

Struktura, svojstva i primjena silana i titanata

Štefanec, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:989262>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Štefanec

STRUKTURA, SVOJSTVA I PRIMJENA SILANA I TITANATA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Zvonimir Katančić, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Zagreb, srpanj 2016.

SAŽETAK

Struktura, svojstva i primjena silana i titanata

Sredstva za vezivanje predstavljaju molekulske mostove na međupovršini između dvije faze, kao na primjer anorganskog punila i organske matrice u polimernim kompozitima ili podloge i premaza. Na taj način poboljšava se adhezija između mineralnih punila i polimera ili podloge i premaza i to sniženjem međupovršinske energije, a kod kompozita dodatno i smanjenjem aglomeracije čestica punila što poboljšava njihovu dostupnost molekulama polimera.

U primjeni za različite namjene kao sredstva za vezivanje najčešće se koriste organosilani i organometalna sredstva kao što su titanati (ili cirkonati).

U ovom radu dan je pregled silanskih i titanatnih sredstava za vezivanje. Provedena su istraživanja površinskih i toplinskih svojstava tri vrste silana, γ -aminopropiltrioksisilana (γ -APTES), γ -metakriloksiopropiltrioksisilana (γ -MPS) i γ -aminopropiltriolsilana (γ -APS). Strukturna i površinska svojstva istražena su primjenom FTIR-ATR spektroskopije i mjerenjem kontaktnog kuta na goniometru, a toplinska svojstva istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Utvrđena je značajna razlika svojstava silana ovisno o njihovoj strukturi.

Ključne riječi: silani, titanati, sredstva za vezivanje, γ -APTES, γ -MPS, γ -APS

ABSTRACT

Structure, properties and application of silane and titanate

Coupling agents are molecular bridges at the interface between two phases such as the inorganic filler and the organic matrix in polymer composite or between the substrate and the coating. This improves adhesion between the mineral filler and the polymer or between the substrate and the coating by reducing interfacial energy. Furthermore, adhesion in composites is improved by reducing agglomeration of filler particles which improves their availability to polymer molecules.

Coupling agents can be used for various purposes. Organosilanes and organometallic agents such as titanates (or zirconates) are some of the most frequently used ones.

This paper provides an overview of silane and titanate coupling agents. This research included analysis of surface and thermal properties of three types of silane, γ -aminopropyltriethoxysilane (γ -APTES), γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS) and γ -aminopropylsilanetriol (γ -APS). Structural and surface properties were investigated using FTIR-ATR spectroscopy and contact angle measurements on the goniometer. Thermal properties were investigated using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Significant differences in silane properties were observed depending on their structure.

Key words: silane, titanate, coupling agents, γ -APTES, γ -MPS, γ -APS

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na strpljenju, pomoći i stručnom vodstvu pri izradi ovog završnog rada. Šantolić Mariu, mag. ing. oecoing. zahvaljujem na pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada.

Također, zahvaljujem se obitelji koja mi je uvijek pružala potporu i imala povjerenja i razumijevanja za sve moje životne izbore.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. SILANI	3
2.2. MEHANIZAM VEZIVANJA SILANA	5
2.2.1. Reaktivne organske skupine	8
2.3. SVOJSTVA I PRIMJENA SILANA	10
2.3.1. Uporaba silana	10
2.3.2. Silani u premazima	12
2.3.3. Alkoxisilani	14
2.3.4. Dipodalni silani	15
2.3.5. Duljina veze	16
2.4. TITANATI	17
2.5. STRUKTURA TITANATA	17
2.6. MEHANIZAM VEZIVANJA TITANATA	19
2.7. SVOJSTVA I PRIMJENA TITANATA	21
2.8. METODE KARAKTERIZACIJE	25
2.8.1. FTIR-ATR spektroskopija	25
2.8.2. Kontaktni kut	27
2.8.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	30
2.8.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)	32
3. EKSPERIMENTALNI DIO	34
3.1. MATERIJALI	34
3.1.1. γ -aminopropiltrioksisilan	34
3.1.2. γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan	34
3.1.3. γ -aminopropilsilantriol	35
3.2. PRIPRAVA PLOČICA SILANA	35
3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE	36
3.3.1. FTIR-ATR spektroskopija	37
3.3.2. Mjerenje kontaktnog kuta	37
3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	38
3.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)	38
4. REZULTATI I RASPRAVA	40
4.1. REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE	40
4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA SLOBODNE POVRŠINSKE ENERGIJE	43
4.3. REZULTATI DSC ANALIZE	47
4.4. REZULTATI TGA ANALIZE	50
5. ZAKLJUČCI	54
6. LITERATURA	55

1. UVOD

Monomeri silicija poznati su kao silani. Silan koji sadrži najmanje jednu vezu silicij-ugljik (npr. Si-CH₃) je organosilan. Veza ugljik-silicij je vrlo stabilna i nepolarna, a prisutnost alkilne skupine doprinosi sniženju površinske energije i porastu hidrofobnosti.¹

U brojnim prevlakama i plastikama, međupovršina predstavlja važnu varijablu učinkovite primjene. Međupovršine nastaju na mjestu kontakta krutine i kapljevine ili različitih krutina. Takav slučaj je na primjer nanašanje prevlake na supstrat ili uvođenje punila i ojačavala u polimerni kompozit. Tada brojne molekulske i fizikalne sile određuju jakost veza između tih faza.¹

Svrha promotora adhezije ili sredstva za vezivanje jest stvoriti što veći broj dodatnih stabilnih veza na međupovršini kako bi se osigurala bolja adhezija. Ovisno o mehanizmu djelovanja i području primjene, nije uvijek moguće razlikovati ulogu dodataka jedne od drugih. Često se za različite primjene koriste termini promotor adhezije, poveznik, sredstvo za vezivanje ili modifikator koji se obzirom na naziv mogu činiti kao isti dodatci a u osnovi se koriste za različite svrhe. Tako se na primjer za poboljšanje mehaničkih svojstava sintetičkih kompozita koriste sredstva za vezivanje dok se u drugom slučaju ta sredstva koriste kao promotori adhezije između prevlake i supstrata.¹

Bez obzira na definiciju, ti dodatci mogu imati pozitivan utjecaj na pr. na adheziju premaza na starim slikama, poboljšanje adhezije uz prisutnost površinskih nečistoća, poboljšanje otpornosti prema vlazi i koroziji. U primjeni kod plastika, poboljšanjem mehaničkog vezivanja, istovremeno se poboljšava prerada i povećava mehanička čvrstoća.² Uglavnom postoje dvije vrste sredstava za vezivanje: *organosilani i organometalna sredstva kao što su titanati (ili cirkonati)*.

Općenito postoji mali afinitet između anorganskih materijala koji se koriste kao ojačavala i punila i organskih matrica (polimera) u koje se zamiješavaju. Sredstva za vezivanje su dodatci koji se dodaju u polimerne kompozite s namjerom da se poboljšaju međupovršinske interakcije između polimera i punila ili ojačavala i zadovolje sve zahtjevnije primjene.

Sredstva za vezivanje predstavljaju molekulne mostove na međupovršini između dvije faze, anorganskog punila i organske polimerne matrice. Na taj način poboljšava se adhezija između mineralnih punila i polimera i to sniženjem međupovršinske energije i smanjenjem aglomeracije čestica punila što poboljšava dostupnost čestica punila molekulama polimera.

Sredstva za vezivanje obično reagiraju s površinom punila, a sadrže barem jednu bočnu skupinu koja reagira s polimernom matricom ili je s njom kompatibilna.^{1,2}

Sa silikatnim ojačavalima (staklena vlakna ili wolastonit) silanska sredstva za vezivanje djeluju na način da mijenjaju međupovršinu između različitih faza. Na taj način postiže se bolja povezanost između faza što rezultira boljim mehaničkim svojstvima.

Sredstva za vezivanje na osnovi titanata imaju jedinstvena svojstva zbog njihove reakcije s protonima na anorganskoj međupovršini koja rezultira nastajanjem organskih monomolekulnih slojeva na anorganskoj površini. Titanatom tretirana anorganska punila su hidrofobna, organofilna i organofunkcionalna. Kada se uvedu u polimerni sustav često poboljšavaju adheziju, dispergiranje čestica punila i udarnu čvrstoću što rezultira smanjenjem krhkosti. Titanatna sredstva za vezivanje omogućavaju dodatak veće količine anorganskih čestica i poboljšavaju adheziju između faza.³

Kemijskim reakcijama sa smolom i punilom ili ojačavalom, sredstva za vezivanje stvaraju čvrst i trajan kompozit. Dodatno, snižavaju cijenu kompozita jer omogućavaju dodatak veće količine punila.³

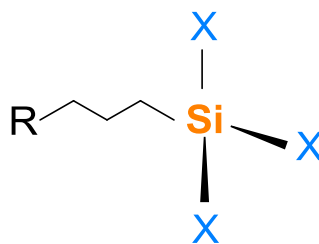
U radu je dan pregled silanskih i titanatnih sredstava za vezivanje. Provedena su istraživanja površinskih i toplinskih svojstava tri vrste silana, aminopropiltrioksisilana (γ -APTES), metakriloksiopropiltrioksisilana (γ -MPS) i aminopropiltriolsilana (γ -APS). Strukturne i površinska svojstva istražena su primjenom FTIR-ATR spektroskopije i mjerenjem kontaktnog kuta na goniometru a toplinska svojstava istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SILANI

Silani su sredstva za vezivanje specifične kemijske strukture, slika 1. To su molekule koje sadrže centralni atom silicija Si za koji su vezane dvije vrste reaktivnih skupina; alkoksi skupine koje mogu biti kloro, metoksi, etoksi, metoksietoksi itd. i organo-funkcionalna skupina R koja može biti vinilna, amino, kloro, epoksi, itd.⁴

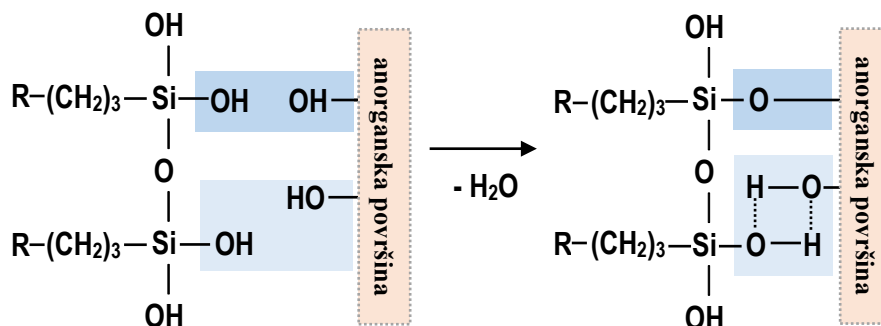
90% tržišta obuhvaća silanska sredstva za vezivanje koja se primjenjuju u proizvodnji polimernih materijala. Organosilani se kemijski mogu prikazati općom formulom $R-Si(X)_3$, slika 1 - gdje X - predstavlja hidrolizirajuće skupine kao što su etoksi ili metoksi skupine a R organo-funkcionalnu skupinu kao što su amino ili kloro. Ove dvije vrste skupina pokazuju različitu reaktivnost pa tako alkoksi skupine mogu reagirati s anorganskim materijalom a organo-funkcionalna skupina s organskim materijalom kao što je polimer. Za određenu primjenu silani se odabiru ovisno o reaktivnim skupinama koje se bolje slažu s kemijskom strukturom polimera.⁴



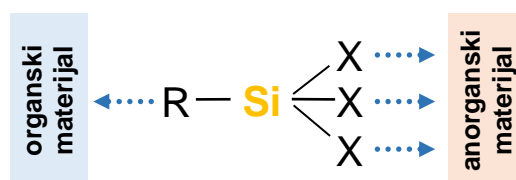
Slika 1. Opća struktura organosilana

Za površinu anorganske komponente silani se vežu direktno preko $Si(X)_3$ veze ili češće preko produkta hidrolize, $Si(OH)_3$ skupina, koje se nazivaju "silanoli". Kada se silanima obrađeno punilo ili ojačavalo zamiješa u polimer, R funkcionalna skupina (amino, metoksi, epoksi, itd.) veže se za polimernu matricu što rezultira boljim povezivanjem na međupovršini polimer/punilo i boljim mehaničkim i električnim svojstvima.^{2,4}

Reakcija vezivanja silana za površinu anorganskog punila prikazana je na slici 2., a mehanizam vezivanja organo-funkcionalne skupine (R) i alkoksi skupina (X) za organsku odnosno anorgansku fazu prikazana je na slici 3.

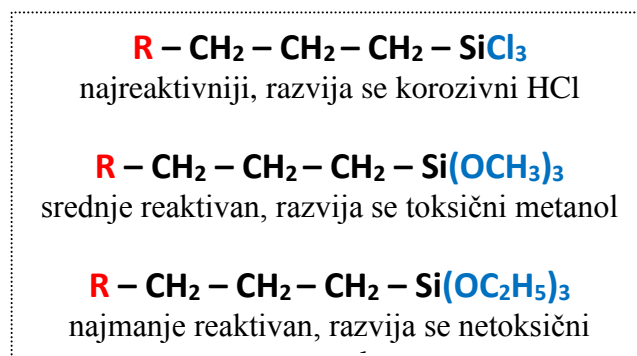


Slika 2. Reakcija silanolnih skupina i anorganske površine



Slika 3. Mehanizam vezivanja organo-funkcionalne skupine (R) i alkoksi skupina (X)

Na slici 4. prikazane su tri glavne funkcionalne skupine silana – halogena, metoksi i etoksi skupina. Klorosilani su najreaktivniji, no prilikom hidrolize razvijaju korozivni HCl. Metoksisilani imaju srednju reaktivnost i razvijaju toksični metanol, dok su etoksisilani najmanje reaktivni ali pri njihovoj hidrolizi razvija se netoksični etanol.^{4,5} Znanstvenici ili tehnolozi, kao korisnici, ovisno o primjeni odabiru odgovarajući silan. Razlika reaktivnosti metoksi i etoksi silana nije značajna pa oba hidroliziraju kod pH (kiselo ~5, bazno ~ 9) unutar 15 minuta i koncentracije silana od 2%.



Slika 4. Karakteristične vrste silana⁵

Slika 2. prikazuje tipično alkoksisilansko sredstvo za vezivanje i njegovu reakciju hidrolize. Silani su bifunkcionalni odnosno sadrže dvije reaktivne skupine, tako su R aktivne kemijske skupine kao što su amino (NH_2) merkaptio (SH) ili izocijanato (NCO). Ove skupine reagiraju s funkcionalnim skupinama polimera ili biomolekula kao što su peptidi, oligonukleotidi ili DNA fragmenti. Druga strana molekule silana sadrži halogeno (često kloro ili alkoksi (metoksi ili etoksi) skupine. Ove aktivne skupine prevode se reakcijom hidrolize u silanolne skupine koje dalje mogu reagirati jedne s drugima, pri čemu nastaju oligomerne strukture. Silanolne skupine stupaju u reakcije s aktivnim hidroksilnim (OH) skupinama.

2.2. MEHANIZAM VEZIVANJA SILANA^{4,5}

Većina široko primjenjivih organosilana ima jedan organski supstituent i tri supstituenta koja podliježu hidrolizi. U velikoj većini prilikom obrade površina primjenjuju se alkoksi skupine iz γ -alkoksisilana koje prilikom hidrolize tvore strukturu silana.

Reakcije silana odvijaju se u četiri koraka:

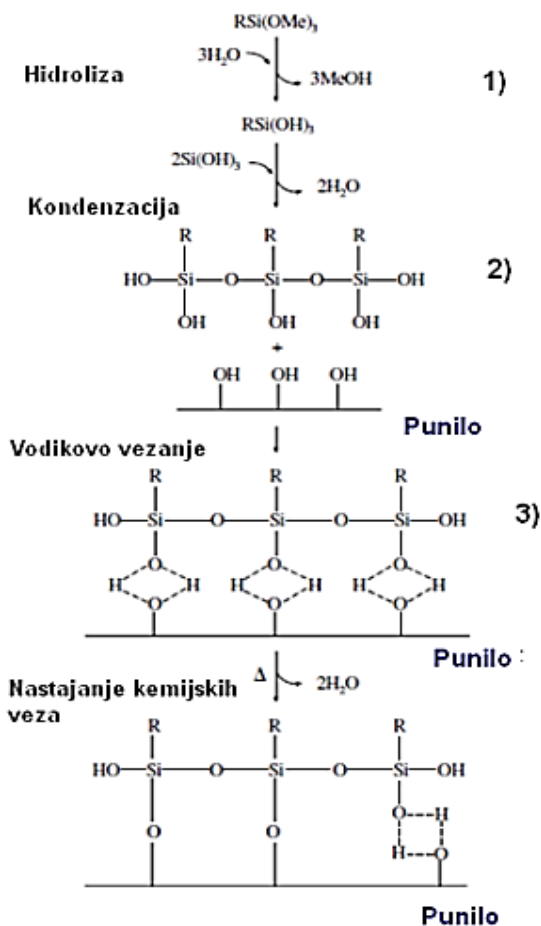
1. Inicijacija – hidroliza tri slabo vezane skupine
2. Kondenzacija u oligomernu strukturu
3. Stvaranje vodikove veze između oligomera i $-\text{OH}$ skupine koju sadrži podloga
4. Sušenje i otvrdnjavanje – kovalentna veza stvara se s podlogom uz oslobađanje vode.

Iako prikazane u četiri koraka, ove reakcije mogu se pojaviti i istovremeno odmah nakon početka hidrolize. Na međufazi uvijek postoji samo jedna veza koja dolazi od silicija koji se nalazi u organosilanu na površini podloge. Dvije preostale silanolne skupine prisutne su u kondenziranom ili slobodnom obliku. R- funkcionalna skupina ostaje na raspolaganju za kovalentnu kemijsku reakciju ili fizičku interakciju s drugim fazama.

Hidroliza

Voda za hidrolizu može doći iz nekoliko izvora. Može se dodati, može se nalaziti na površini podloge ili pak dolazi iz atmosfere. Stupanj polimerizacije silana određen je količinom dostupne vode i organskim supstituentom. Ako se je silan slabo topljiv u vodi, tada je stupanj polimerizacije visok. Eksperimentalno je određeno kako taloženje 0,25% silana na staklo rezultira nastajanjem tri do osam slojeva molekula. Takve nanostrukture mogu biti međusobno povezane kroz labave mrežne strukture ili mogu biti međusobno izmiješane.

Funkcionalne skupine obično su horizontalno orijentirane, no nisu nužno paralelne s površinom podloge. Nastajanje kovalentne veze na površini odvija se s određenom količinom reverzibilnosti.



Slika 5. Mehanizam vezivanja silana na punilo

Mehanizam vezivanja silana na punilo može se opisati na slijedeći način: u prvom stupnju u reakciji hidrolize reagiraju tri nestabilne alkoksi skupine silana stvarajući silanole i alkohol (1), nakon čega se u drugom stupnju reakcijom kondenzacije (2) silanoli vodikovim vezama povezuju s OH skupinama prisutnim na površini punila pri čemu nastaju siloksanske veze između silana i punila, uz oslobađanje vode (3).

Vežanje silana kao sredstva za vezivanje na anorgansku podlogu

Čimbenici koji utječu na izbor silana kao sredstva za vezivanje su sljedeći:

- Koncentracija površinskih hidroksilnih skupina
- Vrsta površinskih hidroksilnih skupina
- Hidrolitička stabilnost formirane veze
- Dimenzije podloge i karakteristike podloge

Vežanje je maksimalno kada silani reagiraju sa supstratom na površini. Tada je prisutan i maksimalni broj mjesta koja imaju specifičnu reaktivnost te su dostupna matrici faze. Dodatno se uzimaju u obzir fizička i kemijska svojstva međufaze. Kod supstrata koji sadrže hidroksilnu skupinu varira koncentracija i tip tih hidroksilnih skupina. Svježe stopljene podloge koje se nalaze u neutralnim uvjetima imaju minimalan broj hidroksilnih skupina. Silani s tri alkoksi skupine su početna točka za modifikaciju podloge. Ovi materijali imaju tendenciju da se talože kao polimerni filmovi i primarno se koriste za dobivanje kompozita, ljepila, brtvila i premaza.

Ukoliko hidrolitički stabilni dioksidi imaju slabu vezu između silana i supstrata ili ako njihova primjena loše utječe na vodeni okoliš tada se upotrebljavju diopodalne silani koji značajno poboljšavaju karakteristike materijala. Oni tvore nategnute mreže i time imaju 105x jaču otpornost na hidrolizu.

Vežanje silana kao sredstva za vezivanje na polimer

Sredstva za vezivanje najveću primjenu pronalaze u području polimera. Kako svaki silan poboljšava vezivanje odnosno adheziju polimera, uvijek se naziva sredstvom za vezivanje iako ponekad ne dolazi do stvaranja kovalentne veze. Kovalentna veza može se formirati reakcijom s gotovim polimerom ili kopolimerizacijom s monomerom.

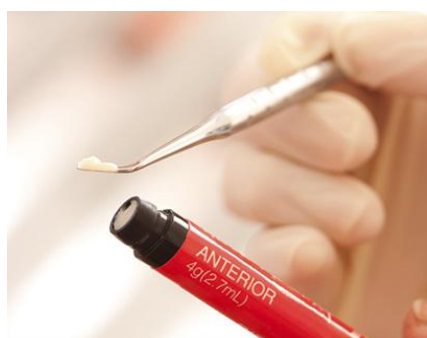
Vežanje termoplastičnih polimera pomoću silana kao sredstva za vezivanje može se objasniti unutrašnjom difuzijom ili unutar penetrirajućim stvaranjem mrežne strukture u međufaznom području.

2.2.1. Reaktivne organske skupine

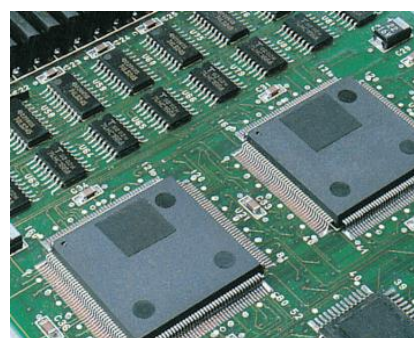
Tablica 1. Pregled reaktivnih organskih skupina koje omogućuju kondenzaciju silana kao sredstava za vezivanje⁶

Organo-funkcionalna skupina	Strukture	Vrsta sredstva za vezivanje
Akrilat (UV otvrdnjavanje)		Akrilat Vinil / olefin
Epoksi		Amin Anhidrid Epoksid
Epoksi (UV otvrdnjavanje)		Amin Epoksid
Furan		Amin Epoksid
Metil metakrilat		Akrilat Amin
Poliester (nezasićeni)		Akrilat Vinil / olefin
Uretan		Amin Izocijanat Sumpor
Poliakrilat		Amin
Poliamid		Amin Dipodal Plovan
Polieten		Amin Vinil / olefin

Polipropilen	$\left[\text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Akriat Azid Vinil / olefin
Polistiren	$\left[\text{CH}_2 \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	Akriat Dipodal
Poli(vinil-klorid)	$\left[\text{CH}_2 \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	Amin Sumpor



Slika 6. Akrilni silani koriste se za pripremu kompozitnih ispuna za estetske popravke zuba⁶



Slika 7. Epoksi silani su neophodni pri izradi mikročipova⁶



Slika 8. Metakrilatni silani koriste se kako bi se staklo-plastika vezala za poliester na krovovima otpornim na koroziju⁶



Slika 9. Vinilni silani koriste se izradu izolacija metalnih žica⁶

2.3. SVOJSTVA I PRIMJENA SILANA

Odabir prikladnog silana temelji se na usklađivanju silana sa skupinama u pojedinim sustavima. Točno predviđanje optimalnog silana za određen sustav je iznimno teško. Učinkovitost silana ovisi o nekoliko čimbenika kao što su energija površine, sposobnost vlaženja, apsorpcija, adsorpcija, kiselo-bazne interakcije i kovalentne reakcije. Ključno je proučiti reaktivnost polimera i silana, kompatibilnost i parametre topljivosti.

2.3.1. Uporaba silana

Sredstvo za vezivanje

Organofunkcionalni silani s alkoksi funkcionalnom skupinom služe za vezivanje nekoliko organski polimera s anorganskim materijalima. Tipična primjena je ojačanje pleksiglasa i mineralnih punila koji se ugrađuju u plastiku ili gumu.

Pleksiglas se primjenjuje za izradu auto dijelova, dijelova brodova i čamaca, tuš kabina, satelitskih antena, plastičnih cijevi, itd.. Mineralima punjeni sustavi uključuju ojačani polipropilen, silika česticama punjene prešane mješavine, agregatima punjene polimerne betone, kaolinom punjene EPDM žice i kabele, kaolinom i silika punilom punjene gume za izradu automobilskih guma, potplate za cipele i mnoge druge primjene.

Poboljšanje lijepljenja / adhezije

Koriste se kao sastavni dijelovi aditiva, kao osnove boja, tinte, premaza, ljepila i brtvila.

Hidrofobno i disperzno sredstvo

Hidrofobno sredstvo pri izgradnji paluba i mostova. Koriste za kako bi se hidrofobni anorganski prašci lakše dispergirali, te kao disperzivna sredstva u organskim polimerima i tekućinama.

Sredstvo za umreživanje⁶

Organofunkcionalni alkoksi-silani mogu reagirati s organskim polimerima tako da pričvrste trialkoksisililnu skupinu na glavni lanac polimera. Silan reagira s vlagom uz poprečno povezivanje silana u stabilnu, trodimenzijsku strukturu siloksana.

Taj mehanizam se može koristiti za umreživanje plastike, posebno PE, te organskih smola, kao što su akrilati i uretani. Poboljšavaju trajnost, otpornost na vodu i zadržavanje boje, premaza i ljepila.

Sredstvo za skupljanje vlage⁶

Tri alkoksi skupine vezane na silan hidroliziraju u prisutnosti vlage i pretvaraju molekule vode u molekule alkohola. Organotrialkoksisilani često se koriste u brtvilima i drugim sredstvima koji su osjetljivi na vlagu.

Polipropilen katalitički donor⁶

Organoalkoksisilani dodaju se u Ziegler-Natta katalizirane polimerizacije propilena kako bi se kontrolirala stereokemija nastalog polipropilena. Donori su obično mono- ili diorganosilani s odgovarajućim tri- ili di-alkoksi supstituentima na siliciju. Korištenjem specifičnih organosilana stereokemija i svojstva polipropilena mogu se kontrolirati.

Različite industrije podrazumijevaju različitu primjenu silana kako bi proizveli proizvod željenih karakteristika, a neke od njih su prikazane u tablici 2.⁶

Tablica 2. Primjena silana i utjecaj na svojstva⁶

INDUSTRIJA	POBOLJŠANJA SILANIMA
Staklo-plastika i kompoziti	Mehanička čvrstoća kompozita Električna svojstva Otpornost na utjecaj vlage na međupovršini Ovlaživanje staklenih vlakana Poboljšanje spajanja vlakana, zaštita i rukovanje Otpornost na vruće lemljenje tijekom izrade
Postupci vezivanja minerala i punila	Adhezija između minerala i polimera Disperzija minerala u polimeru Električna svojstva Mehanička svojstva Smanjena viskoznost punila

Boje, tinte i premazi	Otpornost na abraziju Adhezija Tečenje Poprečno povezivanje u svrhu poboljšanja Toplinske stabilnosti i trajnosti Disperzija pigmenta i punila Otpornost na UV zrake Otpornost na vodu i kemikalije
Farmaceutski pogoni	Poboljšana zaštita koja omogućuje kemijske postupke koji se obavljaju uz zadržavanje željene organske funkcionalnosti potrebne u farmaceutskoj molekularnoj strukturi.
Plastika i guma	Polimerizacija modifikatora u sintezi polipropilena Agensi za poprečno vezanje za homopolimere i kopolimere polietilena Anorganskog punila umjesto čađe za jačanje gume
Ljepila i sredstva za brtvljenje	Početak prijanjanje Dugotrajnost ljepila Otpornost na temperaturu Otpornost na kemikalije
Vodonepropusnost i zaštita međupovršine	Odbijanje/propuštanje vode Dugotrajna postojanost Stabilnost pod utjecajem UV-zraka Smanjenje dubine prodiranja vode Pojačana propusnost vodene pare Sposobnost razrjeđivanje

2.3.2. Silani u premazima

Tri su osnovne metode korištenja silana u premazima:

1. Za obradu površine koja uključuje čestice, kao što su pigmenti i punila, koje se nalaze u premazima te sredstva za odbijanje vode
2. Za aditive u bojama, tintama i adhezivima
3. Kao reaktivni intermedijari za sintezu silikonskih smola i modifikaciju organskih smola

Obrada površine

Silan često hidrolizira prije same obrade površine. Za sam postupak hidrolize ključna je dovoljna količina vode dostupna kao vlaga iz zraka ili s površine supstrata. U nekim slučajevima potrebno je dodati vodu kako bi se povećao stupanj hidrolize.

Najizravnija metoda silaniranja površine silanom je metoda iz otopine alkohola. Otopina 95% etanola i 5% vode podesi se na pH 4,5-5,5 dodatkom octene kiseline s obzirom da su silantrioli najstabilniji pri pH 3-6, a brzo kondenziraju pri pH 7-9. Silan se dodaje u koncentraciji 2-10% uz neprestano miješanje. Treća metoksi skupina je nakon hidrolize orijentirana prema hidroksilnim mjestima na supstratu. U tako pripremljenu otopinu površina se može umočiti ili se ona može premazati ili poprskati samom otopinom. Kad se velik predmet umače u otopinu (npr. staklene ploče), treba pričekati 1 do 2 minute kako bi silan migrirao na površinu. Pigmenti i punila također mogu biti uključeni u siliranje tako što se umiješaju u otopinu koja se potom dekantira. Višak čestica može se obrisati alkoholom. Tijekom sušenja sloja, 5-10 minuta na 110°C ili 24h na sobnoj temperaturi, stvara se kovalentna veza sa supstratom i voda se oslobađa. Površina supstrata obično je povezana s jednom kovalentnom vezom svakog atoma silicija. Umjerenim ciklusom konzerviranja (110°C/15 min) postići će se slobodan oblik silanolne skupine te će se omogućiti veza sa sljedećim slojem pri čemu se stvara IPN (interpenetrirajuća mreža) što poboljšava adheziju. Stabilnost vodenih otopina silana varira od nekoliko sati za alkil-silane do nekoliko tjedana za amino-silane. Slaba topljivost ograničava uporabu dugolančanih i aromatskih-silana ovom metodu. Kod slabije topljivih silana može se dodati 0,1% neionskog tenzida i pripremiti emulzija umjesto otopine.

Obrada koja uključuje punila i pigmente obično se postiže metodom spreja. Pretpostavlja se da postoji dovoljno hidroksilnih mjesta na punilu koja bi mogla reagirati sa silanom. Silan se priređuje kao 25%-tna otopina u alkoholu. Prah se stavlja u mikser za krutine visokog intenziteta te se otopina pumpa u prah kao fini sprej, nakon čega se on suši.

Aditivi

Silani, kao aditivi, su učinkoviti u koncentracijama od 0,05 do 1,00. U ovom slučaju silan postaje komponenta premaza iz kojeg difundira ili migrira u anorganski supstrat gdje i reagira.

Učinkovite reakcije vezanja sa silanima ovise o nekoliko kriterija:

1. Dobra mehanička disperzija silana u premazu će osigurati ravnomjerno vezanje te najbolju učinkovitost.
2. Parametri topljivosti i reaktivnosti polimera i silana moraju se poklapati, što je nužno kako bi silan prodro u polimer.
3. pH se mora održavati u određenim granicama kako bi se izbjegla kondenzacija silana.
4. Potrebno je dodati silan u suvišku zbog apsorpcije na mineralnoj površini punila, kao i silana koji ne uspije migrirati kroz polimer do međupovršine premaz/supstrat.
5. Moraju se održavati određeni uvjeti vlage zbog hidrolize do silantriola koja omogućuje aktivaciju silana za daljnje vezanje.

Reaktivni intermedijar

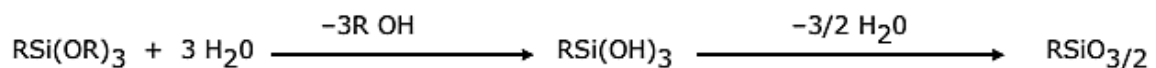
Kako bi se akrilnim emulzijama poboljšala otpornost na atmosferske uvjete, akrilnim emulzijama dodaju se alkoxsilani u hladnim uvjetima pri čemu dolazi do polimerizacije i silikonizacije čestica akrilne emulzije. Modifikacija akrilnih lateksa silicijem primjenjuje se u sustavima koji se suše na zraku i u sustavima koji se suše u peći.

Modifikacija silicijem postiže se otapanjem silana u otopinu akrilnog lateksa na način da se silan dodaje kap po kap i smjesa miješa 3-5 min uz pH 8,0-9,0. Nakon toga, smjesa stoji 8-16 h kako bi silan polimerizirao.

Reakcija polimerizacije odvija se u 2 koraka. Prvi je hidroliza alkoksi skupine, a druga je kondenzacija silanola te stvaranje silokšana. Silanolne skupine reagiraju s hidroksilnim skupinama na česticama lateksa kako bi stvorili silicijev organski kopolimer. Ovaj postupak je pronašao primjenu u izradi premaza visokog sjaja.

2.3.3. Alkoxsilani

Alkoxsilani (silicijevi alkoksidi) su u pravilu najčešće komercijalno obrađeni silani. Sadržavaju alkoksi-skupinu koja nakon hidrolize može reagirati s hidroksilnim skupinama na površini punila, te se uspješno primjenjuju za obradu površine silika punila, silikata, oksida i hidroksida.



Alkoksasilani imaju opću formulu R_nSiX_{4-n} , gdje je R organska (alifatska) skupina koja ne hidrolizira, obično $-CH_3$ (tetrametoksisilan, TMOS) ili $-C_2H_5$ (tetraetoksisilan, TEOS). Osiguravaju organsku kompatibilnost. Dva tipa alkoksasilana koriste se u industriji premaza: alkil/aril i organski modificirani alkoksasilani. S obzirom na organska i anorganska svojstva, ove tvari reagiraju i s polimernim i s mineralnim komponentama stvarajući izdržljive kovalentne veze. Alkilni i arilni silani koriste se za poboljšanje sjaja, vremena miješanja, za bolju dispreziju pigmenta, a također se koriste i za dobivanje hidrofobnih površina. X predstavlja alkoksi skupine, uglavnom metoksi ili etoksi, i omogućuje silanima da hidroliziraju u prisutnosti vode pretvarajući alkoksi skupine u hidroksilne uz oslobađanje alkohola (najčešće metanola ili etanola). Te skupine osiguravaju povezanost s anorganskim supstratima, pigmentima ili punilima i poboljšavaju povezanost i adheziju premaza.

Alkoksasilani pronalaze primjenu i kod sinteza smola hidrolizom smjesa silana u slabo kiselim otopinama. Neki materijali hlapljivih organskih spojeva mogu se proizvesti usklađivanjem stupnja hidrolize i uklanjanja metanola koji tijekom nje nastaje. Konačni polimeri često su kompatibilni s organskim polimerima i mogu se uklopiti te tvoriti IPN. Materijali ovog tipa mogu se koristiti u bojama, premazima i adhezivima, gdje su otpornost na atmosferske uvjete i izvrsna adhezija nužni.

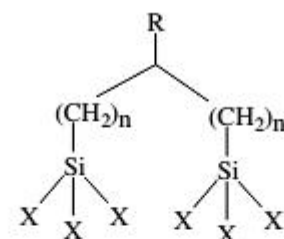
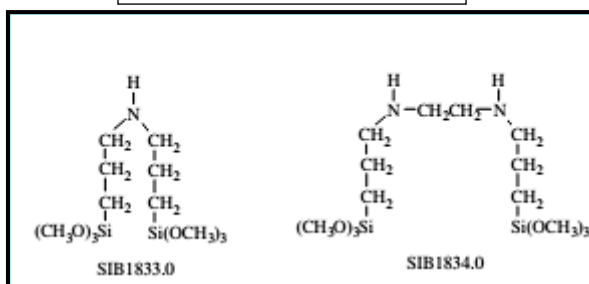
2.3.4. Dipodalni silani

Dipodalna struktura opisuje bilo koji spoj, u ovom slučaju silane, u kojem se dvije različite (ili iste) funkcionalne skupine nalaze na dva odvojena lanca. Funkcionalni dipodalni silani i kombinacija nefunkcionalnih dipodalnih silana s funkcionalnim silanima ima značajan utjecaj na ljepljenje podloga, hidrolitičku stabilnost i mehaničku čvrstoću mnogih kompozitnih sustava.

Oni poboljšavaju djelovanje mnogih premaza, posebno sustava primera i primjenu vodenih imerzija. Rezultat primjene dipodalnih silana je i povećano umrežavanje i veću gustoću međufaze što je posljedica činjenice da je otpornost na hidrolizu dipodalnih materijala (mogućnost nastanka šest veze za supstrat) do 100.000 puta veća nego kod konvencionalnih sredstava za vezivanje (mogućnost nastanka samo tri veze na supstrat).

Zato dipodalni silani ne mogu imati funkcionalne skupine koje su identične kao kod uobičajenih sredstava za vezivanje. Zbog ekonomskih razloga, konvencionalna sredstva za vezivanje često se koriste u kombinaciji s nefunkcionalnim dipodalnim silanima kako bi se za nižu cijenu dobili podjednako dobri materijali.⁶

Funkcionalni dipodali

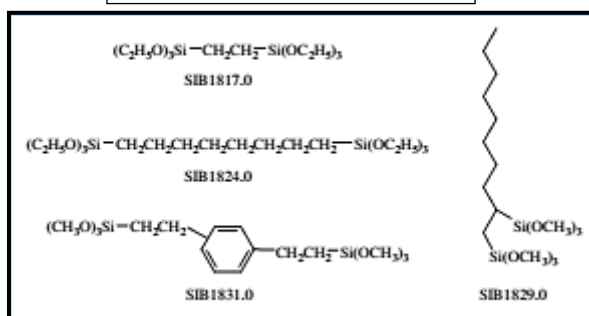


Dipodalni tetra-sulfid silan



Slika 10. Dipodalni tetra sulfid silan koristi se za proizvodnju „zelenih“ (ekoloških) guma

Nefunkcionalni dipodali



2.3.5. Duljina veze

Važan čimbenik u kontroli učinkovitost i svojstva sustava za vezivanje je veza između organske funkcionalne skupine i atoma silicija. Duljina veze nameće niz ograničenja fizičkih svojstava i reaktivnosti. Poželjno je održavati reaktivne centre u blizini podloga, ponajviše kod primjene za senzore, kod heterogene katalize, fluorescentnih materijala i kompozitnih sustava.

S druge strane, anorganske površine nameću ogromna sterička ograničenja na dostupnost organskih funkcionalnih skupina u neposrednu blizini. Ako je duljina veze velika, tada funkcionalna skupina ima veću mobilnost i može se odmaknuti od anorganske površine. Tipična duljina veze ima tri atoma ugljika, što je posljedica činjenice da je propilna skupina dostupna i ima dobru toplinsku stabilnost.

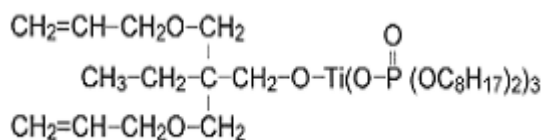
Djeluju sa slobodnim protonima na površini anorganskog materijala što rezultira nastajanjem monomolekulskog organskog sloja na površini materijala. Primjena titanata kao sredstava za vezivanje povećava funkcionalnost punila u plastici. Pomoću šest osnovnih funkcija struktura titanata može se prilagoditi kako bi se dobila željena svojstva.⁷

Postoje mnoge vrsta titanata koji se koriste kao sredstva za vezivanje, a razlikuju se po svojim kemijskim strukturama. Različite vrste titanata koriste se za različite polimere i njihova raznovrsna svojstva. Tablica 3. daje kemijski opis i strukturu četiri titanata koji su uobičajena sredstva za vezivanje, zajedno sa njihovim komercijalnim nazivima.

Tablica 3. Komercijalni nazivi i kemijske strukture najčešće korištenih titanata kao sredstava za vezivanje⁷

Komercijalni nazivi	Kemijska struktura
Lica 01	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_9\text{H}_{19})_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$
Lica 09	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti}(\text{O}-\overset{\ominus}{\text{S}}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$
Lica12	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2)_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$
NZ 12	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Zr}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2)_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$

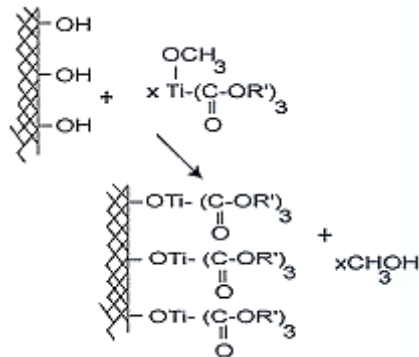
Kao primjer titanata za objašnjenje primjene i svojstva titanata kao sredstava za vezivanje može se prikazati neopentil (dialil) oksi, tri (dioktil) pirofosfat titanat, slika 12.



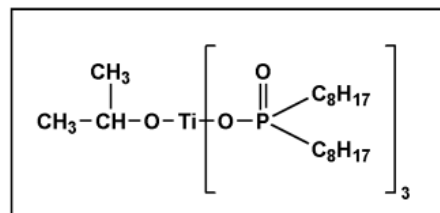
Slika 12. Kemijska struktura neopentil (dialil) oksi, tri (dioktil) pirofosfat titanata

Titanati kao sredstva za vezivanje reagiraju sa slobodnim protonima na površini anorganskog materijala, što rezultira formiranjem monomolekulskog organskog sloja na površini kao što je shematski prikazano na slici 13. Titanati tretirani anorganskim punilima ili

ojačavaalima su hidrofobni, organofilni i organofunkcionalni i stoga pokazuju poboljšanu disperziju i vezanje za polimernu matricu.



Slika 13. Shematski prikaz formiranja monomolekuskog sloja titanata



Slika 14. Tipična struktura komercijalnog titanata – izopropil-3[di(oktil)fosfato] titanat

2.6. MEHANIZAM VEZIVANJA TITANATA

Esteri titanija (ili cirkonija) povezuju ili kemijski premošćuju dvije različite specije kao što su anorgansko punilo/organske čestice/vlakna i organski polimer koordinacijom protona. To omogućava vezivanje na površine na kojima nema hidroksilnih skupina, i stoga za nereaktivne površine, anorgansko punilo kao što je kalcijev karbonat i boron nitrid kao i organske tvari kao što je ugljik i nitramin bez vode potrebne za kondenzaciju na površini se može stvoriti vezni sloj.

Titanati su jedinstveni u svojoj reakciji sa slobodnim protonima koji se nalaze na površini podloge jer reakcija rezultira monomolekulskim slojem na međupovršini bilo punila ili podloge. To je ujedno i jedan od problema kada se koriste prevelike količine organskih titanata.⁷

Od viška titanata (više nego što je potrebno da se formira monosloj) ne mogu se stvoriti polimerne mreže na međupovršini, što omogućuje formiranje slabog graničnog sloja koji vodi do loših svojstava. Zato je količina titanata vrlo važan parametar. Organometalni

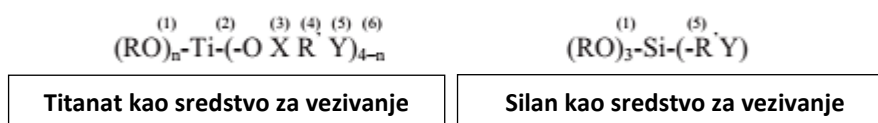
monosloj prekriva površinu punila koje postaje katalitička podrška za proces repolimerizacije okolne polimerne faze, čime se omogućava djelovanje punila kao poboljšivača mehaničkih svojstava.

Manje količine termički stabilnih neoalkoksi titanata kao aditiva mogu naknadno reakcijom, in situ poput metalocena katalizirati "repolimerizaciju" punjenih ili nepunjenih polimera tijekom faze plastifikacije. ⁷

To može dovesti do stvaranja metalocena (titanocena) čija su svojstva vezana s učincima kao što su veća čvrstoća kompozita što rezultira povećanom žilavošću materijala.

Organosilani odavno se koriste za poboljšanje kemijskog vezivanja različitih smola sa silikatnim površinama, a u novije vrijeme i za termoplaste. Organosilani nisu funkcionalni kao adhezivi kada u svojoj strukturi sadrže ugljik, CaCO₃, boronitrid, grafit, aramid ili neka druga organska vlakna.

Na slici 15. dana je usporedba titanata i silana u funkciji sredstava za vezivanje.



Slika 15. Usporedba broja funkcionalnih oznaka kod titanata i silana koji služe kao sredstva za vezivanje

Titanati kao sredstva za vezivanje imaju šest različitih funkcija s obzirom na svoju molekulsku strukturu. One su sljedeće:

Funkcija (1) RO – hidrolizirajuća skupina / podloga – reaktivna skupina s hidroksilnom ili protonskom međupovršinom.

Funkcija (2) Ti, Si - tetravalentni titan ili silicij. Ti-O veza je podložna je disocijaciji čime omogućava transesterifikaciju, transalkilaciju i druge reakcije katalize kao što je "repolimerizacija", dok je Si-C veza stabilnija i manje reaktivna.

Funkcija (3) X – vezne funkcionalne skupine kao što su fosfatna, prifosfatna, sulfonilna, karboksilna, itd. koje utječu na bubrenje, kontrolu brzine gorenja, koroziju, kontrolu brzine razdvajanja prijenosa elektrona itd.

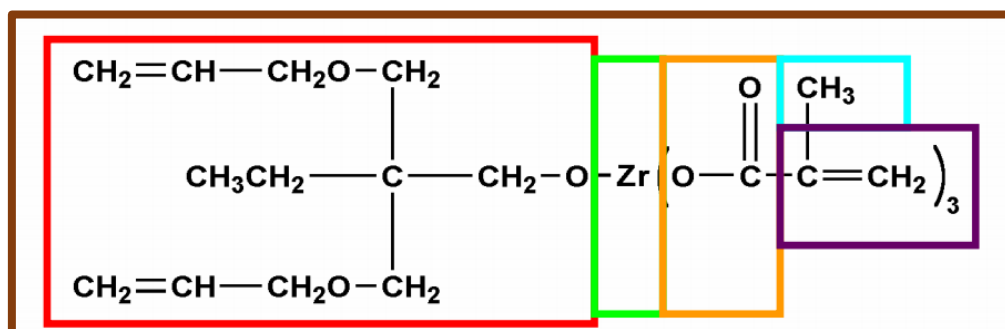
Funkcija (4) R' – specifične termoplastične funkcionalne skupine kao što su alifatske i nepolarne izopropilne, butilne, oktilne, isostearoilne skupine; naftenski i blago polarne

dodecilbenzilskupine; ili aromatske benzilne, kumilne i fenilne skupine. Osiguravaju veze s dugim ugljikovodičnim lancima i veze preko van der Waals-ovih sila.

Funkcija (5) Y - specifične funkcionalne skupine duroplasta ali i termoplasta kao što su akrili, metakrili, merkpto, amino skupine, itd.. Osiguravaju duroplastima reaktivno kemijsko vezanje punila s polimerom.

Funkcija (6) 4-n -mono-, di- ili triorganofunkcije. Hibridni titanat kao sredstvo za vezivanje, može sadržavati 1 mol karboksil [funkcija (3)] i alifatski izostearil [funkcija (4)] ligand i 2 mola karboksil [funkcija (3)] i akrilil [funkcije (5)] liganda ⁷

Dakle, funkcija (1) odnosi se na reakciju mehanizma između punila i vlaknaste podloge dok se funkcije od (2) do (6) odnose na reakciju otvrdnjavanja polimera.



- **Dio za vezivanje**
- **Dio za katalizu**
- **Heteroatom**
- **Polarni dio**
- **Dio za stvrđnjavanje**
- **Hibrid**

2.7. SVOJSTVA I PRIMJENA TITANATA

Učinci titanata kao sredstava za vezivanje mogu se podijeliti prema ranije objašnjenim funkcionalnim podjelama. Funkcija titanata (1) povezana je s učinkom vezivanja kao što su disperzija, adhezija i hidrofobni učinak.

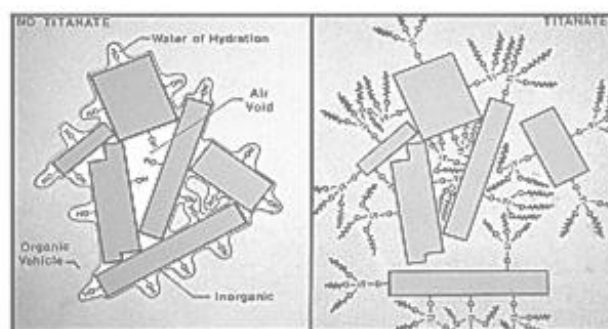
Učinak vezivanja

U najjednostavnijem smislu, funkcija titanata (1), može se svrstati kao protonreaktivni mehanizam za otapanje ili koordinaciju bez potrebe za vodom koja nastaje kondenzacijom, dok je to kod reakcija silana neophodno. Osim toga, niz krutih punila, kao što su karbonati,

sulfati, nitridi, nitrati, ugljik, bor i metalni praha koji se koriste u termoplastima, duromerima i umreženim elastomerima, nemaju na površine reaktivne hidroksilne skupine, dok gotovo sve trodimenzijske čestice i vrste imaju površinske protone i time čine titanate univerzalno reaktivnijima.

Učinak disperzije

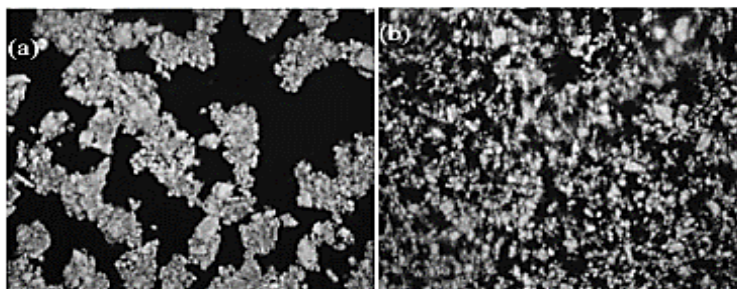
Disperzija punila rezultat je primjene elektrokemijskih i mehaničkih sila na međupovršinu anorganskog punila i polimera, tako da uzrokuje potpuno razbijanje nakupina trenjem ili postojanje izvornih veličina čestica u organskoj fazi. Dolazi do eliminacije zračnih mjehurića i vode, te stvaranja kontinuiranog anorgansko/organskog sloja. Vezanje titanata na anorgansko/organsku podlogu u monoslojevima, omogućava eliminaciju zračnih mjehurića, poboljšava hidrofobnost i upotpunjava kontinuiranost faze uz poboljšanje otpornosti na naprezanje. Slika 16. prikazuje učinak "prije i poslije" primjene monoslojeva titanata na aglomerate punila.



Slika 16. Učinak disperzije titanata u monosloju na aglomeriranu anorgansku ili organsku fazu⁷

C-20 je alifatsko mineralno ulje koje se može koristiti kao model za poliolefine niskih molekulskih masa. Budući da je ovo ulje nepolarno, te je stoga slab medij za disperziju za razliku od većine polarnih punila, svojstva sredstava za vezivanje mogu se lakše utvrditi. Slika 17 prikazuje učinak 0.5% izopropil triizostearoil titanata (KR TTS) o disperziji CaCO₃

u nepolarnom mineralnom ulju. Očigledan je učinak razbijanja nakupina (aglomerata). Primjećuje se značajno smanjenje viskoznosti primjenom istog titanata.



Slika 17. a) mikroskopski prikaz suspenzije CaCO_3 (ne tretiran) / tekući parafin; b) mikroskopski prikaz suspenzije CaCO_3 (tretiran sKR TTS) / tekući parafin – jasno vidljiva deaglomeracija sustava⁷



Slika 18. Dodatkom 0,5% KR TTS titanata, fleksibilnost CaCO_3 uz homopolimer polipropilen kao punilo, povećava se za 70%⁷

CPVC (kritična koncentracija volumena pigmenta) definirana je kao točka u kojoj daljnje dodavanje punila u organsku fazu uzrokuje nepotpuno vlaženje jer je nedovoljna količina organskog veziva dostupna vlažnoj površini podloge anorganskog punila.

Učinak adhezije

Jedan od razloga zašto je disperzija anorganskih materijala u plastici i adhezija plastike na anorgansku podlogu tako teška, je ta da su mnogi termoplasti i gume, kao što su polimeri na bazi olefina, nepolarni. Titanati su iznimno dobri promotori adhezije. Primjer lijepljenja poliolefina na metale ili primjer adhezije poliolefina na folije elektroda pomoću titanata, prepoznato je kao iznimno učinkovita adhezija u brojnim istraživanjima.⁷

Repolimerizacija

Koncept repolimerizacije patentiran je kako bi objasnio reološka svojstva i otpornost na naprezanje termoplasta i duroplasta poznatih titanata koji su neovisni o umrežavanju ili otvrdnjavanju. Aromatske (npr. fenil, naftil, stiren...) ili alifatske (npr. etil, propil, butil ...)

skupine koje čine tipičnu termoplastičnu makromolekulu, tekući kemijski spojevi ili termoplastični elastomeri koji stupaju u reakcije s titanatima. Dakle, monosloj, organometala vezanih za čestice i / ili vlakana može se smatrati kao katalitičko djelovanje na jedno mjesto, *in situ* kao metalocena za depolimerizaciju okolnog polimera.

Modifikacija površine punila pomoću titanata

Titanati kao sredstva za vezivanje djeluju kao kemijski mostovi između ljepljive smole i podloge ili punila. Vezivna sredstva su se prvo koristila za otvrdnjavanje punila prije nego što su se počela dodavati u tekuću ili rastopljenu smolu kako bi stvorili kompozitni materijal. Dok anorganska punila otvrdnjavaju, organski titanati reagiraju sa hidroksilnim skupinama na površini i stvaraju mreže polimera na granici punila. Ova reakcija dovodi do formiranja monomolekuskog sloja na površini punila. Na slici 19. shematski je prikazano prevlačenje punila titanatom.



Slika 19. Shematski prikaz prevlačenja punila pomoću titanata

Titanati pomiješani s anorganskim punilom su hidrofobni, organofilni i organofunkcionalni zato što pokazuju povećanu disperziju i vezanje sa polmernom matricom. Upotreba organskih titanata za modificiranje površine osniva se na njihovoj sposobnosti hidroliziranja na podlogu koja je vrlo tanka, amorfna i prije svega anorganskog podrijetla. Svojstva filma ovise o vrsti i količini organometalnog sredstva za vezivanje koja se koriste, o kemiji organometala i svojstvima obrade koja se primjenjuju za nanošenje filma /prevlake. Te

prevlake modificiraju površinu punila ili podlogu kako bi dobili jedinstvena i željena svojstva poput :

- Poboljšanje prijanjanja ljepila i premaza za staklo, metal i plastiku.
- Organometalna međupovršina doprinosi poboljšanju disperzije pigmenata i punila u vodenim i ne-vodenim sustavima, te smanjenju viskoznosti.
- Otpornost na ogrebotine, te poboljšanje reflektirajućih svojstava stakla.
- Smanjenje trenja podloge.
- Mijenjanje svojstva površine (vodootpornost ili hidrofobnost).
- Poboljšanje vlažnosti između smole i punila.
- Smanjenje prijenosa vodene pare.

2.8. METODE KARAKTERIZACIJE

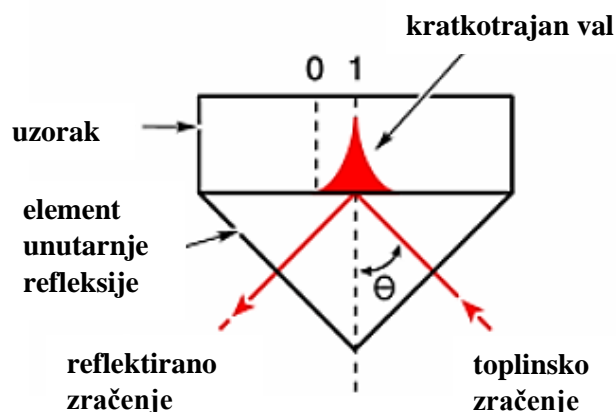
2.8.1. FTIR-ATR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je jedna od najstarijih i najraširenijih tehnika u istraživanjima koja se odnose na karakterizaciju površine i adheziju. Infracrvena spektroskopija je osjetljiva na funkcionalne grupe, dok su druge tehnike karakterizacije površine većinom osjetljive na kemijske elemente. Nije destruktivna jer ne uzrokuje degradaciju uzorka kad se uzorak osvjetli infracrvenim zračenjem. IR tehnika je kvantitativna.⁸

Prigušena totalna refleksija (*engl.* Attenuated Total Reflectance) (ATR) najčešće se koristi kao FTIR alat. ATR općenito omogućava kvalitativnu ili kvantitativnu analizu uzoraka s vrlo malo ili bez pripreme uzorka što uvelike ubrzava analizu. Glavna prednost ATR-a je što je potreban vrlo tanak uzorak pa je manja duljina puta ili dubina prodiranja IR zraka u uzorak. Refleksijska infracrvena spektroskopija površine može se provesti primjenom prigušene totalne refleksije (ATR) kada je uzorak relativno mekan materijal s niskim indeksom loma. Jednostavno stavljanje uzorka na ATR kristal i primjena tlaka generira rezultat visoke kvalitete spektra. Ukupno vrijeme analize za polimere veće gustoće sa ATR je manje od 1 minute.

Kod ATR analize IR-zrake usmjerene su u kristal koji ima relativno velik indeks loma. IR-zrake reflektiraju se iz unutarnje površine kristala i stvaraju kratkotrajan val koji se širi okomito na uzorak koji je u bliskom dodiru s ATR kristalom. Neke energije apsorbira uzorak

i reflektirano zračenje vraća se do detektora. Ovaj ATR fenomen grafički je prikazan na slici 20.



Slika 20. Grafički prikaz jedne refleksije ATR-a⁹

Iako je analiza uzoraka pomoću ATR-a doista jednostavna, zanimljivo je i korisno znati sljedeće eksperimentalne čimbenike i kako oni utječu na konačni spektar:

- Indeks loma ATR kristala i uzorka
- Kut učestalosti IR-zrake
- Kritični kut
- Dubina prodiranja
- Valna duljina IR-zrake
- Efektivna duljina puta
- Broj refleksija
- Kvaliteta kontakta uzorka s ATR kristalom
- ATR svojstva kristala

U ATR tehnici se uzorak stavlja u bliski kontakt s prizmom materijala (Ge, silicij, dijamant) s relativno visokim indeksom loma, a infracrveno zračenje se reflektira od međupovršine prizma/uzorak; kut ulaska u odnosu na kut loma (kut koji zraka koja ulazi u uzorak čini s okomicom na međupovršinu) definira se Snell-ovim zakonom.⁹

Indeks loma kristala i uzorka reguliraju osnovni fenomen tehnike ATR na temelju sljedeće jednačbe:

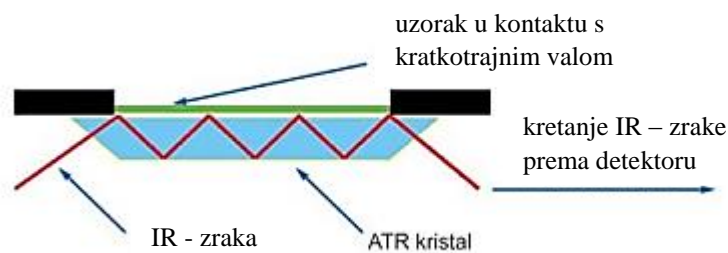
$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right)$$

gdje je n_2 indeks refrakcije uzorka, n_1 je indeks refrakcije kristala i θ_c je kritični kut.

Kada se pređe kritični kut, promatraju se isključivo ATR spektralni rezultati. Ako kritični kut nije zadovoljen, promatramo ga pomoću ATR-a u kombinaciji s rezultatom vanjske refleksije.

To se događa ako je kut upada IR-zrake prenizak, ako je indeks loma kristala prenizak, ako je indeks loma uzorka previsok ili ako postoji kombinacija ovih čimbenika.

Kada je θ_0 veći od kritičnog kuta θ_c , kut refrakcije je veći od 90° i tada nema putujućih valova prenesenih kroz uzorak. Kritični kut– kut loma kada nema prijenosa valova u uzorak može se izračunati za $\theta_1 = 90^\circ$.



Slika 21. Reflektivnost međupovršine

Sve dok je $\theta_0 > \theta_c$ i uzorak ne apsorbira, reflektivnost međupovršine prizma/uzorak je potpuna. Na valnoj duljini na kojoj uzorak apsorbira, reflektivnost će biti prigušena ili manja od potpune. Na taj način može se dobiti apsorpcijski ATR spektar koji je sličan transmisivskom IR spektru.⁹

Dubina prodora je reda veličine oko mikrometra. ATR nije osjetljiva kao druge tehnike površinske analize. ATR je kao i druge vrste infracrvene spektroskopije vrlo osjetljiva metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina i stoga je korisna kao tehnika za karakterizaciju površine polimera.

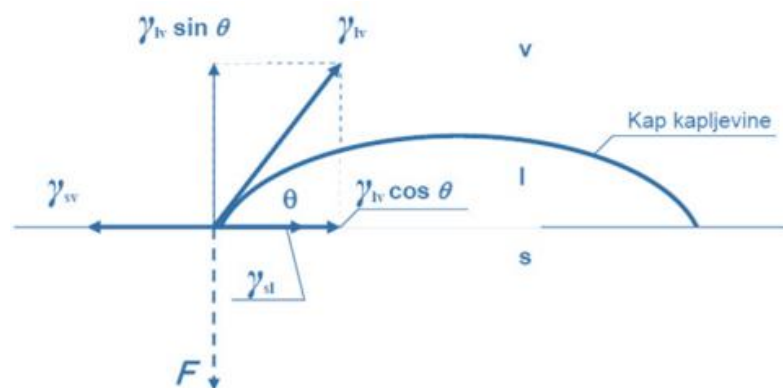
2.8.2. Kontaktni kut

Vlaženje je pojava koja se događa kada u kontakt dolaze tekuća i čvrsta faza. Vrstu vlaženja definiraju ponašanje tekućine na površini te fizikalno-kemijska svojstva čvrste tvari. Tekućina vlaži čvrsto tijelo samo ako se pri tome smanjuje napetost površine kako tekućine, tako i čvrstog tijela. Što se površinska napetost više smanjuje, to se tijelo bolje vlaži tom tekućinom. Iste čvrste tvari se različito vlaže različitim tekućinama. Jedino živa, sa jako velikom površinskom napetosti ne vlaži gotovo niti jednu čvrstu površinu. Ona se ne razlijeva, nego se razbija u kapljice.

Hidrofobne (grč. *hidro* - voda i *fobos* - strah) tvari su one tvari koje se u uvjetima selektivnog vlaženja bolje vlaže nepolarnom tekućinom nego polarnom tekućinom. To su primjerice ulja i masti, te kemijski čisti metali. Ipak, oni na zraku oksidiraju, čime postaju hidrofilni. Tvar je hidrofobnija što joj je kosinus kontaktnog kuta bliži vrijednosti -1. Hidrofobna tvar je ujedno i oleofilna, tj. privlači nepolarne tvari.

Hidrofilne (grč. *hidro* - voda i *filos* - volim) tvari su one tvari koje se u uvjetima selektivnog vlaženja bolje vlaže s polarnom tekućinom, primjerice vodom, nego nekom nepolarnom tekućinom. Hidrofilnost će posebno izazivati tvari koji imaju polarni karakter ili ionsku građu, kao što su metali s oksidnom prevlakom, ili one tvari koje sadrže primjerice hidroksilnu -OH skupinu ili amino -NH₂ skupinu. Tvar je hidrofilnija što joj je kosinus kontaktnog kuta bliži vrijednosti 1. Hidrofilna tvar je ujedno i oleofobna, tj. ne privlači nepolarne tvari.

Međupovršinama krutina/tekućina, krutina/zrak ili tekućina/zrak može se pripisati napetost površine ili slobodna površinska energija (eng. *solid liquid* γ_{sl} , *solid-vapour* γ_{sv} , *liquid-vapour* γ_{lv}). Povučemo li se tangentu s rubom kapi iz točke gdje se sastaju sve tri faze tada će s površinom krutine tangenta zatvarati kut koji se naziva kontaktni kut, θ što je prikazano na slici 22. Kap tekućine koju ispustimo na krutu površinu širit će se po njoj sve dok ne poprimi ravnotežni oblik uz definirani kut, θ . Suma energija na graničnim površinama krutina/tekućina (γ_{sl}), krutina/zrak (γ_{sv}) i tekućina/zrak (γ_{lv}) će u stanju ravnoteže biti jednaka 0. Sa suprotnom i jednakom adhezijskom silom F uzrokovanom površinskom energijom krutine uravnotežena je normalna komponenta $\gamma_{lv} \sin\theta$ kako je prikazano na slici 22.



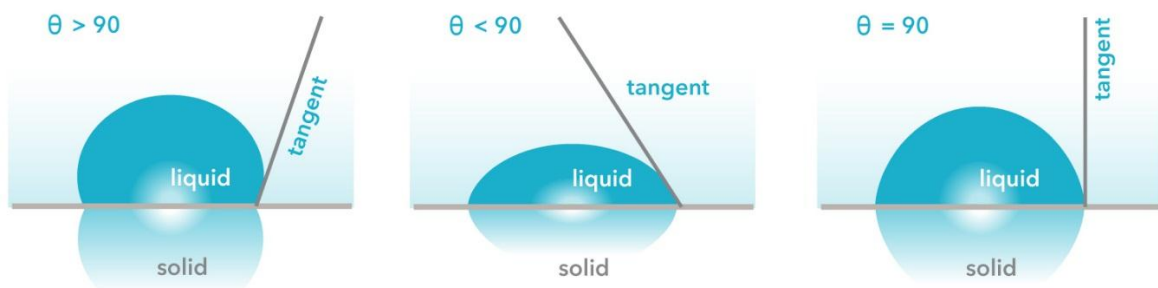
Slika 22. Kut vlaženja i sile površinskih napetosti između faza: zrak (v), tekućina (l) i krutina (s)

Ukoliko je kut vlaženja θ veći od 90° smatra se da tekućina loše vlaži ili ne vlaži krutinu, a ako je manji od 90° tekućina dobro vlaži krutinu. Prema slici 22. može se zaključiti da su sile površinske napetosti u ravnoteži kada je:

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

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

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



Slika 23. Kontaktne kutove kapi na krutoj površini¹¹

S tri ispitne tekućine mjerene su vrijednosti kontaktnih kutova i uvrštavane su u gotove modele za izračun slobodne površinske energije materijala (Owens – Wendt, Wu). Podaci o slobodnoj površinskoj energiji daju bitne informacije o površinskim svojstvima materijala i omogućuju praćenje promjena svojstava materijala tijekom starenja.

Owens – Wendtov model je empirijski model koji se zasniva na pretpostavci da je suma doprinosa disperzijske γ_i^d i polarne komponente γ_i^p slobodnih energija danih površina (i), odnosno (j), jednaka slobodnoj površinskoj energiji faze.¹²

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (3)$$

Prema Owens – Wendtovom modelu slobodna međupovršinska energija uključuje i pretpostavku gdje je slobodna međupovršinska energija jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija dviju faza (i, j) u kontaktu:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\gamma_i^d \gamma_j^d)^{1/2} - 2(\gamma_i^p \gamma_j^p)^{1/2} \quad (4)$$

Uvrštavanjem navedenih uvjeta u Youngovu jednadžbu (1) slijedi:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = (\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (5)$$

Sustav dviju jednadžbi definira se mjerenjem kontaktnog kuta dviju tekućina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije i njihovim uvrštavanjem u jednadžbe dobiva se rješenje koje određuje vrijednosti disperzijske i polarne komponente za ispitivanu krutinu.

Wu-ov model¹² se razlikuje od Owens – Wendtovog modela koji se temelji na pretpostavci geometrijske sredine. Wu-ov model pretpostavlja da je harmonijska sredina slobodnih površinskih energija dviju faza (i, j) u kontaktu jednaka slobodnoj međupovršinskoj energiji kruto-tekuće:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - \frac{4\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} - \frac{4\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p} \quad (6)$$

Uvrštavanjem navedenih uvjeta u Youngovu jednadžbu (1) slijedi jednadžba koja uključuje i kontaktni kut:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (7)$$

2.8.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika pri kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. DSC analizom moguće je pratiti transformacije u čvrstom stanju, fazne promjene i odrediti termodinamičke parametre tijekom kontroliranog zagrijavanja/hlađenja materijala. Nadalje, metoda se također može koristiti za praćenje termičke i oksidativne stabilnosti materijala, fazne ravnoteže, kinetiku reakcija te kompatibilnost polimernih mješavina.

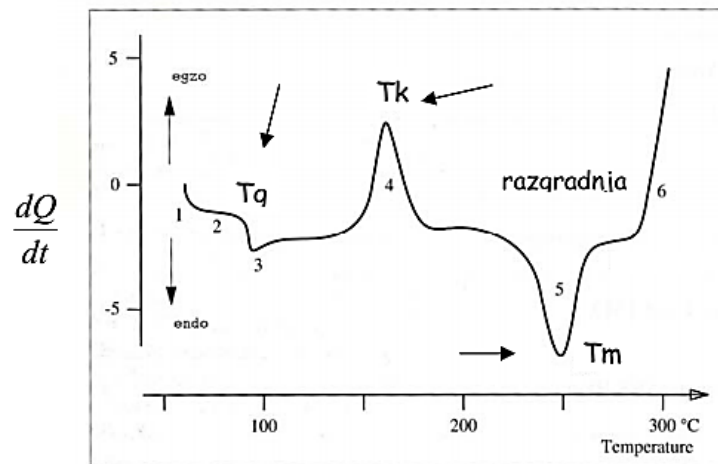
Ova tehnika toplinske analize pogodna je za sve tipove materijala: polimernih, metalnih, keramičkih materijala, kompozita, itd.

Parametri koji se mogu odrediti DSC analizom su temperatura staklastog prijelaza polimera, temperatura kristalizacije, temperatura taljenja, postotak kristalnosti polimera, specifični toplinski kapacitet, entalpije transformacija i dr.

Prednost diferencijalne pretražne kalorimetrije pred ostalim tehnikama toplinske analize je u vrlo maloj količini uzorka potrebnog za analizu, jednostavnoj pripremi materijala i brzom izvedbi samog mjerenja.

DSC s toplinskim tokom radi na principu dovođenja topline putem vodljivog diska referentnom materijalu i uzorku istovremeno, pri čemu se prati promjena toplinskog toka nastala uslijed promjena temperatura između referentnog materijala i uzorka tijekom mjerenja. Kod kompenzacijskog DSC uređaja mjeri se snaga grijača potrebna da bi se temperatura i uzorka i referentnog materijala održala istom. Kao referentni materijal pri DSC analizi koristi se materijal koji tijekom cijelog temperaturnog područja mjerenja ne prolazi kroz nikakve fazne promjene. Kao referentni materijal najčešće se koristi korund, Al_2O_3 .

Staklište (T_g) polimernog materijala određuje se kao prvi prijelaz bazne linije. Egzotermni pik koji nastaje daljnjim zagrijavanjem materijala vezan je uz kristalizaciju polimera. *Temperatura kristalizacije* (T_k) očitava se iz maksimuma pika, slika 24.



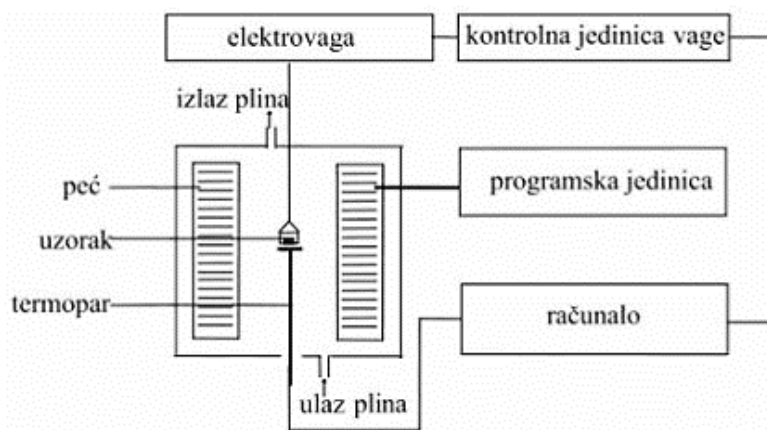
Slika 24. Primjer DSC termograma¹³

Temperatura taljenja (T_m) određuje se iz maksimalne intenzivnosti endotermnog pika, dok se *entalpija taljenja* (ΔH_m) određuje integriranjem površine endotermnog pika. Promjeni ukupnog toplinskog toka DSC krivulje doprinosi promjena topline uslijed promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala tijekom zagrijavanja te toplina transformacije.

Kao što je već spomenuto, prednost diferencijalne pretražne kalorimetrije je vrlo mala količina uzorka potrebna za mjerenje i određivanje svih faznih transformacija, $\sim 5 - 25$ mg (za metale ~ 150 mg). Što je veća masa uzorka to je intenzivnost prijelaza veća, a većom brzinom zagrijavanja dolazi do pomicanja temperatura maksimuma/minimuma krivulje prema nižoj temperaturi.¹³

2.8.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera, koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Ukoliko pratimo promjenu (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o izotermnoj termogravimetriji, dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermnom (dinamičkom) termogravimetrijom. Ova metoda se može koristiti i za identifikaciju razgradnih produkata ukoliko se termogravimetrijski instrument poveže s masenim, plinskim ili infracrvenim spektrofotometrom. Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 5% - tnog ili 10% - tnog gubitka mase. Shema instrumenta za termogravimetrijska mjerenja prikazana je na slici 25.



Slika 25. Shema TGA analizatora¹⁴

Uređaj *termogravimetar* sastoji se od nosača uzorka spojenog s termovagom i pećnice koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj atmosferi (argon, dušik) ili reaktivnoj atmosferi (kisik). Rezultat analize je *termogram*. Na termogramu se može pratiti

promjenu mase pri zagrijavanju materijala, izraženu u % ili u mg, što predstavlja termogravimetrijsku krivulju, TG. Deriviranjem termogravimetrijske krivulje može se pratiti brzina promjene mase pri zagrijavanju materijala, što omogućuje lakše određivanje i interpretaciju rezultata TG analize.

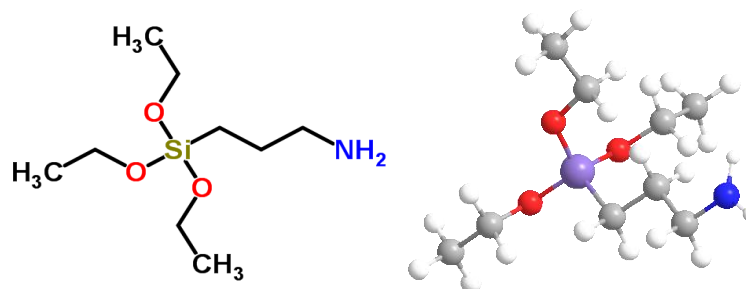
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U ovom radu provedena su ispitivanja tri vrste silana, proizvođača ABCR, Njemačka:

- γ -aminopropiletoksisilan – 97%, t.v. 122°C
- γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan – 99%, t.v. 190°C
- γ -aminopropilsilantriol – 25%, t.v. 289°C

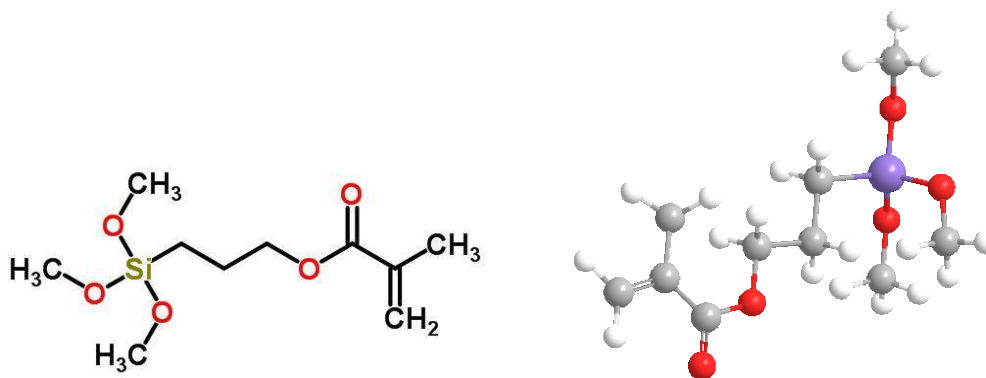
3.1.1. γ -aminopropiltrioksisilan



Slika 26. Strukturna formula γ -aminopropiltrioksisilana (γ -APTES)

γ -aminopropiltrioksisilan (APTES, $C_9H_{23}NO_3Si$) je aminosilan koji se često koristi u procesima siliranja funkcionalnih podloga molekulama alkoksilana. APTES stvara kovalentne veze prilikom vezanja s plastomerom, polidimetilsiloksanom (PDMS). Pare APTES-a su štetne i nagrizajuće za gornje dišne putove, te ciljane organe poput jetre i bubrega, stoga se prilikom rada sa APTES-om preporuča korištenje digestora.

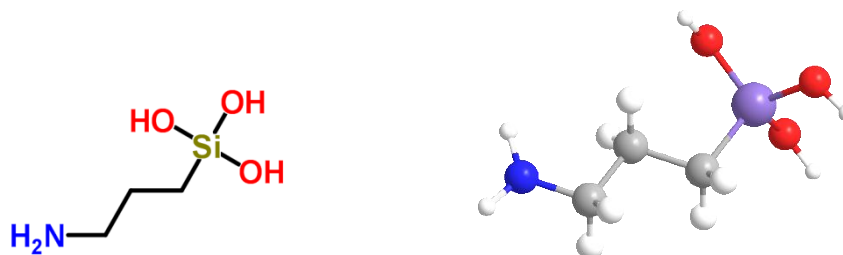
3.1.2. γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan



Slika 27. Strukturna formula γ -metakriloksipropiltrimetoksisilana (γ -MPS)

γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPS, $C_{10}H_{20}O_5Si$) pripada skupini silana koji sadrže karboksilne kiseline, a posebno se ističu kao modifikatori organskih polimera. Proizvode se gotovo isključivo hidrolizom alil-metakrilata. U industriji se koristi kao ljepilo ili brtvilo, dodaje se u boje i premaze, a može se koristiti i u petrokemijskoj industriji.

3.1.3. γ -aminopropilsilantriol



Slika 28. Strukturna formula γ -aminopropilsilantriola

γ -aminopropilsilantriol (APS, $C_3H_{11}NO_3Si$) je amino-silan koji djeluje kao sredstvo za vezivanje između anorganskih materijala i organskih polimera. Poboljšava mehanička svojstva (poput čvrstoće na savijanje, vlačna čvrstoća, čvrstoća na udarac i modula elastičnosti). Također može poboljšati svojstva preradbe, kao što su prijanjanje, bolja disperzija punila, povisuje točku zapaljenja, a poboljšava i otpornost na koroziju.

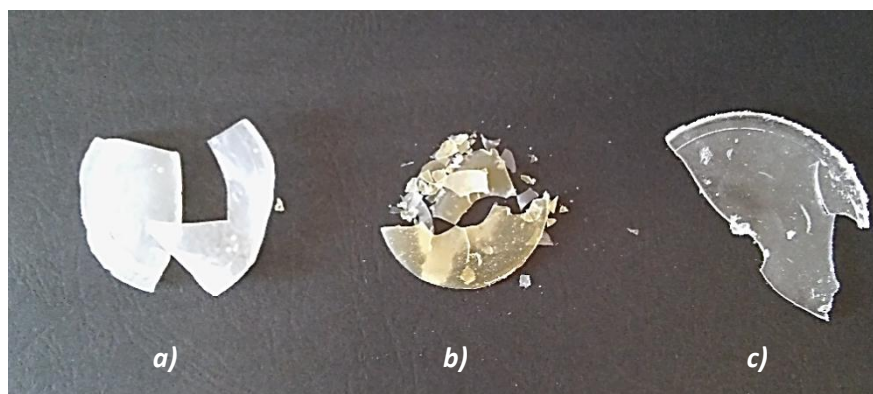
3.2. PRIPRAVA PLOČICA SILANA

U ovom radu istražena su svojstva tri vrste silana: γ -aminopropiltrioksisilana (γ -APTES), γ -metakriloksipropiltrioksisilana (γ -MPS) i γ -aminopropiltriolsilana (γ -APS). Pločice krutih silana pripravljene su zamiješavanjem silana s vodom (3:1) na magnetskoj miješalici, slika 28, u vremenu od 2 sata kako bi se osigurala reakcija hidrolize i kondenzacije. Nakon zamiješavanja, otopine silana ostavljene su na zraku tijekom 7 dana kako bi se osigurala kondenzacija silana. Nakon 7 dana dio pločica dodatno je stavljen u sušionik na $110^{\circ}C$ u vremenu od 2 sata kako bi se osigurala kondenzacija do kraja.



Slika 29. Priprava silana na magnetskoj miješalici

Na slici 30. prikazane su gotove pločice silana nakon hidrolize i kondenzacije pri 25 °C tijekom 7 dana u laboratorijskim uvjetima.



Slika 30. Pločice a) γ -APTES, b) γ -APS i c) γ -MPS

3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Na pločicama γ -APTES, γ -APS i γ -MPS silana pripremljenim hidrolizom i kondenzacijom pri 25°C (7 dana) i pri 110°C (2 sata) provedena su ispitivanja strukturnih i površinskih karakteristika primjenom FTIR-ATR spektroskopije i mjerenjem kontaktnog kuta na Gonniometru. Toplinska svojstva silana istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize.

3.3.1. FTIR-ATR spektroskopija

FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektroskopija je analitička tehnika koja omogućava analizu različitih materijala kao što su čiste tvari, različite mješavine, farmaceutici, biološki agensi i sl., u čvrstom, kapljevitom ili plinovitom stanju. Ova metoda kemijske analize mjeri apsorpciju infracrvene svjetlosti s molekulskim vibracijama u materijalu kod različitih frekvencija infracrvenog zračenja, koja je izražena valnim brojem, cm^{-1} . Na slici 31. je prikazan FTIR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer, pomoću kojeg su snimljeni spektri monomera i pločica silana nakon 7 dana pri 25°C i nakon 110°C u vremenu od 2 sata, u području valnih duljina od 650 do 4000 cm^{-1} . Spektri su snimljeni pri rezoluciji od 4 cm^{-1} akumulirajući rezultat 4 skena.



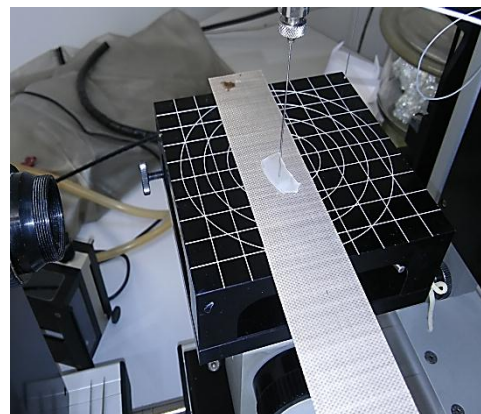
Slika 31. FT-IR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer

3.3.2. Mjerenje kontaktnog kuta

Površinske karakteristike γ -APTES, γ -APS i γ -MPS silana određene su mjerenjem kontaktnog kuta na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH, slika 32. i 33. Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na pločicama silana s testnim tekućinama poznatih vrijednosti slobodne površinske energije: voda (redestilirana voda, $\kappa = 1.33\text{ }\mu\text{S/cm}$), dijodometan (p.a. 99 %, Aldrich), formamid (p.a. 99.5 %, Fluka) i glycerol (p.a. 99.5 %, Fluka). Mjerenja su provedena pri temperaturi $22\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ s kapljicom volumena $2\text{ }\mu\text{l}$. Provedeno je 5 mjerenja na različitim mjestima istog uzorka te su izračunate srednje vrijednosti kontaktnog kuta. Standardno odstupanje podataka iznosilo je $\pm 2^{\circ}$. Vrijednosti slobodne površinske energije proračunate su primjenom modela geometrijske sredine (Owens Wendt) i modela harmonijske sredine (Wu).¹²



Slika 32. instrument za mjerenje kontaktnog kuta DataPhysics OCA 20



Slika 33. mjerenje kontaktnog kutana pločici silana

3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Analiza toplinskih svojstava γ -APTES, γ -APS i γ -MPS silana provedena je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823e, slika 34.

Na slici 35 prikazana je aluminijska posudica u koju se postavlja uzorak.

Ispitivanja su provedena u inertoj N_2 ($60\text{cm}^3/\text{min}$) uz hlađenje hladnjakom (Intracooler) u temperaturnom području -90°C do 250°C pri brzini $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na uzorcima mase oko 10 mg.



Slika 34. DSC uređaj Mettler Toledo DSC 823e



Slika 35. Aluminijska posudica za uzorak

3.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti materijala.

Toplinska stabilnost γ -APTES, γ -APS i γ -MPS silana ispitana je termogravimetrijskom analizom na instrumentu TA Instruments Q500, slika 36.

Mjerenja su provedena u inertoj struji dušika uz protok $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ pri brzini zagrijavanja $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ u temperaturnom području od 25 do $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Masa uzorka iznosila je oko 10 mg .



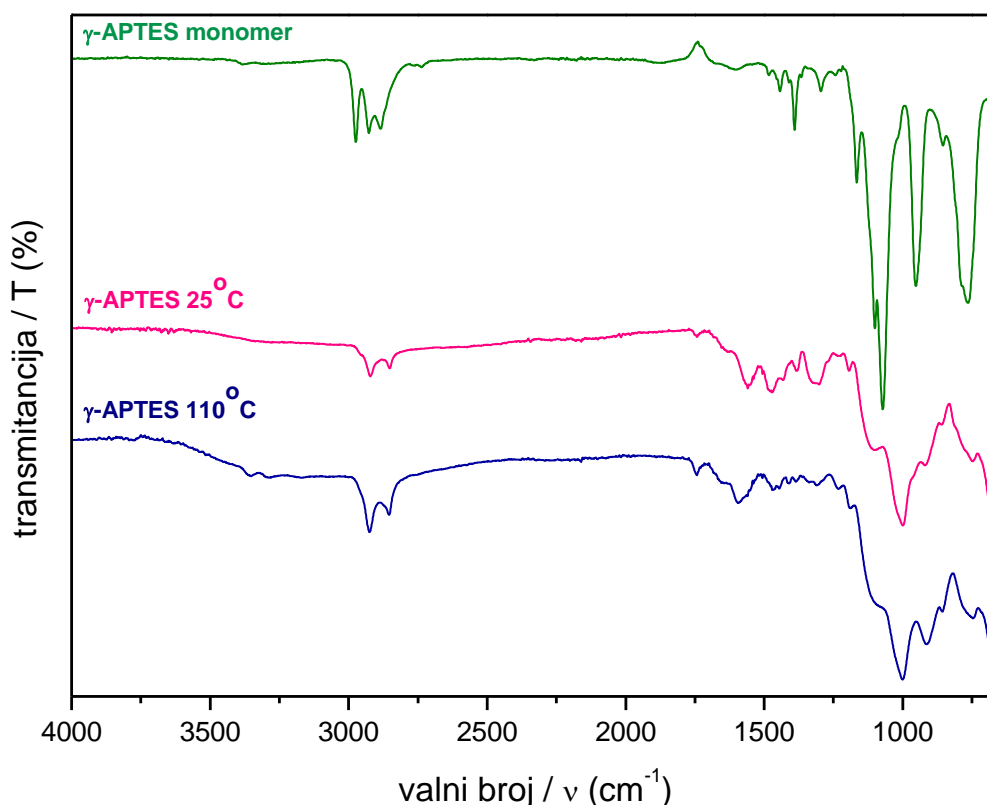
Slika 36. TGA uređaj TA Instruments Q500

4. REZULTATI I RASPRAVA

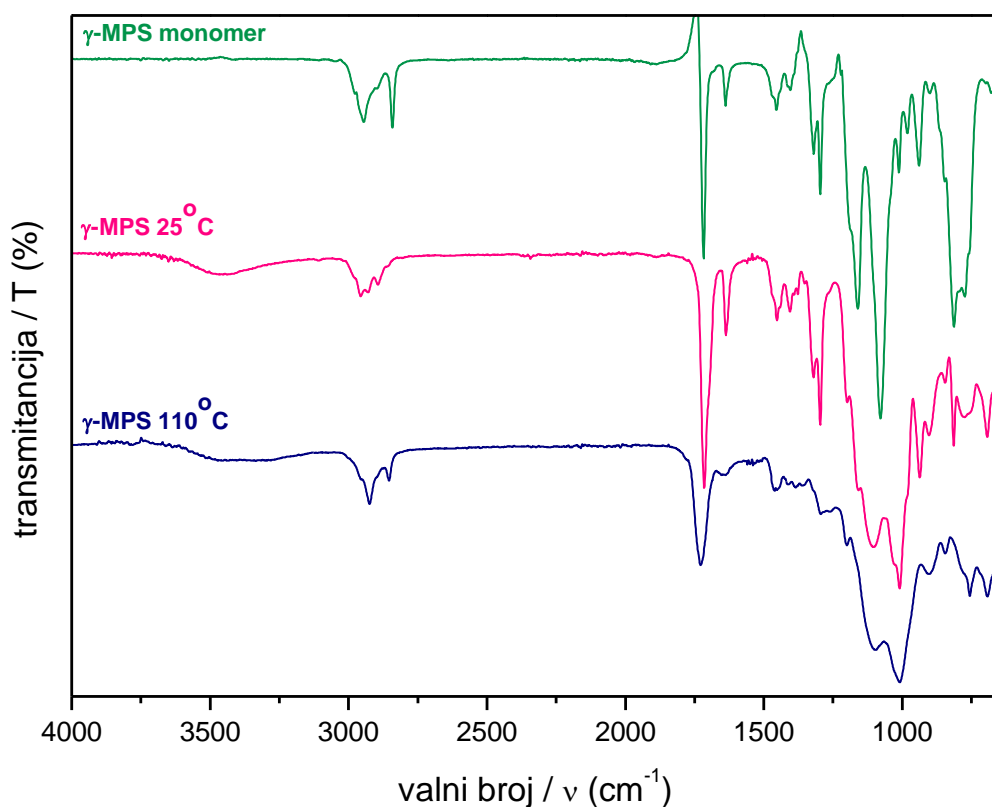
4.1. REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE

U ovom radu istražena su svojstva tri vrste silana: γ -aminopropiltrioksisilana (γ -APTES), γ -metakriloksipropiltrioksisilana (γ -MPS) i γ -aminopropiltriolsilana (γ -APS). Kako bi se dobio uvid u strukturne promjene pojedinog silana tijekom hidrolize i kondenzacije istražena su svojstva monomera silana, i silana pripravljenog zamiješavanjem monomera i vode koji je kondenzirao na sobnoj temperaturi (laboratoriju) u vremenu od 7 dana i silana koji je kondenzirao pri temperaturi od 110°C u vremenu od 2 sata.

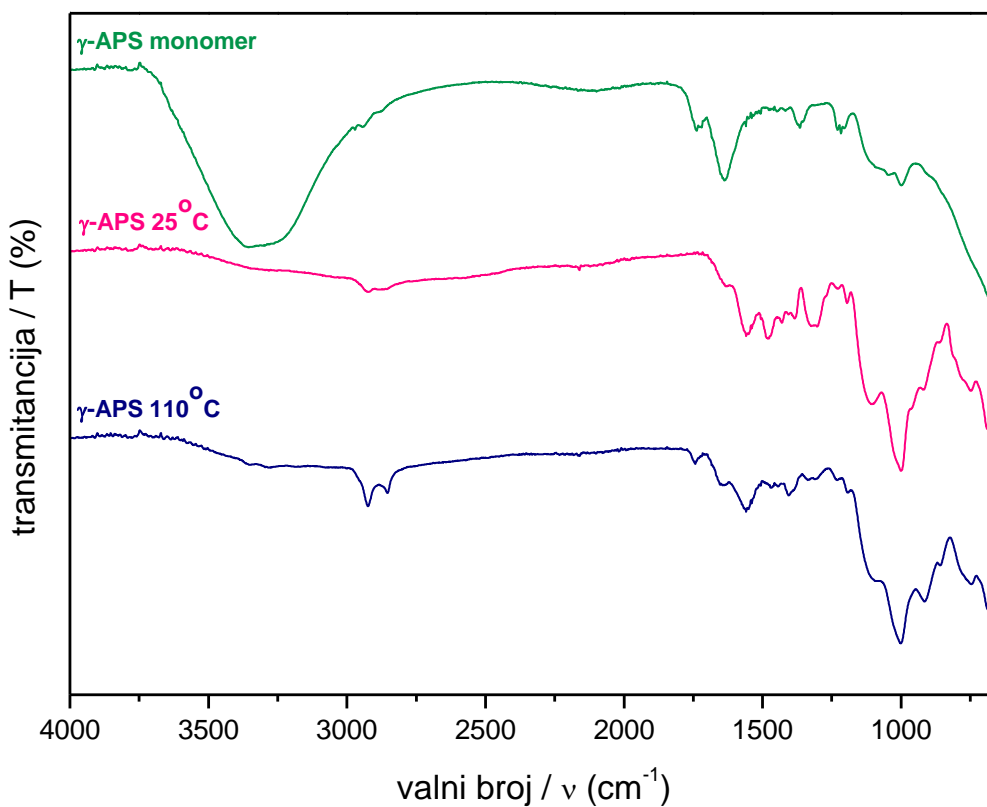
Struktura γ -APTES, γ -MPS i γ -APS silana istražena je primjenom FTIR-ATR spektroskopije. Na slikama 37. – 39. prikazani su FTIR-ATR spektri γ -APTES, γ -MPS i γ -APS silana prije i nakon hidrolize i kondenzacije u laboratorijskim uvjetima (25°C) i pri temperaturi od 110°C.



Slika 37. FTIR-ATR spektri γ -APTES silana prije i nakon hidrolize i kondenzacije u laboratorijskim uvjetima i zagrijavanjem na 110°C.



Slika 38. FTIR-ATR spektri γ -MPS silana prije i nakon hidrolize i kondenzacije u laboratorijskim uvjetima (25 $^{\circ}$ C) i zagrijavanjem na 110 $^{\circ}$ C



Slika 39. FTIR-ATR spektri γ -APS silana prije i nakon hidrolize i kondenzacije u laboratorijskim uvjetima (25 $^{\circ}$ C) i zagrijavanjem na 110 $^{\circ}$ C

Dvostruka vrpca kod 1034 i 1134 cm^{-1} u FTIR-ATR spektru APTES silana, slika 36. pripisuje se Si-O-Si vezi dvostrukih lanaca relativno visoke molekulske mase, ljestvičaste strukture (*engl.* ladder-type structure).

U FTIR-ATR spektru APTES kondenziranog silana vidljiva je promjena u području 1250-950 cm^{-1} . Prema Ishidi i Milleru¹⁷ fizikalno adsorbirani γ -metakriloksiopropiltrimetoksisilan (MPS) na česticama kaolina tvori cikličke polisilsesquiosane niske molekulske mase. Dodatak male količine APTES silana u MPS rezultira strukturom više molekulske mase, što autori pripisuju katalitičkom utjecaju amino skupina.

Na slici 37. prikazan je spektar monomera APTES, monomera koji je kondenzirao na sobnoj temperaturi i kondenziranog silana pri 110°C. Hidrolizom i polikondenzacijom monomera APTES nastaje kruti prozirni APTES. U spektrima kondenziranog (krutog) APTS silana kod 25°C i 110°C vidljive su vrpce kod 1034 i 1134 cm^{-1} koje se pripisuju Si-O-Si strukturi.

Na slici 38. prikazani su spektri monomera MPS, monomera koji je kondenzirao na sobnoj temperaturi i kondenziranog silana pri 110°C. U FTIR-ATR spektru vidljiva je jaka vrpca kod 1107 cm^{-1} i vrlo široko rame između 1040 i 1070 cm^{-1} . Sličan oblik Si-O-Si vrpce dobivene u FTIR-ATR spektru GPTMS silana nanesenog na aluminijsku površinu, pokazatelj je da je silan hidrolizirao u silanolne specije ali nije kondenzirao do visoke molekulske mase. Prema istraživanjima Demijena¹⁵ pretpostavlja se da veliki udio silana preostaje na površini punila, vjerojatno kao rezultat adsorpcijskog procesa. Jaka dvostruka vrpca Si-O-Si veze u spektru ukazuje na otvorenu ljestvičastu strukturu. Čisti γ -APTES, γ -MPS i γ -APS silani pomiješani s vodom stajali su u laboratorijskim uvjetima 7 dana nakon čega je stvoren kruti prozirni film.

Na FTIR-ATR spektru γ -APS (25°C), slika 39. u području vibracija Si-O-Si veza (1200-950 cm^{-1}) vidljiva je vrpca kod 1102 cm^{-1} i rame kod 1193 cm^{-1} .¹⁴

U spektru kondenziranog APS silana nakon dodatne kondenzacije zbog ispravanja vode dvije slične vrpce APTES silanu javljaju se kod ~1000 i 1102 cm^{-1} . Uz to vrpce kod 3354 cm^{-1} i 1638 cm^{-1} koje se odgovaraju vodi nestaju na spektru kondenziranog silana. Te vrpce se mogu pripisati strukturama visoke molekulske mase.

Istraživanja u literaturi ukazuju da oblik vrpce u području 1200 do 950 cm^{-1} reflektira strukturu silana na površini punila. Istraživanja fizikalno adsorbirane strukture ekstrahirane s površine kaolina tretirane s MPS karakterizirane su širokom, izraženim ali slabo razdvojenim vrpcama kod 1106, 1080, 1064 i 1040 cm^{-1} . Autori su ovu strukturu pripisali strukturi cikličkog polisilsesquiosana niske molekulske mase. Kao posljedica zagrijavanja uzorka u

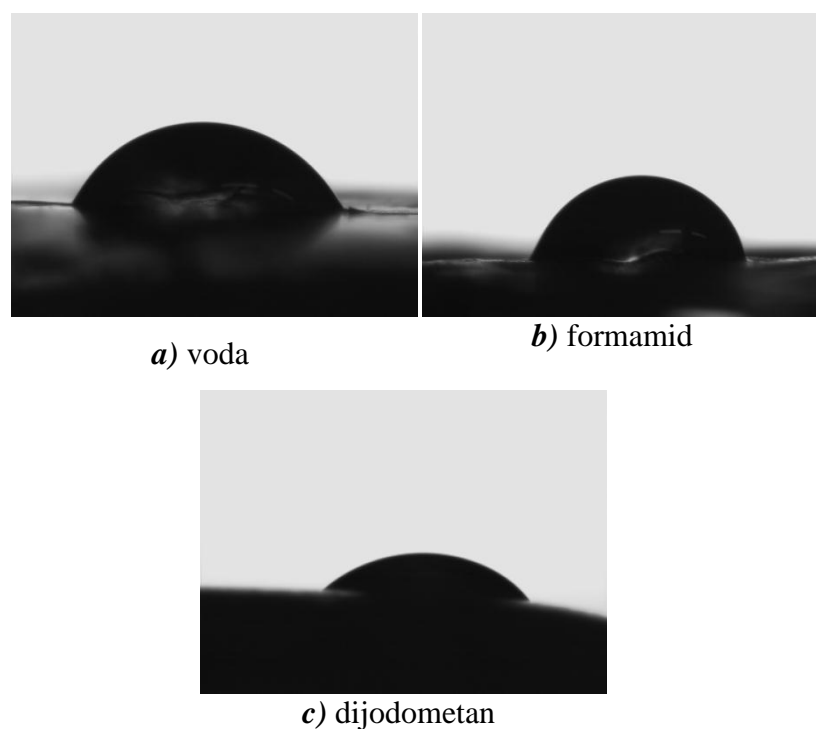
FTIR-ATR spektru uočavaju se razdvojene vrpce kod 1127 i 1040 cm^{-1} , slično kao kod APTES krutog uzorka silana.

Jednostruka vrpca kod 1128 cm^{-1} i slabo razlučiva vrpca oko 1040 cm^{-1} dobivena u spektru kalcijevog karbonata obrađenog s vinilbenzilaminoetilaminopropiltrimetoksi silanom.¹⁴ Te vrpce autori pripisuju kavezastoj strukturi niskih molekulskih masa. Čini se da je APS tijekom kondenzacije formira policikličke strukture nižih molekulskih masa.¹⁵

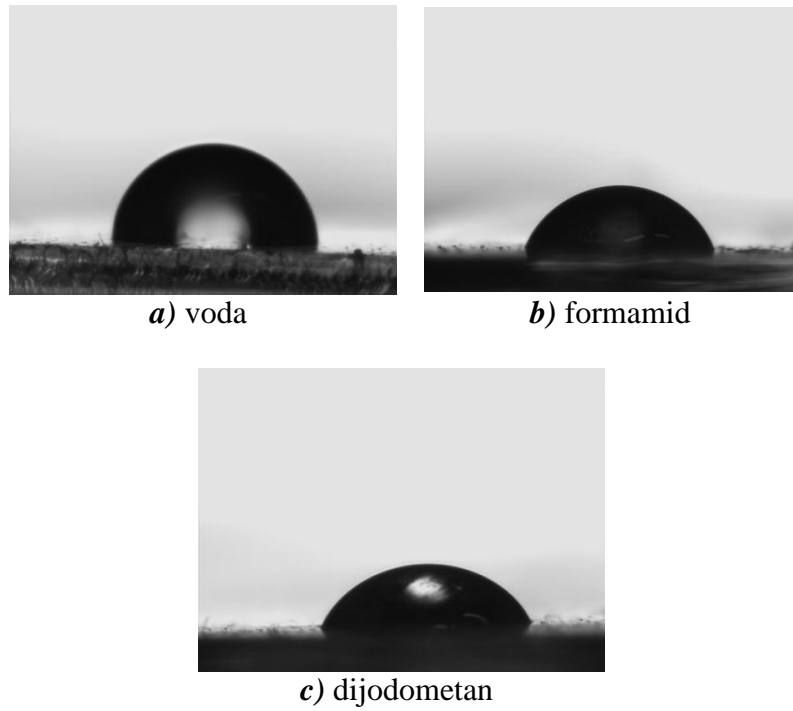
4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA SLOBODNE POVRŠINSKE ENERGIJE

S namjerom da se odrede površinske karakteristike istraživanih silana u nastavku rada provedena su mjerenja kontaktnog kuta na pločicama γ -APTES, γ -MPS i γ -APS silana nakon hidrolize i kondenzacije pri laboratorijskim uvjetima s vodom, formamidom i dijodometanom. Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova poslužile su za proračun slobodne površinske energije prema modelu geometrijske (Owens-Wendt)¹² i harmonijske (Wu)¹² sredine.

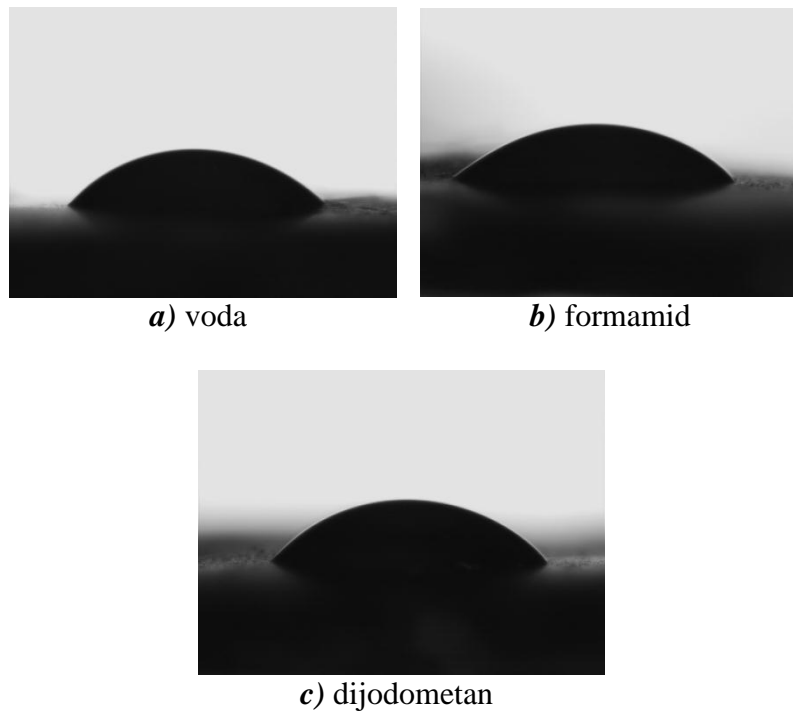
Na slici 40. do 42. i tablici 3. prikazane su kapljice različitih testnih tekućina na površini pločica γ -APTES, γ -MPS i γ -APS silana.



Slika 40. Kapljice na pločici γ -aminopropiltrioksisilan-a (γ -APTES) dobivene mjerenjem kontaktnog kuta



Slika 41. Kapljice na pločici γ -metakirloksipropiltrimetoksisilan-a (γ MPS) dobivene mjerenjem kontaktnog kuta



Slika 42. Kapljice na pločici γ -aminopropiltriolsilana (γ -APS) dobivene mjerenjem kontaktnog kuta

Tablica 3. Kontaktni kutovi dobiveni na pločicama γ -APTES, γ -MPS, γ -APS silana s različitim kapljevina

Silan	Kontaktни kut		
	θ (°)		
	VODA	FA	DIM
γ -APTES	52,75±1,0	40,8±1,6	55,0 ± 1,4
γ -MPS	79,6 ± 2,6	77,1 ± 2,0	44,2 ± 2,0
γ -APS	67,8 ± 0,8	55,2 ± 2.2	53,7 ± 3,0

Vrijednosti kontaktnog kuta s vodom govore o hidrofobnosti odnosno hidrofilnosti površine. Naime, ako je kontaktni kut s vodom manji od 90° tada je površina hidrofilna a ako je kontaktni kut veći od 90° tada je površina hidrofobna.

Niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom ukazuje na jače interakcije između polarne kapljevine (vode) i krute površine, odnosno jaču adheziju vode s krutom površinom. U suprotnom, visoka (viša) vrijednost kontaktnog kuta ukazuje na slabe interakcije između polarne kapljevine i krute površine. Viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom γ -MPS silana u odnosu na γ -APTES i γ -APS silane ukazuje na hidrofobniju prirodu njegove površine, tablica 3. Niže vrijednosti kontaktnog kuta s vodom γ -APTES i γ -APS silana ukazuje na hidrofilnu prirodu njihovih površina.

Primjenom dvoparametarskih modela Owens-Wendt i Wu, proračunate su disperzijska i polarna komponenta slobodne površinske energije, odnosno ukupna površinska energija koja predstavlja sumu ove dvije komponente. U tablici 4. i 5. dane su vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije γ -APTES, γ -MPS, γ -APS silana proračunate prema modelu geometrijske sredine (Owens –Wendt) i modelu harmonijske sredine (Wu).¹²

Tablica 4. Vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije γ -APTES, γ -MPS, γ -APS silana proračunate prema *modelu geometrijske sredine* (Owens –Wendt)

Silan	Slobodna površinska energija,		
	γ (mJ m ⁻²)		
	γ_s^d	γ_s^p	γ
γ -APTES	36,53	16,22	52,75
γ -MPS	29,72	4,35	34,08
γ -APS	29,43	11,15	40,58

Tablica 5. Vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije γ -APTES, γ -MPS, APS silana proračunate prema *modelu harmonijske sredine* (Wu)

Silan	Slobodna površinska energija, γ (mJ m ⁻²)		
	γ_s^d	γ_s^p	γ
γ -APTES	36,12	19,80	55,93
γ -MPS	32,10	5,95	38,04
γ -APS	30,05	14,33	44,38

Iz dobivenih vrijednosti slobodne površinske energije, tablica 4. i 5., vidljivo je da γ -MPS silan ima najnižu dok γ -APTES silan ima najvišu vrijednosti polarne komponente slobodne površinske energije. Prema vrijednostima ukupne površinske energije i polarne komponente ispitivani silani imaju slijed γ -APTES < γ -APS < γ -MPS dok je prema vrijednostima disperzijske komponente slijed γ -APTES < γ -MPS < γ -APS.

Evidentno je da sva tri silana imaju sličan doprinos disperzijskih sila koje su univerzalne prirode, dok se njihove polarne komponente značajno razlikuju. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da γ -APTES i γ -APS silani imaju značajan doprinos polarnih sila u odnosu na γ -MPS što ukazuje na mogućnost uspostavljanja značajnih polarnih interakcija.

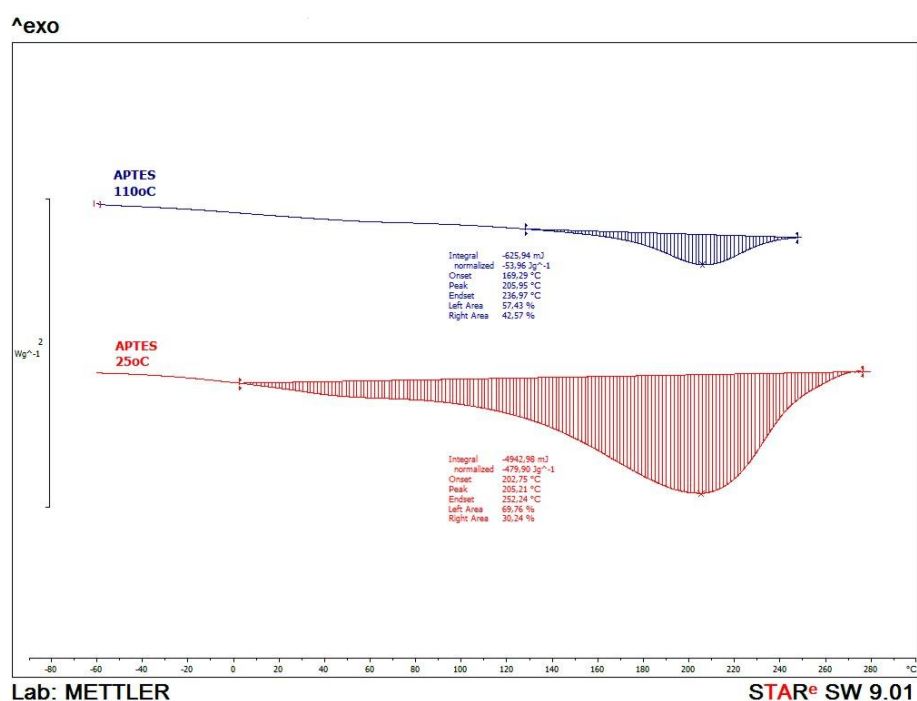
Niža polarnost uz nižu vrijednost površinske energije γ -MPS silana ukazuje na mogućnost uspostavljanja slabijih interakcija s polarnim površinama za razliku od γ -APTES i γ -APS koji imaju veću sklonost prema polarnim površinama. Razlike slobodnih površinskih energija posljedica su razlika u strukturi, odnosno prisutne NH₂ skupine u amino silanima značajno doprinose porastu polarne komponente slobodne površinske energije dok je karbonilna C=O skupina koja karakterizira γ -MPS manje polarna.

Vrijednosti disperzijske, polarne i ukupne slobodne površinske energije ispitivanih silana proračunate primjenom Wu-ovog modela, nešto su više nego one proračunate Owens Wendt modelom, tablica 5.

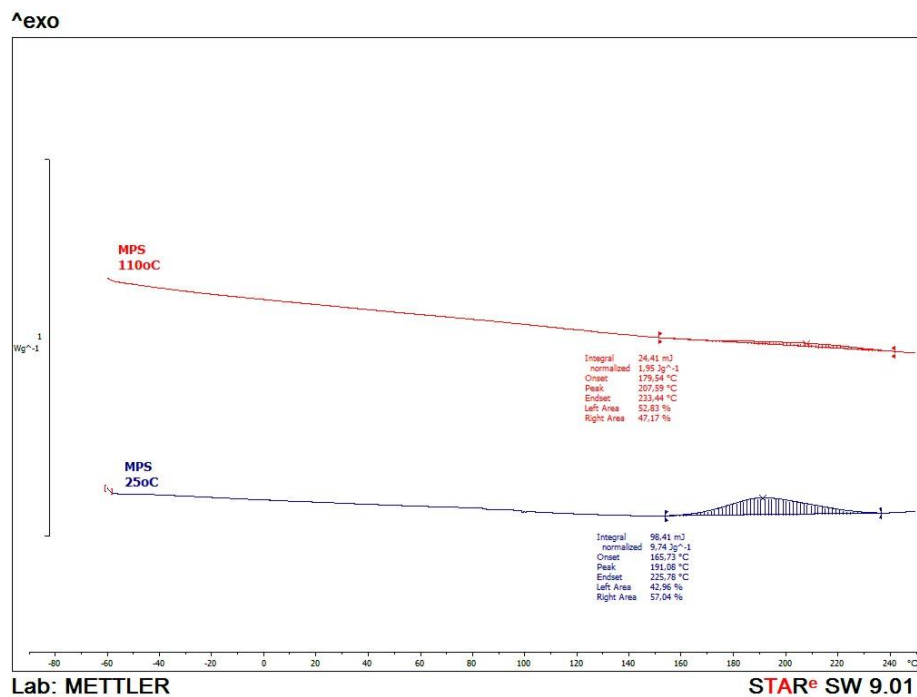
4.3. REZULTATI DSC ANALIZE

U nastavku rada provedena su ispitivanja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom na pločicama nakon kondenzacije u laboratorijskim uvjetima 7 dana i nakon kondenzacije kod 110°C.

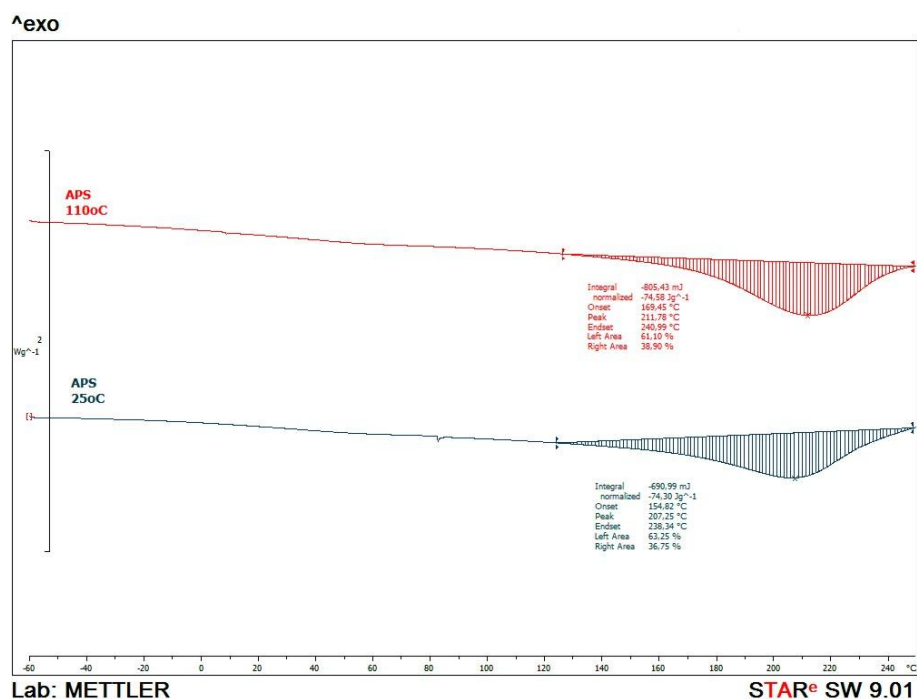
Na slici 43. – 45. prikazani su usporedni DSC termogrami γ -APTS, γ -MPS γ -APS silana nakon kondenzacije pri 25°C (7 dana) i nakon kondenzacije zagrijavanjem pri 110°C (2 sata), a vrijednosti temperatura i entalpija koje odgovaraju dehidraciji i kondenzaciji silana dane su u tablici 6.



Slika 43. Usporedni DSC termogrami γ -APTES silana nakon hidrolize i kondenzacije pri 25°C (7 dana) i 110°C (2 sata)



Slika 44. Usporedni DSC termogrami γ -MPS silana nakon hidrolize i kondenzacije pri 25°C (7 dana) i 110°C (2 sata)



Slika 45. Usporedni DSC termogrami γ -APS silana nakon hidrolize i kondenzacije pri 25°C (7 dana) i 110°C (2 sata)

Tablica 6. Vrijednosti temperatura maksimuma i promjene entalpije očitane iz DSC termograma γ -APTES, γ -MPS i γ -APS silana nakon hidrolize i kondenzacije pri 25°C (7 dana) i 110°C (2 sata)

Silan	25°C		110°C	
	T (°C)	$\Delta H (Jg^{-1})$	T (°C)	$\Delta H (Jg^{-1})$
γ -APTES	205,21	479,90	205,95	53,96
γ -MPS	191,08	9,74	207,59	1,95
γ -APS	207,33	74,30	211,78	74,58

Iz rezultata je vidljivo da se vrijednost temperature dehidracije/kondenzacije γ -APTES silana nakon hidrolize i kondenzacije pri 25°C (7 dana) i 110°C (2 sata) ne mijenja značajno dok se vrijednost entalpije značajno smanjuje nakon hidrolize i kondenzacije pri 110°C (2 sata), tablica 6. To ukazuje na porast brzine reakcije kondenzacije γ -APTES silana djelovanjem povišene temperature.

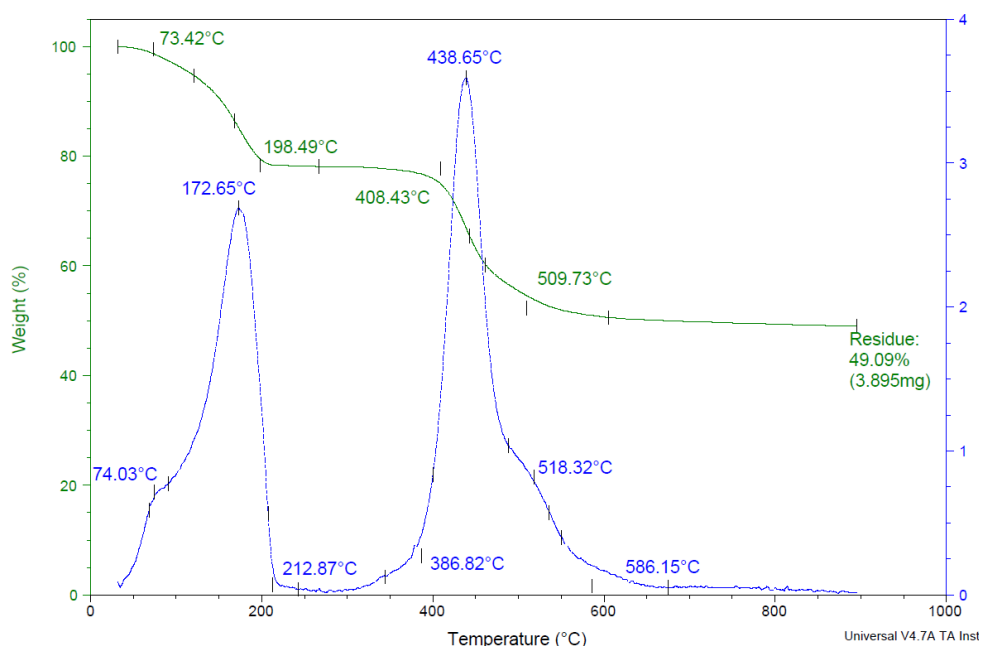
Vrijednost temperature dehidracije/kondenzacije γ -MPS silana nakon tretmana kod 110°C pomiče se prema višoj vrijednosti a entalpija se značajno smanjuje, što ukazuje na značajan porast brzine kondenzacije, tablica 6.

Kod γ -APS silana tretmanom na 110°C vrijednost temperature dehidracije/kondenzacije se pomiče prema višoj vrijednosti dok se entalpija ne mijenja značajno. Dobiveni rezultat ukazuje na sporiju reakciju kondenzacije γ -APS silana.

Dobiveni rezultati ukazuju na značajne razlike brzine reakcije hidrolize i kondenzacije istraživanih silana. Pri sobnoj temperaturi tj. u laboratorijskim uvjetima niti jedan silan ne kondenzira potpuno. Pri 110°C γ -MPS gotovo potpuno kondenzira dok kod γ -APTES preostaje manji dio nekondenziranog a kod γ -APS silana značajan udio nekondenziranog silana. Ovi rezultati ukazuju na mogućnost da se tijekom kondenzacije γ -MPS stvaraju stabilne visokomolekulske strukture dok se tijekom reakcije kondenzacije γ -APTES stvara ljestvičasta struktura visokih molekulnih masa a tijekom kondenzacije γ -APS silana stvaraju oligomerne strukture. Dobiveni rezultati su u skladu s FTIR-ATR rezultatima. Vidljivo je da tretman pri povišenoj temperaturi nema utjecaj na brzinu kondenzacije γ -APS silana dok je najznačajniji utjecaj povišene temperature vidljiv kod γ -MPS silana.

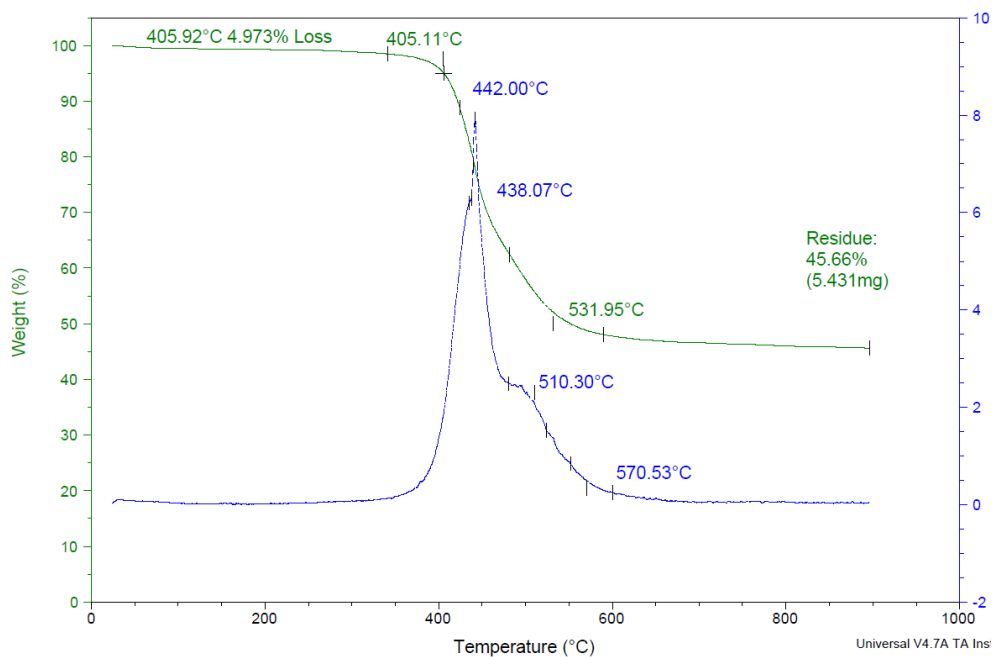
4.4. REZULTATI TGA ANALIZE

Ispitivanja toplinske stabilnosti γ -APTES, γ -MPS i γ -APS provedena su termogravimetrijskom analizom. Na slikama 46. – 48. prikazane su TG i DTG krivulje γ -APTES, γ -MPS i γ -APS silana.



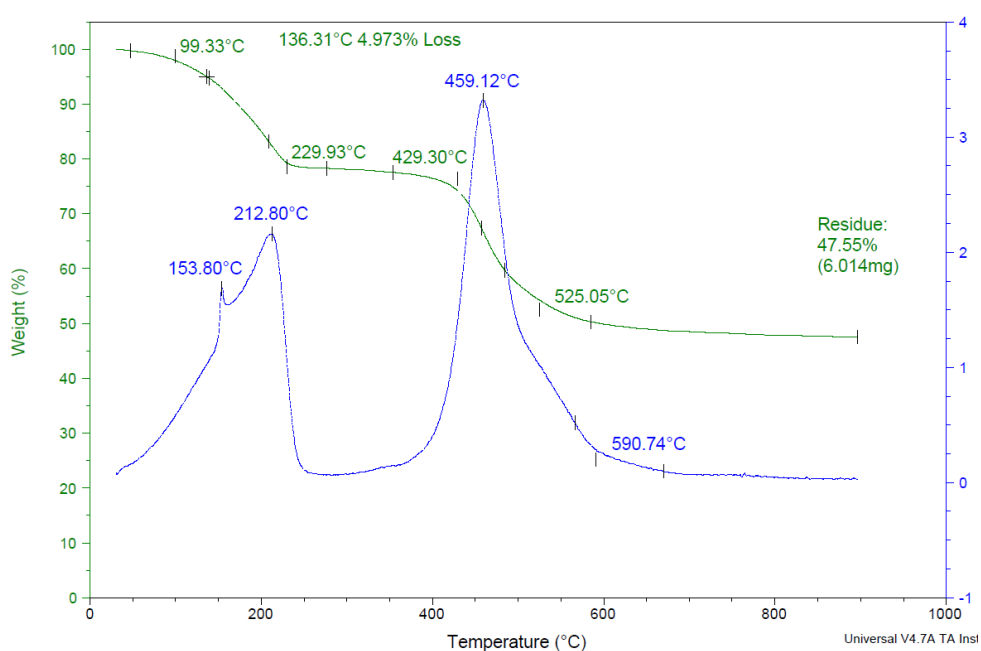
Slika 46. TG i DTG krivulja γ -APTES silana nakon hidrolize i kondenzacije pri 25°C

Razgradnja γ -APTES silana odvija se u dva razgradna stupnja, slika 46. Prvi stupanj do temperature oko 180°C odgovara isparavanju fizikalno adsorbirane vode. Daljnji gubitak mase u drugom stupnju između 180°C i 600°C povezan je s razgradnjom organskih skupina i kondenzacijom silanolnih skupina (dehidroksilacija).¹⁸ Prvi razgradni stupanj γ -APTES odvija se u području temperatura od oko 73°C do 198°C a gubitak mase iznosi oko 20%, što ukazuje na značajnu količinu adsorbirane vode. U drugom stupnju koji se odvija u području temperatura od 198 do oko 510°C gubitak mase iznosi oko 30%. Ostatni dio mase nakon zagrijavanja do 900°C iznosi 49,09%. Dakle, razgradnjom γ -APTES silana gubitak mase koji se odnosi na isparavanje vode i kondenzaciju silanolnih skupina (i razgradnju organskih skupina) iznosi oko 50% ukupne mase.

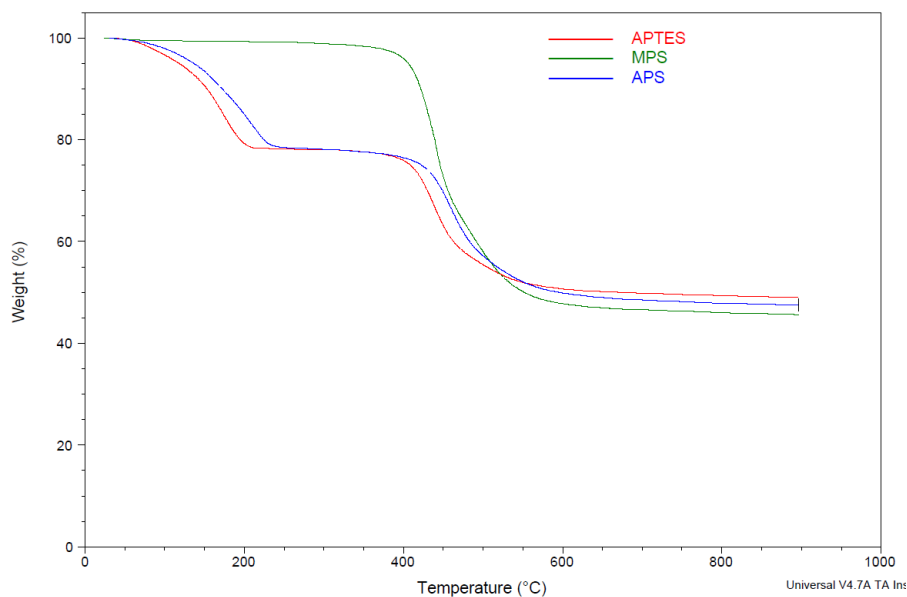


Slika 47. TG i DTG krivulja γ -MPS silana nakon hidrolize i kondenzacije pri 25°C

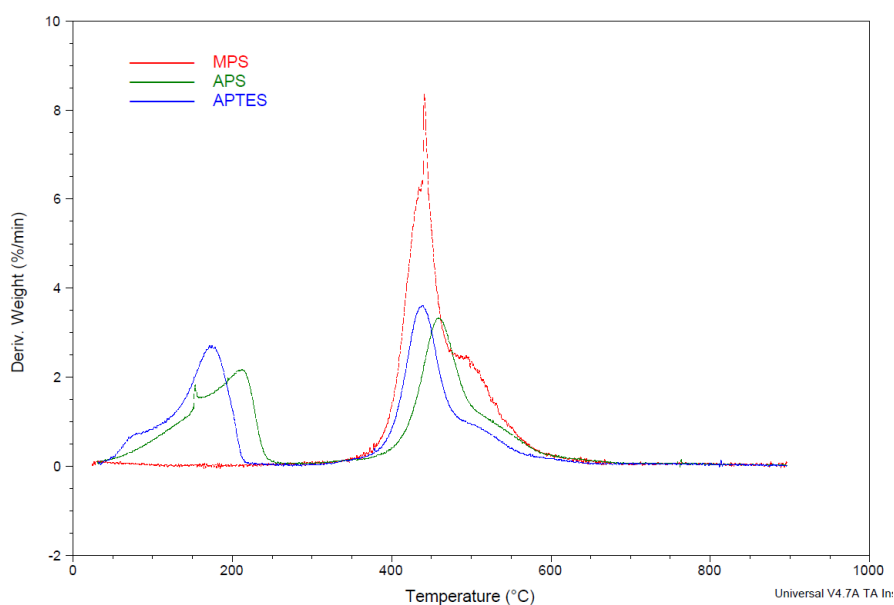
Razgradnja γ -MPS silana odvija se u jednom stupnju, slika 47. u području temperatura od oko 400°C do 530°C. U tom stupnju gubitak mase iznosi gotovo 50% što ukazuje na veći udio razgrađene organske komponente i kondenzacije silanolnih skupina odnosno dehidroksilacije.¹⁶



Slika 48. TG i DTG krivulja γ -APS silana nakon hidrolize i kondenzacije pri 25°C



Slika 49. Usporedne TG krivulje γ -APTES, γ -MPS i γ -APS



Slika 50. Usporedne TG krivulje γ -APTES, γ -MPS i γ -APS

Razgradnja γ -APS silana također se odvija u dva stupnja. Prvi razgradni stupanj γ -APS odvija se u području temperatura od oko 100°C do 230°C a gubitak mase iznosi oko 25%, što ukazuje na značajnu količinu adsorbirane vode. U drugom stupnju koji se odvija u području temperatura od 230 do oko 530°C gubitak mase iznosi oko 20%. Ostatni dio mase nakon zagrijavanja do 900°C iznosi 47,55%. U odnosu na γ -APTES silan gubitak mase u 2. stupnju koji odgovara razgradnji organskih skupina i kondenzaciji silana je manji kod γ -APS silan.

Dakle, razgradnjom γ -APTES silana gubitak mase koji se odnosi na isparavanje vode i kondenzaciju silanolnih skupina (i razgradnju organskih skupina) iznosi oko 50% ukupne mase.

Na slikama 49. i 50. prikazane su usporedne TG i DTG krivulje sva tri silana. Vidljivo je da najveći udio kondenziranih silanolnih skupina ima γ -MPS, zatim γ -APTES pa γ -APS. Ovi rezultati ukazuju na razlike u strukturi nastalih siloksanskih veza i različitoj brzini kondenzacije pojedinog silana. Iz navedenog se može pretpostaviti da je najveća brzina kondenzacije kod γ -MPS silana pri čemu nastaju strukture niske molekulske mase a zatim slijedi γ -APTES pa γ -APS. Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s DSC analizom gdje je utvrđeno da se nakon zagrijavanja na 110°C kod γ -MPS značajno smanjuje entalpija koja odgovara dehidroksilaciji / kondenzaciji silanolnih skupina.

5. ZAKLJUČCI

- FTIR-ATR spektroskopijom utvrđene su značajne razlike u strukturi γ -APTES, γ -MPS i γ -APS hidroliziranih i kondenziranih silana
- γ -APTES formira ljestvičastu strukturu visokih molekulskih masa, dok γ -MPS formira cikličku strukturu niske molekulske mase a γ -APS kavezastu strukturu niskih molekulskih masa
- Mjerenja kontaktnog kuta ukazuju na visoku polarnost površine γ -APTES i γ -APS silana što je posljedica prisutnih polarnih amino skupina u strukturi
- DSC analiza ukazuje na značajne razlike u brzini kondenzacije ovisno o strukturi silana
- TGA analiza je pokazala da se razgradnja amino silana odvija u dva stupnja uz značajan udio adsorbirane vode dok se γ -MPS razgrađuje u jednom stupnju i znatno je toplinski stabilniji

6. LITERATURA

1. <https://www.dowcorning.com/content/publishedlit/Chapter19.pdf> (pristup: 28.04.2016)
2. <https://www.byk.com/en/additives/product-groups/adhesion-promoters-coupling-agents.html> (pristup: 28.04.2016)
3. Organometallic coupling agent, <http://www.capatue.com/english/> (pristup: 28.04.2016)
4. Gelest Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries (www.gelest.com) 2004, str. 1-48.
5. Silane coupling agent, Advanced Polymer, Inc. 63 2011, str. 1-7.
6. http://www.ccl.net/cca/documents/MacMillan_Papers/adhesion.pdf (pristup: 27.04.2016)
7. Gökhun Yilmaz, Effects of titanate coupling agents on low density polyethylene and polypropylene blends and composites, Middle East Technical University, 2008, str. 1-121.
8. S. L. Blagojević, Inženjerstvo površina, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, str. 24.
9. ATR Theory and Applications, www.piketech.com, (pristup: 27.06.2016.)
10. P. Y. Žitinski Eliás, T. Tomašegović, Djelovanje razvijaača na vlaženje slobodnih površina ofsetnih tiskovnih formi, Grafički fakultet, Zagreb, 2009., 11-12.
11. www.biolinscientific.com (pristup: 2.06.2016.)
12. M. K. Chaudhury: Surface free energies of alkylsiloxane monolayers supported on elastomeric polydimethylsiloxanes, in K. L. Mittal (Ed.): Contact angle, Wettability and Adhesion, VSP, Utrecht, 1993, str. 691 – 697
13. T. H. Grgurić, Struktura i svojstva materijala, Interna skripta, str. 24-26.
14. P. J. Haines, Thermal methods of analysis, principles, applications and problems, Blackie academic & professional, Oxford, 1995.
15. T. Kovačić, B. Andričić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
16. Demijen, Z.; Pukanszky, B.; Foldes, E.; Nagy, J.; J. Colloid Interface Sci. 1997,190, 427.
17. Z. Wu, H. Xiang, T. Kim, M.-S. Chun i K. Lee, Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane. Journal of Colloidal and Interface Science, 304 (2006) 119-124.

ŽIVOTOPIS

Petra Štefanec, rođena je 27. svibnja 1993. godine u Osijeku. Osnovnu školu „Dobriša Cesarić“ završava 2008. godine, te potom upisuje Medicinsku školu Osijek, smjer Zdravstveno-laboratorijski tehničar, gdje je maturirala 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Tijekom treće godine studija odrađuje praksu u trajanju od mjesec dana u Pliva Hrvatska d.o.o., Istraživanje i razvoj - Analiza metala iz katalizatora.