

Modifikacije silikatnog punila silanima

Krpeljević, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:307545>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Krpeljević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja Iva Krpeljević

Predala je izrađen diplomski rad dana: 22. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

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

Izv. prof. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, 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: 27. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Krpeljević

MODIFIKACIJE SILIKATNOG PUNILA SILANIMA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Iva Movre Šapić
prof. dr. sc. Mirela Leskovic
izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2023.

*Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivi Movre Šapić na pomoći, strpljenju i savjetima
prilikom izrade ovoga rada.*

Također, zahvaljujem i prof. dr. sc. Mireli Leskovic na nesebičnoj pomoći.

Hvala profesorima, obitelji, kolegama i prijateljima.

SAŽETAK

U ovom radu proučavano je silikatno punilo modificirano silanima (3-aminopropilsilantriolom, 3-aminopropiltrioksisilanom, 3-metakriloksiopropiltrimetoksisilanom, heksametildisilazanom i 3-glicidoksiopropiltrimetoksisilanom) te industrijski obrađeno punilo R 711.

Po definiciji, punila su materijali u obliku čestica koji se dodaju polimerima kako bi se poboljšala fizikalna svojstva i/ili smanjila cijena kompozita. Površina prirodnih punila na bazi silicijevog dioksida, SiO_2 , je djelomično ili potpuno hidratizirana i stoga hidrofilna. Taloženjem organskih tvari na hidrofilnu površinu prirodnih i sintetskih anorganskih punila može se poboljšati njihova disperzibilnost i funkcionalnost. Osnovna metoda za pretvaranje hidrofilnih anorganskih punila u ona koja imaju kovalentno vezane organske skupine na površini je obrada silanom. Organofunkcionalni silani su hibridni materijal silana i u novije vrijeme su privukli veliku pozornost zahvaljujući svojim svestranim svojstvima, koja nude široki raspon primjena. Ekološki su prihvatljivi i ne nalaze se u prirodi; uglavnom se sintetiziraju iz silicijeva dioksida. Koriste se u industriji boja kao promotori prijanjanja ili sredstva za umrežavanje koja stvaraju jake veze s gornjim slojevima premaza te kao hidrofobizatori površine.

Uzorci su karakterizirani mjerenjima kontaktnoga kuta i površinske energije, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA) te infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Rezultati analize kontaktnoga kuta ukazuju na to da je došlo do hidrofobizacije površine. DSC analizom utvrđene su temperature staklastog prijelaza, a TGA analizom utvrđeno je sniženje toplinske postojanosti kompozita. Rezultati FTIR-a potvrdili su uspješnu modifikaciju površine silicijevog dioksida.

Ključne riječi: AEROSIL, silani, kontaktni kut, površinska energija, FTIR

ABSTRACT

In this paper, silicate filler modified with silanes (3-aminopropylsilanetriol, 3-aminopropyltriethoxysilane, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane, hexamethyldisilazane and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane) and industrially processed filler R 711 were studied.

By definition, fillers are particulate materials that are added to polymers to improve the physical properties and/or reduce the cost of the composite. The surface of natural fillers based on silicon dioxide, SiO₂, is partially or completely hydrated and therefore hydrophilic. By depositing organic substances on the hydrophilic surface of natural and synthetic inorganic fillers, their dispersibility and functionality can be improved. The basic method for converting hydrophilic inorganic fillers into ones with covalently bound organic groups on the surface is silane treatment. Organofunctional silanes are a hybrid material of silanes and have recently attracted a lot of attention for their versatile properties, which offer a wide range of applications. They are ecologically acceptable and are not found in nature; they are mainly synthesized from silica. They are used in the paint industry as adhesion promoters or cross-linking agents that create strong bonds with the upper layers of the coating and as surface hydrophobizers.

The samples were characterized by contact angle and surface energy measurements, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results of the contact angle analysis indicate that the hydrophobization of the surface has occurred. DSC analysis determined the glass transition temperatures, and TGA analysis determined the decrease in thermal stability of the composite. The FTIR results confirmed the successful modification of the silica surface.

Keywords: AEROSIL, silanes, contact angle, surface energy, FTIR

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Punila	3
2.1.1. Silikatna punila	4
2.1.2. Amorfna pirogena silika.....	5
2.1.2.1. <i>Proizvodnja</i>	5
2.1.2.2. <i>Primjena</i>	9
2.2. Silani	11
2.2.1. Organofunkcionalni silani	13
2.2.2. Mehanizam vezanja silana na punilo	13
2.2.3. Primjene	18
2.3. Fenomeni adhezije	20
2.3.1. Kontaktni kut	23
2.3.1.1. <i>Metode mjerenja kontaktnoga kuta</i>	25
2.3.1.2. <i>Čimbenici koji utječu na mjerenje kontaktnoga kuta</i>	26
2.3.2. Površinska energija	27
2.3.2.1. <i>Owens – Wendt – Rabel – Kelble (OWRK) model</i>	28
2.3.2.2. <i>Wu model</i>	28
2.4. Toplinska svojstva	30
2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	30
2.4.2. Termogravimetrijska analiza	32
2.5. FTIR spektroskopija	34
2.5.1. Mjerne tehnike u infracrvenoj spektroskopiji.....	36
2.5.1.1. <i>Transmisijska IR spektroskopija</i>	36
2.5.1.2. <i>FTIR – ATR spektroskopija</i>	37
2.5.1.3. <i>IR spektroskopija refleksije</i>	39

3. EKSPERIMENTALNI DIO	40
3.1. Materijali.....	40
3.1.1. AEROSIL® 200	40
3.1.2. 3-aminopropilsilantriol (APST).....	40
3.1.3. 3-aminopropiltrioksisilan (APTS).....	41
3.1.4. 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPS).....	42
3.1.5. 3-glicidoksipropiltrimetoksisilan (GPTMS).....	42
3.1.6. Heksametildisilazan (HMDS)	43
3.1.7. AEROSIL® R 711	44
3.2. Postupak priprave.....	45
3.2.1. Modifikacija punila	45
3.2.2. Filtriranje	45
3.2.3. Tabletiranje	47
3.3. Eksperimentalne tehnike i instrumenti	48
3.3.1. Mjerenje kontaktnoga kuta.....	48
3.3.2. Toplinska svojstva	49
3.3.2.1. DSC	49
3.3.2.2. TGA	50
3.3.3. FTIR – ATR	51
4. REZULTATI I RASPRAVA	52
4.1. Fenomeni adhezije.....	52
4.1.1. Analiza kontaktnoga kuta.....	52
4.1.2. Površinska energija	54
4.2. Toplinska svojstva.....	56
4.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	56
4.2.2. Termogravimetrijska analiza	57
4.2.2.1. A 200	58
4.2.2.2. Modifikacija sa APST	59

4.2.2.3.	<i>Modifikacija sa APTS</i>	60
4.2.2.4.	<i>Modifikacija sa MPS</i>	61
4.2.2.5.	<i>Modifikacija sa GPTMS</i>	62
4.2.2.6.	<i>Modifikacija sa HMDS</i>	63
4.2.2.7.	<i>R 711</i>	64
4.3.	FTIR – ATR	67
4.3.1.	Modifikacija sa APST	67
4.3.2.	Modifikacija sa APTS	68
4.3.3.	Modifikacija sa MPS.....	69
4.3.4.	Modifikacija sa GPTMS	70
4.3.5.	Modifikacija sa HMDS	71
4.3.6.	R 711	72
4.3.7.	Usporedba spektara nemodificiranog i silanima modificiranog punila	74
5.	ZAKLJUČAK	75
6.	POPIS SIMBOLA	76
7.	LITERATURA	79
8.	POPIS SLIKA	89
9.	POPIS TABLICA	92

1. UVOD

Većina anorganskih punila i pigmenata koji se koriste u industriji premaza, kao i oni koji se koriste u drugim sustavima organskih medija, imaju modificirane površine. Taloženjem organskih tvari na pretežno hidrofilnu površinu prirodnih i sintetskih anorganskih punila može se poboljšati disperzibilnost i funkcionalnost u različitim organskim medijima [1].

Površina prirodnih punila na bazi silicijevog dioksida, SiO_2 je djelomično ili potpuno hidratizirana i stoga hidrofilna. Priroda površine sintetičkih punila silicijeva dioksida ovisi o proizvodnom procesu. Hidrofilna priroda je zbog prisutnosti hidroksilnih (-OH) skupina vezanih za atom silicija (-SiOH, silanolne skupine) na površini čestice. Dodavanjem punila s hidratiziranom površinom u vodu ili bilo koji sličan polarni medij dolazi do interakcije između -SiOH skupina punila i hidroksilnih iona medija: miješana veza uzrokuje pravilnu raspodjelu silikatnih čestica u mediju. Kada punilo s hidrofilnom površinom dođe u kontakt s nepolarnim medijem (organskim otapalima) nema interakcije zbog nepostojanja polarnih skupina u mediju; umjesto toga, dolazi do snažnog privlačenja zbog vodikovih veza među SiOH skupina punila. Reakcija je brza, što rezultira stvaranjem trodimenzionalne strukture silikatnih čestica te aglomeracijom i flokulacijom punila unutar premaza. Osnovna metoda za pretvaranje hidrofilnih anorganskih punila u ona koja imaju kovalentno vezane organske skupine na površini je obrada silanom. Poboljšanje kompatibilnosti između silicijevog dioksida i polimerne matrice, bilo povećanjem fizičke adsorpcije organskih molekula na površini punila ili stvaranjem kemijskih veza između polimernih lanaca i površine punila preko spojnih molekula, obično silana, s dvostrukom funkcionalnošću, posljednjih se godina naširoko koristi u znanosti i tehnologiji gume. Jasan primjer ove tendencije odgovara industriji guma koja je lansirala svoju prvu generaciju takozvanih „zelenih guma“ 1992., koristeći silanizirani silicijev dioksid kao punilo za pojačanje. Zapravo modificirani silicijev dioksid koristi se kao potpuna ili djelomična zamjena za čađu u industriji guma. Ova nova generacija guma pokazuje poboljšani dinamički odziv (pri niskim i visokim temperaturama) u odnosu na one ojačane isključivo čađom, pokazujući bolji otpor kotrljanja i poboljšano prianjanje na mokrom. Pirogena silika dobiva se hidrolizom silicijevog tetraklorida u plamenu vodika i kisika na visokim temperaturama. Pokazuje jedinstvene karakteristike s malom veličinom čestica u nanometarskom rasponu, velikom površinom i tendencijom ka lančanim strukturama. Njegova

amorfna priroda posljedica je izuzetno brzog procesa hlađenja koji se odvija tijekom sinteze. Površine čestica karakterizirane su prisutnošću silanolnih skupina, uglavnom izoliranih, i silanolnih skupina vezanih vodikom, statistički raspoređenih po površini. Kao posljedica toga, čestice pirogene silike pokazuju snažan hidrofilni karakter s visokom površinskom energijom. Potrebna je površinska modifikacija silicijevog dioksida sredstvima za spajanje kako bi se postigla kompatibilnost i poboljšala njegova svojstva i opseg primjene [2].

U ovome radu proučavana su svojstva neobrađenog (AEROSIL[®] 200) i silanima (3-aminopropilsilantriolom, 3-aminopropiltrioksisilanom, 3-metakriloksiopropiltrimetoksisilanom, 3-glicidoksiopropiltrimetoksisilanom i heksametildisilazanom) obrađenog pirogenog silicijevog dioksida te svojstva industrijski modificiranog AEROSIL[®] R 711. Provedena su mjerenja kontaktnoga kuta i površinske energije, karakterizirane su temperature staklastog prijelaza i termogravimetrijske promjene mase, a prigušenom totalnom refleksijom dobivene su informacije vezane uz prisutnost specifičnih funkcionalnih skupina.

2. OPĆI DIO

2.1. Punila

Po definiciji, punila su materijali u obliku čestica koji se dodaju polimerima kako bi se poboljšala fizikalna svojstva i/ili smanjila cijena kompozita. Međutim, nekoliko jeftinih punila, kao što su ljske oraha, pepeo, drveno brašno i drvena celuloza, još uvijek se koriste samo za punjenje; no gotovo sva korištena punila pružaju više od popunjavanja prostora. S obzirom na njihovu relativnu veću krutost u usporedbi s materijalnom matricom, oni modificiraju mehanička svojstva konačnih punjenih proizvoda, odnosno kompozita. Punila mogu predstavljati glavni ili manji dio kompozita. Struktura čestica punila kreće se od preciznih geometrijskih oblika, kao što su kugle, šesterokutne ploče ili kratka vlakna, do nepravilnih masa. Punila se općenito koriste u neukrasne svrhe za razliku od pigmenata, iako mogu slučajno dati boju ili neprozirnost materijalu. Aditivi koji daju masu lijekovima, kozmetici i deterdžentima, koji se često nazivaju punilima, zapravo se primjenjuju kao razrjeđivači jer je njihova primarna svrha prilagoditi dozu ili koncentraciju proizvoda, umjesto da modificiraju njegova svojstva ili smanje troškove [3]. Punila se mogu klasificirati kao anorganske ili organske tvari, te dalje podijeliti prema kemijskoj skupini (Tablica 1.) ili prema obliku i veličini ili omjeru širine i visine. Najčešće korištena čestična punila su industrijski minerali kao što su talk, kalcijev karbonat, tinjac, kaolin i barit [4].

Tablica 1. Podjela punila prema kemijskoj skupini [4].

Kemijska skupina	Primjer
<i>Anorganska</i>	
oksidi	staklo, MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₄
hidroksidi	Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂
soli	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ , fosfati
silikati	talk, tinjac, kaolin, volastonit, montmorilonit, nano-gline, azbest
metali	bor, čelik
<i>Organska</i>	
ugljik, grafit	ugljikova vlakna, grafitna vlakna i pahulje, ugljikove nanocijevi, čađa
prirodni polimeri	celulozna vlakna, drvena vlakna, lan, pamuk, škrob
sintetizirani polimeri	poliamidi, poliesteri, polivinilna alkoholna vlakna

Opsežna uporaba čestičnih punila u komercijalnim polimerima služi za poboljšanje krutosti, čvrstoće, stabilnosti, žilavosti, temperature toplinske distorzije, prigušenja, nepropusnosti i smanjenja troškova. Svojstva polimera punjenih česticama određena su svojstvima komponenata, oblikom faze punila, morfologijom sustava i međupovršinskim interakcijama polimer – punilo [3].

2.1.1. Silikatna punila

Silicijev dioksid (silika) je jedno od punila za pojačanje koje se naširoko koristi u gumenim smjesama. Ne samo da poboljšava čvrstoću na trganje i otpornost na abraziju, već također smanjuje otpor kotrljanja u gumama u usporedbi s tradicionalnom čađom.

Dvije glavne klase silike, temeljene na podrijetlu, su prirodne i sintetičke. Ova razlika se prevodi u podjelu između kristalnih i amorfnih oblika, i, što je jednako važno, na bitnu podjelu između grubih i finih primarnih čestica. Među prirodnim materijalima koji ne ojačavaju, pojam „mljeveni kvarc“ uključuje niz različito imenovanih stupnjeva koji su definirani s obzirom na njihovo zemljopisno i geološko podrijetlo. Neubergov silicij, poznatiji kao Sillitin, potječe iz njemačkog nalazišta korpuskularnog kvarca i kaolina. Kvarcna punila nalaze svoju glavnu upotrebu kao punila u silikonskim spojevima, i drugdje, za osiguravanje prozirnosti. Sintetski amorfn silicijev dioksid uglavnom se može kategorizirati u dvije vrste, precipitirani silicijev dioksid (PSi) i pirogeni silicijev dioksid (FSi). Međusobno se razlikuju po procesu proizvodnje i dimenzijama čestica. PSi se proizvodi kiselim taloženjem natrijevog silikata, dok se FSi proizvodi hidrolizom silicijevog tetraklorida u plamenu. Općenito, FSi se koristi u silikonskoj gumi, posebno za medicinske primjene i izolacijske materijale u žicama i kabelima zbog svoje visoke čistoće i niske vlažnosti [4-6]. Također, proizvodi punjeni sa FSi su prozirniji. Iako FSi nudi manju veličinu čestica, što bi moglo omogućiti veći stupanj ojačanja, rijetko se koristi u gumama i mehaničkoj gumenoj robi jer je skuplji od PSi. Osim toga, FSi je pahuljasti prah i ima vrlo nisku gustoću [5]. U sintetičkoj skupini, gumeno ojačanje, u smislu povećane otpornosti na abraziju i čvrstoće na trganje i vlačnu čvrstoću, se isporučuje samo od onih taloženih i uparenih silicij dioksida s primarnim promjerom čestica ispod 40 nanometara (0,040 mikrona). Veći stupnjevi veličine čestica (iznad 40 nanometara) poznati su po glatkim, ekstrudiranim površinama tijekom operacija obrade spojeva. Materijal s najvećim česticama, koji se koristi samo kao ekstender, koji se ponekad naziva mikrosilika, nastaje kao nusproizvod tijekom proizvodnje legure ferosilicija ili metalnog silicija.

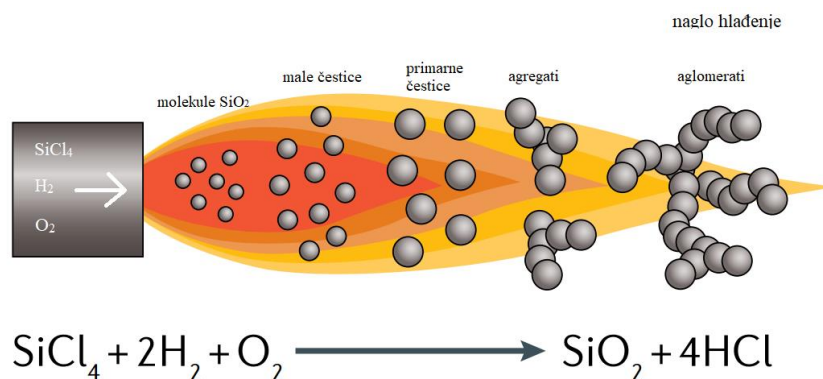
Pareni ili pirogeni silicij dioksid nudi najmanju veličinu čestica i, prema tome, najveći stupanj ojačanja. Proizvodi se visokotemperaturnom hidrolizom silicijevog tetraklorida, procesom koji rezultira čistim silicijevim dioksidom s niskim udjelom silanola i vode. Problemi s preradom i visoke cijene ograničili su tržišta silicijevog dioksida na silikonske spojeve i druge posebne elastomere [6].

2.1.2. Amorfna pirogena silika

Još u Rimskom Carstvu silicij je bio važna kemikalija u industriji. Rimljani i gotovo sva društva nakon njih koristili su siliku za izradu betona i stakla. Silicija je u izobilju u prirodi, no umjetna sinteza pirogenog (engl. *fumed*) silicij dioksida je relativno nova. Ovu iteraciju silicijevog dioksida s posebno finim česticama prvi je sintetizirao njemački kemičar Harry Kloepfer 1941. godine [7].

2.1.2.1. Proizvodnja

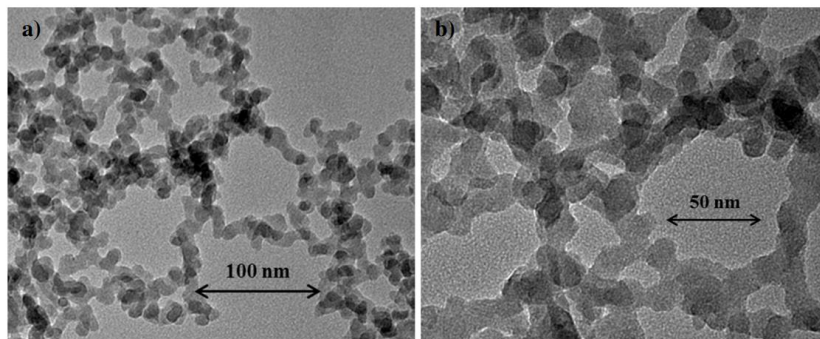
Kloepfer je izvorno razvijao bijeli materijal za punjenje kao zamjenu za čađu, ojačavajuće punilo u industriji guma. Razvio je visokotemperaturnu hidrolizu, koja je omogućila proizvodnju iznimno finih čestica silike, otkrio je pirogeni siliku sintetiziranu plamenom hidrolizom silicijeva tetraklorida, SiCl_4 (Slika 1.) prema jednadžbi (1) [8]. Iste godine Degussa je dobila prvi patent za proces, čime je započela industrijska proizvodnja AEROSIL-a 1944. [9].



Slika 1. Shematski prikaz dobivanja pirogene silike [8].

Proces plamene pirolize provodi se na visokim temperaturama (1200 – 1800 °C), nakon čega slijedi brzo termičko kaljenje. Metalni silicij i plinoviti suhi HCl reagiraju u obliku silicijevog tetraklorida, koji se miješa s vodikom i zrakom i dovodi u cijev plamenika reaktora. Kako se voda stvara, ona prolazi spontanu, kvantitativnu reakciju sa SiCl_4 unutar plamena, proizvodeći plin klorovodične kiseline i željeni silicijev dioksid. AEROSIL[®] nastaje u plamenu u djeliću sekunde. Nastaje mješavina vrućih plinova i krutina (čestica SiO_2) koja sadrži klorovodičnu kiselinu. Ovaj aerosol prvo treba ohladiti prije nego što se u sljedećem koraku procesa odvoji na krutinu i plinove. Korak deacidifikacije provodi se kako bi se uklonio HCl, prije nego što se hidrofilni proizvod može pakirati. Klorovodična kiselina se reciklira. Variranje koncentracije reaktanata, temperature plamena i vremena zadržavanja plina u komori za izgaranje omogućuje određivanje veličine čestica, raspodjele veličine čestica, specifične površine i površinskih svojstava silike, unutar širokih granica.

Na početku reakcije (u podnožju plamena) stvaraju se sitne kapljice SiO_2 (nuklidi). U procesu proizvodnje dolazi do isparavanja i hidrolize silicijeva tetraklorida, SiCl_4 in situ proizvodnjom vode kako bi se formirao $\text{Si}(\text{OH})_4$. $\text{Si}(\text{OH})_4$ polimerizira u klice SiO_2 koje rastu u visoko kondenzirane, nominalno guste primarne čestice. Veličina primarnih čestica snažno je povezana s temperaturom plamena. One se stohastički sudaraju jedne s drugima i stapaju u veće i teže kapljice. Te se veće kapljice zatim mogu spojiti s drugima i tako dalje – ukupni broj kapljica nastavlja se smanjivati kako se veličina kapljice povećava. Ovaj proces se nastavlja dok je plamen dovoljno vruć da održi kapljice u tekućem stanju. Kada kapljice uđu u hladnije područje plamena, skrućuju se (barem djelomično). Na nižim temperaturama, sudaranje i lijepljenje primarnih čestica rezultira samo djelomičnim stapanjem i stvaranjem stabilnih agregata čestica koji se drže zajedno fizikalno-kemijskim površinskim interakcijama i dalje agregiraju u morfologiju nalik na niz bisera (1 do 200 μm) (Slika 2.). Morfologija pirogenog silicijevog dioksida sastoji se od zrnastih aglomerata. Čestice su sferne, a primarna čestica uparenog silicijevog dioksida sastoji se od oko 10 000 SiO_2 jedinica [10]. Veličina primarnih zrna obično je u rasponu od 7 do 30 nm, što daje specifičnu površinu u konačnom proizvodu od 400 do 100 m^2/g .

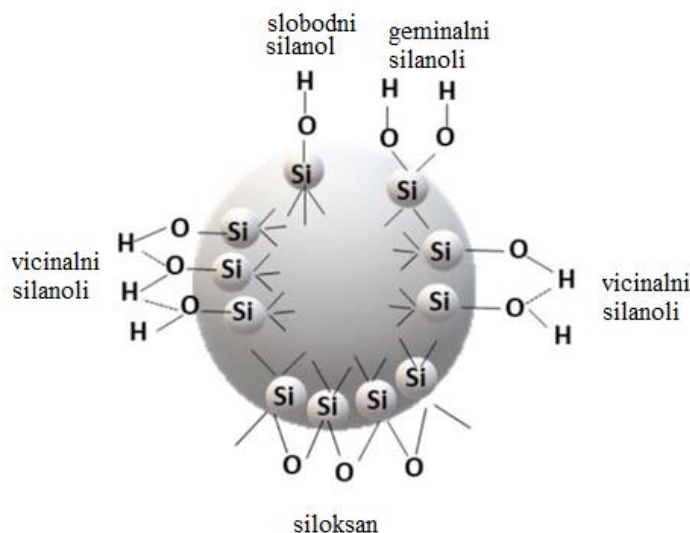


Slika 2. TEM mikrografija Aerosila 200 [11].

Pojednostavljeni kapljичni model nastanka čestica AEROSIL[®]-a pruža vrlo učinkovito objašnjenje zašto se materijali s malim specifičnim površinama i velikim primarnim česticama formiraju u vrućem plamenu, a materijali s visokim specifičnim površinama i malim primarnim česticama nastaju u hladnom plamenu. Zona koalescencije kapljica duža je u vrućem plamenu nego u hladnom, što uzrokuje stvaranje većih primarnih čestica i stvaranje materijala s nižim specifičnim površinama. Jednostavan model kapljica također može objasniti određene aspekte strukture agregata i aglomerata. Klorovodična kiselina koja se proizvodi s četveromolarnim suviškom u odnosu na SiO₂ može se reciklirati za proizvodnju SiCl₄ ili HSiCl₃ [12].

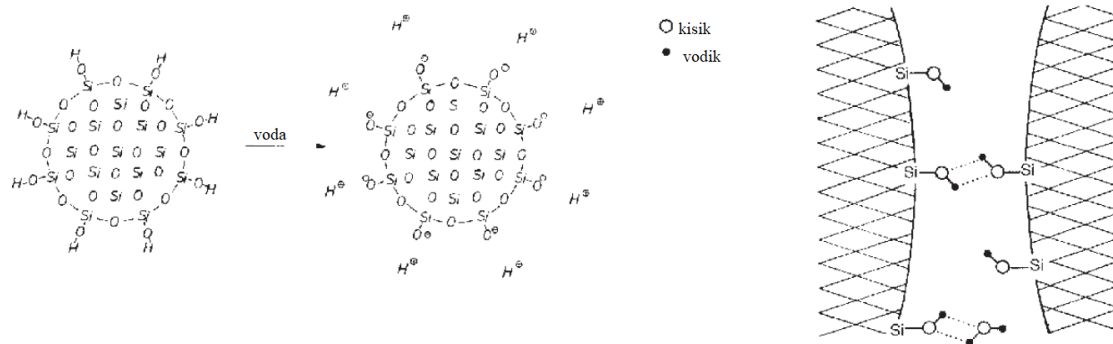
Proces miješanja pirogene silike mora biti pažljivo osmišljen kako bi se kontrolirao stupanj zgušnjavanja. Čestice se sastoje od agregata i aglomerata koji se raspršuju u manje agregate. Pretjerano miješanje previše smanjuje veličinu agregata i agregati ne mogu formirati mrežu lanaca međusobno povezanih u cijeloj smjesi. Umjesto toga, oni će formirati samo djelomičnu mrežu. Amorfna priroda pirogenog silicij dioksida, za razliku od kristalnog, vjerojatno je uzrokovana brzim procesom hlađenja, koji traje nekoliko tisućinki sekunde. Važna prednost za one koji rade s pirogenim silicijevim dioksidom je ta da za razliku od kristalnih oblika silicijevog dioksida, ne uzrokuje silikozu [10]. Površinska svojstva amornog silicij dioksida ovise o prisutnosti silanolne skupine na površini. Grupe silanola nastaju pomoću dva glavna procesa. Prvo, tijekom sinteze silicij dioksida i drugo, zbog rehidroksilacije dehidroksiliranog silicij dioksida u vodenim otopinama. Površine silicijevog dioksida završavaju s različitim vrstama silanolnih skupina: a) slobodni silanoli, najreaktivniji, b) susjedni (vicinalni) silanoli, povezani vodikovim vezama i c) germinalni silanoli, s dvije -OH skupine na jednom atomu silicija, kao što je shematski prikazano

na Slici 3. Postoje i siloksanske skupine, ili $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ mostovi s atomima kisika na površini [6] [13].



Slika 3. Shematski prikaz silanolnih skupina na površini silike [13].

Pirogena silika je slaba kiselina i hidroksilne skupine bitne su u vodikovom vezivanju (Slika 4.). Mehanizam zgušnjavanja tekućina pirogenim silicijevim dioksidom objašnjava se stvaranjem vodikove veze između susjednih agregata silicijevog dioksida, što dovodi do formiranja pravilne mreže. Primjenom smicanja neke od ovih veza se prekidaju što smanjuje viskoznost. Početno stanje se vraća kada materijal odstoji. Hidroksilne skupine, potrebne za ovaj proces, zagrijavanjem na 110 °C pretvaraju se u siloksanske skupine, što usporava reakciju. Po izlasku iz tvornice, proizvod sadrži 0,5 – 2,5% vlage, što je djelomično potrebno za proces zgušnjavanja, ali u isto vrijeme ona voda koja zaostane je reaktivna na neke komponente u industrijskim formulacijama [10]. Pirogena silika je hidrofilna, lako upija vlagu; tiksotropna kada je mokra, nakon što ispari apsorbirana vlaga, viskozna je i relativno slobodno teče, ali se brzo zgusne pod pritiskom. Također se zgušnjava samim isušivanjem. Glomazan je, ali pahuljast. Drugim riječima, čestice uparenog silicija imaju veliku površinu u odnosu na njihovu masu. Parene čestice silicijevog dioksida su, u određenom smislu, slične sićušnim pamučnim kuglicama: lagane, ali s površinom koja im omogućuje da popune puno prostora. Visoke je čistoće: pirogena silika je silicij i kisik, osim ako se umjetno ne tretira ili manipulira [7].



Slika 4. Podrijetlo kiselih svojstava pirogenog silicijevog dioksida (lijevo) i mehanizam nastajanja vodikovih veza (desno) [10].

2.1.2.2. Primjena

AEROSIL[®] (Slika 5.) se proizvodi širom svijeta u osam tvornica Evonik Industries u Njemačkoj, Japanu, Kini, Tajlandu i Sjedinjenim Državama. Kontinuirano se razvija te su dodane i nove varijante u asortimanu proizvoda.



Slika 5. AEROSIL[®] 200 [14].

Sve ove primjene proizlaze iz dva osnovna svojstva pirogenog silicij dioksida: strukture fino raspršenih, agregiranih čestica i velike površine visoke aktivnosti. Pirogeni silicij dioksid nalazi široku primjenu u raznim industrijskim primjenama. Najvažnije su ojačanje elastomera kao aktivnog punila i zgušnjavanje tekućina kao reološki dodatak, obje primjene pokrivaju više od dvije trećine tržišta. Manje količine koriste se kao aditiv slobodnog protoka u krutim tvarima poput praha, na primjer, u tonerima za fotokopirne strojeve i pisace, u aparatima za gašenje požara ili

čak u hrani. Također nalazi primjenu u sredstvima protiv pjenjenja, kao sredstvo protiv blokiranja, u izolaciji kabela, katalizi, kozmetici, adsorbensima, farmaceutskim proizvodima te sredstvima za poliranje [15].

Izolirane hidroksilne skupine i hidroksilne skupine vezane vodikom su hidrofilne, dok je siloksanska skupina hidrofobna. Ove kemijske skupine čine površinu neobrađenog silicijevog dioksida hidrofilnom i ključne su za njegova svojstva i primjenu. Zbog svojih površinskih silanola, ali i zbog svoje oksidne prirode, pirogeni silicijev dioksid pokazuje visoku površinsku energiju i može se močiti vodom. Kemijska i termogravimetrijska analiza [10] pokazuje da postoji približno 3 do 4,5 hidroksilnih skupina po kvadratnom nm površine. Za dobivanje hidrofobnog silicij dioksida koriste se silani. Njihove funkcionalne skupine zamjenjuju neke hidroksilne skupine. Otprilike oko 1,5 hidroksilnih skupina po kvadratnom nm ostaje nakon tretmana. Opseg zamjene regulira hidrofobna svojstva silicijevog dioksida [10].

Uobičajena uporaba pirogene silike:

- *Boje, ljepila i druge tekućine koje se trebaju osušiti i stvrdnuti*

Budući da je hidrofilan, a opet tiksotropan, pomaže bojama i ljepilima da teku i zgušnjavaju se/spajaju prema potrebi [7].

- *Beton, guma, plastika i drugi materijali koje je potrebno armirati i ojačati*

Sposobnost silicijevog dioksida da se veže pod pritiskom, kao i njegova fina veličina nanočestica, čine ga vrlo učinkovitim dodatkom čvrstim dijelovima u strojevima i građevinarstvu [7] [16].

- *Proizvodnja i pakiranje hrane*

Pirogeni silika se stavlja u ambalažu za suhu hranu ili se dodaje hrani u prahu kako bi se smanjila vlaga i spriječilo zgrudnjavanje. To se postiže tako što lako uvlači vlagu u sebe i odvodi je od hrane. Upijajuća priroda parenog silicijevog dioksida također mu omogućuje zgušnjavanje mokre hrane/pića, poput milkshakeova. U poljoprivredi, ova kemikalija također pomaže u održavanju sjemena suhim i sprječava stvrdnjavanje gnojiva i drugih praškastih poljoprivrednih zaliha [7].

- *Zdravlje, ljepota i osobna njega*

Svijetla, ali ne i prozirna boja u kombinaciji s finom teksturom nano veličine čini ovu kemikaliju korisnom u raspršivanju svjetla. Kao rezultat toga, koristi se u kremama za sunčanje i drugim kozmetičkim proizvodima namijenjenima za zaštitu kože od sunca. Fine nanočestice služe i kao blagi abraziv, što ga čini uobičajenim dodatkom pastama za zube [7] [16].

- *Izrada materijala*

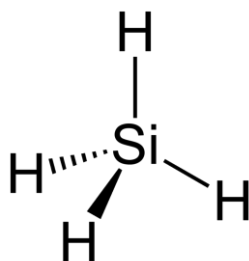
Blaga, ali vrlo fina abrazivna svojstva također ga čine izvrsnim sredstvom za poliranje i glačanje metala i drugih materijala, tako da dijelovi u strojevima i elektroničkim uređajima (mikročipovi) mogu biti glatki [7] [16].

2.2. Silani

U periodnom sustavu, silicij pripada četrnaestoj skupini elemenata, zajedno s drugim elementima kao što su ugljik, germanij, kositar, olovo i flerovij, te ima četiri valentna elektrona. Silicij se kemijski razlikuje od ostalih elemenata četrnaeste skupine u smislu strukture, reaktivnosti i, prema tome, fizičkih i kemijskih svojstava zbog svojih praznih 3d orbitala. Silicij je klasificiran kao metaloid, budući da su neka njegova svojstva slična i metalima i nemetalima. Na Zemlji se može naći u obliku silicijevog dioksida, raznih silikata i aluminijskih silikata. S drugim atomima ugljika, ugljik može tvoriti neograničeno duge lance kao $(-C-C-)_n$, a Si ne može formirati duge lance, ali se može vezati za druge atome Si u obliku kraćih lanaca, koji su u prirodi nestabilni. To je zato što je energija veze C-C veze 356 kJ/mol, što je znatno više od energije veze Si-Si veze (226 kJ/mol). Ipak, Si može stvoriti proizvoljno duge lance kako bi se stvorila siloksanska veza $(-O-Si-O-)$ kada se kombinira s atomima kisika. Spojevi Si su reaktivniji od spojeva ugljika kao rezultat prazne 3d orbitale. Silani su spojevi napravljeni od monomernog Si. Organosilan je silan s najmanje jednom Si-C vezom ($Si-CH_3$). Kroz niz reakcija, organofunkcionalni silani nastaju iz SiO_2 (silika), najistaknutijeg minerala na Zemlji [17].

Silani (Slika 6.) su klasa hibridnih organsko-anorganskih spojeva. Osnovne komponente silana su monomerni spojevi silicija (Si) s četiri supstituentske skupine vezane na atom Si, koje mogu biti

bilo koja kombinacija reaktivnih ili nereaktivnih anorganskih ili organskih skupina, koje su temeljni građevni blokovi silana [17]. Uključuju elemente silicij i vodik i imaju opću formulu ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$), s n jednakim 1, 2, 3... Silan koji sadrži barem jednu strukturu veze ugljik – silicij poznat je kao organosilan [18] [19]. Silani su strukturni analozi zasićenih ugljikovodika (alkana), ali su manje stabilni. Porastom molekulske mase njihova stabilnost opada zbog nestabilnosti Si-Si veze [19]. Pojam silan je proširen tako da uključuje spojeve u kojima su neki ili svi atomi vodika zamijenjeni drugim atomima ili skupinama atoma. Najjednostavniji silan, monosilan (SiH_4), također je najstabilniji; to je bezbojni plin koji se ukapljuje na $-112\text{ }^\circ\text{C}$ i smrzava na $-185\text{ }^\circ\text{C}$ [20].

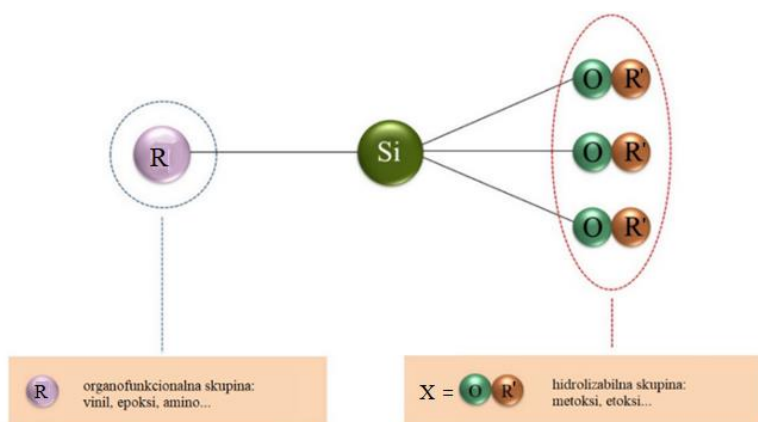


Slika 6. Struktura silana [21].

Silani se mogu dobiti djelovanjem kloridne kiseline na magnezij-silicid. Dobivena smjesa silana se ukaplji i razdvoji frakcijskom destilacijom [19]. Većina silana poznata je po akronimu. Međutim, tvorba akronima nije standardizirana. Triklorosililna skupina označava se kao TCS, dok se trialkoksisililna skupina označava jednostavno kao TS. Kako bi se zabilježila vrsta alkoksifunkcije, ponekad se uvodi dodatno slovo (APTES za APTS). Organofunkcionalna skupina je skraćena koristeći prvo slovo organske funkcije ili dva slova ako je moguća zabuna s drugim spojem (npr. MPTS i McPTS). Izuzetak je napravljen za oktadeciltriklorosilan. Ovaj spoj se vrlo često koristi u kromatografiji i općenito se naziva OTS [22]. Silani reagiraju sami sa sobom i svim hidroksilnim skupinama unutar anorganskih supstrata, često kada je prisutna vlaga, kako bi formirali jaku kemijsku vezu koja pruža zaštitu i trajnost. Također se mogu koristiti kao međuproizvodi koji reagiraju da bi proizveli silikate i silikonate, koji nude otpornost na mrlje i poboljšana fizička svojstva u čistim proizvodima koji se mogu razrijediti vodom [18] [21].

2.2.1. Organofunkcionalni silani

Organofunkcionalni silani su hibridni materijal silana i u novije vrijeme su privukli veliku pozornost zahvaljujući svojim svestranim svojstvima, koja nude široki raspon primjena. Ekološki su prihvatljivi i ne nalaze se u prirodi; uglavnom se sintetiziraju iz silicijeva dioksida. Svi organosilani imaju opću formulu R_n-Si-X_{4-n} (Slika 7.). R je organofunkcionalna skupina (metakriloksi, epoksi, amino ili sulfo skupina), a X ligand koji se može hidrolizirati (klor, metoksi, etoksi i acetoksi skupina) [21]. Heksametildisilazan i bis(trietoksisilil)tetrasulfan ne slijede ovu opću strukturu po tome što R-lanac povezuje dvije $-SiX_3$ skupine [22].



Slika 7. Općenita formula organosilana [23].

Organofunkcionalni silani su molekule s dvije vrste reaktivnih skupina vezanih na atom silicija, što im omogućuje da reagiraju s anorganskim površinama ili organskim smolama putem kovalentnih veza [21]. Prema kemijskoj strukturi organosilani se mogu podijeliti u dvije skupine: monosilani (jedan atom Si) i bisilani (dva atoma Si). Monosilani se koriste kao organosilanska sredstva za umrežavanje, dok se bisilani koriste za formiranje poprečnih veza u silanskim sredstvima za umrežavanje [23].

2.2.2. Mehanizam vezanja silana na punilo

Silanolne skupine, koje prekrivaju površinu punila, reaktivna su mjesta za vezanje organskih molekula putem kovalentnih veza u mono-, di- ili višeslojnim slojevima. Iako su ovi slojevi toplinski stabilni, ipak su skloni hidrolitičkoj razgradnji, osobito kada se njihova količina povećava. Najčešće korištene vrste silana su klorosilani, silazani i alkoksisilani. Bez obzira na način upotrebe

ili vrstu silana, osnovni kriteriji za upotrebu silana su njihova topljivost i stabilnost dobivene otopine. Silan mora biti sposoban migrirati na anorgansku površinu i reagirati s njom. U optimalnim uvjetima silan se kemijski veže na površinu punila, iako nisu sve površine jednako dostupne za ovu reakciju. Vezane molekule silana moraju biti usmjerene na način da se omogući maksimalno vlaženje organskim polimerom i istovremeno dovođenje organofunkcionalnog dijela molekule silana u kontakt s punilom.

Organosilani su skloni reakcijama kondenzacije, što rezultira formiranjem polisiloksanske strukture. Takvi spojevi sadrže toplinski stabilne siloksanske veze gdje se izmjenjuju elementi s pozitivnom i negativnom polarizacijom. Prisutnost polarnog supstituenta u radikalu ugljikovodika vezanom na atom silicija dovodi do povećanja polariteta molekule polimera i, kao rezultat toga, povećanja adhezije, mehaničke čvrstoće i drugih svojstava. Općenito, organofunkcionalni silani djeluju poput „mosta“ za poticanje prijanjanja između polimera i anorganskih supstrata. Dva su mehanizma odgovorna za učinkovito prijanjanje silana na polimere: kemijske interakcije između reaktivnih skupina u polimerima i organofunkcionalne skupine te pojava međusobno prožimajućih mreža (IPN-ova, engl. *interpenetrating polymer network*) na granici silan/polimer. Funkcionalni silani reagiraju s polimerima kako bi proizveli kemijske veze i IPN-ove za dobro prijanjanje silan/polimer [17]. U tom smislu, organosilani se naširoko koriste u industriji boja kao promotori prijanjanja ili sredstva za umrežavanje koja stvaraju jake veze s gornjim slojevima premaza i kao hidrofobizatori površine. Hidrofobnost površine nakon obrade organosilanima ovisi o orijentacijskom učinku u sloju organosiloksana formiranom na površini. Najbolji rezultati postižu se kada je siloksanska veza usmjerena prema površini, a ugljikovodični radikal usmjeren s površine u vanjski okoliš [23].

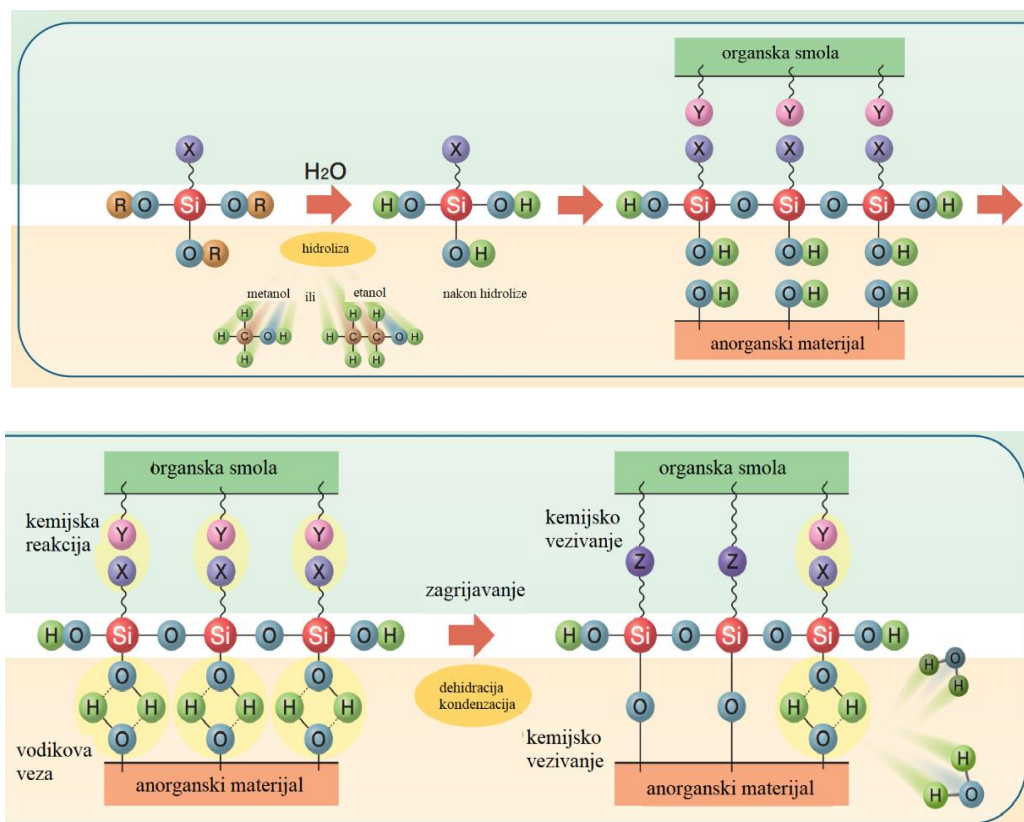
Reakcija hidrolize organosilana odvija se spontano, bez katalizatora, ali prisutnost kiselina ili baza ubrzava njihovu hidrolizu. Brzina hidrolize usporava se pri neutralnom pH (6,7 – 7,0), a pri pH 2,0 – 4,0 brzina hidrolize raste 1000 puta. Na potpunost hidrolize utječe veličina hidroksilne skupine u molekuli organosilana; što je manja, veća je brzina hidrolize. Na primjer, brzina hidrolize metoksisilana je 6 – 10 puta veća od one etoksisilana. Osim toga, dodatkom kiselina, brzina reakcije hidrolize može se povećati ako se otopina vode i organosilana podvrgne ultrazvučnoj obradi. Stoga se podešavanjem pH otopine može kontrolirati brzina hidrolize,

stvaranje siloksanskih veza na površini metala i polimerizacija te orijentacija molekula organosilana.

Postoji nekoliko načina nanošenja organosilana na različite podloge: otapanjem organosilana u smjesi otapala etanola i vode pri pH 4,0 do 5,0 (uzorak je uronjen u otopinu i potom uklonjen radi sušenja); taloženjem u parnoj fazi (u zatvorenoj komori, spremnik s organosilanom se zagrijava na smanjeni tlak, stvarajući svoju paru, koja se kondenzira na metalnoj površini); spin-on taloženjem (otopina organosilana se taloži na sporo rotirajuću podlogu, nakon čega slijedi pranje); nanošenje raspršivanjem iz vodenih ili alkoholnih otopina nakon čega slijedi sušenje na zraku [23].

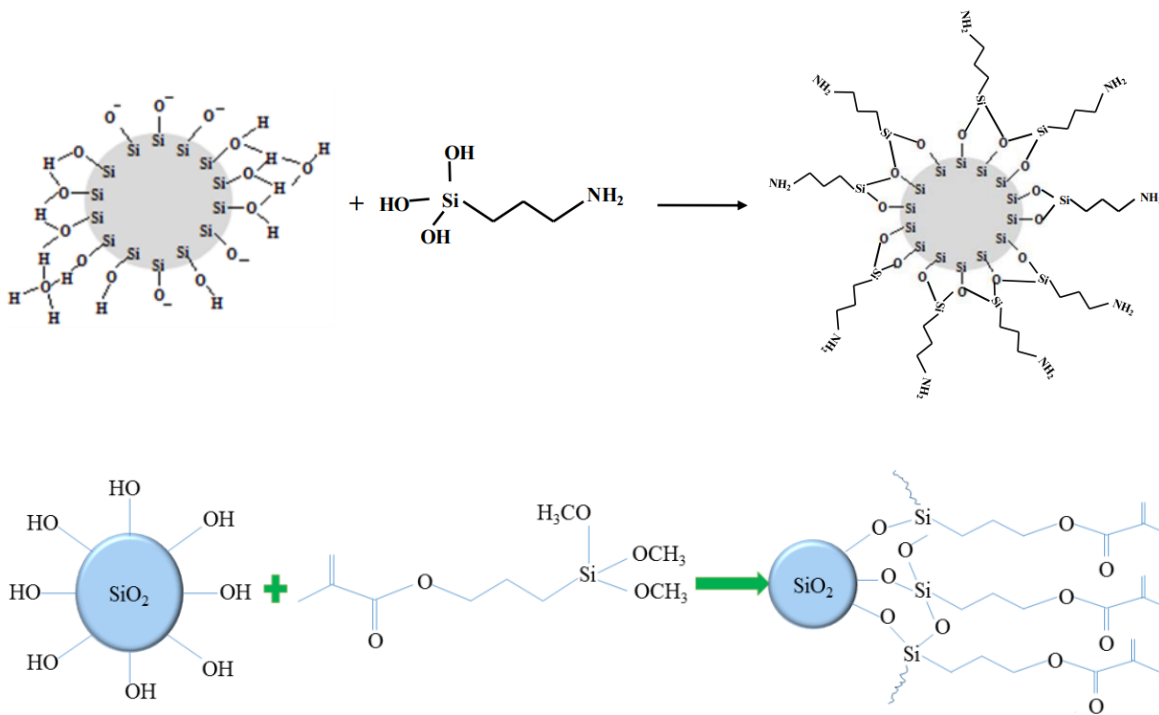
Većina široko korištenih organosilana ima jedan organski supstituent i tri hidrolizabilna supstituenta. U velikoj većini primjena površinske obrade, alkoksi skupine trialkoksisilana hidroliziraju se u vrste koje sadrže silanol. Reakcija ovih silana uključuje četiri koraka. U početku dolazi do hidrolize triju labilnih skupina. Nastaju silanoli te se alkohol izdvaja. Slijedi kondenzacija u oligomere. Oligomeri se potom vežu vodikovom vezom s -OH skupinama supstrata. Konačno, tijekom sušenja ili stvrdnjavanja, stvara se kovalentna veza sa supstratom uz popratni gubitak vode (Slike 8. – 10.).

Iako su opisane uzastopno, ove se reakcije mogu odvijati istovremeno nakon početnog koraka hidrolize. Na međupovršini obično postoji samo jedna veza između svakog silicija organosilana i površine supstrata. Dvije preostale silanolne skupine prisutne su u kondenziranom ili slobodnom obliku. R skupina ostaje dostupna za kovalentnu reakciju ili fizičku interakciju s drugim fazama [24].

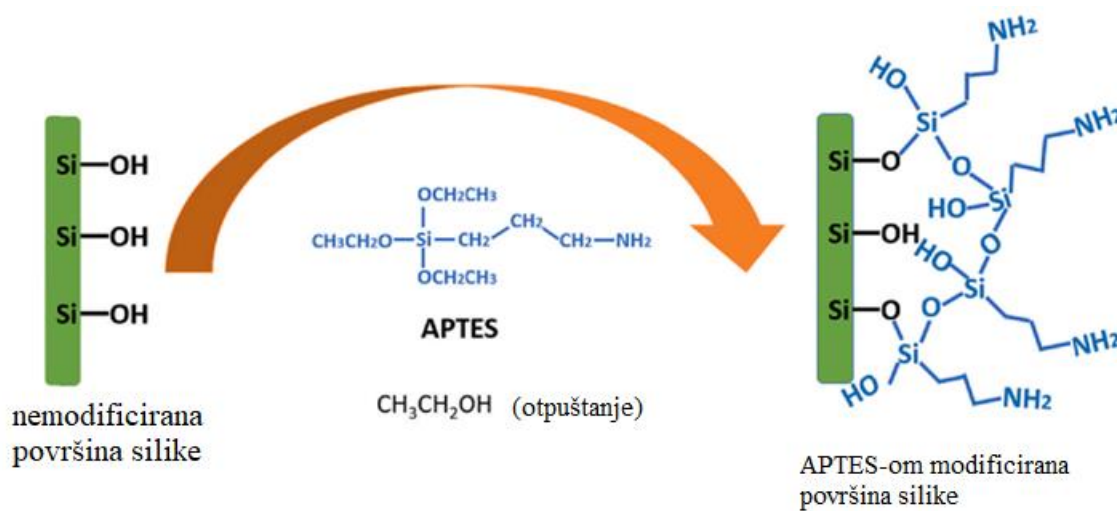


Slika 8. Hidrolitičko taloženje silana [25].

Voda za hidrolizu može doći iz nekoliko izvora. Može biti dodana, može biti prisutna na površini supstrata ili može doći iz atmosfere. Stupanj polimerizacije silana određen je količinom dostupne vode i organskim supstituentom. Ako se silan dodaje u vodu i ima nisku topljivost, daje prednost visokom stupnju polimerizacije. Višestruka organska supstitucija, osobito ako su uključene fenilne ili tercijarne butilne skupine, pogoduje stvaranju stabilnih monomernih silanola. Debljina sloja polisiloksana također je određena koncentracijom otopine siloksana. Orijentacija funkcionalnih skupina općenito je vodoravna, ali ne nužno ravna, na površini supstrata. Stvaranje kovalentnih veza s površinom odvija se uz određenu količinu reverzibilnosti. Kako se voda uklanja, općenito zagrijavanjem na 120 °C tijekom 30 do 90 minuta, veze se mogu formirati, pucati i reformirati kako bi se smanjio unutarnji stres [24].



Slika 9. Mehanizam vezanja APST (gore) [26] i MPS (dolje) silana za silikatno punilo [27].



Slika 10. Shematski dijagram modifikacije silike APTES-om [28].

2.2.3. Primjene

Organofunkcionalni silani osiguravaju reaktivnu kemiju na sučeljima kako bi se poboljšala učinkovitost i trajnost kompozita. Idealni su za visokoučinkovite boje, tinte i premaze zbog svojih jedinstvenih svojstava. U građevinarstvu, među ostalim primjenama, daju dugotrajnu zaštitu i zadržavaju vodu u opločnicima i nogostupima. Mogu prodrijeti, reagirati i vezati se za mnoge podloge i mogu se koristiti u formulacijama na bazi vode ili otapala. Svestrani su i kompatibilni s većinom sustava veziva. Nudeći poboljšano prijanjanje i disperziju punila, silani mogu površinama dati svojstva odbijanja vode, mrlja i kemikalija, a također su otporni na ultraljubičasto zračenje i abraziju.

Ove kvalitete ih čine izvrsnim izborom kao:

- *Adhezivi*

Dodavanje silana univerzalnim ljepljivima moglo bi povećati učinkovitost lijepljenja. U konvencionalnom adhezivnom cementiranju i raznim kombinacijama univerzalnih adhezivnih komponenti. Zbog svoje kemije međupovršinskog povezivanja, organosilani se mogu koristiti kao učinkovito ljepljivo. Široko se koriste u stomatološkim primjenama zbog svojih jedinstvenih značajki [22].

- *Sredstva za umrežavanje*

Organosilani su korisni u umrežavanju polimera zbog svoje strukture za izgradnju mostova. Kada se sredstva za spajanje silana koriste kao sredstva za poprečno povezivanje, ona mogu reagirati s polimerima, cijepiti trialkoksisililne skupine na okosnicu polimera, stvarajući poprečne veze preko siloksanjskih veza, što rezultira stabilnom i 3-D strukturom. Kemijsko poprečno povezivanje nevjerojatno poboljšava mehanička svojstva nanovlakana. Si-O-Si umrežena struktura koju proizvode organofunkcionalni silani daje veliki doprinos poboljšanju dimenzionalne i kemijske stabilnosti [22].

- *U površinskim premazima*

Molekule silana su umrežene kako bi oblikovale film niske površinske energije koji ne samo da pridonosi površinskoj superhidrofobnosti, već također igra ključnu ulogu u otpornosti na koroziju,

što ga čini obećavajućom praktičnom strategijom za stvaranje dugotrajnog i stabilnog kompozitnog premaza za industrijske primjene. Izolacijska svojstva silanske matrice koriste se u pomorskim primjenama kako bi se postigla izvrsna otpornost na koroziju i antibakterijska svojstva. 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan (GPTMS) i grafen oksid kombinirani u kompozitnom premazu pružaju vrhunsku otpornost na koroziju i antibakterijska svojstva. Silanski premazi pokazuju dobru kemijsku i toplinsku stabilnost i mogu se učinkovito koristiti za proizvodnju presvučene odjeće koja pokazuje svojstva otpornosti na prljavštinu i mrlje [22].

- *Silani kao sredstva za spajanje*

Učinci kompatibilnosti sučelja ovih modifikacija sredstva za spajanje silana igraju vitalnu ulogu u povećanju kristalnosti i toplinske stabilnosti kompozita. Stvaranjem poželjnih međufaznih veza između organofunkcionalne skupine u silanskom sredstvu za spajanje i matrice smole, povećava se kvaliteta prijanjanja [22].

Primjena praha čistog silicijevog dioksida temelji se na poroznosti, aktivnoj površini, tvrdoći, tiksotropnim i viskoznim karakteristikama. Ako se kemijska struktura površine silicijevog dioksida promijeni, ta se svojstva mogu kombinirati sa specifičnim kemijskim ili fizičkim kapacitetima interakcije.

Svrha kemijske modifikacije je kombinacija mehaničkih ili strukturnih svojstava čistog supstrata s namjenskim međumolekulskim interakcijama. Kemijska modifikacija površine može se definirati kao kemijsko vezivanje molekula ili fragmenata molekula na površinu kako bi se kontrolirano promijenila njezina kemijska ili fizikalna svojstva [22]. Primjene modificiranih silika mogu se klasificirati prema području u kojem su od interesa. U svakom polju ostvaruje se interakcija s određenim tipom molekula. U analitičkom polju organski spojevi i metalni ioni se selektivno adsorbiraju. Kemijsko područje ima za cilj imobilizaciju metalnih kompleksa za upotrebu kao katalizatorskih centara. Enzimi su imobilizirani u biokemijskom polju. U industrijskom području ostvaruje se interakcija s polimerima i keramikom. U većini ovih primjena silicij dioksid ima ulogu potpornog materijala. Kemijska modifikacija zahtijeva naizgled paradoksalna svojstva nosača: (a) nosači moraju imati površinu hidrofilne prirode, ali također moraju biti netopljivi u vodenoj otopini i polarnim otapalima; (b) potpore moraju, u mnogim slučajevima, biti porozne, ali zadržati mehaničku stabilnost; i (c) moraju biti kemijski stabilni, ali

lako derivatizirani. U odabiru molekula kojima će se modificirati površina, čini se da su organofunkcionalni silani najprikladniji. Organofunkcionalni silani imaju prednost u odnosu na usporedive organske spojeve jer silani imaju potencijal za vezivanje kroz nekoliko mehanizama. Elektrostatske sile mogu se koristiti za privlačenje ili odbijanje na relativno velikim udaljenostima. Van der Waalove sile, vodikove i kovalentne veze moguće su preko silanolnih skupina. Kombinacijom svih ovih mogućnosti u jednoj molekuli, silani su jedinstveno sposobni natjecati se s vodom za hidrosilirane površine.

2.3. Fenomeni adhezije

Svojstva nekoliko molekulskih gornjih slojeva materijala određuju površinu stvari i općenito su vrlo različita od onih koje čine glavninu materijala. Površina je uvijek reaktivnija od mase zbog čega su sastav i svojstva površine vrlo osjetljivi na njezinu povijest i okoliš [29]. Adhezija je jedno od važnih ponašanja materijala koje treba uzeti u obzir za razumijevanje utjecaja međudjelovanja između različitih materijala u prirodi, a također se primjenjuje u slučaju umjetnih materijala za različite primjene. Adhezija je privlačnost između dvije različite faze materijala i uključuje interakcije na sučelju između tih materijala [30] [31]. Posljedica je djelovanja sila između atoma ili molekula, a te sile su rezultat različitog naboja privlačenja između molekula. Pozitivni dio jedne molekule privlačiti će negativni dio susjedne molekule. Što su veće razlike između pozitivnog i negativnog naboja, i što su molekule bliže, jače će biti sile privlačenja. Adhezijske sile se mogu pripisati molekulskim interakcijama kratkog i dugog djelovanja, tj. djelovanju primarnih i sekundarnih sila. Molekulske interakcije kratkog djelovanja (primarne veze) uključuju kovalentne, ionske i metalne veze. Veliku važnost u znanosti o adheziji imaju sekundarne (vodikove i Van der Waalove sile). Za tumačenje adhezije postoji nekoliko teorija koje se zasnivaju na adsorpciji, mehaničkom blokiranju, difuziji, elektrostatskom interakcijama i slabo – vezujućim slojevima [32].

Mehanička vrsta (Slika 11.) adhezije događa se zbog mehaničkog međusobnog spajanja između dviju različitih faza koje se spajaju jedna na drugu samo mehaničkim silama. Obično se može naći u polimerima, kada prijanjajući polimer prodire u pore i šupljine podloge, uzrokujući isprepletenost poput dijelova slagalice, stvrdnjavanje tekućine uzrokuje jaku mehaničku vezu. Prema ovoj teoriji,

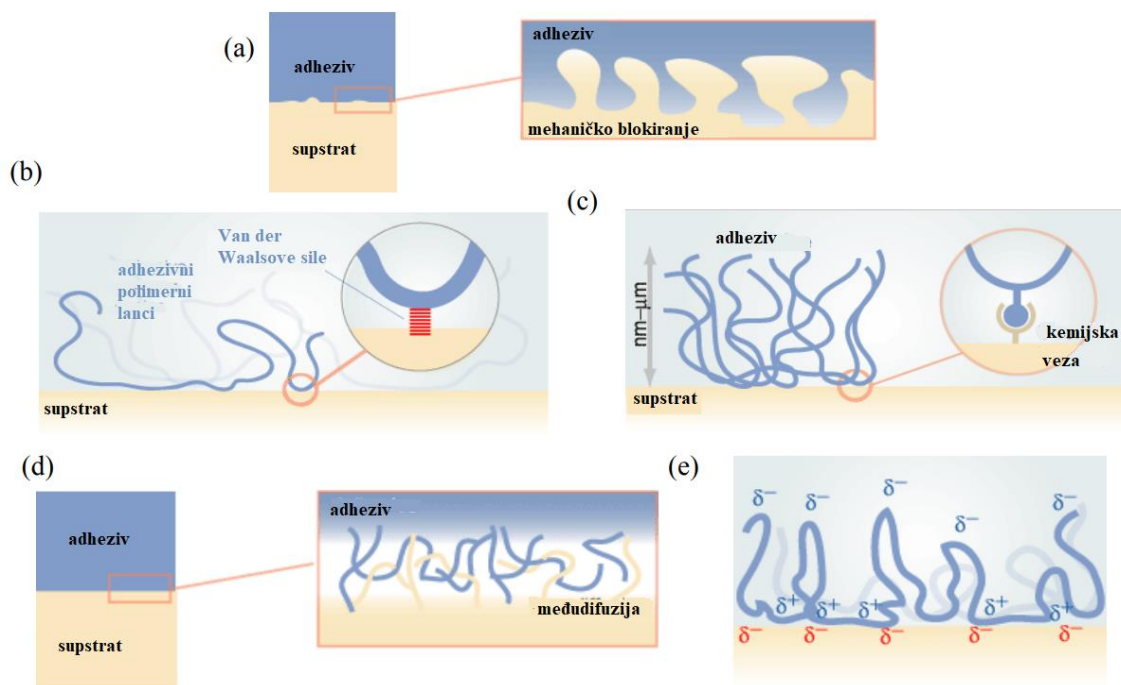
adhezija nastaje prodiranjem ljepila u pore, šupljine i druge površinske neravnine na površini podloge. Pozitivan doprinos čvrstoći spoja ljepila proizlazi iz „mehaničkog međusobnog spajanja“ ljepila i adherenda. Ljepila često stvaraju jače veze s poroznim izbrušenim površinama nego s glatkim površinama. Međutim, ova teorija nije univerzalno primjenjiva jer se dobro prijanjanje događa i između glatkih površina.

Elektrostatska vrsta adhezije javlja se zbog elektrostatski nabijene dvostruke veze koja se razvija na graničnoj površini zbog interakcije ljepila i adheziva što značajno pridonosi čvrstoći veze. To stvara privlačnu elektrostatsku ili Coulombovu silu između dva materijala poput dviju ploča kondenzatora, a javlja se na primjer između metala i polimera.

Kemijska vrsta adsorpcije je kod materijala s jačim kemijskim vezama (ionskim, kovalentnim metalnim) na površini spoja. Atomi/molekule dva spojena materijala tvore kemijske veze koje mogu biti ionskog ili kovalentnog karaktera. Ovo je obično najjači oblik prijanjanja. Organosilani se široko koriste kao temeljni premazi na staklenim vlaknima za promicanje prijanjanja između smole i stakla u plastici ojačanoj staklenim vlaknima. Također se koriste kao primeri ili integralne mješavine za promicanje prijanjanje smola na minerale, metale i plastiku. Tijekom nanošenja, proizvode se silanolne skupine, koje zatim reagiraju sa silanolnim skupinama na površini stakla ili eventualno s drugim metalnim oksidom skupine za stvaranje jakih eterskih veza. Premazi koji sadrže reaktivne funkcionalne skupine, kao što su hidroksilni ili karboksilni dijelovi, imaju tendenciju da čvršće prijanjaju na supstrate koji sadrže slične skupine.

Adsorpcijska teorija adhezije opisuje privlačne sile između dva materijala međumolekulskim interakcijama između molekula svakog materijala. Mehanizam disperzivne adhezije naširoko se smatra najvažnijim od pet mehanizama adhezije zbog njegove prisutnosti u svakoj vrsti sustava. Teorija pretpostavlja da ukoliko se na međupovršini postigne dovoljno blizak molekulski kontakt, materijali će se lijepiti zbog prisutnih interatomnih i intermolekulskih sila na površini između adheziva i supstrata. Jačina i vrsta veza (sila) na međupovršini ovisi o specifičnoj kemijskoj građi komponenata koje su međusobno u kontaktu. Najvažnije međupovršinske sile su Van der Waalove i Lewisove kiselo-bazne interakcije. U skladu s ovom teorijom jedan od kriterija dobre adhezije je kriterij dobrog kvašenja, koji je nužan, ali ne i dovoljan uvjet, jer je potrebna i uspostava interakcija na međupovršini.

Do spajanja materijala difuzijom dolazi kada su molekule oba materijala (npr. polimer – polimer) pokretne i topljive jedna u drugoj. Teorija podrazumijeva da su makromolekulski lanci ili segmenti lanaca dovoljno fleksibilni i pokretljivi na temperaturi iznad staklišta i međusobno topljivi. Polimeri su topljivi ako polimeri imaju slične vrijednosti parametra topljivosti, topljivost je jedna od mjera kompatibilnosti dvije polimerne faze [30] [33] [34].

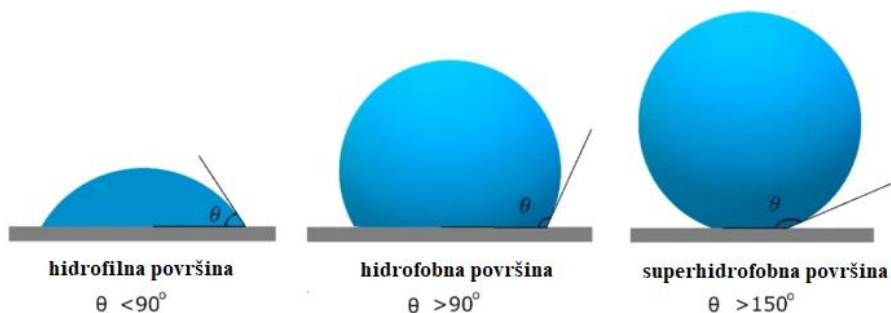


Slika 11. Pet vrsta prijanjanja: a) mehaničko, b) adsorpcijsko, c) kemijsko, d) prijanjanje difuzijom i e) elektrostatsko [34].

Vrsta karakterizacije potrebne za određeni materijal u osnovi odlučuje o izboru tehnike. Analiza površinske energije i afiniteta tekućine prema čvrstoj podlozi može pružiti jednostavan i učinkovit pristup za dobivanje površinskih svojstava.

Vrijednost površinske napetosti materijala može se koristiti za određivanje karakteristike vlaženja podloge određenim tekućinama. Mjerenjem kontaktnog kuta između čvrste površine i kapljice tekućine na površini, može se izračunati površinska napetost čvrstog materijala. Niža vrijednost kontaktnog kuta (manje od 90°) označava hidrofilnu (Slika 12.) prirodu materijala, odnosno veliki afinitet molekula vode prema podlozi. Hidrofilan doslovno znači „voli vodu“ i takvi materijali lako adsorbiraju molekule vode zbog prisutnosti aktivnih polarnih funkcionalnih skupina.

Veći kontaktni kut ukazuje na hidrofobnu prirodu površine. Hidrofobni materijali koji posjeduju ovu karakteristiku imaju suprotan odgovor na interakciju s vodom u usporedbi s hidrofilnim materijalima. Hidrofobni materijali koji „mrze vodu“ imaju malu ili nikakvu tendenciju interakcije s vodom i voda ima tendenciju formiranja „kuglica“ na njihovim površinama. Površine na kojima tekućina tvori kontaktni kut iznad 150 stupnjeva nazivaju se superhidrofobnim površinama [35] [36] [37].



Slika 12. Shematski prikaz klasifikacije površina prema kontaktnom kutu [37].

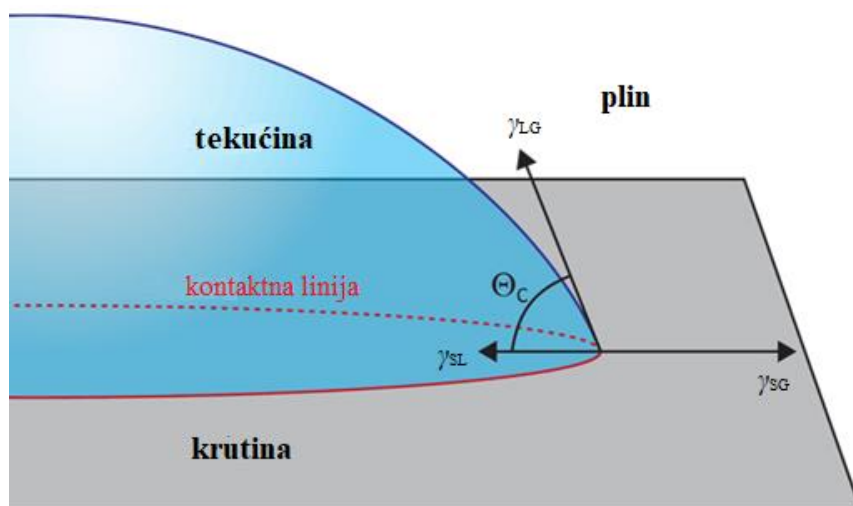
Dvije su glavne sile uključene u interakciju između tekućine i krutine; adhezijske i kohezijske. Sila prijanjanja je sila koja uzrokuje širenje tekućine po čvrstoj površini – sila privlačenja između krutine i tekućine. Kohezijska sila sprječava širenje tekućine po čvrstoj površini. Ova sila je privlačnost između molekula unutar tekućine. To uzrokuje da se kapljica tekućine skupi u kuglu izbjegavajući kontakt s krutom tvari. Rezultanta ovih dviju sila određuje kontaktni kut između krutine i tekućine [38].

2.3.1. Kontaktni kut

Mjerenje kontaktnog kuta jedna je od učinkovitih metoda za razumijevanje površinske interakcije s trofaznim sustavom (krutina/tekućina/zrak). Pri ispuštanju tekućine na ravnoj vodoravnoj površini, kut formiran kontaktnom linijom tekućine i pare te kontaktnom linijom tekućine i krutine naziva se kontaktni kut.

Sučelje na kojem se nalazi točka u kojoj koegzistiraju tekućina, krutina i para smatra se „trofaznom kontaktnom linijom“. Slika 13. ilustrira kako se mali kontaktni kut formira kada se tekućina širi po površini, dok se veliki kontaktni kut formira s tekućim kuglicama na površini. Veličina kontaktnog kuta uglavnom ovisi o postojanosti sila na graničnoj liniji između čvrste tvari, tekućine

i pare. Teoretski se očekuje da vrijednost kontaktnog kuta bude karakteristično svojstvo dane površine u određenom okruženju [35].



Slika 13. Kontaktni kut koji formira tekućina na kontaktnoj liniji čvrsto-tekuće-plinovito [39].

Kao što je prvi definirao Thomas Young, ovo je energetski uravnotežen pristup trima ravnotežnim međupovršinskim napetostima, a jednačba je izvedena kao Youngova jednačba (2) i dana kao:

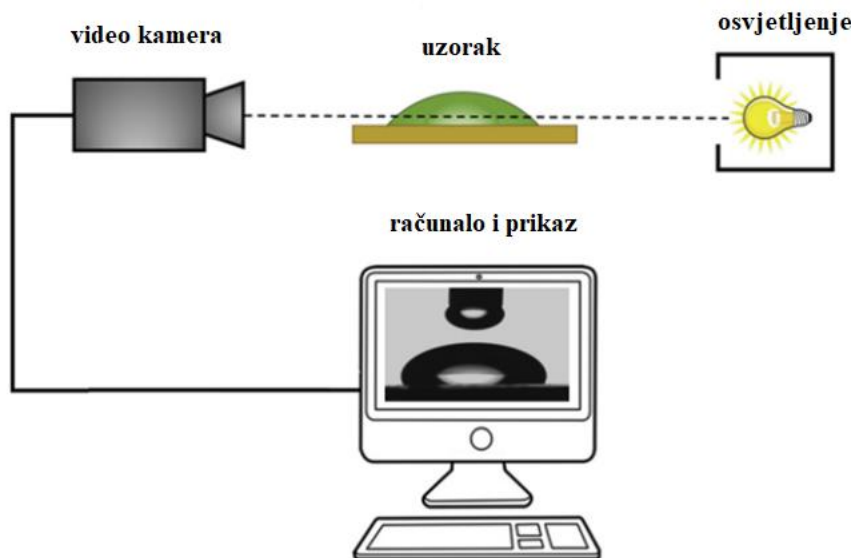
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2)$$

Gdje θ predstavlja kontaktni kut, γ_{LG} , γ_{SG} i γ_{SL} simboliziraju međupovršinske napetosti kapljevina – para, krutina – para i krutina – kapljevina.

Youngova jednačba je izvedena na temelju hipoteze da bi površina trebala biti kruta, ravna, nereaktivna, inertna, homogena, netopljiva, glatka i neporozna. Površina koja zadovoljava sve pretpostavke Youngove jednačbe smatra se idealnom površinom. Ti parametri obično nisu primjenjivi na realnim površinama. Kao rezultat toga, vrijednost kontaktnog kuta može varirati od jedne točke do druge zbog različitih međufaznih napetosti [35].

2.3.1.1. Metode mjerenja kontaktnoga kuta

Jedna od najčešće korištenih metoda za analizu kontaktnog kuta je njegovo izravno mjerenje metodom položene kapi (engl. *sessile drop method*) (Slika 14.) Što je najvažnije, fotografska slika može se zabilježiti radi boljeg razumijevanja, kao što su predložili Leja i Poling 1960. [35].



Slika 14. Grafički prikaz tehnike položene kapi [35].

Točnost metode može se poboljšati korištenjem relativno velikih povećanja koja omogućuju detaljno istraživanje sjecišta čvrste površine i profila kapi. Prednost ove metode je jednostavnost rada te potrebna samo mala površina supstrata i tekućine. S druge strane, postoji relativno veći utjecaj nečistoća zbog male veličine podloge i tekućine. Ponovljivost i točnost mjerenja kontaktnog kuta uglavnom ovise o dodjeli tangente i dosljednosti operatera. Promjer igle treba biti što je moguće manji kako ne bi narušio oblik profila kapi. Za relativno veliku podlogu, kontaktne kutove treba mjeriti na više točaka kako bi se dobila prosječna vrijednost koja je reprezentativna za cijelu površinu. Interakcija profila kapi s površinom membrane detektirana je mikroskopom, a kontaktni kut je analiziran goniometrom.

Na raspolaganju je i alternativna tehnika, metoda zarobljenog mjehurića (engl. *captive bubble method*). Metoda mjeri kontaktni kut tekućine preko ravne čvrste podloge, a mjehurić zraka uvodi se ispod čvrstog uzorka i uronjen je u tekućinu. Nadalje, Wilhelmy-jeva metoda ploče je jednostavna tehnika gdje glatka, tanka, okomita ploča, kao što je komad platinske folije ili

pokrovno staklo mikroskopa, dolazi u kontakt s tekućinama za ispitivanje. Ako je formirani kut manji od 90 stupnjeva, sila prema dolje djeluje na ploču, a kontaktni kut se proračunava iz jednadžbe. Posljednja i unaprijeđena Wilhelmy-jeva metoda uzima u obzir kapilarni porast tekućine na okomitoj ploči [35].

Mjerenje kontaktnih kutova pomaže u razvoju površinskih prevlaka, kompozitnih materijala, boja i lakova ili sredstava za čišćenje. Služi za dobivanje informacija o površinskim svojstvima krutina među ostalim hidrofobnosti/hidrofilnosti, a korisno je u svim situacijama u kojima se krutine i tekućine dolaze u kontakt [40] [39].

2.3.1.2. Čimbenici koji utječu na mjerenje kontaktnoga kuta

- *Hrapavost*

Površinska hrapavost bilo kojeg čvrstog materijala imat će značajan utjecaj na mjerenje makroskopskog kontaktnog kuta na njegovoj ravnoj površini, što igra vitalnu ulogu u različitim procesima kao što su vlaženje i širenje.

- *Heterogenost*

Faktor heterogenosti površine je neizbježan zbog više razloga kod kojih se jedan tako istaknuti parametar povezuje s postojanjem nečistoća na površini.

- *Učinak oblika i veličine čestica*

Veličina čestica i oblik čestica na površini važni su parametri koji utječu na zapreminsku gustoću, propusnost, poroznost, koheziju, trošenje i interakciju s tekućinama. Razmatranja oblika i veličine obično se koriste za definiranje nekih karakteristika čestica kao što su istezanje, efektivna površina i hrapavost. Učinci ovih parametara na svojstva površine mogu uzrokovati varijacije u predviđanju rezultata. Glatkoća površine i izduženost pomažu u povećanju hidrofobnosti, dok hrapavost i zaobljenost uzrokuju povećanje hidrofilnosti. Jača interakcija ili sila prijanjanja čestica rezultira većim kontaktnim površinama i dužim kontaktnim linijama u usporedbi s ekvivalentnim okruglim česticama. Oblik i veličina čestica utječu na strukturalna i kemijska svojstva podloge te ih je potrebno uzeti u obzir kao moguće uzroke promjena moćivosti [35] [41].

2.3.2. Površinska energija

Kontaktni kut koji kapljica tekućine uspostavi na čvrstoj površini karakterizira ponašanje vlaženja krutine s navedenom tekućinom. Mjerenjem kontaktnih kutova različitih otapala određuje se površinska energija krutine [39] [40].

Interakcije između krutine i tekućine važne su u mnogim procesima jer određuju adheziju između dviju faza. Interakcije krutina – tekućina određene su slobodnom površinskom energijom krutine i površinskom napetosti nanese tekućine. Kada je površinska slobodna energija krutog tijela visoka, obično se lako smoči bilo kojom tekućinom, poput boja. Površinska slobodna energija ne može se izravno mjeriti. Samo mjerenje kontaktnog kuta vode ukazuje na vlaženje krutine, ali površinska slobodna energija je kvantitativna mjera međumolekulskih sila na površini koja je neovisna o korištenoj tekućini. Poznavajući površinsku slobodnu energiju krutog tijela, može se predvidjeti ponašanje bilo koje tekućine na površini [42].

Fowkes [43] [44] je predložio da je ukupna površinska energija (γ) zbroj neovisnih komponenti, od kojih svaka nastaje zbog specifične vrste međumolekulske sile:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^{ab} + \gamma^o \quad (3)$$

gdje su γ^d , γ^p , γ^h , γ^i i γ^{ab} disperzijska, polarna, vodikova, indukcijska i kiselo-bazna komponenta. γ^o se odnosi na sve preostale interakcije. Fowkes je uglavnom istraživao sustave koji sadrže tvar (krutu ili tekuću) u kojoj se pojavljuju samo disperzijske interakcije. Prema Fowkesu [44], disperzijske interakcije povezane su s London-ovim interakcijama, koje proizlaze iz fluktuacija elektronskog dipola. Pojednostavljeni oblik jednadžbe glasi:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n \quad (4)$$

Ukupna površinska energija γ je zbroj samo disperzijske γ^d i nedisperzijske γ^n komponente površinske napetosti. Za disperzijsku i nedisperzijsku komponentu površinske napetosti često se kaže da su apolarna komponenta površinske napetosti odnosno polarna komponenta površinske napetosti; apolarna komponenta uključuje molekulske interakcije zbog Londonovih sila, a polarna komponenta uključuje sve molekulske interakcije zbog ne-Londonovih sila.

2.3.2.1. Owens – Wendt – Rabel – Kelble (OWRK) model

Owens i Wendt [24] nastavili su Fowkesovu ideju navodeći da se sve komponente desne strane jednadžbe (2), osim disperzijske, mogu smatrati polarnima (γ^p), što dovodi do jednadžbe (4):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (5)$$

Prema Fowkesu [44], međupovršinske napetosti γ_{sl} mogu se izraziti pomoću odnosa geometrijske sredine (interakcije između molekula dviju tvari, prisutnih u njihovom površinskom sloju, jednake su geometrijskoj sredini međumolekulskih interakcija unutar svake tvari) [45].

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \quad (6)$$

Ako se jednadžba (6) kombinira s Youngovom jednadžbom (2), jednadžba nazvana OWRK može se napisati kao;

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} = 0,5\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (7)$$

Kao jednu mjernu tekućinu treba odabrati tekućinu s dominantnom polarnom komponentom, a kao drugu-disperzivnu tekućinu. Voda, glicerol i formamid mogu se koristiti kao polarne tekućine, a dijodometan i α -bromonaftalen kao disperzivi. Najčešće se koriste voda (zbog velike polarne komponente, dostupnosti i netoksičnosti) i dijodometan. Dostupno je nekoliko potpuno disperzivnih tekućina, ali većina njih ima vrlo nisku površinsku napetost, blizu 20 mJ/m². Kada se tekućina s tako niskom površinskom napetosti stavi na gotovo bilo koju čvrstu tvar, ona će se potpuno raširiti čineći mjerenje kontaktnog kuta nemogućim. Iz tog razloga obično se koriste egzotičnije tekućine kao što su dijodometan i α -bromonaftalen. Metoda je često primjenjivana za određivanje slobodne energije površine npr. polimera, metala, premaza i lakova [46] [47].

2.3.2.2. Wu model

Wu je prihvatio ideju Owensa i Wendta na polarne i disperzivne komponente. Umjesto geometrijske sredine kao u jednadžbi (6), upotrijebio je harmonijsku.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 4 \left[\frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{(\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d)} + \frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{(\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p)} \right] \quad (8)$$

A ako se kombinira s Youngovom jednadžbom (2), Wu jednadžba se može napisati kao:

$$\left[\frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{(\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d)} + \frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{(\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p)} \right] = 0,25 \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (9)$$

Kao i u Owens-Wendt metodi, Wu metoda zahtijeva upotrebu najmanje dvije tekućine, jedne uglavnom polarne i jedne disperzivne. Opet se često koriste voda i dijodometan. Model harmonijske sredine primjenjuje se za površine niske slobodne energije površine kao što su polimeri, organske otopine i organski pigmenti. S teorijskog gledišta, geometrijska sredina je točnija od harmonijske [43] [46].

Disperzivne interakcije uključuju Van der Waalove sile kao što su Londonova disperzivna sila, Debyeova induktivna sila i Keesomova orijentacijska sila. Polarne interakcije su vodikove veze i dipol – dipol interakcije. Polarne interakcije mogu se dalje podijeliti na kiselinske i bazne komponente [42].

Korištenjem kiselo-baznoga pristupa, koji se ponekad naziva Van Oss-Chaudhury-Good-ova metoda, polarna se komponenta dalje dijeli na kiselinsku i baznu komponentu, a jednadžba se može napisati kao:

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^a \gamma_{LV}^b} + \sqrt{\gamma_{SV}^b \gamma_{LV}^a} = 0,5 \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (10)$$

Budući da postoje tri nepoznanice, za rješavanje jednadžbe potrebne su najmanje tri tekućine s poznatim svojstvima. Treba koristiti jednu disperzivnu (npr. dijodometan) i dvije polarne (npr. voda, glicerol) tekućine. Kiselo-bazna metoda je jedan od najnovijih razvoja u području izračuna površinske energije. Ima potencijal dati dublje informacije o površinskim svojstvima krutine, ali je kritizirana zbog svoje osjetljivosti čak i na male varijacije u mjerenjima kontaktnog kuta ili svojstava korištenih tekućina. Koristi se za biološke sustave, biopolimere, proteine, papir, pigmente te lijekove [43] [46].

2.4. Toplinska svojstva

Toplinska analiza je opći pojam koji definira tehniku koja se koristi za analizu vremena i temperature na kojima se događaju fizičke promjene kada se tvar zagrijava ili hladi.

Svaka tehnika definirana je prema vrstama fizičkih promjena koje se analiziraju. Pri ocjenjivanju svojstava materijala potrebno je koristiti različite tehnike ili kombinaciju više tehnika ovisno o namjeni [48]. Tijekom duge povijesti toplinske analize, izumljene su razne tehnike, a toplinska analiza korištena je u mnogim područjima. U današnje vrijeme primjena toplinske analize širi se na minerale, anorganske tvari, metale, keramiku, elektroničke materijale, polimere, organske tvari, lijekove, prehrambene proizvode i biološke organizme i bitan je alat za istraživanje i razvoj materijala [49].

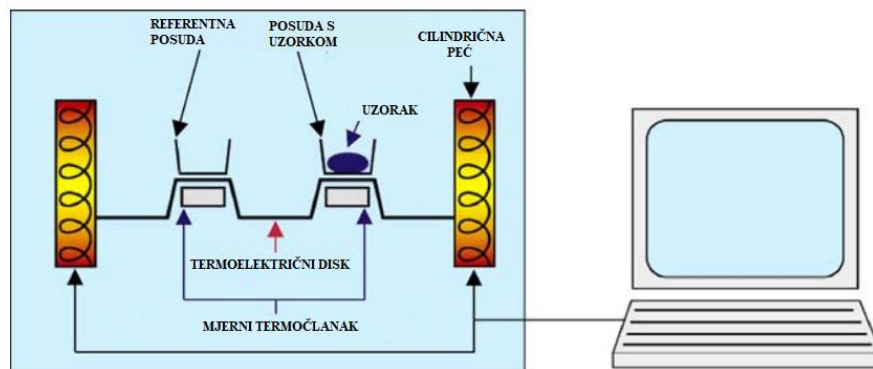
Dostupno je nekoliko metoda mjerenja. Metoda koja se koristi varira ovisno o fizičkim svojstvima koja se analiziraju. Najčešće korištene metode su: DSC (diferencijalna pretražna kalorimetrija), DTA (diferencijalna toplinska analiza), TGA (termogravimetrijska analiza) te TMA (termomehanička analiza) [48].

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) moćan je analitički alat za identifikaciju različitih fizikalnih svojstava i toplinskih prijelaza polimernih materijala, a najvažnija veličina u ovoj vrsti mjerenja je temperatura. DSC se koristi za procjenu taljenja i prijelaza u materijalima zajedno s njihovom entropijom i entalpijom. Karakterizacija temperature staklastog prijelaza (T_g) i drugih učinaka koji pokazuju ili promjene u toplinskom kapacitetu (C_p) ili latentnoj toplini polimernih materijala može se izvesti pomoću DSC-a [50]. Diferencijalni pretražni kalorimetar mjeri temperaturu referentnog materijala i uzorka dok mijenja temperaturu uzorka u skladu s programom, a zatim mjeri količinu topline iz temperaturne razlike [51]. Od svog izuma 1960-ih, DSC je postao moderan termički analitički alat koji se koristi u širokom kinetičkom rasponu temperatura povezanom s grijanjem i hlađenjem pri različitim brzinama zagrijavanja i izotermnim uvjetima [48]. DSC je iznimno koristan kada je dostupna samo ograničena količina uzorka, budući da su za mjerenja potrebne samo količine u miligramima [52]. Postoji širok raspon primjena za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju u kemiji, biokemiji, staničnoj biologiji, farmakologiji,

nanoznanosti i drugim područjima. Polimeri se obično analiziraju diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom kako bi se odredile njihove toplinske prijelazne točke, uključujući staklasti prijelaz, temperature kristalizacije i taljenja. Često će ti toplinski prijelazi odrediti radni raspon u kojem se može očekivati da će polimer raditi prema određenim specifikacijama [53].

Instrumenti (Slika 15.) toplinskog toka za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju sastoje se od komore u koju se stavljaju i uzorak i referentni materijal te računala. Uzorci su inkapsulirani u metalne, obično aluminijske, posude, a referentni materijal je obično prazna posuda. Peć se zagrijava ili hladi obično brzinom od 10 °C po minuti, da se vidi kako se svojstva protoka topline mijenjaju u funkciji temperature. Za posudicu s uzorkom bit će potrebno više topline koju grijač mora predati kako bi se zagrijavała istom brzinom kao i referentna. Taj višak topline koji grijač mora predati je ono što se mjeri DSC-om. Podaci o kvantitativnom protoku topline mogu se odrediti iz izmjerene temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala [50] [53].

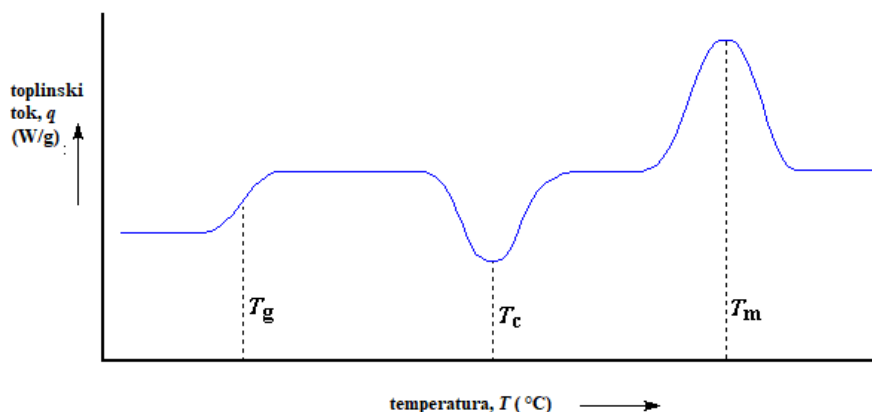


Slika 15. Shematski prikaz instrumentacije za DSC [54].

Područje vrha skalira se izravno s apsorbiranom (endotermno) ili razvijenom toplinom (egzotermno) tijekom reakcije, a visina vrha varira izravno s reakcijskom brzinom. Prijelazi uključuju temperaturu staklastog prijelaza, temperaturu taljenja, temperaturu kristalizacije. DSC krivulja koristi se za izračunavanje toplinskog kapaciteta (količine topline koju je potrebno dovesti materijalu da bi mu se temperatura promijenila za određenu vrijednost) materijala pomoću omjera toplinskog toka i razlike u temperaturi (jednadžba (11) [55]:

$$C_p = \frac{q}{\Delta T} \quad (11)$$

Slika 16. prikazuje termogram toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. U početku pri zagrijavanju apsorbira se toplina i krivulja izgleda ravno, a nakon apsorbiranja određene količine topline, temperatura raste, toplinski kapacitet se povećava, a taj porast u određenom temperaturnom intervalu odgovara temperaturi staklastog prijelaza (T_g). Polimer je u rastaljenom ili gumastom stanju iznad T_g , dok je ispod T_g materijal u staklastom stanju, gdje je krut. Temperatura staklastog prijelaza izuzetno je važna iz praktične perspektive; za mnoge polimere određuje najvišu temperaturu uporabe, dok u isto vrijeme definira najnižu moguću temperaturu obrade. Staklasti prijelaz odvija se u amorfnim polimerima ili u amorfnoj frakciji polukristalnih polimera. Dakle, u polukristalnom polimeru (koji sadrži i amorfna i kristalna područja) mogu se identificirati dva prijelaza: prijelaz taljenja i staklasti prijelaz. Taljenje odražava prijelaz kristalnih dijelova, dok staklastim prijelazom dolazi od promjene u amorfnim područjima polimera. Vrijednost T_g ovisi o pokretljivost polimernih lanaca; polimeri koji imaju pokretljivije lance imaju nižu temperaturu staklastog prijelaza, dok ograničenje rotacijskog gibanja segmenata polimernog lanca dovodi do povećanja T_g [52]. Daljnjim zagrijavanjem oslobađa se određena toplina što na dijagramu rezultira minimumom krivulje, kojem odgovara temperatura kristalizacije, T_c . Nastavljanjem zagrijavanja, polimer će doseći temperaturu taljenja, T_m , pri kojoj se polimer počinje taliti što odgovara maksimumu krivulje na dijagramu.



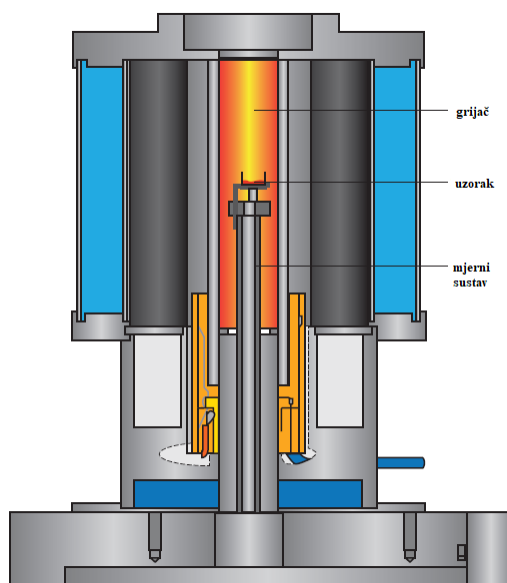
Slika 16. Dijagram ovisnosti toplinskog toka o temperaturi [56].

2.4.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda toplinskog testiranja pri kojoj se ispitivana tvar podvrgava stalnim promjenama temperature tijekom vremena. Ovaj se test provodi kako bi se

izazvala toplinska reakcija, tako da se mogu promatrati i analizirati nastale promjene u masi ili težini ispitivane tvari kao rezultat reakcije [57]. Rezultirajući mjerni signal obično daje apsolutnu promjenu mase u (mg) i relativnu promjenu mase u (%) [58].

TGA se provodi pomoću instrumenta (Slika 17.) koji se naziva termogravimetrijski analizator, a to je peć koja sadrži posudu za uzorke koju podupire precizna vaga povezana s visokoosjetljivom vagom izvan peći koja može zabilježiti sitne promjene u masi tvari stavljene na posudu s uzorkom dok se zagrijava. Tijekom testiranja, plinska kapilara unutar peći kontinuirano uvodi plin koji pročišćava volumen peći, osiguravajući dosljedno i kontrolirano okruženje za testiranje. Reaktivni plinovi i produkti izgaranja koje proizvodi uzorak tijekom zagrijavanja izbacuju se iz izlaza za plin koji se nalazi na stražnjoj strani peći [57].



Slika 17. Shematski prikaz TGA instrumenta [58].

Rezultati TGA obično pokazuju da se toplinske reakcije uzorka odvijaju u fazama. U svakoj fazi, unutarnja temperatura peći se povećava linearno ili se održava na konstantnoj temperaturi kako bi se proizvela toplinska reakcija iz ispitivane tvari. Učinak svake faze ucrtan je usporedbom težine na osi Y s vremenom ili temperaturom na osi X. Ova vrsta grafikona poznata je kao „TGA toplinska krivulja“. Kako se TGA toplinska krivulja spušta, ona pokazuje analitičarima kako

uzorak reagira na povećanje temperature ili na stalnu izloženost temperaturi tijekom vremena. Sve značajne fluktuacije na određenim temperaturama ili određenim vremenima daju vrijedne informacije o točki u kojoj se događaju toplinske reakcije koje proizvode opažene učinke [57].

Na primjer, kada se materijal topi ili gori, proces gorenja proizvodi plinovite proizvode izgaranja koji se oslobađaju iz materijala, uzrokujući smanjenje mase materijala na postojan, vidljiv način. Kada TGA toplinska krivulja počne prikazivati pad u masi u odnosu na vrijeme, analitičari mogu identificirati temperaturu razgradnje ispitivanog materijala. Toplinska krivulja TGA može se koristiti za izvođenje širokog spektra drugih informacija kao što su sadržaj hlapljivih tvari ili otapala, sadržaj punila i proizvodi razgradnje putem sličnih procesa.

Svaka od tri glavne vrste TGA primjenjuje toplinu na uzorak različitom brzinom: izotermna ili statička termogravimetrija primjenjuje temperaturu konstantnom brzinom; dinamička termogravimetrija mijenja temperature na linearan, stupnjevit način; kvazistatička termogravimetrija primjenjuje niz rastućih temperatura [57].

TGA je tehnika za karakterizaciju materijala koji se koriste u raznim farmaceutskim, prehrambenim, ekološkim i petrokemijskim primjenama. TGA mjeri sastav, čistoću, reakcije razgradnje, temperaturu razgradnje i sadržaj apsorbirane vlage uzoraka [59].

Mjerenjem i praćenjem mase, temperature i vremena kao osnovnih mjerenja tijekom testiranja, termogravimetrijska analiza također može koristiti ove informacije za izvođenje širokog spektra dodatnih mjerenja, kao što je gubitak vode, otapala ili plastifikatora u materijalu, količine punila u materijalu i brzine oksidacije i/ili dekarboksilacije materijala. Smetnje u mjerenju mase proizlaze iz tri opća izvora: atmosferskih učinaka, sekundarnih reakcija i električnih razloga [52].

2.5. FTIR spektroskopija

Infracrvena ili IR spektroskopija je tehnika kemijske analize koja iskorištava interakciju između infracrvenog svjetla i materije. Infracrveno svjetlo je dio elektromagnetskog spektra između vidljive svjetlosti i mikrovalova, s valnim duljinama u rasponu od 780 nm do 1 mm. Međutim, zbog povijesnih razloga, obično se govori o IR svjetlu u spektroskopiji u smislu valnih brojeva, a

ne valnih duljina. Valni brojevi nam govore o broju valnih duljina po jedinici udaljenosti i dani su u jedinicama cm^{-1} . Svjetlost kraćih valnih duljina i veće energije imat će veći valni broj, dok će svjetlost dužih valnih duljina imati nižu energiju i valne brojeve.

Infracrvena (IR) spektroskopija je tehnika vibracijske spektroskopije dostupna u većini laboratorija za identifikaciju kemijskih tvari; korisna je od znanstvenog istraživanja i akademske prakse do kontrole kvalitete u poduzećima. Svaka od vibracija javlja se na različitoj frekvenciji koja je jedinstvena za kemijsku vezu i spoj. Te se frekvencije podudaraju s frekvencijama svjetlosti u IR području elektromagnetskog spektra. Spektar pokazuje koje je frekvencije svjetlosti apsorbirao uzorak i stoga koje su vibracije bile pobuđene kada je IR svjetlost prošla kroz uzorak. Svaka kemijska vrsta ima vibracije na različitim frekvencijama, dobiveni spektar svakog spoja je jedinstven. To znači da IR spektroskopija stvara „kemijski otisak“ koji se može koristiti za identifikaciju i kvantificiranje gotovo svih kemijskih vrsta. To je obično tehnika koja se prva koristi u svrhu identifikacije jer je nedestruktivna, brza, selektivna i bez otapala [60] [61]. Tehnika koja se najčešće koristi je IR spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Povijesno gledano, IR spektroskopija se provodila pojedinačnom provjerom svake frekvencije IR svjetla da bi se vidjelo je li ga uzorak apsorbirao. Ovu tehniku zamijenio je FT-IR, koji pomoću interferometra može provjeriti sve valne duljine IR svjetlosti odjednom. Ova tehnika ne samo da je puno brža od IR spektroskopije, već je i točnija s boljim omjerom signala i šuma. Međutim, ova tehnika proizvodi drugačiji skup podataka od tradicionalnog eksperimenta IR spektroskopije pa se koristi matematička operacija, nazvana Fourierova transformacija, za pretvaranje podataka u poznati IR spektar dobiven IR spektroskopijom. U FT-IR eksperimentu, interferogram sadrži informacije o mnogim različitim frekvencijama IR svjetlosti koje su dospjele do detektora nakon interakcije s uzorkom. Primjenom Fourierove transformacije na interferogram mogu se izdvojiti frekvencije IR svjetla koje je uzorak apsorbirao. To rezultira poznatim IR spektrom. Međutim, izvodi se jedan dodatni korak kako bi se osiguralo da je rezultirajući spektar čist i visoke kvalitete. To je učinjeno jer IR svjetlost koja putuje kroz uzorak također može stupiti u interakciju sa spojevima u okolišu, kao što su ugljični dioksid ili voda, a IR svjetlost koju ti spojevi apsorbiraju može se pojaviti u spektru. Kako bi se to izbjeglo, referentni interferogram se stvara mjerenjem IR svjetlosti apsorbirane bez prisustva uzorka. Fourierova transformacija se zatim koristi na

referentnom interferogramu za stvaranje referentnog spektra. Zatim se IR spektar uzorka može podijeliti s referentnim IR spektrom kako bi se dobio konačni IR spektar [62].

2.5.1. Mjerne tehnike u infracrvenoj spektroskopiji

Postoje tri glavne mjerne tehnike koje se mogu koristiti tijekom FTIR spektroskopije: transmisija, prigušena totalna refleksija (ATR) i refleksija. Iako se sve tehnike oslanjaju na temeljnu teoriju koja stoji iza FTIR spektroskopije, svaka tehnika koristi nešto drugačiji proces za analizu uzorka i prikladna je za različite svrhe.

2.5.1.1. Transmisijska IR spektroskopija

Tijekom detekcije prijenosa, IR svjetlost prolazi kroz uzorak gdje se apsorbira. Da bi se transmisija izvršila, IR svjetlost mora u potpunosti proći kroz uzorak što često zahtijeva pripremu uzorka na specifičan način.

Ako je uzorak predebeo da bi IR svjetlo moglo proći kroz njega, uzorak će apsorbirati previše IR svjetla što se naziva ukupna apsorbancija. Ukupna apsorbancija rezultira lošom spektralnom kvalitetom, s vrhovima koji se ne mogu lako razlikovati. Kako bi se izbjegla potpuna apsorpcija, uzorak se razrijedi što omogućuje prolaz IR svjetlosti kroz uzorak bez prejake apsorpcije. Tvar koja se koristi za razrjeđivanje uzorka ne smije apsorbirati IR svjetlo u istom rasponu kao uzorak. Inače bi se tvar korištena za razrjeđivanje uzorka također pojavila na rezultirajućem spektru. Za analizu tekućeg uzorka, tekućina se razrjeđuje otapalom. Uobičajeni izbor je ugljikov tetraklorid (CCl_4). Za analizu krutog uzorka, krutina se mora samljeti i pomiješati s drugom krutinom, obično kalijevim bromidom (KBr) koji ne apsorbira svjetlost u IR rasponu. Dobivena smjesa se preša u pastilu koja se analizira. Alternativno, uzorak se može vrlo tanko izrezati i staviti na KBr prozor. Ova se priprema uzorka može preskočiti samo ako je uzorak iznimno tanak ($< 15 \mu\text{m}$).

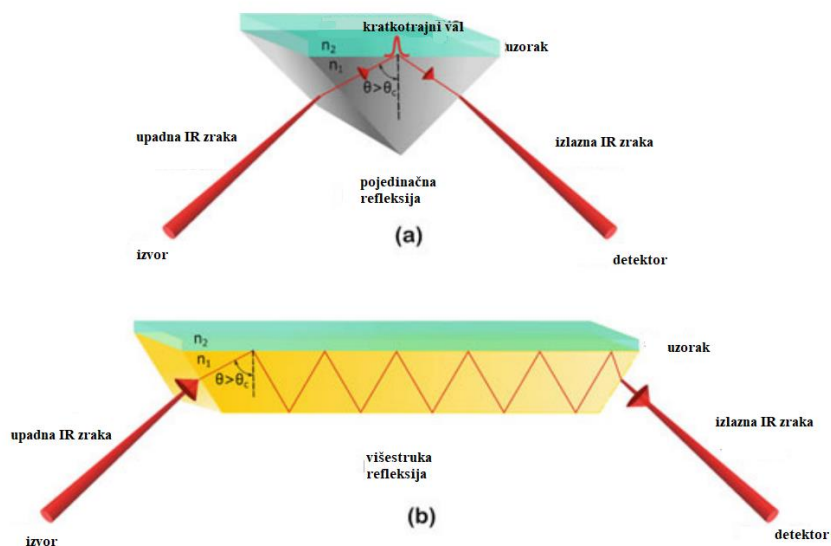
Proces pripreme uzorka za detekciju prijenosa je dugotrajan i zahtijeva puno truda. Osim toga, priprema uzoraka na ovaj način uništava izvorni uzorak. Kao rezultat toga, detekcija prijenosa koristi se samo za specifične spektroskopske primjene kao što je ispitivanje polimernih filmova, proteina i uzoraka koji sadrže ulje u vodi. Međutim, transmisija se široko koristi u FTIR mikroskopiji u području forenzike, kao i pri analizi uzoraka tkiva i mikroplastike [60].

2.5.1.2. FTIR – ATR spektroskopija

Kada se koristi način prigušene totalne refleksije (ATR, engl. *attenuated total reflection*), obrada uzorka nije potrebna, te uzorak ostaje netaknut nakon spektroskopske analize i može se zadržati za daljnje analize [63].

Za korištenje ATR, uzorak se jednostavno stavi na vrh kristala koji je obično napravljen od dijamanta, germanija ili cinkovog selenida. IR svjetlo se usmjerava kroz kristal gdje ga uzorak djelomično apsorbira, a reflektirano zračenje se detektira. Tijekom ove tehnike (Slika 18.) svjetlost stupa u interakciju samo s prvih nekoliko mikrona u uzorku. Budući da IR svjetlost ne prolazi u potpunosti kroz uzorak kao u transmisiji, potrebna je mala ili nikakva priprema uzorka za stvaranje IR spektra pomoću ATR-a. Ovo ne samo da rezultira tehnikom koja je iznimno jednostavna za izvođenje, već i onom koja proizvodi spektre vrlo visoke kvalitete bez obzira koji se uzorak analizira [63] [64] [65].

Mjerenja pojedinačne refleksije daju spektar nakon samo jedne refleksije unutar ATR kristala, dok ATR senzori s više refleksija koriste duži kristal za više refleksija. To stvara dužu efektivnu duljinu puta za povećanu osjetljivost – idealno za zahtjevne aplikacije koje zahtijevaju nižu granicu detekcije i brže prikupljanje podataka.



Slika 18. Dijagram optičkih zraka geometrije internog refleksijskog elementa (IRE) s jednom refleksijom i višestrukom refleksijom ATR-FTIR spektrometra [66].

Pri upadnim kutovima manjim od kritičnog kuta, dio svjetlosti se reflektira, a dio svjetlosti prenosi u uzorak optičke gustoće manje od kristala. Pod kutovima iznad kritičnog kuta sva svjetlost se reflektira i formira se stojni kratkotrajni val [67]. Kritični kut θ_c , iznad kojeg je moguća ATR spektroskopija, dan je jednadžbom (12):

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (12)$$

gdje je n_2 indeks loma uzorka, n_1 je indeks loma kristala, a θ_c je kritični kut, kut pri kojem dolazi do potpune refleksije. Kada se prekorači kritični kut, promatraju se ATR spektralni rezultati, a ako kritični kut nije zadovoljen, promatra se kombinirani rezultat ATR-a i vanjske refleksije. To se događa ako je upadni kut infracrvene zrake prenizak, ako je indeks loma kristala prenizak ili ako je indeks loma uzorka previsok ili uz kombinaciju ova tri faktora [65].

Intenzitet kratkotrajnog vala eksponencijalno opada s udaljenošću od površine. Udaljenost na kojoj je preostali intenzitet e^{-1} svoje početne vrijednosti, naziva se dubina prodiranja, a dana je jednadžbom (13):

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2 \cdot \pi \cdot (n_1^2 \sin^2 \alpha - n_2^2)^{1/2}} \quad (13)$$

gdje je λ_0 valna duljina svjetlosti u vakuumu. Dubina prodiranja kratkotrajnog vala obično je reda valne duljine svjetlosti. Na temelju dubine prodiranja može se izračunati efektivna duljina puta, koja je analogna duljini puta korištenog u Lambert-Beer-ovom zakonu [67].

Krutine se općenito najbolje analiziraju na ATR-u s jednom refleksijom; dijamant je preferirani izbor za većinu primjena zbog njegove robusnosti i trajnosti. Nakon što je kristalno područje očišćeno i pozadina prikupljena, kruti materijal se postavlja na malo kristalno područje. Idealni rezultati postižu se stavljanjem uzorka dovoljnog da pokrije područje kristala. Visina uzorka ne smije biti veća od nekoliko milimetara. Nakon što je krutina postavljena na područje kristala, pritisnu ruku treba postaviti iznad područja kristala/uzorka. Na uzorak se primjenjuje sila koja ga gura na površinu dijamanta.

Za analizu tekućina, nakon što je kristal očišćen i prikupljena infracrvena pozadina, tekućina se jednostavno izlije na kristal. Cijeli kristal mora biti pokriven ako se provodi kvantitativna ili

kvalitativna analiza. Kristal je uvučen u metalnu ploču kako bi zadržao uzorak. Paste i drugi polučvrsti uzorci lako se mjere nanošenjem na kristal [63].

2.5.1.3. IR spektroskopija refleksije

Ovom tehnikom detektira se IR svjetlo koje se reflektira od površine uzorka umjesto IR svjetla koje prolazi kroz uzorak. To čini refleksijsku IR spektroskopiju korisnom za ispitivanje krutih uzoraka koje je teško ili nemoguće analizirati transmisijom ili ATR-om. Postoje razni načini za izvođenje refleksijske IR spektroskopije ovisno o uzorku koji se analizira.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

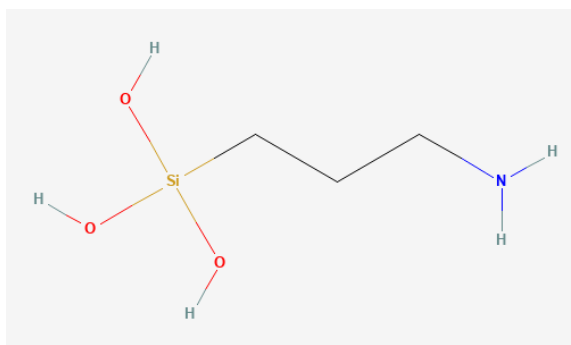
- *Amorfna pirogena silika – Aerosil[®] 200, Degussa AG, Njemačka*
- *3-aminopropilsilantriol (APST), ABCR, Njemačka*
- *3-aminopropiltrietskisilan (APTS), ABCR, Njemačka*
- *3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPS) – Geniosil GF 31, Wacker Chemie AG, Njemačka*
- *3-glicidoksipropiltrimetoksisilan (GPTMS), TCI, Japan*
- *1,1,1,3,3,3-heksametildisilazan (HMDS), TCI, Japan*
- *Aerosil[®] R 711, Evonik Industries AG, Njemačka*

3.1.1. AEROSIL[®] 200

Aerosil[®] 200 je hidrofilni silicijev dioksid velike specifične površine od 200 m²/g [68] [69]. Zbog svojstava poput kontrole reologije tekućih sustava, veziva i polimera, poboljšanja slobodnog protoka i svojstava protiv zgrudnjavanja praha, koristi se kao sredstvo protiv taloženja, zgušnjavanja i protiv propadanja u bojama i premazima, nezasićenim poliesterskim smolama, laminiranim smolama i gel premazima, HCR- i RTV 2K silikonskoj gumi, ljepilima i brtvilima, bojama za ispis, kabelskim smjesama i gelovima, zaštiti bilja, hrani i kozmetici [68].

3.1.2. 3-aminopropilsilantriol (APST)

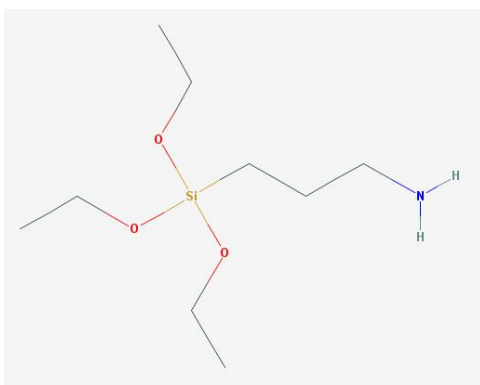
3-aminopropilsilantriol (Slika 19.) je amino-funkcionalni silanski spoj koji sadrži atom silicija, hidroksilnu skupinu i amino skupinu. Ima sposobnost stvaranja jakih, kovalentnih veza sa širokim rasponom organskih i anorganskih supstrata, što ga čini svestranim sredstvom za spajanje. Koristi se u raznim primjenama, uključujući površinske modifikacije, promociju adhezije i katalize u raznim industrijama, a pokazalo se da posjeduje i različita biološka svojstva, uključujući antimikrobnu aktivnost [70].



Slika 19. Strukturna formula 3-aminopropilsilantriola [71].

3.1.3. 3-aminopropiltrioksisilan (APTS)

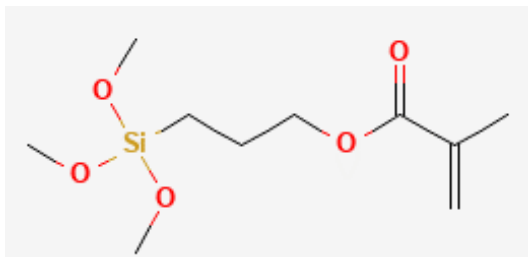
3-aminopropiltrioksisilan (Slika 20.) je silan sa amino terminalnom skupinom. Često se koristi u procesu silanizacije, funkcionalizacije površina s molekulama alkoksisilana. Također se može koristiti za kovalentno pričvršćivanje organskih filmova na metalne okside kao što su oni silicija i titana, što APTS čini posebno atraktivnim za biotehnoške svrhe kao što su DNA mikronizovi, proteinski nizovi i sol-gelovi. APTS može formirati kovalentno vezan samoorganizirani monosloj (SAM) na širokom spektru supstrata, uključujući supstrate silicijevog oksida s hidroksilnim završetkom [72]. Koristi se kao kemikalija za ljepila i brtvila, aditive za boje i aditive za premaze. Nadalje, koristi se kao sililacijski reagens za premazivanje staklenih i silicijevih površina te za umrežavanje i imobilizaciju proteina i drugih molekula. Tvori aminopropilni derivat stakla, adsorbent za afinitetnu kromatografiju. Koristi se za pripremu pozitivno nabijenih stakalca prikladnih za korištenje s različitim imunohistokemijskim i in situ hibridizacijskim postupcima [73].



Slika 20. Struktura 3-aminopropiltrioksisilana [74].

3.1.4. 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPS)

3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (Slika 21.) je alkoksisilan s metakrilnom organofunkcionalnom skupinom. To je bistra, bezbojna, osjetljiva na svjetlost i toplinu tekućina karakterističnog slatkog mirisa. Kao bifunkcionalna, organski nezasićena molekula, može se ugraditi u organske polimere. Primjena kao sredstvo za spajanje u plastici ojačanoj staklenim vlaknima ili modificiranoj punilom poboljšava disperzibilnost punila dok smanjuje tendenciju taloženja punila. Također rezultira velikim smanjenjem viskoznosti taline smola za lijevanje, kao i značajnim poboljšanjem mehaničkih svojstava plastike ojačane staklenim vlaknima ili plastike punjene mineralima. Osim toga, korištenje MPS-a u ovim materijalima dovodi do značajnog povećanja otpornosti na vlagu (paru), kao i veće otpornosti na kiseline i baze. Koristi se kao komonomer u polimerima, proizvodi veziva koja pokazuju znatno poboljšanu otpornost na mokro ribanje, abraziju i ogrebotine zahvaljujući umrežavanju i snažnom prijanjanju na podlogu. Kao komponenta ljepila i brtvila otvrdnjavajućih slobodnim radikalima, MPS dovodi do poboljšanih mehaničkih svojstava i poboljšanog prijanjanja na podlogu [75].

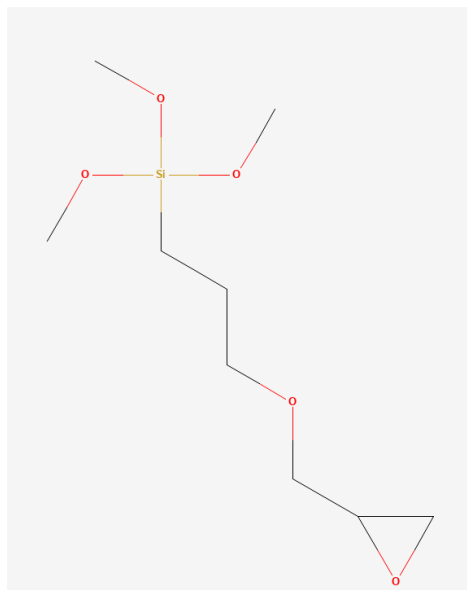


Slika 21. Struktura 3-metakriloksipropiltrimetoksisilana [76].

3.1.5. 3-glicidoksipropiltrimetoksisilan (GPTMS)

3-glicidoksipropiltrimetoksisilan (Slika 22.) je epoksi-funkcionalni silan, bistra je, svijetla tekućina. Može se koristiti kao sredstvo za spajanje u polisulfidnim i poliuretanskim brtvilima, u duroplastima i termoplastima punjenim mineralima ili ojačanim staklom, te u vezivima za staklo. Posebno se koristi kao aditiv za poboljšanje prijanjanja u sustavima na bazi vode, npr. za poboljšanje prijanjanja brtvila od akrilnog lateksa. Uglavnom se koristi u nezasićenim poliesterskim kompozitima za poboljšanje mehaničkih svojstava, električnih svojstava i svojstava prijenosa svjetlosti kompozita, posebno za poboljšanje njihove izvedbe u mokrom okruženju. Koristi se za kopolimerizaciju s monomerima kao što su vinil acetat i akrilna kiselina ili metakrilna

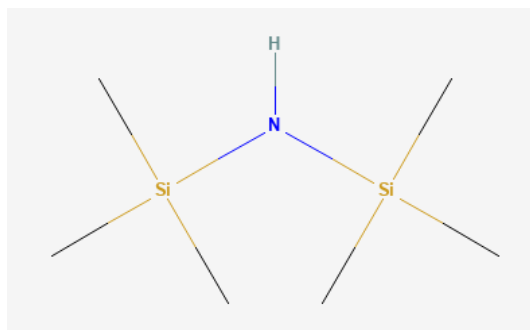
kiselina, kako bi se formirali polimeri koji se naširoko koriste u premazima, ljepilima i brtvilima, pružajući izvrsno prianjanje i trajnost [77] [78].



Slika 22. Strukturna formula 3-glicidoksipropiltrimetoksisilana [79].

3.1.6. Heksametildisilazan (HMDS)

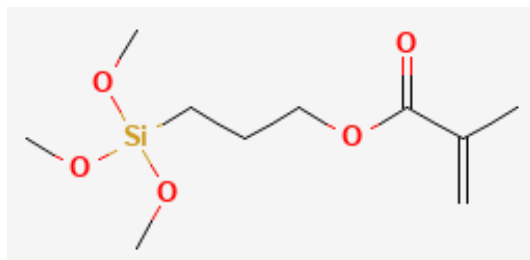
1, 1, 1, 3, 3, 3-heksametilidisilazan (Slika 23.) važan je organosilikonski spoj, bezbojna i prozirna tekućina. Može biti otrovan ako se proguta. Nadražuje kožu i oči te može emitirati vrlo otrovne pare dušikovog oksida kada se zagrijava do raspadanja. Koristi se za proizvodnju drugih kemikalija. Lako hidrolizira, oslobađa NH_3 , stvara heksametilidisilil eter. U prisutnosti katalizatora, reagira s alkoholom ili fenolom i proizvodi trimetilalkoksisilan ili trimetilariloksi silan. Reagira s bezvodnim klorovodikom pri čemu se oslobađa NH_3 ili NH_4Cl i proizvodi trimetilklorosilan. U kemiji organosilazana, heksametilidisilazan se može koristiti za izmjenu klora s monomerima klorosilana da bi se dobio polisilazan. Koristi se u proizvodnji gume i lijekova, kao osnovno silanizirano zaštitno sredstvo, anorgansko sredstvo za obradu punila, kao otapalo u organskoj sintezi i organometalnoj kemiji, a često i kao promotor prianjanja za fotorezist u fotolitografiji [80], [81].



Slika 23. Strukturna formula 1, 1, 1, 3, 3, 3 - heksametildisilazana [80].

3.1.7. AEROSIL® R 711

Aerosil® R 711 je hidrofobni silicij dioksid na bazi Aerosila 200 naknadno obrađen s metakril silanom (3-metakriloksipropiltrimetoksisilan) (Slika 24.) kako bi se smanjio polaritet i omogućila jača interakcija sa segmentima polimera – kako fizički (površinska hidrofobizacija), tako i kemijski (cijepljenje polimera). Djeluje kao sredstvo za spajanje između anorganske i organske faze. Metakrilne funkcije prisutne na površini silikata mogu se kopolimerizirati s monomerom što dovodi do stvaranja kovalentnih veza između modificiranog silicij dioksida i polimera, koji inhibira makroskopsko razdvajanje faza između punila i polimerne matrice [82].



Slika 24. Struktura 3-metakriloksipropiltrimetoksisilana [83].

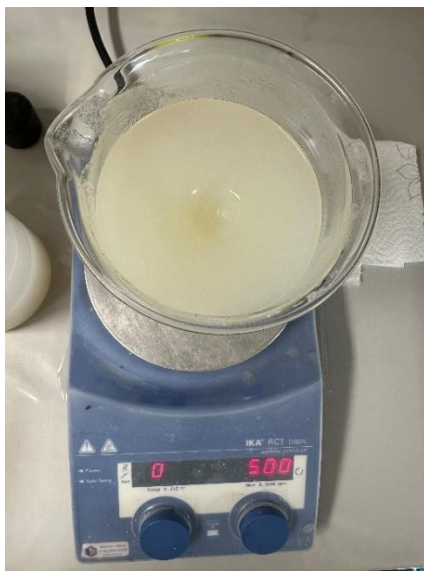
Ima svojstva učinkovite kontrole reologije složenih tekućih sustava, poboljšanja otpornosti na ogrebotine i oštećenja sustava boja i premaza (npr. UV stvrdnjavanje) i tiskarskih boja te poboljšanja mehaničkih svojstava poput tvrdoće kompozitnih formulacija i plastike. Primjenjuje se u sustavima boja i premaza, plastike i elastomera te stomatoloških kompozita [78, 79].

3.2. Postupak priprave

3.2.1. Modifikacija punila

Modifikacija silikatnog punila provedena je postupkom silaniranja taloženjem iz etanola, jednim od najjednostavnijih načina priprave silanima modificiranih površina.

U 500 ml smjese 20:1 etanola i vode zamiješano je 10 ml silana uz intenzivno miješanje na magnetskoj miješalici u vremenu od 5 minuta. Zatim je dodano 15 g silike uz intenzivno miješanje na magnetskoj miješalici u trajanju od 2 sata (Slika 25.).



Slika 25. Postupak pripreme uzoraka, miješanje na magnetskoj miješalici.

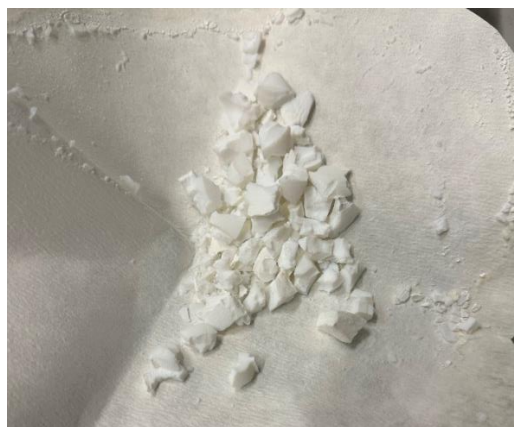
3.2.2. Filtriranje

Nakon miješanja, otopina je profiltrirana (Slika 26.). Nakon filtriranja punilo je sušeno pri 110 °C u vremenu od 2 sata te ostavljeno na zraku 7 dana.

Slika 27. prikazuje izgled uzoraka nakon sušenja. Pripremljeno punilo usitnjeno je u tarioniku (Slika 28.).



Slika 26. Modifikacija punila, filtriranje.



Slika 27. Izgled uzorka modificiranog GPTMS-om nakon sušenja.



Slika 28. Modifikacija punila, usitnjavanje.

3.2.3. Tabletiranje

Za dobivanje kompaktnog uzorka ravne površine, koja je nužna za analizu kontaktnog kuta, iz praškastog uzorka napravljene su pastile. Postupak tabletiranja bio je poprilično zahtjevan jer su se pastile mrvile zbog slabih kohezijskih sila unutar modificiranog punila. Stoga je bilo potrebno optimizirati parametre procesa (silu pritiska i vrijeme zadržavanja u preši) kako bi se postigli željeni rezultati. Pastile promjera 22 mm su pripravljene pri tlaku od 10 t tijekom 2 minute. Slika 29. prikazuje prešu korištenu u ovom postupku, a Slika 30. gotove pastile uzoraka.



Slika 29. Preša i kalup za tabletiranje.

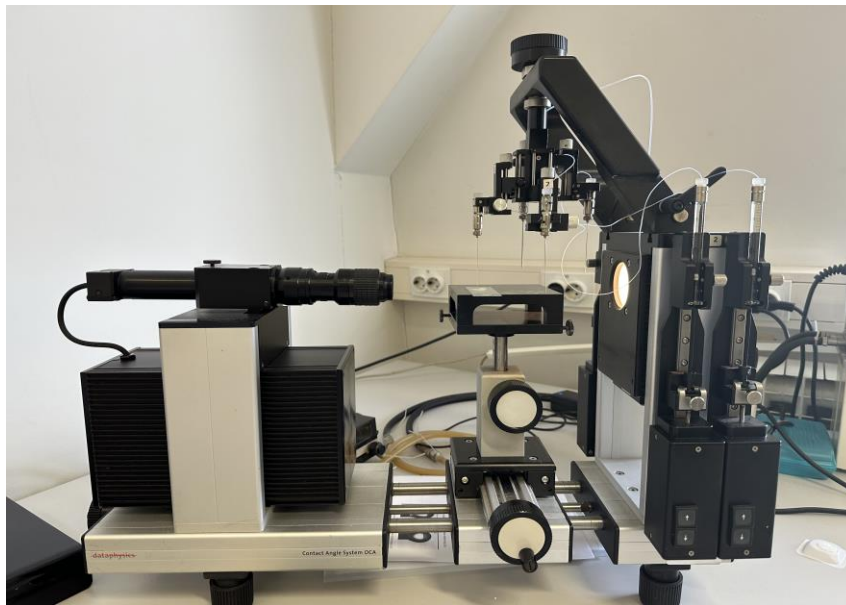


Slika 30. Dobiveni uzorci, pastile.

3.3. Eksperimentalne tehnike i instrumenti

3.3.1. Mjerenje kontaktnoga kuta

Površinske karakteristike punila te punila obrađenog silanima određene su mjerenjem kontaktnog kuta na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH (Slika 31.).



Slika 31. Goniometar, DataPhysics OCA 20.

Za određivanje kontaktnog kuta primijenjene su testne kapljevine poznatih vrijednosti slobodne energije površine: voda, formamid i dijodometan čije su vrijednosti komponenta slobodne energije površine kapljevina prikazane u Tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti komponenta slobodne energije površine testnih kapljevina prema Owens Wendt i Wu-ovom modelu.

Testna kapljevina	Slobodna energija površine / (mJ/m ²)		
	γ	γ^d	γ^p
voda	21,8	51,0	72,8
formamid	39,0	19,0	58,0
dijodometan	50,8	0,0	50,8

Mjerenja su provedena na uzorcima u obliku pastila. Volumen kapi iznosio je 1 μ L, a vrijednost kontaktnog kuta za pojedinu testnu kapljevину dobivena je na osnovi 5 mjerenja.

Slobodna energija površine ispitivanih uzoraka proračunata je pomoću računalnog programa SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmsH, 2001), primjenom modela geometrijske sredine (Owens-Wendt [84]) i modela harmonijske sredine (Wu [84]).

3.3.2. Toplinska svojstva

3.3.2.1. DSC

Staklasti prijelaz (promjena toplinskog kapaciteta) amorfni polimera registrira se kao pad na termogramu, a kao temperatura staklastog prijelaza uzima se obično točka infleksije krivulje. Neizotermna DSC mjerenja provedena su na uređaju Mettler Toledo DSC 823e (Slika 32.). Mjerenja su provedena na uzorcima mase ~10 mg u zatvorenim aluminijskim posudicama s probušenim poklopcem, u inertoj struji N₂ (60 cm³/min) uz hlađenje hladnjakom (*Intracooler*).

Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja, prema slijedećoj metodi:

Zagrijavanje uzoraka od 25 do 105 °C, brzinom od 10 °C/min, uz protok N₂ 60 cm³/min (1. ciklus zagrijavanja); zatim zadržavanje na 105 °C, 3 min (izotermno), N₂ 60 cm³/min; hlađenje od 105 do (-90) °C, 10 °C/min, N₂ 60 cm³/min (ciklus hlađenja); na (-90) °C uzorci su stajali 3 min (izotermno), N₂ 60 cm³/min te je slijedilo zagrijavanje od (-90) do 250 °C, 10 °C/min, N₂ 60 cm³/min (2. ciklus zagrijavanja).

Prvi ciklus proveden je kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzorka i oslobodila zaostala voda. Iz termograma dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja određene su vrijednosti temperatura staklastog prijelaza, T_g .



Slika 32. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823e.

3.3.2.2. TGA

Toplinska postojanost silanima modificiranog punila određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500 (Slika 33.). Uzorci mase ~10 mg zagrijavani su u otvorenim Pt lončićima u inertnoj atmosferi N₂ protoka 60 cm³/min u temperaturnom području od 25 do 900 °C, pri brzini zagrijavanja od 10 °C /min.

Iz dobivenih krivulja određene su temperature početka ($T_{poč}$) i kraja (T_{kraj}) razgradnje, ostatak na 900 °C, temperature na kojima je zabilježen gubitak početne mase od 5 % (T_5), te temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) koje su očitane iz maksimuma DTG krivulja.



Slika 33. Termogravimetar TA Instruments Q500.

3.3.3. FTIR – ATR

Za detekciju, analizu i kvantitativnu informaciju o prisutnim funkcionalnim skupinama u punilu nakon modifikacije silanima korištena je FTIR-ATR spektroskopija. Na Slici 34. prikazan je FTIR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer, pomoću kojega su snimljeni spektri čistog punila, čistih silana te punila nakon modifikacije pojedinim silanom. Spektri su snimljeni pri rezoluciji od 4 cm^{-1} u području valnih duljina od $650\text{ do }4000\text{ cm}^{-1}$.



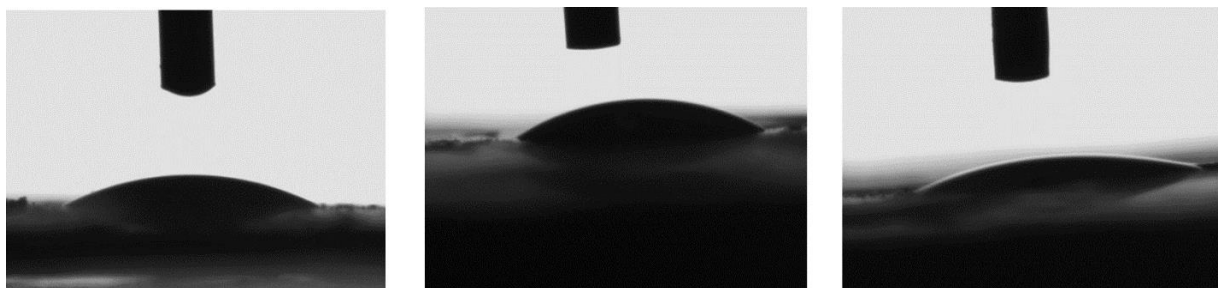
Slika 34. FTIR-ATR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer.

4. REZULTATI I RASPRAVA

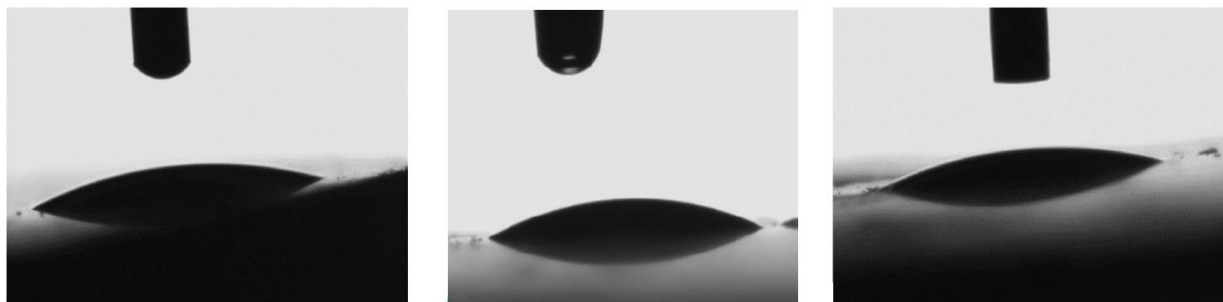
4.1. Fenomeni adhezije

4.1.1. Analiza kontaktnoga kuta

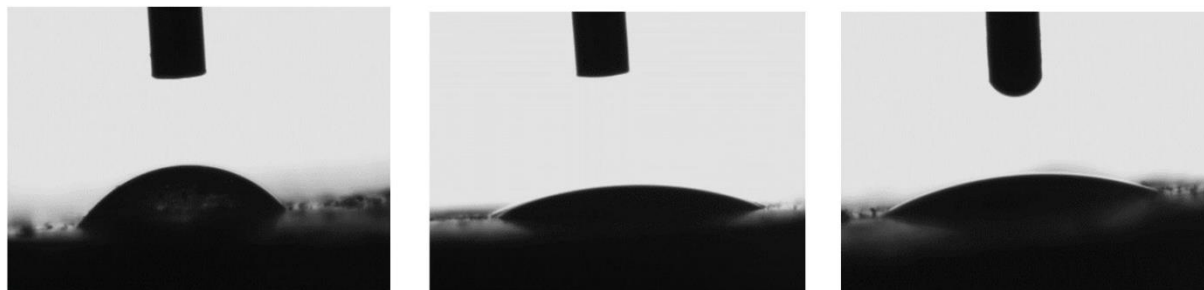
Analiza kontaktnog kuta provedena je na pastilama amorfno SiO_2 , industrijski obrađenom R 711 i silanima (APTS, APST i MPS, HMDS, GPTMS) modificiranom amorfno SiO_2 (Slike 35. – 37.), u laboratorijskim uvjetima s tri testne kapljicine poznatih vrijednosti slobodne energije površine: vodom, formamidom i dijodometanom.



Slika 35. Kapljice testnih kapljevina (s lijeva na desno: voda, formamid, dijodometan) na tabletama punila APTS-om modificiranog amorfno SiO_2 .



Slika 36. Kapljice testnih kapljevina (s lijeva na desno: voda, formamid, dijodometan) na tabletama punila APST-om modificiranog amorfno SiO_2 .



Slika 37. Kapljice testnih kapljevina (s lijeva na desno: voda, formamid, dijodometan) na tabletama punila MPS-om modificiranog amorfnog SiO₂.

Tablica 3. Vrijednosti kontaktnih kutova na pastilama čistog amorfnog SiO₂ i silanima modificiranog amorfnog SiO₂, dobivene mjerenjem s različitim testnim kapljevinama (voda, formamid, dijodometan).

Uzorak	Kontaktни kut $\theta / ^\circ$		
	Voda	Formamid	Dijodometan
SiO ₂	8,4 ± 1,3	24,0 ± 1,9	22,9 ± 1,5
SiO ₂ + APTS	24,0 ± 2,0	27,3 ± 2,7	21,1 ± 2,8
SiO ₂ + APST	22,6 ± 0,8	28,4 ± 1,7	15,3 ± 2,1
SiO ₂ + MPS	50,9 ± 2,4	23,7 ± 1,1	25,1 ± 1,3
SiO ₂ + GPTMS	33,5 ± 2,9	20,9 ± 1,9	20,04 ± 1,7
SiO ₂ + HMDS	41,0 ± 1,9	19,7 ± 1,3	37,9 ± 2,8
R 711	31,7 ± 0,9	27,1 ± 1,9	27,6 ± 2,4

Prema eksperimentalno dobivenim vrijednostima (Tablica 3.) svi uzorci sa svim testnim kapljevinama tvore kutove manje od 90°, što znači da su sve površine močive s vodom, formamidom i dijodometanom.

Najniža vrijednost kontaktnog kuta je u slučaju neobrađenog SiO₂ i vode te je to posljedica polarne, hidrofilne prirode SiO₂. Silicijev dioksid je po prirodi hidrofilan zbog prisutnosti hidroksilnih skupina (-OH) koje su vezane na površinu čestica silicijevog dioksida. Struktura silicijevog dioksida je gusta, a hidroksilne skupine ga također čine visoko disperzibilnim u vodi zbog njegove

sposobnosti upijanja vode [85]. Poznato je da su hidroksili hidrofilni budući da je kisik u molekuli visoko elektronegativan što ovu funkcionalnost čini polarnom i stoga privlači molekule vode [38].

Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom rastu (porast hidrofobnosti i smanjenje polarne komponente slobodne energije površine) prema sljedećem redoslijedu: silicijev dioksid obrađen APST-om, APTS-om, R 711, silicijev dioksid obrađen GPTMS-om, HMDS-om, a najveću vrijednost kontaktnog kuta s vodom postiže se u slučaju obrade silicijevog dioksida sa MPS-om.

Kontaktni kut s dijodometanom, koji odgovara disperzivnoj komponenti površinske slobodne energije, smanjuje se prema nizu: SiO₂ + HMDS, SiO₂ + R 711, SiO₂ + MPS, SiO₂, SiO₂ + APTS, SiO₂ + GPTMS, SiO₂ + APST.

4.1.2. Površinska energija

Iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti kontaktnih kutova prikazanih u Tablici 3. izračunate su vrijednosti disperzijske i polarne komponente slobodne površinske energije površine prema modelu geometrijske sredine (Owens-Wendt [84]) te modelu harmonijske sredine (Wu [84]) i prikazane su u Tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti slobodne energije površine uzoraka čistog SiO₂ punila te silanima modificiranog punila.

Uzorak	Owens Wendt Slobodna energija površine / mJ m ⁻²			Wu Slobodna energija površine / mJ m ⁻²		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
SiO₂	37,88	32,90	70,78	38,36	35,46	73,82
SiO₂ + APTS	39,00	28,27	67,27	39,01	31,26	70,27
SiO₂ + APST	39,77	28,09	67,86	39,69	31,22	70,91
SiO₂ + MPS	43,24	15,17	58,41	41,80	20,01	61,81
SiO₂ + GPTMS	41,41	23,86	65,27	40,84	27,63	68,47
SiO₂ + HMDS	37,53	23,04	60,57	37,30	26,37	63,67
R 711	38,36	25,94	64,29	38,27	28,99	67,26

Smanjenja vrijednosti polarne komponente prate niz povećanja kontaktnog kuta s vodom: SiO₂, SiO₂ + APTS, SiO₂ + APST, R 711, SiO₂ + GPTMS, SiO₂ + HMDS, SiO₂ + MPS. Dakle, najbolja močivost površine je u slučaju neobrađenog SiO₂, čija je vrijednost polarne komponente najveća, zatim slijedi SiO₂ modificiran APTS-om, a najveća hidrofobizacija postignuta je u slučaju modifikacije SiO₂ MPS-om.

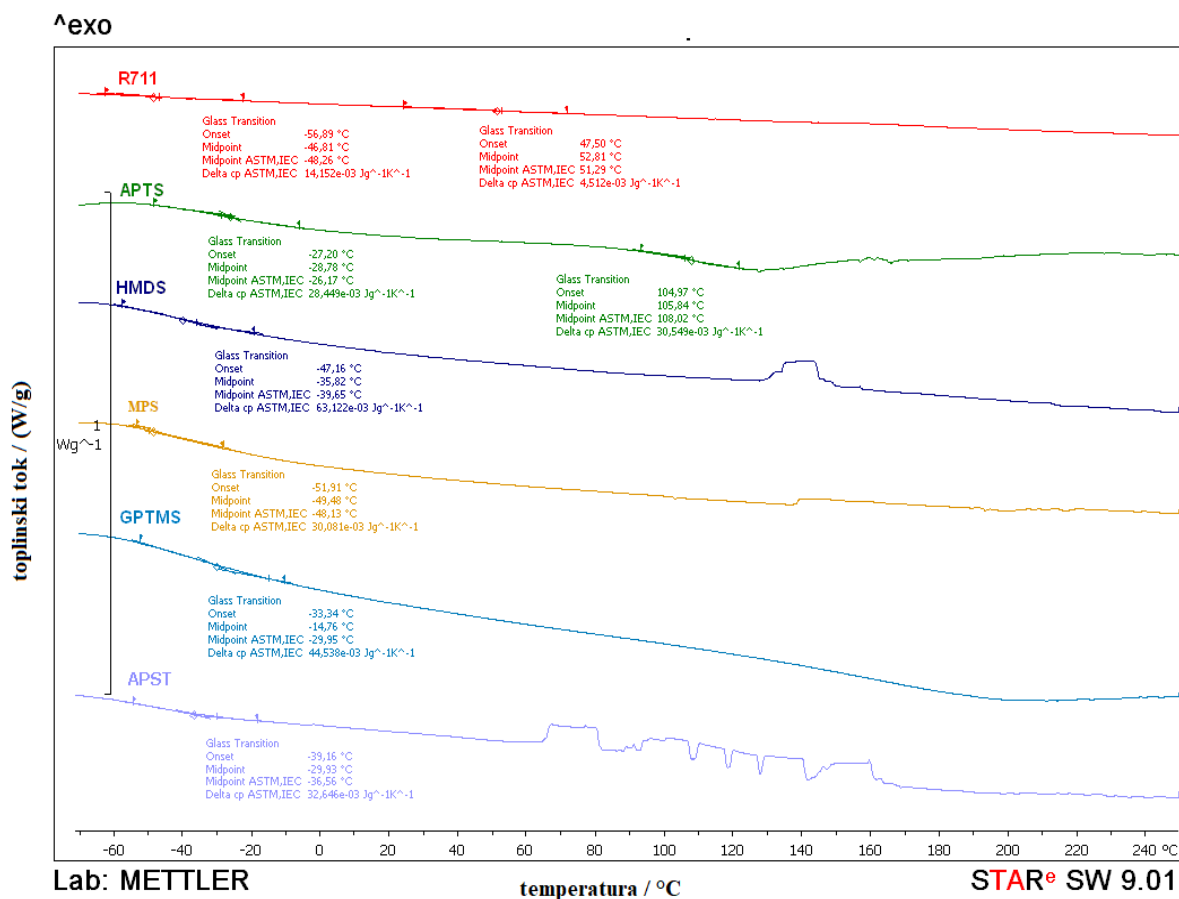
Vrijednosti slobodnih površinskih energija uzoraka pokazuju trend povećanja vrijednosti disperzne komponente prema nizu: SiO₂ + HMDS, SiO₂, R 711, SiO₂ + APTS, SiO₂ + APST, SiO₂ + GPTMS, SiO₂ + MPS prema Owens-Wendt i Wu modelu.

Vrijednosti slobodne površinske energije smanjuju se također prema sličnom redoslijedu: SiO₂, SiO₂ + APST, SiO₂ + APTS, SiO₂ + GPTMS, R 711, SiO₂ + HMDS, SiO₂ + MPS. Visoke vrijednosti slobodne energije površine neobrađenog SiO₂ punila prema Owens-Wendt-ovom i Wu-ovom modelu potvrđuju aktivnost i laku močivost neobrađenog silika punila. Obradom punila snižava se polarna komponenta i ukupna slobodna energija površine.

Vrijednosti slobodne energije površine punila proračunate Wu-ovim modelom, koji je češće u uporabi kod proračuna slobodne energije površine nisko energijskih sustava, kao što su polimeri, općenito su više u odnosu na vrijednosti dobivene Owens-Wendt-ovim modelom. Rezultati određivanja slobodne energije površine potvrđuju da su obradom silikatnih punila silanima promijenjena svojstva površine.

4.2. Toplinska svojstva

4.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija



Slika 38. Usporedne DSC krivulje modificiranog punila.

 Tablica 5. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza (T_g) i skoka toplinskog kapaciteta pri staklastom prijelazu (Δc_p) očitanih iz DSC termograma.

uzorak	T_g / °C	$\Delta c_{p,1}$ / J g ⁻¹ K ⁻¹	T_2 / °C	$\Delta c_{p,2}$ / J g ⁻¹ K ⁻¹
SiO ₂ + APTS	-26,17	0,0284	108,0	0,0305
SiO ₂ + APST	-36,56	0,0326	-	-
SiO ₂ + MPS	-48,13	0,0301	-	-
SiO ₂ + GPTMS	-29,95	0,0445	-	-
SiO ₂ + HMDS	-39,65	0,0631	-	-
R 711	-48,26	0,0141	51,29	0,0045

Punilo Aerosil 200 prema izvorima [86], [87] i [88] nije pokazalo nikakve mjerljive endotermne ili egzotermne vrhove. Takvo toplinsko ponašanje je očekivano za ovaj materijal zbog amorfne prirode aerosila i nekristalne strukture nepravilnog poretka molekula.

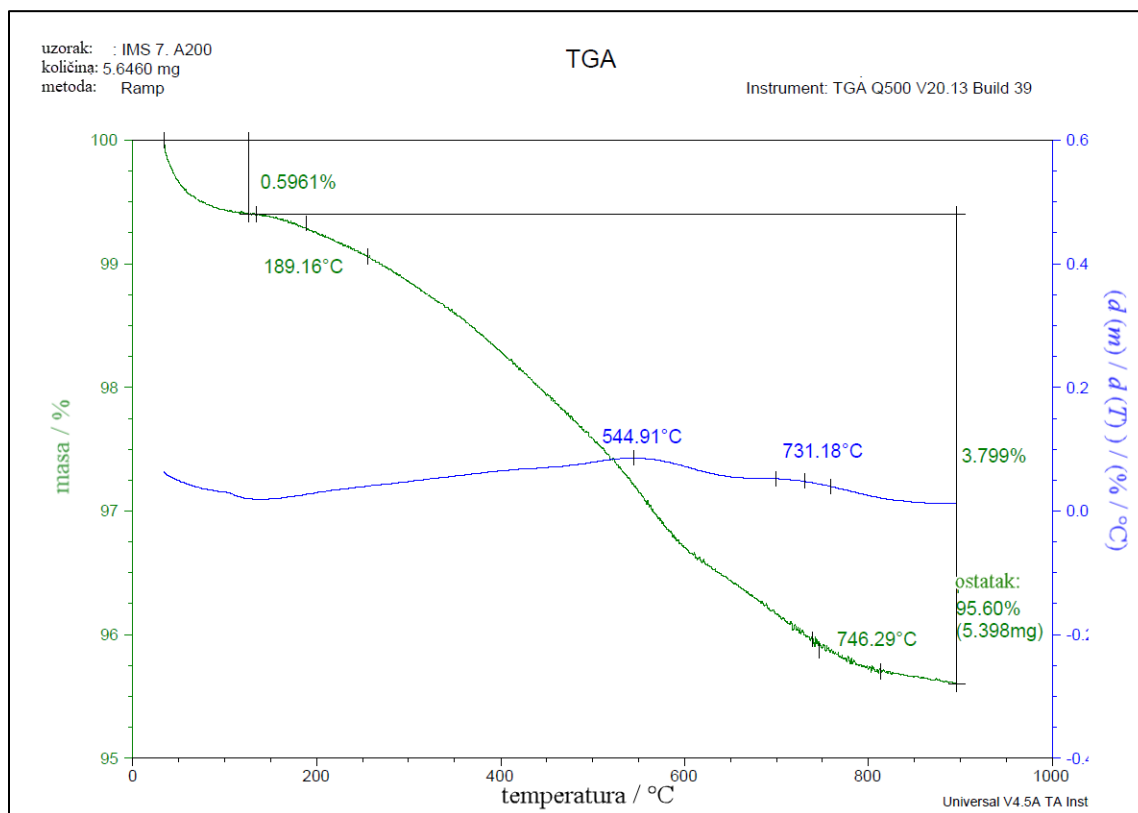
Prema eksperimentalnim rezultatima diferencijalne pretražne kalorimetrije iz drugog ciklusa zagrijavanja (Slika 38. i Tablica 5.) za uzorke modificiranog silikatnog punila, može se zaključiti kako su uzorci amorfni te da je do modifikacije došlo i kako dodatak silana ima utjecaj na toplinska svojstva punila. Staklišta svih uzoraka manja su od $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$, uz pojavu i drugog endotermnog vrha kod punila modificiranog sa APTS ($108\text{ }^{\circ}\text{C}$) te R 711 ($51,29\text{ }^{\circ}\text{C}$). Prema [88] taj drugi vrh mogao bi se pripisati isparavanju zaostale vode.

4.2.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza silikatnog punila A 200 i istog punila modificiranog silanima (APST, APTS, MPS, GPTMS, HMDS) te industrijski pripremljenog R 711 provedena je u struji dušika kako bi se utvrdio utjecaj silana na toplinska svojstva punila.

Na slikama 39. – 45. prikazane su TG i DTG krivulje dobivene termogravimetrijskom analizom. U Tablici 6. prikazane su vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja. Iz TG krivulja očitane su temperature početka i ostatak nakon razgradnje, a iz DTG krivulja maksimalna brzina razgradnje.

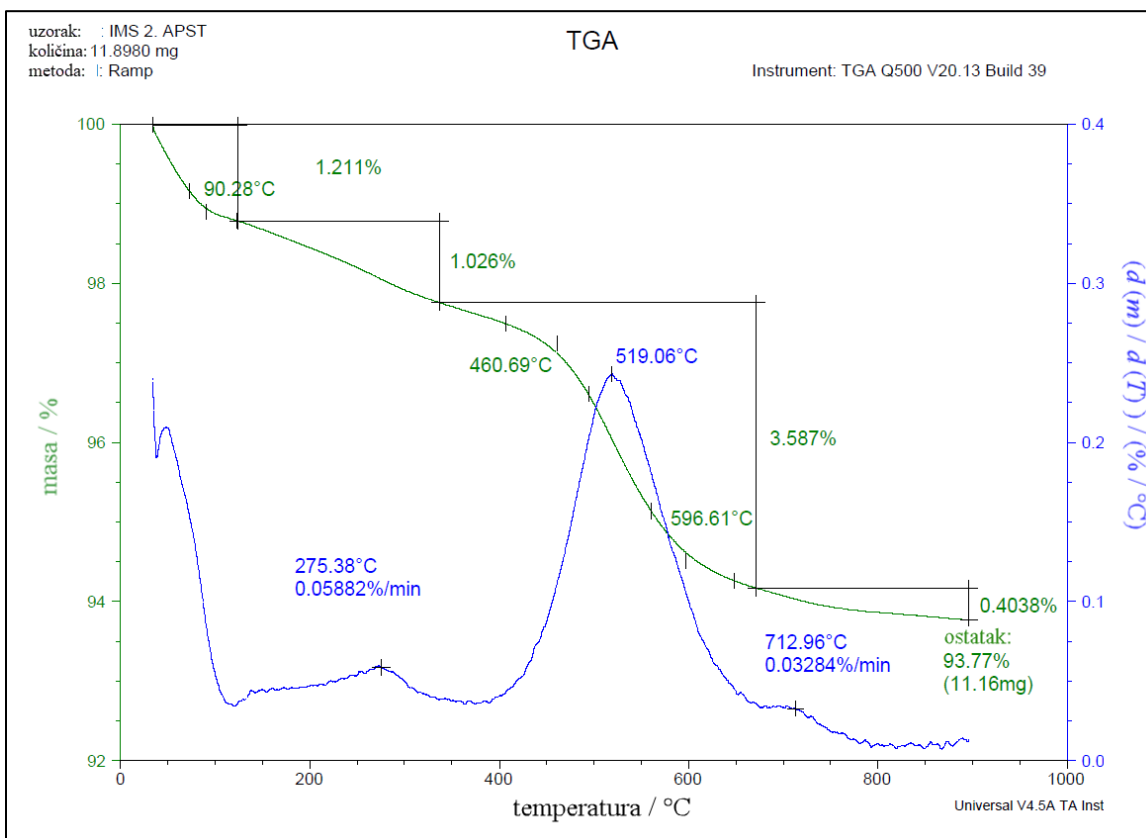
4.2.2.1. A 200



Slika 39. TG i DTG krivulja silikatnog punila Aerosil 200®.

Slika 39. prikazuje TGA analizu hidrofilnog punila Aerosil 200®. Početni gubitak mase od 0,60 % na temperaturama ispod 200 °C pripisuje se isparavanju fizički adsorbirane vode [89]. Najveći gubitak mase (3,80 %) je između 200 °C i 600 °C i povezan je s kondenzacijom silanolnih skupina te stvaranjem siloksanskih veza na površini. Ovaj se proces odvija u dva koraka, prvi između 200 °C i 300 °C odgovara silanolnoj kondenzaciji skupina na površini koje su prethodno bile povezane vodikovim mostovima, a za njihovu kondenzaciju potrebno je manje energije; drugi korak između 500 °C i 600 °C događa se između silanolnih skupina koje nemaju nikakvu vrstu interakcije i zahtijevaju veću energiju za njihovu kondenzaciju [89] [90].

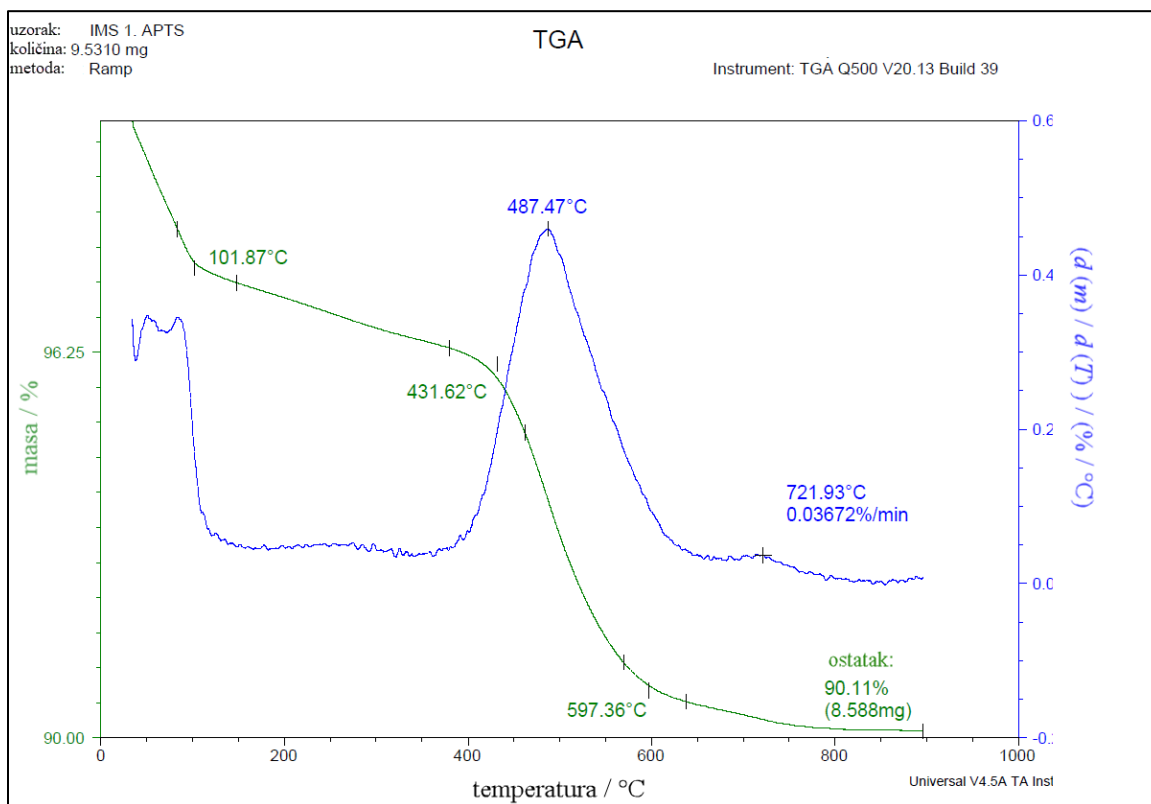
4.2.2.2. Modifikacija sa APST



Slika 40. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog APST-om.

Prva faza gubitka težine (Slika 40.) (1,20 %) do 100 °C nastaje zbog razgradnje apsorbirane vode. Na temperaturi iznad 450 °C dolazi do najvećega gubitka mase (3,59 %) što bi mogla biti posljedica kondenzacije silanola i razgradnje organskih skupina. Preostali gubitak težine od 0,40 % uočen je u posljednjoj fazi; na više od 700 °C, zbog stvaranja siloksanskih veza [91].

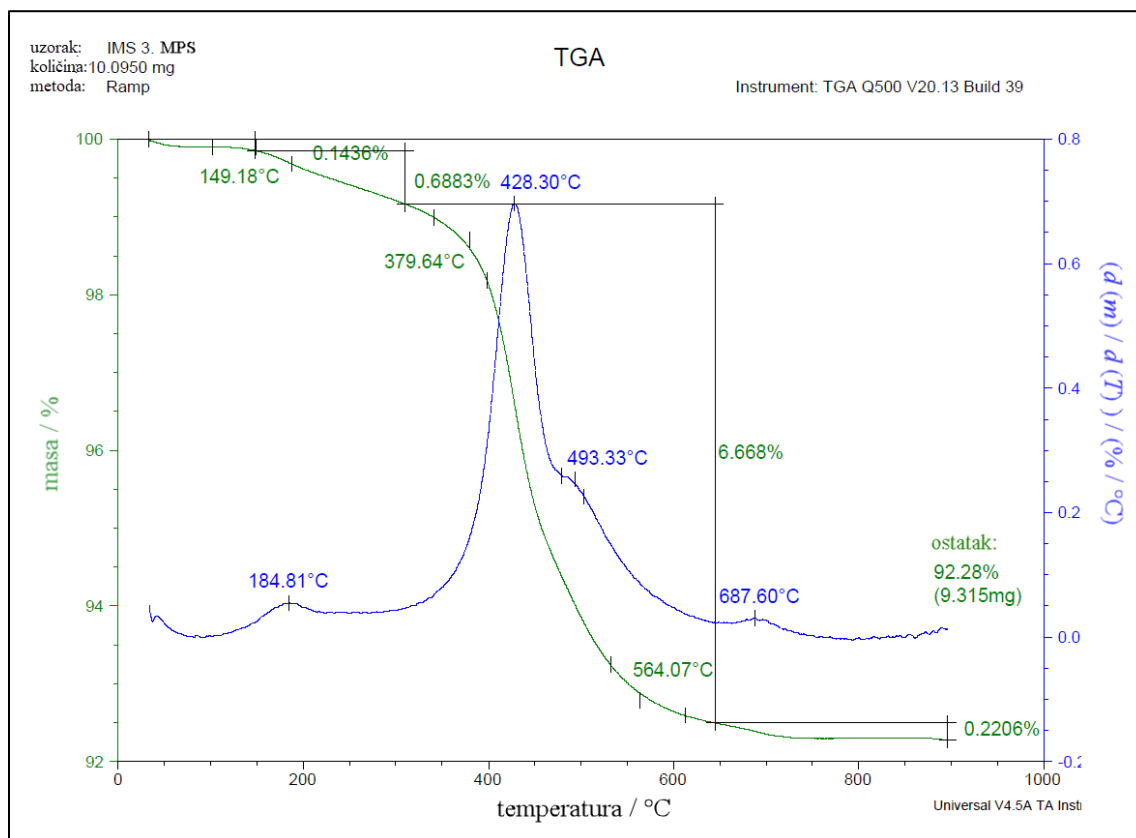
4.2.2.3. Modifikacija sa APTS



Slika 41. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog APTS-om.

Gubitak mase u temperaturnom rasponu od 50 – 180 °C prema Slici 41. iznosi približno 2,80 %, što se pripisuje isparavanju fizički adsorbirane vode. Zatim, gubitak mase od 400 – 500 °C uglavnom je posljedica kondenzacije silanolnih skupina kako bi se dobio siloksan gubitkom molekule vode. Između 600 °C i 950 °C uočen je lagani i konstantan gubitak težine koji se pripisuje preostaloj kondenzaciji silanolnih skupina te razgradnji funkcionalnih skupina [92].

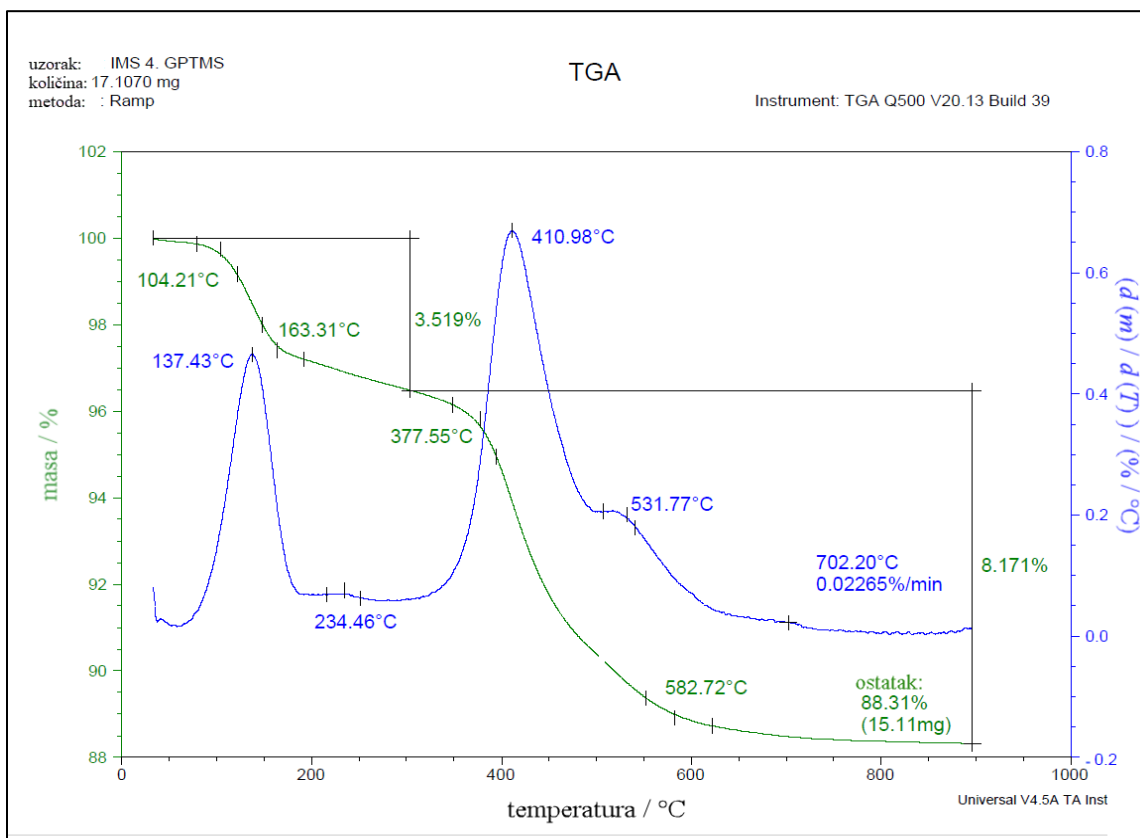
4.2.2.4. Modifikacija sa MPS



Slika 42. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog MPS-om.

Početna razgradnja MPS-om modificiranog punila je također zbog razgradnje vode te kondenzacije silanola. Glavni gubitak mase za MPS-SiO₂ (Slika 42.) događa se iznad 400 °C, što se može pripisati razgradnji organskog dijela na površini silicij dioksida-esterske skupine [93] [94].

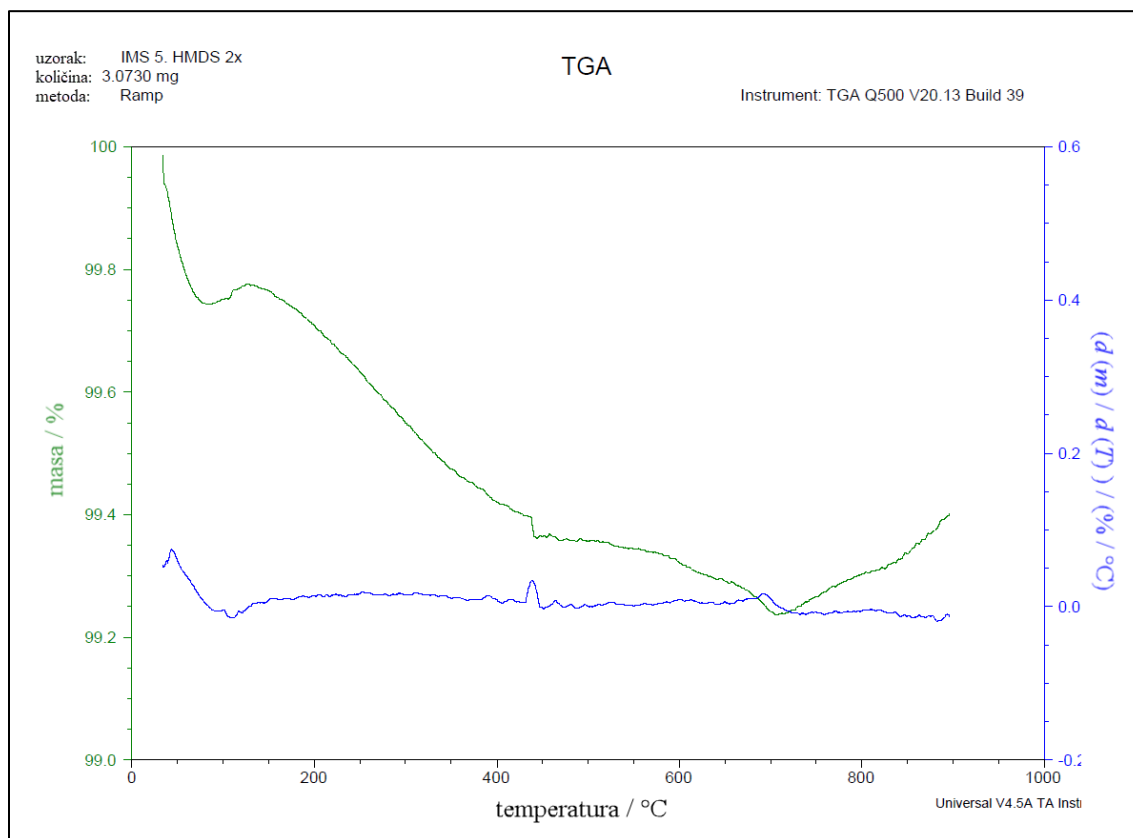
4.2.2.5. Modifikacija sa GPTMS



Slika 43. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog GPTMS-om.

Prva faza razgradnje (Slika 43.) do 200 °C povezana je s gubitkom vode i kondenzacijom. U drugoj fazi razgrađuje se organski dio na površini punila [95].

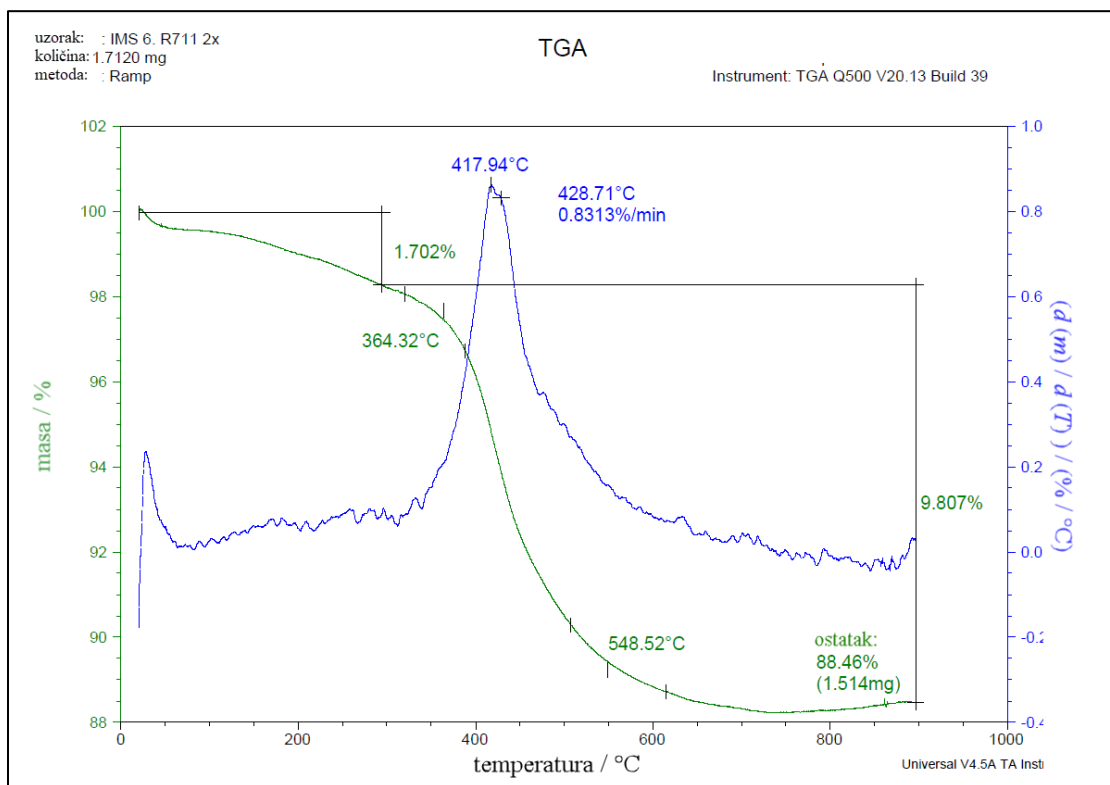
4.2.2.6. Modifikacija sa HMDS



Slika 44. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog HMDS-om.

Slika 44. prikazuje TG i DTG krivulje punila modificiranog HMDS-om. Može se utvrditi da je prvi gubitak težine od 0,25 % ispod 100 °C zbog disocijacije apsorbirane vode, Preostali gubitak težine od 0,50 % dogodio se od 100 °C do 650 °C i to zbog organske faze [96]. Također, postoji mogućnost da je i prije TG analize došlo do određenog gubitka mase (isparavanjem) zbog uočene agresivnosti HMDS-a.

4.2.2.7. R 711



Slika 45. TG i DTG krivulja R 711.

Slika 45. prikazuje gubitak mase R 711. Udio od 1,70 % odnosi se na gubitak vode. Razgradnja esterskih skupina na površini silicijevog dioksida pridonosi većem gubitku mase (9,81 %).

Tablica 6. Vrijednosti očitane iz TG krivulja silikatnog punila i punila modificiranog silanima.

uzorak	$m_{(poč)} / \text{mg}$	$T_5 / ^\circ\text{C}$	ostatak / %
SiO₂	5,6460	-	95,60
SiO₂ + APST	11,8980	596,61	93,77
SiO₂ + APTS	9,5310	431,62	90,11
SiO₂ + MPS	10,0950	428,30	92,28
SiO₂ + GPTMS	17,1070	377,55	88,31
SiO₂ + HMDS	3,0730	-	99,25
R 711	1,7120	417,94	88,46

Tablica 7. Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja silikatnog punila i punila modificiranog silanima.

uzorak	$T_{poč(1)} / ^\circ\text{C}$	$T_{max(1)} / ^\circ\text{C}$	$T_{kraj(1)} / ^\circ\text{C}$	$T_{poč(2)} / ^\circ\text{C}$	$T_{max(2)} / ^\circ\text{C}$	$T_{kraj(2)} / ^\circ\text{C}$
SiO₂	189,16	544,91	746,29	-	-	-
SiO₂ + APST	90,28	275,38	460,69	460,69	519,06	596,61
SiO₂ + APTS	101,87	487,47	597,36	-	-	-
SiO₂ + MPS	149,18	184,81	379,64	379,64	428,30	564,07
SiO₂ + GPTMS	104,21	137,43	163,31	377,55	410,98	582,72
SiO₂ + HMDS	70,00	440,00	580,00	-	-	-
R 711	100,00	-	364,32	364,32	417,94	548,52

Tablica 6. i Tablica 7. pokazuju kako je početni gubitak težine bio do 200 °C za sve proučavane uzorke, zbog gubitka zaostale vode na površini SiO₂. U ovoj fazi, punilo modificirano MPS-om pokazuje puno manji gubitak težine nego ostali uzorci, što ukazuje da površinska modifikacija povećava hidrofobnost površine SiO₂ čestica i sprječava adsorpciju vode i u skladu je sa

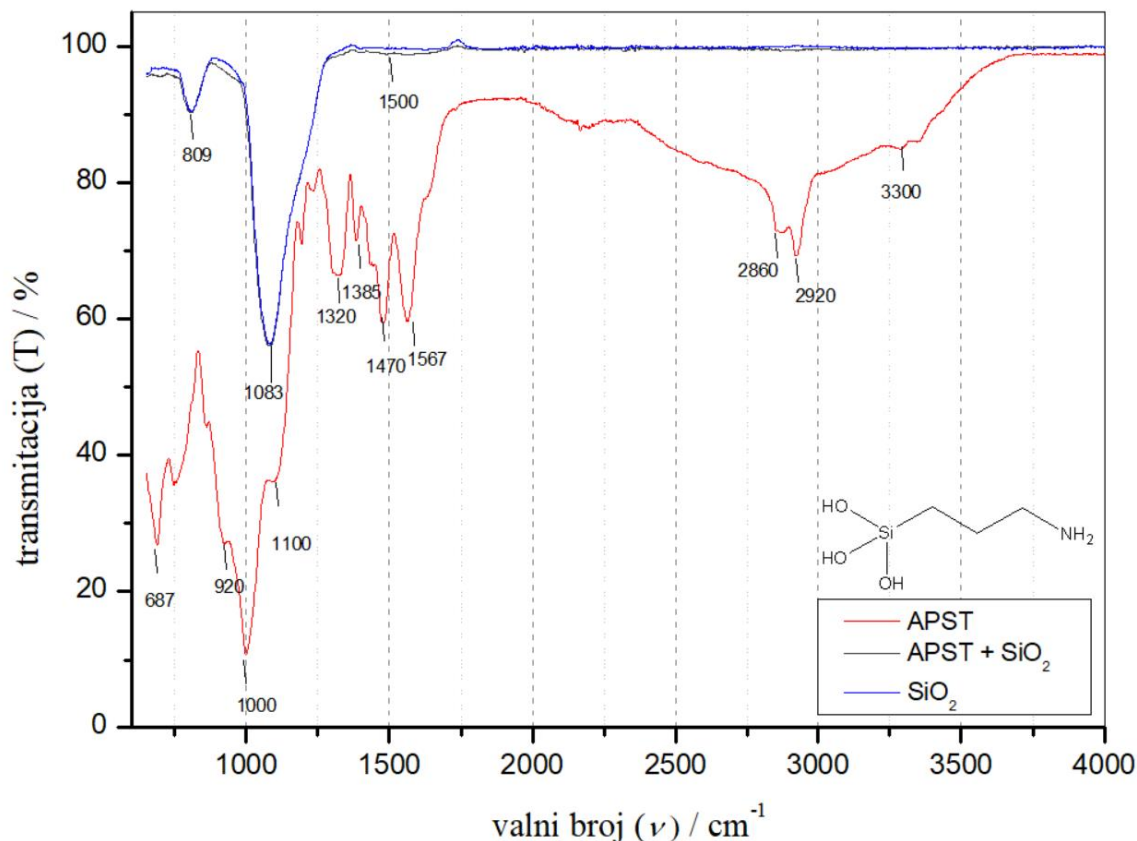
rezultatima mjerenja kontaktnoga kuta. Druga faza odnosila se na toplinsku stabilnost uzoraka protiv razgradnje silanskih skupina na površini, do 600 °C, uz kondenzaciju silanolnih skupina i razgradnju organskih skupina.

Toplinska stabilnost u ovoj analizi izravno je proporcionalna snazi veze između punila i silana. Stoga, u TGA, što je veći postotak gubitka težine, to je manja čvrstoća veze između silana i površina uzoraka. TG krivulje su pokazale da SiO₂ punilo još uvijek ima masene ostatke čak i na 800 °C, što je pokazatelj toplinske stabilnosti. Silanima modificirano punilo ima početak razgradnje pri nižim temperaturama od nemodificiranog uzorka te nešto veći postotak razgradnje mase u odnosu na nemodificirano punilo.

TGA je potvrdila funkcionalizaciju silikatnog punila silanima, no zbog malih udjela silana male su i razlike u gubitku mase u odnosu na SiO₂. SiO₂ nemodificirano punilo pokazuje najveći ostatak mase u usporedbi s modificiranim uzorcima (ako se izuzme modifikacija agresivnim HMDS-om), što ukazuje na uspješnu obradu površine silicij dioksida. Kao toplinski stabilniji modificirani uzorci pokazali su se SiO₂ + MPS te SiO₂ + APST zbog najmanjeg gubitka težine u odgovarajućem temperaturnom rasponu.

4.3. FTIR – ATR

4.3.1. Modifikacija sa APST

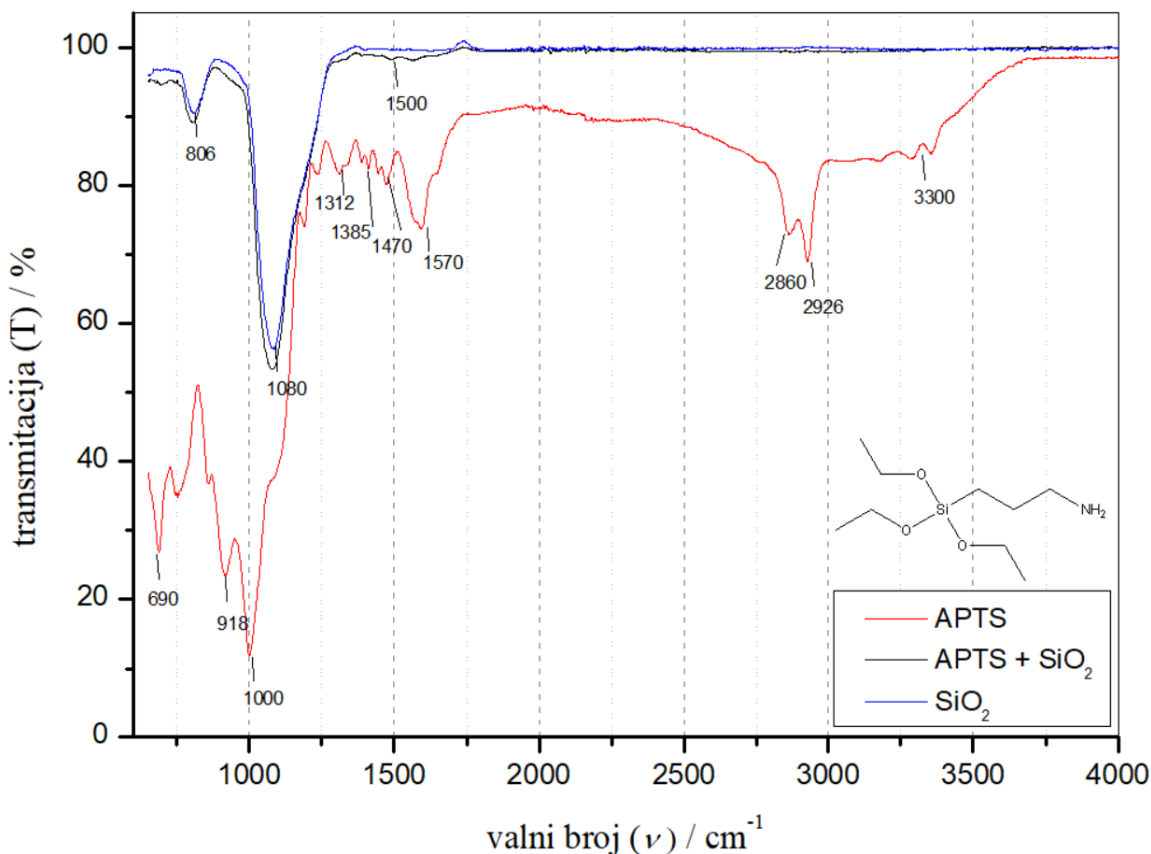


Slika 46. FTIR spektri čistog SiO_2 , SiO_2 modificiranog s APST silanom te čistog APST.

FTIR spektar neobrađenog SiO_2 , APTS-a i SiO_2 obrađenog APTS-om nalazi se na Slici 46. Vrpca na 809 cm^{-1} pripisuje se simetričnim, a vrpca na 1083 cm^{-1} asimetričnim vibracijama rastezanja Si-O-Si veze u SiO_2 . Na FTIR spektru za APST pojavljuje se vrpca na 687 cm^{-1} koja odgovara savijanju C-H veza. Na 920 , 1000 i 1100 cm^{-1} je pojava Si-OH vibracija. Umjereni signal na 1320 cm^{-1} vezan je uz C-N rastezanja veze amina. Savijanja Si-C veze su na 1385 cm^{-1} . Signali na 1470 , 1500 te 1567 cm^{-1} odgovaraju savijanjima N-H veza u APST odnosno SiO_2 modificiranom sa APST. Signal na 1500 cm^{-1} je izrazito mali zbog malog udjela silana.

Široke vrpce na 2860 i 2920 cm^{-1} su CH_2 simetrična i asimetrična rastezanja, dok su vrpce na oko 3300 cm^{-1} vezane uz NH_2 i OH rastezanja [97].

4.3.2. Modifikacija sa APTS

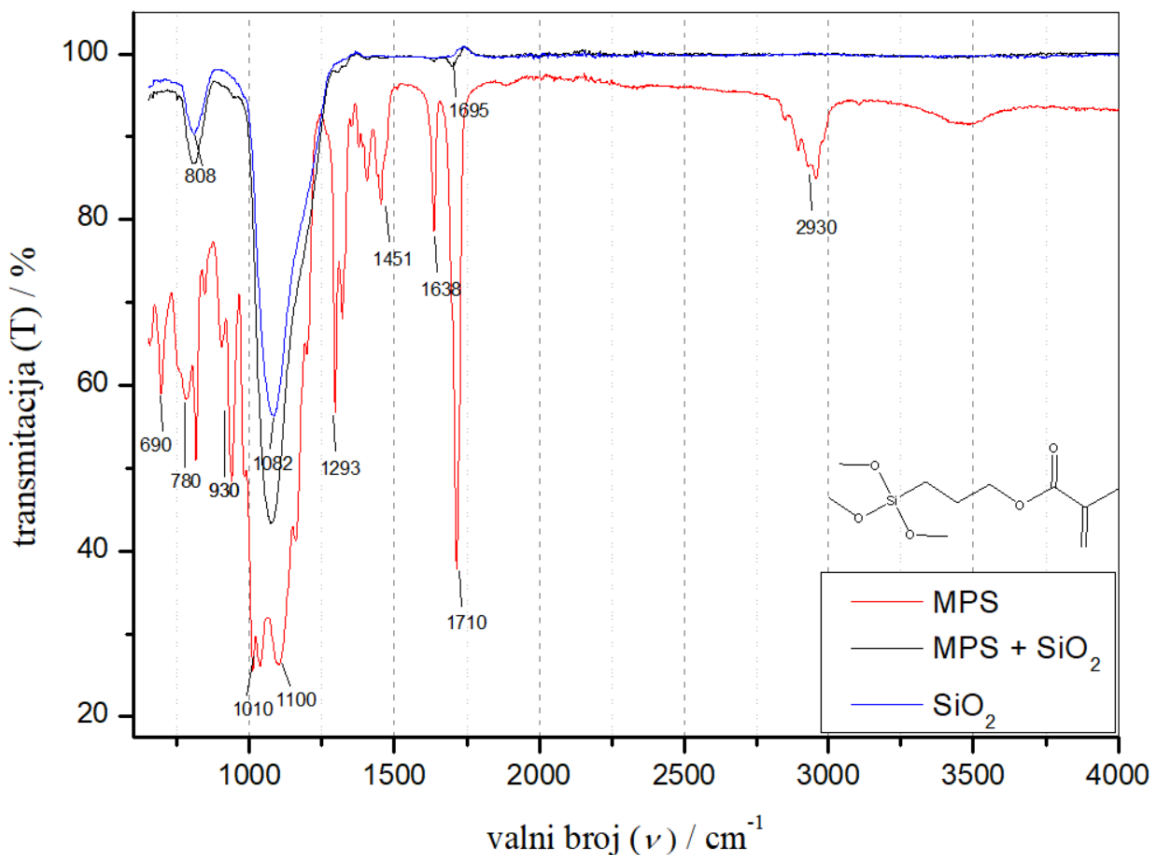


Slika 47. FTIR spektri čistog SiO₂, SiO₂ modificiranog s APTS silanom te čistog APTS.

U spektrima čistog SiO₂ te modificirane silike (Slika 47.) vrpca kod 806 cm⁻¹ pripada simetričnoj vibraciji rastezanja, a vrpca kod 1080 cm⁻¹ asimetričnoj vibraciji rastezanja Si-O-Si veze.

Vrpce kod 918 i 1000 cm⁻¹ u spektru čistog APTS-a također pripadaju vibracijama rastezanja Si-O veze. U istom spektru vrpca kod 690 cm⁻¹ odgovara savijanju C-H veze dok vrpce kod 2860 i 2926 cm⁻¹ odgovaraju simetričnom i asimetričnom rastezanju CH₂. Vrhovi kod 1500 (modificirana silika) i 1570 cm⁻¹ (APTS) odgovaraju savijanju N-H veza. Vrpce na 1385 cm⁻¹ su rastezanja C-O veza, a na 1312 cm⁻¹ su rastezanja C-N veze, a Si-C istežanja su na 1470 cm⁻¹. Vrpce na oko 3300 cm⁻¹ vezane su uz NH₂ rastezanja [97] [98].

4.3.3. Modifikacija sa MPS

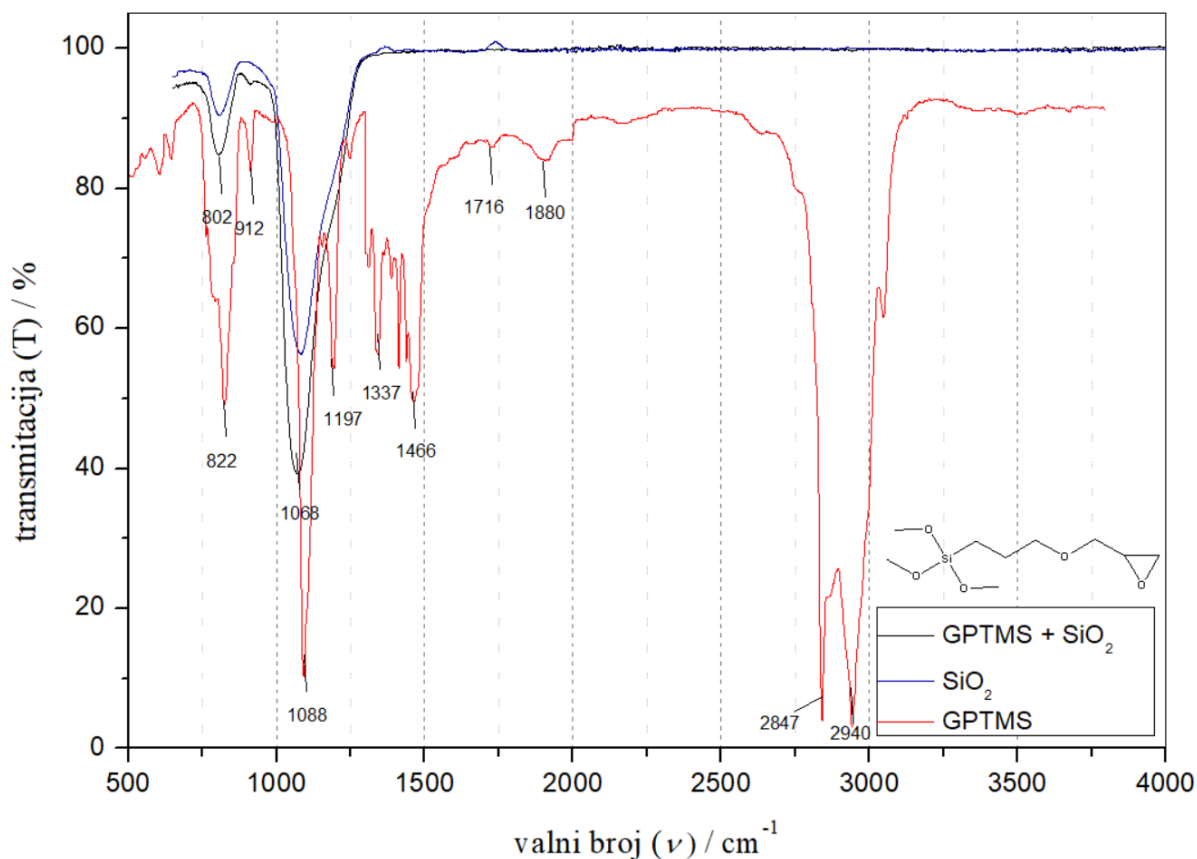


Slika 48. FTIR spektri čistog amorfnog SiO_2 , SiO_2 modificiranog s MPS silanom te čistog MPS.

Prema prikazanom spektru (Slika 48.) karakteristični vrhovi na 808, 930, 1010, 1082 i 1100 cm^{-1} pripadaju Si-O-Si i Si-OCH₃ vibracijama. Savijanja C-H veze su na 690 cm^{-1} , Si-O vibracije na 780 cm^{-1} .

Vrpca kod 1293 cm^{-1} su C-O vibracije, na 1451 cm^{-1} su vibracije Si-C veza, C=C su na 1638 cm^{-1} , a vibracije C=O veze na 1710 cm^{-1} . Simetrična i asimetrična rastezanja C-H veze javljaju se na oko 2930 cm^{-1} . U modificiranom SiO_2 na 1695 cm^{-1} je pojava C=O istežanja [99].

4.3.4. Modifikacija sa GPTMS

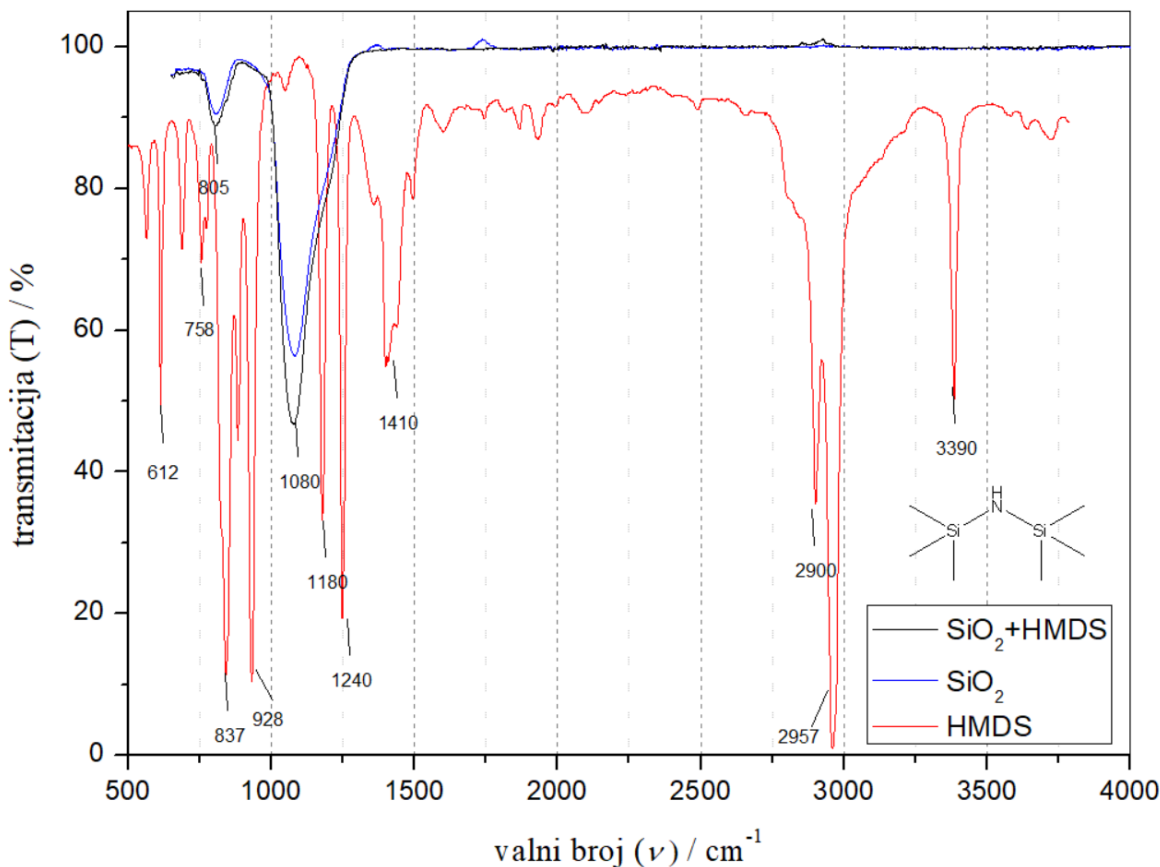


Slika 49. FTIR spektri čistog SiO₂, GPTMS [100] te SiO₂ modificiranog s GPTMS silanom.

U spektrima čistog SiO₂ te modificirane silike (Slika 49.) vrpce kod 802 i 1068 cm⁻¹ pripadaju simetričnoj odnosno asimetričnoj vibraciji rastezanja Si-O-Si veze.

Vrpca kod 822 cm⁻¹ u spektru čistog GPTMS-a pripada vibracijama Si-O veza. U istom spektru vrpca kod 1088 cm⁻¹ odgovara vibracijama istežanja metoksi skupine Si-O-CH₃. Vibracije CH₃ su na 1197 cm⁻¹, a vibracije epoksi prstena su na 1337, 1716 te 1880 za C-H, C-C te C-O veze koja ima vibracije i na 912 cm⁻¹. Savijanja CH₂ su na 1466 cm⁻¹, a simetrična rastezanja CH₃ i CH₂ javljaju se kod 2847 i 2940 cm⁻¹ [101].

4.3.5. Modifikacija sa HMDS

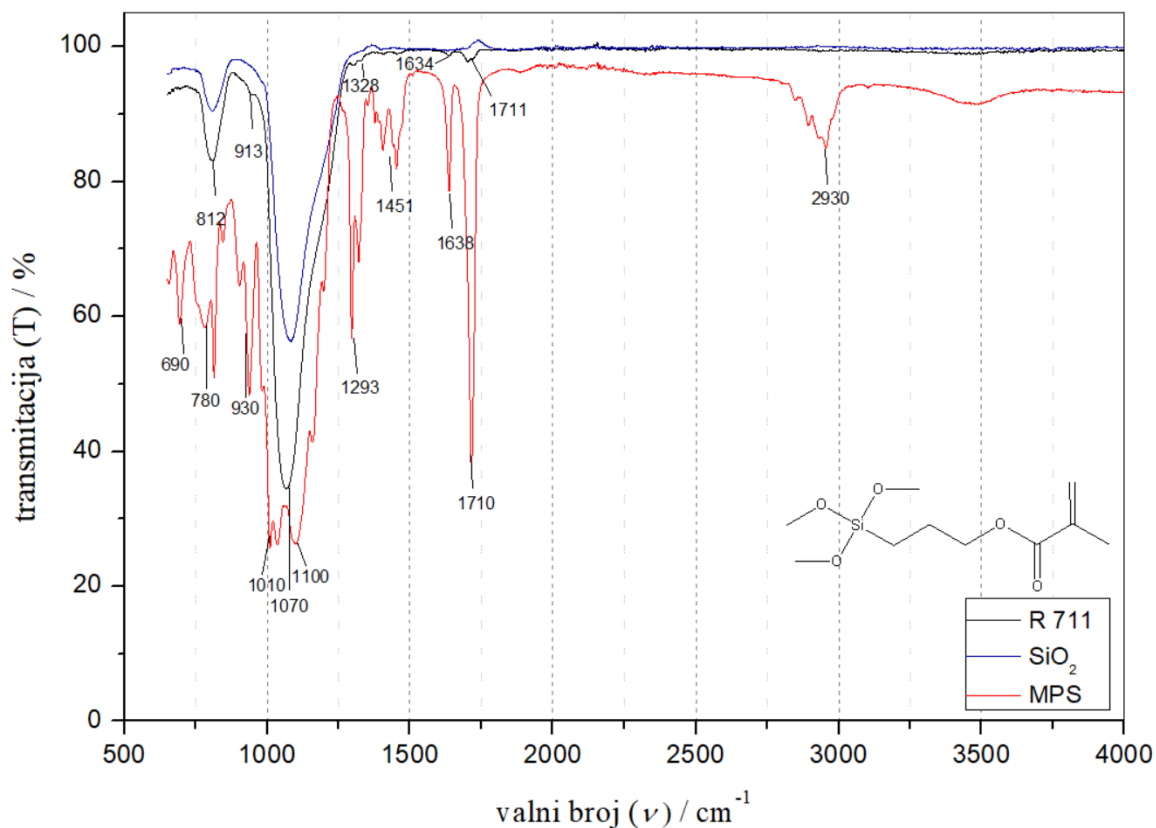


Slika 50. FTIR spektri čistog SiO_2 , HMDS [102] te SiO_2 modificiranog s HMDS silanom.

Na prikazanom spektru (Slika 50.) vrhovi na 805 cm^{-1} i 1080 cm^{-1} pripadaju Si-O-Si vibracijama. Savijanja C-H veze i N-H vibracije su na oko 612 i 758 cm^{-1} . 837 i 928 cm^{-1} povezani su sa Si-N vibracijama. Si-CH₃ te Si-NH-Si vibracije su na 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} [103].

4.3.6. R 711

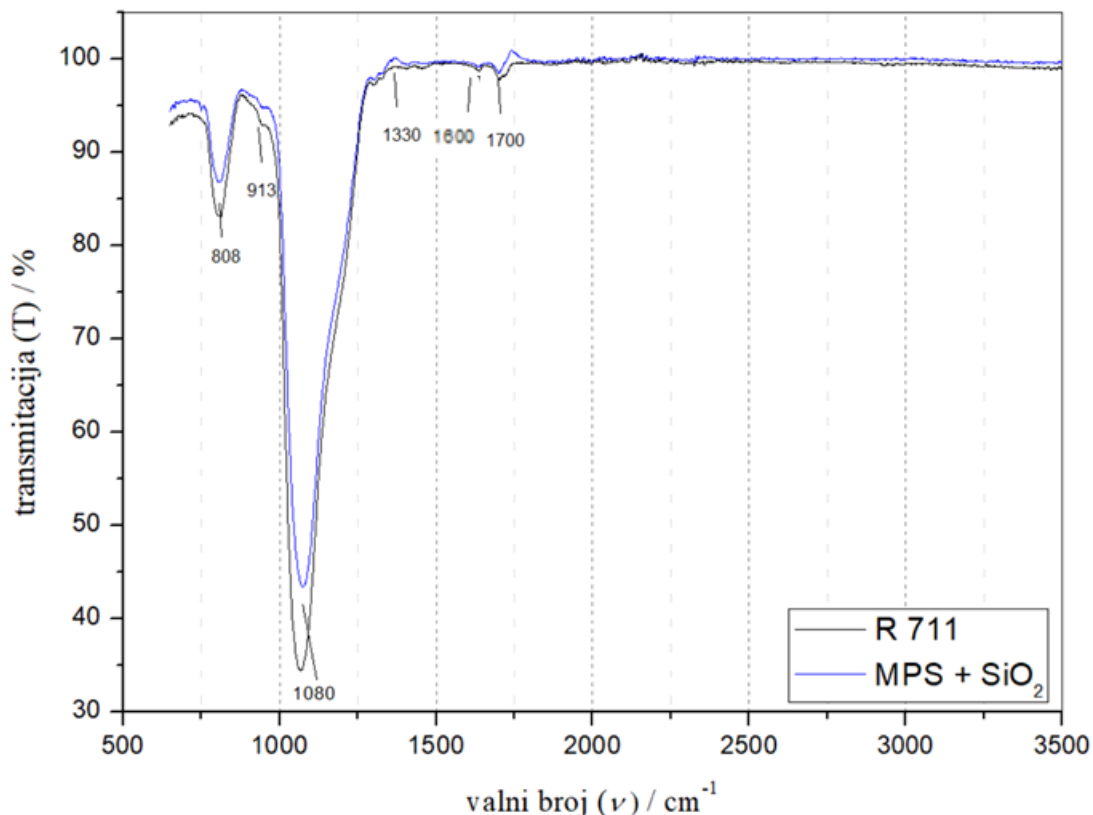


Slika 51. FTIR spektri čistog amornog SiO_2 , MPS i R 711 (SiO_2 modificiranog s metakril silanom).

Na prikazanom spektru (Slika 51.) vrhovi na 812 cm^{-1} i 1070 cm^{-1} pripadaju Si-O-Si vibracijama. Vrpce kod 1328 cm^{-1} su C-O vibracije, C=C i C=O i su na oko 1634 cm^{-1} i 1711 cm^{-1} [97].

Karakteristični vrhovi u spektru MPS-a na 1010 i 1100 cm^{-1} pripadaju Si-O-Si i Si-OCH₃ vibracijama. Savijanja C-H veze su na 690 cm^{-1} , Si-O vibracije na 780 cm^{-1} . Vrpce kod 913 i 1293 cm^{-1} su C-O vibracije, na 1451 cm^{-1} su vibracije Si-C veza, C=C su na 1638 cm^{-1} , a vibracije C=O veze na 1710 cm^{-1} . Simetrična i asimetrična rastezanja C-H veze javljaju se na oko 2930 cm^{-1} [99].

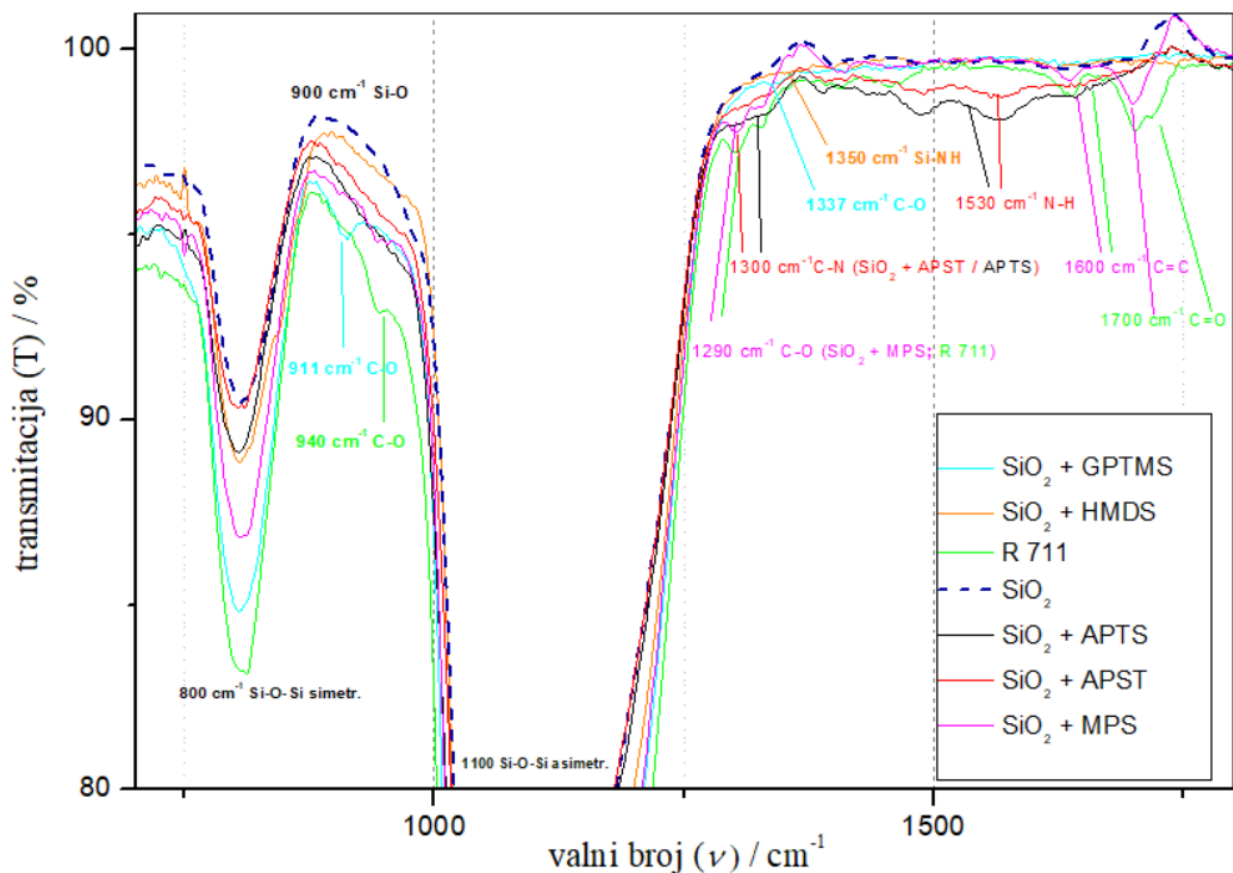
Budući da je R711 industrijska modifikacija silikatnog punila sa MPS-om, a ista je provedena i eksperimentalno, prema Slici 52. može se zaključiti da je eksperimentalna modifikacija uspješna, jer linije grafova pokazuju slaganje.



Slika 52. Usporedba FTIR analize industrijski modifikirane silike (R 711) i eksperimentalne modifikacije MPS-om.

Označeni vrhovi s lijeva na desno odgovaraju Si-O-Si vibracijama (808, 913 i 1080 cm⁻¹), na 1330 cm⁻¹ su C-O istezanja, a jako mali vrh na oko 1600 cm⁻¹ jesu C=C istezanja. Mali vrh na oko 1700 cm⁻¹ su C=O vibracije.

4.3.7. Usporedba spektara nemodificiranog i silanima modificiranog punila



Slika 53. Usporedba FTIR spektara SiO_2 i SiO_2 modificiranog s: APST, APTS, MPS, GPTMS i HMDS.

Na spektrima modificirane silike (slike 46. – 51.) nema vrpce koje pripadaju C-H istezanjima. To odgovara pretpostavci da dolazi do stvaranja Si-O-Si veza, odnosno broj preostalih metoksi i etoksi skupina u silanima se značajno smanjio. Prema Slici 53., vidljivo je da je došlo do modifikacije silikatnog punila, međutim vrpce su male jer su dodane male količine silana.

5. ZAKLJUČAK

Prema rezultatima ispitivanja uzorka čistog amornog SiO₂ i uzorka silanima (APTS, APST, MPS, GPTMS i HMDS) modificiranog amornog SiO₂ te analizom industrijski pripravljenog R 711 može se zaključiti sljedeće:

- Rezultati analize površina uzorka sa tri testne kapljevine (voda, formamid i dijodometan) ukazuju na to da su svi uzorci su hidrofilni, pri čemu je SiO₂ najhidrofilniji, a dodavanjem silana povećava se hidrofobnost punila (SiO₂ + MPS pokazuje najveću hidrofobizaciju površine). Također, modifikacijom čistog amornog SiO₂ smanjuje se disperzna komponenta, a povećava polarna komponenta slobodne površinske energije u nizu: SiO₂ + HMDS, SiO₂ + R 711, SiO₂ + MPS, SiO₂, SiO₂ + APTS, SiO₂ + GPTMS, SiO₂ + APST.
- Rezultati DSC analize ukazuju na amornost uzorka te da dodatak silana ima utjecaj na toplinska svojstva punila. Staklišta svih uzorka manja su od -26 °C, uz pojavu i drugog endoternog vrha kod punila modificiranog sa APTS (108 °C) te R 711 (51,29 °C) koji bi se mogao pripisati isparavanju zaostale vode.
- TGA analiza potvrdila je funkcionalizaciju silikatnog punila silanima, no zbog malih udjela silana male su i razlike u gubitku mase u odnosu na SiO₂. Dodatno, utvrđeno je da modificirano punilo ima manju toplinsku stabilnost. SiO₂ nemodificirano punilo pokazuje najveći ostatak mase u usporedbi s modificiranim uzorcima (ako se izuzme modifikacija agresivnim HMDS-om), što ukazuje na uspješnu obradu površine silicij dioksida.
- Rezultati FTIR analize uzorka modificiranih punila također su potvrdili promjenu svojstava površine prema prisutnosti karakterističnih vrpca savijanja (asimetrično i simetrično) Si-O-Si veza. U spektrima modificiranog punila nema C-H istezanja, Si-O-Si vrpce su nešto veće što ukazuje na to da vezanjem punila i silana također nastaju Si-O-Si veze. Iz FTIR spektara vidljivo je da je došlo do modifikacije silikatnog punila, međutim intenziteti vrpca su mali zbog dodane male količine silana.

6. POPIS SIMBOLA

HMDS	1,1,1,3,3,3-heksametildisilazan
APST	3-aminopropilsilantriol
APTS	3-aminopropiltrioksisilan
GPTMS	3-glicidoksipropiltrimetoksisilan
MPS	3-metakriloksipropiltrimetoksisilan
NH ₃	amonijak
γ^b	bazni parametar slobodne energije površine, mJ/m ²
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
γ^d	disperzna komponenta slobodne energije površine, mJ/m ²
N ₂	dušik
n_1	indeks loma kristala
n_2	indeks loma uzorka
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
KBr	kalijev bromid
γ^a	kiselinski parametar slobodne energije površine, mJ/m ²
γ^{ab}	kiselo-bazni doprinos slobodnoj energiji površine, mJ/m ²
θ	kontaktni kut, °
γ^n	nedisperzijska komponenta površinske napetosti
pH	negativan dekadski logaritam množinske koncentracije vodikovih iona u otopini

FSi	pirogeni silicijev dioksid
γ^p	polarna komponenta slobodne energije površine, mJ/m^2
PSi	precipitirani silicijev dioksid
ATR	prigušena totalna refleksija
ΔT	promjena temperature, $^{\circ}\text{C}$
SiO_2	silicijev dioksid
SiCl_4	silicijev tetraklorid
ΔC_p	promjena toplinskog kapaciteta pri staklenom prijelazu, $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
γ_{SL}	slobodna energija međupovršine krutina – kapljevina, mJ/m^2
γ_{SG}	slobodna energija međupovršine krutina – para, mJ/m^2
γ_{GL}	slobodna energija međupovršine para – kapljevina, mJ/m^2
C_p	specifični toplinski kapacitet, $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
T_c	temperatura kristalizacije, K
T_5	temperatura na kojoj je zabilježen gubitak početne mase od 5 %, $^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{poč}}$	temperatura početka razgradnje, $^{\circ}\text{C}$
T_{max}	temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, $^{\circ}\text{C}$
T_g	temperatura staklastog prijelaza, K
T_m	temperatura taljenja, K
T_{kraj}	temperatura završetka razgradnje, $^{\circ}\text{C}$
TGA	termogravimetrijska analiza
q	toplinski tok, W/g
HSiCl_3	triklorosilan

CCl_4	ugljikov tetraklorid
λ_0	valna duljina svjetlosti u vakuumu, m

7. LITERATURA

- [1] Strle, M., Kurbus, B., Pejovnik, S., Silane treatment of silicate fillers - I, *Adv. Powder Technol.*, **4** (1993.) str. 49.-58.
- [2] Mora-Barrantes, I., Rodríguez, A., Ibarra, L., González, L., Valentín, J. L., Overcoming the disadvantages of fumed silica as filler in elastomer composites, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011.) str. 7381.-7392.
- [3] Tsou, A. H., Waddell, W. H., Fillers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, 2004. str. 740.-763.
- [4] Xanthos, M., Rethon, R. N., Access, O., Burgoyne, C., Ambroggi, V., Carfagna, C., i ostali, Part I Polymers and Fillers, *Macromolecules*, **12** (2016.) str. 2171.-2183.
- [5] Prasertsri, S., Rattanasom, N., Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties, *Polym. Test.*, **31** (2012.) str. 593.-605., doi:10.1016/j.polymertesting.2012.03.003
- [6] Hewitt, N., Silica As a Reinforcing Filler, U: Compounding Precipitated Silica in Elastomers 2007. str. 1.-23.
- [7] Product Feature: Fumed Silica - Chemceed, <https://chemceed.com/product-news/product-feature-fumed-silica/> (pristup 23. srpnja 2023.)
- [8] Croissant, J. G., Butler, K. S., Zink, J. I., Brinker, C. J., Synthetic amorphous silica nanoparticles: toxicity, biomedical and environmental implications, *Nat. Rev. Mater.*, **5** (2020.) str. 886.-909., doi:10.1038/s41578-020-0230-0
- [9] The fumed silica AEROSIL® - Evonik Industries, <https://history.evonik.com/en/inventions/aerosil> (pristup 23. srpnja 2023.)
- [10] Wypych, G., Handbook of Fillers, 2016. str. 1.-922.
- [11] Lázaro García, A., Nano-silica production at low temperatures from the dissolution of olivine, PhD Thesis, 2014. str. 1.-252.

- [12] Evonik, Aerosil - Fumed Silica: Technical Overview, (2015.) str. 1.-104.
- [13] Corredor, L., Maini, B., Husein, M., Improving polymer flooding by addition of surface modified nanoparticles, *Soc. Petrol Eng. J.*, (2018.)
- [14] EVONIK DEGUSSA Aerosil - 200 Fumed Silica at Rs 199/kg in Mumbai, <https://www.indiamart.com/proddetail/aerosil-200-fumed-silica-2905174248.html> (pristup 23. kolovoza 2023.)
- [15] Barthel, H., Rosch, L., Weis, J., Fumed Silica - Production, Properties, and Applications, *Organosilicon Chem. II*, (1996.)
- [16] Invented to improve: Our multitalented AEROSIL® Fumed Silica turns 80! - Evonik Industries, https://www.silica-specialist.com/en/our-products/aerosil#3_surprising_facts (pristup 23. kolovoza 2023.)
- [17] Indumathy, B., Sathiyathan, P., Prasad, G., Reza, M. S., Prabu, A. A., Kim, H., A Comprehensive Review on Processing, Development and Applications of Organofunctional Silanes and Silane-Based Hyperbranched Polymers, *Polymers-Basel*, **15** (2023.)
- [18] Silanes and Siliconates, Dow Inc., <https://www.dow.com/en-us/product-technology/pt-silicone-hybrids-silanes/pg-si-silanes-siliconates.html> (pristup 23. kolovoza 2023.)
- [19] Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija*, 2. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995. str. 617.-1114.
- [20] Silane, Organosilicon Compounds, Polymers & Gases, Britannica, <https://www.britannica.com/science/silane> (pristup 24. kolovoza 2023.)
- [21] B, I., Gunasekhar, R., Sathiyathan, P., Arun, A. P., Chemistry and Applications of Organosilanes – An Overview, *ECS Transactions*, **107** (2022.) str. 14539.-14546.
- [22] Vansant, E. F., Van Der Voort, P., Vrancken, K. C., Chapter 8 - Chemical modification of silica: applications and procedures, U: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1995. str. 149.-192.
- [23] Shapagina, N. A., Dushik, V. V., 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.)

[24] Arkles, B., Hydrophobicity, Hidrophilicity and Silanes, *Gelest Inc.*, (2006.) str. 1.-10.

[25] Silane Coupling Agents: Combination of organic and Inorganic Materials Catalog, *Silane Coupling Agent*, (2017.) str. 5.-9., https://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/SilaneCouplingAgents_e.pdf

[26] Cruz, J.C., Hydrolases on fumed silica : conformational stability studies to enable biocatalysis in organic solvents, (2014.)

[27] Aydınoglu, A., Yoruç, A. B. H., Effects of silane-modified fillers on properties of dental composite resin, *Mater. Sci. Eng. C*, **79** (2017.) str. 382.-389., doi:10.1016/j.msec.2017.04.151

[28] He, X., Rytöluoto, I., Seri, P., Anyszka, R., Mahtabani, A., Naderiallaf, H., i ostali, PP/PP-HI/silica nanocomposites for HVDC cable insulation: Are silica clusters beneficial for space charge accumulation?, *Polym. Test.*, **98** (2021.)

[29] What is Adhesion?, https://www.brighton-science.com/what-is-adhesion#adhesion_and_cohesion (pristup 22. srpnja 2023.)

[30] Adhesion: Definition, Theory and Types - About Tribology, https://www.tribonet.org/wiki/adhesion-definition-theory-and-types/#Types_of_adhesion_theories (pristup 22. srpnja 2023.)

[31] Marshall, S. J., Bayne, S. C., Baier, R., Tomsia, A. P., Marshall, G. W., A review of adhesion science, *Dent. Mater.*, **26** (2010.) str. 11.-16.

[32] Leskovac, M., Adhezijski materijali, *Interna skripta*, (2003.)

[33] Ebnesajjad, S., Introduction and Adhesion Theories, Elsevier Inc., 2010. str. 3–13., doi:10.1016/B978-1-4377-4461-3.10001-X

[34] Maia, B. S., Study on the Effect of Surface Energy of Polypropylene / Polyamide12 polymer Hybrid Matrix Reinforced with Virgin and Recycled Carbon Fiber ., Faculty of Forestry University of Toronto, Toronto, 2018.

- [35] Hebbbar, R. S., Isloor, A. M., Ismail, A. F., Contact Angle Measurements, Elsevier B. V., 2017. str. 219.–255., doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7
- [36] Marmur, A., Volpe, C. Della., Siboni, S., Amirfazli, A., Drelich, J. W., Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology, *Surf. Innov.*, **5** (2017.) str. 3.-8.
- [37] Elzaabalawy, A., Meguid, S. A., Advances in the development of superhydrophobic and icephobic surfaces, Springer Netherlands, 2022. str. 509.-547., doi:10.1007/s10999-022-09593-x
- [38] Martinez, N., Wettability of Silicon, Silicon Dioxide, and Organosilicate Glass, (2009.)
- [39] OCA Optical contact angle measuring and contour analysis systems - DataPhysics Instruments, https://www.dataphysics-instruments.com/products/oca/?gclid=CjwKCAjwyqWkBhBMEiwAp2yUFvew2wb6GIoHe2kJow_kbTw-qbRLSOKZakPODNizs5H_H2Xj_hWpcxoCnqsQAvD_BwE#! (pristup 15. lipnja 2023.)
- [40] Mjerenje kontaktnog kuta između tekućine i krutine - Institut Ruđer Bošković, <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-kemiju-materijala/Laboratorij-za-radijacijsku-kemiju-i-dozimetriju/Usluge/Mjerenje-kontakt-nog-kuta-izmedu-tekucine-i-krutine> (pristup 14. lipnja 2023.)
- [41] Chau, T. T., Bruckard, W. J., Koh, P. T. L., Nguyen, A. V., A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice, *Adv. Colloid Interfac.*, **150** (2009.) str. 106–15., doi:10.1016/j.cis.2009.07.003
- [42] What is surface free energy?, <https://www.biolinscientific.com/blog/what-is-surface-free-energy> (pristup 25. lipnja 2023.)
- [43] Attension, technical note, Surface free energy - theory and calculations, Lecture on Contact Angles, **3** (2013.) str. 457.-460., http://goldbook.iupac.org/I03310.html%5Cnhttp://xlink.rsc.org/?DOI=b904091a%255Cnhttp://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm%255Cnhttp://folk.uio.no/fhansen/surface_energy.pdf%255Cnhttp://www.nepjol.info/index.php/HP/article/view/
- [44] Kwok, D. Y., Li, D., Neumann, W., Fowkes' surface tension component approach revisited, **89** (1994.) str. 181.-191.

- [45] Rudawska, A., Jacniacka, E., Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29** (2009.) str. 451.-457.
- [46] Laurén, S., Overview of surface free energy methods, *Biolin Sci.*, (2018.) str. 2., <https://www.biolinscientific.com/hubfs/Content Offer/Attension/EN/Attension OV Surface free energy methods.pdf?hsLang=en>
- [47] Rudawska, A., Assessment of surface preparation for the bonding/adhesive technology, 2019. str. 227.-275.
- [48] Chapter 1: What is Thermal Analysis?: SHIMADZU (Shimadzu Corporation), https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/fundament_thermal/1/index.html (pristup 26. lipnja 2023.)
- [49] Ozawa, T., Thermal analysis - Review and prospect, *Thermochim. Acta*, **355** (2000.) str. 35–42.
- [50] Differential Scanning Calorimetry - an overview, ScienceDirect Topics, <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/differential-scanning-calorimetry> (pristup 20. lipnja 2022.)
- [51] Chapter 2: What is a DSC?: SHIMADZU , https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/fundament_thermal/2/index.html (pristup 26. lipnja 2023.)
- [52] Menczel, J. D., Prime, R. B., Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, U: Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications 2008. str. 1.-688.
- [53] What is Differential Scanning Calorimetry? - TA Instruments, <https://www.tainstruments.com/what-is-differential-scanning-calorimetry/> (pristup 26. lipnja 2023.)
- [54] Bogaert, G. A., Goeman, L., Ridder, D. De., Wevers, M., Ivens, J., Schuermans, A., The physical and antimicrobial effects of microwave heating and alcohol immersion on catheters that are reused for clean intermittent catheterisation, *Eur. Urol.*, **46** (2004.) str. 641.-646.
- [55] DSC (Differential Scanning Calorimetry), http://epgp.inflibnet.ac.in/epgpdata/uploads/epgp_content/S000831ME/P001676/M030176/ET/1525933671Module-3_Unit-1_COM-I.pdf (pristup

22. lipnja 2022.)

[56] Differential Scanning Calorimetry, <https://pslc.ws/macrog/dsc.htm> (pristup 20. lipnja 2022.)

[57] Applications of Thermogravimetric Analysis, Innovatech Labs, <https://www.innovatechlabs.com/newsroom/2333/applications-thermogravimetric-analysis/> (pristup 01. srpnja 2023.)

[58] Thermogravimetric analysis, <https://www.linseis.com/en/methods/thermogravimetric-analysis/> (pristup 01. srpnja 2023.)

[59] Thermogravimetric Analysis (TGA) - Types, Methods, Materials, Labs, FAQs, Aurigaresearch, <https://aurigaresearch.com/pharmaceutical-testing/thermogravimetric-analysis-tga/> (pristup 01. srpnja 2023.)

[60] Guide to FT-IR Spectroscopy, Bruker, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (pristup 19. lipnja 2023.)

[61] Zapata, F., López-Fernández, A., Ortega-Ojeda, F., Quintanilla, G., García-Ruiz, C., Montalvo, G., Introducing ATR-FTIR Spectroscopy through Analysis of Acetaminophen Drugs: Practical Lessons for Interdisciplinary and Progressive Learning for Undergraduate Students, *J. Chem. Educ.*, **98** (2021.) str. 2675.-2686.

[62] Difference IR vs FTIR, Bruker, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/difference-ir-vs-ftir.html> (pristup 20. lipnja 2023.)

[63] Attenuated Total Reflectance ATR-FTIR Spectroscopy Principles, <https://specac.com/theory-articles/introduction-to-atr-ftir-spectroscopy-part-1-the-basics/> (pristup 14. lipnja 2023.)

[64] Attenuated Total Reflectance (ATR), Bruker, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/atr-attenuated-total-reflectance.html> (pristup 20. lipnja 2023.)

[65] Application note ATR – Theory and Applications,

[https://mmrc.caltech.edu/FTIR/Literature/ATR/Intro to ATR.pdf](https://mmrc.caltech.edu/FTIR/Literature/ATR/Intro%20to%20ATR.pdf) (pristup 19. lipnja 2023.)

[66] Singh, D. K., Pradhan, M., Materny, A., Modern Techniques Of Spectroscopy, Springer, 2021. str. 1.-663.

[67] Tromp, S., ATR-FTIR in catalysis, Delft University of Technology, Delft, 2011.

[68] Asia Marketing Office, A., Product information, Aerosil 200, [http://www.poliesztergyanta.hu/wp-content/themes/simplelabob/termekek/tolto/Aerosil200 T.pdf](http://www.poliesztergyanta.hu/wp-content/themes/simplelabob/termekek/tolto/Aerosil200_T.pdf) (pristup 23. svibnja 2023.)

[69] Reade Advanced Materials - Fumed Silica Powder (SiO₂), <https://www.reade.com/products/fumed-silica-powder-sio2> (pristup 26. ožujka 2023.)

[70](Aminopropyl)silanetriol, S571463, smolecule, <https://www.smolecule.com/products/s571463> (pristup 02. lipnja 2023.)

[71] (3-Aminopropyl)silanetriol, C₃H₁₁NO₃Si, CID 93968 - PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Aminopropyl_silanetriol (pristup 02. lipnja 2023.)

[72] Pasternack, R. M., Amy, S. R., Chabal, Y. J., Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: Dependence on solution temperature, *Langmuir*, **24** (2008.) str. 12963.-12971.

[73]Aminopropyltriethoxysilane, 919 - 30 - 2, https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8686147.htm (pristup 01. lipnja 2023.)

[74] 3-Aminopropyltriethoxysilane, C₉H₂₃NO₃Si, CID 13521 - PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13521#section=Structures> (pristup 01. srpnja 2023.)

[75] Li, X., Peng, H., Tian, B., Gou, J., Yao, Q., Tao, X., i ostali, Preparation and characterization of azithromycin - Aerosil 200 solid dispersions with enhanced physical stability, *Int. J. Pharm.*, **486** (2015.) str. 175.-184., doi:10.1016/j.ijpharm.2015.03.029

[76] 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate, C₁₀H₂₀O₅Si, CID 17318 - PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Trimethoxysilyl-propyl-methacrylate> (pristup 03. lipnja 2023.)

- [77] 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane,
<https://atamankimya.com/sayfalar.asp?LanguageID=1&cid=3&id=9&id2=13393> (pristup 28. ožujka 2023.)
- [78] 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane, 2530-83-8,
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2194134.htm (pristup 28. ožujka 2023.)
- [79] 3-glicidoksi propil trimetoksisilan, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane> (pristup 12. svibnja 2023.)
- [80] Heksametildisilazan, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13838> (pristup 12. lipnja 2023.)
- [81] 999-97-3 - Hexamethyldisilazane, 98% - Bis(trimethylsilyl)amine - HMDS - A15139 - Alfa Aesar, <https://www.alfa.com/en/catalog/A15139/> (pristup 02. lipnja 2023.)
- [82] Sadej-Bajerlain, M., Gojzewski, H., Andrzejewska, E., Monomer/modified nanosilica systems: Photopolymerization kinetics and composite characterization, *Polymer (Guildf)*, **52** (2011.) str. 1495.-1503., doi:10.1016/j.polymer.2011.01.058
- [83] Dioxosilane; 3-trimethoxysilylpropyl 2-methylprop-2-enoate, C₁₀H₂₀O₇Si₂, CID 175864 - PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/175864#section=2D-Structure> (pristup 01. srpnja 2023.)
- [84] Good, R. J., Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, U: Contact Angle, Wettability and Adhesion (Ed. K. L. Mittal) 1993. str. 3.-36.
- [85] Hydrophilic Silica, Biosilico, <https://www.biosilico.vn/hydrophilic> (pristup 23. lipnja 2023.)
- [86] Miura, H., Kanebako, M., Shirai, H., Nakao, H., Inagi, T., Terada, K., Influence of particle design on oral absorption of poorly water-soluble drug in a silica particle-supercritical fluid system, *Chem. Pharm. Bull.*, **59** (2011.) str. 686.-691.
- [87] Bhagwat, D. A., D'Souza, J. I., Formulation and evaluation of solid self micro emulsifying drug delivery system using aerosil 200 as solid carrier, *Int. Curr. Pharm. J.*, **1** (2012.) str. 414.-419.

- [88] El Maghraby, G. M., Ghanem, S. F., Preparation and evaluation of rapidly dissolving tablets of raloxifene hydrochloride by ternary system formation, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, **8** (2016.) str. 127.-136.
- [89] Rodríguez-Quirós, H. A., Casanova-Yepes, H. F., Effect of the functionalization of silica nanoparticles as a reinforcing agent on dental composite materials, *Rev. Fac. Ing.*, **1** (2015.) str. 36.-44.
- [90] Nanoparticles, P. S., Applied Sciences Fabrication and Phase Behavior of Thermo- and / or pH-Responsive Polymer-Grafted SiO₂ Nanoparticles, (2022.)
- [91] Rauf, T. A., Anirudhan, T. S., Synthesis and characterization of sulphonic acid ligand immobilized Aminopropyl silanetriol copolymer and evaluation of its Bovine serum albumin adsorption efficiency, *Mater. Today: Proc.*, **41** (2020.) str. 728.-735., doi:10.1016/j.matpr.2020.06.524
- [92] Cueto-Díaz, E. J., Castro-Muñiz, A., Suárez-García, F., Gálvez-Martínez, S., Torquemada-Vico, M. C., Valles-González, M. P., i ostali, APTES-based silica nanoparticles as a potential modifier for the selective sequestration of CO₂ gas molecules, *Nanomaterials*, **11** (2021.)
- [93] Chen, W., Liu, X., Liu, Y., Bang, Y., Kim, H. Il., Novel synthesis of silica/polypyrrole hybrid nanocomposites via microemulsion polymerization with a vapor monomer feeding system, *Macromol. Res.*, **19** (2011.) str. 21.-26.
- [94] Lu, Y., Liu, Y., Tong, Y., Cheng, H., Yang, D., Ding, J., i ostali, The Improved DC Breakdown Strength Induced by Enhanced Interaction between SiO₂ Nanoparticles and LLDPE Matrix, *Molecules*, **28** (2023.) str. 1.-4908.
- [95] Feng, G., Jiang, L., Wen, P., Cui, Y., Hu, D., PAPER A new ion-exchange adsorbent with paramagnetic properties for the separation of genomic DNA, (2011.) str. 4822.-4829.
- [96] He, J., Li, X., Su, D., Ji, H., Zhang, X., Zhang, W., Super-hydrophobic hexamethyl-disilazane modified ZrO₂-SiO₂ aerogels with excellent thermal stability, *J. Mater. Chem. A*, **4** (2016.) str. 5632.-5638.
- [97] Duguet, J. P., Bernazeau, F., Mallevalle, J., Research Note: Removal of Atrazine by Ozone

and Ozone-Hydrogen Peroxide Combinations in Surface Water, *Ozone: Sci. Eng.*, **12** (1990.) str. 195.-197.

[98] Zabihi, O., Khayyam, H., Fox, B. L., Naebe, M., Enhanced thermal stability and lifetime of epoxy nanocomposites using covalently functionalized clay: Experimental and modelling, *New J. Chem.*, **39** (2015.) str. 2269.-2278.

[99] Ning, L., Chen, J., Sun, J., Liu, Y., Yi, D., Cao, J., Preparation and Properties of 3D Printing Light-Curable Resin Modified with Hyperbranched Polysiloxane, *ACS Omega*, **6** (2021.) str. 23683.-23690.

[100] Silane, trimethoxy[3-(oxiranylmethoxy)propyl], <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C2530838&Units=SI&Mask=80#IR-Spec> (pristup 29. lipnja 2023.)

[101] 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.)

[102] Hexamethyldisilazane, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C999973&Mask=80> (pristup 29. lipnja 2023.)

[103] Iacob, C., Sangoro, J. R., Papadopoulos, P., Schubert, T., Naumov, S., Valiullin, R., i ostali, Charge transport and diffusion of ionic liquids in nanoporous silica membranes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010.) str. 13798.-13803.

8. POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz dobivanja pirogene silike [8].	5
Slika 2. TEM mikrografija Aerosila 200 [11].	7
Slika 3. Shematski prikaz silanolnih skupina na površini silike [13].	8
Slika 4. Podrijetlo kiselih svojstava pirogenog silicijevog dioksida (lijevo) i mehanizam nastajanja vodikovih veza (desno) [10].	9
Slika 5. AEROSIL® 200 [14].	9
Slika 6. Struktura silana [21].	12
Slika 7. Općenita formula organosilana [23].	13
Slika 8. Hidrolitičko taloženje silana [25].	16
Slika 9. Mehanizam vezanja APST (gore) [26] i MPS (dolje) silana za silikatno punilo [27].	17
Slika 10. Shematski dijagram modifikacije silike APTES-om [28].	17
Slika 11. Pet vrsta prijanjanja: a) mehaničko, b) adsorpcijsko, c) kemijsko, d) prijanjanje difuzijom i e) elektrostatsko [34].	22
Slika 12. Shematski prikaz klasifikacije površina prema kontaktnom kutu [37].	23
Slika 13. Kontaktni kut koji formira tekućina na kontaktnoj liniji čvrsto-tekuće-plinovito [39].	24
Slika 14. Grafički prikaz tehnike položene kapi [35].	25
Slika 15. Shematski prikaz instrumentacije za DSC [54].	31
Slika 16. Dijagram ovisnosti toplinskog toka o temperaturi [56].	32
Slika 17. Shematski prikaz TGA instrumenta [58].	33
Slika 18. Dijagram optičkih zraka geometrije internog refleksijskog elementa (IRE) s jednom refleksijom i višestrukom refleksijom ATR-FTIR spektrometra [66].	37
Slika 19. Strukturna formula 3-aminopropilsilantriola [71].	41
Slika 20. Struktura 3-aminopropiltrietoksisilana [74].	41

Slika 21. Struktura 3-metakriloksipropiltrimetoksisilana [76].	42
Slika 22. Strukturna formula 3-glicidoksipropiltrimetoksisilana [79].	43
Slika 23. Strukturna formula 1, 1, 1, 3, 3, 3 - heksametildisilazana [80].	44
Slika 24. Struktura 3-metakriloksipropiltrimetoksisilana [83].	44
Slika 25. Postupak pripreme uzoraka, miješanje na magnetskoj miješalici.	45
Slika 26. Modifikacija punila, filtriranje.	46
Slika 27. Izgled uzorka modificiranog GPTMS-om nakon sušenja.	46
Slika 28. Modifikacija punila, usitnjavanje.	46
Slika 29. Preša i kalup za tabletiranje.	47
Slika 30. Dobiveni uzorci, pastile.	47
Slika 31. Goniometar, DataPhysics OCA 20.	48
Slika 32. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823e.	50
Slika 33. Termogravimetar TA Instruments Q500.	50
Slika 34. FTIR-ATR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer.	51
Slika 35. Kapljice testnih kapljevina (s lijeva na desno: voda, formamid, dijodometan) na tabletama punila APTS-om modificiranog amorfnog SiO ₂ .	52
Slika 36. Kapljice testnih kapljevina (s lijeva na desno: voda, formamid, dijodometan) na tabletama punila APST-om modificiranog amorfnog SiO ₂ .	52
Slika 37. Kapljice testnih kapljevina (s lijeva na desno: voda, formamid, dijodometan) na tabletama punila MPS-om modificiranog amorfnog SiO ₂ .	53
Slika 38. Usporedne DSC krivulje modificiranog punila.	56
Slika 39. TG i DTG krivulja silikatnog punila Aerosil 200®.	58
Slika 40. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog APST-om.	59
Slika 41. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog APTS-om.	60

Slika 42. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog MPS-om.....	61
Slika 43. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog GPTMS-om.	62
Slika 44. TG i DTG krivulja silikatnog punila modificiranog HMDS-om.	63
Slika 45. TG i DTG krivulja R 711.....	64
Slika 46. FTIR spektri čistog SiO ₂ , SiO ₂ modificiranog s APST silanom te čistog APST.....	67
Slika 47. FTIR spektri čistog SiO ₂ , SiO ₂ modificiranog s APTS silanom te čistog APTS.....	68
Slika 48. FTIR spektri čistog amorfno SiO ₂ , SiO ₂ modificiranog s MPS silanom te čistog MPS.	69
Slika 49. FTIR spektri čistog SiO ₂ , GPTMS [100] te SiO ₂ modificiranog s GPTMS silanom.....	70
Slika 50. FTIR spektri čistog SiO ₂ , HMDS [102] te SiO ₂ modificiranog s HMDS silanom.	71
Slika 51. FTIR spektri čistog amorfno SiO ₂ , MPS i R 711 (SiO ₂ modificiranog s metakril silanom).	72
Slika 52. Usporedba FTIR analize industrijski modificirane silike (R 711) i eksperimentalne modifikacije MPS-om.	73
Slika 53. Usporedba FTIR spektara SiO ₂ i SiO ₂ modificiranog s: APST, APTS, MPS, GPTMS i HMDS.	74

9. POPIS TABLICA

Tablica 1. Podjela punila prema kemijskoj skupini [4].....	3
Tablica 2. Vrijednosti komponenata slobodne energije površine testnih kapljevina prema Owens Wendt i Wu-ovom modelu.	48
Tablica 3. Vrijednosti kontaktnih kutova na pastilama čistog amornog SiO ₂ i silanima modificiranog amornog SiO ₂ , dobivene mjerenjem s različitim testnim kapljevinama (voda, formamid, dijodometan).....	53
Tablica 4. Vrijednosti slobodne energije površine uzoraka čistog SiO ₂ punila te silanima modificiranog punila.	54
Tablica 5. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza (T_g) i skoka toplinskog kapaciteta pri staklastom prijelazu (Δc_p) očitanih iz DSC termograma.....	56
Tablica 6. Vrijednosti očitane iz TG krivulja silikatnog punila i punila modificiranog silanima. 65	
Tablica 7. Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja silikatnog punila i punila modificiranog silanima.	65