

# Optimiranje postupka obrade površine polimera silanima

---

**Katušić, Viktorija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:899732>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Katusić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

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

Kandidatkinja **Viktorija Katušić**

Predala je izrađen završni rad dana: 4. srpnja 2017.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić, poslijedoktorand, Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Dr. sc. Zvonimir Katančić, poslijedoktorand, Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Završni ispit održat će se dana: 7. srpnja 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Katušić

OPTIMIRANJE POSTUPKA OBRADJE POVRŠINE POLIMERA SILANIMA  
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva: Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, srpanj 2017.

## SAŽETAK

Cilj rada bio je istražiti mogućnost modifikacije površine pojedinih polimera i stakla silanima. Silani, kao silicijevi spojevi, imaju različitu primjenu. Prvenstveno se koriste kao vezujuća sredstva, sredstva za umrežavanje te kao modifikatori površinskih svojstava nekih materijala. Ovisno o tome koji su atomi vezani na centralni atom silicija, razlikujemo silane, organosilane i polisilane. Za navedene primjene najčešće se koriste organosilani koji mogu reagirati i s anorganskim i s organskim površinama. Silani mogu mijenjati svojstva hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine na koju se nanose. Ovo svojstvo određuje se mjerenjem kontaktnog kuta površine materijala s vodom. Kontaktni kut manji od  $90^\circ$  imaju hidrofilne površine, dok je površina koja ima kontaktni kut veći od  $90^\circ$  hidrofobna.

U ovom radu ispitana je mogućnost modifikacije površine polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polilaktida (PLA), akrilonitril/butadien/stirena (ABS) i stakla. Primjenjeni su silani tvrtke Evonik, trgovačkih imena Dynasylan DAMO, Dynasylan SIVO 160, Dynasylan 6490 i Dynasylan SIVO 214. Površine navedenih polimera obrađene su umakanjem u čiste silane, smjesu vode i silana (omjer 1:1) i u 2 %-tnu otopinu silana u etanolu te je nakon obrade i sušenja izmjeren kontaktni kut iz čega je donesen zaključak da se površine nekih od ispitivanih uzoraka mogu modificirati s primjenjenim silanima.

***Ključne riječi:*** silani, sredstvo za umrežavanje, vezujuće sredstvo, modifikacija površine, hidrofilnost, hidrofobnost, kontaktni kut

## Optimization of silane surface treatment of polymers

### SUMMARY

The aim of this study was to investigate the possibility of modifying the surface of certain polymers and glass with silanes. Silanes, as silicon compounds, have different applications. They are primarily used as coupling agents, crosslinking agents, and as surface modifiers of some materials. Depending on which atoms are attached to the central atom of silicon we distinguish silanes, organosilanes and polysilanes. For the aforementioned applications, organosilanes which can react both with inorganic and organic surfaces are most often used. Silanes can alter the properties of surface hydrophilicity or hydrophobicity. This property is determined by measuring the contact angle of the material surface with water. A contact angle of less than  $90^\circ$  indicates a hydrophilic surface, while the surface having a contact angle greater than  $90^\circ$  is hydrophobic.

In this study we have investigated the possibility of surface modification of low density polyethylene (PE-LD), high density polyethylene (PE-HD), polylactide (PLA), acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) and glass. Evonik silanes, which have commercial names Dynasylan DAMO, Dynasylan SIVO 160, Dynasylan 6490, and Dynasylan SIVO 214 were used. Surfaces of said polymers were processed by dipping in pure silane, blend of water and silane (1:1 ratio) and 2 % silane in ethanol solution and after treatment and drying, a contact angle was measured from which the conclusion was reached that the surfaces of some of the tested samples can be modified with the applied silanes.

**Key words:** silanes, crosslinking agent, coupling agent, surface modification, hydrophilicity, hydrophobicity, contact angle

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Površinske karakteristike materijala .....	2
2.1.1. Kontaktni kut .....	2
2.1.2. Metode mjerenja kontaktnog kuta .....	5
2.2. Kemija silana .....	6
2.3. Primjena silana .....	7
2.4. Obrada površina silanima .....	9
2.5. Polimeri .....	10
2.5.1. Poliplasti .....	10
2.5.2. Elastomeri .....	11
2.6. Kemijsko vezanje organofunkcionalnih silana za organske polimere .....	11
2.6.1. <i>Endcapping</i> metoda .....	12
2.6.2. Radikalsko cijepljenje .....	12
2.6.3. Kopolimerizacija .....	13
2.7. Odabir silanskog sredstva za modifikaciju površine .....	13
2.8. Nanošenje silana na površinu .....	15
2.8.1. Taloženje iz vodene otopine .....	15
2.8.2. Taloženje iz alkoholne otopine .....	15
2.8.3. Bezvodno taloženje u tekućoj fazi .....	16
2.8.4. Taloženje iz parne faze .....	16
2.8.5. Nanošenje silana raspršivanjem .....	16
2.8.6. Integralne metode za polimerne mješavine .....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	18
3.1. Materijali .....	18
3.2. Metode nanošenja silana na površinu polimera .....	20
3.3. Karakterizacija .....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	23
5. ZAKLJUČAK .....	28
6. POPIS SIMBOLA .....	29
7. LITERATURA .....	30
8. ŽIVOTOPIS .....	32

## 1. UVOD

Silani su silicijevi spojevi analogni alkanima opće formule  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Primjena silana je široka, a najčešće se koriste za modifikaciju površina, kao vezujuća sredstva te kao sredstva za umrežavanje polimera čime im povećavaju otpornost na trganje i abraziju. Silani se mogu dodati i adhezivima ili se mogu nanositi na površinu kao osnovni premaz čime se poboljšavaju temperaturna i kemijska otpornost materijala te otpornost na vlagu. Ovisno o tome koji atomi su vezani za silicijev atom, razlikujemo silane, organosilane i polisilane od kojih su organosilani najčešće korišteni, a zbog svoje specifične strukture mogu se vezati na anorganske i organske supstrate. Najpouzdanija metoda za modifikaciju svojstava površine silanima je uranjanje ili raspršivanje 2 %-tne otopine silana u alkoholu, najčešće etanolu, metanolu ili izopropanolu [11] nakon čega se površina suši, pri čemu dolazi do vezanja silanskog sloja na površinu, čime se zapravo i mijenjaju svojstva površine premazane silanom. Postoje tri različita mehanizma vezanja organofunkcionalnih silana na površinu polimera, a to su *endcapping* metoda kada organofunkcionalna skupina silana reagira s krajnjom skupinom polimera, kopolimerizacija kada se u procesu proizvodnje polimera dodaje silan pri čemu oni postaju kopolimeri i radikalsko cijepjenje kada se na slobodni radikal sa svojom organofunkcionalnom skupinom veže silan. Da bi se dobio maksimalan stupanj modifikacije površine, sva slobodna mjesta na površini moraju imati odgovarajuću energiju za vezanje silana. Postoji mnogo metoda nanošenja silana na površine, a bit će opisane u radu.

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost modifikacije svojstva hidrofobnosti, odnosno hidrofilnosti površine polietilena visoke gustoće (PE-HD), polietilena niske gustoće (PE-LD), polilaktidne kiseline (PLA) i akrilonitril/butadien/stiren terpolimera (ABS) određenim silanima tvrtke Evonik.



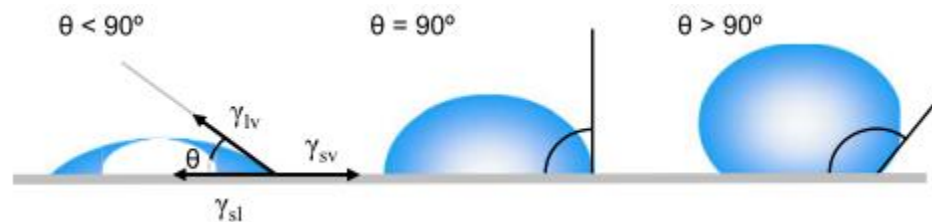
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Površinske karakteristike materijala

Površina označava kontakt čiste tvari i vakuuma, a budući da su u stvarnosti čiste tvari u kontaktu sa zrakom, vodom, uljima ili drugim nečistoćama, na kontaktu istih stvara se međufazni sloj. Upravo na toj granici faza javljaju se određeni fenomeni [1].

#### 2.1.1. Kontaktni kut

U slučaju kada kap vode (ili neke druge tekućine) padne na ravnu čvrstu površinu, ovisno o površinskim karakteristikama, postoje tri moguća načina na koja će se ta kap zadržati na čvrstoj površini, što je prikazano na slici 1.



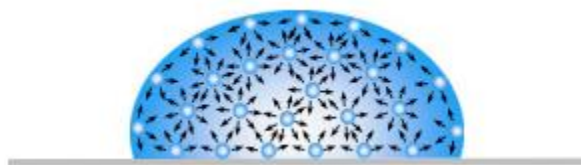
Slika 1. Ilustracija kontaktnih kutova nastalih kada kap tekućine padne na glatku homogenu čvrstu površinu [1]

Kontaktni kut se definira kao kut koji zatvara tangenta povučena na rub kapi tekućine, koja se nalazi na nekoj čvrstoj površini, iz trojne točke kontakta triju faza (krute, plinovite i tekuće). Mjera je to kojom se opisuje kvaliteta kvašenja neke površine [2].

Ako je kontaktni kut manji od  $90^\circ$ , takve površine smatramo hidrofilnima te je kvašenje površine dobro i kap se širi na što veću površinu, dok je u slučajevima kada je kontaktni kut veći od  $90^\circ$  kvašenje loše, odnosno kap se zadržava na površini i svoj kontakt s čvrstom površinom svodi na minimum. Takve su površine hidrofobne. Potpuno kvašenje površine postiže se kada je kontaktni kut jednak  $0^\circ$ , a u tom slučaju kap tekućine na čvrstoj površini je potpuno ravna, dok se najmanji kontakt ostvaruje ukoliko je kontaktni kut  $180^\circ$ . Danas se sve više spominju i „superhidrofobni

materijali“ čiji je kontaktni kut najčešće veći od  $150^\circ$  te tekućina koja padne na takvu površinu gotovo da uopće nema dodir s njom. Taj fenomen se naziva lotosovim efektom [2].

Sila koja je odgovorna za oblik kapljice naziva se površinska napetost. Na svaku molekulu unutar kapljevine djeluju sile susjednih molekula koje su jednake u svim smjerovima što rezultira ukupnom silom koja je jednaka nuli. Molekule koje se nalaze u neposrednoj blizini površine kapljevine nisu sa svih strana okružene molekulama kapljevine te ih susjedne molekule iz volumena kapljevine privlače prema unutrašnjosti, zbog čega ukupna sila više nije jednaka nuli, a to uzrokuje povećanje unutarnjeg tlaka (slika 2). Kako bi zadržala minimalnu površinsku energiju, kapljevina spontano pritišće svoju površinu, a kapljice na površini nastoje zauzeti sferičan oblik [2].



Slika 2. Ilustracija sila koje se javljaju unutar kapi tekućine [2]

Prema Thomasu Youngu, kontaktni kut kapi tekućine na idealnoj čvrstoj površini definirana je mehaničkom ravnotežom kapi pod djelovanjem triju sila na granicama faza:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

U gornjoj jednadžbi (jednadžba 1),  $\gamma_{lv}$  predstavlja površinsku napetost na granici faza tekuće-plinovito,  $\gamma_{sv}$  površinsku napetost na granici faza čvrsto-plinovito i  $\gamma_{sl}$  predstavlja površinsku napetost na granici faza čvrsto-tekuće.  $\theta_Y$  označava tzv. Youngov kontaktni kut [2].

Za hrapave, nehomogene površine, kakve najčešće i jesu realne površine, uvedene su korekcije Youngove jednadžbe (jednadžbe 1). Korigirali su je Wenzel koji pretpostavlja da kapljevina ispunjava neravnine, tj. žlijebove na realnoj površini, što je opisano jednadžbom 2, a prikazano na slici 3 a) [3].

Drugu korekciju uvode Cassie i Baxter koji pretpostavljaju da kapljevina ne ispunjava žlijebove neravne realne površine, što je vidljivo na slici 3 b) i matematički opisano jednačbom 3 [4].

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad (2)$$

gdje je:

$\theta_w$  – Wenzelov kontakti kut, °,

$r$  – faktor hrapavosti (omjer ukupne i geometrijske površine)

$$\cos \theta_c = \varphi_1 \cos \theta_{Y,1} + \varphi_2 \cos \theta_{Y,2} \quad (3)$$

gdje je:

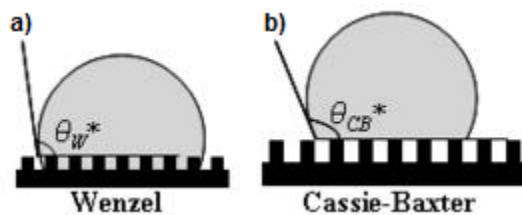
$\theta_c$  – Cassie – Baxterov kontaktni kut, °

$\varphi_1$  – udio površine 1 (površina krutine),

$\varphi_2$  – udio površine 2 (dio površine ispunjen zrakom),

$\theta_{Y,1}$  – kontaktni kut površine 1, °,

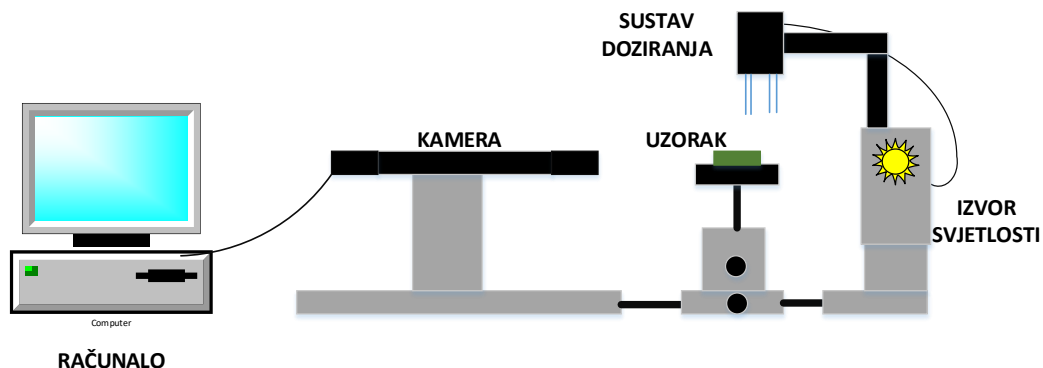
$\theta_{Y,2}$  – kontaktni kut površine 2, °.



Slika 3. a) Wenzelov i b) Cassie – Baxterov kontaktni kut za realne površine [5]

### 2.1.2. Metode mjerenja kontaktnog kuta

Postoje tri osnovne metode za mjerenje kontaktnog kuta. Najčešće korištena i najjednostavnija metoda je direktno mjerenje kuta kojeg zatvara tangenta povučena iz trojne točke triju faza na rub kapi tekućine koja se nalazi na nekoj čvrstoj površini. Mjerenje se provodi goniometrom koji se sastoji od podloška na koji se stavlja čvrsti ili tekući uzorak, precizne injekcije kroz koju se pušta kap, izvora svjetlosti i mikroskopa koji na okularu sadrži kutomjer pomoću kojeg se direktno očitava kontaktni kut. Pojednostavljeni shematski prikaz dijelova goniometra prikazan je na slici 4. Prednosti su ove metode njezina jednostavnost i to što su potrebne male količine kapljevine i krute površine. Nedostatci metode su veća mogućnost od onečišćenja kapljevine ili podloge kao i ovisnost ponovljivosti rezultata o osobi koja provodi eksperiment [2].



Slika 4. Pojednostavljeni shematski prikaz dijelova goniometra

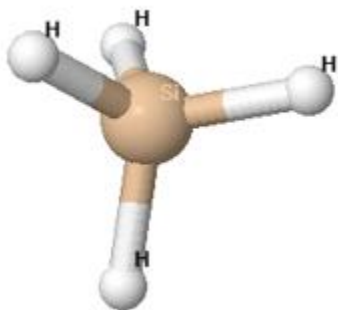
Druga vrlo često korištena metoda je metoda rotirajuće ploče. Također vrlo jednostavna metoda, a zasniva se na ploči koja ima sposobnost rotacije i uronjena je u medij te se sa svake strane stvara meniskus. Ploča se dalje rotira dok meniskus na jednoj strani ploče ne postane vodoravan te se u tom trenutku na drugoj strani ploče dobiva traženi kontaktni kut [2].

Wilhelmy metoda za mjerenje kontaktnog kuta je metoda kojom se indirektno mjeri kontaktni kut kapljevine na čvrstoj površini. Zasniva se na mjerenju mase kapljevine koja je zaostala na uronjenoj niti, koja se polako izvlači iz promatrane kapljevine [2].

## 2.2. Kemija silana

Silicij se nalazi u 14. skupini periodnog sustava elemenata, pa, kao i ugljik, uspostavlja vezu sa četiri susjedna atoma. Međutim, kemijska i fizikalna svojstva spojeva sa silicijem su, u usporedbi s ugljikom, veoma različita.

Silani su spojevi silicija analogni alkanima kod ugljika, opće formule  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (slika 5). Ovisno o tome koji su atomi vezani na centralni atom silicija razlikujemo silane, organosilane i polisilane [6].



Slika 5. 3-D prikaz molekule silana [7]

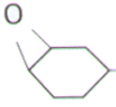
Molekule koje imaju barem jednu vezu silicij-ugljik nazivaju se organosilanima. Ta je veza iznimno nepolarna, i stabilna, a površina materijala koji tvori ovakvu vrstu molekule imat će hidrofobna svojstva. Veza između silicija i vodika je nestabilna, a u dodiru s vodom odmah reagira i nastaje silanolna struktura sa  $\text{Si} - \text{OH}$  vezom koja je također reaktivna i koja teži ponovnom stvaranju veze silicij-ugljik. Veza silicija s alkil-eterom stvara strukturu alkoksisilana koja je vrlo reaktivna i sklona hidrolizi. Organofunkcionalna skupina vezana na atom silicija ima istu ulogu kao i kad je vezana na atom ugljika. Ovisno o udaljenosti organofunkcionalne skupine od središnjeg atoma, on može, ali ne mora utjecati na njezin kemizam [6].

### **2.3. Primjena silana**

Zbog svojih svojstava, silani imaju vrlo široku primjenu. Koriste se kao vezujuća sredstva, zbog mogućnosti da vežu anorganska punila ili vlakna za organske materijale čime se stvara jača veza na međupovršini. Silani koji se koriste kao vezujuća sredstva spadaju u grupu organosilana, a sadrže najmanje dvije različite grupe vezane direktno na atom silicija. Jedna od tih dviju grupa sposobna je reagirati s anorganskim, dok druga grupa reagira s organskim površinama. Upravo zbog te karakteristike, ovakva molekula može se kemijski vezati na organske i anorganske materijale pa joj je područje primjene iznimno široko. Tako se silani kao vezujuća sredstva mogu koristiti na staklu i staklenim vlaknima, za poboljšanje svojstava boja i ostalih premaza ili za modifikaciju površinskih svojstava anorganskih punila. Kada se koriste kao vezujuća sredstva, silani vežu organske polimere za mineralna ili silikonska vlakna olakšavajući tako miješanje, poboljšavajući vezu pigmenta ili punila za materijale, smanjujući prodor vode u materijal kao i povećavajući otpornost na habanje materijala [8].

Silani se mogu dodati i adhezivima ili se mogu nanositi na površinu kao osnovni premaz čime se poboljšavaju temperaturna i kemijska otpornost te otpornost na vlagu. Koriste se i kao sredstva za umrežavanje polimera, a povećavaju im otpornost na trganje i abraziju [9].

Tablica 1. Najčešće korišteni silani i njihova primjena [8]

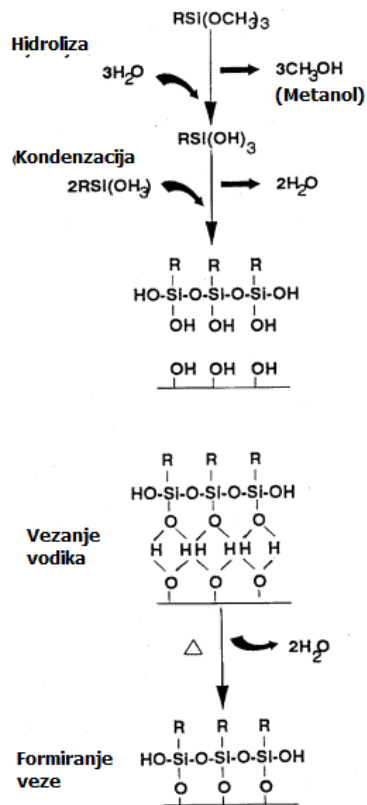
Klasifikacija	Kemijski naziv	Strukturna formula	Najčešća primjena na polimerima
Vinilsilani	Vinil-trikloro-silan	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	Nezasićeni poliesteri
	Vinil- tris ( $\beta$ -metoksi-etoksi) silan	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	
	Vinil-trietoksi-silan	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Umreženi polietilen
	Vinil-trimetoksi-silan	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	
Akriloksi	$\gamma$ -metakril-oksipropil-trimetoksi-silan	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Nezasićeni poliesteri
Epoksisilani	$\beta$ -(3,4- epoksi-cikloheksil)-etil-trimetoksi-silan	 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Epoksilne, melaminske i fenolne smole
	$\gamma$ -glicidoksi-propil-trimetoksi-silan	$\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
	$\gamma$ -glicidoksi-propil-metil-dietoksi-silan	$\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	
Aminosilani	N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropil-trimetoksi-silan	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Epoksilne, melaminske i fenolne smole
	N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropil- metil-dimetoksi-silan	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	Epoksilne, melaminske i fenolne smole
	$\gamma$ -aminopropil-trietoksi-silan	$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Najlon, epoksilne, melaminske i fenolne smole
	N-fenil- $\gamma$ -aminopropil-trimetoksi-silan	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Epoksilne, melaminske i fenolne smole

## 2.4. Obrada površina silanima

Za obradu površina uglavnom se koriste organosilani opće formule  $YSiX_3$  gdje je Y organofunkcionalna grupa, a X grupa sklona hidrolizi. Najčešće se silani, prije nego se upotrijebe za obradu površine, podvrgavaju hidrolizi. Ako silan sadrži tri alkoksilne grupe, u kontaktu s vodom jedna od njih će odmah hidrolizirati čime se smanjuju steričke smetnje drugih dviju alkoksilnih grupa vezanih za atom silicija. Po završetku reakcije hidrolize, formirana je reaktivna silanolna skupina. U tom obliku, ona migrira na površinu koja se obrađuje, povezuje se vodikovim vezama i po izlasku vode formira se kovalentna veza između silanskog sloja i supstrata. Ovaj mehanizam prikazan je na slici 6. Svaki atom silicija može posjedovati do tri hidrolizirajuće skupine, međutim gotovo da je nemoguće da će se sve tri vezati na površinu materijala koji se obrađuje, tako da će ostatak silanolnih skupina kondenzirati međusobno pri čemu se formiraju O – Si – O veze (siloksani). Stupanj kondenzacije silanola u siloksane najviše ovisi o pH, koncentraciji i temperaturi otopine, ali i o strukturi organofunkcionalne skupine [10]. Za neke reakcije hidrolize nije potrebno dodavati dodatne količine vode (ako ima dovoljno vlage u zraku ili na samoj površini koja se obrađuje). Međutim, u nekim reakcijama je potrebno dodati vodu kako bi se povećao stupanj hidrolize [11].

Najpouzdanija metoda obrade površine silanima je iz otopine alkohola. 2% - tna silanska otopina pripremi se u alkoholu po izboru, najčešće etanolu, metanolu ili izopropanolu, a pripremljena otopina se može samo premazati, uroniti ili raspršivati po površini koja se obrađuje. Pigmenti i punila, primjerice, mogu se umiješati u otopinu nakon čega se ona dekantira, a dobivene čestice lagano se isperu alkoholom [11].





Slika 6. Mehanizam reakcije alkoksi-silana sa supstratom [11]

## 2.5. Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa koje se kreću od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Molekule polimera sastoje se od mnogo ponavljajućih jedinica, koje nazivamo merima. Ponavljajuće jedinice mogu biti iste ili različite pa prema tome razlikujemo homopolimere i heteropolimere. Polimeri mogu imati različite strukture, a ovisno o njoj svojstva im se bitno razlikuju. Prema mehaničkim svojstvima dijele se na poliplaste i elastomere [12].

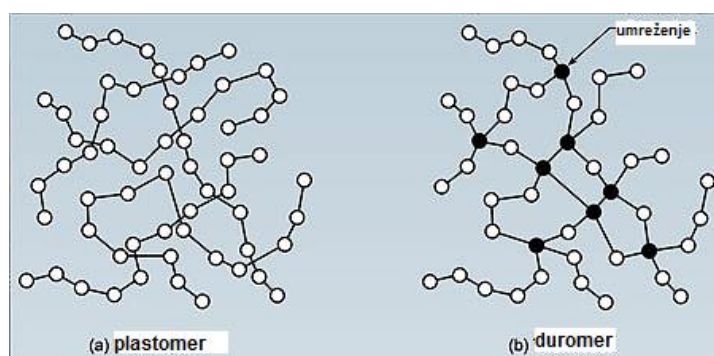
### 2.5.1. Poliplasti

Poliplasti se mogu podijeliti u dvije grupe s obzirom na njihova svojstva. To su plastomeri (termoplasti) i duromeri (termoseti). Usporedba njihovih struktura prikazana je na slici 7.

Plastomeri su polimerni materijali nastali radikalnom polimerizacijom pri čemu nastaju lančane ili razgranate molekule. Njihova je karakteristika mogućnost oblikovanja nakon sinteze jer se,

prilikom njihovog zagrijavanja na temperaturu mekšanja, ne mijenja njihov kemijski sastav niti struktura. U plastomere ubrajamo poliolefine (polietilen i polipropilen), polistiren, poli(vinil-klorid) i poli(etilen-tereftalat) [13].

Duromeri se vrlo često nazivaju i termoreaktivnim plastičnim smolama. Oni nastaju kondenzacijskom polimerizacijom prilikom koje se moraju i oblikovati u željeni oblik jer nastaje umrežena struktura koja je nepovratni proces. U ovu grupu poliplasta ubrajamo poliuretanske, poliakrilne, poliesterske, polialkilne smole, kao i epoksi i fenolne smole [13].



Slika 7. Struktura a) plastomera i b) duromera [14]

### 2.5.2. Elastomeri

Drugu grupu polimera po mehaničkim svojstvima čine elastomeri. Ove materijale karakterizira vrlo velika povratna deformacija. Kod djelovanja sile na ovakve materijale dolazi do određene deformacije, prilikom koje ne dolazi do pucanja materijala. Nakon prestanka djelovanja sile, materijal se oporavlja i vraća u prvobitno stanje. U ovu skupinu polimera ubrajamo gume (kaučuke) [13].

## 2.6. Kemijsko vezanje organofunkcionalnih silana za organske polimere

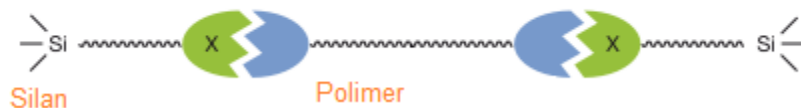
Priroda i funkcija organskog polimera na kojem primjenjujemo silanska sredstva zapravo određuje koje je silansko sredstvo pogodno za njegovu modifikaciju kao i način na koji će se to sredstvo na njega vezati. Postoje tri osnovna mehanizma na koja se silanska sredstva vežu na organske polimere: *endcapping* metoda, radikalno ijepljenje i kopolimerizacija. Sve tri metode služe za

dobivanje polimera modificiranih silanima. Takvi polimeri mogu stvoriti stabilne siloksanse veze (O-Si-O) preko umrežavanja preostalih Si-alkoksi skupina. Osim toga, mogu se vezati i na punila ili druge anorganske površine [15].

### 2.6.1. *Endcapping* metoda

Kada se reakcija odvija *endcapping* mehanizmom organofunkcionalna skupina silana reagira s krajnjom funkcionalnom skupinom organskog polimera stvarajući kovalentnu vezu kao što je prikazano na slici 8.

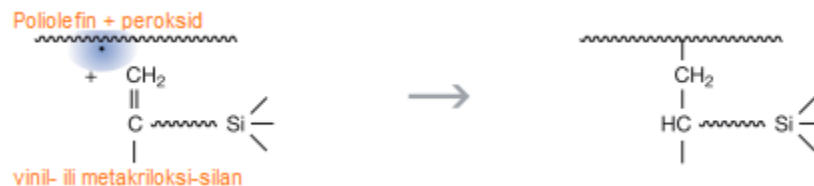
Izbor silana ovisi o vrsti polimera, ali postoje neki uobičajeni primjeri. Primjerice, aminosilani se koriste na poliuretanima sa NCO- završnom skupinom, na akrilnim odnosno metakrilnim polimerima te na fenolnim smolama. Izocijanatni silani koriste se na polimerima koji sadrže –OH skupine (poliesteri, polieteri i sl.) [15].



Slika 8. Shematski prikaz *endcapping* metode [15]

### 2.6.2. Radikalno cijepljenje

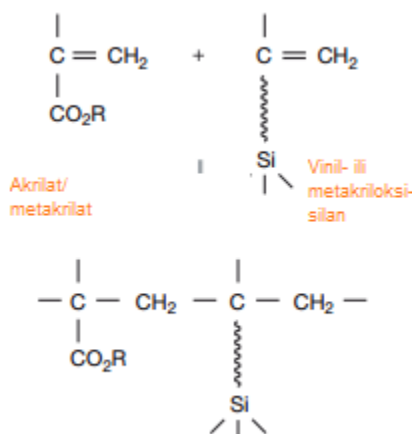
Neki nezasićeni silani, kao što su vinilni silani ili metakriloksi silani mogu se vezati na polimerni lanac reakcijom radikalnog cijepjenja prikazanom na slici 9. Takve su reakcije vinilnih silana s poliolefinima [15].



Slika 9. Shematski prikaz radikalnog cijepjenja [15]

### 2.6.3. Kopolimerizacija

Polimerizirajuće organofuncionalne skupine silana ugrađuju se u osnovni lanac polimera tijekom procesa proizvodnje pri čemu oni postaju kopolimeri. Ovaj mehanizam prikazan je na slici 10. Na ovakav način kopolimerizirati mogu vinilni silani s akrilatinim ili metakrilatnim te etil- i vinil-acetatnim monomerima [15].



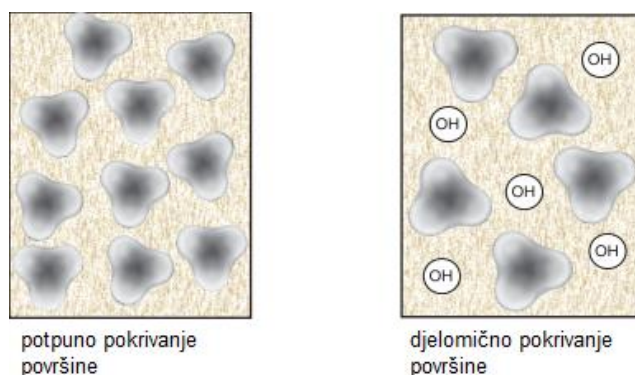
Slika 10. Shematski prikaz kopolimerizacije [15]

## 2.7. Odabir silanskog sredstva za modifikaciju površine

Maksimalni stupanj modifikacije površine može biti postignut jedino kada sva slobodna mjesta na površini imaju odgovarajuću površinsku energiju za vezanje silanskog sredstva. Ilustracija potpune i nepotpune modifikacije prikazana je na slici 11.

Prilikom odabira silanskog sredstva za modifikaciju površine polimera moraju se uzeti u obzir i svojstva međufaze koja nastaje prilikom kontakta dva različita materijala, a može se bitno razlikovati od površinskih svojstava pojedinih materijala. Osim toga, postoje još neki parametri

koji se moraju razmotriti prilikom odabira sredstva za modifikaciju, a to su koncentracija i vrsta hidroksilnih grupa na površini, sklonost nastalih veza prema hidrolizi te fizikalna svojstva površine koja se modificira [16].



Slika 11. Ilustracija potpunog i nepotpunog prekrivanja površine polimera sa silanima [16]

Za modifikaciju površine najčešće se koriste silani koji sadrže tri alkoksilne skupine. Oni se na polimer vežu kao filmovi, pri čemu dolazi do potpunog pokrivanja površine, te se takvi spojevi najčešće koriste kao aditivi u kompozitima, adhezivima i premazima [16].

Obradom površine silanima, mogu se stvoriti i hidrofobne i hidrofilne površine. Sposobnost organofunkcionalnih silana da stvore hidrofobnu površinu ovisi o stupnju pokrivenosti površine, neizreagiranim skupinama i distribuciji silana na površini. Površine koje su polarne i sadrže mjesta na kojima se mogu stvoriti vodikove veze obrađuju se silanima koji te veze eliminiraju i štite polarne površine od interakcija s vodom stvarajući nepolaru međufazu čime takve površine postaju hidrofobne [16].

Većina danas poznatih površina je hidrofilna. Ipak, i takve površine se obrađuju silanima kako bi im se dodatno poboljšala određena svojstva. Upravo poznavanje međudjelovanja vode i podloge omogućuje kontrolu stupnja hidrofilnosti u rasponu od fizikalne adsorpcije, odnosno stvaranja fizikalnih veza, do kemisorpcije te centara za ionsku interakciju (ionske adsorpcije) [16].

## 2.8. Nanošenje silana na površinu

Silani se najčešće upotrebljavaju na anorganskim površinama koje sadrže hidroksilne grupe koje se mogu pretvoriti u stabilne oksanske veze (O-Si-O) reakcijom sa nanesenim silanom.

Postoji više metoda kojim se silani nanose na površine, a neke od njih su taloženje iz alkoholnih otopina, taloženje iz vodene otopine, bezvodno taloženje u tekućoj fazi, taloženje iz parne faze, nanošenje silana raspršivanjem, integralne metode za polimerne mješavine [17].

### 2.8.1. Taloženje iz vodene otopine

Najčešće korištena metoda nanošenja silanskog premaza u industriji stakloplastike je taloženje iz vodene otopine. Alkoksilan se otopi u vodi u koncentraciji od 0,5 % do 2 %. Ako je silan slabije topljiv, prije nego što se otopi u vodi, dodaje mu se, u emulziji, još 0,1 % neionskog surfaktanta [17].

Neionski surfaktant je površinski aktivna tvar koja ne disocira u vodenoj otopini [14].

S octenom kiselinom podešava se pH na 5,5 te se takva otopina nanosi raspršivanjem po površini ili uranjanjem u kupelj. Nanešeni sloj suši se na temperaturi od 110 °C do 120 °C, 20 – 30 minuta. Zbog slabije topljivosti, aromatski silani i silani s dugim alkilnim lancima, nisu pogodni za nanošenje ovakvom metodom [17].

### 2.8.2. Taloženje iz alkoholne otopine

Najjednostavnija metoda nanošenja silana na površinu je taloženjem iz vodene otopine alkohola. 95 %-tna otopina etanola dodatkom octene kiseline dovede se na vrijednost pH od 4,5 – 5,5 nakon čega se dodaje silan kako bi se postigla konačna koncentracija otopine od 2 %. U roku od pet minuta trebalo bi doći do hidrolize silana i do stvaranja silanola. Veći predmeti, npr. staklena ploča, uranjaju se u tu otopinu, uz miješanje, gdje stoje otprilike 1 – 2 minute, nakon čega se vade i ispiru u etanolu kako bi se uklonio višak otopine. U slučaju čestica, npr. punila ili nosača, na čiju površinu želimo nanijeti otopinu silana, koristi se metoda dekantiranja iz otopine u kojoj su se miješale 2 – 3 minute. Sušenje ovako nanesenog silanskog premaza odvija se 5 – 10 minuta pri temperaturi od 110 °C, dok se na sobnoj temperaturi suši 24 sata [17].

### 2.8.3. Bezvodno taloženje u tekućoj fazi

Metoda bezvodnog taloženja u tekućoj fazi se koristi na malim česticama i nano podlogama. Toluenske, tetrahidrofuranske i ugljikovodične otopine pripremaju se sa 5 %-tnim sadržajem silana. Mješavina se refluksira 12 – 24 sata na podlozi koja se tretira i ispire se otapalom, nakon čega se otapalo uklanja sušenjem na zraku ili u peći. Ako je poželjno dobiti monosloj, podloga se prethodno suši na 150 °C oko 4 sata. Metoda se teško izvodi na većim česticama te su potrebni strogo kontrolirani uvjeti da bi uopće bila izvediva [17].

### 2.8.4. Talozenje iz parne faze

Taloženjem iz parne faze uglavnom se na podlogu nanosi monosloj. Iako se, pod odgovarajućim uvjetima, gotovo svi silani mogu nanijeti ovom metodom, oni čiji je tlak para veći od ~666 Pa pri 100 °C našli su najširu primjenu u industriji. U zatvorenim komorama, supstrati su postavljeni iznad ili pored spremnika sa silanom koji se zagrijava do temperature na kojoj se postiže tlak para od ~666 Pa. Silan se može pripremiti u otopini s toluenom kao otapalom, kada se toluen dovodi do refluksa koji svojim parcijalnim tlakom pomaže da dovoljna količina silana krene isparavati. Kako bi se postigli najbolji rezultati, temperatura supstrata treba biti između 50 °C i 120 °C. Ciklički azasilani se talože najbrže, najčešće za oko 5 minuta. Silani s aminskom funkcionalnom skupinom se također talože dosta brzo bez prisutnosti katalizatora, za oko 30 minuta, dok se reakcija ostalih silana odvija puno duže [17].

### 2.8.5. Nanošenje silana raspršivanjem

Ovisno o krajnjoj namjeni proizvoda, sastav silanskog sredstva koji se nanosi raspršivanjem može biti vrlo različit. Ako se primjenjuju u građevinarstvu, uključuju alkoholne otopine i kontinuirano hidrolizirane vodene otopine. Kontinuirana hidroliza ostvaruje se dodavanjem smjese silana koja sadrži kiseli katalizator kao što je octena kiselina u vodenoj struji pomoću pumpe. U tekstilnoj industriji i industriji stakloplastike koriste se mješavine silana s ograničenom stabilnošću te emulzije silana [17].

#### 2.8.6. Integralne metode za polimerne mješavine

Integralne metode koriste se za silaniziranje polimernih mješavina. U ovoj se metodi silan koristi kao jednostavan aditiv. Smjesa se priprema dodatkom 0,2 mas% do 1,0 mas% alkoksi-silana suhoj mješavini polimera i punila. Dodatak silana u nedispergirano punilo nije poželjno jer može dovesti do aglomeracije. Smjesa se suho miješa nakon čega se spoj otapa. Vakuumsko isplinjavanje nusprodukata reakcije silanizacije je neophodno kako bi se postigli optimalni rezultati. Svojstva se ponekad poboljšavaju dodatkom 0,5 % do 1,0 % tetrabutyl-titanata ili benzil-dimetil-amina silanu prije raspršivanja [17].

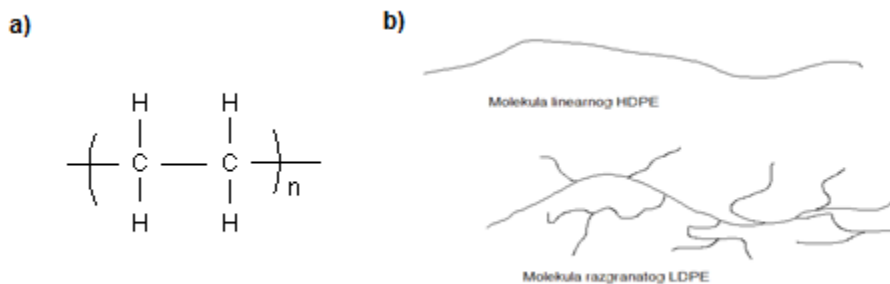


### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

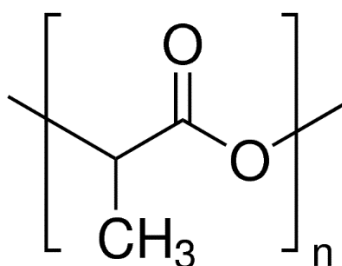
U ovom radu ispitana je mogućnost modifikacije nekih polimera i stakla silanima. Korištene su unaprijed isprešane pločice sljedećih polimera: polietilen niske gustoće (engl. *low density polyethylene*, PE-LD), trgovačkog naziva LDPE 150E, proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska; polietilen visoke gustoće (engl. *high density polyethylene*, PE-HD), trgovačkog naziva HDPE KT 10000 UE, proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska; polilaktid (engl. *polylactide*, PLA), trgovačkog naziva IngeoTM 4043D, proizvođača Nature Works LLC, SAD; i akrilonitril/butadien/stiren (engl. *acrylonitrile/butadiene/styrene*, ABS), trgovačkog naziva MagnumTM 3504, proizvođača Trinseo Europe GmbH, Nizozemska. Kao sredstva za modifikaciju površine korišteni su Evonikovi silani trgovačkih naziva Dynasytan 6490, Dynasytan DAMO, Dynasytan SIVO 160, Dynasytan SIVO 214.

Polietilen je danas jedan od najčešće korištenih polimera. Prema mehaničkim svojstvima, spada u skupinu plastomera. To je žilavi materijal s velikim modulom elastičnosti. Pri sobnoj temperaturi nije topljiv niti u jednom otapalu te je otporan na brojne kemikalije. Najčešće se proizvodi polimerizacijom monomera etilena. Postoji više vrsta polietilena, a razlikuju se prema svojim prosječnim molekulskim masama. Tako postoje polietilen visoke gustoće (PE-HD), polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen ultra visokih molekulskih masa (PE-UHMW). Strukture PE-HD i PE-LD prikazane su na slici 12 [18].



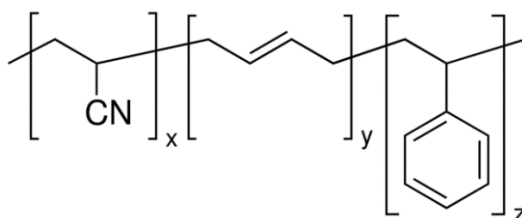
Slika 12. a) ponavljajuća jedinica polietilena i b) struktura LDPE i HDPE [19]

PLA je biorazgradivi poliester koji se dobiva iz prirodnih izvora, primjerice kukuruznog škroba ili šećerne trske. Prema mehaničkim svojstvima, isto kao i polietilen, spada u skupinu plastomera, a ponavljajuća jedinica ovog polimera prikazana je na slici 13. Najjednostavniji način sinteze ovog polimera je direktna polikondenzacija monomera mliječne kiseline pri čemu se reakcija mora odvijati ispod 200 °C. Polilaktid je pri sobnoj temperaturi proziran materijal, bez boje. Krt je, ali čvrst i krut. Primjena je vrlo široka, od prehrambene do tekstilne industrije [20].



Slika 13. Strukturna formula PLA [21]

ABS je terpolimer koji nastaje kopolimerizacijom stirena i akrilonitrila u prisustvu polibutadiena. Dobiva se dugačak lanac polibutadiena koji je ispresijecan s kraćim lancima poli(stiren-*co*-akrilonitrila) prikazan na slici 14. Upravo prisustvo –CN skupine iz akrilonitrila čini ABS čvršćim od čistog polistirena. Najvažnija svojstva su mu žilavost i otpornost na udar. Ima široku primjenu, koristi se, primjerice, u automobilske industriji, kao materijal za 3D tiskanje, za proizvodnju glazbenih instrumenata i dr [22].



Slika 14. Strukturna formula ABS-a [23]

Dynasylan 6490 je bezbojna tekućina, po sastavu polisiloksan koji u strukturi sadrži vinilne i metoksilne skupine. Primarno se koristi kao vezujuće sredstvo te kao sredstvo za umrežavanje [24].

Dynasylan DAMO, kemijskog naziva N-(3-(trimetoksi-silil)-propil)-etilen-diamin, je, također, bezbojna tekućina primarno namjenjena modifikaciji površina, korištenju kao vezujuće sredstvo i kao sredstvo za umrežavanje [25].

Dynasylan SIVO 160 je žućkasta tekućina karakterističnog mirisa. Namijenjen je prvenstveno premazivanju i zaštiti metala, a osim toga može služiti i kao premaz na keramici i staklu. Koristi se i za optimiranje svojstva vlaženja materijala [26].

Dynasylan SIVO 214 je aminofunkcionalan silan, pri sobnoj je temperaturi u tekućem stanju i proziran. Primarno se koristi kao vezujuće sredstvo, kao adheziv između anorganskih materijala i organskih polimera te kao modifikator površina. [27] Na slici 15 prikazani su komercijalni Evonik silani.



*Slika 15. Komercijalni Evonik silani*

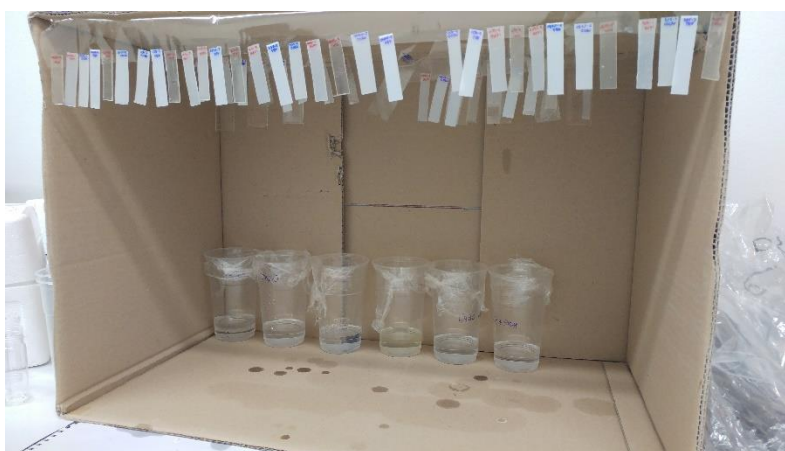
### **3.2. Metode nanošenja silana na površinu polimera**

Modifikacija površine polimera silanima provedena je na tri različita načina. Po jedan uzorak od svakog polimera najprije je obrađen plamenom prelaskom upaljenim plamenikom po površini te je uronjen u čisti silan gdje je držan 15 sekundi, nakon čega su uzorci sušeni na sobnoj temperaturi sedam dana. Po jedan uzorak od svakog polimera također je uronjen u smjesu vode i pojedinog silana u omjeru 1:1 gdje su držani 15 sekundi i sušeni na sobnoj temperaturi sedam dana. Treći

način je uranjanje polimera u 2 %-tne otopine silana u etanolu gdje su uzorci držani 15 sekundi i sušeni na sobnoj temperaturi također sedam dana. Zadnji postupak je ponovljen sa zadržavanjem uzoraka u 2 %-tnoj otopini silana koji su se pokazali kao dobri modifikatori površine u etanolu dvije minute nakon čega su uzorci sušeni jedan dan na dva načina pri sobnoj temperaturi. Jedni su sušeni viseći dok su se drugi sušili polegnuti. Pojednostavljeni prikaz svakog pojedinog postupka prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Pojednostavljeni prikaz pojedinog postupka

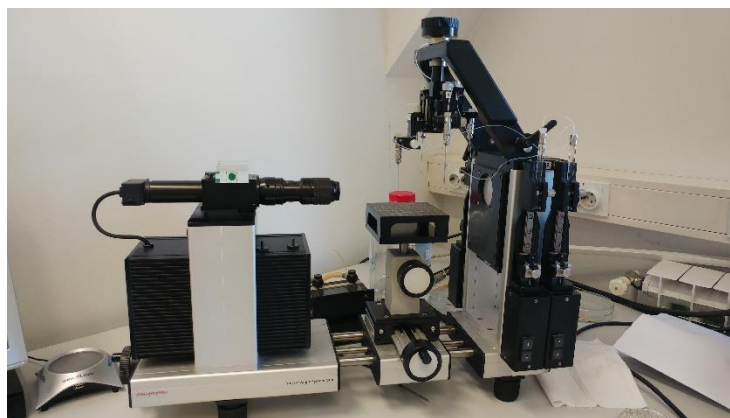
	OPIS POSTUPKA	VRIJEME URANJANJA	VRIJEME SUŠENJA
1. POSTUPAK	Obrada plamenom + uranjanje u čisti silan	15 s	7 dana
2. POSTUPAK	Uranjanje u smjesu vode i silana (1:1)	15 s	7 dana
3. POSTUPAK	Uranjanje u 2 % - tnu otopinu silana u etanolu	15 s	7 dana
4. POSTUPAK	Uranjanje u 2 % - tnu otopinu silana u etanolu	120 s	1 dan



Slika 16. Sušenje obrađenih polimera

### 3.3. Karakterizacija

Karakterizacija modificiranih površina provedena je mjerenjem kontaktnog kuta te je iz rezultata dobiven uvid u hidrofobnost odnosno hidrofilnost površine kao i promjenu hidrofobnosti odnosno hidrofilnosti. Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je na laboratorijskom goniometru DataPhysics OCA20, prikazanog na slici 17. Kapljevina korištena pri mjerenju je deionizirana voda, a veličina kapi bila je 2  $\mu\text{L}$ . Mjerenje je provedeno pri laboratorijskim uvjetima ( $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a kontaktni kut mjeren je nekoliko sekundi nakon doticaja kapi s površinom polimera. Na svakom uzorku mjeren je kontaktni kut s pet kapi vode iz čega je izračunata srednja vrijednost.



*Slika 17. Goniometar DataPhysics OCA20*

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

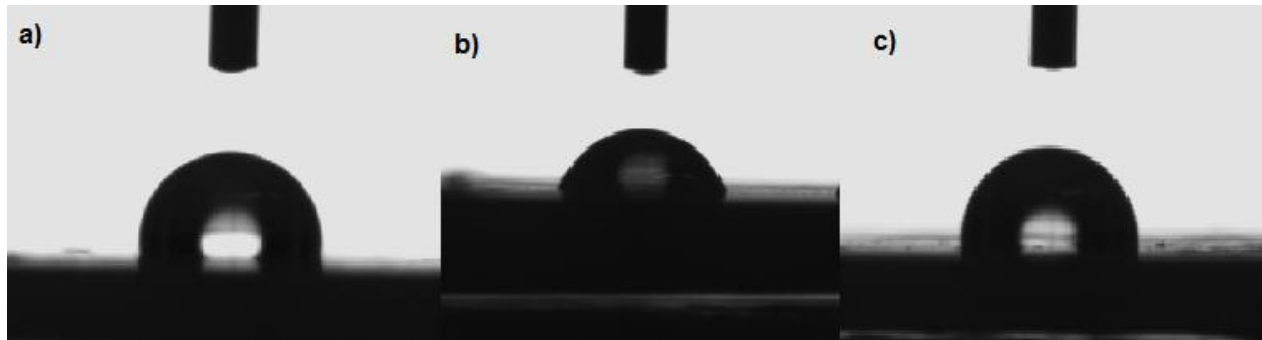
U tablici 3. prikazani su rezultati mjerenja kontaktnog kuta. Na svakom uzorku izmjeren je kontaktni kut kapi s površinom uzorka pet puta te je izračunata srednja vrijednost ( $\theta_{sr}$ ) koja je prikazana u tablici. Svi su uzorci nakon sušenja, a prije mjerenja kontaktnog kuta, bili suhi te se na površini okom dala primijetiti njezina nehomogenost. U prvom stupcu prikazane su srednje vrijednosti izmjerenih kontaktnih kuteva na referentnim uzorcima (REF,  $\theta_{sr}$ ), odnosno onima koji nisu bili uranjani u silane.

Tablica 3. Srednje vrijednosti izmjerenih kontaktnih kuteva pojedinim postupcima

UZORAK	$\theta_{sr}, ^\circ$												
	REF	POSTUPAK 1				POSTUPAK				POSTUPAK 3			
		DAMO	SIVO 214	6490	SIVO 160	DAMO	SIVO 214	6490	SIVO 160	DAMO	SIVO 214	6490	SIVO 160
PE-HD	89,0	77,0	77,7	87,4	91,7	74,8	83,1	69,8	94,3	100,1	81,6	92,6	91,8
PE-LD	90,8	79,6	70,1	82,1	87,2	72,2	85,9	69,4	95,6	108,9	78,3	89,5	108,0
ABS	86,3	82,8	79,9	74,9	99,8	84,3	78,0	67,9	88,8	92,5	78,8	96,1	92,3
PLA	93,3	97,6	76,6	92,5	91,7	70,8	78,5	78,2	95,0	94,1	85,3	91,6	84,9
STAKLO	60,3	78,0	87,0	78,0	86,1	83,6	77,5	83,5	78,6	84,3	66,7	82,1	76,0

Prema rezultatima ispitivanja, iz tablice 3. vidljivo je da uzorci bez nanesenog premaza imaju različite kontaktne kutove s vodom u usporedbi s onima s nanesenim premazom. Vidljivo je i da su vrijednosti kontaktnih kutova za sve netretirane polimere vrlo slični, dok je staklo izrazito hidrofilna površina s kontaktnim kutom od  $60^\circ$ . Neki od nanesenih silana, naravno ovisno o površini na koju se nanose i načinu nanošenja, djeluju tako da smanjuju hidrofilnost dok ju drugi povećavaju.

Za PE-HD je vidljivo da se hidrofilnost odnosno hidrofobnost nije značajno promijenila kod nijednog primjenjenog postupka modifikacije. Iz tablice 3. također se može vidjeti da isti silan, ovisno o načinu obrade može smanjiti odnosno povećati hidrofilnost površine. Tako je na slici 18. prikazana kap vode na površini PE-HD s nanesenim slojem silana Dynasylan 6490 na tri različita načina, a iz njih se jasno da uočiti da se kap vode ponaša različito ovisno o načinu obrade.

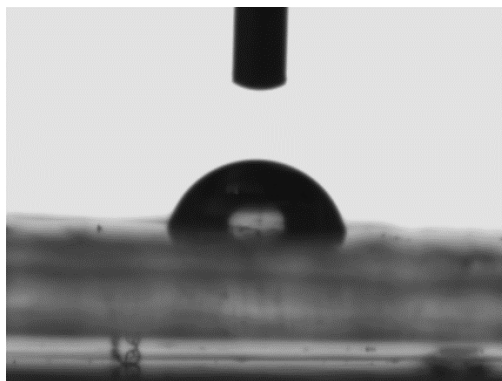


Slika 18. Kap vode na površini PE-HD sa silanom Dynasytan 6490 nanesenim umakanjem u a) čisti silan ( $\Theta_{sr} = 87,4^\circ$ ), b) silan i vodu u omjeru 1:1 ( $\Theta_{sr} = 69,8^\circ$ ) i c) 2 %-tnu otopinu silana u etanolu ( $\Theta_{sr} = 92,6^\circ$ )

Srednja vrijednost kontaktnog kuta vode s površinom čistog PE-LD iznosi  $90,8^\circ$ . Jedine značajne promjene kontaktnog kuta primjećuju se nakon uranjanja uzorka u 2 %-tnu otopinu silana Dynasytan DAMO i Dynasytan SIVO 160 u etanolu, gdje se kontaktni kut promijenio za približno  $18^\circ$  odnosno  $17^\circ$ . Dakle, došlo je do povećanja hidrofobnosti površine polimera.

ABS je polimer čija je čista površina hidrofilna (kontaktni kut s vodom manji je od  $90^\circ$ ), a srednja vrijednost izmjerenog kontaktnog kuta iznosi  $86,3^\circ$ . Nanošenjem silana na površinu ABS-a došlo je do ne toliko značajnih promjena hidrofilitnosti površine.

Nanošenjem silana na površinu čistog PLA došlo je također do promjene svojstva hidrofilitnosti površine. Zanimljivo je da isti silan, primjerice Dynasytan DAMO, ovisno o načinu obrade površine različito mijenja svojstvo hidrofilitnosti. Tako je uranjanjem uzorka u čisti silan i u 2 %-tnu otopinu silana u etanolu površina PLA neznatno povećala svoju hidrofobnost dok je uranjanjem u smjesu vode i silana u omjeru 1:1 površina polimera postala hidrofilna (slika 19).



*Slika 19.* Kontaktni kut na površini PLA sa silanom Dynasytan DAMO nanesenim postupkom uranjanja pločice polimera u smjesu vode i silana u omjeru 1:1 ( $\Theta_{sr} = 70,8^\circ$ )

Izmjerena srednja vrijednost kontaktnog kuta na čistoj površini stakla iznosi  $60,3^\circ$ . Nanošenjem silana na površinu stakla, površina se od svojih hidrofilnih svojstava mijenja u manje hidrofилne. Budući da su srednje vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova vode sa silanima manji od  $90^\circ$  ne možemo reći da je površina postala hidrofobna.

Iz rezultata prikazanih u tablici 3 vidljivo je da je najbolja modifikacija površine, u smislu povećanja hidrofobnosti, za PE-HD, postignuta postupkom 3 i to sa silanom DAMO gdje je izmjereni kontaktni kut nakon modifikacije iznosio  $100,1^\circ$ . Za PE-LD podjednako su dobri modifikatori i Dynasytan DAMO ( $\Theta = 108,9^\circ$ ) i Dynasytan SIVO 160 ( $\Theta = 108,0^\circ$ ). Hidrofilnost ABS površine najviše se smanjila umakanjem u čisti Dynasytan SIVO 160 ( $\Theta = 99,8^\circ$ ), dok je kod PLA najbolji rezultat dalo umakanje u čisti Dynasytan DAMO ( $\Theta = 97,6^\circ$ ), ali budući da čista površina PLA s vodom daje srednju vrijednost kontaktnih kutova od  $93,3^\circ$  možemo reći da je promjena sa nanesenim slojem silana zanemariva.

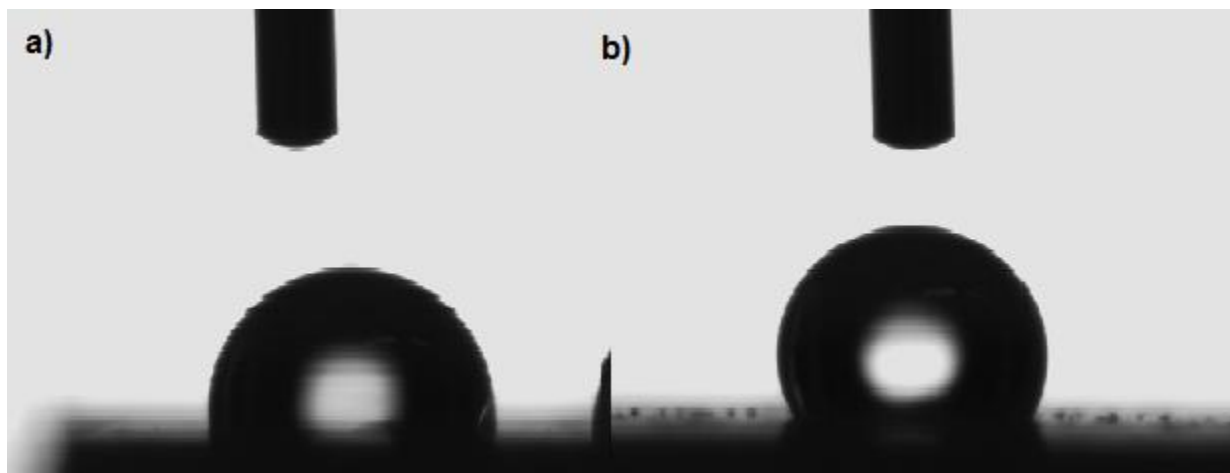
Budući da je najbolji rezultat dala obrada površine polimera umakanjem u 2 %-tne otopine silana u etanolu, taj je postupak ponovljen, sa zadržavanjem polimera u otopini po 2 minute. Sušenje uzoraka odvijalo se na dva načina – okomito i vodoravno kako bi se dala usporediti homogenost površine nakon sušenja na dva različita načina. Rezultati ovog postupka prikazani su u tablici 4.



Tablica 4. Srednje vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova nakon ponovljenog postupka uranjanja u 2 %-tne otopine silana u etanolu i sušenja na dva načina – viseći i polegnuto

UZORAK	REF, $\theta_{sr}, ^\circ$	UZORCI SUŠENI OKOMITO			UZORCI SUŠENI VODORAVNO		
		DAMO	6490	SIVO 160	DAMO	6490	SIVO 160
		$\theta_{sr}, ^\circ$	$\theta_{sr}, ^\circ$	$\theta_{sr}, ^\circ$	$\theta_{sr}, ^\circ$	$\theta_{sr}, ^\circ$	$\theta_{sr}, ^\circ$
PE-HD	89,0	110,5 ± 2,2	77,7 ± 2,4	95,8 ± 6,4	116,4 ± 1,1	78,6 ± 2,6	121,2 ± 1,4
PE-LD	90,8	103,4 ± 2,2	82,3 ± 3,4	102,6 ± 4,7	103,6 ± 1,6	81,2 ± 2,3	102,0 ± 3,8
ABS	86,3	93,9 ± 1,8	78,1 ± 1,8	91,5 ± 9,1	94,1 ± 2,2	73,2 ± 1,8	96,0 ± 3,8
PLA	93,3	90,9 ± 5,0	76,4 ± 3,3	94,5 ± 3,5	103,5 ± 5,4	78,3 ± 2,0	96,3 ± 2,0

Nakon mjerenja kontaktnih kutova, pokazalo se da ovakva vrsta obrade zaista može biti primjenjiva na određenim uzorcima polimera, tj. da daje dobru promjenu svojstava površine. Kao najbolji su se pokazali Dynasytan DAMO i Dynasytan SIVO 160 na površini PE-HD i PE-LD. Nakon uranjanja u 2 %-tnu otopinu silana DAMO u etanolu i okomitog sušenja površine PE-HD srednja vrijednost kontaktnog kuta s vodom iznosila je 110,5°. U slučaju vodoravnog sušenja srednja vrijednost izmjerenog kontaktnog kuta iznosila je 116,4°. Dakle, izmjerene vrijednosti ne odstupaju značajno jedna od druge. Obradom površine polimera sa silanom Dynasytan SIVO 160 primjećuju se veća odstupanja s obzirom na način sušenja. Pokazalo se da je modifikacija površine bolja ukoliko se sušenje odvija vodoravno. Srednja vrijednost izmjerenih kontaktnih kutova za takvo sušenje iznosila je 121,2°, dok je kod okomitog sušenja ta vrijednost bila manja i iznosila je 95,8°. Da je razlika značajna, dalo se primijetiti i iz samog oblika kapi prilikom mjerenja, što je prikazano na slici 20.



*Slika 20.* Kontaktni kut na uzorcima PE-HD sa nanešenim silanom Dynasytan SIVO 160 nakon sušenja: a) okomito ( $\Theta_{sr} = 95,8^\circ$ ) i b) vodoravno ( $\Theta_{sr} = 121,2^\circ$ )

Iz tablice 4. vidljiva je i standardna devijacija kontaktnih kutova na svakom uzorku s pojedinim silanom. Može se primijetiti da su odstupanja manja kod uzoraka koji su se sušili vodoravno u odnosu na one sušene okomito. Može se reći da je površina homogenija kod uzoraka sušenih u vodoravnom položaju jer se veći dio zadržao na površini dok se kod uzoraka koji su se sušili okomito vjerojatno dogodilo kapanje silana s površine prije nego su se stvorile veze između same površine uzorka polimera i silana.

## 5. ZAKLJUČAK

Provedenim ispitivanjem dobiven je uvid u mogućnost modifikacije pojedinih polimera i stakla silanima tvrtke Evonik, trgovačkih naziva Dynasytan DAMO, Dynasytan SIVO 160, Dynasytan 6490 i Dynasytan SIVO 214. Zaključeno je da staklo najviše mijenja svojstvo hidrofobnosti i hidrofilnosti premazivanjem silanom, što je i očekivano, budući da staklo sadrži atome silicija u svojoj strukturi. Zanimljiviji su uzorci polimera, od kojih se svojstvo hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti najviše promijenilo kod polietilena visoke gustoće (PE-HD) i polietilena niske gustoće (PE-LD) na čiju je površinu bio nanesen sloj Dynasytan DAMO i Dynasytan SIVO 160. Od primjenjenih metoda, zaključeno je da je najbolja ona gdje se uzorak uranja u 2 %-tnu otopinu silana u etanolu gdje se zadržava 2 minute nakon čega se suši vodoravno te se u tom slučaju dobiva veća homogenost površine nego kod sušenja u okomitom položaju jer naneseni sloj ne klizne s površine.

## 6. POPIS SIMBOLA

$\gamma_{lv}$ , površinska napetost na granici faza tekuće-plinovito [ $\text{N m}^{-1}$  ili  $\text{J m}^{-2}$ ]

$\gamma_{sv}$ , površinska napetost na granici faza čvrsto-plinovito [ $\text{N m}^{-1}$  ili  $\text{J m}^{-2}$ ]

$\gamma_{sl}$ , površinska napetost na granici faza čvrsto-tekuće [ $\text{N m}^{-1}$  ili  $\text{J m}^{-2}$ ]

$\theta_Y$ , Youngov kontaktni kut [ $^\circ$ ]

$\theta_w$ , Wenzelov kontaktni kut [ $^\circ$ ]

$r$ , faktor hrapavosti

$\theta_C$ , Cassie – Baxterov kontaktni kut [ $^\circ$ ]

$\varphi_1$ , udio površine 1 (površina krutine)

$\varphi_2$ , udio površine 2 (dio površine ispunjen zrakom)

$\theta_{Y,1}$ , kontaktni kut površine 1 [ $^\circ$ ]

$\theta_{Y,2}$ , kontaktni kut površine 2 [ $^\circ$ ]

## 7. LITERATURA

- [1] [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/Inzenjerstvo\\_povrsina\\_\\_2\\_dio.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Inzenjerstvo_povrsina__2_dio.pdf) (pristup: 19. ožujka 2017.)
- [2] Yuan, Y., Randall Lee, T., Contact Angle and Wetting Properties, u: Bracco, G., Holst, B. (Eds.), Surface Science Techniques, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 (2013) 3-34
- [3] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 988-994
- [4] S. Baxter, A.B.D.J. Cassie, Tex. Inst. 36 (1945) 67
- [5] [http://www.tau.ac.il/~phchlab/experiments\\_new/surface\\_tension/theory.html](http://www.tau.ac.il/~phchlab/experiments_new/surface_tension/theory.html) (pristup: 20. lipnja 2017.)
- [6] <https://www.xiameter.com/en/ExploreSilicones/Documents/Silane%20Chemistry-1a-95-718-01-F2.pdf> (pristup: 16. veljače 2017.)
- [7] <http://www.chemtube3d.com/gallery/structurepages/SiH4.html> (pristup: 16. veljače 2017.)
- [8] [http://www.micchem.com/silane\\_coupling\\_agents.html](http://www.micchem.com/silane_coupling_agents.html) (pristup: 16. veljače 2017.)
- [9] Goyal, S., Silanes: Chemistry and applications, J Indian Prosthodont Soc, 6 (2006) 8-14
- [10] Ishida, H., Controlled Interphases in Glass Fiber and Particulate Reinforced Polymers: Structure of Silane Coupling Agents in Solutions and on Substrate, u: Akovali G. (ed.), The Interfacial Interactions in Polymeric Composites, Kluwer Academic Publishers (1993) 169-199
- [11] Witucki, G. L., A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes, Journal of Coatings Technology, 65 (1993) 57-60
- [12] Kratofil Krehula, Lj., predavanje\_Polimeri i polimerizacijski procesi, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT, 2016.
- [13] Hrnjak-Murčić, Z., predavanje\_Polimeri i polimerizacijski procesi, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT, 2017.
- [14] <http://www.recycledplastic.com/index.html%3Fp=10288.html> (pristup: 20. lipnja 2017.)

[15] [https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6085\\_EN.pdf](https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6085_EN.pdf) (pristup: 20. ožujka 2017.)

[16]

[http://www.pcimag.com/ext/resources/PCI/Home/Files/PDFs/Virtual\\_Supplier\\_Brochures/Gelest\\_Additives.pdf](http://www.pcimag.com/ext/resources/PCI/Home/Files/PDFs/Virtual_Supplier_Brochures/Gelest_Additives.pdf) (pristup: 24. ožujka 2017.)

[17] Arkles, B., Maddox, A., Singh, M., Zazyczny, J., Matisons, J., Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries, 3 (2014)

[18] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene> (pristup: 20. lipnja 2017)

[19] <http://www.plasticmoulding.ca/polymers/polyethylene.htm> (pristup: 13. travnja 2017.)

[20] [https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid) (pristup: 20. lipnja 2017.)

[21] <https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-polylactic-acid-pla-prototypes> (pristup: 10. svibnja 2017.)

[22] [https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile\\_butadiene\\_styrene](https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile_butadiene_styrene) (pristup: 20. lipnja 2017.)

[23] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/430129?lang=en&region=HR> (pristup: 10. svibnja 2017.)

[24] <https://www.dynasytan.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=201&lang=en> (pristup: 20. svibnja 2017.)

[25] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=43360&pfcats=2350> (pristup: 20. svibnja 2017.)

[26] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=63954&pfcats=4003> (pristup: 20. svibnja 2017.)

[27] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=63940&pfcats=6827> (pristup: 20. svibnja 2017.)

## 8. ŽIVOTOPIS

Viktorija Katušić [REDACTED] Osnovnu školu je pohađala u Zagrebu u razdoblju od 2000. do 2008. godine. U razdoblju od 2008. godine do 2012. godine pohađala je Gornjogradsku gimnaziju u Zagrebu nakon čega upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studijski program Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu odradila je u tvornici kabela Elka d. o. o. u Zagrebu.