Površinska modifikacija magnezijeva hidroksida stearinskom kiselinom

Kelek, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:167:262880

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

POVRŠINSKA MODIFIKACIJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA STEARINSKOM KISELINOM

ZAVRŠNI RAD

KRISTINA KELEK
Matični broj: 963

Split, rujan 2016. godine

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
Smjer: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

POVRŠINSKA MODIFIKACIJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA STEARINSKOM KISELINOM

ZAVRŠNI RAD

KRISTINA KELEK
Matični broj: 963

Split, rujan 2016. godine

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY TECHNOLOGY

Study Orientation: CHEMICAL ENGINEERING

SURFACE MODIFICATION OF MAGNESIUM HYDROXIDE WITH STEARIC ACID

BACHELOR THESIS

KRISTINA KELEK

Parent number: 963

Split, September 2016

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 9. rujna 2016.
Mentor: Prof. dr. sc. Branka Andričić
Pomoć pri izvedbi: viši asistent, dr. sc. Miće Jakić,

POVRŠINSKA MODIFIKACIJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA STEARINSKOM KISELINOM

Kristina Kelek, 963

Sažetak:

U ovom radu provedena je površinska modifikacija magnezijeva hidroksida s različitim masenim udjelima stearinske kiseline (1%, 2%, 3%, 4%, 6%, 8%) u odnosu na magnezijev hidroksid. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom snimljeni su apsorpcijski spektri izvornog magnezijeva hidroksida, stearinske kiseline i površinski modificiranih uzoraka. Zatim su uzorci ekstrahirani s najmanjom i najvećom količinom stearinske kiseline, a s ciljem utvrđivanja načina adsorpcije stearinske kiseline na magnezijev hidroksid (fizikalno ili kemijski). Rezultati su pokazali da je sva stearinska kiselina kemijski adsorbirana na magnezijev hidroksid kojeg se koristi kao punilo u polimernim materijalima te se očekuje da polimerni materijali dobiveni s površinski modificiranim magnezijevim hidroksidom imaju bolja preradbena i uporabna svojstva.

Ključne riječi: magnezijev hidroksid, površinska modifikacija, stearinska kiselina

Rad sadrži: 38 stranica, 20 slika, 18 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Vanja Martinac - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član
3. Prof. dr. sc. Branka Andričić – član-mentor

Datum obrane: 28. rujna 2016.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of chemical technology

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4. (09. December 2015)
Mentor: Branka Andričić, PhD, full prof.
Technical assistance: Miće Jakić, PhD, senior research assistent

SURFACE MODIFICATION OF MAGNESIUM HYDROXIDE WITH STEARIC ACID

Kristina Kelek, 963

Abstract:

In this thesis the surface modification of magnesium hydroxide with different weight ratios of stearic acid related to magnesium hydroxide (1%, 2%, 3%, 4%, 6%, 8%) was performed. Corresponding absorption spectra of magnesium hydroxide, stearic acid and surface modified samples were recorded using infrared spectroscopy with Fourier transformation. Then, the extraction of samples with lowest and highest quantity of stearic acid was prepared in order to establish the adsorption type of stearic acid on $Mg(OH)_2$ (physically or chemically). The results showed that all of stearic acid was chemisorbed on magnesium hydroxide, the common filler in polymeric materials. Polymeric materials obtained with surface modificated $Mg(OH)_2$ is expected to have better processing and application properties.

Keywords: magnesium hydroxide, stearic acid, surface modification

Thesis contains: 38 pages, 20 figures, 18 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Vanja Martinac, PhD, Full prof.- shair person
2. Sanja Perinović Jozić, PhD, Assistent prof. - member
3. Branka Andričić**,** PhD, Full prof. - supervisor

Defence date: September 28, 2016.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Branka Andričić, u razdoblju od ožujka do srpnja 2016. godine.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Branki Andričić na njenoj stručnoj pomoći i strpljenju prilikom izrade ovog završnog rada. Također se zahvaljujem i svim djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju koji su mi prilikom izrade eksperimentalnog dijela uvelike pomogli.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su bili puni podrške i razumijevanja tijekom mog studiranja..

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Provesti površinsku modifikaciju magnezijeva hidroksida s različitim masenim udjelima stearinske kiseline u odnosu na magnezijev hidroksid (1%, 2%, 3%, 4%, 6%, 8%).
2. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) snimiti spektre izvornog magnezijeva hidroksida, stearinske kiseline i površinski modificiranih uzoraka.
3. Ekstrahirati modificirane uzorke acetonom te ponovno snimiti FT-IR spektre.

SAŽETAK

U ovom radu provedena je površinska modifikacija magnezijeva hidroksida s različitim masenim udjelima stearinske kiseline (1%, 2%, 3%, 4%, 6%, 8%) u odnosu na magnezijev hidroksid. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom snimljeni su apsorpcijski spektri izvornog magnezijeva hidroksida, stearinske kiseline i površinski modificiranih uzoraka. Zatim su uzorci ekstrahirani s najmanjom i najvećom količinom stearinske kiseline, a s ciljem utvrđivanja načina adsorpcije stearinske kiseline na magnezijev hidroksid (fizikalno ili kemijski). Rezultati su pokazali da je sva stearinska kiselina kemijski adsorbirana na magnezijev hidroksid kojeg se koristi kao punilo u polimernim materijalima te se očekuje da polimerni materijali dobiveni s površinski modificiranim magnezijevim hidroksidom imaju bolja preradbena i uporabna svojstva.

Ključne riječi: magnezijev hidroksid, površinska modifikacija, stearinska kiselina

SUMMARY

In this thesis the surface modification of magnesium hydroxide with different weight ratios of stearic acid (1%, 2%, 3%, 4%, 6%, 8%) related to magnesium hydroxide was performed. Corresponding absorption spectra of magnesium hydroxide, stearic acid and surface modified samples were recorded using infrared spectroscopy with Fourier transformation. Then, the extraction of samples with lowest and highest quantity of stearic acid was prepared in order to establish the adsorption type of stearic acid on $Mg(OH)_2$ (physically or chemically). The results showed that all of stearic acid was chemisorbed on magnesium hydroxide, the common filler in polymeric materials. Polymeric materials obtained with surface modificated $Mg(OH)_2$ is expected to have better processing and application properties.

Keywords: magnesium hydroxide, stearic acid, surface modification

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3
   1.1. Dodatci polimerima 3
      1.1.1. Punila 4
      1.1.2. Dodatci za smanjenje gorivosti 5
   1.2. Magnezijev hidroksid iz morske vode 7
      1.2.1. Magnezijev hidroksid kao punilo i usporivač gorenja 8
   1.3. Modifikacija punila 10
      1.3.1. Karboksilne kiseline i srodni spojevi 11
   1.4. Infracrvena spektroskopija 14
      1.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom[14] 16

2. EKSPERIMENTALNI DIO 19
   2.1. Materijali i pribor 19
   2.2. Površinska modifikacija magnezijeva hidroksida s stearinskom kiselinom 19
   2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 21

3. REZULTATI 24

4. RASPRAVA 32

5. ZAKLJUČCI 35

6. LITERATURA 37

UVOD

Polimerni materijali su svugdje oko nas, napravljeni od prirodnih polimera ili sintetski dobivenih.

Polimeri su makromolekule sastavljene od velikog broja manjih strukturnih ponavljanih jedinica koje su povezane kemijskim kovalentnim vezama. Polimeri nastaju reakcijom polimerizacije u kojoj se veliki broj niskomolekularnih spojeva (monomera) povezuje kovalentnim vezama.

Polimeri se danas rijetko koriste u izvornom obliku kao tehnički materijali. Kao takvi su ili preskupi ili nemaju potrebna svojstva pa im se dodaju različiti aditivi/dodatci. Ti dodatci poboljšavaju svojstva polimera ovisno o namjeni za koju će se koristiti.

Polimeri s različitim dodatcima koji im poboljšavaju svojstva ili snižavaju cijenu, nazivaju se polimerni materijali. Danas se polimerni materijali koriste u građevinarstvu, elektronici, automobilskoj industriji, tekstilnoj industriji, kućanstvu, poljoprivredi, informatičkoj tehnologiji, medicini, te kao ambalažni materijal.

Dodatci su često anorganskog podrijetla te stoga slabo kompatibilni s polimerima kao organskom matricom. Zbog toga se površina nekih dodataka, posebice punila, površinski modificira organskim spojevima.

U ovom radu je magnezijev hidroksid, koji može poslužiti kao punilo, usporivač gorenja ili dodatak polimerima s antibakterijskim svojstvima, površinski modificiran sa stearinskom kiselinom. Adsorpcija je izvršena iz otopine stearinske kiseline u acetonu.

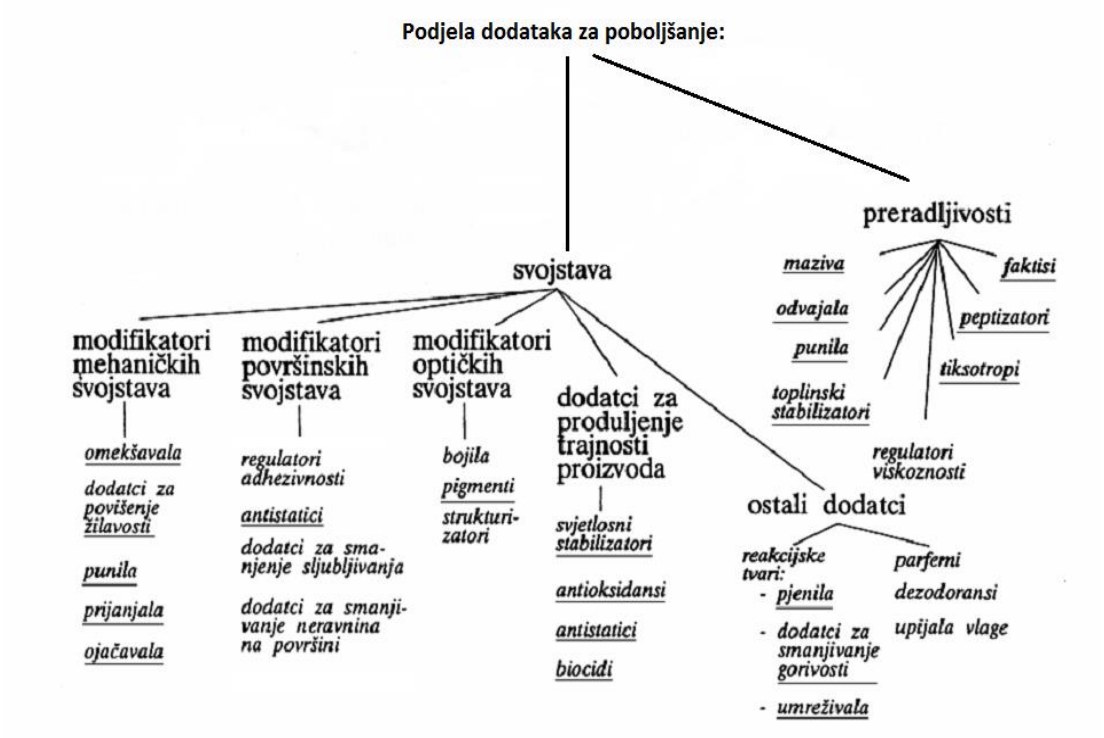
Provjera adsorpcije stearinske kiseline na magnezijev hidroksid praćena je primjenom infracrvene spektroskopije (FT-IR).

1. OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

1.1. Dodatci polimerima

Dodatci polimerima su niskomolekularni spojevi, koji se dodaju s ciljem modificiranja svojstva polimera. Oni moraju biti djelotvorni u poboljšavanju određenog svojstva, što ovisi o vrsti dodatka, polimeru kojem se dodaje, o procesu homogenizacije te ukupnom mehanizmu djelovanja. Dodatci ne smiju hlapiti, difundirati prema površini i stvarati agregate ili kristalne nakupine, a poželjno je da su male toksičnosti. Dodavanjem aditiva i poboljšavanjem jednog svojstva polimera često se narušava kvaliteta drugih svojstava, pa je važno obratiti pažnju na njegovo ukupno djelovanje. Dvije veće skupine dodataka su dodatci za preradljivost i dodatci za poboljšanje svojstava polimera. Smjesa polimera i dodatka ima jedinstvenu mikro ili makrostrukturu koja je odgovorna za njihova svojstva. Glavni razlozi za korištenje dodataka su: modifikacija svojstava, smanjenje ukupnog troška i poboljšanje i kontrola procesnih karakteristika. [1] Dodatci se prema namjeni razvrstavaju na nekoliko većih skupina i podskupina kao što je prikazano na slici 1.[2]



Slika 1. Podjela dodataka polimerima[2]

1.1.1. Punila

Punila su anorganske ili organske tvari koje se ugrađuju u polimere kao dispergirani ili praškasti materijali. Oni se na polimer vežu slabim međumolekulskim silama. Prema podjeli dodataka punila spadaju u dodatke za poboljšanje preradljivosti polimernog materijala. Međutim, glavni razlog dodavanja punila kao dodataka polimeru je smanjenje cijene polimernog materijala. Punila mogu poboljšati i svojstva materijala, a to može biti povećanje čvrstoće, tecljivosti taljevine, žilavosti, poboljšanje električne i toplinske provodnosti itd.

U svom radu[3] M. Tasdemir i S. Ersoy, proučavali su kakav utjecaj punila silicijev dioksid (SiO_2), cinkov oksid (ZnO) , magnezijev hidroksid ($Mg(OH)_2$) i kalcijev karbonat ($CaCO_3$), imaju na polietilen visoke gustoće (*High Density Polyethylene, PE-HD*).

PE-HD sam po sebi ima nisku vrijednost žilavosti, nije otporan na vanjske uvjete i okoliš i zato je, u usporedbi s drugim materijalima, njegova primjena ograničena. Punila su korištena u različitim masenim omjerima (5%, 10%, 15%, i 20%), a PE-HD u 17 različitih masenih omjera (80%-100%). Rezultati su pokazali da se modul elastičnosti povećava koncentracijom SiO_2, a smanjuje povećanjem masenog udjela ZnO, $Mg(OH)_2$ i $CaCO_3$. To se događa zbog aglomeracije pri višim postotcima i slabe adhezije između punila i PE-HD matrice. Kod vlačne čvrstoće i čvrstoće popuštanja nema značajne razlike u vrijednostima. Istezanje pri lomu su kod PE-HD smanjila sva punila, a najviše $Mg(OH)_2$ koji je istezanje smanjio za 79%. Čvrstoća se nije značajno promijenila promjenom koncentracije, a čvrstoća na udar se smanjivala kako su se udijeli punila povećavali. Zaključili su da čestice punila imaju velik utjecaj na žilavost punila.

Glavni kriterij za odabir odgovarajućeg punila su sljedeći:

1) cijena
2) djelotvornost
3) dobra interakcija s polimernom matricom
4) dobra mehanička svojstva
5) jednostavan proces proizvodnje

Anorganska punila, kruća su nego matrica i manje se deformiraju, prouzrokujući cjelokupno smanjenje matrice, posebno u blizini čestice kao rezultat međufaze čestica-matrica. Čađa je u automobilskim gumama istovremeno punilo, pigment i svjetlosni stabilizator.

Osnovna karakteristika punila, odnosno dodataka je omjer oblika *l/d*, pri čemu je *l* duljina dodataka, a *d* promjer. U razvijanju punila, ciljevi procesa modificiranja materijala su povećati omjer *l/d*, poboljšati njihovu kompatibilnost i adheziju na granici faza s kemijski različitom matricom. Takva modifikacija ne mora samo povećati i optimizirati primarnu proizvodnju punila, nego može uvesti ili povećati dodatne funkcije.

Ako su dimenzije dodataka približno jednake u svim smjerovima govori se o česticama, a ako je *l/d* >>1 onda je dodatak vlakno. Dodatci koji imaju jednu nanometarsku dimenziju nazivaju se nano-dodatcima.

Punila se klasificiraju kao organska i anorganska, a mogu biti podijeljeni prema obliku i veličini ili omjeru *l/d*. Najčešće korištena punila su industrijski minerali kao što su talk, kalcijev karbonat, aluminijev hidroksid, silicijev dioksid, itd. Vlaknasta punila koja se najčešće koriste su staklena vlakna. Punila su najčešće multifunkcionalna i mogu imati uz primarnu funkciju i dodatne funkcije.[4]

1.1.2. Dodatci za smanjenje gorivosti

Izgaranje je proces oksidacije, tj. reakcija gorive tvari sa zrakom, odnosno s kisikom iz zraka pri čemu se razvija visoka trenutna temperatura uz pojavu svjetlosti i plamena. Procesi izgaranja su uglavnom egzotermni i zbog toga je reakcija s kisikom ubrzana, odnosno uzrokuje samo-propagacijsku reakciju. Jednom kad proces izgaranja počne, teško ga je kontrolirati ili zaustaviti.

Strategija smanjenja gorivosti ili usporavanja gorenja trebala bi se usredotočiti na sprječavanje inicijacije reakcije izgaranja ili brze intervencije ako je izgaranje počelo.

Primjena polimera u električnim instalacijama, elektronici, transportu itd., često je ograničena njihovom zapaljivošću unatoč mnogim prednostima. Porast proizvodnje i područja primjene polimernih materijala uvelike je povećao rizik od požara i njegove posljedice za ljude i okoliš. Da bi se polimerni materijali učinkovito rabili mora se

osigurati ljude i okoliš od opasnosti. Pošto su polimeri lako zapaljivi, usporivačima gorenja smanjuje se opasnost od požara. [5]

Tvari koje usporavaju gorenje dodaju se polimernoj matrici, a uloga im je:

1) usporiti izgaranje i razgradnju polimera
2) smanjiti emisiju dima
3) izbjeći širenje plamena kapanjem vrućeg ili gorućeg materijala ili nekim drugim mehanizmom.

Zapaljivost polimera određena je njihovom reakcijom s kisikom, što najbolje pokazuje granični indeks kisika. Granični indeks kisika definira se kao najmanja količina kisika koja je potrebna da bi materijal gorio. U sustavima u kojima je gorenje usporeno proučavanje graničnog indeksa kisika može pružati informacije o učinkovitosti materijala koji će usporiti gorenje.

Smanjenje gorivosti polimernih materijala temelji se na zaustavljanju i inhibiciji jednog ili više stupnjeva u ciklusu procesa izgaranja. Bez obzira na primijenjenu metodu, konačni rezultat mora biti smanjenje brzine prijenosa topline na čvrsti polimer što smanjuje ili potpuno zaustavlja proces toplinske razgradnje i nastajanje gorivih proizvoda. Usporavala gorenja reagiraju s proizvodima razgradnje polimera. U mnogim slučajevima djelotvornost im se poveća s prisutnošću drugih spojeva, sinergista, koji sami ne pokazuju veću aktivnost u procesu smanjenja gorivosti.

Usporivači gorenja mogu djelovati kemijski ili fizikalno, u kapljevitom i/ili plinovitom stanju. Izgaranje je kompleksan proces koji se javlja kroz više istovremenih puteva, a oni uključuju konkurentne kemijske reakcije. Djelovanjem topline nastaju zapaljivi plinovi procesom pirolitičke razgradnje polimera i ako je povoljan omjer tih plinova i kisika dostignut, paljenje i izgaranje polimera će početi.

Hidroksidi metala prve i druge skupine djeluju tako da voda, koja se oslobađa tijekom gorenja hidroksida, smanji koncentraciju gorivih tvari razrjeđivanjem. Na gorivu tvar također istovremeno djeluju i ne gorivi plinovi nastali zagrijavanjem prisutnog dodatka. To dovodi do sniženja temperature sustava i zaustavljanja procesa gorenja. Sniženju

temperature sustava potpomaže i toplina potrebna za razgradnju dodataka, jer se radi o jako endotermnim reakcijama.

U prošlosti su se često koristili halogeni i fosforovi spojevi, no kako su oni bili toksični i uzrokovali korozivne pare, samo su radili još veću štetu. Zato su se počela tražiti nova rješenja poput metalnih hidroksida koji se također mogu koristiti kao punila. [6]

1.2. Magnezijev hidroksid iz morske vode

Potrebe današnjeg društva za magnezijem i njegovim spojevima ne mogu se zadovoljiti samo dobivanjem iz ruda, no kako se u i morskoj vodi također nalaze velike zalihe magnezija (1 kubična milja sadrži 6,4 milijuna tona magnezija, odnosno 0,13 % magnezija u cijeloj masi morske vode) može ga se taloženjem izdvojiti iz morske vode, no postupcima koji su u svijetu razvijeni već preko 50 godina dobiva se u industrijskom mjerilu.

Tehnološki proces dobivanja magnezijeva hidroksida iz morske vode sastoji se od sljedećih faza:

1. Predobrada morske vode

   Morska voda se podvrgava predobradi da bi se uklonili hidrogenkarbonati i karbonati koji s taložnim sredstvima stvaraju kalcijeve soli. Da bi se prisutni karbonatni i hidrogenkarbonatni ioni razložili, morska voda se zakiseljava sulfatnom kiselinom. Dodatkom sulfatne kiseline (pH = 3,8-4,0) ti se ioni razlažu na CO_2, H_2O i kalcijev sulfat. Uklanjanje nastalog CO_2 iz zakiseljene morske vode vrši se u desorpcijskom tornju. Ukoliko se u morskoj vodi nalaze čvrsta onečišćenja SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 obavlja se postupak hidroobrade.

2. Taloženje magnezijeva hidroksida

   Magnezijev hidroksid taloži se vapnom iz vapnenca kao taložnog sredstva. Talog $Mg(OH)_2$ nastaje uslijed kemijske reakcije između magnezijevih iona prisutnih u morskoj vodi i dodanog taložnog sredstva (vapno iz vapnenca ili dolomitno vapno).

   Reakcije su sljedeće:

   $$2CaO(s) + 2H2O(l) + 2Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

   $$\rightarrow 2Mg(OH)_2(s) + CaSO_4(s) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$2CaO{\cdot}MgO\ (s) + 2Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2Cl^-\ (aq) + 4H_2O\ (l) \rightarrow 4Mg(OH)_2(s) + CaSO_4\ (s) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-\ (aq) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Dolomitno vapno ima ekonomsko-tehnološke prednosti u odnosu na vapno iz vapnenca jer je takvim taloženjem upola manji utrošak morske vode, odnosno količina dobivenog magnezija je dvostruko veća.

3. Sedimentacija $Mg(OH)_2$

   To je najosjetljivija faza tehnološkog procesa. Zbog velikog broja molekula vode koje se adsorbiraju na nastali talog, suspenzija $Mg(OH)_2$ sporo sedimentira. Ubrzanje procesa sedimentacije može se postići dodatkom koagulirajućih sredstava (flokulanata) (smanjuje se kinetička stabilnost sustava), ili nestehiometrijskim načinom taloženja (smanjuje se koagulacijska stabilnost sustava). Sedimentacija čestica ubrzava se jakim miješanjem, pri kojem se čestice vode ne uspiju adsorbirati u tolikoj mjeri, a samim miješanjem također se dobiva bržu raspodjela čestica i veća vjerojatnost da će sve tvari izreagirati.

4. Neutralizacija otpadne morske vode

   Morska voda neutralizira se zbog ekoloških razloga. Neutralizacija se obavlja dodatkom kloridne kiseline dok se ne postigne pH = 8,0-8,2 što odgovara pH morske vode.

5. Ispiranje i filtriranje magnezijeva hidroksida

   Prije samog filtriranja ugušćeni mulj $Mg(OH)_2$ ispire se morskom ili vodovodnom vodom pri čemu se odstranjuju ostatci neizreagiranog vapna i topljivih kalijevih i natrijevih soli, te adsorbirani bor. Nakon ispiranja mulj se filtrira u vakuum filtrima radi daljnjeg ugušćenja.[7]

1.2.1. Magnezijev hidroksid kao punilo i usporivač gorenja

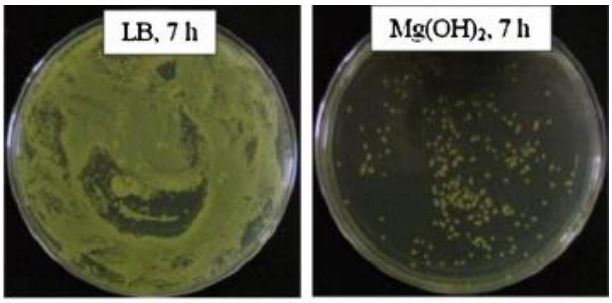
Uporaba $Mg(OH)_2$ kao usporivača gorenja temelji se na otpuštanju vode iz svoje strukture u požarima i tako se formira barijera za ulaz kisika potrebnog za gorenje tj.

razgradnju. Također, može apsorbirati i toplinu $Mg(OH)_2$ je prah bijele boje, rabi se u velikim količinama, obično 45-65 masenih postotaka. Ima visoku temperaturu razgradnje što mu je prednost pred ostalim anorganskim punilima. Također, jeftin je i relativno se lako može dobiti iz otopina ili iz mora, a njegove prednosti su i niska korozivnost, te mala toksičnost.[8]

Magnezijev hidroksid je stabilan do 300 °C, no dopušteno ga je ugrađivati u polimere poput polipropilena, poliamida, poliketona, zatim u određene elastomere, gdje u osnovi povećava toplinsku postojanost. Toplinski kapacitet $Mg(OH)_2$ i posebno jaka endotermna svojstva mogu utjecati na dovođenje topline koju zahtijeva razgradnja polimera i oslobađanje gorive hlapljive tvari. On također može smanjiti brzinu gorenja mase smanjujući brzinu prijenosa topline od plamena do temeljne matrice, uzrokujući gašenje plamena zbog nedostatka goriva. $Mg(OH)_2$ kao usporivač gorenja koristi se u različitim omjerima i varijantama (različit oblik čestica npr.). [9]

Kao punilo, $Mg(OH)_2$ može se koristiti u različitim vrstama polimernih materijala, baš zbog pristupačnosti, cijene i modifikacije svojstava. U biopolimernim materijalima ima značajnu ulogu jer utječe na stupanj i ponašanje pri biorazgradnji, neutralizirajući pH u polimeru koji raspadom oslobađa kiselinu. Može se pretpostaviti da će povećanjem udjela $Mg(OH)_2$ u polimeru biti izraženije njegovo djelovanje kao umrežavala, te zbog toga ima jači utjecaj na samu razgradnju polimera.

$Mg(OH)_2$ se također koristi kao punilo prilikom proizvodnje proizvoda od polietilena visoke gustoće pri čemu se čvrstoća na udar i elastičnost povećava za 75%-79%, a čvrstoća popuštanja i vlačna čvrstoća se ne mijenjaju. On se također rabi da bi neutralizirao polutante, u farmaceutskoj proizvodnji, u gnojivima, kao prekursor za dobivanje MgO, itd. Njegova raznolika morfologija, hidrofilnost, bazičnost, netoksičnost i antibakterijska aktivnost omogućuje primjenu u proizvodnji membrana, biomaterijala, te za proizvodnju modernih polimernih kompozita. Korištenje $Mg(OH)_2$ kao usporivača gorenja i kao antibakterijskog sredstva su trenutno područja aktivnih istraživanja. Istraživanja su pokazala da nanočestice $Mg(OH)_2$ imaju dobra antibakterijska svojstva protiv baketrije *E. coli* i *Burkholderia phytofirmas* u tekućim kulturama, odnosno suspenzija nanočestica magnezijeva hidroksida direktno ubija te dvije vrste bakterija (Slika 2)[10].



Slika 2. Djelovanje nanočestica magnezijeva hidroksida na kulturu bakterija[10]

1.3. Modifikacija punila

Razvitkom sustava polimer-punilo, došlo je i do razvoja različitih modifikatora koji mijenjaju površinu punila da bi se njegove čestice što bolje pomiješale s polimerom. Interakcija punila i matrice ima veliku ulogu u definiranju svojstava polimernog materijala. Kako bi se poboljšala interakcija između punila i polimera i kako bi se ostvarila bolja adhezija među fazama, površina punila obrađuje se različitim sredstvima, tzv. modifikatorima.

Modifikatori se dijele na one koji se kemijski vežu na punilo i oni koji se ne vežu. Ta podjela je bazirana na različitim kemijskim strukturama i može biti varljiva. Podjela prema kemijskom tipu[11] je sljedeća:

1. karboksilne kiseline i srodni spojevi
2. alkilorganofosfati
3. alkilborati
4. alkilsulfonati
5. funkcionalizirani polibutadieni
6. amini i njihovi derivati

1.3.1. Karboksilne kiseline i srodni spojevi

Karboksilna skupina je korištena da bi se organske vrste lakše vezale na površinu punila. Do vezanja može doći tako da se polimer s mineralnim punilom veže u obliku soli ili da se veže reakcijom esterifikacije s organskim punilom poput celuloznih proizvoda. Prvi tip vezanja se odnosi na punila s bazičnom i amfotermnom površinom, kao što su karbonati i hidroksidi.

Karboksilne kiseline i njihovi spojevi dijele se na zasićene i nezasićene karboksilne kiseline i njihove spojeve, anhidride karboksilnih kiselina, klorirane parafine, komplekse kroma i druge derivate karboksilnih kiselina.[11]

1.3.1.1. Zasićene monokarboksilne kiseline (masne kiseline) i njihovi spojevi[11]

Modifikacija površine punila bazirana na masnim kiselinama je postupak vezanja fizikalnim vezama i često je korišten. Osnovna formula zasićenih monokarboksilnih kiselina je $C_nH_{2n+1}COOH$. Ugljikovodični lanac može biti ravnolančani ili razgranati. Metoda modifikacije površine zasićenim ravnolančanim masnim kiselinama može imati jak utjecaj na strukturu i raspodjelu punila unutar polimera. Postoje dvije metode koje se komercijalno koriste, a to su suho i vlažno nanošenje.

Suho nanošenje je metoda kojom se masna kiselina dodaje na punilo u dispergiranoj fazi, obično s miješanjem s visokim smicanjem. Toplina je često potrebna da bi se odvela sva voda i kako bi sva kiselina prešla u sol. Uvjeti moraju biti pažljivo kontrolirani da bi nastao čvrsto vezani sloj te se smanjila količina slobodne soli i ostatne kiseline. Tvorevina slobodnih soli je favorizirana visokim lokalnim koncentracijama kiseline, visokom aktivnošću dodatka i visokom reaktivnošću površine punila.

Mokro nanošenje se provodi koristeći vodene otopine soli odgovarajućih kiselina. Mokro nanošenje natrijevim solima se najčešće provodi. Takvo nanošenje vodi do zaostatka natrija u produktu (u obliku iona), što predstavlja problem ako je važna adsorpcija vode i električna stabilnost. Mokro nanošenje amonijevim solima ima prednost pred nanošenjem natrijevim solima, jer ne zaostaje nikakav talog kationa. Amonijak se odvodi nanošenjem, ili sušenjem iz vode u kojoj je zajedno sa solima otopljen. No, s korištenjem amonijevih soli opet treba voditi računa o izbjegavanju stvaranja soli na poduktu.

Zasićene masne kiseline koje se koriste za modifikaciju punila su kiseline s ravnim lancima i 14 C atoma u lancu. Najčešće se koristi stearinska kiselina, $C_{17}H_{35}COOH$. Zbog cijene često se koriste smjese kiselina umjesto čistih. Te smjese također mogu sadržavati značajnu količinu nezasićenih kiselina isto kao i nekiselinske tvari pa moraju biti pažljivo birane prema zahtjevima konačnog proizvoda. Organske kiseline teže dimerizaciji u otopini, preko vodikovih veza između karboksilnih skupina. To može utjecati na adsorpciju i reakciju zasićenih masnih kiselina na površini punila. Dobro primijenjena masna kiselina smanjuje polarnost površine punila. Mali udio interakcije između modificiranog punila i polimera u osnovi rezultira poništavanjem relativno malih naprezanja. Kao rezultat toga vlačna čvrstoća se povećava, dok se elongacija i ponekad udarna čvrstoća smanjuju. Djelovanje zasićenih masnih kiselina ovisi o prisutnosti značajnog broja sličnih površinski aktivnih vrsta koje se nalaze u polimerima.

Adsorpcija zasićenih masnih kiselina na polarnu površinu punila rezultira slojem s karboksilnom skupinom na površini i vertikalno od površine orijentiranim ugljikovodičnim lancima. Ako je površina mikroskopski dovoljno glatka, a lanci dovoljno dugački, sloj će toliko dobro prijanjati uz površinu da se može smatrati kristaličnim. Kada je sloj jednolično raspršen, svojstva kompozita maksimalno se mijenjaju na razini monosloja. Struktura površinskog sloja punila tretiranog zasićenom masnom kiselinom može biti poprilično kompleksna. U idealnom slučaju sloj bi se trebao sastojati od svih kiselinskih grupa u karboksilnoj formi koji je u interakciji s bazičnom stranom površine. U realnosti, prisutne su razne druge vrste uključujući kiseline koje su ostale nepromijenjene i soli zasićenih masnih kiselina koje nisu vezane na površinu. To je bitno da se može znati na koji će se način zasićena masna kiselina nanijeti na površinu punila. Zbog toga se na površinu punila nanosi više slojeva, čiji je nedostatak da su slabije vezani za površinu.

Provelo se nekoliko studija koje su koristile otopine zasićenih karboksilnih kiselina za obrađivanje površine punila. U radu[12] znanstvenik C.M. Liauw at all. proučavana je adsorpcija stearinske i izostearinske kiseline iz heptana na $Mg(OH)_2$. Dobiveni rezultati pokazali su da monosloj izostearinske kiseline prekriva površinu slično kao u teoriji, a stearinske značajno drugačije. Analize su pokazale da nema prisutne slobodne kiseline i njenih soli kod adsorpcije izostearinske kiseline, a kod stearinske kiseline, slobodna kiselina nije cijela izreagirala. To je objašnjeno činjenicom da su obje na površinu

vezane dijelom kao kompleks Mg(OH)COOR, a dijelom kao sol $Mg(RCOO)_2$. U slučaju izostearinske kiseline sol je bila dovoljno topljiva da bi se mogla ukloniti s površine, dok se pokazalo da površinski slojevi sa stearinskom kiselinom doprinose nepravilnim monoslojevima koji se čvrsto drže za površinu punila.

1.3.1.2. Nezasićene masne kiseline i njihovi spojevi[11]

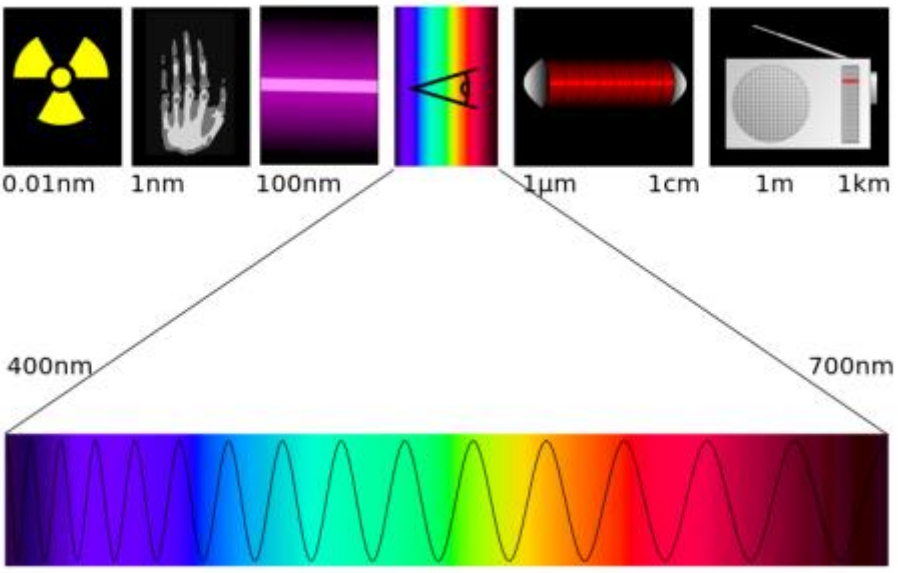
Najpoznatije nezasićene masne kiseline i njihovi spojevi koji se koriste u svrhu modifikacije punila su maleinska kiselina i anhidridi, akrilna i metakrilna kiselina, te nezasićene masne kiseline poput oleinske. Kiselost ovih spojeva i dvostruke veze široko variraju ovisno o njihovoj strukturi i to se odnosi na njihove značajne razlike u svojstvima. Najviše se koriste kod poliolefina kao što su polietilen, polipropilen i kopolimeri gdje nisu dodatni izvori slobodnih radikala. U tim uvjetima najjednostavnije je osloniti se na mehaničko-kemijske procese da bi došlo do potrebnih reakcija. U ovom tipu procesa slobodni radikali su izazvani smicanjem polimera prilikom miješanja i mogu reagirati sa odgovarajućom stranom površine modificiranog punila.

1.3.1.3. Anhidridi karboksilnih kiselina[11]

Ciklički anhidridi, kao što su anhidridi maleinske i jantarne kiseline spremno reagiraju s površinom punila. Te reakcije nisu detaljno proučavane ali se čini da nastajanje soli slijedi hidrolizu kroz nastajanje kiseline. Ovi modifikatori se ponašaju kao modifikatori vezani sekundarnim vezama, kao što je i stearinska kiselina. Malo je dokaza o sposobnosti za spajanje u slučaju nezasićenih vrsta, čak i kada su korišteni s peroksidima. Vjerojatno je to zbog steričkih faktora.

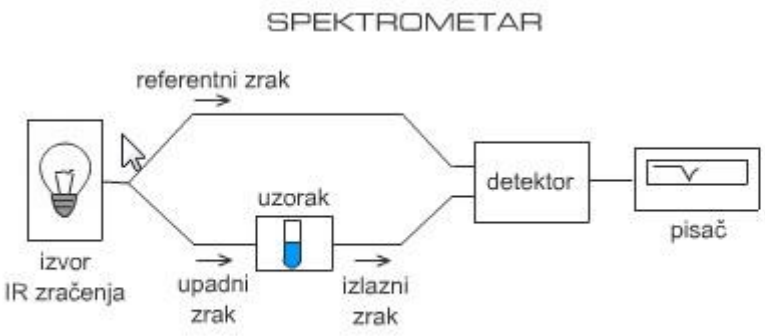
1.4. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija[13] jedna je od najvažnijih analitičkih metoda, jer se može analizirati i identificirati uzorak u bilo kojem agregatnom stanju. Posebnu primjenu ima u istraživanju i identifikaciji organskih molekula jer one apsorbiraju energiju u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra (Slika 3).[14] Molekule izložene elektromagnetskom zračenju tu će energiju apsorbirati ako je ispunjen frekventni uvjet ili će je propuštati. Elektromagnetsko infracrveno zračenje može se podijeliti u 3 područja: blisko (400-0 cm^{-1}), srednje (4000-400 cm^{-1}), i daleko (14285-4000 cm^{-1}).



Slika 3. Elektromagnetski spektar[14]

Za infracrvenu spektroskopiju najvažnije je srednje područje jer se u njemu javljaju temeljne molekularne vibracije, a to su rastezanje veze (promjena duljine veze) ili promjena kuta veze (savijanje) koje su najjače izražene. Energija koja je potrebna za pokrenuti vibracije troši se na simetrična i asimetrična istezanja i savijanje. Frekvencija svakog dijela molekule ovisi o masama međusobno vezanih atoma i jakosti veze među njima. Zato svaka skupina apsorbira zračenje neke karakteristične valne duljine. Molekula može apsorbirati zračenje samo ako je frekvencija ulaznog infracrvenog zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule, što znači da će se apsorpcijom povećati vibracijska gibanja malog dijela molekule, dok će gibanja u ostatku molekule ostati nepromijenjena. Apsorbirano zračenje biti će zabilježeno kao apsorpcijska vrpca (Slika 4).[14]

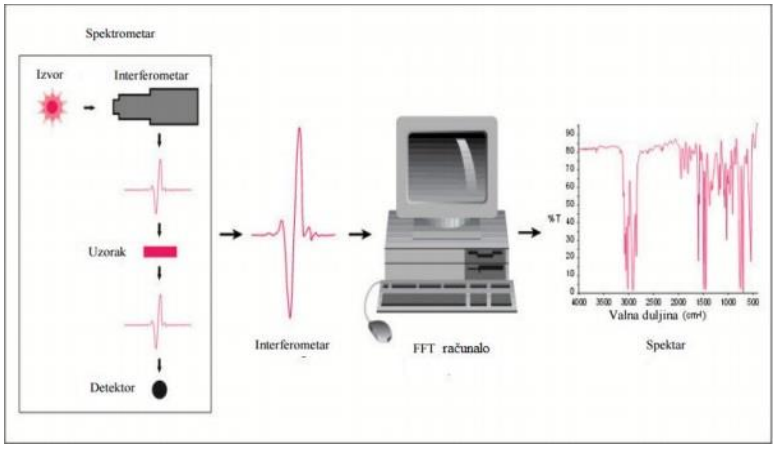


Slika 4. Princip rada spektrometra[14]

Suvremeni instrumenti bilježe apsorpciju energije u ovisnosti o padajućoj frekvenciji s lijeva na desno. Pri tome se kao jedinica rabi valni broj (broj valova u dužini od 1 cm), a izražava se u recipročnim centimetrima.

Postoje 3 tipa instrumenata:

1) disperzijski spektrometri
2) spektrometri s Fourierovom transformacijom, (Slika 5)[14]
3) fotometri s filterom



Slika 7. Princip rada spektrometra na principu Furieove transformacije[14]

Infracrveno područje sastoji se od 4 područja ovisno o tipu frekvencijske skupine:[14]

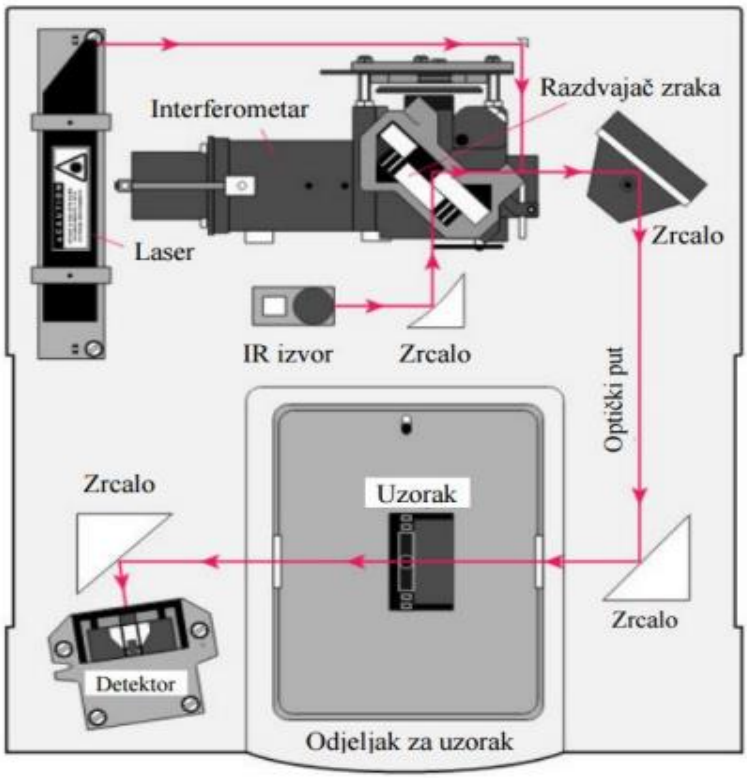
1. X-H rastezanje (4000-2500 cm^{-1})
2. rastezanje trostruke veze (2500-2000 cm^{-1}) - područje vibracija trostruke veze između dva ugljikova atoma i između ugljikova i dušikova atoma
3. područje dvostruke veze (2000-1500 cm^{-1}) - područje rastezanja dvostruke veze između dva ugljikova atoma i između ugljikovog i kisikovog atoma
4. područje otiska prsta (fingerprint) - područje u kojem i vrlo slične molekule pokazuju različite apsorpcijske spektre. U tom području se može identificirati strukturu, jer se tu javljaju vrpce većih molekulskih skupina.

1.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom[14]

U ovoj metodi se koriste infracrvene zrake koje prolaze kroz uzorak ili ih uzorak apsorbira. Rezultirajući spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju odnosno prijenos, stvarajući molekularni otisak uzorka koji karakterizira svaku molekulu kao i otisak prsta.

Da bi se provelo testiranje nekog uzorka potrebni su sljedeći instrumenti (Slika 6):

1) IZVOR – infracrvene zrake se emitiraju iz izvora u obliku crnog užarenog dijela. Te zrake prolaze kroz dio koji kontrolira količinu energije predanu uzorku, te dalje detektoru.
2) INTERFEROMETAR – zraka ulazi u interferometar gdje se odvija dekodiranje spektra. Rezultirajući signal interferograma tada izlazi iz interferometra.
3) UZORAK – zraka ulazi u uzorak te prolazi kroz njega ili se reflektira od površine uzorka, ovisno o vrsti analize koja se provodi. To je mjesto gdje se specifične frekvencije energije, koje su jedinstvene karakteristike uzorka, apsorbiraju.
4) DETEKTOR – zraka napokon dolazi do detektora na završno mjerenje. Detektori su specijalno izrađeni za mjerenje specijalnog interferogramskog signala.
5) RAČUNALO – izmjereni signal se digitalizira i šalje na računalo gdje se odvija Fourierova transformacija. Konačni infracrveni spektar se tada prikazuje korisniku koji ga koristi za interpretaciju i bilo kakvu daljnju uporabu.[14]



Slika 6. Dijelovi potrebni za FT-IR spektrometar[14]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali i pribor

U svrhu modifikacije $Mg(OH)_2$ korišten je:

- magnezijev hidroksid dobiven taloženjem iz morske vode u Zavodu za termodinamiku[1] (čistoća 95,16%)
- stearinsku kiselinu (Acros organic BVBA, Belgija)
- aceton (Gram-mol, Hrvatska)

Potreban laboratorijski pribor:

- Erlenmayerove tikvice
- analitička vaga
- magnetska mješalica
- filtar papir

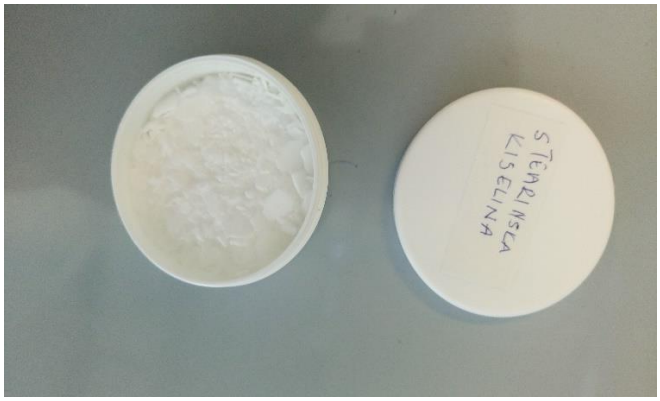
2.2. Površinska modifikacija magnezijeva hidroksida s stearinskom kiselinom

U Elenmayerove tikvice od 500 mL staviti zadane količine stearinske kiseline. U svaku se tikvicu dodati po 200 mL acetona i lagano zagrijavati, uz mućkanje, na vodenoj kupelji da bi se stearinska kiselina otopila. Zatim u svaku tikvicu dodati po 10 g $Mg(OH)_2$ i mućkati oko 1 minutu, a potom miješati 30 minuta na magnetskoj miješalici. Ostaviti 72 sata u zatvorenoj tikvici na sobnoj temperaturi, filtrirati i ostaviti uzorke da se suše na zraku. Osušene uzorke spremiti. U tablici 1 prikazane su karakteristike pripremljenih uzoraka magnezijeva hidroksida modificirasnog sa stearinskom kiselinom.

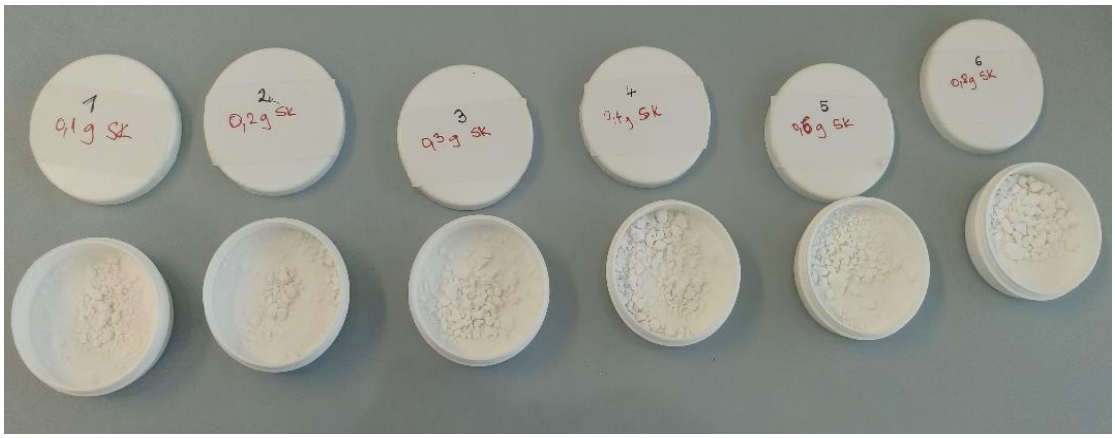
Masa stearinske kiseline / g	Masa magnezijeva hidroksida / g	Količina stearinske kiseline u odnosu na masu magnezijeva hidroksida / %	Koncentracija otopine stearinske kiseline u odnosu na volumen acetona
0,10	10,0	1	0,5
0,20	10,0	2	1,0
0,30	10,0	3	1,5
0,40	10,0	4	2,0
0,60	10,0	6	3,0
0,80	10,0	8	8,0

Tablica 1. Karakteristike pripremljenih uzoraka magnezijeva hidroksida modificiranog stearinskom kiselinom

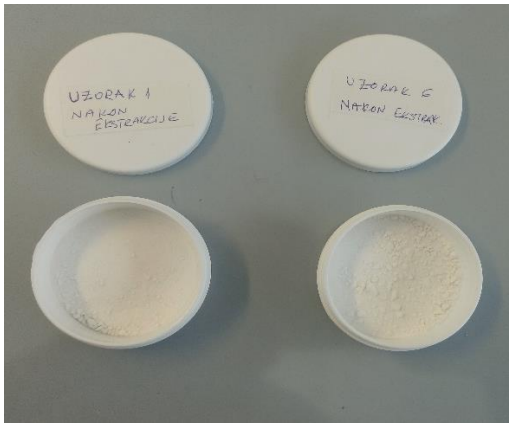
Korištena stearinska kiselina, uzorci modificiranog magnezijevog hidroksida s otopinom stearinske kiseline u acetonu, te modificirani uzorci nakon ekstrakcije prikazani su na slikama 7.-9.



Slika 7. Prikaz korištene stearinske kiseline



Slika 8. Prikaz uzoraka magnezijeva hidroksida nakon modifikacije sa otopinom stearinske kiseline u acetonu



Slika 9. Prikaz modificiranih uzoraka nakon ekstrakcije acetonom

2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija uzoraka provedena je pomoću FT-IR spektrometra, Perkin-Elmer Spectum One spektrometra, KBr tehnikom. Referentni uzorak je čisti KBr, koji se dobije tako da se izvaže 200 mg KBr praha, homogenizira se u alatnom tarioniku te stavi u kalup za izradu KBr pastila. Nakon toga se uzorak u tako pripremljenom kalupu stavi u mehaničku prešu i ispreša. Na sličan način pripremljeni su i uzorci s površinski modificiranim $Mg(OH)_2$. Nakon vaganja oko 200 mg KBr, izvaže se oko 2 mg uzorka $Mg(OH)_2$ te to sve zajedno homogenizira u ahatnom tarioniku i ponovi postupak dobivanja pastila za analizu.

Snimanje IR spektra provedeno je pomoću Perkin-Elmer Spectrum One računalnog programa. Nakon pokretanja programa i odabira instrumenta treba snimiti pozadinu, u ovom slučaju spektar referentne KBr pastile, koja se automatski oduzima od IR spektra uzorka. Instrument također automatski oduzima dio spektra koji se odnosi na CO_2 i vodu iz zraka. Nadalje, definirani su uvjeti snimanja IR spektra. Korišteno je područje valnih brojeva ν = 400-4000 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1}. Pomoću istog programa su analizirani i pohranjeni snimljeni spektri.

Nakon analize površinski modificiranih uzoraka, u acetonu su ekstrahirani uzorci s najvećim i s najmanjim udjelom stearinske kiseline te zatim ponovno analizirani FT-IR spektrometrom. Ekstrakcija je provedena u Soxhletovom aparatu pri temperaturi oko 56 °C u vremenu od 30 minuta. Cilj je bio odrediti postoji li stearinska kiselina nevezana za površinu $Mg(OH)_2$.

3. REZULTATI

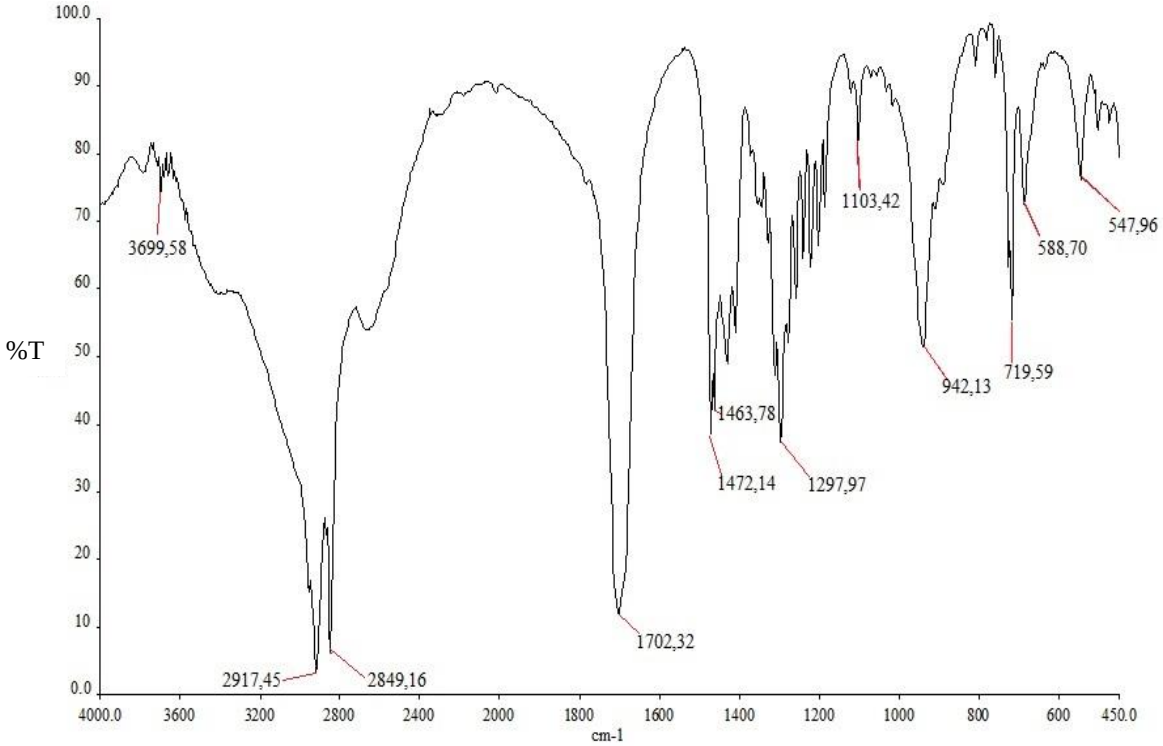
3. **REZULTATI**

Nakon snimanja FT-IR spektara uzoraka izvornog $Mg(OH)_2$, stearinske kiseline te površinski modificiranog $Mg(OH)_2$ pristupilo se obradi spektara. Prvi korak je bila normalizacija svakog spektra, a zatim su označeni najizrazitiji apsorpcijski pikovi, slike 10-17. U tablici 2. prikazani su valni brojevi karakterističnih apsorpcijskih vrpci za stearinsku kiselinu i magnezijev hidroksid.

Tablica 2. Karakteristične apsorpcijske vrpce za stearinsku kiselinu i magnezijev hidroksid

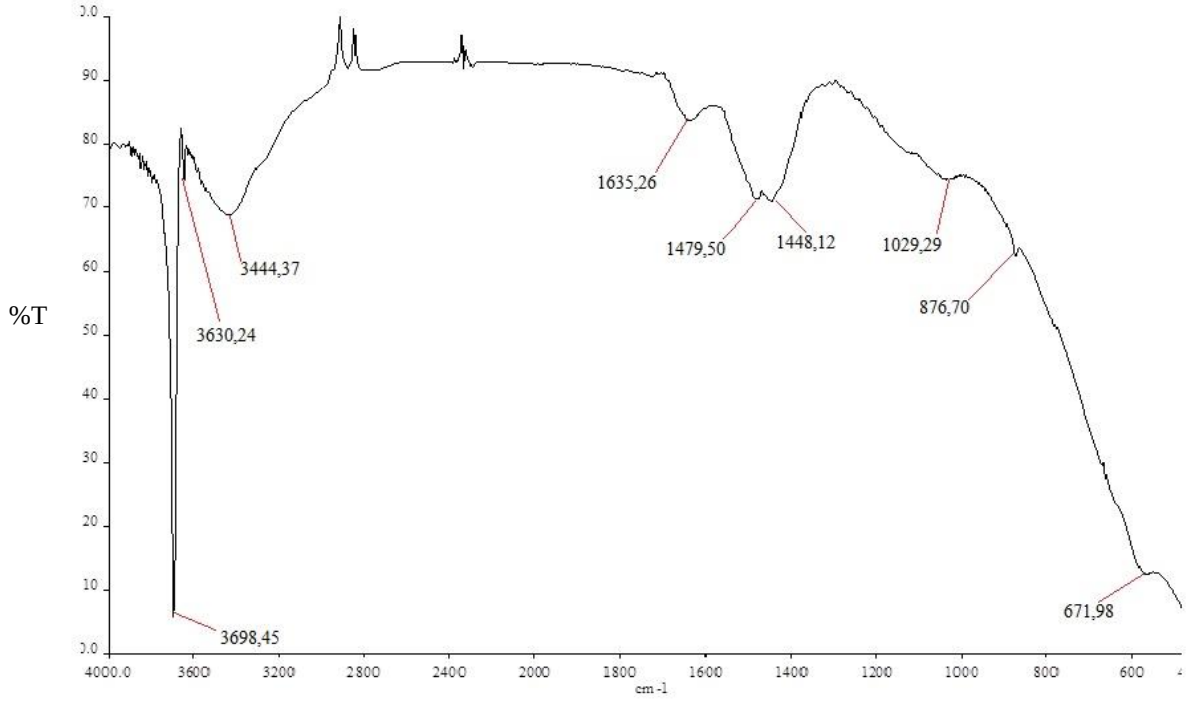
Uzorak	Valni brojevi, ν/cm^{-1}
Stearinska kiselina	2917 2848 1702 ~1400
$Mg(OH)_2$	3698 1479 1448 1635

Na slici 18. prikazan je dio FT-IR spektra svih uzoraka magnezijeva hidroksida modificiranih sa stearinskom kiselinom s naglaskom na područje oko 1600 cm^{-1}. Na slikama 19. i 20. prikazani su FT-IR spektri modificiranog magnezijeva hidroksida s najmanjom i najvećom količinom stearinske kiseline, nakon ekstrakcije acetonom.



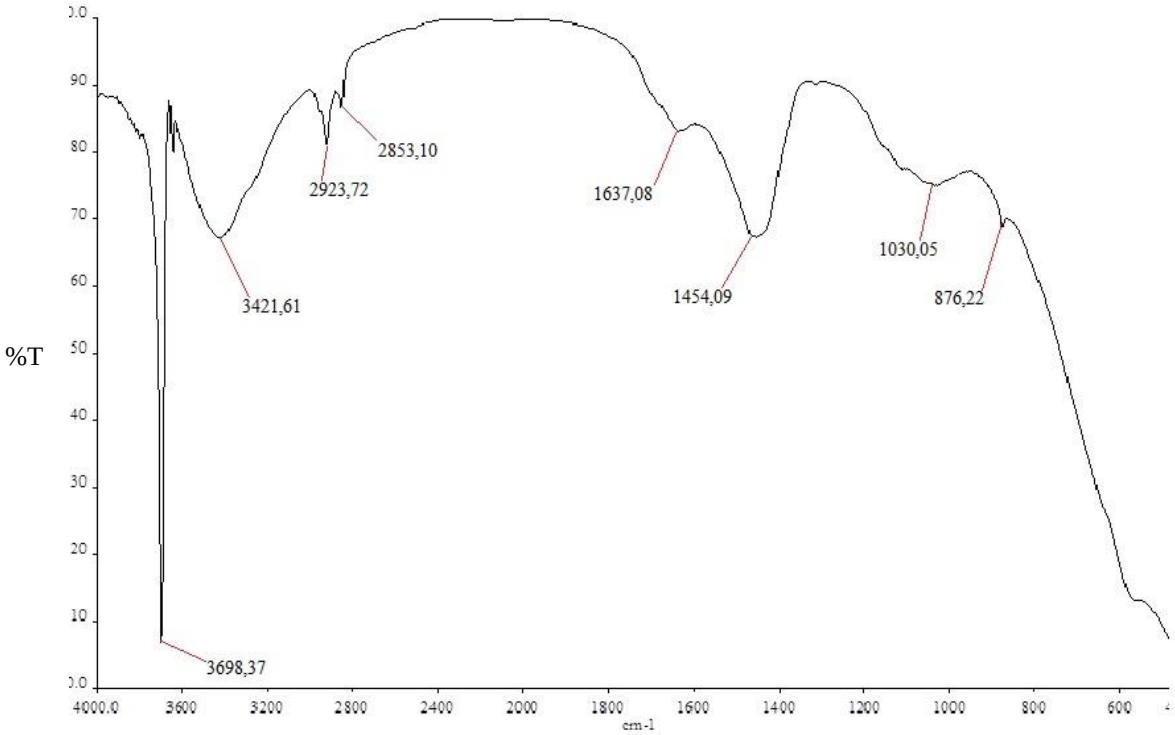
Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 10. FT-IR spektar stearinske kiseline



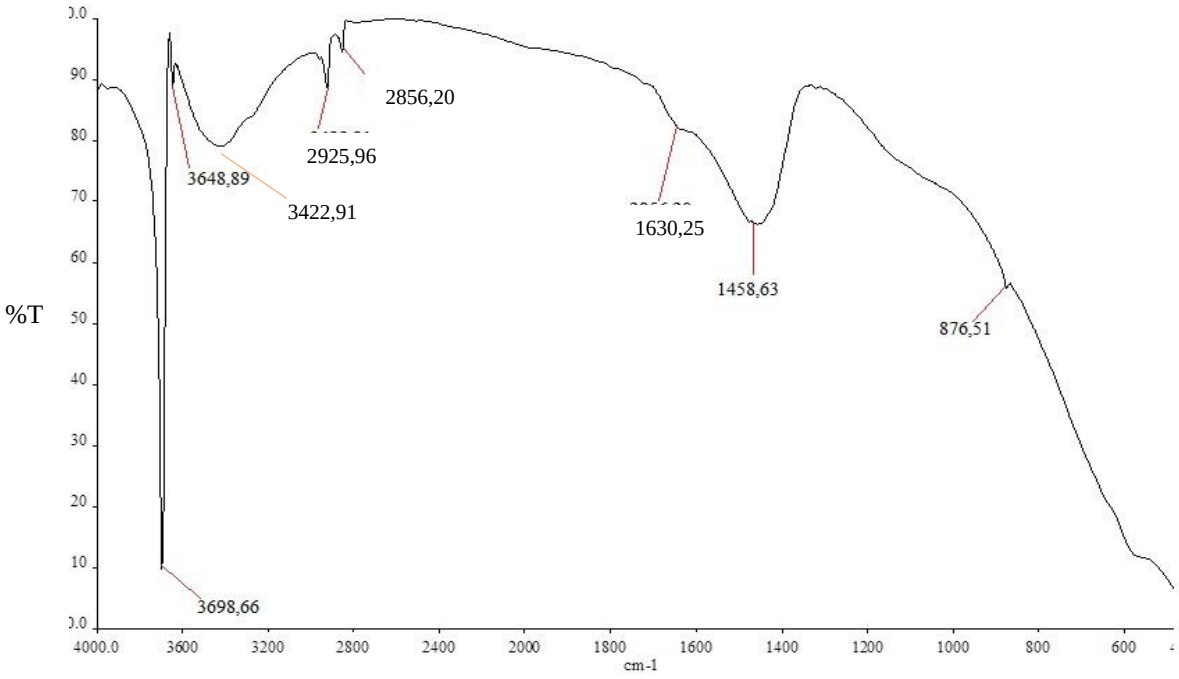
Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 11. FT-IR spektar nemodificiranog magnezijeva hidroksida



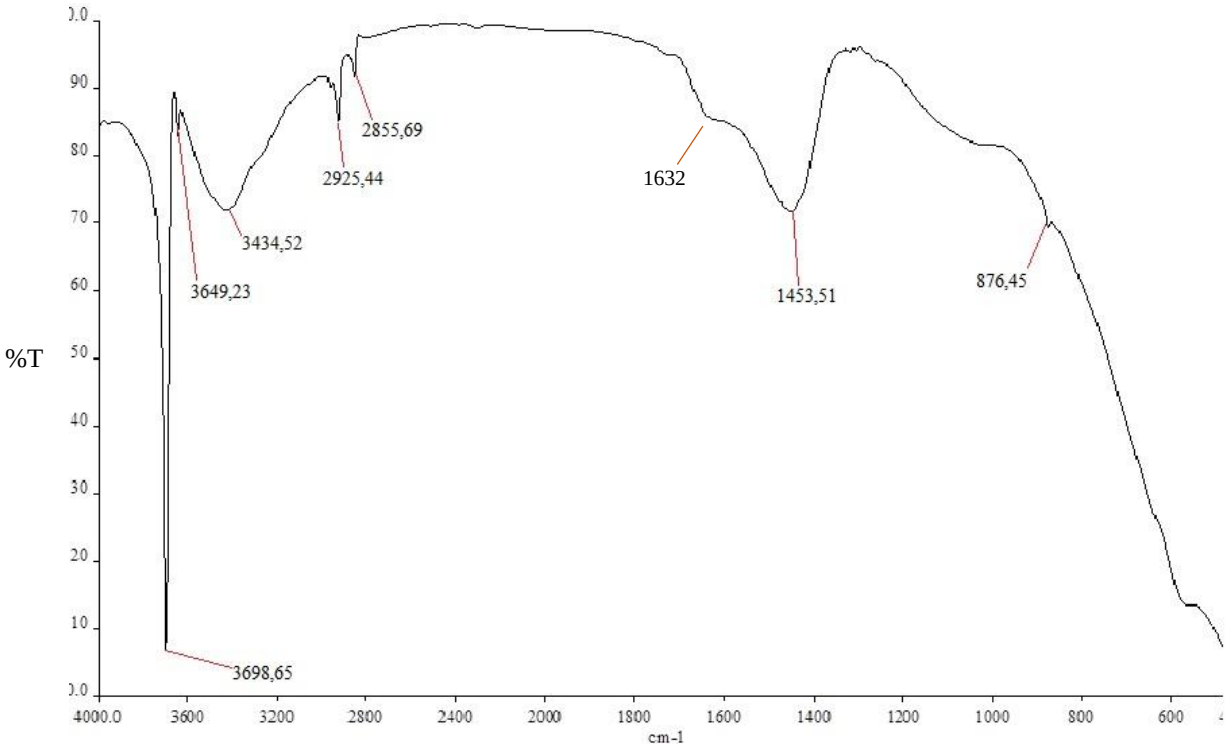
Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 12. FT-IR spektar modificiranog magnezijeva hidroksida s 0,1 g stearinske kiseline



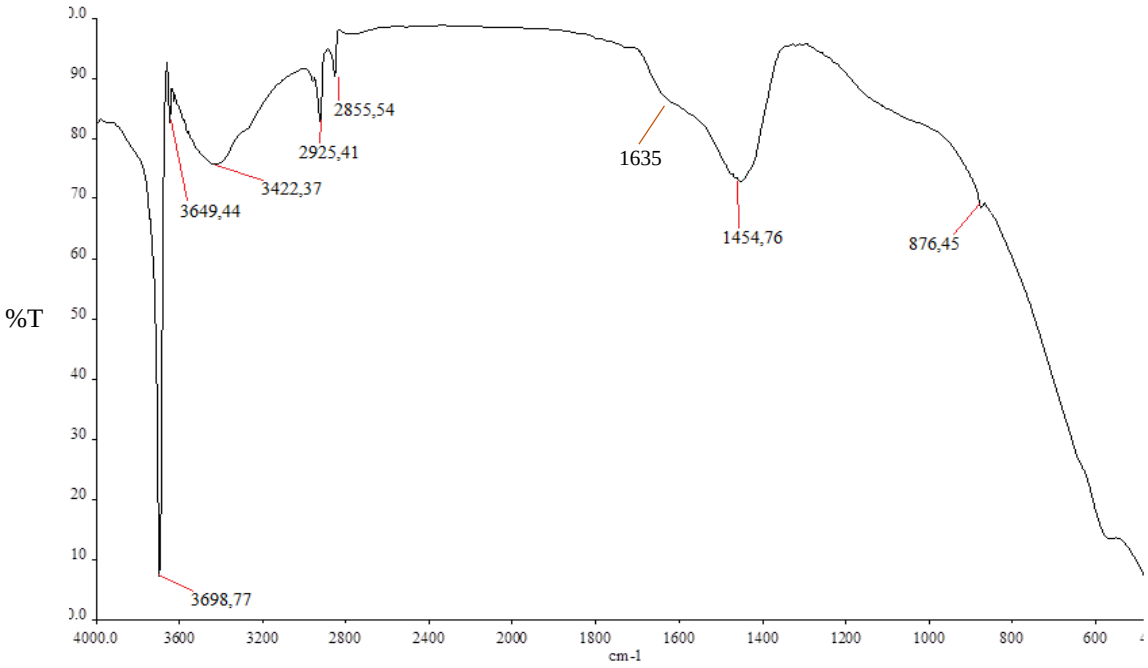
Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 13. FT-IR spektar modificiranog magnezijeva hidroksida s 0,2 g stearinske kiseline



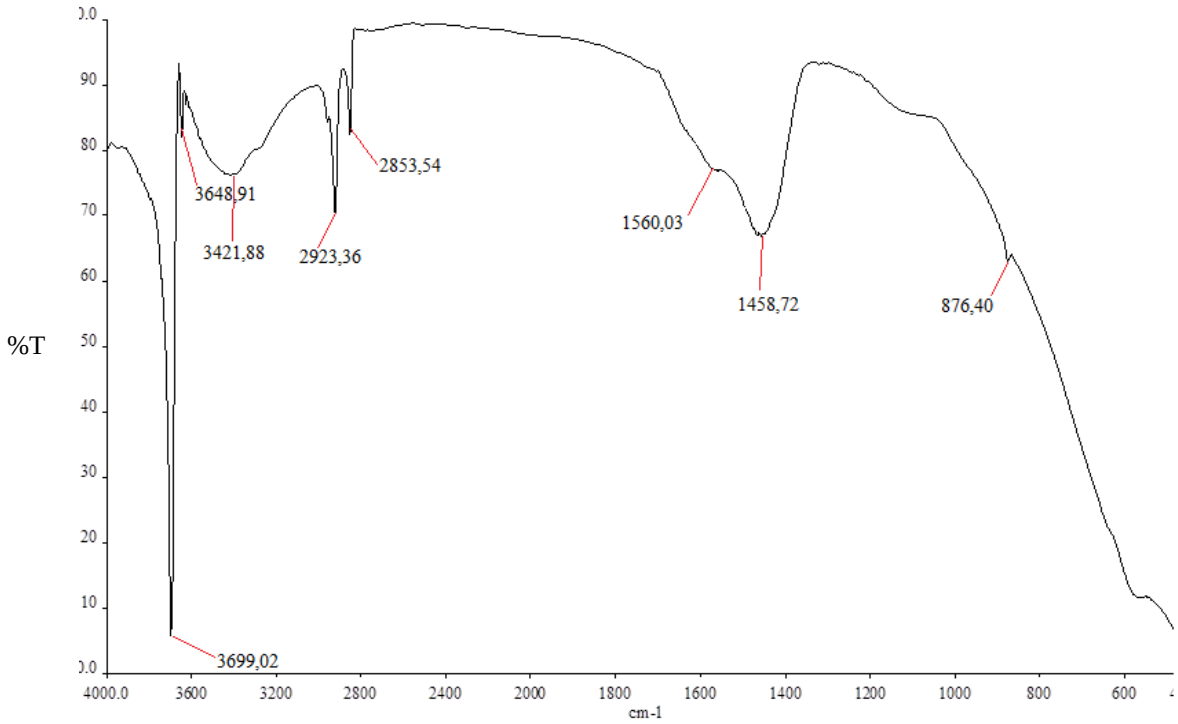
Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 14. FT-IR spektar modificiranog magnezijeva hidroksida s 0,3 g stearinske kiseline



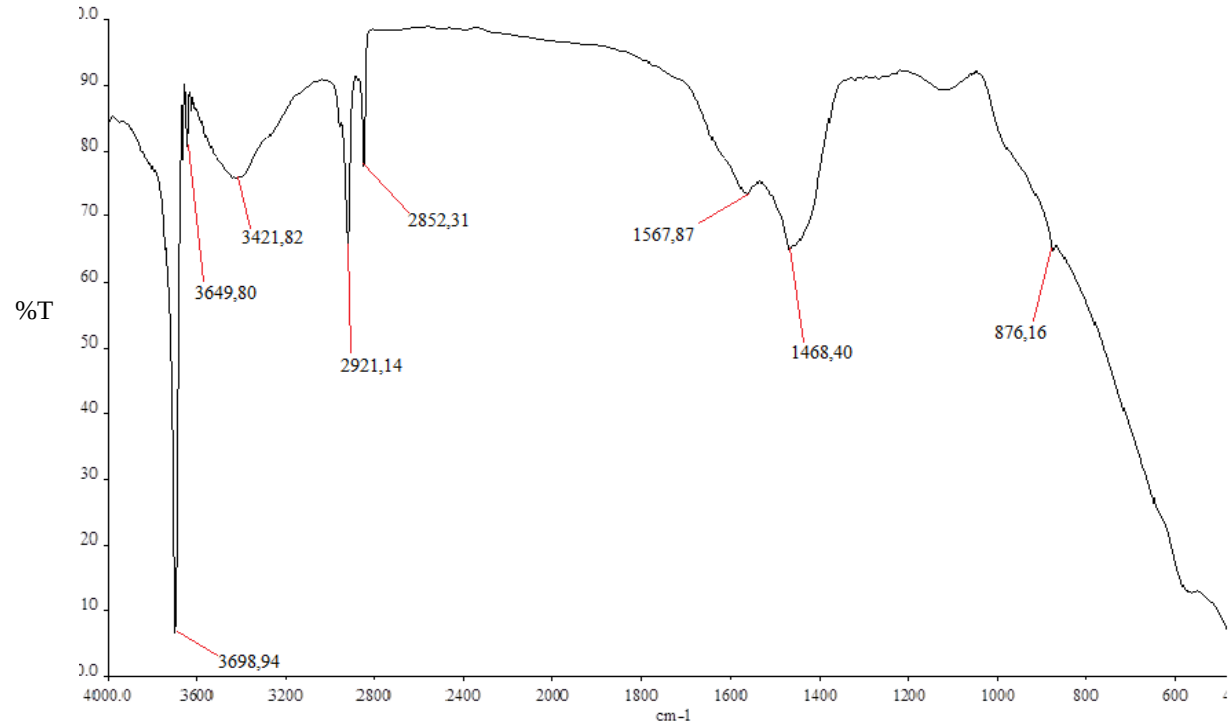
Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 15. FT-IR spektar modificiranog magnezijeva hidroksida s 0,4 g stearinske kiseline



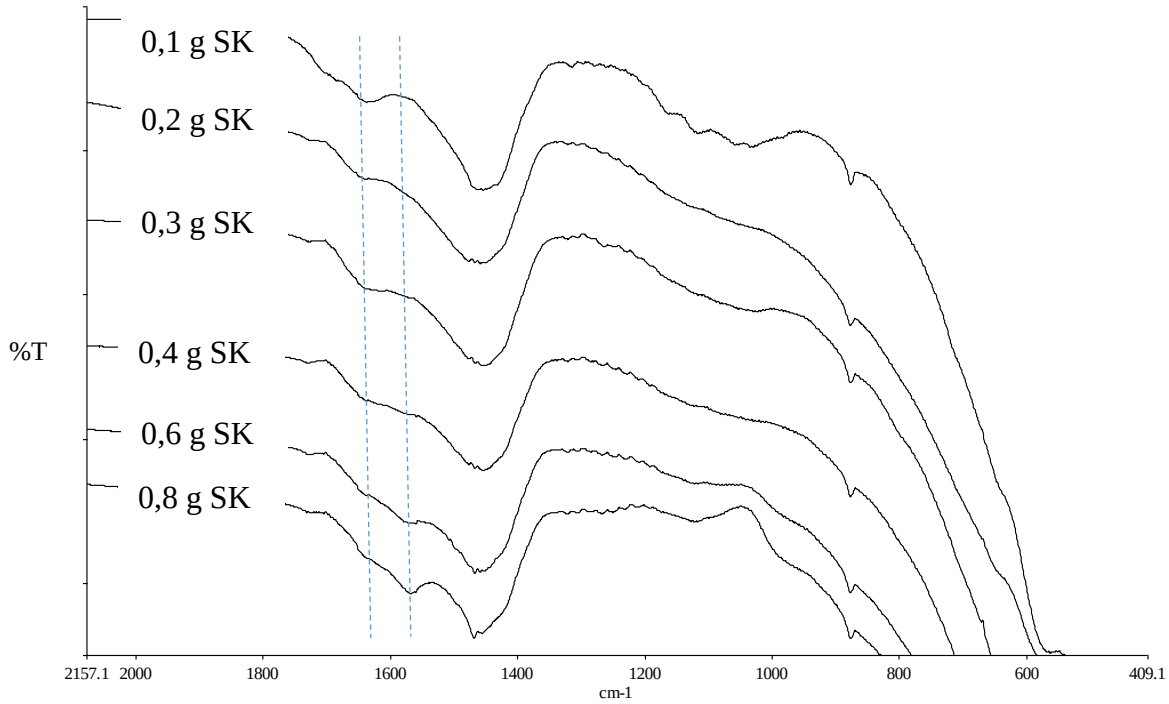
Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 16. FT-IR spektar modificiranog magnezijeva hidroksida s 0,6 g stearinske kiseline



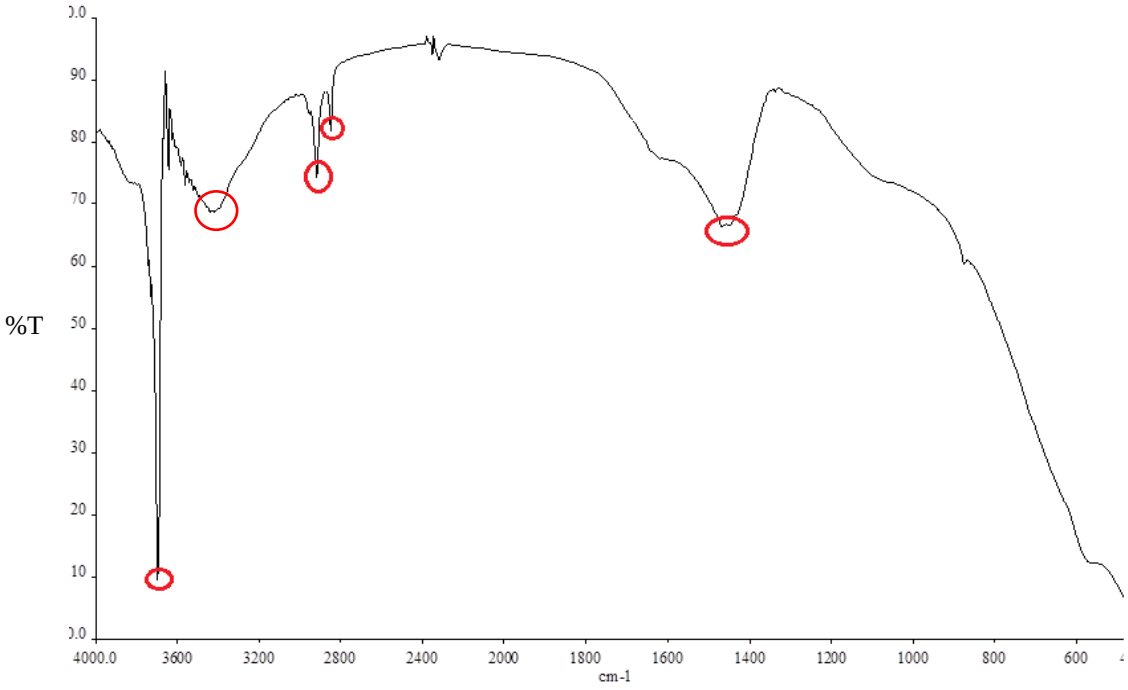
Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 17. FT-IR spektar modificiranog magnezijeva hidroksida s 0,8 g stearinske kiseline



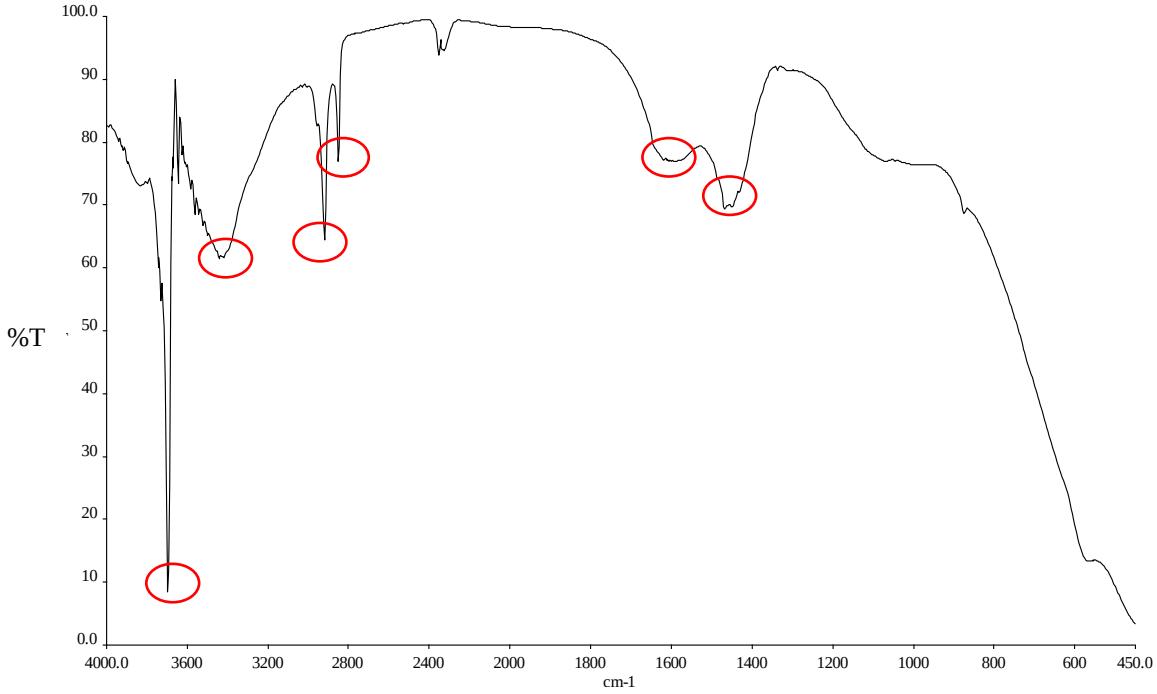
Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 18. Dio FT-IR spektra uzoraka magnezijeva hidroksida modificiranih sa stearinskom kiselinom



Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 19. FT-IR spektar modificiranog magnezijeva hidroksida s 0,1 g stearinske kiseline nakon ekstrakcije acetonom



Valni broj, ν/cm^{-1}

Slika 20. FT-IR spektar modificiranog magnezijeva hidroksida s 0,8 g stearinske kiseline nakon ekstrakcije acetonom

4. RASPRAVA

4. **RASPRAVA**

Magnezijev hidroksid rabi se kao funkcijsko punilo u polimernim materijalima. Međutim, zbog velikih razlika u polarnosti između organskih polimernih materijala i anorganskog punila ne postiže se optimalna adhezija između komponenata. Stoga se punila često površinski modificiraju organskim spojevima kako bi se ostvarila bolja adhezija i poboljšala svojstva polimernog materijala. U ovom radu $Mg(OH)_2$ površinski je modificiran stearinskom kiselinom iz otopine stearinske kiseline u acetonu. Kako bi se ustanovilo je li došlo do adsorpcije stearinske kiseline na $Mg(OH)_2$ nužno je snimiti FT-IR spektre svake komponente zasebno. Apsorpcijski spektri stearinske kiseline i magnezijeva hidroksida prikazani su na slici 10, odnosno 11. Karakteristične apsorpcijske vrpce prikazanih spektara prenešene su u tablicu 2. Značenje pojedinih vrpci objašnjeno je kako slijedi. [15,16] U spektru stearinske kiseline tzv. dublet pri 2917 i 2848 cm^{-1} odgovara simetričnom i asimetričnom istezanju – CH_2 skupine. Pri 1702 cm^{-1} pojavljuje se oštra apsorpcijska vrpca istezanja karbonilne skupine. U području oko 1400 cm^{-1} dolazi do njihaljnih vibracija -CH_2 i -CH_3 skupina.

Spektar $Mg(OH)_2$ pokazuje oštru apsorpcijsku vrpcu pri oko 3698 cm^{-1} što odgovara istezanju -OH skupine u odnosu na Mg u molekuli $Mg(OH)_2$, dok dublet pri 1479 i 1448 cm^{-1} odgovara istezanju unutar -OH skupine. Pri 1635 cm^{-1} prikazana je njihaljna vibracija fizikalno adsorbirane vode.

Na slikama 10 do 17 prikazani su apsorpcijski spektri $Mg(OH)_2$ površinski modificiranog različitim sadržajem stearinske kiseline. Da je došlo do adsorpcije stearinske kiseline vidi se po prisutnom dubletu pri oko 2900 cm^{-1}, karakterističnom za stearinsku kiselinu, a koji ne postoji u spektru $Mg(OH)_2$.

Također, nepostojanje vrpce pri oko 1700 cm^{-1}, ukazuje da nema slobodne stearinske kiseline.[17,18] Međutim, povećanjem količine stearinske kiseline postupno se pojavljuje pik pri oko 1570 cm^{-1}, koji prema literaturi, odgovara karboksilatima, tj. magnezijevom stearatu u ovom slučaju.[15,18] To bi bio dokaz adsorpcije na površinu punila.

Kako se modifikator može na površinu punila vezati i fizisorpcijom (fizikalnom adsorpcijom) uzorci modificirani s 0,1 i 0,8 g stearinske kiseline ekstrahirani su acetonom kako bi se uklonila tako adsorbirana stearinska kiselina. Adsorpcijski spektri ekstrahiranih uzoraka prikazani su na slikama 19 i 20 i uspoređujući te spektre sa spektrima uzoraka prije ekstrakcije, može se potvrditi da je u oba slučaja došlo do kemijske adsorpcije stearinske kiseline na površinu magnezijeva hidroksida. To jasno

pokazuje postojanje vrpci u području oko 2900 cm^{-1}, što je karakteristično za stearinsku kiselinu.

S obzirom da je površina $Mg(OH)_2$ uspješno modificirana stearinskom kiselinom, očekuje se da bi se poboljšala njegova adhezija s različitim polimerima.

5. ZAKLJUČCI

5. ZAKLJUČCI

- $Mg(OH)_2$ dobiven taloženjem iz morske vode površinski je modificiran različitim udjelima stearinske kiseline.
- Razlog modifikacije je poboljšanje adhezije punila i polimera.
- Spektroskopskom analizom površinski modificiranih uzoraka utvrđeno je da je stearinska kiselina kemijski adsorbirana na punilo i da nema slobodne stearinske kiseline.
- Očekuje se da polimerni materijali dobiveni s površinski modificiranim magnezijevim hidroksidom imaju bolja preradbena i uporabna svojstva.

6. LITERATURA

6. LITERATURA

1. *L. H. Sperlig*, Introduction to Psysical Polymer Science, John Willey and Sons Inc, New Jersey, 2006, 101-105.
2. *A. Rogić, I, Čatić, D. Godec,* Polimeri i polimerne tvorevine, Biblioteka polimerstvo - serija zelena, Zagreb, 2008.
3. *M. Tasdemir, S. Ersoy,* Properties of polymer composites filled with SiO_2, ZnO, and $Mg(OH)_2$ nano powder, Proceedings of the 67th ABM International Congress, Rio de Janeiro, Brazil, 2012,258-266.
4. *L. Mascia*, The Role of Aditives in Plastic, E. Arnold ed., Willey, New York,1974, str. 87
5. *H. C. Ashton,* Fire retardants, in M. Xantos, Functional fillers for plastics, sec. Ed., Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2005, 314-325.
6. *Z. Janović,* Polimerizacija i polimeri, HDKIT, Zagreb, 1997, 486-491.
7. *V. Martinac*, Magnezijev oksid iz morske vode, Sveučilišni priručnik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 47-65.
8. *S. D. F. Rocha, V. S. T. Ciminelli,* Utilization of magnesium hydroxide produced by magnesia hydration as fire retardant for nylon 6-6,6, Polimeros, **11** (2001) 116-120.
9. *P. R. Hornsby,* The application of fire-retardant fillers for use in textile barrier materials, in Multifunctional Barriers for Flexible Structure: Textile, Leather, and Paper, Eds. S. Duquesne, C. Maginez, G. Camino, Springer-Verlag, Berlin, 2007, 3-22.
10. *C. Doug, D. Song, J. Cairney, O. Lee Maddan, G. He, Y. Deng.,* Antibacterial study of $Mg(OH)_2$ nanoplatelets, Mat. Res. Bulletin, 46 (2011) 576-582.
11. *R. N. Rothon,* Functional polymer and other modifiers, , in: Functional fillers for plastics. Ed. M. Xantos, 2nd edition, on line, Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010, str. 115-140.
12. *C. M. Liauw, R. N. Rothon, G. C. Lees*, Z., Flow micro-chalorimetry and FT-IR studies on the adsorption of saturated and unsaturated carboxylic acids onto metal hydoxides, J. Adhesion Sci. Technol., **15** (2001) 889-912.
13. *M. Erceg,* Prerada plastike i gume, Laboratorijske vježbe, Interna skripta, Split, 2016, 30-33.

14. https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/Spektroskopija.pdf, (23.5.2016.)
15. *M. Gilbert, I. Sutherland, A. Guest,* Characterization of coated particulate fillers, J. Mat. Sci., **35** (2000) 391-397.
16. *M. H. Umbreit, A. Jedrasiewicz,* Application of infrared spectrophotometry to the identification of inorganic substances in dosage forms of Antacida group, Acta Pol. Pharm., **57** (2000) 83-91.
17. *F. Zhang, H. Zhang, Z. Su,* Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its depresion in organic phase by the ultrasonic technique, Appl. Surf. Sci., **253** (2007) 7393-7397.
18. *W. W. Focker, D. Molefe, F. Laubshagne, S. Ramjee,* The influence of stearic acid coating on the properties of magnesium hydroxide, hydromagnesite and hydrotalcite powders, J. Mat. Sci., **44** (2009) 6100-6109.