

# Priprava i svojstva hidrofobnih prevlaka na osnovi hitozana

---

Krasić, Marta

Master's thesis / Diplomski rad

2024

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:765436>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Marta Krasić

## **DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, veljača 2024.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marta Krasić

**PRIPRAVA I SVOJSTVA HIDROFOBNIH PREVLAKA NA  
OSNOVI HITOZANA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratožil Krehula

Zagreb, veljača 2024.

*Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Mireli Leskovic na ukazanom povjerenju i  
pruženoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada.*

*Od srca se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i rodbini na pruženoj podršci i  
savjetima tijekom studija.*

## Sažetak

Napredak u razvoju prirodnih vlakana i kompozitnom inženjerstvu pruža značajnu priliku za dobivanje novih materijala iz obnovljivih izvora, koji su u prirodi biorazgradivi. Dostupnost plastike u okolišu, niska prostor odlagališta, emisije iz spaljivanja i opasnosti od gutanja ovih materijala potaknuo razvoj biorazgradive plastike. Razgradivim polimernim biomaterijalima se daje prednost jer ti materijali imaju specifična fizikalna, kemijska, biološka, biomehanička i razgradna svojstva. Širok raspon prirodnih ili sintetskih biopolimera, koji se mogu podvrgnuti hidrolitičkoj ili enzimskoj razgradnji, su istraživani za mnoge primjene. Područje sve većeg interesa je priprema antimikrobnih jestivih filmova i premaza gdje hitozan ima važnu ulogu zbog svojih dobro dokumentiranih antimikrobnih svojstava. Hitozan je prirodni polimer dobiven deacetilacijom hitina, koji je drugi najzastupljeniji biopolimer u prirodi nakon celuloze. Kao kombinacija svojstava hitozana kao što su sposobnost vezanja vode, sposobnost vezanja masti, bioaktivnost, biorazgradivost, netoksičnost, biokompatibilnost, ubrzanje cijeljenja rana i antifungalnog djelovanja, hitozan i njegovi modificirani analozi pokazali su mnoge primjene u medicini, kozmetici, poljoprivredi, sustavima za biokemijske separacije, biomaterijalima i sustavima za kontrolirano otpuštanja lijeka.

U ovom radu pripravljene su prevlake hitozana pomoću otopine 1N octene kiseline. Provedena su ispitivanja površinskih karakteristika primjenom tehnike kontaktnog kuta. Toplinska svojstva ispitivana su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize. Provedena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom te mjerenje propusnosti vodene pare.

**Ključne riječi:** hitozan, biorazgradljivost, prevlake, površinska svojstva, toplinska svojstva

## Summary

Recent advances in natural fiber production and composite engineering provide a significant possibility for novel materials made from renewable resources that are biodegradable in nature. The availability of plastics in the environment, limited landfill space, emissions from incineration, and the dangers of ingestion from these materials have all prompted the creation of biodegradable polymers. Polymeric biomaterials that degrade are desirable because they have certain physical, chemical, biological, biomechanical, and degrading features. Many applications are being researched for a wide spectrum of natural or synthetic biopolymers capable of hydrolytic or enzymatic breakdown. Another developing area of interest is the development of antimicrobial edible films and coatings, in which chitosan plays an essential role due to its well-documented antibacterial characteristics. Chitosan and its modified analogs have many applications in medicine, cosmetics, agriculture, biochemical separation systems, biomaterials, and drug controlled release systems due to their combination of properties such as water binding capacity, fat binding capacity, bioactivity, biodegradability, nontoxicity, biocompatibility, wound healing acceleration, and antifungal activity.

In this work, chitosan coatings were prepared from 1N-acetic acid solution. The composite coatings were investigated for their surface properties by applying the contact angle technique. The thermal properties were determined by differential scanning calorimetry and thermal conductivity. Infrared spectroscopy with Fourier transformation and measurement of water vapor permeability were performed.

**Key words:** chitosan, biodegradability, coatings, surface properties, thermal properties

## Sadržaj

1.UVOD.....	1
2.TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Biopolimeri .....	2
2.2. Prevlake.....	4
2.3. Hitozan .....	5
2.3.1. Struktura i svojstva hitozana .....	6
2.3.2. Hitin i hitozan proizvodnja .....	7
2.4. Primjena hitozana .....	9
2.4.1. Hitozan kao biomaterijal .....	9
2.4.2. Poljoprivredna primjena.....	9
2.4.3. Primjena pri obradi otpadnih voda .....	9
2.4.4. Primjena kod prehrambene industrije .....	10
2.4.5. Primjena u medicini.....	10
2.4.6. Oftalmologija.....	11
2.4.7. Sorpcija bojila .....	12
2.4.8. Fotografija .....	12
2.4.9. Kozmetika.....	12
2.4.10. Hitozan kao umjetna koža.....	12
2.4.11. Industrija papira .....	13
2.4.12. Tekstilna industrija .....	13
2.4.13. Hitozan u biokatalizi .....	13
2.5. Prevlake na bazi hitozana.....	13
2.6. Silani .....	15
2.6.1. Primjena silana .....	16
2.6.2. Ponašanje silana .....	16
2.6.3. Orgno-silani .....	17
2.6.4. $\gamma$ - glicidoksiopropiltrimetoksisilan (GMPTS).....	18
2.6.5. 3- Aminopropiltrioksisilan (APTES) .....	19
2.6.6. 3-metakriloksiopropiltris-(trimetilsiloksi)-silan (MOPTES).....	20
2.7. Hidroksipropil celuloza (HPC).....	21
2.8. Guar guma (GG).....	22
2.9 Toplinska svojstva .....	23
2.9.1. TGA.....	24
2.9.2. DSC .....	26

2.10. FTIR.....	30
2.11. Površinska svojstva.....	32
2.12. Kontaktni kut.....	34
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	35
3.1. Materijali .....	35
3.2. Priprava polimernih prevlaka .....	35
3.2.1. Priprava otopine kiseline.....	35
3.2.2. Priprava kompozitnih prevlaka .....	35
3.3. Metode karakterizacije .....	37
3.3.1. Određivanje toplinskih svojstava .....	37
3.3.2. Infracrvena Fourierova transformacija (spektroskopska tehnika).....	38
3.3.3. Određivanje propusnosti vodene pare .....	39
3.3.4. Određivanje slobodne površinske energije.....	40
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	41
4.1. Rezultati određivanja slobodne površinske energije .....	41
4.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) .....	44
4.3. Rezultati infracrvena Fourierove transformacije (FTIR).....	46
4.4. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) .....	48
4.5. Rezultati propusnosti vodene pare .....	54
5. ZAKLJUČAK.....	56
6. LITERATURA.....	58



## 1.UVOD

Zbog važnosti ekološke osvještenosti, zelena kemija i inženjerstvo zajedno doprinose razvoju novih materijala. Iscrpljenost naftnih resursa u kombinaciji s povećanjem uredbe o zaštiti okoliša djeluje zajednički kako bi dalo poticaj za proizvodnju novih materijala i proizvoda koji su ekološki prihvatljivi i ne ovisi o naftnim izvorima.<sup>1</sup> S obzirom na teško onečišćenje okoliša uzrokovano plastičnim pakiranjima prehrambenih proizvoda postoji značajan interes za jestive i biorazgradive folije izrađene od obnovljivih i prirodnih polimera.<sup>2</sup> Posljednjih godina biopolimeri dobivaju veliku pozornost iz perspektive razvoja visokoučinkovitih biokompozita s malim utjecajem na okoliš zahvaljujući njihovim jedinstvenim i korisnim značajkama kao što su velika dostupnost, obnovljivost, ekološka prihvatljivost i lagana težina. Očekuje se da će biopolimerni kompoziti zamijeniti mnoge konvencionalne materijale u optičkim, biološkim i inženjerskim primjenama, zbog čega se investicije i istraživanja ovih materijala značajno povećavaju. Željena svojstva biopolimernih kompozita mogu se postići miješanjem odgovarajućeg biopolimera s odgovarajućim dodacima, koji utiru put polimer-punilo interakciji.<sup>3</sup> Bioplastika pokriva otprilike 5-10 % trenutnog tržišta plastike. Iako su cijene njihovog razvoja visoke, vjeruje se da će potražnja za tim proizvodima ubrzano porasti tijekom sljedećih desetljeća i da će se široko koristiti u primjenama za pakiranje. Biopolimeri ispunjavaju uvijete za zaštitu okoliša ali također pokazuju neka ograničenja, kao što su toplinska otpornost, barijerna i mehanička svojstva, povezano s troškovima. Međutim, polimeri na biološkoj osnovi već imaju važne primjene, primjerice u području medicine i farmacije, gdje cijena nije toliko važna koliko sama funkcija.<sup>4</sup> Hitozan, prirodan, netoksičan, biorazgradiv polimer koji je komercijalno dostupan, koristi se u raznim primjenama u prehrambenoj industriji kao novi jestivi materijal za pakiranje kako bi se kontrolirala kvaliteta hrane; može formirati transparentne filmove, koji mogu naći primjenu u raznim potrebama pakiranja.<sup>2</sup> Jestive prevlake nude dodatne prednosti kao što su jestivost, biokompatibilnost, estetski izgled, svojstva barijere za plinove, netoksičnost, nezagađivanje i niska cijena.<sup>5,2</sup> Osim toga, biofilmovi sami ili djelujući kao nosači prehrambenih aditiva (tj. antioksidansi, antimikrobici), posebno su razmatrani u konzerviranju hrane zbog njihove sposobnosti produljenja roka trajanja.<sup>2</sup>

U ovom radu pripravljene su prevlake hitozana s različitim silanima GMPTS, APTES i MOPTES i te dodatkom HPC i guar gume kako bi se dobio materijal zadovoljavajućih površinskih karakteristika i netopljivosti. Na prevlakama je provedena karakterizacija površinskih karakteristika (kontaktni kut), FTIR, toplinskih svojstva (DSC, TGA) i propusnost vodene pare.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Biopolimeri

Biopolimeri su polimerni materijali dobiveni iz prirodnih izvora. Zbog svoje obnovljivosti, rasprostranjenosti, biorazgradivosti i drugih jedinstvenih svojstava kao što su visoka adsorpcijska sposobnost i jednostavna funkcionalizacija, istraženi su za nekoliko industrijskih primjena uključujući sorpciju. Polisaharidi, osobito celuloza, hitin i hitozan, važni su biopolimeri zbog svoje visoke obilnosti, široke rasprostranjenost i niske cijene proizvodnje.

Kao što i samo ime upućuje, biopolimeri su polimeri sintetizirani od strane živih organizama. Stoga su oni polimerne biomolekule, tj. dugolančane biomolekule koje se sastoje od kovalentno povezanih ponavljajućih monomernih jedinica. Živi organizmi (biljke, životinje, bakterije, gljive i kvasci) sintetiziraju širok raspon biopolimera kao što su deoksiribonukleinska kiselina (DNA), ribonukleinska kiselina (RNA), proteini, celuloza, hitin, škrob itd.

Postoje tri glavne klase biopolimera: polinukleotidi, polipeptidi/poliaminokiseline i polisaharidi. Polinukleotidi (DNA i RNA) su dugi polimeri koji se sastoje od 13 ili više nukleotidnih monomera. Polipeptidi su kratki polimeri koji se sastoje od aminokiselina kao monomernih jedinica, a amidne veze povezuju zajedno monomerne jedinice.

Polisaharidi se sastoje od povezanih monomernih šećera povezanih zajedno s O-glikozidnim vezama. Među stotinama identificiranih polisaharida, neki od važnijih primjera su celuloza, škrob, hitin, hitozan. Za razliku od često jednostavnije i nasumičnije strukture sintetičkih polimera, biopolimeri složeni su molekularni sklopovi koji pretpostavljaju definiranu 3D oblik i strukturu, često poznate kao hijerarhijske razine strukture.

Interes i sve veći trend primjene biopolimera kao robnih proizvoda proizlazi iz njihove obnovljivosti, biorazgradljivosti i biokompatibilnosti. Iako je tradicionalna plastika (polimerni proizvodi na bazi nafte) još uvijek nezamjenjiva u našem svakodnevnom životu, postoji sve veća zabrinutost zbog njezina utjecaja na okoliš budući da nije biorazgradiva i kao posljedica toga nakuplja se u okolišu.

Nadalje, nafta nije obnovljivi izvor energije i njezine rezerve se brzo smanjuju. Stoga, biopolimeri dobiveni iz obnovljivih izvora imaju prednost u odnosu na sintetičke neobnovljive polimere. Međutim, troškovi proizvodnje biopolimera od primarne su važnosti

ako se žele natjecati s proizvodima na bazi nafte odnosno sintetskih dobivenih polimera na tržištu.

Iskorištavanje biopolimera kojih ima u izobilju i mogu se dobiti iz materijala po nižoj cijeni, može biti pametna strategija za ublažavanje problema povezanih s troškovima. U tu svrhu, polisaharidi, biopolimeri koji se sastoje od monosaharida (šećera) međusobno povezanih glikozidnim vezama, očiti su izbor. Osim toga, polisaharidi su široko rasprostranjeni u prirodi budući da potječu iz biljaka, životinja i mikroorganizama.

Nadalje, varijacije u fizikalno-kemijskim svojstvima, kao što su mehanička svojstva, topljivost, viskoznost, površinska i međupovršinska svojstva, regulirana sastavom monosaharida, duljinom lanca (stupnjem polimerizacije), vrstama veza i obrascima, osiguravaju svestranost polisaharida kod pripreme materijala za različite primjene. Razvijeni su materijali na bazi polisaharida u različitim oblicima uključujući vlakna, filmove, membrane, hidrogelove, aerogelove i spužve s višestrukim primjenama u važnim komercijalnim područjima kao što su hrana, farmaceutski proizvodi, biomedicina, elektronika i adsorpcija. Dakle, biopolimeri na bazi polisaharida su kandidati u pripremi materijala koji mogu zadovoljiti mnogo priželjkivane zahtjeve ekološke prihvatljivosti i ekonomske održivosti.<sup>6</sup> Biorazgradivi materijali mogu se koristiti kao idealna zamjena za polimere na bazi nafte. Međutim, njihova udarna snaga, vlačna čvrstoća, propusnost i toplinska stabilnost su relativno niske. Stoga, najbolji pristup poboljšanju svojstava i komercijale važnosti biopolimera je da se uključe aditivi unutar mikro ili nano režima.<sup>3</sup> Stabilnost biopolimera tijekom skladištenja i njihovo zbrinjavanje nakon njihovog predviđenog vijeka predstavlja glavni izazov za razvoj biorazgradivih polimera. Stoga se biopolimeri često koriste za razvoj novih kompozitnih materijala koji lako mogu zamijeniti kompozite ojačane sintetičkim vlaknima u različitim primjenama.<sup>1,7</sup>

Dobiveni materijali se nazivaju ekološki prihvatljivi polimerni kompoziti ili biopolimerni kompoziti. Ovi kompoziti imaju raznolik raspon primjene u području medicine, elektronike, građevinarstva, pakiranja i automobilske sektora.

Kompoziti imaju visok omjer čvrstoće i težine, priličnu fleksibilnost dizajna i izvrsnu otpornost na kemijske i toplinske udare, što im daje prednost u odnosu na druge tradicionalne materijale. Na primjer, kompoziti proizvedeni od materijala na bazi ugljika su pogodni za primjene visokih performansi kao što su građevinarstvo, automobilska industrija, sportska oprema, zrakoplovstvo i obrana.<sup>8-14</sup> S druge strane, biopolimerni kompoziti su pokazali

izvanrednu biokompatibilnost, biodegradabilnost te se sve više koriste kao materijali kod inženjerstva tkiva i pakiranja.<sup>3,15</sup>

Ugradnja materijala za ojačanje na biološkoj osnovi u biopolimere uvelike poboljšavaju mehanička svojstva kao što su vlačna i udarna čvrstoća dobivenih kompozita.

Značajna pozornost posvećena je biokompozitima koji sadrže celulozu, hitozan, škrob, prirodni kaučuk (NR), polivinil alkohol (PVA), polimljiječnu kiselinu (PLA), poliglikolnu kiselinu (PGA), polikaprolakton (PCL), polihidroksi butirat (PHB) i polibutilen sukcinat (PBS) itd.<sup>3</sup>

Stope degradacije biopolimera unutar bioloških sustava može se manipulirati modificiranjem njihovih uvjeta obrade.<sup>16</sup> Produktivnost i stopa proizvodnje biopolimera ovisi o okolišu i o mnogim fizičkim i drugim faktorima.

## 2.2. Prevlake

Upotreba konvencionalnih materijala za pakiranje hrane obično je učinkovita u svojstvima barijere. S druge strane, njihova bionerazgradivost stvara ozbiljne ekološke probleme, motivirajući nastavak istraživanja o jestivim biopolimernim prevlakama kako bi barem djelomično zamijenili sintetičke polimere kao materijale za ambalažu hrane.<sup>17</sup> Biopolimerne prevlake pokazuju izvanredan potencijal u raznim biomedicinskim primjenama, zbog njihove fleksibilne funkcionalizacije. Biopolimeri pokazuju dobru bioaktivnost, bioresorptivnost i netoksičnost. U inženjerstvu tkiva važno je osigurati odgovarajuća biosučelja, razumjeti proces njihove integracije s tkivima i kontrolirati njihova svojstva. Ova kontrola je posebno važna u konstrukciji sustava za dostavu lijekova ili biomolekula. Polimerne prevlake sve su popularnije u raznim primjenama i segmentima. Od jednostavnih prevlaka do funkcionaliziranih kompozitnih prevlaka s ugrađenim nanočesticama, ovakve polimerne prevlake pružaju snažnu funkcionalnost svojim materijalima.<sup>18</sup> Formulacija prevlaka (dodatak lipida, vrsta škroba i plastifikatora) može izazvati promjene u njihovoj mikrostrukturi, svojstvima propusnosti vodene pare i plina.<sup>4</sup>

U biomedicinskom području polimerne prevlake mogu igrati ključnu ulogu u razvoju biomaterijala i instrumenata sljedeće generacije. Prevlake se mogu primijeniti pri zaštiti od korozije, za funkcionalizaciju površine, zaštiti od habanja, poboljšavanje bioaktivnosti i čak se mogu koristiti kao promjenjivi pametni materijal. Pametne polimerne prevlake novi su napredak u području polimernih prevlaka. Različita izvješća pokazuju da su polimeri pametni

i da imaju sposobnost da odgovore na brojne podražaje, kao što su temperatura, svjetlost, magnetsko polje, električno polje i pH. U medicinskom polju ovi se pametni polimeri uglavnom koriste u primjenama za isporuku lijekova gdje se lijekovi mogu puniti u te polimere ili polimerne prevlake te se isporučiti na odabrano mjesto uz pomoć podražaja.

Još jedan zanimljiv aspekt polimernih prevlaka je stvaranje kompozita s drugim polimerima ili anorganskim spojevima. Uravnotežena fizikalna, kemijska i biološka svojstva mogu se postići miješanjem polimera s drugim materijalima. Nakon pojave nanotehnologije, ugradnja nanočestica u bazu polimernog materijala pružilo je poboljšana funkcionalna svojstva.<sup>18</sup> Općenito, polisaharidne prevlake su izrađene od škroba, alginata, celuloznog etera, hitozana, karagenana ili pektina te pokazuju dobra plinska barijerna svojstva. Linearna struktura nekih od ovih polisaharida, na primjer, celuloza, amiloza (komponenta škroba), hitozan, čine prevlake čvrstim, fleksibilnim i transparentnim. Njihove prevlake su otporne na masti i ulja. Međutim, zbog svoje hidrofilne prirode, one su slabe barijere za vodenu paru.<sup>4</sup>

Visoko učinkovite prevlake s naprednim svojstvima mogu se proizvesti promišljenim izborom materijala, metodama premazivanja i proizvodnim parametrima. Stoga je važno razumjeti temeljni mehanizam i poželjno je koristiti teorijske strategije za razvoj takvih prevlaka<sup>18</sup>

Hitozan je prirodni polimer dobiven deacetilacijom hitina, a u usporedbi s drugim polisaharidima, hitozan ima nekoliko prednosti kao što su biokompatibilnost, biorazgradivost i netoksičnost. Kationski karakter hitozana nudi mogućnost uspostavljanja elektrostatičkog interakcije s drugim spojevima. Zbog ovih svojstava hitozan se široko koristi za proizvodnju jestivih prevlaka. Hitozanove prevlake imaju dobra barijerna svojstva u usporedbi s drugim polimerima kao što je metilceluloza i kukuruzni škrob. Također, mehanička svojstva hitozanskih prevlaka mogu se poboljšati npr. dodavanjem plastifikatora. Međutim prisutnost takvih spojeva može utjecati na strukturu hitozanskih prevlaka.<sup>17</sup>

### 2.3. Hitozan

Hitozan je izazvao veliko zanimanje zbog svojih svojstava i mogućnosti primjene. Svake godine povećava se broj publikacija i patenata temeljenih na ovom polimeru.<sup>19</sup> Budući da su većina današnjih polimera sintetski materijali, njihova biokompatibilnost i biorazgradivost mnogo su ograničenije od onih prirodnih polimera kao što je celuloza, hitin, hitozan i njihovi derivati. U tom smislu, hitin i hitozan se preporučuju kao prikladni funkcionalni materijali, jer

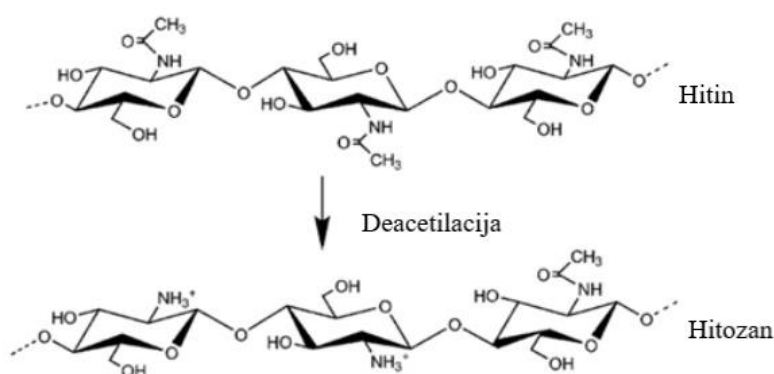
ovi prirodni polimeri imaju izvrsna svojstva kao što su biokompatibilnost, biorazgradivost, netoksičnost, adsorpcijska svojstva itd.<sup>20,21</sup>

Hitozan je polisaharid dobiven iz hitina, hitin je drugi najzastupljeniji polisaharid u svijetu, poslije celuloze.<sup>22,23</sup> Hitozan je biokompatibilan, biorazgradiv i netoksičan, tako da se može koristiti u medicini kao antimikrobno sredstvo i za rane zacjeljujuće biosredstvo.<sup>22</sup> Hitozan ima antibakterijska i antifungalna svojstva koja ga kvalificiraju za zaštitu hrane, međutim, njegova slaba mehanička svojstva, propusnost plina i vodene pare ograničavaju njegovu upotrebu.<sup>2,23</sup> Također se koristi kao kelirajući agens zbog svoje sposobnosti da se veže za kolesterol, masti, proteine i metalne ione. Iako se hitin prirodno nalazi u velikim količinama kroz mnogobrojne izvore, hitozan se u prirodi nalazi u ograničenim količinama, kao npr. u nekim algama. Glavni izvori hitina i hitozana su: insekti (čahure kukaca, ovipozitori), ljuskari (ljuske rakova i škampi), lignje, alge i gljive. Za polisaharide je karakteristično da imaju dobra barijerna svojstva za kisik i lošija za vodenu paru.<sup>22</sup>

Hitozan koji se koristi u industrijskoj i istraživačkoj primjeni obično se dobiva iz hitina upotrebom kemijskih ili enzimskih tretmana.<sup>22,24</sup>

### 2.3.1. Struktura i svojstva hitozana

Većina prirodnih polisaharida su u prirodi neutralni ili kiseli. Međutim, hitin i hitozan su visoko bazični polisaharidi koji su od komercijalnog interesa jer je njihova koncentracija dušika viša (5–8 %) od sintetski supstituirane celuloze (1,25 %). Veća koncentracija dušika čini hitin korisnim sredstvom za keliranje.<sup>16,20</sup> Hitin sadrži 2-acetamido-2-deoksi- $\beta$ -D-glukoze povezanih preko  $\beta$ -1,4 veza, vrlo je hidrofoban, netopljiv u vodi i većini organskih otapala.<sup>16</sup> Hitin je još otporniji na solubilizaciju i posljedično teži za obradu nego celuloza.<sup>6</sup> Hitin se pretvara u hitozan kada njegov stupanj deacetilacije dosegne približno 50 % (ovisno o njegovom podrijetlu).<sup>16,20,21,25</sup>



Slika 1. Prikaz strukture hitina i hitozana<sup>25</sup>

Hitozan je netopljiv u vodi i većini organskih otapala, što ozbiljno ograničava njezin opseg primjene i primjenjiva polja.<sup>26</sup> Ovaj nedostatak topljivosti pri neutralnoj i bazičnoj vrijednosti pH, spriječio je upotrebu hitozana u nekim primjenama u neutralnim fiziološkim uvjetima (tj. pH=7,4). To je razlog zašto je sintetiziran velik broj derivata hitozana s povećanom topljivošću.<sup>19</sup>

Hitozan se razlikuje od hitina po prisutnosti amino skupine što se očituje po njegovoj topljivosti u razrijeđenim kiselinama (pH<6) i stvaranju kompleksa s metalnim ionima što je korisno kod obrade otpadnih voda. Nasuprot tome, praktične primjene hitina su iznimno ograničene zbog svoje slabe topljivosti. Sama topljivost hitozana u vodi ovisi o pH vrijednosti što omogućuje preradbu u blagim uvjetima.<sup>19,22</sup> Hitozan se lako otapa pri pH ispod 6 zbog protoniranjaaminskih skupina pri uvjetima niskog pH. Za otapanje hitozana često se koriste octena i klorovodična kiselina. Povećana bazičnost rezultira taloženjem hidratiziranog polimera u tvar sličnu gelu zbog neutralizacija amino grupa. Svojstva hitozana u otopini ovise o njezinoj molekularnoj masi, stupnju deacetilacije i raspodjeli acetilnih skupina.<sup>1,2,6,16,19,20,21</sup>

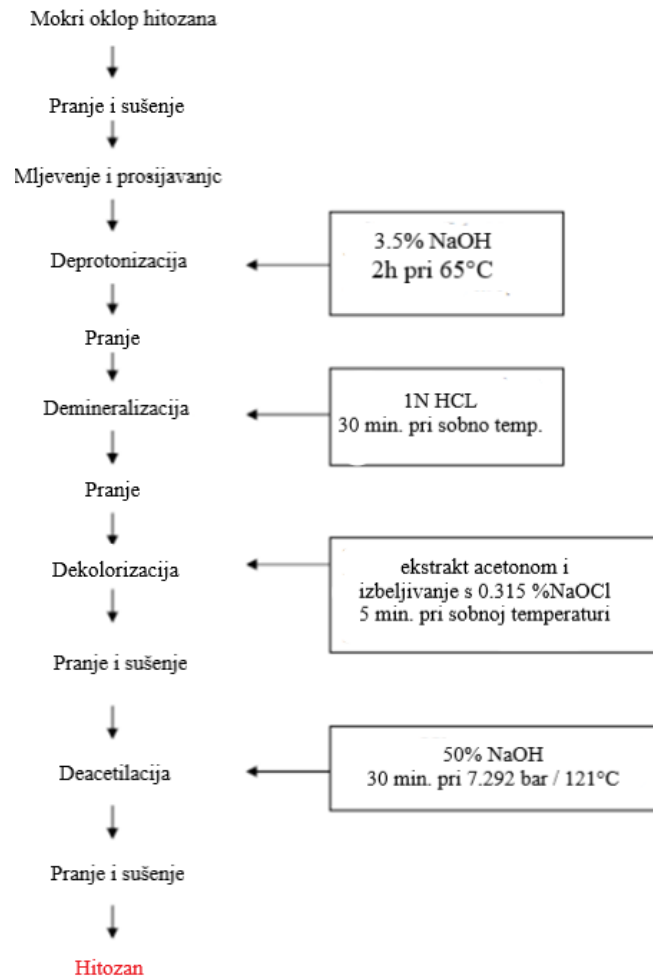
Molekule hitozana imaju i amino i hidroksilnu skupinu na temelju kojih mogu tvoriti stabilne kovalentne veze putem nekoliko reakcija kao što su eterifikacija, esterifikacija i reakcije reduksijske aminacije.<sup>22,27,28</sup>

Hitozan ima izvanredno antibakterijsko djelovanje.<sup>22,27</sup> Može se biorazgraditi u netoksične ostatke, stupanj te razgradnje ovisi o molekularnoj masi polimera i o stupnju deacetilacije. Sve te karakteristike čine hitozan izvanrednim kandidatom za biomedicinsku primjenu.<sup>22</sup>

### 2.3.2. Hitin i hitozan proizvodnja

Hitin je dobiven od ljusaka kao što su ljuske rakova i škampi. Ove ljuske sadrže 30-40 % proteina, 30-50 % kalcijevog karbonata i 20-30 % hitina.<sup>22,29</sup> Ovi omjeri variraju s vrstama i s godišnjim dobima. Dakle, posebna metode pripreme hitina i hitozana može varirati s izvorima kako bi se zadovoljile kompozicijske razlike. Slično, fizikalno-kemijska svojstva hitina i hitozana razlikuju se s vrstom rakova i metodama pripreme.<sup>29</sup>

Proizvodnja hitozana uključuje četiri koraka: demineralizaciju (DM), deproteinizaciju (DP), dekolorizaciju (DC) i deacetilaciju (DA) kao što je prikazano na slici 2.<sup>22,24,30,31</sup>



Slika 2. Prikaz proizvodnje hitozana<sup>22</sup>

Kao što je već spomenuto hitozan je produkt deacetilacije hitina koji je široko rasprostranjen u prirodi.<sup>26</sup> Hitin može biti deacetiliran tretiranjem s koncentriranom lužinom na povišenoj temperaturi.<sup>6,19,32</sup>

Viskoznost hitozana ovisi o molekulskoj masi polimera i stupanju deacetilacije i smanjuje se kako se smanjuje molekulska masa hitozana. Zapravo, viskoznost se može koristiti za određivanje stabilnosti polimera u otopini, jer se opaža smanjenje tijekom skladištenja polimera zbog razgradnje polimera. Smična viskoznost raste sa stupnjem deacetilacije hitozana.<sup>19</sup>

Modifikacija hitozana bila je važan aspekt istraživanja hitozana, pokazujući bolju topljivost, osjetljivo ciljanje pH, povećan broj sustava za isporuku, itd.<sup>26</sup> Prethodne studije su pokazale da na antimikrobnu aktivnost utječe molekulska masa, stupanj deacetilacije, temperatura, pH i kationi u otopini. Hitozan je jedan od najsigurnijih i najučinkovitijih antibakterijskih sredstava, stoga se naširoko se primjenjuje za pamuk i druge tekstilne antibakterijske završne slojeve.<sup>24</sup>



## 2.4. Primjena hitozana

Zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava, hitozan se koristi u širokom spektru vrlo različitih proizvoda i primjena, od farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda do obrade vode i zaštite bilja. U različitim primjenama potrebna su različita svojstva hitozana. Ova se svojstva mijenjaju sa stupanjem acetilacije i molekularnom masom.<sup>21</sup>

Topljivost hitina je glavni ograničavajući čimbenik u njegovoj upotrebi. Unatoč ovom ograničenju, prijavljene su različite primjene hitina i modificiranih hitina, npr. kao sirovina za umjetna vlakna. Vlakna napravljena od hitina i hitozana korisna su kao upijajući šavovi i materijali za povijanje rana. Hitinski šavovi odolijevaju napadu u žuči, urinu i soku gušterače, što su problematična područja s drugim upijajućim šavovima. Tvrdilo se da se zavoji za rane izrađeni od hitinskih i hitozanskih vlakana mogu primijeniti u pročišćavanju otpadnih voda. Uklanjanje iona teških metala hitozanom kroz keliranje privlači veliku pozornost.<sup>20</sup>

### 2.4.1. Hitozan kao biomaterijal

Idealan biomaterijal za regenerativnu medicinu trebao bi biti netoksičan, biokompatibilan i poticati međustanične interakcije s razvojem tkiva, s odgovarajućim mehaničkim i fizičkim svojstvima.<sup>16</sup> Hitozan ima nekoliko bioloških svojstava koja ga čine atraktivnim materijalom za medicinsku primjenu. Ova svojstva uključuju: biorazgradljivost, nedostatak toksičnosti, antifungalni učinak, ubrzanje zacjeljivanja rana i stimulacija imunološkog sustava.

### 2.4.2. Poljoprivredna primjena

Rasprostranjenost, biorazgradivost, netoksičnost i prirodno podrijetlo hitozana omogućuju sigurnu primjenu u poljoprivredi jer se može koristiti bez straha zbog onečišćenja, odlaganja ili zbog zdravlja potrošača u slučaju konzumacije. Pokazalo se da uporaba hitozana u području poljoprivrede povećava količinu proizvedenih usjeva poboljšanjem klijanja, ukorjenjivanjem, rastom lišća, prinosom sjemena i zadržavanjem vlage u tlu, te uzrokuje smanjenje pojave gljivičnih infekcija i bolesti.<sup>21,22</sup>

### 2.4.3. Primjena pri obradi otpadnih voda

Nain i Madhavan<sup>33</sup> koristili su hitozan za uklanjanje žive iz otopina, a kinetiku adsorpcije živinih iona na hitozan objavili su Peniche-covas i suradnici.<sup>34</sup> Rezultati pokazuju da učinkovitost adsorpcije  $Hg^{2+}$  hitozanom ovisi o vremenu obrade, veličini čestica, početnoj koncentraciji  $Hg^{2+}$  i količini hitozana.<sup>20</sup>

Zbog svoje polikationske prirode, hitozan se može koristiti kao sredstvo za flokulaciju.<sup>21</sup> Funkcionalne skupine hitozana i prirodna svojstva keliranja čine hitozan korisnim kod pročišćavanja otpadnih voda pomoću vezanja i uklanjanja metalnih iona kao što je bakar, olovo, živa i uran iz otpadnih voda. Također se može koristiti za razgradnju čestica hrane koje sadrže proteine kao i za uklanjanje boje i drugih negativno nabijenih krutih tvari iz tokova otpadnih voda i ispusta za preradu.<sup>21,22</sup> Značajne količine svjetske proizvodnje hitina, hitozana i derivata koriste se za pročišćavanje otpadnih voda. Molekule hitozana aglomeriraju uglavnom anionski otpad u otopini kako bi formirale taloženje, stoga djeluje kao flokulant za recikliranje otpada od proizvodnje hrane. Hitozan se može učinkovito natjecati sa sintetičkim smolama u hvatanju teških metala iz procesne vode. Primjena smjese hitozan/hitin koristi za uklanjanje arsena iz kontaminirane vode za piće. Hitozan se također pokazao učinkovitim u uklanjanju nafte i naftnih derivata iz otpadnih voda. Sposobnost otkiseljavanja hitina koristi se u industriji kave i za bistrenje pića poput vina, piva i voćnih sokova.<sup>21</sup>

#### 2.4.4. Primjena kod prehrambene industrije

Svojstva keliranja i visoka funkcionalnost hitozana čine ga korisnim u nekoliko primjena unutar prehrambene industrije kao što je vezanje i uklanjanje određenih tvari kao što su boje i masti iz hrane. Antibakterijska i antifungalna svojstva hitozana također su primjenjiva tijekom skladištenja i konzerviranja hrane.<sup>22</sup> Primjena hitozana u prehrambenoj industriji dobro je poznata jer nije toksičan za toplokrvne životinje. Mikrokristalni hitin (MCC) pokazuje dobra svojstva emulgiranja, vrhunsko zgušnjavanje i sredstvo za stabilizaciju hrane. Također se koristi kao dijetalno vlakno u pečenoj hrani. Korištenje MCC-a riješilo je neke od problema kao što su okus, boja i rok trajanja. Hitin se koristi za imobilizaciju enzima. Može se koristiti kao neupijajući nosač za visoko koncentrirane sastojke hrane, npr. prehrambene boje<sup>21</sup>

#### 2.4.5. Primjena u medicini

Neki primjeri biomedicinske primjene hitozana su umjetna koža, kirurški konci, umjetne krvne žile, kontrolirano otpuštanje lijeka, kontaktne leće, tekućina za oko, zavoji, spužve, oblozi za opekline, kontrola kolesterola u krvi, protuupalno, inhibicija tumora, antivirusno, tretman zacjeljivanja kostiju, ubrzano zacjeljivanja rana, antibakterijsko sredstvo, antifungalno sredstvo, sredstvo za mršavljenja.<sup>22</sup> Hitin i hitozan imaju mnoga posebna biomedicinska svojstva. Međutim, proizvodi za zacjeljivanje rana na bazi hitina još su u ranoj fazi istraživanja.<sup>20</sup>

-Inženjerstvo tkiva

Tkivno inženjerstvo je razvoj i manipulacija laboratorijski uzgojenih stanica, tkiva ili organa koji bi zamijenili ili podržali funkciju neispravnih ili ozlijeđenih dijelova tijela. Hitozan i neki njegovi derivati proučavani su za upotrebu u nekoliko biomedicinskih primjena uključujući obloge za rane, sustave za isporuku lijekova i implantate za punjenje prostora. Ali malo je, u usporedbi s ovime, učinjeno na istraživanju upotrebe hitozana unutar paradigme inženjerstva tkiva. Utvrđeno je da hitozan ima ubrzavajući učinak na procese tkivnog inženjeringa zahvaljujući svojoj polikationskoj prirodi. To pojačava privlačnost stanica za ovaj polimer.

#### -Zacjeljivanje rana/ previjanje rana

Utvrđeno je da hitozan ima ubrzavajući učinak na proces zacjeljivanja rana/previjanja rana. Regenerirana hitinska vlakna, netkane prostirke, spužve i filmovi pokazuju povećanje zacjeljivanja rana za više od 30 %. Hitin se također može koristiti kao premaz na normalnim biomedicinskim materijalima. Standardni šavovi od svile i ketguta obloženi regeneriranim hitinom ili hitozanom pokazuju samo neznatno nižu aktivnost zacjeljivanja rana od vlakana koja su potpuno hitinska.

#### -Liječenje opekline

Hitozan je obećavajući kandidat za liječenje opekline. To je moguće budući da hitozan može stvoriti biokompatibilne filmove koji apsorbiraju vodu. Ti se filmovi mogu formirati izravno na opeklini primjenom vodene otopine hitozanskog acetata. Osim toga, hitozanski filmovi imaju sposobnost upijanja vode i prirodno se razgrađuju tjelesnim enzimima. Ova činjenica znači da hitozan nije potrebno uklanjati. Kod većine ozljeda (posebno opekline), uklanjanje zavoja može oštetiti mjesto ozljede.

#### -Sustavi za isporuku lijekova

Već je poznato da spojevi molekulske mase manje od 2900 prolaze kroz membrane dobivene od hitozana. Budući da hitin i hitozan ne uzrokuju nikakvu biološku opasnost i jeftini su, ovi polimeri bi mogli biti prikladni za upotrebu u pripremi oblika doziranja komercijalnih lijekova. Sustavi kontrolirane dostave hitozana/hitina u fazi su razvoja i koriste se za širok izbor reagensa u nekoliko okruženja.<sup>21</sup>

#### 2.4.6. Oftalmologija

Hitozan je zamijenio sintetske polimere u oftalmološkim primjenama. Hitozan posjeduje sve karakteristike potrebne za izradu idealne kontaktne leće: optičku čistoću, mehaničku stabilnost, dovoljnu optičku korekciju, propusnost plinova (osobito prema kisiku), sposobnost

vlaženja i imunološku kompatibilnost. Antimikrobna svojstva hitozana i njegova svojstva zacjeljivanja rana, zajedno s izvrsnom sposobnošću filma, čine hitozan pogodnim za izradu očnih leća.

#### 2.4.7. Sorpcija bojila

Zbog svoje jedinstvene molekularne strukture, hitozan ima izuzetno visok afinitet za mnoge klase boja, uključujući disperzne, izravne, reaktivne, kisele, bazne, sumporne boje.

#### 2.4.8. Fotografija

Hitozan ima važnu primjenu u fotografiji zbog svoje otpornosti na abraziju, svojih optičkih karakteristika i sposobnosti stvaranja filma. Srebrni kompleksi nisu znatno zadržani hitozanom i stoga se lako mogu probiti iz jednog sloja u drugi sloj filma difuzijom.<sup>20</sup> Kod fotografija u boji, hitozan se koristi kao sredstvo za fiksiranje kiselih boja u želatini, a također djeluje kao pomoćno sredstvo za poboljšanje difuzije, što je važan korak u razvijanju fotografija.<sup>21</sup>

#### 2.4.9. Kozmetika

Za kozmetičke primjene, organske kiseline su obično dobra otapala. Hitozan je jedina prirodna guma koja postaje viskozna nakon neutralizacije kiselinom.<sup>20</sup> Olakšava njegovu interakciju s uobičajenim integumentima (pokrovima kože) i dlakom. Hitozan je kompatibilan s mnoštvom biološki aktivnih komponenti uključenih u sastav kozmetičkih proizvoda. Hitin, hitozan i njihovi derivati mogu se koristiti u tri područja kozmetike: njega kose, kože i oralna njega. Hitozan i njegovi derivati imaju dvije prednosti koje ga čine dobrim kandidatom za njegu kože: jedna je njihov pozitivan električni naboj, a druga je to što su molekulske mase većine proizvoda od hitozana toliko velike da ne mogu prodrijeti u kožu. Tako npr. hitozan može djelovati kao hidratant za kožu. Zbog nižih troškova, mogao bi se natjecati s hijaluronskom kiselinom u ovoj primjeni. I hitozan i hitin već se nalaze u kremama, pakiranjima, losionima, caklini za nokte, lakovima za nokte, puderu, sjenilu za oči, ružu za usne, sredstvima za čišćenje i sredstvima za kupanje.<sup>21</sup>

#### 2.4.10. Hitozan kao umjetna koža

Pojedinci koji su pretrpjeli velike gubitke kože, obično u požarima, prijete im opasnost od opsežne infekcije ili ozbiljnog gubitka tekućine. Stoga se provode istraživanja hitozana kako

bi se mogao uzeti u obzir za razvoj supstrata za nadomjestak kože.<sup>20,21</sup> U današnje vrijeme istraživanja o plastičnoj operaciji kože provode se upotrebom hitozana.<sup>21</sup>

#### 2.4.11. Industrija papira

Biorazgradivi hitin i hitozan mogu ojačati reciklirani papir i povećati ekološku prihvatljivost ambalaže i drugih proizvoda. Hitozan je već uključen u proizvodnju papira jer molekule hitozana uvelike nalikuju molekulama celuloze, glavnog sastojka biljnih stijenki. Također štedi kemijske aditive i povećava učinak. Na kraju, papir proizveden s hitozanom ima glađu površinu i otporniji je na vlagu.<sup>20,21</sup>

#### 2.4.12. Tekstilna industrija

Proizvedeni derivati hitina koriste se za davanje antistatičkih svojstava i svojstava odbijanja prljavštine tekstilu. U tekstilnoj industriji hitin se može koristiti u pripremama za tiskanje i doradu, dok se hitozan koristi za uklanjanje boje iz otpadnih voda tijekom procesa bojanja.<sup>21</sup>

#### 2.4.13. Hitozan u biokatalizi

Upotreba imobiliziranih enzima za kataliziranje kemo-, regio- i/ili stereoselektivnih kemijskih reakcija je vrlo korisna i dobro poznata tehnika. U tom smislu, korištenje hitozana za imobilizaciju enzima, bilo kao nosač za kovalentno povezivanje ili kao prijenosno sredstvo za kapsuliranje, dobro je objavljeno.<sup>19</sup>

### 2.5. Prevlake na bazi hitozana

Nedavno su provedena značajna istraživanja za razvoj i primjenu polimera na biološkoj osnovi napravljene od raznih poljoprivrednih proizvoda i/ili od otpadaka hrane. Ovo povećano zanimanje je pojačano zbog zabrinutosti o ograničenim prirodnim resursima fosilnih rezerva goriva i utjecaja na okoliš uzrokovanog upotrebom nerazgradivih plastičnih materijala za pakiranje.<sup>35</sup> Takvi biopolimeri uključuju škrob, derivate celuloze, hitozan/hitin, gume, proteine (životinjskog ili biljnog podrijetla) i lipide. Ovi materijali nude mogućnost dobivanja tankih prevlaka za pokrivanje svježe ili prerađene hrane kako bi im se produžio rok trajanja.<sup>2</sup> Prirodni polimeri poput hitozana i kolagena također su korišteni kao prevlake za poboljšanje funkcionalnosti biomaterijala.<sup>18</sup>

Hitozan je biorazgradivi biokompatibilni polimer dobiven iz prirodnih obnovljivih izvora s brojnim primjenama u raznim područjima, a jedno od njih je i područje jestivih prevlaka.<sup>2</sup>

Zahvaljujući svojstvu stvaranja prevlake, hitozan se navodi se kao potencijalni materijal za pakiranje hrane, posebno kao jestivi filmovi i prevlake.<sup>37</sup> Nadalje, potencijal hitozana kao antimikrobni filmovi i prevlake za produljenje roka trajanja prehrambenih proizvoda je opisan u nekoliko publikacija, npr. u skladištenju voća i povrća, mesnih proizvoda i morskih plodova. Nažalost, hitozanov film je krh<sup>38</sup>; stoga mu je za povećanje potreban plastifikator da bi se povećala fleksibilnost filma.

Plastifikatori su aditivi koji se koriste za povećanje fleksibilnosti ili plastičnosti polimera, a povremeno se koriste samo za olakšanu preradu polimera.<sup>30,36,39</sup>

Otkriveno je u nekoliko studija o plastificiranju hitozanskih filmova da bi polietilen-glikol (PEG) mogao poboljšati elastična svojstva hitozana.<sup>30</sup>

Miješanje hitozana s drugim prirodnim polimerima daje prevlake s dobrim svojstvima. Dodatkom hitozana u jestive prevlake dovodi do dobrih mehaničkih svojstva, sposobnosti biorazgradnje, relativno veće hidrofobne prirode koja bi mogla pružiti veću otpornost na vlagu i vodootpornost. Mnogi su istraživači proučavali različita svojstva hitozana i mješavina hitozana (pripremu, fizikalna, mehanička, reološka, propusnost vodene pare i antimikrobna svojstva) te njihovi rezultati pokazuju da su hitozan i mješavine hitozana iznimno obećavajući materijali za pripremu aktivnih filmova na biobazi.<sup>2</sup>

Pawlak i Mucha<sup>40</sup> objavili su da hidroksipropilmetilceluloza (HPMC) stvara vodikove veze s hitozanom. Aditivi (plastifikatori), kao što su sorbitol, glicerol ili polietilen glikol, općenito se koriste za povećanje fleksibilnosti filma i rastegljivosti.<sup>41</sup>

Vodootpornost je važno svojstvo biorazgradivih ili jestivih prevlaka za primjenu kod zaštite hrane gdje postoji visoka aktivnost vode ili kada prevlaka mora biti u kontaktu s vodom tijekom obrade obložene hrane (npr. kako bi se izbjeglo izlučivanje svježih ili smrznutih proizvoda). Općenito, veća topljivost bi značila manji otpor vode. Međutim, visoka topljivost može biti prednost za neke primjene. Topljivost prevlake je prednost u situacijama gdje će se prevlake konzumirati s proizvodom koji se zagrijava prije konzumacije i također može biti važan čimbenik koji određuje biorazgradivost prevlake kada se koristi kao omot za pakiranja.

Prijavljeno je da su hitozanski filmovi dobre barijere za kisik ali su slabe barijere za vodenu paru. Propusnost vodene pare ovog polimera pripisuje se njegovoj hidrofilnoj prirodi koja omogućuje interakciju molekula s matricom, dakle povećavaju njihovu brzinu prodiranja.<sup>42</sup>

Yoshida i sur. (2009.) u svom radu su proučavali dodatak lipida, kao što su masne kiseline i voskovi, drugim prirodnim polimerima, u nadi da će se poboljšati barijerna svojstva za vodu

biopolimernih filmova, s obzirom na njihovu hidrofobnu prirodu. Na ovaj način nepropusnost je poboljšana kod raznih kompozitnih filmova napravljenih od proteina ili polisaharida: npr. kod proteinskih filmova od sirutke, ugradnjom acetiliranog monoglicerida, palmitinske i stearinske kiseline, a kod filmova od hitozana, s laurinskom kiselinom, palmitinskom kiselinom, oktanskom kiselinom, maslačnom kiselinom, metil lauratom, acetiliranim monogliceridima i monoesterima propilen glikola.<sup>36</sup>

## 2.6. Silani

Silan je kemijski spoj kemijske formule  $\text{SiH}_4$ . Silicijski je analog metana te je poput metana plin na uobičajenim temperaturama. Naziv "silan" također se daje obitelji spojeva koji su silicijevi analozi alkanskih ugljikovodika. Silani se sastoje od lanca atoma silicija koji su kovalentno vezani na atome vodika.<sup>43</sup>

Godine 1857. njemački kemičari Heinrich Buff i Friedrich Woehler su otkrili silan među produktima nastalim djelovanjem klorovodične kiseline na aluminijev silicid. Nazvali su novi spoj 'silicijuretirani vodik (siliciuretted hydrogen)'. Silan je najjednostavniji spoj u obitelji kojoj i daje ime. Strogo govoreći, silani su zasićeni hidrosilicijevi spojevi opće formule  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ ), sastavljeni od atoma vodika i silicija vezanih isključivo jednostrukim vezama. Kao i alkani (zasićeni ugljikovodici), mogu biti linearne ili razgranate strukture.<sup>44</sup>

Silani su monomerni spojevi silicija s četiri supstituentske skupine vezane na atom silicija. Ove supstituentske skupine mogu biti gotovo bilo koje kombinacije nereaktivnih, anorganski reaktivnih ili organski reaktivnih skupina. Anorganska reaktivnost predstavlja kovalentne veze koje se stvaraju preko kisika na atom silicija, kako bi se stvorila siloksanska vrsta veze. Organska reaktivnost događa se na organskom dijelu molekule i ne uključuje izravno atom silicija. Organski funkcionalni dio može polimerizirati s organskom matricom. Silani se u ovom smislu mogu klasificirati prema atomu ili skupini od interesa koja je vezana na silicij, a najčešće (preklapajuće) obitelji koje se tako razlikuju su silil hidridi ( $\text{Si-H}$ ), koji obuhvaćaju sve osim potpuno supstituiranih silana; halosilani ( $\text{Si-X}$ , X halogen); sililamini ( $\text{Si-NR}_m\text{H}_{2-m}$ ,  $m=0,1,2$ ); i organosilani ( $\text{Si-C}$ ).

Mnogi korisni organosilani su u obliku  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  s jednim atomom silicija vezanim na C atome (koji pripadaju alkilnim, aromatskim ili organofunkcionalnim skupinama R) i X atome (halogen ili reaktivni kisik hidroksi, alkoksi ili aciloksi skupina). Organosilani ovog oblika mogu reagirati s različitim materijalima.<sup>45</sup>

### 2.6.1. Primjena silana

Silani su svestrani materijali koji se koriste u širokom rasponu primjena uključujući promotore prijanjanja, sredstva za spajanje, sredstva za umrežavanje, sredstva za dispergiranje i modifikatore površine. Silani su korisni kao spojni agensi za vezanje staklenih vlakana na polimere i za spajanje bio-inertnog sloja na titanskom implantatu. Također se koriste za vodootporna sredstva, brtvila, zaštitu zidova, kontrolu grafita, procese proizvodnje poluvodiča i reakcije kemijske redukcije.<sup>43</sup>

Osnovni spoj iz obitelji silana,  $\text{SiH}_4$ , uglavnom se koristi kao sirovina za pripremu drugih spojeva koji sadrže silicij. Silan se koristi za proizvodnju amornog silicija za elektroničke uređaje, fotoosjetljive bubnjeve ili solarne ćelije. Organosilicijski spojevi imaju mnoge primjene u organskoj kemiji, ponajviše kao derivatizirajući i zaštitni reagensi. Mnoge poznate organosilil-zaštitne skupine pružaju širok spektar kemijske stabilnosti i prostorne potražnje. U znanosti o materijalima, funkcionalizirani silani se koriste za modificiranje drugih sastojaka u različite svrhe; na primjer, mogu pogodovati kompatibilnosti, miješanju i povezivanju organskih i anorganskih komponenti, povećati čvrstoću i otpornost kompozitne matrice ili zaštititi cjelovitost niti polimernih vlakana; također mogu poboljšati električna svojstva. U skladu s tim se prodaju kao tretmani mineralnim filerima, pospješivači prijanjanja, sredstva za spajanje, sredstva za umrežavanje, površinski modifikatori, sredstva za uklanjanje vode, sredstva za dispergiranje i modifikatori polimera.<sup>43,44</sup>

### 2.6.2. Ponašanje silana

Silan je bezbojan proziran plin, teži od zraka. Bez mirisa je kada se jako razrijedi, ali je ekstremno štetan kada je koncentriran, s oštrim, odbojnim mirisom, donekle sličnim mirisu octene kiseline. Njegova veza silicij-vodik mnogo je slabija, a time i reaktivnija od jednostruke veze ugljik-vodik. Također žustro reagira s oksidansima; na primjer, kontakt s tragovima slobodnih halogena može uzrokovati snažne eksplozije. Netopljiv je u vodi i ne reagira s vodom u normalnim uvjetima, ali u prisutnosti čak i najmanjih tragova hidroksilnog iona reagira razvijajući vodikov plin i formirajući korozivnu silicijevu kiselinu ili hidratirani silicijev dioksid.<sup>44</sup> Iznad  $420\text{ }^\circ\text{C}$ , silan se razgrađuje na silicij i vodik. Stoga se može koristiti u kemijskom taloženju silicija iz pare.<sup>43</sup> Silan je potpuno biorazgradiv i neće se bioakumulirati.<sup>44</sup>



### 2.6.3. Orgno-silani

Silanska sredstva za spajanje pripadaju klasi organosilanskih spojeva koji imaju najmanje dvije reaktivne skupine različitih tipova, vezane na atom silicija u molekuli.<sup>45</sup> Silani su poznati kao monomerne silikonske kemikalije. Silan koji sadrži najmanje jednu silicijkarbonsku vezu (npr. Si-CH<sub>3</sub>) je organo silan. Veza ugljik-silicij vrlo je stabilna i nepolarna, a u prisutnosti alkilne skupine dolazi do niske površinske energije i hidrofobnog efekta. Organo-funkcionalni silani su hibridni spojevi koji kombiniraju funkcionalnost reaktivne organske skupine i funkcionalnost anorganske alkil silikata u jednoj molekuli. Ovo posebno svojstvo znači da se mogu koristiti kao 'molekularni mostovi' između organskih podloga i anorganskih materijala. Organo-funkcionalna skupina X je nehidrolizabilan organski ostatak. Ovaj dio može biti reaktivan prema drugoj kemikaliji (npr. amino, epoksi, vinil, metakrilat, sumpor) ili nereaktivan (npr.alkil). Organska skupina na silanu može biti ili reaktivna organska skupina (tj. organofunkcionalna skupina) ili nereaktivna organska grupa. Grupe mogu biti hidrofobne ili hidrofilne, s različitim stupnjevima toplinske stabilnosti.<sup>45,46</sup>

Mehanizam prijanjanja je posljedica dviju grupa u strukturi silana. Si(OR)<sub>3</sub> dio reagira s anorganskim aditivom, dok organofunkcionalna (vinil-, amino-, epoksi-, itd.) skupina reagira sa smolom. Sredstvo za spajanje može se nanijeti na anorganske materijale (npr. staklena vlakna) kao predobrada i/ili dodati u smolu.<sup>45</sup>

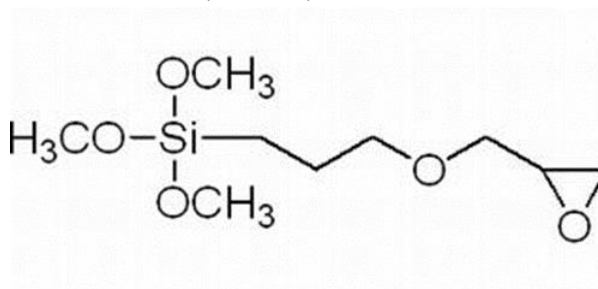
Svojstvo organofunkcionalnih silana da grade mostove je posebno važan u tri polja primjene: promicanje adhezije, modifikaciji površine i umrežavanju polimera.

Organo-silani su relativno ekološki prihvatljivi, poboljšavaju adheziju i bolju zaštitu od korozije. Površine na kojima se mogu koristiti uključuju metal, plastiku, staklo, gumu, keramika, porculan, mramor, cement, granit, pločice, silika, pijesak, uređaji koji su emajlirani, poliestar, poliuretan, poliakril, smole koje su melaminske ili fenolne, silikatne, polikarbonat i drvo, kao i obojene površine. Ovi spojevi su učinkoviti promotori adhezije kada se koriste kao integralni dodaci ili temeljni premazi za boje, tinte, premaze, ljepila i brtvila. Kao integralni aditivi, migriraju na međupovršinu između prijanjajućeg sloja i podloge. Budući da mnoge formulacije organosilana prirodno odbijaju vodu i prljavštinu, mješavine organosilana također se koriste za čišćenje. Na površinama se može smanjiti rast mnogih mikroorganizama ako su tretirane s alkilsilanima C8 ili manje supstitucije, ne samo zbog otpornosti na vodu već zato što suhe površine uskraćuju organizme od metaboličke potrebe za vodom.

### 2.6.3.1. Antimikrobna i antiadhezivna svojstva aktivnih organo-silana

Bakterije, gljivice, alge i drugi organizmi mogu se zalijepiti za čvrstu površinu i formirati biofilmove. Kako bi se spriječilo stvaranje biofilma, ključna je kontrola prijanjanja i kolonizacije mikroorganizama na površini podloge. Jedna od strategija za sprječavanje stvaranja biofilma je modificiranje fizikalno-kemijskih svojstva površine kako bi se minimizirala ili smanjila atraktivnost površine za mikroorganizam, čime se kontrolira njegovo prijanjanje. Uvođenje antimikrobnog sredstva u sintetski materijal može stvoriti neporozne površine otporne na mikrobe. Ipak, pažljiv odabir ovog sredstva bitan je kako bi se osigurala zaštita konačnog proizvoda, kao i zdravlje potrošača. Popis dostupnih sredstava ograničen je kriterijima odabira, uključujući trajnost, regulatorno odobrenje, spektar djelovanja i toksičnost za proizvođača i krajnjeg korisnika. Jedna od najutvrđenijih i najuspješnijih upotreba organo-silana je prevencija stvaranja biofilma. Korištenje odgovarajućeg organosilana na bazi kvaternarnog amina može pružiti trajnu antimikrobnu zaštitu protiv širokog spektra mikroorganizama.<sup>46</sup>

### 2.6.4. $\gamma$ - glicidoksiopropiltrimetoksisilan (GMPTS)



Slika 3. Prikaz strukture GMPTS

-Molekulska formula :  $C_9H_{20}O_5Si$

-Silikonsko sredstvo za spajanje KH-560

-Rizici: Nadražuje oči i kožu, štetno u dodiru s kožom, štetno za vodene organizme, opasnost od ozbiljnog oštećenja očiju

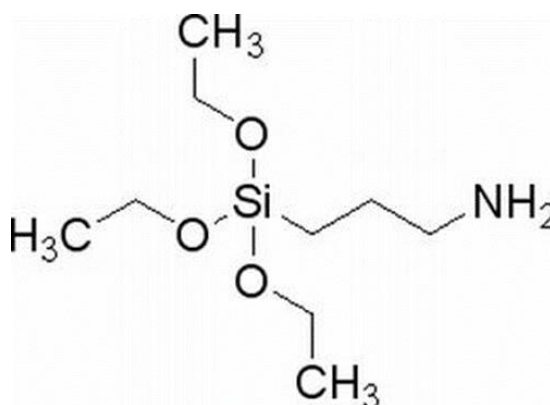
-Fizikalna i kemijska svojstva: Bezbojna prozirna tekućina. Topiv u raznim organskim otapalima, laka hidroliza, kondenzacijom nastaje polisiloksan, pregrijavanje, svjetlost, peroksid u prisustvu lake polimerizacije.

-Upotreba

Može omogućiti spajanje dviju vrsta materijala, poboljšati mehaničku čvrstoću proizvoda, poboljšati električna svojstva kompozitnih materijala, otpornost na vremenske uvjete i otpornost na koroziju, pogodan za plastiku/ ljepilo ojačano staklenim vlaknima

Silansko sredstvo za spajanje KH-560 je najranije široko korišteno sredstvo za spajanje i ima povijest dužu od 40 godina. Jedan kraj njegove strukture ima aktivne skupine koje mogu reagirati s epoksi, fenolnim, poliesterskim i drugim molekulama sintetske smole, kao što su amino, vinil, itd. Drugi kraj je alkoksi skupina (kao što je metoksi, etoksi, itd.) ili klor atomi spojeni na silicij. Te se skupine hidroliziraju u prisutnosti vode u vodenoj otopini ili zraku kako bi se dobilo staklo, minerali i anorganska punila. Hidroksilna skupina na površini reagira stvarajući reaktivni silanol. Stoga se sredstva za spajanje silana često koriste u epoksidnim, fenolnim, poliesterskim smolama i drugim sustavima punjenim silikatima. Osim toga, također se može koristiti u proizvodnji plastike ojačane staklenim vlaknima kako bi se poboljšala njegova mehanička čvrstoća i otpornost na vlažnu okolinu. Organske skupine silanskog agensa za spajanje selektivne su za reakciju sintetičkih smola. Općenito, ove organske skupine nemaju dovoljnu reaktivnost sa sintetičkim smolama kao što su polietilen, polipropilen i polistiren, tako da je učinak spajanja slab. Također se koristi za pričvršćivanje imobiliziranih enzima na površinu staklene podloge, bušenje naftnih bušotina i kontrolu pijeska, stvaranje hidrofobne površine zida, povećanje površinske otpornosti premaza fluorescentne svjetiljke i poboljšati performanse higroskopnosti organske relativne površine stakla u tekućinskoj kromatografiji, itd. <sup>47</sup>

#### 2.6.5. 3- Aminopropiltrioksisilan (APTES)



Slika 4. Prikaz strukture APTES

-Molekulska formula:  $C_9H_{23}NO_3SiO$

-Rizici : Štetno ako se proguta, uzrokuje opekline

-Upotreba

Lako topljiv u raznim otapalima, lako se hidrolizira i polimerizira da bi se dobio siloksan.<sup>48</sup>

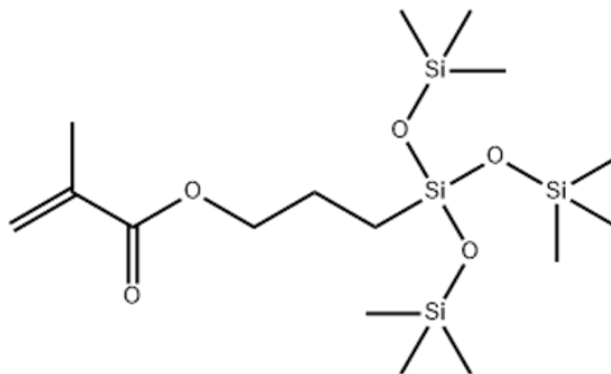
3-Aminopropiltrioksisilan (APS) je aminosilan koji se često koristi u procesu silanizacije, funkcionalizacije površina s molekulama alkoksisilana. Također se može koristiti za kovalentno pričvršćivanje organskih filmova na metalne okside kao što su silicij i titan. 3-Aminopropiltrioksisilan najpopularnija je modifikacijska molekula za površine na bazi silicija i dovodi do uvođenja reaktivnih aaminskih skupina na površinu.

3-Aminopropiltrioksisilan se obično ispituje kao sredstvo za spajanje silana u predobradi metalne površine za zaštitu površine od cinka, željeza i čelika. 3-Aminopropiltrioksisilan se koristi kao sredstvo za obradu staklenih vlakana i vezivo za zube, sredstvo za spajanje silana i koristi se u fenolnoj, poliesterskoj, epoksi, PBT, poliamidnoj, karbonatnoj i drugoj termoplastici s mineralnim punjenjem.

Termoreaktivna smola može uvelike poboljšati fizikalna, mehanička svojstva, električna svojstva, smičnu čvrstoću plastike, sposobnost vlaženja i disperzibilnost punila u polimeru.

3-Aminopropiltrioksisilan izvrstan je promotor prijanjanja za poliuretanska, epoksidna, nitrilna, fenolna ljepila i materijale za brtvljenje. 3-Aminopropiltrioksisilan može poboljšati disperzibilnost pigmenata i poboljšati prijanjanje na staklo, aluminij i željezo.<sup>49</sup>

#### 2.6.6. 3-metakriloksipropiltris-(trimetilsiloksi)-silan (MOPTES)



Slika 5. Prikaz strukture MOPTES

-Molekulska formula:  $C_{16}H_{38}O_5Si_4$

-Boja : Bezbojno do gotovo bezbojno <sup>50,51</sup>

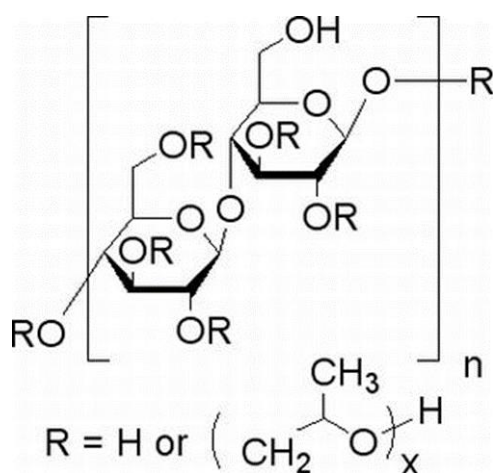
-Rizici: Nadražuje oči, dišni sustav i kožu

-Upotreba

Metakriloksipropil tris (trimetilsiloksi) silan korisna je kemikalija za istraživanje.

3-(Metakriloiloksi)propiltris(trimetilsiloksi) silan djeluje kao tetrametilsilanom zaštićeni silikatni spoj koji se koristi za istraživanje proteomike. Također se koristi kao sredstvo za spajanje silana, promotor adhezije silana, sredstvo za hidrofobiranje silana, sredstvo za raspršivanje silana i sredstvo za umrežavanje silana. Također se koristi kao silanski hvatač vlage, polipropilenski katalizator, silikatni stabilizator, poliuretanski krajnji silan, silansko sredstvo za sušenje, silansko sredstvo za očvršćavanje i silansko ojačanje. Nadalje, služi kao sredstvo za sililiranje, redukcijsko sredstvo silana, gradivni blok silila i sintoni u sintetskoj kemiji.<sup>51,52</sup> Ne miješa se s vodom i nekompatibilno s jakim oksidirajućim sredstvom.<sup>53</sup>

## 2.7. Hidroksipropil celuloza (HPC)



Slika 6. Prikaz strukture HPC

-Molekularna formula:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^*$

-Topljivost : Topljiv u polarnim organskim otapalima, u vodi na sobnoj temperaturi. Topljiv u vodi, metil alkoholu, etil alkoholu i drugim organskim otapalima

-Stabilnost : Stabilno. Nekompatibilno s jakim oksidirajućim sredstvima. Zapaljivo.

-Fizička i kemijska svojstva: Bijele ili blago žute ili sive granule ili vlaknasti prah. Bez mirisa, okusa, zapaljivo, termoplastično. Bubri u prozirnu do mliječno viskoznu koloidnu otopinu u vodi. Topljiv u etanolu, netopljiv u eteru. Netopljiv u vodi iznad 38 °C.

-Upotreba

Koristi se u farmaceutskoj industriji kao vezivo i sredstvo za stvaranje filma, u kozmetici, premazima, industriji tinte kao sredstvo za stvaranje filma, sredstvo za raspršivanje, stabilizator, zgušnjivač itd. Nisko supstituirana hidroksipropil celuloza (L-HPC) uglavnom se koristi kao sredstvo za dezintegraciju tableta i vezivo. Sredstvo za dezintegraciju karakterizira: jednostavno kompresijsko oblikovanje, snažna primjenjivost. Nisko

supstituirana hidroksipropil celuloza (L-HPC) također se može koristiti kao dodatak hrani, koristi se u prehrambenoj industriji kao emulgator, stabilizator, sredstvo za suspenziju, zgušnjivač, sredstvo za stvaranje filma, koristi se u proizvodnji pića, kolača, džema, itd., također se koristi u svakodnevnoj kemijskoj industriji, koristi se u proizvodnji krema, šampona, losiona i druge kozmetike. U Japanu se 70 % koristi u medicini, te kao ljepilo za tablete, premaz za film itd.<sup>54</sup>

## 2.8. Guar guma (GG)

-Izgled: Bijeli prah

-Priroda: Bijeli ili blago žućkastosmeđi prah, neki su zrnati ili ravni, bez mirisa. Može se dispergirati u vrućoj ili hladnoj vodi da se dobije viskozna tekućina.

-Priprema

Dobiven sušenjem i usitnjavanjem dijela endosperma sjemena mahunarke guar nakon ljuštenja i uklanjanja klice, podvrgavanjem hidrolizi pod pritiskom s vodom, taloženjem s 20 %-tnom octenom kiselinom, centrifugiranjem, sušenjem i usitnjavanjem.<sup>55,56</sup>

-Fizikalno-kemijska svojstva

Guar guma je važna agrokemikalija koja se dobiva iz endosperma sjemena biljke guar, tj. *Cyamopsis tetragonolobus* koja se od davnina uzgaja u Indiji i Pakistanu. Guar guma nalikuje gumi rogača jer se uglavnom sastoji od složenog karbohidrantskog polimera galaktoze i manoze, ali s različitim udjelima ova dva šećera.<sup>57</sup> To je makromolekularni prirodni hidrofilni koloid, uglavnom sastavljen od galaktoze i manoze. Pripada prirodnom galaktomananu i gotovo je bezukusan. Može se otopiti u hladnoj vodi ili vrućoj vodi da nastane sol, a pH prirodne otopine je između 6-8.<sup>55</sup> Ima jaku tendenciju stvaranja vodikove veze u vodi što ga čini novim zgušnjivačem i stabilizatorom. Vodene otopine guar gume vrlo su viskozne prirode. Biološka svojstva guar galaktomanana i drugih takvih polisaharida ovise o njihovom ponašanju u vodenom mediju. Guar guma bubri i/ili se otapa u polarnom otapalu pri disperziji i stvara samo slabe vodikove veze. U nepolarnim otapalima stvara samo slabe vodikove veze. Brzina otapanja guar gume i razvoja viskoznosti općenito se povećava sa smanjenjem veličine čestica, smanjenjem pH i povećanjem temperature.

Zbog ovih svojstava ima široku primjenu u industriji kao što su prehrambena, farmaceutska, tekstilna, naftna, boja, papirna, eksplozivna i kozmetička. Drugi razlog njegove popularnosti u industriji je niska cijena. Njegova ekonomična priroda čini ga popularnim u industriji guma i

stabilizatora. U prehrambenoj industriji ima široku primjenu u industriji sladoleda, umaka, pića, pekarstvu i mesnoj industriji. Također se koristi u prehrambenim proizvodima za suplementaciju kao dijetalna vlakna.

#### -Neprehrambene primjene

Sadašnja komercijalna važnost guar gume je zbog njezine upotrebe u stimulaciji naftnih i plinskih bušotina, posebno hidrauličkog lomljenja u kojem se visoki tlak koristi za pucanje stijene. U tiskanju tekstila i tepiha, guar guma zgušnjava otopine boje što omogućuje proizvodnju oštrijih uzoraka. Guar guma se više od 25 godina koristi u eksplozivima kao dodatak dinamitu za blokiranje vode. Posljednjih godina postao je primarni agens za želiranje u muljnim eksplozivima na bazi vode. Blokiranje vode, bubrenje i svojstvo geliranja guar gume omogućuju je korištenje kao aditiva u industriji eksploziva.

#### -Primjene u hrani

U prehrambenoj industriji guar guma se koristi kao novi prehrambeni aditiv u raznim prehrambenim proizvodima za stabilizaciju hrane i kao izvor vlakana. Koristi se u raznim namirnicama kao aditiv jer mijenja ponašanje vode prisutne kao uobičajene komponente u raznim namirnicama.

#### -Pića

Guar guma se koristi u pićima za zgušnjavanje i kontrolu viskoznosti zbog svojih nekoliko inherentnih svojstava. Važno svojstvo guar gume je njena otpornost na razgradnju u uvjetima niske pH vrijednosti prisutnim u pićima.

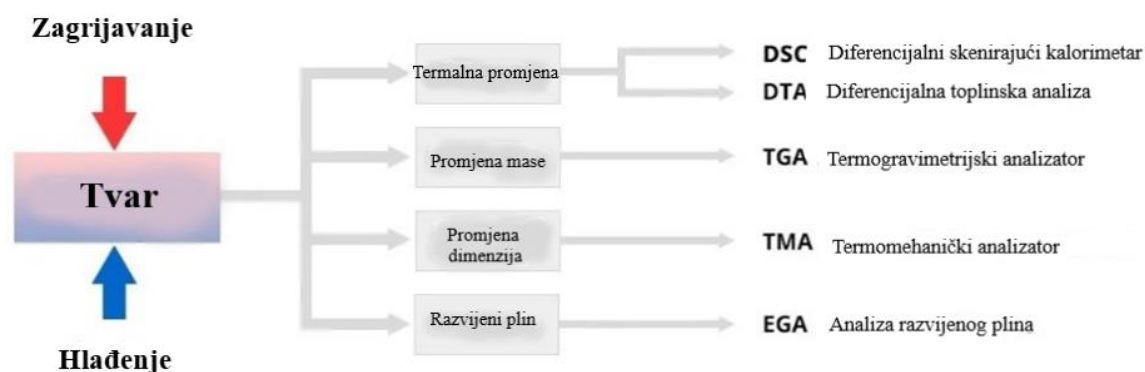
#### -Mliječni proizvodi

Glavna svrha korištenja guar gume u smrznutim proizvodima je stabilizacija. Guar guma ima važnu ulogu u stabilizaciji sladoleda zbog svojih svojstava vezanja vode. Njegova uporaba u visokotemperaturnim kratkotrajnim procesima je vrlo povoljna jer takvi procesi zahtijevaju hidrokoloide koji se mogu potpuno hidratizirati u kratkom vremenu obrade.<sup>57</sup>

## 2.9 Toplinska svojstva

Toplinska analiza koristi se za utvrđivanje termodinamičkih svojstava koja su bitna za razumijevanje ponašanja materijala pri različitim brzinama zagrijavanja i hlađenja, u inertnoj, redukcijskoj ili oksidacijskoj atmosferi ili pod različitim tlakovima plina. Toplinska analiza obuhvaća skupinu tehnika u kojima se fizičko svojstvo tvari mjeri prema kontroliranom temperaturnom programu.<sup>58</sup> Svaka tehnika definirana je prema vrstama fizičkih promjena koje

se analiziraju. Pri ocjenjivanju svojstava materijala potrebno je koristiti različite tehnike ili kombinaciju više tehnika ovisno o namjeni.<sup>59</sup> Za određivanje termofizičkih svojstava obično se koristi nekoliko metoda: diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), dilatometrija (DIL), analiza razvijenog plina (EGA), dinamička mehanička analiza (DMA), dielektrična analiza (DEA) itd. (slika 7)<sup>58</sup>



Slika 7. Prikaz metoda za određivanje termofizičkih svojstava<sup>59</sup>

DTG je simultani mjerni uređaj koji se sastoji od TG i DTA.

DSC može mjeriti prijelaze (taljenje, stakleni prijelaz, kristalizacija) i reakcije, kao što je otvrdnjavanje, kao i specifični toplinski kapacitet, a također ispituje toplinsku povijest. Kako bi se izbjegla kontaminacija i korozija uređaja, DSC se obično ne koristi za mjerenja u kojima se plinovi stvaraju reakcijama raspadanja.

TG može mjeriti fenomene s promjenama težine, kao što su sublimacija, isparavanje, dehidracija i piroliza.

Provođenjem istovremenog mjerenja pomoću TG i DTA, može se procijeniti toplinska promjena uzorka.

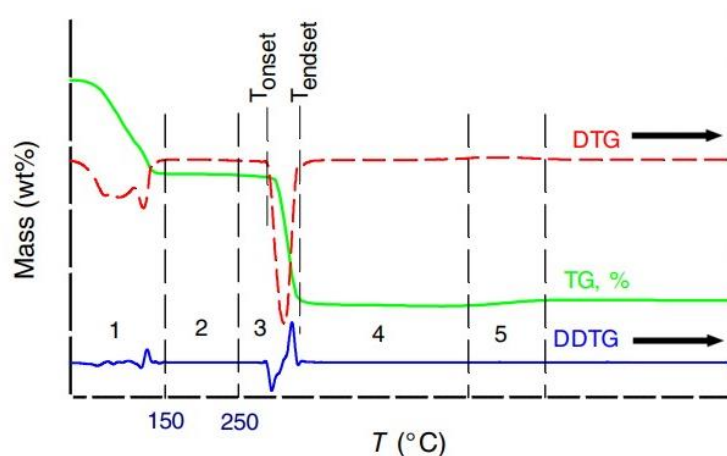
TMA može mjeriti fenomene s dimenzionalnim promjenama kao što su stakleni prijelaz, toplinsko širenje, omekšavanje i ispitivanje toplinske povijesti. Taljenje se obično mjeri kao omekšavanje jer čvrsti uzorak omekšava (teče). Optimalni način mjerenja (Ekspanzija, Napetost, Umetanje igle, itd.) treba odabrati prema obliku uzorka, vrsti i svrsi mjerenja.<sup>59</sup>

### 2.9.1. TGA

Termogravimetrijska analiza (TGA) je kvantitativna analitička tehnika koja prati masu uzorka od 1 mg do nekoliko g dok temperatura peći raste do čak 1600 °C pod stabilnim ili



promjenjivim protokom plina. U modernom kemijskom inženjerstvu, istraživači primjenjuju tehniku za izvođenje konverzija, kinetike i mehanizama za bilo koji proces s promjenom mase izotermalnim, neizotermalnim i kvazi-izotermalnim metodama. Masa pada kako se uzorak raspada, hlapljivi spojevi isparavaju ili se smanjuje oksidacijsko stanje, dok u reaktivnim sredinama (na primjer s O<sub>2</sub>), masa prijelaznih metala može porasti. TGA nije u stanju otkriti fazne prijelaze, polimorfne transformacije ili reakcije za koje je masa nepromjenjiva. Termogrami su jedinstveni za svaki spoj i govore o toplinskoj stabilnosti materijala, oksidativnoj stabilnosti, višekomponentnom sastavu, životnom vijeku proizvoda, kinetici razgradnje te sadržaju vlage i hlapljivih tvari. Generički termogrami imaju više odjeljaka. (slika 8)<sup>60</sup>



Slika 8. Prikaz pet mogućih odjeljaka termograma (TG krivulja (zeleno), DTG krivulja, prve derivacije (crveno), DDTG krivulja, druge derivacije (plavo) Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O zagrijanog do 900 °C)

1. Ispod 150 °C razvijaju se fiziološki apsorbirana voda, hlapljivi spojevi male molekulske težine, otapala i zarobljeni plinovi.
2. Između 150 °C-250 °C, gubitak mase je zbog kemisorbirane vode i spojeva niske molekulske težine poput aditiva i hlapljivih proizvoda razgradnje.
3. Iznad 250 °C, spojevi se počinju raspadati između početne i krajnje temperature. Višestruke početne i krajnje temperature moguće su za višekomponentne sustave i za reakcije s međukoracima.
4. Preostali materijal iznad krajnje temperature uključuje nehlapljivi anorganski pepeo i metale.
5. U oksidirajućoj okolini metalni spojevi povećavaju oksidacijsko stanje i dobivaju na masi.

Prva i druga derivacija profila gubitka mase (DTG i DDTG) identificiraju točke i diskriminiraju fenomene višekomponentnih smjesa koje reagiraju na preklapajućim temperaturama. Vrhovi DTG odgovaraju točkama infleksije, dok u slučaju preklapajućih vrhova, DDTG (početne temperature) preciznije razdvajaju reakcije. Temperatura na kojoj se sijeku dvije ekstrapolirane linije je početna temperatura.<sup>60,61</sup> Svi ovi procesi gubitka mase mogu se karakterizirati pomoću TGA da bi se dobile informacije kao što su sastav, stupanj stvrdnjavanja i toplinska stabilnost. Kinetika ovih procesa također se može odrediti za modeliranje i predviđanje otvrdnjavanja, toplinske stabilnosti i starenja zbog toplinskih i termooksidacijskih procesa.<sup>61</sup>

#### -Ograničenja

Ograničenja konvencionalnih TGA su povezana s veličinom uzorka i brzinama prijenosa topline i mase. U uzorcima većih veličina (>50 mg), brzine zagrijavanja unutar uzorka nisu dovoljno brze da bi osigurale izotermne uvjete, a loš prijenos mase stvara radijalne i aksijalne gradijente koncentracije.<sup>60</sup>

#### -Niskomolekularne komponente u polimerima

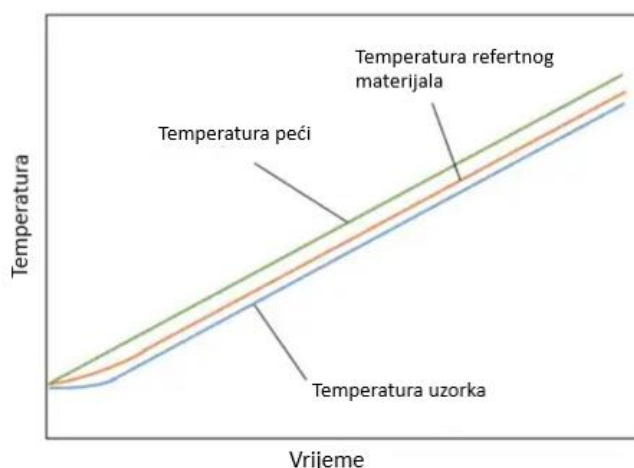
Mnogi polimeri sadrže aditive male mase koji isparavaju na relativno skromnim temperaturama, a njihov sastav u polimeru često se može mjeriti pomoću TGA. Najčešća mala molekula, voda, topljiva je do određenog stupnja u svim polimerima, a njezina sorpcijska/desorpcijska svojstva mogu se proučavati pomoću TGA. Adsorpcija i desorpcija vode u i iz polimernog materijala može se lako pratiti u TGA koji ima struju plinovitog dušika čija je razina vlažnosti podesiva. Osim vode, u polimerima mogu biti prisutni i drugi spojevi male mase kao što su zaostalo otapalo, aditivi ili kontaminanti, a njihove se količine često mogu odrediti pomoću TGA. Glavni izvori pogreške u masi koje je otkrila TGA su posljedica triju učinaka: uzgona, elektrostatičkih sila i elektroničkog pomaka. Fenomen uzgona javlja se kada se gustoća dušika u ravnoteži smanjuje s povećanjem temperature, što rezultira prividnim povećanjem mase. Ovi učinci su mali i obično se uzimaju u obzir samo u najzahtjevnijim situacijama.<sup>61</sup>

### 2.9.2. DSC

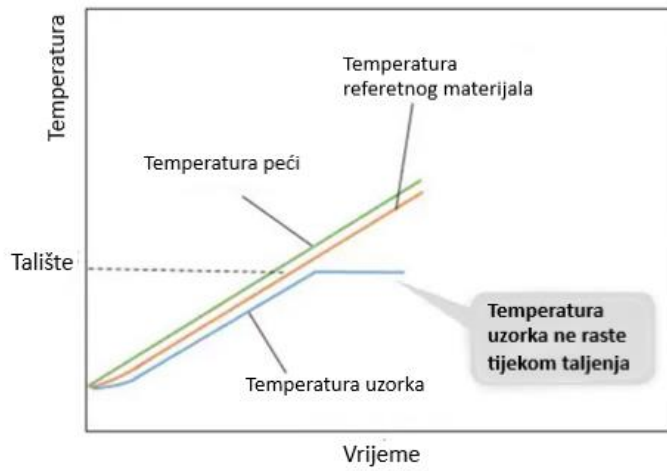
Diferencijalni skenirajući kalorimetar (DSC) mjeri temperaturu referentnog materijala i uzorka dok mijenja temperaturu uzorka u skladu s programom, a zatim mjeri količinu topline iz temperaturene razlike.<sup>58,62</sup>

Poput diferencijalne toplinske analize (DTA), diferencijalno skeniranje (DSC) također je alternativna tehnika za određivanje temperatura faznih prijelaza kao što su talište, početak skrućivanja, početak rekristalizacije, temperatura isparavanja itd. Rezultat DSC-a je krivulja toplinski tok u odnosu na vrijeme ili temperaturu i stoga se također koristi za određivanje entalpije, specifične topline (cp) itd.<sup>58,62</sup> Signal brzine toplinskog protoka (DSC signal) interno se izračunava iz temperaturne razlike između materijala uzorka i referentnog materijala. Važna razlika između DSC i DTA opreme je u tome što se potonja uglavnom koristi za kvalitativna mjerenja i robusnija je zbog manje osjetljivih materijala koji se koriste za držače uzoraka, put toplinske vodljivosti itd. Kao i klasični DTA, DSC također ima iste nedostatke, pogotovo kada se koriste veće mase. Kod većih opterećenja vrijeme odziva je duže i interpretacija takve krivulje je teža.<sup>58</sup>

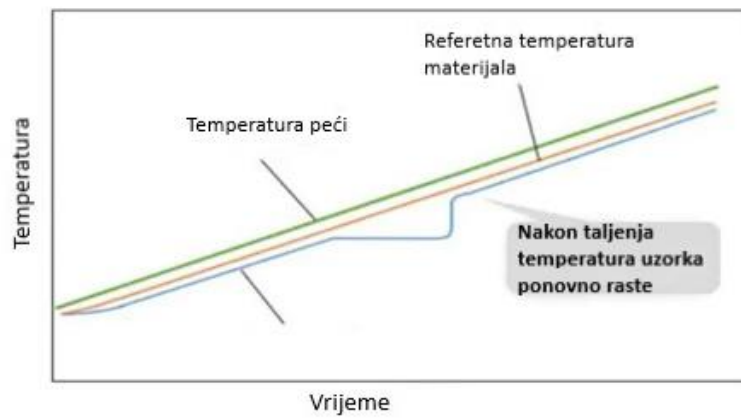
Integracija podataka iz diferencijalne skenirajuće kalorimetrije za dobivanje krivulja entalpije u odnosu na vrijeme ili temperaturu može se izvesti jednostavno i bezbolno s modernim termoanalitičkim instrumentima povezanih s računalima. Integracijom DSC krivulja između dviju izotermnih temperatura izbjegavaju se mnogi problemi prisutni u analizi "diferencijalnih" dinamičkih DSC krivulja kada se koriste za kalibraciju temperature i entalpije i za izračunavanje toplinskog kapaciteta i sadržaja nečistoća. Točna termodinamička svojstva dobivaju se interpretacijom integriranih krivulja. Integrirane krivulje su superiorne za vizualno razumijevanje promjena entalpije tijekom staklastog prijelaza i prijelaza prvog reda, te za izračun odgovarajućih temperatura staklenog prijelaza, promjena toplinskog kapaciteta, toplina i temperatura prijelaza ili reakcije te reagiranih frakcija.<sup>63</sup> Na donjim slikam prikazan je princip rada DSC-a. (slika 9, slika 10, slika 11, slika 12, slika 13)



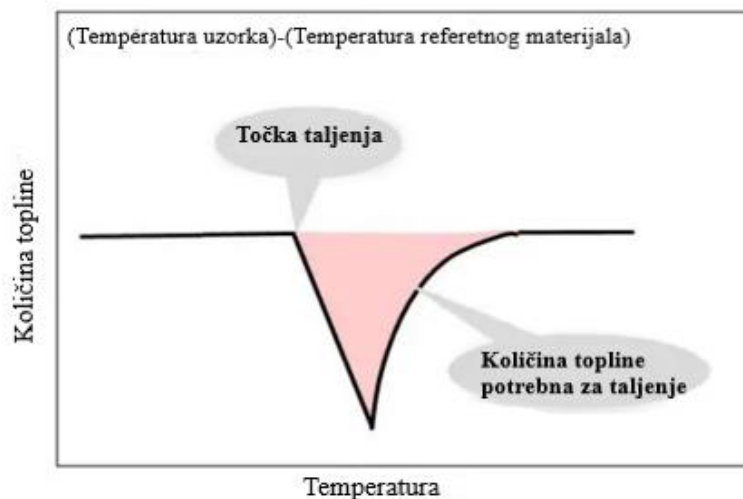
Slika 9. Kada se peć zagrijava, uzorak i referentni materijal zagrijavaju se nešto sporije od temperature peći.



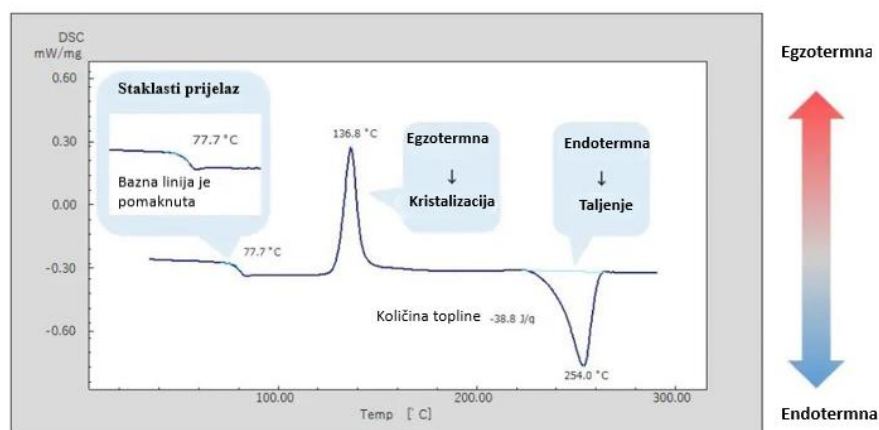
Slika 10. Kada se uzorak počne topiti, temperatura uzorka prestaje rasti (zbog topline koja se koristi za taljenje). Međutim, temperatura referentnog materijala raste.



Slika 11. Nakon taljenja, temperatura uzorka ponovno raste prateći temperaturu peći.



Slika 12. (Temperatura uzorka) - (Temperatura referentnog materijala) odgovara DSC signalima.



Slika 13. Prikaz DSC krivulje PET-a (makromolekule)

Poznato je da toplinska i mehanička svojstva makromolekularnih materijala variraju ovisno o toplinskoj povijesti različitih uzoraka. Gore su prikazani rezultati mjerenja PET-a, makromolekule, nakon zagrijavanja i prigušena. (slika 13)

DSC krivulja pokazuje pomak bazne linije oko 77 °C, što ukazuje na "staklasti prijelaz". Također, egzotermni vrh se opaža oko 130 °C, što ukazuje na egzotermnu reakciju uzrokovanu kristalizacijom. Endotermni vrh opažen na oko 250 °C odnosi se na endotermnu reakciju "taljenja". Uočena je kristalizacija nakon staklastog prijelaza i naknadno taljenje, što ukazuje da je uzorak bio u amorfnom stanju s malom kristalizacijom uzrokovanom gašenjem nakon zagrijavanja. Iz tog razloga, toplinska povijest materijala može se potvrditi mjerenjem pomoću DSC-a.<sup>62</sup>

## 2.10. FTIR

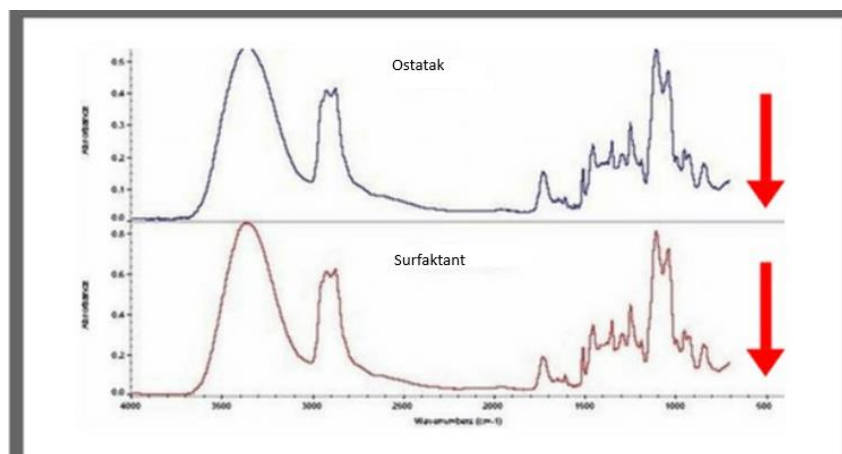
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je tehnika analize materijala, koja pomaže identificirati organske i neke anorganske materijale koji bi mogli biti izvor kontaminacije proizvoda ili uzrok neispravnosti. FTIR analiza koristi se za identifikaciju molekularnih spojeva. Djeluje mjerenjem apsorbancije infracrvenog zračenja uzorka. Dobiveni spektar se zatim može koristiti za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u spoju.

FTIR testiranje često se koristi u područjima kao što su kemija i farmacija, gdje se može koristiti za identifikaciju nepoznatih spojeva ili za potvrdu identiteta poznatih spojeva. Također se može koristiti za određivanje čistoće spoja, kao i njegovih fizikalnih i kemijskih svojstava. U osnovi, primjenom infracrvenog zračenja (IR) na uzorke materijala, FTIR analiza mjeri apsorbanciju infracrvenog svjetla uzorka na različitim valnim duljinama kako bi se odredio molekularni sastav i struktura materijala. Spektrometar s Fourierovom transformacijom pretvara neobrađene podatke iz širokopojasnog izvora svjetlosti kako bi se zapravo dobila razina apsorbancije na svakoj valnoj duljini.

FTIR spektroskopija se može koristiti na krutim, tekućim i plinovitim uzorcima. Potrebna količina materijala za održivu analizu je obično vrlo mala i većina analiza može se obaviti relativno brzo uz malo pripreme uzorka.

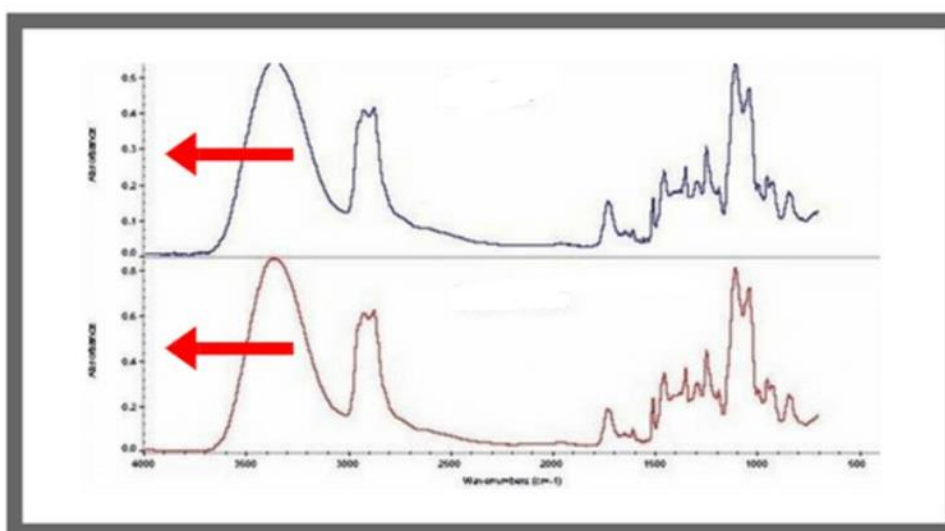
X-os ili vodoravna os, predstavlja infracrveni spektar, koji prikazuje intenzitet infracrvenog spektra. (slika 14)

Vrhovi, koji se također nazivaju trake apsorbancije, odgovaraju različitim vibracijama atoma uzorka kada je izložen infracrvenom području elektromagnetskog spektra. Za IR srednjeg dometa, valni broj na infracrvenom spektru ucrtan je između 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ .



Slika 14. Prikaz inteziteta infracrvenog spektra

Y-os ili okomita os, predstavlja količinu infracrvenog svjetla koje prenosi ili apsorbira materijal uzorka koji se analizira. (slika15)



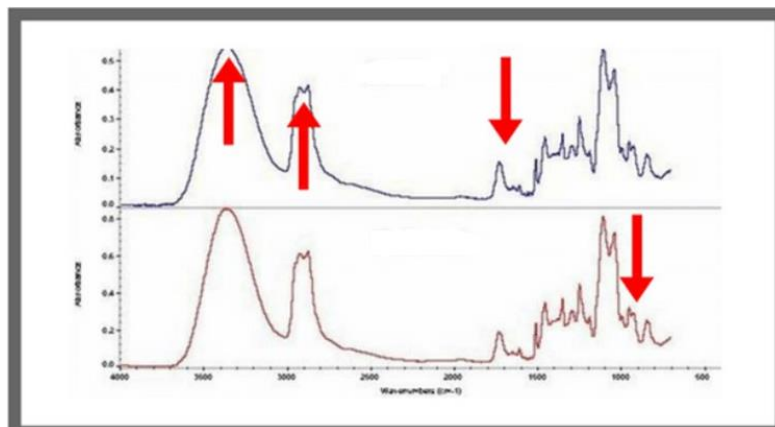
Slika 15. Prikaz količine apsorbiranog/prenesenog infracrvenog spektra

-Apsorbancijske vrpce

Tipično, vrpce apsorbancije su grupirane unutar dvije vrste: grupne frekvencije i molekularne frekvencije otiska prsta.

Grupne frekvencije karakteristične su za male skupine atoma ili funkcionalne skupine kao što su  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$  i  $\text{C}=\text{O}$ . Ove vrste traka obično se vide iznad  $1500 \text{ cm}^{-1}$  u infracrvenom spektru (slika 16, gornji spektar) i obično su jedinstvene za određenu funkcionalnu skupinu, što ih čini pouzdanim sredstvom za identifikaciju funkcionalnih skupina u molekuli.

Što se tiče frekvencija otisaka prstiju, one su vrlo karakteristične za molekulu kao cjelinu; oni govore što se događa unutar molekule. Ove vrste apsorpcija obično se vide ispod  $1500\text{ cm}^{-1}$  u infracrvenom spektru (slika 16, donji spektar); međutim, neke funkcionalne skupine će apsorbirati i u ovoj regiji. Kao rezultat toga, ovo područje spektra je manje pouzdano za identifikaciju, ali odsutnost trake je često indikativnija od prisutnosti trake u ovoj regiji.<sup>64</sup>



Slika 16. Prikaz grupne frekvencije (gornji spektar) i frekvencije otiska prsta (donji spektar)<sup>64</sup>

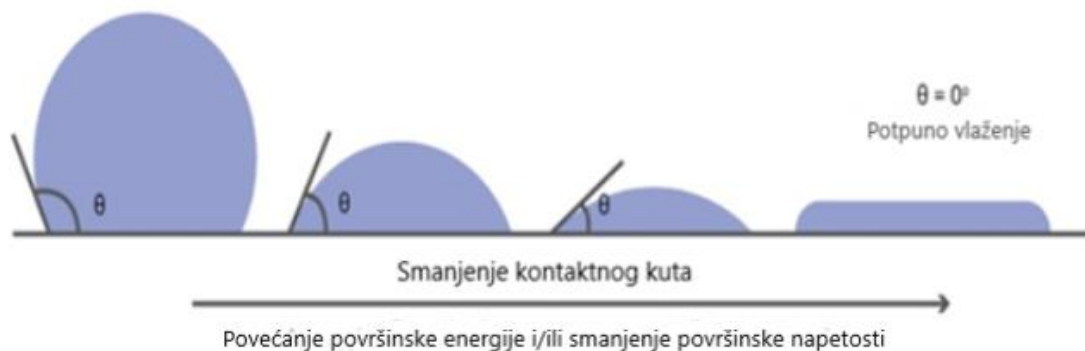
## 2.11. Površinska svojstva

Površinska energija je mjera viška energije prisutne na površini materijala u usporedbi s njegovom masom. Može se koristiti za opisivanje vlaženja i prijanjanja između materijala, ali se ne koristi često kvantitativno.

U unutrašnjem dijelu materijala, atomi su općenito stabilni i imaju uravnotežen skup veza/interakcija. Nasuprot tome, površinski atomi imaju nepotpun, neuravnotežen skup interakcija i stoga imaju nerealiziranu energiju vezivanja. Površinska energija je relativna mjera energije na površini (koja je rezultat ovog nepotpunog vezivanja). Pozitivno je povezan sa snagom skupnih interakcija i razinom izloženosti površine. Stoga će površinska energija biti viša ako su skupne interakcije jače ili ako je izloženost površine veća. Površina će uvijek pokušati minimizirati svoju energiju. To se može učiniti adsorpcijom materijala s nižom energijom na njegovu površinu. Kroz proces adsorpcije, broj izloženih površinskih atoma s visokom površinskom energijom minimiziran je i zamijenjen atomima ili molekulama niže energije. Tekućine će često imati nižu površinsku energiju od čvrstih tijela (zbog slabih sila koje međusobno djeluju između molekula), zbog čega se tekućine obično šire. Površinska energija se može definirati kao energija potrebna po jedinici površine za povećanje veličine površine, i kao takva se često navodi u jedinicama mN/m. Općenito, površina s niskom površinskom energijom uzrokovat će slabo vlaženje i stoga rezultirati visokim kontaktnim kutom. To je zato što površina nije sposobna za stvaranje jakih veza, tako da postoji mala



energetska nagrada za tekućinu da prekine skupno vezivanje u korist interakcije s površinom. Tipične površine s niskom površinskom energijom uključuju ugljikovodike, jer ih zajedno drže slabe Van der Waalsove sile. Tekućina visoke površinske napetosti također će uzrokovati ovo, jer je povoljnije da otopina održava veze sama sa sobom. (slika 17)



Slika 17. Prikaz odnosa kontaktnog kuta i površinske energije

Suprotno vrijedi za visoku površinsku energiju, koja će općenito uzrokovati dobro vlaženje i nizak kontaktni kut. Primjeri površina s visokom površinskom energijom uključuju stakla, keramiku, metale i materijale koji se drže zajedno jačim vezama (npr. ionskim, kovalentnim i metalnim). Tekućina niske površinske napetosti također će dati nizak kontaktni kut jer interakcije unutar tekućine nisu toliko jake.

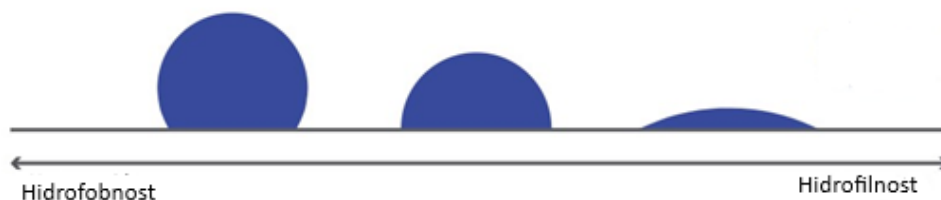
Glavna razlika između površinske energije i površinske napetosti je u tome što površinska energija mjeri koliko je rada potrebno po jedinici površine da bi se isteglo, dok površinska napetost mjeri silu po jedinici duljine. Obično koristimo površinsku napetost kada govorimo o tekućinama i površinsku energiju kada govorimo o krutim tvarima, ali u stvarnosti, to je ista stvar. Tvari visoke površinske energije (ili napetosti) imaju visoka vrelišta: moraju se jako zagrijati kako bi se prevladalo međumolekularno privlačenje da bi se stvorila para.

Površinska napetost se mijenja ovisno o sastavu tekućine. Voda ima relativno visoku površinsku napetost, puno veću od alkohola (jer su molekule vode polarnije). Kada se to dvoje spoji u piće poput vina, dobivena tekućina ima površinsku napetost negdje između te dvije, nižu od vode, ali višu od etanola. Drugo svojstvo etanola je njegov visoki tlak pare u usporedbi s vodom: mješavina etanola i vode smanjit će sadržaj alkohola dok stoji u čaši. Kako se udio alkohola smanjuje, površinska napetost raste.<sup>65</sup>

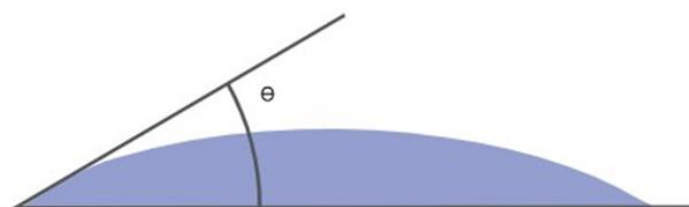
## 2.12. Kontaktni kut

Kontaktni kut daje nam naznaku koliko će se tekućina dobro (ili koliko slabo) širiti po površini. Dok se formulira tinta, kontaktni kutovi pružaju koristan pokazatelj kako će modifikacija tinte utjecati na njezino širenje. Kontaktni kut može biti velik ili mali, ovisno o fizičkim svojstvima materijala koji se ispituju.<sup>66</sup>

Mjerenje kontaktnog kuta između vode i površine prevlake je jedan od najlakših načina za karakterizaciju močivosti materijala. Hidrofilna ili hidrofobna površina definirana je prema vrijednosti kontaktnog kuta. Za vrijednosti veće od  $90^\circ$  površina je hidrofobna, a ispod  $90^\circ$  je hidrofilna.<sup>42</sup> Donja slika prikazuje tri različite kapljice na površini. Krajnja lijeva kapljica ima veliki kontaktni kut jer se ne širi po čvrstoj površini. Krajnja desna kapljica ima mali kontaktni kut jer se dobro raširila. Ovo širenje poznato je kao 'kvašenje', a kapljica se ili 'moči' ili 'orošava' kada je nanijeta na površinu.



Slika18. Prikaz 2D presjeka kapljice na čvrstoj površini. Kut između obrisa kapljice i čvrste površine je kontaktni kut.<sup>66</sup>



Slika19. Kontaktni kut kapljice na krutoj površini

Površinsko vlaženje događa se kada se kapljica raširi po površini, tako da je njezin kontaktni kut ispod  $90^\circ$ . Kada se kapljica potpuno raširi, ovaj kut će biti  $0^\circ$  i doći će do 'potpunog vlaženja'. Vlaženje površine najbolje se mjeri pomoću goniometra kontaktnog kuta, jer su vlaženje i kontaktni kut izravno povezani.<sup>66</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

##### **A) Hitozan-** visoke gutoće

Bulk Medicines & Pharmaceuticals GmbH, Bornbarch, Norderstedt, Njemačka

##### **B) 1N ledena octena kiselina, 99,7 % PA**

##### **C) Silani**

- $\gamma$ - glicidoksipropiltrimetoksisilan
- 3-aminopropiltrioksisilan
- metakriloiloksipropiltris(trimetilsiloksi) silan

##### **D) Hidroksipropil celuloza (HPC)**

##### **E) Guar gum**

##### **F) Demineralizirana voda**

#### 3.2. Priprava polimernih prevlaka

##### 3.2.1. Priprava otopine kiseline

1 N otopina ledene octene kiseline pripravlja se u odmjerne tikvici od 1000 ml. U tikvicu se doda 57,14 ml 99,8 % octene kiseline te se ostatak nadopuni demineraliziranom vodom do oznake. Pripravljena otopina se homogenizira miješanjem.

##### 3.2.2. Priprava kompozitnih prevlaka

Prevlake su pripravljene otapanjem u 1 N octenoj kiselini. U čašu od 100 ml izvaže se određena količina hitozana i 1 N otopina octene kiseline. Sastav pripremljenih prevlaka dan je u tablici 1. Pripravljena otopina miješa se na magnetskoj miješalici pri brzini od 250 o/min i temperaturi od 60°C, tijekom vremena od 2 sata, slika 20. Otopina se izlije u PS petrijeve zdjelice promjera 85 mm. Dobivene prevlake suše se 72 sata na zraku, nakon čega se pažljivo pincetom skinu s PS podloge.

Primjeri gotovih prevlaka prikazani su na slici 21.

Tablica 1. Sastav prevlaka s hitozanom

Prevlaka	Sastav
Hitozan	Hitozan 1 N CH <sub>3</sub> COOH
3 % GMPTS	Hitozan 1 N CH <sub>3</sub> COOH 3 % GMPTS
5 % GMPTS	Hitozan 1 N CH <sub>3</sub> COOH 5 % GMPTS
3 % APTES	Hitozan 1 N CH <sub>3</sub> COOH 3 % APTES
5 % APTES	Hitozan 1 N CH <sub>3</sub> COOH 5 % APTES
3 % MOPTES	Hitozan 1 N CH <sub>3</sub> COOH 3 % MOPTES
5 % MOPTES	Hitozan 1 N CH <sub>3</sub> COOH 5 % MOPTES
20 % HPC	Hitozan 1 N CH <sub>3</sub> COOH 20 % HPC
10 % GG	Hitozan 1 N CH <sub>3</sub> COOH 10 % GG



Slika 20. Priprava prevalake od hitozana na magnetskoj mješalici



Slika 21. Prikaz gotovih filmova prevlaka

### 3.3. Metode karakterizacije

Pripravljene prevlake hitozana karakterizirane su različitim tehnikama. Strukturne karakteristike određene su primjenom infracrvene Fourierove transformacije (FTIR) analize. Toplinska svojstva određena su primjenom termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Površinske karakteristike određene su mjerenjem kontaktnog kuta a barijerna svojstva određena su mjerenjem propusnosti vodene pare.

#### 3.3.1. Određivanje toplinskih svojstava

Karakterizacija toplinskih svojstava prevlaka hitozana provedena je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA).

##### 3.3.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva prevlaka određena su na diferencijalnom pretražnom kalorimetru Mettler Toledo DSC 823e, slika 22. Uzorci mase ~ 8,00 mg postavljeni su u zatvorene aluminijske posudice s probušenim poklopce.

Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja pri brzini od 10°C/min. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je u temperaturnom području od -20°C do 200°C, zatim slijedi ciklus hlađenja do temperature -20°C, a potom je proveden drugi ciklus zagrijavanja u temperaturnom području od 20°C do 400°C. Prvim ciklusom zagrijavanja izbrisana je toplinska povijest pripreve, odnosno uklonjena je voda i sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastale prilikom pripreve filmova a u drugom ciklusu prati se degradacija uzorka.



Slika 22. Uređaj Mettler Toledo DSC 823e

### 3.3.1.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu TGA Q 500 2910, TA Instruments prikazanom na slici 23. Mjerenja toplinske stabilnosti filmova prevlaka hitozana provedena su na uzorcima mase  $\sim 8,00$  mg. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do  $900^{\circ}\text{C}$ , brzinom zagrijavanja  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  u struji dušika. Iz dobivenih krivulja očitane su temperature početka ( $T_{poč}$ ) i kraja ( $T_{kraj}$ ) razgradnje, ostatak na  $900^{\circ}\text{C}$ , te temperatura na kojima je zabilježen gubitak početne mase od 5 % ( $T_5$ ), 50 % ( $T_{50}$ ) i 95 % ( $T_{95}$ ).



Slika 23. Termogravimetar TA Instruments Q500

### 3.3.2. Infracrvena Fourierova transformacija (spektroskopska tehnika)

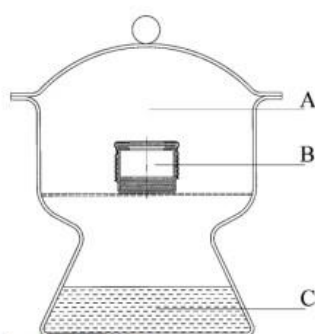
FTIR analiza filmova prevlaka hitozana provedena je na instrumentu FTIR Spectrum One korištenjem *Single Reflection ATR System*, slika 24. FTIR analiza provedena tako da su se uzorci pritisnuli na kristal ATR silom od 120 N te su mjereni spektri u području valnih duljina od 650 do  $4000\text{ cm}^{-1}$ , pri rezoluciji  $4\text{ cm}^{-1}$ , akumulirajući rezultat 4 skena.



Slika 24. Uređaj FTIR Spectrum One

### 3.3.3. Određivanje propusnosti vodene pare

Za određivanje propusnosti vodene pare, hitozan prevlaka različitog sastava upotrebljen je aparat po Herfeldu, slika 25. Mjerenja propusnosti vodene pare (PVP) provedena su na tankim filmovima prevlaka hitozana, iz kojih su izrezane epruvete kružnog oblika promjera 55 mm. Herfeldov aparat se sastoji od staklene posude s metalnim poklopcem na kojem se nalazi kružni otvor promjera 36 mm. U staklenu posudu ulije se 50 cm<sup>3</sup> vode. U poklopac uređaja postavlja se epruveta kružnog promjera 55 mm i poklopac se zatvori. Aparat se postavlja u eksikator s 97 % sulfatnom kiselinom. Masa aparata s epruvetom i vodom određuje se na početku i nakon određenih vremenskih intervala od 24h i 48h, odnosno tijekom 2 dana. Propusnost vodene pare određuje se prema izrazu:  $PVP(g/m^2dan)=(m_0-(m_1+m_2)/2)$ , gdje je  $m_0$  masa aparata s vodom i epruvetom na početku mjerenja,  $m_1$  predstavlja masu aparata s vodom i epruvetom nakon 24 h, a  $m_2$  je masa aparata s vodom i epruvetom nakon 48 h.



A - eksikator  
B - Herfeldov aparat  
C - 97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Slika 25. Herfeld-ova aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare

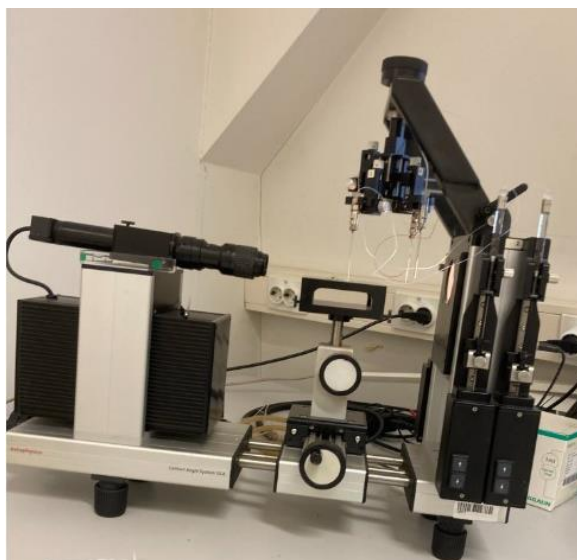
### 3.3.4. Određivanje slobodne površinske energije

Mjerenje kontaktnog kuta s vodom provedeno je na goniometru DataPhysics OCA 20, metodom položene kapi na filmovima kompozitnih prevlaka hitozana, slika 26.

Proces mjerenja je sljedeći:

1. Film prevlake učvršćen je na mikroskopsko stakalce
2. Kapljica vode postavi se na površinu filma prevlake
3. Kapljica je osvijetljena straga, a kamera snima sliku – te se kapljica vidi na monitoru
4. Slika s kapljicom se analizira i odredi se kontaktni kut.

Mjerenje kontaktnog kuta provedi se određivanjem bazne linije, iscrtavanjem profila te se na kraju odredi kontaktni kut primjenom Laplace-Young metode. S pomoću Laplace Young metode uzima se u obzir čitava geometrija kapljice i postiže se točnije određivanje kontaktnog kuta. Mjerenja se provode s najmanje 5 kapi te se rezultati iskazuju kao srednja vrijednost. Prihvatljiva odstupanja su  $\pm 2-3^\circ$ .



Slika 26. DataPhysics OCA 20 Instruments goniometar za mjerenje kontaktnog kuta



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati određivanja slobodne površinske energije

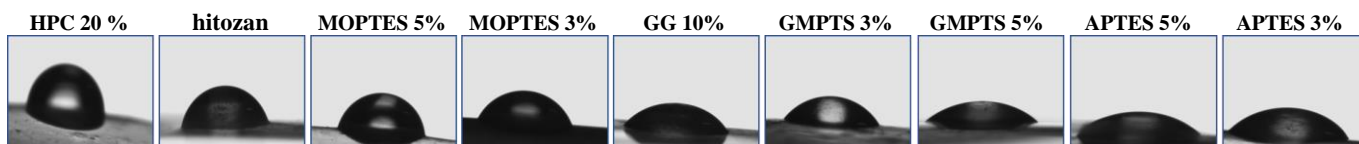
Jedan od načina procjene karakteristika površine materijala je mjerenje kontaktnog kuta na krutim površinama. Mjerenja kontaktnog kuta s vodom na pripravljenim prevlakama provedeno je kako bi se utvrdilo da li se ovisno o načinu pripreme prevlaka mijenja aktivnost površine.

Na slici 27 prikazani su rezultati mjerenja kontaktnog kuta na prevlakama hitozana, GMPTS 3%, GMPTS 5%, APTES 3%, APTES 5%, MOPTES 5%, MOPTES 3%, HPC 20 %, GG 10% s vodom.

Tablica 2. Vrijednosti kontaktnih kutova na površini prevlaka

hitozan	GMPTS 3%	GMPTS 5%	APTES 3%	APTES 5%	MOPTES 5%	MOPTES 3%	HPC 20 %	GG 10%
74,3 ± 2,1	56,8±1,7	51,4±0,3	48,0±2,3	49,8±2,3	69,5 ± 3,0	73,7±1,8	75,1±2,7	61,5 ± 2,0

Kontaktni kut je najveći dodatkom HPC, zatim slijedi kontaktni kut ishodne prevlake hitozana bez dodataka. Najmanji kontaktni kut dobiven je za prevlaku s 3 % APTES-a, slika 28.



Slika 27. Kapljice vode na površini prevlaka

HPC hitozan 3%MOPTES 5% MOPTES GG 3%GMPTS 5%GMPTS 5% APTES 3% APTES



Slika 28. Prikaz redoslijeda opadanja kontaktnog kuta

Kod svih ispitivanih prevlaka vrijednost kontaktnog kuta s vodom manja je od 90° što upućuje na hidrofilan karakter površine pripravljenih prevlaka hitozana. Rezultati ukazuju na promjene površinske aktivnosti filma hitozana ovisno o vrsti dodatka. Najveći kontaktni kut s vodom pokazuje prevlaka kojoj je dodana hidroksipropil celuloza, HPC-a, dok najmanji kut pokazuje prevlaka sa silanom APTES-a. Međutim sve kompozitne prevlake hitozana upućuju

na hidrofilnost prevlake odnosno na dobro vlaženje površine polarnom kapljevnom što ima za posljedicu jače interakcije između prevlake i polarne kapljevine.

Budući da je sam hitozan topljiv u slabim vodenim kiselinama i sadrži obilje skupina koje vole vodu, očekivano je da i filmovi pripremljeni od hitozana budu hidrofilni. Provedeni eksperimenti u literaturi, pokazali su znatno različita ponašanja prevlaka hitozaba često upućujući i na hidrofoban karakter filmova hitozana. Chunha i sur. (2008) predstavili su dokaze koji sugeriraju da se hidrofobnost može pripisati nečistoćama, ali nisu to potvrdili.<sup>67</sup> Pretpostavlja se da se objašnjenje za promijenjivost vlaženja hitozana može pronaći u različitom afinitetu polimernih segmenata hitozana prema vodi, ovisno o njihovoj orijentaciji te su ukazali da rezultati upućuju da hitozan sam po sebi nije niti hidrofilan niti hidrofoban. Međutim na filmove hitozana utječe njihova hidrofilna/hidrofobna priroda, koja se može modificirati različitim metodama pripreme ili modifikacijama filma.<sup>68</sup> U radu Wang X, Xi Z i sur. (2011) utvrđena je veza između hidrofilnosti prirodnih materijala s površinskom strukturom. Odnosno, na kontaktni kut može utjecati nekoliko čimbenika kao što su nepravilnosti na površini, površinska energija i prisutnost nečistoća. Kao dobar modifikator mogu se koristiti silani. Silani su spojevi s različitim funkcionalnim skupinama, a te skupine određuju njihovu hidrofobnu ili hidrofilnu prirodu.<sup>69</sup>

Spojevi silana često se koriste kao površinski modifikatori za povećanje hidrofobnosti različitih materijala, uključujući filmove hitozana. Silani s alkilnim lancima, fluoriranim skupinama ili drugim hidrofobnim dijelovima općenito su hidrofobni. Ovi silani stvaraju voodootporne površine i često se koriste gdje je potrebna otpornost na vodu, kao kod voodootpornih premaza. Silani s polarnim funkcionalnim skupinama, kao što su amino (-NH<sub>2</sub>), hidroksil (-OH) ili glicidoksi (-O-CH<sub>2</sub>-CHO) su hidrofilni. Ove funkcionalne skupine čine silane privlačnim za molekule vode i poboljšavaju svojstva prianjanja i vlaženja na različitim podlogama.<sup>70</sup>

Važno je odabrati odgovarajući silan na temelju željenih svojstava površine. Modifikacija površine hidrofilnim silanom može dovesti do porasta interakcija s vodom, dok hidrofobni silan može rezultirati voodootpornom površinom. Izbor silana ovisi o specifičnoj primjeni i karakteristikama površine koja se želi postići.

Dodatkom HPC došlo je do povećanja kontaktnog kuta u odnosu na ishodni film hitozana bez dodataka, što upućuje da je površina filma postala hidrofobnija odnosno da uspostavlja slabije interakcije s polarnom kapljevnom. Postoji nekoliko razloga zašto je dodatak HPC-a povećao kontaktni kut. Jedan od mogućih razloga je i sama struktura HPC. Zbog visokih razina

hidroksipropilacije (~70%) HPC je plastičniji i relativno hidrofobniji u usporedbi s drugim celuloznim eterima topljivim u vodi. Specifična struktura HPC-a može varirati ovisno o stupnju supstitucije. Različit stupanj supstitucije može voditi do različitih varijacija u polimernim svojstvima, kao što je viskoznosti i topljivost. Odnosno HPC sadrži hidrofobne skupine, te se njegovim dodatkom u hitozan promijenio površinski kemijski sastav filma čineći ga hidrofobnijim.<sup>71</sup>

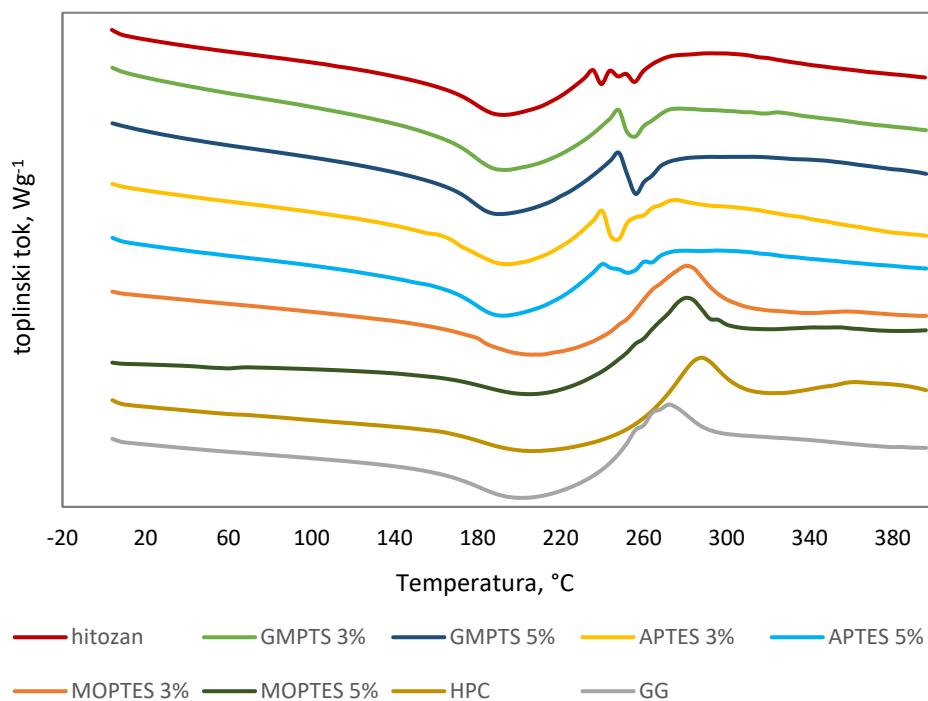
Na kontaktni kut može utjecati i hrapavost površine, ukoliko se dodatkom HPC-a promijenila morfologija površine hitozanskog filma.

Dodatkom silana smanjio se kontaktni kut u odnosu na film ishodnog hitozana bez dodataka. Najmanji kontaktni kut odnosno najbolje vlaženje površine pokazuje prevlaka hitozana kojoj je dodan APTES silan. U strukturi APTES (3-aminopropiltriethoxysilan) silana amino skupine doprinose polarnosti i hidrofilnosti površine. Amino skupine u APTES-u mogu doći u interakciju s molekulama vode putem vodikovih veza, što može pridonijeti njegovim hidrofilnim svojstvima. Međutim hidrofilnost APTES-a također može ovisiti i o drugim čimbenicima, te ovisi o matrici u koju je dodan i koncentraciji APTES-a.<sup>72</sup>

Sam po sebi GMPTS ( $\gamma$ - glicidoksipropiltrimetoksisilan) nije hidrofilan ili hidrofoban, njegovo ponašanje ovisi o specifičnim uvjetima reakcije i površini na koju se nanosi. GMPTS sadrži glicidnu skupinu ( $-C_2H_3O$ ) i metakriloksi skupinu, a obje skupine imaju potencijal formiranja hidrofilnih ili hidrofobnih veza, ovisno o kemijskim reakcijama. Dodatkom GMPTS-a došlo je do smanjenja kontaktnog kuta, a samim povećanjem njegove koncentracije i do povećanja hidrofilnosti materijala. Isto tako povećanjem udjela MOPTES-a došlo je do povećanja hidrofilnosti materijala, odnosno do smanjenja kontaktnog kuta. Guar guma se sama po sebi obično smatra hidrofilnom te se njezinim dodatkom u prevlake s hitozanom očekivalo smanjenje kontaktnog kuta.<sup>73</sup>

## 4.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Toplinska svojstva kompozitnih prevlaka hitozana određena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Ispitivanja su provedena u području temperatura od 0 °C do 400 °C.



Slika 29. Usporedni DSC termogrammi 2. ciklusa zagrijavanja prevlaka hitozana

Na slici 29 prikazani su usporedni DSC termogrammi 2. ciklusa zagrijavanja istraživanih prevlaka hitozana, GMPTS 3%, GMPTS 5%, APTES 3%, APTES 5%, MOPTES 5%, MOPTES 3%, HPC 20 % i GG 10%.

Na DSC termogramima prvog ciklusa zagrijavanja prevlaka s hitozanom vidljiv je endotermni prijelaz dehidracije u području temperatura od 0°C do 170°C, s minimumom kod 70°C do 90°C koji predstavlja temperaturu dehidracije ( $T_d$ ). Prisutnost endoternog prijelaza ukazuje da prevlake hitozana sadrže vezanu vodu.<sup>73</sup> Polisaharid hitozan u krutom stanju, ima neuređenu strukturu te jak afinitet prema vodi<sup>73</sup>, što rezultira lakoj adsorpciji vode. Prisutnost ovog endoternog prijelaza ukazuje da prevlake hitozana nisu potpuno suhe te sadrže vezanu vodu.

Na DSC krivulji 2. ciklusa zagrijavanja vidljiv je jedan endoterman prijelaz u području temperatura od oko 140 do 200°C koji se pripisuje taljenju, te egzotermni prijelaz koji odgovara degradaciji hitozana s maksimumom oko 230-280°C, slika 29. U drugom ciklusu

zagrijavanja očitana je temperatura taljenja ( $T_f$ ) i temperatura dekompozicije ( $T_{decomp}$ ) a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 3. Egzotermni prijelaz se pripisuje toplinskoj degradaciji hitozana koja se odvija razgradnjom amino skupina (GlcN), kidanjem glikozidnih veza i razgradnjom acetiliranih i deacetiliranih jedinica.<sup>73</sup>

Varijacije u prijašnjim istraživanjima kod točke taljenja i toplinskog ponašanja mogu biti zbog razlike u izvoru hitozana, aditiva, stupnju deacetilacije kao i procesnih uvjeta.<sup>73</sup>

Vidljivo je da hitozan ima temperaturu taljenja 192,1 °C, koja se dodatkom GMPTS i APTES silana pomiče na nižu temperaturu. Najnižu temperaturu taljenja ima prevlaka s 5 % GMPTS (188,6°C), zatim prevlaka s 5 % APTES, 189,0 °C te prevlaka s 3% GMPTS 189,4 °C. Temperatura taljenja s manjim udjelom APTES nešto je viša u odnosu na ishodni hitozan i veći udio APTES te iznosi 197,1°C, tablica 3. Znatno više temperature taljenja, za oko  $\Delta T = 13,9 - 23,5$  °C dobivene su kod prevlaka kojima su dodani silan MOPTES, HPC i GG.

Rezultat ukazuje na znatne interakcije hitozana sa MOPTES, HPC i GG dodacima.

Razlike u načinu pripreme mogu dovesti do razlika u fizičkim i toplinskim svojstvima filmova hitozana. U istraživanju Northan Nady i sur. (2018.) dobivene prevlake hitozana na DSC-u su pokazivale egzotermni prijelaz u području od 230 do 350 °C i maksimumom oko 273 °C.<sup>74</sup> U radu Veronice da Silva Oliveira i sur. (2022.) filmovi hitozana pokazivali su egzoterm oko 100 °C što odgovara oslobađanju vode apsorbirane u matrici<sup>76,77</sup> te drugi egzoterm oko 290 °C koji se dovodi u vezu s degradacijom hitozana.<sup>78,79</sup> Endotermni prijelaz između 144 °C i 150 °C pripisuje se taljenju hitozana.<sup>75</sup>

Maksimum egzotermne razgradnje kod ishodnog hitozana javlja se kod  $T_{decomp} \sim 230^\circ\text{C}$  dok se za prevlake sa silanima GMPTS 3%  $T_{decomp} \sim 248^\circ\text{C}$  i GMPTS 5%  $T_{decomp} \sim 244,2^\circ\text{C}$ , te APTES 3%  $T_{decomp} \sim 240,2^\circ\text{C}$  i APTES 5%  $T_{decomp} \sim 244,2^\circ\text{C}$  pomiče prema višoj temperaturi za oko 10-18°C. Dodatno, znatno viša temperatura dekompozicije u odnosu na ishodni hitozan dobivena je za prevlake sa MOPTES silanom, HPC-om i guar gumom GG,  $\Delta T = 44 - 52$  °C, što ukazuje na znatno povećanje toplinske stabilnosti hitozana dodatkom MOPTS silana, HPC i GG, tablica 2.

Tablica 3. Toplinska svojstva prevlaka ishodnog hitozana i hitozana s dodacima

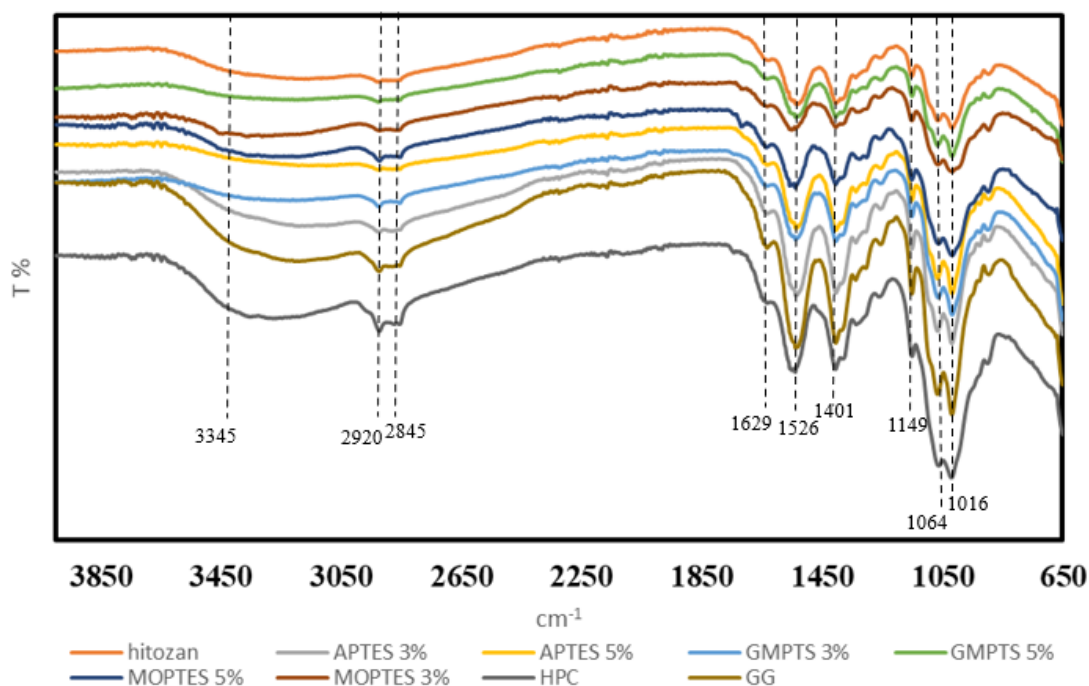
<b>Prevlaka</b>	<b><math>T_t</math> /°C</b>	<b><math>T_{decomp}</math> /°C</b>
<b>Hitozan</b>	192,1	231,7
<b>GMPTS 3%</b>	189,4	248,1
<b>GMPTS5%</b>	188,6	244,2
<b>APTES 3%</b>	197,1	240,2
<b>APTES 5%</b>	189,0	244,2
<b>MOPTES 3%</b>	215,6	284,2
<b>MOPTES 5 %</b>	211,9	284,0
<b>HPC 20 %</b>	214,0	284,1
<b>GG 10 %</b>	206,0	276,1

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se dodatkom APTES silana potrebno uložiti više energije, odnosno potrebna je viša temperatura da bi došlo do taljenja materijala, međutim povećanjem njegove koncentracije postiže se suprotan učinak. Prevlake s GMPTS silanom imaju najmanje temperature taljenja ukazujući da prisutnost GMPTS-a može poremetiti strukturu hitozana što dovodi do niže toplinske stabilnosti.

Razumijevanje toplinskog ponašanja ovih prevlaka je nužno za njihovu praktičnu primjenu. Prevlake s višim točkama taljenja, mogle bi biti preferirane u primjenama gdje je nužna termička stabilnost, kao što su okoline s povišenim temperaturama. Suprotno tome, prevlake s niskim točkama taljenja mogle bi biti prikladne za upotrebe koje zahtijevaju manju toplinsku otpornost.

#### 4.3. Rezultati infracrvena Fourierove transformacije (FTIR)

FTIR analiza daje informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama. Infracrveno zračenje je većih valnih duljina (800 nm) nego vidljivo svjetlo. Apsorpcijom elektromagnetske energije različitih valnih duljina dolazi do pobuđivanja molekula. Izlaganjem uzorka kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, uzorak će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulske vibracije. Instrument bilježi područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Bilježenjem apsorpcijskog zračenja dobiva se infracrveni spektar uzorka. Na slici 32 je prikaz spektra za kompozitne filmove hitozana.



Slika 31. Usporedni FTIR spektri prevlaka hitozana

Na slici 31 su vidljivi karakteristični vrhovi hitozana smješteni između 2670 i 3400  $\text{cm}^{-1}$  koji upućuju na istežanje hidroksilne skupine i 3560  $\text{cm}^{-1}$  koji upućuje na istežanje primarnog amina C-N.

Prema dobivenim rezultatima ishodni hitozan bez dodataka pokazuje široki vrh između 3500 i 3300  $\text{cm}^{-1}$  koji upućuje na istežanje hidroksilne skupine (O-H) vezane vodikovom vezom, koje se preklapa s N-H istežanjem kao i simetrično (2845  $\text{cm}^{-1}$ ) i asimetrično (2920  $\text{cm}^{-1}$ ) istežanje C-H veze. Vrh pri 1629  $\text{cm}^{-1}$  upućuje na istežanje dvostruke veze C=O amidne skupine, koja odgovara acetiliranoj amino skupini hitozana što upućuje na parcijalnu deacetilaciju. Vrh pri 1526  $\text{cm}^{-1}$  može se pripisati kutnoj deformaciji N-H veze. Vrh pri 1401  $\text{cm}^{-1}$  odgovara simetričnom istežanju C-H, što ukazuje na prisutnost alifatskih lanaca. Vrh pri 1375  $\text{cm}^{-1}$  povezan je s vibracijama savijanja  $\text{CH}_2$ , dok vrh pri 1335  $\text{cm}^{-1}$  odgovara C-H vibracijama savijanja. Vrh pri 1330  $\text{cm}^{-1}$  odgovara C-N vibracijama istežanja. Vrhovi pri 1250  $\text{cm}^{-1}$ , 1149  $\text{cm}^{-1}$ , 1016  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama istežanja C-O u hitozana. Dok je vrh pri 1064  $\text{cm}^{-1}$  povezan s C-O-C vibracijskim istežanjem, što upućuje na prisutnost glikozidnih veza kod hitozana.<sup>75,80,81</sup>

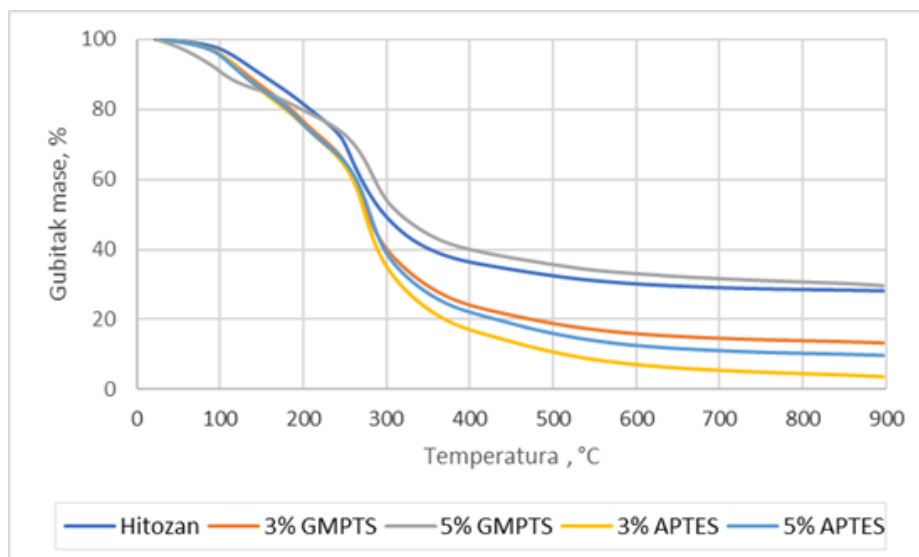
Na slici je vidljivo da sve prevlake imaju sličan oblik vrpce, ali različit intenzitet u pojedinim područjima. Na temelju toga da se zaključiti da je sveukupna kemijska struktura ista u filmova ali postoje razlike u kvantitativnosti specifičnih funkcionalnih skupina ili kemijskih vrsta. Usporedbom ishodnog hitozana bez dodataka s drugim prevlakama primjećuje se razlika u

intenzitetu vrpce u pojedinim područjima. Razlike u intenzitetu mogu upućivati na različite koncentracije specifičnih funkcionalnih skupina ili kemijskih vrsta unutar prevlake. U području između 3500 i 3300  $\text{cm}^{-1}$  veći intenzitet imaju prevlake s HPC-om i guar gumom, dok najmanji intenzitet u tom području ima film bez dodataka, prevlaka s 5 % GMPTS-a i prevlaka s 5 % APTES-a. To područje je povezano s -OH vibracijskim istezanjem, stoga razlike u intenzitetu upućuju na različit stupanj vodikovih veza i količinu vlage u prevlaci. Razlika u intenzitetu kod vrhova 2920  $\text{cm}^{-1}$  i 2845  $\text{cm}^{-1}$  upućuje na razlike u alkilnom lancu kompozita prevlaka, budući da su ti vrhovi povezani s alifatskim C-H istezanjem. Kod filma s 20 % HPC-a vrhovi pri 2857  $\text{cm}^{-1}$ , 2924  $\text{cm}^{-1}$  i 1462  $\text{cm}^{-1}$  pripisuje se vibraciji C-H jednostruke veze zbog alifatskog lanca unutar hidroksipropilnog dijela i deformacijske vibracije –  $\text{CH}_2$  skupine.<sup>82,83,84</sup> Spektar prevlaka s guar gumom ima vrhove pri 3400  $\text{cm}^{-1}$  i 3210  $\text{cm}^{-1}$  zbog prisutnosti hidroksilnih gupa prisutnih u galaktomanskom lancu. Gdje je vrh pri 2924  $\text{cm}^{-1}$  promatran zbog C-H istezanja  $\text{sp}^3$  hibridiziranog ugljika guar gume, te se vrhovi pri 1631  $\text{cm}^{-1}$  i 895  $\text{cm}^{-1}$  pojavljuju zbog hidroksilnog načina savijanja i C-O-C veze prisutne u lancu.<sup>85,86</sup> Razlike u intenzitetu kod ostalih maksimuma, gdje najveći intenzitet ima prevlaka s guar gumom, a najmanji intenzitet prevlaka bez dodataka, prevlaka s 5% MOPTES-A i 5% GMPTS-a upućuju na prisutnost funkcionalnih skupina u strukturi. Na primjer, maksimum pri 1629  $\text{cm}^{-1}$  često se povezuje s vibracijama amida I, upućujući na razlike u proteinu ili peptidnim vezama.<sup>85</sup> Odnosno razlike u intenzitetu pri specifičnim vrhovima upućuju da aditivi utječu na kemijsku strukturu i interakcije vezivanja u filmovima hitozana. Uočene razlike mogu se pripisati prisutnosti različitih funkcionalnih skupina, umrežavanju ili interakcijama između hitozana i dodataka. Razlike u intenzitetu filmova s različitim koncentracijama istog aditiva ukazuje na ulogu koncentracije pri interakciji i rasporedu molekula unutar filmova.

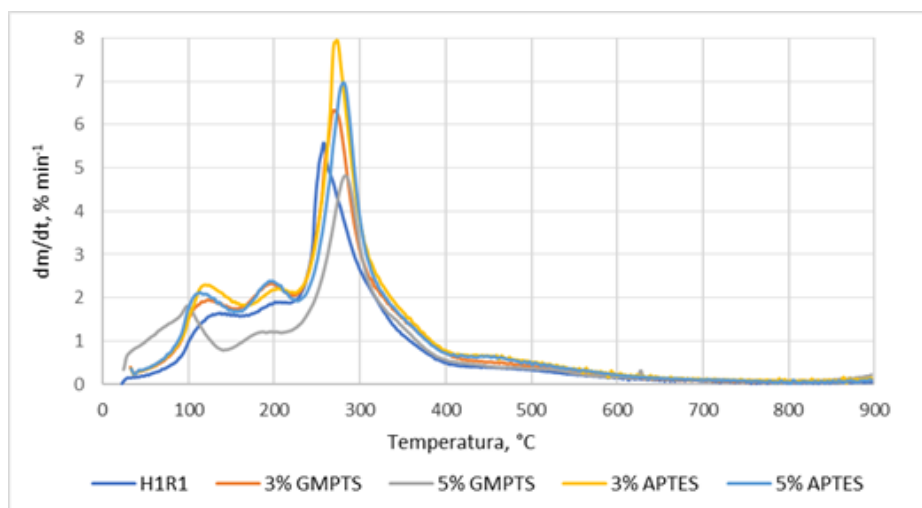
#### 4.4. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

Ispitivanje toplinskih svojstava kompozitnih prevlaka hitozana provedeno je na termogravimetru TA Instruments Q500. Analiza je provedena u inertnoj struji  $\text{N}_2$  u temperaturnom području od 25 °C do 900 °C. Dobivene su TG i DTG krivulje, slike 31. - 35. Iz TG krivulja očitane su vrijednosti temperature na kojima je zabilježen gubitak mase od 5 % ( $T_5$ ), 50 % ( $T_{50}$ ) i 95 % ( $T_{95}$ ), te ostatak na 900 °C. Iz DTG krivulja očitane su temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{max}$ ).





Slika 31. Prikaz TGA krivulja za film bez aditiva i za kompozite sa silanom (APTES, GMPTS)



Slika 32. Usporedne DTG krivulje hitozana i prevlaka sa silanom (APTES, GMPTS)

Intenzitet maksimuma na DTG krivulji (slika 34) daje uvid u kvalitativne informacije o brzini razgradnje na različitim temperaturama. Općenito su, širina i intenzitet DTG maksimuma povezani s brzinom promjene mase na određenim temperaturama. Veći intenzitet može ukazivati na brži proces razgradnje na toj temperaturi.

Kao što je vidljivo iz rezultata TGA (slika 31, slika 32), kompoziti pokazuju višestupanjsku razgradnju. Prevlaka hitozana razgrađuje se kroz više stupnjeva razgradnje što ukazuje na prisutnost različitih komponenata s različitom toplinskom stabilnošću. Kod filma bez aditiva prvi stupanj razgradnje (100 °C-165 °C) može se povezati s uklanjanjem vlage ili neke druge nisko hlapljive komponente. Drugi stupanj razgradnje (165 °C-221 °C) pokazuje manji gubitak mase u usporedbi s početnom faze degradacije te sugerira na nešto stabilniju strukturu u ovom temperaturnom rasponu. Druga faza razgradnje se može povezati s termalnom

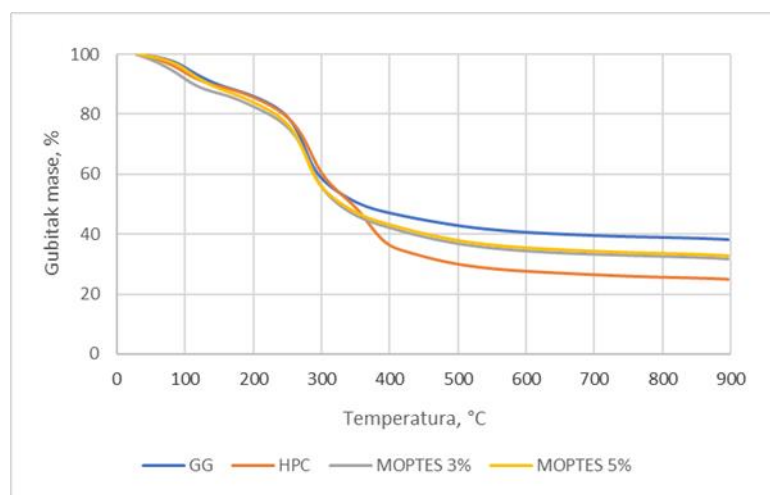
razgradnjom hitozana, odnosno kidanje polimernog lanca, depolimerizacija, razgradnja acetiliranih i deacetiliranih jedinica. Treći stupanj razgradnje (221 °C-324 °C ) ima najviši intenzitet, upućujući na značajnu fazu razgradnje. Ona može uključivati kidanje polimernih lanaca hitozana ili otpuštanje specifičnih kemijskih grupa, može se odnositi na degradaciju produkata koji su nastali u prethodnoj fazi. Veći gubitak mase sugerira na značajnu promjenu strukture materijala.<sup>75</sup>

Tablica 4. Rezultati TGA analize prevlaka hitozan GMPTS 3%, GMPTS 5%, APTES 3% i APTES 5%

Prevlaka	<i>T</i> <sub>poč.</sub> /°C	<i>T</i> <sub>max1</sub> /°C	<i>T</i> <sub>max2</sub> /°C	<i>T</i> <sub>max3</sub> /°C	<i>T</i> <sub>max4</sub> /°C	$\Delta m_1$ /%	$\Delta m_2$ /%	$\Delta m_3$ /%	R /%
Hitozan	100,4	133,4	202,04	258,02		12,56	1,044	48,83	28,16
GMPTS 3%	86,70	122,82	198,67	269		14,44	14,05	58,18	13,27
GMPTS 5%	84,20	99,23	182,47	282,80	519,89	14,04	7,767	48,58	29,59
APTES 3%	98,29	116,90	204,51	272,50		17,72	12,78	65,81	3,611
APTES 5%	92,66	112,93	194,37	279,36		15,27	14,50	60,35	9,698

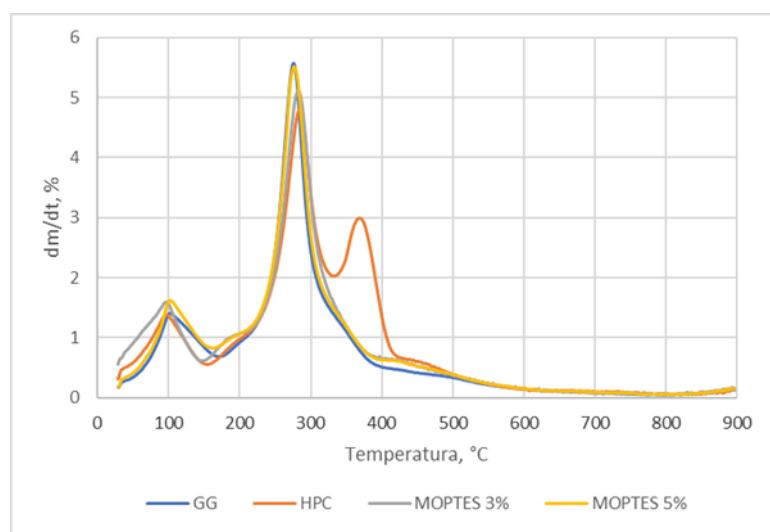
Svi kompoziti imaju sličan oblik krivulja, ali veličine gubitka mase su različite. Gubitak mase po stupnjevima razgradnje prikazan je u tablici 4. Kao što je vidljivo iz rezultata oba silana, GMPTS i APTES, doprinose sniženju početne temperature razgradnje i dodatnoj složenosti razgradnje u usporedbi s prelakom hitozana bez silana. Najvišu početnu temperaturu razgradnje ima prevlaka hitozana bez dodatka koja iznosi 100,4 °C. Međutim, najnižu početnu temperaturu razgradnje ima prevlaka s 3 % GMPTS-a što upućuje na smanjenje toplinske stabilnosti, ali povećanjem udjela GMPTS-a na 5 % povećavala se toplinska stabilnost. Povećanje udjela silana dovelo je do složenijeg profila razgradnje kao i većeg ostatka na kraju razgradnje. Ostaci kod filmova ukazuju na prisutnost stabilnih komponenti nakon razgradnje. U prvom stupnju razgradnje najveći gubitak mase imali su kompoziti s APTES-om, dok je najmanji gubitak mase vidljiv kod prevlake hitozana bez aditiva (12,56 %). Prvi stupanj razgradnje vezan je za gubitak vode, što ukazuje na to da je kod prevlake hitozana bez aditiva udio vezane vode najmanje izražen, a najviše kod prevlake s APTES-om. Drugi i treći stupanj razgradnje vezani su s razgradnjom hitozana i odgovarajućeg silana. U

dugom stupnju razgradnje najveću stabilnost pokazuje prevlaka hitozana bez aditiva, s  $T_{max}$  od 202,04 °C i gubitkom mase od 1,044 %. U trećem stupnju razgradnje prevlake s APTES-om imaju najveći gubitak mase kao i najmanji ostatak nakon razgradnje, što ukazuje na lošiju toplinsku stabilnost u usporedbi s ostalim prevlakama. Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da najveću toplinsku stabilnost ima kompozit s 5 % GMPTS-a i prevlaka hitozana bez aditiva. Povećanje udjela GMPS-a rezultira povećanjem toplinske stabilnosti kao i složenijim profilom razgradnje.



Slika 33. Prikaz TGA krivulja prevlaka hitozana sa silanom 3 i 5% (MOPTES), 10 % guar gume i 20 % HPC

Na slici 34 prikazane su TG krivulje kompozita hitozana s 3 % MOPTES-a, 5 % MOPTESA te kompozit hitozana s 10 % guar gumom i 20 % hidroksipropil celulozom. Na slici 37 prikazane su DTG krivulje spomenutih kompozita iz kojih su očitane vrijednosti maksimalne brzine razgradnje.



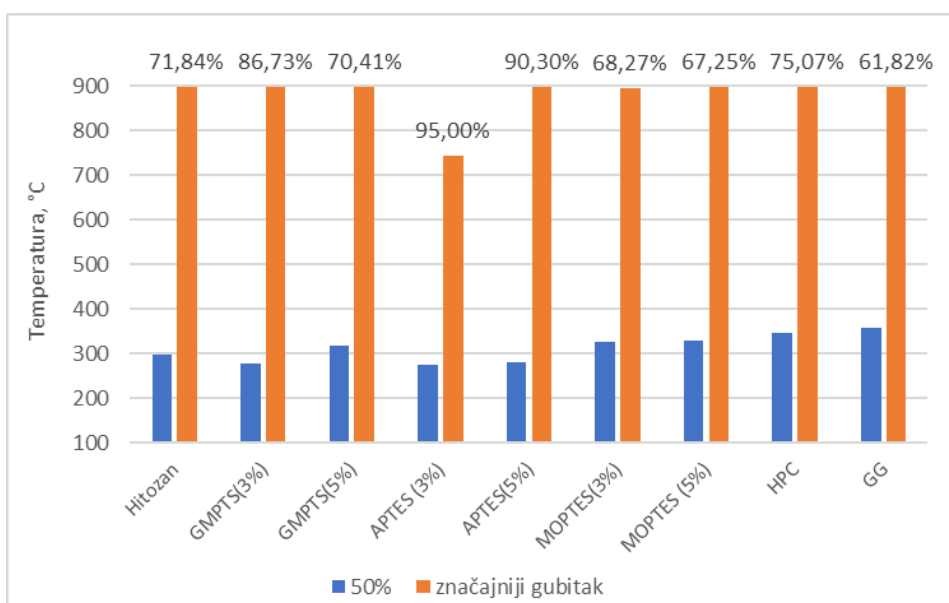
Slika 34. Prikaz DTG krivulja za hitozanske filmove sa silanom (MOPTES), 10 % guar gume i 20 % HPC

Tablica 5. Prikaz rezultata dobivenih termogravimetrijskom analizom prevlaka MOPTES 3%, MOPTES 5%, HPC 20% i GG 10%

Prevlaka	Tpoč./° C	Tmax1/°C	Tmax2/°C	Tmax3/°C	Tmax4/°C	Δm1/%	Δm2/%	Δm3/%	Δm4/%	R/%
MOPTES 3%	68,81	96,13	191,23	282,53		12,91	6,132	49,23		31,73
MOPTES 5%	78,83	101,82	191,78	276,56		12,47	5,815	48,93		32,75
20% HPC	72,23	97,39 C	189,85	284,37	368,69	10,94	5,446	30,90	27,73	24,93
10% GG	78,67	101,87 C	197,48	275,61		11,69	4,356	45,74		38,21

Iz gornjih podataka (tablica 5) je vidljivo da dodatak silana, hidroksipropil celuloze ili guar gume rezultira sniženjem početne temperature razgradnje hitozana. Dodatak MOPTES-a povećava toplinsku stabilnost prevlaka hitozana, što je vidljivo i iz velikog ostatka nakon razgradnje. Međutim koncentraciju MOPTES-a treba pažljivo razmotriti kako bi se uravnotežila poboljšana stabilnost s mogućim smanjenjem temperature. U prvom stupnju razgradnje, koji se odnosi na oslobađanje apsorbirane vode najveći gubitak mase je pokazala prevlaka s 3 % MOPTES-a, dok najmanji gubitak mase ima prevlaka s 20 % HPC (10,94%). Daljnjim zagrijavanjem kreće razgradnja lanca hitozanskog i odgovarajućeg aditiva, postotak izgubljene mase raste sa stupnjem degradacije. Kod DTG rezultata sve prevlake pokazuju tri maksimuma, osim prevlake s 20 % HPC. Dodatni stupanj degradacije u HPC filmu može se povezati s prisutnošću HPC-a i njegovom razgradnjom. A.H. Basta i suradnici (2021.) proveli su termogravimetrijsku analizu HPC filma. Dobiveni rezultati pokazali su dehidraciju vode u temp. području 33,3 – 72,0 °C , gdje je gubitak mase iznosio 4,80 %. Razgradnja HPC-filma započela je pri 330,0 °C s temperaturom maksimalne brzine razgradnje od 369,5 °C, te gubitkom mase od 91,4 %.<sup>82</sup> Usporede li se dobiveni rezultati može se zaključiti da prisutnost hitozana utječe na toplinsku stabilnost. Broj maksimuma u DTG i početna temperatura razgradnje upućuju na složene interakcije između hitozana i HPC-a, što utječe na sveukupni profil razgradnje. Prevlaka hitozana s 10 % guar gume pokazuje bolju stabilnost u usporedbi s ishodnim hitozanom bez aditiva. Dodatak guar gume povećava udio ostatka nakon razgradnje, što ukazuje na povećanu toplinsku stabilnost.

U radu Arti Mahto i Sumit Mishra (2021.) su proveli termogravimetrijsku analizu guar guma. Promatrano je područje gubitka mase od 0 do 800 °C. Prvi stupanj gubitka mase odvija se u području 32 i 256 °C s gubitkom od 10,9 %, što se pripisuje s prisutnošću vlage. Maksimalni gubitak mase od 59,98 % je između 256 i 356 °C zbog degradacije galaktomana s 24,5 % masenog gubitka pri 560 °C. Glavni stupanj razgradnje između 450 i 800 °C potvrđuje visoku toplinsku stabilnost polimera.<sup>86</sup> U rezultatima TGA prevlake hitozana s guar gumom, prvi stupanj gubitka mase odvija se između 78 °C i 157 °C s gubitkom od 11,69 %. Najveći gubitak mase od 45,7 % postignut je u trećem stupnju razgradnje između 223 °C i 344 °C, s temperaturom maksimalne brzine razgradnje od 275,61 °C. U istraživanju Arti Mahta (2021.), početna temperatura razgradnje guar gume počinje pri 32 °C, dok početna temperatura razgradnje hitozanskog filma s 10 % guar gume započinje pri 78,67 °C. To sve upućuje da dodatak guar gume ishodnom hitozanu utječe na degradaciju kao i na samo nastajanje ostatka. Prevlaka hitozana bez aditiva nakon razgradnje sadrži 28,16 % ostatka, dodatkom 10 % guar gume dolazi do porasta postotka ostatka (32,21 %) ukazujući na povećanu stabilnost nakon razgradnje.



Slika 35. Prikaz postotka razgradnje mase uzoraka u ovisnosti o temperaturi

Prema podacima prikazanim na slici 39, GMPTS i MOPTES učinkoviti su u poboljšanju stabilnosti, dok APTES ima umjeren utjecaj. Međutim povećanje koncentracije dovodi do poboljšanja stabilnosti. GMPTS i MOPTES daju slične trendove, ali MOPTES pokazuje značajnija poboljšanja. Prisutnost aditiva mogu utjecati na strukturu hitozana, ovisno o aditivu i njegovoj koncentraciji može dovesti i do smanjenja ostatka. Smanjenje ostatka upućuje na

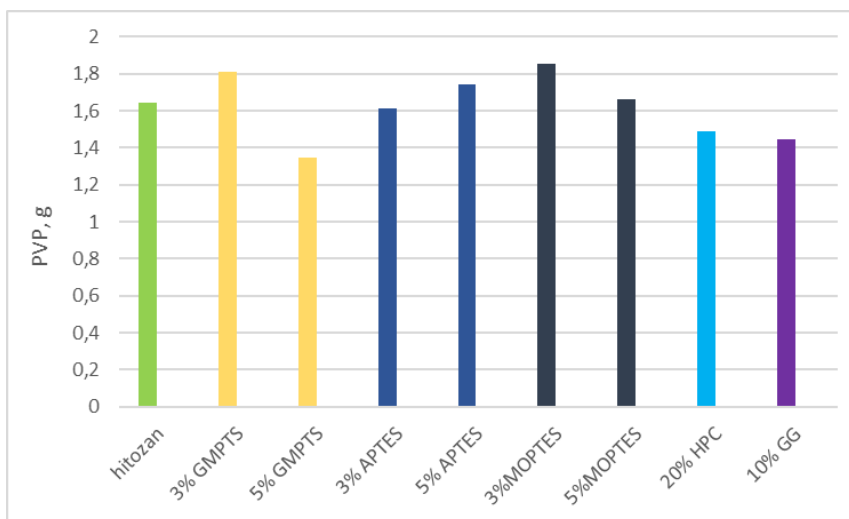
poboljšanu razgradnju, vjerojatno zbog povećane dostupnosti lanaca hitozana. Povećana dostupnost lanaca hitozana podrazumijeva da je struktura matrice hitozana, otvorenija ili poroznija, što omogućuje bolju interakciju s razgradnim agensima (npr. toplina, reaktivne vrste). Iz rezultata je vidljivo da GMPTS omogućuje poboljšanje stabilnosti, dok APTES dovodi do većeg gubitka mase. HPC doprinosi složenosti degradacijskog profila, dok guar gum doprinosi formaciji ostatka. Izbor aditiva ovisi o željenim svojstvima za specifične primjene. Daljnja istraživanja i optimizacija se preporučuju za bolje razumijevanje i oblikovanje formulacije filmova.

#### 4.5. Rezultati propusnosti vodene pare

Određivanje propusnosti vodene pare materijala važno je u raznim industrijama, posebno u pakiranju, gdje je sposobnost sprječavanja ili dopuštanja prolaza vodene pare kroz materijale ključna. Vodena para može utjecati na rast mikroorganizama i promjenu strukture, odnosno na samu kvalitetu proizvoda. Provedeno je mjerenje propusnosti vodene pare za sve pripremljene filmove. Pratila se promjena mase propuštanjem vodene pare kroz razdoblje od 24 h i 48 h. Rezultati propusnosti vodene pare filmova s obzirom na površinu ispitivanog filma prikazano je u tablici 6, slika 36.

Tablica 6. Propusnost vodene pare, PVP kompozitnih filmova hitozana

Uzorak	PVP, $\text{g m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$
Hitozan	690,5009
3% GMPTS	761,3827
5% GMPTS	567,6334
3% APTES	679,9375
5% APTES	733,1541
3% MOPTES	781,3942
5% MOPTES	699,2651
20% HPC	626,3947
10% GG	607,8562



Slika 36. Prikaz ovisnosti PVP o dodatku

Prema rezultatima dodatkom GMPTS dolazi do povećanja PVP u usporedbi s prevlakom hitozana bez dodataka. Međutim, povećanjem koncentracije GMPTS na 5 % dolazi do sniženja PVP. Suprotan učinak od GMPTS-a ima dodatak APTES-a. Dodatak 3 % APTES-a rezultira manjom PVP vrijednosti, dok veći udio 5 % APTES-a rezultira povećanjem PVP vrijednosti. Dodatak MOPTES-a ukazuje na povećanje PVP, i lošija barijerna svojstva prevlaka hitozana. Prevlake s 20 % HPC-a te s 10 % guar gume pokazuju bolja barijerna svojstva u odnosu na ostale filmove što ih čini odgovarajućim dodatkom za prevlake hitozana. Utjecaj dodataka na PVP ovisi o njegovoj koncentraciji i sposobnosti da promijeni strukturu filma i sastav hitozana. Čimbenici kao što su gustoća umrežavanja, kompaktnost filma i interakcije između aditiva i molekula hitozana igraju ključnu ulogu u određivanju propusnosti filmova za vodenu paru.

Sniženje PVP vrijednosti dodatkom većeg udjela GMPTS ukazuje na bolje interakcije i gušće pakiranje molekula hitozana. Više vrijednosti PVP za MOPTES, APTES i GMPTS (3%) ukazuje na slabije interakcije s molekulama hitozana i manjom gustoćom pakiranja molekula hitozana.

## 5. ZAKLJUČAK

- Prevlaka hitozana pokazuje slabo hidrofilan karakter površine.
- Dodatak hidroksipropil celuloze (HPC) ishodnom hitozanu rezultira povećanjem kontaktnog kuta s vodom, što ukazuje na povećanje hidrofobnosti površine. To je posljedica hidrofobne prirode HPC (propilne skupine), koja mijenja površinski kemijski sastav filma.
- Dodatak silana (APTES, GMPTS) ishodnom hitozanu rezultira sniženjem kontaktnog kuta s vodom, odnosno većom hidrofilnosti. APTES sadrži amino skupine te stupa u interakcije s polarnim molekulama vode, dok utjecaj GMPTS-a ovisi o specifičnim reakcijskim uvjetima i karakteristikama površine. Manji kontaktni kut s vodom na prevlakama s većim udjelom GMPTS rezultira većom hidrofilnosti.
- Guar guma, poznata po hidrofilnosti, u prevlaci hitozana doprinosi hidrofilnijem karakteru površine.
- Vrijednosti kontaktnog kuta na svim prevlakama manji je od  $90^\circ$ , što ukazuje na hidrofilan karakter površina prevlaka
- Silani igraju ključnu ulogu u površinskoj modifikaciji, a njihova hidrofobna ili hidrofilna priroda određena je vrstom silana i njegovom kemijskom strukturom.
- Egzotermni vrhovi kod DSC-a predstavljaju proces oslobađanja energije (npr. reakcije razgradnje), dok endotermni prijelazi upućuju na apsorpciju energije (npr. taljenje ili fazni prijelazi).
- Stabilnost prevlaka hitozana pod utjecajem je vrste i koncentracije dodatka
- Dodatak APTES silana prevlaci hitozana povećava temperaturu taljenja, što ukazuje na višu toplinsku stabilnost. S porastom koncentracija silana temperatura taljenja se smanjuje, što ukazuje na složen odnos između udjela dodatka i toplinskog ponašanja prevlake.
- Prevlake s GMPTS silanom pokazuju niže temperature taljenja, što ukazuje na razrušavanje strukture hitozana i manju toplinsku stabilnost.
- MOPTES silan povećava temperaturu taljenja, što ukazuje na jače interakcije s hitozanom što doprinosi boljoj toplinskoj stabilnosti.
- Dodatak 20 % HPC doprinosi porastu toplinske stabilnosti hitozana
- FTIR spektar kompozitnih prevlaka hitozana pokazuje karakteristične vrpce povezane s različitim funkcionalnim skupinama. Značajne vrpce uključuju one kojese odnose na



hidroksilne skupine, C-N istezanje primarnog amina, dvostruku vezu C=O amidne skupine i kutnu deformaciju N-H veze

- Razlike u intenzitetu kod vrhova u području  $3500-3300\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na razlike u stupnju vodikovih veza i na sadržaj vlage u prevlakama s različitim dodacima.
- Vrpce povezane s vibracijama alkilnog lanca pokazuju razlike u intenzitetu, što ukazuje na promjene u alkilnom lancu kompozitnih prevlaka. To ukazuje da vrsta i koncentracija dodatka utječe na strukturu prevlake hitozana.
- Varijacije u intenzitetu vrpce kod filmova s različitim koncentracijama istog dodatka upućuju na važnost koncentracije u međudjelovanju i rasporedu molekula unutar prevlake. Veći intenzitet može značiti veću koncentraciju odgovarajućih funkcionalnih skupina ili kemijskih veza u prevlaci.
- GMPTS i MOPTES doprinose porastu toplinske stabilnosti dok je to manje izraženo dodatkom APTES silana.
- Sniženje PVP vrijednosti dodatkom većeg udjela GMPTS ukazuje na bolje interakcije i gušće pakiranje molekula hitozana. Više vrijednosti PVP za MOPTES, APTES i GMPTS (3%) ukazuje na slabije interakcije s molekulama hitozana i manjom gustoćom pakiranja molekula hitozana. Zadovoljavajuća barijerna svojstva, nižih PVP vrijednosti pokazuju prevlake kojima je dodan HPC i GG, guar guma.

## 6. LITERATURA

- 1) Verma, D., & Fortunati, E., Biopolymer processing and its composites. *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*, 2019, 3–23, doi:10.1016/b978-0-08-102426-3.00001-1
- 2) Elsabee, M. Z., & Abdou, E. S., Chitosan based edible films and coatings: A review, *Materials Science and Engineering: C*, 2013, **33**(4), 1819–1841, doi:10.1016/j.msec.2013.01.010
- 3) Sadasivuni, K. K., Saha, P., Adhikari, J., Deshmukh, K., Ahamed, M. B., & Cabibihan, J., Recent advances in mechanical properties of biopolymer composites: a review, *Polymer Composites*, 2019, doi:10.1002/pc.25356
- 4) Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., dos Santos, L. O., & Beppu, M. M., Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review, *European Polymer Journal*, 2011, **47**(3), 254–263. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011
- 5) J.H. Han, *Food Technol.*, 54 (2000) 56–65.
- 6) S. Dassanayake, R., Acharya, S., & Abidi, N., *Biopolymer-Based Materials from Polysaccharides: Properties, Processing, Characterization and Sorption Applications. Advanced Sorption Process Applications*, 2019, doi:10.5772/intechopen.80898
- 7) Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, *Natural fibres, biopolymers, and biocomposites*, CRC Press, Taylor and Francis, 2005, p. 852
- 8) Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Ishak, M. R., & Zainudin, E. S., Development and characterization of sugar palm nanocrystalline cellulose reinforced sugar palm starch bionanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2018, **202**, 186.
- 9) Sadasivuni, K.K., Saiter, A., Gautier, N. et al. Effect of molecular interactions on the performance of poly(isobutylene-co-isoprene)/graphene and clay nanocomposites, *Colloid Polym Sci.*, 2013, **291**, 1729.
- 10) M. J. Halimatul, S. M. Sapuan, M. Jawaid, M. R. Ishak, R. A. Ilyas, Effect of sago starch and plasticizer content on the properties of thermoplastic films: mechanical testing and cyclic soaking-drying, *Polymery*, 2019, **64**, 422.
- 11) Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D., Thomas, S., & Grohens, Y., Evolution from graphite to graphene elastomer composites, *Progress in Polymer Science*, 2014, **39**, 749.
- 12) Ponnamma, D., Sung, S. H., Hong, J. S., Ahn, K. H., Varughese, K. T., & Thomas, S., Influence of non-covalent functionalization of carbon nanotubes on the rheological behavior of natural rubber latex nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2014, **53**, 147.

- 13) Ponnamma, D., Sadasivuni, K. K., Strankowski, M., Moldenaers, P., Thomas, S., & Grohens, Y., Interrelated shape memory and Payne effect in polyurethane/graphene oxide nanocomposites, *RSC Advances*, 2013, **3**, 16068.
- 14) Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D., Kumar, B., Strankowski, M., Cardinaels, R., Moldenaers, P., ... Grohens, Y., Dielectric properties of modified graphene oxide filled polyurethane nanocomposites and its correlation with rheology, *Composites Science and Technology*, 2014, **104**, 18.
- 15) J. Mohammad, K. S. Sarat, *Bionanocomposites for Packaging Applications*, Springer International Publishing, Cham 2018, p. 125.
- 16) Park, S.-B., Lih, E., Park, K.-S., Joung, Y. K., & Han, D. K., Biopolymer-based functional composites for medical applications, *Progress in Polymer Science*, 2017, **68**, 77–105. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.12.003
- 17) Adetunji, C. O., Fawole, O. B., Arowora, K. A., Adetunji, J. B., Agbaje, A. B., & Ogundare, M. O., Effects of hydrophilic plasticizers added to chitosan coating for extending the storage life of *Citrus sinensis*, *South Asian J Exp Biol*, 2013, **3**(3), 131-136.
- 18) Nathanael, A. J., & Oh, T. H., *Biopolymer Coatings for Biomedical Applications*, *Polymers*, 2020, **12**(12), 3061. doi:10.3390/polym12123061
- 19) Aranaz, I.; Alcántara, A.R.; Civera, M.C.; Arias, C.; Elorza, B.; Heras Caballero, A.; Acosta, N. Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications, *Polymers* 2021, **13**, 3256. [https://doi.org/ 10.3390/polym13193256](https://doi.org/10.3390/polym13193256)
- 20) Ravi Kumar, M. N., A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 2000, **46**(1), 1–27. doi:10.1016/s1381-5148(00)00038-9
- 21) Dutta, P. K., Dutta, J., & Tripathi, V. S., Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications, **63**(2004), str.20-31
- 22) Ibrahim, H. M., & El-Zairy, E. M. R., *Chitosan as a Biomaterial — Structure, Properties, and Electrospun Nanofibers, Concepts, Compounds and the Alternatives of Antibacterials*, 2015, doi:10.5772/61300
- 23) AbdElhady, M. M., Preparation and Characterization of Chitosan/Zinc Oxide Nanoparticles for Imparting Antimicrobial and UV Protection to Cotton Fabric, *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2012, str.1–6. doi:10.1155/2012/840591
- 24) Shahidi, Sheila, and Jakub Wiener. "Antibacterial agents in textile industry." *Antimicrobial agents* (2012), str.387-406.

- 25) Nilsen-Nygaard, J., Strand, S., Vårum, K., Draget, K., & Nordgård, C., Chitosan: Gels and Interfacial Properties, *Polymers*, 2015, **7**(3), 552–579.  
doi:10.3390/polym7030552
- 26) Wang, W., Meng, Q., Li, Q., Liu, J., Zhou, M., Jin, Z., & Zhao, K., Chitosan Derivatives and Their Application in Biomedicine, *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, **21**(2), 487.  
doi:10.3390/ijms21020487
- 27) Croisier, F. and C. Jérôme, Chitosan-based biomaterials for tissue engineering, *European Polymer Journal*, 2013, **49**(4), p. 780-792.
- 28) Rinaudo, M., Chitin and chitosan: properties and applications, *Progress in polymer science*, 2006, **31**(7), p. 603-632.
- 29) Cho, Y. I., No, H. K., & Meyers, S. P., Physicochemical Characteristics and Functional Properties of Various Commercial Chitin and Chitosan Products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, **46**(9), 3839–3843, doi:10.1021/jf971047f
- 30) Suyatma, N. E., Tighzert, L., Copinet, A., & Coma, V., Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, **53**(10), 3950-3957.
- 31) Niaounakis, Michael, *Biopolymers: reuse, recycling, and disposal*, William Andrew, 2013, str.1-77
- 32) Souza, V. G. L., Alves, M. M., Santos, C. F., Ribeiro, I. A. C., Rodrigues, C., Coelho, I., & Fernando, A. L., Biodegradable Chitosan Films with ZnO Nanoparticles Synthesized Using Food Industry By-Products—Production and Characterization, *Coatings*, 2021, **11**(6), 646.  
doi:10.3390/coatings11060646
- 33) K.G.R. Nair, P., Madhavan, Chitosan for removal of mercury from water, *Fishery Tech.*, **21** (1984) 109
- 34) C. Peniche-covas, L.W. Alvarez, W. Arguelles-Monal, The adsorption of mercuric ions by chitosan, *J. Appl. Polym. Sci.* **46** (1987) 1147
- 35) Ferreira, C. O., Nunes, C. A., Delgadillo, I., & Lopes-da-Silva, J. A., Characterization of chitosan–whey protein films at acid pH, *Food Research International*, **42** (2009) 807–813.
- 36) Yoshida, C. M. P., Oliveira Junior, E. N., & Franco, T. T., Chitosan tailor-made films: the effects of additives on barrier and mechanical properties. *Packaging Technology and Science*, 2009, **22**(3), 161–170. doi:10.1002/pts.839
- 37) Tual, C.; Espuche, E.; Escoubes, M.; Domard, A., Transport properties of chitosan membranes: Influence of crosslinking, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2000, **38**, 1521–1529.

- 38) Suyatma, N.E., Copinet, A., Tighzert, L. et al. Mechanical and Barrier Properties of Biodegradable Films Made from Chitosan and Poly (Lactic Acid) Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, **12**, 1–6.
- 39) Daniels, C. A., *Polymers: Structure and Properties*, Technomic: Lancaster, PA, 1989; pp 21–27.
- 40) A. Pawlak, M. Mucha, Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends, *Thermochemica Acta* **396** (2003) 153.
- 41) Yang, L., & Paulson, A., Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films, *Food Research International*, **33**(2000) 563. doi:10.1016/s0963-9969(00)00092-2
- 42) Rotta, J., Ozório, R. Á., Kehrwald, A. M., de Oliveira Barra, G. M., de Melo Castanho Amboni, R. D., & Barreto, P. L. M., Parameters of color, transparency, water solubility, wettability and surface free energy of chitosan/hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol, *Materials Science and Engineering: C*, 2009, **29**(2), 619–623. doi:10.1016/j.msec.2008.10.032
- 43) <https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Silane#Properties> (pristup 25.6.2023.)
- 44) López, S., Bergueiro, J., & Fidalgo, J., Silane, *Encyclopedia of Toxicology*, 2014, 261–263. doi:10.1016/b978-0-12-386454-3.01180-5
- 45) Goyal, Shefali, Silanes: Chemistry and applications, *The Journal of Indian Prosthodontic Society*, 2006, **6**(1), 14-18., doi: 10.4103/0972-4052.25876
- 46) Kregiel, D., Advances in biofilm control for food and beverage industry using organo-silane technology: A review. *Food Control*, 2014, **40**, 32–40. doi:10.1016/j.foodcont.2013.11.014
- 47) <https://www.chembk.com/en/chem/%CE%B3-glycidoxypropyltrimethoxysilane> (pristup 27.6.2023.)
- 48) [https://www.chembk.com/en/chem/\(3-Aminopropyl\)triethoxysilane](https://www.chembk.com/en/chem/(3-Aminopropyl)triethoxysilane) (pristup 27.6.2023.)
- 49) <https://www.chemicalbook.com/Article/Applications-of-3-Aminopropyltriethoxysilane.htm> (pristup 22.6.2023)
- 50) [https://www.chembk.com/en/chem/3-Methacryloxypropyltris-\(trimethylsiloxy\)-silane](https://www.chembk.com/en/chem/3-Methacryloxypropyltris-(trimethylsiloxy)-silane) (pristup 23.6.2023.)
- 51) [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB3469932.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3469932.htm) (pristup 23.6.2023.)
- 52) [https://www.zhishangchemical.com/3-methacryloyloxypropyl-tris\(trimethyl\)siloxysilane.html](https://www.zhishangchemical.com/3-methacryloyloxypropyl-tris(trimethyl)siloxysilane.html) (pristup 23.6.2023.)

- 53) <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/L16682.22> (22.6.2023.)
- 54) <https://www.chembk.com/en/chem/Hydroxypropyl%20cellulose> (23.6.2023.)
- 55) <https://www.chembk.com/en/chem/Guar%20gum> (pristup 28.6.2023.)
- 56) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Guar%20Gum> (28.6.2023.)
- 57) Mudgil, D., Barak, S., & Khatkar, B. S., Guar gum: processing, properties and food applications—A Review, *Journal of Food Science and Technology*, 2011, **51**(3), 409–418. doi:10.1007/s13197-011-0522-x
- 58) Klančnik, Grega, Jožef Medved, and Primož Mrvar, Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation Diferenčna termična analiza (DTA) in diferenčna vrstična kalorimetrija (DSC) kot metoda za raziskavo materialov, *RMZ—Materials and Geoenvironment*, 2010, **57**(1) 127-142.
- 59) [https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/thermal/overview/whatis\\_thermal.html](https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/thermal/overview/whatis_thermal.html) (pristup 30.9.2023.)
- 60) Saadatkah, N., Garcia, A. C., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., ... Chaouki, J., Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis—TGA, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, doi:10.1002/cjce.23673
- 61) Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (n.d.). Thermogravimetric Analysis (TGA), *Thermal Analysis of Polymers*, 241–317. doi:10.1002/9780470423837.ch3
- 62) [https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/thermal/overview/whatis\\_dsc.html](https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/thermal/overview/whatis_dsc.html) (pristup 30.9.2023.)
- 63) Flynn, J. H., Analysis of DSC results by integration, *Thermochimica Acta*, 1993, **217**, 129–149. doi:10.1016/0040-6031(93)85104-h
- 64) <https://www.innovatechlabs.com/newsroom/1882/interpreting-analyzing-ftir-results/>(pristup 2.10.2023.)
- 65) <https://www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy> (pristup 12.7.2023.)
- 66) <https://www.ossila.com/pages/contact-angle-theory-measurement> (pristup 12.7.2023.)
- 67) C Ana G. Cunha, Susana C. M. Fernandes, Carmen S. R. Freire, Armando J. D. Silvestre, Carlos Pascoal Neto, and Alessandro Gandini, *Biomacromolecules*, 2008, **9** (2), 610-614 doi: 10.1021/bm701199g

- 68) Jagodzińska, Sylwia, Beata Palys, and Dariusz Wawro, Effect of chitosan film surface structure on the contact angle, *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 2021, **26**, 89-100.
- 69) Wang, X., Xi, Z., Liu, Z., Yang, L., & Cao, Y., The Fabrication and Property of Hydrophilic and Hydrophobic Double Functional Bionic Chitosan Film, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, **11**(11), 9737–9740. doi:10.1166/jnn.2011.5327
- 70) Barry, A., Hydrophobicity, hydrophilicity and silanes, *Paint and Coatings Industry*, 2006, **22**(10), 114.
- 71) Kimbell, Georgia, and Mohammad A. Azad, 3D printing: Bioinspired materials for drug delivery, *Bioinspired and Biomimetic Materials for Drug Delivery*, Woodhead Publishing, 2021, 295-318.
- 72) Sytabekova, Marzhan, et al., 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications, *Biosensors*, 2022, **13**(1), 36.
- 73) Sharma, G., Sharma, S., Kumar, A., Al-Muhtaseb, A. H., Naushad, M., Ghfar, A. A., ... Stadler, F. J., Guar gum and its composites as potential materials for diverse applications: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2018, **199**, 534–545. doi:10.1016/j.carbpol.2018.07.053
- 74) Nady, N., & Kandil, S., Novel Blend for Producing Porous Chitosan-Based Films Suitable for Biomedical Applications, *Membranes*, 2018, **8**(1), 2. doi:10.3390/membranes8010002
- 75) Oliveira, Verônica da Silva et al., Chitosan-based films with 2-aminothiophene derivative: formulation, characterization and potential antifungal activity, *Marine Drugs*, 2022, **20**(2), 103
- 76) Shahbazi, M.; Rajabzadeh, G.; Ahmadi, S.J. Characterization of nanocomposite film based on chitosan intercalated in clay platelets by electron beam irradiation. *Carbohydr. Polym.*, 2017, **157**, 226–235.
- 77) Park, S.-I.; Zhao, Y., Incorporation of a High Concentration of Mineral or Vitamin into Chitosan-Based Films, *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 1933–1939.
- 78) Rodrigues, L.B.; Leite, H.F.; Yoshida, M.I.; Saliba, J.B.; Junior, A.S.C.; Faraco, A.A.G. In vitro release and characterization of chitosan films as dexamethasone carrier. *Int. J. Pharm.*, 2009, **368**, 1–6.
- 79) Wanderley, D.M.S.; Melo, D.F.; Silva, L.M.; Silva, W.C.; Correia, L.P.; Oshiro-Junior, J.A.; Fook, M.V.L.; Moura, R.O.; Lima, R.S.C.; Damasceno, B.P.G.L. Physical–chemical characterization of N-acylhydrazone derivative chitosan films using spectroscopic and thermoanalytical techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2019, **138**, 3789–3796.

- 80) Rahman L, Goswami J, Choudhury D. Assessment of physical and thermal behaviour of chitosan-based biocomposites reinforced with leaf and stem extract of *Tectona grandis*, *Polymers and Polymer Composites*, 2022, **30**. doi:[10.1177/09673911221076305](https://doi.org/10.1177/09673911221076305)
- 81) Liu, T., Wang, J., Chi, F., Tan, Z., & Liu, L., Development and Characterization of Novel Active Chitosan Films Containing Fennel and Peppermint Essential Oils, *Coatings*, 2020, **10**(10), 936. doi:10.3390/coatings10100936
- 82) Basta, A. H., Lotfy, V. F., Micky, J. A., & Salem, A. M., Hydroxypropylcellulose-based liquid crystal materials. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2021, **2**, 100103. doi:10.1016/j.carpta.2021.100103
- 83) Zhang, Y., Luo, C., Wang, H., Han, L., Wang, C., Jie, X., et al., Modified adsorbent hydroxypropyl cellulose xanthate for removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**(56), 27419–27431. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1177733>.
- 84) Saraiva, D. V., Chagas, R., Abreu, B. M. de, Gouveia, C. N., Silva, P. E. S., Godinho, M. H., & Fernandes, S. N., Flexible and Structural Coloured Composite Films from Cellulose Nanocrystals/Hydroxypropyl Cellulose Lyotropic Suspensions, *Crystals*, 2020, **10**(2), 122. doi:10.3390/cryst10020122
- 85) <https://www.yumpu.com/xx/document/read/23057796/ir-tablice-pbf> (pristup 28.9.2023.)
- 86) Mahto, A., & Mishra, S., Guar Gum Grafted Itaconic Acid: A Solution for Different Waste Water Treatment, *Journal of Polymers and Environment*, 2021, doi:10.1007/s10924-021-02125-2