

# Hidrofobizacija površine polimera

---

**Katušić, Viktorija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:149:922014>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-11**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Katusić  
DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

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

Kandidatkinja **Viktorija Katušić**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 27. lipnja 2019.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Doc. dr. sc. Igor Dejanović, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Diplomski ispit održat će se dana: 2. srpnja 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Katušić

HIDROFOBIZACIJA POVRŠINE POLIMERA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko  
2. Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić  
3. Doc. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, srpanj 2019.

## SAŽETAK

Svrha rada bila je istražiti mogućnost modifikacije površine polimera njihovom obradom komercijalnim sredstvima koja su dostupna u svakodnevnoj upotrebi. Modificirane su površine sljedećih polimera: polietilen niske gustoće (PE-LD), polietilen visoke gustoće (PE-HD), polilaktid (PLA), cikloolefinski kopolimer (COC), te materijali koji služe za izradu oblika aditivnom proizvodnjom, a nalaze se u obliku filamenata: poli(etilen-tereftalat)-glikol (PET-G) proizvođača Devil Design, F41 FLEX™ te F43 TOUGH™ proizvođača Forefront, te Z-GLASS proizvođača Zortrax. Osim ovih materijala, korištena je i smola trgovačkog naziva Clear, proizvođača Formlabs koja se koristi kao materijal za aditivnu proizvodnju stereolitografijom. Komercijalna sredstva korištena za obradu površine su sprejevi Bama Power Protector i AntiAqua, pjena Nano Vario, tekućine Rain-X i Bison Enamel Fix te 9HMR-FiX premaz.

Prvenstveni cilj modifikacije površine bio je povećati njezinu hidrofobnost. Hidrofobne su one površine čiji je kontaktni kut s vodom veći od  $90^\circ$ , dok se površine čiji je kontaktni kut s vodom manji od  $90^\circ$  nazivaju hidrofilnima. Kontaktni kut se definira kao kut koji zatvara tangenta povučena na rub kapi tekućine i površina na kojoj se kap nalazi. Tijekom eksperimenta mjeren je kontaktni kut čiste, kao i obrađenih površina materijala s vodom, formamidom i dijodometanom te je iz dobivenih rezultata izračunata slobodna površinska energija. Snimljeni su spektri infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom svakog pojedinog sredstva korištenog za modifikaciju površine, kao i samih površina materijala sa i bez nanešenog sredstva.

Kao zadovoljavajuća sredstva za modifikaciju pokazali su se Bama Power Protector sprej te impregnacijska pjena trgovačkog naziva Nano Vario, pa je ispitan utjecaj obrade površine tim sredstvima na stvaranje kapljica pri izlasku u reaktorima proizvedenim na 3D-pisaču Form2. Obrada površine u nekim je reaktorima utjecala na izgled i homogenost kapljica.

***Ključne riječi:*** polimeri, hidrofobizacija, obrada površine, aditivna proizvodnja, kontaktni kut, slobodna površinska energija

## **Polymer surface hydrophobization**

### **SUMMARY**

The aim of this study was to explore the possibility of modifying the surface of the polymers by commercial agents that are available in everyday use. The following materials were used: low density polyethylene (PE-LD), high density polyethylene (PE-HD), polylactide (PLA), cycloolefinic copolymer (COC), and materials that are used in additive manufacturing and are in the form of filaments: poly(ethylene terephthalate)-glycol (PET-G) produced by Devil Design, F41 FLEX™ and F43 TOUGH™, produced by Forefront and Z-GLASS produced by Zortrax. CLEAR resin, produced by Formlabs, was also used to examine the possibility of modifying its surface. This resin is used as additive manufacturing material by stereolithography. Commercial agents used for surface treatment are sprays Bama Power Protector and AntiAqua, Nano Vario foam, Rain-X and Bison Enamel Fix and 9HMR-FiX coating.

The primary purpose of surface modification was to increase its hydrophobicity. Hydrophobic are those surfaces whose contact angle with water is greater than 90°, while surfaces with a contact angle less than 90° are called hydrophilic. The contact angle is defined as the angle that closes the tangent withdrawn to the edge of the liquid drop and the surface on which the drop is located. During the experiment, the contact angle of cleaned, as well as the treated surfaces of the material with water, formamide and diiodomethane was measured, and from the obtained results the free surface energy was calculated. The FTIR (Fourier transformation infrared spectroscopy) spectra of each individual agent used for surface modification, as well as the surface area of the material with and without the applied agent were recorded.

As satisfactory modification agents, Bama Power Protector spray and Nano Vario commercial impregnation foam have been shown, and the effect of surface treatment of these agents on the formation of droplets at the output of the reactors produced on the 3D Form2 printer was investigated. Surface treatment in some reactors influenced the appearance and homogeneity of droplets.

**Key words:** *polymers, hydrophobization, surface modification, additive manufacturing, contact angle, surface free energy*

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Polimeri .....	2
2.1.1. Podjela polimera.....	2
2.2. Površinske karakteristike polimera.....	5
2.2.1. Kontaktni kut.....	5
2.2.2. Slobodna površinska energija (SPE) .....	9
2.3. Utjecaj obrade površine na stvaranje kapljica u mikroreaktorima .....	12
2.4. Aditivna proizvodnja.....	13
2.3.1. Stereolitografija (SLA).....	13
2.3.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF) .....	14
2.3.3. Selektivno lasersko sinteriranje (SLS) .....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
3.1 Materijali .....	15
3.2. Metode nanošenja sredstava za hidrofobizaciju .....	18
3.3. Karakterizacija.....	19
3.4. Izrada reaktora pomoću 3D-pisača.....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	26
4.1. Mjerenje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije .....	26
4.2. FTIR analiza.....	42
4.3. Rezultati ispitivanja u kanalićima .....	52
5. ZAKLJUČAK .....	63
6. POPIS SIMBOLA .....	64
7. LITERATURA.....	65

## 1. UVOD

Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa čije se vrijednosti kreću od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Postoji mnogo podjela polimera, od kojih je možda najvažnija ona prema strukturi, pa posljedično i svojstvima – na elastomere i poliplaste, pri čemu se poliplasti dijele na duromere i plastomere. Svojim su svojstvima vrlo zanimljivi, zbog čega se sve više istražuju i nalaze im se nove primjene. Tako se obradom površine polimera i promjenom površinskih svojstava, može proširiti područje primjene. Površinske karakteristike moguće je istražiti na mnogo načina, a metode korištene u ovom radu su mjerenje kontaktnog kuta, računanje slobodne površinske energije kao i snimanje spektara pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i njihova analiza.

Budući da se aditivna proizvodnja danas rapidno razvija, a kao materijali se najčešće koriste polimeri, promjena njihovih svojstava može uvelike proširiti primjenu proizvedenih predmeta.

Obradom površine polimera može se utjecati i na tokove unutar mikroreaktora. Ovisno o obradi, kapljice koje se stvaraju pri dodiru dvije nejmješljive tekućine, mogu se značajno razlikovati. U ovom radu ispitan je i utjecaj modifikacije površine na stvaranje kapljica u izlaznim kanalima mikroreaktora.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Polimeri

Riječ polimer dolazi iz grčkog jezika, spajanjem riječi *poly* što znači mnogo i *meros* što znači dijelovi ili jedinice. Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa čije se vrijednosti kreću od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Molekule polimera sastoje se od mnogo ponavljajućih jedinica, koje nazivamo merima [1].

#### 2.1.1. Podjela polimera

Ponavljajuće jedinice polimera mogu biti iste ili različite, pa prema tome razlikujemo homopolimere i heteropolimere [1].

Prema načinu dobivanja, razlikuju se polimeri dobiveni adicijskom i polimeri dobiveni kondenzacijskom polimerizacijom. Adicijska ili lančana polimerizacija sastoji se u međusobnom spajanju monomera u dugolančane molekule. Ovakvim mehanizmom nastaju, primjerice, polietilen (PE), polipropilen (PP) i polistiren (PS). Kondenzacijskom polimerizacijom, s druge strane, nastaju, primjerice, poliamidi, poliesteri i fenolformaldehidne smole. To je stupnjevita reakcija pri kojoj dolazi do reakcije između dvije vrste monomera koje sadrže iste funkcionalne skupine ili reagira jedna vrsta monomera s dvije različite funkcionalne skupine, a reakcija se vrlo često odvija uz izdvajanje malih molekula (npr. vode) [2].

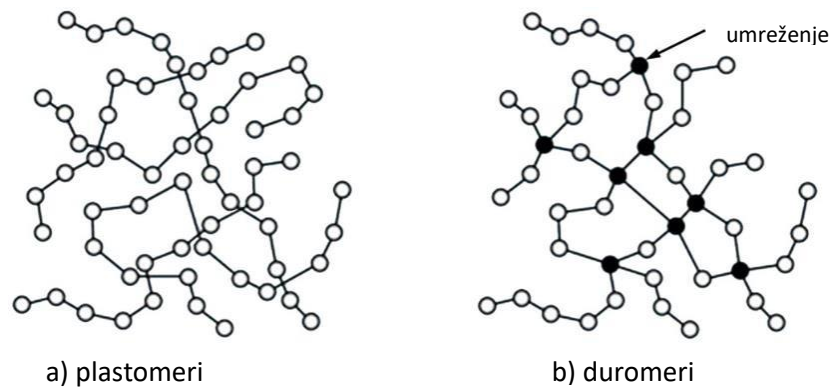
Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne, polu-sintetske i sintetske, a s obzirom na taktnost razlikujemo izotaktne, sindiotaktne i ataktne polimere [2].

Polimeri mogu imati različite strukture, a ovisno o njima svojstva im se bitno razlikuju, pa razlikujemo poliplaste i elastomere. Poliplasti se mogu podijeliti u dvije grupe s obzirom na njihova svojstva. To su plastomeri i duromeri. Usporedba njihovih struktura prikazana je na slici 1.

Plastomeri su polimerni materijali nastali radikalskom 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), poli(etilen-tereftalat) i mnoge druge [3].

Duromeri se vrlo često nazivaju i termoreaktivnim plastičnim smolama. Oni nastaju kondenzacijskom polimerizacijom, prilikom koje se moraju i oblikovati u željeni oblik jer nastaje

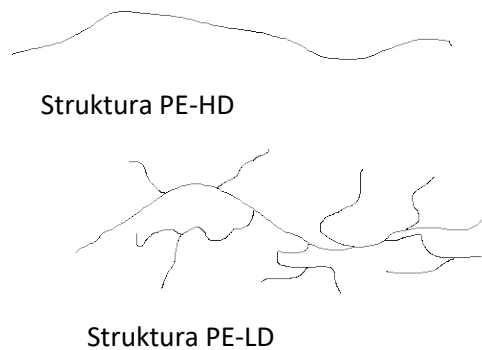
umrežena struktura, koja je nepovratni proces. U ovu grupu poliplasta ubrajamo poliuretanske, poliakrilne, poliesterske, polialkilne smole, kao i epoksi i fenolne smole [3].



Slika 1. Struktura a) plastomera i b) duromera [4]

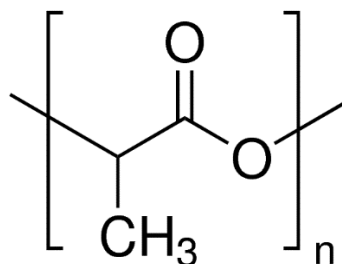
Drugu grupu polimera po mehaničkim svojstvima čine elastomeri. Ove materijale karakterizira vrlo velika povratna deformacija. Kod djelovanja sile na ovakve materijale dolazi do određene deformacije, prilikom koje ne dolazi do pucanja materijala. Nakon prestanka djelovanja sile, materijal se oporavlja i vraća u prvobitno stanje. U ovu skupinu polimera ubrajamo gume [3].

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) [5]. Usporedba strukture PE-LD i PE-HD prikazana je na slici 2.



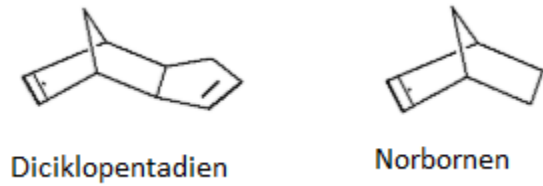
*Slika 2.* Struktura PE-HD i PE-LD [5]

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 3. 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 [6].

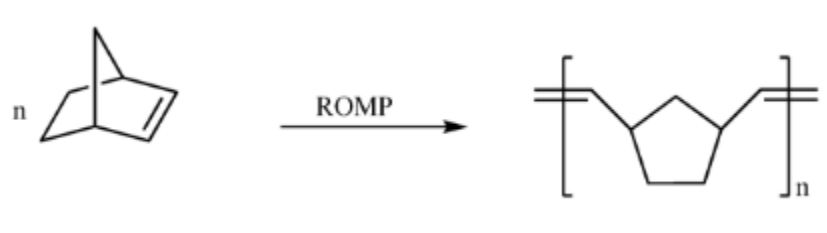


*Slika 3.* Ponavljajuća jedinica PLA [7]

COC je polimer postojan na visokim temperaturama, s izvanrednim optičkim svojstvima te dobrom kemijskom otpornošću. Dva su najvažnija cikloolefinska monomera – norborneni i diciklopentadien (DCPD), a njihove strukture prikazane su na slici 4. Iako ovi monomeri mogu polimerizirati različitim mehanizmima, najčešće se ta reakcija odvija otvaranjem prstena jer se na taj način omogućuje kontroliranje molekulne mase konačnog produkta (slika 5) [8].



*Slika 4.* Monomeri COC [8]



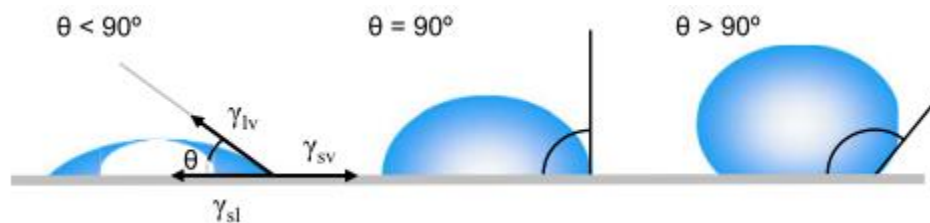
*Slika 5.* Nastajanje COC iz norbornena [8]

## 2.2. Površinske karakteristike polimera

Površina označava kontakt materijala sa okolinom. Budući da se uglavnom radi o različitim fazama u kontaktu, dolazi do stvaranja međufaznog sloja, koji ima različita svojstva u odnosu na čistu površinu materijala. Upravo se na toj granici faza javljaju određeni fenomeni [9].

### 2.2.1. Kontakti kut

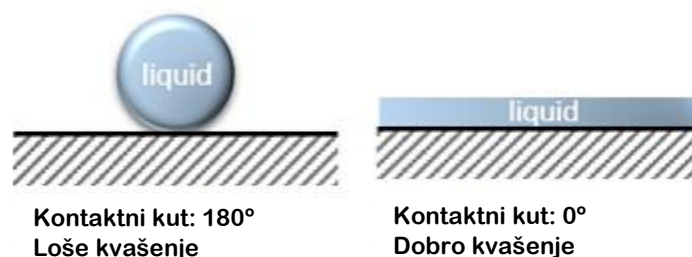
U slučaju kada kap vode (ili neke druge tekućine) padne na ravnu čvrstu površinu, ovisno o površinskim karakteristikama, postoje tri moguća načina na koja će se ta kap zadržati na čvrstoj površini, što je prikazano na slici 6.



Slika 6. Ilustracija kontaktnih kutova nastalih kada kap tekućine padne na glatku homogenu čvrstu površinu [10]

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 [10].

Ako je kontaktni kut s vodom 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 s vodom 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 je slučaju kap tekućine na čvrstoj površini potpuno ravna, dok se najmanji kontakt ostvaruje ukoliko je kontaktni kut  $180^\circ$ . Ilustracije ovih slučajeva prikazane su na slici 7. Danas se sve više spominju i „superhidrofobni materijali“ čiji je kontaktni kut s vodom 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 [10].



Slika 7. Ilustracija lošeg i dobrog kvašenja čvrste površine tekućinom [11]

Sila koja je odgovorna za oblik kapljice naziva se površinska napetost. Na svaku molekulu unutar tekućine 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 tekućine nisu sa svih strana okružene molekulama tekućine te ih susjedne molekule iz njezina volumena privlače prema unutrašnjosti, zbog čega ukupna sila više nije jednaka nuli, a to uzrokuje povećanje unutarnjeg tlaka (slika 8). Kako bi zadržala minimalnu površinsku energiju, tekućina spontano pritišće svoju površinu, a molekule na površini nastoje zauzeti sferičan oblik [10].



Slika 8. Ilustracija sila koje se javljaju unutar kapi tekućine [10]

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 [10].

Za hrapave, nehomogene površine, kakve najčešće i jesu realne površine, uvedene su korekcije Youngove jednadžbe (jednadžbe 1). Wenzel pretpostavlja da tekućina ispunjava neravnine, tj. udubljenja na realnoj površini, što je opisano jednadžbom 2, a prikazano na slici 9 a) [12].

Drugu korekciju uvode Cassie i Baxter koji pretpostavljaju da tekućina ne ispunjava udubljenja neravne realne površine, što je vidljivo na slici 9 b) i matematički opisano jednadžbom 3 [13].

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

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:

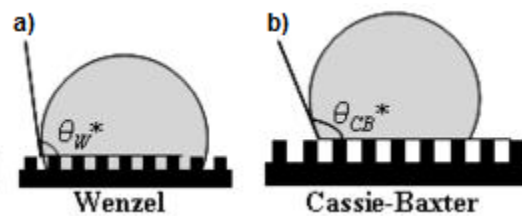
$\theta_c$  – Cassie-Baxterov kontaktni kut, °

$\varphi_1$  – 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, °.

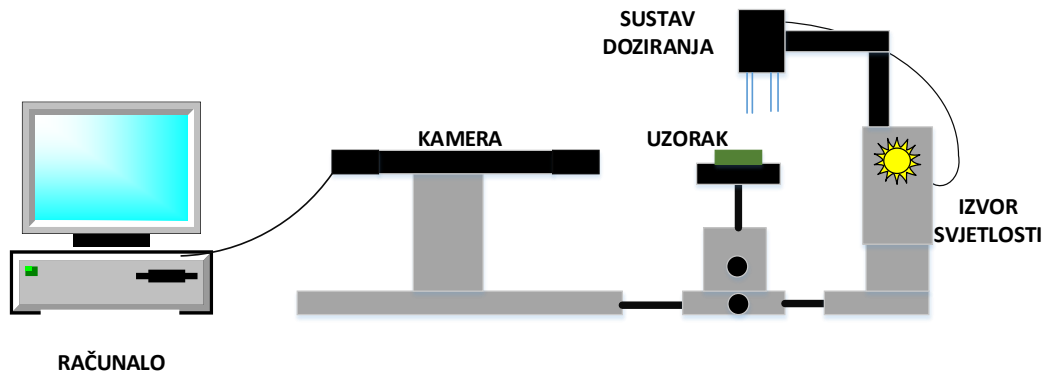


Slika 9. a) Wenzelov i b) Cassie-Baxterov kontaktni kut za realne površine [14]

### 2.2.1.1. 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 tekućine, izvora svjetlosti i kamere spojene na računalo na kojem se onda, pomoću softvera, određuje kontaktni kut. Pojednostavljeni shematski prikaz dijelova goniometra prikazan je na slici

10. Prednosti su ove metode njezina jednostavnost i to što su potrebne male količine tekućine i krute površine. Nedostatci metode su veća mogućnost od onečišćenja tekućine ili podloge kao i ovisnost ponovljivosti rezultata o osobi koja provodi eksperiment [15].



Slika 10. 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 [15].

Wilhelmy metoda za mjerenje kontaktnog kuta je metoda kojom se indirektno mjeri kontaktni kut tekućine na čvrstoj površini. Zasniva se na mjerenju mase tekućine koja je zaostala na uronjenoj niti, koja se polako izvlači iz promatrane tekućine [15].

### 2.2.2. Slobodna površinska energija (SPE)

Slobodna površinska energija je fenomen koji se javlja kao posljedica postojanja intermolekulnih interakcija na međufazi, što uključuje, između ostalih, Londonove disperzijske sile, vodikove veze i Lewisove kiselo-bazne interakcije, na temelju kojih su razvijeni različiti modeli iz kojih se može izračunati vrijednost slobodne površinske energije [16].



### 2.2.2.1. Modeli računanja slobodne površinske energije

Modeli prema kojima su izračunate slobodne površinske energije materijala korištenih u ovom radu su Owens-Wendtov, Wuov i kiselo-bazni model.

Da bi se objasnili modeli, potrebno je najprije objasniti rad adhezije. To je rad potreban da se površina razdvoji na dvije nove površine što se može prikazati jednadžbom (4):

$$W_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (4)$$

u kojoj je  $\gamma_{AB}$  međupovršinska napetost između dvije faze,  $\gamma_A$  površinska napetost faze A, a  $\gamma_B$  površinska napetost faze B. Jednadžba (4) vrijedi ako su obje faze u tekućem stanju. Ako postoji kruta faza u kontaktu s tekućom, onda se izraz piše kao jednadžba (5).

$$W_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (5)$$

Ako se jednadžba (5) uvrsti u jednažbu (1), dobiva se sljedeći izraz (jednadžba 6):

$$W_{sl} = \gamma_{sl}(1 + \cos\theta_Y) \quad (6)$$

Osnovna jednadžba za računanje rada adhezije je jednadžba (7):

$$W_{sl} = \sqrt{2\gamma_{lv}2\gamma_{sv}} = 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) \quad (7)$$

Owens-Wendtov model pretpostavlja da se  $\gamma_{sl}$  sastoji od više vrsta međufaznih interakcija koje ovise o karakteristikama krute i tekuće faze u kontaktu pa je potrebno razdvajanje ukupne slobodne površinske energije u zasebne komponente. Tako se ukupna slobodna površinska energija može podijeliti u komponente prema jednadžbi (8):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p + \gamma_{sv}^h + \gamma_{sv}^i + \gamma_{sv}^{ab} + \gamma_{sv}^0 \quad (8)$$

u kojoj  $\gamma_{sv}^d, \gamma_{sv}^p, \gamma_{sv}^h, \gamma_{sv}^i, \gamma_{sv}^{ab}$  označavaju disperzijske, polarne, vodikove, indukcijske i kiselo-bazne interakcije, a  $\gamma_{sv}^0$  doprinose svih ostalih interakcija.

Istraživanja su pokazala da su disperzijske interakcije povezane s Londonovim silama, a da se sve ostale komponente prisutne u jednadžbi (8) mogu svrstati u polarnu komponentu ukupne površinske energije, te je iz te pretpostavke izvedena sljedeća jednadžba pri čemu je korištena geometrijska sredina:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \quad (9)$$

iz koje se, uvrštavanjem u jednažbu (1), dobiva:

$$\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} = 0,5\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) \quad (10)$$

Budući da u jednažbi (10) postoje dvije nepoznate komponente ( $\gamma_{sv}^d$  i  $\gamma_{sv}^p$ ) potrebno je, za izračunavanje slobodne površinske energije, imati najmanje dvije tekućine s poznatom disperzijskom i polarnom komponentom, a najčešće se koriste voda i dijodometan.

Wuov model umjesto geometrijske sredine koristi harmonijsku sredinu, pa je osnovna jednažba za ovaj model sljedeća:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4 \left[ \frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{(\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d)} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{(\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p)} \right] \quad (11)$$

koja u kombinaciji s jednažbom (1) poprima sljedeći izgled:

$$\left[ \frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{(\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d)} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{(\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p)} \right] = 0,25\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) \quad (12)$$

U ovom modelu, jednako kao i u Owens-Wendtovom, potrebno je koristiti najmanje dvije tekućine – jednu s izraženom polarnom, i drugu s izraženom disperzijskom komponentnom, pa se najčešće koriste voda i dijodometan.

Kod kiselo-baznog modela, polarna komponenta je dodatno razdvojena na kiselu i baznu komponentu, pa se izraz koji opisuje ovaj model piše na sljedeći način:

$$\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^{kis.} \gamma_{lv}^{baz.}} + \sqrt{\gamma_{sv}^{baz.} \gamma_{lv}^{kis.}} = 0,5\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) \quad (13)$$

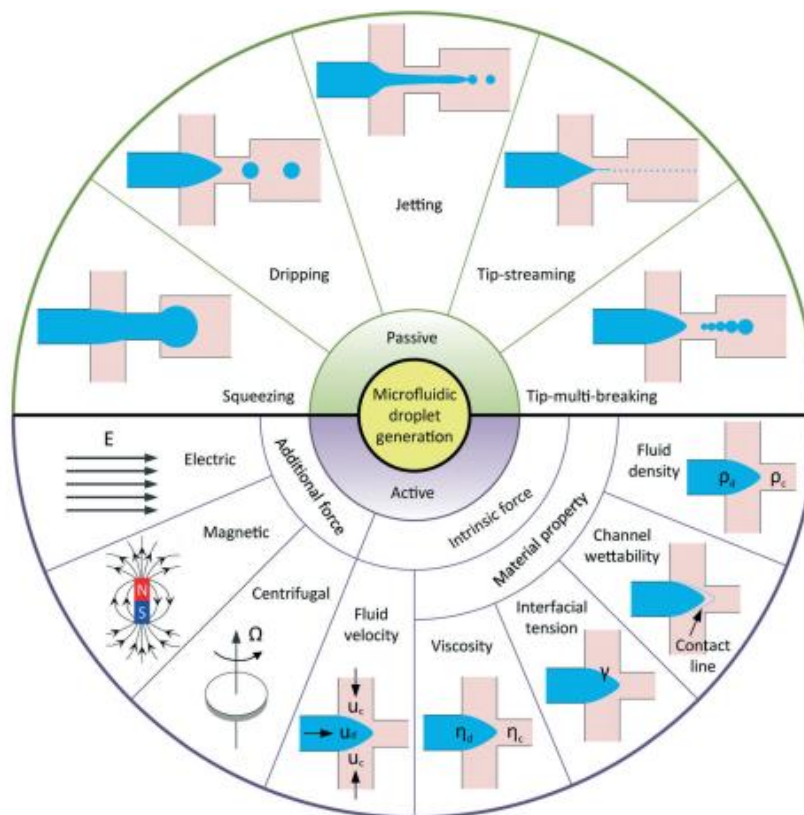
U jednažbi (13) postoje tri nepoznanice ( $\gamma_{sv}^d$ ,  $\gamma_{sv}^{kis.}$  i  $\gamma_{sv}^{baz.}$ ) pa je za računanje slobodne površinske energije potrebno imati najmanje tri tekućine s poznatim svojstvima. Najčešće se koriste voda i formamid kao polarne, te dijodometan kao disperzijska kapljevinna [17,18].

### 2.3. Utjecaj obrade površine na stvaranje kapljica u mikroreaktorima

Mikroreaktori se definiraju kao reaktorski sustavi izvedeni u mikroskopskom mjerilu i koji su djelomično ili potpuno proizvedeni primjenom mikrotehnologije i mikroinženjerstva. [19].

Mikroreaktori se danas sve više primjenjuju, a glavni razlozi tome su mali volumeni reagensa koji se utroše prilikom reakcije i brzina reakcije koja se provodi unutar mikroreaktora. Danas se sve više istražuju reakcije unutar kapljica tekućine, za čije se ispitivanje također koriste mikroreaktori. Kako bi se mogla provesti i kontrolirati reakcija te kako bi se osigurala ponovljivost rezultata potrebno je dobiti kapljice ujednačene veličine.

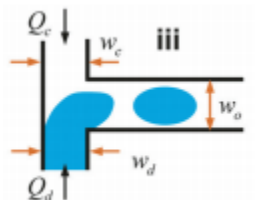
Stvaranje kapljica posljedica je nestabilnosti tekućina. U pasivnim mikrofluidnim sustavima, uvođenje jedne nemješljive tekućine (disperzne faze) u drugu (kontinuiranu fazu) dovodi do stvaranja kapljica istiskivanjem, kapanjem, izbijanjem ili strujanjem (slika 11). Svi ti načini, osim istiskivanja, posljedica su kapilarne nestabilnosti. Kapilarna nestabilnost je nastojanje tekućine da minimizira površinsku napetost [20].



Slika 11. Načini izlaska kapljica iz kanala i načini utjecaja na stvaranje kapljica [20]

Na stvaranje kapljica unutar mikroreaktora moguće je utjecati uvođenjem sile (električne, magnetske ili centrifugalne) ili promjenom svojstava materijala ili brzine protoka unutar mikroreaktora [20].

Jedan od ključnih čimbenika za oblik kapljica je geometrija kanala. Tako je u ovom radu ispitano stvaranje kapljica u kanalima koji su postavljeni okomito jedan na drugi, kao što je prikazano na slici 12 [20].



Slika 12. Stvaranje kapljica u mikroreaktoru s kanalima okomitim jedan na drugi [20]

## 2.4. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing* – AM) se, prema međunarodnoj komisiji *ASTM International Committee F42*, definira kao proces povezivanja materijala pri pravljenju objekata izravno iz 3D računalnih modela, najčešće sloj po sloj. Ovakvi se procesi, osim za izradu polimernih, koriste i za izradu metalnih i keramičkih proizvoda. Svaka aditivna proizvodnja započinje crtanjem trodimenzionalnih modela u CAD (engl. *Computer Aided Design*) programima, koji se onda, najčešće u STL formatu (skraćenica od engl. *stereolithography*), šalju prema pisaru koji ga prepoznaje i proizvede [21].

Kako je s vremenom aditivna proizvodnja napredovala, tako danas postoje različite tehnike na principu kojih rade 3D-pisači. Najčešće korištene tehnike su tehnike fotopolimerizacije (stereolitografija – SLA), selektivnog laserskog sinteriranja (SLS) i proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF).

### 2.3.1. Stereolitografija (SLA)

Stereolitografija je tehnologija aditivne proizvodnje koja, kao sirovinu, koristi tekuću smolu. Temelji se na principu očvršćivanja smole pod utjecajem svjetla. Laser ugrađen u pisar, emitira

svjetlost na svaki proizvedeni sloj. Iako je proizvodnja predmeta ovom tehnikom relativno skupa zbog visoke cijene tekuće smole, ovim postupkom dobivaju se precizno izrađeni predmeti [22].

### 2.3.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) je tehnika aditivne proizvodnje temeljena na proizvodnji predmeta iz polimernih filamenata. Postupak se sastoji u zagrijavanju polimernog filamena na temperaturu taljenja, nakon čega se ispušta kroz dizu, dolazi na podlogu pri čemu se hladi i stvara slojeve sve dok predmet nije potpuno proizveden [22].

### 2.3.3. Selektivno lasersko sinteriranje (SLS)

Selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering*, SLS) je aditivna tehnika kojom se proizvode predmeti iz praškastih materijala. U ovoj tehnici upotrebljavaju se laserske zrake koje omogućuju srašćivanje (sinteriranje) polimernih čestica. Po sličnom principu radi i aditivna tehnologija SLM (engl. *Selective Laser Melting*) koja koristi laserske zrake vrlo visokih energija pomoću kojih potpuno rastali praškasti metal [22].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Materijali

U ovom radu ispitana je mogućnost modifikacije površinskih svojstava nekih polimera s određenim komercijalnim sredstvima. Korišteni su sljedeći polimeri: polietilen visoke gustoće (engl. *high density polyethylene*, PE-HD), proizvođača Dow Europe GmbH, trgovačkog naziva HDPE KT 10000 UE; polietilen niske gustoće (engl. *low density polyethylene*, PE-LD), trgovačkog naziva LDPE 150E, proizvođača Dow Europe GmbH; polilaktid (engl. *polylactide*, PLA), trgovačkog naziva Ingeo™ 4043D, proizvođača Nature Works LLC, SAD; te cikloolefinski kopolimer (engl. *cyclic olefin copolymer*, COC), trgovačkog naziva COC 8007S-04, proizvođača TOPAS Advanced Polymer/Polyplastics. Navedeni polimeri bili su u obliku granula te su prvo isprešani u hidrauličkoj preši Fontune prikazanoj na slici 13 u kvadratnom kalupu veličine 10 cm x 10 cm, debljine 1 mm, a zatim hlađeni u hidrauličkoj preši Dake (Slika 14). Proces prešanja sastojao se od predzagrijavanja koje je trajalo 3 minute nakon čega je slijedilo prešanje u trajanju od 3 minute i na kraju hlađenje isprešanog uzorka također u trajanju od 3 minute. Osim navedenih polimera, korišteni su i filament koji služe za izradu proizvoda pomoću 3D-pisača. Korišteni su filament sljedećih trgovačkih naziva: Forefront F43 TOUGH™, Forefront F41 FLEX™ i PET-G proizvođača Devil Design. Ti su filament najprije isjeckani na sjekaču (slika 15) spojenom na ekstruder Rondol nakon čega su dobivene granule prešane na isti način kao i na početku spomenuti polimeri. Osim filamenata, ispitana su svojstva očvrsnute smole trgovačkog naziva Clear, proizvođača Formlabs. Uzorci ovog materijala proizvedeni su pomoću 3D-pisača Form 2, u obliku pločica.

Forefront F43 TOUGH™ i Forefront F41 FLEX™ su komercijalni filament koji se koriste za 3D-ispis. U osnovi su to poliolefinski kopolimeri. Oba su otporna na vodu i vlagu i postojani pri visokim temperaturama. Forefront F43 TOUGH™ otporan je na udarce, dok je Forefront F41 FLEX™ iznimno fleksibilan [23].

PET-G proizvođača Devil Design također je filament koji se koristi za 3D-ispis. To je polietilen tereftalat modificiran glikolom zbog poboljšanja mehaničkih svojstava materijala [24].

Z-GLASS proizvođača Zortrax S.A., Poljska, je polimerni materijal djelomično propustan za svjetlost zbog čega može poslužiti kao svojevrsna imitacija stakla, što ga čini atraktivnim materijalom za izradu raznih predmeta. Ima dobra mehanička svojstva te je otporan na relativno

agresivne okolišne uvjete (visok salinitet, alkalnost ili kiselost, te prisutnost otapala). Dolazi u obliku filamenata, a koristi se za 3D-ispis FFF tehnikom [25].

CLEAR smola proizvođača Formlabs koristi se za izradu premeta pomoću 3D-pisača SLA tehnikom ispisa. Po izlasku iz pisača, proizvedeni predmeti su djelomično prozirni, pa je ovaj materijal pogodan upravo za namjene gdje je potrebna propusnost na svjetlost [26].

Za hidrofobiziraciju površine polimera korištena su komercijalna sredstva sljedećih naziva: sprej Bama Power Protector (obrada 1), proizvođača SC Johnson; pjena za impregnaciju Nano Vario (obrada 2), RainX tekućina (obrada 3), sprej trgovačkog naziva AntiAqua (obrada 4), premaz 9HMR-FIX (obrada 5) te sredstvo za zaštitu keramike Bison Enamel Fix (obrada 6) koji je bijele boje i nalazi se u tekućem stanju unutar bočice, a nanosi se malom četkicom. Sva sredstva prikazana su na slici 16.



*Slika 13.* Hidraulička preša FONTUNE



Slika 14. Hidraulička preša DAKE



Slika 15. Sjekač spojen na ekstruder Rondol





Slika 16. Sredstva korištena za obradu površina uzoraka

### 3.2. Metode nanošenja sredstava za hidrofobizaciju

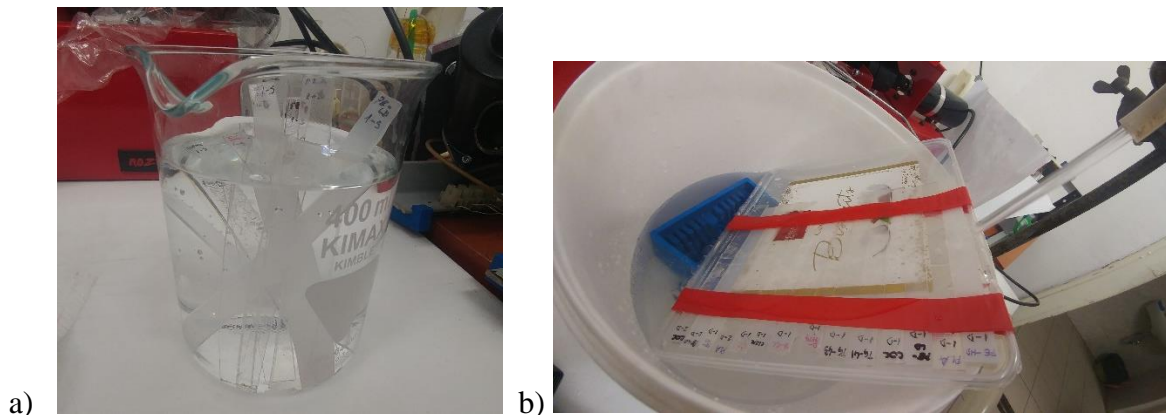
Nakon prešanja uzoraka dobivene su pločice veličine 10 cm x 10 cm x 1 mm koje su rezane na veličinu 1 cm x 10 cm kako bi dobili uzorke za ispitivanje. Ti uzorci su zatim obrađivani pojedinim sredstvima.

Sredstvo Bama Power Protector nanoseno je raspršivanjem po površini s udaljenosti od nekoliko centimetara kroz 5 sekundi. Nano Vario pjena za impregniranje nanosena je na površinu uzoraka nakon čega je papirnatim ručnikom razmazana po površini. Tekućina RainX premazana je pomoću papirnato ručnika na površine uzoraka. Sprej AntiAqua nanosen je raspršivanjem po površini te je nakon toga utrljan papirnatim ručnikom. Premaz 9HMR-FIX nanosen je na površinu uzoraka utrljavanjem sa posebnom tvrdom spužvicom. Bison Enamel Fix je nanosen na površinu uzoraka pomoću originalne četkice na način da se dobije homogeni sloj. Površina ovih uzoraka bila je bijele boje.

Nakon nanošenja sredstava, uzorci su sušeni 24 sata na sobnoj temperaturi nakon čega je provedena karakterizacija mjerenjem kontaktnog kuta i snimanjem FTIR spektara.

Da bi se ispitala postojanost nanosenih slojeva, uzorci su uronjeni u deioniziranu vodu u kojoj su stajali 24 sata (slika 17a) te su nakon toga sušeni još 24 sata. Osim toga, ispitan je i utjecaj protoka

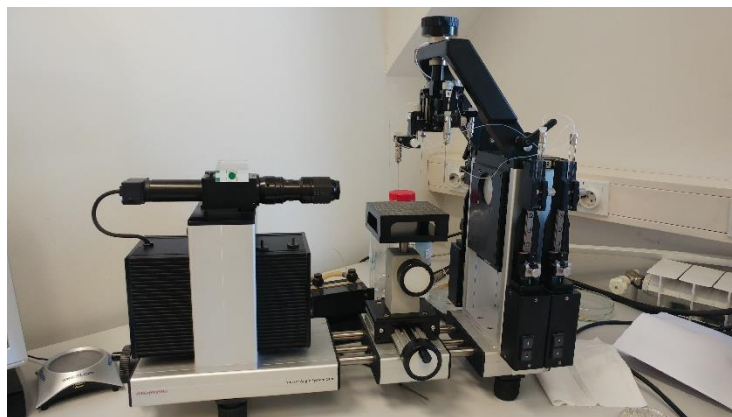
vode na postojanost nanesenih slojeva. Protok je postignut pomoću pumpe, a uzorci su bili izloženi 2 sata pri čemu su nakon prvog sata okrenuti kako bi svi uzorci bili jednako izloženi protoku (slika 17b).



Slika 17. Uzorci u vodi a) bez protoka, b) pod protokom

### 3.3. Karakterizacija

Karakterizacija referentnih uzoraka i uzoraka s modificiranim površinama 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, prikazanim na slici 18. Tekućine korištene pri mjerenju su deionizirana voda, formamid i dijodometan, veličina kapi bila je  $2 \mu\text{L}$  za vodu i formamid te  $1,8 \mu\text{L}$  za dijodometan, a brzina doziranja svake tekućine iznosila je  $2 \mu\text{L/s}$ . 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 tri do pet kapi pojedine tekućine iz čega je izračunata srednja vrijednost, a nakon čega je izračunata i slobodna površinska energija po Owens-Wendtovom, Wuovom i kiselo-baznom modelu. Iz dobivenih rezultata, odabrana su sredstva koja su najviše povećala kontaktni kut na površinama uzoraka te je postojanost tih slojeva ispitana u vodi.

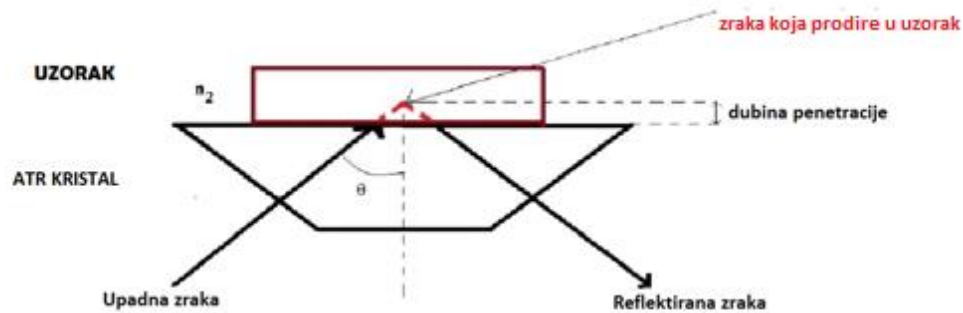


*Slika 18.* Goniometar DataPhysics OCA20

Površina uzoraka karakterizirana je i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom kako bi se dobio uvid u promjene u kemijskom sastavu površine uzoraka bez i sa pojedinim premazom. Za karakterizaciju je korišten FTIR spektrometar PerkinElmer Spectrum One (slika 19) s ATR (prigušena totalna refleksija, engl. *attenuated total reflection*) dodatkom koji omogućuje brzu provedbu mjerenja jer nije potrebna prethodna priprema uzorka. Kod takve karakterizacije najbitnije je da se ostvari dobar kontakt između uzorka i kristala koji se nalazi u ATR dodatku. Princip rada ATR dodatka prikazan je na slici 20.



*Slika 19.* FTIR spektrometar PerkinElmer Spectrum One



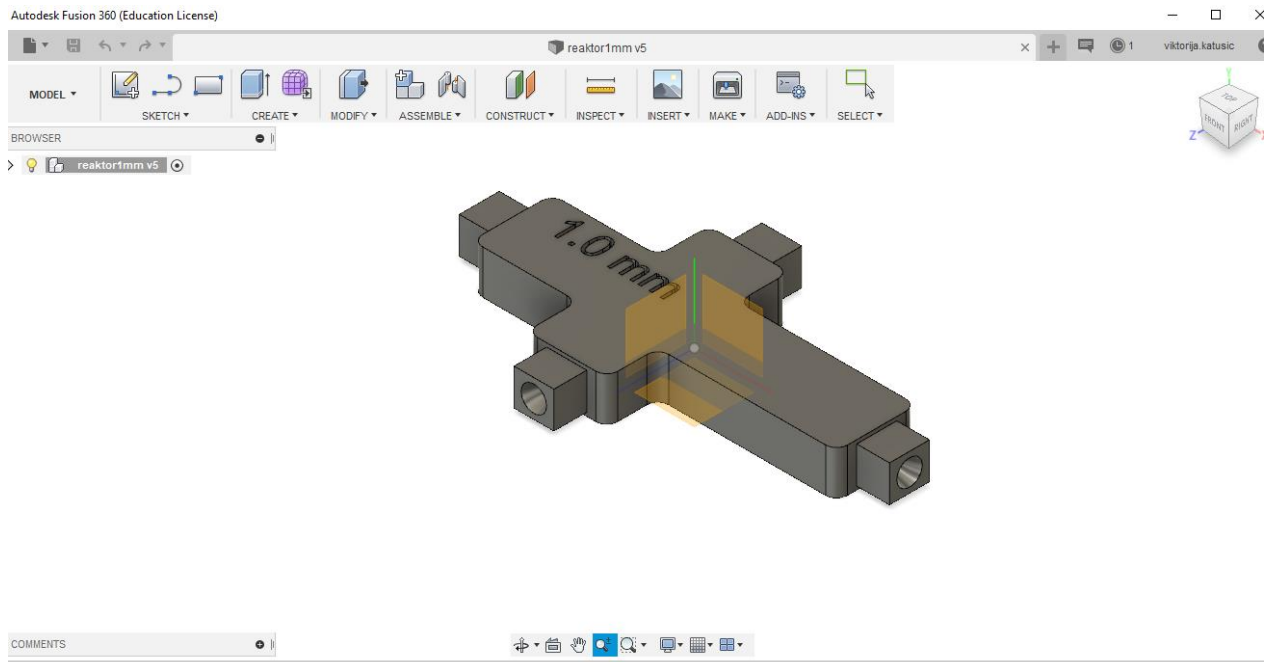
Slika 20. Princip rada ATR dodatka [27]

### 3.4. Izrada reaktora pomoću 3D-pisača

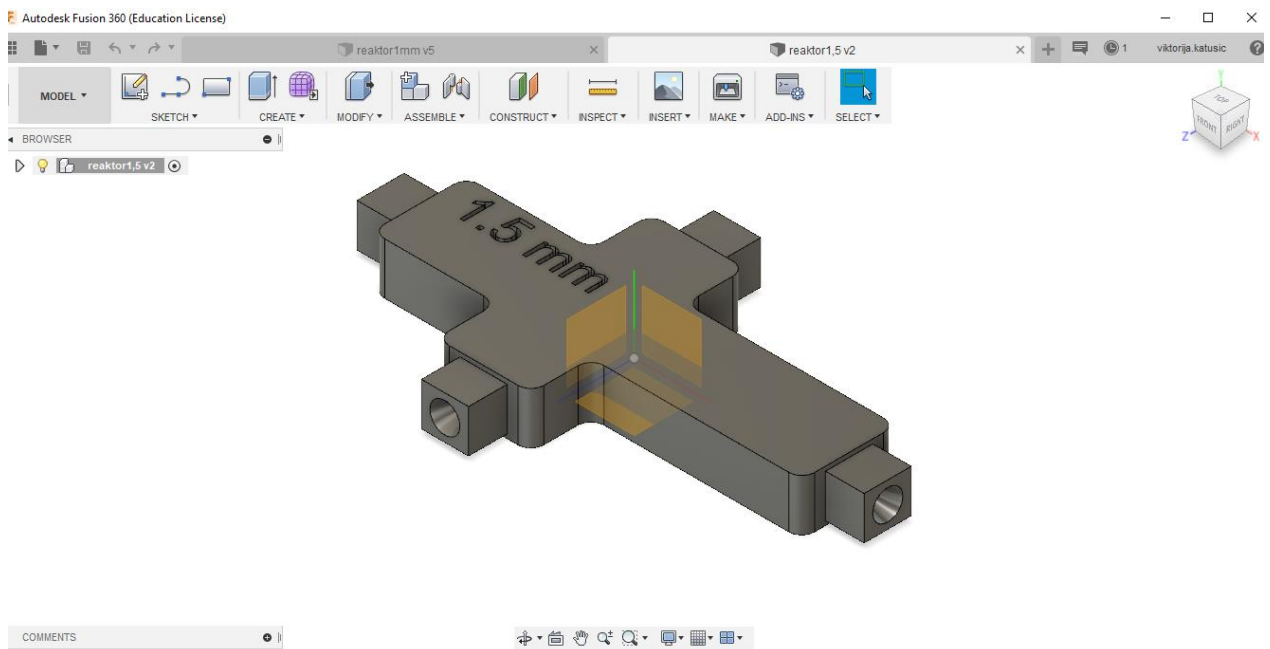
Da bi se ispitaio utjecaj obrade površine na oblik kapljica, izrađeni su mali cijevni reaktori različitih promjera cijevi: reaktor s ulaznim i izlaznim kanalima promjera 1,0 mm; 2,0 mm i reaktor s ulaznim kanalima promjera 1,5 mm te izlaznim kanalom promjera 2,0 mm.

3D model napravljen je u CAD programu *Autodesk Fusion 360*, a izgledi modela prikazani su na slikama 21 do 23.

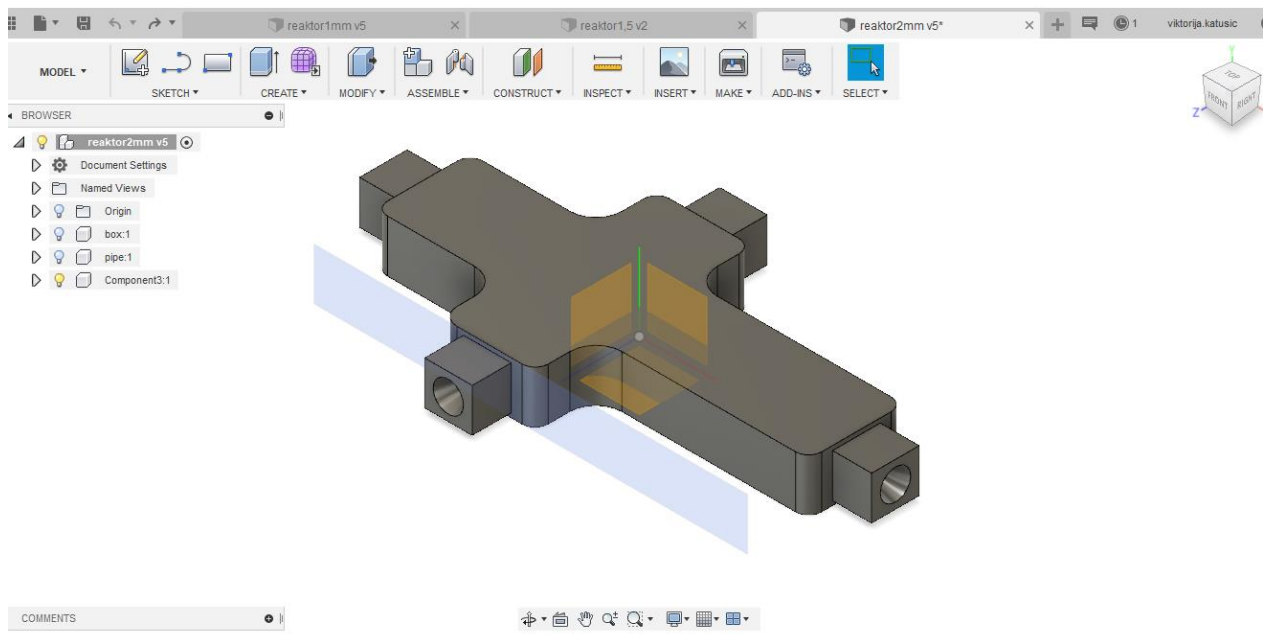
Za 3D-ispis reaktora korišten je 3D-pisač Form 2 (slika 24), proizvođača Formlabs, koji koristi SLA tehnologiju aditivne proizvodnje.



Slika 21. 3D model reaktora (promjer ulaznih i izlazne cijevi 1,0 mm) izrađen u programu Autodesk Fusion 360



Slika 22. 3D model reaktora (promjer ulaznih cijevi 1,5 mm, izlazne 2,0 mm) izrađen u programu Autodesk Fusion 360



*Slika 23. 3D model reaktora (promjer ulaznih i izlazne cijevi 2,0 mm) izrađen u programu Autodesk Fusion 360*

Svaki reaktor je izrađen u tri primjerka – jedan koji nije bio obrađivan i dva koja su obrađena sredstvima Bama i Nano Vario.



*Slika 24.* 3D-pisač Form 2 (proizvođač Formlabs) [29]

Nakon ispisa reaktora, vanjska površina im je dodatno premazana tekućom smolom te je stavljena u komoru za starenje SUNTEST CPS (proizvođača ATLAS Material Testing Technology B.V, Njemačka) u kojoj su stajali 20 minuta s ciljem očvršćivanja smole, a komora je prikazana na slici 25. Obradom u komori reaktori su bili prozirniji, pa su se lakše mogli pratiti tokovi unutar njih. Komora ozračuje u vidljivom i ultraljubičastom dijelu spektra, a temperatura unutar komore tijekom tretmana iznosi približno 50 °C.

Na slici 26 prikazani su reaktori prije i nakon stajanja u komori, na kojoj je vidljiva razlika u prozirnosti.



Slika 25. Komora za starenje SUNTEST CPS



a)



b)

Slika 26. Reaktori a) prije stavljanja u komoru, b) nakon stajanja u komori 20 min



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Mjerenje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

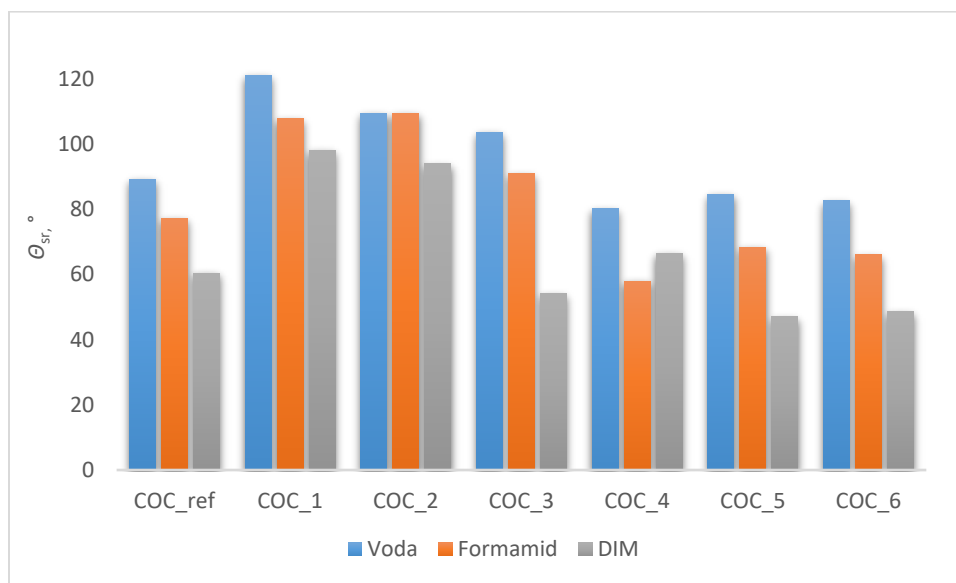
Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta ispitivanih materijala s tri tekućine (vodom, formamidom i dijodometanom) te izračunate slobodne površinske energije prema tri modela (Owens-Wendtov, Wuov i kiselo-bazni) prikazani su u tablicama 1 do 9 i na slikama 27 do 44.

*Tablica 1.* Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i izračunatih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom i kiselo-baznom (AB) modelu za COC

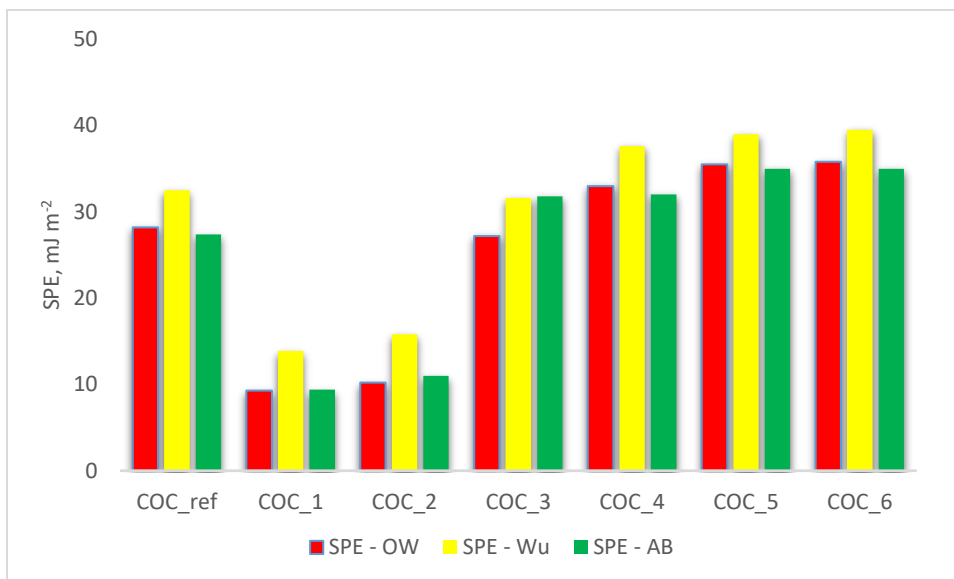
	$\theta_{sr}$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
COC_ref	89,2	77,2	60,4	28,2	25,2	3,0	32,5	27,6	4,9	27,4	27,4	0,0	5,8
COC_1	121,1	107,8	98,0	9,3	9,0	0,2	13,9	13,8	0,1	9,4	9,4	0,0	0,4
COC_2	109,5	109,5	93,9	10,2	8,6	1,6	15,8	14,2	1,6	11,0	11,0	0,0	6,6
COC_3	103,6	90,9	54,1	27,2	27,2	0,1	31,6	31,6	0,0	31,8	31,8	0,0	3,2
COC_4	80,1	57,9	66,5	33,0	25,7	7,3	37,6	26,6	11,0	32,0	24,8	2,4	5,2
COC_5	84,6	68,3	47,0	35,5	32,6	2,9	39,0	33,6	5,6	35,0	35,0	0,0	5,6
COC_6	82,6	66,0	48,5	35,8	32,2	3,6	39,5	32,9	6,6	35,0	35,0	0,0	7,1

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^p$  – polarna komponenta,  $\gamma^d$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselo-baznih interakcija



Slika 27. Ovisnost kontaktnog kuta tri tekućine s neobrađenom površinom COC i obrađenom s pojedinim sredstvima



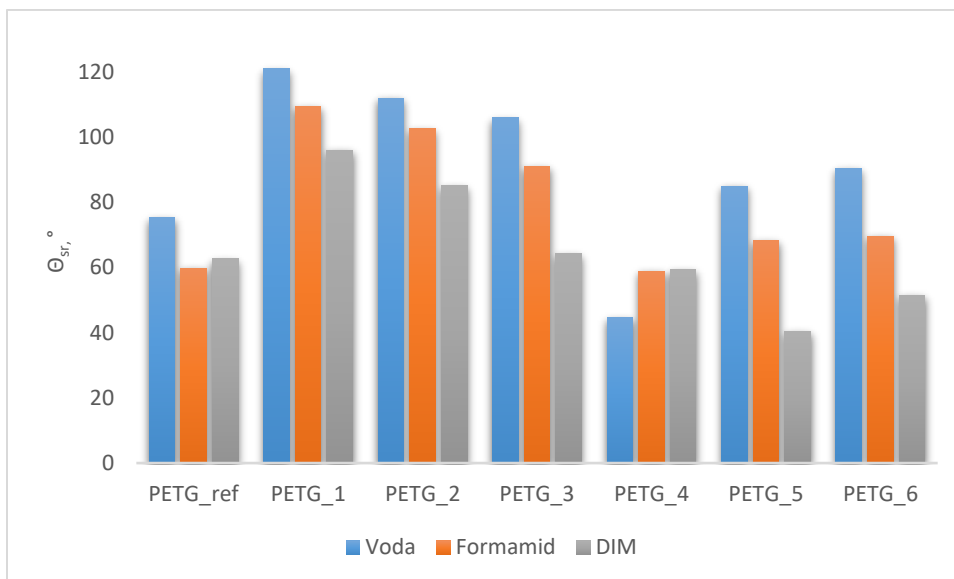
Slika 28. . Grafički prikaz promjene slobodne površinske energija za uzorke COC

Tablica 2. Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i izračunatih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom i kiselo-baznom (AB) modelu za PET-G

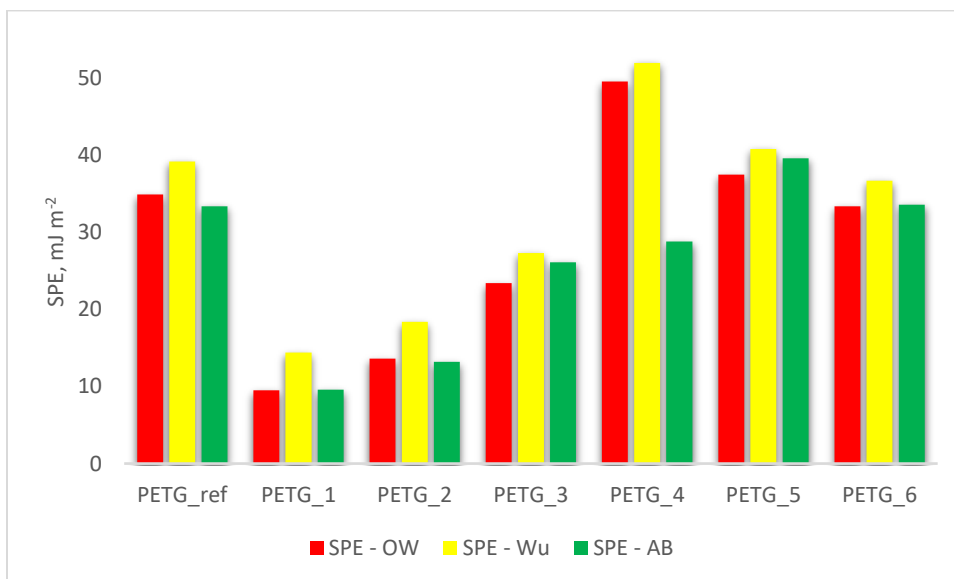
	$\theta_{sr}$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
<b>PETG_ref</b>	75,3	59,8	62,7	34,9	25,9	9,0	39,2	27,0	12,2	33,4	27,0	1,0	10,5
<b>PETG_1</b>	120,9	109,5	96,0	9,5	9,3	0,2	14,4	14,4	0,0	9,6	9,6	0,0	0,3
<b>PETG_2</b>	111,9	102,5	85,0	13,6	13,1	0,5	18,4	18,2	0,2	13,2	13,2	0,0	1,1
<b>PETG_3</b>	105,9	91,0	64,2	23,4	23,3	0,1	27,3	27,3	0,0	26,1	26,1	0,0	1,9
<b>PETG_4</b>	44,7	58,9	59,4	49,6	21,8	27,8	52,0	24,3	27,7	28,8	28,8	0,0	7,1
<b>PETG_5</b>	84,9	68,3	40,4	37,5	35,3	2,2	40,8	36,2	4,6	39,6	39,6	0,0	3,6
<b>PETG_6</b>	90,4	69,6	51,5	33,4	31,7	1,7	36,7	32,7	4,0	33,6	33,4	0,0	3,1

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^d$  – polarna komponenta,  $\gamma^p$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselo-baznih interakcija



Slika 29. Ovisnost kontaktnog kuta tri tekućine s neobrađenom površinom PET-G i obrađenom s pojedinim sredstvima



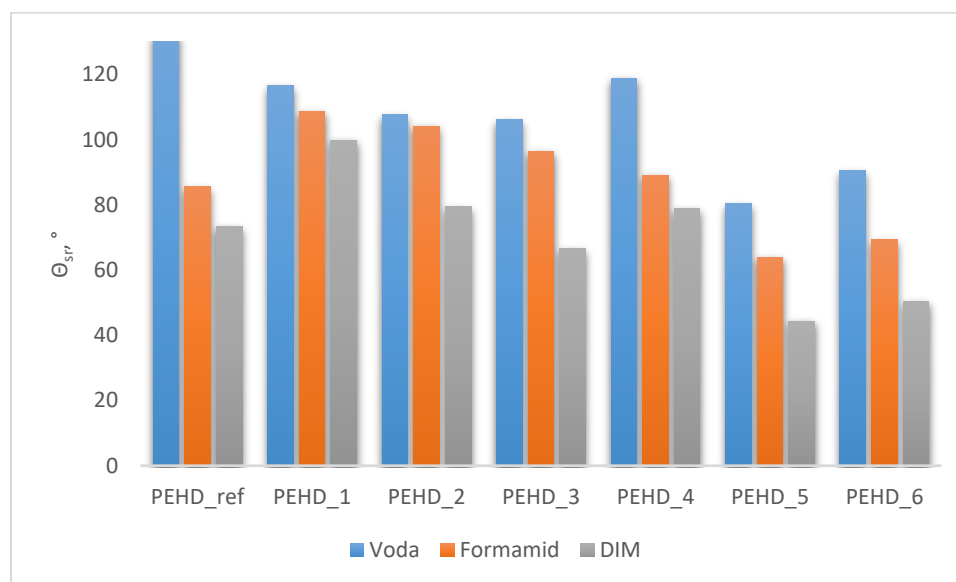
Slika 30. Grafički prikaz promjene slobodne površinske energija za uzorke PET-G

**Tablica 3.** Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i izračunatih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom i kiselo-baznom (AB) modelu za PE-HD

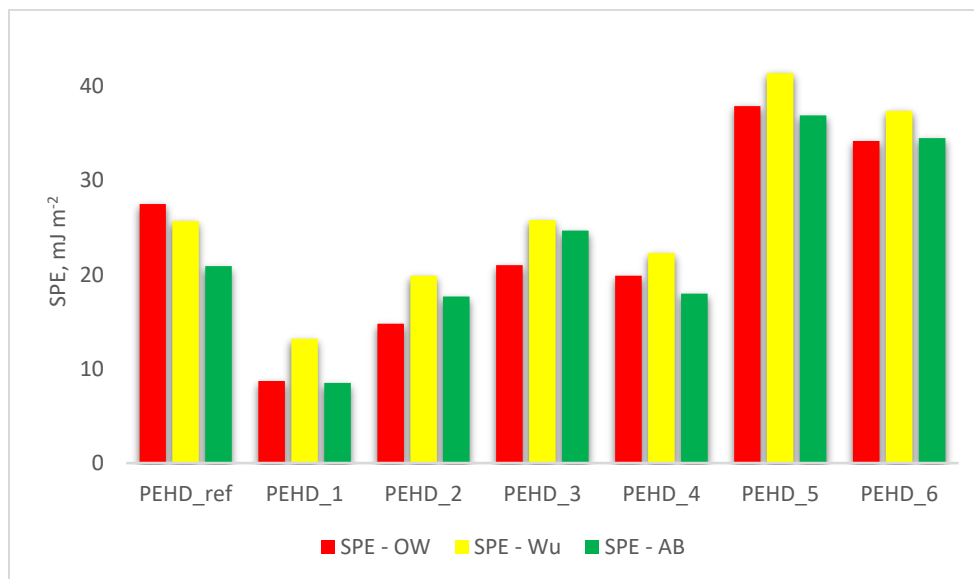
	$\theta_{sr}$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
<b>PEHD_ref</b>	132,1	85,5	73,4	27,5	25,7	1,7	25,7	25,7	0,0	20,9	20,9	1,3	0,0
<b>PEHD_1</b>	116,5	108,7	99,8	8,7	7,8	0,8	13,2	10,8	2,4	8,5	8,5	0,0	1,6
<b>PEHD_2</b>	107,7	104,1	79,4	14,8	14,1	0,7	19,9	19,9	0,0	17,7	17,7	0,0	5,7
<b>PEHD_3</b>	106,1	96,4	66,6	21,0	20,8	0,2	25,8	25,8	0,0	24,7	24,7	0,0	3,6
<b>PEHD_4</b>	118,9	89,1	78,8	19,9	19,9	0,0	22,3	22,3	0,0	18,0	18,0	0,5	0,0
<b>PEHD_5</b>	80,3	64,0	44,3	37,9	33,9	3,9	41,4	34,4	7,0	36,9	36,9	0,0	7,8
<b>PEHD_6</b>	90,5	69,3	50,4	34,2	32,7	1,6	37,4	33,4	4,0	34,5	34,0	0,0	2,6

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^d$  – polarna komponenta,  $\gamma^p$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselo-baznih interakcija



**Slika 31.** Ovisnost kontaktnog kuta tri tekućine s neobrađenom površinom PE-HD i obrađenom s pojedinim sredstvima



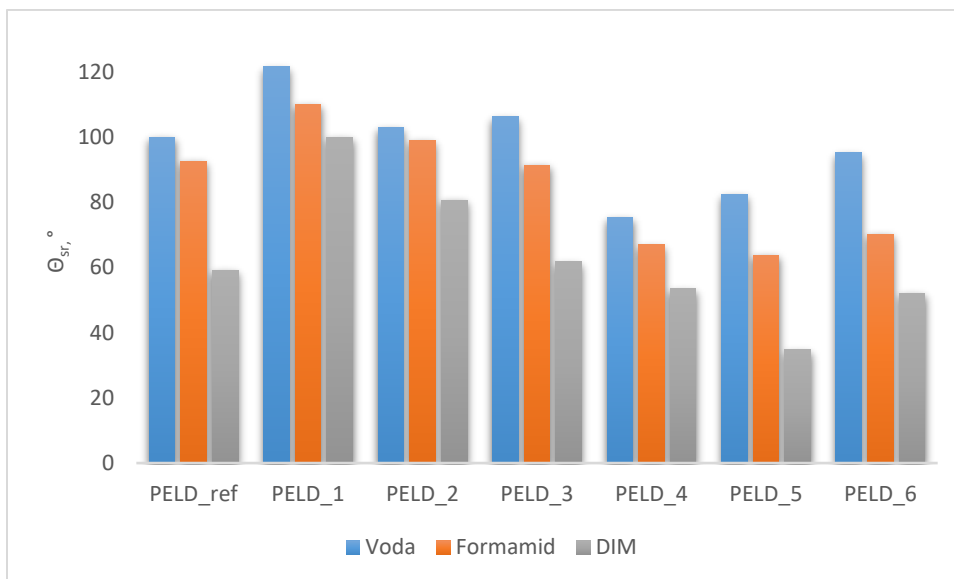
Slika 32. Grafički prikaz promjene slobodne površinske energija za uzorke PE-HD

Tablica 4. Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i izračunatih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom i kiselo-baznom (AB) modelu za PE-LD

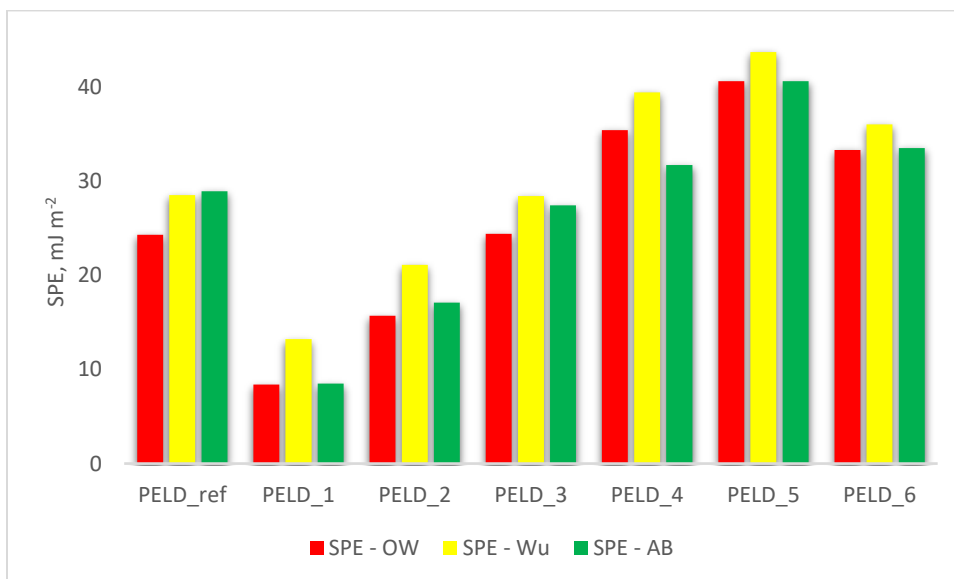
	$\theta_{sr}$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
<b>PELD_ref</b>	99,9	92,6	59,2	24,3	23,7	0,6	28,5	28,5	0,0	28,9	2809	0,0	6,4
<b>PELD_1</b>	121,5	110,0	100,0	8,4	8,1	0,3	13,2	13,0	0,2	8,5	8,5	0,0	0,5
<b>PELD_2</b>	102,8	99,0	80,6	15,7	14,0	1,7	21,1	19,1	2,0	17,1	17,1	0,0	6,9
<b>PELD_3</b>	106,3	91,4	61,8	24,4	24,3	0,1	28,4	28,4	0,0	27,4	27,4	0,0	1,9
<b>PELD_4</b>	75,3	67,0	53,4	35,4	28,0	7,4	39,4	29,3	10,0	31,7	31,7	0,0	14,4
<b>PELD_5</b>	82,4	63,7	34,8	40,6	38,2	2,4	43,7	38,5	5,2	40,6	40,6	0,0	4,8
<b>PELD_6</b>	95,2	70,2	52,1	33,3	32,5	0,8	36,0	33,2	2,7	33,5	33,1	0,1	1,0

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^d$  – polarna komponenta,  $\gamma^p$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselo-baznih interakcija



Slika 33. Ovisnost kontaktnog kuta tri tekućine s neobrađenom površinom PE-LD i obrađenom s pojedinim sredstvima



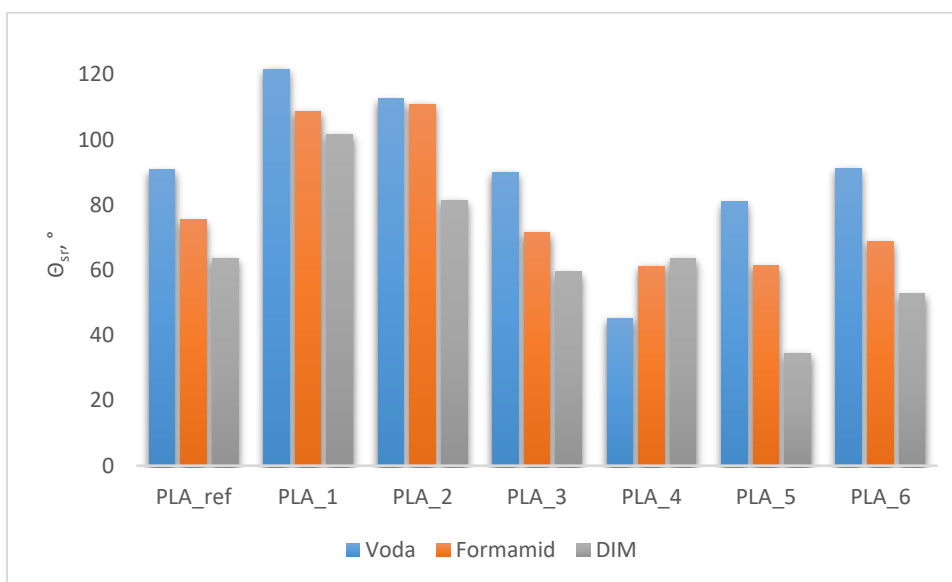
Slika 34. Grafički prikaz promjene slobodne površinske energija za uzorke PE-LD

**Tablica 5.** Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i izračunatih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom i kiselobaznom (AB) modelu za PLA

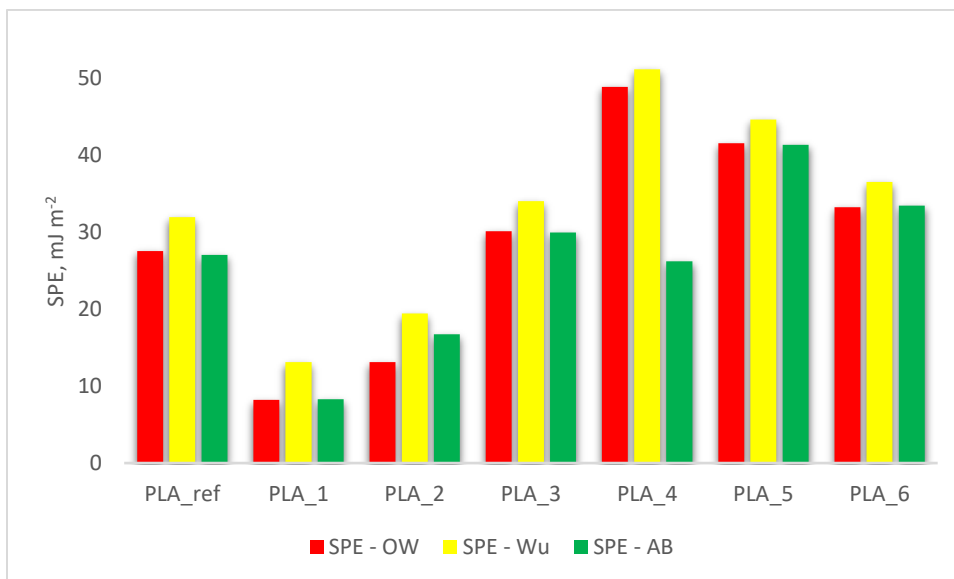
	$\theta_{sr}$			OW ( $\text{mJ m}^{-2}$ )			Wu ( $\text{mJ m}^{-2}$ )			AB ( $\text{mJ m}^{-2}$ )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
<b>PLA_ref</b>	90,8	75,5	63,6	27,5	24,7	2,8	31,9	26,8	5,1	27,0	26,5	0,0	5,0
<b>PLA_1</b>	121,6	108,7	101,7	8,2	7,9	0,3	13,1	12,6	0,5	8,3	8,0	0,0	0,4
<b>PLA_2</b>	112,5	110,9	81,4	13,1	12,8	0,3	19,4	19,4	0,0	16,7	16,7	0,0	5,3
<b>PLA_3</b>	90,0	71,4	59,5	30,1	27,5	2,6	34,0	28,9	5,1	29,9	28,9	0,1	3,9
<b>PLA_4</b>	45,2	61,2	63,6	48,8	19,6	29,2	51,1	22,6	28,5	26,2	26,2	0,0	56,9
<b>PLA_5</b>	81,0	61,4	34,5	41,5	38,7	2,8	44,6	38,6	5,9	41,3	41,3	0,0	5,5
<b>PLA_6</b>	91,3	68,9	52,7	33,2	31,8	1,6	36,5	32,5	4,0	33,4	32,7	0,0	2,3

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^p$  – polarna komponenta,  $\gamma^d$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselobaznih interakcija



**Slika 35.** Ovisnost kontaktnog kuta tri tekućine s neobrađenom površinom PLA i obrađenom s pojedinim sredstvima



Slika 36. Grafički prikaz promjene slobodne površinske energija za uzorke PLA

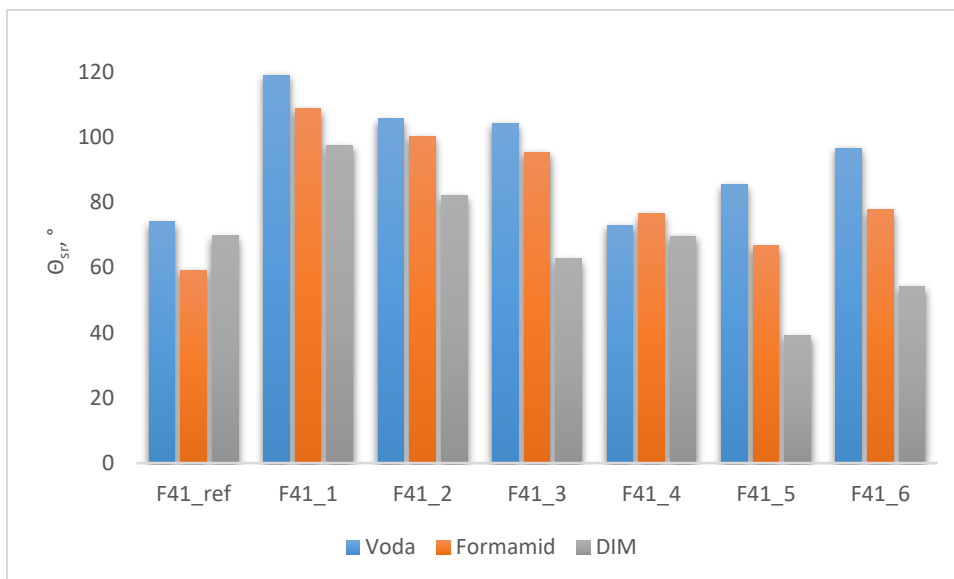
Tablica 6. Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i izračunatih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom i kiselobaznom (AB) modelu za Forefront F41 FLEX™

	$\theta_{sr}$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
<b>F41_ref</b>	74,1	59,2	69,8	33,2	23,0	10,2	37,8	24,6	13,2	32,0	23,0	2,2	9,1
<b>F41_1</b>	119,0	108,8	97,4	9,2	8,8	0,4	14,1	13,8	0,3	9,3	9,3	0,0	0,7
<b>F41_2</b>	105,6	100,2	82,1	14,9	13,7	1,2	20,2	18,8	1,4	14,0	14,0	0,0	2,9
<b>F41_3</b>	104,3	95,4	62,7	22,6	22,4	0,2	27,4	27,4	0,0	26,9	26,9	0,0	4,4
<b>F41_4</b>	72,9	76,5	69,6	30,5	18,2	12,3	34,3	21,3	13,6	22,2	22,2	0,0	24,1
<b>F41_5</b>	85,4	66,6	39,1	38,5	36,5	2,0	41,6	37,1	4,5	38,6	36,6	0,0	3,9
<b>F41_6</b>	96,6	77,7	54,1	30,3	29,6	0,7	33,5	31,6	1,9	30,7	30,7	0,0	1,4

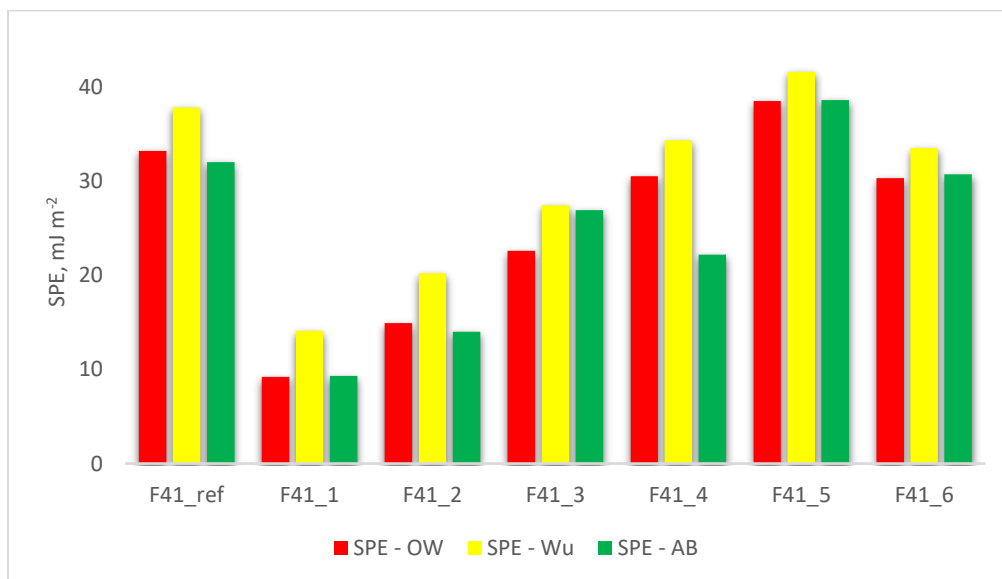
\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^p$  – polarna komponenta,  $\gamma^d$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselobaznih interakcija





Slika 37. Ovisnost kontaktnog kuta tri tekućine s neobrađenom površinom Forefront F41 FLEX™ i obrađenom s pojedinim sredstvima



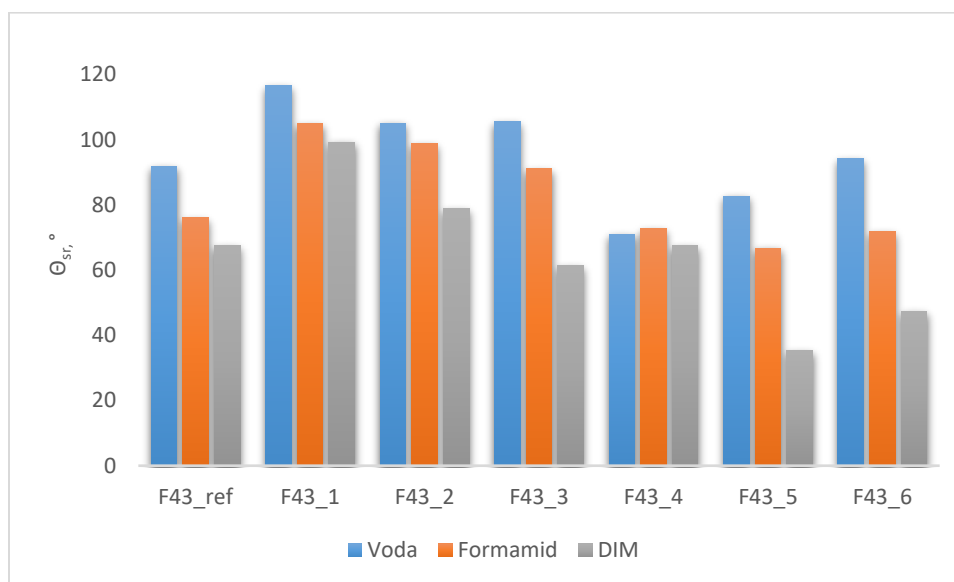
Slika 38. Grafički prikaz promjene slobodne površinske energija za uzorke Forefront F41 FLEX™

**Tablica 7.** Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i izračunatih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom i kiselo-baznom (AB) modelu za Forefront F43 TOUGH™

	$\theta_{sr}$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
<b>F43_ref</b>	91,8	76,0	67,5	26,0	23,1	2,9	30,6	25,3	5,3	25,7	24,3	0,1	4,4
<b>F43_1</b>	116,5	105,0	99,2	9,4	8,6	0,8	14,7	13,3	1,4	9,4	9,0	0,0	1,1
<b>F43_2</b>	105,1	98,7	78,9	16,2	15,1	1,0	21,3	20,2	1,1	18,0	18,0	0,0	5,0
<b>F43_3</b>	105,6	91,1	61,4	24,5	24,4	0,1	28,5	28,5	0,0	27,6	27,6	0,0	2,1
<b>F43_4</b>	71,0	72,7	67,5	32,5	19,7	12,8	36,6	22,4	14,3	23,9	23,9	0,0	25,1
<b>F43_5</b>	82,7	66,7	35,3	39,5	37,1	2,4	42,9	39,7	3,2	41,7	61,7	0,0	7,6
<b>F43_6</b>	94,1	71,8	47,4	34,5	33,9	0,7	37,2	34,9	2,3	35,0	35,0	0,0	1,4

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^p$  – polarna komponenta,  $\gamma^d$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselo-baznih interakcija



**Slika 39.** Ovisnost kontaktnog kuta tri tekućine s neobrađenom površinom Forefront F43 TOUGH™ i obrađenom s pojedinim sredstvima



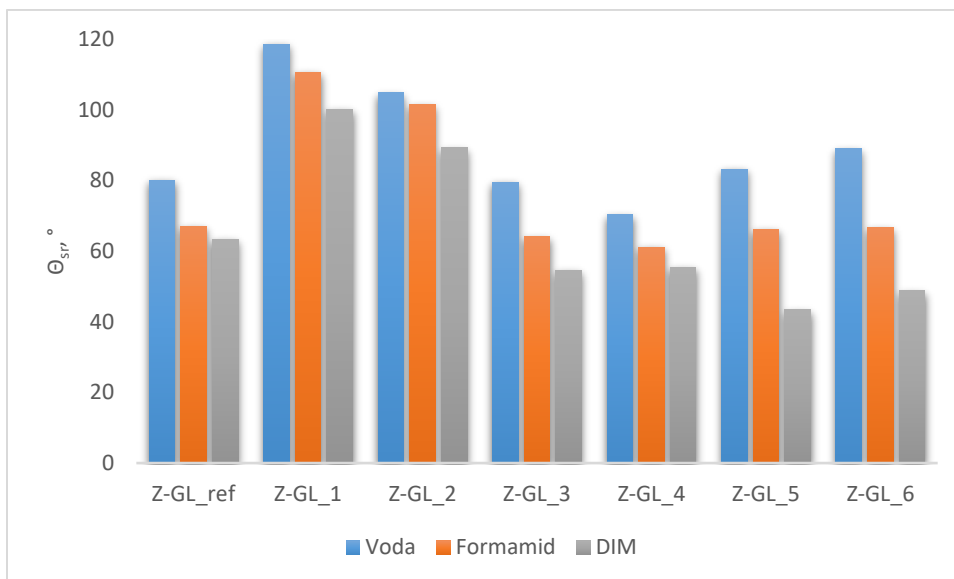
Slika 40. Grafički prikaz promjene slobodne površinske energija za uzorke Forefront F43 TOUGH™

Tablica 8. Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i izračunatih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom i kiselo-baznom (AB) modelu za Z-GLASS

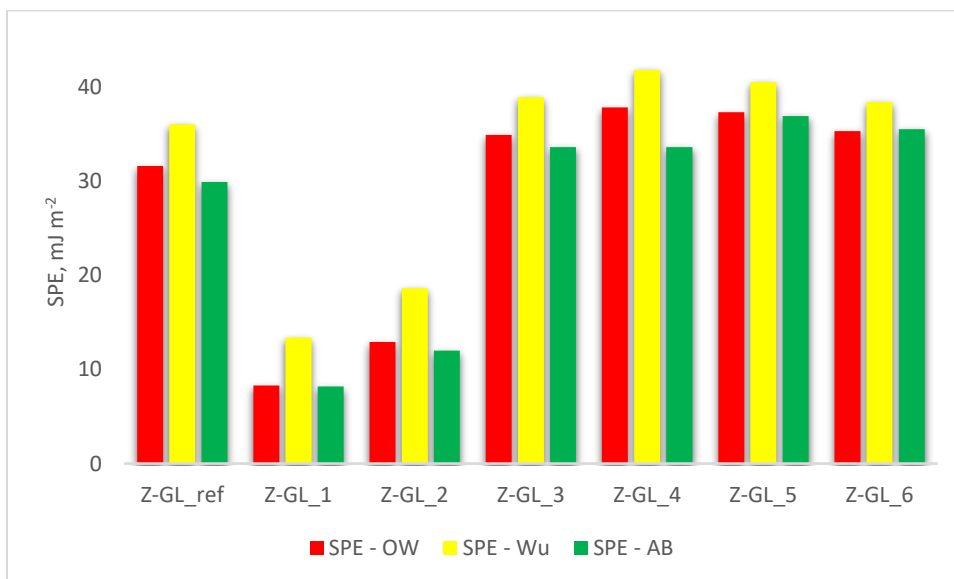
	$\theta_{sr}$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
<b>Z-GL_ref</b>	80,1	67,1	63,3	31,6	24,7	6,8	36,0	26,3	9,7	29,9	26,7	0,3	9,9
<b>Z-GL_1</b>	118,6	110,6	100,2	8,3	7,7	0,6	13,4	12,8	0,6	8,2	8,2	0,0	1,1
<b>Z-GL_2</b>	104,9	101,5	89,3	12,9	10,8	2,1	18,6	15,8	2,7	12,0	12,0	0,0	4,2
<b>Z-GL_3</b>	79,5	64,1	54,5	34,9	29,3	5,6	38,9	30,2	8,7	33,6	31,7	0,1	8,9
<b>Z-GL_4</b>	70,3	61,1	55,5	37,8	27,6	10,3	41,8	28,7	13,1	33,6	31,1	0,1	17,6
<b>Z-GL_5</b>	83,2	66,2	43,4	37,3	34,4	25,6	40,5	36,5	4,0	36,9	36,9	0,0	2,9
<b>Z-GL_6</b>	89,1	66,7	48,8	35,3	33,5	1,8	38,4	34,0	4,4	35,5	35,0	0,0	2,9

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^p$  – polarna komponenta,  $\gamma^d$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselo-baznih interakcija



Slika 41. Ovisnost kontaktnog kuta tri tekućine s neobrađenom površinom Z-GLASS i obrađenom s pojedinim sredstvima



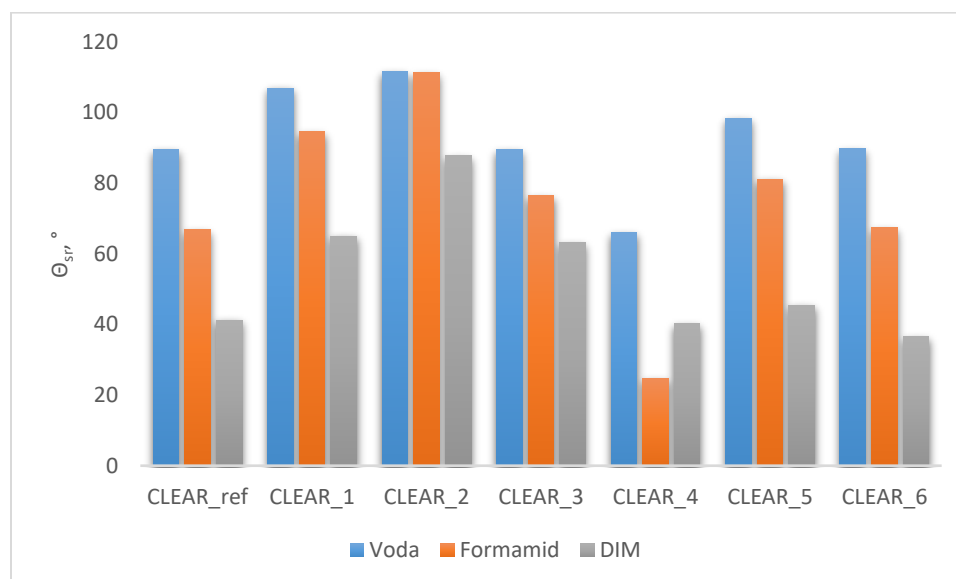
Slika 42. Grafički prikaz promjene slobodne površinske energija za uzorke Z-GLASS

**Tablica 9.** Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i izračunatih površinskih energija prema Owens-Wendtovom (OW), Wuovom i kiselo-baznom (AB) modelu za CLEAR smolu

	$\theta_{sr}$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
<b>CLEAR_ref</b>	89,5	66,8	41,2	37,9	36,7	1,2	40,6	37,2	3,4	38,4	38,4	0,0	2,3
<b>CLEAR_1</b>	106,9	94,5	64,9	22,3	22,2	0,1	26,8	26,8	0,0	25,7	25,7	0,0	2,5
<b>CLEAR_2</b>	111,6	111,2	87,8	11,2	10,5	0,7	16,7	16,7	0,0	13,6	13,6	0,0	5,9
<b>CLEAR_3</b>	89,4	76,4	63,1	27,5	24,3	3,2	32,0	26,6	5,4	26,6	26,6	0,0	6,3
<b>CLEAR_4</b>	65,9	24,6	40,2	50,8	41,5	9,3	54,3	39,6	14,7	48,8	39,5	4,0	5,5
<b>CLEAR_5</b>	98,3	81,1	45,5	32,8	32,6	0,2	35,6	35,5	0,1	36,6	36,6	0,0	2,7
<b>CLEAR_6</b>	89,7	67,4	36,5	39,3	38,4	0,9	41,8	39,0	2,8	39,8	39,8	0,0	1,8

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^p$  – polarna komponenta,  $\gamma^d$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselo-baznih interakcija



**Slika 43.** Ovisnost kontaktnog kuta tri tekućine s neobrađenom površinom CLEAR smole i obrađenom s pojedinim sredstvima



Slika 44. Grafički prikaz promjene slobodne površinske energija za uzorke CLEAR smole

Iz prethodno prikazanih rezultata može se uočiti da, u odnosu na referentni uzorak, kontaktni kut sa svim ispitanim tekućinama raste, a slobodna površinska energija (prema svim modelima) pada obradom sa sredstvima 1 (Bama Power Protector sprej) i 2 (Nano Vario pjena), dok se obradom sredstvima 3 (RainX), 4 (sprej AntiAqua), 5 (9HMR-FIX) i 6 (Bison Enamel Fix) kontaktni kut sa svim kapljevina smanjuje ili neznatno povećava, a slobodna površinska energija raste ili se blago smanjuje. Sredstvo 4 (AntiAqua sprej) pokazalo se kao najmanje djelotvorno jer na površinama svih uzoraka uzrokuje smanjenje kontaktnog kuta s vodom i povećanje slobodne površinske energije u odnosu na referentne vrijednosti. Budući da se pokazalo kao takvo, izostavljeno je iz daljnje analize.

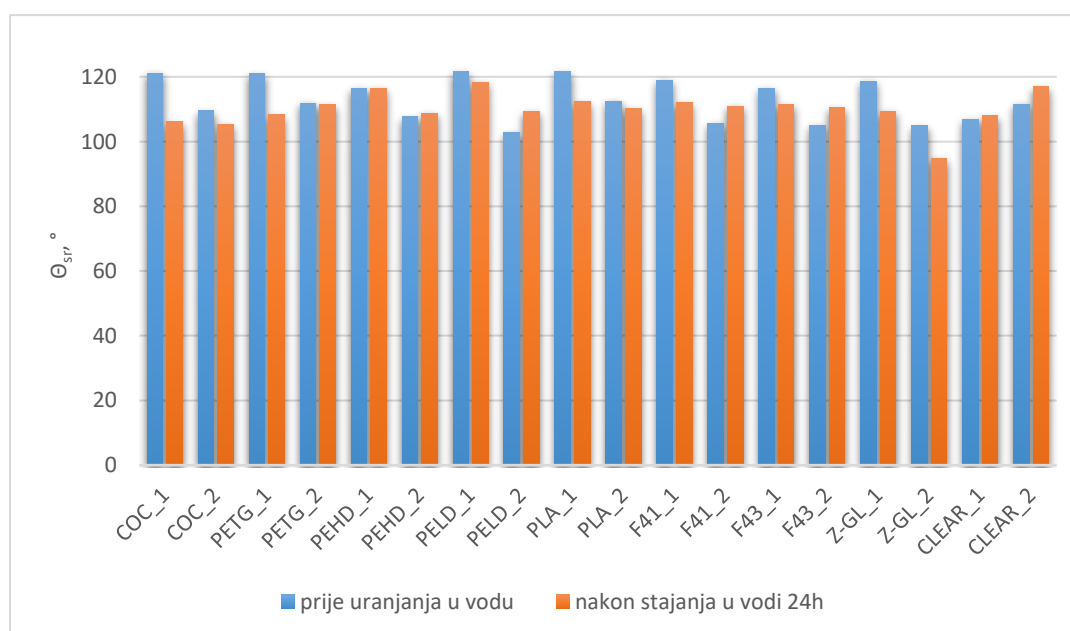
Budući da su se sredstva 1 i 2 pokazala kao najbolja, uzorci polimera obrađeni tim sredstvima podvrgnuti su daljnoj analizi. Ispitivana je postojanost premaza u vodi bez i s protokom, a rezultati su prikazani u tablicama 10 i 11. Grafički prikazi dani su na slikama 45 i 46.

**Tablica 10.** Srednje vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i slobodne površinske energije prema tri modela nakon što su uzorci stajali 24 h u vodi

	$\theta_{sr}(^\circ)$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
COC_1	106,1	92,1	66,8	22,1	21,9	0,2	26,0	26,0	0,0	24,6	24,6	0,0	2,1
COC_2	105,4	94,1	79,8	13,9	15,9	1,0	21,9	20,2	1,7	16,9	16,9	0,0	2,1
PETG_1	108,2	94,0	73,9	19,0	18,8	0,3	23,2	23,0	0,2	19,1	19,1	0,0	0,7
PETG_2	111,3	101,8	88,6	12,7	11,9	0,8	17,8	16,8	1,0	12,6	12,6	0,0	1,5
PEHD_1	116,5	108,2	95,3	10,3	10,0	0,3	14,9	14,4	0,4	9,8	9,8	0,0	1,1
PEHD_2	108,8	100,5	74,0	17,5	17,2	0,3	22,6	22,6	0,0	20,6	20,6	0,0	3,5
PELD_1	118,3	110,9	100,0	8,3	7,7	0,6	13,4	12,8	0,6	8,2	8,2	0,0	1,2
PELD_2	109,4	100,8	80,4	15,3	14,8	0,5	21,4	20,6	0,7	17,2	17,2	0,0	3,1
PLA_1	112,4	99,7	61,7	23,3	23,3	0,0	28,8	28,8	0,0	27,7	27,5	0,0	1,7
PLA_2	110,1	104,5	80,8	14,8	14,7	0,1	19,6	19,6	0,0	17,0	17,0	0,0	4,1
F41_1	112,0	102,6	81,9	14,5	14,2	0,3	19,5	0,0	0,0	16,5	16,5	0,0	2,5
F41_2	110,9	102,2	83,4	14,1	13,6	0,5	19,0	18,8	0,2	13,4	13,4	0,0	1,3
F43_1	111,4	105,4	91,5	11,3	10,3	1,0	16,6	15,5	1,1	11,0	11,0	0,0	2,0
F43_2	110,5	102,7	84,3	13,7	13,1	0,6	18,7	18,3	0,4	15,3	15,3	0,0	3,1
Z-GL_1	109,4	101,8	80,4	15,1	14,6	0,5	19,9	19,8	0,1	17,2	0,0	0,0	3,5
Z-GL_2	94,7	92,9	83,6	17,5	12,9	4,5	23,0	17,4	5,7	14,9	14,9	0,0	8,9
CLEAR_1	108,0	95,0	71,6	19,6	19,3	0,2	23,9	23,9	0,0	21,9	21,9	0,0	2,2
CLEAR_2	116,9	108,2	95,4	9,8	9,3	0,5	14,8	14,4	0,4	9,8	9,8	0,0	1,0

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^p$  – polarna komponenta,  $\gamma^d$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselo-baznih interakcija



**Slika 45.** Grafički prikaz vrijednosti kontaktnog kuta vode prije i nakon stajanja u vodi 24 h

Ono što je jasno vidljivo iz grafičkog prikaza na slici 45 je da su se kontaktni kutovi površina obrađenih sredstvom 1 (Bama Power Protector sprej) uglavnom blago smanjili stajanjem u vodi, a najveće smanjenje zabilježeno je kod PET-G i COC materijala. Nakon stajanja u vodi, kod površina polimera koje su obrađene sa sredstvom 2 (Nano Vario pjena za impregniranje) došlo je do povećanja kontaktnog kuta s vodom, i to kod PE-HD, PE-LD, Forefront F43 TOUGH™, Forefront F41 FLEX™ materijala i CLEAR smole, dok je kod ostalih došlo do neznatnih smanjenja.

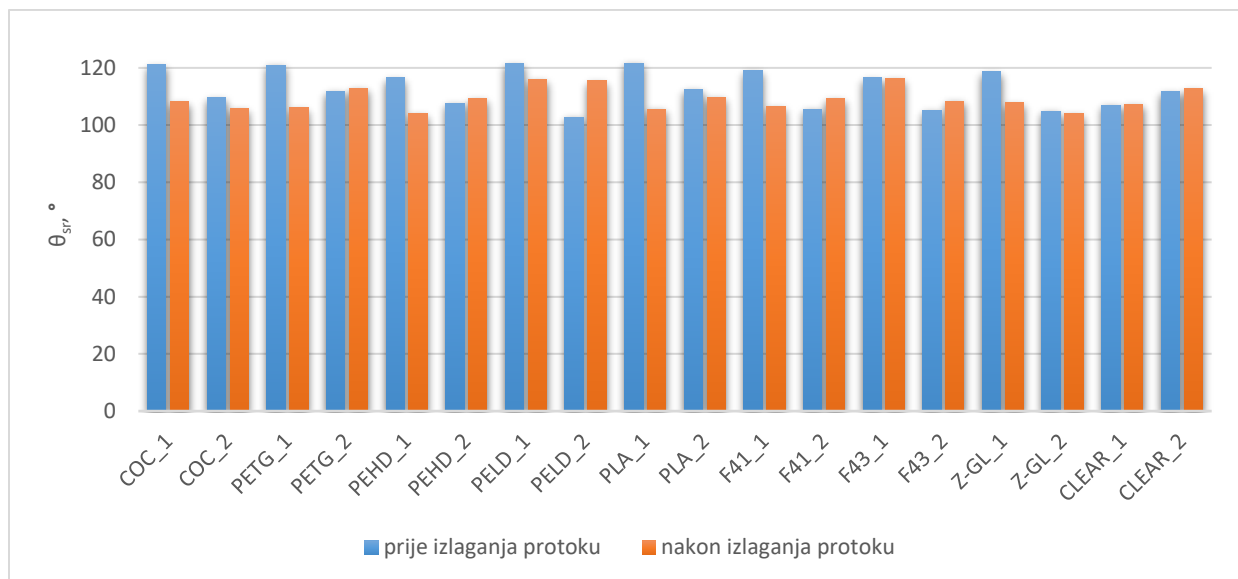
**Tablica 11.** Srednje vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$ , i slobodne površinske energije prema tri modela nakon što su uzorci stajali 2 h u vodi pod protokom

	$\theta_{sr}(^\circ)$			OW (mJ m <sup>-2</sup> )			Wu (mJ m <sup>-2</sup> )			AB (mJ m <sup>-2</sup> )			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
<b>COC_1</b>	108,1	91,4	69,0	21,7	21,5	0,2	25,3	25,3	0,0	23,3	23,3	0,0	1,1
<b>COC_2</b>	105,7	98,1	77,1	16,9	16,0	0,9	21,8	21,0	0,8	18,9	18,9	0,0	4,31
<b>PETG_1</b>	106,0	89,8	64,2	27,7	27,7	0,0	27,4	27,4	0,0	22,4	22,4	0,0	0,6
<b>PETG_2</b>	112,8	103,7	75,8	16,6	16,5	0,1	22,1	22,1	0,0	19,6	19,6	0,0	2,5
<b>PEHD_1</b>	103,9	99,9	80,6	15,5	14,0	1,5	20,8	19,3	1,5	17,1	17,1	0,0	6,48
<b>PEHD_2</b>	109,3	104,6	78,1	15,2	14,8	0,6	20,7	20,7	0,0	18,4	18,4	0,0	4,8
<b>PELD_1</b>	115,8	97,2	96,2	11,5	10,9	0,6	16,6	14,8	1,8	10,6	10,1	0,6	0,1
<b>PELD_2</b>	115,5	104,2	78,8	15,7	15,6	0,1	21,0	21,0	0,0	18,0	18,0	0,0	1,4
<b>PLA_1</b>	105,6	96,6	70,4	19,5	19,1	0,4	24,0	24,0	0,0	22,6	22,6	0,0	4,0
<b>PLA_2</b>	109,7	104,2	76,7	15,8	15,5	0,3	21,3	21,3	0,0	19,1	19,1	0,0	4,4
<b>F41_1</b>	106,5	95,5	66,6	21,3	21,2	0,2	25,9	25,9	0,0	24,7	24,7	0,0	3,0
<b>F-41_2</b>	109,3	91,1	78,1	18,4	18,0	0,4	22,5	21,6	0,9	18,6	18,5	0,0	0,6
<b>F43_1</b>	116,2	107,6	86,7	12,3	12,1	0,2	17,7	17,7	0,0	14,2	14,2	0,0	2,0
<b>F43_2</b>	108,3	100,4	77,8	16,2	15,7	0,5	20,9	20,9	0,0	18,5	18,5	0,0	3,7
<b>Z-GL_1</b>	107,8	100,9	81,2	15,0	14,2	0,8	20,0	19,4	0,6	16,8	16,8	0,0	4,1
<b>Z-GL_2</b>	103,9	103,3	77,8	15,5	14,3	1,2	20,8	20,1	0,7	15,6	18,6	0,0	8,5
<b>CLEAR_1</b>	107,3	100,0	73,9	17,6	17,2	0,4	22,5	22,5	0,0	20,6	20,6	0,0	4,2
<b>CLEAR_2</b>	112,7	105,3	97,0	10,0	8,8	1,2	15,5	13,7	1,8	9,6	9,6	0,0	2,4

\*1 – sprej Bama Power Protector, 2 – pjena Nano Vario, 3 – RainX, 4 – sprej AntiAqua, 5 – premaz 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix

\*\*  $\gamma$  – ukupna slobodna površinska energija,  $\gamma^p$  – polarna komponenta,  $\gamma^d$  – disperzijska komponenta;  $\gamma^{LW}$  – doprinos Lifshitz-Van der Waalsovih interakcija,  $\gamma^A$ ,  $\gamma^B$  – doprinos kiselo-baznih interakcija





Slika 46. Grafički prikaz vrijednosti kontaktnog kuta vode prije i nakon stajanja pod protokom vode 2 sata

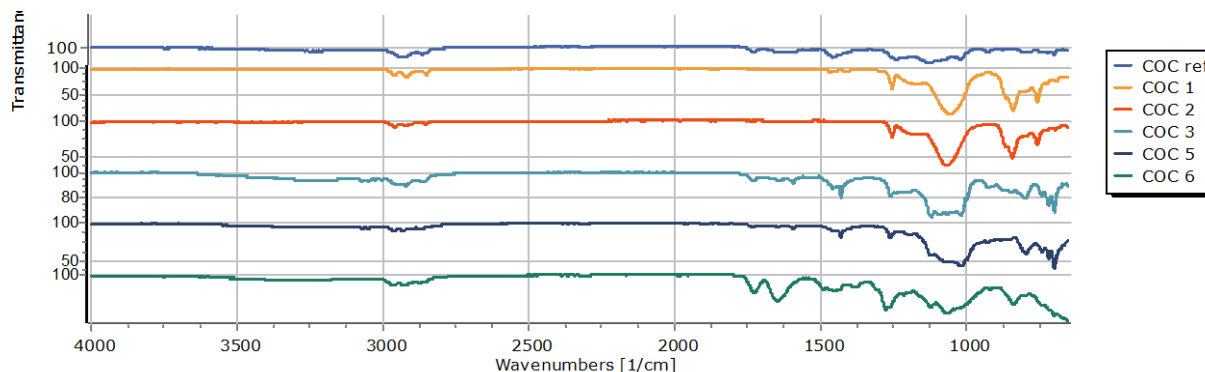
Iz slike 46 vidi se da uglavnom dolazi do značajnijeg smanjenja kontaktnih kutova s vodom kod obrade površina sa sredstvom 1 nakon što su površine bile izložene protoku vode u trajanju od 2 sata. Sa sredstvom 2 ponovno je, kao i kod stajanja u vodi bez protoka, vidljivo da dolazi do blagog povećanja kontaktnog kuta u odnosu na materijal koji nije bio izložen protoku i to za većinu materijala, osim PLA, COC i Z-GLASS.

#### 4.2. FTIR analiza

Kemijski sastav čistih sredstava korištenih za obradu površina uzoraka, kao i površina ispitivanih polimera analiziran je pomoću infracrvene spektrometrije s Fourierovom transformacijom. Za identifikaciju pojedinih vrpci korišteni su podaci dostupni u literaturi [28, 29].

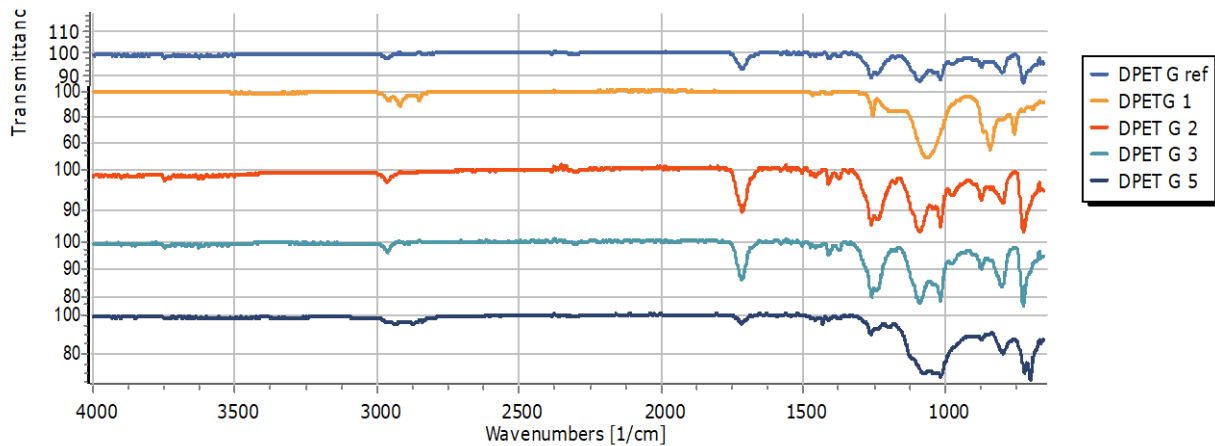
FTIR spektri snimljeni na čistoj, kao i na obrađenim površinama cikloolefinskog kopolimera (COC) prikazane su na slici 47. Za referentni (neobrađeni) uzorak cikloolefinskog kopolimera javljaju se vrpce na  $2922\text{ cm}^{-1}$  i  $2868\text{ cm}^{-1}$  karakteriziraju  $\text{CH}_2$  asimetrično i simetrično istezanje; maksimumi na  $1736\text{ cm}^{-1}$  i  $1699\text{ cm}^{-1}$  koji su karakteristični za istezanje  $\text{C}=\text{O}$  veze; vrpca na  $1456$

cm<sup>-1</sup>, a označava CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub> istežanje. Također se pojavljuju i maksimumi na 1238 cm<sup>-1</sup> i 1017 cm<sup>-1</sup>, a mogu se pripisati istežanju C-O veze, te na 926 cm<sup>-1</sup> i 874 cm<sup>-1</sup> koji vjerojatno predstavljaju istežanje C-C veze. Ono što je vidljivo usporedbom spektara referentnog i obrađenih uzoraka je da se neki maksimumi pojavljuju na istim mjestima, ali su drugačijih intenziteta. Kod obrade sredstvom 1 i 2 javljaju se novi maksimumi na 2967 cm<sup>-1</sup>, a može se pripisati C-H istežanju. Maksimum na 1055 cm<sup>-1</sup> se može pripisati prisutnosti C-O veze, a onaj oko 850 cm<sup>-1</sup> C-Cl vezi. Spektar snimljen na uzorku obrađenim sredstvom 4 ne pokazuje nove maksimume, dok se kod obrade sredstvom 6 pojavljuju novi maksimumi na 1644 cm<sup>-1</sup> i 839 cm<sup>-1</sup>, a mogu se pripisati istežanju C=C veze; vrpca na 1492 cm<sup>-1</sup> označava C=O vezu, na 1275 cm<sup>-1</sup> C-O-C vezu, na 1061 cm<sup>-1</sup> C-OH vezu, a na 650 cm<sup>-1</sup> Ti-O vezu.



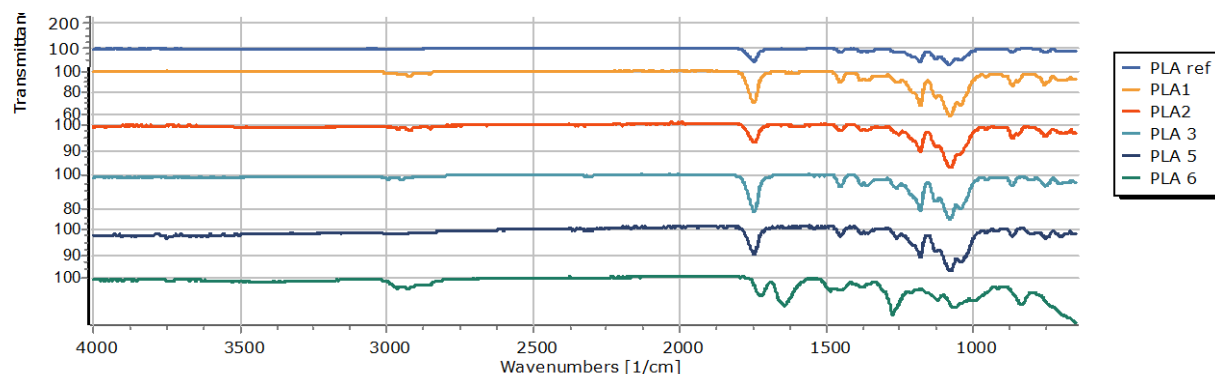
Slika 47. FTIR spektri za COC (ref – neobrađena površina, 1 – Bama sprej, 2 –Nano Vario, 3 – RainX, 5 – 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix)

Slika 48 Prikazuje FTIR spektre snimljene na referentnoj i obrađenim površinama PET-G uzoraka.



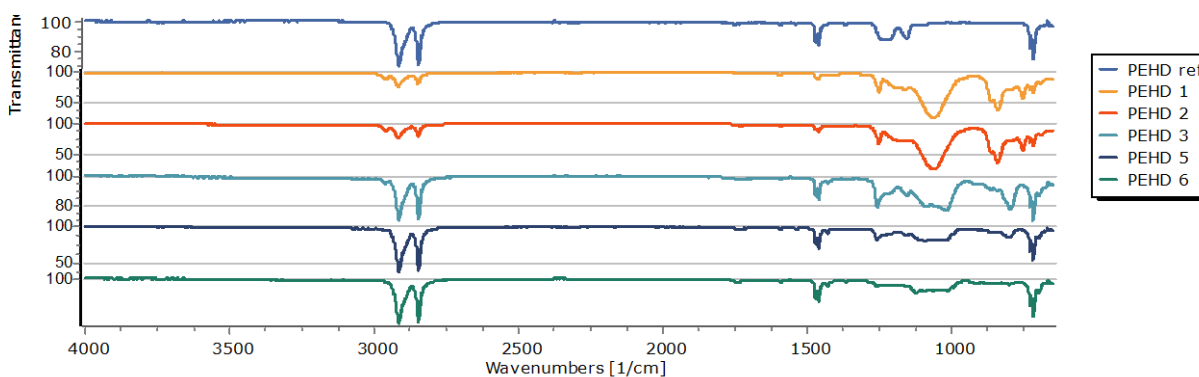
Slika 48. FTIR spektri za PET-G (ref – neobrađena površina, 1 – Bama sprej, 2 –Nano Vario, 3 – RainX, 5 – 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix)

Kod materijala prikazanog na slici 48 nisu vidljive značajnije promjene u FTIR spektrima ako se usporede referentni i obrađeni uzorci. Karakteristični maksimumi za referentni uzorak pojavljuju se kod sljedećih valnih brojeva:  $2962\text{ cm}^{-1}$  označava  $\text{CH}_3$  asimetrično istezanje;  $1717\text{ cm}^{-1}$  predstavlja istezanje  $\text{C}=\text{O}$  veze; maksimumi kod  $1237\text{ cm}^{-1}$  i  $1019\text{ cm}^{-1}$  predstavljaju istezanje  $\text{C}-\text{O}$  veze, dok onaj kod  $873\text{ cm}^{-1}$  označava  $\text{C}-\text{C}$  vezu, a izraženi maksimum kod  $721\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati  $\text{CH}_2$  njihanju. Kod uzorka obrađenog sredstvom 1 pojavljuju se novi maksimumi kod  $2924\text{ cm}^{-1}$  i  $2846\text{ cm}^{-1}$ , a mogu se pripisati  $\text{CH}_2$  alifatskom istezanju. Osim njega, javlja se maksimum na  $1055\text{ cm}^{-1}$  koji označava prisutnost  $\text{C}-\text{O}$  veze.



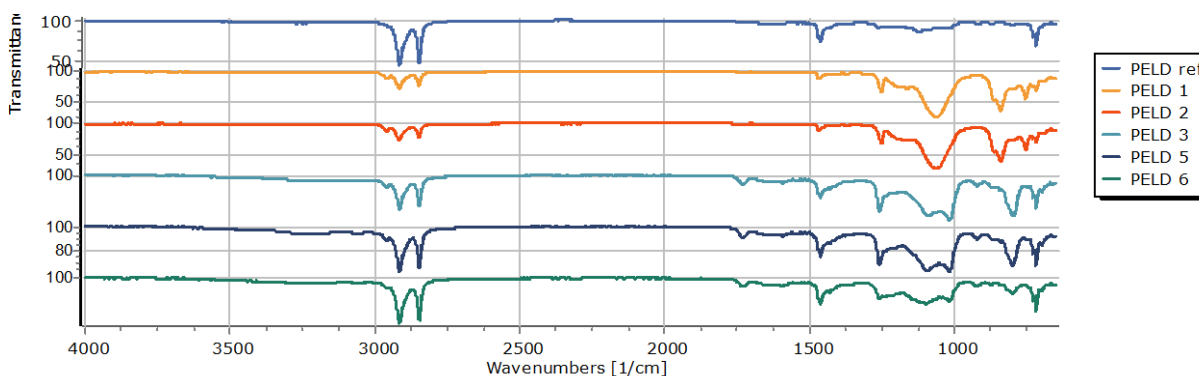
Slika 49. FTIR spektri za PLA (ref – neobrađena površina, 1 – Bama sprej, 2 –Nano Vario, 3 – RainX, 5 – 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix)

Iz slike 49 vidljivo je da se za referentni uzorak polilaktida (PLA) javljaju maksimumi na sljedećim valnim brojevima:  $2938\text{ cm}^{-1}$  i  $2855\text{ cm}^{-1}$  (karakteriziraju C-H istežanja),  $1747\text{ cm}^{-1}$  (C=O veza),  $1453\text{ cm}^{-1}$  i  $1382\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  istežanje), te  $1180\text{ cm}^{-1}$  i  $1080\text{ cm}^{-1}$  (C-O veza). Također, iz ostalih spektara primjećuje se da se kod uzorka obrađenog sredstvom 2, 3 i 5 ne vide promjene u FTIR spektru, dok se kod uzorka obrađenog sredstvom 6 javljaju novi maksimumi, i to kod  $1644\text{ cm}^{-1}$  koji se pripisuje istežanju C=C veze, maksimum na  $1500\text{ cm}^{-1}$  označava C=O vezu; onaj kod  $1263\text{ cm}^{-1}$  se pripisuje vibracijama C-O-C veze, a na  $700\text{ cm}^{-1}$  pokazuje prisutnost Ti-O veze. Ostali maksimumi su na istim pozicijama, ali različitog intenziteta u odnosu na referentni materijal, što se može objasniti razlikama u okolini pojedine veze.



Slika 50. FTIR spektri za PE-HD (ref – neobrađena površina, 1 – Bama sprej, 2 – Nano Vario, 3 – RainX, 5 – 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix)

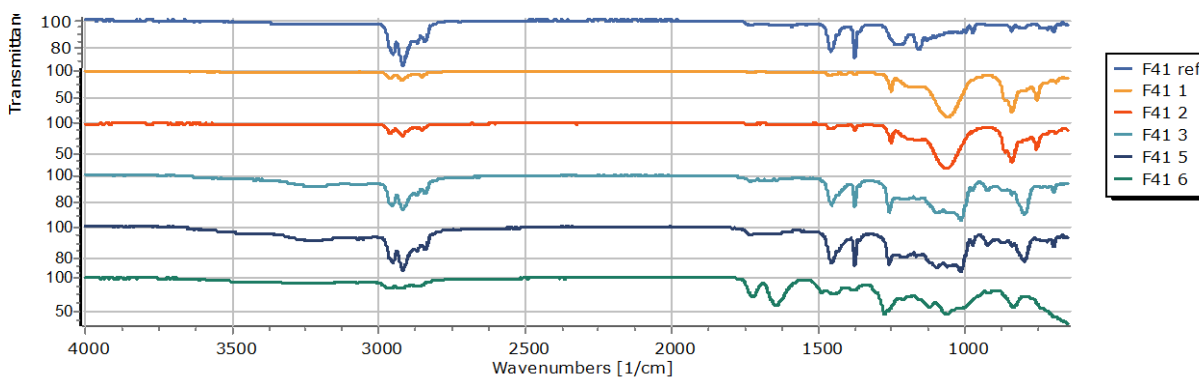
Slika 50 prikazuje FTIR spektre za neobrađenu i obrađene površine uzorka PE-HD. Referentni uzorak PE-HD ima dvostruki maksimum kod  $2918\text{ cm}^{-1}$  i  $2848\text{ cm}^{-1}$  koji označavaju asimetrično i simetrično  $\text{CH}_2$  istežanje. Dvostruki maksimum koji se javlja kod  $1472\text{ cm}^{-1}$  i  $1462\text{ cm}^{-1}$  označava savijanje  $\text{CH}_2$  veze. Kod  $730\text{ cm}^{-1}$  i  $717\text{ cm}^{-1}$  javlja se maksimum kao posljedica vibracije C-H veze njihovim. Spektri snimljeni na uzorcima PE-HD obrađenim sredstvima 1 i 2 gotovo da su identični, iako postoji mala razlika u intenzitetima. U odnosu na referentni uzorak, javlja se novi maksimum na  $2967\text{ cm}^{-1}$ , a može se pripisati C-H istežanju. Maksimumi kod  $2918\text{ cm}^{-1}$  i  $2848\text{ cm}^{-1}$  su smanjenog intenziteta. Maksimum na  $1100\text{ cm}^{-1}$  se može pripisati prisutnosti C-O veze, a onaj oko  $850\text{ cm}^{-1}$  C-Cl vezi. Ostali spektri ne pokazuju nove maksimume.



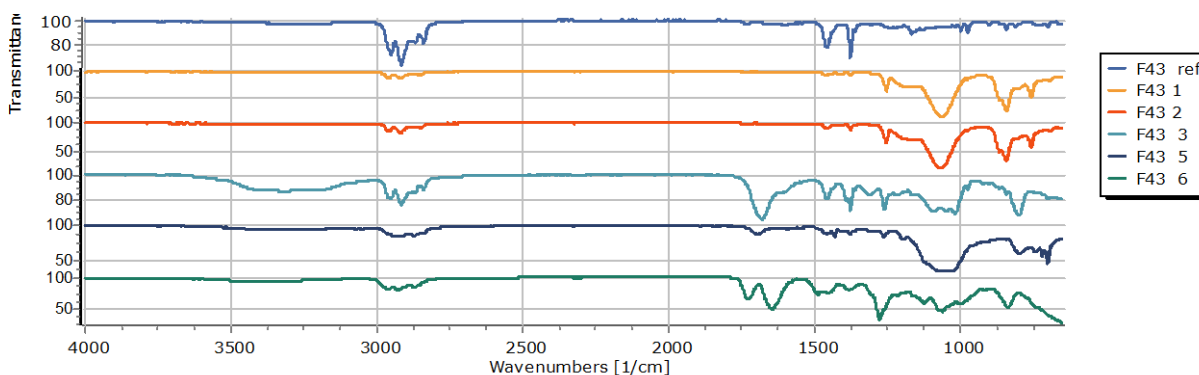
Slika 51. FTIR spektri za PE-LD (ref – neobrađena površina, 1 – Bama sprej, 2 – Nano Vario, 3 – RainX, 5 – 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix)

Rezultati za čistu, kao i za obrađene površine polietilena niske gustoće (PE-LD) prikazani su na slici 51. Karakteristične vrpce koje se javljaju za referentni uzorak polietilena niske gustoće su sljedeće: na  $2918\text{ cm}^{-1}$  i  $2848\text{ cm}^{-1}$  javljaju se maksimumi karakteristični za asimetrično i simetrično  $\text{CH}_2$  istezanje; maksimum na  $1462\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  istezanjima. Pojavljuje se još i vrpca na  $719\text{ cm}^{-1}$ , a predstavlja vibraciju  $\text{CH}_2$  njihanja. Kod obrade sredstvima 1 i 2 javlja se novi maksimum na  $1055\text{ cm}^{-1}$  a predstavlja vibraciju C-O veze. Zajednička vrpca koja se javlja kod uzoraka obrađenih sredstvima 3, 5 i 6 je ona na  $1748\text{ cm}^{-1}$ , a karakteristična je za vibracije C=O veze. FTIR spektar uzorka obrađenog sredstvom 6 pokazuje dvije nove vrpce, na  $1097\text{ cm}^{-1}$  koja označava C-O-C vezu, te na  $805\text{ cm}^{-1}$  koja vjerojatno predstavlja istezanje C=C veze.

Slika 52 prikazuje snimljene FTIR spektre na površinama uzoraka prešanog filameta trgovačkog naziva Forefront F41 FLEX™.



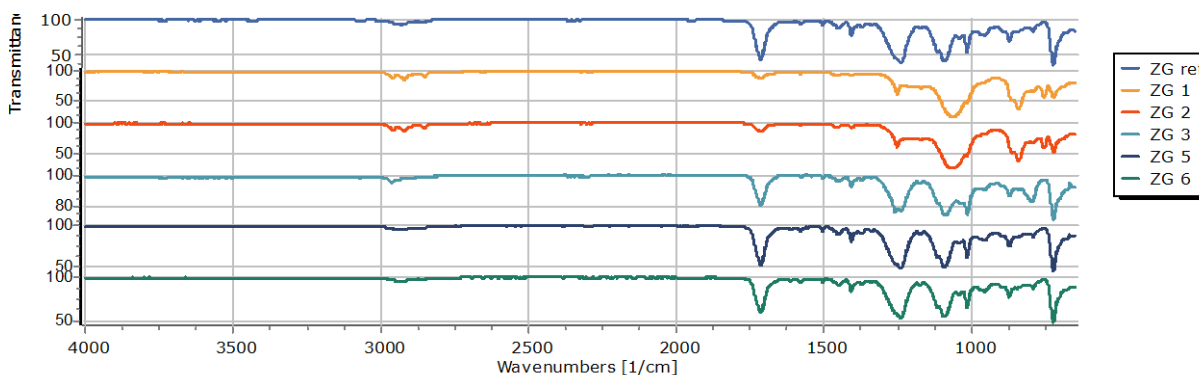
Slika 52. FTIR spektri za Forefront F41 FLEX™ (ref – neobrađena površina, 1 – Bama sprej, 2 – Nano Vario, 3 – RainX, 5 – 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix)



Slika 53. FTIR spektri za Forefront F43 TOUGH™ (ref – neobrađena površina, 1 – Bama sprej, 2 – Nano Vario, 3 – RainX, 5 – 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix)

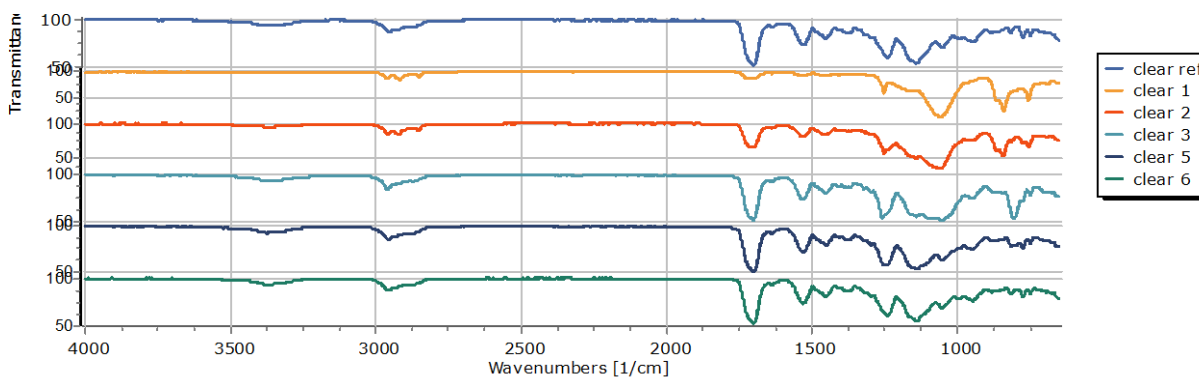
Na slici 53 prikazani su spektri snimljeni na uzorcima prešanih filamenata trgovačkog naziva Forefront F43 TOUGH™. Karakteristični maksimumi za referentni uzorak pojavljuju se kod sljedećih valnih brojeva:  $2962\text{ cm}^{-1}$  označava  $\text{CH}_3$  asimetrično istezanje;  $1717\text{ cm}^{-1}$  predstavlja istezanje  $\text{C}=\text{O}$  veze; maksimumi kod  $1237\text{ cm}^{-1}$  i  $1019\text{ cm}^{-1}$  predstavljaju istezanje  $\text{C}-\text{O}$  veze, dok onaj kod  $873\text{ cm}^{-1}$  označava  $\text{C}-\text{C}$  vezu, a izraženi maksimum kod  $721\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati  $\text{CH}_2$  njihanju. Kod površina obrađenih sredstvima 1 i 2 vide se iste nove vrpce – na  $1252\text{ cm}^{-1}$  i  $757\text{ cm}^{-1}$  što se može pripisati  $\text{C}-\text{H}$  deformaciji, te na  $1073\text{ cm}^{-1}$  što označava vibraciju  $\text{C}-\text{O}$  veze. Kod površine obrađene sredstvom 3 javljaju se novi maksimumi na  $1685\text{ cm}^{-1}$ , a pripada  $\text{C}=\text{C}$  vezi, te  $793\text{ cm}^{-1}$  koji pripada  $\text{C}-\text{H}$  savijanju.

Slika 54 prikazuje snimljene FTIR spektre za uzorke Z-GLASS polimera. Za referentni uzorak javljaju se sljedeće vrpce: 1417, 873 i 729  $\text{cm}^{-1}$  označavaju C-H savijanje, 2936 i 2862  $\text{cm}^{-1}$  označavaju C-H istežanja, vrpca na 1243  $\text{cm}^{-1}$  karakteristična je za C-H-O vezu, a na 1102  $\text{cm}^{-1}$  za istežanje C-O veze. Obradene površine ne pokazuju nove maksimume.

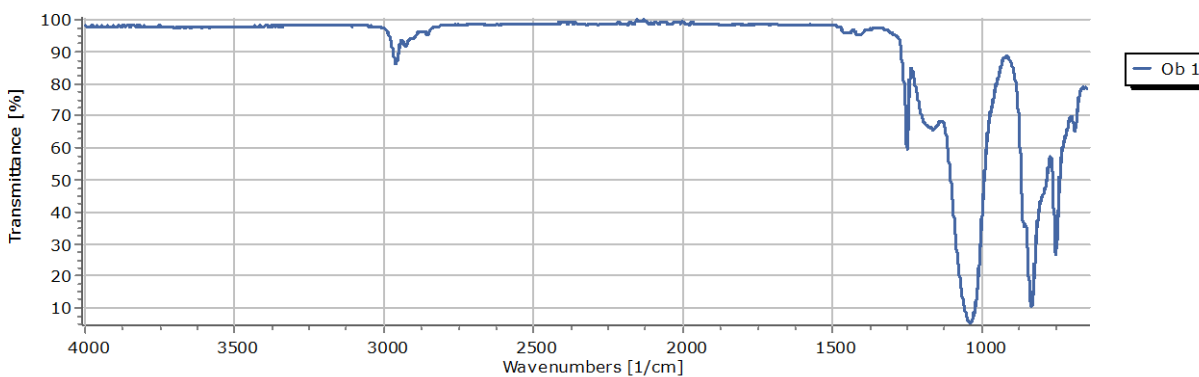


Slika 54. FTIR spektri za Z-GLASS (ref – neobrađena površina, 1 – Bama sprej, 2 – Nano Vario, 3 – RainX, 5 – 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix)

Na slici 55 prikazani su snimljeni FTIR spektri na površinama uzoraka smole Clear. Odmah se uočava da nema velike razlike između pojedinih spektara. Za referentni uzorak smole javljaju se maksimumi na 2956  $\text{cm}^{-1}$  i 2870  $\text{cm}^{-1}$ , a karakteriziraju istežanje C-H veze. Savijanje C-H veze označava vrpca na 771  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpca na 1705  $\text{cm}^{-1}$  odgovara istežanju C=O veze, a na 1050  $\text{cm}^{-1}$  C-O istežanju. Na 1533  $\text{cm}^{-1}$  javlja se istežanje C-C veze, a na 1456  $\text{cm}^{-1}$  CH<sub>2</sub> simetrično istežanje. Maksimum na 1246  $\text{cm}^{-1}$  predstavlja vibraciju C-H-O veze. Svi spektri obrađenih površina ne pokazuju nove maksimume, a postojeći su drugačijih intenziteta.



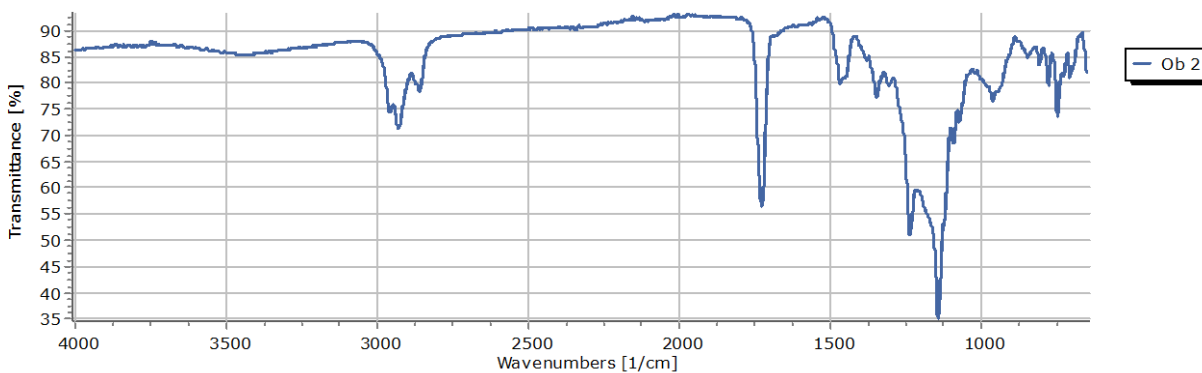
Slika 55. FTIR spektri za CLEAR smolu (ref – neobrađena površina, 1 – Bama sprej, 2 – Nano Vario, 3 – RainX, 5 – 9HMR-FIX, 6 – Bison Enamel Fix)



Slika 56. FTIR spektar sredstva Bama Power Protector

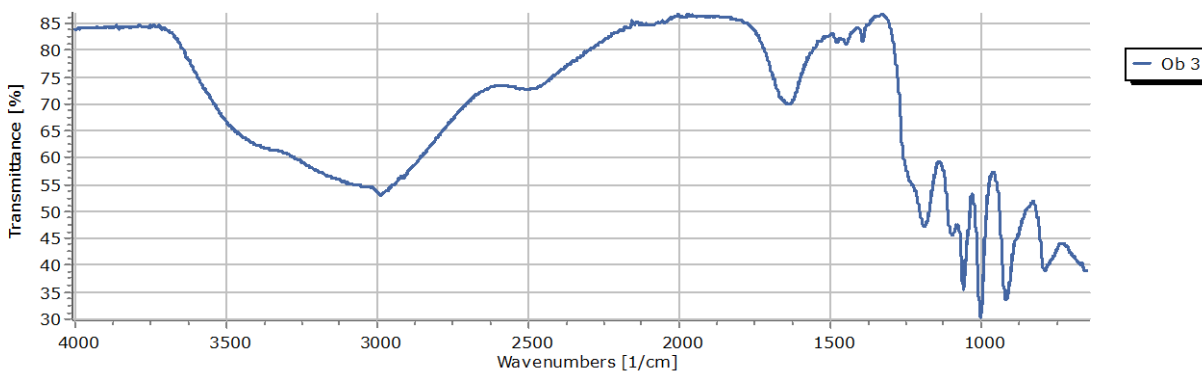
Slika 56 prikazuje FTIR spektar čistog sredstva Bama Power Protector. Karakteristične vrpce su na sljedećim valnim brojevima:  $2962\text{ cm}^{-1}$ ,  $2928\text{ cm}^{-1}$ ,  $2855\text{ cm}^{-1}$  koje karakteriziraju C-H istežanje. Vrpca na  $1255\text{ cm}^{-1}$  odgovara istežanju C-O veze, a na  $647\text{ cm}^{-1}$  C-Cl vezi. Maksimum na  $840\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji CH=CH veze, a onaj na  $757\text{ cm}^{-1}$  savijanju C-H veze.





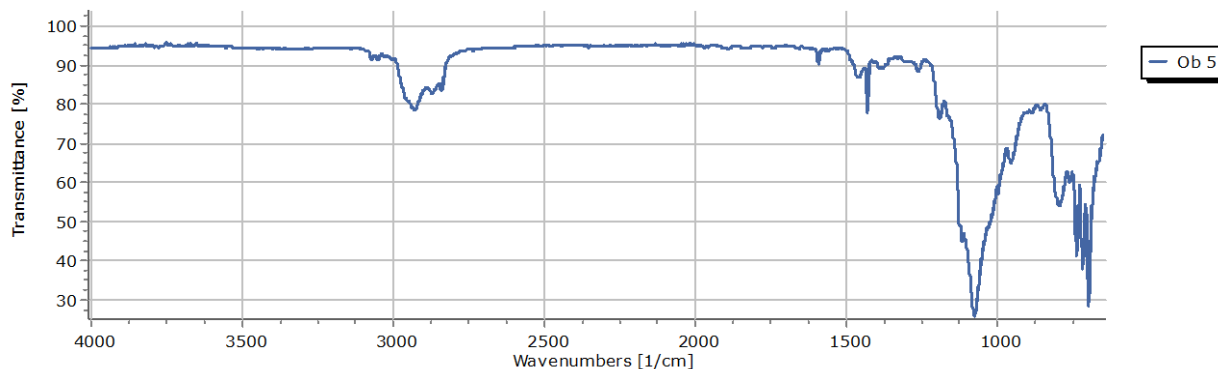
Slika 57. FTIR spektar sredstva Nano Vario

Karakteristične vrpce koje se javljaju na FTIR spektru sredstva Nano Vario prikazanog na slici 57 su:  $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $2934\text{ cm}^{-1}$  i  $2859\text{ cm}^{-1}$ , a karakteristične su za istežanje C-H veze, dok savijanje iste veze karakteriziraju vrpce na  $1465\text{ cm}^{-1}$ ,  $1348\text{ cm}^{-1}$  i  $964\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca na  $1726\text{ cm}^{-1}$  pripada istežanju C=O veze, a na  $1148\text{ cm}^{-1}$  istežanje C-O veze. Maksimum na  $777\text{ cm}^{-1}$  moguće predstavlja Si-O vezu, a  $754\text{ cm}^{-1}$  vibraciju O-H veze.



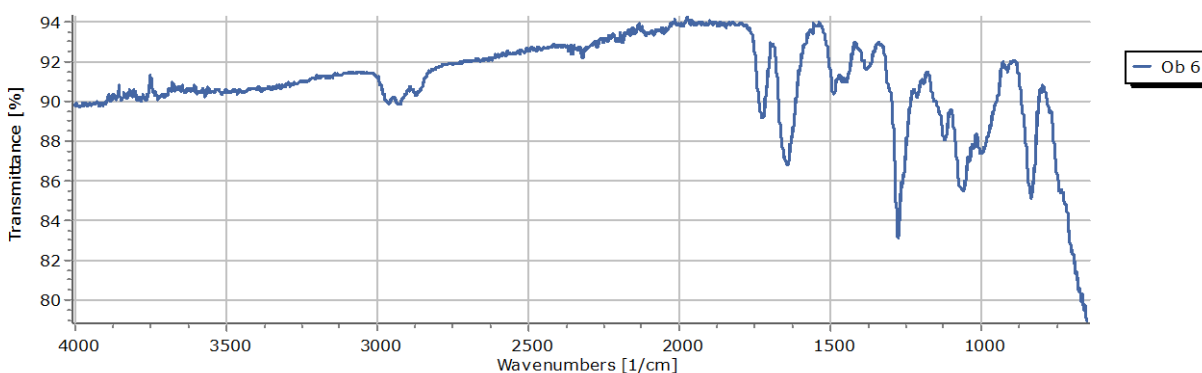
Slika 58. FTIR spektar sredstva RainX

Na FTIR spektru sredstva Rain X (slika 58) vidi se vrpca koja karakterizira istežanje C-H veze, a nalazi se na  $2995\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca na  $1641\text{ cm}^{-1}$  karakteristična je za istežanje C=O veze, dok je ona na  $1476\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za  $\text{CH}_2$  strižnu deformaciju.  $1390\text{ cm}^{-1}$  označava vibraciju  $\text{CH}_3$  veze, a  $1191\text{ cm}^{-1}$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  označava deformaciju C-O veze, kao i  $1004\text{ cm}^{-1}$ , a vrpca na  $796\text{ cm}^{-1}$  predstavlja prisutnost Si-C veze u molekuli.



Slika 59. FTIR spektar sredstva 9HMR-FIX

Na slici 59 prikazan je FTIR spektar snimljen na uzorku sredstva 9HMR-FIX. Karakteristične vrpce koje se javljaju su na  $3075\text{ cm}^{-1}$  i  $3045\text{ cm}^{-1}$  označavaju prisutnost vibracije  $\text{CH}=\text{CH}_2$  veze. Maksimumi na  $2928\text{ cm}^{-1}$ ,  $2870\text{ cm}^{-1}$  i  $2838\text{ cm}^{-1}$  označavaju istezanje C-H veze. Vrpca na  $1596\text{ cm}^{-1}$  moguće označava vibracije benzenskog prstena prisutnog u molekuli, a vrpce na  $1460\text{ cm}^{-1}$  i  $1436\text{ cm}^{-1}$  C-C veze u prstenu. Maksimumi na  $1193\text{ cm}^{-1}$  i  $1084\text{ cm}^{-1}$  pokazuju prisutnost C-O veze, a onaj na  $956\text{ cm}^{-1}$  savijanje C-H veze. Vrpca na valnom broju  $796\text{ cm}^{-1}$  i  $695\text{ cm}^{-1}$  označava prisutnost Si-O veze, a na  $737\text{ cm}^{-1}$  savijanje O-H veze izvan ravnine. Na  $721\text{ cm}^{-1}$  javlja se vrpca koja karakterizira savijanje C-H veze također izvan ravnine.



Slika 60. FTIR spektar sredstva Bison Enamel Fix

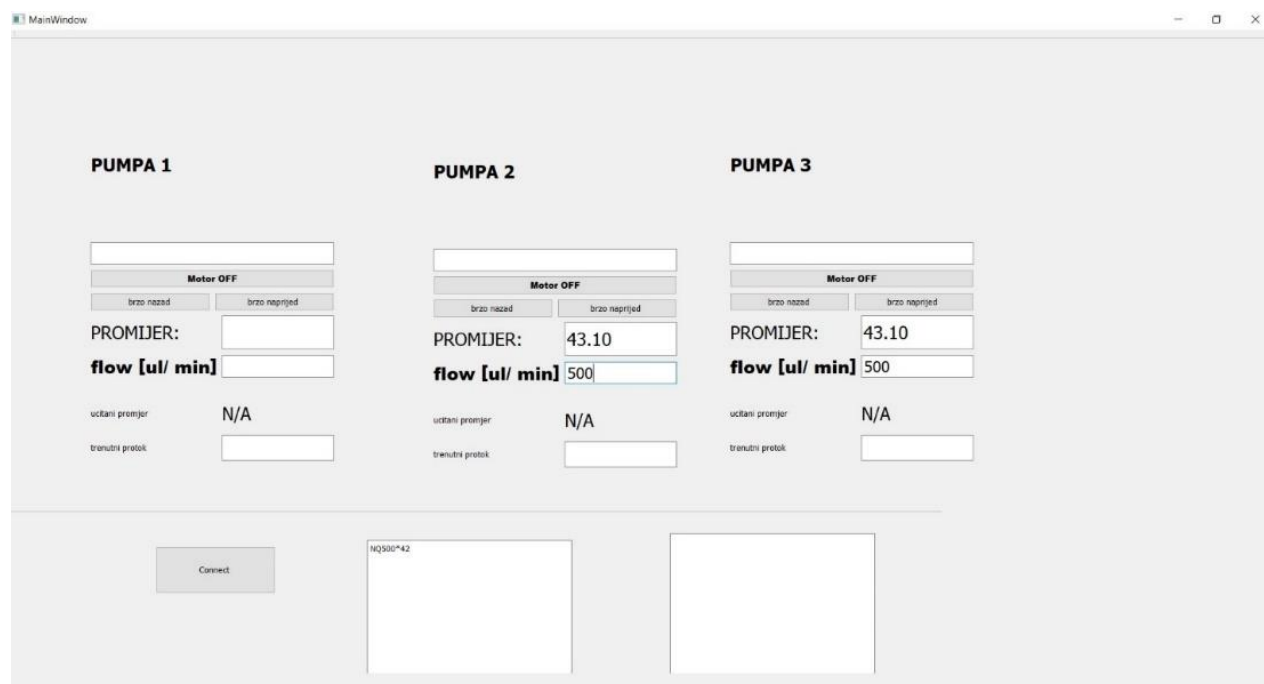
Na spektru snimljenom na uzorku sredstva Bison Enamel Fix (slika 60) javljaju se sljedeće vrpce:  $2962\text{ cm}^{-1}$ ,  $2929\text{ cm}^{-1}$  i  $2870\text{ cm}^{-1}$  koje označavaju istezanje C-H veze, a savijanje C-H veze

pokazuju vrpce na  $1379\text{ cm}^{-1}$ ,  $1449\text{ cm}^{-1}$ ,  $1484\text{ cm}^{-1}$  i  $836\text{ cm}^{-1}$ . Vrpce na  $1730\text{ cm}^{-1}$  označava vibraciju C=O veze, na  $1644\text{ cm}^{-1}$  javlja se vrpca koja karakterizira C=C vibraciju. Vrpca na  $1274\text{ cm}^{-1}$  pokazuje najvjerojatnije simetrično savijanje Si-CH<sub>3</sub> veze. Vibracije C-O veze pokazuju vrpce s valnim brojevima  $1120\text{ cm}^{-1}$  i  $1055\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca na  $995\text{ cm}^{-1}$  pokazuje vibraciju C-C veze. Pojavljuje se i vrpca na  $655\text{ cm}^{-1}$  koja vjerojatno predstavlja Ti-O vezu.

### 4.3. Rezultati ispitivanja u kanalićima

Provedeno je ispitivanje oblika kapljica unutar kanalića ovisno o obradi istih. Korištena su dvije ulazne struje – voda i ulje, a tijekom ispitivanja korišteni su različiti protoci.

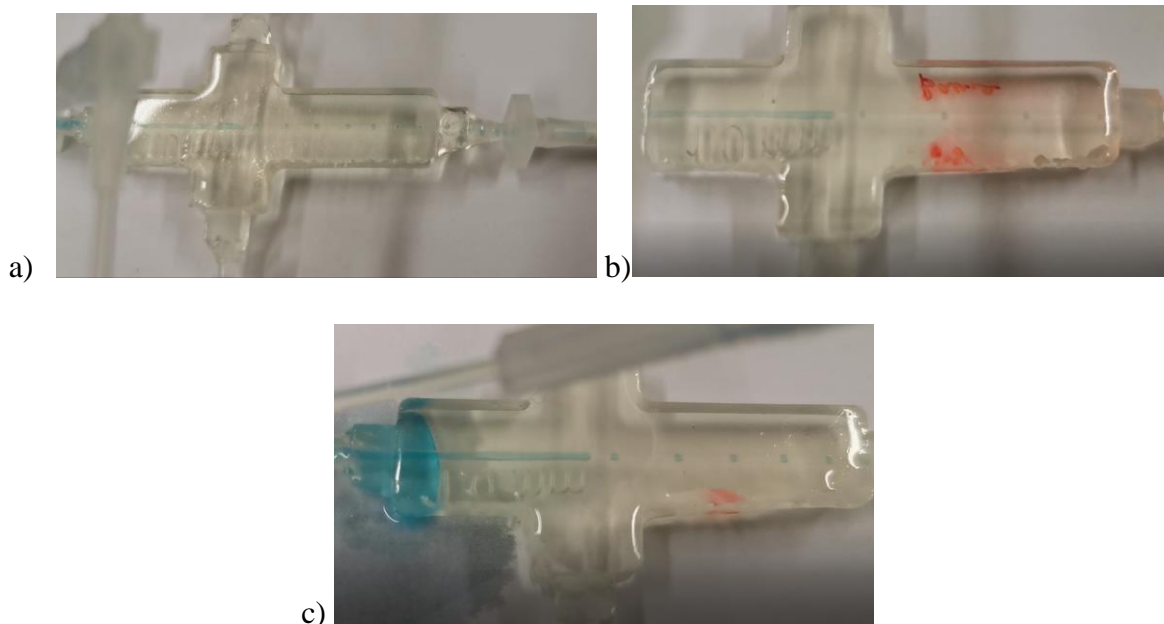
Plavo obojena vodena faza je ulazila centralno, dok je uljna faza pumpama dovedena na donji i gornji konektor.



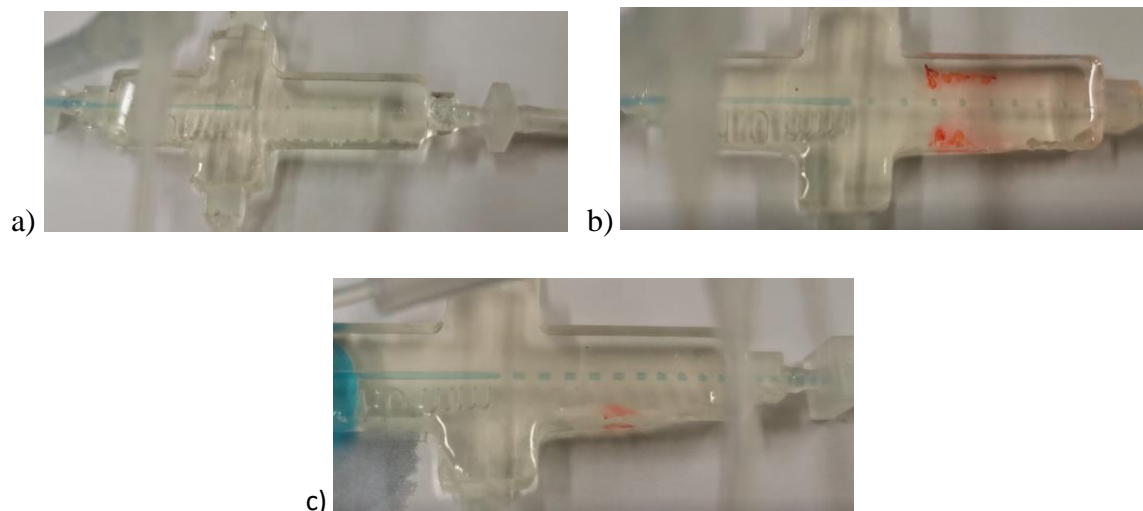
Slika 61. Prikaz programa za regulaciju protoka pumpe

U kanalićima promjera 1,0 mm korišteni su sljedeći protoci (ulje:voda): 1000:100, 1000:200, 1000:400, 1000:500, 500:100, 500:50, 50:10, 100:10, 150:10 i 200:10 u  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

Na slici 62 prikazana je usporedba broja i oblika kapi koje dolaze u izlazni kanal ovisno o obradi kanala. Razlika u obliku kapi nije značajna, a broj kapi varira ovisno o obradi, od 4 do 6 kapi u izlaznom kanaliću.

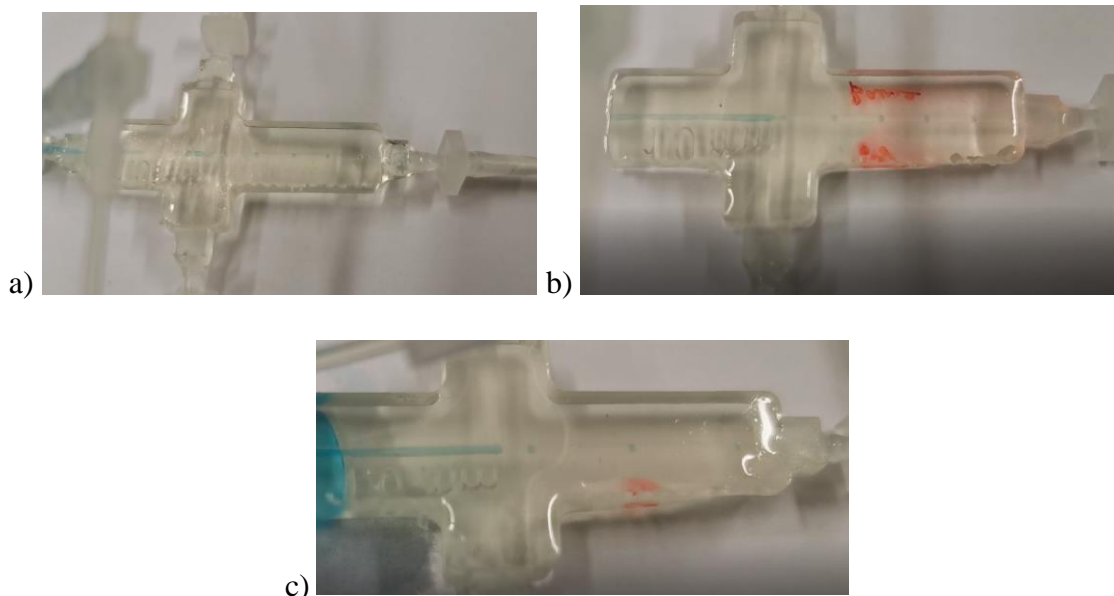


Slika 62. Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 1,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 10  $\mu\text{L}/\text{min}$



*Slika 63.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 1,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 100  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 10  $\mu\text{L}/\text{min}$

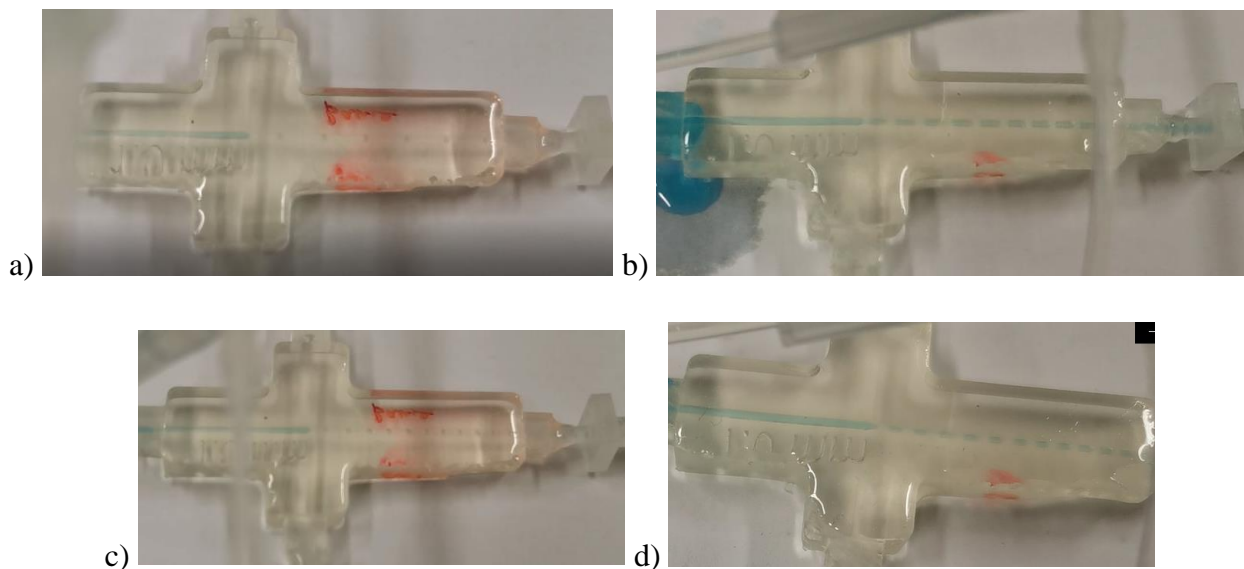
Na slici 63 je uočljiva razlika u broju i u obliku kapi u izlaznom kanaliću reaktora. Najveći broj kapi primjećen je kod kanalića obrađenih pjenom Nano Vario (Slika 63 c)), međutim, one nisu pravilnog oblika, nego podsjećaju na sitne valjke. S druge strane, u kanaliću obrađenom sprejem Bama (Slika 63 b)) kuglice imaju pravilan oblik i više ih je u odnosu na neobrađeni kanalić na Slici 63 a).



*Slika 64.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 1,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 150  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 10  $\mu\text{L}/\text{min}$

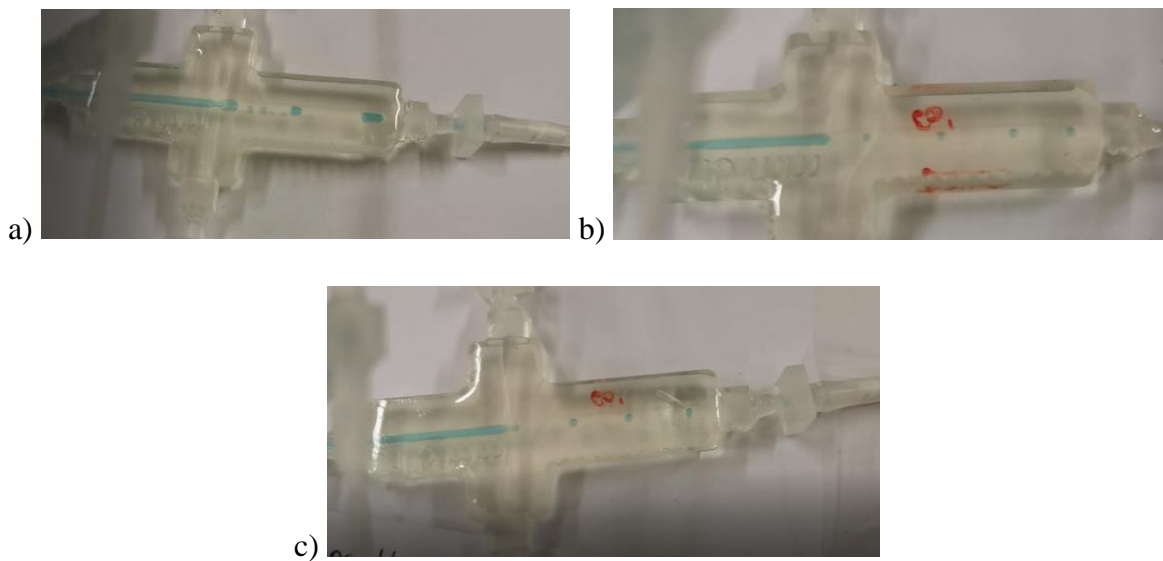
Usporedbom obrađenih i neobrađenog kanalića promjera 1,0 mm, kod protoka vode od 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  i ulja od 150  $\mu\text{L}/\text{min}$  prikazanih na slici 64, može se primijetiti da je razlika u obliku i broju kuglica u izlaznom kanaliću gotovo nikakva. U njemu se, pri ovim protocima, nalaze 3 do 4 kuglice koje su pravilnog oblika.

Osim što se pri određenim protocima vidi razlika u obliku i broju kuglica između obrađenih i neobrađenih uzoraka, primijećeno je da isto ovisi i o načinu obrade. Tako se, pri protoku vode od 500  $\mu\text{L}/\text{min}$ , i ulja od 50  $\mu\text{L}/\text{min}$ , u izlaznom kanaliću obrađenom sredstvom 1 (sprej Bama) pojavljuju istovremeno 6 kuglica, dok se u onom obrađenom sredstvom 2 (pjena Nano Vario) pojavljuju izdužene kapi u obliku malih valjaka (Slika 65 a) i b)). Isto se događa kod protoka vode 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$  i ulja 500  $\mu\text{L}/\text{min}$  (Slika 65 c) i d))



*Slika 65.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 1,0 mm ( a) obrađen sredstvom Bama, b) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 500  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 50  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; te pri protocima ulja: 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$  i vode: 50  $\mu\text{L}/\text{min}$  ( c) i d) )

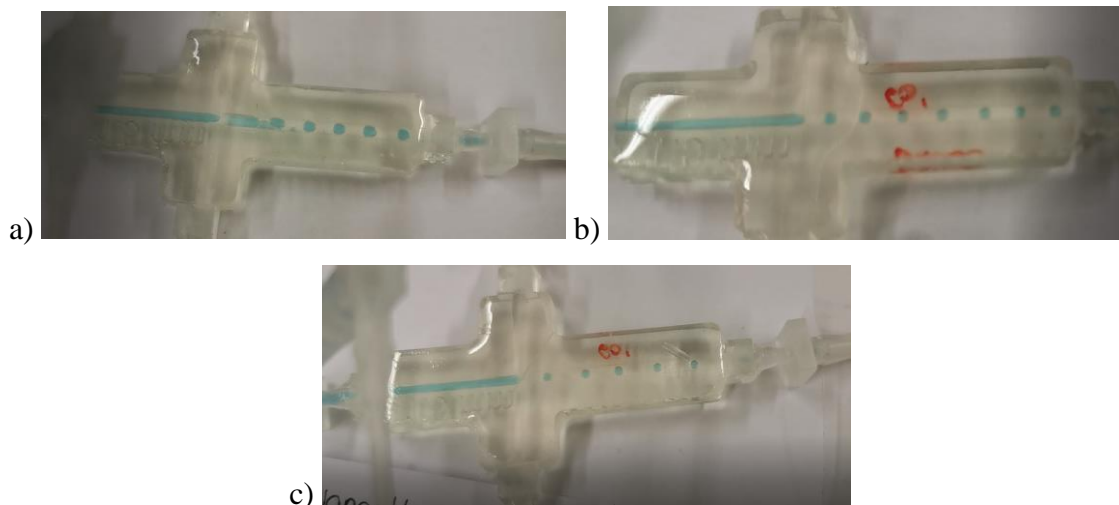
U reaktorima, u kojima su ulazni kanali promjera 1,5 mm, a izlazni 2,0 mm, za ispitivanje su korišteni sljedeći protoci (ulje:voda u  $\mu\text{L}/\text{min}$ ): 1000:100, 1000:200, 1000:400, 1000:500 za referentni uzorak, te dodatno 500:100, 500:500 i 500:50 za obrađene uzorke.



*Slika 66.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 1,5 mm → 2,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 100  $\mu\text{L}/\text{min}$

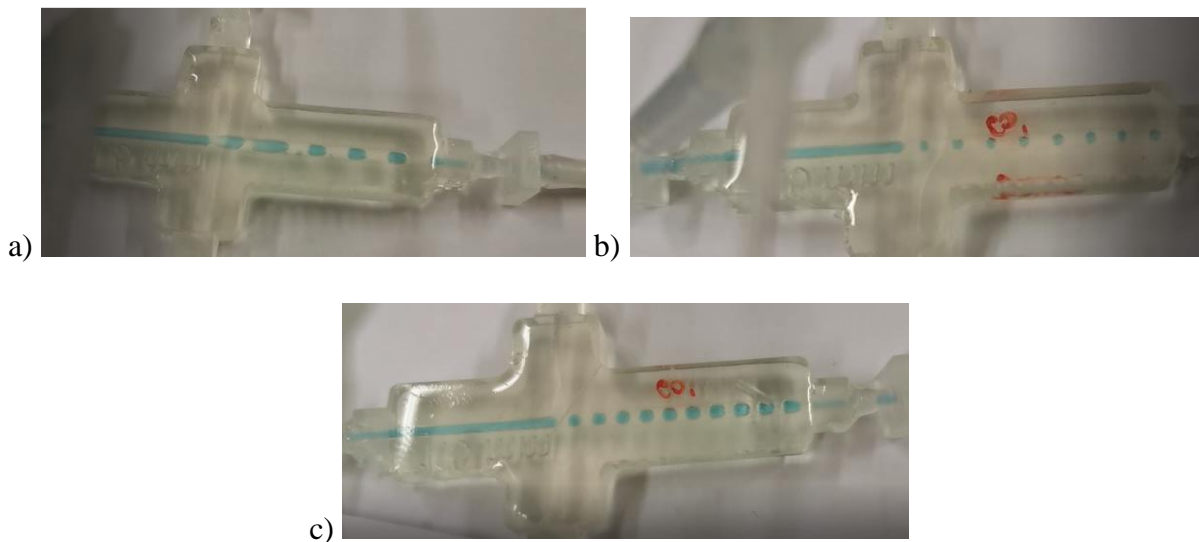
Iz slike 66 je vidljivo da je tok kod neobrađenog uzorka (a) nestabilan, odnosno javljaju se i kuglice i mali valjci u izlaznom kanaliću, a razmak između njih je nestalan. Obradeni uzorci (b, c) pokazuju promjenu u smislu stabilnog toka i jednakog oblika kuglica te razmaka između njih.





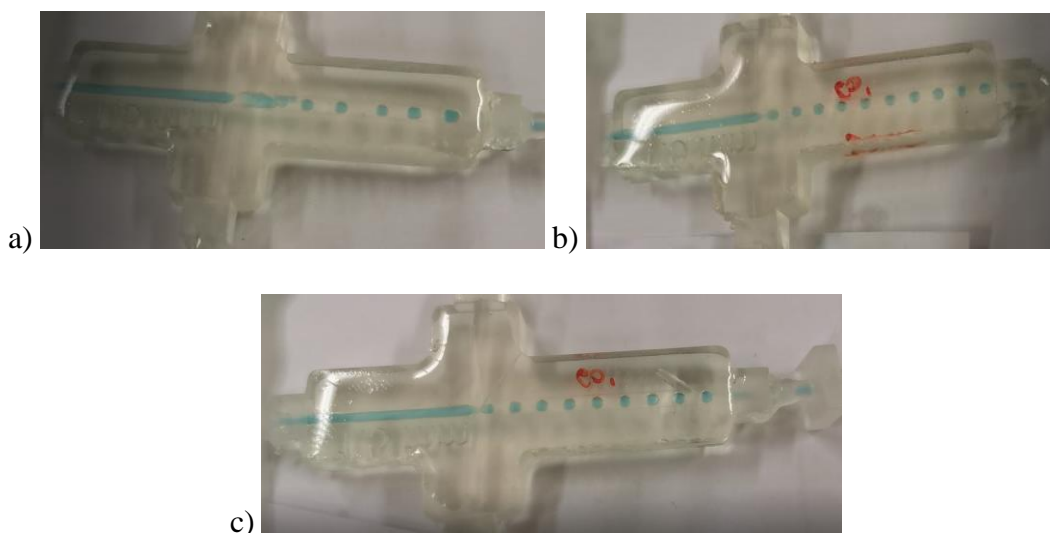
*Slika 67.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 1,5 mm → 2,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ ,

Slika 67 prikazuje da obradom kanalića pojedinim sredstvom, pri protocima 1000:200 (ulje:voda u  $\mu\text{L}/\text{min}$ ) dolazi do smanjenja promjera kuglica u izlaznom kanaliću, te da se razmak između njih povećava. Također, pri protocima 1000:400 (Slika 68) vidi se da kuglice, obradom kanalića, postaju pravilnijih oblika, a razmak između njih je manji u odnosu na neobrađeni uzorak.



*Slika 68.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 1,5 mm → 2,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 400  $\mu\text{L}/\text{min}$

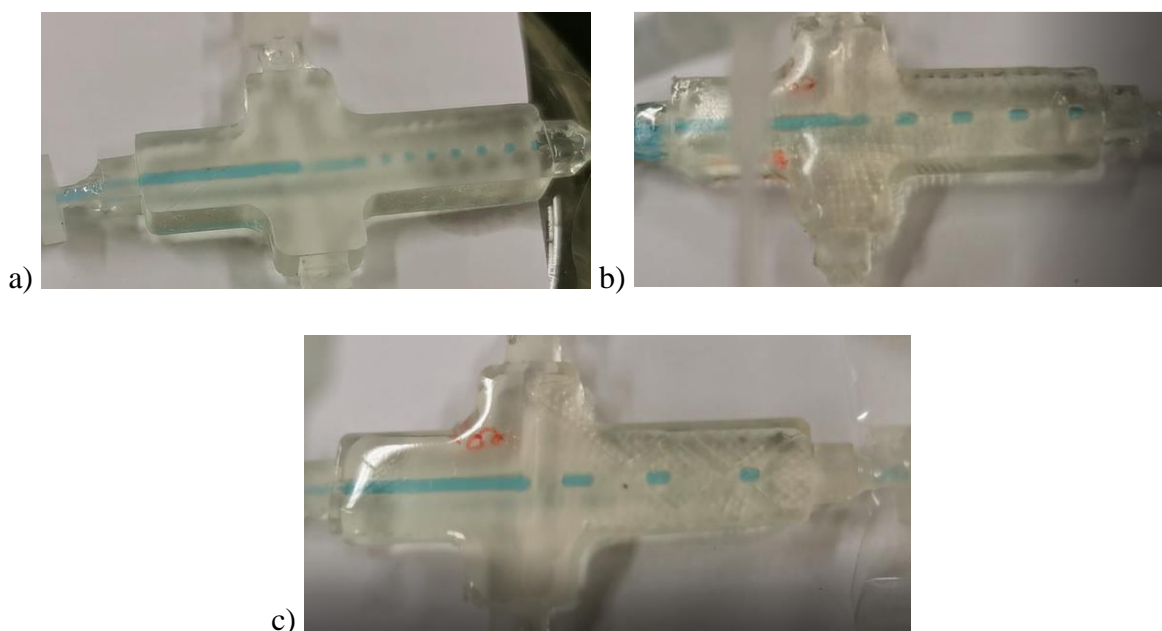
Iz slike 68 primjećuje se nestabilnost toka u neobrađenom kanaliću (a), dok obradom sa oba sredstva tok postaje stabilan pri čemu su kuglice u izlaznom kanaliću obrađenom sredstvom Bama (b) manje i pravilne dok se one u kanaliću obrađenom s pjenom Nano Vario (c) polako izdužuju i počinju podsjećati na male valjke.



*Slika 69.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 1,5 mm → 2,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 500  $\mu\text{L}/\text{min}$

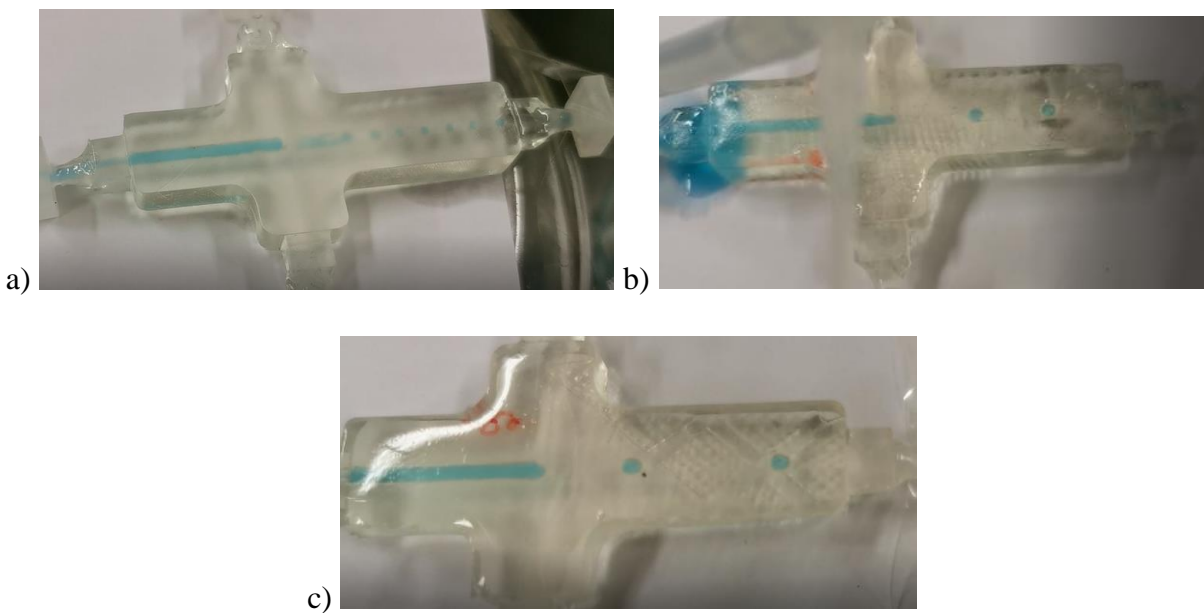
Na slici 69 vidi se da, obradom kanalića s oba sredstva (a, b), kuglica u izlaznom kanalu ima više u odnosu na referentni uzorak (a) te su pravilnijeg oblika.

U reaktorima sa kanalićima promjera 2,0 mm provedena su ispitivanja pri sljedećim protocima (ulje:voda u  $\mu\text{L}/\text{min}$ ): 1000:1000, 1000:500, 1000:400, 1000:200, 500:100, 500:50.



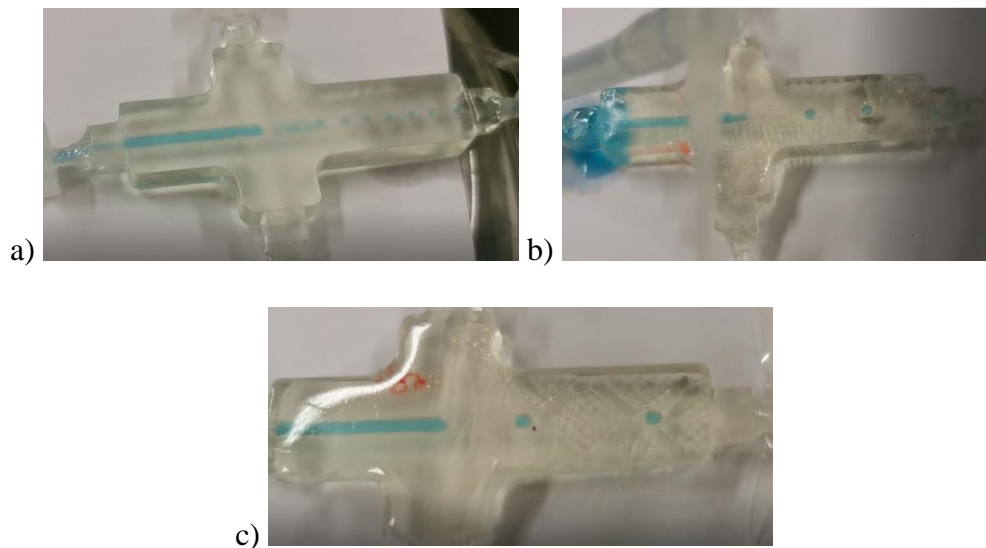
*Slika 70.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 2,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 400  $\mu\text{L}/\text{min}$

Slika 70 prikazuje stvaranje kapljica u kanalićima promjera 2,0 mm pri protocima ulje i vode 1000:400  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Na slikama se vidi da su kuglice pravilnijeg oblika u neobrađenom kanaliću, dok se u obrađenim kanalima one izdužuju i smanjuje im se broj.



*Slika 71.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 2,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 200  $\mu\text{L}/\text{min}$

U kanalićima promjera 2,0 mm i pri protocima ulja 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$  i vode 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  (slika 71) može se primijetiti smanjenje broja kapljica u obrađenim izlaznim kanalićima. Njihov je oblik i dalje pravilan. Isto je i u kanalićima promjera 2,0 mm u kojima je korišten protok ulja od 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$  i vode od 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  (Slika 72).



*Slika 72.* Usporedba broja i oblika kuglica unutar kanalića promjera 2,0 mm ( a) bez obrade, b) obrađen sredstvom Bama, c) obrađen sredstvom Nano Vario) pri protocima: ulja 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; vode: 100  $\mu\text{L}/\text{min}$

Iz svega navedenog može se zaključiti da obrada kanalića sredstvima Bama Power Protector i pjenom Nano Vario u nekim kanalićima povećava broj kuglica koje postaju pravilnije. U nekima, pak, smanjuje broj kuglica koje se izdužuju. Brzina protoka također bitno utječe na izgled i broj kapljica u kanalićima. U manjim kanalićima (promjera 1,0 mm) korišteni su manji protoci, a povećanjem protoka, povećava se i broj kapi u izlaznim kanalima. Za veće promjere izlaznih kanalića (2,0 mm) vrijedi isto, povećanjem protoka, povećava se i broj kapljica u njima.

Za kanaliće promjera 1,0 mm kao najbolji protoci pokazali su se protok ulja od 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  i vode od 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; te ulja od 1000  $\mu\text{L}/\text{min}$  i vode od 50  $\mu\text{L}/\text{min}$  i to uz obradu sredstvom Bama Power Protector jer se broj kuglica pravilnih oblika povećao u odnosu na referentne uzorke, a razmak između njih je bio stalan.

Za reaktore s ulaznim kanalićima promjera 1,5 mm i izlaznim promjera 2,0 mm najbolji omjer protoka ulja i vode je 1000:500  $\mu\text{L}/\text{min}$  u kojima su, obradom s oba sredstva, kuglice bile pravilnijih oblika i bilo ih je više u odnosu na referentni uzorak.

Za reaktore s kanalićima promjera 2,0 mm obrada pogoršava svojstva, odnosno kapljice na izlasku nisu pravilnih oblika i smanjuje im se broj u odnosu na referentni uzorak.

## 5. ZAKLJUČAK

Ovim je eksperimentom pokazan utjecaj obrade površine polimera s komercijalnim sredstvima (Bama Power Protector, Nano Vario pjena za impregniranje, RainX sredstvo za zaštitu stakla, AntiAqua sprej, 9HMR-FiX premaz i Bison Enamel Fix sredstvo za zaštitu keramike) na njihova svojstva. Sredstva Bama Power Protector i pjena Nano Vario pokazala su se kao izvrsni modifikatori površina ispitivanih polimera u smislu povećanja hidrofobnosti površine i smanjenja slobodne površinske energije. Pokazano je i da su slojevi koji su nastali na površini polimera stabilni u vodi bez protoka i uz određeni protok. Ono što je zanimljivo je, da na snimljenim FTIR spektrima, ako usporedimo referentne i obrađene uzorke, nisu primjećene značajne razlike. S druge strane, FTIR spektri čistih sredstava za obradu, pokazuju prisutnost sličnih skupina kao i na čistim površinama polimera, pa se taj nedostatak novih vrpca može pripisati upravo tome.

Proizvedeni su i mikroreaktori različitih promjera kanalića u kojima je također ispitan utjecaj obrade površine. Pokazalo se da obrada površine utječe na stvaranje kapljica na izlazu iz reaktora, a osim obrade značajno utječu i brzine ulaznih struja. Tako su u svim kanalićima, s povećanjem protoka, kapljice na izlazu bile stabilnijih oblika i povećao im se broj.

## 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 [ $^\circ$ ]

$\gamma_{sv}^d, \gamma_{sv}^p, \gamma_{sv}^h, \gamma_{sv}^i, \gamma_{sv}^{ab}$  - disperzijske, polarne, vodikove, induksijske i kiselo-bazne interakcije [ $\text{N m}^{-1}$  ili  $\text{J m}^{-2}$ ]

$\gamma_{sv}^0$  - doprinosi svih ostalih interakcija [ $\text{N m}^{-1}$  ili  $\text{J m}^{-2}$ ]

$\gamma_{AB}$  - međupovršinska napetost između dvije faze [ $\text{N m}^{-1}$  ili  $\text{J m}^{-2}$ ]

$\gamma_A$  - površinska napetost faze A [ $\text{N m}^{-1}$  ili  $\text{J m}^{-2}$ ]

$\gamma_B$  - površinska napetost faze B [ $\text{N m}^{-1}$  ili  $\text{J m}^{-2}$ ]

## 7. LITERATURA

- [1] Kratofil Krehula, Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT, 2016.
- [2] Pahari, A.K., Chauhan, B.S., Engineering Chemistry, Laxmi Publications (2006), 49-52
- [3] Hrnjak-Murčić, Z., predavanje, Polimeri i polimerizacijski procesi, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT, 2017.
- [4] [https://www.researchgate.net/figure/Molecular-Structure-of-Thermoplastic-and-Thermoset-Polymers-8\\_fig2\\_329156276](https://www.researchgate.net/figure/Molecular-Structure-of-Thermoplastic-and-Thermoset-Polymers-8_fig2_329156276) (pristup: 12. travnja 2019.)
- [5] <https://pslc.ws/macrog/pe.htm> (pristup: 18. Svibnja 2019.)
- [6] <https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-poly-lactic-acid-pla-prototypes> (pristup: 18. svibnja 2019.)
- [7] <http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/COP%20type.html> (pristup: 18. svibnja 2019.)
- [8] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/cyclo-olefin-copolymer> (pristup: 14. svibnja 2019.)
- [9] [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:12. travnja 2019.)
- [10] 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
- [11] <https://www.cscscientific.com/csc-scientific-blog/initiation-to-contact-angle> (pristup:12.travnja 2019.)
- [12] Wenzel, R.N., Resistance of solid surfaces to wetting by water, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 988-994
- [13] Baxter, S., Cassie, J., Textile Inst. 36 (1945) 67-68
- [14] [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. siječnja 2019.)



- [15] Volpe, C. D., Brugnara, M., Maniglio, D., Siboni, S., Wangdu, T., About the possibility of experimentally measuring an equilibrium contact angle and its theoretical and practical consequences, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. **4**: (2006) 79–100.
- [16] Park, S.J., Seo, M.K., *Interface Science and Composites*, u *Interface Science and Technology*, **18** (2011), 138-147
- [17] Volpe, C. D., Maniglio, D., Brugnara, M, Siboni, S., Morra, M., The solid surface free energy calculation I. in defence of the multicomponent approach, *Journal of Colloid and Interface Science* **271** (2004) 434 - 454
- [18] Kwok, D.Y., Neumann, A.W., *Contact angle measurements and contact angle interpretation*, *Advances in colloid and interface science* **81** (1999) 200-205
- [19] Hajdari Gretić, Z., Rahelić, T., Vrsaljko, D., *Materijali za izradu mikroreaktora*, *Kem. Ind.* **66** (11-12) (2017) 633–640
- [20] Zhu, P., Wang, L., *Passive and active droplet generation with microfluidics: a review*, *Lab Chip*, (2017), **17**, 34-75
- [21] Godec D., Šercer M., *Aditivne tehnologije – 4. industrijska revolucija?*, *Glasnik akademije tehničkih znanosti Hrvatske*, Vol. **19** (1) (2015), 1-3
- [22] Guo, N., Leu, M. C., *Additive manufacturing: technology, applications and research needs*, *Frontiers of Mechanical Engineering*, Vol. **8** (3) (2013), 215-243
- [23] <http://www.forefrontfilament.co.uk/> (pristup: 4. veljače 2019.)
- [24] <https://devildesign.com/> (pristup: 4. veljače 2019.)
- [25] <https://zortrax.com/filaments/z-glass/> (pristup: 4. veljače 2019.)
- [26] <https://formlabs.com/materials/standard/#clear> (pristup: 20. Svibnja 2019.)
- [27] Faycal, A., Atitar, M., Belhadj, H., Dilert, R., Bahnemann, D., W., *The Relevance of ATR-FTIR Spectroscopy in Semiconductor Photocatalysis*, u *Emerging Pollutants in the Environment - Current and Further Implications* (2015.)
- [28] Silverstein, R. M., *Spectroscopy Chemistry NMR FTIR MS*, 71-111

[29] Kuptsov, A. H., Zhizhin, G. N., Handbook of Fourier transform Raman and Infrared spectra of Polymers, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands (1998) xxiv-xxvii

## ŽIVOTOPIS

Viktorija Katušić [REDACTED] 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. Preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala završila je 2017. godine i stekla titulu bacc. ing. cheming. te upisala diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala.