

Obrada površine polimera silanima

Kremer, Irma

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:474472>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-05**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Irma Kremer

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Irma Kremer

OBRADA POVRŠINE POLIMERA SILANIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitne komisije:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Zvonimir Katančić

Doc. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, srpanj 2018.

Obrada površine polimera silanima

SAŽETAK

Silani su silicijevi spojevi koji mogu reagirati s anorganskim i organskim supstratima ili sami sa sobom. Na anorganske supstrate vežu se reakcijama hidrolize i kondenzacije, a na polimere deaktivacijom silanolnih skupina, radikalskim vezanjem, te procesom kopolimerizacije.

Silanska sredstva za vezivanje su organosilani i imaju mogućnost stvaranja snažne kemijske veze između organskih i anorganskih materijala. Koriste se jer poboljšavaju kemijsku otpornost veze na spoju dva različita materijala. Primjenjuju se za modifikaciju površine, poboljšanje adhezije, kao disperzivno/hidrofobno sredstvo, sredstvo za umrežavanje i još mnogo toga. Najvažnija primjena za ovaj rad je bila modifikacija hidrofilnih i hidrofobnih svojstava površina. Hidrofobnost i hidrofilnost se određuje mjerenjem kontaktnog kuta kapljice vode s površinom. Ukoliko je kontaktni kut (θ) veći od 90° površina je hidrofobna, a ako je manji od 90° površina je hidrofilna.

U ovom radu je istražen utjecaj silana na površinska svojstva odabranih polimera. Tijekom provedbe eksperimenata težilo se postići vezanje tankog sloja silana na površinu polimera, čime bi površina polimera postala hidrofobna. Uzorci polimera PE-HD, PE-LD, PLA i ABS su bili uronjeni u otopine silana različitih koncentracija. Korišteni silani su Dynasilan DAMO, SIVO 160, SIVO 214 i 6490 proizvođača Evonik, 1H,1H,2H,2H-perfluorooktildimetilchlorosilan proizvođača abcr GmbH (PFODMCS), Erdal Water Stop proizvođača Werner & Mertz, Bama Power Protector proizvođača S.C. Johnson Bama GmbH, Rain-X Rain Repellent proizvođača Rain-X, te Anti Aqua proizvođača Steuber GmbH. Pripremljeni uzorci su bili podvrgnuti ispitivanju metodom mjerenja kontaktnog kuta kako bi se odredilo je li površina hidrofobna ili hidrofilna. Također se provela FTIR-ATR analiza kako bi se utvrdile promjene u kemijskom sastavu površine polimera.

Rezultati mjerenja metodom kontaktnog kuta su pokazali da je površina pojedinih uzoraka postala hidrofobna nanošenjem nekih od silana na uzorke. FTIR-ATR analizom utvrdilo se kako su se formirale Si-O-Si veze na površini polimera. Nadalje, korištenjem veće koncentracije silana na površini polimera nastaje deblji sloj zbog kojeg su apsorpcijske vrpce jačeg intenziteta.

Ključne riječi: silanska sredstva za vezivanje, hidrofobnost, hidrofilnost, kontaktni kut

Silane surface treatment of polymers

SUMMARY

Silanes are silicon based compounds which can react with inorganic and organic substrates or between themselves. By the reactions of hydrolysis and condensation silanes are binding to inorganic substrates, while by the reactions of endcapping, radical grafting and copolymerisation silanes are binding to organic substrates.

Silane coupling agents are organosilanes which are capable of creating strong chemical bond between organic and inorganic materials. They are being used because they enhance the chemical resistance of the bond across the interface. Their application is: surface modification, adhesion promotion, as dispersing/hydrophobing agent, crosslinking agent and many more. The most important application for this thesis was modification of hydrophilic and hydrophobic properties of surfaces. Hydrophilicity and hydrophobicity are determined by measuring the contact angle of water droplets on the substrate surface. If the contact angle (θ) is greater than 90° the surface is hydrophobic, but if it is smaller than 90° the surface is hydrophilic.

This thesis examined the influence of silanes on the surface properties of selected polymers. While conducting experiments the main aim was to bind a thin layer of silane on the surface of polymer, which would make the surface hydrophobic. Samples of polymers PE-HD, PE-LD, PLA and ABS were dipped in silane solutions of different concentrations. Silanes used were Dynasilan DAMO, SIVO 160, SIVO 214 and 6490 from Evonik, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyldimethylchlorosilane from abcr GmbH (PFODMCS), Erdal Water Stop from Werner & Mertz, Bama Power Protector from S.C. Johnson Bama GmbH, Rain-X Rain Repellent from Rain-X and Anti Aqua from Steuber GmbH. Prepared samples were investigated using the contact angle method in order to determine if the surface is hydrophobic or hydrophilic. FTIR-ATR analysis was implemented to determine changes in chemical composition of polymer surface.

The contact angle method results showed that the surface of certain samples became hydrophobic by applying some of the silanes on them. FTIR-ATR analysis shows that Si-O-Si bonds were formed on the surface of polymer. Furthermore, if the higher concentration of silanes is used, then thicker layer is formed on the surface, which causes amplification of the absorption band's intensity.

Key words: silane coupling agents, hydrophobic, hydrophilic, contact angle

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opći dio	2
2.1. Silani.....	2
2.2. Silanska sredstva za vezivanje	2
2.3. Modifikacija površinskih svojstava silanima	6
2.4. Kemijsko vezanje silana na polimere.....	8
2.5. Nanošenje silana na površine	10
2.5.1. Nanošenje silana na površinu polimera uz predobradu.....	10
2.6. Metode ispitivanja	17
2.6.1. Kontaktni kut i slobodna površinska energija	17
2.6.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala	19
3. Eksperimentalni dio.....	22
3.1. Materijali	22
3.1.1. Polimerni materijali.....	22
3.1.2. Silani.....	26
3.2. Nanošenje silana na površinu polimera.....	29
3.3. Metode ispitivanja materijala	31
3.3.1. Kontaktni kut i slobodna površinska energija	31
3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala	32
4. Rezultati i rasprava.....	34
4.1. Kontaktni kut i slobodna površinska energija	34
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala	46
5. Zaključak.....	72
6. Literatura	73
7. Životopis.....	76

Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na stručnoj pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade diplomskog rada. Zahvaljujem i svojoj obitelji na pruženoj potpori tijekom dosadašnjeg studija.

1. Uvod

Vežanje polimera na anorganske površine je dugo poznata operacija (npr. vežanje zaštitnog sloja na metale). No, velika potreba za novim tehnikama vežanja javila se 1940. godine kada su se staklena vlakna počela koristiti kao pojačanje u polimerima (fiberglas). Čvrstoća se gubila zbog izloženosti vlazi radi čega bi se staklo odvajalo od polimera. Kako bi se spojila dva materijala koja nisu slična bio je potreban materijal kao što je sredstvo za veživanje. Budući da su organofunkcionalni silicijevi spojevi hibridi silicijevog dioksida i organskih materijala, nije iznenađujuće što su testirani kao veživna sredstva između organskih polimera i mineralne površine. Modifikacija na međufazi između polimera i anorganskog supstrata pokazala je odlične rezultate u kompozitima, ali i poboljšanu kemijsku otpornost (osobito na vodu) veze na spoju dva različita materijala. Od tada se silanska sredstva za veživanje koriste za razvoj kvalitetnijih materijala s poboljšanom funkcionalnošću.

Polimere većinom karakterizira vrlo niska polarnost što ograničava njihovu upotrebu jer se na njih ne mogu vezati adhezivi, boje, tinte i anorganski materijali. Potrebno je najprije provesti predobradu polimera oksidativnim procesima kako bi se stvorila pogodna mjesta na koja se silani mogu kemijski vezati. Silani potom služe za modifikaciju površine polimera kako bi mu se povećala polarnost i vjerojatnost vežanja s drugim materijalima. Odnosno kako bi hidrofilna površina polimera postala hidrofobna, a upravo se taj eksperiment provodio u ovom radu.

Cilj ovog rada bio je je istražiti utjecaj silana na površinska svojstva odabranih polimera: polietilen visoke gustoće (PE-HD), polietilen niske gustoće (PE-LD), polilaktid (PLA) i akrilonitril/butadien/stiren (ABS). Metoda kojom su se određivala površinska svojstva polimera bila je metoda određivanja kontaktnog kuta. Kako bi se utvrdile promjene u kemijskom sastavu površine polimera provela se analiza infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama signala koristeći tehniku prigušene totalne refleksije (FTIR-ATR, eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*, eng. *Attenuated Total Reflectance*).

2. Opći dio

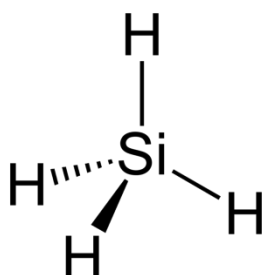
2.1. Silani

Silicij se nalazi u Zemljinoj kori u udjelu od približno 26 %, što ga čini drugim elementom po rasprostranjenosti u istoj. Glavni je sastojak stijena koje čine Zemljinu koru vezan s kisikom, te se u njima nalazi vezan u obliku različitih silikata ili kao čist SiO_2 (kremen). Pripada 14. skupini periodnog sustava elemenata, kao i ugljik. Silicij i ugljik se u stabilnom stanju mogu povezati s četiri atoma. Kako je silicij elektropozitivniji od ugljika, ne tvori stabilne dvostruke veze.¹

Silani su silicijevi spojevi koji sadrže hidrolitički osjetljiv centar koji može reagirati s anorganskim supstratima kao što je staklo. Takvi spojevi mogu modificirati površinu pri čemu ona poprima hidrofilna ili hidrofobna svojstva. Silani se mogu upotrebljavati kao glavni aktivni sastojak ili kao komponenta u kemijskoj strukturi premaza.²

Silanski spojevi su zasićeni silicijevi hidridi opće formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, analogni alkanima. Silani se mogu podijeliti na silane, oligosilane i polisilane. Na slici 1 je prikazan najjednostavniji silan.

Silanoli su hidroksilni derivati silana, opće formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.³



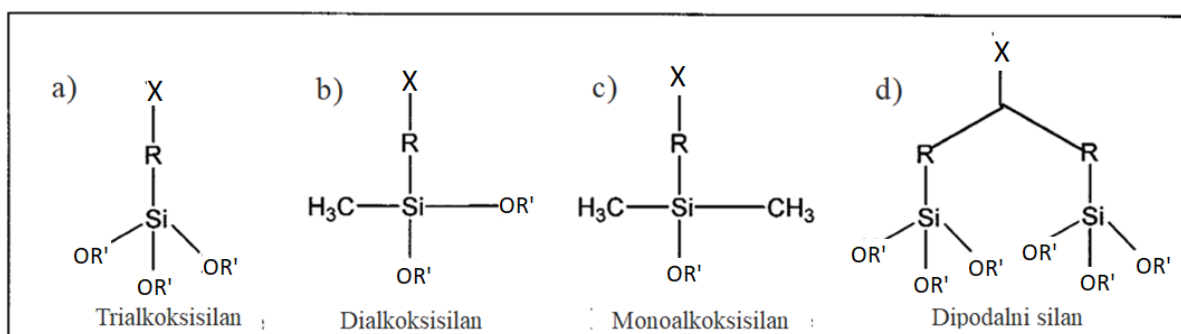
Slika 1. Strukturna formula molekule silana SiH_4

2.2. Silanska sredstva za vezivanje

Silanska sredstva za vezivanje imaju mogućnost stvaranja snažne kemijske veze između organskih i anorganskih materijala. Mogu se definirati kao materijali koji poboljšavaju kemijsku otpornost (posebno na vodu) veze na spoju dva različita materijala. Silanska sredstva za vezivanje su organosilani.⁵

Organosilani su spojevi koji sadrže barem jednu silicij-ugljik (Si-C) strukturnu vezu. Mogu se definirati kao hibridni organsko-anorganski spojevi čija je opća formula X-R-Si(OR')₃. Član X predstavlja nehidrolizirajući organski dio molekule koji može biti reaktivan (npr. amino, epoksi, glicidoksi, merkaptio i sulfidna, izocijanat, metakrilat i vinilna skupina) ili nereaktivan (npr. akil). Nasuprot tome, član OR' označava hidrolizirajuću skupinu kao što je alkoksi skupina (npr. metoksi, etoksi, izopropoksi) ili acetoksi skupina, koja može reagirati s različitim oblicima hidroksilnih skupina koje su prisutne u polimerima ili mineralnim punilima te oslobađaju alkohole (metanol, etanol, propanol) ili kiseline (octena kiselina). Navedene hidrolizirajuće skupine omogućavaju vezanje na organski ili anorganski supstrat. Nadalje, član R se definira kao razmakna skupina koja je arilni ili alkilni lanac (CH₂)_n pri čemu n može iznositi od 0 do 3.⁶

Opće strukture organosilana prikazane su na slici 2. Trialkoksi i dialkoksi silani (nakon hidrolize u silanolnu formu) mogu formirati višeslojne međufaze, dok monoalkoksisilani formiraju samo monoslojeve.⁷



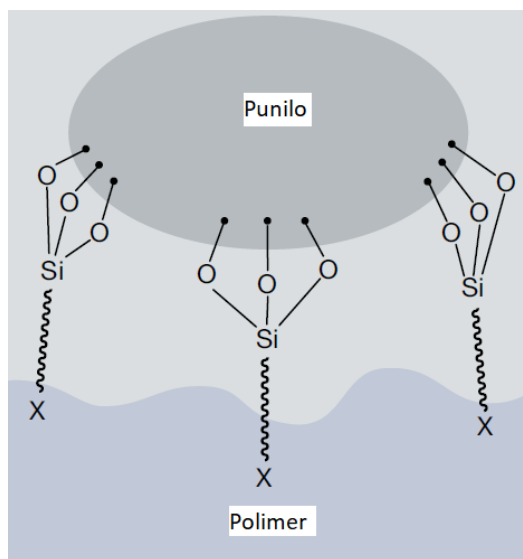
Slika 2. Opća struktura organosilana i dipodalnih silana: a) trialkoksisilan, b) dialkoksisilan, c) monoalkoksisilan, d) dipodalni silan⁷

U praksi se primjenjuju organofunkcionani silani koji posjeduju organsku i anorgansku reaktivnost u istoj molekuli. Zbog takve reaktivnosti organofunkcionalni silani služe kao mostovi između anorganskih ili organskih supstrata (kao što su minerali, punila, metali i celuloza) te organsko/polimernih matrica (kao što su guma, termoplasti ili termoseti). Stoga mogu značajno poboljšati adheziju između navedenih materijala.⁶

Organosilani imaju više područja primjene:⁶

1. Modifikacija površine

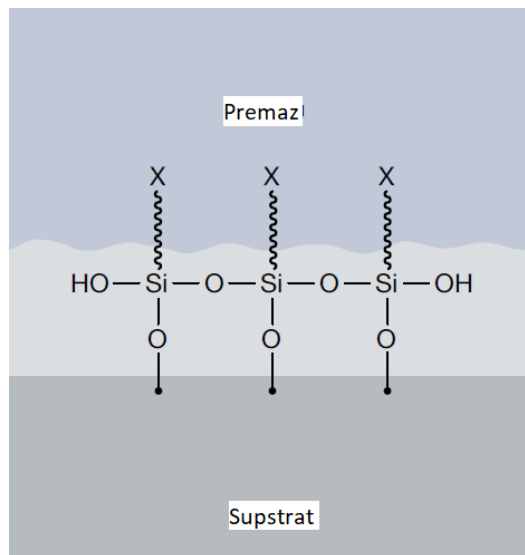
Modifikacija površine se teoretski provodi vezanjem monomolekularnog sloja, ali u praksi je moguće vezanje više monoslojeva. Organosilan kemijski modificira površinu, ali ne stvara film određenih mehaničkih svojstava. Služi za vezivanje organskih polimera na anorganske materijale. Najčešće se koriste kao učvršćivači u proizvodnji fibreglasa i pri povezivanju mineralnih punila s plastikom ili gumom (slika 3).



Slika 3. Modifikacija površine polimera⁸

2. Poboljšanje adhezije: aditivi i primeri

Organosilani su učinkoviti promotori adhezije kada se koriste kao integrirani aditivi ili primeri za boje, tinte, premaze, adhezive ili brtvila. Kao integrirani aditivi, moraju migrirati do međufaze između adhezivnog sloja i supstrata kako bi bili učinkoviti. Kao primer, silansko sredstvo za vezivanje se nanosi na anorganski supstrat prije nego se na njega veže željeni produkt (slika 4). Na površini supstrata se formira film adekvatnih mehaničkih svojstava. Koristeći pravi organosilan, slabo prijanjajuća boja, tinta, premaz, adheziv ili brtvilo može se pretvoriti u materijal koji će prijanjati na površinu čak i u otežavajućim okolišnim uvjetima (npr. visoka temperatura, uronjenost u vodu ili UV zračenje).



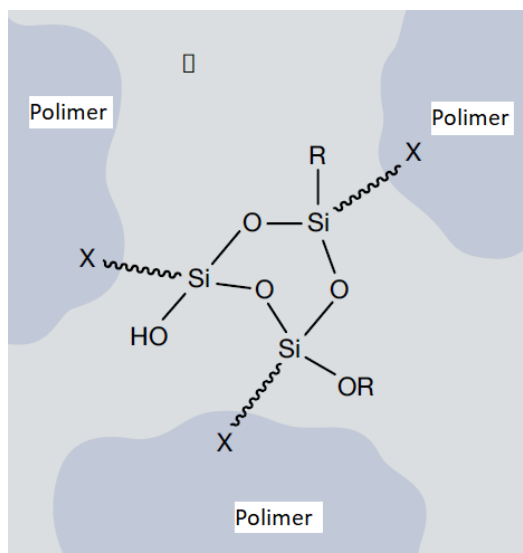
Slika 4. Poboljšanje adhezije između supstrata i premaza⁸

3. Disperzivno/hidrofobno sredstvo

Organosilani s hidrofobnim organskim grupama vezanim na silicij prenijet će taj isti hidrofobni karakter na hidrofilnu anorgansku površinu. Koriste se kao izdržljiva hidrofobna sredstva u gradnji betonom, uključujući izgradnju mostova. Također se koriste u anorganskim prašcima kako bi postali disperzivni u organskim polimerima i tekućinama. Uz sve navedeno, ujedno poboljšavaju učvršćivanje (reducirajući inhibiciju katalizatorom) i električna svojstva.

4. Sredstvo za umrežavanje

Organofunkcionalni alkoksisilani mogu reagirati s organskim polimerima, što rezultira vezanjem trialkoksilne grupe na glavni polimerni lanac (slika 5). Silan potom može dalje reagirati s vlagom kako bi umrežio silan u stabilnu trodimenzionalnu siloksanu strukturu. Ovaj mehanizam se koristi u umrežavanju polietilena s drugim organskim polimerima kao što su akrilati ili uretani, kako bi se pružila izdržljivost, otpornost na vodu te toplinska otpornost bojama i premazima.



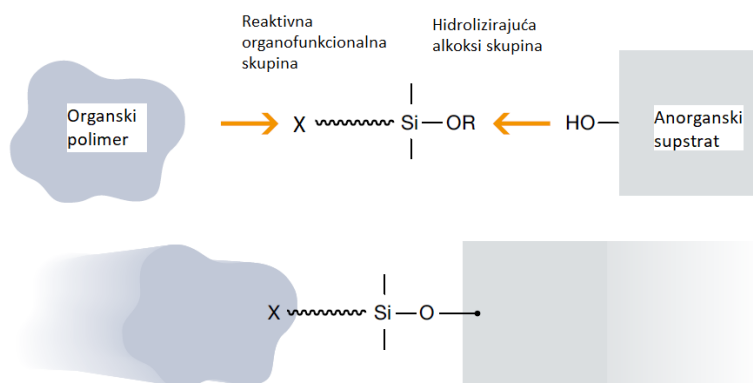
Slika 5. Umrežavanje polimera⁸

5. Druge primjene

Organosilani se koriste i kao hvatači vode (eng. *water scavengers*) u formulacijama osjetljivima na vlagu, kao blokirajuća sredstva u sintezi antibiotika i kao silikatni stabilizatori.

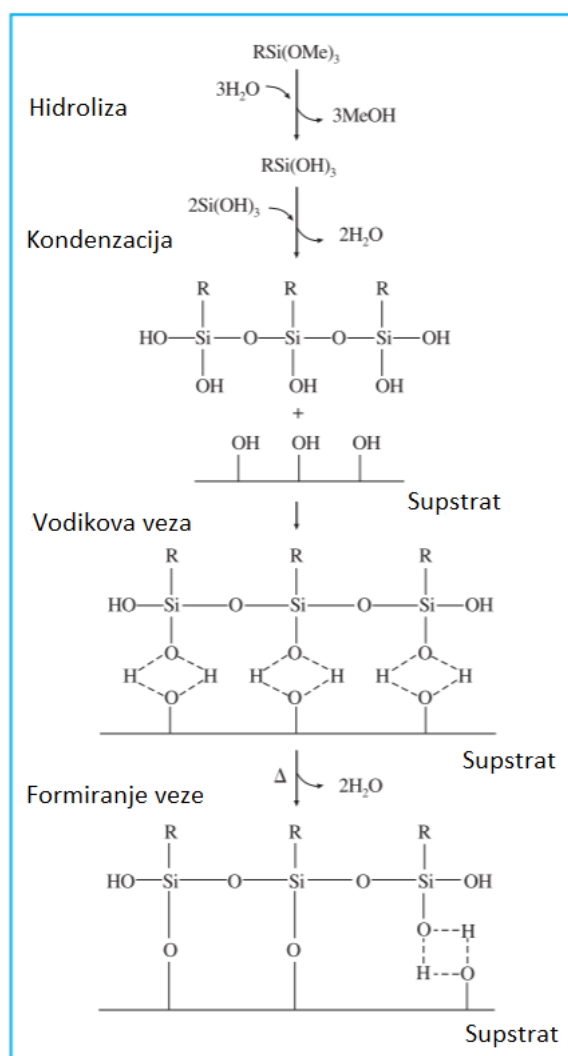
2.3. Modifikacija površinskih svojstava silanima

Organofunkcionalni silani najčešće služe kao molekularni mostovi između polimera i anorganskog materijala (slika 6). Izbor funkcionalne skupine X će ovisiti o prirodi organskog polimera. Vežanje na anorganski materijal je određeno načinom vežanja hidrolizirajućih alkoksi funkcionalnih skupina.⁸



Slika 6. Organofunkcionalni silani kao molekularni mostovi⁸

Na slici 7 je prikazano hidrolitičko taloženje silana na supstrat. Silanske alkoksi grupe hidroliziraju u prisutnosti vlage formirajući reaktivne silanole. Silanoli reagiraju sami sa sobom kako bi formirali oligomerne siloksane ili reagirali s anorganskim supstratom. Kako su hidroksilne skupine prisutne gotovo na svim mineralnim i metalnim površinama, silan će vjerojatno podleći reakciji kondenzacije te se vezati prvo vodikovim vezama s -OH skupinama na supstratu. Za vrijeme sušenja ili otvrdnjavanja će se vezati kovalentno pri čemu dolazi do gubitka vode.^{2,8}



Slika 7. Hidrolitičko taloženje silana na supstrat²

2.4. Kemijsko vezanje silana na polimere

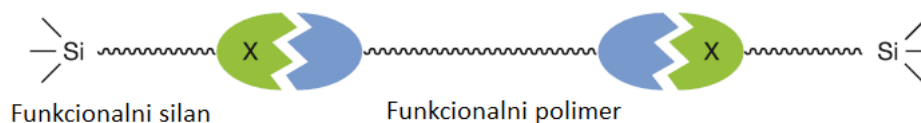
Određena funkcija i priroda organskog polimera će odrediti izbor silana kao i način na koji će se silan kemijski vezati na polimer.

Mehanizmi kojima se organosilani vežu na organske polimere su različiti ovisno o vrsti polimera. Najvažniji mehanizmi su: deaktivacija silanolnih skupina (eng. *endcapping*), radikalsko vezanje (eng. *radical grafting*) i kopolimerizacija.

Sve tri metode kao rezultat daju polimere modificirane silanima. Takvi polimeri mogu formirati stabilne siloksanske veze umrežavanjem preostalih silicijevih alkoksi grupa. Slično tome mogu se također vezati na punila ili ostale anorganske površine.⁸

1. Deaktivacija silanolnih skupina (eng. *endcapping*)

U ovom slučaju silanska organofunkcionalna skupina reagira s terminalnom funkcionalnom skupinom prekursora formirajući kovalentnu vezu, što je prikazano na slici 8.



Slika 8. Deaktivacija silanolnih skupina⁸

Izbor silana će ovisiti o polimeru. Sljedeće kombinacije su uobičajene:

- aminosilani + poliuretani s NCO skupinom
- aminosilani + akrilni/metakrilni polimeri
- izocijanatsilani + OH-polimeri (polieteri, poliesteri, poliuretani)
- amino- i epoksi/glicidoksisilani + epoksi smole kao prekursori
- aminosilani + fenolne smole kao prekursori

2. Radikalsko vezanje (eng. *radical grafting*)

Nezasićeni silani, kao vinil- ili metakriloksisilani, mogu se vezati na polimerni lanac reakcijom radikalskog vezanja (slika 9):

- vinilsilani + poliolefini
- metakriloksisilani + poliolefini
- metakriloksisilani + nezasićeni poliesteri



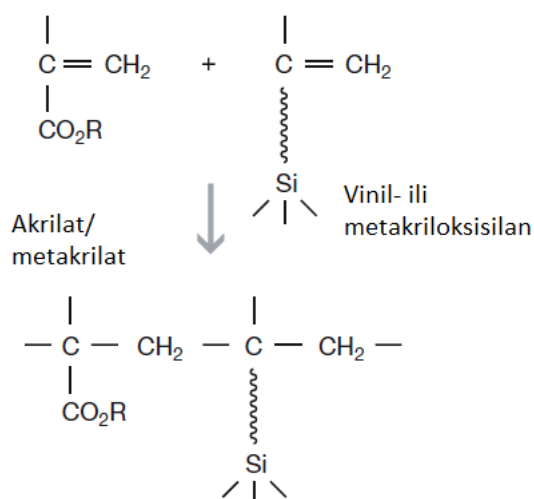
Slika 9. Radikalno vezanje⁸

3. Kopolimerizacija

Polimerizirajuće organofuncionalne skupine silana (metakriloksi- ili vinilsilan) su vezane na polimerni lanac tijekom proizvodnje polimera:

- metakriloksisilani + monomerni akrilati/metakrilati ili stiren
- vinilsilani + monomerni akrilati/metakrilati ili etilen/vinil acetat

Na slici 10 prikazana je reakcija kopolimerizacije.



Slika 10. Kopolimerizacija⁸

U tablici 1 su navedeni polimeri i organofunkcionalne skupine na koje se mogu vezati ovisno o svojoj prirodi.

Tablica 1. Kompatibilnost polimera i organofunkcionalnih silana⁸

Polimer	Organofunkcionalna skupina na silanu
Poliakrilat	Amino Epoksi Metakrilna Vinil
Butil guma, neopren, fenolna smola, poliamid, polieter, epoksi smola, melamin	Amino Epoksi
Poliester	Metakrilna
Poliiolefin	Amino Vinil
Polisulfid	Epoksi Vinil
Poliuretan	Amino Epoksi Izocijanatna
EPR, EPDM, SBR	Vinil, Merkapto

2.5. Nanošenje silana na površine

U praksi se nanošenje silana na površine provodi iz vodenih otopina alkohola. To je najjednostavnija metoda za pripremu silaniziranih površina. Otopina omjera 95 % etanol : 5 % voda se podesi na pH 4,5 – 5,5 dodatkom octene kiseline. Silan se dodaje uz miješanje na način da konačna koncentracija silana u otopini bude 2 %. Treba pričekati pet minuta kako bi došlo do hidrolize i formiranja silanola. Ispitivani uzorak se uroni u otopinu, lagano miješajući, i izvadi se nakon dvije minute. Ispiranjem s etanolom otklanjaju se suvišni materijali. Otvrđivanje silanskog sloja treba provoditi pet do deset minuta na 110 °C ili 24 sata na sobnoj temperaturi (relativne vlažnosti < 60 %). Između ostalih, ovaj postupak nanošenja silana je korišten u radu.⁹

2.5.1. Nanošenje silana na površinu polimera uz predobradu

U članku autora W. S. Gutowski, D. Y. Wu i S. Li¹⁰ korištena je „SICOR“ (eng. *Silane-on-CORona*) metoda za obradu površine polietilena niske gustoće (PE-LD). Proces se sastoji od dva koraka, gdje se uzorak prvo izloži izbijanju korone, a zatim se nanese organofunkcionalni silan. Nastajanje površinskih hidroksilnih skupina na površini polimera

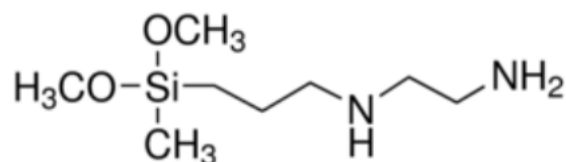
omogućava organosilanu stvaranje vodikovih ili kovalentnih veza s oksidiranom površinom polimera.

Poliiolefine, kao zasićene ugljikovodike karakterizira vrlo niska polarnost što ograničava njihovu upotrebu, većinom jer se na njih ne mogu vezati adhezivi, boje i tinte. Procesi koji se koriste za predobradu poliolefina su većinom oksidativni i uključuju kemijsku obradu, obradu plamenom, korona izbijanjem i plazmom.

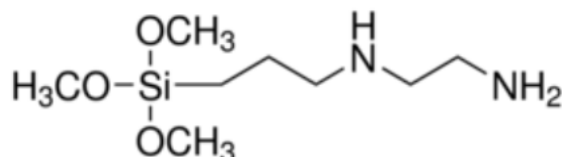
Vežanje kemijskih vrsta kao što su hidrosilne, eterske i karbonilne skupine na površinu polietilena je uobičajeno dovoljno kako bi se dobila površina koja je prikladna za vežanje odabranih adheziva ili boja. Potrebno je obraditi površinu polimera kako bi se optimirale interakcije na međufazi supstrat/adheziv ili supstrat/boja. Obrada plazmom je često korišten proces za ovu svrhu. Taj proces omogućava vežanje širokog spektra površinskih kemijskih vrsta na površinu polimera. No, najveća mana plazma postupka je visoka cijena i upotreba opreme za vakuum.

U brojnim slučajevima, neobrađeni polimerni materijali nisu pogodni za vežanje silana vodikovim ili kovalentnim vezama zbog odsutnosti potrebnih površinskih kemijskih funkcionalnosti. To se može riješiti oksidativnom obradom površine polimera kako bi se stvorila pogodna mjesta za vežanje, npr. OH, C=O, COOH, itd. koja mogu kemijski reagirati sa silanima.

U eksperimentima W. S. Gutowski, D. Y. Wu i S. Li¹⁰ korišteni su uzorci PE-LD debljine 150 μm . Prije upotrebe, svi uzorci su bili uronjeni u etanol preko noći kako bi se odstranili aditivi i površinske nečistoće nastale tijekom proizvodnje. Zatim su sušeni u peći na 40 °C tijekom 4 sata. Nakon obrade površine polimera korona izbijanjem nanešen je silan, N-[3(dimetoksimetilsilil)propil]etilendiamin, odnosno N-(β -aminoetil)- γ -aminopropildimetoksisilan (γ -APS) proizvođača Dow Corning (slika 11). Taj silan ima strukturu sličnoj silanu Dynasilan DAMO (slika 12), koji je korišten u ovom radu. Razlika je u tome što γ -APS ima dvije metoksi skupine, a Dynasilan DAMO ima tri metoksi skupine.



Slika 11. N-[3-(dimetoksimetilsilil)propil]etilendiamin, γ -APS¹¹



Slika 12. N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilendiamin, Dynasilan DAMO¹¹

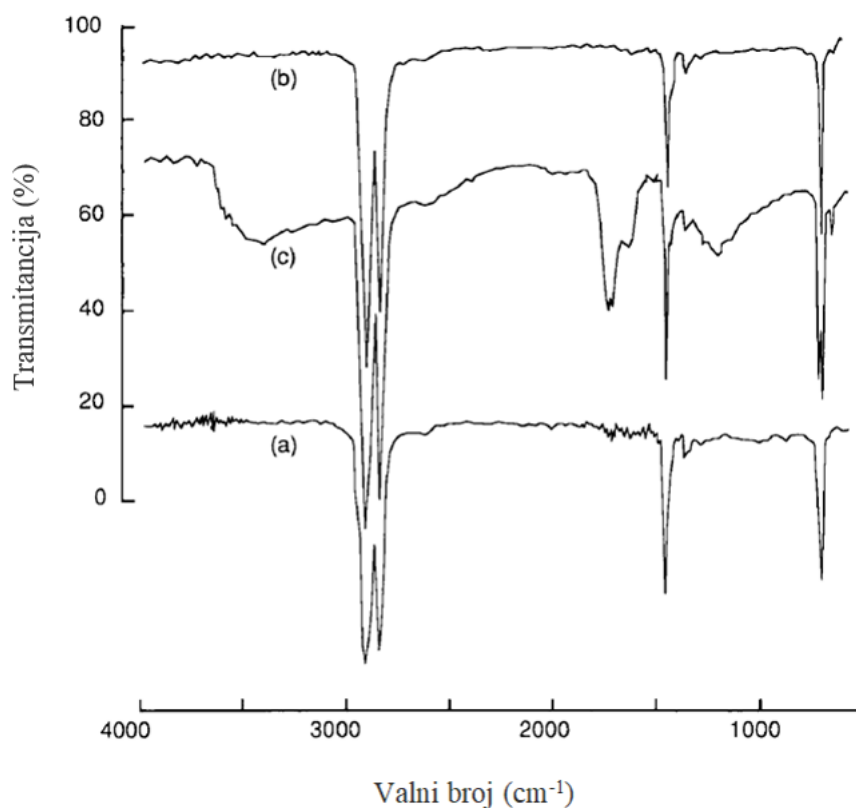
Za usporedbu su ispitivani uzorci bili obrađeni i plazma postupkom obrade.

Silan γ -APS je pripremljen na način da se prvo hidrolizirao u destiliranoj vodi u molnom omjeru 1:3 (silan/voda) tijekom 24 sata. Hidrolizirani silani su zatim razrijeđeni izopropanolom kako bi se dobile otopine koncentracija od 0,05 % do 1 %.

Uzorci PE-LD, neobrađeni ili obrađeni izbijanjem korone, bili su uronjeni u otopinu silana 30 sekundi, nakon čega su uzorci sušeni na zraku 30 minuta, a zatim u peći na temperaturi od 40 °C tijekom 4 sata. Nakon početnih eksperimenata izbačen je korak sušenja u peći jer nije bilo značajne razlike između uzoraka sušenih na zraku i onih sušenih u peći.

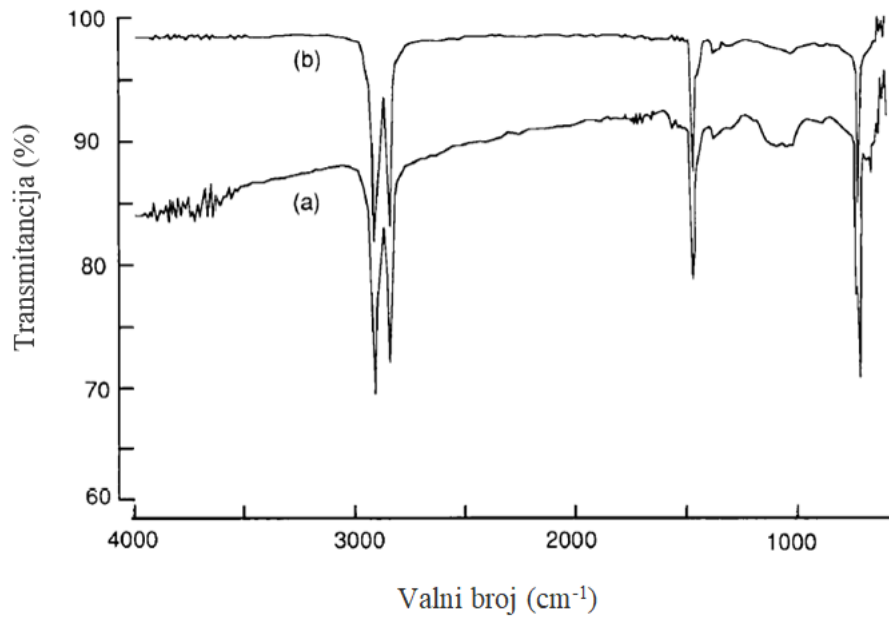
Nakon obrade korona izbijanjem ispitana je kemijska modifikacija PE-LD koristeći FTIR-ATR analizu. Uzorci su obrađeni korona izbijanjem visoke (755 mJ/mm²) i niske (8,7 mJ/mm²) energije. Značajne promjene na površini uzorka uočene su samo kod uzoraka tretiranih visokom energijom korona izbijanja (slika 13). Iz spektrograma tih uzoraka, vidljiva je apsorpcijska vrpca u području 3300 cm⁻¹ koja se uobičajeno pripisuje OH hidroksilnoj skupini. No, XPS (eng. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) analiza upućuje na to da se mala, ali primjetljiva, količina dušika također vezala na površinu polimera. Stoga je moguće da se široka vrpca na 3300 cm⁻¹ može pripisati ne samo isteznim vibracijama -OH vezanih vodikovim vezama, već i mješavini NH i NH₂. Iz istog razloga, vrpca na 1630 cm⁻¹ može se pripisati ili dvostrukim vezama (C=C) ili amino skupinama, NH₂. Drugi signal na 1720 cm⁻¹ je

karakterističan za karbonilnu skupinu (C=O), dok je apsorpcijska vrpca na 1200 cm^{-1} karakteristična za etersku funkcionalnu skupinu (C-O).



Slika 13. FTIR-ATR spektrogram PE-LD: a) neobrađen, b) obrađen korona izbijanjem niskog stupnja energije ($8,7\text{ mJ/mm}^2$), c) obrađen korona izbijanjem visokog stupnja energije (755 mJ/mm^2)¹⁰

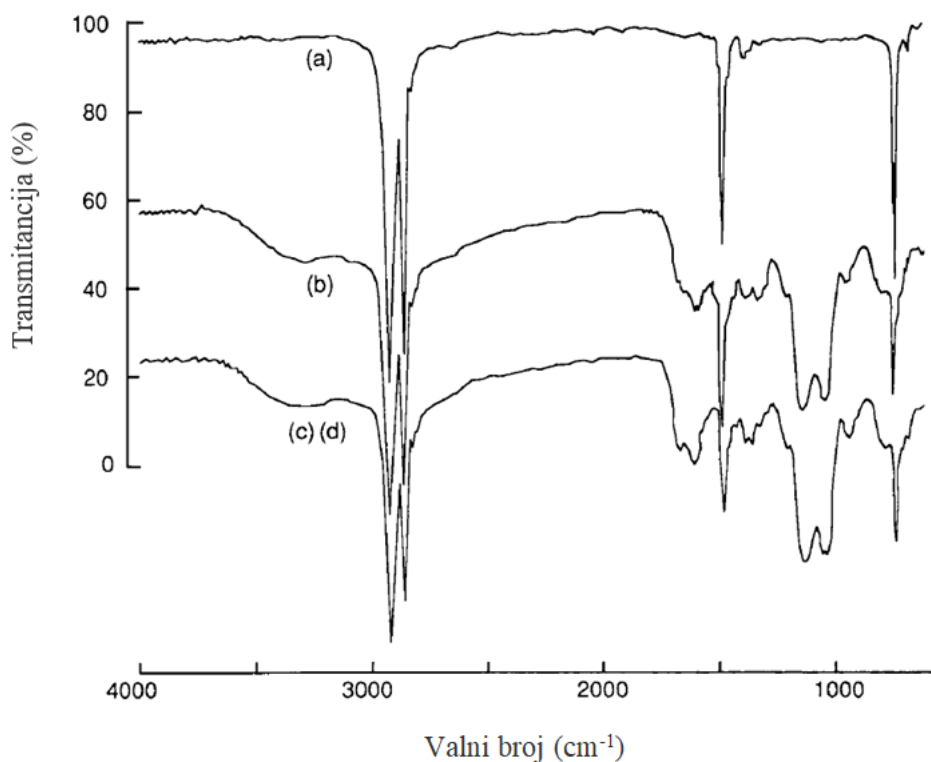
Površina PE-LD uzoraka koji nisu obrađeni korona izbijanjem, nije pogodna za vezanje silana kemijskim vezama zbog odsutnosti odgovarajućih kemijskih skupina na međufazi polimer-silan. Rezultati FTIR analize (slika 14) pokazuju kako se γ -APS silan vezao na neobrađenu površinu PE-LD kao fizikalno adsorbirani film koji se lako odstrani ispiranjem u vodi ili izopropanolu.



Slika 14. FTIR-ATR spektrogram PE-LD, koji je bio uronjen u 0,1 % otopinu γ -APS u izopropilnom alkoholu, bez predobrade polimera prije nanošenja silana: a) PE-LD s fizikalno adsorbiranim γ -APS, b) isti uzorak nakon ispiranja vodom ili izopropanolom¹⁰

Međutim, iz spektrograma b) na slici 14 može se primjetiti zadržavanje preostalog silana nakon ispiranja izopropanolom, na što ukazuje apsorpcijska vrpca blizu 1100 cm^{-1} karakteristična za Si-O-Si veze. Ta se pojava može objasniti rezultatima XPS analize koja pokazuje prisutnost male količine kisika u spektrogramu neobrađenog PE-LD. Vjerojatno je da se preostala količina silana adsorbirala kiselo-baznim interakcijama između molekula silana i molekulskih vrsta nastalih obradom površine kisikom.

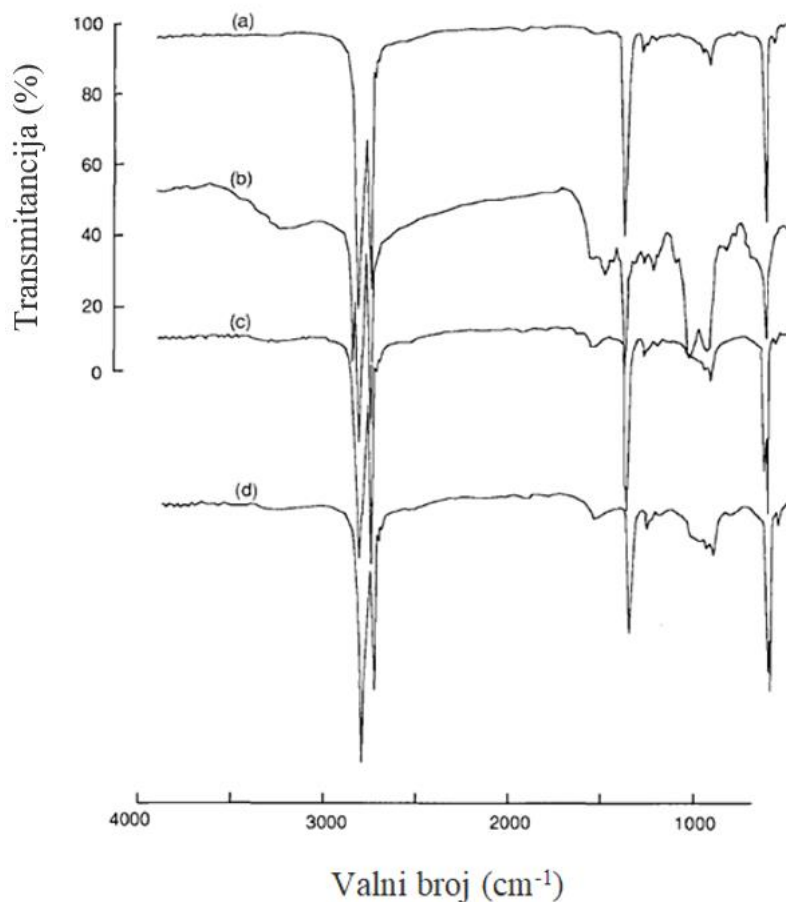
Na slici 15 su prikazani FTIR-ATR spektri PE-LD nakon „SICOR“ procesa silanizacije. Prvi spektrogram, b), je dobiven analizom uzorka odmah nakon silanizacije, dok je drugi spektrogram dobiven analizom istog uzorka nakon što je bio uronjen u izopropanol 1 tjedan (c) i 2 mjeseca (d). Iz slike 15 je vidljivo kako je spektrogram dobiven analizom uzorka odmah nakon silanizacije vrlo sličan spektrogramu dobivenom nakon što je uzorak bio uronjen u izopropanol tijekom 1 tjedna, odnosno 2 mjeseca. To pokazuje kako su molekule silana bile čvrsto vezane na površinu polimera kemijskim ili vodikovim vezama.



Slika 15. FTIR-ATR spektrogram PE-LD kojim se prikazuje uspješnost vezanja γ -APS na PE-LD nakon SICOR silanizacije: a) neobrađen PE-LD, b) SICOR silanizacija: obrada izbijanjem korone (755 mJ/mm^2) + 0,1 % γ -APS, c) kao u b) nakon 1 tjedna u izopropanolu, d) kao b) nakon 2 mjeseca u izopropanolu¹⁰

Široka vrpca koja se pojavljuje na 3300 cm^{-1} može se pripisati mješavini OH, NH i NH_2 istežnih vibracija vodikovih veza. Vrpca na 1590 cm^{-1} odgovara mješavini slobodnih primarnih NH veza, a ona na 1650 cm^{-1} se pripisuje aminskoj deformaciji akceptorskih amino grupa koje sudjeluju u vezanju vodikovim vezama. Odsutnost apsorpcijske vrpce karbonilne skupine na 1720 cm^{-1} može se objasniti nastajanjem vodikovih veza između karbonilnih skupina na površini polimera i amino i/ili hidroksilnih skupina hidroliziranih molekula silana. To dovodi do pomicanja vrpce s 1720 cm^{-1} , gdje je početno bila smještena, na 1650 cm^{-1} gdje se također pojavljuje aminska deformacija vezana vodikovim vezama. Izražene vrpce na 1130 cm^{-1} i 1035 cm^{-1} su karakteristične za siloksanški (Si-O-Si) polimer. Vrpca na 930 cm^{-1} se pripisuje istežanju SiO od silanola.

Na slici 16 je prikazan sprektrogram PE-LD obrađenog korona izbijanjem i silanom u istim uvjetima, koji je potom bio uronjen u vodu u periodu od 1 tjedna i 2 mjeseca.



Slika 16. FTIR-ATR sprektrogram PE-LD silanziranog s γ -APS nakon uranjanja u vodi: a) neobrađeni, b) SICOR silanizacija: obrada izbijanjem korone (755 mJ/mm^2) + 0,1 % γ -APS, c) kao u b) nakon 1 tjedna u vodi, d) kao u b) nakon 2 mjeseca u vodi¹⁰

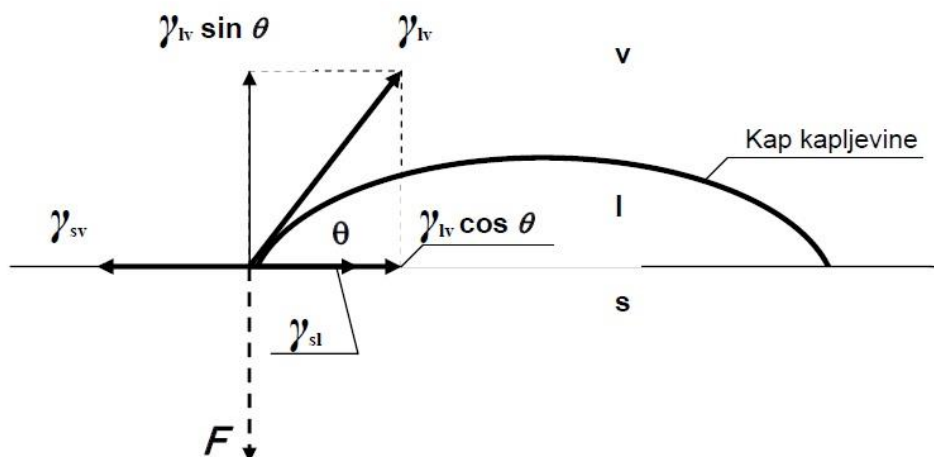
Usporedba spektrograma uzorka odmah nakon silanizacije i spektrograma nakon uronjenosti u vodu ukazuje na promjenu kemijskih svojstava površine uzrokovane zbog duge izloženosti vodi (spektrogram c) i d)). Razlike između netom silanzirane površine PE-LD i polimera koji je staren u vodi mogu se objasniti uklanjanjem silana vodom, koji je vezan vodikovim vezama na kisikom obrađenu površinu polimera preko -OH skupina ili NH₂ skupina, koje nisu bile uklonjene polarnim izopropanolom. Ovaj fenomen se dokazuje nestankom vrpce na 1035 cm^{-1} i 1130 cm^{-1} . Dvije apsorpcijske vrpce na 1190 cm^{-1} i 1135 cm^{-1} koje nisu odstranjene vodom

pripisuju se kemijski vezanom silanu ili Si-O-Si oligomeru vezanim vodikovim vezama, koji je nastao kondenzacijom hidroliziranog metoksi silana. Druga apsorpcijska vrpca na 930 cm^{-1} koja nije odstranjena vodom se pripisuje SiOH. Odsutnost karbonilne skupine na 1720 cm^{-1} koja je početno prisutna u uzorku koji je obrađen samo korona izbijanjem (slika 13, spektar c)) zajedno s prisutnosti vrpce na 1650 cm^{-1} u spektrogramu uzorka koji je staren u vodi nakon silanizacije (slika 16, spektri c) i d)) može se interpretirati kao premještanje vrpce s 1720 cm^{-1} na 1650 cm^{-1} kao rezultat formiranja vodikovih veza između karbonilnih skupina polimerne površine i amino i/ili hidroksilnih skupina molekula silana. Signal na 1590 cm^{-1} , koji se može pripisati primarnom ili sekundarnom aminu, je također nestao nakon uranjanja u vodi, dok apsorpcijska vrpca amino skupine, koja je snažno vezana vodikovim vezama na 1650 cm^{-1} , ostaje nepromijenjena. Iz svega navedenog, pretpostavlja se kako silanski slojevi na površini oksidiranog i silaniziranog PE-LD sadrže ujedno i fizikalno i kemijski adsorbirani silan. Fizikalno adsorbirane molekule silana koje su početno bile vezane za vanjske slojeve silanske međufaze su odstranjene s površine ispiranjem s vodom, dok se kemijski adsorbirani silan zadržao na površini.

2.6. Metode ispitivanja

2.6.1. Kontaktni kut i slobodna površinska energija

Međupovršinama krutina-tekućina, krutina – zrak ili tekućina – zrak može se pripisati napetost površine ili slobodna energija površine (eng. *solid liquid* γ_{sl} , *solid – vapour* γ_{sv} , *liquid – vapour* γ_{lv}). Povučemo li tangentu s rubom kapi iz točke gdje se sastaju sve tri faze tada će s površinom krutine tangenta zatvarati kut koji se naziva kontaktni kut, θ , što je prikazano na slici 17. Kap tekućine koju ispustimo na krutu površinu širit će se po njoj do poprimanja ravnotežnog oblika uz definirani kut, θ . Suma sila na graničnim površinama krutina-tekućina (γ_{sl}), krutina – zrak (γ_{sv}) i tekućina – zrak (γ_{lv}) će u stanju ravnoteže biti jednaka 0. Sa suprotnom i jednakom adhezijskom silom F uzrokovanom površinskom energijom krutine uravnotežena je normalna komponenta $\gamma_{lv} \sin\theta$ kako je prikazano na slici 17.



Slika 17. Kut kvašenja i sile površinskih napetosti između faza: zrak, v, tekućina, l, i krutina, s¹²

Prema slici 17 može se zaključiti da su sile površinske napetosti u ravnoteži kada je:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

kako opisuje **Youngova jednadžba** (1), gdje je γ_{sv} – slobodna međupovršinska energija krutina – plin, γ_{sl} – slobodna međupovršinska energija krutina – tekućina, γ_{lv} – slobodna međupovršinska energija tekućina-plin. Iz Youngove jednadžbe proizlazi $\cos \theta$.

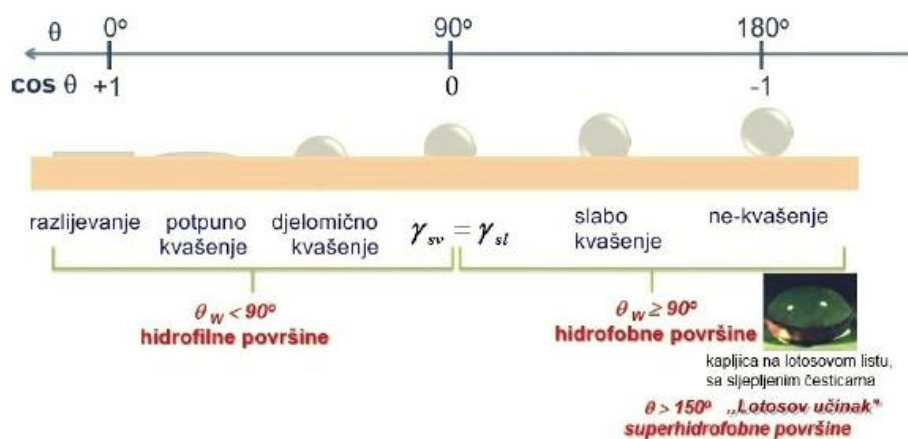
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2)$$

Kontaktni kut kapljevine s nekom površinom je mjera kvašenja neke krutine s kapljevnom. Tekućina koja je smještena na supstrat, u ovom slučaju polimerni materijal, pokazat će tendenciju da ostane kao kap s ograničenim područjem kontakta ili će se razliti i pokriti krutu površinu ovisno o afinitetu prema krutoj površini.^{13,14}

Parametar S predstavlja mjeru kvašenja površina, a izražava razliku između slobodne energije krutine, koja je u dodiru s parama i krutine na kojoj se nalazi tanki sloj kapljevine. Opisujemo ga jednadžbom:

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (3)$$

Ako je parametar pozitivan ($S > 0$) prisutan je fenomen kvašenja, a ako je negativan ($S < 0$) prisutan je fenomen ne-kvašenja.¹⁵



Slika 18. Karakterizacija površine prema iznosu kontaktnog kuta testne kapljevine θ ¹⁵

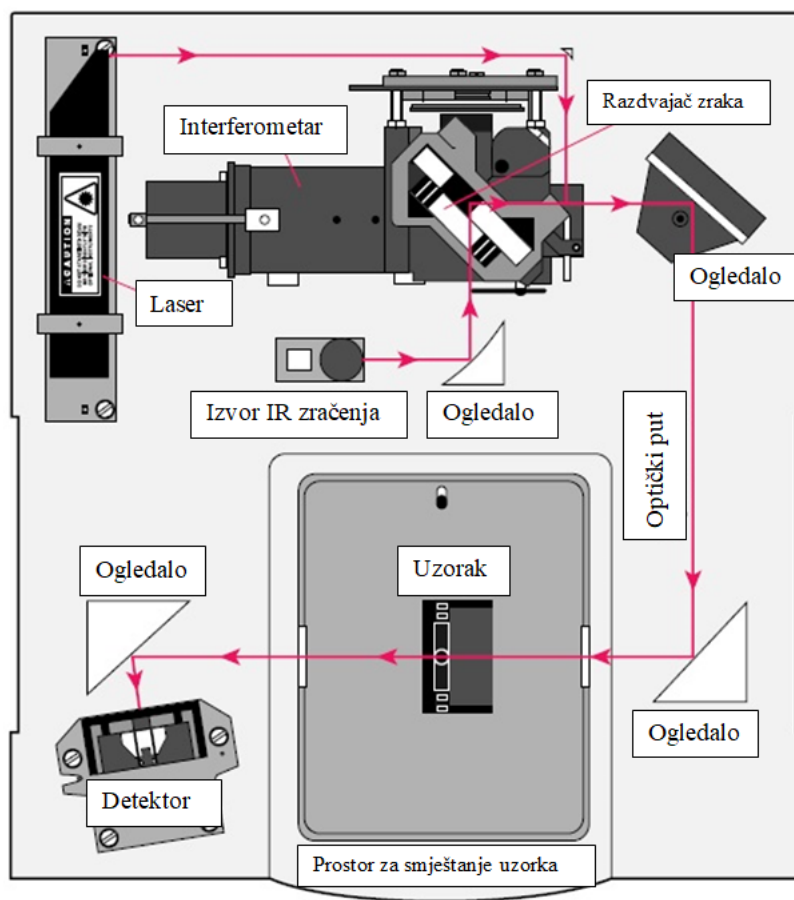
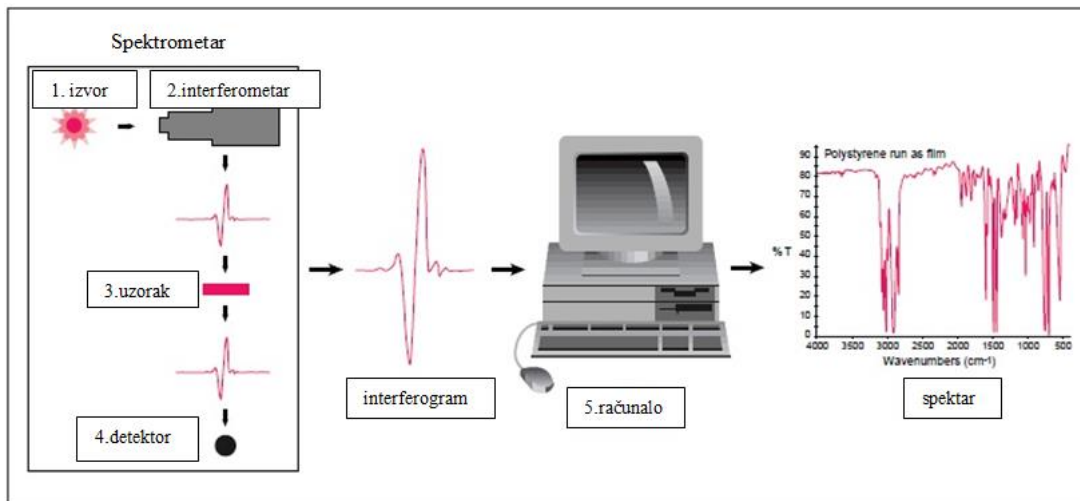
Na slici 18 je prikazana karakterizacija površine prema iznosu kontaktnog kuta testne kapljevine. Ako je kontaktni kut vode s površinom manji od 90° , površinu smatramo hidrofilnom jer su sile interakcije između vode i površine približno jednake. Ako se voda širi po površini i ako je kontaktni kut s podlogom manji od 10° , površinu smatramo superhidrofilnom. Uvjet je da površina ne upija vodu i da se ne otapa u vodi ili da ne stupa u reakciju s vodom. Povećavanjem hidrofobnosti povećava se kontaktni kut kapljica vode s površinom. Površine koje imaju kontaktni kut veći od 90° smatramo hidrofobnim površinama. Kontaktni kut može biti i iznad 150° , a takve površine opisujemo kao superhidrofobne i pripisujemo im pojam "lotosov učinak". Te površine su samočisteći materijali i imaju svojstvo ne-kvašenja.²

2.6.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala

Pomoću infracrvene spektroskopije, IR (eng. *infrared spectroscopy*) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, FTIR (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*) možemo dobiti informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama. Elektromagnetsko infracrveno zračenje dijeli se u tri područja: daleko ($400\text{ cm}^{-1} - 10\text{ cm}^{-1}$), srednje ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$) i blisko ($14285\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$) infracrveno područje. Apsorpcija elektromagnetske energije odgovara energijama vibracija u molekulama. Ako postavimo uzorak u infracrveni spektrometar i izložimo ga infracrvenom zračenju raznih valnih duljina, on će apsorbirati zračenje one valne duljine koje odgovara određenoj energiji vibracije u molekulama.¹⁶ No, da bi došlo do pojave apsorpcije atomi i molekule

u uzorku moraju titrati (titranje električnog dipolnog momenta) s frekvencijama u IR dijelu elektromagnetskog spektra. Npr. slobodni atomi ne emitiraju infracrveno zračenje.¹⁷ Najvažnije područje za IR spektroskopiju je od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Tipični infracrveni spektroskopi u tom području bilježe temeljne molekularne vibracije koje obuhvaćaju promjenu duljine veze tj. rastezanje veze (eng. *stretching*) i promjenu kuta između veza tj. savijanje veze (eng. *bending*). Određene skupine atoma u molekuli pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce većinom u približno istom području frekvencija (tzv. frekvencija skupina) iako se nalaze u različitim spojevima. Na tom principu bazira se interpretacija IR spektra. Ovisno o tipu frekvencije skupine, IR područje sastoji od četiri područja: X-H rastezanje ($4000\text{ cm}^{-1} - 2500\text{ cm}^{-1}$), rastezanje trostruke veze ($2500\text{ cm}^{-1} - 2000\text{ cm}^{-1}$), područje dvostruke veze ($2000\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$) i područje 'otiska prsta' ($1500\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$). Svaki organski spoj ima karakterističan spektar u području otiska prsta (eng. *fingerprint*), koji ne pokazuje ni jedna druga supstanca. Nepoznati spoj uspoređuje se sa spektrom poznate molekule i tako se identificira.

Refleksijske tehnike koriste se kao dodatak osnovnom instrumentu. Postoje dvije vrste mjerenja refleksije. To su mjerenja unutarnje refleksije, tehnikom tzv. prigušene totalne refleksije (ATR, eng. *Attenuated Total Reflectance*) i mjerenja vanjske refleksije: zrcalne refleksije i difuzne refleksije.¹⁸ Danas se uglavnom koriste instrumenti za infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (slika 19), FTIR, zbog bržeg snimanja i bolje rezolucije u odnosu na IR spektroskopiju. FTIR omogućuje snimanje spektra cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Izvor svjetlosti je polikromatski za razliku od IR kod kojeg se kao izvor svjetlosti koristi monokromatska zraka. Do interferencije za određene frekvencije dolazi se mijenjanjem optičkog puta svjetlosti. Fourierovom transformacijom može se dobiveni interferogram kao funkcija pomaka preračunati u klasični infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije, odnosno valnog broja.¹⁹



Slika 19. Shema FTIR spektrometra.²⁰

3. Eksperimentalni dio

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj silana na površinska svojstva odabranih polimera. Tijekom provedbe eksperimenata težilo se postići vezanje tankog sloja silana na površinu polimera, čime bi površina polimera postala hidrofobna. Ispitivani polimeri se također koriste za proizvodnju mikroreaktora pomoću 3D printera. Razlog provedbe ovih eksperimenata je bio i povećanje učinkovitosti enzimskih reakcija koje se provode u mikroreaktorima. Učinkovitost procesa je smanjena zbog prodiranja tekućine kroz površinu polimera prilikom prolaska kroz kanale mikroreaktora. Vezanje sloja silana na površinu bi trebalo onemogućiti prodiranje i zadržavanje tekućine.

3.1. Materijali

3.1.1. Polimerni materijali

Za provedbu eksperimenata koristili su se sljedeći polimeri: polietilen visoke gustoće (PE-HD) i polietilen niske gustoće (PE-LD), polilaktid (PLA), te akrilonitril/butadien/stiren (ABS).

Na tehničkoj vagi izmjerena je potrebna masa (16 g-18 g) granula polimera PE-HD (DOW), PE-LD 150E (DOW), PLA 4043 D (NatureWorks), Magnum ABS (TRINSEO). Izvagane granule polimera su stavljene u kalup, a potom su prešane u hidrauličkoj preši FONTUNE (slika 20). Granule polimera se pri visokom tlaku i temperaturi (180 °C) tale te tako nastaje tanka polimerna pločica. Nakon što se polimerna pločica ohladila u hidrauličkoj preši DAKE (slika 21), pomoću skalpela se izrezala na trakice. Na svaki uzorak polimera napisan je broj uzorka i naziv silana.



Slika 20. Hidraulička preša FONTUNE



Slika 21. Hidraulička preša DAKE

Polietilen je žilav material, kojeg karakterizira voskast izgled, nepotpuna prozirnosti i veliki modul elastičnosti. Porastom gustoće povećavaju se i modul elastičnosti, prekidna čvrstoća, krutost, tvrdoća i kemijska postojanost, a smanjuje se udarna žilavost i propusnost za

plinove. Morfološki se sastoji od kristalnih i amornih područja, a o njihovu udjelu ovise i mehanička svojstva.

$n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ Reakcija dobivanja polietilena

Polietilen visoke gustoće, PE-HD

Polietilen visoke gustoće ima linearnu strukturu i pravilnu građu. Glavni lanac je manje granatosti i zato veće kristalnosti i veće gustoće. Dobiva se niskotlačnim postupkom (koordinativnom polimerizacijom), uz tlak do 100 bara i temperaturu od 60 °C do 180 °C.

Svojstva PE-HD: semikristalan polimer, gustoća 0,96 g/cm³ – 0,98 g/cm³, temperatura taljenja 125 °C – 135 °C, temperatura mekšanja 110 °C, tvrd, žilav i čvrst materijal. Koristi se za izradu folija, različite ambalaže, dječjih igračaka.

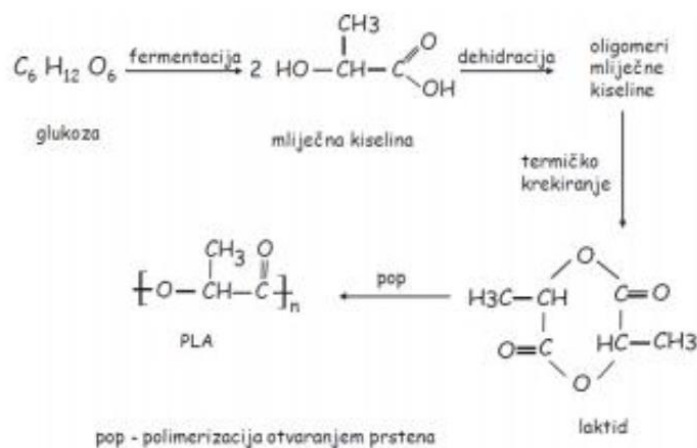
Polietilen niske gustoće, PE-LD

Polietilen niske gustoće ima razgranatu strukturu (manja kristalnost i manja gustoća) i amorfne je građe. Proizvodi se visokotlačnim postupkom (radikalnom polimerizacijom), uz tlak 1500 bara do 3000 bara i temperaturu oko 200 °C.

Svojstva PE-LD: gustoća 0,915 g/cm³ – 0,945 g/cm³, temperatura taljenja 110 °C – 120 °C, temperatura mekšanja 85 °C – 87 °C, staklište -60 °C, elastičan materijal. Upotrebljava se za izradu različite ambalaže.^{21,22}

Polilaktid, PLA

Polilaktid je biorazgradljivi termoplastični poliesterski spoj dobiven od obnovljivih polaznih izvora (kukuruzni škrob, šećerna trska). Nastaje kondenzacijskom polimerizacijom biomonomera mliječne kiseline, što je prikazano na slici 22.²³



Slika 22. Sinteza PLA²⁴

Svojstva PLA: gustoća 1,25 g/cm³, temperatura taljenja 157 °C – 170 °C. Koristi se u proizvodnji vrećica, filmova i boca.^{25,26}

Akrilonitril/butadien/stiren (ABS)

Akrilonitril/butadien/stiren (ABS) je amorfni polimer. Nastaje radikalskom polimerizacijom (slika 23) emulzije ili mase iz monomera akrilonitrila, stirena i butadiena.²⁷



Slika 23. Radikalska polimerizacija kojom nastaje ABS iz monomera stirena, akrilonitrila i budadiena²⁸

Svojstva ABS-a: gustoća 1,04 g/cm³, temperatura taljenja 190 °C – 270 °C. Otporan je na toplinu i udar. Zbog monomera stirena je moguće prerađivati ABS, akrilonitril osigurava krutost, a butadien čvrstoću polimera. Primjenjuje se u izradi igraćaka, telefona, u automobilskoj industriji itd.^{27,29}

3.1.2. Silani

U ovom radu korišteni su silani Dynasilan DAMO, SIVO 160, SIVO 214 te 6490 proizvođača Evonik, 1H,1H,2H,2H-perfluorooktildimetilklorosilan proizvođača abcr GmbH (PFODMCS) za prva četiri seta ispitivanja. Erdal Water Stop proizvođača Werner & Mertz, Bama Power Protector proizvođača S.C. Johnson Bama GmbH, Rain-X Rain Repellent proizvođača Rain-X, te Anti Aqua proizvođača Steuber GmbH su korišteni za peti set ispitivanja.

Dynasilan DAMO je diamino funkcionalni silan koji omogućava bolju adheziju između organskih polimera (duromera, plastomera i elastomera) i anorganskog materijala (staklo, metali, punila). Upotrebljava se za obradu površina u obliku premaza za staklo i metale, u brtvilima i ljepilima, u temeljnim premazima ili aditivima. Ova vrsta silana koristi se za predobradu punila i pigmenta ili kao dodatak u bojama i premazima (poboljšanje adhezije na supstratu). Upotrebom Dynasilana DAMO postiže se poboljšanje svojstava proizvoda kao što su vlačna čvrstoća, udarna čvrstoća, modul elastičnosti, fenomen kvašenja i otpornost na koroziju.³⁰

Dynasilan SIVO 160 se svrstava u silanske sustave na osnovi vode čija se primjena temelji na sol-gel postupku, a koristi se za pripremu premaza koji se nanose na anorganske površine. Upotrebljava se u proizvodnji premaza za metalne površine. Formulacije proizvoda mogu se primijeniti za staklo, keramiku, nehrđajuće čelike, cink, aluminij i magnezij. Dynasilan SIVO 160 koristi se kao aditiv kod pripreme različitih premaza zbog svoje bifunkcionalne prirode. Poboljšava adheziju između premaza i supstrata (metalna, staklena ili keramička površina). Proizvod se snažno veže za metal preko reaktivnih silanolnih skupina, koje mogu stupati u reakcije s velikim izborom organskih materijala pomoću svojih organofunkcionalnih skupina. Molekulska masa je prilagođena za poboljšanje svojstva sredstava za kvašenje, čime se homogenizira nanese površinski sloj.³¹

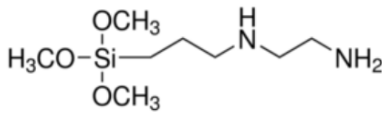
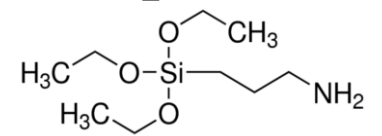
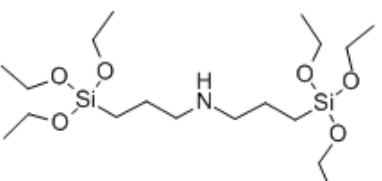
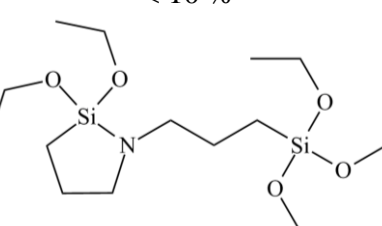
Dynasilan SIVO 214 je aminofunkcionalni silan koji poboljšava adheziju između polimera (duromera, plastomera i elastomera) i anorganskih materijala (npr. staklo, metali i punila), te djeluju kao sredstva za modifikaciju površine i kemijski modifikator tvari. Primjenjuje se za obradu staklenih vlakana, poboljšanje adhezije premaza na metalima i kod obrade mineralnih punila za izolacijske materijale. Koristi se kao aditiv u pripremi fenolnih i melaminskih smola te kod brtvila i ljepila. Upotrebom Dynasilana SIVO 214 postiže se

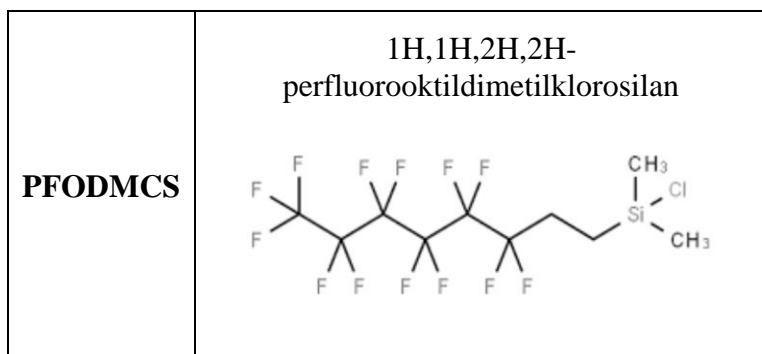
poboljšanje svojstava proizvoda (vlačna čvrstoća, modul elastičnosti, otpornost na koroziju, električna svojstva). Prilikom obrade poboljšavaju se svojstva kao što su adhezija, disperzija punila i reološka ponašanja (smanjenje viskoznosti).³²

Dynasilan 6490 je oligomerni siloksan koji sadrži metoksilnu i vinilnu skupinu. Može se opisati kao bezbojna i bezmirisna kapljevina niske viskoznosti. Osigurava bolju povezanost između anorganskih punila (kaolin) i polimera (EPDM, PE). Visoko vrelište Dynasilan 6490 omogućuje sigurnije rukovanje tijekom obrade. Tijekom hidrolize količina otpuštenog metanola (VOC) je znatno smanjena u odnosu na monomerne vinilne silane što pogoduje zaštiti okoliša. Proizvodnja kabela je jedna od glavnih područja primjene za mineralna punila, ali se mogu koristiti i u drugim aplikacijama kao što su punila i pigmenti u premazima. Dynasilan 6490 omogućava poboljšanu disperziju punila i kemijsku otpornost. Spojevi u koje se dodaju silani imaju dobar odnos između prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja, te su otporni na habanje.³³

U tablici 2 se nalazi kemijski sastav silana korištenih u prva četiri seta ispitivanja. Prikazane su samo kemijske formule silana koje su bile poznate iz sigurnosno-tehničkih listova dobivenih od proizvođača (Evonik, abcr GmbH). Strukturne formule su preuzete s interneta.¹¹

Tablica 2. Kemijski sastav silana korištenih za prva četiri seta ispitivanja

SILANI	FORMULA ¹¹
DAMO	<p>N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilendiamin</p> 
SIVO 214	<ul style="list-style-type: none"> • 3-aminopropiltrioksisilan ≥ 20 %  <ul style="list-style-type: none"> • bis(trietoksisililpropil)amin < 20 %  <ul style="list-style-type: none"> • 1-(3-(trietoksisilil)propil)-2,2-dietoksi-1-aza-2-silaciklopentan < 10 % 
6490	<ul style="list-style-type: none"> • vinilna skupina -CH=CH₂ • metoksi skupina -OCH₃ • siloksanska skupina Si-O-Si



Erdal Water Stop je sprej za impregnaciju s formulom za dugotrajnu zaštitu obuće i odjeće te vanjske opreme od kože, tekstila i antilopa. Prikladan je i za proizvode s prozračnim membranama. Pruža pouzdanu i dugotrajnu zaštitu od vlage i prljavštine te produžava vijek trajanja materijala.³⁴

Bama Power Protector je također sprej za impregnaciju koji sadrži nanočestice koje prodiru dublje u materijal i tamo se dulje zadržavaju. Pruža zaštitu od vlage i prljavštine za gotovo sve vrste materijala. Npr. koža, antilop, tekstil i drugi materijali.³⁵

Rain-X Rain Repellent se koristi za tretiranje automobilskog stakla kako bi postalo hidrofobno. Tijekom vožnje vjetar odnosi kapljice kiše s automobilskog stakla. Rain-X Rain Repellent poboljšava vidljivost jer odbija kišu, susnežicu i snijeg. Također poboljšava vidljivost u svim vremenskim uvjetima, sigurnost i udobnost pri vožnji. Pomaže pri lakom uklanjanju mraza, leda, soli, blata i kukaca.³⁶

Anti Aqua je vodoodbojno sredstvo koje se također koristi za tretiranje automobilskog stakla. To je reflektirajuće sredstvo koje zatvara mikropore i stvara transparentni sloj koji odbija vodu i prljavštinu. S vjetrobranskog stakla i kaciga odbija vodu uz pomoć vjetra. Koristan je za tuševe, staklene stolove i staklenokeramičke površine.

3.2. Nanošenje silana na površinu polimera

Prvi set ispitivanja proveden je na tri različita načina:

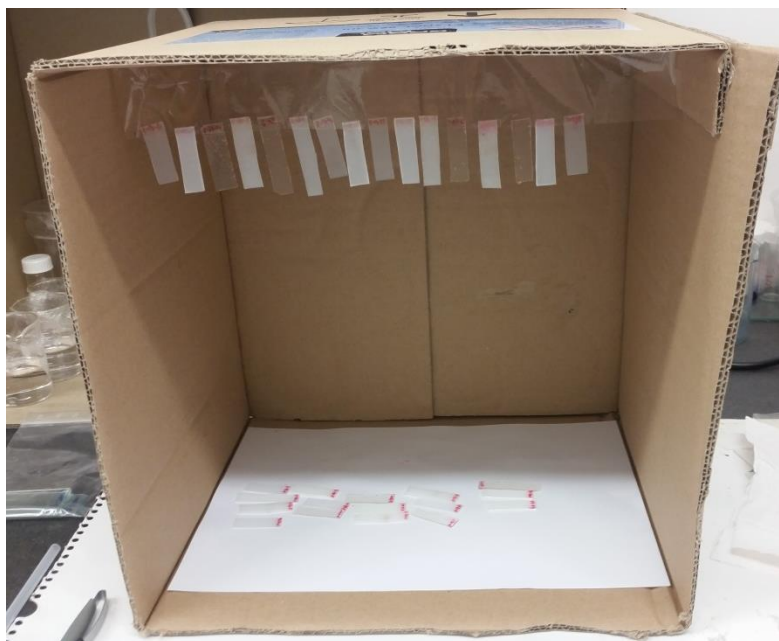
1. Provlačenje uzoraka kroz oksidirajući plamen kao način predobrade te uranjanje u čiste silane
2. Uranjanje neobrađenih uzoraka u otopinu silana omjera 50 % silan : 50 % voda
3. Uranjanje neobrađenih uzoraka u otopinu silana omjera 2 % silan : 98 % etanol

Uzorci su bili uronjeni u silane/otopinu silana 30 sekundi, a zatim ostavljeni da se suše na sobnoj temperaturi kako je prikazano na slici 24.



Slika 24. Viseći uzorci polimera prilikom sušenja na sobnoj temperaturi

Drugi set ispitivanja proveden je uranjanjem neobrađenih uzoraka u otopinu silana omjera 2 % silan : 98 % etanol. No, ovaj put su uzorci bili uronjeni u otopinu silana 2 minute što je dalo nešto bolje rezultate. Također, jedan dio uzoraka je visio, dok je drugi dio bio položen (slika 25).



Slika 25. Viseći i položeni uzorci polimera prilikom sušenja na sobnoj temperaturi

Treći set ispitivanja je proveden prema uvjetima preuzetim iz literature.⁹ Dodatkom octene kiseline 96 % etanolu njegov je pH podešen na 5. Silan je dodan uz miješanje na magnetnoj miješalici tako da konačna je koncentracija silana u otopini bila 2 %. Otopina je ostavljena 5 minuta na miješalici kako bi došlo do hidrolize i formiranja silanola. Neobrađeni ispitivani uzorci su bili uronjeni u takve otopine 2 minute nakon čega su isprani etanolom. Ostavljeni su da se suše na sobnoj temperaturi. Jedan dio uzoraka je visio, a drugi je bio položen. Isti postupak je ponovljen s predobradom uzoraka, tj. provlačenjem kroz oksidirajući plamen. Međutim, nije bilo značajne razlike u rezultatima mjerenja.

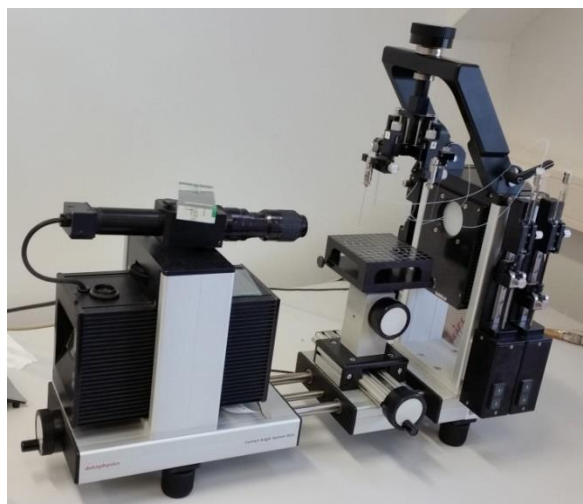
Četvrti set ispitivanja je proveden na način da je dodatkom octene kiseline 96 % etanolu pH podešen na 4,9. Zatim su se pripremile tri otopine silana uz miješanje na magnetnoj miješalici tako da konačna je koncentracija silana u otopinama bila 2 %, 5 % i 10 %. Uzorci su bili uronjeni u otopine silana na 2 minute i na 5 minuta. Zatim su prema uputama preuzetim iz literature⁹ stavljeni na sušenje u peć na 10 minuta pri 110 °C. Ispitivanja su provedena samo na PE-LD i na PE-HD uzorcima. Mjerenja kontaktnog kuta bilo je moguće provesti samo na PE-HD uzorcima budući da su se PE-LD uzorci deformirali utjecajem topline.

Za peti set ispitivanja su korištena nova sredstva (Erdal Water Stop, Bama Power Protector, Rain-X Rain Repellent, Anti Aqua). Uzorci polimera su bili obrisani izopropanolom kako bi se uklonile moguće nečistoće. Zatim su čista sredstva nanešena na površinu polimera. Uzorci su nakon ispitivanja bili uronjeni u vodu na 24 h, te su potom ponovno provedena ista mjerenja.

3.3. Metode ispitivanja materijala

3.3.1. Kontaktni kut i slobodna površinska energija

Na uzorcima polimera provedeno je mjerenje kontaktnog kuta testne tekućine uređajem goniometrom DataPhysics OCA 20 (slika 26). Za mjerenje se koristila deionizirana voda električne vodljivosti $\kappa = 2,1 \text{ mS/cm}$. Povećanje je bilo 1,5 x; volumen kapi je iznosio 2 μl , a brzina doziranja 2 $\mu\text{l/s}$ pri mjerenju s vodom. Za deioniziranu vodu dobivena je srednja vrijednost kontaktnog kuta na osnovu od 3 do 5 mjerenja, a standardna devijacija iznosila je $\pm 4^\circ$.



Slika 26. Goniometar DataPhysics OCA 20

3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala

Uzorci polimera karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Mjerenja su provedena na FTIR spektrometru Bruker Vertex 70 (slika 27) korištenjem ZnSe ATR za prvi i drugi set ispitivanja. Mjerenja petog seta ispitivanja su provedena na FTIR spektrometru PerkinElmer Spectrum One (slika 28) također korištenjem ZnSe ATR dodatka. FTIR-ATR je površinska analitička metoda koja može analizirati uzorak dubine do nekoliko μm . Dubina prodora za ZnSe kristal je $1,66 \mu\text{m}$. Snimanje je provedeno u području valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} spektrometrom Bruker Vertex 70, a od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} spektrometrom PerkinElmer Spectrum One. Uzorci pritisnuti na ZnSe kristal u svom osnovnom obliku bez posebne prethodne pripreme. Spektri su snimani pri sobnoj temperaturi.



Slika 27. FTIR spektrometar Bruker Vertex 70



Slika 28. FTIR spektrometar PerkinElmer Spectrum One

4. Rezultati i rasprava

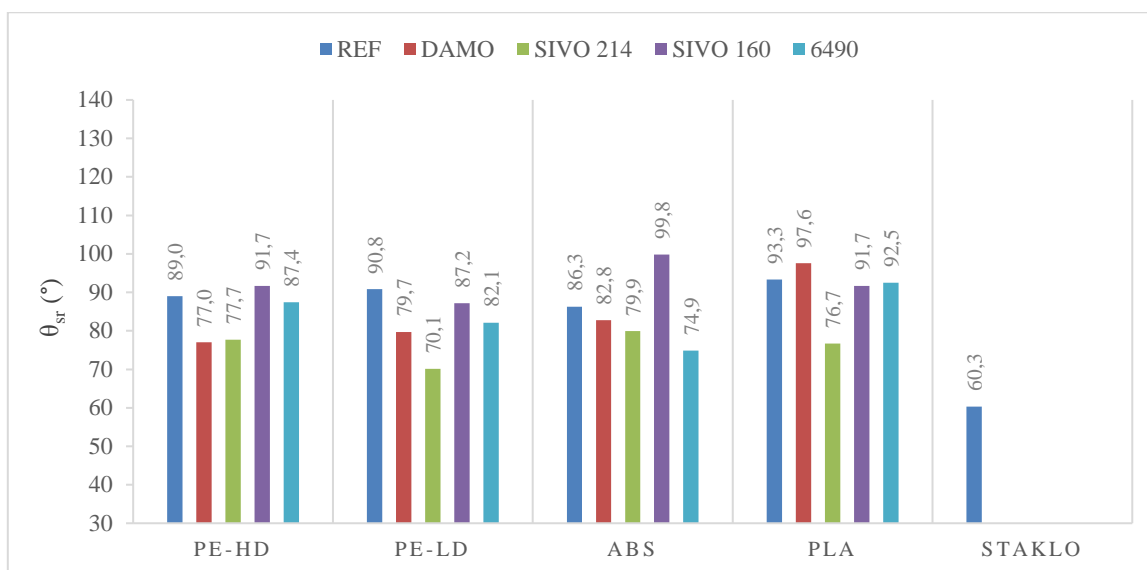
4.1. Kontaktni kut i slobodna površinska energija

U tablicama od 2 do 8 prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta na uzorcima koji su tretirani različitim metodama ispitivanja. Rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti kontaktnog kuta na osnovu od 3 do 5 mjerenja. Slike od 28 do 34 predstavljaju grafički prikaz rezultata iz tablica od 2 do 8. Obradom površine uzoraka silanima, cilj je bio povećati njezinu hidrofobnost. Vrijednosti mjerenja kontaktnog kuta nakon obrade uzoraka bi trebale biti veće od referentnih vrijednosti (čisti uzorci). Takve vrijednosti su u tablicama obojane crvenom bojom.

Prvi set ispitivanja proveden je na tri različita načina. U tablici 3 prikazan je način obrade 1, gdje su uzorci bili provlačeni kroz oksidirajući plamen, a zatim uronjeni u čiste silane na 30 sekundi. Na slici 29 vidljiv je grafički prikaz rezultata iz tablice 2.

Tablica 3. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima tretiranim načinom obrade 1 iz prvog seta ispitivanja

OBRADA 1, θ_{sr} (°)	UZORAK				
	PE-HD	PE-LD	ABS	PLA	STAKLO
REF	89,0	90,8	86,3	93,3	60,3
DAMO	77,0	79,7	82,8	97,6	/
SIVO 214	77,7	70,1	79,9	76,7	/
SIVO 160	91,7	87,2	99,8	91,7	/
6490	87,4	82,1	74,9	92,5	/



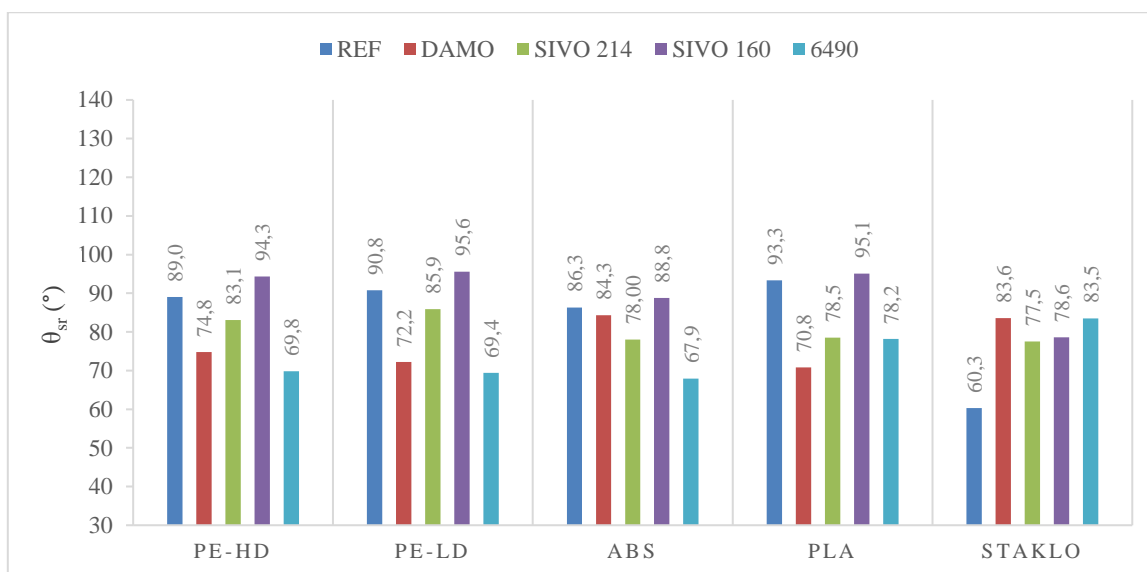
Slika 29. Grafički prikaz vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima tretiranim načinom obrade 1 iz prvog seta ispitivanja

Iz tablice 3 i slike 29 može se uočiti kako su gotovo sve vrijednosti mjerenja kontaktnog kuta niže od pripadajućih referentnih vrijednosti. Neznatno više vrijednosti pokazuju rezultati mjerenja za silan SIVO 160 na PE-HD i ABS, te silan DAMO na PLA.

U tablici 4 prikazan je način obrade 2, gdje su uzorci bili uronjeni u otopinu silana omjera 50 % silan : 50 % voda. Na slici 30 vidljiv je grafički prikaz rezultata iz tablice 4.

Tablica 4. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima tretiranim načinom obrade 2 iz prvog seta ispitivanja

OBRADA 2, θ _{sr} (°)	UZORAK				
	PE-HD	PE-LD	ABS	PLA	STAKLO
REF	89,0	90,8	86,3	93,3	60,3
DAMO	74,8	72,2	84,3	70,8	83,6
SIVO 214	83,1	85,9	78,0	78,5	77,5
SIVO 160	94,3	95,6	88,8	95,1	78,6
6490	69,8	69,4	67,9	78,2	83,5



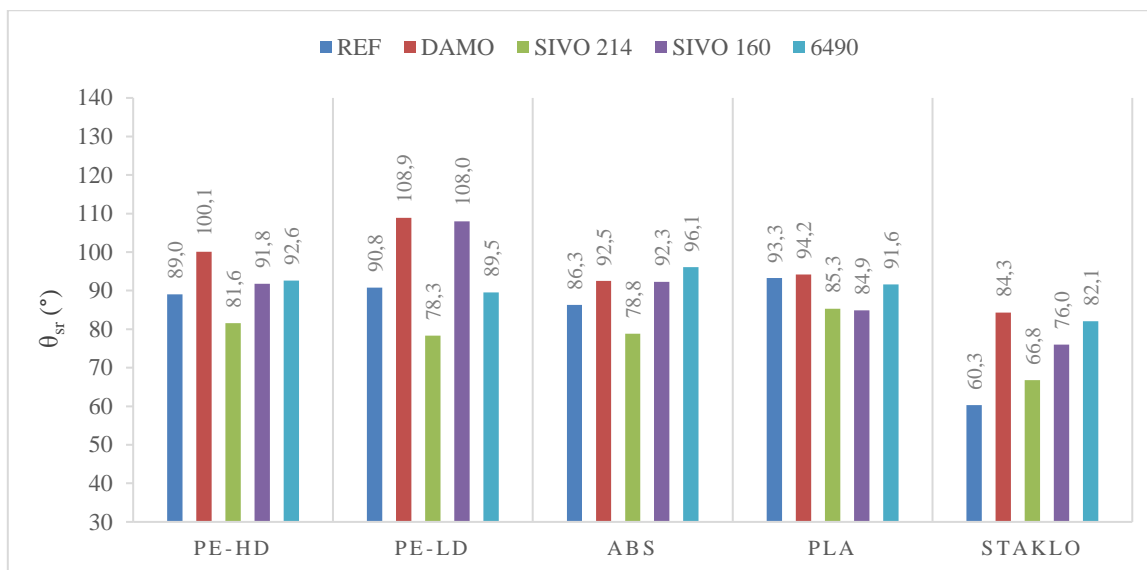
Slika 30. Grafički prikaz vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima tretiranim načinom obrade 2 iz prvog seta ispitivanja

Na slici 30 može se primijetiti sličan trend kao na slici 29. Većina vrijednosti mjerenja kontaktnog kuta je niža od pripadajućih referentnih vrijednosti. Nešto više vrijednosti mogu se uočiti za silan SIVO 160 na svim uzorcima.

U tablici 5 prikazan je način obrade 3, gdje su uzorci bili uronjeni u otopinu silana omjera 2 % silan : 98 % etanol. Na slici 31 vidljiv je grafički prikaz rezultata iz tablice 4.

Tablica 5. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima tretiranim načinom obrade 3 iz prvog seta ispitivanja

OBRADA 3, θ _{sr} (°)	UZORAK				
	PE-HD	PE-LD	ABS	PLA	STAKLO
REF	89,0	90,8	86,3	93,3	60,3
DAMO	100,1	108,9	92,5	94,2	84,3
SIVO 214	81,6	78,3	78,8	85,3	66,8
SIVO 160	91,8	108,0	92,3	84,9	76,0
6490	92,6	89,5	96,1	91,6	82,1



Slika 31. Grafički prikaz vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima tretiranim načinom obrade 3 iz prvog seta ispitivanja

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta sa silanom DAMO pokazuju veće vrijednosti od referentnih za PE-HD i PE-LD, te neznatno veću vrijednost za ABS, kao i sa silanom 6490 (slika 31). Vrijednost mjerenja kontaktnog kuta sa silanom SIVO 160 je veća od referentne za PE-LD, te nešto veća za PE-HD i ABS.

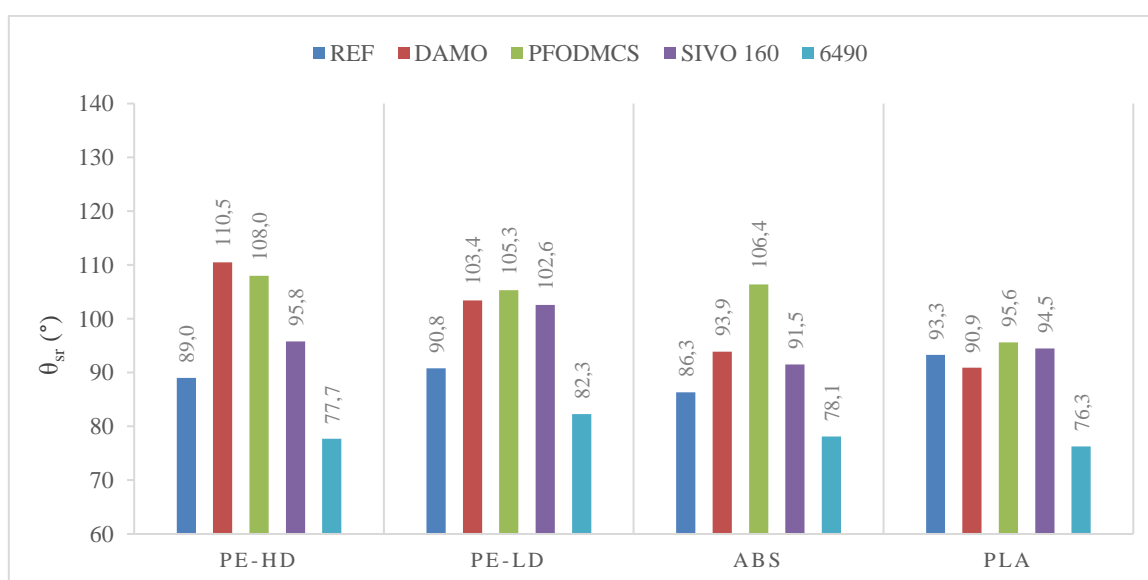
Promatrajući rezultate iz prvog seta ispitivanja može se uočiti kako se nešto veće vrijednosti kontaktnih kuteva dobivaju kako se smanjuje koncentracija silana. U obradi 1 su korišteni čisti silani, u obradi 2 je korištena 50 % vodena otopina silana, a u obradi 3 otopina 2 % silana u alkoholu. Kod obrade 1 gotovo i nema vrijednosti većih od referentnih, dok se kod obrade 2 javljaju za silan SIVO 160, a kod obrade 3 za silane DAMO i SIVO 160. Takvi rezultati upućuju na to da provođenjem eksperimenata s manjom koncentracijom silana dobivaju veće vrijednosti kontaktnih kutova. No, to se ne može sa sigurnošću tvrditi jer promjena vrijednosti kuta nije dovoljno velika. Iz tablice 1 je vidljivo kako su poliolefini (PE-HD i PE-LD) i poliakrilati (ABS) kompatibilni za vezanje s amino organofunkcionalnom skupinom, koju navedeni silani (DAMO i SIVO 160) imaju u svom kemijskom sastavu (tablica 2 za DAMO). Mjerenjem kontaktnog kuta vode na čistom staklu, vidljivo je da je površina stakla hidrofilna jer srednja vrijednost mjerenja kontaktnog kuta iznosi 60,3°.

Obradom silanima kontakti kut se povećava što ukazuje na činjenicu da površina postaje sve manje hidrofilna.

Drugi set ispitivanja proveden je uranjanjem uzoraka u otopinu silana omjera 2 % silan : 98 % etanol, pri čemu su uzorci bili uronjeni u otopinu silana 2 minute. Rezultati gdje su uzorci sušeni viseći prikazani su u tablici 6, a za uzorke gdje su sušeni polegnuti u tablici 7. Na slikama 32 i 33 vidljiv je grafički prikaz rezultata iz tablica 6 i 7. Ovaj put nije korišten silan SIVO 214 jer su za taj silan dobivene najmanje vrijednosti kontaktnog kuta u prvom setu. No, zato je korišten novi silan, PFODMCS.

Tablica 6. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz drugog seta ispitivanja, gdje su uzorci sušeni viseći

θ_{sr} (°)	UZORCI SUŠENI VISEĆI			
	PE-HD	PE-LD	ABS	PLA
REF	89,0	90,8	86,3	93,3
DAMO	110,5	103,4	93,9	90,9
PFODMCS	108,0	105,3	106,4	95,6
SIVO 160	95,8	102,6	91,5	94,5
6490	77,7	82,3	78,1	76,3

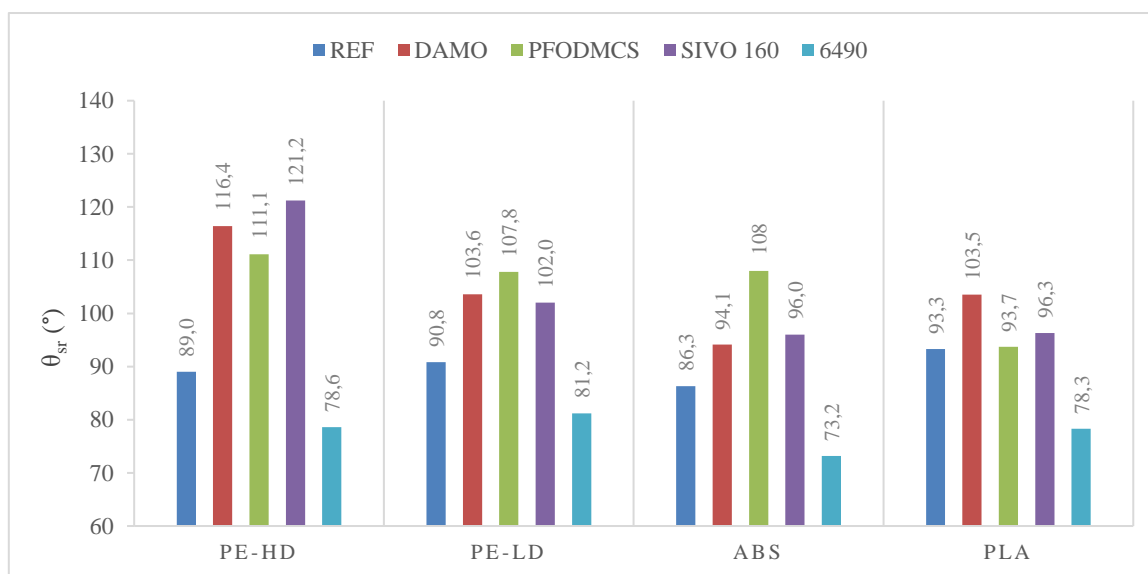


Slika 32. Grafički prikaz vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz drugog seta ispitivanja, gdje su uzorci sušeni viseći

Sve vrijednosti mjerenja kontaktnog kuta, osim onih sa silanom 6490, su veće od pripadajućih referentnih vrijednosti. Silan 6490 sadrži vinilnu skupinu (tablica 2) koja bi prema tablici 1 trebala biti kompatibilna za vezanje s poliolefinima i poliakrilatima. No, unatoč tome nisu izmjerene veće vrijednosti kontaktnog kuta. Najveće vrijednosti kontaktnog kuta dobivene su sa silanom PFODMCS. Nakon toga slijede vrijednosti kontaktnog kuta sa silanom DAMO i SIVO 160. Iz tablice 6 je vidljivo kako su pojedine vrijednosti veće od 100° , što ukazuje na značajno povećanu hidrofobnost površine u odnosu na referentnu.

Tablica 7. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz drugog seta ispitivanja, gdje su uzorci sušeni polegnuti

θ_{sr} ($^\circ$)	UZORCI SUŠENI POLEGNUTI			
	PE-HD	PE-LD	ABS	PLA
REF	89,0	90,8	86,3	93,3
DAMO	116,4	103,6	94,1	103,5
PFODMCS	111,1	107,8	108,0	93,7
SIVO 160	121,2	102	96,0	96,3
6490	78,6	81,2	73,2	78,3



Slika 33. Grafički prikaz vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz drugog seta ispitivanja, gdje su uzorci sušeni polegnuti

Sličan trend kao sa slike 32, uočljiv je i na slici 33. Sve vrijednosti mjerenja kontaktnog kuta su veće od pripadajućih referentnih vrijednosti, osim za silan 6490. Velike vrijednosti

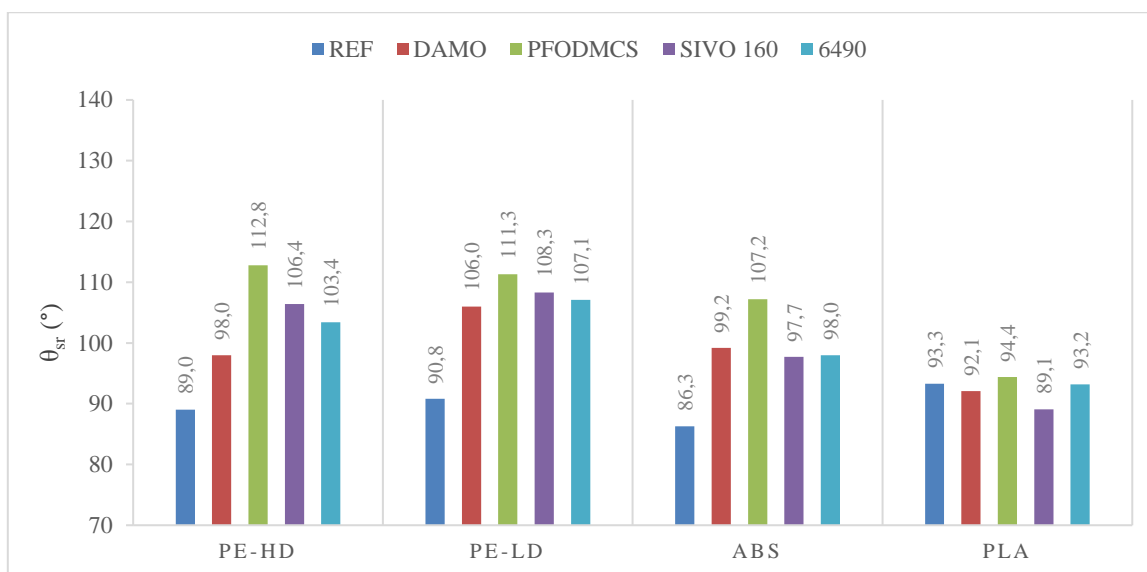
kontaktnog kuta opet su dobivene za silane PFODMCS, SIVO 160 i DAMO. Iz tablice 7 može se vidjeti kako su vrijednosti također veće od 100° , te veće od onih iz tablice 6. Pretpostavka je da se sloj rasporedio ravnomjerno uzduž čitave površine uzorka, dok se na uzorcima koji su sušeni viseći, sloj u većoj koncentraciji zadržao na donjem rubu uzorka. Najbolji rezultati u drugom setu ispitivanja postignuti su za uzorke PE-HD i PE-LD, neovisno o korištenom silanu.

Za drugi set ispitivanja se koristila mala koncentracija silana i vrijednosti kontaktnog kuta su bile nešto veće. Ovaj put su uzorci dulje bili uronjeni u otopinu silana što je vjerojatno pogodovalo vezanju na površinu polimera.

Treći set ispitivanja također je proveden uranjanjem uzoraka u otopinu silana omjera 2 % silan : 98 % etanol na 2 minute. No, pH etanola je podešen na 5 dodatkom octene kiseline. Rezultati gdje su uzorci sušeni viseći prikazani su u tablici 8, a za uzorke gdje su sušeni polegnuti u tablici 9. Na slikama 34 i 35 vidljiv je grafički prikaz rezultata iz tablica 8 i 9.

Tablica 8. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz trećeg seta ispitivanja, gdje su uzorci sušeni viseći

θ_{sr} ($^\circ$)	UZORCI SUŠENI VISEĆI			
	PE-HD	PE-LD	ABS	PLA
REF	89,0	90,8	86,3	93,3
DAMO	98,0	106,0	99,2	92,1
PFODMCS	112,8	111,3	107,2	94,4
SIVO 160	106,4	108,3	97,7	89,1
6490	103,4	107,1	98	93,2

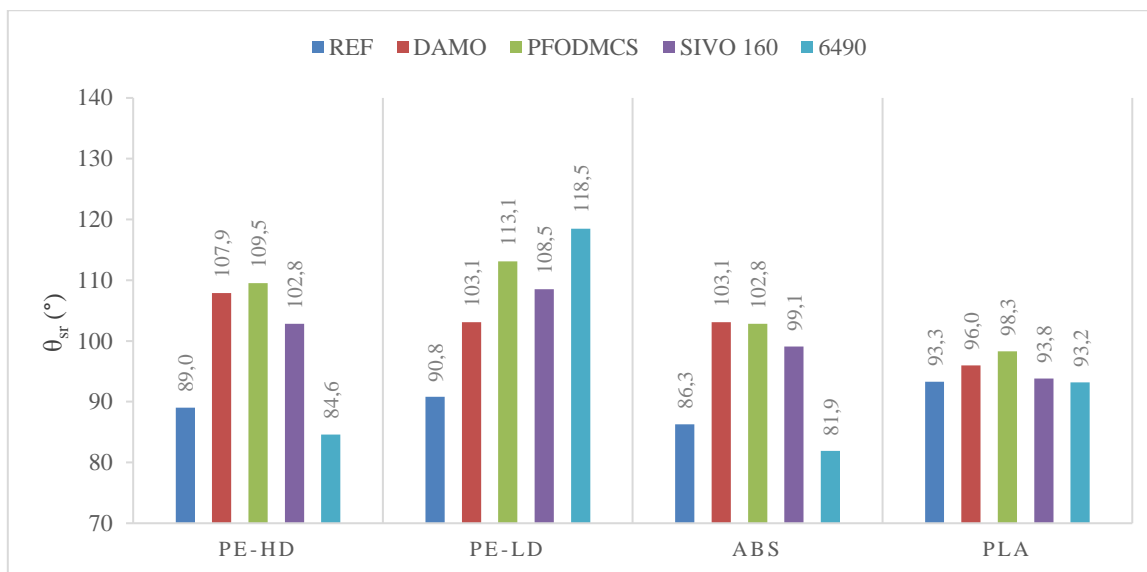


Slika 34. Grafički prikaz vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz trećeg seta ispitivanja, gdje su uzorci sušeni viseći

Sve su vrijednosti mjerenja kontaktnog kuta veće od pripadajućih referentnih, osim za uzorak PLA (slika 34). Najveće vrijednosti kontaktnog kuta izmjerene su za silan PFODMCS na svim uzorcima. Također velike vrijednosti, izmjerene su za silane SIVO 160 i 6490 za PE-HD i PE-LD, te s DAMO za PE-LD. Rezultati pokazuju znatno povećanje hidrofobnosti površine u odnosu na referentnu, opet za uzorke PE-HD i PE-LD, neovisno o korištenom silanu (tablica 8).

Tablica 9. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz trećeg seta ispitivanja, gdje su uzorci sušeni polegnuti

θ _{sr} (°)	UZORCI SUŠENI POLEGNUTI			
	PE-HD	PE-LD	ABS	PLA
REF	89,0	90,8	86,3	93,3
DAMO	107,9	103,1	103,1	96,0
PFODMCS	109,5	113,1	102,8	98,3
SIVO 160	102,8	108,5	99,1	93,8
6490	84,6	118,5	81,9	93,2



Slika 35. Grafički prikaz vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz trećeg seta ispitivanja, gdje su uzorci sušeni polegnuti

Vrijednosti mjerenja kontaktnog kuta ponovno su najveće za silan PFODMCS (slika 35). Zatim slijede one za DAMO i SIVO 160. Vrijednosti za silan 6490 bitno variraju, te je vjerojatno na navedenom uzorku bio vezan deblji sloj silana, što je uzrokovalo povećanu vrijednost kontaktnog kuta. Slično kao i u tablici 8, vidljivo je povećanje hidrofobnosti površine u odnosu na referentnu, pogotovo za uzorke PE-HD i PE-LD.

Podешavanjem pH u trećem setu ispitivanja nisu dobiveni puno bolji rezultati od onih iz drugog seta ispitivanja gdje je postupak bio jednak, ali bez podešavanja pH. Podešavanjem pH utječe se na povećanje polimerizacije silana, ali u ovom slučaju to nije pogodovalo povećanju vrijednosti kontaktnog kuta.

Četvrti set ispitivanja proveden je uranjanjem uzoraka u otopine silana od 2 %, 5 % i 10 % u etanolu na 2 minute i na 5 minuta. Dodatkom octene kiseline pH je podešen na 4,9. Rezultati mjerenja su prikazani u tablici 10.

Tablica 10. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz četvrtog seta ispitivanja

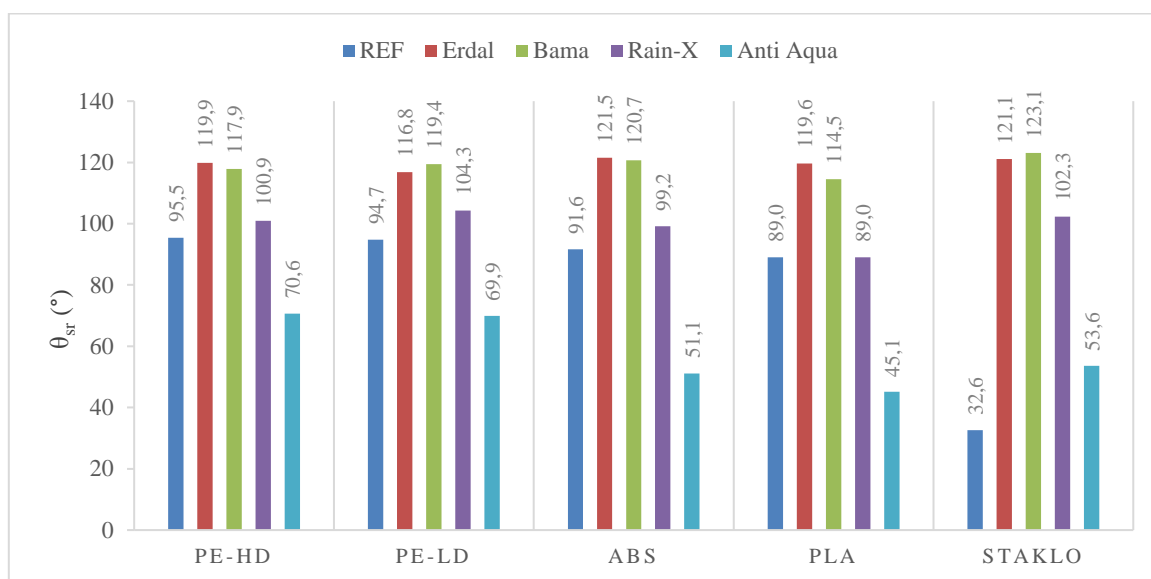
		SILANI		
		SIVO 160		
PE-HD REF, θ_{sf} (°) 89,0	VRIJEME	2 %	5 %	10 %
	2 min	105,0	103,3	103,0
	5 min	104,2	112,0	113,9
		DAMO		
	2 min	104,1	100,5	94,5
	5 min	105,2	104,5	103,6
		SIVO 214		
	2 min	96,1	98,8	95,3
	5 min	98,3	96,3	87,7
		6490		
	2 min	91,1	81,0	77,2
	5 min	91,0	83,4	79,3

Mjerenje je provedeno na uzorku PE-HD jer su prijašnja ispitivanja pokazala kako se najveće vrijednosti mjerenja kontaktnog kuta dobivaju upravo na PE-HD. U literaturi⁹ je navedeno kako je optimalna koncentracija silana u otopini 2 %, ali pokusi su provedeni i s višim koncentracijama. Najveće vrijednosti kontaktnog kuta izmjerene su sa silanima SIVO 160 i DAMO, tj. veće od 100°. Rezultati dosta variraju za sve koncentracije, te se ne može sa sigurnošću zaključiti koja koncentracija daje najbolje rezultate. Jednako se može reći i za vremenski period od 2 i 5 minuta.

Peti set ispitivanja je proveden tako da su se na uzorke nanijela čista sredstva (Erdal Water Stop, Bama Power Protector, Rain-X Rain Repellent, Anti Aqua) izravno iz ambalaže sprejanjem ili utrljavanjem s papirnatim ručnikom. Referentne vrijednosti za sve materijale su ponovno izmjerene. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta nakon nanošenja sredstava su prikazani u tablici 11 i na slici 36. U tablici 12 i na slici 37 su prikazani rezultati mjerenja kontaktnog kuta nakon što su tretirani uzorci bili uronjeni u vodu 24 sata.

Tablica 11. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz petog seta ispitivanja

θ_{sr} (°)	UZORAK				
	PE-HD	PE-LD	ABS	PLA	STAKLO
REF	95,5	94,7	91,6	89,0	32,6
Erdal	119,9	116,8	121,5	119,6	121,1
Bama	117,9	119,4	120,7	114,5	123,1
Rain-X	100,9	104,3	99,2	89,0	102,3
Anti Aqua	70,6	69,9	51,1	45,1	53,6



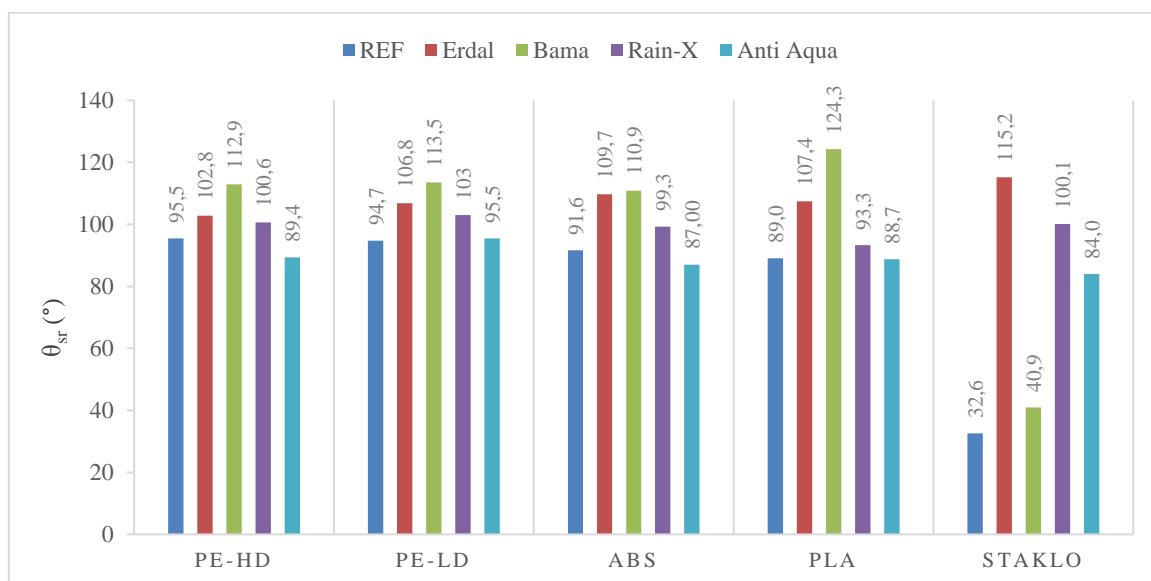
Slika 36. Grafički prikaz vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz petog seta ispitivanja

Iz tablice 11 i slike 36 je vidljivo kako su sa sredstvima Erdal i Bama dobivene velike vrijednosti mjerenja kontaktnog kuta, a nešto manje sa sredstvom Rain-X. Za sredstvo Anti Aqua su dobivene vrijednosti kontaktnih kutova koje su manje od referentnih (osim za staklo). Kako bi se ovo objasnilo potrebna su daljnja ispitivanja. Moguće je da je to posljedica upijanja otapala u supstrat.

Tretirani uzorci su bili uronjeni u vodu na 24 h s ciljem da se ispita kako voda utječe na njihova površinska svojstva, tj. hoće li voda isprati sredstva s površine. Uzorci tretirani sa sprejevima Erdal i Bama su na određenim mjestima izgledali kao da se jedan dio površinskog sloja isprao. Zbog toga su mjerenja su provedena uzduž cijele površine polimera.

Tablica 12. Vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz petog seta ispitivanja nakon što su 24 h bili uronjeni u vodu

θ_{sr} (°)	UZORAK-VODA				
	PE-HD	PE-LD	ABS	PLA	STAKLO
REF	95,5	94,7	91,6	89,0	32,6
Erdal	102,8	106,8	109,7	107,4	115,2
Bama	112,9	113,5	110,9	124,3	40,9
Rain-X	100,6	103,0	99,3	93,3	100,1
Anti Aqua	89,4	95,5	87,0	88,7	84,0



Slika 37. Grafički prikaz vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova na uzorcima iz petog seta ispitivanja nakon što su 24 h bili uronjeni u vodu

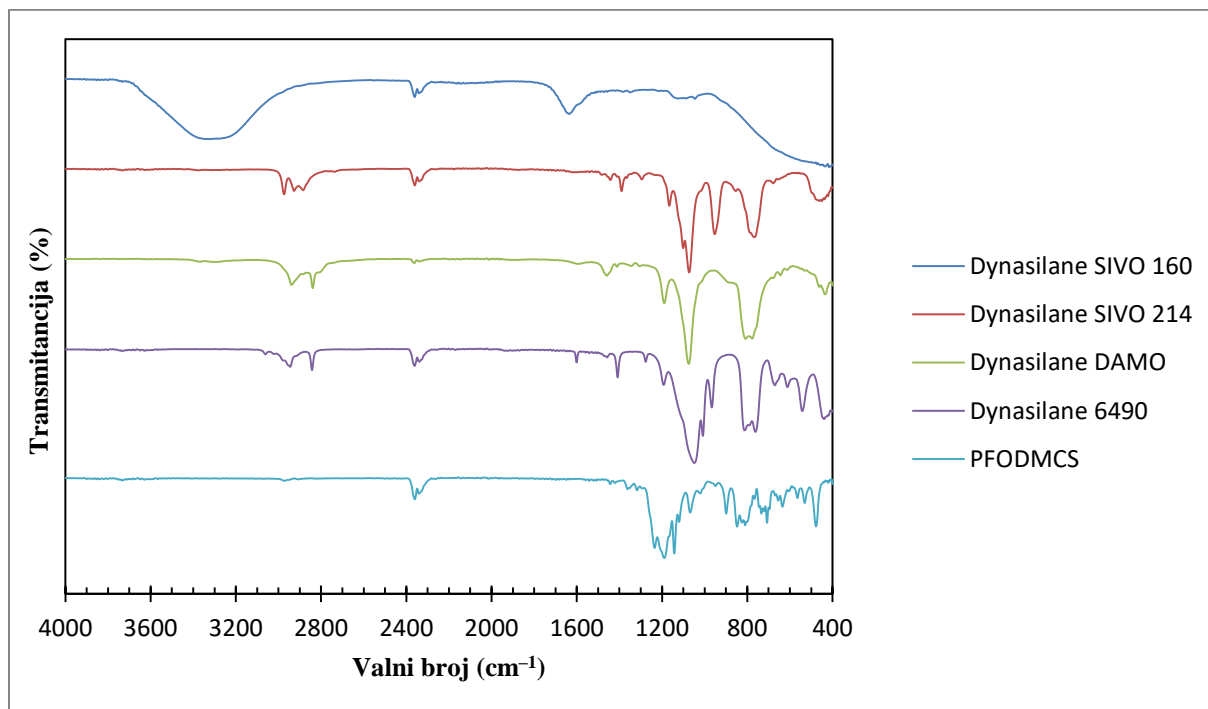
Mjerenja kontaktnog kuta nakon izlaganja vodi su pokazala kako su se vrijednosti kontaktnog kuta nešto smanjile za Erdal. Također su se smanjile za Bama sprej, ali ne značajno. Odstupanja nisu bila velika prilikom mjerenja iako je izgledalo kao da je sloj bio ispran na nekim dijelovima. Uzorak s Rain-X ostao je gotovo nepromijenjen nakon stajanja u vodi što znači da se nije isprao s površine. Za uzorak sa sredstvom Anti Aqua su se vrijednosti kontaktnog kuta povećale nakon stajanja u vodi.

Iz petog seta ispitivanja se može zaključiti kako se sa sredstvom Bama dobivaju najveće vrijednosti kontaktnih kuteva, tj. povećanje hidrofobnosti površine polimera. Također, voda ne

utječe značajno na promjenu izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta. Odmah iza njega slijedi sredstvo Erdal. Rain-X je najstabilniji jer voda ne utječe na promjenu površinskih svojstava uzoraka, iako se ne dobivaju velike vrijednosti kontaktnog kuta mjerenjem. Nasuprot tome, voda utječe na promjenu površinskih svojstava uzoraka tretiranih s Anti Aqua tako da kontaktni kut povećava. Moguće je da je sredstvo hidroliziralo kad je došlo u kontakt s vodom te se aktiviralo vezujući se na površinu.

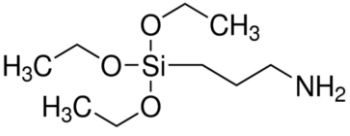
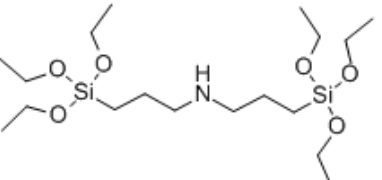
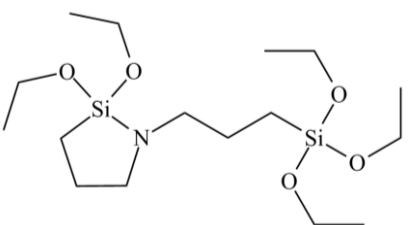
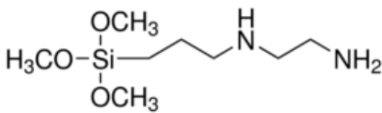
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala


Na slici 38 prikazani su FTIR spektri ispitivanih silana s pripadajućim apsorpcijskim vrpčama, a u tablici 13 su vrijednostima vrpce pripisane odgovarajuće funkcionalne skupine uz pomoć literature.³⁷ Ovi silani su korišteni za prva četiri seta ispitivanja. Uočljivo je kako se u svakom spektru javlja signal na 2360 cm^{-1} ili 2361 cm^{-1} (pozitivan ili negativan) koji predstavlja šum na baznoj liniji i ne uzima se u obzir pri interpretaciji spektra. Moguće je da se šum javlja zbog kristala ZnSe koji apsorpira u tom području. Literatura^{38,39} ukazuje na to kako je navedeni signal odgovara CO_2 iz zraka.



Slika 38. FTIR spektri ispitivanih silana

Tablica 13. Identifikacija funkcionalnih skupina ispitivanih silana infracrvenom spektroskopijom

SILANI	FORMULA ¹¹	VALNI BROJ, cm ⁻¹	FUNKCIONALNA SKUPINA
SIVO 160	/	3300	široka vrpca -OH
		2361	CO ₂ iz zraka
		1636	C-N istežanje amida
		1046	Si-O
SIVO 214	<ul style="list-style-type: none"> • 3-aminopropiltrioksisilan ≥ 20 %  <ul style="list-style-type: none"> • bis(trietoksisilil)propil)amin < 20 %  <ul style="list-style-type: none"> • 1-(3-(trietoksisilil)propil)-2,2-dietoksi-1-aza-2-silaciklopentan < 10 % 	2974	C-H istežanja iz -CH ₂ CH ₂ CH ₂ - lanca
		2927	
		2884	
		2360	CO ₂ iz zraka
		1442	C-H istežanje metilne skupine (-CH ₃)
		1390	
		1295	-CH ₂ - savijanje iz Si-O CH ₂ CH ₃ -
		1166	C-N istežanje primarnih amina
		1073	C-O istežanje
		952	Si-O
766	Si-C istežanje		
DAMO	N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilendiamin 	2938	C-H istežanje iz -CH ₂ -
		2839	C-H istežanje metoksi skupine (-OCH ₃)
		2360	CO ₂ iz zraka
		1459	C-H istežanje metilne skupine (-CH ₃)
		1190	Si-O
		1075	C-O istežanje
		807 777	Si-C istežanja

6490	<ul style="list-style-type: none"> • vinilna skupina -CH=CH₂ • metoksi skupina -OCH₃ • siloksanska skupina Si-O-Si 	2946	C-H istežanje metilne skupine (-CH ₃)
		2842	C-H istežanje metoksi skupine (-OCH ₃)
		2361	CO ₂ iz zraka
		1601	C-O istežanje
		1408	CH ₂ deformacija vinilne skupine
		1277	
		1192	Si-O-Si istežanja
		1049	
811			
		761	Si-C istežanje
PFODMCS	<p>1H,1H,2H,2H-perfluorooktildimetilklorosilan</p> 	2361	CO ₂ iz zraka
		1443	C-H istežanje iz Si-CH ₃
		1361	C-F polifluorirani C atomi
		1317	
		1235-1068	C-F difluorirani C atomi
		847-732	Si-C istežanja
564	Si-Cl istežanja		
530			

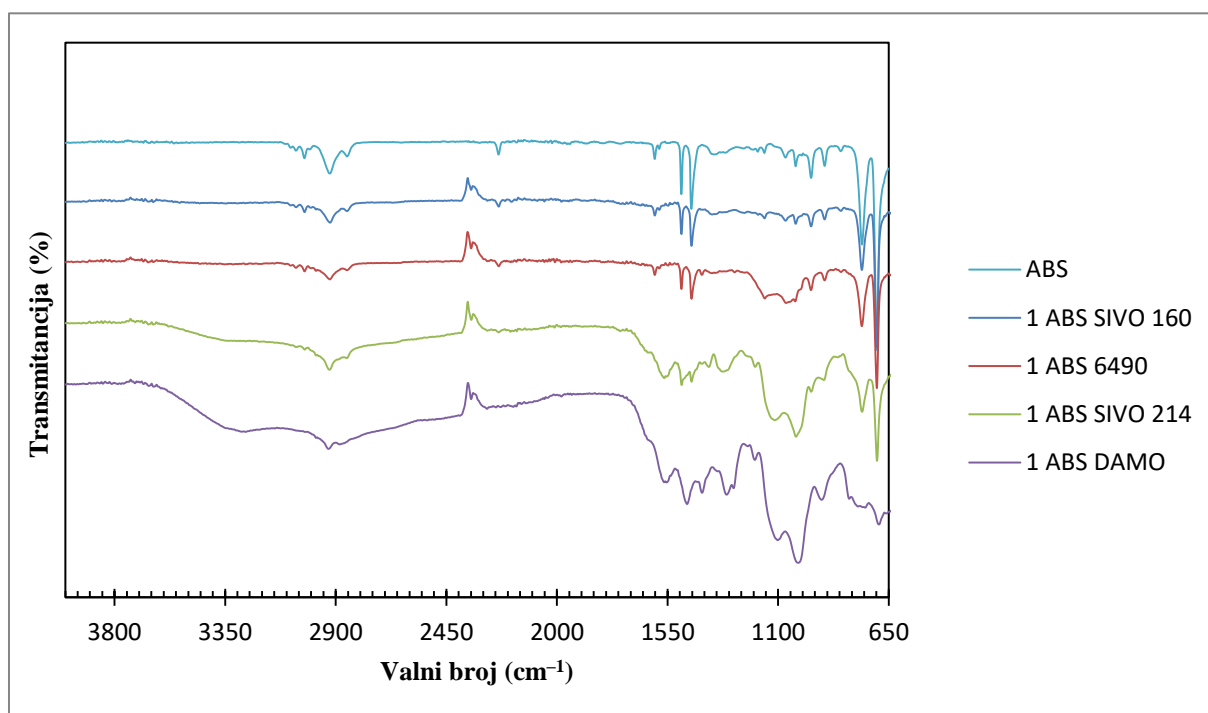
Na slikama od 39 do 42 prikazani su FTIR spektri uzorka ABS iz prvog i drugog seta ispitivanja. Uz pomoć literature⁴⁰ određene su funkcionalne skupine karakteristične za ABS, te su prikazane u tablici 14.

Tablica 14. Identifikacija karakterističnih funkcionalnih skupina u FTIR spektru ABS uzorka

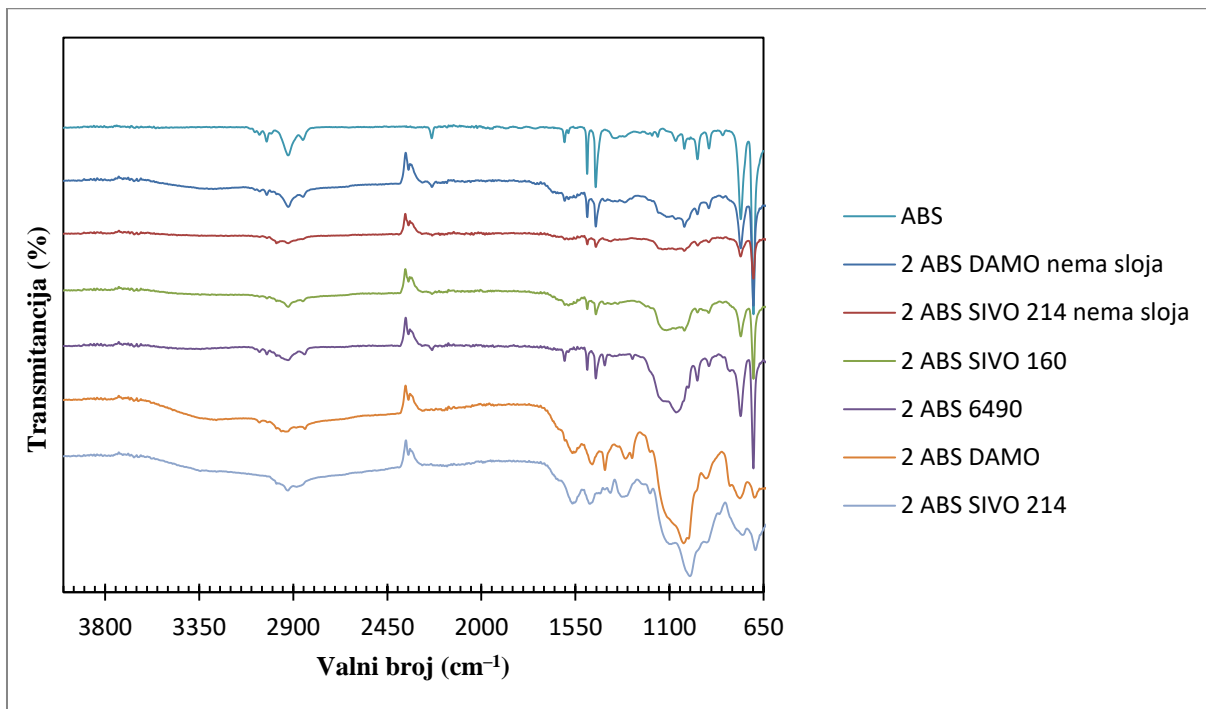
VALNI BROJ, cm^{-1}	FUNKCIONALNA SKUPINA
~3027	C-H istežanja u aromatskom prstenu stirena
2929 – 2920 2856 – 2852	istežanja CH_2
2361	CO_2
2237	istežanje $\text{C}\equiv\text{N}$
1746	istežanje $\text{C}=\text{O}$ u karbonilnim skupinama
~1602 ~1493	istežanja aromatskog prstena u stirenu
1452	savijanja CH_2
1156 – 1154 1070 – 1067 ~1028	istežanja aromatskog prstena u stirenu
966 – 964	savijanje C-H u trans butadienu
915 – 911	savijanja CH_2 u vinil butadienu
~760 ~698	savijanja CH_2 aromatskog prstena u stirenu

Na slici 39 je vidljivo kako je spektrogram za silan SIVO 160 gotovo jednak spektru čistog uzorka, kao i silan PFODMCS na slici 41. Sve signale moguće je pripisati karakterističnim funkcionalnim skupinama ABS uzorka, što znači da se silan nije vezao na površinu polimera. Kod silana 6490 na slici 39, SIVO 160 i 6490 na slici 40, 41 i 42 te SIVO 214 na slici 41 su vidljivi signali u području od 1000 cm^{-1} do 1150 cm^{-1} gdje se javljaju Si-O veze različitih intenziteta. Jednake rezultate pokazuju uzorci gdje je makroskopski bilo vidljivo kako se silan vezao samo na određenim mjestima na površinu polimera. Dijelove uzorka na kojima je izgledalo kao da nema vezanog sloja (u opisu „nema sloja“) karakterizira gotovo jednak spektrogram sa signalima slabijeg intenziteta u području Si-O veza, što se može uočiti na slikama 40 i 41. Spektrogrami uzoraka na kojima se javljaju dodatni signali (osim karakterističnih za ABS) su: „1 ABS SIVO 214“ i „1 ABS DAMO“ na slici 39, „2 ABS SIVO 214“ i „2 ABS DAMO“ na slici 40, „3 ABS DAMO“ na slici 41 i „ABS DAMO“ na slici 42.

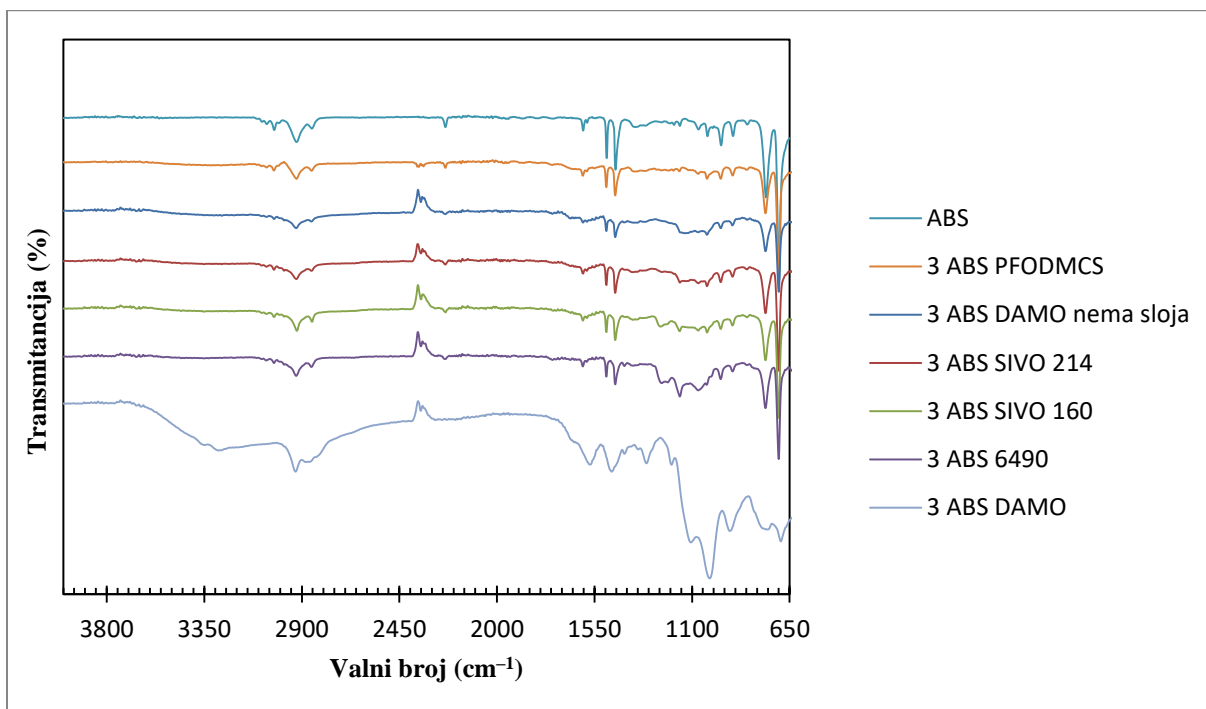
Spektrograme silana SIVO 214 i DAMO karakteriziraju signali koji se pojavljuju na sličnim valnim brojevima, što nije neobično budući da imaju sličan kemijski sastav (vidljivo iz tablice 13). Široka vrpca koja se javlja oko 3300 cm^{-1} odgovara OH hidroksilnoj skupini. Vrpce u rasponu od 1564 cm^{-1} do 1554 cm^{-1} , prisutne u spektrogramima silana SIVO 214 i DAMO, predstavljaju mješavinu slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza koje potječu od silana (tablica 13). Nadalje, rezultati u području od 1472 cm^{-1} do 1470 cm^{-1} za DAMO predstavljaju C-H istežanja iz CH_3 , a vrh na 1410 cm^{-1} C-O vezu prisutnu u silanima. Signali koji se javljaju u rasponu od 1330 cm^{-1} do 1325 cm^{-1} za silan SIVO 214 mogu se također pripisati C-O vezama, kao i signal na 1310 cm^{-1} koji se javlja za silan DAMO. U području $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ nalaze se signali karakteristični za Si-O-Si veze, a na $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ istežanja silanola Si-O.



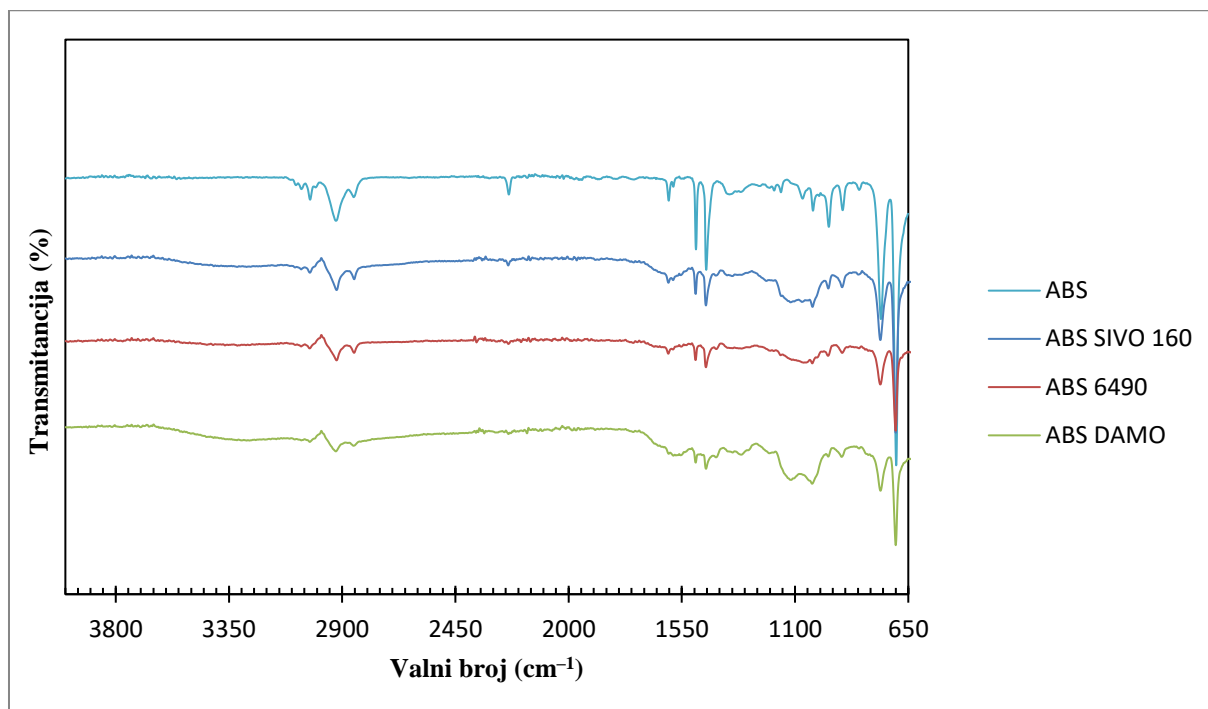
Slika 39. FTIR spektri uzorka ABS tretirani načinom obrade 1 iz prvog seta ispitivanja



Slika 40. FTIR spektri uzorka ABS tretirani načinom obrade 2 iz prvog seta ispitivanja



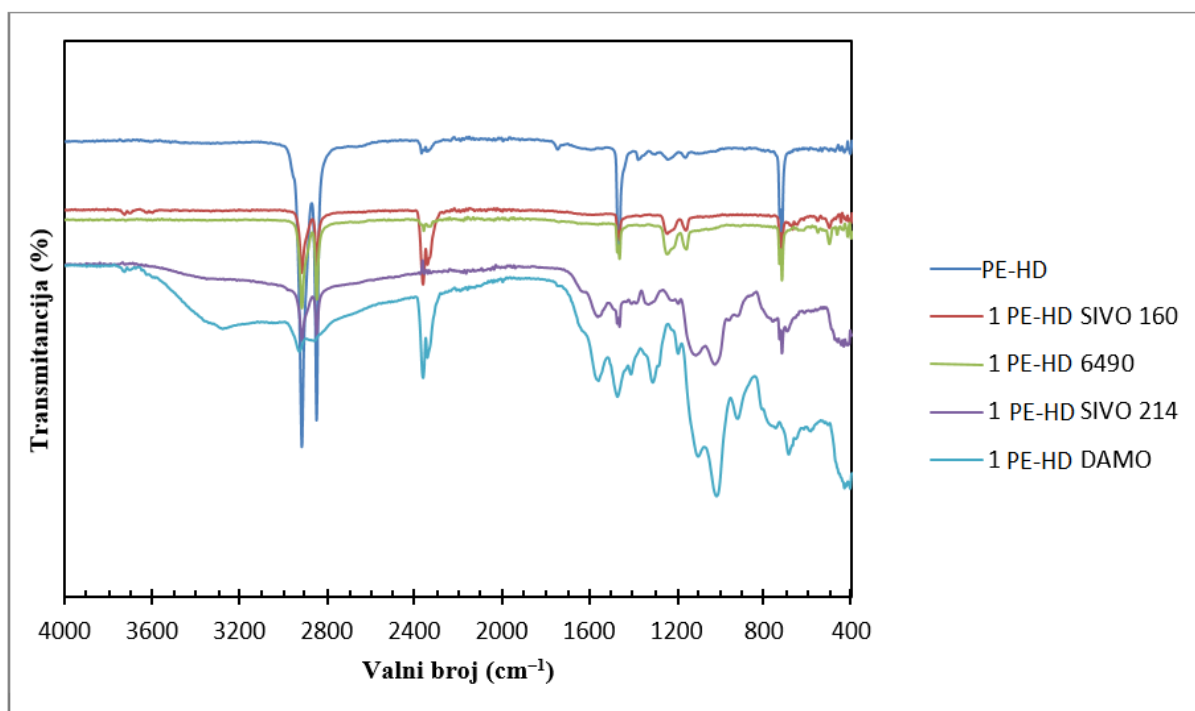
Slika 41. FTIR spektri uzorka ABS tretirani načinom obrade 3 iz prvog seta ispitivanja



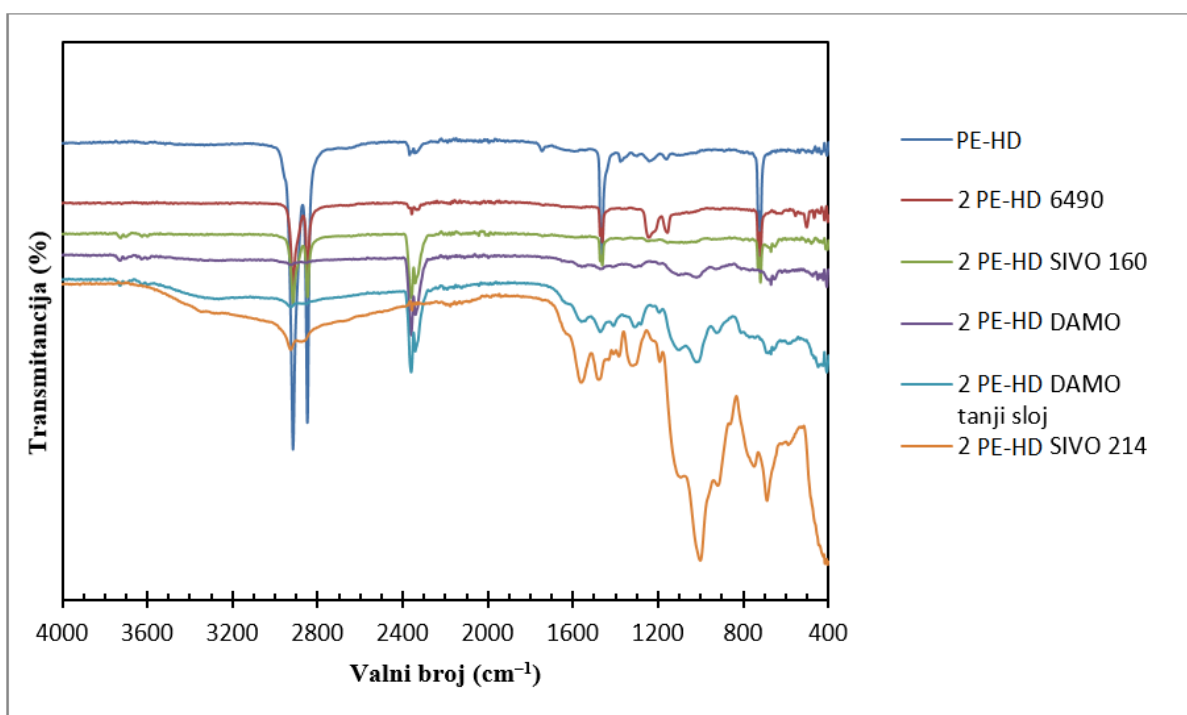
Slika 42. FTIR spektri uzorka ABS iz drugog seta ispitivanja

Na slikama od 43 do 46 prikazani su FTIR spektri uzorka PE-HD iz prvog i drugog seta ispitivanja. Na 2016 i 2848 cm^{-1} javljaju se C-H istezanja, a na 1463 cm^{-1} i 720 cm^{-1} CH_2 savijanja karakteristična za čisti uzorak PE-HD. Također se javlja signal na 2361 cm^{-1} koji možemo pripisati CO_2 iz zraka. Kod uzorka sa silanom 6490 vidljivi su signali na 1244 cm^{-1} (CH_2 savijanja) i 1158 cm^{-1} (C-H savijanja) na slikama 43, 44 i 45. Isti uzorak je vidljiv kod uzorka sa silanom SIVO 160 na slikama 43 i 45. Usporedbom s čistim uzorkom uočljivo je kako su postojeći signali s čistog uzorka postali izraženiji nanošenjem navedenih silana na polimer. Nema signala u području gdje se javljaju Si-O veze. Kod silana SIVO 160 na slici 44 i silana PFODMCS na slici 45 ne javljaju se dodatni signali što znači da se nisu vezali na polimer.

Nadalje, jednako kao i kod interpretacije spektrograma za ABS, uočljivo je kako se signali velikog intenziteta javljaju u spektrogramima uzorka sa silanima SIVO 214 i DAMO. Ako se usporede spektrogrami silana SIVO 214 i DAMO uzorka ABS i PE-HD iz prvog seta ispitivanja (obrada 1, slike 39 i 43; obrada 2, slike 40 i 44), vidljivo je kako se gotovo u potpunosti poklapaju. Signali se javljaju u istom području valnih brojeva, ali je intenzitet signala za DAMO u obradi 2 nešto manji. Mogu im se pripisati jednake funkcionalne skupine.

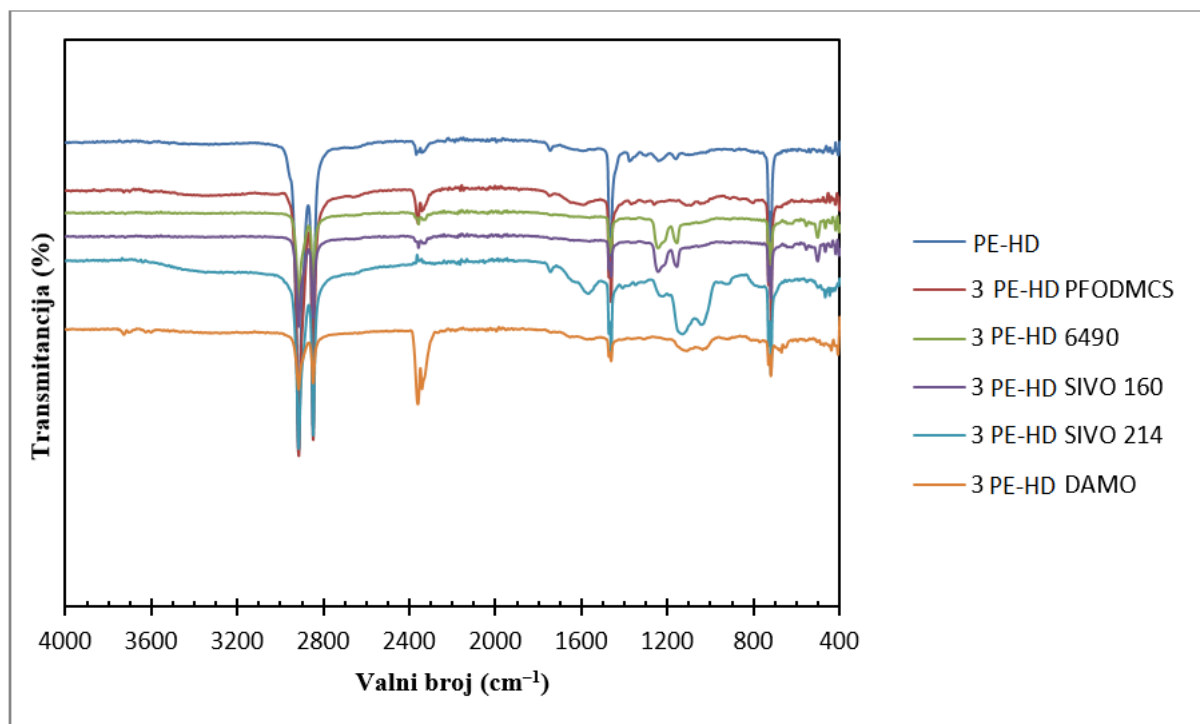


Slika 43. FTIR spektri uzorka PE-HD tretirani načinom obrade 1 iz prvog seta ispitivanja



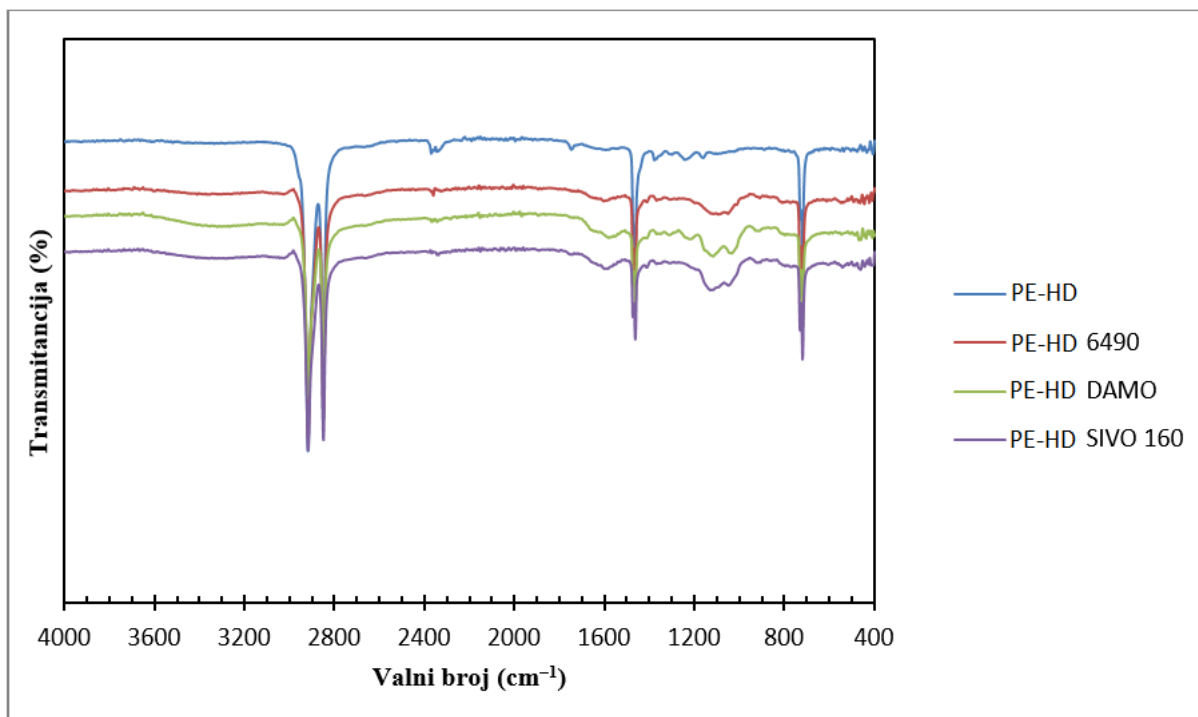
Slika 44. FTIR spektri uzorka PE-HD tretirani načinom obrade 2 iz prvog seta ispitivanja

Rezultati za obradu 3 – uzorka PE-HD za silane SIVO 214 i DAMO se nešto razlikuju (slika 45). Široka vrpca slabijeg intenziteta oko 3300 cm^{-1} koja odgovara hidroksilnoj skupini javlja se samo kod uzorka SIVO 214. Prisutni su signali na $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ koji odgovaraju mješavini slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza, te signali na $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ koji odgovaraju Si-O-Si vezama (oba silana). Intenzitet signala za silan DAMO je puno manji.



Slika 45. FTIR spektri uzorka PE-HD tretirani načinom obrade 3 iz prvog seta ispitivanja

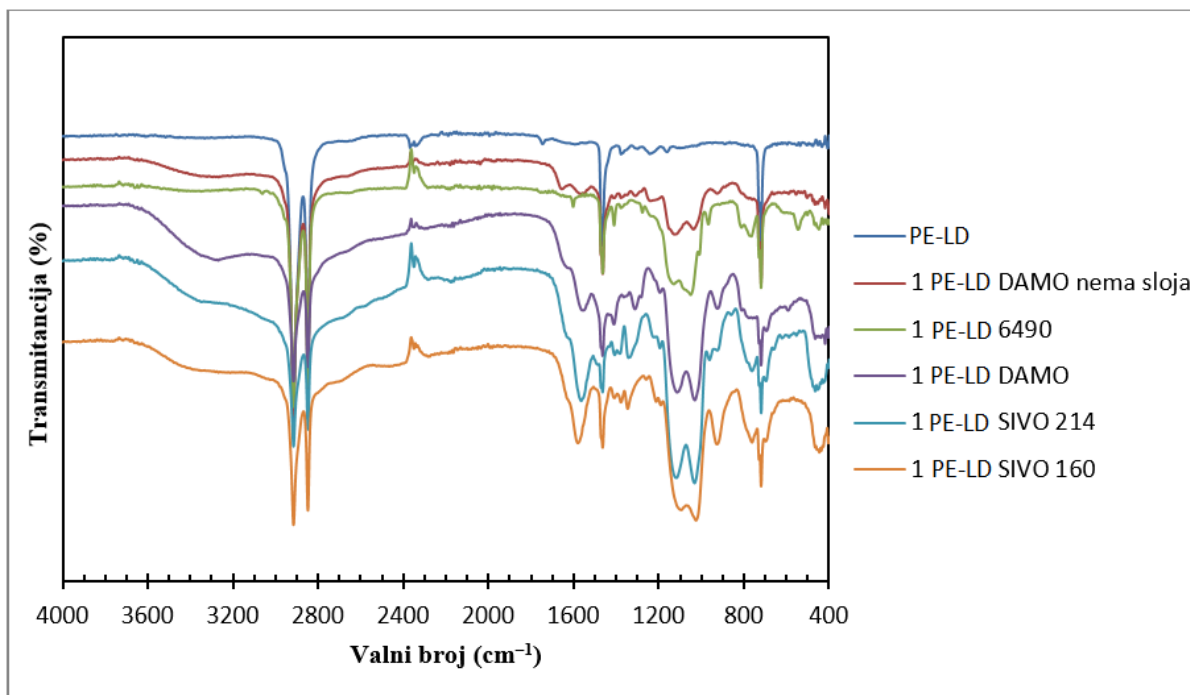
U drugom setu ispitivanja (slika 46) prisutna je široka vrpca slabijeg intenziteta oko 3300 cm^{-1} u spektrogramu sva 3 uzorka, kao i signal na $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ (mješavina slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza). Dva signala koja su svojstvena Si-O-Si vezama javljaju se na $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ za uzorke silana SIVO 160 i DAMO. Signal na 1051 cm^{-1} za silan 6490 može se pripisati Si-O vezama.



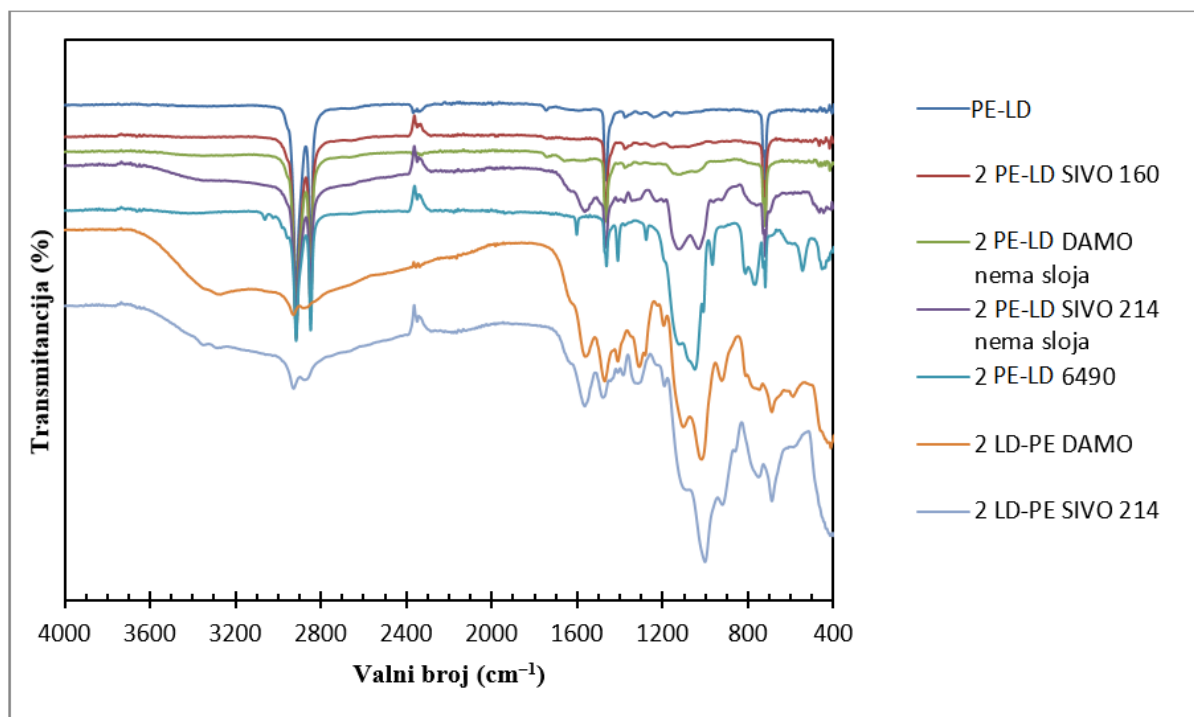
Slika 46. FTIR spektri uzorka PE-HD iz drugog seta ispitivanja

Na slikama od 47 do 50 prikazani su FTIR spektri uzorka PE-LD iz prvog i drugog seta ispitivanja. Jednako kao za PE-HD na 2016 cm^{-1} i 2848 cm^{-1} javljaju se C-H istezanja, na 1463 cm^{-1} i 720 cm^{-1} CH_2 savijanja, a na 2361 cm^{-1} signal koji se može pripisati CO_2 iz zraka. Na slici 47 vidljivi su dodatni signali na svim uzorcima. Na uzorku na kojem je makroskopski izgledalo kao da nema sloja se silan DAMO ipak vezao na površinu polimera, ali signali nisu izraženi kao na dijelu gdje je sloj vidljiv. Silanu 6490 vezanom na uzorak PE-LD mogu se pripisati Si-O-Si veze na 1129 i 1050 cm^{-1} (slika 47). Analogno tome se istom silanu mogu pripisati te veze u obradi 2 (slika 48). Na spektrogramu silana SIVO 160 vidljivi su signali koji su vrlo slični onima za DAMO i SIVO 214 (slika 47). Vrpca na 1580 cm^{-1} označava prisutnost mješavine slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza, što potječe od sastava silana (sadrži amine) vidljivog u tablici 13. Prisutne su i Si-O-Si veze (1095 cm^{-1} i 1025 cm^{-1}) te Si-O veze (926 cm^{-1}).

Spektrogrami silana DAMO i SIVO 214 za obradu 1 (slika 47) i obradu 2 (slika 48) opet su analogni onima za ABS i PE-HD, te im se mogu pripisati jednake funkcionalne skupine.

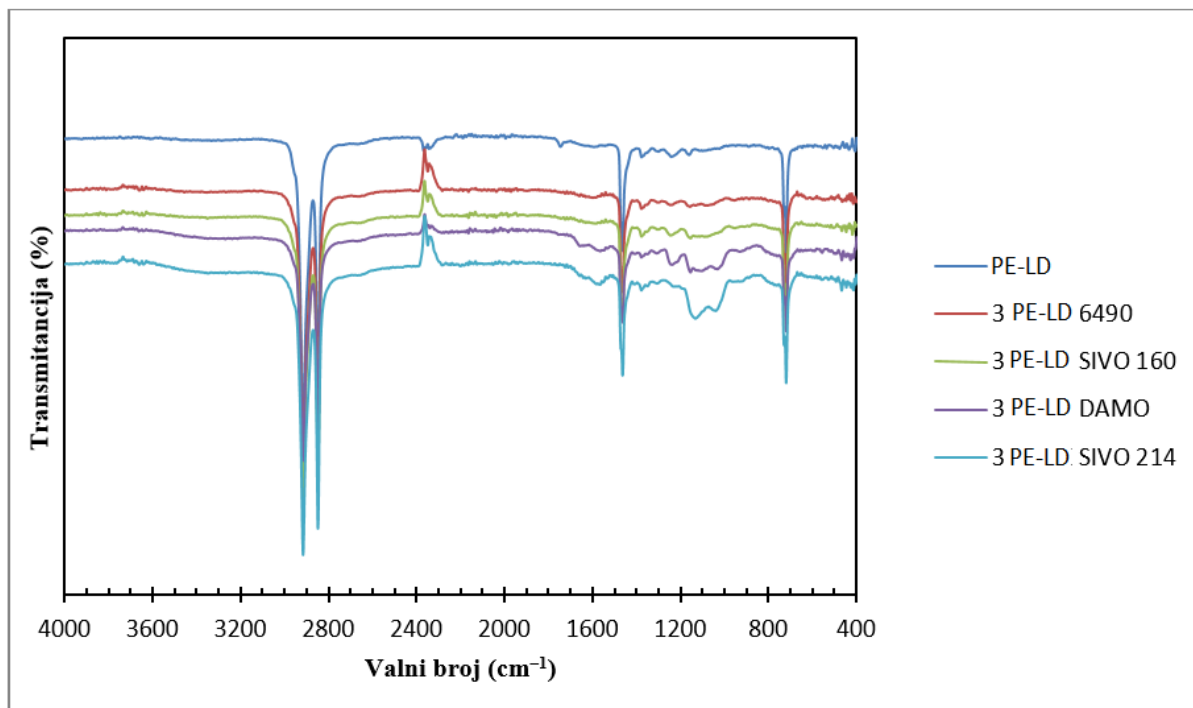


Slika 47. FTIR spektri uzorka PE-LD tretirani načinom obrade 1 iz prvog seta ispitivanja



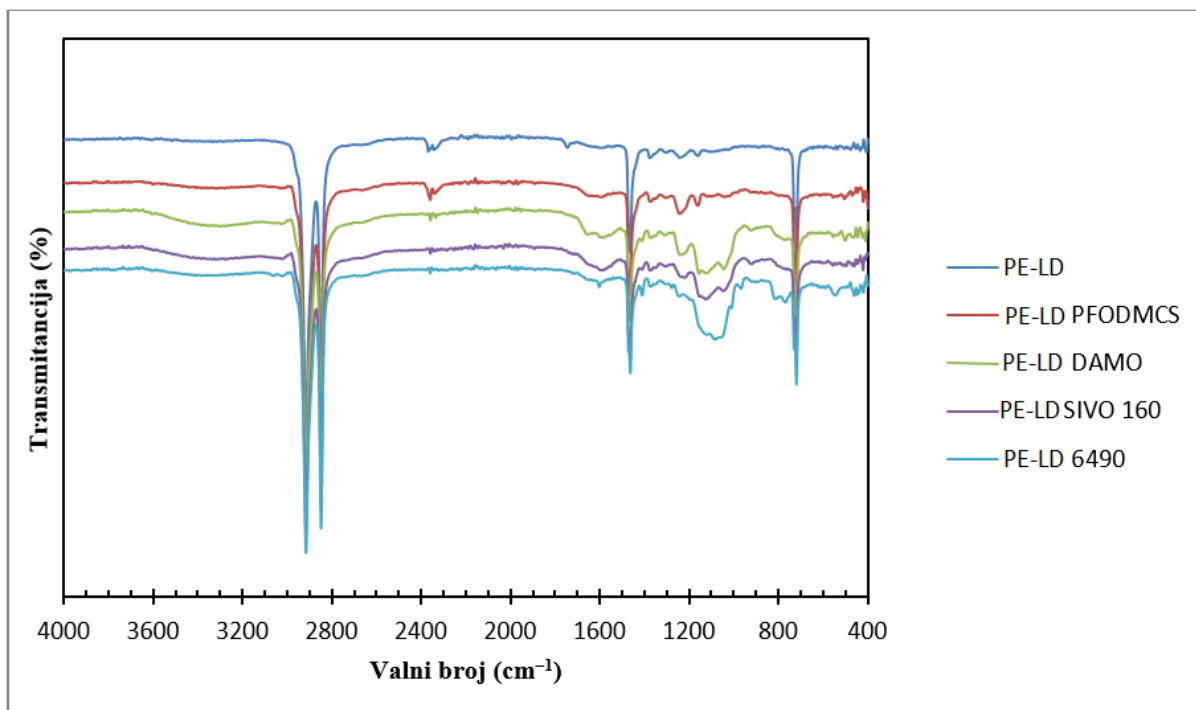
Slika 48. FTIR spektri uzorka PE-LD tretirani načinom obrade 2 iz prvog seta ispitivanja

Rezultati za obradu 3-PE-LD uzorka za silane SIVO 214 i DAMO (slika 49) slični su kao i kod PE-HD uzorka. Javlja se široka vrpca slabijeg intenziteta na 3300 cm^{-1} (hidroksilna skupina), signal na $\sim 1565\text{ cm}^{-1}$ (mješavina slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza), te slabije izraženi signali Si-O-Si veza. Na spektrogramima ostalih uzoraka prisutni su signali slabijeg intenziteta u području Si-O-Si veza.



Slika 49. FTIR spektri uzorka PE-HD tretirani načinom obrade 3 iz prvog seta ispitivanja

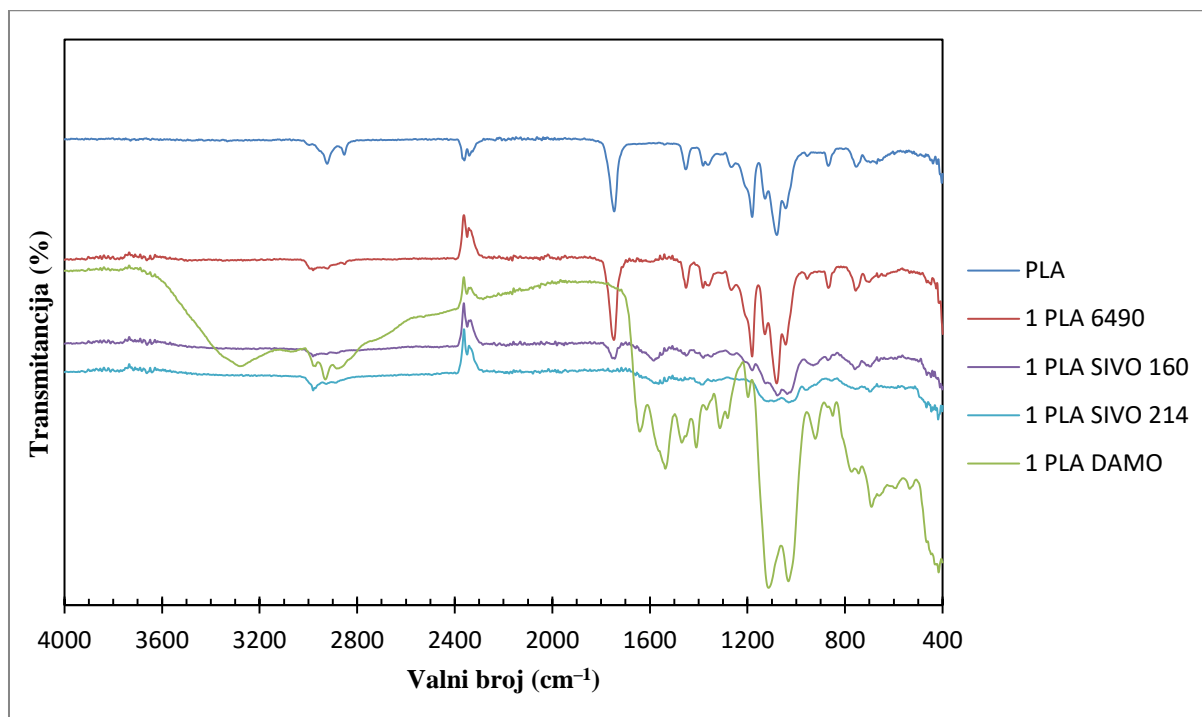
U drugom setu ispitivanja (slika 50) prisutna je široka vrpca slabijeg intenziteta oko 3300 cm^{-1} u spektrogramu uzoraka DAMO i SIVO 160, te signal slabijeg intenziteta na $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ (mješavina slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza). Dva signala koja su karakteristična za Si-O-Si veze javljaju se na $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$, ali su također slabijeg intenziteta. Na spektrogramu silana 6490 je vidljiv signal na 1082 cm^{-1} što ukazuje na Si-O veze. Na spektrogramu uzorka sa silanom PFODMCS vidljivo je kako nema dodatnih signala, osim onih na 1242 cm^{-1} (CH_2 savijanja) i 1161 cm^{-1} (C-H savijanja).



Slika 50. FTIR spektri uzorka PE-LD iz drugog seta ispitivanja

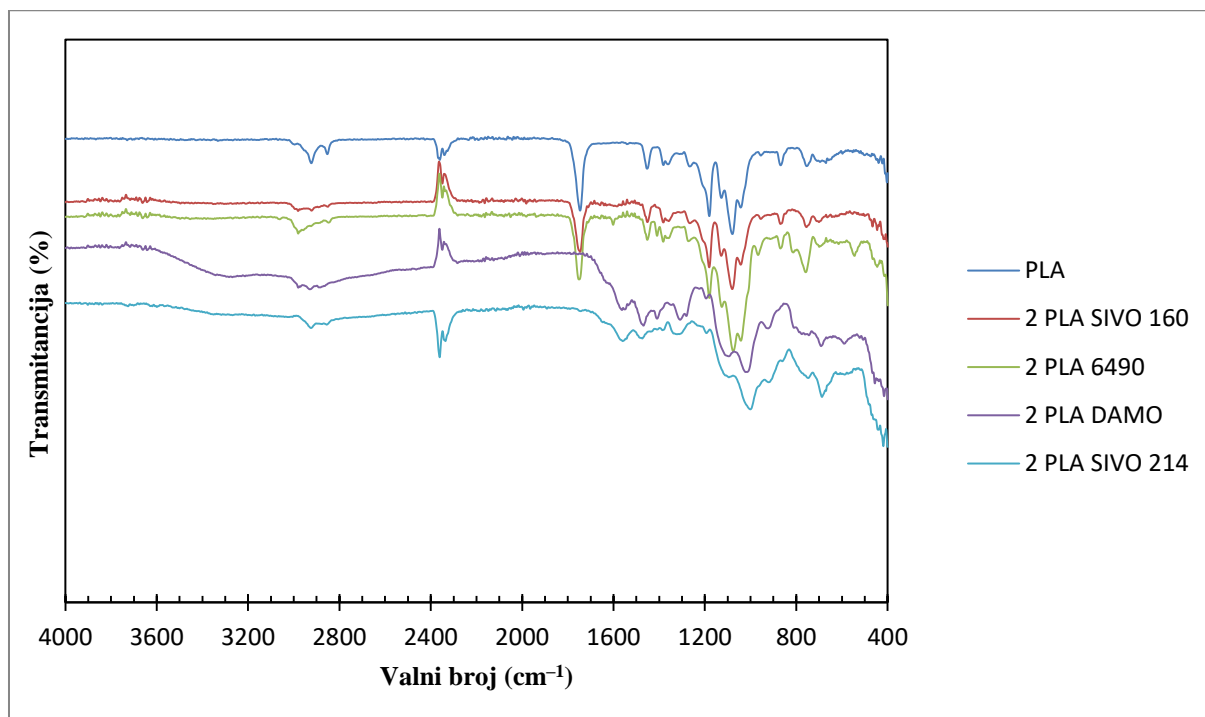
Na slikama od 51 do 53 prikazani su FTIR spektri uzorka PLA iz prvog i drugog seta ispitivanja. Na 2923 cm^{-1} i 2853 cm^{-1} javljaju se C-H istežanja, a na 1453 cm^{-1} i 1381 cm^{-1} C-H savijanja metilne skupine. Signal na 1746 cm^{-1} označava C=O vezu, dok signale na 1181 cm^{-1} i 1080 cm^{-1} pripisujemo C-O vezi. Navedene vrpce karakteristične su za čisti uzorak PLA. Kao i na svim ostalim uzorcima vidljiv je signal na 2361 cm^{-1} koji se pripisuje CO_2 iz zraka.

Na slici 51 vidljivo je kako na spektrogramu uzorka sa silanom 6490 nema odstupanja od karakterističnih vrpca PLA, što znači da se silan nije vezao na polimer. Najintenzivniji signali uočljivi su na spektrogramu uzorka sa silanom DAMO. Slično kao i za polimere ABS, PE-HD i PE-LD, sljedeće signale silana DAMO možemo pripisati već spomenutim funkcionalnim skupinama: 3300 cm^{-1} hidroksilnoj skupini, 1641 cm^{-1} i 1536 cm^{-1} mješavini slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza, 1469 cm^{-1} C-H istežanjima iz CH_3 , 1410 cm^{-1} i 1313 cm^{-1} C-O vezama, a one na 1113 cm^{-1} i 1032 cm^{-1} Si-O-Si vezama. Spektrograme za silane SIVO 160 i SIVO 214 karakteriziraju slični signali, ali puno slabijeg intenziteta (1584 cm^{-1} i 1565 cm^{-1} za mješavinu slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza, 1077 cm^{-1} i 1037 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} i 1031 cm^{-1} za Si-O-Si veze).



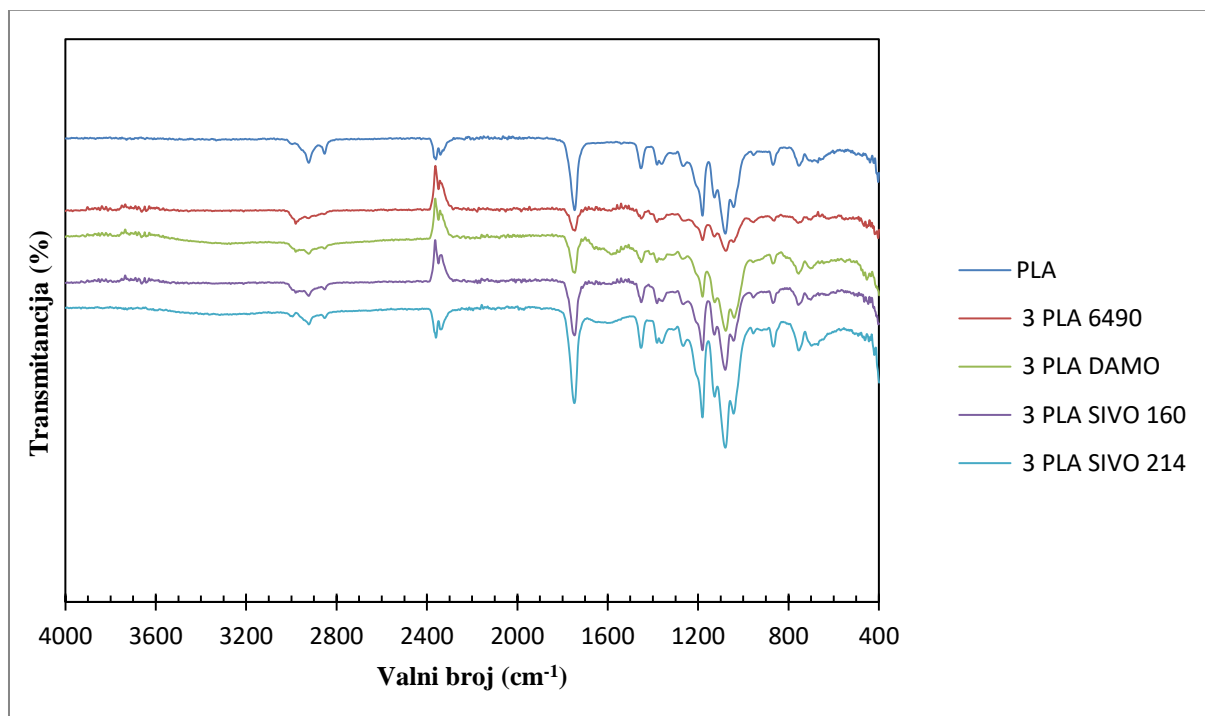
Slika 51. FTIR spektri uzorka PLA tretirani načinom obrade 1 iz prvog seta ispitivanja

Na slici 52 rezultati za uzorke sa silanima SIVO 160 i 6490 ne odstupaju od karakterističnih vrpci PLA. Dodatni signali prisutni su opet za silane DAMO i SIVO 214. Sve njihove signale možemo pripisati već spomenutim funkcionalnim skupinama koje su se javljale za uzorke polimera ABS, PE-HD i PE-LD za obradu 2 (mješavina slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza, C-O i Si-O-Si veze).



Slika 52. FTIR spektri uzorka PLA tretirani načinom obrade 2 iz prvog seta ispitivanja

Iz slike 53 vidljivo je kako niti jedan od uzoraka ne odstupa od spektrograma čistog uzorka PLA, što znači da se niti jedan od korištenih silana nije vezao na polimer.



Slika 53. FTIR spektri uzorka PLA tretirani načinom obrade 3 iz prvog seta ispitivanja

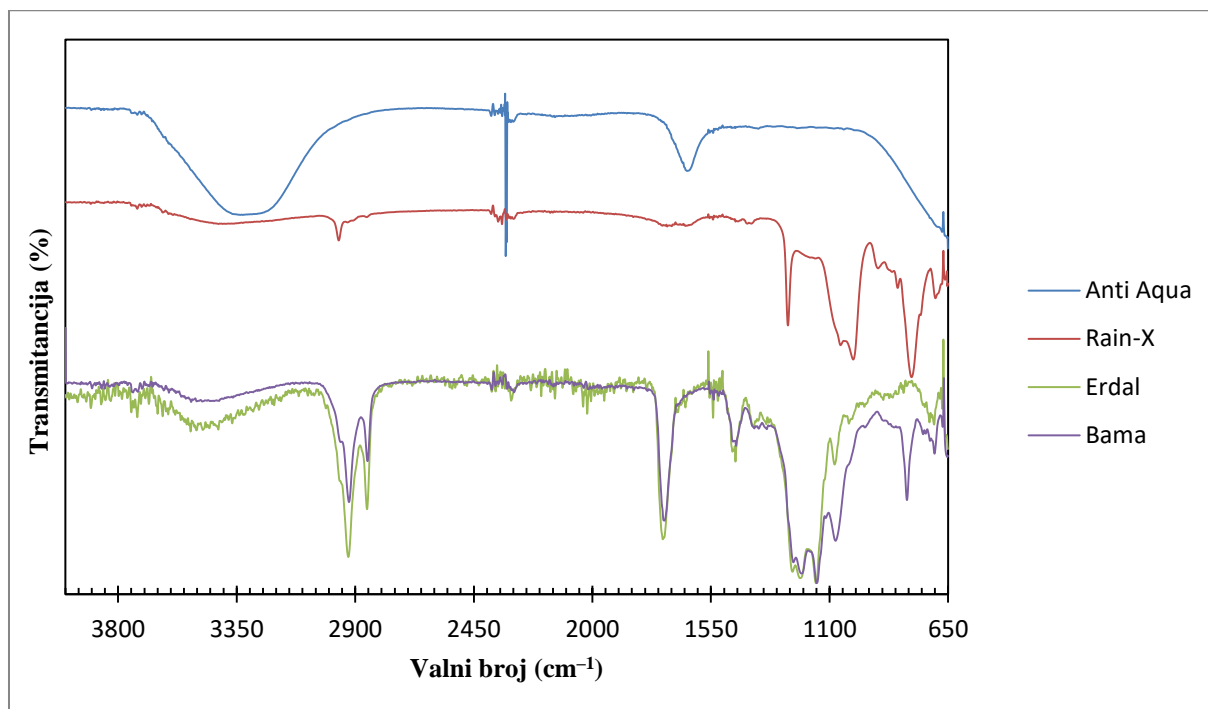
Ukoliko se usporede spektrogrami svih ispitivanih polimera može se zaključiti kako se signali silana DAMO i SIVO 214 (obrada 1 i 2 – prvi set ispitivanja) pojavljuju na gotovo jednakim valnim brojevima. Na određenim uzorcima je makroskopski izgledalo kao da se silan na površinu polimera vezao samo na određenim mjestima. Međutim, FTIR analizom je potvrđeno kako se sloj ipak nalazi na površini iako su vrpce bile smanjenog intenziteta. Funkcionalne skupine koje se mogu pripisati signalima silana DAMO i SIVO 214 iz obrade 1 i 2 su: hidroksilna skupina na $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, mješavina slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza u rasponu $1590\text{--}1565\text{ cm}^{-1}$, C-H istezanja iz CH_3 na $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ i C-O veze na 1410 cm^{-1} i 1310 cm^{-1} za DAMO, C-O veze na $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$ za SIVO 214, Si-O-Si veze na $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$, te istezanja silanola Si-O na $\sim 920\text{ cm}^{-1}$.

Spektrogrami obrade 3 iz prvog seta ispitivanja i spektrogrami iz drugog seta ispitivanja su vrlo slični. Razlog tome je što je što su ti uzorci bili uronjeni u otopinu silana iste koncentracije (2 % silan : 98 % etanol) s tim da su uzorci iz obrade 3 bili uronjeni 30 sekundi, a oni iz drugog seta ispitivanja 2 minute. Kod uzoraka ABS, PE-HD i PE-LD iz obrade 3 i drugog seta ispitivanja pojavljuju se signali na sličnim valnim brojevima, te im možemo pripisati određene funkcionalne skupine. Kod obrade 3 za uzorke PE-HD i PE-LD javljaju se signali na $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ (OH), 1580 cm^{-1} i 1565 cm^{-1} (mješavina slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza), $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si veze) za silane DAMO i SIVO 214. Kod drugog seta ispitivanja za uzorke ABS, PE-HD i PE-LD javljaju se signali na $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ (OH), $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ (mješavina slobodnih primarnih i sekundarnih N-H veza), $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si veze) za silane DAMO i SIVO 160. Na površinu uzorka PLA u obradi 3 se nije vezao niti jedan silan.

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta za drugi set ispitivanja su nešto bolji od rezultata za prvi set. No, rezultati FTIR-ATR analize pokazuju signale slabijeg intenziteta za drugi set ispitivanja. Intenzitet signala je posljedica debljine sloja na površini polimera. Za obradu 1 i 2 iz prvog seta ispitivanja je korištena veća koncentracija silana te se zato na površini uzoraka zadržao deblji sloj. Kako je već komentirano u rezultatima za kontaktni kut, ne može se sa sigurnošću tvrditi da se korištenjem manje koncentracije silana dobivaju veće vrijednosti kontaktnog kuta. Promjena vrijednosti nije vrlo značajna. S druge strane, FTIR analizom se uočavaju veće promjene. Intenzitet signala za silane DAMO i SIVO 214 je najjači kod obrade 1 u kojoj su korišteni čisti silani, zatim nešto slabiji za obradu 2 u kojoj su bili razrijeđeni vodom u omjeru 50 : 50 , te najslabiji za obradu 3 i drugi set ispitivanja gdje su bili korišteni silani

u 2 % otopini s alkoholom. Može se zaključiti da intenzitet signala ovisi o debljini vezanog sloja silana koji je proporcionalan koncentraciji silana. Što je koncentracija silana veća, to će i vezani sloj na površini biti deblji. Također se može uočiti kako spektrogrami silana snimljeni na uzorcima nemaju vrpce na istim valnim brojevima kao čisti silani. Moguće je da su se kemijski vezali na površinu ili reagirali sami sa sobom formirajući tako nove veze na površini polimera. U tablici 1 je navedeno kako su poliolefini (PE-HD i PE-LD) i poliakrilati (ABS) kompatibilni za vezanje s amino organofunkcionalnom skupinom, koja je prisutna u silanima DAMO i SIVO 214 (tablica 13). Unatoč tome, ne može se sa sigurnošću tvrditi kako je došlo do kemijskog vezanja silana na polimer jer su čak i kemijske veze većinom slične onima u čistim silanima, te zato nisu lako uočljive.

Na slici 54 prikazani su FTIR spektri ispitivanih sredstava koji su korišteni u petom setu ispitivanja. Čisti uzorci su u tekućem stanju nanešeni na ATR kristal, te su se sušili 30 sekundi. Moguće je da je snimljen i spektar otapala. U spektrogramu sredstva Anti Aqua vidljiva je jedino -OH vrpca od otapala. Međutim, na pojedinim uzorcima su vidljivi dodatni signali koji potječu od Anti Aqua sredstva. U tablici 15 su vrijednostima vrpce pripisane odgovarajuće funkcionalne skupine uz pomoć literature.³⁷ Uočljivo je kako se u svakom spektru javlja signal oko 2300 cm^{-1} koji predstavlja šum na baznoj liniji i ne uzima se u obzir pri interpretaciji spektra.

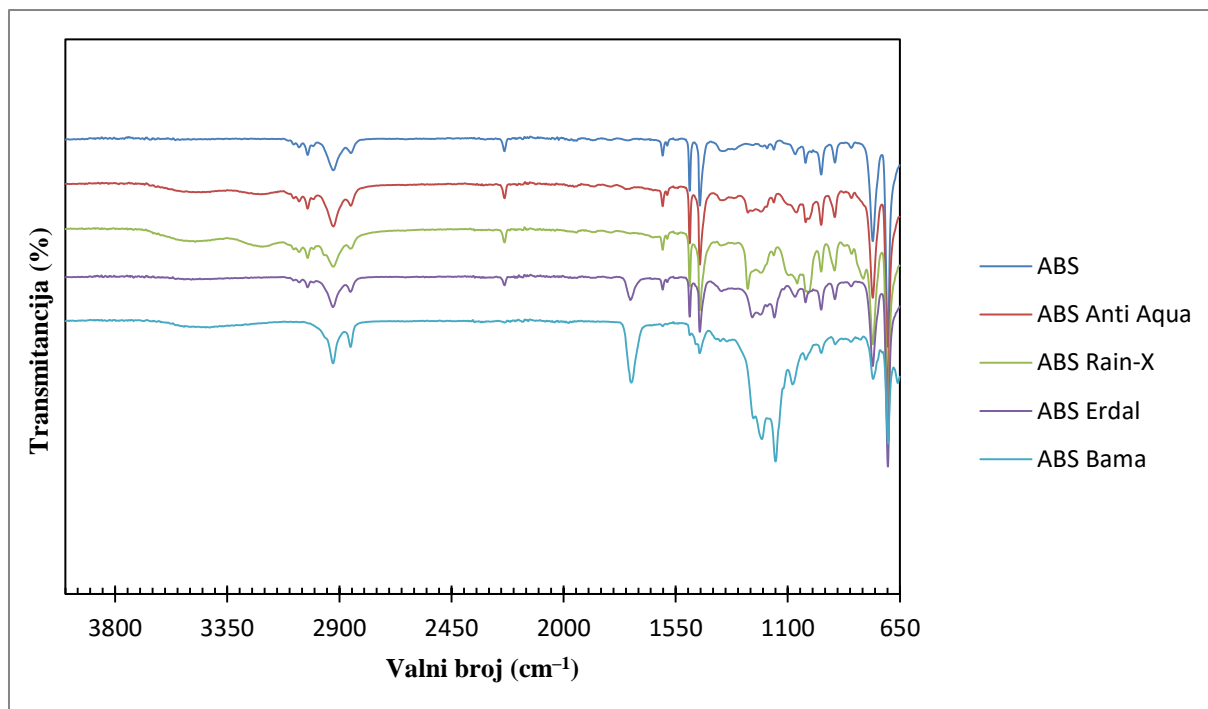


Slika 54. FTIR spektri ispitivanih sredstava

Tablica 15. Identifikacija funkcionalnih skupina u FTIR spektru ispitivanih sredstava

SREDSTVO	VALNI BROJ, cm^{-1}	FUNKCIONALNA SKUPINA
Anti Aqua	3300	široka vrpca -OH
	1640	C-O veza
Rain-X	3300	široka vrpca -OH manjeg intenziteta
	2963	C-H istezanja
	1258	Si-C savijanja
	1058	Si-O
	1010	
789	Si-C istezanja	
Erdal	2926	istezanja CH_2
	2855	
	1732	istezanje C=O u karbonilnim skupinama
	1457	C-H savijanja
	1212 1152	Si-O
Bama	2926	istezanja CH_2
	2855	
	1729	istezanje C=O u karbonilnim skupinama
	1457	C-H savijanja
	1208 1150 1079	Si-O
	808	Si-C istezanja

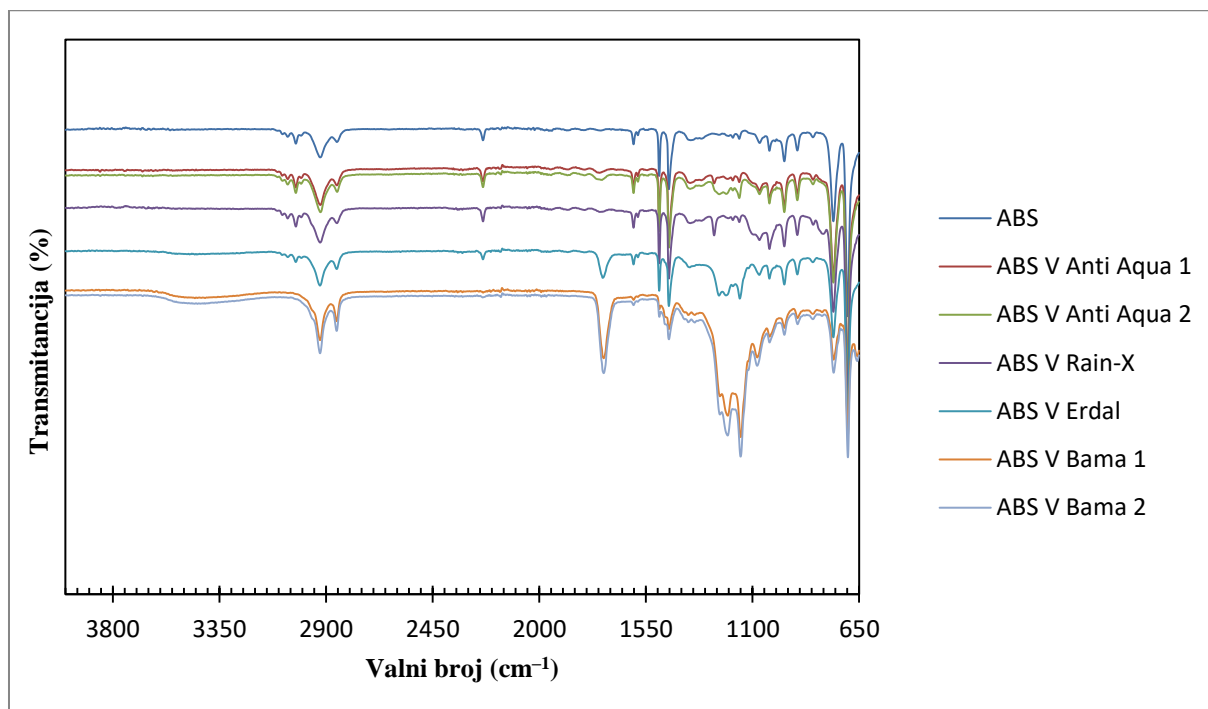
Na slici 55 je vidljivo kako je spektrogram uzorka sa sredstvom Anti Aqua gotovo jednak spektrogramu ABS-a. Javlja se signal slabog intenziteta na 1260 cm^{-1} , ali ne može se tvrditi da taj signal pripada sredstvu. Ostali spektrogrami uzoraka imaju vrpce na istim valnim brojevima kao i sama sredstva u području gdje se javljaju Si-O i Si-C veze. Shodno tome im možemo pripisati funkcionalne skupine iz tablice 15.



Slika 55. FTIR spektri uzorka ABS iz petog seta ispitivanja

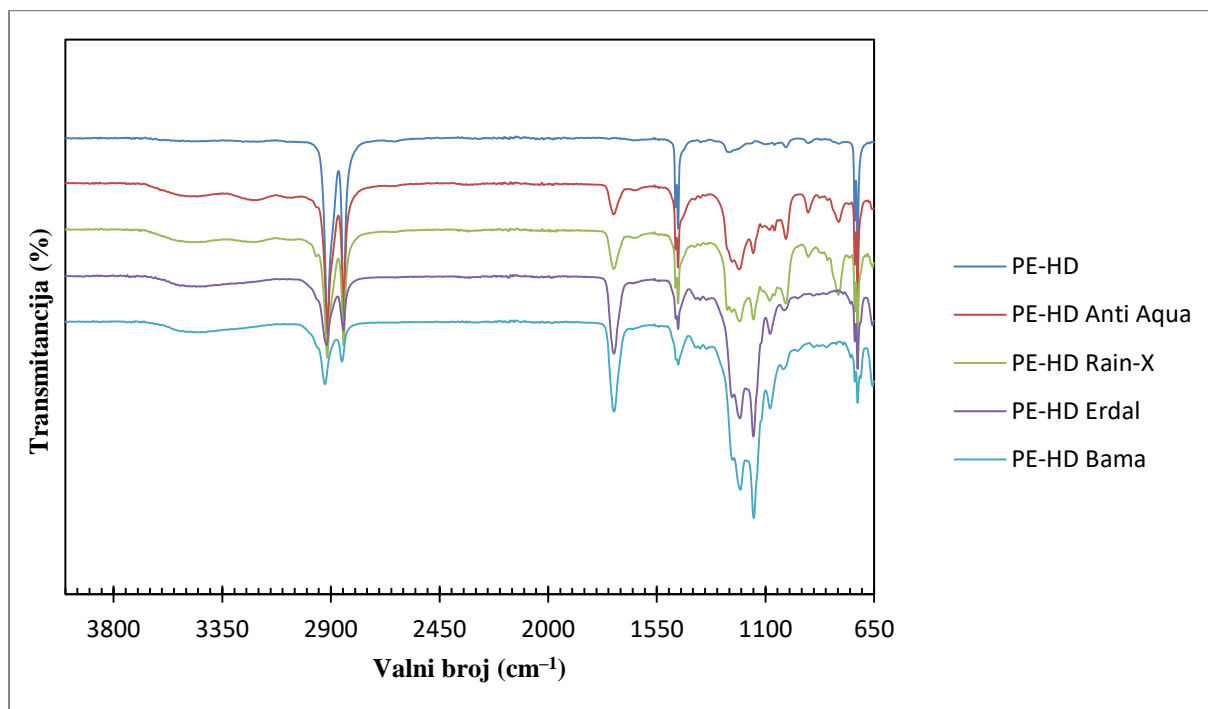
Spektrogrami uzoraka koji su stajali u vodi su snimani na način da su snimljeni na dva različita mjesta na uzorku kako bi se ispitalo je li se sredstvo ispralo vodom. Na uzorcima sa sredstvima Anti Aqua i Rain-X nije bilo vidljivih nehomogenih područja. No, na uzorcima sa sredstvima Erdal i Bama je izgledalo kao da je sloj ispran na jednom dijelu. Takav dio se snimao prvi, te je označen brojem 1, dok je drugi dio s vidljivim slojem označen brojem 2. Uzorci koji nisu označeni brojem su imali jednake spektrograme za oba dijela.

Iz slike 56 može se uočiti kako se sa uzorka sa sredstvom Anti Aqua površinski sloj isprao vodom. Ostali uzorci su nepromijenjeni. Jedino je za uzorak sa sredstvom Bama snimljen spektrogram s vrpčama nešto manjeg intenziteta.



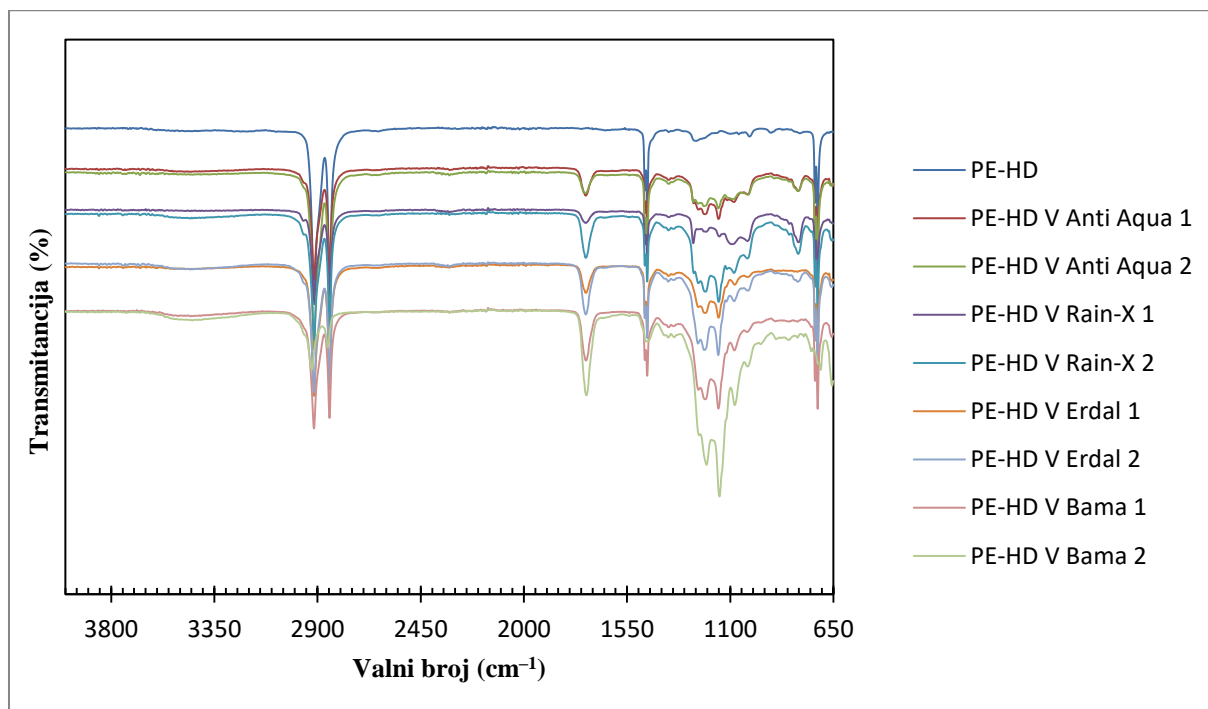
Slika 56. FTIR spektri uzorka ABS iz petog seta ispitivanja nakon stajanja u vodi 24 h

Na slici 57 je vidljivo kako su spektrogrami uzoraka sa sredstvima Anti Aqua i Rain-X slični. Njihove apsorpcijske vrpce se ne pojavljuju na istim valnim brojevima kao u spektrogramu sredstva Rain-X. Moguće je da su se kemijski vezali na površinu ili reagirali sami sa sobom formirajući tako nove veze zbog nanošenja na površinu. U spektrogramima oba uzorka javljaju se vrpce na: 1728 cm^{-1} (C=O veza), 1207 cm^{-1} (C-H savijanja ili C-O veza), 1150 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} i 923 cm^{-1} (Si-O veza), te 798 cm^{-1} (Si-C veza). Spektrogrami uzoraka sa sredstvima Erdal i Bama su gotovo jednaki što je očekivano budući da su i spektrogrami čistih sredstava također gotovo jednaki (u spektrogramu sredstva Bama se javlja dodatni signal na 808 cm^{-1}). Njihove apsorpcijske vrpce mogu se pripisati funkcionalnim skupinama sredstva Erdal jer se nalaze na jednkim valnim brojevima kao kod sredstva.



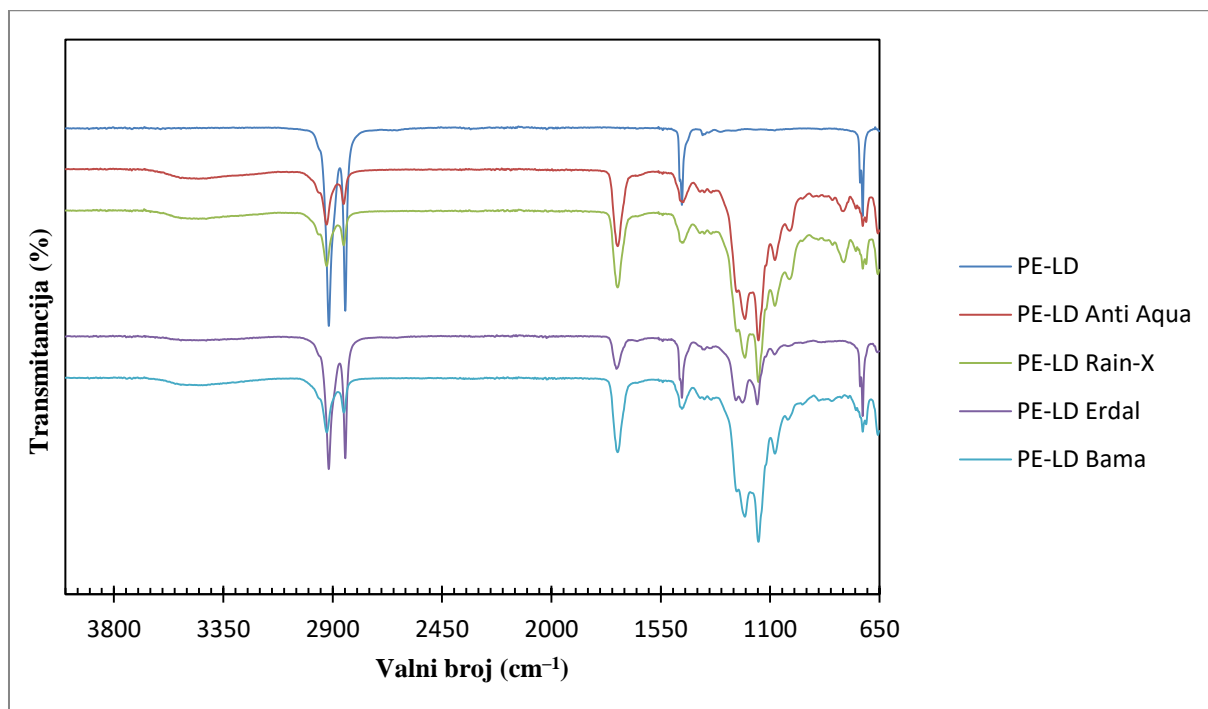
Slika 57. FTIR spektri uzorka PE-HD iz petog seta ispitivanja

Promatranjem spektrograma svih uzoraka na slici 58 moguće je vidjeti kako su se sredstva ispirala s uzoraka. Kod uzorka sa sredstvom Anti Aqua se neznatno smanjio intenzitet apsorpcijskih vrpci, dok je kod uzorka sa sredstvom Rain-X promjena značajna. Kod uzoraka sa sredstvima Erdal i Bama je također smanjen intenzitet apsorpcijskih vrpci, ali je vidljivo da se tanji sloj ipak zadržao na površini polimera čak i na dijelu gdje je izgledalo kao da nema sloja (označeno brojem 1).



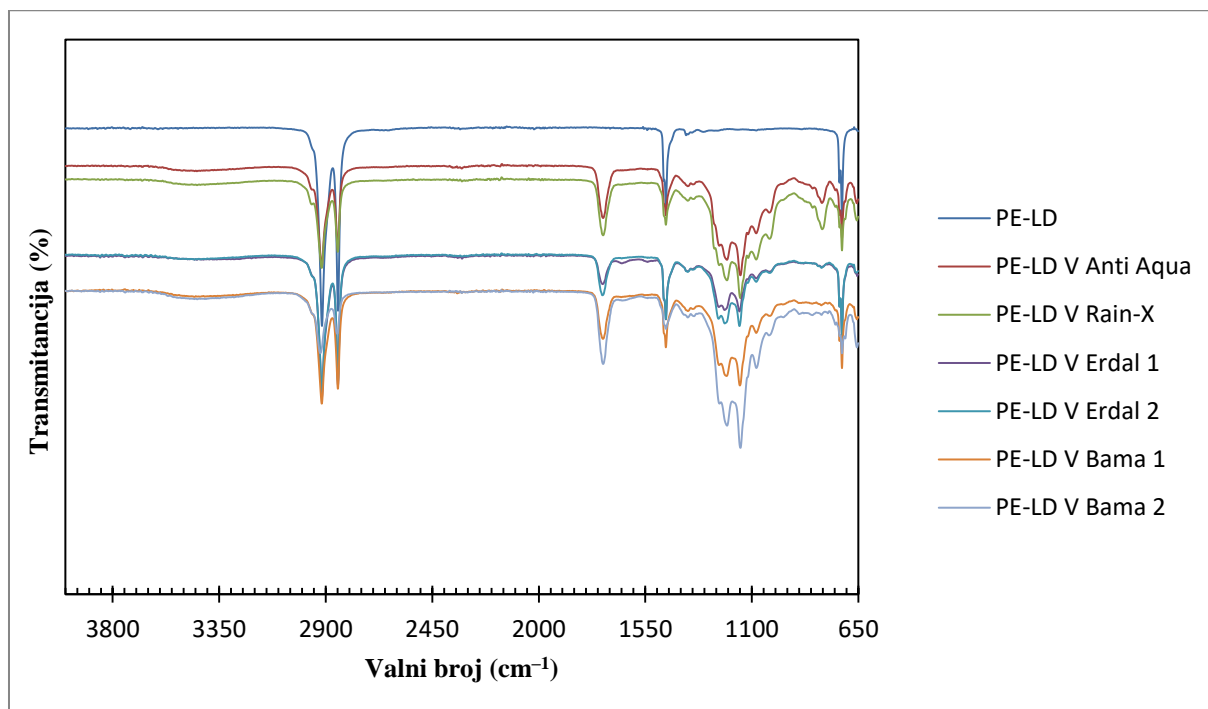
Slika 58. FTIR spektri uzorka PE-HD iz petog seta ispitivanja nakon stajanja u vodi 24 h

Iz slike 59 je vidljivo kako su spektrogrami uzoraka sa sredstvima Anti Aqua i Rain-X opet slični. Njihove apsorpcijske vrpce javljaju se na sličnim valnim brojevima kao kod uzoraka na PE-HD: 1727 cm^{-1} (C=O veza), 1204 cm^{-1} (C-H savijanja ili C-O veza), 1148 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} i 1020 cm^{-1} (Si-O veza), te 799 cm^{-1} (Si-C veza). Spektrogram uzorka Erdal je istovjetan spektrogramu sredstva Erdal te mu se mogu pripisati jednake funkcionalne skupine. Spektrogram uzorka sa sredstvom Bama je vrlo sličan spektrogramu sredstva Bama (nedostaje signal na 808 cm^{-1}).



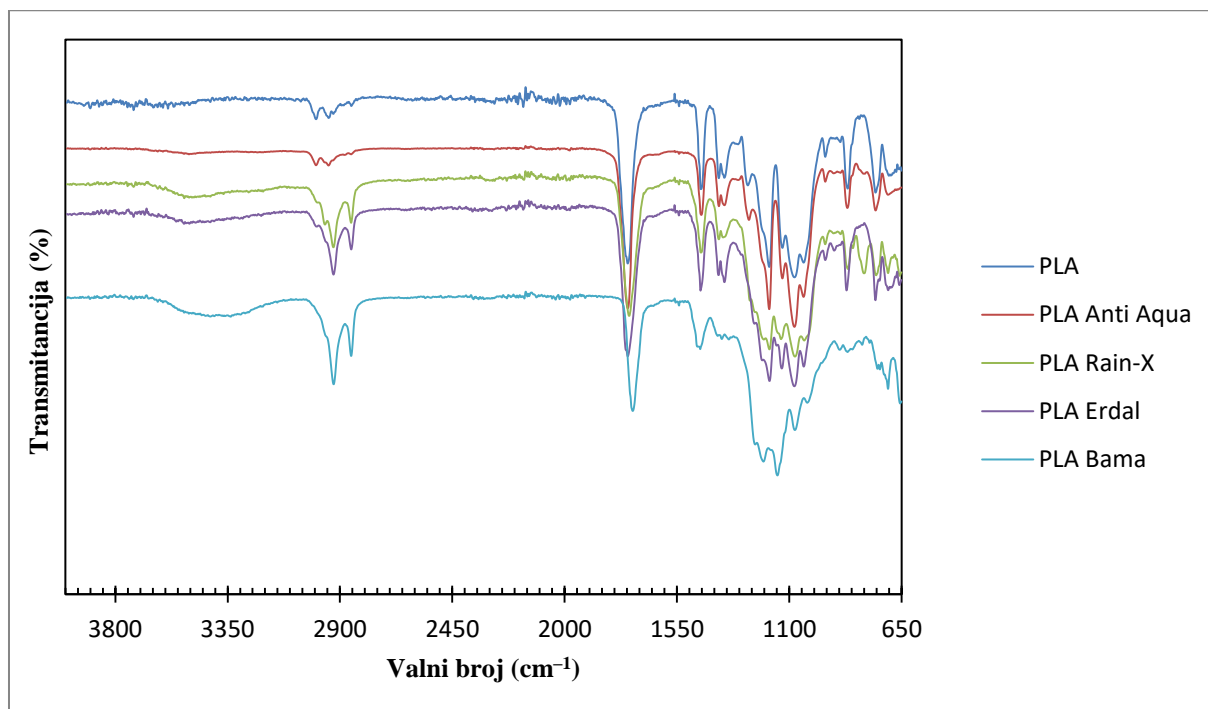
Slika 59. FTIR spektri uzorka PE-LD iz petog seta ispitivanja

Spektrogrami uzorka sa sredstvima Anti Aqua i Rain-X ostali su nepromijenjeni, što znači da se sloj nije isprao vodom (slika 60). Spektrogram uzorka Erdal na dijelu gdje nije bio vidljiv sloj je gotovo nepromijenjen, dok su apsorpcijske vrpce uzorka sa sredstvom Bama na tom dijelu nešto manjeg intenziteta (zadržao se tanji sloj na površini).



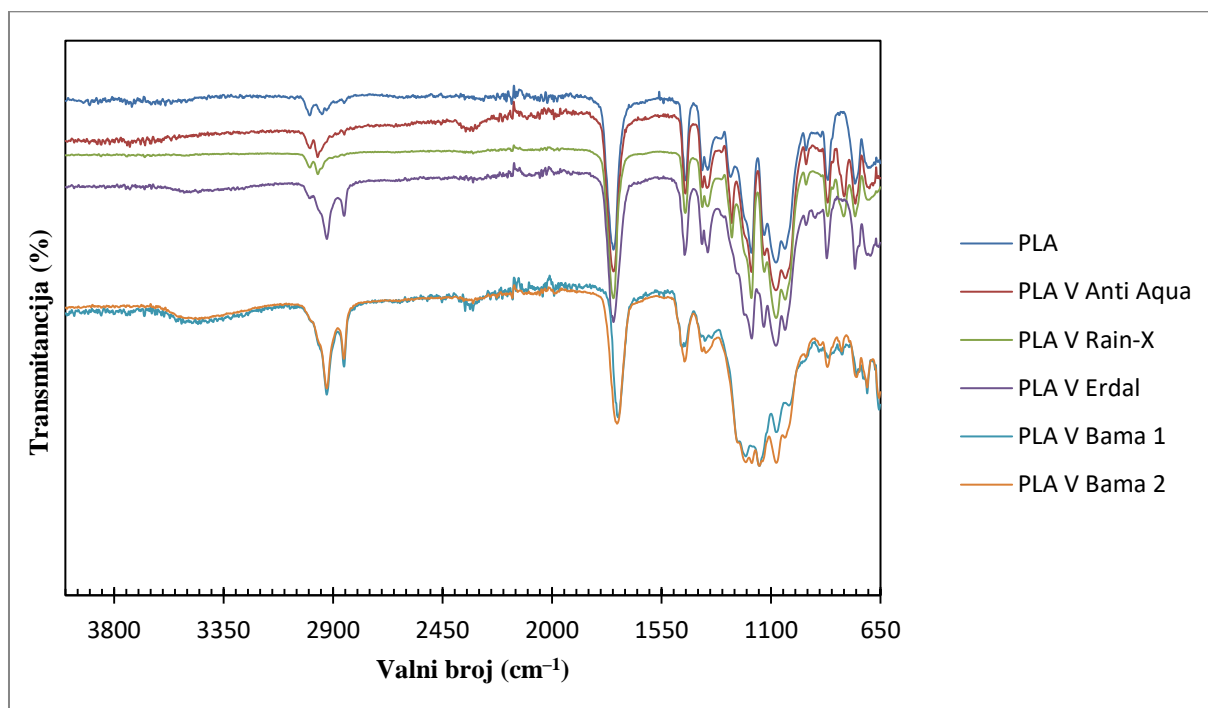
Slika 60. FTIR spektri uzorka PE-LD iz petog seta ispitivanja nakon stajanja u vodi 24 h

Na slici 61 može se uočiti kako se novi signali sredstava Anti Aqua, Rain-X i Erdal preklapaju sa signalima PLA, ali su prisutni. Spektrogram uzorka sa sredstvom Bama je vrlo sličan spektrogramu sredstva Bama (nedostaje signal na 808 cm⁻¹).



Slika 61. FTIR spektri uzorka PLA iz petog seta ispitivanja

Na slici 62 je vidljivo kako je došlo do ispiranja nakon što su stajali u vodi. Sloj na uzorku tretiran Bama sredstvom nije se isprao vodom.



Slika 62. FTIR spektri uzorka PLA iz petog seta ispitivanja nakon stajanja u vodi 24 h

Analizirajući sve rezultate iz petog seta ispitivanja može se uočiti kako uzorci koji su tretirani sredstvima Erdal i Bama imaju spektrogram koji je gotovo jednak spektrogramu čistog sredstva na svim uzorcima. Također, čisti uzorci Erdal i Bama su gotovo jednaki prema kemijskom sastavu što je vidljivo na slici 54. Za čisto sredstvo Anti Aqua se nije mogao snimiti adekvatan spektar te ga se nije moglo uspoređivati s rezultatima na uzorcima. Spektrogram uzorka sa sredstvom Rain-X na ABS-u je sličan čistom sredstvu (javljaju se vrpce na istim valnim brojevima za Si-O i Si-C veze). Međutim, na PE-HD-u i PE-LD-u se javljaju apsorpcijske vrpce koje ne odgovaraju čistom sredstvu Rain-X. Nadalje, spektrogram uzorka sa sredstvom Rain-X je sličan spektrogramu sa sredstvom Anti Aqua na PE-HD-u i PE-LD-u.

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta slažu se s rezultatima FTIR-ATR analize. Slojevi sredstava Erdal, Bama i Rain-X doista su se zadržali na površini polimera čak i nakon stajanja u vodi 24 h.

5. Zaključak

Svrha ovog rada bila je istražiti utjecaj silana na površinska svojstva odabranih polimera: ABS, PE-HD, PE-LD i PLA. Prilikom provedbe eksperimenata težilo se postići vezanje tankog sloja silana na površinu polimera, čime bi površina polimera postala hidrofobna. Metoda kojom se određivalo svojsvo hidrofobnosti površine bila je metoda određivanja kontaktnog kuta. Također se provela FTIR-ATR analiza kako bi se utvrdile promjene u kemijskom sastavu površine polimera, odnosno kako bi se ispitalo je li došlo do vezanja sloja silana na površinu polimera.

Najbolje rezultate mjerenja kontaktnog kuta dali su drugi i treći set ispitivanja, koji su provedeni uranjanjem uzoraka u otopinu silana omjera 2 % silan : 98 % etanol na 2 minute, te peti set ispitivanja, gdje su čista sredstva nanešena na površinu uzoraka. Pojedine vrijednosti mjerenja bile su veće 100° , što ukazuje na značajno povećanu hidrofobnost površine u odnosu na referentnu. Polimeri na čijoj površini je izmjeren takav rezultat su uzastopno bili PE-HD i PE-LD sa silanima DAMO, SIVO 160 i PFODMCS, te ABS sa silanom PFODMCS. Korištenjem sredstava Erdal i Bama površina svih uzoraka je postala hidrofobna, te su se vrijednosti kontaktnog kuta neznatno smanjile nakon stajanja u vodi tijekom 24 sata.

FTIR-ATR analiza je provedena na uzorcima iz prvog, drugog i petog seta ispitivanja. Intenzitet signala ovisi o debljini vezanog sloja silana koji je proporcionalan koncentraciji silana. Što je koncentracija silana veća, to će i vezani sloj na površiti biti deblji, a signal jačeg intenziteta. FTIR-ATR analizom se dokazuje kako se na površini polimera ABS, PE-HD i PE-LD najbolje zadržavaju silani DAMO i SIVO 214. Mogući razlog tome je što su poliolefini (PE-HD i PE-LD) i poliakrilati (ABS) kompatibilni za vezanje s amino organofunkcionalnom skupinom, koja je prisutna u silanima DAMO i SIVO 214. U području valnih brojeva od 1100 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} se javljaju vrpce koje su karakteristične za Si-O-Si veze. Moguće je da su se silani kemijski vezali na površinu ili reagirali sami sa sobom formirajući tako Si-O-Si veze na površini polimera. Rezultati FTIR-ATR analize u petom setu ispitivanja pokazuju kako su spektrogrami uzoraka Erdal i Bama istovjetni spektrogramima čistih sredstava, te kako se stajanjem u vodi tijekom 24 sata sloj ne ispiru s površine uzorka.

Promjena vrijednosti kontaktnog kuta kod različitih metoda obrade silanima nije bila značajna, dok su promjene na FTIR-u puno uočljivije. Ne može se uspostaviti direktna korelacija između koncentracije silana i vrijednosti kontaktnog kuta na površini uzorka.

6. Literatura

1. I. Filipović, S. Lipanović: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991
2. B. Arkles, Gelest, Inc.: Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes, reprinted with permission from October 2006 issue of Paint & Coatings Industry magazine, Morrisville, PA, str. 2-10
3. <http://goldbook.iupac.org/html/S/S05663.html>, 11.05.2017.
4. <https://en.wikipedia.org/wiki/Silanes>, 11.05.2017.
5. E. P. Plueddemann: Silane Coupling Agents, Second Edition, Springer Science and Business Media, LLC, 1991, str. 1-6
6. T. Materne, F. de Buyl, G. L. Witucki, Dow Corning Corporation: Organosilane Technology in Coating Applications, Midland, USA, 2012
7. J. M. Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, H. H. K. Xu, W. G. McDonough, Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology Volume 110, Number 5, September-October (2005), 541 - 545
8. Wacker Chemie AG, Geniosil: Organofunctional Silanes for Powerful Connections Brochure, München, Germany, str. 4-7
9. B. Arkles, Gelest. Inc: Silane Coupling Agents, Connecting Across Boundaries (3rd Edition), Morrisville, PA, 2014, str. 23
10. W. S. Gutowski, D. Y. Wu i S. Li: Surface Silanization of Polyethylene for Enhanced Adhesion, The Journal of Adhesion, 43:1-2 (1993) 139-155
11. www.sigmaaldrich.com, , 09.06.2017.
12. Dijana Vrsaljko: Razgradnja čvrste izolacije transformatora u laboratorijskim uvjetima starenja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Doktorski rad, Zagreb, 2013
13. D. Vrsaljko, Studij fenomena međupovršina u kompozitima i polimernim mješavinama, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Doktorska disertacija, Zagreb, 2008
14. R. J. Good: Contact angle, wetting and adhesion: a critical review, in K. L. Mittal (Ed.): Contact angle, Wettability and Adhesion, VSP, Utrecht, 1993, str. 3 - 36
15. M. Leskovic, Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Karakterizacija površine, , Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, predavanje, Zagreb, 2011

16. Z. Hrnjak-Murgić, A. Ptiček: Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, interna skripta, Zagreb, 2008
17. [http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/3-4 Spektroskopske metode.pdf](http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/3-4_Spektroskopske_metode.pdf), 11.06.2017.
18. T. Kovačić: Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010
19. J. Macan: Organsko - anorganski hibridi dobiveni sol - procesom: Kinetika očvršćivanja i svojstva, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Magistarskirad, Zagreb, 2002, http://bib.irb.hr/datoteka/124929.Macan_magistarski.pdf
20. <http://www.nicoletcz.cz/upload/kc/files/aplikacni-podpora/teorie/IntroductionToFTIR.pdf>, 15.06.2017.
21. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=49145>, 15.06.2017.
22. Hrnjak-Murgić Z. 11. __PiPP-plastika_Prirodni i sintetski polimeri_predavanje KIM_FKIT_Sveučilište u Zagrebu, 2011.
23. Z. Hrnjak-Murgić, Polymer science and tehcnology -lectures, Faculty of Chemical Engineering and Technlogy, Zagreb, 2011
24. Vidović. E., 3.predavanje_Biodegradacija biomaterijala_FKIT, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
25. <https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-polylactic-acid-pla-prototypes>, 26.06.2017.
26. <https://www.toybuilderlabs.com/blogs/news/13053117-filament-volume-and-length>, 26.06.2017.
27. <http://www.resinex.hr/polimer-vrste/abs.html>, 26.06.2017.
28. <https://polycraft.utdallas.edu/index.php?title=File:ABS-polymer.png>, 26.06.2017.
29. <https://www.plastikcity.co.uk/useful-stuff/material-melt-mould-temperatures>, 26.06.2017.
30. <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=43360&pfsearch=D&pfcmd=letter>, 26.06.2017.
31. <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=63954&pfcat=4003>, 26.06.2017.
32. <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=63940&pfsearch=D&pfcmd=letter>, 26.06.2017.
33. <https://www.dynasytan.com/lpaproductfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=201&lan=en>, 26.06.2017.
34. <http://www.erdal.hr/products/sprej-za-impregnaciju/>, 21.06.2018.

35. <http://www.bama.info/en/Assortment/Shoecare/Universal/PowerProtector.htm>, 21.06.2018.
36. <https://www.rainx.com/product/glass-water-repellents-cleaners/rainx-original-glass-treatment/#.Wzi0TKczY2x>, 21.06.2018.
37. B. Mistry, Handbook of Spectroscopic Data: Chemistry - UV, IR, PMR, CNMR and Mass Spectroscopy, Oxford Book Company, 2009
38. K. Chen, K. Xie, Q. Longa, L. Denga, Z. Fua, H. Xiaoa, L. Xie, Fabrication of core-shell Ag@pDA@HAp nanoparticles with the ability for controlled release of Ag⁺ and superior hemocompatibility, Journal of Royal Society of Chemistry, 2017, 7, 29368-29377
39. M. Sanati, A. Andersson, DRIFT study of the oxidation and the ammoxidation of toluene over a TiO₂, (B) -supported vanadia catalyst, Journal of Molecular Catalysis, 81 (1993) 51-62
40. D. Saviello, E. Pouyet, L. Toniolo, M. Cotte, A. Nevin, Synchrotron-based FTIR microspectroscopy for the mapping of photo-oxidation and additives in acrylonitrile-butadiene-styrene model samples and historical objects, Analytica Chimica Acta 843 (2014) 59-72

7. Životopis

Irma Kremer [REDACTED] Pohađala je osnovnu školu u Kašini, a 2006. godine upisala je 18. jezičnu gimnaziju u Zagrebu i stekla zvanje maturanta gimnazije.

Godine 2010. upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer ekoinženjerstvo, a 2015. obranila završni rad. Tema završnog rada bila je „Karakterizacija izolacijskog papira starenog u sintetskom izolacijskom ulju“ pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Domagoja Vrsaljka. Uzorci izolacijskog papira korištenog u energetskim transformatorima bili su dobiveni od Instituta za elektrotehniku d.d. KONČAR.

U razdoblju od lipnja do rujna 2016. odradila je Erasmus + stručnu praksu na Sveučilištu Pannon Egyetem u Mađarskoj. Tema stručne prakse bila je „Studija retencijskog ponašanja spojeva opasnih po okoliš kod tekućinske kromatografije ultravisoke učinkovitosti (UHPLC)“ pod mentorstvom dr. sc. Horvatha Krisztiana.

Od studenog 2016. do završetka diplomskog studija volontirala je u studentskoj udruzi BEST Zagreb (eng. *Board of European Students of Technology*), gdje je radila na više lokalnih i internacionalnih projekata (inženjerska natjecanja, stručni seminari, regionalne i generalne konferencije).