

# Svojstva i primjena prirodnih adheziva

---

Milardović, Irena

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:389681>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Irena Milardović

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Irena Milardović

**SVOJSTVA I PRIMJENA PRIRODNIH ADHEZIVA**

**ZAVRŠNI RAD**

Mentor: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Komentor: dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić, znanstveni suradnik

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2020.

## Svojstva i primjena prirodnih adheziva

### SAŽETAK

Pojam adheziva poznat je još od davnina, a upravo su prvi primjenjivi adhezivi bili prirodnog podrijetla, podrazumijevajući sve adhezive na biljnoj i životinjskoj bazi te prirodne gume. Njihova pristupačna cijena i dobra kvaliteta i danas omogućuje široku primjenu, ponajviše u drvenoj i prehrambenoj industriji gdje se najviše cijeni njihovo prirodno podrijetlo.

U ovome je radu dan pregled prirodnih adheziva biljnog i životinjskog podrijetla te su ispitana svojstva četiri vrste prirodnih adheziva. Šelak i goveđe tutkalo adhezivi su životinjskog podrijetla a svoju primjenu nalaze u drvenoj industriji i proizvodnji papira, dok su karnauba vosak i guma arabica adhezivi biljnog podrijetla, a svoju primjenu nalaze u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji kao zgušnjivači i emulgatori.

Na uzorcima prirodnih adheziva provedena su ispitivanja topljivosti u različitim otapalima te su ispitana površinska svojstva mjerenjem kontaktnog kuta na filmovima dobivenim iz otopine adheziva. Strukturna svojstva adheziva ispitana su primjenom FTIR-ATR spektroskopije, a toplinska svojstva primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA).

Ispitivanja su pokazala značajne razlike između životinjskih i biljnih adheziva. DSC tehnikom utvrđeno je da su goveđe tutkalo i karnauba vosak semikristalne strukture, dok su šelak i guma arabica amorfne strukture. TGA analizom utvrđeno je da se karnauba vosak razgrađuje u jednom stupnju, dok se šelak, goveđe tutkalo i guma arabica razgrađuju u dva ili više stupnja.

**Ključne riječi:** prirodni adhezivi, topljivost, kontaktni kut, staklište, toplinska svojstva

## **Properties and application of natural adhesives**

### **ABSTRACT**

The term of adhesive has been known since ancient times and the first applicable adhesives were of natural origin, including all plant and animal-based adhesives and natural rubbers. Their affordable price and good quality still enable wide application, especially in wood and food industry where the most valuable worth is their natural origin.

In this paper, an overview of natural adhesives of plant and animal origin is given, and the properties of four types of natural adhesives are examined. Shellac and bone glue are animal-based adhesives which are used in wood and paper industries, while carnauba wax and gum arabic are plant-based adhesives which are used in food and pharmaceutical industries as thickeners and emulsifiers.

Solubility tests in different solvents were performed on samples of natural adhesives, and surface properties were examined by measuring the contact angle on films obtained from the adhesive solution. The structural properties were examined by using FTIR-ATR spectroscopy, and thermal properties by using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

The results have shown significant differences between animal and plant-based adhesives. The DSC method determined that bone glue and carnauba wax have semicrystalline structure, while shellac and gum arabic have amorphous structure. TGA analysis found that carnauba wax decomposes in one stage, while shellac, bone glue and gum arabic decompose in two or more stages.

**Key words:** natural adhesives, solubility, contact angle, glass transition temperature, thermal properties

*Srdačno zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc. Mireli Leskovic na stručnom vodstvu, susretljivosti, razumijevanju i strpljenju tijekom izrade ovoga rada.*

*Najljepše hvala komentorici dr. sc. Zrinki Buhin Šturlić na uloženom vremenu, nesebičnoj pomoći i svim savjetima koji su uvelike pomogli u izradi ovoga rada.*

*Zahvaljujem se svojim kolegicama i kolegama na svim druženjima i životnim savjetima koji su učinili moje studiranje zabavnim i bezbolnim. Posebno hvala Mislavu na svakom motivacijskom govoru i glasu razuma našeg dinamičnog dua.*

*Zahvaljujem se svim bivšim i sadašnjim članovima Studentske sekcije HDKI-ja uz koje sam provela nezaboravne trenutke i koji su me naučili odgovornosti i organizaciji.*

*I za kraj, neizmjereno hvala mojim roditeljima i sestrama koji su bili uz mene tijekom cijelog studija, podržavali me i gurali dalje. Sve što sam postigla do sada ne bi bilo moguće bez vas.*

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. ADHEZIJA.....	2
2.2. PODJELA ADHEZIVA .....	5
2.3. PRIRODNI ADHEZIVI.....	7
2.3.1. ŠELAK .....	8
2.3.2. GOVEĐE TUTKALO.....	8
2.3.3. KARNAUBA VOSAK.....	9
2.3.4. GUMA ARABICA.....	9
2.4. POVRŠINSKE METODE.....	10
2.4.1. MJERENJE KONTAKTNOG KUTA.....	10
2.4.2. FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJA .....	12
2.5. TOPLINSKE METODE.....	15
2.5.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC).....	15
2.5.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA).....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
3.1. MATERIJALI I PRIPRAVA UZORAKA .....	21
3.2. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE .....	22
3.2.1. MJERENJE KONTAKTNOG KUTA.....	22
3.2.2. FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJA .....	23
3.2.3. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC).....	23
3.2.4. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA).....	24
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	25
4.1. KARAKTERIZACIJA POVRŠINE.....	25
4.1.1. REZULTATI ODREĐIVANJA TOPLJIVOSTI .....	25
4.1.2. REZULTATI MJERENJA KONTAKTNOG KUTA .....	26
4.1.3. REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE.....	28
4.2. TOPLINSKA SVOJSTVA.....	32
4.2.1. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE.....	32
4.2.2. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE.....	34
5. ZAKLJUČAK .....	38
6. POPIS SIMBOLA .....	39
7. LITERATURA.....	40

## 1. UVOD

Adhezivi su tvari koji se nanose na površinu nekog odabranog materijala u svrhu njihovog spajanja pomoću valentnih sila te nemogućnosti ponovnog razdvajanja. Adhezija ili lijepljenje predstavlja jednu od najznačajnijih i najstarijih metoda spajanja materijala koji je poznat čovječanstvu još od kamenog doba. Do 20. stoljeća sastav adheziva temeljio se isključivo na biljnom ili životinjskom podrijetlu, a s vremenom se ovaj oblik spajanja materijala sve više razvijao, naročito napretkom organske kemije i povećanom potražnjom za adhezivima. Kemija polimera i adheziva paralelno se razvijala s prvim sintetičkim adhezivima kao što su fenol-formaldehidne smole i kazein, a sve je započelo nakon Prvog svjetskog rata. Brzi razvoj industrije u 21. stoljeću pogodovao je naglom razvoju adheziva, a prvi adhezivi koji nalaze industrijsku primjenu bili su na osnovi čistih, a zatim i visokomolekulskih prirodnih spojeva kao što su proteini i ugljikohidrati (glutinski materijali, škrob, dekstrin, prirodni kaučuk, acetilceluloza i nitroceluloza). Iako postoje i drugi načini spajanja materijala, lijepljenje je čest odabir upravo radi svoje ekonomičnosti te niza tehničkih prednosti: adhezivi čuvaju strukturu materijala koje spajaju (ne dolazi do razaranja) te je raspodjela naprezanja jednolična; slijepljeni spojevi često imaju povoljna aerodinamička svojstva te time omogućuju brtvljenje čitave površine spoja i zaštitu od korozije. Premda lijepljenje djeluje kao jednostavan i efikasan proces, često je potreban kompleksni predtretman površine materijala prije lijepljenja ili određene mjere sigurnosti što značajno poskupljuje cijeli mehanizam lijepljenja.

U prirodi nalazimo brojne pokazatelje adhezije, primjerice tvrdo proteinsko ljepilo pomoću kojeg se školjkaši drže za brodsko dno ili kapljice ljepila kojim biljke mesožderke love svoj plijen. Prirodni adhezivi poput škroba, dekstrina, kazeina i prirodne gume često se koriste u mnogim industrijama, a naročito u prehrambenoj i drvenoj. Međutim, sintetički su adhezivi primjenjiviji i time popularniji odabir od prirodnih; djeluju kao modulatori prirodnih materijala te kao aditivi visoke čvrstoće koji su otporni na vlagu i koji se lako mogu proizvesti u mnogim korisnim oblicima<sup>1</sup>. U današnje vrijeme, industrija i znanost sve se više okreću ekološkoj proizvodnji i očuvanju okoliša, stoga su prirodni adhezivi svakako poželjniji izbor; prvenstveno radi svog sastava te ekološkog pakiranja, a prihvatljiva cijena proizvodnje zasigurno ide u korist proizvođačima i potrošačima.

U ovome radu dan je pregled prirodnih adheziva, dvaju biljnog podrijetla i dvaju životinjskog podrijetla, a u eksperimentalnom dijelu ispitana su njihova strukturna, toplinska i površinska svojstva.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. ADHEZIJA

Adhezija se odnosi na stanje u kojem se dva različita materijala drže zajedno pomoću bliskog međufaznog kontakta kojim se postiže prijenos mehaničke sile po cijeloj dodirnoj površini. Međufazne sile koje se najčešće javljaju uslijed lijepljenja su van der Waalove privlačne sile, vodikove veze ili elektrostatsko privlačenje, a osim međufaznih sila mehaničku čvrstoću određuju i mehanička svojstva materijala. Postoje dvije bitne metode lijepljenja pomoću adhezije: strukturno i nestrukturno lijepljenje. Strukturno lijepljenje se koristi prilikom spajanja materijala gdje adheziv podnosi vrlo visoka naprezanja, sve do njihove točke popuštanja. Strukturne adhezivne veze moraju prenositi naprezanje bez gubitka integriteta u granicama dizajna te je poželjno da su dugotrajne, a njihovo bitno obilježje jest smična čvrstoća veća od 7 MPa, uz značajnu otpornost na starenje. Nadalje, nestrukturni adhezivi ne zahtijevaju podnošenje značajnih opterećenja, već se koriste isključivo za povezivanje lakših materijala, a primjeri nestrukturnih adheziva su trake osjetljive na pritisak te ljepila koja se koriste kod pakiranja različitih ambalaža<sup>2</sup>.

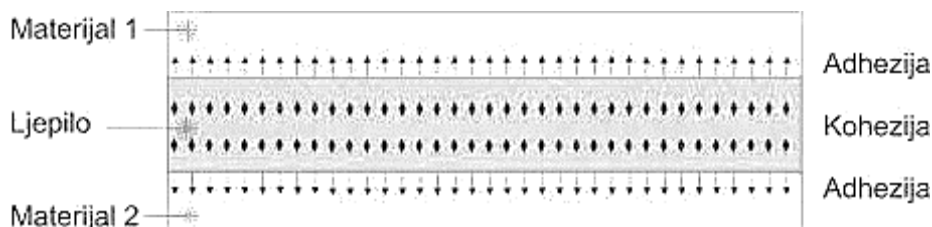
Ostali pojmovi koji se koriste u znanosti o adheziji su adheziv, supstrati (adherendi) i kohezija.

**Adheziv** je tvar koja povezuje dva materijala i sprječava njihovo razdvajanje (Kinloch, 1986). Predstavlja opći pojam koji uključuje ljepilo, cement, kitove, paste itd.

**Supstrati** (adherendi) predstavljaju podloge, odnosno materijale koji se međusobno spajaju adhezivom.

**Kohezija** je stanje u kojem se čestice neke tvari drže zajedno pomoću primarnih i sekundarnih valentnih sila<sup>1</sup>.

Na slici 1. prikazana je cjelina nastala primjenom adheziva na supstrat.



Slika 1. Slijepljeni spoj; adhezija i kohezija<sup>3</sup>

Adhezija se ostvaruje na način da se adheziv nanosi na površinu materijala (supstrata) koje treba spojiti. Nakon određenog vremena uspostavlja se kontakt tih površina pod tlakom, koji se održava do očvršćivanja adheziva. Kvaliteta adhezije ovisi o propisno izvedenom kvašenju supstrata adhezivom i dovoljnom vremenu kontakta dviju premazanih površina, kako bi se pore i udubljenja u potpunosti ispunili adhezivom i osiguralo njegovo očvršćivanje. Ove uvjete najbolje ispunjavaju adhezivi otopljeni u otapalima<sup>4</sup>.

Nadalje, napetost površine predstavlja direktnu mjeru intermolekulnih sila, za što su odgovorne kohezijske sile između molekula kapljevine koje djeluju između susjednih atoma. Dakle, kohezijske sile su rezultat intermolekularnog privlačenja jednakih molekula, dok su adhezijske sile rezultat intermolekularnog privlačenja različitih molekula. Kao primjer se navode molekule kapi vode koje se drže zajedno zbog jakih kohezijskih sila na površini, odnosno napetosti površine. Kapilarno djelovanje rezultat je adhezijskih sila i napetosti površine. Spomenute sile rezultat su različitog naboja privlačenja između molekula, a pozitivni dio jedne molekule privlaćiti će negativni dio susjedne molekule. Što su veće razlike između pozitivnog i negativnog naboja i što su molekule bliže jedna drugoj, jače će biti sile privlačenja. Adhezijske ili kohezijske sile mogu se pripisati molekulnim interakcijama kratkog i dugog djelovanja, odnosno djelovanju primarnih i sekundarnih sila<sup>1</sup>.

Općenito se vrste sila koje djeluju na površini mogu podijeliti na van der Waalove sile (fizikalna adsorpcija), vodikove veze (jako polarno privlačenje) te ionske, kovalentne ili koordinativne veze (kemisorpcija). Primarne veze, odnosno molekularne interakcije kratkog djelovanja uključuju kovalentne, ionske i metalne veze. Sekundarne ili van der Waalove sile ipak su nešto važnije u znanosti o adheziji, a to su disperzijske (Londonove) sile koje potječu od unutrašnjeg kretanja elektrona i neovisne su o dipolnom momentu, te polarne (Keesomove) sile koje su rezultat orijentacije permanentnih električnih dipola i indukcijskog utjecaja permanentnih dipola na polarizabilne molekule. Disperzijske sile obično su slabije od polarnih sila, univerzalne su i prisutne su u svim materijalima i tvarima<sup>1</sup>.

Postoji nekoliko teorija adhezije koje se zasnivaju na adsorpciji, mehaničkom blokiranju, difuziji, elektrostatskim interakcijama i slabo-vezujućim slojevima.

#### a) ADSORPCIJSKA TEORIJA ADHEZIJE

Adsorpcijska teorija adhezije pretpostavlja dovoljno bliski kontakt dviju faza na molekulnom nivou i uspostavljanje interakcija između atoma i molekula na međupovršini dviju faza. Jačina i vrsta veza na međupovršini prvenstveno ovisi o specifičnoj kemijskoj građi komponenata koje su međusobno u kontaktu, kao i o dobrom kvašenju. Dobro kvašenje ostvaruje se prilikom potpunog ispunjavanja svih udubina, šupljina i pukotina adhezivom na površini supstrata, dok je loše kvašenje moguće radi zaostalog zraka ili otapala na površini supstrata, što onemogućava potpuno razlijevanje adheziva. Lošim kvašenjem smanjuje se površina kontakta između dviju faza, a zaostali uklopci zraka predstavljaju dodatna mjesta koncentracije naprezanja na međupovršini, što dovodi do niže čvrstoće slijepljenog spoja. Najvažnije međupovršinske sile su van der Waalsove i Lewisove kiselo-bazne interakcije<sup>1</sup>.

#### b) MEHANIČKA TEORIJA ADHEZIJE

Mehanička teorija adhezije pretpostavlja mehaničku povezanost jedne faze s drugom zbog hrapavosti površine i prisutnosti mikropora, što značajno utječe na čvrstoću slijepljenog spoja. Za mehaničku teoriju vrijede činjenice da je primjenjiva u situacijama gdje su supstrati nepropusni za adheziv, da je površina supstrata obično hrapava i da međufaza može pokazivati učinak “ključ - brava” te da hrapava površina povećava površinu fizikalnog kontakta, a time i čvrstoću slijepljenog spoja. Značajan doprinos mehaničkog blokiranja adheziji dokazan je u poroznim supstratima kao što su drvo, papir i koža, a primjer mehaničke teorije jest obično krpanje guma<sup>1</sup>.

#### c) DIFUZIJSKA TEORIJA ADHEZIJE

Difuzijska teorija pretpostavlja da je adhezija između dvije iste ili različite polimerne faze posljedica međusobne difuzije polimernih molekula kroz međupovršinu, što rezultira stvaranjem međufaze. Teorija uključuje dovoljnu gibljivost makromolekula ili lančanih segmenata te međusobnu topljivost polimera. Uvjet međusobne topljivosti polimera zadovoljen je kada polimeri imaju slične vrijednosti parametara topljivosti. Ovakav način spajanja predstavlja spajanje dva polimerna materijala otapalom ili zavarivanjem, a za lijepljenje se koriste organska otapala poput tetrahidrofurana, acetona, metiletilketona ili adheziva koji sadrže otapalo ili niskomolekulni polimer<sup>1</sup>.

## d) ELEKTROSTATSKA TEORIJA ADHEZIJE

Elektrostatska teorija prvenstveno je predložena za metale, a zasniva se na pretpostavci u kojoj dolazi do prijenosa elektrona između komponenata i stvaranja električnog dvosloja nakon stvaranja kontakta dviju faza, što rezultira elektrostatskim silama koje doprinose ukupnoj jačini spoja između faza. Elektrostatska adhezija intenzivno se koristi u industriji premaza, s time da su polimerne čestice pozitivno nabijene, a dio koji se prevlači premazom je negativno nabijen<sup>1</sup>.

## 2.2. PODJELA ADHEZIVA

Svaki se adheziv sastoji od sljedećih ključnih komponenti; ljepljiva podloga (vezivo), učvršćivač (za termoreaktivne adhezive), otapalo, razrjeđivač, punilo, nosač (pojačivač) i ostali aditivi. Na tržištu postoji velik broj adheziva, stoga ih je korisno organizirati u skupine sa zajedničkim karakteristikama koje će olakšati razumijevanje i korištenje istih. Adhezivi se mogu kategorizirati na više načina, iako niti jedna kategorizacija nije univerzalno priznata. Klasifikacije uključuju izvor, funkciju, kemijski sastav, fizički oblik i primjenu<sup>2</sup>.

Adhezivi se mogu razvrstati u tri kategorije:

- opća podjela adheziva (prema strukturi)
- podjela adheziva prema metodi stvrdnjavanja
- podjela adheziva prema izvoru

### OPĆA PODJELA ADHEZIVA (PREMA STRUKTURI)

- termoreaktivni adhezivi – epoksidi, poliesteri, polimidi, fenoli.
- termoplastični adhezivi – poliamidi, cijanoakrilati, poliakrilati, polivinil acetati.
- elastomerni adhezivi – prirodne gume, silikoni, nitrili, poliuretani.

### PODJELA ADHEZIVA PREMA METODI OTVRDNJAVANJA

#### Jednokomponentni adhezivi

- aktivacija dovođenjem topline – epoksidi, uretani, polimidi.
- aktivacija pomoću svjetla/UV zračenja – akrili, cijanoakrilati, uretani.

- aktivacija dovođenjem vlage - RTV silikoni, cijanoakrilati, uretani.
- aktivacija bez prisutnosti kisika (anaerobi) – adhezivi na bazi akrilata.
- adhezivi osjetljivi na pritisak; ne stvrdnjavaju se – samoljepljujuća traka.

### Dvokomponentni adhezivi

- do otvrdnjavanja dolazi kada se dvije ili više komponenti odabranog adheziva pomiješaju; komponente reagiraju formiranjem umreženih polimernih molekula.

## PODJELA ADHEZIVA PREMA IZVORU

### Sintetička ljepila

- epoksidi
- poliuretani
- cijanoakrilati
- polimidi
- silikoni
- akrili
- poliamidi
- poliakrilati
- polivinil acetati (PVA)
- nitrili
- neopren

### Prirodna ljepila

- životinjsko ljepilo
- kazein
- prirodna guma
- riblje ljepilo
- biljno ljepilo

### 2.3. PRIRODNI ADHEZIVI

Pojam prirodnih adheziva podrazumijeva sve adhezive na životinjskoj i biljnoj bazi te prirodne gume, a česti sastojci prirodnih adheziva uključuju kazein, krv, albumin, kožu, kosti, riblje ljuskice, škrob, smolu, šelak, asfalt, kitozan te anorganske adhezive poput natrijevog silikata. Brzo djeluju, jeftini su, lagani su za korištenje i dugog vijeka, no slabe su čvrstoće. Njihova je primjena, osim anorganskih adheziva, većinom ograničena na industriju papira i drvenu industriju. Većina se otapa u vodi te ujedno koriste vodu kao glavno otapalo, a pakiraju se kao tekućine, disperzije u organskim otapalima ili suhi prašci koji se potom miješaju s vodom<sup>2</sup>. Primjeri i primjena prirodnih adheziva prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Primjeri i primjena prirodnih adheziva<sup>5</sup>

<b>PRIRODNI ADHEZIVI</b>		
<b>podrijetlo</b>	<b>primjeri</b>	<b>primjena</b>
životinjsko	albumin, šelak, pčelinji vosak, goveđe tutkalo	drvena i prehrambena industrija
biljno	guma arabica, tragakant guma, kolofonij	proizvodnja papira, pluta, kartona
ulja i voskovi	karnauba vosak, razna ulja	drvena i metalna industrija
proteini	soja	drvena industrija
ugljikohidrati	škrob, dekstrin	proizvodnja papira
minerali	silikati, fosfati, parafin, jantar	drvena industrija
bitumeni	asfalt	vezivo za ceste, krovove i podove, brtvilo

Najčešće korišteni prirodni adhezivi su škrob i dekstrin koji se dobivaju iz žitarica i korijena pšenice ili kukuruza, a osnovni sastojak je polisaharid koji hidrolizom daje dugačke lance glukoze. Zatim se obično koriste životinjska i biljna ljepila koja se sastoje od proteina dobivenih hidrolizom kolagena ili npr. sojinog brašna, a nerijetko se koriste i prirodne gume koje se dobivaju iz lateksa ili smole iz stabljika i korijena raznih biljaka<sup>2</sup>.

### 2.3.1. ŠELAK

Šelak (slika 2.) je prirodna smola koju luči indijski insekt *Kerria lacca*, domaćin raznih vrsta stabala (najčešće *Butea monosperma* i *Ficus religiosa*) koja rastu na Tajlandu, u Indiji, Kini i Mjanmaru. Ima složeni kemijski sastav koji varira ovisno o vrsti stabla domaćina, vrstama insekata i okolišu; najčešće se radi o smoli (70-80 %), vosku (6-7 %) i obojenim molekulama (4-8 %). U Europi se koristi od kraja 16. stoljeća kao adheziv i materijal za brtvljenje, izoliranje i premazivanje, naročito u izradi glazbenih instrumenata, izoliranju radija te zaštiti vinilnih ploča. Trenutno se najčešće koristi kao premaz za lijekove i prehrambene proizvode, lak za drvene predmete i murale te kao ljepljivo za keramiku, a čak najpoznatiju primjenu nalazi kao sastojak lakova za nokte<sup>6</sup>.



Slika 2. Šelak<sup>7</sup>

### 2.3.2. GOVEĐE TUTKALO

Životinjska ljepljiva su prirodni polimeri na bazi kolagena, koji je glavni sastojak kože, noktiju, vezivnih tkiva, hrskavice i kostiju. Ovisno o podrijetlu i načinu pripreme životinjskih ljepljiva, razlikuju se i njihova kemijska i mehanička svojstva. Goveđe tutkalo ili koštano ljepljivo (slika 3.) dobiva se iz svježih ili ekstrahiranih kostiju, topljivo je u vodi, a najčešće dolazi u obliku praha ili kuglica te se koristi u drvenoj industriji i slikarstvu<sup>8</sup>.



Slika 3. Goveđe tutkalo<sup>9</sup>

### 2.3.3. KARNAUBA VOSAK

Karnauba vosak (slika 4.) je biljni vosak koji se dobiva iz listova stabla karnaube roda *Copernicia cerifera*. Iako stablo karnaube raste i u Africi, vosak se dobiva isključivo u predjelima sjevernog Brazila. Sastoji se od estera dugolančanih alkohola i kiselina te je vrlo cijenjen među ostalim prirodnim voskovima upravo zbog svoje tvrdoće i visoke temperature taljenja koja iznosi oko 85 °C. Iako se u današnje vrijeme uglavnom zamijenio sintetičkim tvarima, karnauba vosak se i dalje se koristi kao sredstvo za poliranje svijeća i tableta, kao zgušnjivač za otapala i ulja te kao učvršćivač za tonere<sup>10</sup>.



Slika 4. Karnauba vosak<sup>11</sup>

### 2.3.4. GUMA ARABICA

Guma arabica (slika 5.) je glavni predstavnik prirodnih biljnih adheziva koji su topljivi u vodi, a dolazi iz stabljike i grana drveta Acacia, prvenstveno rodova *Acacia senegal* i *Acacia seyal*. Radi se o prirodnom hidrokoloиду s izrazito visokim neutralnim ili lagano kiselim arabino-galaktan proteinskim kompleksom koji sadrži kalcij, magnezij i kalij. Većinski sastojak gume arabice čini smjesa polisaharida i glikoproteina što daje svojstva ljepljivosti i vezivanja. Još od drugog tisućljeća prije Krista poznata je Egipćanima koji su je koristili kao adheziv prilikom zamatanja mumija te kao mineralnu boju u pisanju hijeroglifa. Danas pronalazi široku primjenu, ponajprije u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji kao zgušnjivač i emulgator, no važan je sastojak i laka za cipele, ljepljivosti na poštanskim markama i omotnicama te vodenih boja u slikarstvu<sup>12</sup>.



Slika 5. Guma arabica<sup>13</sup>



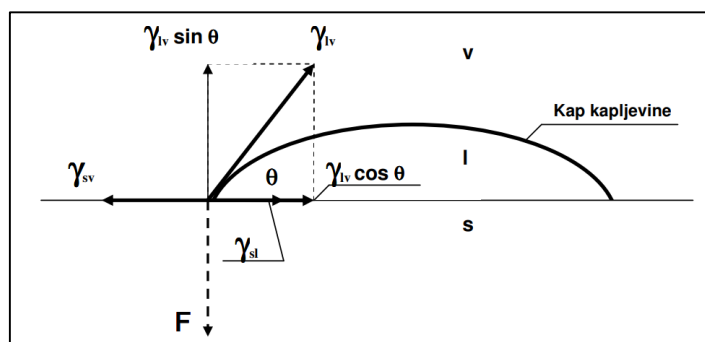
## 2.4. POVRŠINSKE METODE

### 2.4.1. MJERENJE KONTAKTNOG KUTA

Ukoliko kapljevina smjestimo na supstrat, ovisno o njenom afinitetu prema krutini, kapljevina će nastojati ostati u obliku kapljice s ograničenim područjem kontakta ili će se razliti i pokriti krutu površinu. Slobodna energija međupovršine može se pripisati svakoj međupovršini između krutine (S), kapljevine (L) i njenih para (V), stoga postoje tri međupovršine: krutina-kapljevina ( $\gamma_{SL}$ ), krutina-para ( $\gamma_{SV}$ ) i kapljevina-para ( $\gamma_{LV}$ ). Sve tri faze sastaju se u jednoj točki iz koje možemo povući tangentu s rubom kapi i tako dobiti kontaktni kut  $\theta$ , odnosno kut koji zatvara tangenta s površinom krutine. Nadalje, koristeći se mehaničkom definicijom, sila djeluje duž svake međupovršine, a horizontalna ravnotežna sila mora postojati u ravnotežnom stanju s definiranim kontaktnim kutom  $\theta$  koji se mjeri između međupovršine krutina-kapljevina,  $\gamma_{SL}$  i tangente s međupovršinom kapljevina-zrak kroz točku dodira svih triju faza, kako je prikazano na slici 6. i opisano Youngovom jednadžbom<sup>14,15</sup>:

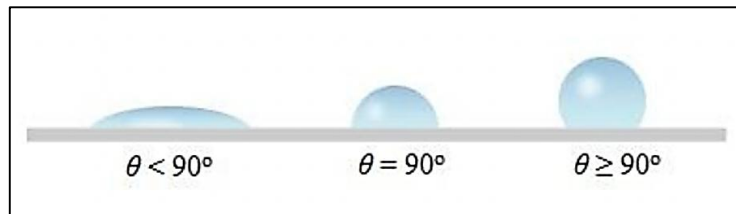
$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Kap tekućine koju naneseemo na krutu površinu širit će se po njoj sve dok ne poprimi ravnotežni oblik uz definirani kut,  $\theta$ . Pri tome će u stanju ravnoteže suma energija na graničnim površinama krutina-kapljevina ( $\gamma_{SL}$ ), kapljevina-zrak ( $\gamma_{LV}$ ) i krutina-zrak ( $\gamma_{SV}$ ) biti jednaka nuli<sup>14</sup>.



Slika 6. Kontaktni kut i sile površinskih napetosti između tri faze<sup>14</sup>

Kada je  $\theta > 0$  kapljevina se ne razlijeva po površini, a kada je  $\theta = 0$  kapljevina potpuno vlaži površinu i spontano se razlijeva preko površine brzinom koja ovisi o različitim faktorima, kao što su viskoznost kapljevine i hrapavost krute površine<sup>14</sup>. Na slici 7. prikazani su primjeri dobrog, lošeg i potpunog vlaženja površine.

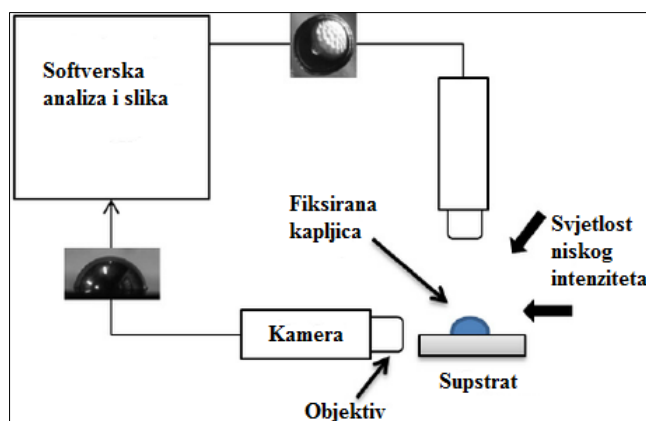


Slika 7. Različiti kontaktni kutovi između kapljice i krute površine<sup>3</sup>

Parametar koji predstavlja mjeru vlaženja naziva se koeficijent vlaženja ( $S$ ) te predstavlja razliku rada adhezije i rada kohezije. Do razlijevanja dolazi kada koeficijent vlaženja poprima pozitivne vrijednosti, tj. veće od 0. Prema Youngovoj jednadžbi, uz uvjet da je kontakti kut =  $0^\circ$  i uz pretpostavku da je ravnotežni pritisak razlijevanja zanemaren, vrijedi kriterij spontanog razlijevanja<sup>16-18</sup>:

$$S \geq W_A - W_C \geq \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

Uređaj koji služi za određivanje kontaktnog kuta naziva se goniometar. Mjerenje se provodi ispitnim kapljevina poznatih vrijednosti slobodne energije površine. Vrijednost slobodne energije površine ispitivanog uzorka dobiva se na osnovi kontaktnog kuta kapi na površini uzorka, poznate vrijednosti slobodne energije površine ispitnih kapljevina i primjene odgovarajućeg matematičkog modela. Goniometar preko video sustava projicira sliku kapljice na zaslon računala i određuje poziciju kapljice s točnošću od  $\pm 1$  mm. Metoda viseće kapi jedna je od metoda mjerenja kontaktnog kuta<sup>19</sup>, a shematski prikaz goniometra prikazan je na slici 8.



Slika 8. Shematski prikaz goniometra<sup>20</sup>

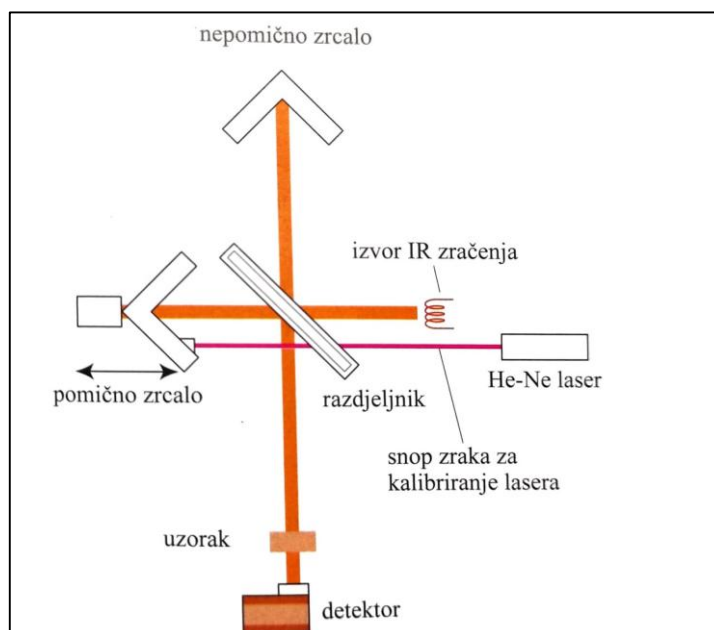
## 2.4.2. FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJA

Infracrveni spektrometar mjeri frekvencije infracrvenoga zračenja koje spoj apsorbira, a njegov princip rada najbolje se opisuje disperzijskim infracrvenom spektrometrom gdje se upotrebljavaju dva snopa zraka – zrak za uzorak koja prolazi kroz ćeliju za uzorak i kontrolna zraka koja prolazi kroz kontrolnu ćeliju s otapalom, a sastoji se i od rotirajućeg zrcala, monokromatora te detektora. Naziv ovog spektrometra proizlazi iz činjenice da dispergira zračenje u niz od svih frekvencija i mjeri ih pojedinačno. Za disperzijske su instrumente potrebne skupa prizma i difrakcijska rešetka, koje moraju biti ručno podešene i redovito kalibrirane. Budući da se mjeri apsorpcija pri jednoj po jednoj frekvenciji u danome vremenu, za disperzijski je instrument potreban jak izvor IR zračenja, a vrijeme snimanja je od 2 do 10 minuta. Takvi disperzijski infracrveni spektrometri zamijenjeni su infracrvenim spektrometrima temeljenima na Fourierovoj transformaciji (FT-IR) koji se koriste interferometrom za dobivanje spektra prikazanim na slici 9. Princip rada FT-IR spektrometra temelji se na prolasku infracrvenog zračenja od izvora do razdjelnika koji je obično načinjen od poliranog KBr-a i namješten pod kutom od 45 °. Dio snopa prolazi kroz razdjelnik, a dio se reflektira pod pravim kutom. Reflektirani snop zračenja dolazi na nepomično zrcalo, dok propušteni snop zračenja dolazi na zrcalo koje se pokreće stalnom brzinom. Snopovi se vraćaju sa zrcala i spajaju u razdjelniku. Snop s pokretnoga zrcala prevaljuje različit put od snopa s nepokretnog zrcala, pa dva snopa interferiraju tvoreći interferogram. Taj interferogram, koji istodobno sadržava sve frekvencije, prolazi kroz ćeliju za uzorak i dolazi do detektora. Za interferogram se kaže da je u vremenskoj domeni i odgovara energiji koja dolazi u detektor tijekom pomicanja zrcala. Standardni računalni algoritam zvan Fourierova transformacija prevodi vremensku domenu u frekvencijsku domenu, čime spektar prikazuje jakosti apsorpcija kao funkciju frekvencije<sup>21</sup>.

Prednost FT-IR spektrometra u usporedbi s disperzijskim instrumentom vidljiva je u nekoliko aspekata:

- osjetljivost je veća jer se istodobno mjere sve frekvencije, a ne snima se apsorpcija pri svakoj pojedinačnoj frekvenciji.
- potrebna je manja energija iz izvora i kraće je vrijeme snimanja (obično od 1 do 2 sekunde). Za nekoliko sekundi može se dobiti nekoliko snimaka koje se zatim uprosječuju kako bi se poboljšao signal.

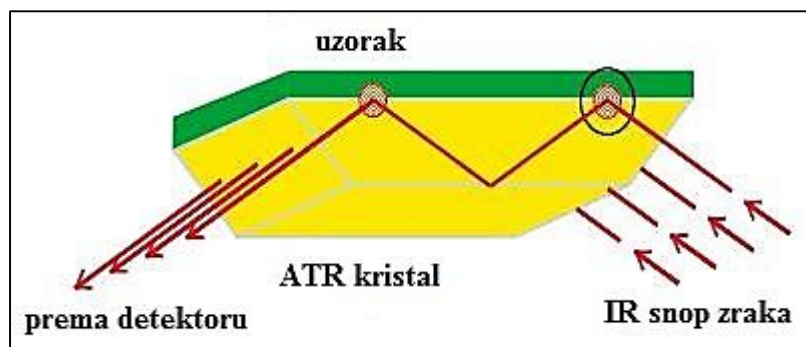
- rezolucija i točnost su povećani jer se uz IR zračenje primjenjuje snop laserskoga zračenja koje kontrolira brzinu pomičnoga zrcala i vremenske intervale za prikupljanje podataka te ima kontrolnu frekvenciju kojom se održava kalibracija spektrometra<sup>21</sup>.



Slika 9. Shema FT-IR spektrometra<sup>21</sup>

ATR (*Attenuated Total Reflectance*) ili prigušena totalna refleksija često se uparuje s FT-IR spektrometrom upravo zbog svoje velike prednosti; mogućnosti mjerenja širokog izbora čvrstih i tekućih uzoraka i to bez kompleksne priprave samog uzorka. Osnovni princip ATR prikazan je na slici 10<sup>22</sup>.

ATR kristal sastoji se od IR transparentnog materijala s visokim indeksom loma te poliranom površinom što je prikazano na slici 10. Infracrvene zrake ulaze u ATR kristal pod kutem od  $45^\circ$  i u potpunosti se reflektiraju na međupovršini kristala i uzorka. Zbog izraženih valnih osobina, svjetlo nije direktno reflektirano na graničnoj površini, već se reflektira u optički manje gušćem uzorku na virtualnom sloju. Frakcija svjetlosnog vala koji stiže u uzorak naziva se kratkotrajan val. Dubina prodiranja ovisi o valnoj duljini, indeksu loma na ATR kristalu i na uzorku te o kutu ulaska snopa zraka. U spektralnim predjelima gdje uzorak apsorbira energiju, kratkotrajan val će se smanjiti. Nakon jedne ili više unutarnjih refleksija, IR zraka izlazi iz ATR kristala i usmjerena je prema IR detektoru<sup>22</sup>.



Slika 10. Osnovni princip ATR-a<sup>22</sup>

Da bi se postigao visoko kvalitetan spektar, moraju biti ispunjeni sljedeći zahtjevi:

- osiguran dobar kontakt između uzorka i ATR kristala, i to kao kratkotrajan val koji prodire samo nekoliko mikrona u uzorak.
- znatno veći indeks loma kristala nego indeks loma uzorka<sup>22</sup>.

Tipične vrijednosti indeksa loma za ATR kristal variraju između 2 i 4, a tipične vrijednosti za organske tvari (npr. polimera) u rasponu su od 1,2 do 1,5. Većina ATR uređaja dizajnirani su kao horizontalni kristali s karakteristikom stezanja kako bi se osigurao dobar kontakt uzorka krutina. Za tekućine i paste, dovoljno je kapnuti kap na kristal i direktno započeti mjerenje. S modernim malim ATR kristalima i snažnim pritiskom može se postići dobar kontakt s uzorcima kao što su elastomeri, fini prašci te staklena vlakna ojačana polimerima ili mineralima. Kristalni materijali koji se koriste u FTIR-ATR spektroskopiji su dijamant, cinkov selenid i germanij. ATR tehnika je napredovala kako bi postala standardna FT-IR tehnika uzorkovanja, pružajući odličnu kvalitetu podataka u kombinaciji s najvišom reproducibilnosti. Glavne prednosti su brže uzorkovanje bez pripreme, dobra ponovljivost ispitivanja te minimalne varijacije rezultata uzrokovane operaterom<sup>22</sup>.

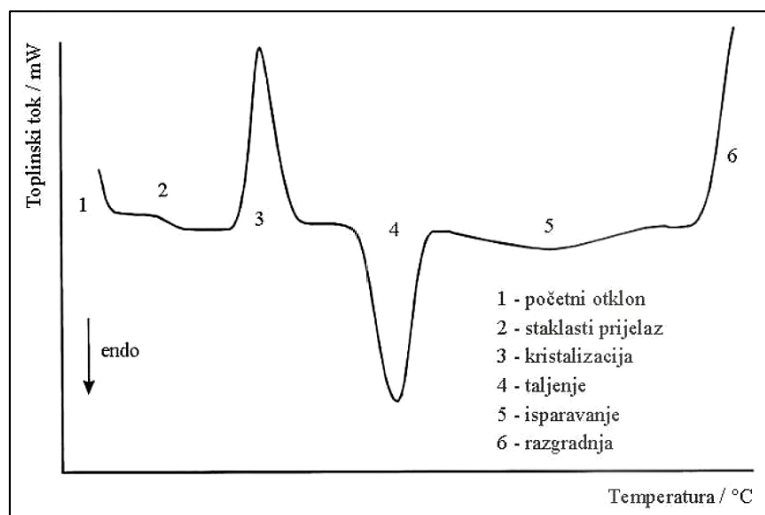
## 2.5. TOPLINSKE METODE

Najčešće upotrebljavane toplinske metode za karakterizaciju materijala su: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termalna analiza (DTA), dinamička mehanička analiza (DMA), termomehanička analiza (TMA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Ove se tehnike primjenjuju u različitim granama industrije i u znanstveno-istraživačkim laboratorijima za ispitivanje materijala<sup>23</sup>.

### 2.5.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je instrumentalna termoanalitička tehnika koja mjeri i karakterizira toplinska svojstva materijala. Radi se o brznoj i ekonomičnoj metodi za čiji su rad potrebne minimalne količine ispitivanog uzorka; svega nekoliko miligrama. Glavni princip toplinske analize DSC-om jest zagrijavanje ili hlađenje uzorka i referentnog materijala programiranom brzinom, a mjeri se razlika dovedene energije u ispitivani i referentni uzorak kao funkcija temperature pri izlaganju kontroliranom temperaturnom programu. Za vrijeme DSC mjerenja ne smije biti temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka ( $\Delta T = 0$ ), stoga je potrebno ostvariti egzotermne ili endotermne uvjete, odnosno dovesti ili odvesti određenu količinu topline. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao što su taljenje i kristalizacija što rezultira s endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (energije) koju je potrebno uzorku dovesti ili odvesti da bi se održala konstantna razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka registrira se kao pik na DSC krivulji, a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet  $C_p$ , promjena specifičnog toplinskog kapaciteta  $\Delta C_p$ , topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije  $\Delta H_c$ ; toplina taljenja  $\Delta H_t$ ), temperature faznih prijelaza (talište  $T_t$ ; staklište  $T_g$ ; kristalište  $T_c$ ) te podaci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji). Kao rezultat analize DSC uređajem dobiva se termogram, a na slici 11. prikazan je opći DSC termogram koji sadrži sve moguće toplinske promjene u ispitivanom uzorku<sup>24</sup>.

Bitno je napomenuti da se kristalizacija i talište primjećuju isključivo kod kristalastih polimernih materijala. Premda će čisto amorfni polimeri pokazivati samo staklasti prijelaz, većina kristalastih polimera u svojoj strukturi sadrži i određeni postotak amorfnih polimera te će također pokazivati staklasti prijelaz. Točne temperature pri kojima dolazi do navedenih prijelaza ovise isključivo o strukturi ispitivanog polimera<sup>25</sup>.



Slika 11. Općeniti DSC termogram<sup>26</sup>

Iz termograma se mogu izravno očitati temperatura ispitivanog uzorka, toplinski tok izvan ili unutar ispitivanog uzorka te djelomična ili ukupna entalpija. Odstupanje od bazne linije predstavlja diskontinuiranu promjenu druge derivacije Gibbsove energije  $G$ , entalpije  $H$  i entropije  $S$ , odnosno specifični toplinski kapacitet  $C_p$ . Entalpijske promjene prikazane su maksimumom ili minimumom na krivulji, a površina ispod pika definira entalpiju reakcije. Iz entalpijske promjene pri taljenju ili kristalizaciji moguće je odrediti talište ili kristalište; kao temperaturu u maksimumu krivulje ili kao temperaturu sjecišta pravaca na početku entalpijske promjene. Staklište ( $T_g$ ) polimernog materijala određuje se kao prvi prijelaz bazne linije, dok je egzotermni signal koji nastaje daljnjim zagrijavanjem materijala vezan uz kristalizaciju polimera. Temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) očitava se iz maksimuma signala, a stupanj kristalnosti  $\chi$  računa se prema jednadžbi:

$$\chi = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0} \cdot 100 \%$$

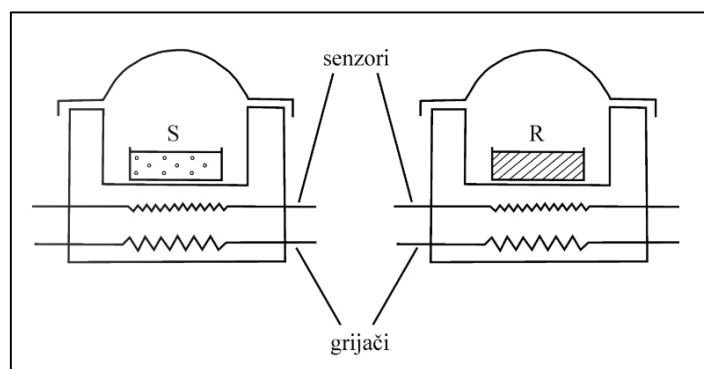
Kristalnost se računa na osnovu parcijalne topline dobivene integriranjem površine ispod signala ( $\Delta H_p$ ) i entalpije za 100 % kristalan polimer ( $\Delta H_0$ ).

Temperatura taljenja ( $T_t$ ) određuje se iz maksimuma endotermnog signala, dok se entalpija taljenja ( $\Delta H_t$ ) određuje integracijom istog. Promjeni ukupnog toplinskog toka DSC krivulje doprinosi promjena topline uslijed promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala tijekom zagrijavanja te toplina transformacije, prikazana jednadžbom:

$$\frac{dQ}{dt} = mC_p\beta + f(T, t)$$

gdje je  $m$  masa uzorka,  $C_p$  specifični toplinski kapacitet uzorka, a  $\beta$  brzina zagrijavanja. Intenzivnost prijelaza je veća što je veća masa uzorka upotrijebljena za analizu, a povećanjem brzine zagrijavanja dolazi do pomicanja temperatura maksimuma/minimuma krivulje prema nižoj temperaturi<sup>26,27</sup>.

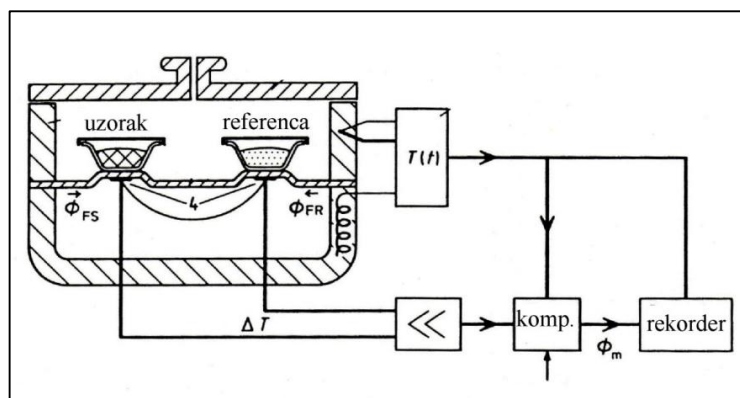
Komercijalno se proizvode dva tipa uređaja za DSC analizu: uređaj s kompenzacijom snage (power-compensating DSC) i uređaj s toplinskim tokom (heat-flux DSC). Uređaj s kompenzacijom snage ima dvije gotovo jednake (obzirom na gubitke topline) mjerne ćelije, jednu s držačem za uzorak S, a drugu s referentnim držačem R, što je prikazano na slici 12. Obje ćelije se odvojeno zagrijavaju prema zadanom temperaturnom programu, a njihove se temperature mjere odvojenim sensorima. Kao što je već navedeno, osnovni princip metode je taj da temperatura ispitivanog uzorka i temperatura referentne tvari u svakom trenutku moraju biti jednake ( $\Delta T = 0$ ), te u trenutku kada instrument registrira razliku temperatura nastalu zbog nekog egzotermnog ili endotermnog procesa u ispitivanom uzorku, podešava se ulazni signal snage te se kontinuirano registrira promjena snage, što se očituje signalom diferencijalne snage, u funkciji trenutne vrijednosti temperature ispitivanog uzorka<sup>26</sup>.



Slika 12. Shema DSC uređaja s kompenzacijom snage<sup>26</sup>

Uređaj s toplinskim tokom, prikazan na slici 13., ima jedan grijač kojim se povećava temperatura obje ćelije. Radi na principu istovremenog dovođenja topline referentnom materijalu i ispitivanom uzorku putem vodljivog diska, pri čemu se prati promjena toplinskog toka nastala uslijed promjena temperatura između uzorka i referentnog materijala koji tijekom cijelog temperaturnog područja mjerenja ne prolazi kroz ikakve fazne promjene. Kao referentni materijal najčešće se koristi korund,  $Al_2O_3$ <sup>27</sup>.





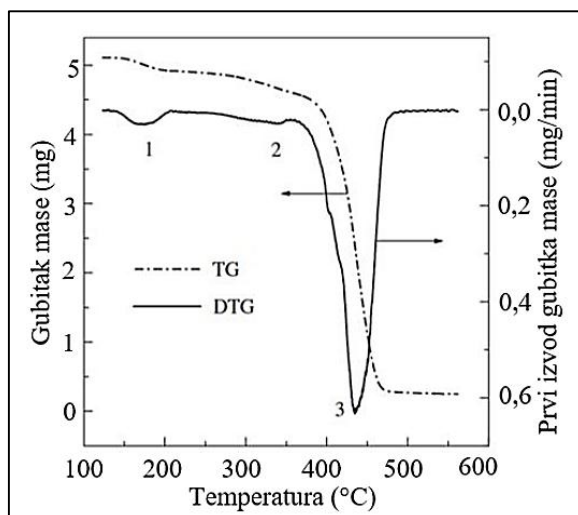
Slika 13. Shema DSC uređaja s toplinskim tokom<sup>27</sup>

### 2.5.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) jedna je od najpoznatijih termoanalitičkih toplinskih metoda. Spada u grupu metoda koje mjere fizikalno-kemijske osobine materijala i/ili reakcijskih produkata u funkciji o temperaturi.

Termogravimetrijska analiza predstavlja metodu termalne analize pogodnu za praćenje fizikalno-kemijskih promjena u uzorku pri kojima dolazi do promjene u masi uslijed zagrijavanja uzorka. Do promjena u masi najčešće dolazi naglo, na specifičnim temperaturama, te mogu biti uzrokovane različitim procesima kao što su razgradnja, degradacija, sublimacija, isparavanje, adsorpcija, desorpcija, oksidacija i redukcija. Mjerenja se mogu izvoditi na dva načina: izotermalno (izlaganjem na stalnoj temperaturi, ponašanje materijala se prati u funkciji vremena) i dinamički (zagrijavanjem materijala konstantnom brzinom do konačne temperature). Kao rezultat TG analize dobivaju se termogravimetrijska (TG, predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi) i derivirana termogravimetrijska (DTG, predstavlja brzinu gubitka mase uzorka s vremenom ili temperaturom) krivulja koje se nalaze na slici 14<sup>23</sup>.

Promjena mase bilježi se pomoću termovage, a zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru dolazi do reakcije razgradnje uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Iz TG i DTG krivulje moguće je odrediti temperaturu početka razgradnje ( $T_{\text{onset}}$ ), temperaturu kraja razgradnje ( $T_{\text{end}}$ ), temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ), gubitak mase u nekom razgradnom stupnju ( $\Delta m$ ) te ostatnu masu uzorka ( $m$ )<sup>28</sup>.

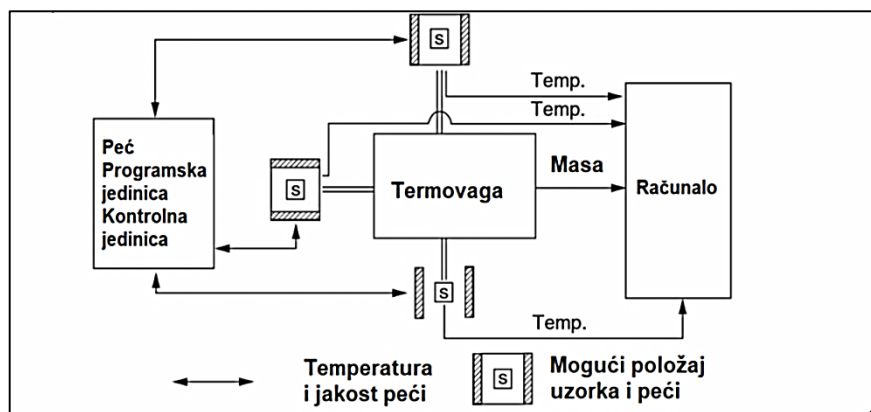


Slika 14. Opće TG i DTG krivulje<sup>17</sup>

Područje temperature kod TGA mjerenja iznosi od 25 do 1000 °C. Koriste se inertni plinovi (dušik, argon ili helij) te oksidirajući plinovi (zrak ili kisik). TGA tehnikom može se registrirati gubitak mase vezan za:

- lako hlapive komponente (apsorbirana vlaga ili voda), zaostala otapala ili aditive niske molekulske mase te oligomera – temperatura između 25 °C i 300 °C
- produkata koji nastaju nakon reakcije umrežavanja fenolnih ili amino smola (voda i formaldehid) – temperatura između 100 °C i 250 °C
- razgradnih produkata koji nastaju pucanjem lanca polimera – temperatura iznad 200 °C, no ne viša od 800 °C

Kako bi se TGA instrument (shematski prikaz na slici 15.) zaštitio od dugoročnih promjena prilikom provođenja mjerenja, treba povremeno provoditi kalibraciju instrumenta. Kod TGA je najvažnije postići linearnost kod mjerenja mase kako bi se kod mjerenja gubitaka mase od 5 %, 50 % i 95 % dobila ponovljivost i preciznost rezultata. Na sobnoj temperaturi relativno je jednostavno kalibrirati masu upotrebom standardnih utega za kalibraciju, no u promjenjivim temperaturnim uvjetima provjera točnosti mase je ipak zahtjevnija. Za kalibraciju mase koriste se standardni materijali koji pokazuju gubitke mase kod 5 %, 50 % i 95 %<sup>28</sup>.



Slika 15. Shematski prikaz TGA instrumenta<sup>28</sup>

Za karakterizaciju polimernih materijala obično se koriste sljedeće posudice:

- od platine koje podnose temperature do 800°C i više
- aluminijske koje se koriste na temperaturama nižim od 660 °C (temperatura taljenja aluminijske)
- keramičke koje se koriste se za mjerenje na temperaturama iznad 900 °C

TGA tehnikom mogu se dobiti kvantitativne informacije o sastavu polimernih materijala. Ako višekomponentni polimerni materijal sadrži komponente niske molekulske mase, polimerni materijal i anorganske dodatke, ove se komponente razgrađuju na različitim temperaturama. Kod većine linearnih polimera dolazi do razgradnje uz pucanje ugljik-ugljik veza na temperaturama između 500 °C i 550 °C. Anorganski dodaci obično su postojani u inertoj atmosferi dušika do 900 °C ili više, npr.  $\text{CaCO}_3$  se razgrađuje na  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$  između 600 °C i 700 °C<sup>28</sup>.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI I PRIPRAVA UZORAKA

U ovome su radu istražena toplinska, površinska i strukturna svojstva četiri uzorka prirodnih adheziva:

- Šelak (svijetli, bez voska)
- Goveđe tutkalo
- Karnauba vosak
- Guma arabica

– proizvođač *Kremer Pigmente GmbH & Co. KG*, Aichstetten, Njemačka

##### Priprava otopina za određivanje topljivosti

1 g uzorka prirodnih adheziva otopljen je u 10 ml sljedećih otapala: destiliranoj vodi, acetonu, 96 %-tnom etanolu, toluenu i terpentinskom ulju.

##### Priprava filma iz otopljenih voskova

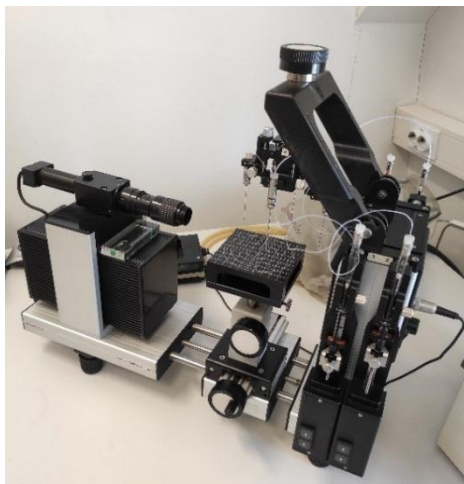
Svi uzorci koji su se otopili u pojedinim otapalima i tako formirali otopine izliveni su u PS posudice kako bi sušenjem nastao tanki film u svrhu ispitivanja površinskih svojstava, odnosno mjerenja kontaktnog kuta. S obzirom da se karnauba vosak nije otapao u niti jednom otapalu, topljivost je ispitana pomoću ksilena, u kojem se uspješno otopio nakon 10 minuta zagrijavanja uz postupno povišenje temperature do 90 °C; međutim, sušenjem otopine stvarao se fini prašak, a ne film, koji nije bio pogodan za mjerenje kontaktnog kuta.

## 3.2. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Toplinska svojstva prirodnih adheziva istražena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA), dok su strukturne promjene praćene FTIR-ATR spektroskopijom. Površinske karakteristike određene su mjerenjem kontaktnog kuta na goniometru.

### 3.2.1. MJERENJE KONTAKTNOG KUTA

Površinske karakteristike pripremljenih filmova određene su mjerenjem kontaktnog kuta s različitim testnim kapljevina na uređaju *DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH* koji je prikazan na slici 16. Korištenjem vode i glicerola kao polarnih kapljevina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije dobivene su vrijednosti kontaktnih kutova. Mjerenja su provedena nakon uspostavljanja ravnotežnog stanja (~10 sekundi nakon nanošenja kapi na film) za svaki uzorak na pet različitih mjesta ispitivanog filma, a iz dobivenih vrijednosti utvrđena je srednja vrijednost kontaktnog kuta. Volumen kapljice iznosio je 2  $\mu\text{L}$ . Kontaktni kuta je određen pomoću Youngove-Laplace jednadžbe koja je uključena u računalnom programu, SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmbH, 2001).



Slika 16. Goniometar DataPhysics OCA 20

### 3.2.2. FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJA

Strukturne karakteristike prirodnih adheziva ispitivane su FTIR-ATR spektroskopijom. Uzorci su snimljeni u području valnih duljina od 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  pomoću uređaja *Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer* korištenjem *Single Reflection ATR System*, pri rezoluciji 4  $\text{cm}^{-1}$  akumulirajući rezultat 4 skena. Spektrometar kojim su snimljeni uzorci prikazan je na slici 17.



Slika 17. FT-IR spektrometar, *Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer*

### 3.2.3. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMetriJA (DSC)

Toplinska svojstva odabranih prirodnih adheziva određena su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) na uređaju *Mettler Toledo DSC 823e* koji je prikazan na slici 18. Izvagano je ~10 mg svakog uzorka i stavljeno u aluminijsku posudicu koja je potom hermetički zatvorena pomoću preše koja se nalazi na slici 19. Ispitivanja su provedena u inertoj struji dušika uz hlađenje hladnjakom (*Intracooler*). S obzirom na to da su korišteni prirodni adhezivi, proveden je jedan ciklus zagrijavanje-hlađenje u temperaturnom području -85 °C do 180 °C tj. 250 °C (za goveđe tutkalo i gumu arabicu koji su pokazali promjene na temperaturama višim od 180 °C) te hlađenje od 180 °C (tj. 250 °C) do -85 °C pri brzini 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , u struji dušika protoka 60  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . Vrijednosti toplinskih prijelaza očitane su iz dobivenog termograma.



Slika 18. DSC *Mettler Toledo 823e*



Slika 19. Preša za pripravu uzoraka

### 3.2.4. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Toplinska stabilnost prirodnih adheziva određena je primjenom termogravimetrijske analize na uređaju *TA Instruments Q500* koji je prikazan na slici 20. Mase prirodnih adheziva za TGA analizu bile su približno 10 mg, a mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 °C do 900 °C, pri brzini zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup> u inertnoj atmosferi dušika protoka 60 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.



Slika 20. Uređaj *TA Instruments Q500*

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. KARAKTERIZACIJA POVRŠINE

#### 4.1.1. REZULTATI ODREĐIVANJA TOPLJIVOSTI

Topljivost jest maksimalna količina otopljene tvari koja se može otopiti u određenoj količini nekog odabranog otapala, ali i otopine pri određenoj temperaturi i tlaku. Ukoliko se želi odrediti stupanj topljivosti neke tvari, temperatura i tlak igraju vrlo važnu ulogu. U najčešćem slučaju, povišenjem temperature povećava se i topljivost otopljene tvari u odabranom otapalu, a korištenjem Le Chatelierovog načela (povišenjem temperature sustava ravnoteža se pomiče u smjeru u kojem se toplina troši i obrnuto) može se predvidjeti topljivost. Premda je reakcija stvaranja otopine obično endotermna i povišenjem temperature se povećava i topljivost otopljene tvari, postoje tvari koje ne slijede uobičajeni trend povećanja topljivosti s porastom temperature. Riječ je o plinovima, kojima se topljivost smanjuje povišenjem temperature iz razloga jer se radi o egzotermnoj reakciji. Plinovite tvari najbolje opisuje Henryjev zakon koji opisuje veću topljivost plinova ukoliko im se poveća tlak iznad tekućine, što se također može racionalizirati uporabom Le Chatelierovog načela<sup>29</sup>. U tablici 2. prikazana je topljivost ispitanih uzoraka u različitim otapalima.

Tablica 2. Topljivost uzoraka u pet odabranih otapala

UZORAK	destilirana voda	96 %-tni etanol	Toluen	acetone	terpentinsko ulje
Šelak	NE	DA	NE	DA	NE
Goveđe tutkalo	DA, nakon postepenog zagrijavanja	NE	NE	NE	NE
Karnauba vosak	NE	NE	NE	NE	NE
Guma arabica	DA	NE	NE	NE	NE, došlo je do bubrenja uzorka

Šelak, prirodna smola životinjskog podrijetla složenog kemijskog sastava, pokazuje topljivost u 96 %-tnom etanolu i u acetone što je prikazano u tablici 2. Nadalje, rezultati su



pokazali da je sljedeći prirodni adheziv životinjskog podrijetla, goveđe tutkalo na bazi kolagena, topljivo u vodi nakon zagrijavanja, a karnauba vosak koji je adheziv biljnog podrijetla nije topljiv u niti jednom od korištenih otapala. Topljivost karnauba voska ispitana je u ksilenu u kojem se uspješno otopio nakon postepenog zagrijavanja. Guma arabica je prirodni hidrokoloid kojeg čini smjesa polisaharida i glikoproteina, što je navedeno u teorijskom dijelu rada, a dobiveni rezultati u tablici 2. pokazuju da je guma arabica od ispitivanih otapala topljiva samo u vodi te da bubri u terpentinskom ulju.

#### 4.1.2. REZULTATI MJERENJA KONTAKTNOG KUTA

Mjerenja kontaktnog kuta izvedena su na tri adheziva koji su se otopili u određenim otapalima te tako formirali filmove; šelak, goveđe tutkalo i guma arabica. Premda se karnauba vosak naposljetku otopio u ksilenu, formiranje filma nije bilo uspješno.

S obzirom da su neki adhezivi topljivi u vodi, njihov se kontaktni kut nije mogao izmjeriti s vodom kao testnom kapljevnom, već s glicerolom koji je također polarna kapljevina. U tablici 3. navedene su vrijednosti površinskih napetosti te polarnih i disperzijskih komponenti korištenih testnih kapljevina prema Strömu, a u tablici 4. nalaze se izmjerene vrijednosti kontaktnih kutova za sva tri prirodna adheziva.

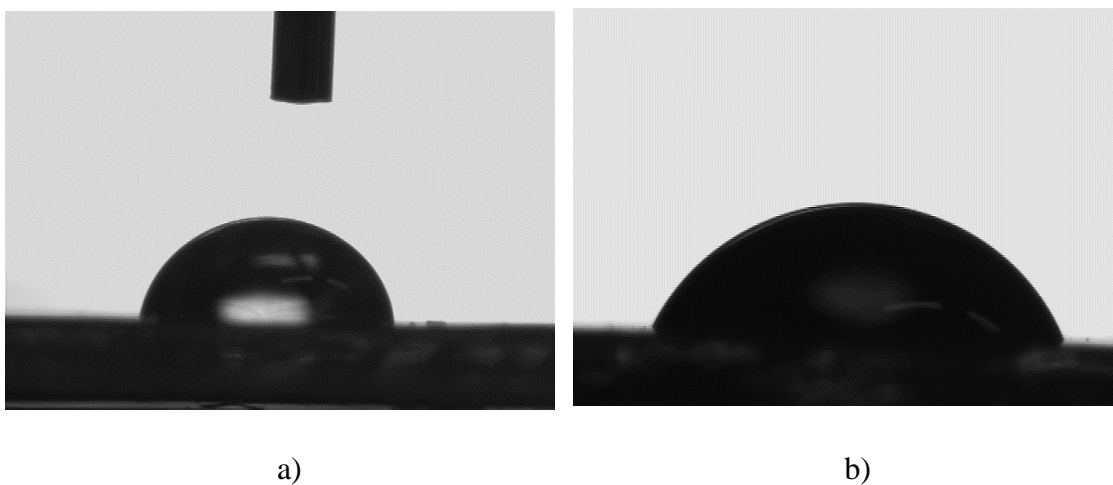
Tablica 3. Vrijednosti površinskih napetosti testnih kapljevina i pripadajućih komponenti prema Strömu

TESTNA KAPLJEVINA	$\gamma_l$ (mN m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^d$ (mN m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^p$ (mN m <sup>-1</sup> )
voda	72,8	21,8	51,0
glicerol	63,4	37,0	26,4

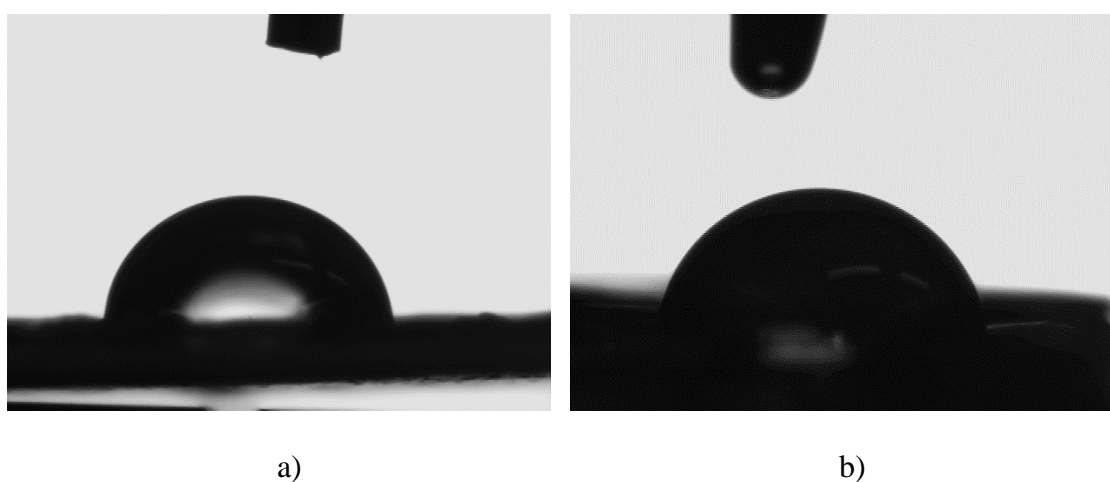
Tablica 4. Kontaktni kutovi filmova različitih adheziva

Kontaktni kut / °	Film šelaka otopljenog u etanolu	Film šelaka otopljenog u acetonu	Film goveđeg tutkala otopljenog u vodi	Film gume arabice otopljene u vodi
voda	79,1 ± 1	106,2 ± 0,8	/	/
glicerol	60,6 ± 1,4	74,5 ± 0,4	56,7 ± 1,2	69,3 ± 1,6

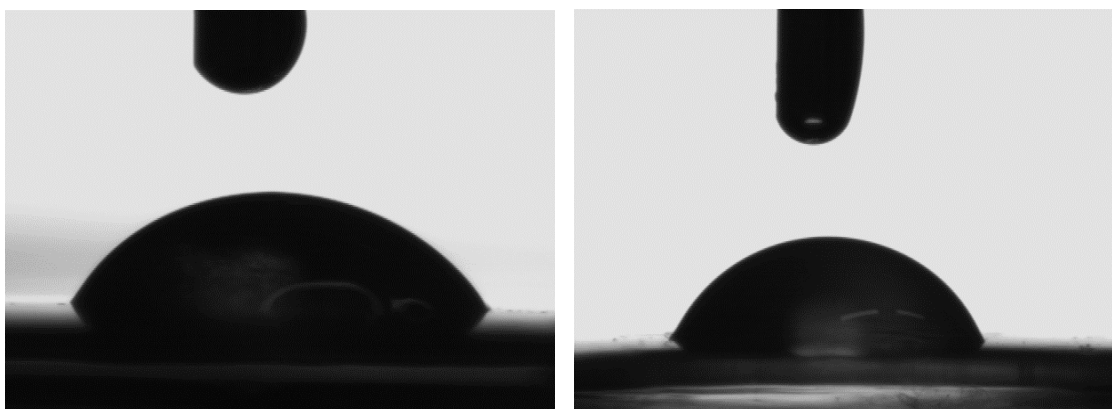
Vrijednosti kontaktnog kuta s vodom ukazuju na hidrofilnost, odnosno hidrofobnost površine. Iz tablice je vidljivo da film dobiven sušenjem otopine šelaka u etanolu ima hidrofilniju površinu (kontaktni kut  $< 90^\circ$ ) od filma šelaka u acetonu (kontaktni kut  $> 90^\circ$ ), a što je niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom, to je veća mogućnost uspostavljanja značajnih interakcija s polarnom tekućinom te ujedno i polarnom površinom. U sljedećem slučaju, odnosno kontaktnom kutu s glicerolom, vidljivo je da glicerol najbolje vlaži površinu filma goveđeg tutkala otopljenog u vodi, dok glicerol najlošije vlaži površinu filma šelaka otopljenog u acetonu. Na slikama 21. - 23. prikazane su kapljice testnih kapljevin na površinama tri odabrana adheziva.



Slika 21. Film šelaka otopljenog u etanolu; a) kontaktni kut s vodom i  
b) kontaktni kut s glicerolom



Slika 22. Film šelaka otopljenog u acetonu; a) kontaktni kut s vodom i  
b) kontaktni kut s glicerolom



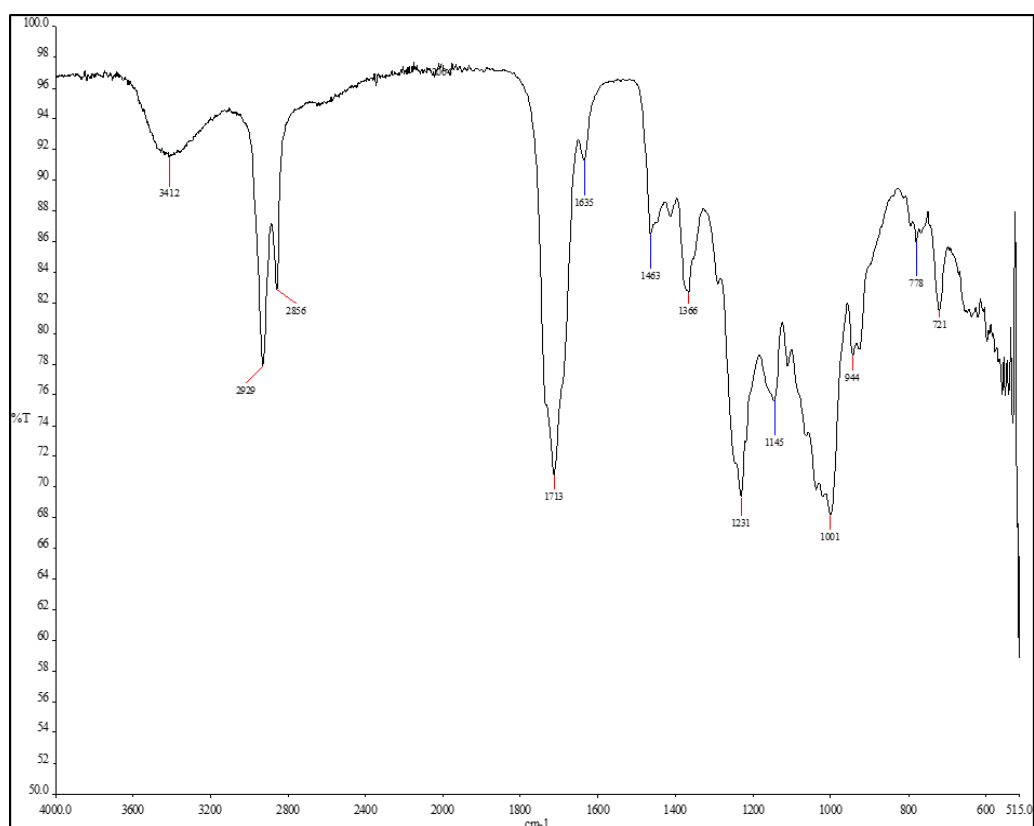
a)

b)

Slika 23. a) film goveđeg tutkala otopljenog u vodi; kontaktni kut s glicerolom i  
b) film gume arabice otopljene u vodi; kontaktni kut s glicerolom

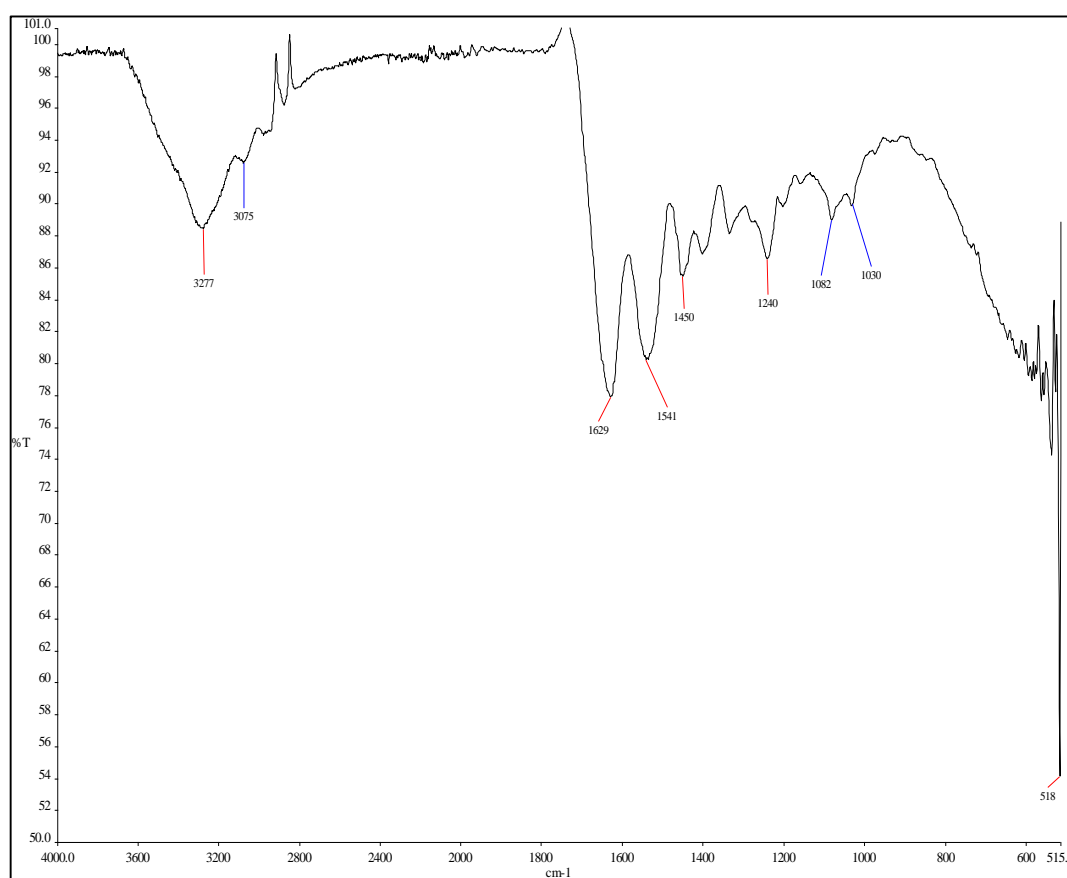
#### 4.1.3. REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE

Strukturna analiza sva četiri ispitivana adheziva provedena je primjenom FTIR-ATR spektroskopije. Na slikama 24.-27. prikazani su FTIR-ATR spektri šelaka, goveđeg tutkala, karnauba voska i gume arabice.



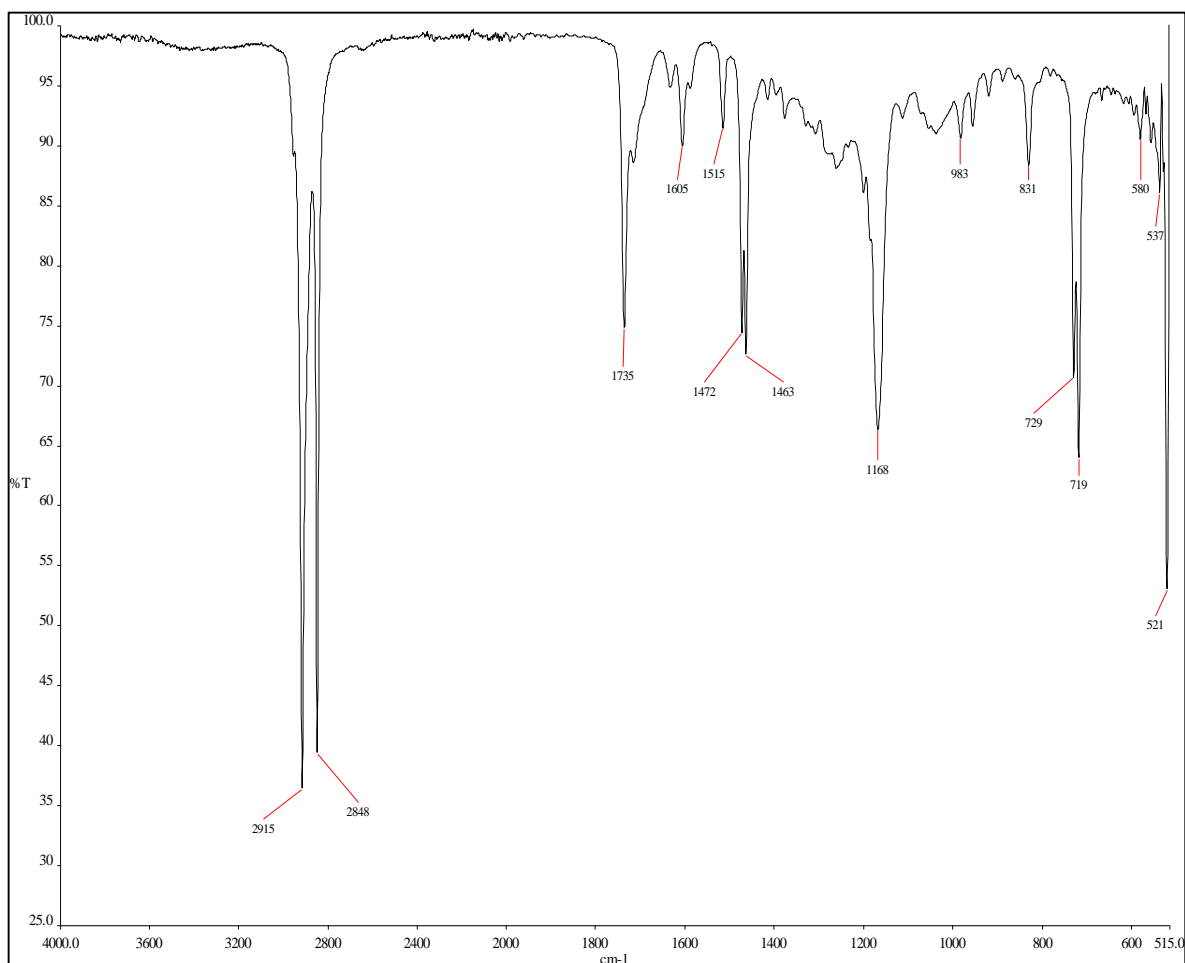
Slika 24. FTIR-ATR spektar šelaka

Svi organski spojevi pokazuju niz C–H vibracija, vidljivih u spektru ugljikovodika. Jednostavne vibracije C–H istezanja i savijanja zasićenih alifatskih spojeva nalaze se u području 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  i 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$ . Na slici 24. vidljiva je široka vrpca na 3412  $\text{cm}^{-1}$  koja se pripisuje istezanju –OH hidroksilnih skupina što ukazuje na prisutnost vode kod šelaka. Nadalje, na spektru šelaka vidljive su vrpce na 2929  $\text{cm}^{-1}$  i 2856  $\text{cm}^{-1}$  koje upućuju na asimetrično i simetrično C–H istezanje metilenske grupe (–CH<sub>2</sub>–). Vrpce na 1713  $\text{cm}^{-1}$  i 1145  $\text{cm}^{-1}$  ukazuju na C=O i C–O istezanje, karakteristično za esterske skupine karboksilne skupine, dok vrpce u području od 1231  $\text{cm}^{-1}$  do 1008  $\text{cm}^{-1}$  upućuju na istezanje C–O veze i O–H deformacije u primarnom ili sekundarnom alkoholu. Na 1463  $\text{cm}^{-1}$  javlja se vrpca karakteristična za CH<sub>2</sub> savijanje, a na 721  $\text{cm}^{-1}$  vrpca koja opisuje ljuľanje (rocking) metilenske skupine. Područje od 1463-1366  $\text{cm}^{-1}$  vezano je za C–H savijanje u alifatskim ugljikovodicima. Apsorpcijska vrpca vidljiva na 2929  $\text{cm}^{-1}$ , 2856  $\text{cm}^{-1}$ , 1463  $\text{cm}^{-1}$  i 721  $\text{cm}^{-1}$  javlja se zbog dugih linearnih alifatskih lanaca prisutnih u uzorku<sup>30</sup>. Najveći udio u kemijskom sastavu šelaka je smola (70-80 %), a smole su složene smjese organskih spojeva poput estera, ugljikovodika smolnih kiselina i alkohola.



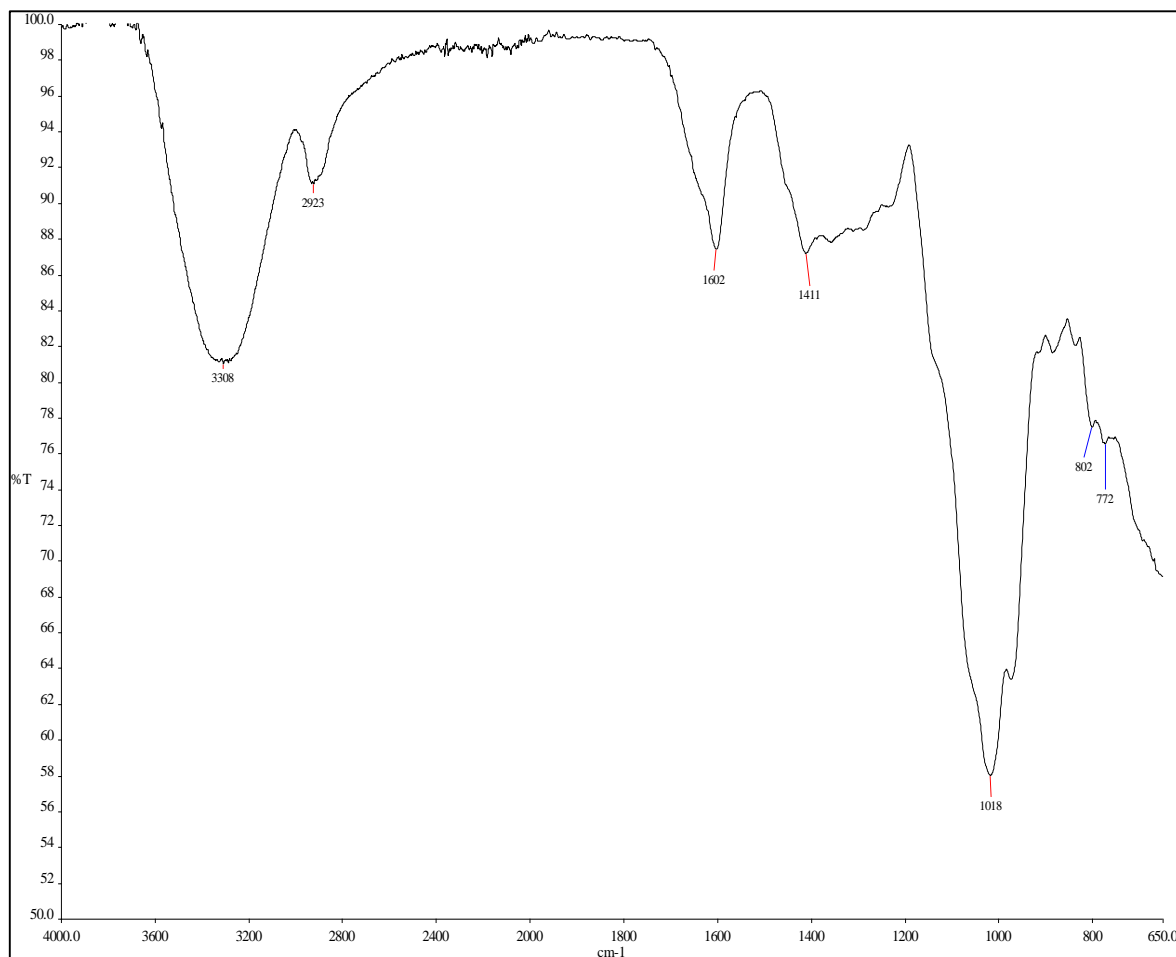
Slika 25. FTIR-ATR spektar govedeg tutkala

Na spektru govedeg tutkala (slika 25.) vidljivo je područje široke vrpce na  $3277\text{ cm}^{-1}$  koja upućuje na istezanje  $\text{-OH}$  hidrosilnih skupina i prisutnost  $\text{H}_2\text{O}$ , kao i kod spektra šelaka na slici 24. Područje jakih savijajućih vrpca nalazi se od  $1450\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$  i one su odgovorne za vibracije  $\text{C=O}$  skupina ketona, aldehida, estera i kinina. Nadalje, područje od  $1030\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$  pokazuje slabe apsorpcijske vrpce za vodik aromatskih  $\text{-CH}$  skupina. Na  $518\text{ cm}^{-1}$  vidljivo je područje otiska prsta<sup>31</sup>.



Slika 26. FTIR-ATR spektar karnauba voska

Na spektru karnauba voska (slika 26.) vidljivo je područje između  $2915\text{ cm}^{-1}$  i  $2848\text{ cm}^{-1}$  što odgovara jakom istezanju  $\text{C-H}$  veze, kao i područje između  $1472\text{ cm}^{-1}$  i  $1463\text{ cm}^{-1}$ . Spektar karakteriziraju i jake apsorpcije u području između  $1735\text{ cm}^{-1}$  i  $1168\text{ cm}^{-1}$ , što je područje prisutnosti alifatskih estera te je potvrda ranije navedenog; karnauba vosak sastoji se od estera dugolančanih alkohola i kiselina. Ovaj spektar sadrži i apsorpcije karakteristične za aromatski prsten, s prisutnošću vrpca na  $1606\text{ cm}^{-1}$ ,  $1515\text{ cm}^{-1}$  i  $831\text{ cm}^{-1}$ . Jaka apsorpcija na  $719\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost dugačkih alifatskih lanaca, a vrpca na  $521\text{ cm}^{-1}$  smatra se područjem otiska prsta<sup>32,33</sup>.



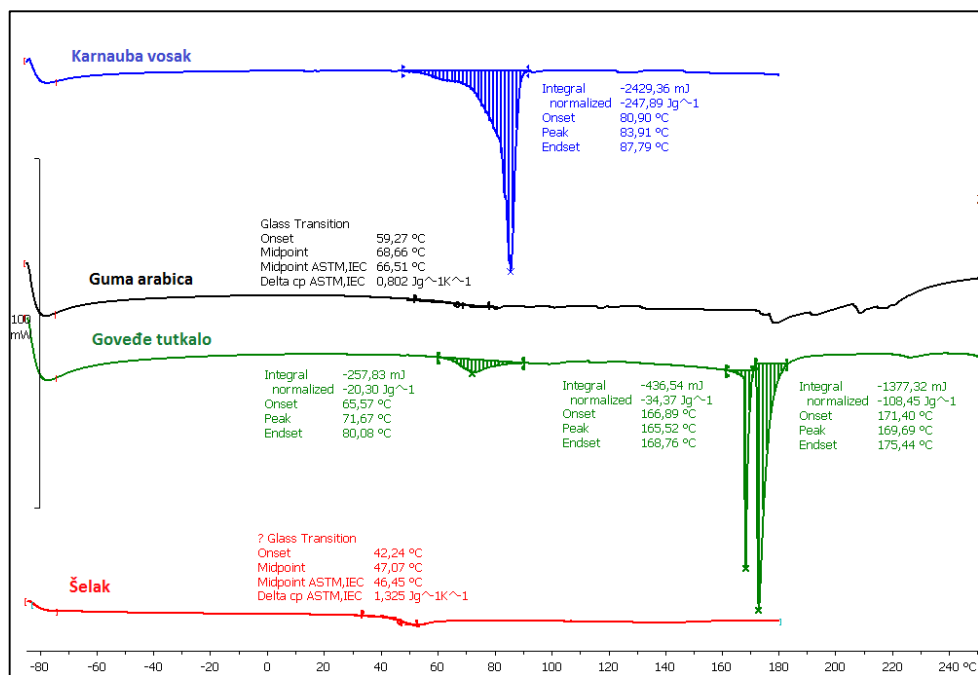
Slika 27. FTIR-ATR spektar gume arabice

Vrpca na  $3308\text{ cm}^{-1}$  kod gume arabice (slika 27.) odgovara prisutnosti  $\text{-OH}$  skupine što je karakteristično za glukozni prsten. Vrpca na  $2923\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost šećera, galaktoze i arabinoze te prisutnost C-H istezanja alkena i C-H istezanja aldehida, a vidljiva je i na spektru šelaka (slika 24.) u kojem se pripisuje asimetričnom i simetričnom C-H istezanju metilenske skupine ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ). Karakteristična vrpca C=C istezanja, amidna NH veza,  $\text{NO}_2$  iz alifatskih i aromatskog galaktoproteina i amino kiselina vidljiva je na  $1602\text{ cm}^{-1}$ . Na  $1411\text{ cm}^{-1}$  uočavaju se specifične vibracije vezane za glukuronsku kiselinu uslijed C=O simetričnog istezanja i  $\text{-OH}$  savijanja. Na  $1018\text{ cm}^{-1}$  vidljiva je vrpca koja se pripisuje tragovima ugljikohidrata, budući da je područje od  $1200$  do  $900\text{ cm}^{-1}$  karakteristično upravo za ugljikohidrate<sup>34</sup>.

## 4.2. TOPLINSKA SVOJSTVA

### 4.2.1. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE

Toplinska svojstva prirodnih adheziva ispitana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije na uređaju *Mettler Toledo DSC 823e*. Proveden je jedan ciklus zagrijavanja što je prikazano na slici 28. te ciklus hlađenja prikazan na slici 29.

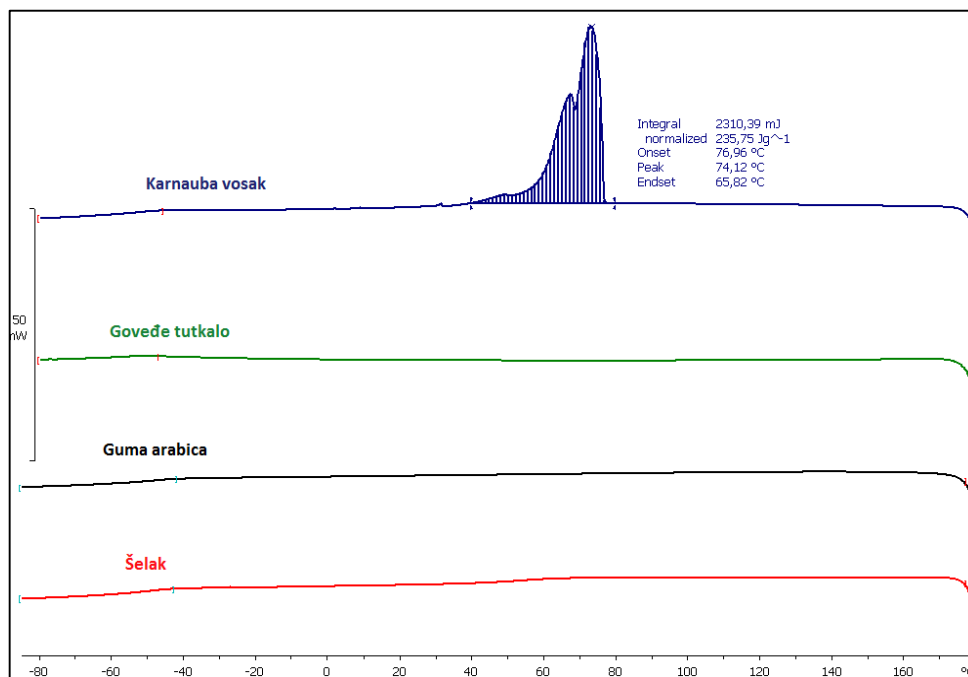


Slika 28. DSC termogram ciklusa zagrijavanja prirodnih adheziva šelaka, goveđeg tutkala, gume arabice i karnauba voska

Iz termograma na slici 28. vidljivo je da su karnauba vosak i goveđe tutkalo kristalaste strukture obzirom da u ciklusu zagrijavanja pokazuju endotermnu promjenu koja se pripisuje taljenju kristalne faze. Karnauba vosak ima izražen endoterm s temperaturom taljenja (koja se određuje iz maksimuma endoterma) 83,9 °C i entalpijom taljenja 247,89 J g<sup>-1</sup>. Oblik endoterma karnauba voska je nepravilan što upućuje na taljenje kristalnih formi različitih veličina i oblika, a što je u skladu s literaturom<sup>35</sup>. Kod goveđeg tutkala vidljiva su tri endoterma, jedan u području temperatura od 60 °C do 80 °C (isparavanje vode), a druga dva u području od 160 °C do 180 °C. S obzirom da goveđe tutkalo pokazuje dva endoterma na višim temperaturama različitih oblika može se zaključiti da je uzorak kompleksnog sastava te da su kristalne forme prisutne u uzorku manjeg i višeg stupnja uređenja. Manje uređene kristalne forme tale se na nižim temperaturama.

Šelak i guma arabica imaju amorfnu strukturu, s obzirom da nemaju kristalizaciju i taljenje. Staklište šelaka iznosi 46,4 °C, što uvelike ovisi i o samoj vrsti uzorka<sup>36</sup>, a gume arabice 66,51 °C što je u skladu s literaturom<sup>37</sup>. Na termogramu gume arabice vidljivo je da dolazi do degradacije uzorka na temperaturama iznad 160 °C, što je i očekivano jer na tim temperaturama dolazi do toplinskog raspada polisaharida<sup>38</sup>.

Na slici 29. prikazani su DSC termogrami ispitanih prirodnih adheziva u ciklusu hlađenja.



Slika 29. DSC termogram ciklusa hlađenja prirodnih adheziva šelaka, govedeg tutkala, gume arabice i karnauba voska

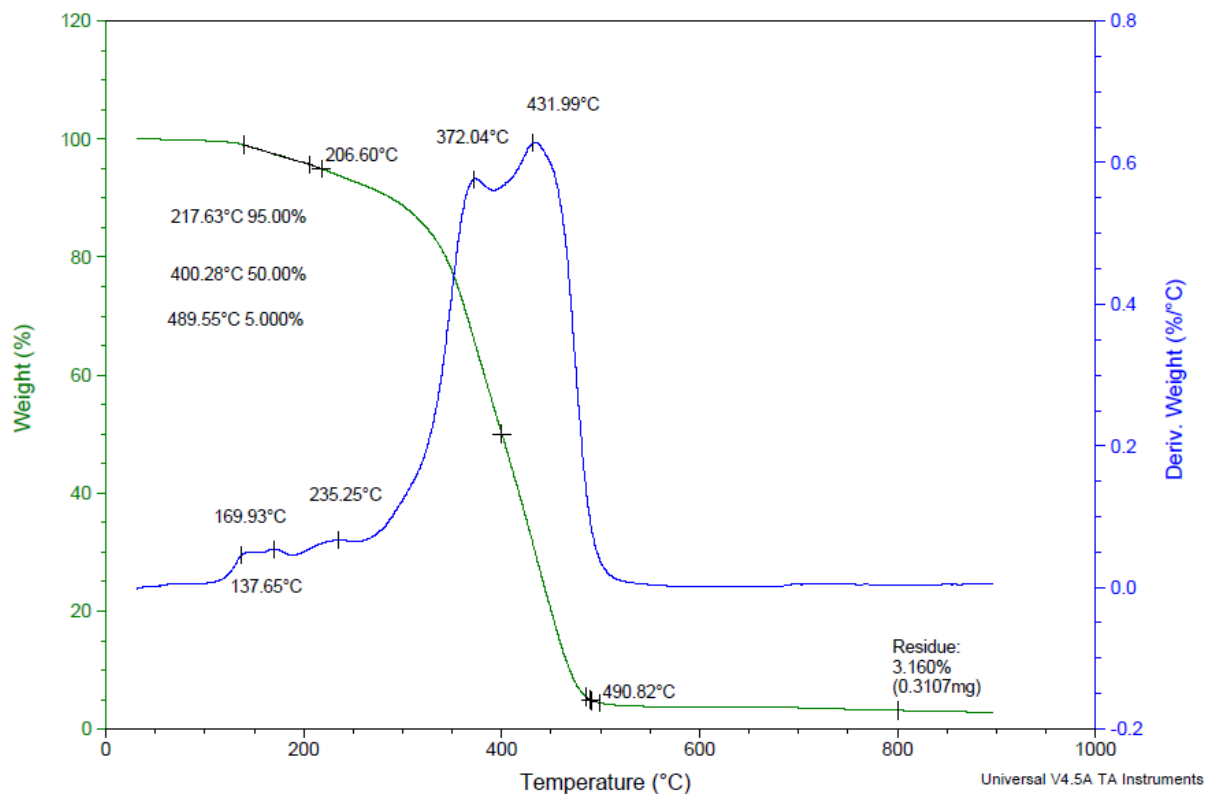
Od ispitanih adheziva vidljivo je da samo karnauba vosak kristalizira u procesu hlađenja u širokom temperaturnom rasponu od 80 °C do 40 °C s entalpijom kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) 235,75 J g<sup>-1</sup> i temperaturom kristalizacije na 74,12 °C. Kako je temperaturni raspon u kojem karnauba vosak kristalizira velik i egzoterm je nepravilnog oblika s dva maksimuma, može se pretpostaviti da tijekom kristalizacije nastaju kristali različitih oblika i veličina<sup>35</sup>.

Usporedbom entalpije taljenja i entalpije kristalizacije karnauba voska vidljivo je da su one vrlo slične ( $\Delta H_m = 247,89$  J g<sup>-1</sup> i  $\Delta H_c = 235,75$  J g<sup>-1</sup>) te se može zaključiti da kristalne forme koje su nastale u ciklusu zagrijavanja ponovno kristaliziraju u ciklusu hlađenja, za razliku od govedeg tutkala koji u procesu hlađenja ne pokazuje kristalizaciju, a u prvom ciklusu zagrijavanja dolazi do taljenja.



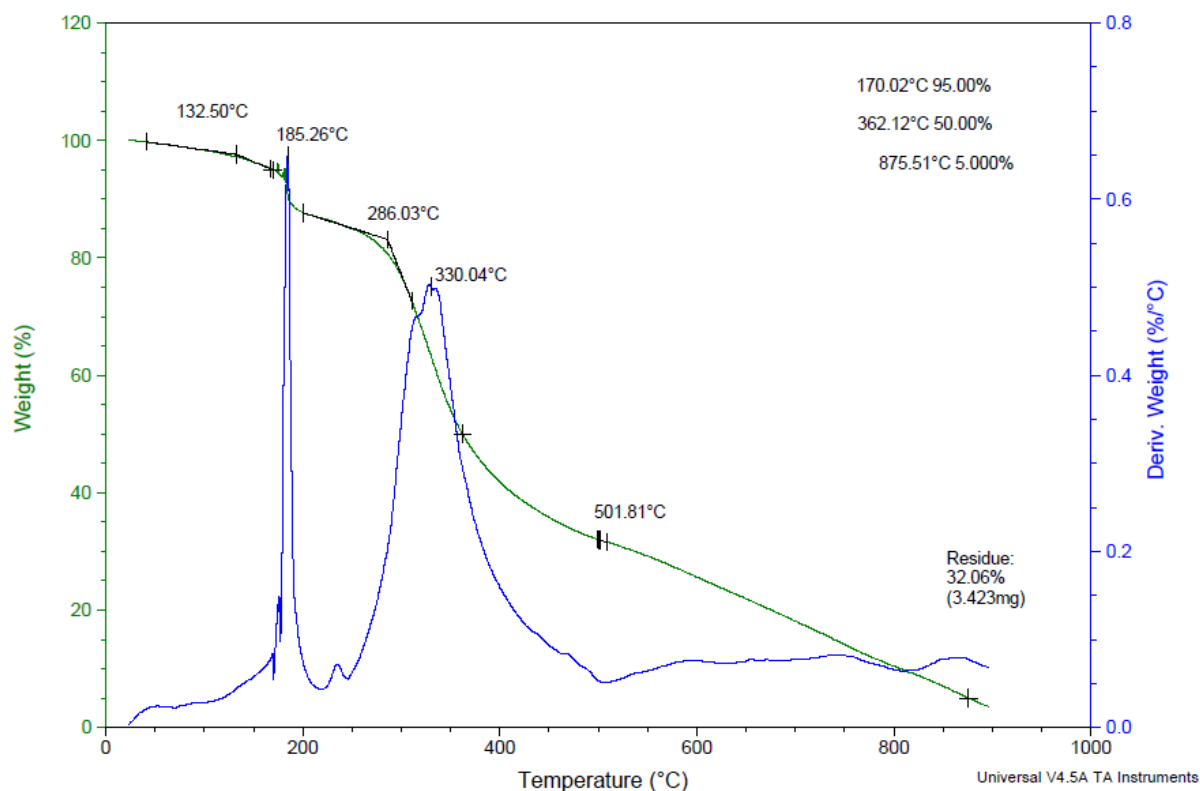
#### 4.2.2. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE

Toplinska stabilnost prirodnih adheziva ispitana je tehnikom termogravimetrijske analize na uređaju *TA Instruments Q500*. Na slikama 30.-33. prikazane su TG i DTG krivulje ispitivanih adheziva.



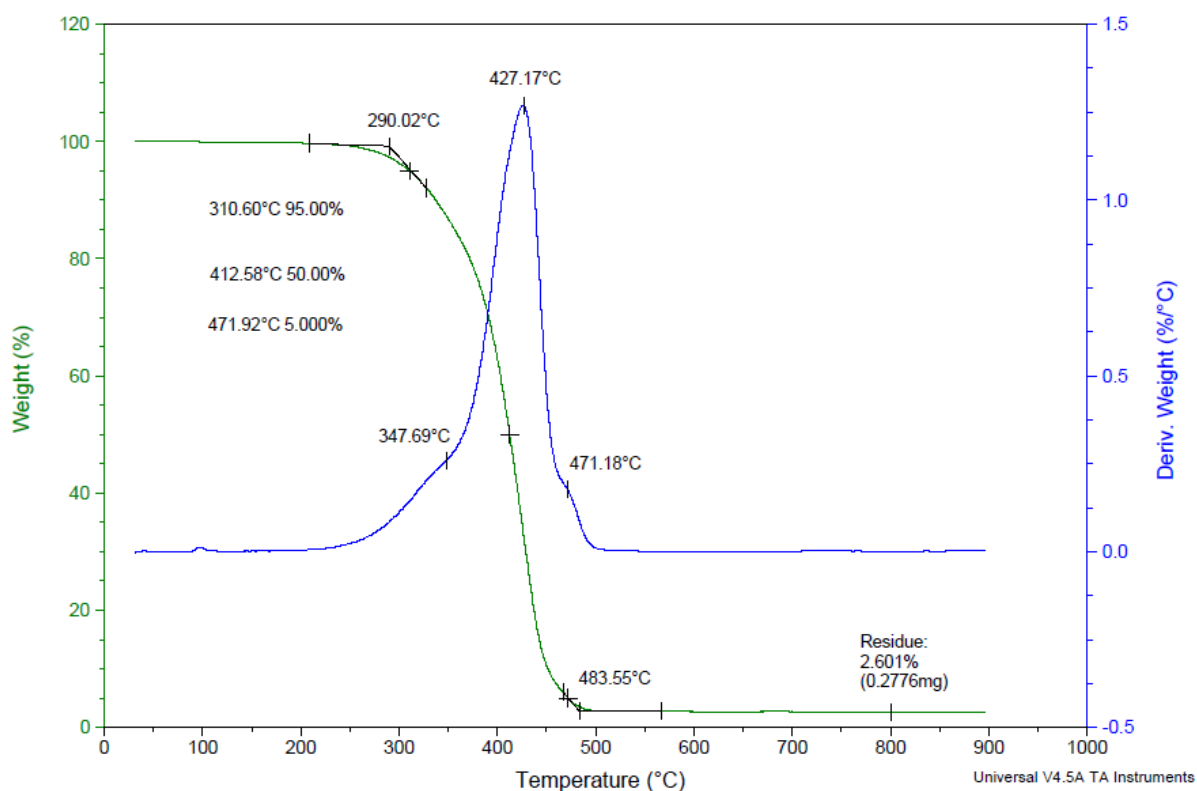
Slika 30. TG i DTG krivulje šelaka

Šelak se razgrađuje u nekoliko stupnjeva razgradnje u relativno širokom području temperatura. Razgradnja započinje na temperaturi od 137,65 °C, a završava na temperaturi od 490,82 °C. Gubitak mase od 5 % očituje se na temperaturi od 217,63 °C, gubitak mase od 50 % na temperaturi od 400,28 °C, a gubitak mase od 95 % na temperaturi od 489,55 °C. U području prvog stupnja razgradnje, na temperaturama od 137,65 °C i 169,93 °C može se pretpostaviti da dolazi do isparavanja vode ili nekog drugog otapala iz uzorka. Maksimum na 235,25 °C te dva izražena maksimuma na temperaturama 372,04 °C i 431,99 °C pripisuju se strukturnom raspadu šelaka<sup>39</sup>. Nakon završene razgradnje ostaje 3,16 % anorganske komponente što je u skladu s literaturom<sup>30</sup> i ukazuje na gotovo potpunu razgradnju šelaka ili moguću karbonizaciju uzorka.



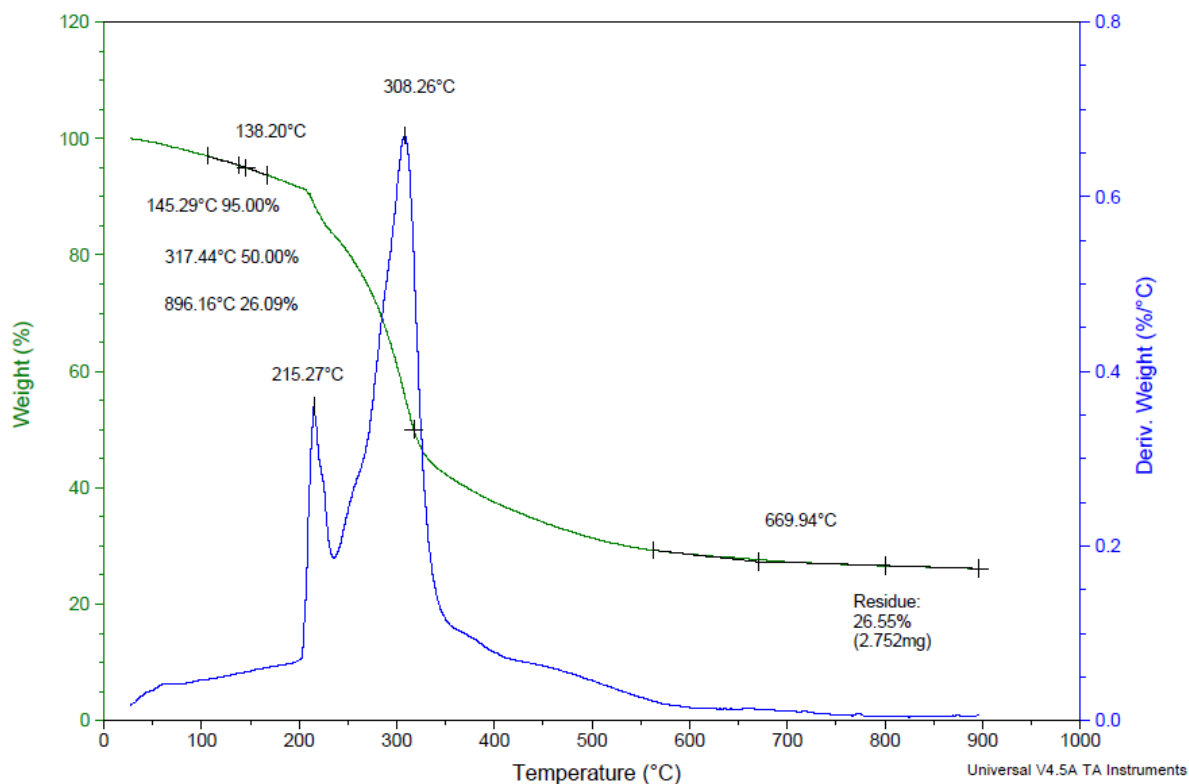
Slika 31. TG i DTG krivulje govedeg tutkala

Goveđe tutkalo se razgrađuje u nekoliko stupnjeva u vrlo širokom području temperatura, s dva izražena maksimuma na 185,26 °C i 330,04 °C. Razgradnja govedeg tutkala započinje na temperaturi od 132,50 °C, a završava na temperaturi od 501,81 °C. U prvom stupnju razgradnje koji se očituje u temperaturnom području od 25-200 °C dolazi do otpuštanja apsorbiranih plinova i vlage iz uzorka. Drugi stupanj razgradnje nalazi se u temperaturnom području od 200 do 500 °C te počinje intenzivan raspad organske tvari u govedem tutkalu stvarajući tekućinu i plinske produkte. Iz DTG krivulje vidljivo je da se manji postotak uzorka razgrađuje tijekom zagrijavanja u temperaturnom području od 500 °C do 900 °C, što indicira završetak toplinske razgradnje i početak karbonizacije uzorka<sup>31</sup>. Ostatak anorganske komponente na 900 °C iznosi 32,06 %.



Slika 32. TG i DTG krivulje karnauba voska

Karnauba vosak se razgrađuje u jednom stupnju; razgradnja započinje na temperaturi od 290,02 °C, a završava na temperaturi od 483,55 °C što je u skladu s literaturom gdje se očekuje razgradnja kod temperatura blizu 550 °C, ovisno o kojoj se vrsti uzorka radi<sup>40</sup>. Gubitak mase od 5 % očituje se na temperaturi od 310,60 °C, gubitak mase od 50 % na temperaturi od 412,58 °C, a gubitak mase od 95 % na temperaturi od 471,92 °C. Nakon završene razgradnje ostaje tek 2,601 % anorganske komponente što ukazuje na gotovo potpunu razgradnju karnauba voska do 900 °C.



Slika 33. TG i DTG krivulja gume arabice

Guma arabica se razgrađuje u tri stupnja; prvi stupanj razgradnje je u temperaturnom području od 25 °C do 100 °C u kojem dolazi do gubitka apsorbirane vode ili do desorpcije vlage koja se nalazi u obliku vode vezane za vodik u strukturi polisaharida, dok se dva stupnja razgradnje međusobno preklapaju u vrlo širokom području temperatura. Drugi stupanj razgradnje započinje na 215,27 °C, a gubitak mase se može pripisati raspadu strukture polisaharida<sup>41</sup>. Gubitak mase od 5 % očituje se na temperaturi od 145,29 °C, a gubitak mase od 50 % na temperaturi od 317,44 °C. Konačni ostatak nerazgrađene anorganske komponente iznosi visokih 26,55 % na temperaturi od 900 °C.

## 5. ZAKLJUČAK

- Šelak otopljen u acetonu je hidrofobniji od šelaka otopljenog u etanolu, a glicerol najbolje vlaži goveđe tutkalo što je vidljivo po najnižoj izmjerenoj vrijednosti kontaktnog kuta od svih odabranih prirodnih adheziva.
- Svi prirodni adhezivi sadrže niz C–H vibracija, što je karakteristično za sve organske spojeve.
- Šelak, goveđe tutkalo i guma arabica pokazuju prisutnost vode i istežanje –OH skupine u FTIR spektru, a šelak i karnauba vosak pokazuju prisutnost esterskih skupina te dugačkih alifatskih lanaca.
- FTIR spektar goveđeg tutkala i karnauba voska pokazuje prisutnost aromatskih skupina i prstena, a guma arabica pokazuje prisutnost polisaharida od kojih se i sastoji.
- Karnauba vosak i goveđe tutkalo su kristalaste strukture s vrlo bliskom vrijednosti temperature taljenja, no njihove se entalpije taljenja razlikuju za gotovo deset puta.
- Karnauba vosak ima višu vrijednost entalpije taljenja, stoga sadržava veći udio kristalne faze od goveđeg tutkala; tijekom kristalizacije očekivano je nastajanje kristala različitih veličina i oblika.
- Goveđe tutkalo na temperaturi višoj od 160 °C pokazuje dva endoterma; endoterm s višom vrijednosti entalpije taljenja pokazuje veći udio kristalne faze.
- Šelak i guma arabica nemaju kristalizaciju niti taljenje, stoga je njihova struktura amorfna.
- Guma arabica ima više staklište od šelaka što ukazuje na manju fleksibilnost lanaca.
- Karnauba vosak se razgrađuje u jednom stupnju; dok se ostali adhezivi razgrađuju u dva ili više stupnja.
- Razgradnja svih ispitivanih uzoraka najprije započinje isparavanjem vode ili nekog drugog zaostalog otapala, potom u drugom stupnju dolazi do raspada uzorka te u posljednjem stupnju, ukoliko ga ima, dolazi do karbonizacije uzorka.
- Guma arabica i goveđe tutkalo sadrže najviše anorganskih komponenti, što se može vidjeti u visokom udjelu ostataka na kraju razgradnje.

## 6. POPIS SIMBOLA

- $\gamma_{SL}$  – energija međupovršine krutina-kapljevina ( $\text{N m}^{-1}$ )
- $\gamma_{SV}$  – energija međupovršine krutina-zrak ( $\text{N m}^{-1}$ )
- $\gamma_{LV}$  – energija međupovršine kapljevina-zrak ( $\text{N m}^{-1}$ )
- $\theta$  – kontaktni kut ( $^{\circ}$ )
- $S$  – koeficijent vlaženja ( $\text{N m}^{-1}$ )
- $W_A$  – termodinamički rad adhezije ( $\text{N m}^{-1}$ )
- $W_C$  – termodinamički rad kohezije ( $\text{N m}^{-1}$ )
- $C_p$  – specifični toplinski kapacitet ( $\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
- $\Delta H$  – prirast entalpije ( $\text{J mol}^{-1}$ )
- $\Delta H_c$  – entalpija kristalizacije ( $\text{J g}^{-1}$ )
- $\Delta H_t$  – entalpija taljenja ( $\text{J g}^{-1}$ )
- $T_t$  – temperatura taljenja ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $T_g$  – temperatura staklastog prijelaza ili staklište ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $T_c$  – temperatura kristalizacije ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $G$  – slobodna Gibbsova energija (J)
- $S$  – entropija ( $\text{J K}^{-1}$ )
- $\chi$  – stupanj kristalnosti (%)
- $\Delta H_p$  – parcijalna entalpija dobivena integriranjem površine ispod signala ( $\text{J g}^{-1}$ )
- $\Delta H_0$  – entalpija 100 % kristalnog polimera ( $\text{J g}^{-1}$ )
- $m$  – masa uzorka (g)
- $\beta$  – brzina zagrijavanja ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )
- $T_{\text{onset}}$  – temperatura početka razgradnje ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $T_{\text{end}}$  – temperatura kraja razgradnje ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $T_{\text{max}}$  – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $\Delta m$  – gubitak mase u nekom razgradnom stupnju (%)
- $\gamma_l$  – slobodna energija površine kapljevine ( $\text{N m}^{-1}$ )
- $\gamma^d$  – disperzna komponenta slobodne energije površine kapljevine ( $\text{N m}^{-1}$ )
- $\gamma^p$  – polarna komponenta slobodne energije površine kapljevine ( $\text{N m}^{-1}$ )

## 7. LITERATURA

1. Leskovac, M., Adhezijski materijali, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2003/2004.
2. Ebnesajjad S., Landrock A.H., Adhesives Technology Handbook, William Andrew Publishing, 2015., str. 1-18 i 67-70.
3. Gojić, M., Tehnike spajanja i razdvajanja materijala, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2002.
4. Pale, Ž., Primjena adheziva u dentalnoj medicini, završni rad, preddiplomski studij, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
5. Dinte, E., Sylvester, B., Adhesives: Applications and Recent Advances. Applied Adhesive Bonding in Science and Technology, 2018.
6. Tamburini, D., Dyer, J., Bonaduce, I., The characterisation of shellac resin by flow injection and liquid chromatography coupled with electrospray ionisation and mass spectrometry., Scientific Reports, **7** (1), (2017).
7. <https://www.livingrooms.ws/products/allback-shellac-flakes> (pristup 16. kolovoza 2020.)
8. Schellmann, N. C., Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation, Studies in Conservation, **52** (1), (2007), 55-66.
9. <https://slikarskatehnologija.files.wordpress.com/2014/03/co-la0100.jpg> (pristup 16. kolovoza 2020.)
10. <https://www.britannica.com/technology/carnauba-wax> (pristup 16. kolovoza 2020.)
11. [https://puntomarinero.com/images/karnaubsky-wax-advantage-and-harm\\_1.jpg](https://puntomarinero.com/images/karnaubsky-wax-advantage-and-harm_1.jpg) (pristup 16. kolovoza 2020.)
12. Musa, H. H., Ahmed, A. A., Musa, T. H., Chemistry, Biological, and Pharmacological Properties of Gum Arabic. Reference Series in Phytochemistry, 2017., str. 1-18.
13. <https://images-na.ssl-images-amazon.com/images/I/81JjwMoSX6L.AC.SX569.jpg> (pristup 16. kolovoza 2020.)

14. Vrsaljko, D., Studij fenomena međupovršina u kompozitima i polimernim mješavinama, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
15. S. Sahu, L. J. Broutman: Polym. Eng. Sci. **12** (1972), 91.
16. Kovačević V., Adhezija i adhezijski proizvodi, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2013.
17. Leskovic M., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
18. Lučić-Blagojević S., Adhezija i adhezijski proizvodi, predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
19. Vujnović, M., Enzimaska razgradnja PCL/BW mješavina, diplomski rad, diplomski studij, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
20. Schuster, J. M., Schvezov, C. E., Rosenberger, M. R., Influence of Experimental Variables on the Measure of Contact Angle in Metals Using the Sessile Drop Method. *Procedia Materials Science*, **8** (2015), 742-751.
21. Wade, L.G., *Organska kemija*, Školska knjiga, 2017., str. 516-518.
22. Bruker Optics Inc., Attenuated Total Reflection (ATR) – a versatile tool for FT-IR spectroscopy. *Appl Note AN #79*, 2011.
23. Gajica G., Proučavanje naftno-gasnog potencijala povlatnog sloja uljnih šejlova ležišta „Aleksinac“, doktorska disertacija, Hemijski Fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2018.
24. Paić, A., Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat)/poli(etilen-oksida), diplomski rad, diplomski studij, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010.
25. Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry. Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Humboldt University of Berlin.
26. Kovačić T., Andričić B., Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2007., str. 202-209.



27. Holjevac Grgurić T., *Struktura i svojstva materijala*, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.
28. Govorčin-Bajsić E., *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
29. <https://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1046course/solubility.html> (pristup 4. rujna 2020.)
30. Rudra Murthy, B. V., Gumtapure, V., Thermo-physical analysis of natural shellac wax as novel bio-phase change material for thermal energy storage applications. *Journal of Energy Storage*, **29** (2020).
31. Glavchev et al. Pyrolysis of animal bone, characterization of the obtained char and tar and application of bone tar for crosslinking of epoxy resin, *Bulgarian Chemical Communications*, **49** (1), (2017), 34-39.
32. Tanner, N., Lichtenberg-Kraag, B. Identification and Quantification of Single and Multi-Adulteration of Beeswax by FTIR-ATR Spectroscopy. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2019.
33. Endt, D., Baker, M. THE FOURIER-TRANSFORM INFRARED ANALYSIS OF COATINGS, 2020.
34. Daoub, R. M. A., Elmubarak, A. H., Misran, M., Hassan, E. A., Osman, M. E., Characterization and functional properties of some natural Acacia gums. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, **17** (3), (2018), 241-249.
35. Robertson, D., van Reenen, A., Duveskog, H., A comprehensive investigation into the structure-property relationship of wax and how it influences the properties of hot melt adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020.
36. Leopold C. S., Farag Y., Physicochemical Properties of Various Shellac Types, *Dissolution Technologies*, **16** (2), (2007)
37. Righetto A.M., Neto F.M. Effect of Encapsulating Materials on Water Sorption, Glass Transition and Stability of Juice From Immature Acerola. 2004., str. 337-346.
38. Rojek B., Wesolowski M., DSC supported by factor analysis as a reliable tool for compatibility study in pharmaceutical mixtures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **138** (2019), 4531-4539.

39. Khairuddin, Pramono, E., Utomo, S. B., Wulandari, V., A'an Zahrotul, W., Clegg, F., The effect of polyethylene glycol on shellac stability, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **107** (2016)
40. Milanović, J., Manojlović, V., Lević, S., Rajić, N., Nedović, V., & Bugarski, B., Microencapsulation of Flavors in Carnauba Wax, *Sensors*, **10** (1), (2010), 901-912.
41. Naima E. S. Ali, Amir M. Awad Elkarim, Aisha SH.M. Fageer and Abdelazeem A.M. Nour, Physicochemical Characteristics of Some Acacia Gums. *International Journal of Agricultural Research*, **7** (2012), 406-413.

## ŽIVOTOPIS

Irena Milardović [REDACTED] Nakon završenog prirodoslovno-matematičkog smjera X. gimnazije „Ivan Supek“, 2016. godine upisuje smjer Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom preddiplomskog studija aktivno je sudjelovala u Studentskoj sekciji HDKI-ja kao autorica i lektorica brojnih članaka studentskog znanstveno-popularnog časopisa Reaktor ideja, kao urednica rubrike „Znanstvenik“ istoimenoga časopisa te naposljetku kao predsjednica Studentske sekcije. Dobitnica je Rektorove i Dekanove nagrade u akademskoj godini 2018/2019 za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici za časopis Reaktor ideja i projekt Boje inženjerstva. Stručnu praksu odradila je u Laboratoriju za funkcionalne materijale na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Ane Šantić.