

Priprava i svojstva hidrofobnih prevlaka na osnovi šelaka

Rončević, Lana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:851776>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-06**



Repository / Repozitorij:

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



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

Lana Rončević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Lana Rončević**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20. veljače 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

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

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 23. veljače 2024.

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

Lana Rončević

Priprava i svojstva hidrofobnih prevlaka na osnovi šelaka

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

izv. prof. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, veljača 2024.

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Mireli Leskovic na vodstvu, razumijevanju, strpljivosti, susretljivosti i svim pruženim savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem svojim roditeljima i sestrama na razumijevanju, strpljenju i podršci tijekom mog studiranja. Također, zahvaljujem i svojim posebno dragim i važnim ljudima u životu, Andri, Luciji i Anđeli što su uvijek bili uz mene i bili mi velika podrška i oslonac u svim trenucima.

Priprava i svojstva hidrofobnih prevlaka na osnovi šelaka

Sažetak

Šelak je prirodna, organska smola koju proizvode insekti koji obitavaju na stablima u Indiji i na Tajlandu. Smola koju oni izlučuju prolazi kroz razne faze pročišćavanja da bi se kao konačna sirovina dobio šelak, a ovisno o vrsti insekata, stablima i procesu pročišćavanja i obrade moguće je dobiti različite vrste šelaka, drugačijeg sastava, svojstava i boje. Primjenjuje se u raznim područjima kao što je u farmaciji, prehrambenoj industriji, zaštiti i premazu drvenih površina, kozmetici. Dodatak silana utjecao bi na poboljšanje svojstava šelaka.

Cilj ovog rada bio je istražiti svojstva prevlaka mješavina šelaka (SCH) i dvaju silana (3-glicidoksiopropil-trimetoksisilan, GPTMS i 1,1,1,3,3,3-heksametilidisilazan, HMDS) različitih udjela, pripremljenih iz otopine etanola, uz dodatak glicerola.

Provedena su ispitivanja toplinskih svojstava primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA) i ispitivanja površinskih karakteristika mjerenjem kontaktnog kuta. Strukturna svojstva analizirana su pomoću FTIR-ATR spektroskopije, a barijerna svojstva su određena mjerenjem propusnosti vodene pare te je ispitivana otpornost prevlaka na ljudski znoj.

Utvrđeno je prema DSC analizi da dodatak silana povećava fleksibilnost prevlake i utječe na toplinsku stabilnost prevlaka prema TGA. FTIR analiza ukazala je da nema značajnih razlika između prevlaka sa i bez silana. Kod prevlaka s ishodnim (krutim) šelakom, dodatkom silana propusnost vodene pare se povećala, odnosno kontaktni kut s vodom smanjio. Također, utvrđeno je da dodatkom silana topljivost prevlaka u otopini znoja raste te da silani nisu poboljšali tražena svojstva prevlaka.

Ključne riječi: šelak, GPTMS, HMDS, DSC, TGA, FTIR-ATR, kontaktni kut, propusnost vodene pare, otpornost na znoj

Preparation and properties of shellac- based hydrophobic coatings

Summary

Shellac is a natural, organic resin produced by insects that live on trees in India and on Thailand. The resin they secrete goes through various stages of purification to obtain shellac as the final raw material and depending on the type of insects, trees and the process of purification and processing, it is possible to obtain different types of shellac, with different composition, properties and color. It is used in various fields such as pharmacy, food industry, protection and coating of wooden surfaces, cosmetics. Addition of silane would improve the properties of shellac.

The aim of this work was to investigate the coating properties of mixtures of shellac (SCH) and two silanes (3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane, GPTMS and 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane, HMDS) of different proportions, prepared from an ethanol solution, with addition of glycerol.

Thermal properties were tested using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) and surface characteristics were tested by measuring the contact angle. The structural properties were analyzed using FTIR-ATR spectroscopy and the barrier properties were determined by measuring water vapor permeability and the coating's resistance to human sweat was tested.

According to DSC analysis, it was determined that the addition of silane increases the flexibility of the coating and affects the thermal stability of the coating according to TGA. FTIR analysis showed that there are no significant differences between coatings with and without silanes. In the case of a coating with original (solid) shellac, the water vapor permeability increased with the addition of silane, that is, the contact angle with water decreased. Also, it was determined that with the addition of silane, the solubility of the coating in the sweat solution increases and that the silanes did not improve the required properties of the coating.

Keywords: shellac, GPTMS, HMDS, DSC, TGA, FTIR-ATR, contact angle, water vapor permeability, resistance to sweat

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Šelak.....	2
2.1.1. Podrijetlo i dobivanje šelaka.....	2
2.1.2. Svojstva šelaka	4
2.1.3. Primjena šelaka	6
2.2. Silani.....	8
2.2.1. Mehanizam vezivanja silana	9
2.2.2. Svojstva i primjena silana	11
2.2.3. 3-glicidoksipropil-trimetoksisilan (GPTMS).....	12
2.2.4. 1,1,1,3,3,3-heksametildisilazan (HMDS).....	13
2.3. Metode karakterizacije	14
2.3.1. Toplinska svojstva	15
2.3.2. FTIR-ATR spektroskopija	20
2.3.3. Propusnost vodene pare.....	21
2.3.4. Fenomeni površina.....	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. Materijali	27
3.2. Priprema prevlaka	27
3.3. Metode karakterizacije prevlaka	30
3.3.1. Toplinska svojstva prevlaka.....	30
3.3.2. FTIR-ATR spektroskopija	32
3.3.3. Propusnost vodene pare.....	33
3.3.4. Analiza površinskih svojstava prevlaka	34
3.3.5. Ispitivanje otpornosti prevlake šelaka na znoj.....	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	37
4.1. Toplinska svojstva prevlaka.....	37
4.1.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).....	37
4.1.2. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA).....	40
4.2. Rezultati FTIR-ATR.....	47
4.3. Rezultati propusnosti vodene pare.....	51
4.4. Rezultati analize površinskih svojstava prevlaka	53
4.5. Rezultati ispitivanja prevlaka na znoj	56
5. ZAKLJUČAK	60
6. LITERATURA	62

1. UVOD

Zadnjih godina sve veći interes se pridaje istraživanju biorazgradivih polimera, koji zadovoljavaju ekološka svojstva i ne zagađuju okoliš, za razliku od nerazgradivih sintetskih polimera.

Primjer takvog biorazgradivog materijala je šelak, prirodna smola koju proizvode insekti koji se nastanjuju na drveću u Indiji i na Tajlandu. To je smola prirodnog podrijetla, koja nije toksična i spada u sigurne materijale, koji se koriste u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Osim toga koristi se i u kozmetici te premazima za namještaj i zaštitu drvenih površina. Neke od njegovih prepoznatljivih karakteristika su visok sjaj, niska propusnost plinova, sposobnost sprječavanja prijenosa vlage te sposobnost stvaranja filmova. S obzirom na procese obrade i pročišćavanja moguće je dobiti razne varijacije šelaka, koje se razlikuju prema svojim svojstvima, sastavu i boji.

Silani su monomeri silicija, koji ukoliko sadrže barem jednu ugljik-silicij vezu nazivaju se organosilani. Veza između ugljika i silicija je vrlo stabilna i nepolarna, a alkilne skupine prisutne u silanu doprinose sniženju energije površine i pospješuju hidrofobnost. Silani predstavljaju sredstva za vezivanje specifične kemijske strukture te im je cilj stvoriti što veći broj dodatnih stabilnih veza na međupovršini da bi se osigurala dobra adhezija. Oni služe i kao poveznica između anorganskih materijala (punila) i organskih materijala (polimera), jer poboljšavaju međupovršinske interakcije između punila i polimera.

Kombinacija materijala i raznih dodataka, kao što su plastifikatori, punila, aditivi da bi se dobile polimerne mješavine, koje imaju poboljšana svojstva za razliku od pojedinačnih komponenata se sve više proučava i uvodi u primjenu.

U ovom radu provedena je karakterizacija i ispitivana su svojstva pripremljenih prevlaka na osnovi šelaka (SCH) uz dodatke dvaju silana (GPTMS i HMDS) različitih masenih udjela, otopljenih u etanolu uz dodatak glicerola. Karakterizirana su toplinska, površinska, strukturna i barijerna svojstva te je ispitivan utjecaj otpornosti prevlaka na ljudski znoj.

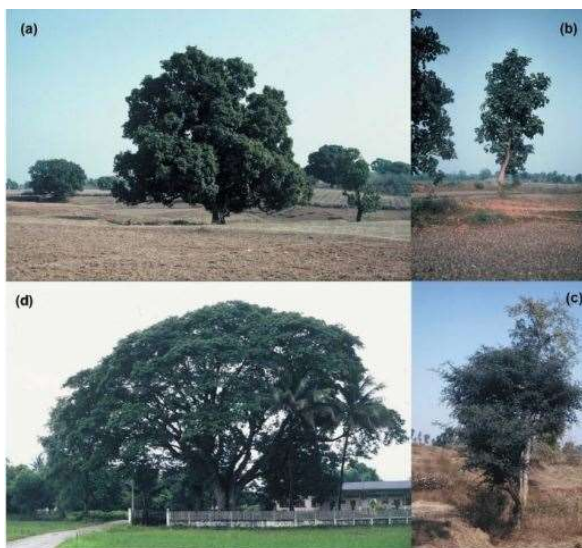
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Šelak

2.1.1. Podrijetlo i dobivanje šelaka

Šelak (koji se često naziva i lak) je prirodna, organska smola koju stvaraju insekti te je jedna od najvažnijih prirodnih smola koje postoje.

Proizvode ju vrlo maleni insekti *Laccifera lacca* ili *Kerria lacca* koji se nalaze na autohtonom drveću u Indiji i na Tajlandu. Insekti iz soja *Kushmi* (*Schleichera oleosa*) nastanjuju se na stablu *Kusum*, a insekti soja *Rangeeni* na stablu *Palasi* (*Butea monosperma*) i *Ber* (*Zizyphus mauritiana*), dok se na Tajlandu nastanjuju na stablu *Raintree* (*Samanea saman*). Svaki soj insekta vezan je uz jednu vrstu stabla, koja su prikazana na slici 1. (1)



Slika 1. Stabla na kojima se nastanjuju insekti od kojih se dobiva šelak: a) *Kusum*, India (*Schleichera oleosa*), (b) *Palas*, India (*Butea monosperma*), (c) *Ber*, India (*Zizyphus mauritiana*), (d) *Raintree*, Tajland (*Samanea saman*). (2)

Tijekom svog reproduktivnog ciklusa insekti se hrane sokom koji sišu sa grančica ovog drveća te izlučuju smolastu tvar jantarne boje koja se naziva "lak". Smola stvara čahuru oko insekta koji služi za inkubaciju jaja koje on polaže. Takva čahura je sirovina za šelak i naziva se *sticklac*, jer sadrži smolu, dijelove grančica i ostatke stjenica. (3) *Sticklac* se ručno struga sa stabla, pročišćuje od drva i ostataka insekata i ispire vodom da bi se uklonili topljivi sastojci te nastaje intermedijarni proizvod *seedlac*, koji se dodatno obrađuje i rafinira da bi se dobila konačna sirovina – šelak. (4)

Ovisno o soju i vrsti insekata te drveću na kojem se nastanjuju, a također ovisno i o postupku pročišćavanja i obrade moguće je dobiti različite vrste šelaka drugačijeg kemijskog sastava, svojstava te boje. (4)

U tablici 1 je prikazan pojednostavljen pregled komponenata laka tijekom tog procesa pročišćavanja i obrade. (5)

Tablica 1. Sastav komponenata laka tijekom procesa obrade i pročišćavanja.

	<i>Sticklac</i>	<i>Seedlac</i>	Šelak
Smola, %	68	88,5	90,5
Bojilo, %	10	2,5	0,5
Vosak, %	6	4,5	4,0
Hlapljive tvari, %	4	2,5	1,8

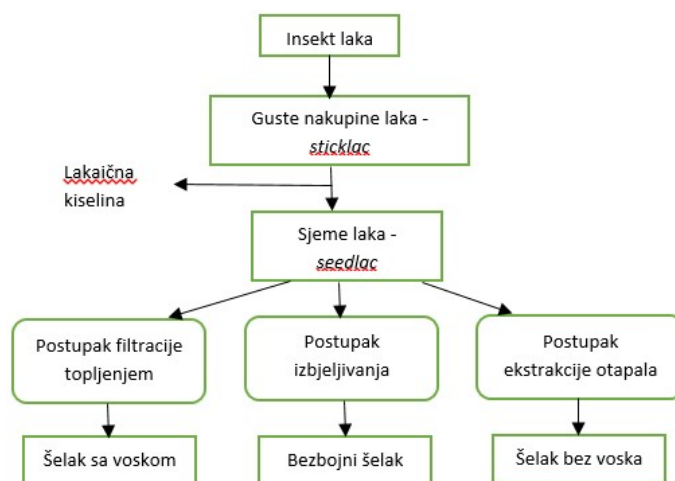
Preostali postotak čine razne nečistoće, a hlapljivi dio je vlaga.

Postoje tri različita načina rafiniranja tj. pročišćavanja *seedlaca* čime se dobiju različite kvalitete šelaka, a to su filtracija topljenjem, izbjeljivanje i ekstrakcija otapala (slika 2).

Rastaljeni *seedlac* se postupkom filtracije topljenjem filtrira kroz pamučno crijevo i provlači u tanki film, koji se nakon hlađenja raspada na male pahuljice. Takav šelak sadrži vosak, a boja mu ovisi o korištenom *seedlacu*. (4)

Boja *seedlaca* uglavnom se pripisuje prisutnosti bojila eritrolacina, koju je potrebno ukloniti ili izbijeliti da bi se dobio bezbojni šelak. Izbijeljeni šelak se dobiva otapanjem *seedlaca* u vodenim otopinama lužina i tretiranjem natrijevim hipokloritom. Šelak se zatim taloži dodavanjem sumporne kiseline. Otopine izbijeljenog šelaka su gotovo bezbojne pa se koriste na primjer za oblaganje agruma i jabuka te u tehničke primjene kao i šelak dobiven postupkom filtracije topljenjem. (4)

Postupkom ekstrakcije otapala (slika 3) najčešće se dobiva šelak koji se koristi za farmaceutsku primjenu. *Seedlac* se otapa u etanolu, dodatkom aktivnog ugljena otopina se obezboji, a filtracijom se uklanjaju nečistoće i vosak. Smola se nakon toga razvlači u tanki film, koji se nakon hlađenja razbija u ljuskice koje daju šelaku karakterističan izgled. Ovaj postupak je nježan i ne utječe na molekularnu strukturu materijala te omogućuje proizvodnju šelaka s uskim specifikacijama. (4)



Slika 2. Dijagram toka s tri postojeća procesa rafiniranja šelaka (4)



Slika 3. Postupak ekstrakcije otapalom: a) spremnik u kojem se šelak otapa u etanolu, b) ispuštanje rastaljenog šelaka iz isparivača tankog filma, c) hlađenje šelak filma, d) ljuskice šelaka (4)

2.1.2. Svojstva šelaka

Šelak nije samo jedan spoj već mješavina polarnih i nepolarnih komponenata u molekuli. Povezuje se uz mirisnu komponentu, vosak te smjesu boja, zbog kojih daje karakterističnu boju u reakciji s lužinom. Sastoji se od tri glavna dijela – tvrda smola, meka smola i vosak. Smolasti karakter je najvjerojatnije posljedica povezanosti komponenata vodikovom vezom te smolasti dijelovi sadrže hidroksi kiseline, čije polarne skupine su prisutne na površini molekule. Pretpostavlja se da sposobnost šelaka da snažno prijanja na glatke površine je upravo rezultat orijentacije ovih polarnih skupina. (1)

Postojanje dva smolasta dijela šelaka otkriveno je upotrebom etera koji razdvaja smolu u dva dijela. Netopiv dio u eteru je tvrda (čista) smola, a topiv dio je meka smola.

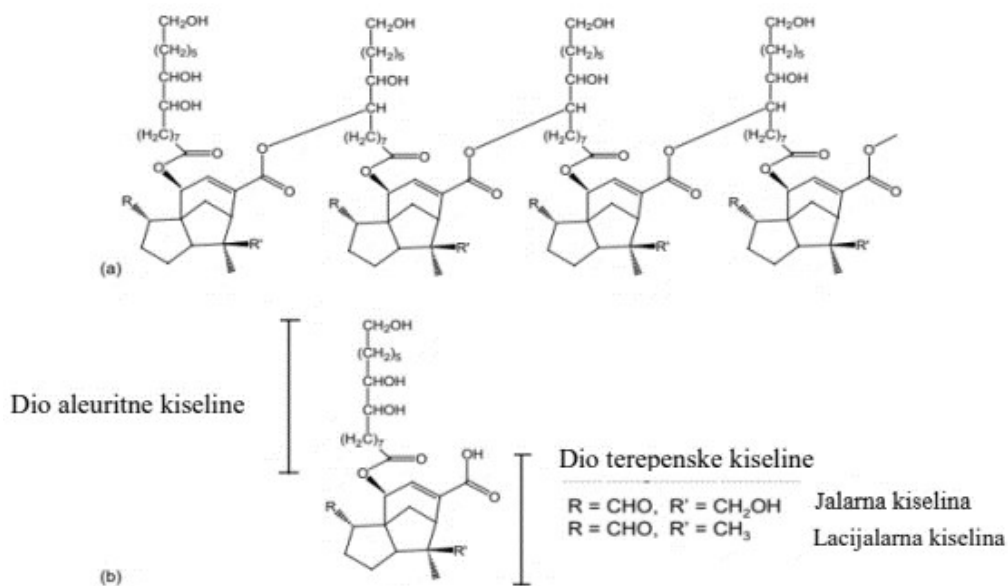
Većina smolastih svojstava dolazi od tvrde smole koja čini 70% ukupnog šelaka, a sadrži nekoliko kiselina u svojoj smjesi kao što su aleuritna, jalarna, lacijalarna, šelolna i epišelolna kiselina.

Mekani ljepljivi materijal svijetlo narančaste do crvenkastosmeđe boje je meka smola. Meka smola ima dvije OH skupine što pokazuje na prisutnost jednog laktida, laktona ili esterske skupine uz OH. Time se utvrđuje da se meka smola sastoji od nekoliko masnih kiselina, dio u kombinaciji kao inter-esteri, a dio slobodnih kao što su monohidroksi palmitinske kiseline, palmitinska kiselina, aleuritna kiselina i njezin izomer. (1)

Šelak je netopljiv u vodi, glicerolu, ugljikovodičnim otapalima i esterima, a lako topljiv u alkoholu, vodenoj otopini lužina, organskim kiselinama i ketonima, što je dovelo do zaključka da šelak sadrži hidroksilne, karboksilne i karbonilne skupine. (1) Boja šelaka ovisi o vrsti 'seedlaca' i procesu pročišćavanja i obrade, a kreće se od blijedožute do tamnocrvene. (4) Pošto se najviše koristi kao materijal za oblaganje i premaz, boja predstavlja vrlo važan čimbenik te je u prošlosti često bila i glavni čimbenik pri odabiru određene vrste šelaka.

Šelak je tvrda, amorfna smolasta krutina niske propusnosti na vodenu paru i plinove, sposobnosti sprečavanja prijenosa vlage, visokog sjaja. U hladnim uvjetima je bez mirisa, dok se zagrijavanjem ili otapanjem razvija karakterističan miris. Prirodnog je podrijetla, biorazgradiv, netoksičan i fiziološki bezopasan te se prema "GRAS" statusu u SAD-u smatra sigurnim. (4) Zbog toga se koristi u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji za oblaganje fitokemikalija i kontroliranu dostavu lijekova.

Glavni građevni dijelovi šelaka su aleuritna i jalarna kiselina povezane laktidnim i esterskim vezama (slika 4).



Slika 4. Kemijska struktura šelaka: a) poliesteri, b) pojedinačni esteri (6)

Wadia i suradnici su ustanovili strukturu jalarne kiseline kao aldehidne kiseline te prema njima, šelolna i epišelolna kiselina nisu primarni proizvodi šelaka, a zajedno s lakšolnom i epilakšolnom kiselinom proizlaze iz *cannizaro* reakcije ili jalarne kiseline. Tijekom hidrolize se oslobađaju sastavne kiseline šelaka od kojih su to uglavnom hidroksi alifatske i terpenke kiseline. Terpenske kiseline su lako topljive u vodi, dok alifatske nisu topljive u vodi, a njihov omjer je gotovo 50:50. Od alifatskih kiselina glavna je aleuritna (35%), a od terpenkih je glavna jalarna kiselina (25%). Proučavanjem šelaka zbog rasvjetljavanja struktura drugih mliječnih kiselina, izolacije i karakterizacije novih te određivanja prirode tvrdih i mekih smola dobivenih iz šelaka, 1962. godine su uspostavljene strukture aleuritne i šelolne kiseline. (1)

Amorfni materijal šelak, za razliku od kristalnih tvari, nema talište, a njegova temperatura staklastog prijelaza ovisi o vrsti šelaka i varira između 30 i 50°C za kiseli oblik. (4)

Ova smola podliježe starenju za koje se smatra da je rezultat samoesterifikacije materijala, koja dovodi do gubitka topljivosti, smanjenja kiselinske vrijednosti i povećanja temperature staklastog prijelaza. Proces starenja se očituje u tzv. blokiranju materijala jer se pojedinačne ljuskice šelaka lijepe zajedno, a odgovarajući uvjeti skladištenja koji produljuju stabilnost šelaka su temperature ispod 27°C, zaštita od svjetlosti te dodatak antioksidansa. Također pokazano je da se postojanost šelaka može poboljšati stvaranjem soli s amonijakom ili organskim bazama, jer stvaranje soli dovodi do steričkih smetnji čime je smanjena esterifikacija. (4)

2.1.3. Primjena šelaka

Šelak se u svakodnevnom životu koristi u različite svrhe, kao što je premaz za zaštitu namještaja, premaz prehrambenih proizvoda (voća i povrća), za oblaganje farmaceutskih proizvoda, u kozmetici i razne druge svrhe.

Šelak lak se vrlo često koristi kao brzosušeci premaz za podove, namještaj, unutarnje uređenje, glazbene instrumente, igračke zbog karakteristične boje, dobrog stvaranja filmova, jednostavnosti nanošenja, dobrog prijanjanja na drvenu površinu, zaštitnih svojstava te netoksičnosti. Premaz šelak lakom je za iskusne restauratore jedna od najelegantnijih završnih obrada namještaja, slika 5. (4) Izvorni uzgoj šelaka nije bio zbog smole, već upravo zbog boje koja tu smolu čini karakterističnom, sve dok engleski kemičar Perkins nije sintetizirao prvu kemijsku "anilinsku" boju zbog koje je industrija prirodnih boja izgubila na važnosti. Srećom, upotreba smole je također bila vrlo važna pa gubitak upotrebe boje nije imao veliki utjecaj na trgovinu šelakom. (3)



Slika 5. Primjena šelaka kao premaza za drvene površine (7)

Šelak se koristi i u stomatologiji kao materijal za zubne baze i otiske. Šelak modificiran fluoridom i epoksidnim smolama se također koristi kao lak za smanjenje preosjetljivosti zuba. Fluoridni lakovi se koriste kao sredstva za desenzibilizaciju i za oblaganje šupljina. (4)

Primjenu je našao i u kozmetici kao tehnika za bojanje noktiju (slika 6), koja je kombinacija običnih kratkotrajnih lakova i gel manikure i traje 14+ dana. Koristi se zbog visokog sjaja i sposobnosti vezanja i stvaranja filmova, a može biti bezbojan ili u raznim bojama. Nakon nanošenja zaštitnog sloja, nanose se dva sloja šelak laka te se suše pod UV lampom da bi došlo do procesa polimerizacije. Ponekad se može pojaviti alergija na nepolimerizirane materijale, a polimer nakon stvrdnjavanja postaje nealergen. Korištenjem šelak laka za nokte dobiva se tvrdi film laka koji nije toliko podložan grebanju, udubljenjima ili usitnjavanju kao običan lak za nokte te ostavlja površinu nokta dugotrajnije sjajnom. (8)



Slika 6. Primjena šelaka u tehnici bojanja noktiju (9)

Osim u tehnici za bojanje noktiju, koristi se i u raznim drugim kozmetičkim proizvodima kao što su maskare, olovke za oči te sprejevi za kosu, gdje pomaže kosi da zadrži postojanu frizuru sprječavajući da kosa upije vlagu.

Veliku primjenu šelak je našao u prehrambenoj industriji, gdje se koristi kao premaz za voće, povrće i slatkiše. Daje visok sjaj, smanjuje gubitak vode kod voća i povrća i siguran je (netoksičan). Poznato je da voće, na primjer kriške jabuka vrlo brzo potamne i omekšaju čime se smanjuje njihov rok trajanja. Potrebe tržišta zahtijevaju minimalni rok trajanja proizvoda od četiri tjedna zbog prijevoza na velike udaljenosti što zahtjeva dodatnu obradu proizvoda antimikrobnim sredstvima, zakiseljavanjem, uvjetima kontrolirane atmosfere i premazom proizvoda jestivim kompozitima. Često korišteni površinski premazi na jabukama su

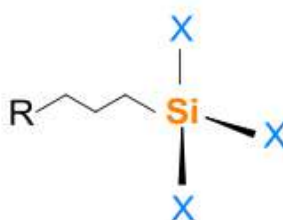
hidroksimetil propil, celuloza, mliječne bjelančevine. Međutim kod njih dolazi do prekomjerne topljivosti prevlaka u vodenom mediju i curenja vode iz proizvoda tijekom skladištenja čime se premaz otapa. Korištenjem premaza od šelaka smanjuje se brzina disanja i sinteza etilena te održava kvaliteta jabuka tijekom skladištenja. (10)

Šelak se koristi i za oblaganje farmaceutskih proizvoda, jer prikriva neugodan okus tableta te se koristi na tabletama za 'vremensko oslobađanje' lijekova kao što su tablete za liječenje debelog crijeva. On je kiseli materijal i njegova disocijacija ovisi o pH pa proces esterifikacije šelaka jantarnom kiselinom povećava njegovu kiselinsku vrijednost i poboljšava topljivost. Tako visoki pH otopine šelaka nije prikladan za crijevne prevlake, ali je prikladan za formulacije koje ciljaju debelo crijevo. Takav modificirani sloj šelaka premazan na tableti ostaje netaknut tijekom prolaska kroz želudac dok ne dođe do dijelova crijeva s višim pH i time omogućuje nesmetan put lijekova za liječenje debelog crijeva da dođu do odgovarajućeg mjesta oslobađanja. (4)

2.2. Silani

Silani su spojevi napravljeni od monomernog silicija. Kada silan ima najmanje jednu ugljik-silicij vezu ($\text{CH}_3\text{-Si}$) naziva se organosilan.

Organosilani su kemijski spojevi opće formule $\text{R-(CH}_2\text{)}_n\text{-Si-X}_3$ (slika 7), koji sadrže centralni atom silicija Si na koji su vezane dvije vrste reaktivnih skupina. X je najčešće alkoksi (metoksi, etoksi) skupina, koja se može hidrolizirati tvoreći vrlo reaktivne silanole (Si-OH). Oni se dalje mogu lako povezati s drugim silanolnim skupinama, primjerice preko površine silikatnog punila ili metala, tvoreći tako siloksanske veze (Si-O-Si). R predstavlja organo-funkcionalnu skupinu koja ne može hidrolizirati, već reagira s organskim materijalima (polimerima), a najčešće je to amino, vinil, epoksi, alkil ili fenil skupina.



Slika 7. Opća struktura organosilana

Organosilani se primjenjuju kao sredstva adhezije, odnosno kao veziva, koja se dodaju smolama, optičkim vlaknima, poluvodičima, metalima te se koriste za modifikaciju površine punila odnosno modificiranje interakcija graničnih slojeva čvrstih tvari s vodom, utječući tako na hidrofobnost i hidrofilnost, a najveću primjenu nalaze u području polimera. (11)

Čimbenici koji doprinose sposobnosti organosilana da stvaraju hidrofobnu površinu su:

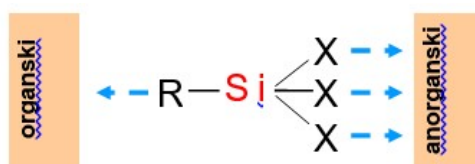
- njihova organska supstitucija
- opseg površine pokrivenosti
- zaostale neizreagirane skupine (iz silana i s površine)
- raspodjela silana na površini

Površine koje treba učiniti hidrofobnim su obično polarne s raspodjelom mjesta vodikovih veza. Uspješan hidrofobni premaz mora eliminirati ili ublažiti vodikove veze i zaštititi polarne površine od interakcije s vodom stvaranjem nepolarne međufaze. Hidroksil grupe su najčešća mjesta za vodikove veze. Vodici hidroksilnih skupina se mogu eliminirati stvaranjem veze s organosilanima. Učinkovitost silana u reakciji s hidroksilima utječe na hidrofobno ponašanje ne samo eliminacijom hidroksila kao mjesta za adsorpciju vode, već i osiguravanjem sidrišnih točaka za nepolarnu organsku supstituciju silana koja štiti polarne supstrate od daljnje interakcije s vodom. (11) Na hidrofobnost površine nakon obrade organosilanima utječe orijentacija funkcionalnih skupina u sloju organosiloksana formiranom na površini. Najbolji rezultati se postižu kada je siloksanska veza usmjerena prema površini, a ugljikovodični radikal usmjeren s površine u vanjski okoliš. (12)

2.2.1. Mehanizam vezivanja silana

Silani su sredstva za vezivanje specifične kemijske strukture. Uz centralni atom silicija Si sadrže dvije reaktivne skupine; alkoksi koje reagiraju s anorganskim materijalom i organofunkcionalnu skupinu koja reagira s organskim materijalom, kao što je polimer. S obzirom na njihove funkcionalne skupine se odabiru za određene primjene ovisno o boljoj kompatibilnosti s kemijskom strukturom polimera. (11)

Mehanizam vezivanja silana prikazan je na slici 8.

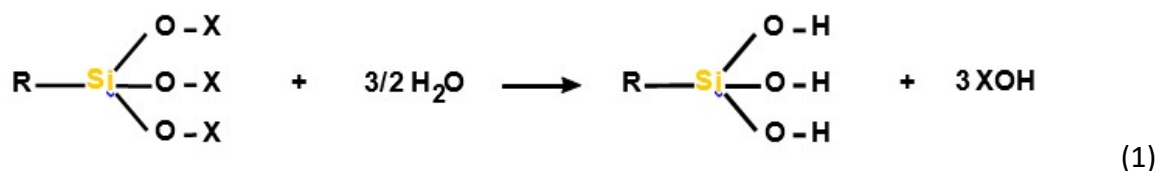


Slika 8. Mehanizam vezivanja silana (11)

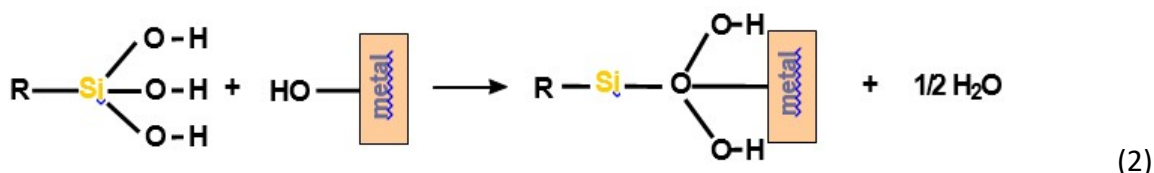
Većina najčešće korištenih organosilana sadrži jedan organski supstituent i tri supstituenta koji mogu hidrolizirati.

U nastavku je u nekoliko koraka prikazan mehanizam vezivanja silana na punilo, tj. polimer.

U prvom koraku odvija se reakcija hidrolize, gdje alkoksi skupine reagiraju s vodom ili vlagom prisutnom na površini punila i nastaju silanoli uz izdvajanje alkohola (izraz 1).



Drugi korak predstavlja reakciju kondenzacije u oligomernu strukturu, gdje silanoli reagiraju s OH skupinama prisutnim na površini punila, vežu se vodikovom vezom i stvaraju se siloksanske veze između silana i punila, uz oslobađanje vode (izraz 2). (11)



Drugi korak se može prikazati i kao tri uzastopna koraka – kondenzacija u oligomernu strukturu, stvaranje vodikove veze između oligomera i –OH skupine na površini, sušenje i otvrdnjavanje, tj. stvaranje kovalentne veze s površinom uz oslobađanje vode.

Na međufazi uvijek postoji samo jedna veza silicija iz organosilana s površinom supstrata. Druge dvije silanolne skupine su prisutne u kondenziranom ili slobodnom obliku, dok organofunkcionalna skupina ostaje slobodna za kovalentnu kemijsku reakciju ili fizičku interakciju s drugim fazama. (11)

Voda, korištena u reakciji hidrolize, može biti dodana, nalaziti se na površini supstrata ili doći iz atmosfere. Stupanj polimerizacije silana ovisi o količini dostupne vode i organskom supstituentu. Ukoliko je topljivost silana u vodi slaba, stupanj polimerizacije je visok.

Orijentacija funkcionalnih skupina je najčešće horizontalna, ali ne mora biti u ravnini s površinom supstrata. Kovalentne veze se stvaraju s površinom uz određenu količinu reverzibilnosti.

Silanski premazi i prevlake se često pripremaju uz razna otapala (etilni alkohol, toluen, aceton). (11)

Čimbenici koji utječu na odabir silana kao sredstva za vezivanje su:

- koncentracija površinskih hidroksilnih skupina
- vrsta površinskih hidroksilnih skupina
- hidrolitička stabilnost nastale veze
- fizičke dimenzije podloge ili značajke podloge

Modifikacija površine je maksimalna kada silani reagiraju s površinom supstrata i daju najveći broj dostupnih mjesta s odgovarajućom energijom površine. Silani s tri alkoksi skupine su uobičajeno polazište za modifikaciju podloge. Ovi materijali imaju tendenciju taloženja kao

polimerni filmovi, koji utječu na potpuno pokrivanje i maksimiziraju uvođenje organske funkcionalnosti. Oni se koriste u kompozitima, ljepilima, brtvilima, premazima. (11)

Najčešće korišteni organo-funkcionalni silani za površinsku modifikaciju su metoksi i etoksi silani, iako nisu najreaktivniji, ali se s njima lako rukuje i nusprodukti alkohola su nekorozivni i hlapljivi.

Organosilani omogućuju povezivanje anorganskih punila s polimernom matricom. Punila su dodaci koji mogu utjecati na smanjenje troškova proizvodnje polimera, na čvrstoću polimera ili se koristiti kao inhibitori gorenja, ali često nisu kompatibilni s polimerom pa mogu, ukoliko se dodaju u velikim udjelima, pogoršati svojstva polimera. Dodatak veziva pomaže da se punilo i polimerna matrica bolje povežu i da se poboljšaju svojstva smjese punila u polimernoj matrici. (11)

2.2.2. Svojstva i primjena silana

Prilikom odabira optimalnog silana za određen sustav postoji nekoliko čimbenika o kojima ovisi učinkovitost silana kao što su sposobnost vlaženja, apsorpcija, adsorpcija, energija površine, kiselo-bazne interakcije, kovalentne reakcije. Važno je znati kakva je reaktivnost polimera i silana, kompatibilnost i parametri topljivosti.

Primjena organo-funkcionalnih silana (13):

- sredstva za vezivanje organskih polimera s anorganskim materijalom

Primjer toga je ojačanje pleksiglasa i mineralnih punila, koji se ugrađuju u plastiku ili gumu. Pleksiglas se koristi u izradi dijelova za automobile, brodove i čamce, tuš kabine, satelitske antene, plastične cijevi. Mineralna punila uključuju ojačani polipropilen, prešane mješavine punjene silika česticama, polimerne betone punjene agregatima, punjene gume silika punilom za izradu automobilskih guma, potplata za cipele i druge primjene.

- poboljšavaju lijepljenje (adheziju) i koriste se u bojama, tintama, premazima, ljepilima i brtvilima
- disperzivna sredstva u organskim polimerima i tekućinama
- u površinskim premazima kao hidrofobna sredstva i sredstva za povećanje otpornosti na koroziju

Koriste se u pomorskim primjenama (npr. izgradnja palube) za postizanje otpornosti na koroziju i antibakterijska svojstva. Primjer takve kompozitne prevlake koja zadovoljava ova svojstva je 3-glicidoksipropil-trimetoksisilan (GPTMS) s grafenovim oksidom.

- sredstva za umrežavanje

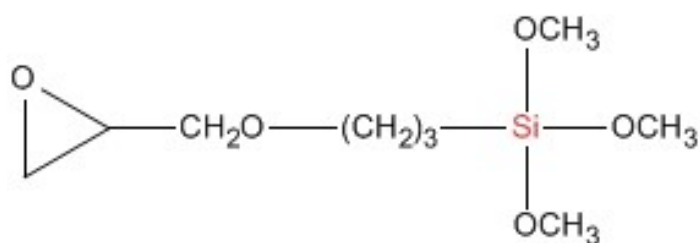
Koriste se u umrežavanju polimera zbog svoje strukture za izgradnju mostova. Organo-funkcionalna skupina silana reagira s organskim polimerom tako da pričvrsti alkoksilnu skupinu na glavni lanac polimera. U reakciji silana s vlagom, dolazi do povezivanja silana u stabilnu, trodimenzionalnu strukturu siloksana. Ovakav mehanizam koristi se za umrežavanje plastike (PE) i organskih smola, jer se time poboljšava trajnost, otpornost na vodu i zadržavanje boje, ljepila i premaza.

- sredstva za skupljanje vlage

Alkoxi skupine silana hidroliziraju u prisutnosti vlage tvoreći molekule alkohola iz molekula vode, odnosno silani djeluju kao sredstva za skupljanje vlage te se često koriste u brtvilima i sredstvima osjetljivim na vlagu. (13)

2.2.3. 3-glicidoksipropil-trimetoksisilan (GPTMS)

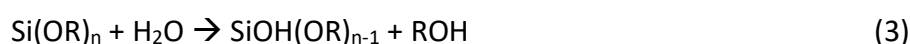
3- glicidoksipropil-trimetoksisilan, poznatiji pod nazivom GPTMS, je bifunkcionalni silan s tri metoksi skupine na jednoj strani i reaktivnim epoksi prstenom na drugoj strani, kao što je prikazano na slici 9.



Slika 9. Kemijska struktura GPTMS-a. (14)

GPTMS može reagirati i s anorganskim i s organskim spojevima, ponašajući se kao učinkovit modifikator površine.(15) Jedna od njegovih ključnih značajki je sposobnost spajanja s anorganskim površinama (staklo, keramika, metali, minerali) zbog čega se smatra važnim materijalom za poboljšanje prijanjanja, trajnosti i učinkovitosti kompozitnih i hibridnih materijala. Druga važna karakteristika GPTMS-a je njegova hidrofobnost što ga čini učinkovitim voodbojnim sredstvom u premazima, brtvilima i ljepilima.(16)

Metoksi skupine u kontaktu sa vodom ili vlagom podliježu reakciji hidrolize, tvoreći silanolne (Si-OH) skupine uz nusprodukte hidrolize, koji su najčešće alkoholi (jednadžba 3). Te silanolne skupine su odgovorne za polikondenzaciju, stvaranje gela i stvaranje anorganske trodimenzionalne mreže.



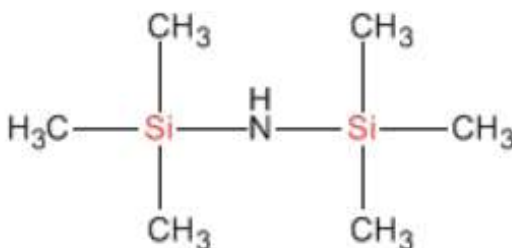
gdje je R alkilna skupina (metan, etan, butan...). (17) Ovim procesom se povećava otpornost na vodu i kemikalije. Epoksidna skupina može reagirati s amino, karboksilnom, hidroksilnom i drugim reaktivnim funkcionalnim skupinama.

Poznato je da je šelak dobro topljiv u alkoholu, što ponekad može biti prednost zbog jednostavnog nanošenja ili uklanjanja starih premaza, međutim često je i nedostatak, jer se lak lako može oštetiti u kontaktu s alkoholnim spojevima (alkoholna pića, parfemi). Stoga je povećanje otpornosti na alkohol važno svojstvo na bazi šelaka zbog dugotrajnije zaštite proizvoda na kojima se koristi. U tu svrhu provedeni su testovi topljivosti na filmovima laka kako bi se procijenila otpornost modificiranog šelaka u odnosu na čisti šelak u etanolu. Čisti šelak pokazuje gotovo potpunu topljivost u etanolu, s oko 17% netopljivog ostatka, dok šelak modificiran GPTMS-om pokazuje dosta smanjenu topljivost u etanolu, s više od 60% netopljivog ostatka. Karboksilne skupine prisutne u strukturi šelaka reagiraju s GPTMS-om otvarajući njegov epoksidni prsten, osiguravajući djelomično umrežavanje koje inducira smanjenje topljivosti filmova u etanolu. (15)

2.2.4. 1,1,1,3,3,3-heksametildisilazan (HMDS)

Disilazani su široka skupina organosilicijskih spojeva kod kojih postoji izravna veza silicija i dušika. Zbog svog jedinstvenog karaktera imaju široku primjenu, počevši od funkcionalizacije organskih i anorganskih spojeva, preko liganda ili baza u katalizi prijelaznih metala ili metala glavne skupine i velikom prisutnošću u kemiji materijala.

1,1,1,3,3,3- heksametildisilazan (HMDS) jedan je od ključnih disilazana, a naziva se još i bis(trimetilsilil)amin. Kemijska struktura HMDS-a prikazana je na slici 10. Središnji atom dušika povezan je s dva atoma silicija, na koji su vezane po tri metilne skupine.



Slika 10. Kemijska struktura HMDS-a. (18)

HMDS je bezbojna tekućina topljiva u acetonu, benzenu, etil eteru, heptanu i perkloretilenu. Vrlo je štetan ako se proguta ili udiše te otrovan u dodiru s kožom (nagrizanje i iritacija kože i očiju). (19)

Vrlo je zapaljiv kao tekućina i kao para. Može se zapaliti toplinom, iskrom ili plamenom. Pare HMDS-a su teže od zraka te u kontaktu sa zrakom mogu stvarati eksplozivne smjese. Izgaranjem HMDS-a razvijaju se ugljikovi oksidi, dušikovi oksidi i silicijevi oksidi i razni drugi nusprodukti izgaranja. Do eksplozije para može doći u zatvorenim i otvorenim prostorima i kanalizaciji. Tekući HMDS je lakši od vode i može plutati po vodi, šireći materijal tijekom gašenja požara. Otjecanje tog materijala u kanalizaciju može stvoriti opasnost od požara ili eksplozije. Voda nije učinkovito sredstvo za gašenje požara HMDS-a. Za gašenje malih požara mogu poslužiti suhi kemijski aparati, dok se 3% vodena pjena otporna na alkohol koristi za učinkovito gašenje velikih požara HMDS-a. Vodena magla se može koristiti za obaranje oblaka pare koji može sadržavati amonijak, koji nastaje reakcijom HMDS-a s vodom. (20,21)

HMDS se može razgraditi u kontaktu s vlagom iz zraka ili vodom procesom hidrolize, gdje dolazi do nastanka amonijaka. (20)

HMDS se popularno koristi kao reagens i prekursor baza u organskoj sintezi i organometalnoj kemiji. Dobiven je iz derivata amonijaka s trimetilsililnim skupinama umjesto dva atoma vodika, a može se sintetizirati i iz trimetilklorosilana (TMSCl). (22)

Dobro je sililirajuće sredstvo. Alkoholi, amini i trioli se mogu trimetilsililirati reakcijom s HMDS-om, gdje nastaje amonijak kao nusprodukt. Završetak reakcije je naznačen promjenom temperature ili prestankom nastanka amonijaka. Sililacija s HMDS-om se najčešće provodi s kiselim katalizatorom (TMSCl). Učinkovitost HMDS posredovanih sililacija može biti izrazito poboljšana provođenjem reakcija u polarnim aprotionskim otapalima. (19)

Primjenjuje se za brtvila i ljepila, za brtvljenje pukotina ili popunjavanje pukotina i udubljenja na tvrdim površinama, za deaktiviranje potpornih materijala za kromatografiju i promicanje prijanjanja fotootpornih materijala u električnoj industriji, u proizvodnji poluvodiča, za deaktivaciju kromatografskih potpornih materijala, u električnoj industriji kao promotor prijanjanja na fotoreziste na siliciju te kao kemijski intermedijer u proizvodnji siloksanskih polimera. (21)

2.3. Metode karakterizacije

Karakterizacija polimernih materijala podrazumijeva utvrđivanje vrste materijala od kojih se sastoji proizvod i određivanje njegovih svojstava, koja nam omogućuju određivanje kvalitete materijala, praćenje procesa proizvodnje i istraživanje i razvoj novih materijala. Da bi se provela karakterizacija potrebno je utvrditi kemijska, mehanička, toplinska, električna i druga svojstva i ponašanje polimernih materijala, jer su svojstva materijala osnovni parametri za određivanje područja primjene proizvoda. (23)

2.3.1. Toplinska svojstva

Toplina je oblik energije, koji je proporcionalan kinetičkoj energiji gibanja molekula. Može spontano prijeći s toplijeg na hladnije tijelo radijacijom, kondukcijom ili konvekcijom. Parametar topline je temperatura.

Toplinska svojstva materijala predstavljaju odgovor materijala na primijenjenu toplinu te govore o tome kako materijal mijenja strukturu tijekom zagrijavanja, kako prenosi toplinu, kako se mijenja njegova temperatura tijekom zagrijavanja i na kojoj se temperaturi mogu koristiti. Važna toplinska svojstva materijala su toplinski kapacitet (c), toplinsko širenje (α) i toplinska provodnost (k).

Rezultat ispitivanja materijala tehnikama toplinske analize je promjena nekog svojstva materijala u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. (24)

Tvari općenito mogu postojati u tri fazna stanja – plinovito, kapljevito i čvrsto, dok polimeri postoje u samo dva fazna stanja – kapljevito i čvrsto, jer imaju vrlo specifična svojstva, odnosno zbog veličine makromolekula, količina topline za održavanje sustava u plinovitom stanju je tako velika da prvo dolazi do kidanja kemijskih veza nego do prijelaza u plinovito stanje. Ova dva fazna stanja polimera se zbog složenosti opisuju s nekoliko fizičkih stanja.

Ovisno o temperaturi postoje tri fizička stanja polimera:

- Staklasto, kristalno – predstavlja čvrsto fazno stanje u kojem nema pokretljivosti makromolekula ni vibracijskog gibanja
- Viskoelastično ili gumasto - predstavlja čvrsto fazno stanje u kojem polimerni lanac postaje fleksibilan i mijenja se konformacija makromolekule
- Viskofluidno ili kapljevito – predstavlja kapljevito fazno stanje u kojem je povećan toplinski utjecaj, veliko gibanje dijelova i čitavih makromolekula

Prijelazi iz jednog fizičkog stanja u drugo karakterizirani su temperaturama prijelaza :

- Staklište, T_g – temperatura staklastog prijelaza, prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje
- Talište, T_m – temperatura taljenja kristalne faze, prijelaz iz kristalnog u kapljevito stanje
- Tecište, T_f – prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje (25)

Fizička stanja se mogu nazivati i deformacijska stanja, a deformacije polimera ovise o naprezanju (σ), vremenu (t), temperaturi (T) i brzini kojom se vanjska sila mijenja (dF/dt).

U staklastom stanju sve se molekule nalaze u „zamrznutoj“ statističkoj konformaciji, jer segmenti imaju premalu energiju toplinskog gibanja i ne mogu svladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentima. Deformacije takvih polimera odgovaraju deformaciji stakla, odnosno malog su iznosa.

U viskoelastičnom stanju postoji dovoljno velika energija toplinskog gibanja segmenata za svladavanje potencijalne barijere pa makromolekule prelaze u konformaciju u smjeru vanjske sile. Zbog ostvarivanja viskoelastičnih deformacija putem toplinskog gibanja različitih kinetičkih jedinica, za njeno je nastajanje uvijek potrebno određeno konačno „relaksacijsko vrijeme“.

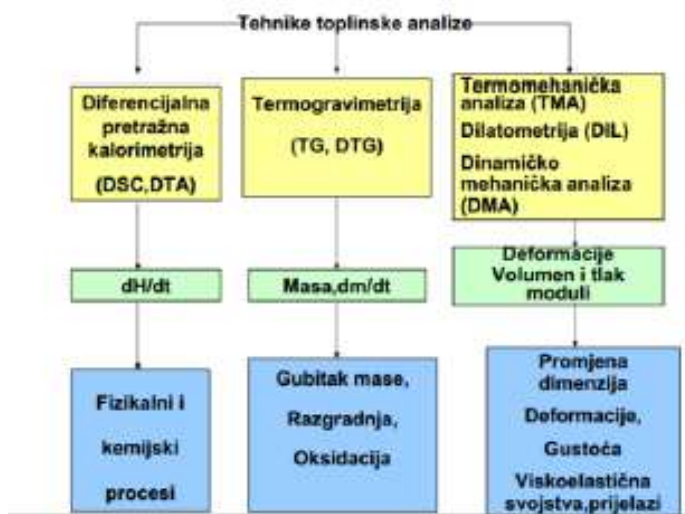
U kapljevitom stanju pokretljivost segmenata, tj. kinetičkih jedinica je tako velika da dolazi do premještanja centra mase makromolekule u smjeru vanjske sile (viskozno tečenje) i to u dijelovima, slično gibanju gusjenice.

Prijelazi između deformacijskih stanja se ne zbivaju skokovito, već se kroz određeno vrijeme, tj. prijelazno područje uključuju sve kinetičke jedinice u ostvarenje deformacije. Svaki prijelaz se karakterizira temperaturom prijelaza, koje su važne značajke polimera i povezuju strukturu sa svojstvima polimera. (25)

Toplinska svojstva polimera mogu se odrediti termoanalitičkim metodama, u kojima se svojstva materijala mjere u funkciji temperature. Neke od temeljnih termoanalitičkih metoda su:

- Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna termička analiza (DTA) – mjeri se količina topline koja se dovodi ili odvodi uzorku u jedinici vremena ili tijekom izoternog procesa
- Termogravimetrijska analiza (TGA) – mjeri promjenu mase u funkciji temperature ili vremena tijekom izoternog procesa
- Termomehanička analiza (TMA) – mjeri mehaničko svojstvo, tj. promjenu dimenzije uzorka tijekom programiranog grijanja ili hlađenja (25)
- Dilatometrija (DIL) – mjeri promjenu tlaka, volumena i gustoće materijala
- Dinamičko mehanička analiza (DMA) – prati promjene modula u materijalu koje nastaju uslijed promjene temperature, odnosno viskoelastičnih svojstava (24)

Na slici 11. dan je shematski prikaz navedenih tehnika toplinske analize (24).



Slika 11. Shematski prikaz podjele tehnika toplinske analize. (24)

2.3.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

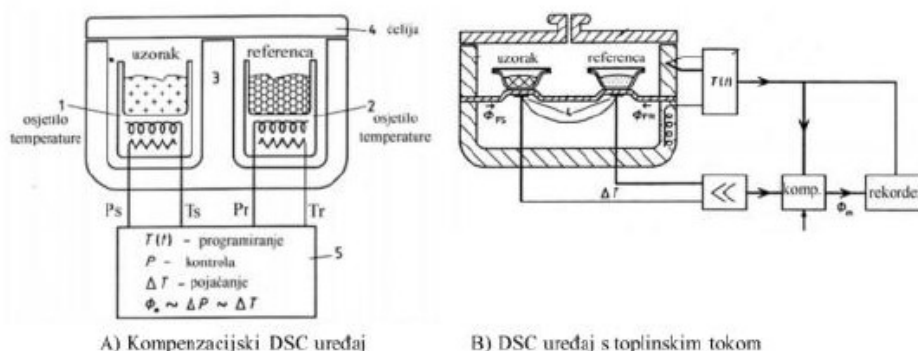
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je najčešće korištena tehnika toplinske analize za određivanje toplinskih svojstava materijala. Njome se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi u funkciji vremena i temperature. Ovom analizom moguće je odrediti termodinamičke parametre tijekom kontroliranog zagrijavanja ili hlađenja materijala te utvrditi fazne promjene ili pratiti transformacije u čvrstom stanju. Također, koristi se i za praćenje termičke i oksidativne stabilnosti materijala, fazne ravnoteže, kinetike reakcija te kompatibilnost polimernih mješavina. (26)

Prednosti ove tehnike su: jednostavnost pripreme uzorka, brzina mjerenja i vrlo mala količina uzorka potrebna za analizu ($\sim 10 \text{ mg}$).

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) pogodna je za sve tipove materijala: polimere, metale, keramike, kompozite itd. Koristi se za karakterizaciju polimera, hrane, organskih i anorganskih kemikalija, farmaceutskih spojeva, gline, minerala, metala i dr. (24)

Pomoću ove tehnike mogu se odrediti slijedeći parametri: temperatura staklastog prijelaza (T_g), temperatura taljenja (T_m), temperatura kristalizacije (T_k), postotak kristalnosti, toplinski kapacitet, oksidativna stabilnost materijala i odgovarajuće entalpije. (27)

DSC se može provoditi na dva tipa uređaja: kompenzacijski DSC analizator i DSC analizator s toplinskim tokom (slika 12).



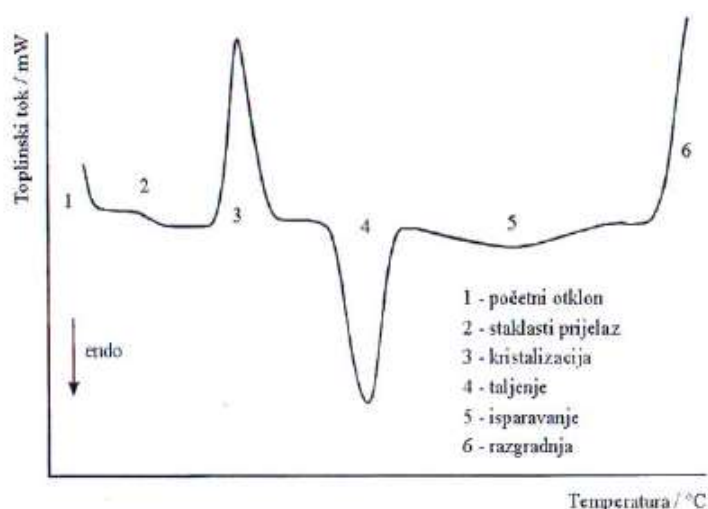
Slika 12. Shematski prikaz dva osnovna tipa DSC uređaja. (28)

Uređaj sa kompenzacijom snage ima ćelije s uzorkom i referentnim uzorkom koje se posebno zagrijavaju prema određenom temperaturnom programu, a njihove se temperature mjere odvojenim sensorima te se drže na istoj vrijednosti. Kada instrument registrira razliku temperatura podešava se ulazni signal te se kontinuirano registrira promjena snage kao funkcije trenutne vrijednosti temperature uzorka.

Uređaj sa toplinskim tokom ima jedan grijač za grijanje obje ćelije, a male razlike u temperaturi nastale zbog egzotermnih/endotermnih procesa bilježe se u funkciji programirane temperature. (25)

DSC se temelji na dva ciklusa – zagrijavanje i zagrijavanje-hlađenje.

Rezultati mjerenja određenog svojstva u funkciji temperature ili vremena prikazuju se grafičkim prikazom, koji se naziva termogram (slika 13).



Slika 13. DSC termogram. (25)

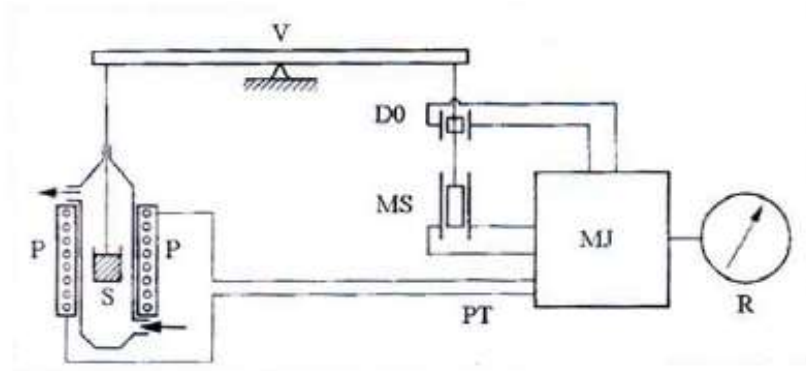
2.3.1.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika toplinske analize koja mjeri promjenu mase uzorka u funkciji vremena ili temperature pa s obzirom na to postoji izotermna termogravimetrija, gdje se prati promjena mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu i neizotermna (dinamička) termogravimetrija, gdje se prati promjena mase uzorka u funkciji temperature. (24)

Mjerenja se provode u uvjetima kontrolirane atmosfere, u inertoj struji dušika ili kisika, u temperaturnom području s rasponom od sobne temperature do 1600 °C. (29)

TGA se primjenjuje za karakterizaciju i identifikaciju materijala, određivanje organskog i anorganskog udjela u uzorku i ispitivanje oksidativne i toplinske stabilnosti materijala.

Mjerenja se provode na termogravimetru (slika 14), koji se sastoji od grijaćeg prostora (peći), koji osigurava zagrijavanje uzorka i kontrolira temperaturu. Unutar peći nalazi se nosač uzorka (mikrovaga), optički senzor, koji bilježi promjenu mase uzorka i pretvarač (modulator) koji pretvara tu promjenu u električni signal, koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. (30)

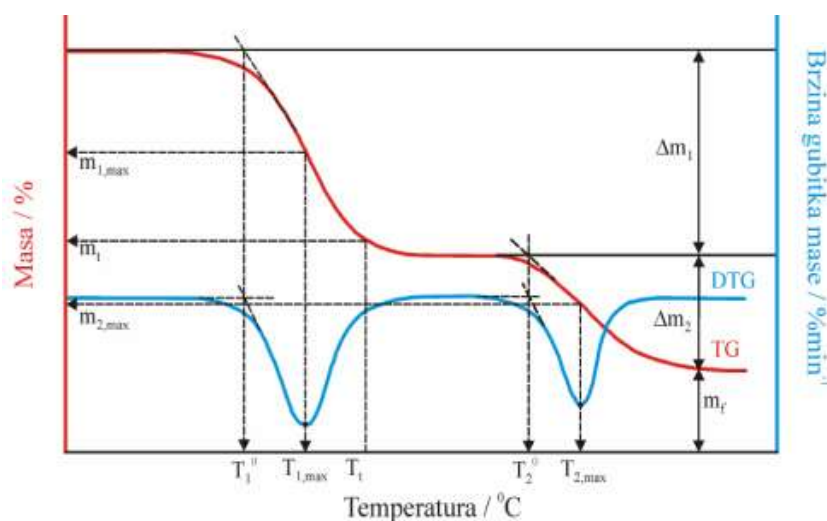


Slika 14. Shema termogravimetra: V-vaga, S- uzorak, P-peć, PT-programiranje temperature, DO- detektor nulte točke, MS- magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ- modularna jedinica, R- registracijski uređaj (29)

Rezultati termogravimetrijske analize prikazuju se na termogramu iz kojeg se mogu odrediti: temperatura početka razgradnje, temperatura pri kojoj uzorak gubi 5%, 50% i 95% početne mase, temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, gubitak mase u nekom razgradnom stupnju i masa ostatka. Uređaj također bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi dm/dT ili po vremenu dm/dt (diferencijalna termogravimetrijska analiza), koja prikazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitka mase.

Oblici dobivenih krivulja ovise o uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, masi ispitivanog uzorka, vrsti plina koji protječe kroz peć te se mogu uočiti područja više ili manje oštrog gubitaka mase. Pomoću ovih rezultata možemo saznati koji je udio toplinski razgrađene tvari, u kojem intervalu temperatura se događa neka toplinska promjena te sadržaj pojedine komponente u tom uzorku (npr. vlaga, hlapljive komponente). (29)

Na slici 15. prikazane su tipične TG i DTG krivulje.



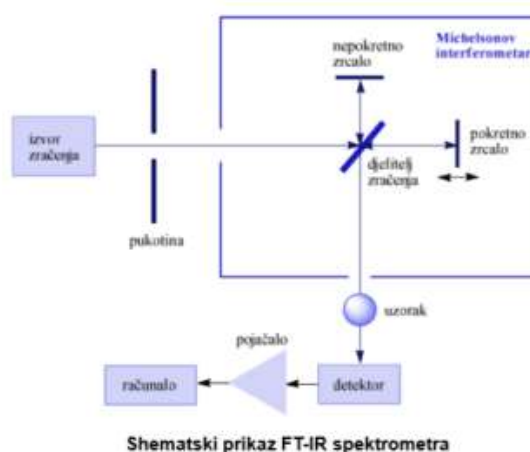
Slika 15. TG i DTG krivulje. (24)

2.3.2. FTIR-ATR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je jedna od najstarijih metoda za karakterizaciju površine i adheziju. To je instrumentalna metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli, gdje se IR zračenje mjeri spektrometrom, a spektar elektromagnetskog zračenja je u rasponu 2,5-15,0 μm . Infracrvena spektroskopija temelji se apsorpciji samo one svjetlosti čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije.

Napretkom tehnologije razvila se FTIR spektroskopija, što je skraćenica za infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom, koja je povećala brzinu, osjetljivost, kvalitetu i ponovljivost IR spektroskopije. Ovom tehnikom omogućuje se dobivanje spektara onih materijala čiji se spektri ne mogu dobiti klasičnom IR tehnikom. (31) FTIR spektrometar prikladan je za snimanje u širokom spektralnom području.

Glavne dijelove FTIR-a čine: izvor infracrvenog zračenja, interferometar, fiksirano i pokretno zrcalo, detektor te računalo za obradu i prikaz signala (slika 16). Interferometar sadrži djeliteľ snopa zračenja, koji dijeli upadnu infracrvenu zraku na dvije optičke zrake, odnosno dio svjetlosti propušta, a dio odbija. Odbijeni dio svjetla pada na fiksirano zrcalo prešavši put L te se ponovo odbija od tog zrcala i vraća na djeliteľ, prešavši ukupni put $2L$. Propušteni dio svjetla pada na pokretno zrcalo koje se kreće za korak X naprijed – natrag. I ovaj dio svjetlosti se vraća na djeliteľ prešavši ukupni put $2(L+X)$. Time se put jedne zrake stalno mijenja kako se zrcalo pomiče, a druge je stalne duljine, pa je izlazni signal koji se dobije rezultat međudjelovanja tih zraka. Detektor registrira signal, pretvara optičke signale u električne i dobiva se interferogram. Rezultati dobiveni digitalnim interferogramom, koji su pretvoreni u spektar matematičkim oblicima nazivamo Fourierova transformacija. (32)



Slika 16. Shematski prikaz FTIR spektrometra (32)

Iako je FTIR pogodan za identifikaciju velikog broja uzoraka, postoje određena ograničenja kada je uzorak neodgovarajući za mjerenja, kao što je predebeo uzorak. U takvim se slučajevima može koristiti metoda prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance*, ATR) ili interna refleksijska spektroskopija (IRS) i najčešće se koristi kao FTIR alat.

Za ovu metodu koristi se refleksija koja daje IR spektar površine tvari te daje valjane spektre uzoraka koji su predebeli ili prejako apsorbiraju zračenje. (32) Uzorak mora biti u kontaktu s ATR kristalom, načinjenim od materijala s visokim indeksom refrakcije kao cinkov selenid, dijamant i germanij. IR zračenje se fokusira na zakrivljeni rub ATR elementa pomoću zrcala, reflektira se kroz kristal te pomoću drugog zrcala usmjerava prema detektoru. Usprkos gotovo potpunoj unutarnjoj refleksiji na granici uzorka i kristala, zračenje ipak prodire na malu udaljenost u uzorak (nekoliko μm) (33), a dubina prodora ovisi o upadnom kutu zračenja. Uglavnom se koristi kut od 45° za istraživanje organskih tvari, dok kut od 60° zbog smanjene dubine prodora daje spektre slabijeg intenziteta. (26)

2.3.3. Propusnost vodene pare

Važno svojstvo polimernih materijala osobito onih koji se koriste kao ambalažni materijali ili premazi/prevlake jest propusnost plinova (npr. kisika i helija) i pare (npr. vodene pare), odnosno njihovo barijerno svojstvo.

Utjecaj na propusnost plinova i pare u polimernim kompozitima mogu imati udio punila i veličina čestica. Prema istraživanjima, najveće sniženje propusnosti se postiže pri nižim volumnim udjelima, dok daljnjim povećanjem količine punila ovaj učinak nije toliko izražen. Do povećanja količine punila često dolazi zbog loše raspodijeljenosti čestica čime se smanjuje stupanj raspodijeljenosti punila i time i učinak punila na propusnost. Molekula plina i vodene pare, koje prolaze kroz sustav, moraju zaobići čestice punila što povećava duljinu puta difuzije molekula i uzrokuje smanjenje propusnosti kroz polimerni kompozit. (34)

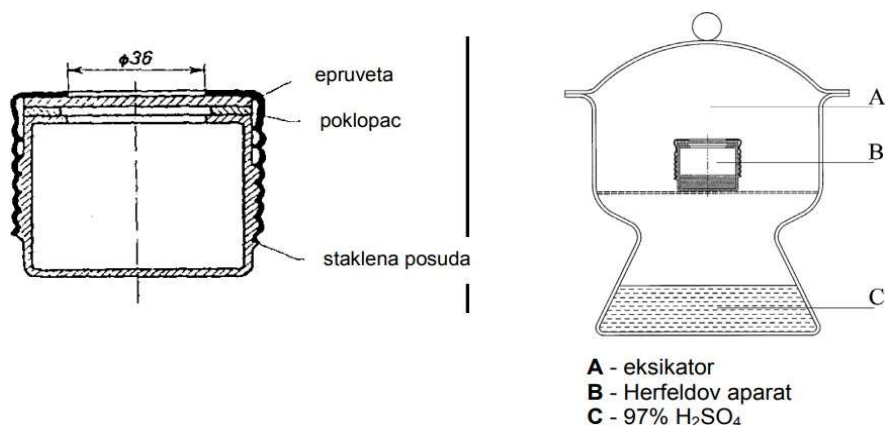
Propusnost vodene pare određuje se pomoću aparata po Herfeldu, koji se sastoji od staklene posude s metalnim poklopcem na kojem se nalazi kružni otvor promjera 36 mm. U staklenu posudu se ulije 50 cm^3 vode. U poklopac aparata se postavlja epruveta kružnog oblika promjera 55 mm i poklopac se zatvori. Posude se postavljaju u eksikator s 97% sulfatnom kiselinom. Mjerenja se provode paralelno u dvije posude. Masa aparata s epruvetom i vodom određuje se na početku ispitivanja, m_0 , nakon 24h, m_1 i 48h, m_2 , tj. dva dana. (35)

Propusnost vodene pare (PVP) određuje se prema izrazu 4:

$$PVP = m_0 - \frac{m_1 + m_2}{2} \quad (4)$$

gdje je m_0 masa aparata s vodom i epruvetom na početku mjerenja, m_1 masa aparata s vodom i epruvetom nakon 24 h, m_2 masa aparata s vodom i epruvetom nakon 48 h. (36)

Na slici 17. shematski je prikazan aparat po Herfeldu.



Slika 17. Aparat po Herfeldu za ispitivanje propusnosti vodene pare. (36)

2.3.4. Fenomeni površina

Područje između kondenzirane faze (s/l) i plinovite faze je površina, a područje između dvije kondenzirane faze je međupovršina. Prilikom dodira kapljevine s krutinom, njihova površinska svojstva određuju jakost međudjelovanja kruto-kapljevito. Prilikom nehomogene raspodjele atoma na površini tvari nastaje fenomen koji se naziva napetost površine, a predstavlja direktnu mjeru međumolekulskih sila. (37)

Kada se molekula kapljevine nalazi u unutrašnjosti faze, odnosno okružena drugim molekulama, tada se nalazi u stanju dinamičke ravnoteže i rezultantna sila koja djeluje na molekulu u unutrašnjosti kapljevine je nula. Molekula koja se nalazi na površini nije sa svih strana okružena drugim molekulama kapljevine odnosno nije u ravnotežnom stanju i njena rezultantna sila nije nula te na nju djeluju sile usmjerene prema unutrašnjosti kapljevine. Privlačne sile između molekula koje se nalaze na površini su jače od onih u unutrašnjosti kapljevine. Napetost površine predstavlja povećanje privlačnih sila. (38)

Međumolekulske sile mogu se podijeliti na kohezijske (intermolekularno privlačenje jednakih molekula) i adhezijske (intermolekularno privlačenje različitih molekula). Te sile nastaju zbog djelovanja sila između atoma ili molekula koje se privlače zbog različitog naboja. (37) Privlačne sile su jače što je veća razlika naboja, a manja udaljenost između molekula i obrnuto.

Rad kohezije, W_c , predstavlja rad koji je potreban da bi se prevladale privlačne sile između jednakih molekula kapljevine ili krutine i da bi nastale dvije nove površine s određenom napetosti površine (izraz 5).

$$W_c = 2\gamma_{11} \quad (5)$$

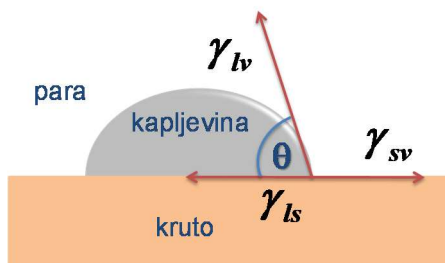
Rad adhezije, W_A , predstavlja rad koji je potreban da bi se prevladale privlačne sile između dvije različite molekule u kapljevini ili krutini, a dobije se razlikom novostvorene napetosti površine ($\gamma_1 + \gamma_2$) i međupovršinske napetosti (γ_{12}). Veza između rada adhezije i energije površine prikazana je Dupréovom jednadžbom (izraz 6).



Adsorpcijska teorija adhezije se zasniva na pretpostavci da su dvije faze na molekulskom nivou u dovoljno bliskom kontaktu da bi se uspostavile interakcije između atoma i molekula na međupovršini dviju faza i time predstavlja najznačajniju i najšire prihvaćenu teoriju. (37) Najznačajnije međupovršinske sile su Van der Waalsove i Lewisove kiselo-bazne interakcije, a ostale su još Londonove sile, polarne (Keesomove) sile, vodikove veze, metalne veze, Debyeve induksijske sile.

2.3.4.1. Slobodna površinska energija

Slobodna površinska energija je zbroj energetskih doprinosa uzorkovanih različitim površinskim interakcijama, kao što su nepolarne Van der Waalsove sile i polarne kiselo-bazne interakcije. Najčešće se određuje direktnim mjerenjem kontaktnog kuta, θ , koji se javlja između tangente kapi i površine materijala prilikom izlivanja kapljice na krutoj površini (slika 18). (39)



Slika 18. Prikaz kontaktnog kuta kapljevine na krutoj površini i komponenta slobodne površinske energije (40)

Youngova jednadžba definira ovisnost površinskih napetosti i ravnotežnog kontaktnog kuta (izraz 7):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_v \cdot \cos \theta \quad (7)$$

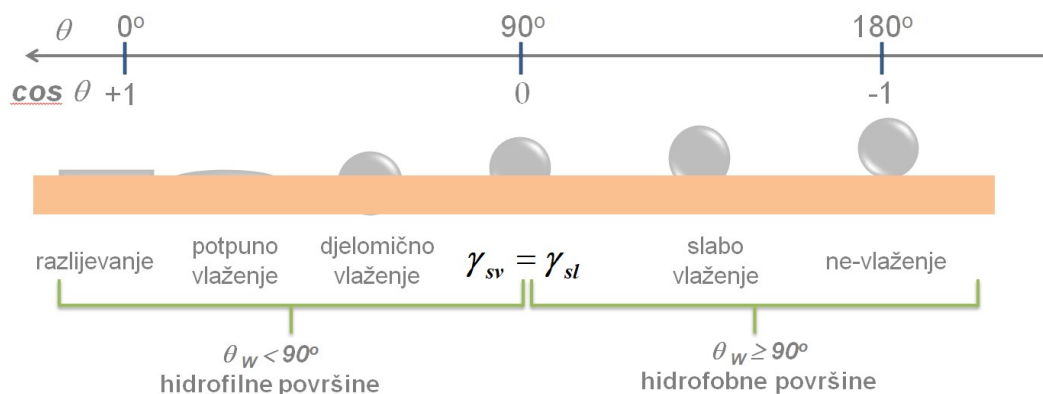
gdje je: γ_{sv} – slobodna međupovršinska energija kruto-para, γ_{sl} – slobodna međupovršinska energija kruto-kapljevina, γ_v – slobodna međupovršinska energija kapljevina-para, θ – kontaktni kut.

Kako bi se pojednostavilo mjerenje rada adhezije, Dupréova jednadžba može se kombinirati s Youngovom jednadžbom; $\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta$ što daje Young-Dupréovu jednadžbu (izraz 8):

$$W_{SL} = \gamma_l (\cos \theta + 1) \quad (8)$$

koja omogućuje jednostavan proračun rada adhezije mjerenjem kontaktnog kuta. Na primjer, rad adhezije između kapljice vode i površine stakla može se odrediti mjerenjem kontaktnog kuta s kapljicom vode na površini stakla. Za površinsku napetost vode može se koristiti literaturna vrijednost ili se može izmjeriti. Tako se na jednostavan način može izračunati rad adhezije.

Vlaženjem se objašnjava afinitet između dviju faza, a predstavlja kontakt između kapljevine i krutine, koji nastaje zbog djelovanja intermolekulnih sila. Kapljevina se razlijeva po površini kada je $\theta = 0^\circ$, a ne razlijeva dok je $\theta > 0^\circ$ (slika 19). (41)



Slika 19. Prikaz ovisnosti oblika kapljice na krutoj površini o kontaktnom kutu. (40)

Mjera vlaženja se opisuje koeficijentom razlijevanja, S , koji predstavlja razliku između rada adhezije i rada kohezije. Do razlijevanja dolazi kada je koeficijent razlijevanja veći od nule.

Modeli za proračun komponenata slobodne površinske energije su Owens-Wendtov model, Wu-ov model i kiselo-bazni model.

Owens-Wendtov model ili model geometrijske sredine zasniva se na pretpostavci aditivnosti komponenata slobodne površinske energije, gdje je slobodna površinska energija čiste faze (γ) jednaka sumi doprinosa disperzijske (γ^d) i polarne (γ^p) komponente slobodne površinske energije (izraz 9):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (9)$$

ovaj model uključuje i pretpostavku da je slobodna energija međupovršine kruto-kapljevina (γ_{SL}) jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza koje su međusobno u kontaktu (izraz 10):

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (10)$$

Jednadžba modela se dobiva uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu (izraz 11):

$$W_{12} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (11)$$

Wu-ov model ili model harmonijske sredine zasniva se, uz pretpostavku aditivnosti komponenata slobodne površinske energije, na pretpostavci da je slobodna energija međupovršine (γ_{SL}) jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza koje su međusobno u kontaktu (izraz 12):

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4\frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - 4\frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (12)$$

Jednadžba modela se dobiva uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu (izraz 13):

$$W_{12} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 4\frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + 4\frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (13)$$

Kiselo-bazni model se zasniva na pretpostavci da je ukupna energija međupovršine jednaka sumi Lifshitz-Van der Waalsovih (LW), koje uključuju Keesomove i Debayeve sile, te doprinosa kiselo-baznih sila (AB) koje su kratkog djelovanja i posljedica su kiselo-baznih interakcija (izraz 14):

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (14)$$

Doprinosa kiselo-baznih interakcija može se prikazati kao produkt elektron akceptorske i elektron donorske komponente (jednadžba 15):

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (15)$$

Slobodna energija međupovršine je definirana slijedećom jednađbom (izraz 16):

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad (16)$$

Uvođenjem u Youngovu jednađbu se dobiva jednađba modela (izraz 17):

$$W_{12} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad (17)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

- Schellak - proizvođač *Kremer Pigmente GmbH & Co. KG*, Aichstetten, Njemačka
- Schellak otopina - proizvođač *Kremer Pigmente GmbH & Co. KG*, Aichstetten, Njemačka
- 3-glicidoksiopropil-trimetoksisilan 98%, talište -50 °C, ABCR, Njemačka
- 1,1,1,3,3,3-heksametilidisilazan, 96%, 161,40 M.m, TCI, Japan
- glicerol, redestiliran p.a., proizvođač Gram mol, Hrvatska
- etanol, 96%-tni, proizvođač Gram mol, Hrvatska

Na slici 20. prikazane su osnovne komponente za pripravu prevlaka.



Slika 20. Komponente za pripravu prevlaka a) kruti šelak, b) komercijalna otopina šelaka, c) GPTMS-silan i d) HMDS-silan).

3.2. Priprema prevlaka

Priprema prevlaka šelaka provedena je izlivanjem iz otopine. Pripremljene su dvije vrste prevlaka, jedne iz krutog ishodbog šelaka i druge iz komercijalne otopine šelaka. Kod prve vrste prevlaka, kao otapalo korišten je 96%-tni etanol, budući šelak nije topljiv u vodi. 10 g šelaka + 20 mL etanola miješano je na magnetnoj miješalici, uz zagrijavanje na 60 °C i brzini miješanja 400 o/min do otapanja šelaka, a zatim je dodano 0,2% , 0,4%, 0,6% silana i miješano 15 minuta te je nakon toga dodano 3 mL glicerola uz nastavak miješanja tijekom 2,5 sata, slika 21.

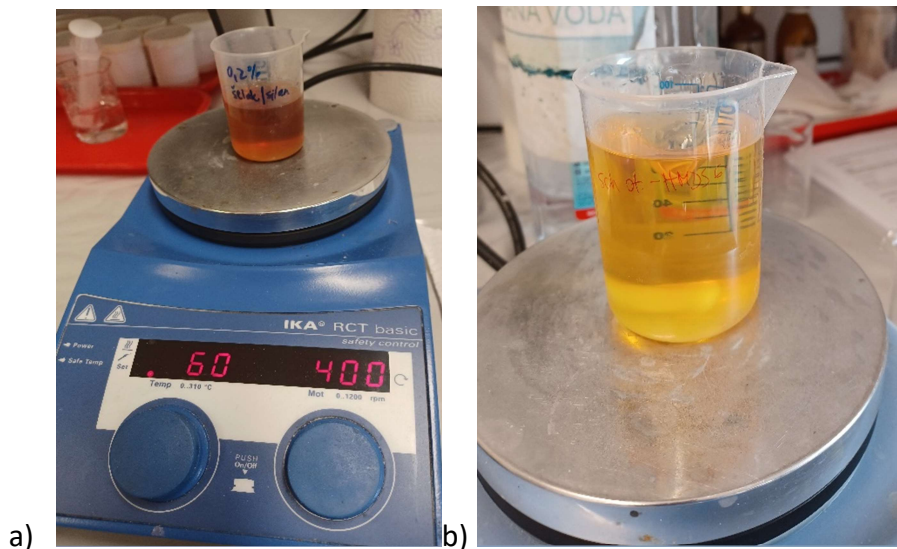
Za pripremu druge serije prevlaka izračunata je potrebna masa otopine šelaka prema masi suhe tvari šelaka iz prve vrste prevlake pa je prema tome miješano 72,28 g otopine šelaka s 3 mL glicerola uz dodatak 0.2, 0.4 i 0.6 g silana. Tako je pripremljeno 7 mješavina s krutim šelakom (jedna samo sa šelakom i 6 sa silanima) i 7 s komercijalnom otopinom šelaka (jedna samo s otopinom šelaka i 6 sa silanima), kao što je prikazano u tablicama 2 i 3.

Tablica 2. Prevlake pripremljene s ishodnim krutim šelakom.

PREVLAKA	MASA (g) SCH	MASA (g) SILAN
SCH 0	10	0
SCH/ GPTMS 0,2%	10	0,02
SCH/ GPTMS 0,4%	10	0,04
SCH/ GPTMS 0,6%	10	0,06
SCH/HMDS 0,2%	10	0,02
SCH/HMDS 0,4%	10	0,04
SCH/HMDS 0,6%	10	0,06

Tablica 3. Prevlake pripremljene s komercijalnom otopinom šelaka.

PREVLAKA	MASA (g) SCH	MASA (g) SILAN
SCH 0 (ot.)	72,28	0
SCH (ot.) / GPTMS 2%	72,28	0,2
SCH (ot.) / GPTMS 4%	72,28	0,4
SCH (ot.) / GPTMS 6%	72,28	0,6
SCH (ot.) / HMDS 2%	72,28	0,2
SCH (ot.) / HMDS 4%	72,28	0,4
SCH (ot.) / HMDS 6%	72,28	0,6



Slika 21. Priprema prevlaka na magnetnoj miješalici a) s ishodnim krutim šelakom, b) s komercijalnom otopinom šelaka.

Nakon otapanja svih komponenti, homogene otopine su izlivenne na plastične poklopce, označene i ostavljene da se suše kroz 14 dana, slika 22.



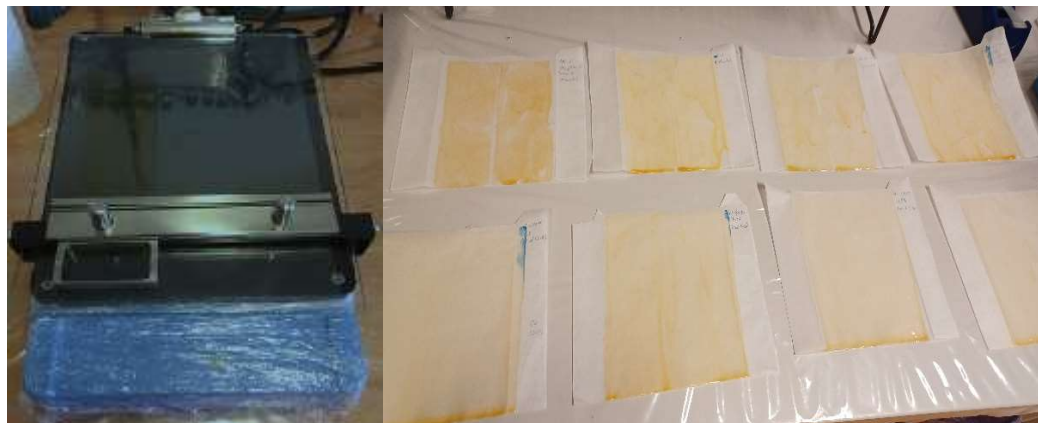
Slika 22. Filmovi u procesu sušenja.

Nakon sušenja filmovi su skinuti s plastične podloge i pohranjeni u vrećice te su korišteni za daljnju karakterizaciju, slika 23.



Slika 23. Filmovi prevlaka.

Za određivanje propusnosti vodene pare filmovi prevlaka otopljeni u etanolu (10 g filma u 30 mL etanola) pripremljeni su izvlačenjem pomoću automatskog izvlakivača, na papiru za pečenje koji je s obje strane prekriven silikonom, slika 24.



Slika 24. Izvlačenje filмова na automatskom izvlakivaču.

3.3. Metode karakterizacije prevlaka

3.3.1. Toplinska svojstva prevlaka

Toplinska svojstva prevlaka karakterizirana su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize.

3.3.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva prevlaka pripremljenih iz ishodnog krutog šelaka i prevlaka pripremljenih iz otopine šelaka istražena su pomoću tehnike diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) na uređaju *Mettler Toledo DSC 823e*, slika 25.



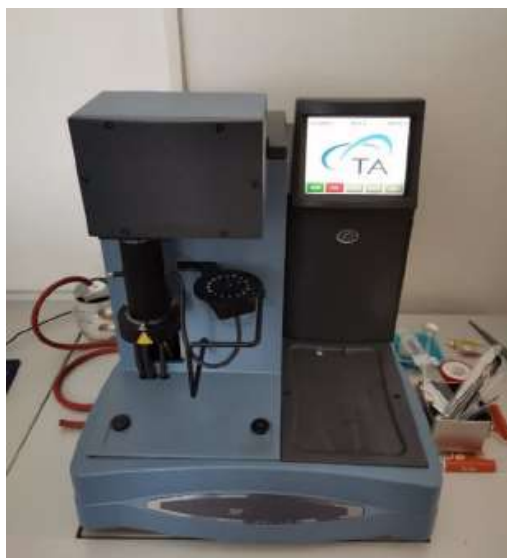
Slika 25. Diferencijalni pretražni kalorimetar, *Mettler Toledo DSC 823e*.

Ispitivanja su provedena u inertnoj struji N_2 (protoka $60 \text{ cm}^3/\text{min}$) uz hlađenje hladnjakom (*Intracooler*), u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja u temperaturnom području 1. ciklusa od -90 do $170 \text{ }^\circ\text{C}$ i 2. ciklusa od -90 do $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pri brzini od $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, na uzorcima mase $\sim 10 \text{ mg}$.

Prvi ciklus zagrijavanja i hlađenja proveden je kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzorka. Iz drugog ciklusa zagrijavanja očitane su vrijednosti temperature staklastog prijelaza.

3.3.1.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Primjenom termogravimetrijske analize na *TA Instruments Q500* uređaju (slika 26.), praćene su promjene toplinske stabilnosti ishodnog krutog šelaka i komercijalne otopine šelaka i prevlaka pripremljenih dodatkom različitog udjela (0.2, 0.4 i 0.6%) GPTMS i HMDS silana.



Slika 26. Termogravimetar, TA Instruments Q500.

Mjerenja su se provedena u Pt posudici, na uzorcima mase $\sim 10\text{-}12$ mg zagrijavanjem u temperaturnom području od 25 do 900 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min, u inertoj atmosferi N₂ (60 cm³/min).

3.3.2. FTIR-ATR spektroskopija

Karakterizacija površine i identifikacija funkcionalnih skupina prisutnih u prevlakama šelaka provedena je pomoću FTIR (*Fourier Transform Infrared*) spektroskopije uz ATR (*Attenuated Total Reflectance*) metodu.

FTIR spektri snimljeni su pomoću *Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer* spektrometra korištenjem *Single Reflection ATR System*, slika 27. Spektri su snimljeni u području valnih duljina od 650 do 4000 cm⁻¹, pri rezoluciji 4 cm⁻¹, akumulirajući rezultat 4 skena.



Slika 27. Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer s ATR sustavom.

3.3.3. Propusnost vodene pare

Propusnost vodene pare određivana je na aparaturi po Herfeldu, koja se osim za određivanje propusnosti vodene pare koristi i za apsorpciju vodene pare kožnih i tekstilnih materijala, slika 28.



Slika 28. Herfeld-ov uređaj za određivanje propusnosti vodene pare.

Ispitivanja propusnosti vodene pare određena su na prevlakama nanesenim pomoću automatskog izvlakivača na papir za pečenje te sušenim 3 dana. Iz tako pripremljenih filmova prevlaka izrezane su epruvete kružnog oblika promjera 55 mm (slika 29) i postavljene u Herfeldov aparat. Masa posudice s vodom i epruvetom mjerena je na početku, m_0 nakon 24 h i nakon 48 h. Propusnost vodene pare određena je prema izrazu (4), a kao rezultat uzima se srednja vrijednost određena u dvjema posudicama.



Slika 29. Epruvete za ispitivanja propusnosti vodene pare.

3.3.4. Analiza površinskih svojstava prevlaka

3.3.4.1. Mjerenja kontaktnog kuta

Pomoću uređaja prikazanog na slici 30 provedena su mjerenja kontaktnog kuta na filmovima ishodnog šelaka i prevlaka s različitim udjelom GPTMS i HMDS silana, tablica 2, s vodom kao testnom kapljevnom poznate vrijednosti površinske energije. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 23°C s 5 kapljica na različitim mjestima istog uzorka te su kao konačni rezultat uzete srednje vrijednosti kontaktnog kuta. Odstupanje podataka iznosilo je $\pm 2^\circ$.



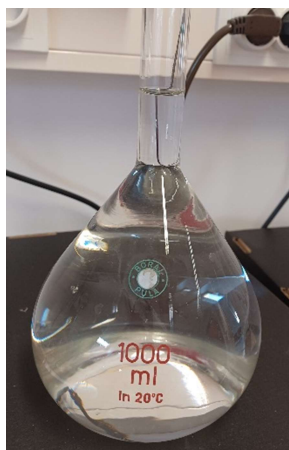
Slika 30. DataPhysic OCA 20 Instruments GmbH.

3.3.5. Ispitivanje otpornosti prevlake šelaka na znoj

Prevlake pripravljene s prirodnom smolom šelaka imaju mogućnost različite primjene, od premaza za drvo pa sve do premaza za dječje igračke i medicinske uređaje kao na primjer slušne aparate. Stoga prevlake moraju biti zdravstveno ispravne i sigurne za izradu primjerice igračkica ili medicinskih uređaja. Igračke koje se stavljaju na tržište moraju u pogledu zdravstvene ispravnosti udovoljavati uvjetima propisanim Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti i sigurnosti igračkica u kojem se uz ostalo u točki 10. ističe da bojila, lakovi, odnosno premazi koji se stavljaju na igračke moraju čvrsto prijanjati za podlogu igračke, moraju biti bez mirisa i ne smiju se skidati uslijed djelovanja znoja i sline, trljanjem suhom vatom i vatom ovlaženom otopinom sapuna, zatim u tijeku igre zbog pranja otopinama sapuna u toploj vodi ili dezinficiranja.

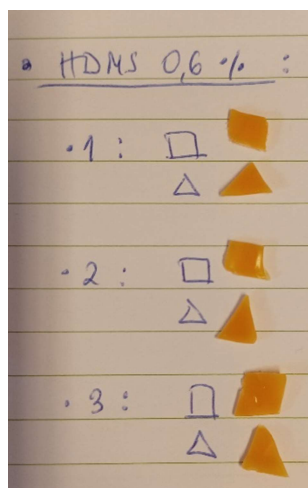
Prijelaz bojila i ostalih materijala za bojenje iz stavka 1. ovoga članka ispituje se stajanjem igračke u model otopini tijekom 24 sata pri temperaturi od $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Za igračke iz stavka 1. ovoga članka koje pri uporabi mogu doći u usta za ispitivanje iz stavka 2. ovoga članka koristi se model otopina sline, a za igračke koje pri predviđenoj uporabi ne dolaze u usta model otopine znoja.

S namjerom da se utvrdi utjecaj djelovanja znoja na pripravljene prevlake, koje bi se mogle koristiti kao premazi za slušne aparate pripravljena je otopina znoja. (42) Modelna otopina ljudskog znoja pripravljena je otapanjem 4,5 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,3 g Na_2SO_4 , 0,4 g NH_4Cl , 3 g mliječne kiseline, 0,2 g uree u 1 L destilirane vode, a pH otopine iznosila je 5.0. Pripravljena otopina prikazana je na slici 31.



Slika 31. Modelna otopina ljudskog znoja

U ispitivanju su korištene prevlake ishodnog šelaka (SCH 0), šelaka otopljenog u etanolu (SCH (ot)), prevlake šelaka s 0,6% GPTMS silana te prevlake šelaka s 0,6% HMDS silana. Prevlake su izrezane u različite geometrijske oblike radi lakšeg prepoznavanja tijekom ispitivanja, a primjer jednog tipa narezane prevlake šelaka prikazan je na slici 32.



Slika 32. Prevlake želaka s 0,6% HMDS silana pripravljena za otapanje u modelnoj otopini ljudskog znoja

Prevlake su izvagane prije, te nakon vađenja iz otopine znoja tijekom različitih vremena 24 h (1 dan), 48 h (2 dana), 72 h (3 dana) i zadnje nakon 144 h (6 dana) i nakon sušenja.

Za svaki tip prevlake želaka korištene su po tri čašice, a u pojedinoj čašici nalazila su se po dva komadića prevlake različitog oblika, slika 33.



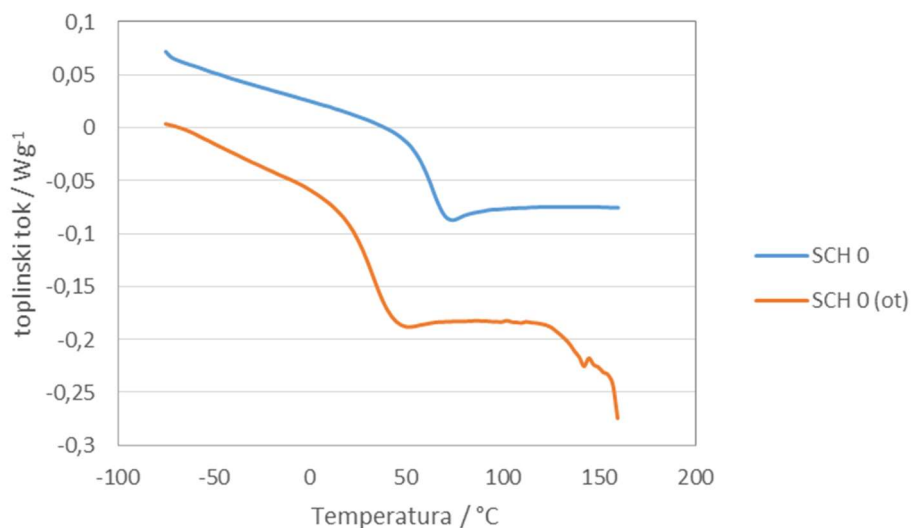
Slika 33. Prikaz različitih prevlaka želaka u čašicama za mjerenje prije i nakon dodatka modelne otopine ljudskog znoja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Toplinska svojstva prevlaka

4.1.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određena su toplinska svojstva prevlaka pripremljenih iz ishodnog (krutog) šelaka i prevlaka pripremljenih iz komercijalne otopine šelaka (SCH 0, SCH 0 (ot)) te prevlaka šelaka s različitim udjelom GPTMS i HMDS silana, tablice 2 i 3. Kao rezultat mjerenja dobiveni su DSC termogrami iz kojih su očitane vrijednosti staklišta (T_g). Na slici 34. prikazan je DSC termogram ishodnog šelaka (SCH 0) i otopine šelaka (SCH 0 (ot.)) u 2. ciklusu zagrijavanja, a vrijednosti očitane iz DSC termograma prikazane su u tablici 4.



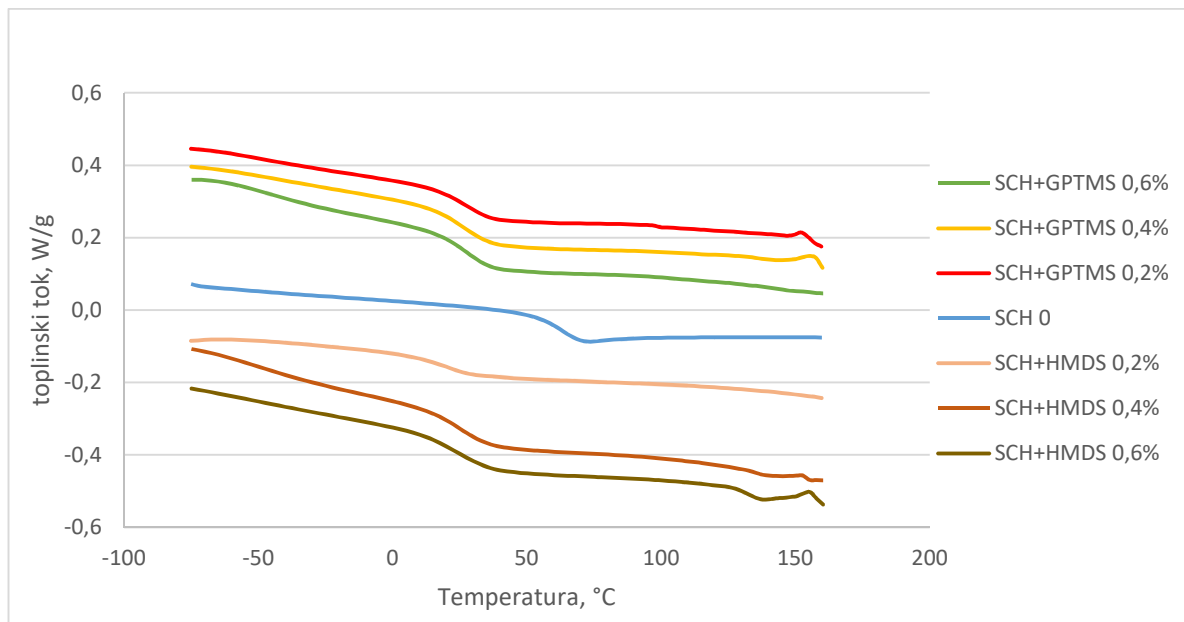
Slika 34. DSC termogram SCH 0 i SCH 0 (ot)

Tablica 4. Rezultati DSC analize ishodnih SCH 0 i SCH 0 (ot)

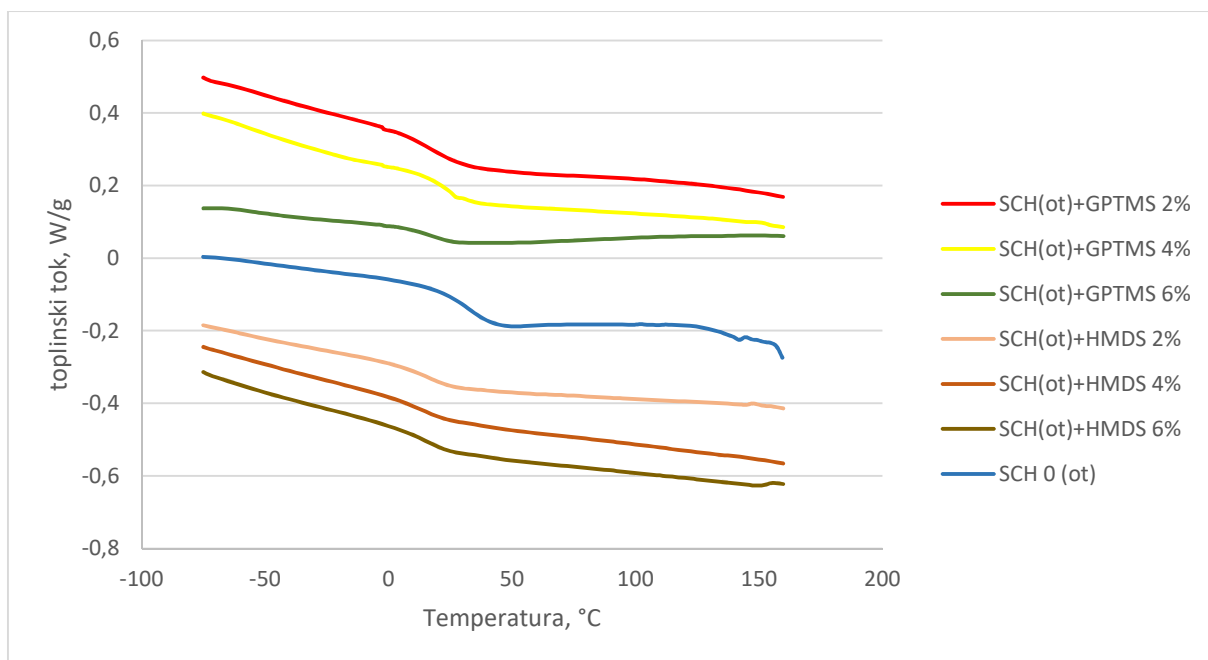
Prevlaka	$T_g / ^\circ\text{C}$
SCH 0	62,3
SCH 0 (ot)	32,4

Dobiveni rezultat ukazuje na manju fleksibilnost, odnosno višu vrijednost staklastog prijelaza ($T_g = 62,3^\circ\text{C}$) prevlake pripravljene s ishodnim, krutim šelakom u odnosu na prevlaku pripravljenu iz komercijalne otopine šelaka ($T_g = 32,4^\circ\text{C}$).

Na slici 35 dani su usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja prevlaka pripremljenih s ishodnim krutim šelakom s različitim udjelom GPTMS i HMDS silana, a na slici 36 usporedni termogrami prevlaka pripremljenih s komercijalnom otopinom šelaka s različitim udjelom GPTMS i HMDS silana. Vrijednosti staklišta očitane iz termograma dane su u tablicama 5 i 6.



Slika 35. Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja SCH/GPTMS i SCH/HMDS prevlaka



Slika 36. Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja SCH (ot)/GPTMS i SCH (ot)/HMDS prevlaka

Tablica 5. Rezultati DSC analize SCH/GPTMS i SCH/HMDS prevlaka

Prevlaka	$T_g / ^\circ\text{C}$
SCH 0	62,34
SCH / GPTMS 0,2%	27,46
SCH / GPTMS 0,4%	25,79
SCH / GPTMS 0,6%	26,93
SCH / HMDS 0,2%	19,58
SCH / HMDS 0,4%	25,37
SCH / HMDS 0,6%	23,68

Tablica 6. Rezultati DSC analize SCH (ot)/GPTMS i SCH (ot)/HMDS prevlaka

Prevlaka	$T_g / ^\circ\text{C}$
SCH 0 (ot)	32,35
SCH (ot) / GPTMS 2%	18,22
SCH (ot) / GPTMS 4%	24,71
SCH (ot) / GPTMS 6%	17,03
SCH (ot) / HMDS 2%	15,81
SCH (ot) / HMDS 4%	13,50
SCH (ot) / HMDS 6%	14,25

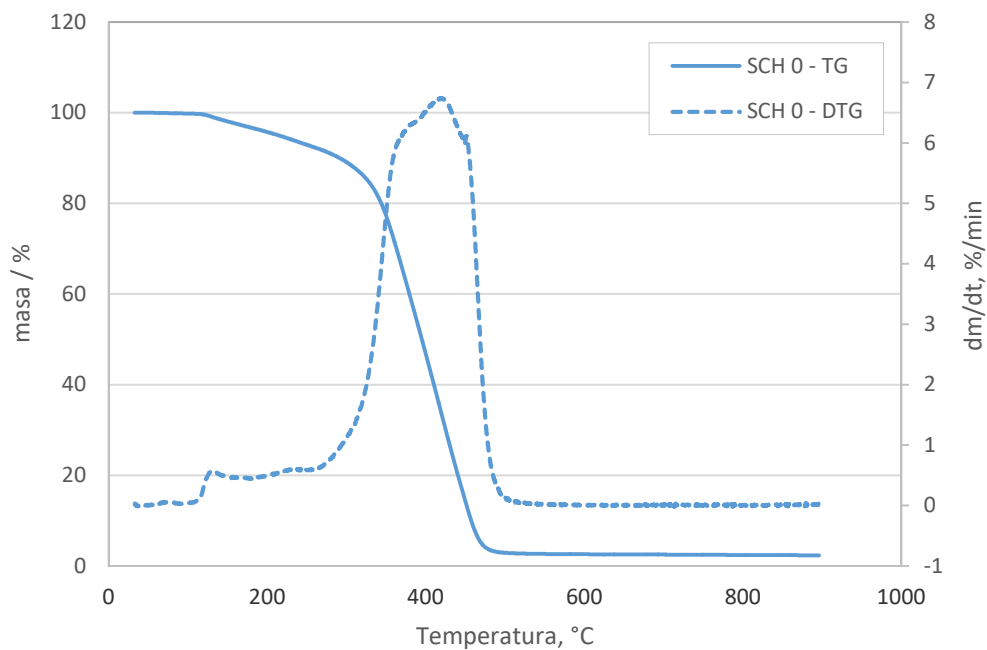
Vidljivo je da dodatkom GPTMS i HMDS silana dolazi do pomaka staklastog prijelaza šelaka, tablica 5, prema nižim temperaturama u odnosu na ishodni šelak što ukazuje na porast fleksibilnosti odnosno plastificirajući učinak silana na prevlake sa šelakom. Porastom udjela silana (GPTMS i HMDS) nije vidljiva znatna promjena staklišta. Manji udio (0,2%) HMDS-a rezultira fleksibilnijom prevlakom.

Kod prevlaka pripremljenih iz otopine šelaka također je vidljivo da dodatkom GPTMS i HMDS silana dolazi do pomaka staklastog prijelaza šelaka, tablica 6, prema nižim temperaturama. U odnosu na prevlake sa silanima pripremljene s krutim šelakom, staklišta su niža za oko 10°C, što ukazuje na veću gibljivost makromolekula šelaka odnosno veću fleksibilnost prevlaka pripremljenih s otopinom šelaka. Dodatak HMDS silana u prevlakama s otopinom šelaka rezultira većom fleksibilnošću makromolekula šelaka (nižim vrijednostima staklišta) u odnosu na prevlake s GPTMS silanom.

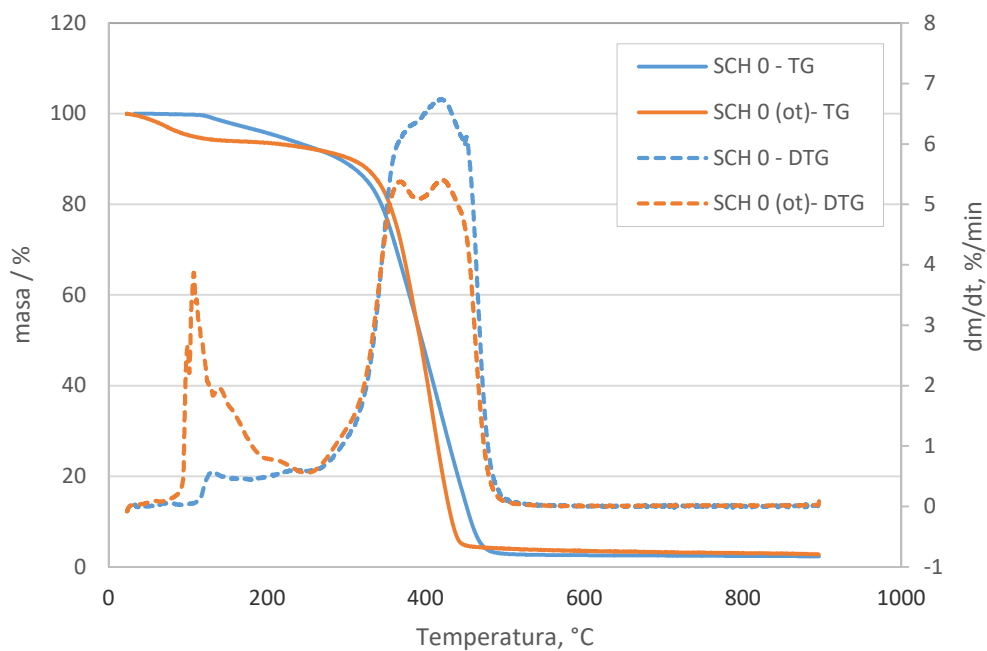
4.1.2. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

Toplinska stabilnost prevlaka pripremljenih iz ishodnog (krutog) šelaka i prevlaka pripremljenih iz komercijalne otopine šelaka (SCH 0, SCH 0 (ot)) te prevlaka ishodnog šelaka s različitim udjelom GPTMS i HMDS silana, tablice 2 i 3, određena je primjenom termogravimetrijske analize u području temperatura od 25 do 900°C u struji dušika.

Na slici 37. prikazane su TG i DTG krivulje ishodnog krutog šelaka (SCH 0) a na slici 38. usporedne krivulje ishodnog (krutog) šelaka (SCH 0) i prevlake komercijalne otopine šelaka (SCH 0 (ot)). Usporedne TG i DTG krivulje pripremljenih prevlaka šelaka s različitim udjelom GPTMS i HMDS silana prikazane su na slikama 39. i 40. Karakteristične vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja dane su u tablicama 7 i 8. Iz TG krivulja očitane su temperature na kojima je zabilježen gubitak mase od 5%, 50% i 95% (T_5 , T_{50} , T_{95}) i ostatak na 900°C (R). Iz DTG krivulja određene su temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{1max} , T_{2max} , T_{3max}).



Slika 37. TG i DTG krivulja ishodnog želaka (SCH 0)

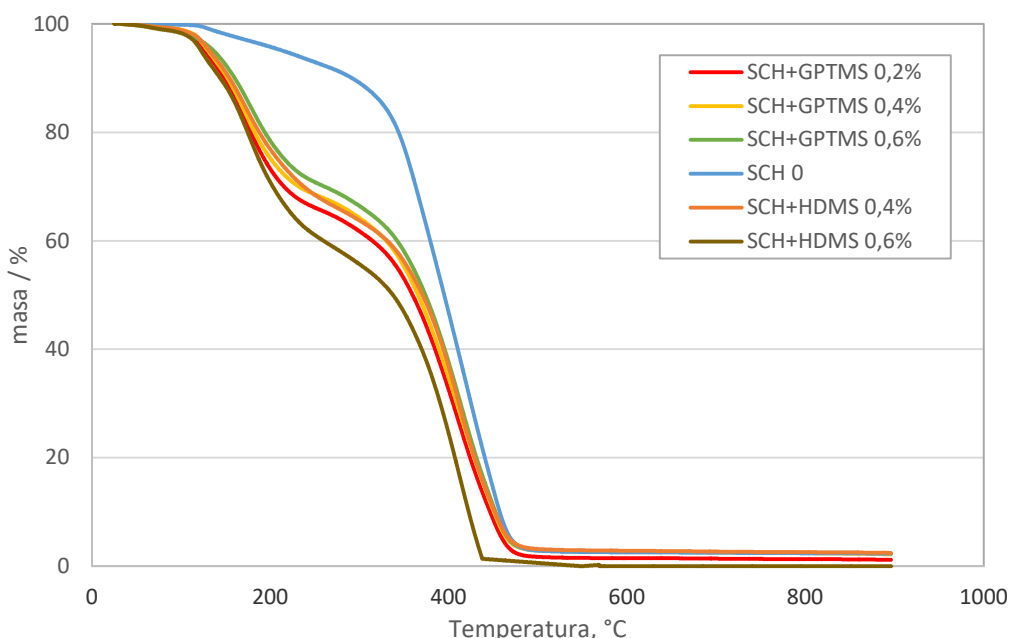


Slika 38. Usporedni TG i DTG dijagram ishodnog želaka i otopine želaka

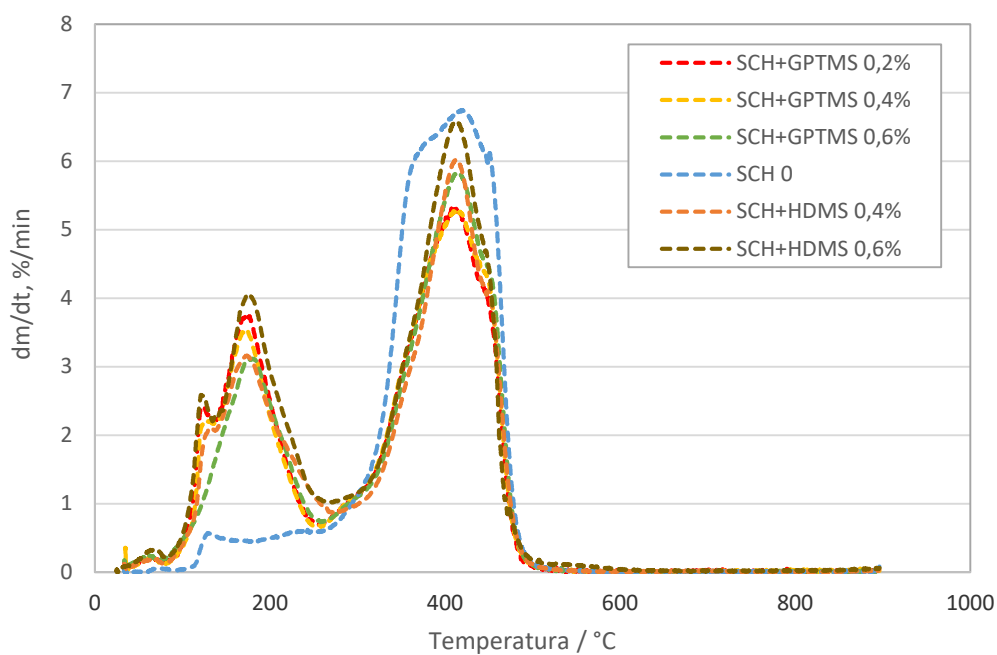
Rezultati ishodnih polimera prikazani na slici 38 ukazuju na razlike toplinske stabilnosti prevlake ishodnog (krutog) želaka i prevlake želaka iz komercijalne otopine. Toplinska razgradnja želaka odvija se u nekoliko stupnjeva razgradnje u relativno širokom području temperatura.

Razgradnja prevlake iz krutog šelaka, SCH 0 započinje na temperaturi od 136,2 °C, a završava na temperaturi od 470,2 °C. Gubitak mase od 5 % odvija se kod $T_5 = 214,7^\circ\text{C}$, gubitak mase od 50 % na $T_{50} = 395,1^\circ\text{C}$, a gubitak mase od 95 % $T_{95} = 470,2^\circ\text{C}$. U području temperatura od 100 °C i 200 °C gdje se odvija prvi stupanj razgradnje dolazi do isparavanja vode i lako hlapljivih komponenti iz šelaka. Maksimum prvog stupnja razgradnje javlja se kod 136,2 °C. Široki prijelaz s maksimumom kod 419,5 °C u literaturi se pripisuje strukturalnoj razgradnji šelaka. (43) Ostatak nakon razgradnje, kod 900°C iznosi 2,3 % a odgovara anorganskoj komponenti. (44)

Razgradnja prevlake iz otopine šelaka, SCH 0 (ot), razgrađuje se u četiri stupnja. Razgradnja započinje na temperaturi od 109,7°C, a završava na temperaturi od 484,2 °C. Gubitak mase od 5 % odvija se kod $T_5 = 111^\circ\text{C}$, gubitak mase od 50 % na $T_{50} = 371^\circ\text{C}$, a gubitak mase od 95 % $T_{95} = 459,3^\circ\text{C}$. U području temperatura od 100 °C i 200 °C gdje se odvija prvi stupanj razgradnje dolazi do isparavanja vode i lako hlapljivih komponenti iz šelaka. U odnosu na kruti šelak u ovoj prevlaci znatno je veći udio nisko hlapljivih komponenata. Maksimum prvog stupnja razgradnje javlja se kod 109,7 °C, drugog stupnja kod 137,5 °C a zatim slijedi široki prijelaz s dva maksimuma kod 375,7°C i 418,3 °C koji odgovara strukturalnoj razgradnji šelaka. (43) Ostatak nakon razgradnje, kod 900°C iznosi 0,1 % što ukazuje na potpunu razgradnju šelaka.



Slika 39. TG krivulje mješavina šelak prevlaka SCH/GPTMS i SCH/HMDS usporedno sa SCH 0



Slika 40. DTG krivulje mješavina šelak prevlaka SCH/GPTMS i SCH/HMDS usporedno sa SCH 0

Tablica 7. Rezultati TGA analize očitani iz TG krivulja SCH 0, SCH 0 (ot), SCH/GPTMS i SCH/HMDS

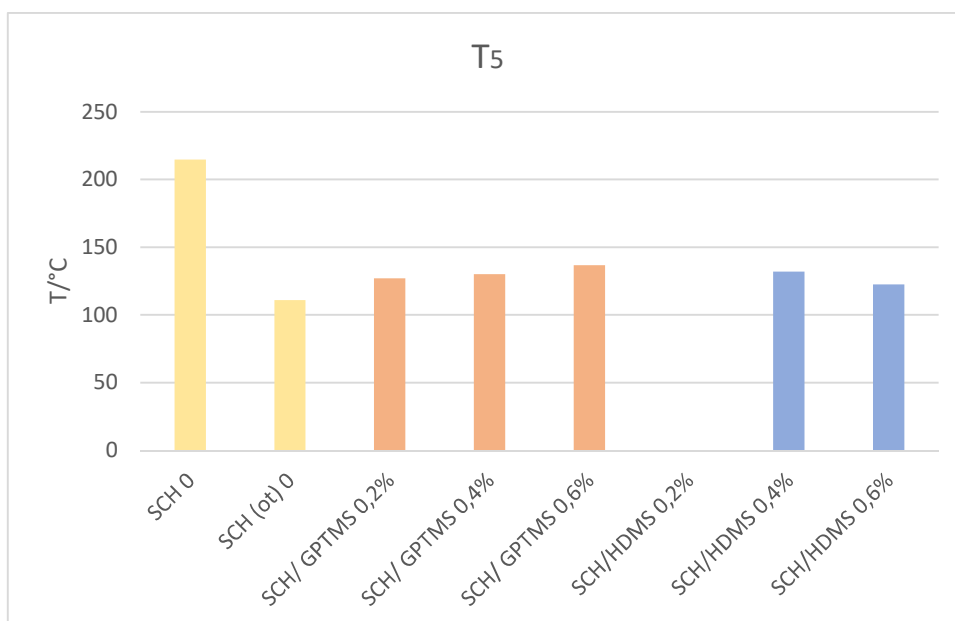
Prevlaka	TG			
	$T_5 / ^\circ\text{C}$	$T_{50} / ^\circ\text{C}$	$T_{95} / ^\circ\text{C}$	$R / \%$
SCH 0	214,69	395,14	470,24	2,295
SCH (ot) 0	110,97	370,96	459,32	0,121
SCH/ GPTMS 0,2%	127,05	359,70	460,46	1,183
SCH/ GPTMS 0,4%	130,30	365,87	466,10	2,192
SCH/ GPTMS 0,6%	136,63	374,06	467,73	2,407
SCH/HMDS 0,2%	-	-	-	-
SCH/HMDS 0,4%	132,12	370,75	468,52	2,453
SCH/HMDS 0,6%	122,61	337,63	430,96	0

Tablica 8. Rezultati TGA analize očitani iz DTG krivulja SCH 0, SCH 0 (ot), SCH/GPTMS i SCH/HMDS

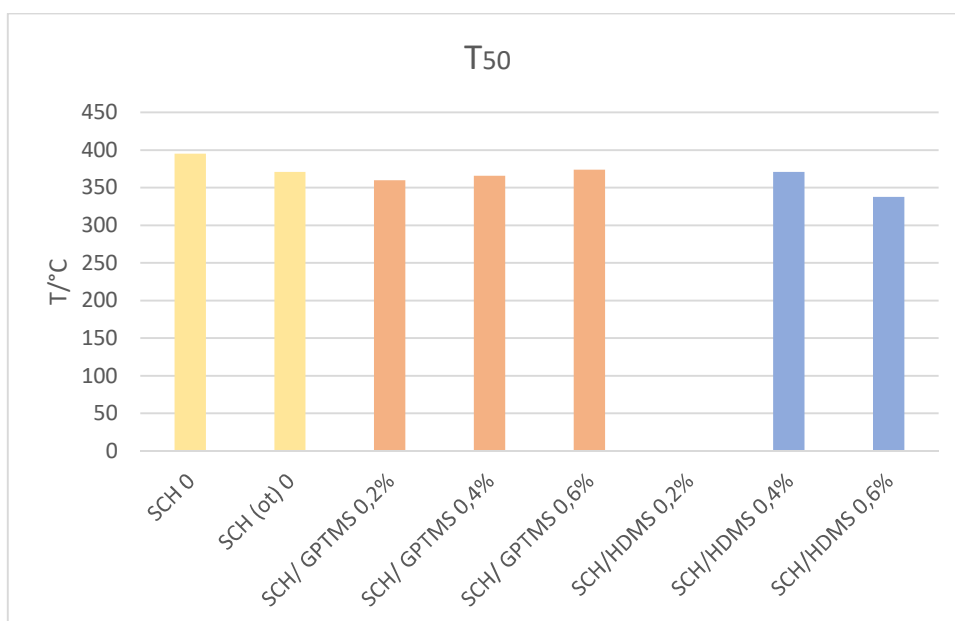
Prevlaka	DTG		
	$T_{1max} / ^\circ\text{C}$	$T_{2max} / ^\circ\text{C}$	$T_{3max} / ^\circ\text{C}$
SCH 0	136,2	-	419,5
SCH (ot) 0	109,7	137,5	375,7 418,3
SCH/ GPTMS 0,2%	118,5	164,8	408,2 452,7
SCH/ GPTMS 0,4%	133,7	173,8	413,6 450,3
SCH/ GPTMS 0,6%	-	181,3	415,3
SCH/HMDS 0,2%	-	-	-
SCH/HMDS 0,4%	123,1	174,2	407,7 453,7
SCH/HMDS 0,6%	120,1	175,0	413,7

Dodatkom silana vidljiva je znatna promjena toplinske stabilnosti prevlaka. S manjim udjelom GPTMS silana (0,2 i 0,4 %) razgradnja se odvija u četiri stupnja dok s većim udjelom silana (0,6%) razgradnja postupno prelazi u tri stupnja razgradnje. Dva temperaturna prijelaza kod viših temperatura oko 400°C s porastom udjela silana prelaze u jedan stupanj razgradnje uz znatno sužavanje temperaturnog područja razgradnje i pomak maksimuma na nešto višu temperaturu. Rezultati ukazuju na porast stabilnosti prevlaka sa šelakom kojima je dodan GPTMS silan.

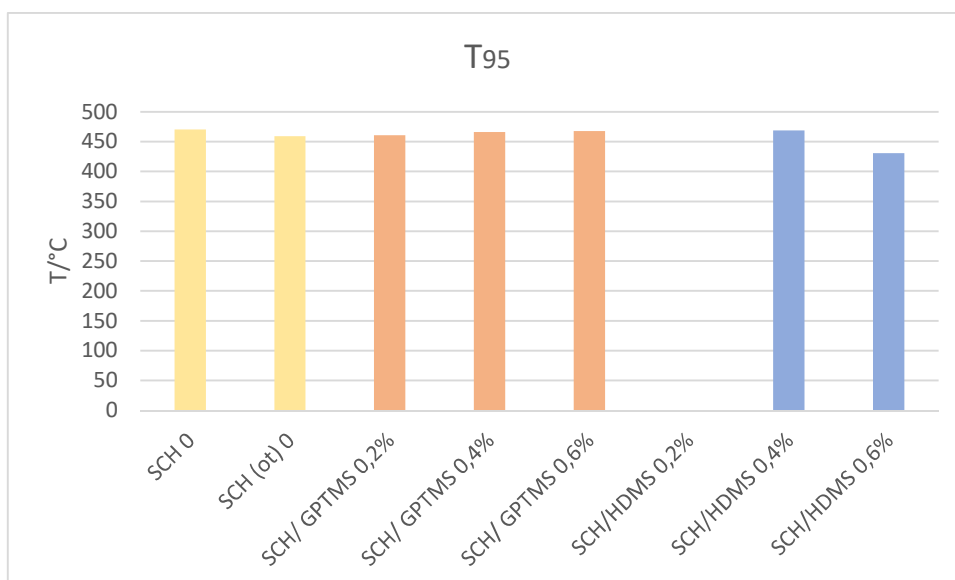
Dodatkom HMDS silana vidljivo je da se i s manjim i većim udjelom HMDS silana (0,4 i 0,6 %) razgradnja odvija u četiri stupnja. S većim udjelom HMDS silana (0,6%) temperatura maksimalne brzine razgradnje kod oko 400°C pomiče se prema nešto nižoj temperaturi što ukazuje na izvjesno sniženje toplinske stabilnosti prevlake. Rezultati ukazuju na porast stabilnosti prevlaka sa šelakom kojima je dodan GPTMS silan te postupno sniženje toplinske stabilnosti dodatkom HMDS silana.



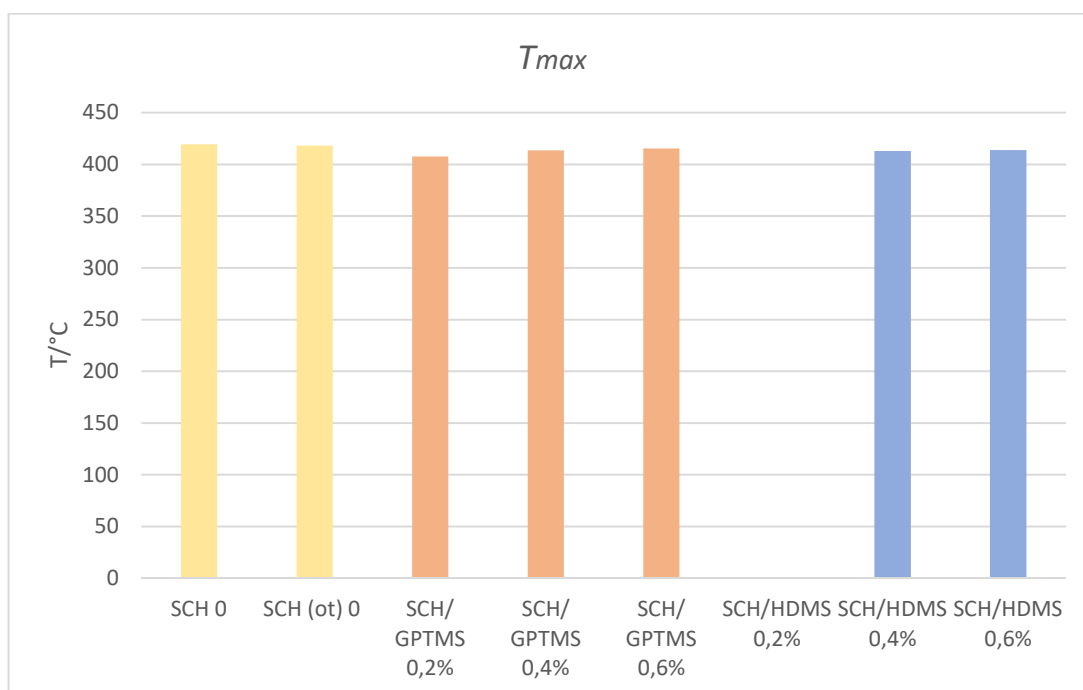
Slika 41. Grafički prikaz temperatura T_5 ishodnog želaka SCH 0, otopine želaka i prevlaka želaka sa silanima SCH/GPTMS i SCH/HMDS



Slika 42. Grafički prikaz temperatura T_{50} ishodnog želaka SCH 0, otopine želaka i prevlaka želaka sa silanima SCH/GPTMS i SCH/HMDS



Slika 43. Grafički prikaz temperatura T_{95} ishodnog šelaka SCH 0, otopine šelaka i prevlaka šelaka sa silanima SCH/GPTMS i SCH/HMDS



Slika 44. Grafički prikaz temperatura T_{max} ishodnog šelaka SCH 0, otopine šelaka i mješavina šelak prevlaka SCH/GPTMS i SCH/HMDS.

4.2. Rezultati FTIR-ATR

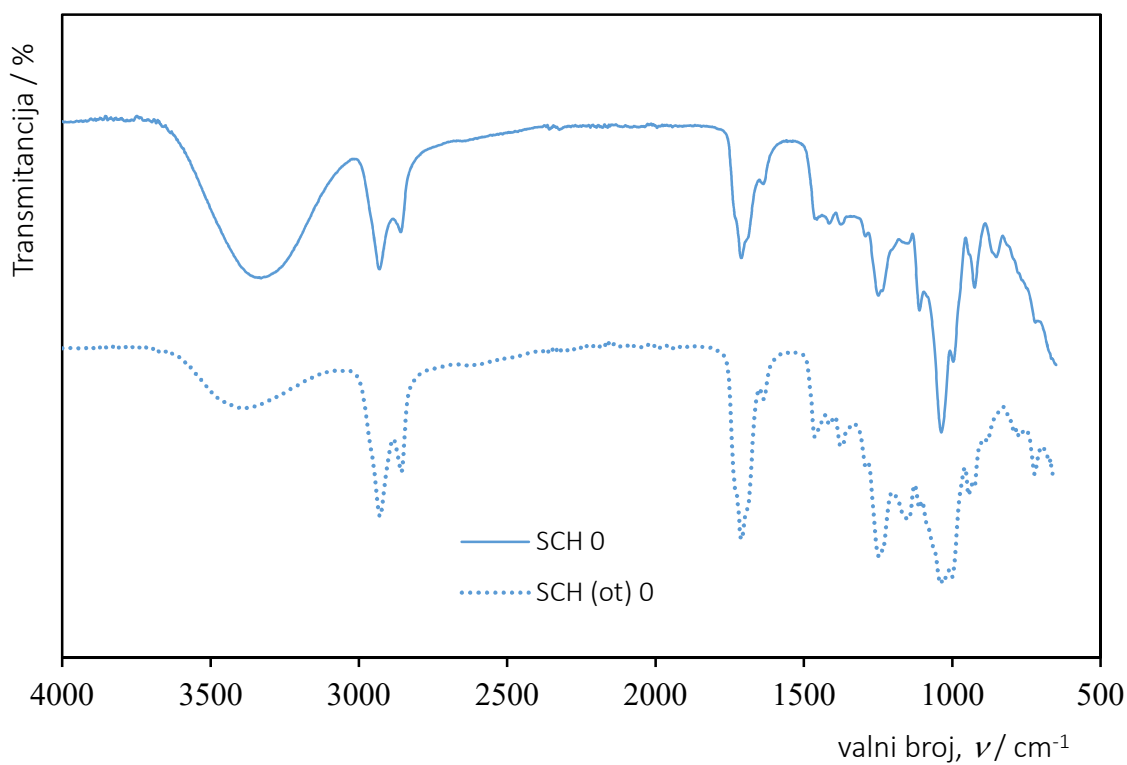
FTIR-ATR spektroskopija provedena je da bi se utvrdilo postoje li promjene u strukturi ispitivanih šelak prevlaka.

FTIR-ATR spektroskopijom ispitivane su sve prevlake iz tablica 2 i 3, dok su u tablici 9 prikazani rezultati FTIR analize navedenih prevlaka s osnovnim frekvencijama prema literaturnim podacima. (5, 45, 47)

Tablica 9. FTIR analiza mješavina šelak prevlaka s osnovnim frekvencijama.

Valni broj / cm^{-1}							Valni brojevi / cm^{-1}	Vibracijske skupine
SCH 0	SCH 0 (G)	SCH (ot) 0	SCH/GPTMS 0,4%	SCH/HMDS 0,4%	SCH (ot)/GPTMS 4%	SCH (ot)/HMDS 4%		
3376	3333	3392	3357	3357	3357	3345	3550-3200	OH-istezanje hidroksilnih skupina
2924 2853	2932 2861	2928 2857	2928 2857	2928 2857	2928 2857	2928 2857	2940-2860	
1730 1710	1730 1710	1734 1710	1726 1708	1732 1710	1730 1708	1734 1710	1720-1706	C=O istezanje, keton/karb.kis.
1686 1633	1690 1637	1684 1633	1680 1637	1690 1635	1690 1635	1688 1635	1636	C=O istezanje, esteri
1462 1413	1456 1413	1462 1413	1462 1446 1413	1464 1454 1415	1464 1456 1444 1413	1462 1454 1413	1470-1350	Asimetrično savijanje $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$
1373	1373	1373	1373	1373	1375	1375	1373	simetrična deformacija $\text{C}-\text{CH}_3$
1292 1248 1232	1292 1248 1234	1290 1248 1234	1292 1248 1236	1292 1248 1234	1290 1248 1234	1290 1246 1232	1250-970	C-O istezanje, alkani iz estera
1147	1199 1147	1147 1111	1149 1109	1149 1109	1145 1109	1157 1109	1250-970	C-O istezanje, alkani iz kiselina
1109 1082 1064 1040 1020 1000	1109 1080 1035	1040 1022 1000	1036	1084 1036	1082 1038 1026	1034	1250-970	C-O istezanje, alkani iz alkohola C-O istezanje eter/acetal veze
943 923	998 943 925	943 925 903	998 941 925	998 943 925	998 941 923	998 943 925	995-880	C-H istezanje/ CH_2 , alkeni
877	864 850 814	879 846 808	875 852 812	852 814	866 814	852 816		eterske veze
794 780 766 721	796 778 766 749 719 663	796 780 721 671	798 778 768 749 721 665	794 778 764 755 719	794 778 766 749 721	794 780 764 721	719	vosak, CH_2 od šelak voska C-H savijanje (izvan ravnine) cis alkena

IR spektar šelaka prvi put je opisan u radu Stair i Coblenz u kojem je utvrđena prisutnost $=\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ te $\text{C}=\text{O}$ skupina. (46)



Slika 45. Usporedni FTIR-ATR spektri prevlake krutog šelaka (SCH 0) i prevlake šelaka iz otopine (SCH (ot) 0)

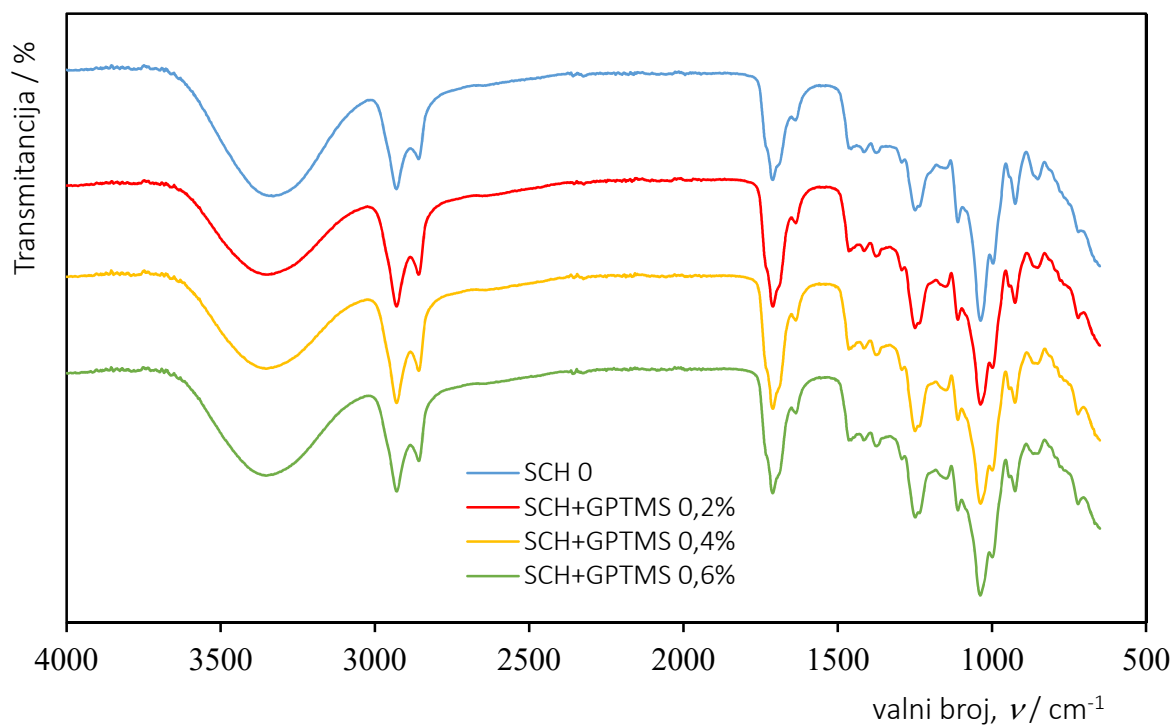
Prema literaturnim navodima (47) karakteristične vrpce koje se javljaju kod 3438 cm^{-1} pripisuju se H-vezom povezanim hidroksilnim skupinama, a kod 2925 i 2853 cm^{-1} pripisuju se C-H istezanju alifatske $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ skupine, a vrpca kod 1718 cm^{-1} C=O istezanju gdje se $-\text{COOH}$ preklapa s C=O istezanjem α, β -nezasićenog estera. Etenoidno C=C istezanje javlja se kao rame kod 1636 cm^{-1} na oštroj C=O vrpici. Asimetrični načini savijanja/deformacije $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$, kao i simetrične deformacije C- CH_3 , javljaju se kod 1454 odnosno 1375 cm^{-1} . Vrpce kod 1252 i 1158 cm^{-1} pripisuju se O-H savijanju i C-O istezanju alifatskih karboksilnih i hidroksilnih skupina koje se preklapaju s C-O istezanjem $-\text{COOR}$. C-O istezanje eter/acetala veze vidljivo je kod 1032 cm^{-1} . Vrpca kod 937 cm^{-1} pripisuje se vibraciji savijanja C- CH_3 koja se preklapa s C-H vibracijom disupstituiranog trans olefina. C-H savijanje (izvan ravnine) cis alkena javlja se kao oštar pik kod 721 cm^{-1} .

Iz dobivenih spektara vidljivo je da nema znatnih razlika između prevlaka bez i sa silanima. Kod svih prevlaka javlja se C-O vibracija istezanja kod oko 1030-1130 cm^{-1} što ukazuje na prisutnost eterskih skupina u strukturi šelaka. C-C i C-O-C vibracije istezanja kod oko 1250-1450 cm^{-1} ukazuju na prisutnost ugljik-ugljik i ugljik-kisik veza u molekuli šelaka. O-H i C-H vibracija istezanja kod oko 2850-3650 cm^{-1} ukazuje na prisutnost hidroksilnih i metilnih skupina u strukturi šelaka. C=O vrpca istezanja kod oko 1725 cm^{-1} sugerira prisutnost karbonilne skupine u strukturi šelaka. C-O-C vibracijska vrpca savijanja kod oko 890 cm^{-1} potvrđuje prisutnost eterskih veza u strukturi šelaka.

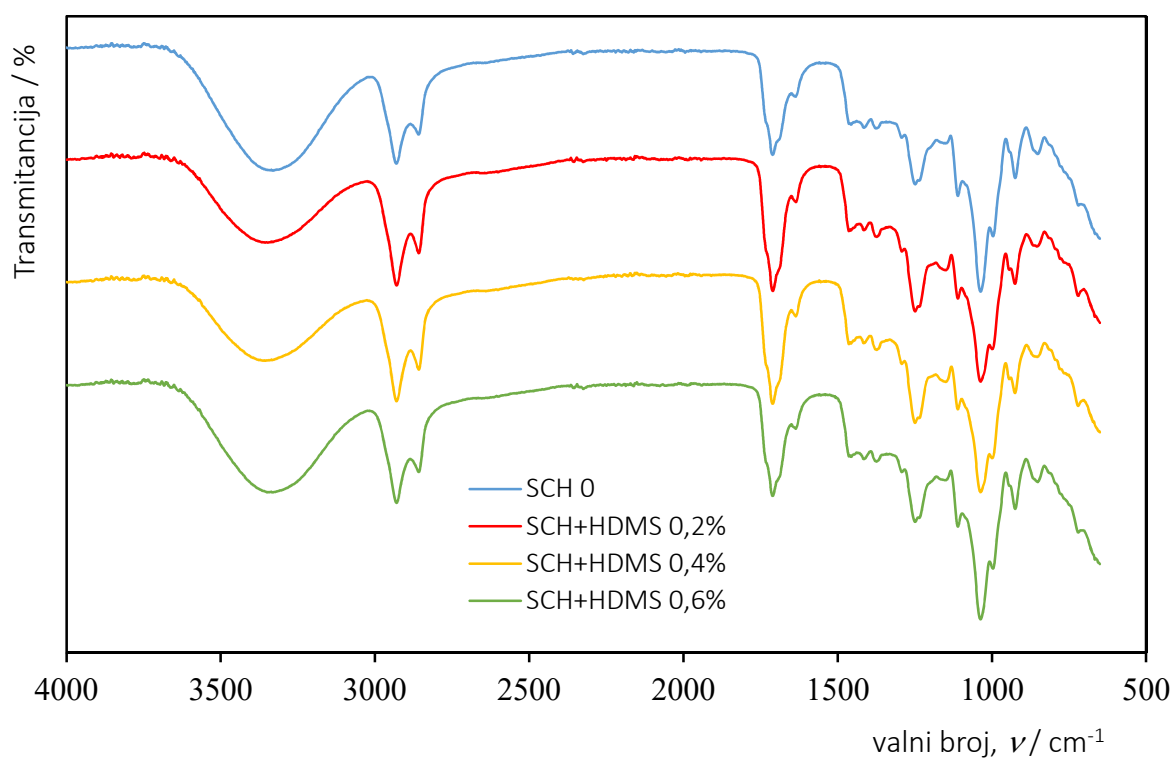
Prema literaturi u FTIR spektru GPTMS silana karakteristične vrpce silana odgovaraju različitim funkcionalnim skupinama u molekuli. C-O i C-C- vibracije istezanja kod oko 1000-1200 cm^{-1} ukazuju na prisutnost eterskih veza u strukturi. C-H vibracija istezanja kod oko 2800-3000 cm^{-1} ukazuje na prisutnost skupina alkana u molekuli.

C-O-C vibracija istezanja kod oko 1200-1300 cm^{-1} upućuje na prisutnost eterskih veza u strukturi. C=O vibracije istezanja kod oko 1700-1750 cm^{-1} ukazuju na prisutnost karbonilnih skupina u molekuli. O-H vibracije istezanja kod oko 3200-3600 cm^{-1} ukazuju na prisutnost hidroksilnih skupina. Iz dobivenih rezultata nije moguće utvrditi prisutnost silana, koji se nalazi u relativno maloj količini, a uz to se vrpce silana preklapaju s vrpcoma šelaka.

Prema literaturnim navodima (48) vrpca kod 822 cm^{-1} u spektru čistog GPTMS-a pripada vibracijama Si-O veza, a koja se u spektru, slika 46, ne vidi jer se preklapa s vrpcoma šelaka. Nadalje, vrpca kod 1088 cm^{-1} koja odgovara vibracijama istezanja metoksi skupine Si-O-CH₃, vibracije CH₃ kod 1197 cm^{-1} , te vibracije epoksi prstena kod 1337, 1716 te 1880 za C-H, C-C te C-O veze koja ima vibracije i na 912 cm^{-1} . Savijanja CH₂ kod 1466 cm^{-1} , te simetrična istezanja CH₃ i CH₂ koja se javljaju se kod 2847 i 2940 cm^{-1} također se preklapaju s ishodnim vrpcoma šelaka. (48)



Slika 46. Usporedni FTIR-ATR dijagram ishodnog (krutog) šelaka i prevlaka s različitim udjelom GPTMS silana



Slika 47. Usporedni FTIR-ATR dijagram ishodnog (krutog) šelaka i prevlaka s različitim udjelom HMDS silana

Na usporednim FTIR spektrima ishodnog (krutog) šelaka i prevlaka s različitim udjelom HMDS silana, slika 47, vrpce kod 805 cm^{-1} i 1080 cm^{-1} prema literaturi (49) pripadaju Si-O-Si vibracijama. Vrpce savijanja C-H veze i N-H vibracije javljaju se oko 612 i 758 cm^{-1} dok vrpce kod 837 i 928 cm^{-1} dovode u vezu sa Si-N vibracijama. Si-CH₃ te Si-NH-Si vibracije javljaju se kod 1410 odnosno 1240 i 1180 cm^{-1} . Na 2900 i 2957 cm^{-1} su simetrične i asimetrične vibracije CH₃. N-H vibracije sekundarnog amina su na 3390 cm^{-1} . (49) Kod prevlaka šelaka s HMDS silanom nije moguće razlučiti vrpce silana jer se preklapaju s ishodnim vrpcama šelaka.

Šelak je složena prirodna smola podrijetlom iz insekata koja se uglavnom sastoji od poliester (estolida) hidroksi dugolančanih i seskviterpenskih kiselina i njihovih oligomera. Iako točna molekularna struktura šelaka nije utvrđena, općenito je prihvaćeno (47) da prosječna "molekula" šelaka ili ponavljajuća jedinica ima jednu slobodnu karboksilnu, pet hidroksilnih i aldehidnu skupinu. Šelak je rafinirani komercijalni oblik smole, koji se koristi kao materijal za površinske premaze, kao izolator, kao brtvilo i u različitim primjenama, gdje se zahtjeva neotrovnost, osobito u farmaceutskoj industriji, medicinskim uređajima, dječjim igračkama i namještaju. Biorazgradiva i netoksična priroda šelaka te težnja da se sintetski polimeri zamijene prirodnim smolama otvorili su prostor novim istraživanjima s namjerom da se poboljšaju svojstva i proširi primjena ove vrijedne prirodne sirovine.

4.3. Rezultati propusnosti vodene pare

Prilikom istraživanja materijala koje koristimo kao prevlake važno je znati propusnost plinova (O₂, CO₂) i vodene pare. Mjerenja propusnosti vodene pare provedena su na tankim filmovima prevlaka ishodnog krutog šelaka SCH 0, i prevlaka šelaka iz otopine SCH (ot) 0 te prevlaka s različitim udjelom GPTMS i HMDS silana nanesenih na površinu papira za pečenje presvučenog s obje strane silikonom. Ispitivanja su provedena mjerenjem mase aparata s vodom i epruvetom na početku, m_0 , nakon 24 h, m_1 , te nakon 48 h, m_2 .

Iz dobivenih rezultata izračunata je propusnost vodene pare, a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 10.

Tablica 10. Rezultati ispitivanja propusnosti vodene pare

Prevlaka	Propusnost vodene pare, PVP / g
SCH 0 (bez G)	0,2150
SCH 0 (sa G)	0,3508
SCH (ot) 0	0,5291
SCH + GPTMS 0,2%	0,4140
SCH + GPTMS 0,4%	1,0759
SCH + GPTMS 0,6%	0,4051
SCH + HMDS 0,2%	0,3585
SCH + HMDS 0,4%	0,4054
SCH + HMDS 0,6%	0,3777
SCH (ot) + GPTMS 2%	0,2665
SCH (ot) + GPTMS 4%	0,4086
SCH (ot) + GPTMS 6%	0,4033
SCH (ot) + HMDS 2%	0,5405
SCH (ot) + HMDS 4%	0,4140
SCH (ot) + HMDS 6%	0,4907

Iz dobivenih podataka vidljivo je da se vrijednosti PVP šelaka bez silana, SCH 0 (bez G), SCH 0 (sa G) i SCH (ot) 0, tablica 10, znatno razlikuju. Najmanju propusnost od 0,2150 g pokazuje prevlaka ishodnog krutog šelaka otopljenog u alkoholu, SCH 0 (bez G), što ukazuje na najgušće pakiranje molekula kod ove prevlake. Dodatak glicerola kao plastifikatora u otopinu šelaka rezultira nešto višom PVP vrijednosti, dok je propusnost vodene pare prevlake pripravljene iz komercijalne otopine šelaka najviša, gotovo za 60% viša u odnosu na SCH 0, što ukazuje na manju gustoću pakiranja molekula šelaka i lakši prodor molekula vode.

Kod prevlaka pripremljenih iz krutog ishodnog šelaka, kojima je dodan GPTMS i HMDS, vidljivo je da je veća PVP vrijednost kod prevlaka s GPTMS silanom što ukazuje na veći razmak između molekula šelaka što može biti posljedica slabijih interakcija s GPTMS silanom. Dodatkom HMDS silana porast PVP vrijednosti u odnosu na ishodni kruti šelak (SCH 0) nije tako velika i slična je PVP vrijednosti prevlake s glicerolom. Rezultati ukazuju na bolje interakcije HMDS silana s molekulama šelaka.

Kod prevlaka pripremljenih iz komercijalne otopine šelaka, vidljivo je sniženje PVP vrijednosti dodatkom silana u odnosu na prevlaku pripremljenu bez silana što ukazuje na značajnije interakcije sa silanima i gušće pakiranje molekula što rezultira sniženjem PVP vrijednosti. Nešto više PVP vrijednosti sa HMDS silanom u odnosu na GPTMS silan ukazuje na značajnije interakcije GPTMS silana i šelaka SCH (ot) 0.

Dobiveni rezultati ukazuju na bolje interakcije i manju propusnost vodene pare kod prevlaka pripremljenih s komercijalnom otopinom šelaka u odnosu na prevlake pripremljene iz krutog šelaka.

4.4. Rezultati analize površinskih svojstava prevlaka

S namjerom da se utvrdi da li je dodatkom GPTMS i HMDS silana došlo do promjene površinskih karakteristika prevlaka pripremljenih s ishodnim krutim šelakom provedena su mjerenja kontaktnog kuta s vodom na goniometru.

Vrijednosti kontaktnih kutova testne kapljevine vode na prevlakama ishodnog (krutog) šelaka i prevlaka šelaka s različitim udjelom GPTMS i HMDS silana prikazane su u tablici 11. Na slikama 48 - 54 prikazane su kapljice vode na ispitivanim prevlakama.

Vrijednosti kontaktnih kutova ukazuju na interakcije kapljevine s krutom površinom odnosno ukazuju u kojoj mjeri kapljevina vlaži površinu. Odstupanja mjerenja su niska $\pm 0,6 - 1,8^\circ$ što ukazuje na homogenu površinu prevlaka.

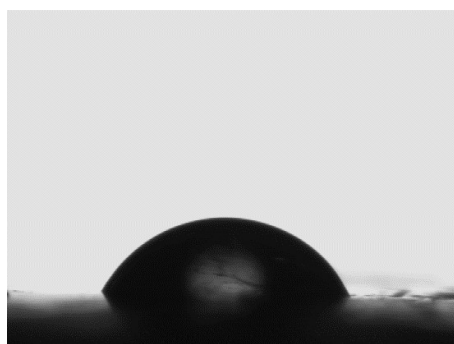
Kontaktni kut s vodom predstavlja mjeru hidrofobnosti, odnosno hidrofilnosti površine. Ako je kontakti kut s vodom $\theta > 90^\circ$ tada se između polarne kapljevine i krute površine uspostavljaju slabe interakcije što ukazuje na hidrofobnu prirodu površine. S druge strane, kad

je kontaktni kut s vodom $\theta < 90^\circ$ interakcije s polarnom kapljevinom su jače i takve površine su hidrofilne.

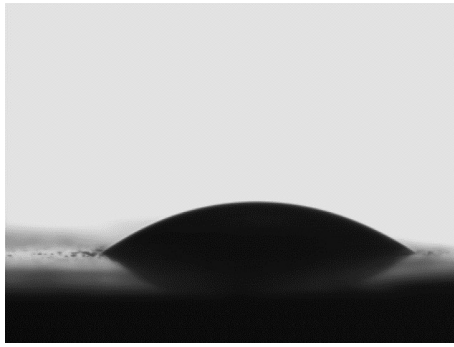
Tablica 11. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem s vodom na prevlakama šelaka

Prevlaka	Kontaktni kut $\theta_{H_2O} / ^\circ$
SCH 0	$59,04 \pm 0,6$
SCH + GPTMS 0,2%	$39,90 \pm 1,5$
SCH + GPTMS 0,4%	$38,03 \pm 1,1$
SCH + GPTMS 0,6%	$35,47 \pm 1,4$
SCH + HMDS 0,2%	$43,83 \pm 1,8$
SCH + HMDS 0,4%	$34,69 \pm 1,6$
SCH + HMDS 0,6%	$40,73 \pm 1,2$

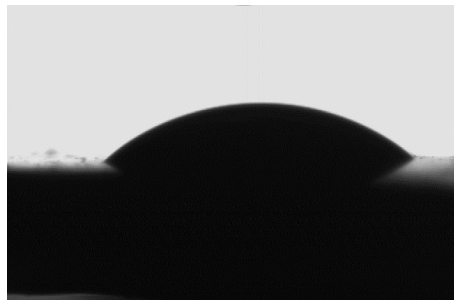
Iz dobivenih rezultata, tablica 11 i slike 48 – 54, vidljivo je da prevlaka ishodnog šelaka ima višu vrijednost kontaktnog kuta s vodom u odnosu na prevlake s GPTMS i HMDS silanima što ukazuje na hidrofobniju prirodu površine čistog šelaka. S porastom udjela GPTMS silana kontaktni kut se smanjuje od $39,90^\circ$ do $35,47^\circ$ što ukazuje na prisutnost hidrofilnih molekula na površini prevlaka. Podjednako se smanjuje i vrijednost kontaktnog kuta s vodom na površini prevlaka s HMDS silanom, što također potvrđuje porast hidrofilnosti površine.



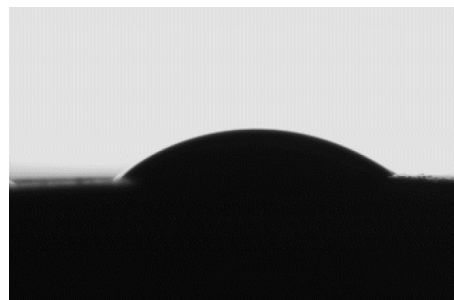
Slika 48. Kapljica vode na prevlaci ishodnog šelaka (SCH 0)



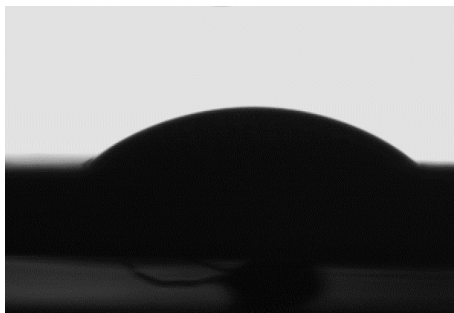
Slika 49. Kapljica vode na prevlaci **SCH/GPTMS 0,2%**



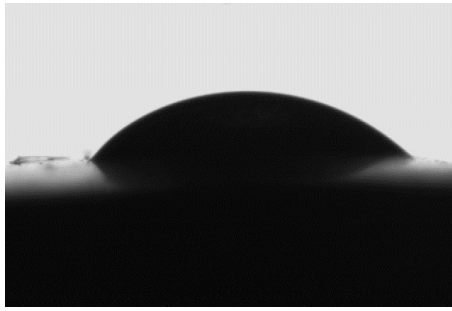
Slika 50. Kapljica vode na prevlaci **SCH/GPTMS 0,4%**



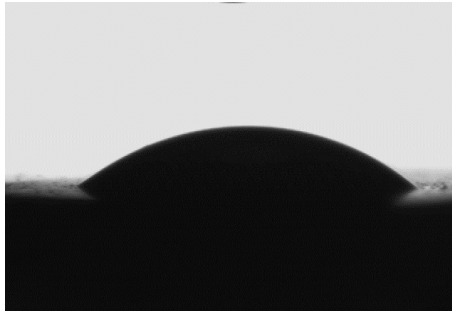
Slika 51. Kapljica vode na prevlaci **SCH/GPTMS 0,6%**



Slika 52. Kapljica vode na prevlaci **SCH/HMDS 0,2%**



Slika 53. Kapljica vode na prevlaci **SCH/HMDS 0,4%**



Slika 54. Kapljica vode na prevlaci **SCH/HMDS 0,6%**

U ovom radu silani su dodani u prevlake šelaka s namjerom da se poveća hidrofobnost površine. Međutim, rezultat ukazuje na suprotan učinak silana na površinske karakteristike prevlaka sa šelakom. Rezultati su u dobrom slaganju s vrijednostima propusnosti vodene pare gdje je utvrđeno da se dodatkom silana povećava PVP vrijednost što ukazuje na slabe interakcije silana s molekulama šelaka. Ispitivanja kontaktnog kuta s vodom na prevlakama pripremljenim iz otopine šelaka, kod kojih su utvrđene značajnije interakcije između silana i šelaka i sniženje PVP vrijednosti u odnosu na ishodni SCH (ot) 0, nažalost nisu ispitivane.

4.5. Rezultati ispitivanja prevlaka na znoj

Prevlake sa šelakom koje su biorazgradive i netoksične, mogle bi naći različitu primjenu, od premaza za drvo pa sve do prevlaka za dječje igračke i namještaj te primjerice prevlake za slušne aparate. Kod takvih primjena osobito je važna postojanost odnosno netopljivost prevlaka.

Budući da prevlake moraju biti zdravstveno ispravne i sigurne, predmeti kao što su igračke ili medicinski uređaji koji se stavljaju na tržište moraju u pogledu zdravstvene ispravnosti udovoljavati uvjetima propisanim Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti i sigurnosti igračaka u kojem se navodi da premazi koji se stavljaju na igračke moraju čvrsto prianjati za podlogu igračke, ne smiju imati miris i ne smiju se skidati uslijed djelovanja znoja i sline, trljanjem suhom vatom ili vatom ovlaženom otopinom sapuna, zatim u tijeku igre zbog pranja otopinama sapuna u toploj vodi ili dezinficiranja.

Pravilnik propisuje način ispitivanja igračke s premazom u modelnoj otopini tijekom 24 sata pri temperaturi od $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Predmeti (igračke) koje prilikom uporabe mogu doći u usta za ispitivanje se koristi modelna otopina sline, a za predmete koji pri predviđenoj uporabi ne dolaze u usta koristi se modelna otopina znoja. (42)

Predviđena primjena prevlaka pripremljenih u ovom radu jest prevlaka za slušni aparat, koja bi sprječavala ulazak znoja u unutrašnjost aparata i nastanak kratkog spoja. Stoga je u radu pripravljena otopina znoja, a prevlake su držane u otopini dulje vrijeme odnosno tijekom 6 dana (144 sati). Ispitani su uzorci ishodnih šelak prevlaka i prevlaka s većim udjelom GPTMS i HMDS silana, 0,6%.

Nakon određenog vremena prevlake su izvađene iz otopine i osušene te je za određena vremena proračunat postotak topljivosti prevlake u otopini znoja, tablica 12.

Dobiveni rezultati, mase uzoraka mjerene tijekom različitog vremena prikazane su u tablici 12 s oznakama kako slijedi: početna masa uzorka – m_0 , masa uzorka izvađenog iz otopine znoja – m_1 , masa uzorka nakon sušenja – m_2 .

Tablica 12. Mase uzoraka prevlaka šelaka nakon različitih vremenskih perioda

			m_0 / g	m_1 / g	m_2 / g	toplјivost / %
SCH čisti	Čaša 1	24h	0,0270	0,0274	0,0269	0,37
		48h	0,0340	0,0350	0,0340	0
	Čaša 2	72h	-	-	-	-
		96h	0,0502	0,0521	0,0503	0
	Čaša 3	120h	0,0325	0,0333	0,0322	0,92
		144h	0,0470	0,0470	0,0456	2,98
SCH otoplјjen u etanolu	Čaša 1	24h	0,0682	0,0706	0,0649	4,84
		48h	0,0702	0,0754	0,0656	6,55
	Čaša 2	72h	0,0718	0,0780	0,0684	4,74
		96h	0,0624	0,0695	0,0591	5,29
	Čaša 3	120h	0,0493	0,0551	0,0437	11,36
		144h	0,0420	0,0461	0,0394	6,19
SCH/GPTMS 0,6%	Čaša 1	24h	0,1013	0,1251	0,0976	3,65
		48h	0,0427	0,0592	0,0400	6,32
	Čaša 2	72h	0,0471	0,0713	0,0430	8,70
		96h	0,1147	0,1726	0,1068	6,89
	Čaša 3	120h	0,0481	0,0839	0,0427	11,23
		144h	0,0931	0,1911	0,0780	16,22
SCH/HMDS 0,6%	Čaša 1	24h	0,0308	0,0414	0,0284	7,79
		48h	0,0250	0,0398	0,0219	12,40
	Čaša 2	72h	0,0286	0,0478	0,0250	12,59
		96h	0,0294	0,0549	0,0248	15,65
	Čaša 3	120h	0,0275	0,0543	0,0230	16,36
		144h	0,0443	0,0926	0,0362	18,28

Primjer uzorka prevlake u sve tri faze ispitivanja (na početku, nakon vađenja iz otopine znoja, nakon sušenja) prikazan je na slici 55.



Slika 55. Uzorak prikazan kroz faze ispitivanja na početku, nakon vađenja iz otopine znoja, nakon sušenja

Vidljivo je da ishodni kruti šelak ima vrlo malu toplјivost u otopini znoja, 0% za 96 sati te oko 3 % nakon 6 dana, tablica 12. Kod prevlake pripravljene otapanjem krutog šelaka u etanolu toplјivost u otopini znoja se povećava od oko 5% za 24 sata do oko 11% za 120 sati. Razlog

ovakve promjene u topljivosti vjerojatno je u debljini prevlake. Naime, uzorci ishodnog krutog šelaka nešto su deblje pločice dok je film prevlake iz etanola znatno tanji što ima za posljedicu brži prodor otopine kroz prevlaku i time veću brzinu otapanja.

Dodatkom GPTMS silana u prevlaku sa šelakom, topljivost prevlake se povećava od oko 4% za 24 sata do oko 16% za 144 sati. Kod prevlaka s HMDS silanom topljivost je još veća i kreće se od oko 8% nakon 24 sata do 18 % nakon 144 sata.

Dobiveni rezultati potvrđuju slabe interakcije GPTMS i HMDS silana s molekulama šelaka i kao rezultat dobivenu veću topljivost prevlaka u otopini znoja. Može se zaključiti da priprava prevlaka sa šelakom na način koji je korišten u ovom radu nije rezultirao boljim svojstvima te da bi nastavak istraživanja trebalo usmjeriti na postizanje umrežene strukture i uvođenje kemijskih specija koje bi reagirale s molekulama šelaka.

5. ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je istražiti utjecaj silana na svojstva organskog polimera, šelaka. Na pripremljenim prevlakama određivana su toplinska svojstva, metodom pretražne diferencijalne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA), zatim svojstva strukture FTIR-ATR analizom. Također, provedena su mjerenja kontaktnog kuta i propusnosti vodene pare, a ispitan je i utjecaj otpornosti prevlaka u otopini znoja. Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti:

- Rezultati DSC analize ukazuju na manju fleksibilnost, odnosno više staklište kod prevlake pripravljene s ishodnim (krutim) šelakom u odnosu na prevlaku pripravljenu iz komercijalne otopine šelaka. Također, iz rezultata je vidljivo da dodatak silana GPTMS i HMDS kod prevlaka pripremljenih s ishodnim (krutim) šelakom i kod prevlaka pripremljenih iz komercijalne otopine šelaka dovodi do smanjenja staklišta i povećanja fleksibilnosti prevlaka, s time da HMDS silan ima veći utjecaj na povećanje fleksibilnosti nego GPTMS silan.
- TGA analiza pokazala je da postoje razlike u toplinskoj stabilnosti prevlaka s ishodnim šelakom i prevlaka šelaka iz komercijalne otopine te da prevlaka pripravljena iz komercijalne otopine šelaka sadrži veći udio nisko hlapljivih komponenata. Isto tako uočeno je da dodatak silana također utječe na toplinsku stabilnost prevlaka. Povećanjem udjela GPTMS silana razgradnja prelazi iz četiri u tri stupnja razgradnje te dodatak GPTMS silana povećava stabilnost prevlake sa šelakom, dok ga HMDS smanjuje.
- FTIR analizom utvrđeno je da nema znatnih razlika između prevlaka sa i bez silana. Kod svih prevlaka pojavljuje se C-O vibracija (prisutnost eterskih skupina u strukturi šelaka), C-C i C-O-C vibracije istezanja (prisutnost ugljik-ugljik i ugljik-kisik veza), O-H i C-H istezanja (hidroksilne i metilne skupine u strukturi šelaka), C=O vrpca istezanja (prisutnost karbonilne skupine). Iz dobivenih rezultata nije moguće utvrditi prisutnost silana, koji se nalazi u maloj količini i vrpce silana se preklapaju s vrpčama šelaka.
- Prema rezultatima propusnosti vodene pare, prevlake pripravljene od ishodnog (krutog) šelaka pokazuju znatno manju vrijednost PVP u odnosu na prevlake pripravljene iz komercijalne otopine šelaka, što ukazuje na manju gustoću pakiranja molekula šelaka i lakši prodor molekula vode kod prevlaka iz komercijalne otopine šelaka. Dodatak GPTMS i HMDS silana na prevlake dobivene iz ishodnog šelaka povećava vrijednost PVP, odnosno slabe su interakcije između silana i šelaka. Vrijednosti PVP su niže s HMDS silanom, odnosno šelak stvara bolje interakcije s HMDS silanom u tom timu prevlaka. Kod prevlaka dobivenih iz komercijalne otopine šelaka dodatak oba silana snižava PVP vrijednost. Manja je propusnost vodene pare i bolje su interakcije sa silanima kod ovog tipa prevlaka, gdje GPTMS silan stvara bolje interakcije od HMDS silana.

- Rezultati analize površina uzoraka s vodom kao testnom kapljevnom pokazali su da se dodatkom silana GPTMS i HMDS na prevlake dobivene od ishodnog šelaka, kontaktni kut smanjuje, što pokazuje suprotan učinak od očekivanog, gdje je dodatak silana trebao povećati hidrobnost prevlaka. Ovakvi rezultati su u slaganju s podacima propusnosti vodene pare, prema kojima bi kontaktni kut kod prevlaka dobivenih iz komercijalne otopine šelaka trebao rasti, međutim ti podaci nisu izmjereni.
- Ispitivanjem otpornosti prevlaka na otopinu znoja, kako bi se utvrdilo bi li ovakve prevlake mogle poslužiti kao premaz na slušnom aparatu ili sličnim uređajima, dobiveno je da ishodni (kruti) šelak ima malu topljivost u otopini znoja (0-3%), koja se povećava kod šelaka otopljenog u etanolu, zatim kod GPTMS silana, a najveća je dodatkom HMDS silana. Povećanje topljivosti dodatkom silana ukazuje da nisu dobivena bolja svojstva prevlaka sa šelakom te da bi se za ovaj slučaj trebalo usmjeriti na drugačije tipove prevlaka.

6. LITERATURA

- 1) S.K. Sharma, S.K. Shukla, D.N. Vaid, Shellac- structure, characteristics & modification, *Defence Science Centre*, Delhi, 1983, str. 261-271
- 2) K. Buch, M. Penning, E. Wachtersbach, M. Maskos, P. Langguth, Investigation of various shellac grades: additional analysis for identity, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 2009; 35(6): 694-703
- 3) Jeff Jewitt, Shellac- a traditional finish still yields superb results, 1993, copyright
- 4) Yassin Farag, Characterization of different shellac types and development of shellac - coated dosage forms, Hamburg, 2010
- 5) Juliane Derry, Investigating shellac: documenting the process, defining the product, *University of Oslo*, 2012
- 6) Limmatvapirat S., Limmatvapirat C., Luangtana-anan M., Nunthanid J., Oguchi T., Tozuka Y., Yamamoto K., Puttipipatkachorn S., Modification of physicochemical and mechanical properties of shellac by partial hydrolysis, *International Journal of Pharmaceutics* 278 (2004) 41–49
- 7) <https://www.woodmagazine.com/wood-supplies/finishes-finishing/applying-a-shellac-finish> (pristupljeno 12.11.2023.)
- 8) Draelos, Z. D., Cosmetic treatment of nail, *Clinics in Dermatology* (2013) 31, 573–577
- 9) <https://www.esthersnc.com/cnd-shellac-gel-nails-at-home/> (pristupljeno 12.11.2023.)
- 10) Chauhan O. P., Raju P. S., Singh A., Bawa A. S., Shellac and aloe-gel-based surface coatings for maintaining keeping quality of apple slices, *Food Chemistry* 126 (2011) 961–966
- 11) Barry Arkles, Hydrophobicity, hydrophilicity and silane surface modification, Gelest Inc., 2011
- 12) N. A. Shapagina, V. V. Dushik, Application of electrophoretic deposition as an advanced technique of inhibited polymer films formation on metals from environmentally safe aqueous solutions of inhibited formulations, *Materials (Basel)*, 16, 2023.
- 13) John H. MacMillan, Using silanes as adhesion promoters, *United Chemical Technologies, Inc.*, Bristol
- 14) 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane, 2530-83-8, https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2194134.htm (pristupljeno 15. 12. 2023.)
- 15) M.L. Weththimuni, C. Milanese, M. Licchelli, M. Malagodi, Improving the protective properties of shellac-based varnishes by functionalized nanoparticles, *Coatings* 2021, 11, 419
- 16) <https://hr.couplingagentsru.com/news/what-is-3-glycidylxypropyl-trimethoxysilane-g-70467194.html> (pristupljeno 15.11.2023.)
- 17) C. A. Casagrande, L. F. Jochem, W. L. Repett, Analysis of the 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) hydrolysis by infrared spectroscopy, *Revista Materia*, v.25., n.3, 2020

- 18) 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane, 999-97-3,
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9105784.htm
(pristupljeno 15. 12. 2023.)
- 19) B. A. Anderson, Hexamethyldisilazane, *Lily Research Laboratories*, IN
- 20) <https://globalsilicones.org/wp-content/uploads/2020/10/Joint-HMDZ-Safe-Handling-Manual.pdf> (pristupljeno 20.11.2023.)
- 21) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hexamethyldisilazane#section=Springer-Nature-References> (pristupljeno 20.11.2023.)
- 22) S. Vasimalla, N. V. V. Subbarao, M. Gedda, D. K. Goswami, P. K. Iyer, Effects of dielectric material, HMDS layer and channel length on the performance of the perylenediimide- based organic field-effect transistors, *ACS Omega*, 2017; 2(6): 2552-2560
- 23) Z. Katančić, Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- 24) E. Govorčin Bajsic, Toplinska analiza, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- 25) M. Hac, Toplinska svojstva polimera, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015
- 26) B. Đuranović, Svojstva i primjena pčelinjeg voska, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017
- 27) K. Lukas, P. K. LeMaire, Different scanning calorimetry: fundamental overview, *Department of Physics, CCSU, NB*, 2009, 807-817
- 28) Peranić A., Utjecaj obrade površine nano-silike na svojstva PLA kompozita, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Diplomski rad, Zagreb (2017) – slika DSC uređaj
- 29) Kovačić T., Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2010)
- 30) Leskovic M., Dodatci za polimerne materijale i proizvode, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2008)
- 31) Santini P., Polimerni kompoziti s UV blokirajućim djelovanjem, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2018)
- 32) Ocelić Bulatović V., Borković I., Kučić Grgić D., Jozinović A., Toplinska i mehanička svojstva mješavina na bazi termoplastičnog škroba, *Kem. Ind.* 67 (13) (2018) P21-P31
- 33) Bajza Ž., Vinković Vrček I., Fatliquoring agent and drying temperature effects on leather properties, *Journal of Material Science* 36 (2001) 5265-5270
- 34) Perešin, A., (2015). Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom. Završni rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- 35) E. Capuano, S.M. van Ruth, *Encyclopedia of Food and Health*, 2016
- 36) Grgić, A. Procesne analitičke tehnike, Završni rad, Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2019
- 37) Leskovic M., Površine i međupovršine - Koloidni sustavi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2013)
- 38) Lučić Blagojević S., Adhezija i adhezijski proizvodi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2015)
- 39) A. M. Grancarić, A. Tarbuk, E. Chibowski, Slobodna površinska energija tekstila, *Tekstil* 57 (1-2) 28-39, 2008.
- 40) Pavišić S., Utjecaj modifikacije površine Al₂O₃ na svojstva PCL i PLA polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Diplomski rad, Zagreb (2015)

- 41) Good R. J., Contact Angle Wettability and Adhesion (Ed. K. L. Mittal), VSP, Utrecht (1993)
- 42) https://narodne.novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2008_10_115_3325.html (pristupljeno 20.12.2023.)
- 43) 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)
- 44) 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)
- 45) G. Yan, Z. Cao, D. Devine, M. Penning, N. M. Gately, Physical properties of shellac material used for hot melt extrusion with potential application in the pharmaceutical industry, *Polymers*, 2021, 13, 3723
- 46) Stair R., Coblenz, W.W., Infrared absorption spectra of plant and animal tissue and of various other substances, *Bur. Sta. J. Res. Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards* 15 (1935) 295 -316
- 47) P.C. Sarkar, A. K. Shrivastava, FTIR spectroscopy of lac resin and its derivatives, *Pigment & Resin Technology*, 26 (6) (1997) 370-377
- 48) Jain, R., Steel, T., Waterborne inorganic-organic hybrid coatings on magnesium by sol-gel route Submitted for the partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Technology By Rachna Jain Corrosion Science and Engineering Indian Institute of Technology Bom, (2015.)
- 49) Hexamethyldisilazane, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C999973&Mask=80> (pristupljeno 15. 12. 2023.)