. Prof

### **FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY ANALYSIS OF PEO/MgO COMPOSITE PREPARED VIA EXTRUSION**

Mihaela Brnadić, 1324

**Summary:** The main goal of this work was to investigate the effect of magnesium oxide (MgO) addition on the structure of poly(ethylene oxide) (PEO). For this purpose, composite samples of different compositions were prepared on a laboratory extruder, under optimal extrusion conditions to avoid thermal degradation. Subsequently, the samples were analyzed using Fourier-transform infrared spectroscopy to determine the possible interactions between the components. As a result of hydrogen bond in the investigated composites, weak interactions were determined.

**Keywords:** Magnesium oxide, poly(ethylene oxide), FT-IR, extrusion

**Thesis contains:** 29 pages, 19 figures, 1 tables, 36 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Mario Nikola Mužek, PhD, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Jelena Jakić, PhD, Assist. Prof.      | member       |
| 3. Miće Jakić, PhD, Assoc. Prof.         | supervisor   |

#### **Defence date:**

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited** in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv.prof. dr. sc. Miće Jakića, u vremenskom razdoblju od travnja do rujna 2023. godine.



Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Mići Jakiću na temi, savjetima i stručnoj pomoći u izradi završnog rada. Također, zahvaljujem doc. dr. sc. Jeleni Jakić na pomoći u eksperimentalnom dijelu rada. Nijedan uspjeh nije potpun bez podrške najbližih, zbog toga se posebno zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima. Njihovo nesebično angažiranje, vjerovanje u mene i stalna podrška tijekom studiranja bile su mi inspiracija i snaga da idem naprijed. Hvala im što su bili pokraj mene i pomogli mi da postignem ciljeve.

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti kompozite PEO/MgO različitog sastava na laboratorijskom ekstruderu.
2. Istražiti utjecaj dodatka MgO čestica na strukturu PEO matrice primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.
3. Zaključiti o možebitoj interakciji u istraživanim kompozitima PEO/MgO.

## SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je istražiti utjecaj dodatka magnezijevog oksida (MgO) na strukturu poli(etilen-oksida) (PEO). U tu svrhu su pripremljeni uzorci kompozita PEO/MgO različitih sastava na laboratorijskom ekstruderu, pri optimalnim uvjetima ekstrudiranja kako bi se izbjegla toplinska razgradnja. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom analizirani su uzorci kako bi se utvrdile moguće interakcije između komponenti. Potvrđeno je postojanje slabih interakcija koje su rezultat nastalih vodikovih veza u istraživanim kompozitima.

**Ključne riječi:** Magnezijev oksid, poli(etilen-oksid), FT-IR, ekstruzija

## **SUMMARY**

The main goal of this work was to investigate the effect of magnesium oxide (MgO) addition on the structure of poly(ethylene oxide) (PEO). For this purpose, composite samples of different compositions were prepared on a laboratory extruder, under optimal extrusion conditions to avoid thermal degradation. Subsequently, the samples were analyzed using Fourier-transform infrared spectroscopy to determine the possible interactions between the components. As a result of hydrogen bond in the investigated composites, weak interactions were determined.

**Keywords:** Magnesium oxide, poly(ethylene oxide), FT-IR, extrusion.

## SADRŽAJ:

|   |    |
|---|----|
| UVOD .....  | 1  |
| 1.OPĆI DIO .....  | 2  |
| 1.1. Poli(etilen-oksidi).....                                       | 2  |
| 1.2. Polimerni kompoziti .....                                      | 4  |
| 1.3. Magnezijev oksid .....   | 7  |
| 1.4. Dosadašnja istraživanja kompozita PEO/MgO .....                | 10 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 12 |
| 2.1.Materijali .....  | 12 |
| 2.2.Priprava kompozita PEO/MgO .....                                | 12 |
| 2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ..... | 13 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 14 |
| 3.1. Priprema kompozita PEO/MgO .....                               | 14 |
| 3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ..... | 15 |
| 4. ZAKLJUČCI.....   | 25 |
| 5. LITERATURA .....   | 26 |

## UVOD

Poli(etilen-oksidi) (PEO) je vodotopljivi i biokompatibilni polimer, visoke kristalichnosti i temperature taljenja. S druge strane, PEO je nestabilan i podložan razgradnji pod utjecajem kisika, zraka, UV zračenja i visokih temperatura, ali ima nisku toksičnost i koristi se u medicini, farmaciji, proizvodnji Li-ionskih baterija, proizvodnji premaza i papira, kozmetici.

Kompozitni materijali su odlično rješenje za spajanje najmanje dva materijala radi boljih mehaničkih, kemijskih i toplinskih svojstava. Polimerni kompoziti, koji se sastoje od punila i/ili ojačala i polimerne matrice, omogućuju dobivanje novih ili poboljšavanje već postojećih svojstava koja čisti polimeri ne pokazuju. Magnezijev oksid je najvažniji spoj magnezija u industriji i koristi se u različitim područjima kao vatrostalni materijal zbog svoje stabilnosti pri visokim temperaturama. Preferirana metoda dobivanja je iz morske vode radi visoke koncentracije i neiscrpnosti izvora.

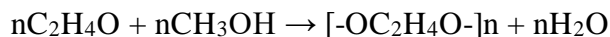
U ovom završnom radu kompoziti PEO/MgO različitih sastava pripremljeni su ekstruzijom. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom procijenjen je utjecaj dodatka MgO na strukturu PEO-a.

# 1.OPĆIDIO

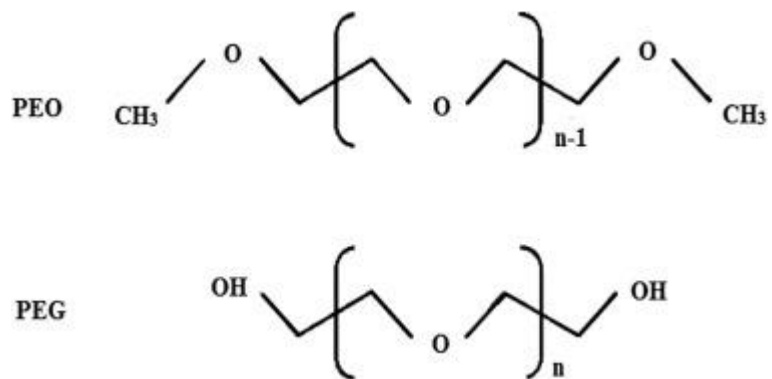
## 1.1.Poli(etilen-oksidi)

Poli(etilen-oksidi), PEO, najjednostavniji je polietar opće formule  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ , dobre biokompatibilnosti i niske toksičnosti.<sup>1</sup> Topljiv je u vodi (pri sobnoj temperaturi u svim omjerima) i u nekoliko organskih otapala (kloroform, dikloretan, benzen, toluen), a nije topljiv u heksanu i dietil-eteru. PEO je djelomično kristalan polimer, sa temperaturom tališta od 57°C do 73°C u ovisnosti o molekularnoj masi, a temperatura staklastog prijelaza je -55°C. Podliježe utjecaju kisika ili zraka (nestabilan je) što dovodi do oksidacijske razgradnje, koja se ubrzava izlaganjem UV zračenju i povišenjem temperature.<sup>2</sup> Proizvodi se polimerizacijom etilen-oksida u prisustvu katalizatora. Na samom početku potrebno je industrijski dobiti etilen oksid iz etilena. Dobivanje etilen oksida iz industrijskih procesa sastoji se od dva procesa prvi proces je: izravna oksidacija etilena i klorhidrinski proces točnije neizravna oksidacija etilena putem procesa polimerizacije, drugi proces je etilen oksid prevesti u poli(etilen-oksidi) uz pomoć katalizatora. Proces polimerizacije etilen oksida u poli(etilen-oksidi) je egzoterman.<sup>3</sup>

Uravnotežena kemijska reakcija dobivanja polietilen oksida je:



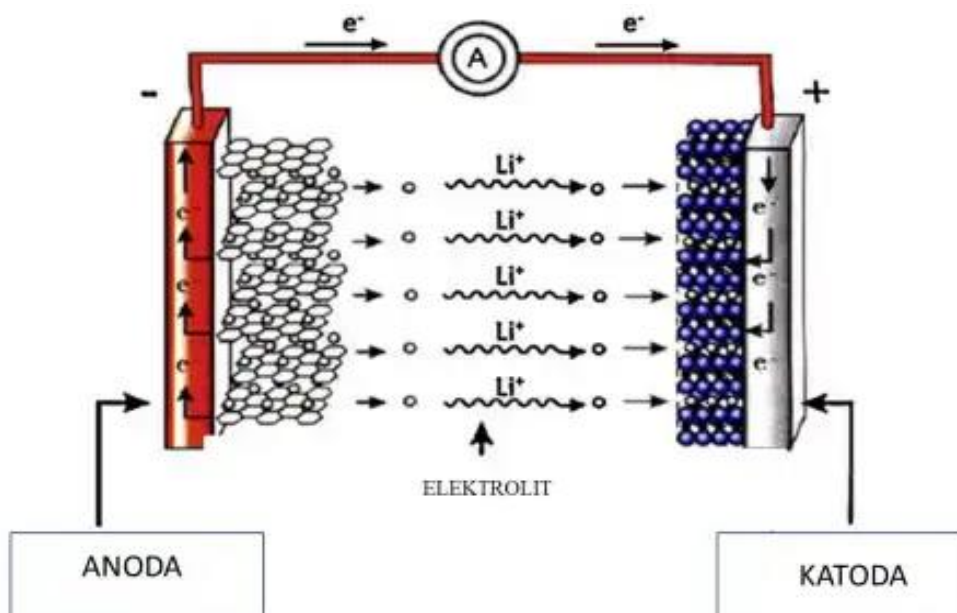
Poli(etilen-oksidi) poznat je još kao POE poli(oksi-etilen), koristi se kao naziv neovisno o molekularnoj masi, dok se naziv poli(etilen-glikol) PEG upotrebljava za polimere čija je molekularna masa ispod 20 000 g mol<sup>-1</sup>. Naziv PEO se upotrebljava za polimere molekularne mase iznad 20 000 g mol<sup>-1</sup>.



SLIKA 1. Razlika poli(etilen-oksida) i poli(etilen-glikola)<sup>4</sup>

Temeljem slike 1 vidljivo je da PEO ima krajnju metilensku skupinu,  $-\text{CH}_3$ , a PEG hidroksilnu skupinu,  $-\text{OH}$ , uslijed čega pokazuju identična kemijska svojstva, ali se razlikuju u fizikalnim svojstvima.<sup>5</sup>

PEO ima sposobnost otapanja u alkalijskim, prijelaznim i raznim alkalijskim metalnim solima, te se koristi u proizvodnji Li-ionskih baterija (slika 2) gdje se polimerni elektolit nalazi između kompozitne katode i Li-anode.<sup>6</sup>



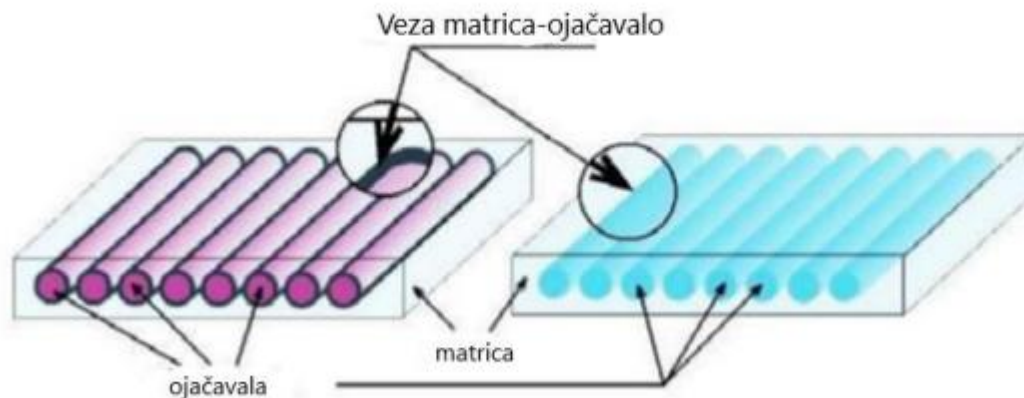
SLIKA 2. Shema Li-ionske baterije<sup>7</sup>



Zbog niskog tališta, djelomično kristalne strukture, niske vodljivosti od  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  veliki je nedostatak primjene PEO-a kao polimernog elektrolita, što se može povećati smanjenjem njegove kristalnosti, dovođenjem anorganskih nanočestica u matricu PEO tj pripremom nanokompozita, a prednost je ta što se lako obrađuje i ima dobra elektrokemijska i mehanička svojstva.<sup>8</sup>

## 1.2. Polimerni kompoziti

Kompozitni materijali (lat. *Compositus*, sastavljen) su homogeni materijali koji su napravljeni kako bi se dobio materijal koji ima određena svojstva i karakteristike, a dobiveni su spajanjem najmanje dva materijala (punila ili ojačala s odgovarajućom matricom kao vezivom). Struktura kompozitnog materijala prikazana je na slici 3. Pokazuju mehanička, kemijska i toplinska svojstva, bolja od ishodnih komponenata, uz povećanje čvrstoće materijala i sniženje cijene. Također, postiže se povoljnija dimenzijska stabilnost kao i modul elastičnosti, udarna žilavost, i električna svojstva.<sup>9</sup>



SLIKA 3. Prikaz veze između matrice i vlakna<sup>10</sup>

Kompoziti se najčešće dijele s obzirom na:

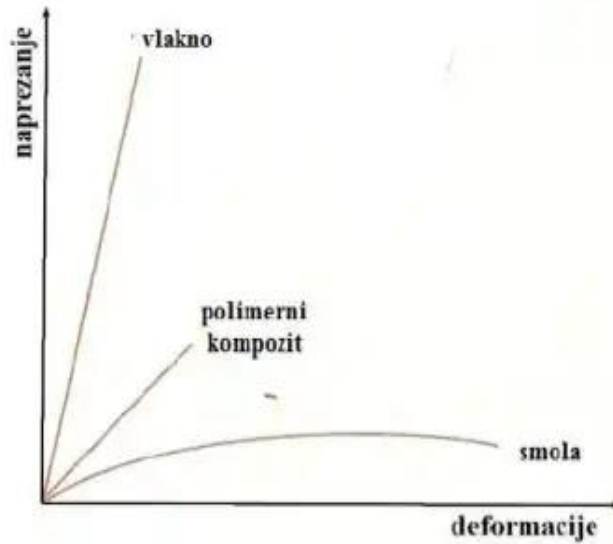
- oblik ojačala
- materijal matrice

Zbog ove podjele pretpostavlja se da je osnova (matrica) kompozita: keramika, polimeri, metali, te zbog toga postoje različite vrste kompozita: polimer-polimer, metal-metal, metal-keramika, keramika-polimer, metal-polimer (slika 4).<sup>11</sup>



SLIKA 4. Podjela kompozita s obzirom na matricu i ojačala<sup>12</sup>

Polimerni kompoziti najraširenija su vrsta kompozita. Sastoje se od punila i/ili ojačala i polimerne matrice. Važna svojstva polimernih materijala su: žilavost, čvrstoća, krutost, kao i neka specifična svojstva kao što su sadržaj šupljina te međuslojna čvrstoća.<sup>13</sup> Koriste se jer imaju svojstva koja se ne mogu postići sa komponentama kompozita pojedinačno, a njihovom primjenom postiže se smanjenje naknadnih troškova obrade dijelova. Prikaz poboljšanih svojstava polimernih kompozita prikazano je na slici 5.



SLIKA 5. Prikaz poboljšanih svojstava polimernih kompozita.<sup>14</sup>

Mogu se upotrijebiti u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, zrakoplovstvu, građevinarstvu, brodogradnji (slika 6).



SLIKA 6. Polimerni kompoziti u karoseriji automobila.<sup>15</sup>

Polimerni nanokompoziti u polimernoj matrici su raspršena punila i/ili ojačala nanometarskih dimenzija ( $<1\mu\text{m}$ ) čime se postižu nova svojstva koja ne posjeduje konvencionalni kompozit ili čista komponenta.<sup>16</sup>

### 1.3. Magnezijev oksid

Magnezijev oksid (slika 7) je najvažniji industrijski spoj magnezija u industriji kemikalija, lijekova, vapna, čelika, stakla, cementa, vatrostalnih materijala. proizvodnji papira, obojenih metala. Na visokim temperaturama ima jako dobru kemijsku i fizikalnu stabilnost i zbog toga nalazi primjenu kao vatrostalni materijal.



SLIKA 7. Magnezijev oksid<sup>17</sup>

Najpoželjnije dobivanje je iz morske vode jer se sintetizira MgO visoke čistoće veće od 98%, što je potrebno zbog primjene u industriji kao što su industrija čelika, industrija cementa, industrija obojenih metala, stakla i drugih već navedenih industrija. Također, dobivanje MgO iz morske vode je poželjno zbog toga što je morska voda neiscrpan izvor. Većinom se dobiva iz prirodnih izvora kao što su (magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ), hidromagnezit ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), serpentin ( $\text{Mg}_3 (\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Najčešće dobivanje magnezijeva oksida je iz magnezita, no kako su rezerve magnezita sve manje, istražuje se dobivanje MgO iz morske vode, praktički neiscrpnog izvora.<sup>18</sup>

Najveći proizvođači magnezijeva oksida u svijetu prikazani su na slici 8.

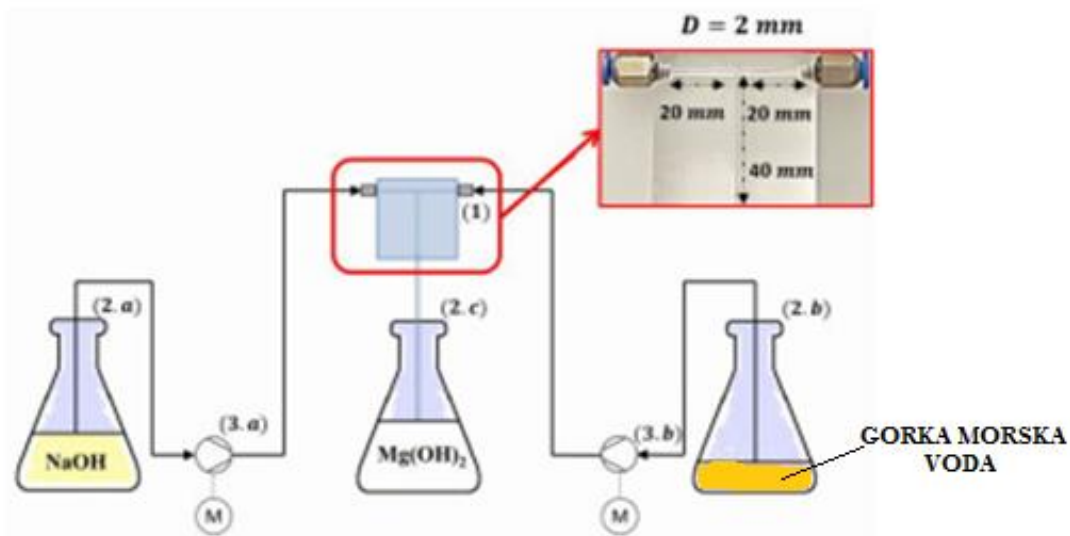


SLIKA 8. Najveći proizvođači magnezijeva oksida u svijetu<sup>18</sup>

Danas se sve više istražuje dobivanje magnezijeva oksida iz gorke morske vode (engl. *Seawater Bittern*) koja nastaje kao nusprodukt pri proizvodnji kuhinjske soli u solanama.<sup>19</sup> Gorka morska voda sadrži visoke koncentracije minerala te je čine vrijednim resursom za njihovo izdvajanje. Svojstva gorke morske vode ovise o samim svojstvima i sastavu slane morske vode od koje potječe, a osim natrija sadrži i vrijedne elemente kao što su Mg, Li, K, Ca, Rb, Cs, Sr, Co, Ga, Ge, B.<sup>19</sup> Pod utjecajem sunca i vjetra gustoća gorke morske vode doseže do 29–30 °Bè. Koncentracija magnezija u gorkoj morskoj vodi pri 29–30 °Bè je oko 73454 mg L<sup>-1</sup> te je njegovo izdvajanje ekonomično.<sup>19</sup>

Dobivanje MgO iz gorke morske vode procesom precipitacije ima nekoliko faza:<sup>20</sup>

- o odvajanje gorke morske vode iz solana,
- o reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida,
- o sedimentacija magnezijeva hidroksida,
- o ispiranje i filtracija taloga magnezijeva hidroksida,
- o kalcinacija magnezijeva hidroksida, tj. dobivanje magnezijeva oksida



SLIKA 9. Shema dobivanja magnezijeva oksida iz gorke morske vode<sup>21</sup>

Na slici 9 prikazan je proces taloženja magnezijeva oksida iz gorke morske vode. U prvoj fazi se uzima bistri dio gorke morske vode zaostao u bazenima nakon izdvajanja natrijevog klorida. Zatim se dodaje taložni reagens u stehiometrijskoj i/ili nestehiometrijskoj količini u odnosu na koncentraciju  $Mg^{2+}$  u gorkoj morskoj vodi, a u svrhu taloženja magnezijeva hidroksida. Taložni reagensi, do sada korišteni pri istraživanju, su kaustična soda, vapnenac, dolomitno vapno i amonijev hidroksid.<sup>21</sup> Tijekom procesa precipitacije kontroliraju se uvjeti taloženja u svrhu dobivanja kristala određene morfologije, veličine čestica kao i čistoće samog taloga. Nastali kristali magnezijeva hidroksida ovise o taložnom sredstvu koji je korišten, a mogu biti pločasti, štapičasti, igličasti, itd. Dobiveni talog magnezijeva hidroksida sadrži nečistoće stoga se provodi višekratno ispiranje (npr. destiliranom vodom). Za dobivanje magnezijeva oksida dobiveni talog magnezijeva hidroksida se kalcinira pri min  $500^{\circ}C$  u mufolnoj peći. Ispitivanja su ukazala da dobiveni prah magnezijeva oksida može imati čistoću od 91% do 99% ovisno o primjeni taložnog reagensa ili o načinu i uvjetima sinteze.<sup>22-24</sup>

## 1.4. Dosadašnja istraživanja kompozita PEO/MgO

Kompozitni i nanokompozitni sustavi PEO(PEG)/MgO detaljno su proučavani u dostupnoj literaturi.<sup>27-32</sup> Autori istraživanja uglavnom su pripremali navedene sustave tehnikom lijevanja filma iz otopine, gdje su kao otapalo koristili vodu. Primjenom FT-IR analize istraživali su strukturalna, optička i morfološka svojstva tako dobivenih (nano)kompozita. Tako su s ciljem izrade polimernih elektrolita na bazi PEO-a, Suthanthiraraj i Vadivel<sup>26</sup> pripremili odgovarajuće filmove nanokompozita PEO-a s dodatkom MgO čestica lijevanjem iz otopine. FT-IR analiza uzoraka pokazala je da dodatkom MgO nanočestica u PEO matricu dolazi do pomaka vrpce simetričnog/asimetričnog istezanja/njihanja CH / CH<sub>2</sub> veze u PEO-u. Potonji autori pomak pripisuju interakciji MgO s osjetljivim dijelom lanca PEO-a (– CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> –). Nadalje, Ahmed i sur.<sup>27</sup> proučavali su utjecaj MgO nanočestica na morfologiju polimernih elektrolita na bazi PEO-a primjenom FT-IR-a. Temeljem široke vrpce u području valnih brojeva 3253 – 3993 cm<sup>-1</sup>, autori zaključuju da je za međusobnu interakciju PEO/MgO odgovorno stvaranje vodikove veze između kisikovih atoma iz PEO i hidroksilne skupine iz MgO. Također, potonji autori uočili su i pomak vrpce simetričnog istezanja C-O-C skupine, karakteristične za PEO, čime su dodatno potvrdili hipotezu o stvaranju vodikove veze u navedenom sustavu. Jebur i sur.<sup>28</sup> istraživali su strukturalna, električna i optička svojstva PVA/PEO/MgO nanokompozitnih filmova pripremljenih lijevanjem iz otopine. Primjenom FT-IR-a, a uslijed dodatka MgO nanočestica, uočili su promjene intenziteta i pomak vrpce odgovarajućih jednostrukih i dvostrukih veza polimernih mješavina PVA/PEO. Međutim, konačno, ujedno i neočekivano, zaključuju da nema interakcija u istraživanom sustavu. Zaky i sur.<sup>30</sup> pripremili su kapljevite nanokompozitne polimerne elektrolite na bazi PEO s dodatkom Mg soli i MgO. Primjenom FT-IR analize istraživali su interakciju u sustavu punilo-polimerna matrica, kao i kemijsku homogenost navedenog sustava. Dodatkom Mg-soli i MgO nanočestica u PEO matricu, potonji autori uočili su nastanak nove veze, odnosno uočena je intenzivna vrpca u području 3371 – 3395 cm<sup>-1</sup> što su autori pripisali povećanju vibracije istezanja OH skupine molekula vode kemijski adsorbiranih na površinu nanokompozita. Autori zaključuju kako je stvaranje navedene vrpce isključivo rezultat vodikove veze između C-H iz PEO i kisikovih atoma iz MgO i Mg-soli. U svrhu primjene kao nosača za

aktivnu komponentu lijeka, Alfaro i sur.<sup>30</sup> sintetizirali su MgO nanočestice modificirane s PEG-om. Kako bi potvrdili nastanak navedenog nanokompozita, odnosno uspješnost modifikacije, autori su koristili FT-IR. Dodatkom PEG-a u MgO nanočestice, vrpca C-O rastezne vibracije pomiče se prema nižim valnim brojevima ( $1098 \rightarrow 1081 \text{ cm}^{-1}$ ), što autori pripisuju vodikovoj vezi PEG-MgO. Ali i Hammed<sup>32</sup> istraživali su strukturalna i optička svojstva tankih polimernih filmova izrađenih od mješavine PVA/PEO uz dodatak čestica MgO-a. Temeljem pomaka vrpce simetričnog istezanja C-O-C skupine, karakteristične za PEO, autori zaključuju kako postoje interakcije između dodanih MgO čestica i polimerne mješavine. Međutim, potonji autori nisu naveli razlog nastanka interakcija.

Temeljem istraživanja provedenih u navedenoj literaturi može se zaključiti da su interakcije u sustavu PEO/MgO rezultat isključivo stvaranja vodikove veze. Kao što je prethodno navedeno u zadatku, cilj ovog rada je primjenom FT-IR analize utvrditi postojanje možebitnih interakcija u istraživanom sustavu /PEO/MgO.



## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali

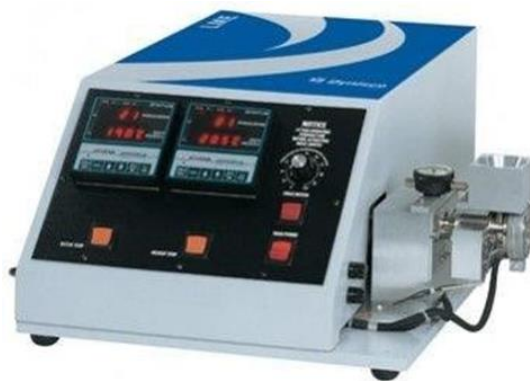
Za pripremu istraživanih kompozita PEO/MgO upotrijebljeni su sljedeći materijali:

- poli(etilen oksid), PEO (Sigma-Aldrich, SAD), bijeli prah molekulske mase  $100\ 000\ \text{gmol}^{-1}$
- Magnezijev oksid iz gorke morske vode, bijeli prah sa srednjom veličinom čestica  $747,99\ \text{nm}$

Magnezijev hidroksid je procesom precipitacije istaložen iz gorke morske vode uz primjenu bistre zasićene vode vapnenice u stehiometrijskom odnosu. Proces se provodio pri  $50^{\circ}\text{C}/8\text{h}$  uz kontinuirano miješanje s dodatkom poli(vinil-alkohola). Dobiveni talog se ispirao pet puta s destiliranom vodom ( $\text{pH} = 5,88$ ), nakon čega se sušio pri  $105^{\circ}\text{C}$ . Magnezijev oksid je dobiven kalcinacijom magnezijeva hidroksida pri  $900^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ . Dobiveni talog sadrži  $96,71\% \text{MgO}$ .

### 2.2. Priprava kompozita PEO/MgO

Kompoziti PEO/MgO pripremljeni su miješanjem prahova različitih sastava (100/0, 99/1, 98/2, 95/5, 90/10) u laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Dynisco, proizvođača Qualitest, SAD (slika 10) pri temperaturi od  $140^{\circ}\text{C}$  i brzini pužnog vijka od  $100\ \text{min}^{-1}$ .



SLIKA 10. Jednopužni laboratorijski ekstruder DYNISCO LME 230

### 2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom primijenjena je za procjenu utjecaja dodatka MgO na strukturu PEO-a. U tu svrhu upotrijebljen je FTIR spektrofotometar Spectrum Two (slika 11) u području valnih brojeva od  $450$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$  s rezolucijom od  $4\text{ cm}^{-1}$ . Korištena je tehnika univerzalne prigušene totalne refleksije (UATR) na dijamantnom kristalu. Ova tehnika omogućuje preciznije i pouzdanije mjerenje uzoraka bez prethodne pripreme uzoraka.

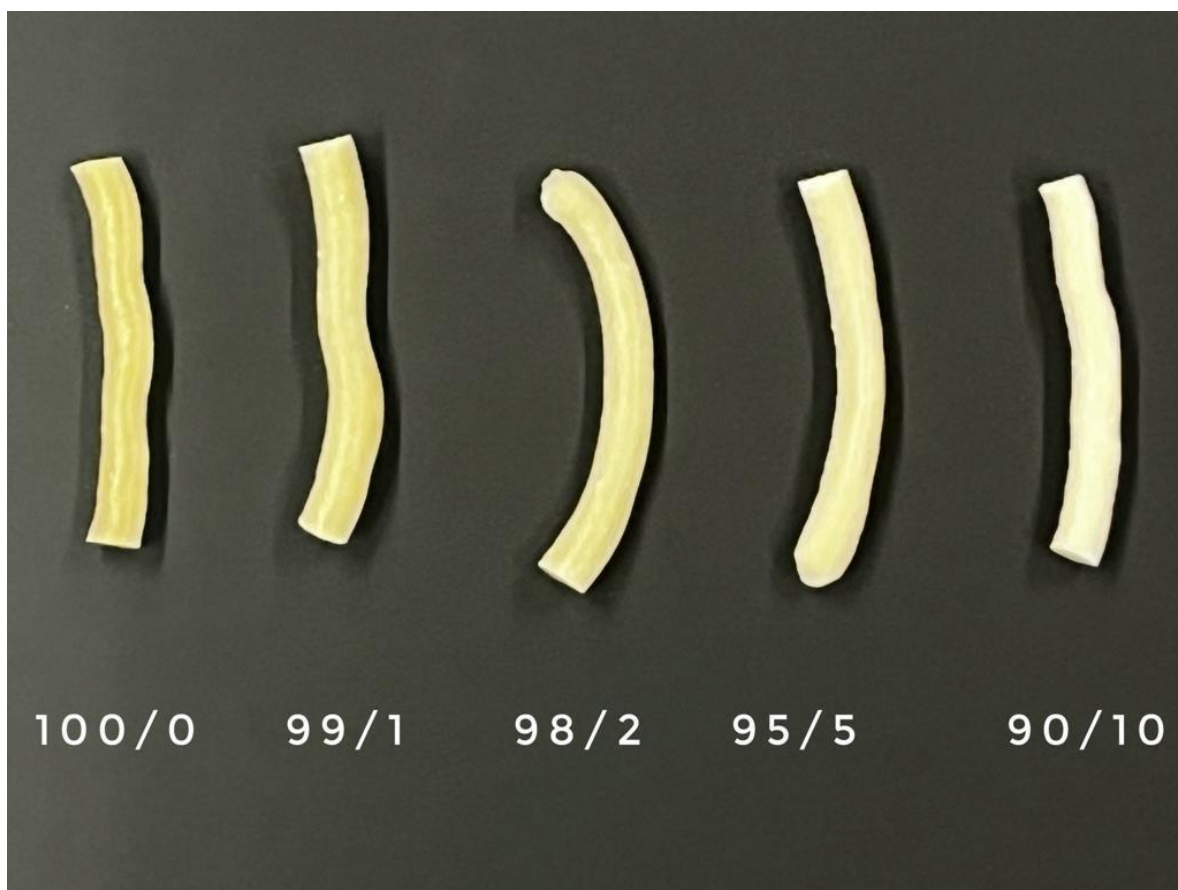


SLIKA 11. FTIR spektrometar Spectrum Two (PerkinElmer, SAD)<sup>32</sup>

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Priprema kompozita PEO/MgO

Na slici 12 prikazani su istraživani uzorci kompozita PEO/MgO različitih sastava pripremljeni ekstrudiranjem pri 140 °C u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu.



SLIKA 12. Uzorci kompozita PEO/MgO različitih sastava

Temeljem slike 12 može se zaključiti kako tijekom ekstrudiranja nije došlo do značajne toplinske (termooksidacijske) razgradnje uzoraka. Također, može se uočiti kako dodatkom MgO-a boja uzoraka prelazi iz blijedo žute u bijelu.

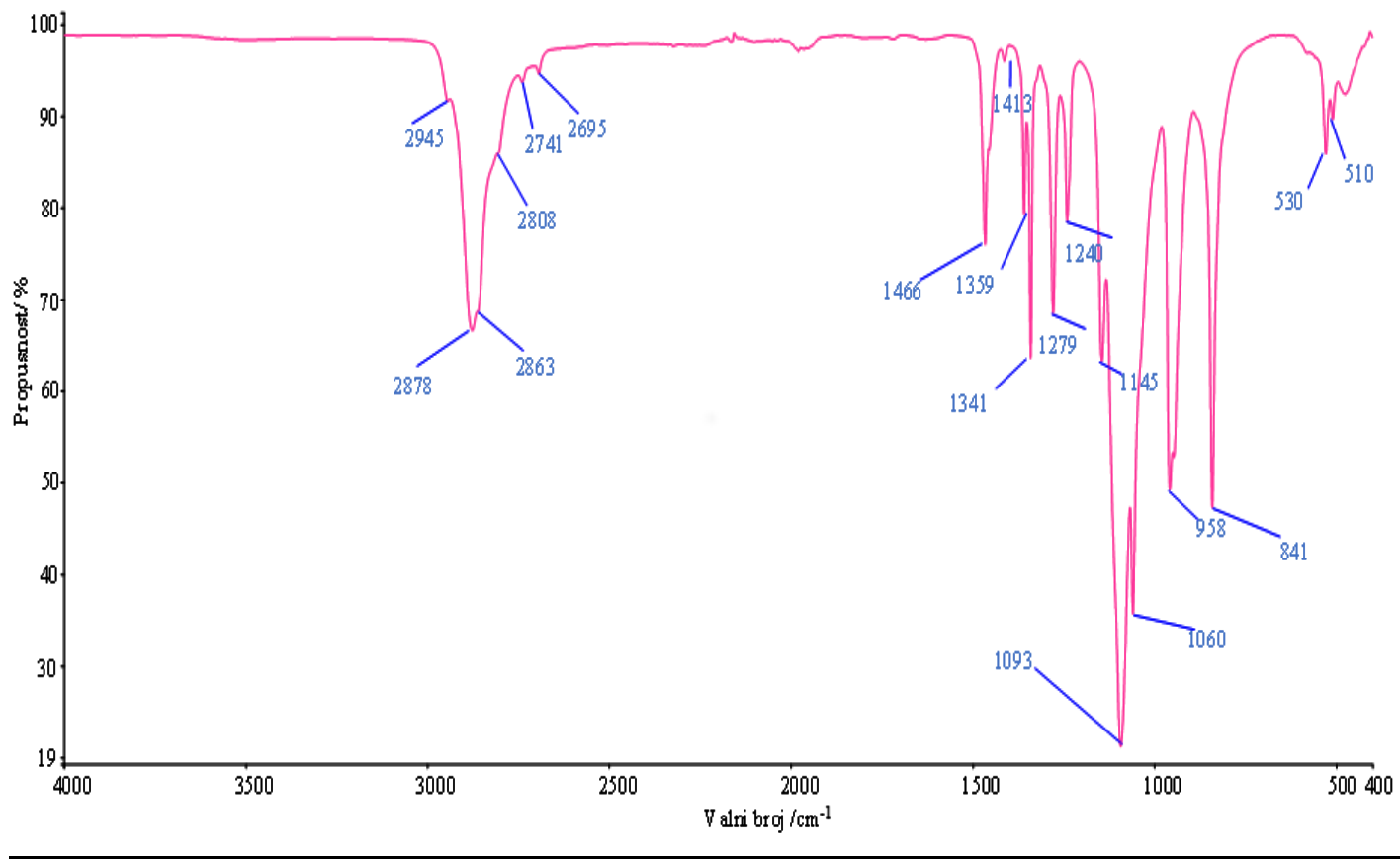
### 3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija je često korištena metoda za istraživanje strukture polimera i njihovih mješavina i (nano)kompozita. Važnost ove metode temelji se na činjenici da je IR spektar karakteristično svojstvo neke tvari jer položaj i intenzitet određene vrpce predstavljaju njegov specifični atom ili atomsku skupinu. Kemijski sastav polimera, karakteriziran na molekulskom nivou, ima za posljedicu razne intermolekulske interakcije i sekundarne veze kao što su primjerice vodikove veze, koje je moguće pratiti FT-IR spektroskopijom<sup>33</sup> Imajući u vidu sve navedeno, s ciljem istraživanja interakcija u sustavu PEO/MgO, u ovom radu primijenjena je FT-IR metoda.

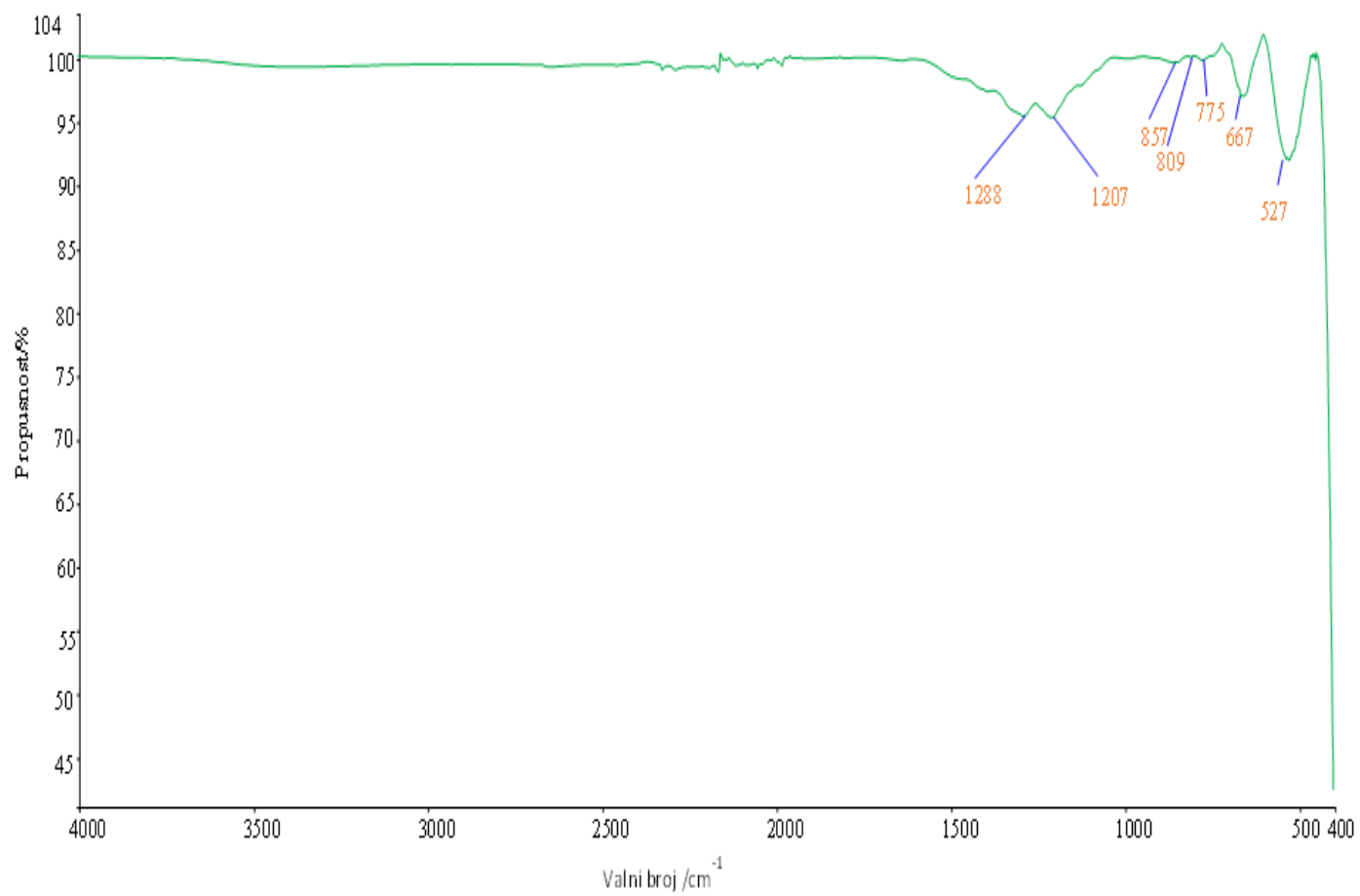
Na slici 13 je prikazan FT-IR spektrogram čistog PEO-a, s karakterističnim vibracijskim vrpčama<sup>34</sup> koje su detaljno istaknute u tablici 1. S druge strane, FT-IR spektrogram praha MgO prikazan je na slici 14, dok su najvažnije karakteristične vibracijske vrpce<sup>35, 36</sup> također istaknute u tablici 1. Navedeni valni brojevi vrpce karakterističnih za čiste komponente istraživanih kompozita PEO/MgO mogu se upotrijebiti za određivanje interakcija. Imajući na umu da će spektri istraživanih komponenti ostati nepromijenjeni ukoliko nema interakcija u kompozitu, svi uočeni značajniji pomaci ili proširenja karakterističnih vrpce na spektrogramima kompozita ukazat će na postojanje interakcija (npr. vodikova veza).

Na slikama 15–18 prikazani su FT-IR spektrogrami uzoraka kompozita PEO/MgO različitih sastava, a valni brojevi karakterističnih vibracijskih vrpce dani su u tablici 1. Na tim slikama jasno su vidljive vibracijske vrpce karakteristične isključivo za PEO matricu. Na spektrogramu praha MgO, u području valnih brojeva  $527\text{--}667\text{ cm}^{-1}$ , jasno su vidljive dvije vrpce koje označavaju vibraciju istezanja Mg-O-Mg veze. Također, može se uočiti postojanje sličnih vrpce i na spektrogramu čistog PEO-a. Detaljnim uvidom u navedeno područje valnih brojeva na slici 19 vidljivo je postojanje određenih „ramena“ koja se mogu pripisati vibraciji istezanja Mg-O-Mg veze u istraživanim kompozitima. Uočena „ramena“ vidljiva su kod svih kompozita (\*) s udjelom MgO-a većim od 2%, te ih nije moguće odrediti na spektrogramu s manjim udjelom MgO čestica u PEO matrici. To jasno pokazuje kako u uzorku kompozita s udjelom PEO-a većim od 98%, polimerna matrica prekriva karakteristične vibracijske vrpce MgO-a u istraživanom području valnih brojeva.

Pregledom dostupne literature o dosadašnjim istraživanjima PEO/MgO kompozita, detaljno opisano u poglavlju 1.4, može se uočiti kako je većina autora navedenih istraživanja zaključila da su za postojanje interakcija u sustavu PEO/MgO odgovorne nastale vodikove veze. Tako su primjerice Ahmed i sur.<sup>27</sup> i Zaky i sur.<sup>29</sup> temeljem široke vrpce u području valnih brojeva 3000 – 4000 cm<sup>-1</sup> zaključili da su interakcije isključivo rezultat vodikove veze između C-H iz PEO-a i kisikovih atoma iz MgO-a. Međutim, detaljnim uvidom u slike 15-18 nisu uočene navedene široke vrpce koje bi ukazivale na postojanje vodikove veze u istraživanom sustavu. Isto tako, Ahmed i sur.<sup>27</sup>, Alfaro i sur.<sup>30</sup> i Ali i Hammed<sup>31</sup> uočili su pomak vrpce vibracije simetričnog istezanja C-O-C (*triplet*), karakteristične za PEO, što su pripisali utjecaju nastale vodikove veze. U tablici 1 jasno je vidljivo da dodatkom MgO-a u polimernu PEO matricu dolazi do pomaka odgovarajuće, ali isključivo centralne vrpce *tripleta*, prema višim valnim brojevima. Ostale vibracijske vrpce karakteristične za PEO, neovisno o dodatku MgO, zadržavaju svoj valni broj, intenzitet i širinu vrpce, što je razvidno iz slike 19 i tablice 1. Temeljem navedenog može se zaključiti da su u istraživanom sustavu PEO/MgO prisutne slabe interakcije koje se mogu pripisati vodikovoj vezi. Međutim, nužno je detaljnije istražiti uočene interakcije primjenom drugih tehnika, što će biti predmetom budućih istraživanja.



SLIKA 13. FT-IR spektrogram čistog PEO

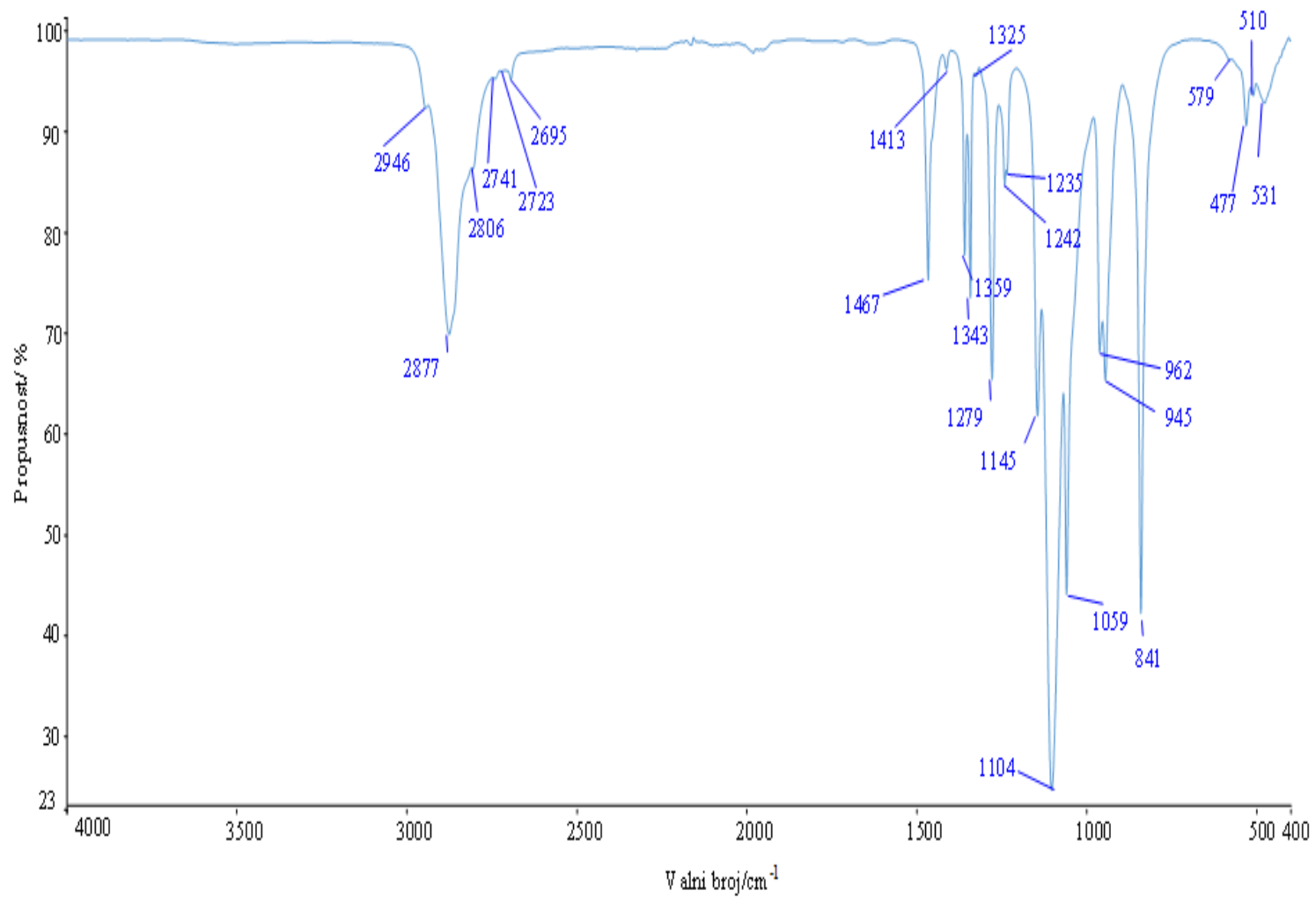


Slika 14. FT-IR spektrogram praha MgO

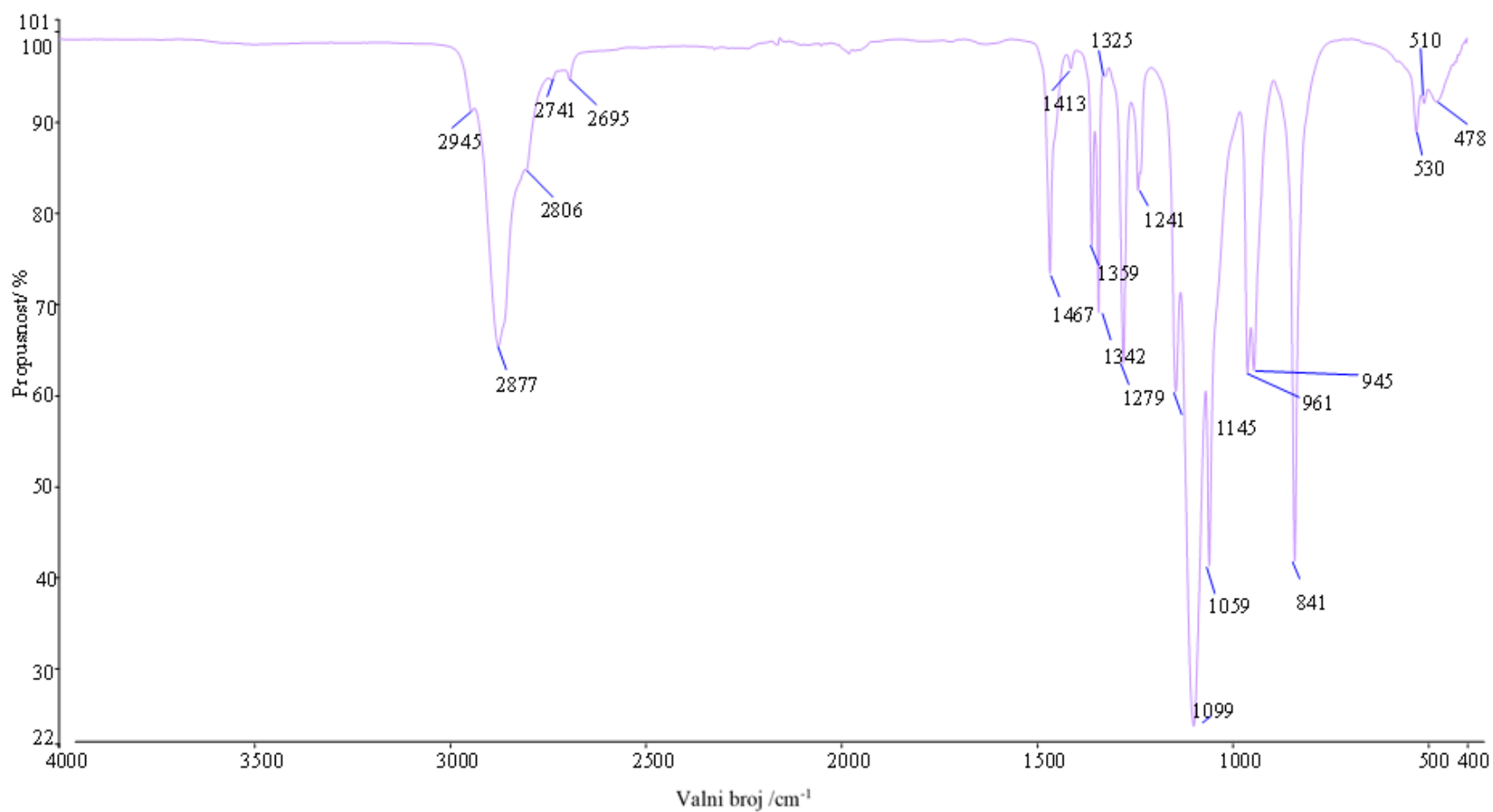
Tablica 1. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca uzoraka kompozita PEO/MgO različitih sastava, u  $\text{cm}^{-1}$

| PEO/MgO   |                                |                                |                                |                                |                                |         |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|
| Značajka <sup>35-37</sup>                                       | 100/0                          | 99/1                           | 98/2                           | 95/5                           | 90/10                          | 0/100   |
| CH / CH <sub>2</sub> istežanje<br>sim./asim.                    | 2945/<br>2878/<br>2807         | 2945/<br>2876/<br>2806         | 2945/<br>2876/<br>2806         | 2945/<br>2876/<br>2806         | 2945/<br>2876/<br>2807         | -       |
| CH <sub>2</sub> strižna def.<br>sim./asim.                      | 1466                           | 1466                           | 1466                           | 1466                           | 1466                           | -       |
| CH <sub>2</sub> savijanje                                       | 1413                           | 1413                           | 1413                           | 1413                           | 1413                           | -       |
| CH <sub>2</sub> njihanje<br>(doublet)                           | 1359/<br>1341                  | 1359/<br>1342                  | 1359/<br>1342                  | 1359/<br>1342                  | 1359/<br>1342                  | -       |
| CH <sub>2</sub> savijanje<br>sim./asim.                         | 1279/<br>1240                  | 1278/<br>1241                  | 1278/<br>1241                  | 1278/<br>1241                  | 1279/<br>1241                  | -       |
| C-O-C istežanje<br>sim. (triplet)                               | 1145/<br><b>1093</b> /<br>1059 | 1144/<br><b>1103</b> /<br>1059 | 1144/<br><b>1099</b> /<br>1059 | 1144/<br><b>1098</b> /<br>1059 | 1144/<br><b>1097</b> /<br>1059 | -       |
| CH / CH <sub>2</sub><br>njihanje<br>(sim./asim.)<br>/ istežanje | 958/-                          | 961/<br>945                    | 961/<br>945                    | 961/<br>945                    | 960/<br>945                    | -       |
| CH <sub>2</sub> / C-O-C<br>njihanje /<br>strižna def.           | 841                            | 840                            | 840                            | 840                            | 841                            | -       |
| Mg-O-Mg istežanje   | -                              | -                              | *                              | *                              | *                              | 527/667 |

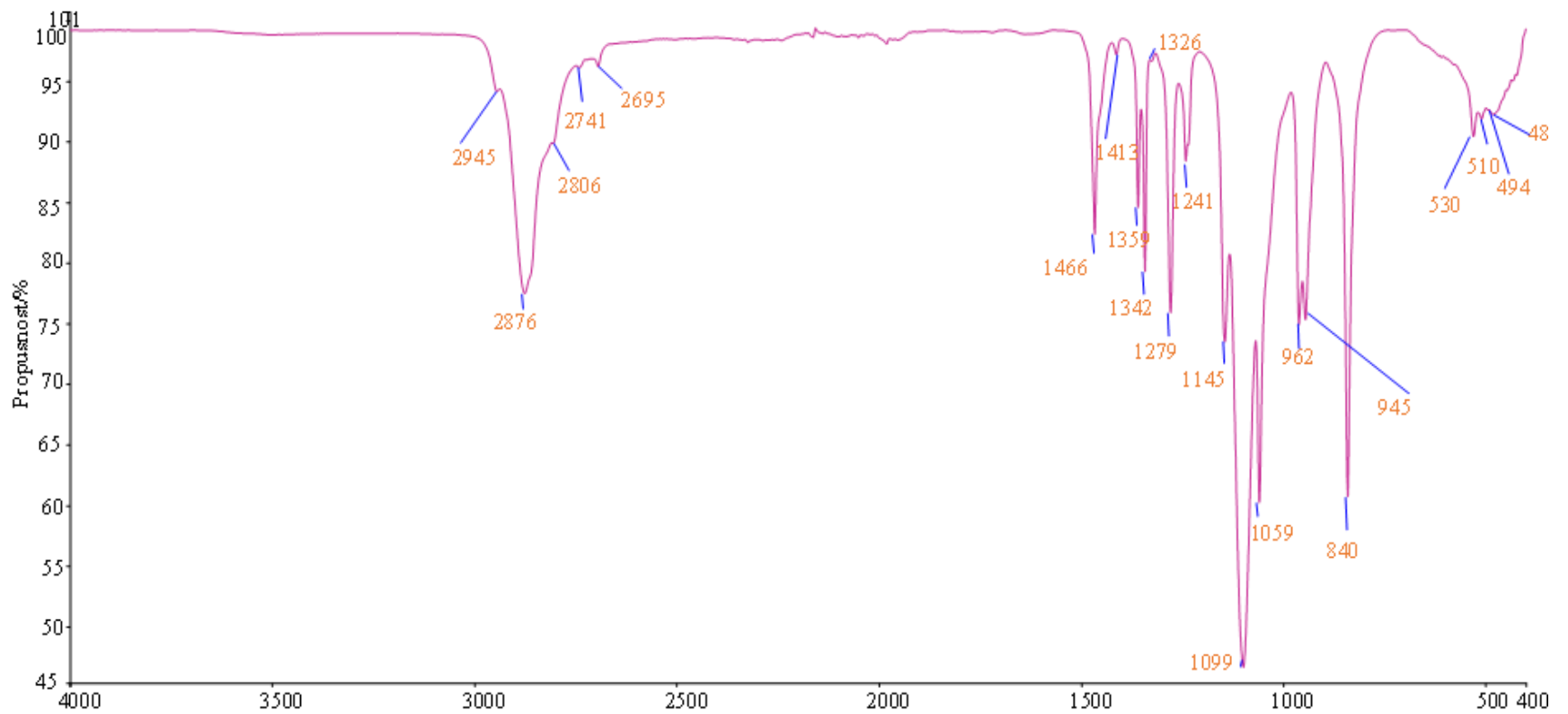




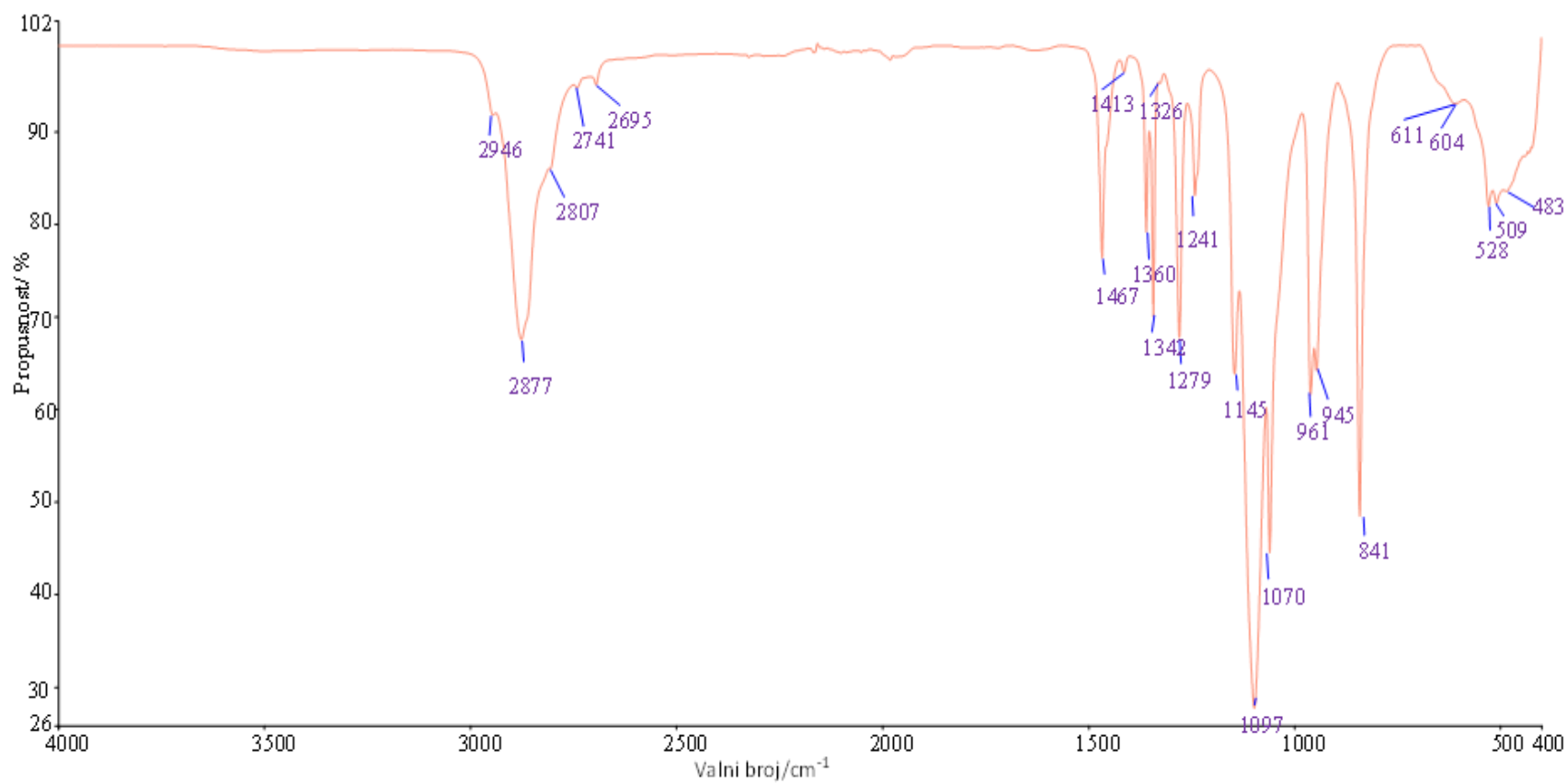
Slika 15. FT-IR spektrogram uzorka kompozita PEO/MgO sastava 99/1



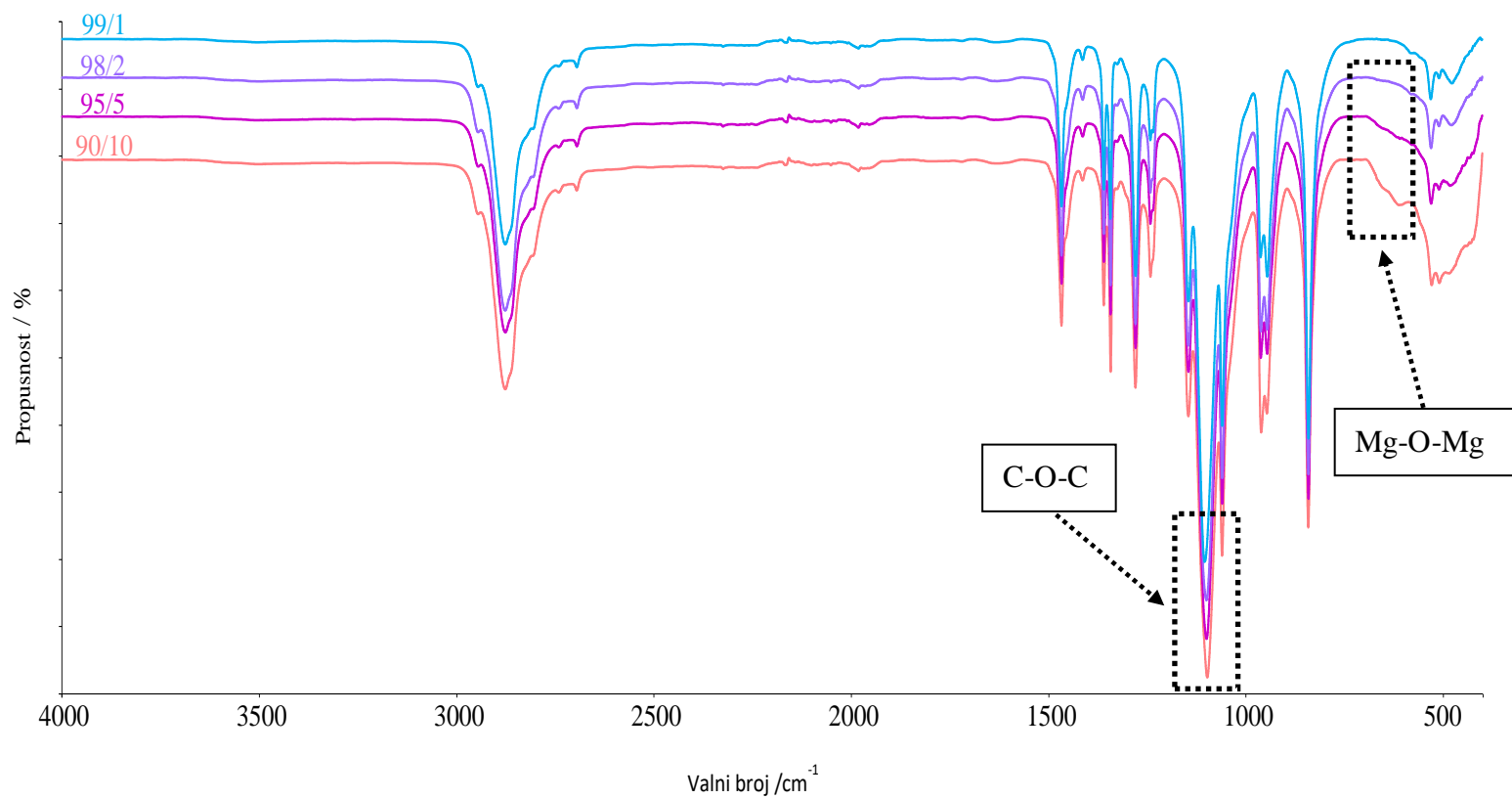
Slika 16. FT-IR spektrogram uzorka kompozita PEO/MgO sastava 98/2



Slika 17. FT-IR spektrogram uzorka kompozita PEO/MgO sastava 95/5



Slika 18. FT-IR spektrogram uzorka kompozita PEO/MgO sastava 90/10



Slika 19. Usporedba FT-IR spektrograma uzoraka kompozita PEO/MgO svih sastava

## 4. ZAKLJUČCI

Temeljem rezultata dobivenih u ovom radu može se zaključiti:

- Uzorci kompozita PEO/MgO različitih sastava uspješno su pripremljeni na jednopužnom laboratorijskom ekstruderu.
- Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom utvrđeno je postojanje slabih međusobnih interakcija kao rezultat nastanka vodikovih veza u istraživanim uzorcima kompozita.
- Nužno je provesti dodatne analize kako bi se detaljnije istražile možebitne interakcije u istraživanom sustavu.

## 5. LITERATURA

1. Kong W, Tong B, Aolin Ye A, Ma R, Gou J, Wang Y, Liu C, Shen C. Crystallization behavior and mechanical properties of poly(lactic acid)/poly(ethylene oxide) blends nucleated by a self assembly nucleator. *J Therm Anal Calorim.* 2019;135:3107–14. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7528-9>.dw
2. M. Crowleya, F. Zhang, W. McGinity, Stability of polyethylene oxide in matrix tablets prepared, *Material. Sci.* 23 (2002) 4241-4248
3. Z. Janović i A. Jukić (ur.), *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Vol. 2, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011., str. 330-335
4. URL:<https://www.cell.com/action/showPdf?pii=S0006-3495%2808%2970125-5>, 19.09.2023.
5. M. Jakić, *Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinilklorid)/poli(etilen-oksid)*, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2014).
6. A. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Europ. polimer journal*, 42 (2006) 21-42
7. B. Scrosati , J. Garche. Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*,195 (2010) 2419- 2430, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
8. A. Stephan, K. Nahm, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polym.* 26 (2006) 5952-5964
9. S. Perinović Jozić, *Polimerne mješavine i kompoziti*, predavanje, Sveučilište u Splitu (2019) 72-93
10. URL:[https://mohan.mse.gatech.edu/Research/stereocomplex\\_fiber/fig2.JPG](https://mohan.mse.gatech.edu/Research/stereocomplex_fiber/fig2.JPG): 19.09.2023.
11. M. Karačić, *Prirodna vlakna u industriji polimernih kompozita*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu (2017) 6-10

12. URL: [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1369657197-0-materijaliikompoziti2013.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1369657197-0-materijaliikompoziti2013.pdf), 19.09.2023.
13. T. Filetin: Materijali i tehnološki razvoj, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb, 2002.
14. W. Kunej: Poliesterski kompoziti, 2. Prošireno izdanje, Zagreb, 2006
15. URL:<https://www.q-service.hr/vijesti/clanok/112-plasticni-kompoziti-u-karoseriji-vozila/19.09.2023>.
16. Lučić Blagojević, S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011.
17. URL:[https://pic.weblogographic.com/img/news/341/difference-between-magnesium-and-magnesium-oxide\\_2.jpg](https://pic.weblogographic.com/img/news/341/difference-between-magnesium-and-magnesium-oxide_2.jpg) 19.09.2023.
18. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others Industry, EUROPEAN COMMISSION, <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>, (2007-rujan-07).
19. Jumaeri, F. W. Mahatmanti, E. F. Rahayu, D. Qoyyima, A. N. K. Ningrum, Recovery of high purity sodium chloride from seawater bittern by precipitation-evaporation method, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1918** (2021) 032023.
20. G. Battaglia, M. A. Domina, R. Lo Brutto, J. Lopez Rodriguez, M. Fernandez de Labastida, J. L. Cortina, A. Pettignano, A. Cipollina, A. Tamburini, G. Micale, Evaluation of the Purity of Magnesium Hydroxide Recovered from Saltwork Bitterns, *Water*, **15** (2023) 29.
21. J. W. Park, W. K. Lee, C. H. Lee, Preparation of Nano-Magnesium Oxide from Seawater Bittern Using Decarboxylation/Precipitation Method. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **636** (2016) 142–148.
22. J. F. Richardson, J. H. Harker, J. R. Backhurst, *Chemical Engineering – Particle Technology and Separation Processes*, Vol. 2., 5th Ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 2002, str. 237-267.
23. M. Grgičević, Precipitacija  $Mg(OH)_2$  iz gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
24. A. Y. Bagastyo, A. Z. Sinatria, A. D. Angrainy, K. A. Affandi, S. W. T. Kartika, E. Nurhayati, Resource recovery and ultization of bittern wastewater form salt production:



- a review of recovery technologies and their potential applications, *Environ. Technol. Rev.*, 10:1 (2021) 295–322.
25. M. A. Shand, *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley, New York, 2006.
  26. S. A. Suthanthiraraj, M. K. Vadivel, Electrical and structural properties of poly (ethylene oxide)/silver triflate polymer electrolyte system dispersed with MgO nanofillers. *Ionics* (2012) 18:385 – 394, DOI 10.1007/s11581-011-0637-0
  27. T. O. Ahmed, P. O. Akusu, A. Ismaila, A. Maryam. Morphology and Transport Properties of Polyethylene Oxide (PEO)-based Nanocomposite Polymer Electrolytes. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry* **4** (2014) 170-180
  28. Q. M. Jebur, A. Hashim, M. A. Habeeb. Structural, Electrical and Optical Properties for (Polyvinyl Alcohol–Polyethylene Oxide–Magnesium Oxide) Nanocomposites for Optoelectronics Applications. *Transactions on Electrical and Electronic Materials* **20** (2019) 334–343. <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00121-x>
  29. M. M. Zaky, H. M. Eyssa, R. F. Sadek. Improvement of the Magnesium Battery Electrolyte Properties Through Gamma Irradiation of Nano Polymer Electrolytes Doped With Magnesium Oxide Nanoparticles. *Journal of vinyl and additive technology*, 25 (2019) 243-254. <https://doi.org/10.1002/vnl.21683>
  30. A. Alfaro, A. Leon, E. Guajardo-Correa, P. Reuquen, F. Torres, M. Mery, R. Segura, P. A. Zapata, P. A. Orihuela. MgO nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-Methoxyestradiol anticancer drug. (2019) *PLoS ONE* 14(8): e0214900. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0214900>
  31. M. S. Ali, M. G. Hammed. Role of MgO nanoparticles on improve the structural and optical properties for the thin films of PVA/PEO polymer blend composites, *Turkish Journal of Physiotherapy and Rehabilitation*; 32(3) 2021, ([https://www.researchgate.net/publication/354872736\\_ROLE\\_OF\\_MGO\\_NANOPARTICLES\\_ON\\_IMPROVE\\_THE\\_STRUCTURAL\\_AND\\_OPTICAL\\_PROPERTIES\\_FOR\\_THE\\_THIN\\_FILMS\\_OF\\_PVAPEO\\_POLYMER\\_BLEND\\_COMPOSITES](https://www.researchgate.net/publication/354872736_ROLE_OF_MGO_NANOPARTICLES_ON_IMPROVE_THE_STRUCTURAL_AND_OPTICAL_PROPERTIES_FOR_THE_THIN_FILMS_OF_PVAPEO_POLYMER_BLEND_COMPOSITES))
  32. URL: <https://www.s4science.at/wordpress/wp-content/uploads/2019/04/L105023.pdf> 19.09.2023.
  33. T. Kovačić: *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010

34. 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 Part A* 76 (2010) 287-292
35. M. Tlili, C. Nefzi, B. Alhalaili, C. Bouzidi, L. Ajili, N. Jebbari, R. Vidu, N. Turki Kamoun. Synthesis and Characterization of MgO Thin Films Obtained by Spray Technique for Optoelectronic Applications. *Nanomaterials* 11 (2021) 3076 <https://doi.org/10.3390/nano11113076>
36. G. Balakrishnan, R. Velavana, Khalid Mujasam Batoob, Emad H. Raslanc. Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles. *Results in Physics* 16 (2020) 103013. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103013>