

Novi napredni materijali inspirirani prirodom

Grlić-Radman, Katarina

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:804620>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-10**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Grlić-Radman

NOVI NAPREDNI MATERIJALI INSPIRIRANI PRIRODOM

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja Katarina Grlić-Radman

Predala je izrađen završni rad dana: 10. rujna 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. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

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

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 13. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Grlić-Radman

NOVI NAPREDNI MATERIJALI INSPIRIRANI PRIRODOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2024.

Zahvala

Na početku želim zahvaliti mojoj mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic, na prihvaćenom mentorstvu, nesebičnoj pomoći te i na tome što je pisanje ovog rada učinila zanimljivim i zabavnim.

Također, zahvaljujem svojim kolegama i prijateljima koji su prolazili kroz ovo razdoblje sa mnom i koji će to činiti i u budućnosti. Vaša podrška i pomoć mi je zaista puno značila.

Posebna zahvala ide mojim prijateljima na svakom savjetu, zagrljaju i razgovoru.

Na kraju, želim uputiti osobitu zahvalnost mojim roditeljima, bratu, sestri, mojim dvjema curama i mom dragom dečku, bez čije podrške i rečenice “Ti to možeš“ ne bih bila ovdje. Hvala što ste uvijek vjerovali u mene!

SAŽETAK

Razvoj biomimetičkih materijala inspiriranih prirodom postaje sve važniji zbog svojih inovativnih primjena. Paukova mreža pokazala se kao jedan od najzanimljivih materijala zbog svojih izvrsnih mehaničkih karakteristika, biokompatibilnosti, adhezijskih i superhidrofobnih svojstava te izvrsne toplinske stabilnosti.

Cilj ovog rada je ispitati strukturna i toplinska svojstva paukove svile dobivene sakupljanjem paukovih mreža. Toplinska svojstva određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA), dok su površinske karakteristike analizirane mjerenjem kontaktnog kuta. Sastav i karakteristične skupine prisutne u paukovoju svili (mreži) određene su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Za svaku metodu opisane su teorijske značajke, eksperimentalni uvjeti i rezultati mjerenja.

Eksperimentalna analiza pokazala je da je paukova svila izuzetno zanimljiva zbog svoje kompleksne strukture kao i jedinstvenih svojstava, što je čini vrlo zanimljivim materijalom za istraživanje za različite primjene.

Ključne riječi: biomimetički materijali, paukova mreža, DSC, TGA, FTIR, kontaktni kut

NEW ADVANCED MATERIALS INSPIRED BY NATURE

ABSTRACT

The development of biomimetic materials inspired by nature is becoming increasingly important due to their innovative applications. Spider silk has proven to be one of the most intriguing materials because of its excellent mechanical properties, biocompatibility, adhesive and superhydrophobic properties, as well as its remarkable thermal stability.

The aim of this work is to examine the structural and thermal properties of spider silk obtained by collecting spider webs. Thermal properties were determined using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), while surface characteristics were analyzed by measuring the contact angle. The composition and characteristic groups present in spider silk (web) were determined using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). For each method, theoretical features, experimental conditions, and measurement results were described.

The experimental analysis showed that spider silk is highly interesting due to its complex structure and unique properties, making it a very attractive material for research in various applications.

Keywords: biomimetic materials, spider net, DSC analysis, TGA analysis, FTIR analysis, contact angle

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 BIOMIMETIČKA MIMIKRIJA	2
2.1.1 Definicija i razlike u terminologiji.....	2
2.1.2 Povijest i razvoj.....	2
2.1.3 Biomimetički materijali i njihova svojstva.....	3
2.2 PRIMJERI BIOMIMETIČKIH MATERIJALA	4
2.2.1 Lotosov efekt.....	4
2.2.2 Geko traka.....	5
2.2.3 Čičak traka.....	7
2.3 PRIMJENA BIOMIMETIČKIH MATERIJALA	9
2.3.1 Medicina.....	9
2.3.2 Tekstilna industrija.....	10
2.3.3 Arhitektura i građevina.....	11
2.4 PAUKOVE MREŽE KAO PRIMJER BIOMIMETIČKIH MATERIJALA	13
2.4.1 Uvod o paucima i njihova biološka struktura.....	13
2.4.2 Izgradnja paukove mreže.....	14
2.4.3 Vrste paukove mreže.....	15
2.4.4 Mehaničke karakteristike i svojstva.....	17
2.5.4 Budućnost primjene paukove mreže i svile.....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1 MATERIJALI	21
3.2 TEHNIKE KARAKTERIZACIJE	22
3.2.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	22
3.2.2 Termogravimetrijska analiza (TGA).....	24
3.2.3 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	26
3.2.4 Mjerenje kontaktnog kuta.....	27

4. REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1 REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE.....	29
4.2 REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE	31
4.3 REZULTATI INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM.....	33
4.4 REZULTATI MJERENJA KONTAKTNOG KUTA.....	34
5. ZAKLJUČAK.....	36
6. LITERATURA.....	37

1. UVOD

U današnjem svijetu, u kojem je priroda evoluirala kroz milijarde godina, sve je izraženija čovjekova potreba da se približi fenomenima prirode. Priroda sadrži mnoštvo materijala s različitim funkcijama koje mogu poslužiti kao inspiracija za nove tehnologije i znanstvena istraživanja.¹

Upravo na tome temelji se koncept biomimetičke mimikrije. Naime, biomimetička mimikrija jest disciplina koja omogućuje ljudima da razumiju i primjenjuju principe i materijale inspirirane prirodom te poseban fokus ima na tome koja rješenja priroda nudi za ljudske probleme.² Biomimetička mimikrija neprestano se razvija, a njena uloga u svakodnevnom životu je velika. Tako danas postoji mnogo materijala koji se istražuju kao potencijalni biomimetički i bioinspirirani materijali. Biomimetički materijali imaju široki spektar primjene od medicine, stomatologije, inženjerstva, pa sve do tekstilne industrije, arhitekture i robotike. Tako je nastala odjeća za plivanje inspirirana kožom morskog psa, mostovi otporni na potrese inspirirani životinjskim udovima ili predmeti dobiveni 3D ispisom koji mijenjaju boju inspirirani kameleonom.³ Iz ovih razloga, istraživanje biomimetičkih materijala ima vrlo obećavajuću budućnost.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 BIOMIMETIČKA MIMIKRIJA

2.1.1 Definicija i razlike u terminologiji

Biomimetička mimikrija jest disciplina koja koristi prirodu i prirodne fenomene kao inspiraciju za razvoj novih tehnologija i materijala.⁴ Iz ove definicije jasno proizlazi da se primjenom bioloških procesa nastoji riješiti ljudske probleme i smanjiti negativan utjecaj na okoliš.

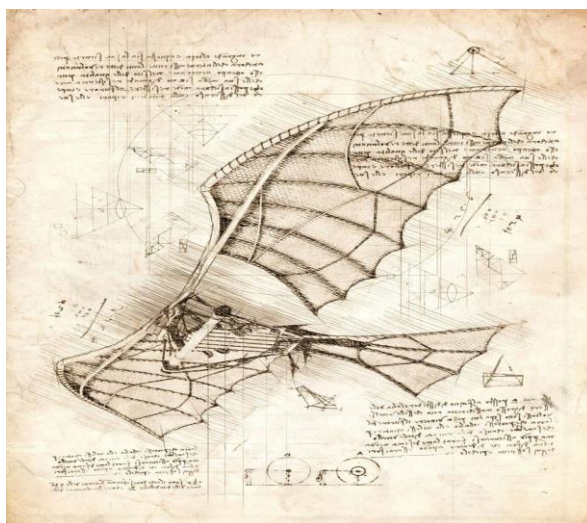
Biomimetička mimikrija često se povezuje s riječima biomimetika i biomimikrija. Iako te riječi imaju slično značenje, postoje određene razlike između njih. Biomimetička mimikrija i biomimikrija koriste biološke procese za primjenu u dizajnu, arhitekturi i drugim disciplinama s fokusom na održivost i ekologiju, dok se biomimetika odnosi na imitaciju bioloških sustava i procesa za inženjersku svrhu.⁵ Sve tri riječi su grčkog podrijetla, a nastale su iz riječi “*bios*“ što znači život i “*mimesis*“ što znači imitacija.⁶

2.1.2 Povijest i razvoj

Povijest biomimetičke mimikrije može se podijeliti na 4 različite etape.⁷

Osnovna era biomimetičke mimikrije započinje s ranim opažanjem i inspiracijom prije 15. stoljeća. Prvi primjer ove discipline u povijesti je svila. Svila, koja nastaje od dudova svilca, u uporabi je još od 4000 pr. Kr. čime je postala jedna od prvih tkanina koju su izumili ljudi.⁸ Kineski izumitelj, Lu Ban, prije otprilike 5500 godina primijetio je kako se djeca skrivaju od kiše listovima lotosa te je, inspiriran fleksibilnošću i otpornošću lista, konstruirao prvi kišobran i to upravo od svile.⁷

Od 15. do 20. stoljeća dolazi do pojave ranih inovatora poput Leonarda Da Vincija i drugih znanstvenika. U ovom razdoblju ljudi počinju sustavno proučavati prirodu kako bi dobili inspiraciju za inovacije. Leonardo Da Vinci, 1485. godine počinje proučavati let ptica. Skicirao je letjelicu koja je imitirala pokrete krila ptica, slika 1.⁹ Iako nije nikad izradio letjelicu, njegove skice i detaljna objašnjenja poslužila su kao inspiracija braći Wright kasnije u 20. stoljeću.⁷



Slika 1. Da Vincijeva skica letjelice¹⁰

Početak 20. stoljeća, braća Wright ostvarili su prvi let dodavanjem motora s propellerskim pogonom, a sredinom 1910. godine napravili su daljnje promjene na letjelici kako bi postigli bolju kontrolu.¹⁰

U kasnom 20. stoljeću dolazi do pojave moderne biomimetičke mimikrije, što predstavlja razdoblje procvata ove discipline. Američki fizičar Otto Schmitt 1957. godine prvi put upotrebljava riječ biomimetika prenoseći ideje iz biologije u tehnologiju, a riječ ulazi u Websterov rječnik 1974. godine.¹⁰ S druge strane, riječ biomimikrija pojavljuje se 1982. godine, a popularizirala ga je znanstvenica i autorica Janine Benyus 1997. godine u svojoj knjizi o biomimikriji.¹¹ Prema Benyus, pojam biomimikrija može se opisati koristeći tri ključna aspekta prirode: model, mjera i mentor, a kao cilj biomimikrija definira održivost.¹²

Razdoblje od 21. stoljeća do danas poznato je kao “*kambrijska eksplozija*“ biomimetičke mimikrije i istraživanja. Ovo razdoblje karakterizira značajan napredak tehnologije i primjena biomimetičkih principa i sustava za daljnje inovacije.

2.1.3 Biomimetički materijali i njihova svojstva

Biomimetički materijali su sintetički materijali koji imitiraju prirodne materijale ili materijali koji su nastali inspiracijom iz prirode.¹¹ Primjeri biomimetičkih materijala su oni koji oponašaju strukturu kao što su saće pčela, paukova mreža, kosti i bodlje ježeva.¹³ Ove materijale odlikuju jedinstvena svojstva zbog kojih su pogodni za različita područja primjene.

Materijali inspirirani prirodom mogu značajno poboljšati mehanička svojstva kao što su čvrstoća, žilavost i tvrdoća.¹⁴ Na primjer, elastin pruža izuzetnu elastičnost u ljudskom tijelu, dok kolagen osigurava čvrstoću. Ova svojstva inspiriraju razvoj naprednih biomimetičkih materijala koji se primjenjuju za poboljšanje mehaničkih karakteristika implatata.¹⁵

Adhezijska svojstva su također važna karakteristika biomimetičkih materijala. Korištenje materijala koji imaju sposobnost adhezije, odnosno prijanjanja na različite površine, široko je rasprostranjeno u građevini. Jedan od najpopularnijih primjera su gecko ljepljive nožice.¹⁵

Životinje i biljke koriste strukturalne boje kako bi kontrolirale svjetlost, što ima značajnu prednost u procesima kao što su termoregulacija i signaliziranje na velikoj udaljenosti. Ova svojstva inspiracija su za razvoj novih materijala za fasade i energetske učinkovitost zgrade, a omogućuju i pticama smanjenje sudara s prozorima.¹⁵

Osim ovih svojstava, priroda nudi brojne primjere superhidrofobnih površina, poput lotosovih listova koji zbog svoje strukture imaju mogućnost samočišćenja i otpornost na vodu. Oči komaraca i muha su također superhidrofobne, što im omogućava jasan vid u vlažnim uvjetima.¹⁶

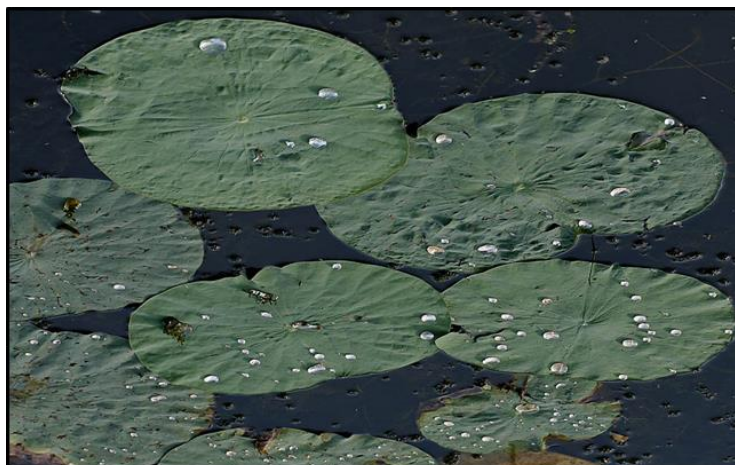
Prilikom izrade biomimetičkih materijala nastoji se imitirati navedena svojstva čime umjetni materijali dobivaju svojstva prirodnih materijala.

2.2 PRIMJERI BIOMIMETIČKIH MATERIJALA

U ovom dijelu opisani su brojni primjeri važnih svojstava biomimetičkih materijala .

2.2.1 Lotosov efekt

Biljka lotos poznata ipod nazivom *Nelumbo nucifera* smatra se svetom biljkom u hinduističkoj mitologiji, a cvjeta u močvarnom području, slika 2.¹⁷ Karakterizira je svojstvo vodoobojnosti. To znači da kapljice vode koje padnu na lotosov list umjesto da se upiju, klize s površine, noseći sa sobom čestice prašine i ostale nečistoće. Do ove pojave dolazi zbog specifične strukture lotosovog lista koji se sastoji od dvije razine: mikrostrukturne razine i nanostrukturne razine. Obje strukture su obložene voskom, što površinu čini superhidrofobnom.¹⁸ Kontaktni kut između kapljice vode i površine je veći od 150°, što omogućava kapljicama vode da se lako odvoje i klize, ostavljajući površinu čistom i suhom, čak i u vodenom okruženju.



*Slika 2. Lotosov list*¹⁸

Njemački botanist, dr. Wilhelm Barthlott proučavao je biljke sa željom da objasni kako odbijaju vodu, te ovaj fenomen naziva superhidrofobnost i Lotosov efekt samočišćenja.¹⁹ Danas postoji više od 200 cvjetova kao i krila nekih insekata na kojima se ovaj fenomen može primijeniti.¹⁸

Danas lotosov efekt služi kao inspiracija za razvoj novih materijala, i kao potencijalna primjena u različitim područjima. Među raznim primjenama uključena je odjeća za kišu, materijali za jedra i brodove koji ne upijaju vlagu, boja za kuhinjske prozore, prozori u visokim zgradama kao i vjetrobranska stakla vozila za smanjenje zadržavanja prljavštine.¹⁷ Također, primjena lotosovog efekta uključuje razvoj boja koje štite metalne materijale od korozije. Ove boje koriste mogućnost samočišćenja te prljavština jednostavno klizne s površine. Tako nanošenje boje npr. na fasade rezultira suhim i čistim površinama tijekom duljeg perioda.¹⁸

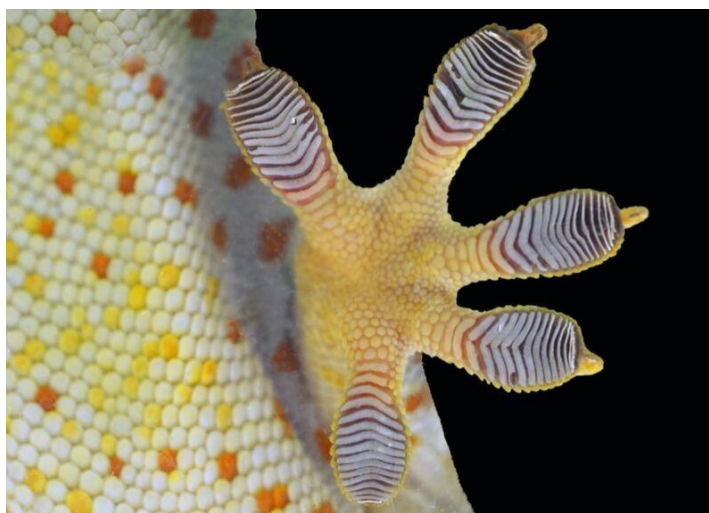
2.2.2 Geko traka

Gekoni su raznolika skupina guštera koja obuhvaća preko 1000 vrsta, raspoređenih u šest porodica podreda Gekkota, slika 3. Većinom su mali i noćni s mekanom kožom.²⁰ Rasprostranjeni su u toplim područjima po cijelom svijetu, osim Antarktike.²¹ Tijela su im kratka i snažna, a glava velika.



Slika 3. Gušter gekon²²

Njihova specifičnost jest u tome što posjeduju izuzetno prilagodljiva stopala koja im omogućuje prianjanje uz različite površine. Na krajevima njihovih prstiju nalaze se sitne dlačice od keratina, a svaka od dlačica sadrži još stotine nanoskopskih projekcija nazvanih spatule, slika 4. Spatule gekonima omogućavaju čvrsto prianjanje uz površinu djelovanjem međumolekulnih sila poput van der Waalsovih, privlačeći molekule dlaka gekona i površine na koju se penju.²³ Osim van der Waalsovih sila, otkriveno je kako kapilarno djelovanje također doprinosi adheziji prilikom penjanja. Kapilarno djelovanje nastaje zbog površinskog naprezanja molekulnog sloja upijene tekućine koji se formira između dviju površina. Prilikom penjanja po hidrofilnoj površini, kapilarno djelovanje u kombinaciji je s djelovanjem van der Waalsovih sila, dok pri hidrofobnim površinama primarno djeluju van der Waalsove sile.²⁴ Zahvaljujući ovoj strukturi, gekoni imaju sposobnost hodanja po okomitim površinama kao što su zidovi, pa i hodanja naopako bez ikakvih poteškoća.



Slika 4. Stopalo gekona²³

Mehanizam prijanjanja gekona potaknuo je brojne zanimljive primjene, uključujući ljepljivu traku pod nazivom Geko traka. Posebnost ove trake je u tome što se može pričvrstiti za bilo koju površinu, a da se istovremeno može ukloniti bez ostavljanja ljepljivog ostatka.²⁵ Princip djelovanja Geko trake obuhvaća širok spektar područja primjene, uključujući veću fleksibilnost u građevinskoj industriji i vojnim operacijama.²⁴

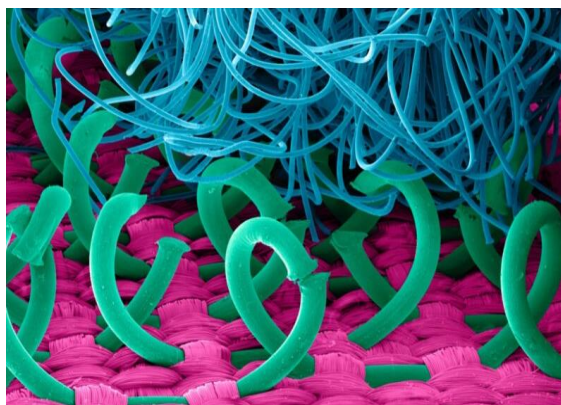
2.2.3 Čičak traka

Biljka čičak spada u rod *Arctium* i može narasti do 70 centimetara, slika 5. Ne sadrži plodove, ali sjemenke čička sadrže bodljikave dlačice koje se prikače za ljudsku odjeću i životinjsku dlaku, omogućujući rasprostiranje svoje sjemenke.²⁶ Čičak je autohtona vrsta u Europi, dok je u Aziji i Sjevernoj Americi uvezena.²⁷



*Slika 5. Čičak*²⁸

Karakteristike čička 1941. godine uočio je švicarski inženjer i izumitelj, George De Mestral. Prilikom šetnje s psom, primijetio je kako se bodlje čička lijepo za njegove hlače i krzno psa te je odlučio proučiti strukturu bodlji pod mikroskopom. Uočio je da su bodlje prekrivene sitnim kukicama koje se lako uhvate za tkanine i dlaku životinja. Sljedećih 14 godina proveo je radeći na izradi vlastitog mehanizma pričvršćivanja. Glavni problem predstavljalo mu je pronalazak odgovarajuće tkanine, kao i optimalna veličina petlji i kukica. Na kraju se odlučio za najlon jer je posjedovao najveću trajnost i čvrstoću. Godine 1955. prvi puta je predstavio svoj izum nazvavši ga *Velcro* (na hrvatskom jeziku čičak traka), kombinacijom francuskih riječi “*velours*“ što znači baršun i “*crochet*“ što znači kuka. Iste godine je od švicarske vlade dobio patent za svoj proizvod.²⁹ Na slici 6 dan je prikaz mehanizma čičak trake.



*Slika 6. Mehanizam čičak trake*³⁰

Danas čičak traka ima primjenu u različitim područjima zbog svoje praktičnosti i djelotvornosti. Najveća primjena mu je u proizvodnji odjeće i obuće kao što su sportske tenisice, vojničke čizme, ruksaci i jakne. Osim tekstilne industrije, primjenjuje se u medicini, a najimpresivniji primjer je onaj u kojem je čičak traka prvi put korištena kod presađivanja srca kod ljudi kako bi se držali dijelovi uređaja zajedno.^{29, 30}

2.3 PRIMJENA BIOMIMETIČKIH MATERIJALA

Biomimetički materijali svoju su primjenu našli u brojnim područjima. Ovi materijali inspirirani prirodom nude mogućnost razvoja naprednih materijala, uređaja i sustava koji kombiniraju učinkovitost i održivost s prirodnim rješenjima. U nastavku je detaljno obrađeno nekoliko primjena, iako je njihov broj daleko veći.

2.3.1 Medicina

Biomimetička medicina predstavlja inovativan pristup povezivanja tehnologije i biologije u svrhu razvoja napredne medicinske opreme i lijekova. Inspirirana prirodom, ova disciplina koristi biološke primjere kao temelj prilikom dizajniranja materijala i sustava koji imitiraju strukturu i funkciju bioloških sustava. Biomimetički materijali u medicini obuhvaćaju širok spektar područja primjene kao što su kardiovaskularna medicina, oftamologija, dentalna medicina, ortopedija, regenerativna medicina i druge.³¹

U području kardiovaskularne medicine, biomimetički materijali koriste se za razvoj srčanih zalisaka kako bi se poboljšala njihova trajnost i hemodinamičke karakteristike te unaprijedila kvaliteta života pacijenata s poremećajima srčanih zalisaka. Ovi zalisci oponašaju dinamičko ponašanje prirodnih srčanih zaliska, optimiziraju protok krvi i smanjuju turbulencije, što rezultira smanjenim rizikom od stvaranja ugrušaka kod pacijenta kojima se zalisci ugrađuju. Osim toga, ovi materijali se primjenjuju i u razvoju bioinženjerskih krvnih žila prilikom operacija srca.^{31, 32}

Što se tiče dentalne medicine, biomimetički materijali su našli primjenu u različitim područjima kao što su liječenje defekata zuba, gubitak zuba te bolesti parodontalnog tkiva. Fokus je na razvoju materijala s poboljšanim mehaničkim svojstvima i biokompatibilnošću koji imitiraju karakteristike prirodnih oralnih tkiva. Također, primjenom biomimetičkih premaza i nanostrukture

na površinama dentalnih implantata može se postići prevencija infekcija i smanjenje ovisnosti o antibioticima.³³

U ortopediji, biomimetički materijali koriste se za poboljšanje regeneracije i popravak kostiju kroz razvoj implantata koji oponašaju strukturu kostiju. Ti materijali reproduciraju trabekularnu strukturu kostiju, ubrzavajući regeneraciju i poboljšavajući udobnost protetskih udova.³²

U oftamologiji, biomimetički materijali primjenjuju se za dizajn kontaktnih leća koje oponašaju površinu rožnice te u retinalnim protezama. U regenerativnoj medicini, biomimetički materijali s 3D mikrostrukturama podržavaju vaskularizaciju i nude poboljšane mehaničke karakteristike, što ih čini konkurentnim opcijama za primjenu u regeneraciji tkiva.³¹

Ovo predstavlja samo dio područja u kojima su biomimetički materijali našli svoju primjenu u medicini, dok se ovo područje kontinuirano razvija i napreduje svakim danom, istražujući nove mogućnosti.

2.3.2 Tekstilna industrija

Jedna od primjena biomimetičkih materijala svakako obuhvaća tekstilnu industriju gdje se koriste za razvoj tekstila s poboljšanim funkcionalnostima. Nekoliko primjera su termoregulacijski materijali, samozacjeljujući materijali, biorazgradivi materijali, reciklirajući materijali i materijali inspirirani sposobnošću kamuflaže životinja mimikrijom.

Termoregulacijski materijali su materijali inspirirani životinjama koje imaju sposobnost regulacije tjelesne temperature, poput pustinjских kukaca ili tukana. Ovi materijali zadržavaju toplinu u hladnijim uvjetima i omogućavaju bolju ventilaciju u toplijim uvjetima.³⁴

Određene životinje i biljke imaju mogućnost samozacjeljivanja, što je inspiracija za razvoj samozacjeljujućih materijala u tekstilnoj industriji. Tekstilni materijali s mogućnošću samozacjeljivanja obuhvaćaju širok spektar, od vlaknastih niti do tkanina, pletiva, netkanih materijala i cjevastih tkanina. Također, polimerni spojevi sa samozacjeljujućim svojstvima koriste se u tekstilu, ali i u medicini.³⁵

Brza moda je ekološki štetna zbog ogromne količine nerazgradivog i nerekicirajućeg plastičnog otpada. Zbog toga se svijet sve više okreće prema tome da se podigne svijest o održivosti. Tako se danas može pronaći sve više biorazgradivih materijala koji su ekološki prihvatljivi. Razvijaju se održiviji materijali poput tkanina na bazi gljiva i vlakana biljnog podrijetla, cipele na bazi alga i

tkanine od paukove mrežice. Svi ovi materijali se prirodno razgrađuju i na taj način zamjenjuju tradicionalne tekstile.^{3, 34}

Nastavno na biorazgradive materijale, sve se više istražuju načini recikliranja i ponovne uporabe materijala radi smanjenja otpada.³⁴ Tencel je primjer takve tkanine koja je biorazgradiva i može se reciklirati. Tencel je biljno celulozno vlakno koje se dobiva od drva, često eukaliptusa, te je izuzetno mekano i prozračno zbog čega je prihvatljiv izbor za odjeću.³⁶

Po uzoru na životinje koje imaju mogućnost mijenjanja boje, razvijeni su tekstilni materijali koji reagiraju na vanjske uvjete poput svjetlosti, temperature i vlage omogućavajući tekstilima da se prilagode okolišu. U modnoj industriji, oni omogućuju kreiranje odjeće koja se može prilagoditi različitim uvjetima nošenja; primjerice, termokromatske tkanine koje mijenjaju boju ovisno o temperaturi. U vojsci, ovakvi materijali koriste se za razvoj uniformi koje prilagođavaju boju i uzorak kako bi se omogućila kamuflaža u određenom okruženju.³⁶

2.3.3 Arhitektura i građevina

U posljednjih nekoliko desetljeća, inspiracija iz prirodnih sustava postala je ključna za inovacije u građevini i arhitekturi. Primjena bioloških principa omogućuje razvoj novih održivih i učinkovitih materijala. Ovi materijali koriste se kako bi poboljšali energetske učinkovitost, trajnost i funkcionalnost građevina usklađujući ih s prirodnim okruženjem.

Jedna od ključnih primjena biomimetičkih materijala u ovom području zasigurno je razvoj fasadnih materijala. Primjer za to je kazalište u Singapuru, slika 7, čija je fasada izrađena od stakla i alumunija sunčanih nijansi, inspirirana bodljikavim izgledom voća durijana. Ovaj sistem fasade doprinosi energetske održivosti zgrade reguliranjem temperature i omogućavanjem prirodnog svjetla.³⁷



Slika 7. Kazalište u Singapuru³⁷

U području građevinskih materijala, istražuje se razvoj laganih materijala s visokom izdržljivošću. Primjer takvog materijala je polimerni materijal ETFE, često korišten u prozirnim krovovima zbog svoje male mase, izuzetne čvrstoće, visoke propusnosti za svjetlo i UV te otpornosti na niske temperature.³⁸ Primjer korištenja ovog materijala u arhitekturi je Nacionalni plivački centar u Pekingu, slika 8. Fasada zgrade imitira strukturu vodenog ljljana što doprinosi boljoj energetskej učinkovitosti omogućujući prirodnom svjetlu da prodire.³⁹



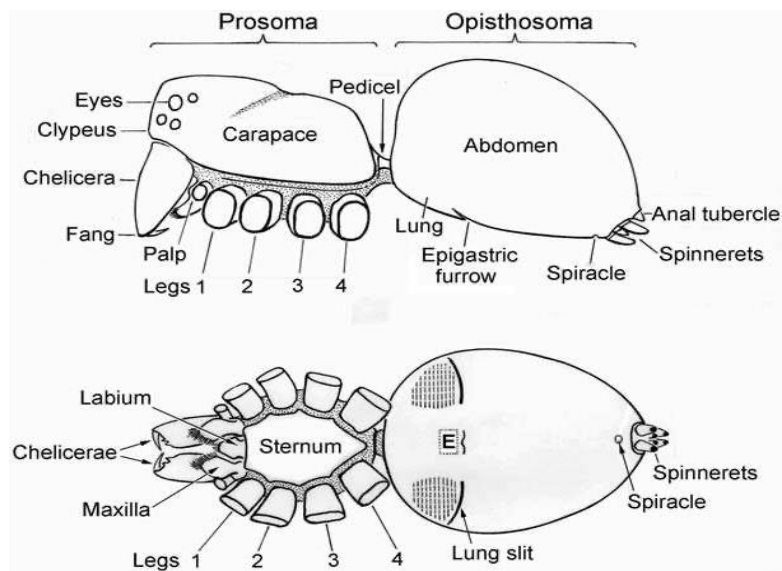
Slika 8. Nacionalni plivački centar u Pekingu⁴⁰

2.4 PAUKOVE MREŽE KAO PRIMJER BIOMIMETIČKIH MATERIJALA

2.4.1 Uvod o paucima i njihova biološka struktura

Pauci (red *Araneae*) su fascinantni člankonošci koji naseljavaju gotovo svaki ekosustav na Zemlji, osim otvorenog mora. Pauci su se na Zemlji pojavili prije otprilike 400 milijuna godina, što ih čini jednom od najstarijih skupina člankonožaca na našem planetu. Njihova biološka struktura je prilagođena za različite načine života i preživljavanja. Većina pauka je relativno mala, iako postoji vrsta koje su velike poput tarantule. Tijelo pauka sastoji se od dva osnovna dijela: prednji dio poznat kao *prosoma* ili *cefalotarks* i stražnji dio poznat kao *opistosoma* ili *abdomen*.⁴¹ Na cefalotarksu nalaze se oči, dijelovi za hranjenje i 4 para nogu, sve prekriveno tvrdim karapaksom s vanjske strane. Oči, kojih je većinom 8, pauku služe za detekciju okoline. Noge, opremljene kandžama ili dlačicama za bolje prianjanje, pomažu pauku u lovu ili izradi mreže. Trbuh je prekriven tanjom kutikulom, omogućavajući mu proširenje tijekom hranjenja ili razmnožavanja.⁴²

Na slici 9., prikazan je vanjski izgled tijela pauka. Gornja slika predstavlja bočni prikaz, a donja slika trbušni prikaz.



Slika 9. Vanjski izgled pauka⁴¹

Red paukova može se još podijeliti u tri podreda: *Mesothelae*, *Mygalomorphae* i *Araneomorphae*. *Mesothelae* se smatraju najstarijim linijama paukova s jasno segmentiranim abdomenom i drugim karakteristikama, *Mygalomorphae* obuhvaćaju tarantule, dok je *Araneomorphae* najveća grupa te čini oko 90% svih vrsta paukova.⁴¹ Danas na svijetu postoji oko 50 000 različitih vrsta paukova.

2.4.2 Izgradnja paukove mreže

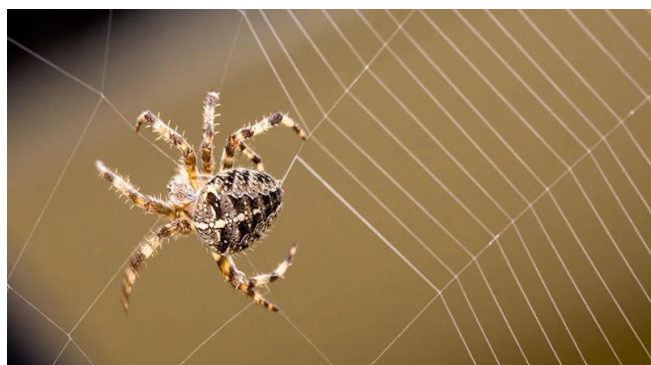
Posebnost pauka je u tome što imaju izvanrednu sposobnost za izradu mreža za lov koje variraju od jednostavnih do kompleksnih. Upravo zbog ovog jedinstvenog načina hvatanja plijena, pauci su iznimno zanimljivi za proučavanje.

Paukovi izrađuju svoje mreže od svile koja je sastoji od različitih proteina proizvedenih unutar njihova tijela. Ti proteini se proizvode u specijaliziranim organima smještenim obično na donjoj strani trbuha prema stražnjem dijelu, a ključni su za proces izgradnje paukove mreže. Svila koja se nalazi unutar pauka je u tekućem obliku, a postaje čvrsta kad krene napuštati paukovo tijelo. Svaka vrsta pauka ima specifičan broj tih organa, a većina ih ima grupirane zajedno.⁴³

Prvi korak prilikom izgradnje mreže je naziva se „nit mosta“. Pauk izvlači dugu nit ljepljive svile koja visi s jedne točke. Zatim svila pronalazi svoju drugu točku pričvršćenja pod utjecajem vjetra ili kad pauk povuče niti prema sebi. Zatim, pauk stvara drugu nit tako da prelazi preko niti mosta. Težina pauka povlači drugu nit prema dolje, stvarajući središnju točku mreže.

Nakon toga, pauk počinje stvarati spiralnu strukturu mreže, krećući se iznutra prema van. Postupno povezuje niti izrađene od ljepljive svile. Konačno, pauk završava svoju mrežu stvaranjem vanjske spiralne strukture, krećući se izvana prema unutra. Vanjska mreža poznata je i kao „mreža za hvatanje“ jer se sastoji od posebno ljepljive svile koja služi za hvatanje plijena.

Za izgradnju mreže pauku je potrebno od 30 do 60 minuta. Paukove mreže pokazuju iznimna mehanička svojstva poput čvrstoće i fleksibilnosti, no podložne su oštećenjima u lošijim vremenskim uvjetima kao što su jaki vjetar i kiša te stoga ne traju dugo. Neki paukovi grade svoje mreže svakodnevno, dok neki ne grade uopće.⁴⁴ Na slici 10. prikazan je pauk prilikom izgradnje mreže.



Slika 10. Pauk prilikom izgradnje mreže⁴⁵

2.4.3 Vrste paukove mreže

Ovisno o tome koja vrsta pauka tvori mrežu razlikuju se 4 osnovna tipa mreža:

1. Sferična mreža - ovakav tip mreže oblikovan je poput kruga i karakteristična je za obitelj *Aranidae* koja obuhvaća raznolike vrste širom svijeta, slika 11. Centralni dio ove mreže leži unutar potpornog okvira i sastoji se od serije zračnih linija. Ovakav tip mreže susreće se u vrtovima, poljima i šumama i predstavlja jedan od najčešćih oblika paukovih mreža. Osim *Aranidae*, još tri porodice također grade slične mreže različitih oblika i veličina, a to su: *Tetragnathidae*, *Nephilidae* i *Uloboridae*. Spiralne niti ovih mreža često su prekrivene kapljicama ljepljivosti tako da se plijen zaplete u mrežu i ostane zalijepljen, dok porodica *Uloboridae* koristi posebnu svilu koja je strukturirana za zadržavanje sitnih insekata, čime se razlikuje od ostalih paukovih porodica.^{41, 46}



Slika 11. Sferična mreža⁴⁷

2. Plahtasta mreža - ovaj tip mreže karakterističan je za porodicu *Linyphiidae*, slika 12. Mreža je ravna s glavnim nitima koje prolaze kroz središte. Centralni dio sastoji se od gusto tkanih niti koje se protežu u jednoj ravnini, te se protežu u svim smjerovima unutar te ravnine. Kada se plijen spusti na mrežu, pauk ga trese, što uzrokuje da se plijen zaplete u niti.⁴⁶



Slika 12. Plahtasta mreža⁴⁸

3. Lijevkasta mreža - ove mreže obično pletu paukovi iz porodica *Agelenidae* i *Linyphiidae*, slika 13. Mreža je velika i ravna s karakterističnim ljevkastim skloništima na jednom kraju, a nalaze se na širokim travnatim područjima. Pauk se skriva unutar svojeg skloništa, a izlazi samo ako plijen slučajno zapadne u mrežu. Inače, *Agelenidi* su poznati kao pauci iz trave, a mreže im se nalaze većinom blizu vodenih izvora.^{41, 46}



Slika 13. Lijevkasta mreža⁴⁹

4. Nepravilna mreža - u ovakvim mrežama niti se protežu u svim smjerovima, a grade ih paukovi poput *Pholcusa*, slika 14. Pomoću ljepljive niti hvataju svoj plijen. Ovaj tip mreže može

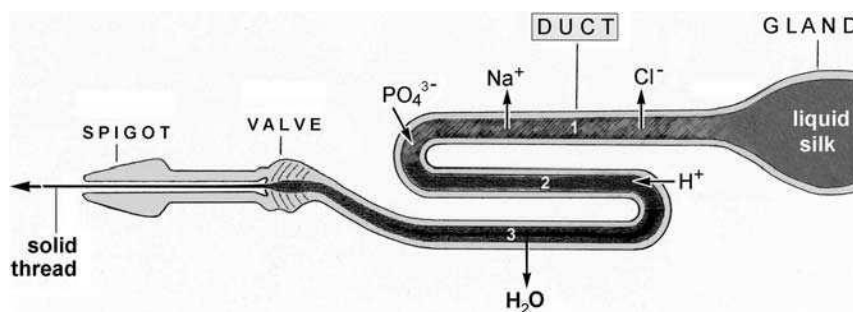
se pronaći na stropovima, krovovima i u kutovima zidova. Porodice koje grade ovaj tip mreže su *Pholcidae* i *Therididae*.⁴⁶



Slika 14. Nepravilna mreža⁴⁸

2.4.4 Mehaničke karakteristike i svojstva

Paukova svila izgrađena je od proteinskih lanaca, fibroina, koji su omotani oko središnje jezgre. Glavne kemijske komponente su glicin, alanin i u manjoj količini serin. Dragline svila, jedna od najizdržljivijih vrsta paukovih svila, koristi se za gradnju mreže, kao sigurnosna nit prilikom kretanja pauka te ima ključnu ulogu u stabilnosti cijele mreže. Proizvodi se u specijaliziranim žlijezdama unutar paukovog tijela. U tekućem stanju, svila ima α - konfiguraciju koja je fleksibilna i topiva. Kada svila prolazi kroz dugi kanal unutar žlijezde, voda i ioni se uklanjaju, uzrokujući da se tekuća svila transformira u β - pletenu strukturu. Ova promjena pretvara tekuću svilu u čvrsta, netopiva vlakna (slika 15.). Paukova svila sastoji se od neuređenih aminokiselinskih lanaca (amorfn domena) i uređenih kristala (kristalna domena). Kristali, formirani u β - pletenim listovima osiguravaju izuzetnu čvrstoću i otpornost, dok α - lanci koji ih okružuju omogućuju elastičnost i rastezljivost. Time se stvara vlakno koje je izuzetno čvrsto, a istovremeno dovoljno fleksibilno da izdrži različite mehaničke pritiske.⁴¹



Slika 15. Formiranje paukove svile⁴¹

U tablici 1. dane su usporedne vrijednosti mehaničkih karakteristika paukove svile s drugim materijalima, što jasno pokazuje njezina izvanredna mehanička svojstva. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako paukova svila posjeduje najveće rastezanje pri lomu, dok su vrijednosti obične svile i najlona iza nje. Također, posjeduje najveću energiju loma i najveću čvrstoću prilikom istezanja, što je čini izuzetno otpornom na djelovanje vanjske sile i udarce bez da dolazi do oštećenja.⁴⁷

Tablica 1. Usporedba mehaničkih svojstava paukove svile s drugim materijalima⁴⁷

Materijal	Elongation at break (%)	Tensile Strength (N/m ²)	Breaking energy (J/kg)
Spider silk	35-50	5×10^9	1×10^5
Nylon	18-26	5×10^8	8×10^4
Kevlar	2-5	4×10^9	3×10^4
Silkworm silk	15-35	6×10^8	7×10^4
Steel	8,0	1×10^9	5×10^3

Paukova mreža je izuzetno osjetljiva na vodu. Kada se mreža uroni u vodu, vlakna se skupljaju što utječe na mehanička svojstva paukove svile. Fenomen skupljanja (kontrakcije) paukove svile naziva se superkontrakcija. Pod utjecajem vlage dolazi do promjene duljine vlakana paukove svile, a time se mijenjaju i njezina vlačna svojstva. Naime, kemijska struktura paukove svile čini mrežu krutom i otpornom na rastezanje u suhom stanju, no kada voda prodre u jezgru vlakana, vlakno se lako deformira i postaje izrazito viskoelastično. To omogućuje mreži da apsorbira znatno više kinetičke energije, čime se povećava sposobnost hvatanja plijena.^{47,50}

Osim navedenih svojstava, paukova svila se ističe i po izvrsnim adhezijskim svojstvima. Kada insekt koji leti udari u paukovu mrežu, ljepljivost mreže sprječava plijen da pobjegne. Paukova mreža se rasteže kada se kukac zakači na nju, ali zbog njezine elastičnosti postupno se vraća u prvobitno stanje. Ovaj proces pretvara mehaničku energiju u toplinsku energiju, što učinkovito sprječava povrat paukove mreže.⁴⁷

Paukova svilena vlakna također posjeduju impresivne temperaturne karakteristike. Ona zadržava čvrstoću i stabilnost i pri ekstremno niskim temperaturama, do -40°C, dok istovremeno može izdržati i visoke temperature do 220°C prije nego dođe do razrušavanja strukture (degradacije) pri 300°C. Ova svojstva čine paukovu mrežu izuzetno prilagodljivom za različite temperaturne uvjete, što je čini važnim materijalom u brojnim primjenama kako u ekstremno hladnim tako i u visokotemperaturnim okruženjima.⁴⁷

Paukova svila je izrazito biokompatibilan i netoksičan materijal sposoban da se razgradi pod određenim uvjetima, što ju čini idealnim izborom za medicinske primjene.⁴⁷

Kombinacija svih navedenih svojstava čini paukovu mrežu izuzetno važnom u znanosti o materijalima, s naglaskom na njezinoj jedinstvenosti i širokim spektrinom primjene.

2.5.4 Budućnost primjene paukove mreže i svile

Paukova mreža s obzirom na svoja izvanredna svojstva pokazuje značajan potencijal u različitim industrijama, uključujući zrakoplovstvo, automobilsku industriju, građevinu, medicinu i zaštitu okoliša.

Paukova mreža ima dugu povijest uporabe u narodnoj medicini gdje se stoljećima koristila za oblaganje rana, a danas se njena primjena razmatra i u modernoj medicini. Otkriveno je da se paukova svila, zbog svoje biokompatibilnosti, može uspješno koristiti kao materijal za regeneraciju živčanih vlakana te da potiču ponovni rast živčanih stanica. Također, paukova svila je korištena u regeneraciji hrskavice te su razvijeni novi biomaterijali koji kombiniraju svilu s mineralima kostiju za postizanje svojstava koja omogućuju njihovu postupnu zamjenu prirodnim koštanim tkivom.⁴¹

U zaštiti okoliša, paukove mreže pokazale su veliki potencijal u praćenju zagađenja zraka. Ove mreže prirodno upijaju zagađivače iz okoliša, što ih čini korisnim indikatorima kvalitete zraka. Prednosti njihove primjene uključuju nisku cijenu prikupljanja uzoraka, dostupnost materijala te izuzetnu otpornost na razne vremenske uvjete, što omogućuje dugotrajno praćenje zagađenja bez potrebe za složenom opremom.⁵¹

Paukova svila, poznata po svojoj izvrsnoj čvrstoći i maloj masi, često se koristi u zrakoplovnoj industriji. U nedavnom istraživanju uspoređeni su akril i novi materijal, kompozit s epoksidnom matricom s paukovom svilom kao ojačavalom. U eksperimentu su analizirani modeli prozora zrakoplova, pri čemu su u modelu s novim kompozitom utvrđena manja naprezanja i bolja otpornost na pritisak. Ovaj kompozit je tanji i lakši od akrila koji se uobičajeno koristi, dok istovremeno podnosi isto opterećenje, što može značajno smanjiti ukupnu težinu zrakoplova.⁵² Osim navedenih područja, primjena paukove svile nudi rješenja za građevinsku i automobilsku industriju. U građevinskoj industriji, vlakna paukove svile mogu zamijeniti čelične šipke u betonu, što rezultira značajnim smanjenjem težine građevinskih objekata. Ovaj materijal je otporan na vlagu i niske temperature te ne hrđa, što ga čini idealnim za izgradnju mostova i drugih građevinskih struktura. U automobilskoj industriji, paukova svila može koristiti za proizvodnju laganih i izdržljivih guma te drugih komponenata koje doprinose smanjenju ukupne težine vozila. Ove karakteristike, osim što poboljšavaju performanse vozila, doprinose energetske učinkovitosti.⁴⁷

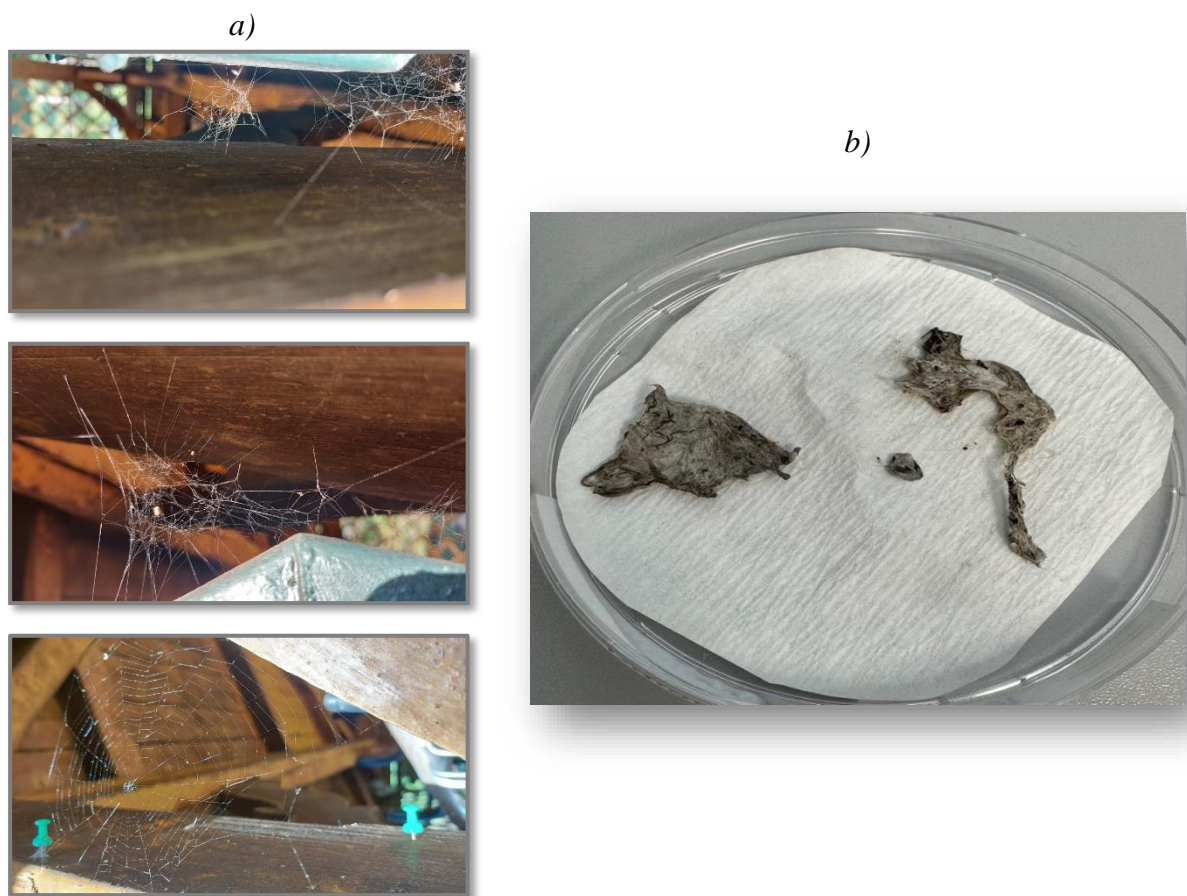
Iz navedenih primjera primjene vidljivo je kako paukova mreža nudi uistinu široki spektar uporaba, a nije dvojbeno kako će se taj broj s vremenom još povećavati. Daljnja istraživanja i razvoj tehnologije mogu dovesti do uporabe u područjima koja dosad nisu niti istražena. Iako trenutne visoke cijene troškova paukove svile i njihova ograničena proizvodnja predstavlja veliki problem, napredak u tehnologiji i istraživanju može dovesti do rješavanja ovih problema. Tako bi primjerice, paukova svila našla veću primjenu u tekstilnoj industriji kao ekološki prihvatljivi materijal, s obzirom da je biokompatibilna i biorazgradiva u određenoj mjeri.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 MATERIJALI

Za ispitivanja je korištena paukova svila dobivena prikupljanjem paukovih mreža prikupljenih na različitim mjestima stambenih i dvorišnih područja, slika 16 a).

Prikupljena paukova mreža oprana je ispiranjem u toploj vodi kako bi se uklonile nečistoće, te potom sušena do konstantne mase. Uzorci paukove svile postavljeni su na filter papir u PS petrijevu zdjelicu s poklopcem, slika 16 b).



Slika 16. a) Primjeri mjesta s kojih su uzete paukove mreže (svila)

b) Uzorci paukove svile nakon pranja

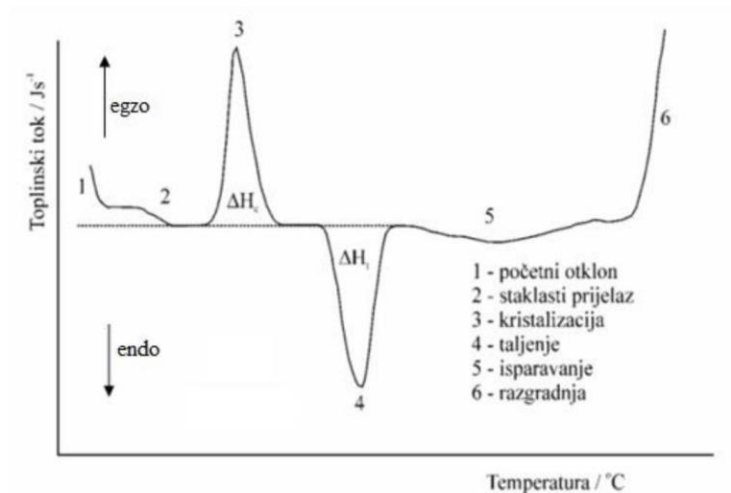
Pripravljene uzorke paukove svile korišteni su za određivanje toplinskih, strukturnih i površinskih svojstava primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije, termogravimetrijske analize, infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom i određivanja kontaktnog kuta s vodom na goniometru.

3.2 TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

3.2.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) ili razlikovna pretražna kalorimetrija, tehnika je toplinske analize. Ovom tehnikom mjeri se promjena toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala pri zadanoj brzini zagrijavanja i kontroliranoj atmosferi (zrak, dušik). Ovisno o tome je li riječ o endotermnom ili egzotermnom procesu dolazi do apsorpcije ili otpuštanja topline, a toplinski tok funkcija je temperature ili vremena. Rezultat ove tehnike je DSC krivulja (slika 17.) iz kojih se mogu iščitati različiti podaci kao što su temperatura taljenja (T_m), temperatura staklastog prijelaza (T_g) kao i količina dovedene ili odvedene topline. DSC tehnika daje kvantitavnu i kvalitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim promjenama materijala.

Razlikuju se dva tipa DSC instrumenta, a to je DSC koji radi na principu toplinskog toka i DSC s mogućnošću kompenzacije snage. Razlika između ova dva instrumenta je ta što DSC s toplinskim tokom ima jedan grijač, dok se kod DSC s mogućnošću kompenzacije snage mjere ćelije odvojeno prema zadanom temperaturnom programu pritom mjereći razliku u snazi potrebnu za održavanje reference i ispitivanog materijala na istoj temperaturi.⁵³



Slika 17. Prikaz DSC krivulje⁵⁴

Toplinska analiza paukove svile provedena je na uređaju *Mettler Toledo DSC 3*, slika 18.

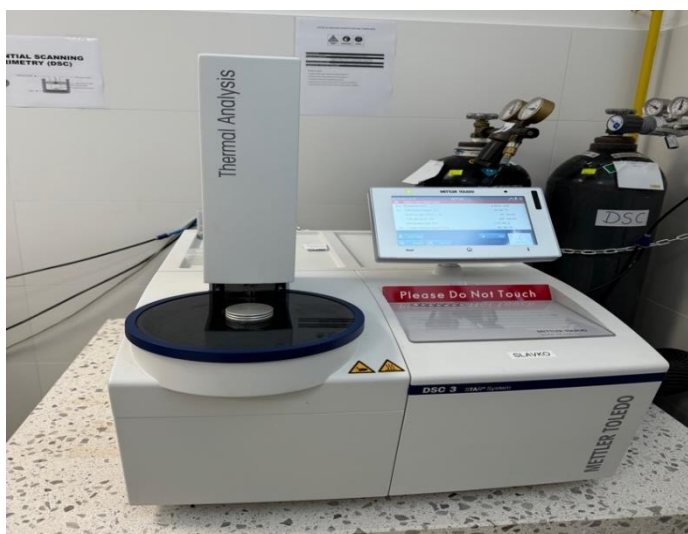
Neizotermna DSC mjerenja provedena su u inertnoj struji N_2 ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) uz hlađenje hladnjakom (Intracooler) na uzorku mase $4,88 \text{ mg}$ u hermetički zatvorenoj aluminijskoj posudici s probušenim poklopcem.

Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja:

1. zagrijavanje -90°C do 125°C (1. ciklus zagrijavanja) $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $60 \text{ cm}^3 N_2$
2. 125°C izotermno 2 minute
3. hlađenje 125°C do -90°C (ciklus hlađenja) $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $60 \text{ cm}^3 N_2$
4. -90°C izotermno 2 minute
5. zagrijavanje -90°C do 250°C (2. ciklus zagrijavanja) $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $60 \text{ cm}^3 N_2$

Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se poništila toplinska povijest priprave uzorka, odnosno kako bi se uklonila zaostala voda i zaostala naprezanja i nepravilnosti koje su nastale tijekom priprave uzorka.

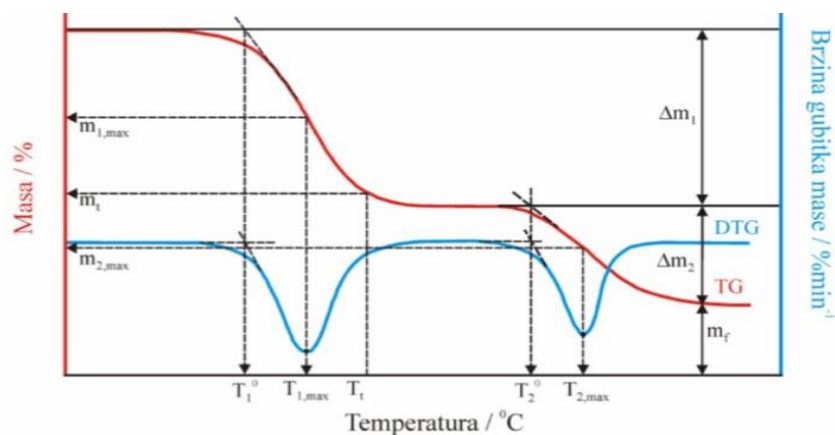
Iz termograma dobivenih u prvom i drugom ciklusu zagrijavanja određene su vrijednosti staklišta, T_g , tališta, T_m i entalpije taljenja ΔH_m , a u ciklusu hlađenja, kristalište, T_c i entalpija kristalizacije, ΔH_c .



Slika 18. Diferencijalni pretražni kalorimetar *Mettler Toledo DSC 3*

3.2.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

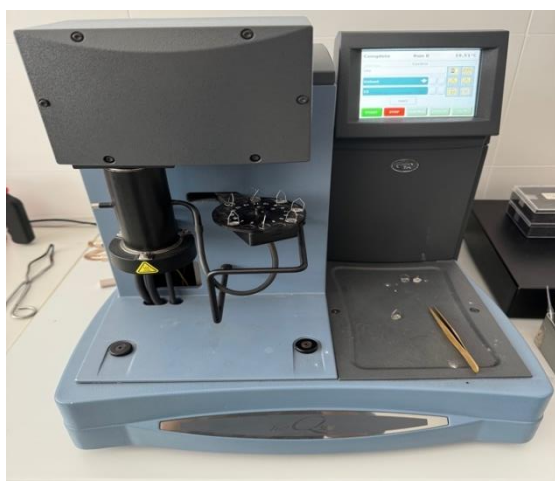
Termogravimetrijska analiza je tehnika kojom se prati promjena mase uzorka prilikom zagrijavanja uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu u struji dušika ili zraka. Razlikuju se neizotermna i izotermna termogravimetrijska analiza. Neizotermna metoda prati promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, dok izotermna prati promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu. TGA metodu koristimo za karakterizaciju i identifikaciju materijala. Rezultat TGA analize je TG i DTG krivulja koja se dobije deriviranjem TG krivulje. Kao što je prikazano na slici 19., iz ovih krivulja može se odrediti temperatura početka i kraja razgradnje, temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, gubitak mase u određenom stupnju razgradnje te gubitak mase nakon razgradnje.⁵⁵



Slika 19. TG i DTG krivulja⁵⁵

Toplinska stabilnost paukove svile određena je primjenom termogravimetrijske analize na uređaju *TGA Instruments Q500*, slika 20. Uzorak mase ~ 5 mg zagrijavan je u Pt lončiću u temperaturnom području od 25 do 900°C, u inertnoj atmosferi N₂ protoka 60 cm³/min, pri brzini zagrijavanja od 10°C/min.

Kao rezultat mjerenja dobivene su TG i DTG krivulja. Iz TG krivulje određene su temperatura početka ($T_{poč}$) i kraja (T_{kraj}) razgradnje, ostatak na 900 °C, temperature na kojima je zabilježen gubitak početne mase od 5 % (T_5), 50 % (T_{50}) i 95 % (T_{95}), a iz maksimuma DTG krivulje očitana je vrijednost temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}).



Slika 20. Termogravimetar *TA Instruments Q500*

3.2.3 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR analiza jedna je od tehnika infracrvene spektroskopije. Infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda detektiranja funkcionalnih skupina obično organskih molekula, ali može biti riječ i o anorganskim molekulama. IR spektroskopija koristi infracrvenu svjetlost za analizu kemijskih spojeva. Tehnika se temelji na apsorpciji infracrvene svjetlosti koja uzrokuje vibracije unutar molekula. Svaka molekula apsorbira različite frekvencije svjetlosti stvarajući jedinstveni spektar koji se koristi za identifikaciju i kvantifikaciju spojeva u uzorku. U IR spektroskopiji razlikujemo dvije osnovne vrste vibracija, a to su vibracije rastezanja i vibracije istežanja. Vibracije savijanja uključuju promjene u kutovima između atoma, dok se vibracije rastezanja odnose na promjene duljine veza. Rezultat IR spektroskopije grafički prikaz, odnosno IR spektar koji prikazuje ovisnost apsorbancije ili transmitacije o valnom broju, cm^{-1} .⁵⁴ Međutim, IR spektroskopija ima određene nedostatke zbog čega su razvijene novije tehnike kao što je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom. Osnovna prednost FTIR spektrometra je interferometar koji ima mogućnost istovremeno mjerenja svih infracrvenih frekvencija omogućujući brža i preciznija mjerenja. Ova prednost poznata je kao i Felgettova prednost. Osim toga, ovaj spektrometar pruža poboljšanu osjetljivost zahvaljujući osjetljivim detektorima i većem optičkom propustu što je Jacquintova prednost. Ovi instrumenti imaju mogućnost samokalibracije zbog upotrebe HeNe lasera (Connesova prednost). Zbog navedenih prednosti, FTIR analiza danas pruža kvantitativnu analizu za područja koja su za klasičnu spektroskopiju ograničena, omogućujući detaljnu analizu i najmanjih nečistoća.⁵⁶

FTIR spektri paukove svile snimljeni su pomoću spektrometra *Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer* korištenjem *Single Reflection ATR System*, slika 21., u području valnih duljina od 650 do 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji 4 cm^{-1} , akumulirajući rezultat 4 skena.

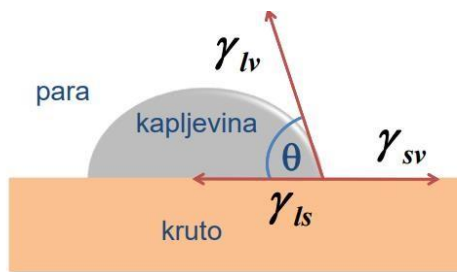


Slika 21. FTIR spektrometar Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer s ATR jedinicom

3.2.4 Mjerenje kontaktnog kuta

Kada se dvije različite površine nađu u kontaktu između njih djeluju privlačne sile adhezije. Do pojave vlaženja dolazi kada se čvrsta tvar i tekućina nađu u kontaktu. Kut koji se pritom stvara je upravo kontaktni kut. Ovaj kut ovisi o odnosu između sila adhezije i sila kohezije. Sila adhezije odnosi se na silu koja djeluje između molekula tekućine i molekula čvrste tvari, dok sila kohezije djeluje između molekula tekućine. Sile kohezije uzrokuju napetost površine, što uzrokuje da se tekućina prirodno skuplja u obliku kapljica. Ukoliko su kohezijske sile veće od sila adhezije, tekućina će imati tendenciju da se skuplja što znači da će površina biti manje navlažena i kontaktni kut će biti veći. S druge strane, ako su adhezijske sile veće od kohezijskih, tekućina će se širiti po površini što znači da će površina biti više navlažena i samim time kontaktni kut će biti manji. Iz ovoga vidimo kako je vlaženje povezano sa kontaktnim kutom.

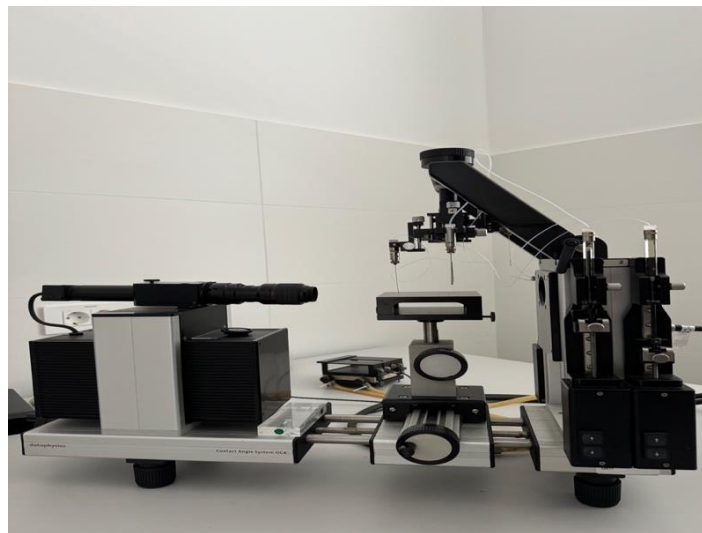
Mjerenje kontaktnog kuta tehnika je kojom kvantitativno određujemo sposobnost vlaženja određene čvrste tvari. Na slici 22. vidimo kako kontaktni kut nastaje na graničnoj površini triju faza: kapljevine, plina i krutine.



Slika 22. Prikaz kontaktnog kuta na graničnoj površini kapljevine, krutine i plina⁵⁷

Ovisno o vrijednosti kontaktnog kuta vode, površine možemo podijeliti na hidrofilne, hidrofobne i superhidrofobne površine. Hidrofilne površine karakterizira kontaktni kut manji od 90°, pri čemu dolazi do razlijevanja tekućine ili njezinog djelomičnog, odnosno potpunog vlaženja. S druge strane, kada je kontaktni kut veći od 90°, tekućina slabo vlaži površinu i riječ je o hidrofobnim površinama. U slučajevima kada je kontaktni kut veći od 150°, tekućina gotovo uopće ne vlaži površinu što takve površine čini superhidrofobnim.⁵⁷

Instrument koji se koristio za mjerenje kontaktnog kuta paukove mreže je goniometar, *DataPhysics OCA 20 Instruments*, prikazan na slici 23. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi od 23°C. Mjerenja kontaktnog kuta s vodom (deionizirana) provedena su s kapljicama volumena 2 μL na različitim mjestima na površini paukove svile.

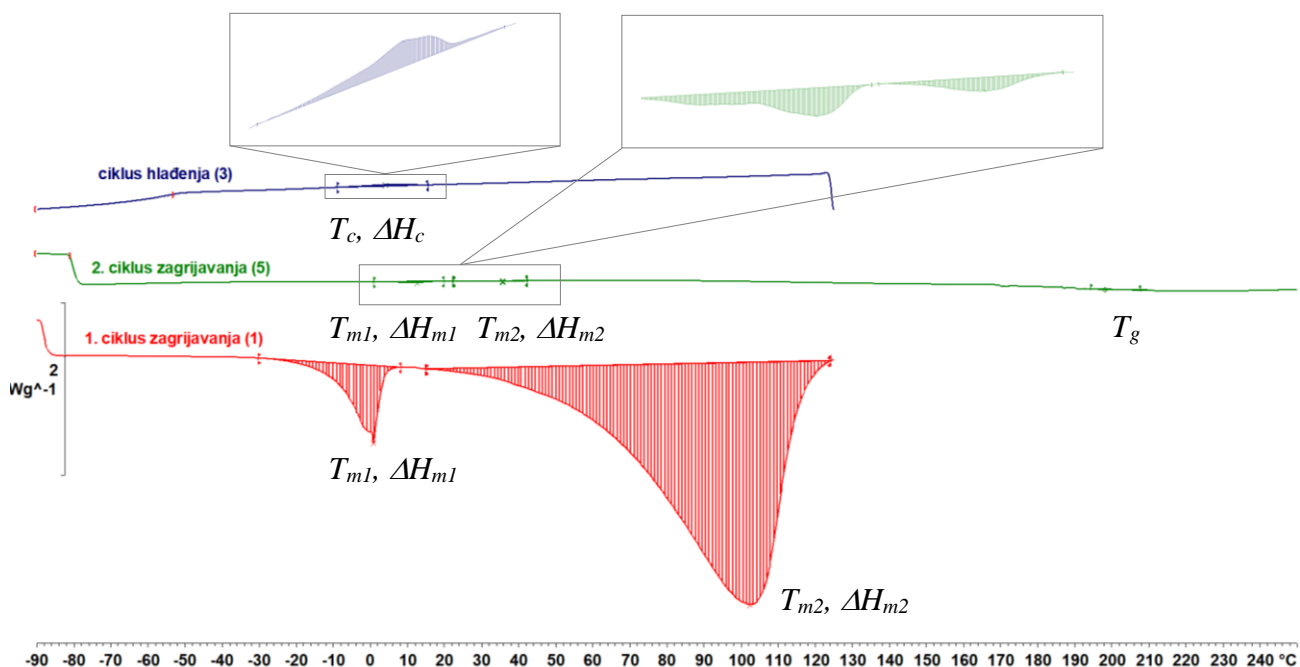


Slika 23. Goniometar *DataPhysics OCA 20 Instruments*

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE

Toplinska svojstva paukove svile određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) u neizotermnim uvjetima u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja. Na slici 24. prikazani su usporedni termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja. U tablici 2. dane su vrijednosti temperature taljenja (T_m), entalpije taljenja (ΔH_m), temperature staklastog prijelaza (T_g) očitane iz krivulja 1. i 2. ciklusa zagrijavanja te temperatura kristalizacije (T_c) i entalpija kristalizacije (ΔH_c) ciklusa hlađenja.



Slika 24. Usporedni DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja paukove svile

Tijekom 1. ciklusa zagrijavanja od -90°C do 125°C vidljiva su dva endotermna prijelaza, prvi pri nižoj temperaturi, $T_{m1}=0,7^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H_{m1}=46,4\text{ J/g}$) koji se može pripisati taljenju kristalne forme niske uređenosti i drugi kod $T_{m2}=101,9^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H_{m2}=640,7\text{ J/g}$) koji odgovara oslobađanju adsorbirane vode.

Dobiveni rezultati su u skladu s literaturnim podacima. Rengasamy i sur. i Guess i sur. su utvrdili da paukova svila sadrži vodu koja se oslobađa oko 100°C , te da vezana voda i nakon sušenja preostaje u paukovoju svili.^{58,59}

Tablica 2. Karakteristični prijelazi očitani iz termograma 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja prikazanih na slici 22

Uzorak	1. ciklus zagrijavanja				2. ciklus zagrijavanja				Ciklus hlađenja		
	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
Paukova svila	0,7	46,4	101,9	640,7	12,5	0,6	35,7	0,4	198,8	4,2	1,2

Visoka vrijednost entalpije taljenja drugog endoternog prijelaza sugerira da se uz oslobađanje vode, odvijaju kompleksni procesi koji uključuju moguće promjene u molekularnoj strukturi, što je u skladu s literaturnim navodima prema kojima slični materijali prolaze kroz strukturne transformacije u ovom području temperatura.⁶⁰⁻⁶⁴

U ciklusu hlađenja od 125°C do -90°C vidljiv je jedan egzotermni prijelaz $T_c = 4,2^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c = 1,15$ J/g) koji odgovara kristalizaciji.

U 2. ciklusu zagrijavanja od -90°C do 250°C vidljiva su dva endotermna prijelaza pri nižim temperaturama prvi pri temperaturi, $T_{m1} = 12,5^\circ\text{C}$, te drugi kod $T_{m2} = 35,7^\circ\text{C}$ vrlo niskih vrijednosti entalpija $\Delta H_{m1} = 0,6$ J/g i $\Delta H_{m2} = 0,4$ J/g, a pri visokoj temperaturi vidljivo je staklište kod $T_g = 198,8^\circ\text{C}$.

Rezultati dobiveni u ovom radu ukazuju na prisutnost malog udjela kristalnih domena različite uređenosti, što je vidljivo iz dva endotermna prijelaza koji se javljaju pri nižoj ($12,5^\circ\text{C}$) i nešto višoj temperaturi ($35,7^\circ\text{C}$).

U svom radu Aparicio-Rojas i sur.⁶⁰ uočavaju dva prijelaza kod niskih temperatura, prvi kod $-23,8^\circ\text{C}$, koji pripisuju strukturalnoj promjeni i drugi prijelaz kod oko 30°C , koji pripisuju otpuštanju ljepila s paukove svile. Oba prijelaza uočava i Saravanan⁶³ bez objašnjenja rezultata. Također su uočili i široki prijelaz dehidratacije od 40°C do 143°C , koji uključuje i promjene strukture i otpuštanje vode.^{60,61} Prema literaturnim navodima, sastav kapljice ljepila uključuje glikoproteine, vodu i organske soli niske molekularne mase i polarne alifatske spojeve, koje zajedno nazivaju solima.⁶² Glikoproteini se sastoje od dva oligozilirana proteina, ASG-1 i ASG-214. Šećer N-acetilgalaktozamin također je otkriven u glikoproteinima.

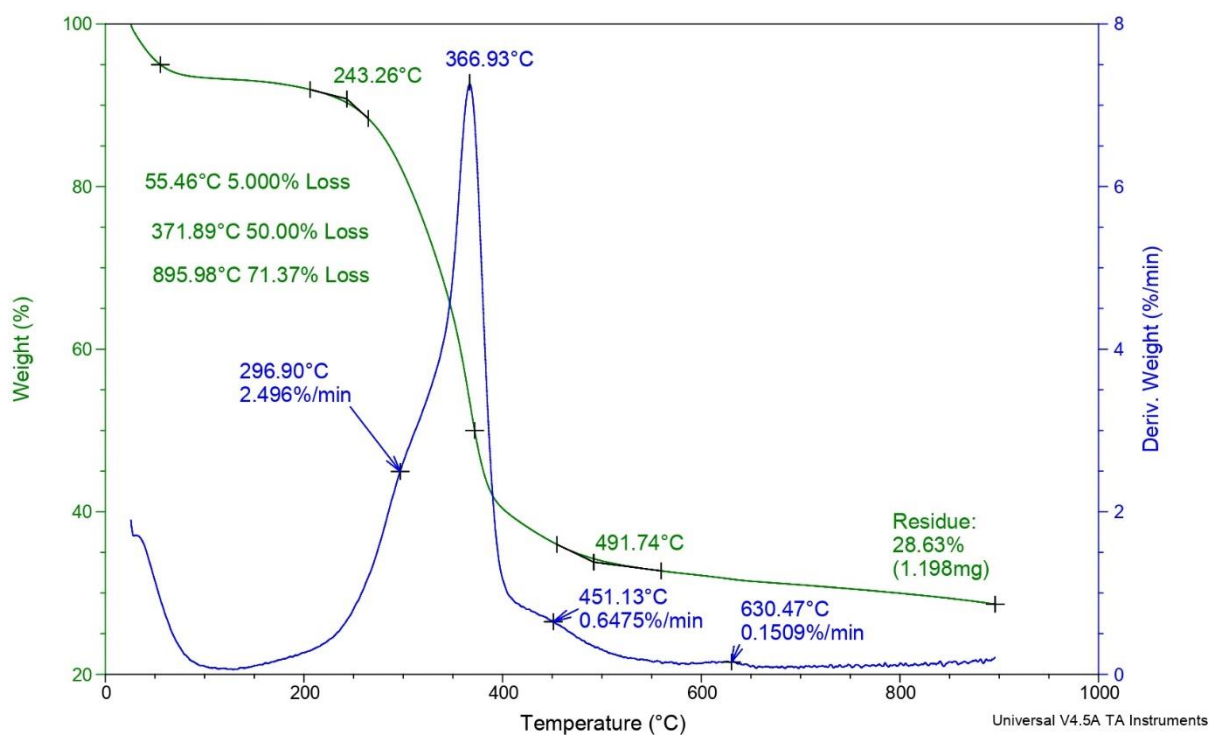
Guan i sur.⁶¹ određivali su staklišta tri uzorka svile primjenom DMTA tehnike. Utvrđeno je da svila A. pernyi ima više staklišta 232°C od svile B. Mori koja ima staklišta kod 217°C , što ukazuje na veći udio molekularnih gibanja u svili divlje svilene bube. Svila pauka N. edulis ima staklišta na

nižoj temperaturi (194 °C) od obje svile svilene bube, što ukazuje na veću fleksibilnost molekula. Visoko staklište ukazuje da se molekule nalaze u staklastom stanju pri temperaturama nižim od 190°C, što je rezultat specifične strukture paukove svile.

4.2 REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE

Termogravimetrijskom analizom u inertoj struji dušika određena je toplinska stabilnost paukove svile, a kao rezultat dobivene su TG i DTG krivulje prikazane na slici 25.

Iz TG krivulje očitane su vrijednosti početka (T_{onset}) i kraja razgradnje (T_{end}), temperature pri gubitku mase od 5%, 50% i 71,4% kao i ostatak mase nakon razgradnje kod 900°C, dok je iz DTG krivulje očitana temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{max}), a dobivene vrijednosti dane su u tablici 3.



Slika 25. TG i DTG krivulje paukove svile

Tablica 3. Rezultati TGA analize paukove svile

Uzorak	TG					DTG				
	T_{onset} /°C	T_{end} /°C	T_5 /°C	T_{50} /°C	$T_{71,4}$ /°C	R /%	T_{1max} /°C	T_{2max} /°C	T_{3max} /°C	T_{4max} /°C
Paukova svila	243,3	491,7	55,5	371,9	895,9	28,6	296,9	366,9	451,1	630,5

Rezultati ukazuju na četiri stupnja razgradnje paukove svile, koji se odvijaju u širokom području temperatura te potvrđuju njenu kompleksnu strukturu. Prvi stupanj koji se odvija od 25°C do 243,3°C povezan je uz oslobađanje vode i nisko hlapljivih komponenata. Drugi, glavni stupanj razgradnje odvija se u širokom području temperatura od 243,3°C do 491,7°C ($\Delta T=248,4^\circ\text{C}$) što ukazuje na kompleksnu građu paukove svile i njenu visoku toplinsku stabilnost.

Gubitak mase kod 5%, koji se obično uzima kao početak razgradnje odvija se kod 55,5°C, što se pripisuje prisutnosti vode i organskih spojeva niske hlapljivosti.^{65,66} Uzorak svile gubi 50% mase kod temperature 371,9°C, a konačni gubitak mase kod 71,4% odvija se kod 895,9°C.

Na DTG krivulji vidljiva su četiri maksimuma što ukazuje na četiri stupnja razgradnje koji se preklapaju. Temperatura maksimalne brzine razgradnje prvog stupnja javlja se kod 296,9°C, a zatim slijedi temperatura maksimalne brzine razgradnje glavnog stupnja kod 366,9°C.

Pojavom prvog pika u TGA analizi započinje proces dekompozicije, odnosno razgradnje organskih spojeva, uključujući bočne aminokiselinske lance prisutne u paukovoju mreži. Ovi rezultati su u skladu s literaturom, koja navodi da se aminokiselinski lanci, poput onih u fibroinu, počinju razgrađivati u ovom temperaturnom području (250-350°C).^{60,62,65} Daljnji procesi razgradnje vidljivi su kao dva manja pika kod 451,1°C i 630,5°C koji odgovaraju temperaturi maksimalne brzine razgradnje trećeg i četvrtog stupnja. U tim temperaturnim područjima dolazi do karbonizacije, procesa u kojem se preostale organske komponente razgrađuju na ugljik i plinovite produkte.⁶⁰ Pojava više pikova sugerira da se razgradnja odvija u više stupnjeva, što je opet u skladu s literaturnim podacima.⁶⁰ Na kraju razgradnje preostaje znatan udio, od 28,63% nerazgrađenog, što ukazuje na prisutnost stabilnih materijala u količini od 1,198 mg.

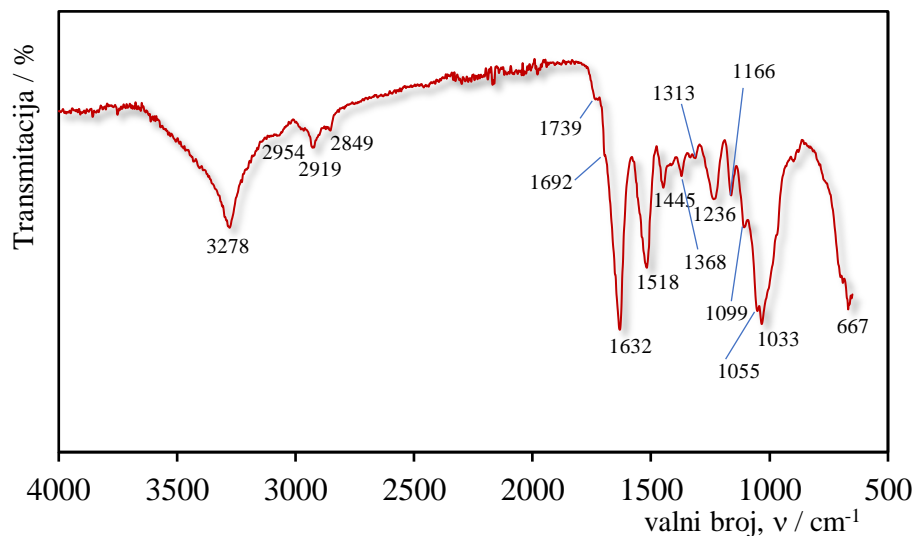
U literaturi je također utvrđeno da je paukova svila toplinski stabilna do temperature od 250°C, uz značajan gubitak mase oko 140°C, što se pripisuje oslobađanju molekula vode ugrađenih u strukturu paukove svile. Kod temperature oko 280°C dolazi do degradacije biopolimera, a kod

360°C do procesa karbonizacije. Rezultati TGA u ovom radu u dobrom su slaganju s literaturnim navodima.

Na osnovi iznesenog može se zaključiti da se paukova svila može potencijalno koristiti u temperaturnom području do 280°C, budući da u tom području temperatura ne dolazi do degradacije.

4.3 REZULTATI INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM

FTIR-ATR spektroskopijom, kombiniranom tehnikom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama i prigušene totalne refleksije utvrđene su strukturne karakteristike paukove svile. Na slici 26. dan je prikaz FTIR spektra paukove svile dobiven kao rezultat akumuliranja 4 skena.



Slika 26. FTIR-ATR spektar paukove svile

Usporedbom izmjenog FTIR spektra s literaturnim podacima mogu se dobiti informacije o strukturi ispitivane paukove svile. Dvije su primarne značajke vidljive u IR spektru proteina, jedna je vrpca Amida I koja se javlja u području od 1600-1700 cm⁻¹, i druga vrpca Amida II koja se javlja u području valnih brojeva 1500-1600 cm⁻¹. Amid I vrpca proizlazi primarno iz vibracije rastezanja C=O peptidnog glavnog lanca, dok je Amid II vrpca iz vibracije rastezanja C-N.⁶⁷

Paukova svila, sastavljena od proteina (posebno fibroina), ima karakteristične vrpce koje se mogu povezati s različitim vibracijama u funkcionalnim skupinama unutar tih proteina. Vrpca na 3278 cm^{-1} odgovara N-H rastezanju u amidnoj skupini. Ovo rastezanje je specifično za vodikove veze koje se formiraju između amidnih skupina u proteinskoj strukturi, što ukazuje na prisutnost peptidnih lanaca u proteinu.⁶⁶ S obzirom na širu vrpcu nego što je uobičajeno, moguće je da dolazi do poklapanja s O-H rastezanjem prisutnim u vodi. Nadalje, vrpce na 2954 , 2919 i 2849 cm^{-1} odgovaraju C-H rastezanjima u metilnim i metilenskim skupinama (CH_3 i CH_2). Vrpce između 1739 i 1692 cm^{-1} odgovaraju C=O istezanju u amidnim skupinama proteina (Amid I), što je u dobrom slaganju s literaturom. Ova vrpca povezuje se sa sekundarnom strukturom proteina, kao što su α -*helix* i β -*sheet*. Također, vrpce na 1632 i 1518 cm^{-1} odgovaraju Amid II vibracijama koje se odnose na N-H savijanje i C-N rastezanje.^{58, 62, 65, 67} Vrpce na 1445 , 1368 i 1313 cm^{-1} odgovaraju C-H savijanju, što je tipično za alifatske spojeve u proteinu, dok vrpca na 1236 cm^{-1} odgovara amid III vrpici. Područje od 1166 - 1033 cm^{-1} odgovara C-O-C istezanju, a povezano je s vibracijama savijanja karakterističnim za polipeptidne lance u različitim konfiguracijama, kao što su α -*helix* (1166 cm^{-1}) i β -*helix* (1033 cm^{-1}). Prema literaturnim navodima, vrpca na 667 cm^{-1} odgovara apsorpciji zbog savijanja α -*helix* strukture.⁵⁸

4.4 REZULTATI MJERENJA KONTAKTNOG KUTA

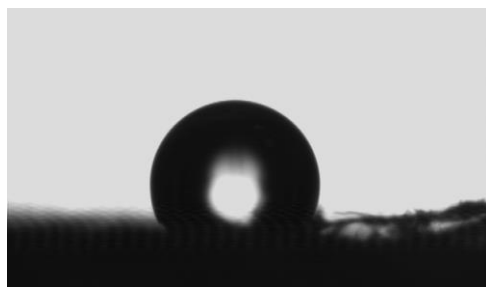
Mjerenje kontaktnog kuta na krutim površinama daje korisne informacije o karakteristikama površine materijala. Kontaktni kut jest mjera vlaženja krutine kapljevinom i ukazuje na jakost interakcija između krute površine i kapljevine. Vrijednost kontaktnog kuta s vodom daje informacije o hidrofilnosti, odnosno hidrofobnosti površine. Kad je vrijednost kontaktnog kuta s vodom $\theta < 90^\circ$ površina se razmatra kao hidrofilna, a kad je vrijednost $\theta > 90^\circ$ tada se površina razmatra kao hidrofobna.

Mjerenja su provedena na različitim mjestima na komadiću paukove svile postavljene na stolić goniometra. Dobiveni rezultat predstavlja srednju vrijednost pet mjerenja. Tijekom mjerenja utvrđena je izvjesna razlika mjerenog kontaktnog kuta za $\pm 15^\circ$ što ukazuje na heterogenost površine ispitivane paukove svile.

Prva kapljica vode nije se uhvatila na niti, a izmjereni kontaktni kut je iznosio $150,5^\circ$, slika 27. Druga kapljica se, uhvatila, ali se brzo i upila, s kontaktnim kutom od 135° . Treća kapljica je preostala na površini, a kontaktni kut iznosio je $153,2^\circ$. Četvrta kapljica zatvarala je kontaktni kut od 125° .

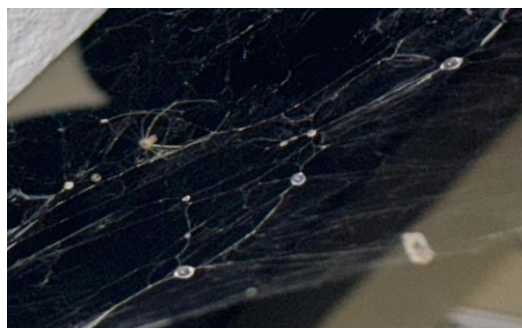
Mjerenja su pokazala da se kontaktni kutovi na površini paukove svile kreću između 120° do 150° , ovisno o mjestu na koje se nanosi kapljica. Vidljivo je da su sve vrijednosti kontaktnog kuta s vodom veće od 90° , što ukazuje na izrazitu hidrofobnost površine paukove svile. Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom koje su veće od 150° poznate su kao Lotosov efekt, odnosno kao superhidrofobne površine gdje se kapljica ne zadržava već samo sklizne s površine.

Prema dobivenim rezultatima tijekom mjerenja na više su mjesta zabilježeni kontaktni kutovi veći od 150° , što ukazuje na superhidrofobnost površine paukove svile.



Slika 27. Kapljica vode na površini paukove svile

Na slici 28. možemo primijetiti kada na paukovu mrežu padnu kapljice vode, one se ne razlijevaju po površini, već zadržavaju svoj gotovo sferični oblik. Zbog superhidrofobnosti svojstava mreža, kapljice vode se kotrljaju ili kliznu s niti mreže bez da je vlaže što su potvrdili i rezultati mjerenja kontaktnog kuta s vodom u ovom radu.



Slika 28. Prikaz paukove mreže s kapljicama vode

5. ZAKLJUČAK

- DSC analizom potvrđeno je da paukova mreža prolazi kroz procese isparavanja vode, strukturne promjene i kristalizacije pri različitim temperaturama. Analiza pokazuje da paukova svila posjeduje kompleksnu strukturu te sadrži kristalne domene, što je vidljivo iz taljenja i kristalizacije tijekom zagrijavanja i hlađenja. Staklište paukove mreže javlja se kod 198°C, što ukazuje da se pri temperaturama ispod 190°C nalazi u staklastom stanju. To je posljedica specifične strukture paukove svile, koja značajno doprinosi njezinoj visokoj čvrstoći i krutosti.
- TGA analiza je pokazala visoku toplinsku stabilnost paukove svile koja se odvija u četiri stupnja razgradnje. Procesom dekompozicije dolazi do razgradnje organskih spojeva, uključujući bočne lance aminokiselina, dok 28,63% ostaje nerazgrađeno. Iz ovog podatka možemo zaključiti kako paukova svila u svojoj strukturi posjeduje komponente otporne na toplinsku razgradnju pri 900°C.
- FTIR spektroskopijom potvrđena je prisutnost karakterističnih vrpca proteina. Analizom su utvrđene vrpce koje odgovaraju amidnim i alifatskim spojevima, uključujući vodikove veze i polipeptidne lance. DSC analiza je pokazala da paukova svila sadrži vodu čak i nakon sušenja, zbog čega vrpca na 3278 cm⁻¹, osim N-H rastezanja, uključuje i mali doprinos O-H rastezanja, koji se gubi na samom početku.
- Mjerenja kontaktnog kuta pokazuju da paukova svila posjeduje superhidrofobna svojstva, izrazito visokih vrijednosti kontaktnog kuta s vodom, što ukazuje na slabe interakcije površine svile s kapljicama vode. Ova svojstva sugeriraju da je površina mreže izrazito otporna na vlaženje.

6. LITERATURA

1. P. Fratzl, Biomimetic materials research: What can we really learn from nature's structural materials?, *J R Soc Interface* (2007) 4, 637-642.
2. <https://biomimicry.org/what-is-biomimicry/> (pristup 2.srpnja 2024.)
3. <https://www.learnbiomimicry.com/blog/best-biomimicry-examples> (pristup 2.srpnja 2024.)
4. <https://www.nordicbiomimicry.org/what-is-biomimicry/> (pristup 2.srpnja 2024.)
5. A. Iouguina, J. W. Dawson, B. Hallgrimson, G. Smart, Biologically informed disciplines: A comparative analysis of bionics, biomimetics, biomimicry and bio-inspiration among others, *International Journal of Design & Nature and Ecodynamics* 9(3) (2014) 197-205.
6. Raz Jelinek, *Biomimetics: A molecular perspective*, WITpress (2013) str.7.
7. <https://www.learnbiomimicry.com/blog/history-of-biomimicry> (pristup 3.srpnja 2024.)
8. <https://ehistory.osu.edu/exhibitions/biomimicry-history> (pristup 3.srpnja 2024.)
9. S. B. Primrose, *Biomimetics: Nature-Inspired Design and Innovation*, WITPress (2020) str. 4.
10. <https://www.leonardodavinci.net/flyingmachine.jsp> (pristup 4.srpnja 2024.)
11. O. S. Bello, K. A. Adegoke, R. O. Oyewole, Biomimetic materials in our world: A review, *Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 5 (3) (2013) 22-35.
12. M. H. Smith, K. J. Hargroves, *Innovation inspired by nature: Biomimicry*, Wiley Blackwell 2006.
13. N. Suresh Kamar, R. Padma Suvarna, K. Chandra Babu Naidu, Prasun Banerjee, A. Ratnamala, H. Manjunatha, A review on biological and biomimetic materials and their applications, *Applied Physics A* 126-445 (2020) 1-18.
14. N. K. Katiyar; G. Goel; S. Hawi, S. Goel, Nature-inspired materials: Emerging trends and prospects, *NPG Asia Mater* **13**, 56 (2021) 1-16.
15. F. P. Torgal, J. A. Labrincha, M. V. Diamanti, C.-P. Yu, H.K. Lee, *Biotechnologies and biomimetics for civil engineering*, Springer New York, Imprint Jenny Stanford Publishing 2015., str. 73.
16. F. Guittard, T. Darmanin, *Bioinspired superhydrophobic surfaces: Advances and applications with metallic and inorganic Materials*, Jenny Stanford Publishing 2017, str. 3.
17. B. Karthick, R. Maheshwari, Lotus-Inspired nanotechnology applications, *Resonance* (2008) 1141-1145.

18. <https://nanografi.com/blog/lotus-effect-in-nanotechnology/> (pristup 6.srpnja 2024.)
19. <https://www.naplesgarden.org/the-lotus-effect-on-technology/> (pristup 6.srpnja 2024.)
20. <https://www.britannica.com/animal/gecko> (pristup 7. srpnja 2024.)
21. <https://www.gekkota.com/geckos/> (pristup 7. srpnja 2024.)
22. <https://kids.nationalgeographic.com/animals/reptiles/facts/gecko> (pristup 7. srpnja 2024.)
23. <https://arstechnica.com/science/2022/07/scientists-gain-fresh-insight-into-the-secret-of-how-gecko-feet-stay-sticky/> (pristup 7. srpnja 2024.)
24. <http://web.stanford.edu/group/mota/education/Physics%2087N%20Final%20Projects/Group%20Gamma/gecko.htm> (pristup 7. srpnja 2024.)
25. <https://blogs.bu.edu/biocomotion/2011/11/23/the-development-of-gecko-tape/> (pristup 7. srpnja 2024.)
26. V. Kapsali, Biomimetics for designers: applying nature's processes and materials in the real world, Applying Nature's Processes & Materials in the Real World, Harper Perennial, 2023., str.55.
27. <https://www.vasezdravlje.com/biljna-ljekarna/cicak> (pristup 7. srpnja 2024.)
28. https://alfaportal.hr/phocadownload/osnovna_skola/5_razred/priroda/galerija_slika/Biljka%20cvjetnjaca/Plod-grad%20i%20uloga/slides/Cicak.html (pristup 7. srpnja 2024.)
29. <https://www.thoughtco.com/the-invention-of-velcro-4066111> (pristup 7. srpnja 2024.)
30. <https://arstechnica.com/science/2021/12/scientists-draw-inspiration-from-catchweed-to-create-biodegradable-velcro/> (pristup 7. srpnja 2024.)
31. <https://stellarix.com/article/biomimetics-and-healthcare-innovations/> (pristup 8. srpnja 2024.)
32. N. Ahmad, Biomimetic materials for medical devices: Inspired by nature, 2023.
33. X. Luo, J. Niu, G. Su, L. Zhou, X. Zhang, Y. Liu, Q. Wang, N. Sun, Research progress of biomimetic materials in oral medicine, Journal of Biological Engineering (2023) 17:72.
34. <https://textileengineering.net/application-of-biomimetics-in-textiles-and-fashion/> (pristup 9. srpnja 2024.)
35. A. Dannehl, A. Buhr, A. Sanchez Leyton, L. Hellweg, M. Beer, L. Sabantina, Self-healing materials for potential use in textile and clothing applications, Communications in development and assembling of textile products (2023.) 27-41.
36. <https://www.linkedin.com/pulse/smart-material-helps-clothes-achieve-hundred-changes-color> (pristup 9. srpnja 2024.)

37. <https://parametric-architecture.com/nature-inspired-design-biomimicry-in-architecture/> (pristup 9. srpnja 2024.)
38. M. A. Kamal, Recent advances in material science for facade systems in contemporary architecture: an overview, *American Journal of Civil Engineering and Architecture*, 8 (3) (2020) 97-104.
39. <https://www.re-thinkingthefuture.com/articles/national-aquatics-center-beijing/> (pristup 9. srpnja 2024.)
40. <https://www.westchinatour.com/beijing/attraction/water-cube.html> (pristup 9. srpnja 2024.)
41. R. F. Foelix, *Biology of spiders*, Oxford University press, 2011, str. 3-4, 9-10, 139.
42. <https://australian.museum/learn/animals/spiders/spider-structure/> (pristup 10. srpnja 2024.)
43. <https://www.nhm.ac.uk/discover/what-are-spider-webs-made-of.html> (pristup 10. srpnja 2024.)
44. <https://www.assuredenvironments.com/blog/how-do-spiders-choose-where-to-spin-their-webs> (pristup 10. srpnja 2024.)
45. <https://www.biosciencetoday.co.uk/spider-web-secrets-unravelled/> (pristup 10. srpnja 2024.)
46. K. K. Lawania, P. Mathur, Study On The Pattern And Architecture Of Spider's Web With Special Reference To Seasonal Abundance In Eastern Region Of Rajasthan, India, *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 9 (11) (2015) 1-9.
47. Y. Gu, L. Yu, J. Mou, D. Wu, P. Zhou, M. Xu, Mechanical properties and application analysis of spider silk bionic material, (2020.) 443-457.
48. <https://greenpestservices.net/different-kinds-of-spider-webs/> (pristup 10. srpnja 2024.)
49. <https://maggiesfarmproducts.com/blogs/bug-help/spider-webs> (pristup 10. srpnja 2024.)
50. F. Vollrath, Spider webs and skills, *Scientific American* (1992) 70-77.
51. J. Rybak, I. Sówka, A. Zwoździak, Preliminary assessment of use of spider webs for the indication of air contaminants, *Environment Protection Engineering* (2012) 175- 181.
52. K. Yuan, The properties and application of natural spider silk: a literature review, *Academic Journal of Materials & Chemistry* 4 (1) (2023) 7-12.
53. E. Govorčin Bajsić, predavanja iz kolegija "Karakterizacija materijala", *Toplinska analiza*, Zagreb (2024)
54. T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Split, 2010, str. 203

55. E. Govorčin Bajsić, predavanja iz kolegija “Struktura i svojstva polimernih materijala“, Termogravimetrijska analiza, Zagreb (2023)
56. Thermo Nicolet, Introduction to Fourier Transform Infra red Spectrometry, 2001.
57. M. Leskovic, predavanja iz kolegija “Karakterizacija materijala“, Karakterizacija površine, Zagreb (2021).
58. R. S. Rengasamy, M. Jassal, Studies on structure and properties of Nephila- spider silk dragline, Autex Research Journal 5 (1) (2005) 30-39.
59. K. B. Guess, C. Viney, Thermal analysis of major ampullate (drag line) spider silk: the effect of spinning rate on tensile modulus, Thermochimica Acta 315 (1998) 61-66.
60. G. M. Aparicio-Rojas, G. Medina-Vargas, E. Diaz-Puentes, Thermal, structural and mechanical characterization of Nephila clavipes spider silk in southwest Columbia, Heliyon 6 (2020) 61-66.
61. J. Guan, Y. Wang, B. Mortimer, C. Holland, Z. Shao, D. Porter, F. Vollrath, Glass transitions in native silk fibres studied by dynamic mechanical thermal analysis, Soft Matter, 12 (2016) 5926—5936.
62. G. Amarpuri, V. I. Chaurasia, D. Jain, T. A. Blackledge, A. Dhinojwala, Ubiquitous distribution of salts and proteins in spider glue enhances spider silk adhesion, Sci. Rep. 5, 9030;
63. D. Saravanan, Spider Silk – Structure, Properties and Spinning, The Journal of Textile and Apparel Technology and Management 5 (1) (2006) 1-20.
64. L. Römer, T. Scheibel, The elaborate structure of spider silk, Structure and function of a natural high performance fiber, Prion 2 (4) (2008) 154-161.
65. A. T. N. Dao, K. Nakayama, J. Shimokata, T. Taniike, Multilateral characterization of recombinant spider silk in thermal degradation, Polym. Chem. 8 (2017) 1049–1060.
66. H. J. Oh, B. Pant, H. R. Pant, H. Y. Kim, Synthesis and characterization of spider web like electrospun mats of meta-aramid, Polym Int (2012) 1-9.
67. J. L. Normandeau, N. J. Sylvain, C. Condy, F. Borondics, Spider silk protein structure analysis by FTIR and STXM spectromicroscopy techniques, Journal of Student Science and Technology (2014) 35-42.
68. A. Adochitei, G. Drochioiu, Rapid characterization of peptide secondary structure by FT- IR spectroscopy, Revue Roumaine de Chimie 56 (7) (2011) 783-791.

