

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Havliček

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Anamarija Havliček
Predala je izrađen završni rad dana: 7. srpnja 2016.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Zana Hajdari, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Završni ispit održat će se dana: 12. srpnja 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Havliček

OBRADA POVRŠINE POLIMERA SILANIMA
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

2. dr. sc. Zana Hajdari

3. izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, srpanj 2016.

SAŽETAK

Silani su silicijevi spojevi koji se koriste za obradu raznih površina jer zbog svoje specifične strukture mogu reagirati s anorganskim supstratima ili sami sa sobom. Silani se pomoću reakcija hidrolize i kondenzacije vežu na tretirane površine.

Silanska sredstva za vezivanje omogućuju modifikaciju hidrofobnih ili hidrofilnih svojstava površina. Hidrofobnost i hidrofilnost se određuje mjerenjem kontaktnog kuta kapljice vode s površinom, ako je kontaktni kut (θ) veći od 90° površina je hidrofobna, a ako je manji od 90° površina je hidrofilna.

Silanska sredstva za vezivanje koriste se u mnogim primjenama, a njihova osnovna uloga je poboljšanje svojstava krajnjeg proizvoda.

Cilj ovoga rada bio je ispitati utjecaj pojedinih silana na površinska svojstva stakla i polimera. Uzorcima stakla, PE-HD, PE-LD, PLA, ABS umakanjem u Evonikove silane Dynasytan SIVO 121, Dynasytan SIVO 160, Dynasytan SIVO 214, Dynasytan SIVO CLEAR K2, Dynasytan DAMO, Dynasytan 40, Dynasytan 6598, Dynasytan 6490, Dynasytan 6498 promijenjena su površinska svojstva. Na pripremljenim uzorcima mjereni su kontaktni kutovi te je određeno je li površina hidrofobna ili hidrofilna.

Na temelju provednog ispitivanja zaključeno je da se pomoću navedenih silana mogu modificirati površinska svojstva stakla i polimera.

Ključne riječi: silanska sredstva za vezivanje, hidrofobnost, hidrofilnost, kontaktni kut

Silane surface treatment of polymers

SUMMARY

Silanes are silicon based compounds used for the treatment of various surfaces. Because of their specific structure they can react with inorganic substrates or between themselves. By the reactions of hydrolysis and condensation silanes bind to the treated surface.

Silane coupling agents allow the modification of hydrophobic or hydrophilic properties of surfaces. Hydrophilicity is determined by measuring the contact angle of water droplets on the substrate surface, if the contact angle (θ) is greater than 90° the surface is hydrophobic, but if it is smaller than 90° the surface is hydrophilic.

Silane coupling agents are used for many applications, but their base role is to improve the properties of the end product.

The aim of this study was to investigate the influence of certain silanes on the surface properties of glass and polymers. Samples of glass, PE-HD, PE-LD, PLA, ABS were dipped in Evonik silanes Dynasytan SIVO 121, Dynasytan SIVO 160, Dynasytan SIVO 214, Dynasytan SIVO CLEAR K2, Dynasytan DAMO, Dynasytan 40, Dynasytan 6598, Dynasytan 6490, Dynasytan 6498 and their surface properties were modified. Contact angles were measured on the prepared samples.

After completing the experiment, it was concluded that by using this silanes surface properties of glass and polymers can be modified.

Keywords: silane coupling agents, hydrophilic, hydrophobic, contact angle

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	1
2.1. Svojstvo kvašenja polimerne površine	1
2.2. Kemija silana	4
2.3. Struktura organosilana	6
2.4. Podjela silanskih sredstva za vezivanje	8
2.5. Silanska sredstva za vezivanje	11
2.5.1. Reakcija hidrolize	11
2.5.2. Modifikacija površine polimera silanima	12
2.6. Odabir silana za modifikaciju površinskih svojstava	14
2.7. Djelovanje silanskih sredstava za vezivanje	18
2.7.1. Metoda silanizacije	19
2.7.2. Odabir odgovarajućeg silanskog sredstva za vezivanje	20
2.8. Nanošenje silana na površine	20
2.8.1. Nanošenje silana iz vodenih otopina	20
2.8.2. Taloženje silana iz mase na praške	21
2.8.3. Integralne metode za mješavine	21
2.8.4. Bezvodeno taloženje u tekućoj fazi	22
2.8.5. Klorosilani	22
2.9. Izračun količine potrebnih silana	22
2.10. Odabir silanskih sredstva za vezivanje za primjenu na polimerima	23
2.10.1. Duromeri	23
2.10.2. Uretani	25
2.10.3. Epoksilni spojevi	25
2.10.4. Termoplasti	25
2.10.5. Poliolefini	26
2.11. Toplinska stabilnost silanskih vezivnih sredstava	27
2.11.1. Hidrotermalna stabilnost silanskih sredstva za vezivanje	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. Ispitivani polimerni materijali	29

3.2. Silani za mijenjaje površinskih svojstava substrata	31
3.4. Mjerni instrument za provedbu mjerenja	34
3.5. Obrada površine polimera	34
3.6. Provedba ispitivanja	36
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
5. ZAKLJUČAK	42
6. POPIS SIMBOLA	43
7. LITERATURA.....	44
8. ŽIVOTOPIS	47

1. UVOD

Silanska sredstva za vezivanje koriste se za modifikaciju raznih površina. Po svojoj strukturi to su organofunkcionalni spojevi koji mogu formirati jaku vezu između anorganske i organske površine. Silanska sredstva za vezivanje vrlo su važni spojevi za razvoj kvalitetnijih materijala s poboljšanom funkcionalnošću. Koriste se u ljepilima i bojama za poboljšanje prijanjanja na anorganske podloge, poboljšavaju transparentnost i smanjuju viskoznost tijekom miješanja. Imaju važnu ulogu u poboljšanju pouzdanosti poluvodičkih komponenti, ravnih ekrana i drugih proizvoda. Primjenjuju se prilikom ojačavanja gume sa silikom, te u razvoju novih materijala. Dodatkom silana dobivaju se gume velike molekulske mase i velikog stupnja umreženja, a silani se dodaju gumi kako bi se poboljšala njezina svojstva. Silanska sredstva za vezivanje dodaju se u boje i omogućuju veliku postojanost nanesenih boja na vanjske utjecaje. Primjenjujemo ih u proizvodnji materijala za solarne panele, te za razvoj hibridnih materijala koji se koriste u sustavu vjetroelektrana. Silani se koriste za izoliranje vanjskih zidova kuće [1]. Silanskim sredstvima za vezivanje možemo modificirati površinska svojstva ovisno o tome želimo li da površine imaju svojstvo hidrofilnosti ili hidrofobnosti.

Cilj ovoga rada bio je istražiti utjecaj silana na površinska svojstva stakla i pojedinih polimera. Polimeri koje smo obrađivali silanima bili su polietilen visoke gustoće (PE-HD), polietilen niske gustoće (PE-LD), polilaktid (PLA) i akrilonitril-butadien-stirenski kopolimer (ABS).

2. OPĆI DIO

2.1. Svojstvo kvašenja polimerne površine

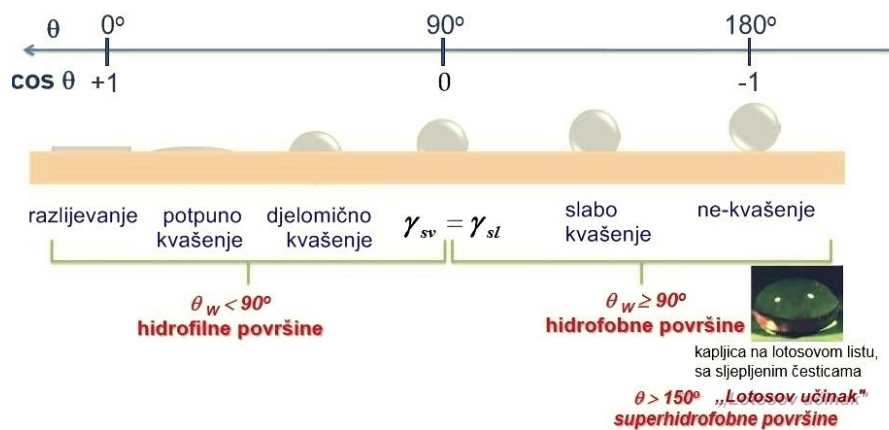
Svojstvo kvašenja opisujemo kao posljedicu interakcije između kapljevine i krutine. Kontaktni kut kapljevine s nekom površinom je mjera kvašenja neke krutine s kapljevnom. Ako je kontaktni kut vode s površinom manji od 90° , površinu smatramo hidrofilnom jer su sile interakcije između vode i površine približno jednake. Ako se voda širi po površini i ako je kontaktni kut s podlogom manji od 10° , površinu smatramo superhidrofilnom. Uvjet je da površina ne upija vodu i da se ne otapa u vodi ili da ne stupa u reakciju s vodom. Povećavanjem hidrofobnosti povećava se kontaktni kut kapljica vode s površinom. Površine koje imaju kontaktni kut veći od 90° smatramo hidrofobnim površinama. Kontaktni kut može biti i iznad 150° , a takve površine opisujemo kao superhidrofobne i pripisujemo im pojam

"lotosov učinak". Takve površine su samočišteći materijali i imaju svojstvo ne-kvašenja [2]. Na slici 1. vidimo shematski prikaz svojstva površine obzirom na iznos kontaktnog kuta.

Parametar S predstavlja mjeru kvašenja površina, a izražava razliku između slobodne energije krutine, koja je u dodiru s parama i krutine na kojoj se nalazi tanki sloj kapljevine. Opisujemo ga jednadžbom [3]:

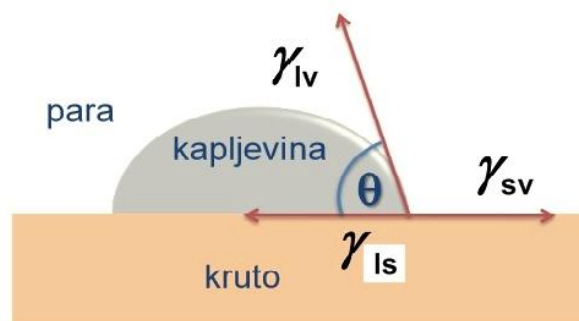
$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

Ako je parametar pozitivan ($S > 0$) prisutan je fenomen kvašenja, a ako je negativan ($S < 0$) prisutan je fenomen ne-kvašenja [3].



Slika 1. Karakterizacija površine prema iznosu kontaktnog kuta θ [3]

Jednostavna, kvantitativna metoda za određivanje relativnog stupanja interakcije kapljevine sa čvrstom površinom je mjerenje kontaktnog kuta kapljice vode na krutoj podlozi.

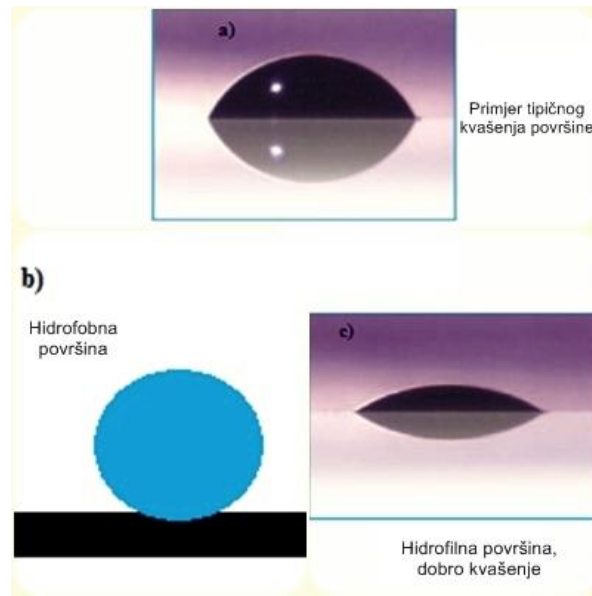


Slika 2. Određivanje kontaktnog kuta [3]

Na slici 2. prikazan je shematski prikaz određivanja kontaktnog kuta. Vidimo sustav gdje su parna, kapljevita i kruta faza u ravnoteži. Strelice prikazuju sile koje djeluju na granicama između faza: γ_{sv} = napetost površine na granici faza krutina/para, γ_{sl} = napetost površine na granici faza krutina/kapljevina, γ_{lv} = napetost površine na granici faza kapljevina/para [3].

Kontaktni kut opisuje se Youngovom jednadžbom [2]:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (2)$$



Slika 3. Vrste kvašenja površine a) primjer tipičnog kvašenja površine b) slabo kvašenje, kontaktni kut veći od 90° c) hidrofилne površine, dobro kvašenje [2]

Kontaktni kut vode na podlozi dobar je pokazatelj relativne hidrofobnosti ili hidrofилnosti, no to nije dobar pokazatelj svojstva kvašenja površina s drugim kapljevina. Napetost površine, γ opisuje se kao rad (W) potreban za povećanje površine (dA). Jedinica za napetost površine je $J m^{-2}$ ili $N m^{-1}$ [3].

Kritična napetost površine povezana je sa svojstvom kvašenja krutina. Ona služi za opisivanje ponašanja krutine u kontaktu s nizom kapljevina. Kritična napetost površine je vrijednost koja opisuje relativni stupanj površinske energije polimera u krutom stanju [3]. Kapljevina s napetosti površine ispod kritične napetosti površine (γ_c) podloge natopiti će površinu, tj. pokazuje kontaktni kut od 0° ($\cos\theta = 1$). Hidrofилno ponašanje obično se pripisuje površinama koje imaju kritičnu napetost površine veću od 0,045 $N m^{-1}$. Kako se napetost površine povećava, smanjuje se kontaktni kut uslijed jačeg adsorpcijskog vezanja [2].

Hidrofobno ponašanje obično se pripisuje površinama koje imaju kritičnu napetost površine manju od $0,035 \text{ N m}^{-1}$. Smanjenje kritične napetosti površine je povezano s kvašenjem površina uljima. Kvašenjem površina s uljima smanjuje se kritična napetost površine ispod $0,020 \text{ N m}^{-1}$.

Obrada površina silanima dopušta kontrolu tiksotropne ¹ aktivnosti silike i gline u bojama i premazima. Prilikom ojačavanja duromera i termoplasta staklenim vlaknima, jedan od pristupa za optimiranje ojačanja je da kritična napetost površine stakla odgovara napetosti površine polimera. To se najviše koristi u materijalima kao što su polietilen i polistiren. Rast mnogih mikroba je smanjen na površinama obrađenima s alkilsilanima, ne samo zbog čimbenika kvašenja, već i zbog površinekoja je suha i onemogućava organizmima metaboličku potrebu za vodom.

2.2. Kemija silana

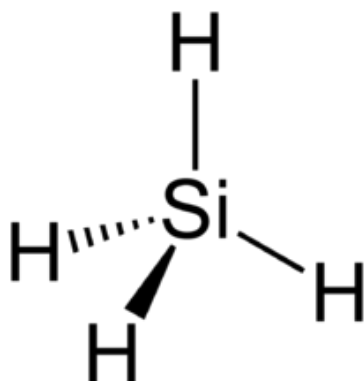
Silicij, kao i ugljik, spada u 14 skupinu periodnog sustava elemenata. U stabilnom stanju, ugljik i silicij mogu se povezati s četiri atoma. Silicij je elektropozitivniji od ugljika i ne tvori stabilne dvostruke veze. Sintetizirani spojevi na osnovi silicija uključuju nekoliko vrsta monomernih i polimernih materijala.

Silani su silicijevi spojevi koji posjeduju hidrolitički osjetljiv centar silicija koji može reagirati s anorganskim supstratima kao što je staklo. Takvi spojevi omogućuju modifikaciju svojstava površine tako da površina može dobiti hidrofobna ili hidrofilna svojstva. Mogu se primjenjivati kao glavni aktivni sastojak ili komponenta u kemijskoj strukturi premaza [2].

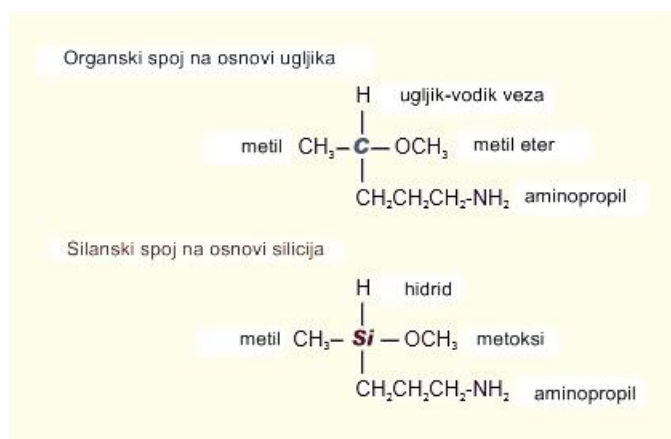
Silanski spojevi su zasićeni silicijevi hidridi analogni alkanima, opće formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Silani se mogu podijeliti na silane, oligosilane i polisilane [4].

Silanoli su hidroksilni derivati silana, opće formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ [4].

¹Tiksotropija (grč. *θιξίσις*: dodir + -tropija), opisuje smanjenje viskoznosti nekih tvari uslijed smicanja nastaloga mućkanjem, miješanjem, a nakon prestanka djelovanja poremećaja sustav se vraća u prvobitno stanje [5].



Slika 4. Strukturna formula molekule silana SiH_4 [6]



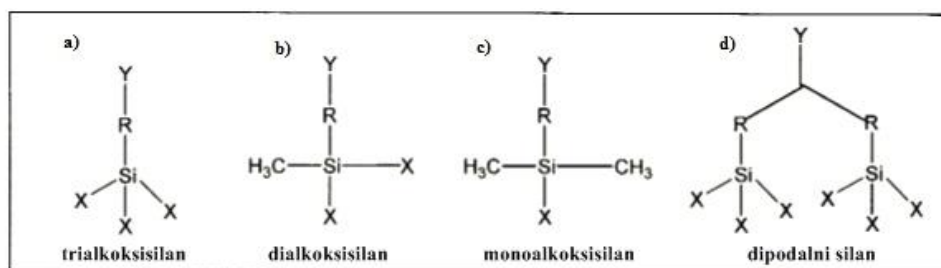
Slika 5. Struktura organske molekule na bazi ugljika i silicija [7]

Struktura silana prikazana je na slici 5. Silani koji sadrže najmanje jednu vezu ugljika i silicija ($\text{CH}_3\text{-Si-}$) nazivaju se organosilani. Veza ugljika i silicija je stabilna i vrlo nepolarna. Takvi spojevi tvore materijale koji imaju nisku površinsku energiju. Slični se efekti mogu dobiti iz spojeva na osnovi ugljika, iako su ti efekti često pojačani kod silana. Veza silicijevog hidrida (-Si-H) je vrlo reaktivna. U reakciji s vodom nastaje reaktivna silanolna (-Si-OH) struktura. Metoksilna skupina vezana na ugljik daje stabilnu metil-eter skupinu, a vezanjem metoksilne skupine na silicij nastaje vrlo reaktivna i hidrolizirajuća metoksisilanska struktura.

Organofunkcionalna skupina djelovat će isto u spoju s ugljikom kao i u spoju sa silicijem. Razmak amina ili drugih organofunkcionalnih skupina od silicija određuje hoće li atom silicija utjecati na kemizam organofunkcionalne skupine. Ako je organska skupina za razdvajanje propilenska (npr: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), ona će djelovati u organofunkcionalnim silanima isto kao i u spojevima na osnovi ugljika. Određeni reaktivni silani, a posebno vinilni silani ($-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$) i silicijevi hidridi ($-\text{Si}-\text{H}$), poželjne su reaktivne skupine u silicijevim spojevima [7].

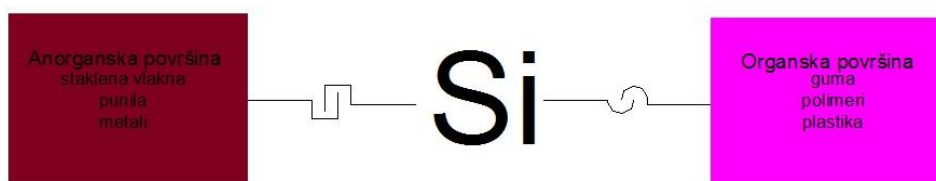
2.3. Struktura organosilana

Organosilani su posebna vrsta organskih silicijevih spojeva jer imaju hidrolitički aktivni silicij kao funkcionalnu skupinu, $-\text{SiX}_n$, vezanu na organski lanac, R. Oni mogu reagirati s anorganskim i organskim spojevima, te mogu stvarati veze i s drugim silanima. Te veze se ostvaruju kroz reakcije hidrolize i kondenzacije $-\text{SiX}_n$ skupine, tvoreći tako niz hibridnih organsko-anorganskih struktura. R skupine na organosilanima mogu biti nereaktivni supstituenti, na primjer ugljikovodici ili fluorugljični lanci. Takve vrste silana često se koriste kao sredstva za zaštitno premazivanje raznih površina. Ako su R skupine reaktivni supstituenti s osnovnim funkcionalnim skupinama sposobnima za specifične reakcije npr. metakrilatne ili epoksidne skupine, one mogu kopolimerizirati s metakrilatnim ili epoksilnim monomerima. Ove vrste organosilana imaju dvostruku funkcionalnost, a nazivaju se silanska sredstva za vezivanje ili „vezujuća sredstva“ (eng. *silane coupling agents*) [8]. Njihova opća formula je $\text{Y}-(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)-\text{SiX}_n$, gdje n može biti od 1 do 3. Organske skupine R_1 , R_2 , i R_3 mogu biti iste ili različite, a najmanje jedna mora imati reaktivnu funkcionalnu skupinu Y. X_n skupina na siliciju omogućiti će vezanje silana na silikatne površine. X supstituent na siliciju može biti klor, $-\text{NH}_2$ skupina, $-\text{OCH}_3$ skupina, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ skupina. Te skupine mogu odmah hidrolizirati u reakciji s vodom, tako da trifunkcionalna molekula RSiX_3 formira RSiX_2OH , $\text{RSiX}(\text{OH})_2$ ili $\text{RSi}(\text{OH})_3$ strukturu. Većina silanskih vezajućih sredstava su strukture $(\text{Y}-\text{R}-\text{SiX}_3)$, a njihov hidrolizirajući supstituent X uglavnom je alkoksilna skupina ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). Međutim, na silicij se može vezati dva ili samo jedan X supstituent, odnosno Y supstituent na primjer: $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiX}_2$ i $\text{YR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiX}$. Monoalkoksisilani mogu formirati samo monoslojeve, dok trialkoksi i dialkoksi silani (nakon hidrolize u silanolnu formu) mogu formirati višeslojne međufaze. Opće strukture tih tipova organosilana prikazane su na slici 6. uz dipodalnu strukturu silana s dva trifunkcionalna silana po molekuli [8].



Slika 6. Opća struktura organosilana i dipodalnih silana: a) trialkoksisilan b) dialkoksisilan c) monoalkoksisilan d) dipodalni silan [8]

Silani će djelovati na dodirnoj površini između anorganskog supstrata (kao što je staklo, metal ili mineral), koji će se vezati na organski materijal poput premaza ili ljepila. Mehanizam djelovanja silanskog sredstva za vezivanje prikazan je na slici 7.



Slika 7. Mehanizam djelovanja silanskih sredstva za vezivanje [7]

Silanska sredstva za vezivanje uglavnom se koriste kao posrednici između organskih materijala na anorganskoj tvari. Kao rezultat toga, silani će poboljšati mehaničku čvrstoću obrađenog materijala u mokrim i suhim uvjetima [10].

Vežanjem klora, dušika, metoksilne ili etoksilne skupine izravno na atom silicija dobivamo sljedeće silane: klorosilane, aminosilane, alkoksisilane. To su izrazito reaktivni spojevi. Lako će reagirati s vodom, a mogu adsorbirati vodu s površine, kako bi se dobila silanolna forma silana. Takvi silanoli mogu reagirati s drugim silanolima i time nastaje vrlo stabilna silkosanska veza (-Si-O-Si-).

U prisutnosti metalne hidroksilne skupine na površini stakla ili minerala molekula silanolaformirat će stabilnu –Si-O-metal vezu na površini. To je princip na kojemu djeluju silani kao sredstva za vezivanje i površinsku obradu.

Klor, alkoksi i acetoksisilani lako reagiraju s aktivnim vodikom ili s nekom organskom kemikalijom (alkohol, karboksilna kiselina, amin, fenol ili tiol) preko procesa koji se naziva silanizacija [7]. Reakcija silanizacije: $R_3Si-Cl + R'OH \rightarrow R_3Si-OR' + HCl$, prikazuje način na koji se stvaraju nove vrste silana.

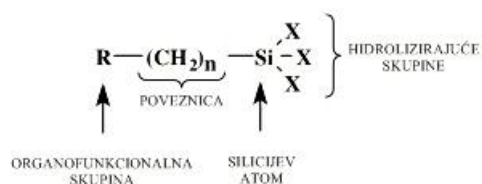
2.4. Podjela silanskih sredstva za vezivanje

Funkcionalni dipodalni silani i kombinacije nefunkcionalnih dipodalnih silana s funkcionalnim silanima imaju značajan utjecaj na vezu sa supstratom, hidrolitičku stabilnost i mehaničku čvrstoću mnogih kompozitnih sustava. Oni omogućuju djelovanje u mnogim premazima, a posebno u osnovnim premazima. Osnovni premazi se prvi nanose na podlogu zbog toga što se bolje vežu na metalnu ili polimernu podlogu i osiguravaju bolju zaštitu tretirane podloge. Takvo djelovanje omogućuje im povećana gustoća umreženja na međufazi. Posljedica takvog djelovanja je otpornost na hidrolizu dipodalnih materijala (s mogućnošću da se formira šest veza na supstrat), koja je procijenjena na 10^5 puta veću od konvencionalnih sredstava za vezivanje (s mogućnošću da se formiraju samo tri veze na supstrat). Dipodalni silani ne mogu imati funkcionalne skupine koje su identične uobičajenim sredstvima za vezivanje [9]. Struktura dipodalnih silana prikazana je na slici 6.

Važan čimbenik u kontroli učinkovitosti i svojstava vezujućih sustava je poveznica između organofunkcionalne skupine i atoma silicija. Duljina poveznice, koja je prikazana na slici 8., nameće niz ograničenja fizikalnih svojstava i reaktivnosti. Održavanje reaktivnih centara u blizini podloge važno je u primjeni za senzore, heterogenoj katalizi, za fluorescentne materijale i kompozitne sustave u kojima se komponentama na međupovršini podudaraju moduli i koeficijenti toplinskog širenja. Za tu namjenu bitno je da ti materijali budu površinski kompatibilni, kako međusloj između ta dva materijala nebi postao slabo mjesto u materijalu, odnosno da nebi došlo do pucanja.

S druge strane, anorganske površine mogu nametnuti velike steričke smetnje dostupnosti organofunkcionalnih skupina u neposrednoj blizini. Ako je poveznica jako duga, funkcionalna skupina onda ona ima veću mobilnost i može se proširiti dalje od anorganske podloge. To ima velike posljedice kada se očekuje da će funkcionalna skupina reagirati s jednom

komponentom u višekomponentnim organskim ili vodenim fazama koje se nalaze u homogenoj katalizi i katalizi faznog prijelaza, biološkoj dijagnostici ili tekućinskoj kromatografiji. Proširena duljina poveznice je također važna u primjenama kao što su samospajajući monoslojevi (SAMs). Tipična duljina poveznice je tri atoma ugljika, što je posljedica činjenice da je propilna skupina pogodna i da ima dobru toplinsku postojanost [7].



Slika 8. Primjer molekule silana u kojemu su objašnjeni pojedini segmenti molekule [9]

Reakcija organofunkcionalnih silana s hidroksilnim skupinama na površini supstrata rezultira reakcijom supstitucije na siliciju i formiranje sililirane površine gdje je silicij kovalentno vezan na površinu preko kisikove veze. Ta povezanost može biti oblikovana direktno ili u prisutnosti vode preko reaktivnog silanolnog intermedijera. Općenito, reaktivnost hidroksiliranih površina s organofunkcionalnim silanima smanjuje se u redosljedu: $\text{Si-NR}_2 > \text{Si-NHSi} > \text{Si-O}_2\text{CCH}_3 > \text{Si-OCH}_3 > \text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$. Sekundarni čimbenici koji doprinose reaktivnosti organofunkcionalnih silana s površinom su: sposobnost da nusprodukti tvore vodikove veze s hidroksilnim skupinama na površini, sposobnost da nusprodukti kataliziraju daljnje reakcije, na primjer HCl ili octena kiselina.

Iako nisu najreaktivniji, organosilani, metoksilni i etoksisilani se najčešće koriste kao organofunkcionalni silani za modificiranje površina. Razlozi za to uključuju činjenicu da se s njima lako rukuje i alkoholni nusprodukti nisu korozivni.

Niska toksičnost etanola kao nusprodukta reakcije pogoduje etoksisilanima za mnoge komercijalne primjene. Primjena organofunkcionalnih silana koji se koriste za obradu površine provodi se pod uvjetima u kojima je voda dio reakcijskog medija, bilo da je izravno dodana ili se adsorbira s podloge ili iz atmosfere vlage [2].

Funkcionalna silanska sredstva za vezivanje možemo podijeliti na amino (tablica 1.), epoksilna (tablica 2.), vinilna (tablica 3.) sredstva.

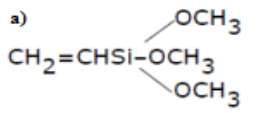
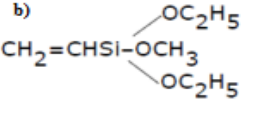
Tablica 1. Amino funkcionalna silanska sredstva za vezivanje [10]

KEMIJSKI NAZIV	MOLEKULSKA MASA, g/mol	KEMIJSKA STRUKTURA
a) <i>N</i> -β(aminoetil)-γ-aminopropilmetildimetoksi-silan	206,4	<p>a)</p> $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$
b) <i>N</i> -β(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoksi-silan	222,4	<p>b)</p> $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$
c) γ-aminopropiltrietoksi-silan	221,4	<p>c)</p> $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$

Tablica 2. Epoksilna funkcionalna silanska sredstva za vezivanje [10]

KEMIJSKI NAZIV	MOLEKULSKA MASA, g/ mol	KEMIJSKA STRUKTURA
γ-glicidopropiltrimetoksi-silan	236,1	$\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$

Tablica 3. Vinilna silanska sredstva za vezivanje [10]

KEMIJSKI NAZIV	MOLEKULSKA MASA g/mol	KEMIJSKA STRUKTURA
a) Viniltrimetoksi-silan	148,2	a) 
b) Vinildietoksimetoksi-silan	190,3	b) 

2.5. Silanska sredstva za vezivanje

2.5.1. Reakcija hidrolize

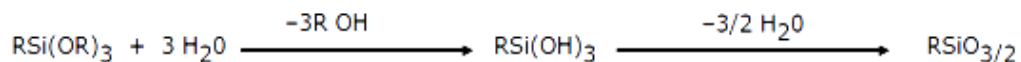
Voda za hidrolizu može doći iz nekoliko izvora, odnosno može se dodati ili može biti prisutna na površini supstrata, no može doći i iz atmosfere.

Stupanj polimerizacije silana određen je količinom vode i organskim supstituentom. Ako se silan doda u vodu i ima nisku topljivost, onda govorimo o visokom stupnju polimerizacije.

Debljina sloja polisiloksana određena je koncentracijom siloksanske otopine. Poznato je da se iz 0,25 % otopine silana može nataložiti na staklenu površinu tri do osam molekularnih slojeva [2].

Te nakupine slojeva mogu biti međusobno povezane preko labave strukturne mreže, odnosno mogu biti međusobno izmiješane. Orijehtacija funkcionalnih skupina na površini supstrata je horizontalna. Voda se uklanja zagrijavanjem na temperaturi od 120 °C u periodu od 30 do 90 minuta.

Silanska sredstva za vezivanje koja sadrže tri skupine na siliciju (obično epoksidnu, metoksilnu ili acetilnu skupinu), dobro će se povezati s metalnim hidroksilnim skupinama, posebno ako podloga (supstrat) sadrži silicij,aluminij ili teške metale u svojoj strukturi. Alkoksilne skupine na siliciju hidroliziraju u silanole (slika 9.) pomoću vode koja se dodaje ili preko vode koja je zaostala na površini anorganskog supstrata.



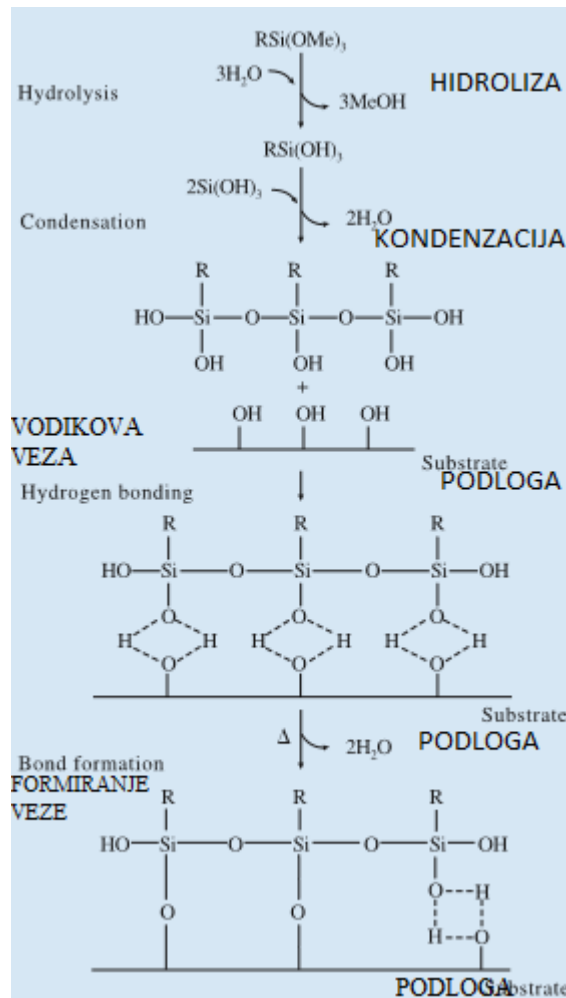
Slika 9. Mehanizam djelovanja sredstva za vezivanje: alkoksilne skupine sredstava za vezivanje reagiraju s vodom, te se dobivaju silanolne skupine koje formiraju kovalentne veze reakcijom kondenzacije [10].

Silanoli se mogu povezati s metalnim hidroksilnim skupinama na anorganskim površinama i tako tvore oksalnu vezu i eliminiraju vodu. Molekule silana mogu reagirati međusobno i time tvore multimolekularnu strukturu silanskog sredstva za vezivanje na površini. Obično se nanose na tretiranu površinu u jednom sloju, a rezultat toga je čvrsta siloksanjska mreža na anorganskoj površini koja postaje difuznija što je udaljenija od površine [2].

2.5.2. Modifikacija površine polimera silanima

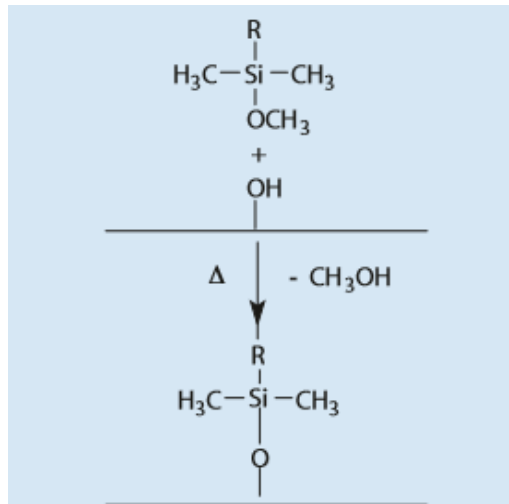
Većina organosilana sastoji se od jednog organskog supstituenta i tri supstituenta koji su podložni hidrolizi. Za površinsku obradu koriste se trialkoksisilani koji hidroliziraju u odgovarajuće silanole. Reakcija ovih silana odvija se u četiri koraka.

U početku hidroliziraju tri labilne skupine, zatim slijedi kondenzacija oligomera. Oligomeri stvaraju vodikove veze s –OH skupinama na podlozi. U konačnom koraku za vrijeme sušenja ili otvrdnjavanja, oblikuje se kovalentna veza s podlogom te dolazi do istovremenog gubitka vode. Iako je taj proces opisan na slici 10. kao niz uzastopnih reakcija, te se reakcije odvijaju istovremeno nakon početnog stupnja hidrolize. Na međupovršini je obično samo jedna veza između svakog silicija i organosilana na površini supstrata. Dvije preostale silanolne skupine su prisutne ili u kondenziranom, ili slobodnom obliku. R skupina ostaje na raspolaganju za kovalentno vezanje ili za fizikalne interakcije s drugim fazama [2].



Slika 10. Hidrolitičko taloženje silana na podlogu [2]

Tipični uvjeti za reakciju taloženja silana na neku podlogu su vrijeme reakcije u trajanju od 4 do 12 sati, na povišenoj temperaturi od 50 – 120 °C. Od alkoksisilana, samo metoksisilani su djelotvorni bez katalizatora. Mehanizam djelovanja silana u nevodenom mediju prikazan je na slici 11.



Slika 11. Mehanizam taloženja silana u nevodenom mediju [2]

2.6. Odabir silana za modifikaciju površinskih svojstava

Čimbenici koji utječu na izbor silana za modifikaciju anorganskih površina su:

1. Koncentracija hidroksilnih skupina na površini
2. Vrsta hidroksilnih skupina na površini
3. Hidrolitička stabilnost formiranih veza
4. Fizikalna svojstva podloga

Maksimalna obrada površine odvija se kada silani reagiraju s površinom podloge i stvaraju najveći broj dostupnih mjesta odgovarajuće površinske energije. Dodatno se mogu razmatrati fizikalna i kemijska svojstva u području međufaze. Supstrati koji sadrže hidroksilne skupine uvelike variraju ovisno o koncentraciji i vrsti hidroksilnih skupina. Oksidi koji nemaju na sebi vlage, izlaganjem vlažnom zraku adsorbiraju vodu koja može ometati vezivanje. Vodik vezan na susjedne silanole reagira lakše sa silanskim sredstvima za vezivanje, dok izolirane ili slobodne hidroksilne skupine tako ne reagiraju. Za obradu površine najčešće se koriste silani s tri alkoksi skupine. Takvi materijali imaju tendenciju da se talože kao polimerni filmovi čime se postiže potpuna prekrivenost površine. To su materijali koji se dodaju kompozitima, ljepilima, brtvilima i raznim premazima [2].

Preostale hidroksilne skupine iz alkoxisilana koje ne kondenziraju također mogu utjecati na aktivnost. Ako je hidrolitička stabilnost veze između silana i podloge loša ili se nanosi u agresivnom vodenom okruženju, dipodalni silani često značajno doprinose poboljšanju svojstava. Ovi materijali čine nategnute mreže, a mogu ponuditi i do 10^5 veću otpornost na

hidrolizu, što ih čini posebno prikladnim za zaštitno nanošenje [2]. Iako su silanski premazi općenito najviše hidrofobni oni posjeduju visoki stupanj propusnosti vodene pare. To omogućuje premazima disanje i smanjenje oštećenja površina koje su pod utjecajem vodene pare. Budući da ioni ne prolaze kroz nepolarne silane i silanske premaze, oni nude zaštitu kompozitnih struktura kroz pigmentirane premaze za armaturu ojačanog betona [2].

Čimbenici koji doprinose sposobnosti organosilana za stvaranje hidrofobne površine su opseg prekrivanja površine, zaostale neizreagirane skupine i distribucija silana na površini. Nužan uvjet za stvaranje hidrofobne površine je taj da organski supstituent silana mora biti nepolaran [2].

Velika većina površina su hidrofilne, a priroda interakcije vode sa specifičnim površinama u velikoj mjeri je nepoznanica. Taj proces adsorpcije vode na površini skup je različitih fizikalnih i kemijskih procesa. Kontrolirana interakcija vode s podlogama može ponuditi različite stupnjeve hidrofilnosti u rasponu od fizikalnih veza do kemijskih veza i centara za ionske interakcije (ionska veza). Primjena hidrofilnih površina je široka. Premazi za sprječavanje zamagljivanja (eng. *anti-fog coatings*) [9] posjeduju visoku površinsku energiju koja omogućuje da se voda razlije ravnomjerno po površini, a da se ne formiraju kapljice. Takvi premazi nanose se na jednu stranu vizira zaštitne kacige, a pripremaju se kombinacijom funkcionalnih silana koji formiraju hidrofilni sloj na površini polimera kao što je prikazano na slici 12.



Slika 12. Polimerni proizvod na kojega je nanesen hidrofilni sloj silana [9]

U biološkim sustavima hidrofilne površine mogu smanjiti lijepljenje proteina. Općenito površine postaju hidrofilne u seriji: nepolarna veza < polarna veza < vodikova veza < hidroksilna veza < ionska veza. Mjerenje hidrofilnosti površine, odnosno određivanje kontaktnog kuta podložno je smetnjama kao što su neki zagađivači. Testiranje površina, koje su obrađene silanima, pokazuju pravu izmjenu svojstava podloge. Ako je imobiliziran hidrofilni sloj zapravo tanak hidrogel (film), onda bubrenje u ravnoteži s adsorpcijom vode može pružiti korisne usporedne podatke za određivanje hidrofilnosti [9]. U tablici 4. navedena su svojstva pojedinih površina i načini ispitivanja takvih površina.

Tablica 4. Raspon interakcija vode s površinom [9]

INTERAKCIJE	OPIS INTERAKCIJA	PRIMJER POVRŠINE	MJERNI PARAMETAR
SLABE	Superhidrofobne Olefobne, lipofobne, olefilne, lipofilne, hidrofobne	Fluorugljične površine ugljikovodične površine	Kontaktni kut Određivanje kritične napetosti
UMJERENE	Polarne, hidrofilne, Higroskopne	Polimerna oksidna površina	Aktivnost vode
JAKE	Hidrogelovi		Ravnotežna adsorpcija vode Bubrenje

Obzirom kakav efekt površine želimo, bираmo odgovarajuću vrstu silanskih premaza. Ako je dovoljno da se voda rasprši ravnomjerno po površini i da time nastane tanki film koji se brzo suši (a ne nastaju tragovi od sušenja), tada se koriste polarni neprotionski silani. Ako se želi postići da premaz smanjuje nespecifično vezanje proteina ili drugih bioloških komponenti, koristi se polarna vodikova veza koja se nalazi unutar polieterskih funkcionalnih silana. Antistatički premazi su obično tretirani induciranim nabojem ili ionsko vodljivim premazima koji se koriste u izradi tankoslojnih baterija. Kombinacija hidrofilnosti i hidrofobnosti može biti uvjet u premazima koji se koriste kao osnovni premaz, ili za selektivnu adsorpciju koja se

koristi u primjenama kao što je kromatografija. Ograničenja formulacije mogu zahtijevati da je hidrofilnost latentna i da se manifestira tek nakon primjene. Faktori koji utječu na unutarnju hidrolitičku postojanost silanima tretiranih površina povećavaju se kada se voda nalazi direktno na međupovršini. Čisti silicijev dioksid je topiv u vodi (na razini od 2 – 6 ppm), ali zbog kinetike, niske koncentracije zasićenja i odvajanja faza topljivost se smanjuje. Konstanta ravnoteže za pucanje Si-O-Si veze u pristutnosti vode daje dvije Si-OH veze procjenjuje se na 10^{-3} . Ako se pod ravnotežnim uvjetima razdvoji minimalno 3 Si-O-Si veza, onda je nužno da se disocira jedan organosilan s površine jer je u hidrofobnim okruženjima dugoročna stabilnost zanemariva. Dugoročna stabilnost hidrofilnih premaza može biti važan faktor pri uvjetima velikog izlaganja vodi. Vrlo je važan pravilan odabir tvari koje tvore silanske mreže, koje su temelj za izazivanje hidrofilnost, ili tvari koje su komponente u hidrofilnoj površinskoj obradi [9].

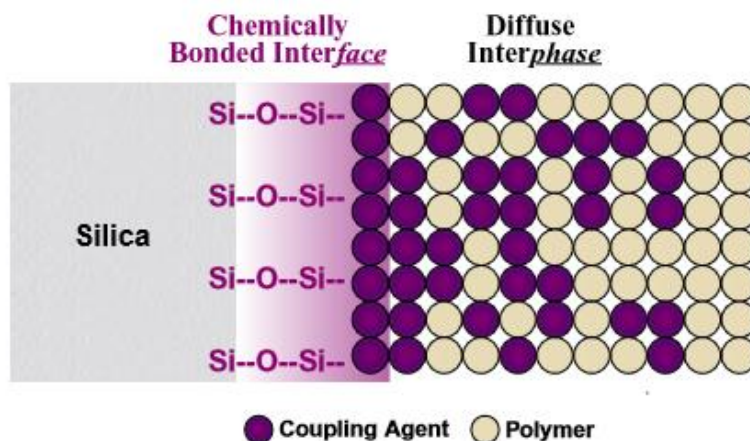
2.7. Djelovanje silanskih sredstava za vezivanje

Na vezu između polimera i anorganske podloge utječu mnogi čimbenici. Ti čimbenici povezani su s adhezijom, čvrstoćom, koncentracijskim gradijentom, koeficijentom širenja, a u konačnici određuju svojstva gotovog proizvoda. Vrlo destruktivna sila, koja djeluje na adheziju, je utjecaj vode s hidrofilne površine anorganskog ojačavala. Voda napada međupovršinu, uništavajući vezu između polimera i ojačavala, ali sredstvo za vezivanje stvara vodootpornu vezu na međupovršini između anorganskih i organskih materijala. Međupovršina je područje između dvije kondenzirane faze [3]. Silanska sredstva za vezivanje imaju jedinstvena kemijska i fizikalna svojstva, jer osim što poboljšavaju čvrstoću veze, njihovo važnije svojstvo je sprječavanje odvajanja na granici faza tijekom korištenja i starenja kompozita.

Silanska sredstva za vezivanje mogu povećati konačnu čvrstoću premaza i ljepila, kao i njihovu otpornost na vlagu i druge nepovoljne okolišne uvjete. Ostale prednosti silanskih sredstava za vezivanje jesu: bolje kvašenje anorganske podloge, niže vrijednosti viskoznosti tijekom otvrdnjavanja, glatka površina kompozita [7].

Reaktivnost termostabilnih polimera potrebno je uskladiti s reaktivnosti silana. Primjerice, epoksisilan ili aminosilan vezat će se na epoksidne smole, aminosilani će se vezati na fenolne smole, a metakrilatni silani će se preko stirena umrežiti na nezasićene poliesterske smole. Kod termoplastičnih polimera, veza preko sredstva za vezivanje može se objasniti pomoću interdifuzije odnosno formiranja interpenetrirajućih mreža (IPN) u međufazi koje je prikazano na slici 13.

Kako bi optimirali formiranje IPN, važno je da molekule silana i materijala budu kompatibilne. Jedna od metoda je slaganje kemijskih svojstva dvaju materijala, koje će povećati mogućnost za formiranje kompozita s optimalnim svojstvima. Kod duromernih polimera, gdje reaktivnost igra važnu ulogu, podudaranje kemijske strukture s drugim materijalom poboljšati će fizikalna svojstva kompozita [7].



Slika 13. Mehanizam vezanja interpenetrirajuće mreže (IPN) [7]

2.7.1. Metoda silanizacije

Dobro poznata reakcija silana sa staklom ili keramičkim supstratima je vrlo složena, a ovisi o kemijskoj strukturi silana i procesu silanizacije. Organosilani preko reakcija hidrolize i kondenzacije u interakciji s površinskim silanolima na mineralima (vertikalna kondenzacija), reagiraju sami sa sobom te formiraju siloksane horizontalnom kondenzacijom i u slučaju sa trifunkcionalnim silanima (RSiX_3) formiraju oblik silseskvioksana pomoću trodimenzionalne kondenzacije. Reakcijama hidrolize i kondenzacije silicijevih trialkoksida ili triklorida u određenim uvjetima nastaju kubične strukture, a njihova formule je $\text{RSiO}_{3/2}$. R je alkilne ili arilne skupine, a može biti i vodik. Takve spojeve zovemo poliedarskim oligomernim silseskvioksanima (POSS) ili funkcionalnim silseskvioksanima (ako posjeduju R funkcionalnu skupinu) [11]. Molekula R_3SiX , može formirati samo jednostruke veze s podlogom te monoslojeve na međupovršini. Slično ponašanje ima molekula silana sa strukturom RSiX_3 ili R_2SiX_2 koja može kondenzirati s površinskim silanolima i formirati višeslojeva na međufazi [9].

Vertikalnom kondenzacijom kovalentne veze na podlozi, kao i horizontalnom kondenzacijom oblikuju se polimerne siloksanske strukture. Organosilanski intermedijeri u odsutnosti supstrata kao što su silicijev dioksid, hidroksi i amino skupine ili karboksilnih kiselina, prolaze složeni niz hidrolize i samo kondenzacijskim reakcijama dovode do dimera, trimera, tetramera i na kraju oligomera označenog kao silseskvioksan, $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$. Uvjeti za silanizaciju (katalizator, otapalo, temperatura) utječu na složene reakcije hidrolize i kondenzacije organosilana te određuju prirodu nastalih produkata.

Dakle, metoda silanizacije odredit će koju vrstu silana je potrebno nanijeti na površinu kompozitnih punila. Za očekivati je da površinski sloj silaniziranog punila bude kompliciranije višeslojne strukture nego monosloj prikazan na slici 10. [8].

2.7.2. Odabir odgovarajućeg silanskog sredstva za vezivanje

Silanska sredstva za vezivanje, koja sadrže tri -OR skupine na siliciju, izvrsno se vežu s anorganskom podlogom. Vezanje odgovarajuće organofunkcionalne skupine na siliciju s odgovarajućom vrstom smole određuje koja će se vrsta silana koristiti za određenu primjenu. Organska skupina na silanu može biti ili reaktivna organska skupina (na primjer, jedna organofunkcionalna skupina) ili može biti nereaktivna organska skupina. Skupine mogu biti hidrofobne ili hidrofilne, s različitim karakteristikama termičke stabilnosti.

Parametri topljivosti skupina varirat će ovisno o organskoj strukturi, a to će ovisiti u određenoj mjeri o interpenetraciji polimerne mreže i odgovarajuće siloksanske mreže na tretiranoj površini.

2.8. Nanošenje silana na površine

Postupak nanošenja silana na punilo se može podijeliti na:

1. Suhi postupak: punilo se tretira prskanjem vodene otopine silana nakon čega slijedi sušenje pomoću zraka ili dušika.
2. Mokri postupak: punilo se doda vodenoj otopini silana, nakon miješanja punilo se istaloži nakon čega se odvaja i suši.
3. Postupak raspršivanja: vodena otopina silana se raspršuje na punilo nakon čega slijedi proces zagrijavanja. Ovaj proces je jednostavan i ne zahtijeva sušenje nakon nanošenja [10].

2.8.1. Nanošenje silana iz vodenih otopina

Pripremi se vodena otopina destilirane ili deionizirane vode (ili otopina vode i alkohola) te 0,1-0,5 % otopina silanskog sredstva za vezivanje. Staklena vlakana urone se u otopinu,

sušena sobnoj temperaturi, nakon čega slijedi zagrijavanje na temperaturi od 110 °C do 120 °C kroz 5 do 10 minuta [10].

Prema djelotvornosti prijanjanja silana na supstrat, punila se mogu podijeliti na:

1. Vrlo djelotvorna punila: silika, aluminijski oksid, staklo, kvarc i aluminijski silikat
2. Umjereno učinkovita punila: talk, hidratizirana glina, aluminij i željezo u prahu
3. Slabije učinkovita punila: azbest, titanijev dioksid i cinkov oksid

Nanošenje silana iz vodene otopine koristi se za većinu komercijalnih priprema stakloplastike. Stakloplastika je materijal izrađen od poliesterske smole koja je ojačana staklenim vlaknima. Staklena vlakna osiguravaju čvrstoću takvog materijala. Alkoksilan se otopi u vodi i nastaje otopina koncentracije 0,5 - 2,0 %. Za manje topive silane, silanima se u emulziji doda 0,1 % neionskog surfaktanta prije nego što se pripremi otopina. Otopina se podesi na pH 5,5 s octenom kiselinom te se, ili raspršuje na podlogu, ili se nanosi uranjanjem u kupelji. Otvrđivanje se provodi na 110 – 120 °C tijekom 20 – 30 minuta. Stabilnost vodenih silanskih otopina varira od 2 do 12 sati za jednostavne alkilne silane. Loš parametar topljivosti ograničava korištenje dugog alkilnog lanca i aromatičnih silana. Destilirana voda nije potrebna, ali mora se izbjegavati voda koja sadrži fluoride [2].

2.8.2. Taloženje silana iz mase na praške

Obrada punila taloženjem silana iz mase na praške obično se provodi metodom raspršivanja. Uz poznatu ukupnu količinu potrebnih silana prisutna adsorbirana vlaga u punilu je dovoljna da bi se provela hidroliza. Silani u ovome postupku se pripremaju kao 25 %-tna alkoholna otopina koja će se nanositi na prašak koji se nalazi u mješalici. Punilo se suši u ladicama, pri čemu se temperatura i protok zraka podešavaju da ne dođe do skidanja gornjeg sloja silana [2].

2.8.3. Integralne metode za mješavine

Integralne metode za mješavine koriste se u kompozitnim sustavima. U ovoj metodi silani se koriste kao jednostavni aditivi. Kompoziti se mogu prirediti dodavanjem alkoksilana u suhu mješavinu polimera i punila prije miješanja. Općenito se silani raspršuju u alkoholnom mediju. Ne preporučuje se dodavanje silana u nedispergirano punilo jer to dovodi do stvaranja

nakupina. Nusprodukti koji nastaju reakcijom odvajaju se pomoću vakuuma. Potrebno je namjestiti optimalne uvjete [2].

2.8.4. Bezvodeno taloženje u tekućoj fazi

Bezvodeno taloženje u tekućoj fazi klorosilana, metoksisilana, aminosilana i cikličkih azosilana koristi se za male čestice i nano podloge. Toluena, tetrahidrofuran ili otopine ugljikovodika pripremaju se tako da sadrže 5 % silana. Smjesa se refluksira 12-24 sata sa supstratom koji se tretira i ispere se s otapalom. Zatim se otapalo odstrani pomoću zraka ili u sušilici. Ako se želi taloženje monosloja, potrebno je produktesušiti na 150 °C tijekom 4 sata. Talozenjem u masi adsorbira se voda na površini. Ova metoda je vrlo teška i zahtjeva velike pripreme i stroge kontrole kako bi se osigurali ponovljivi rezultati. Veća pokrivenost površine dobiva se s monoklorsilanima [2].

2.8.5. Klorosilani

Klorosilani mogu se također taložiti iz otopine alkohola. Najviše se koriste etanol ili izopropanol. Klorosilan se dodaje alkoholu i priprema se 2-5 % otopina. Klorosilan reagira s alkoholom i kao produkti nastaju alkoksisilani i HCl. Blagim zagrijavanjem otopine (30-40 °C) potiče se završetak reakcije. Dio HCl reagira s alkoholom i nastaju alkil halogenidi i voda. Voda potiče nastanak silanola iz alkoksisilana, a silanoli se kondenziraju na supstrat. Tretirane površine suše se 5 - 10 minuta na 110 °C i nakon toga moraju odstajati 24 sata na sobnoj temperaturi [2].

2.9. Izračun količine potrebnih silana

Poželjno je da se molekule silana vežu na površini anorganske tvari kao osnovni premaz u obliku monoslojeva. Primjena silana, kao osnovnog premaza, omogućuje kvalitetno prijanjanje između materijala i podloge na koju se nanosi premaz. Za nanošenje osnovnog premaza, potrebna količina silana može se izračunati, a stvarne vrijednosti mogu odstupati od izračunate vrijednosti što ovisi o površini punila ili o procesu obrade silana. Najčešće se primjenjuje 1 % otopina silana koja se smatra standardnom otopinom, no obično se koriste 0,3 - 0,5 % otopine silana [10].

Količina potrebnih silana/g = (količina punila, g * površina, m²/g) / (minimalna vezivna površina silanskih sredstva za vezivanje, m²/g) [10].

2.10. Odabir silanskih sredstva za vezivanje za primjenu na polimerima

Silanska sredstva za vezivanje najviše se koriste za poboljšanje svojstva adhezije polimera. Silani tvore kovalentnu vezu koja se može formirati reakcijom s gotovim polimerima ili u kopolimerizaciji s monomerima.

Kod termoplastičnih polimera kovalentna veza se ostvaruje na oba načina. Duromeri gotovo u potpunosti stvaraju kovalentne veze sa silanima [12].

2.10.1. Duromeri

Akrihati, metakrihati i nezasićeni poliesteri podliježu reakcijama slobodne radikalne polimerizacije koju možemo vidjeti na slici 14., a reakcijom kopolimerizacije mogu se modificirati sa silanima koji imaju nezasićenu organsku zamjenu u svojoj strukturi. Te smole, obično labave strukture, dodatkom monomera stirena imaju smanjenu viskoznost. Općenito se za poboljšanje svojstava tih polimera dodaju monomeri silana koji odgovaraju reaktivnosti stirena. Metakrilatni i stireni funkcionalni silani podložniji su adiciji nego vinilnisilani. Za izravan pristup odabiru optimalnog silana koriste se e i Q parametri Alfrey-Priceovog mehanizma polimerizacije. Parametar e predstavlja polarnost monomernog radikala na kraju rastućeg lanca, a parametar Q stabilnu rezonanciju radikala okolnih skupina.

Optimalna kopolimerizacija dobiva se od monomera sličnih reaktivnosti. Vinilni funkcionalni silani koriste se u izravnoj visokotlačnoj polimerizaciji olefina jer s nezasićenim poliesterima nisu kompatibilni [12].

Na slici 15. prikazana je mikrostruktura poliesterske smole koja je u slučaju a) ne obrađena silanima i u slučaju b) obrađena silanima. Vidljivo je da je mikrostruktura obrađenog polimera puno podložnija za naknadu primjenu [12].

2.10.2. Uretani

Uretani mogu reagirati s dvije vrste silana. Prvi tip silana uključuje izocijanatne funkcionalne silane koji se koriste za izravnu obradu punila ili se miješaju s diizocijanatom prije nego što se odvije proces otvrdnjavanja. Drugi tip silana koji se koriste su amino i alkanolamino funkcionalni silani, koji se miješaju s poliolom. Izocijanatni funkcionalni silani spajaju se s poliolima. Alkanolamini reagiraju s izocijanatom i tvore uretansku vezu.

Čvrstoća uretanskih spojeva poboljšava se dodatkom punila, koje onda omogućuje otpornost materijala na habanje. Sekundarni aminosilani sadrže metilnu, etilnu ili butilnu skupinu na dušiku. Oni imaju funkciju pretvaranja diizocijanatnih uretana u umrežene sustave uz prisutnost vode i kositra kao katalizatora [12].

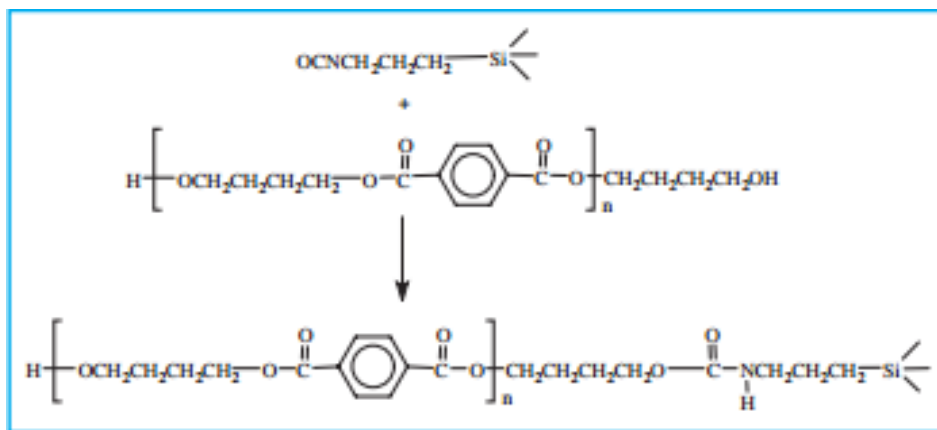
2.10.3. Epoksilni spojevi

Za obradu punila koriste se amino-funkcionalni silani. Obrada punila u epoksidnim adhezivima poboljšava njihovu mogućnost raspršenja i povećava mehanička svojstva gotovog premaza. Epoksilni spojevi koriste se za izradu tiskanih elektronskih pločica [12].

2.10.4. Termoplasti

Termoplasti su zahtjevniji za obradu silanima od duromera. Silani reagiraju s polimerom (reakciju vidimo na slici 16.), što ograničava način spajanja i predstavlja dodatne probleme u reološkim i toplinskim svojstvima dobivenih kompozita. Posebna se pozornost posvećuje mehaničkim svojstvima. Polimeri koji sadrže aktivna mjesta za stvaranje kovalentne veze bilo u glavnom ili u bočnom lancu su: poli(vinil-kloridi), polifenilensulfidi, akrilni homopolimeri, maleinski anhidridi, poliakrilati, poli(vinil-acetati).

Iznenadjući broj navedenih polimera se spajas aminoalkilnim silanima. Klorirani polimeri tvore kvaterne strukture, dok karboksilati i sulfonatne skupine tvore amide i sulfonamide pod istim uvjetima procesa. Najviše se kao sredstva za vezivanje koriste aminoalkil silani [12].



Slika 16. Reakcija termoplastičnog poliestera [12]

2.10.5. Poliolefini

Poliolefini i polieteri nisu pogodni za direktno spajanje kovalentnom vezom sa silanima. Glavni pristup za stvaranje kompozitnih struktura je obrada polimera s alkilnim silanima, a vezivanje se temelji na površinskoj energiji dodanog punila. Za postizanje adekvatnih svojstava obrađenog polimera potrebno je da polimeri imaju visoku molekularnu masu, linearnu strukturu i malu viskoznost otopine. Poboljšana mehanička svojstva dobivaju se u reakciji s dugolančanim alkilnim i amino silanima, a daleko najučinkovitije je spajanje s vinilnim skupinama, osobito ako su dodatna vezna mjesta u materijalu stvorena dodavanjem peroksida.

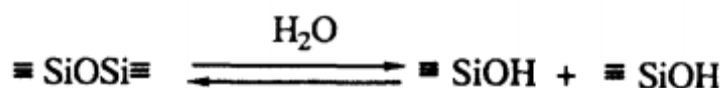
Dikumil peroksid i bis(t-butilperoksid) su spojevi koji se dodaju u polietilen koji se miješa sa staklenim vlaknima prethodno obrađenim vinilnim silanima. Tako obrađeni polimeri koriste se kao strukturni kompozitiza izradu izolacija za žice. Dodavanjem peroksida za 50 % se poboljšavaju vlačna svojstava i svojstva savijanja dobivenih proizvoda.

Drugi pristup za spajanje polipropilena (vidljivo na slici 17.) i polietilena provodi se pomoću silil-sulfonil-azida. Za razliku od azida (N^3^-) vezanih za silicij, sulfonil azidi raspadaju se iznad 150 °C čime nastaje molekula dušika i reaktivnog nitrina. Reaktivan nitrin sposoban je za umetanje u ugljik-vodik vezu i formiranje sulfonamida, u dvostruke veze ugljik-ugljik i formiranje triazola i na aromatski prsten čime nastaju sulfonamidi [12].

Na slici 18. vidimo da stabilnost silana raste slijedećim redoslijedom: β -supstituirani, α -supstituirani, γ - supstituirani, etilenski most na aromatsku supstituciju, aromatska supstitucija. [12]

2.11.1. Hidrotermalna stabilnost silanskih sredstva za vezivanje

Siloksanske i silanolne skupine uspostavljaju ravnotežu ovisno o razini prisutne vlage kao što je prikazano na slici 19.



Slika 19. Prikaz ravnotežne reakcije između siloksanske skupine i silanolne skupine [13]

Silanolne skupine vrlo su nestabilne i ravnoteža se pomiče prema formiranju siloksanskih skupina. Kiseli i alkalni pH kataliziraju reakcije hidrolize i kondenzacije. Energija stvaranja veze u siloksanima je vrlo visoka, a time je toplinska postojanost siloksanske veze odlična. Primjer za izvrsnu toplinsku stabilnost su polidimetilsiloksani, koji pokazuju odlična svojstva na povišenoj temperaturi. Međutim, u prisutnosti katalizatora benzojeve kiseline, energija aktivacije hidrolize postaje niska (20920 J/mol) u odnosu na energiju veze siloksana (3736312 J/mol). Unatoč niskoj energiji aktivacije hidrolize uz prisutnost katalizatora, silanska sredstva za vezivanje djelotvorna su čak i u vlažnom okruženju. To je vjerojatno zbog ravnoteže se formiranjem siloksanske veze. Hidrotermalna stabilnost stvorenih mreža ne ovisi o strukturi organofunkcionalnih skupina, a proučava se desorpcijom silana s površine supstrata [13].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovoga rada bio je istražiti utjecaj silana na površinska svojstva stakla i pojedinih polimera. Polimeri koje smo obrađivali silanima bili su polietilen visoke gustoće (PE-HD), polietilen niske gustoće (PE-LD), polilaktid (PLA) i akrilonitril-butadien-stiren (ABS). Ispitivanja su se provodila pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

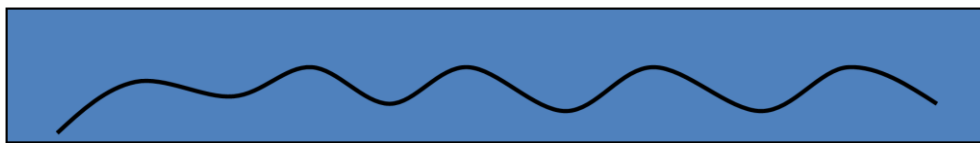
3.1. Ispitivani polimerni materijali

Staklo, S

Staklo je amorfna tvar, koja se proizvodi taljenjem silicijevog dioksida (SiO_2), natrijevog karbonata i vapnenca (kalcijevog karbonata) pri visokim temperaturama. Sekundarna sirovina za dobivanje stakla je stakleni krš koji snižava temperaturu taljenja osnovnih sirovina [14].

Polietilen visoke gustoće, PE-HD

PE-HD je polimer pravilne strukturne građe, a njegova linearna struktura prikazana je na slici 20. Molekulska masa polimera iznosi od 200000 do 500000.



Slika 20. Linearna struktura polietilena visoke gustoće, PE-HD [15]

Svojstva PE-HD: semikristalan polimer, gustoća $0,96 - 0,98 \text{ g/cm}^3$, temperatura taljenja $125 - 135^\circ\text{C}$, temperatura mekšanja 110°C , vrlo tvrd, žilav i čvrst materijal. Upotrebljava se za izradu folija, različite ambalaže, dječjih igračaka [15].

Polietilen niske gustoće, PE-LD

PE-LD je polimer amorfne građe, a njegova razgranata struktura prikazana je na slici 21. Molekulska masa polimera iznosi od 100000 do 300000. Proizvodi se slobodnom radikalskom polimerizacijom vinila, a inicijatori su 2-2'-azo-bis-izobutirilnitril i dibenzoil peroksid.

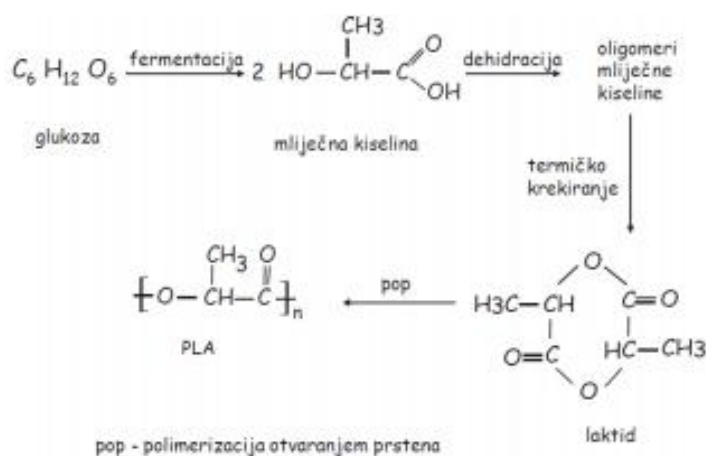
Svojstva PE-LD: gustoća $0,915 - 0,945 \text{ g/cm}^3$, temperatura taljenja $110 - 120^\circ\text{C}$, temperatura mekšanja $85 - 87^\circ\text{C}$, staklište -60°C , elastičan materijal. Upotrebljava se za izradu različite ambalaže [15].



Slika 21. Razgranata struktura polietilena niske gustoće, PE-LD [15]

Polilaktid (PLA)

PLA je po svojoj strukturi termoplastični poliesterski spoj. Proizvodi se kondenzacijskom polimerizacijom mliječne kiseline, a reakcija nastajanja PLA prikazana je na slici 22. Upotrebljava se za izradu vrećica, tankih filmova, u inženjerstvu tkiva (zbog biorazgradljivosti) [16].



Slika 22. Sinteza PLA [17]

Akrilonitril-butadien-stiren, ABS

ABS je po svojoj strukturi amorfni polimer. Proizvodi se radikalnom polimerizacijom (slika 23.) u emulziji ili u masi iz monomera akrilonitrila, stirena i butadiena.



Slika 23. Radikalna polimerizacija kojom nastaje ABS iz monomera stirena, akrilonitrila i butadiena [18]

Svojstva ABS-a: otpornost na toplinu i udar. ABS se zbog monomera stirena može prerađivati, akrilonitril omogućava krutost dok butadien osigurava čvrstoću polimera.

Primjena: izrada igračaka, telefona, automobilska industrija, kućišta za uređaje za kućanstvo [19].

3.2. Silani za mijenjaje površinskih svojstava substrata

U ovome radu korišteni su silani SIVO 121, SIVO 160, SIVO 214, SIVO CLEAR K2, DAMO, 40, 6598, 6490, 6498 proizvođača Evonik.

Dynasilan SIVO 121

Hidrofobni i oleofobni učinci na drvenim površina mogu se postići pomoću fluoroalkilnih silana. Posebno učinkovit proizvod je Dynasilan SIVO 121, koji je UV-stabilan, vodootporan, ne tvori filmove na obrađenim površinama. Takav proizvod omogućuje da dodir, ljepota i miris drveta ostaje nepromijenjen. Može se nanositi bojanjem ili raspršivanjem. Isto tako koristi se za zaštitu metala od korozije. Silansko djelovanje temelji se na sol-gel postupku. Nanosi se u obliku premaza, a omogućuje zaštitu metala od djelovanja vode. Primjenjuje se u ljepilima i brtvilima. Potrebna količina nerazrijeđenog Dynasilan SIVO 121 iznosi 300 g / m² [20].

Dynasilan SIVO 160

Dynasilan SIVO 160 spada u silanske sustave na osnovi vode čija se primjena temelji na sol-gel postupku, a koristi se za pripremu premaza koji se nanose na anorganske površine. Primjenjuje se za proizvodnju premaza za metalne površine. Formulacije proizvoda mogu se upotrijebiti za staklo, keramiku, nehrđajuće čelike, cink, aluminijski i magnezij. Zbog svoje bifunkcionalne prirode Dynasilan SIVO 160 upotrebljava se kao aditiv kod pripreme različitih premaza, odnosno za bolju adheziju između premaza i podloge (metalna, staklena ili keramička površina). Proizvod se snažno veže za metal preko reaktivnih silanolnih skupina, koje mogu stupati u reakcije s velikim izborom organskih materijala pomoću svojih organofunkcionalnih skupina. Molekulska masa je prilagođena za poboljšanje svojstva sredstava za kvašenje, na taj način se homogenizira nanoseni površinski sloj [21].

Dynasilan SIVO 214

Dynasilan SIVO 214 je aminofunkcionalan silan koji poboljšava adheziju između anorganskih materijala (npr. staklo, metali i punila) i polimera (duromera, plastomera i elastomera), te djeluju kao sredstva za modifikaciju površine i kemijski modifikatori tvari. Koristi se kao važan aditiv za mnoge primjene: za obradu staklenih vlakana, poboljšanje adhezije premaza na metalima, kod obrade mineralnih punila za izolacijske materijale. Primjenjuje se kao aditiv u pripremi fenolnih i melaminskih smola, te kod brtvila i ljepila. Najznačajniji učinci koji se mogu postići korištenjem Dynasilana SIVO 214 su: poboljšanje svojstava proizvoda, kao što su vlačna čvrstoća, modul elastičnosti, otpornost na koroziju, električna svojstva. Poboljšanje svojstava kod obrade, kao što su adhezija, disperzija punila i reološka ponašanja (smanjenje viskoznosti) [22].

Dynasilan SIVO CLEAR K2

Dynasilan SIVO CLEAR K2 je dvokomponentni sustav koji se koristi kod pripreme premaza za glatke površine kao što su staklo i keramika. Potrebna količina dobiva se miješanjem dvije komponente u omjeru 1 : 1. Smjesa se može nanositi tek nakon što se 3 minute mućka ili miješa, a mora se iskoristiti u roku od 24 sata. Ovisno o načinu pripreme i potrošnji potrebna količina Dynasilana SIVO CLEAR K2 iznosi 30-50 ml/m².

Koristi se za obradu vjetrobranskih stakala (bolja vidljivost po kiši, brže odleđivanje stakla tijekom zime). Nanosi se na staklene komponente tuš kabine ili na sanitarnu keramiku za jednostavnije čišćenje [23].

Dynasilan DAMO

Dynasilan DAMO je diamino funkcionalan silan koji omogućuje bolju adheziju između anorganskog materijala (staklo, metali, punila) i organskih polimera (duromera, plastomera i elastomera), odnosno koriste se za obradu površina u obliku premaza za staklo i metale, u brtvilima i ljepilima, u temeljnim premazima ili aditivima. Ova vrsta silana koristi se za predobradu punila i pigmentata ili kao dodatak u bojama i premazima (poboljšanje adhezije na podlozi). Najznačajniji učinci koji se mogu postići korištenjem

Dynasilana DAMO su poboljšanje svojstava proizvoda, kao što su vlačna čvrstoća, udarna čvrstoća, modul elastičnosti, fenomen kvašenja i otpornost na koroziju [24].

Dynasilan 40

Dynasilan 40 je po svome sastavu etilni silikat koji nakon potpune hidrolize sadrži 40 – 42 % silicijevog dioksida. Koristi se za taloženje silicijeve kiseline koja nastaje kao posljedica potpune hidrolize. Nastala silicijeva kiselina dobro se veže na mnoge anorganske podloge, kao što su staklo, keramika, metal, punila, pigmenti i sintetička vlakana. Talozenje tankog sloja SiO₂ poboljšava kemijsku i toplinsku stabilnost kao i mehanička svojstva.

Koristi se kao komponenta kod procesa hladnog umrežavanja, u stomatologiji kao vezivo koje poboljšava čvrstoću materijala. Njegovo djelovanje temelji se na sol-gel procesu. Obično se koristi u kombinaciji s alkilsilanima, organofunkcionalnim silanima i/ili organskim smolama i time tvore siloksanske mreže, što omogućuje visoku otpornost na ogrebotine, abraziju i kemijsku otpornost premaza.

Dynasilan 40 se ne može miješati s vodom, stoga hidroliza zahtijeva dodavanje otapala uz amonijak kao katalizator. Dynasilan 40 ili njegovi produkti hidrolize koriste se kao vezivni sastojak u bojama koje sadrže cinkov prah, a primjenjuju se za zaštitu čelika od korozije. Omogućuju visoku stabilnost prilikom skladištenja [25].

Dynasilan 6490

Dynasilan 6490 je oligomerni siloksan koji sadrži vinilnu i metoksilnu skupinu. To je bezbojna i bezmirisna kapljevinna niske viskoznosti. Omogućuje bolju povezanost između anorganskih punila (kaolin) i polimera (EPDM, PE). Visoko vrelište Dynasilana 6490 ukazuje na prednosti s obzirom na sigurnost i rukovanje tijekom obrade. Sa stajališta zaštite okoliša, treba napomenuti da je tijekom hidrolize količina otpuštenog metanola (VOC) znatno smanjena u odnosu na monomerne vinilne silane. Jedno od glavnih područja primjene za mineralna punila je u proizvodnji kabela. Osim toga Dynasilan 6490 može se koristiti u mnogim drugim aplikacijama kao što su punila i pigmenti u premazima. Takvi silani omogućuju poboljšanu disperziju punila i kemijsku otpornost. Spojevi u koje se dodaju silani imaju dobar odnos između prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja, te su otporni na habanje [26].

Dynasilan 6498

Dynasilan 6498 je oligomerni siloksan koji sadrži vinilnu i etoksi skupinu. Poboljšava adheziju i disperziju mineralnih punila. U prisutnosti vlage, etoksi skupina Dynasilana 6498 hidrolizira pri čemu nastaje etanol i reaktivne silanolne skupine. Te silanolne skupine reagiraju s punilom preko silicij-kisik veze. Vinilne funkcionalne skupine Dynasilana 6498 reagiraju s polimernom fazom u prisustvu radikala. Jedno od glavnih primjena je u proizvodnji kabela. Koristi se za poboljšana disperzije punila, poboljšanje čvrstoće i kvalitete krajnjeg produkta [27].

Dynasilan 6598

Dynasilan 6598 je oligomerni siloksan koji sadrži vinilnu, propilnu i etoksi skupinu. Ova vrsta silana poboljšava adheziju, disperziju mineralnih punila i umreženje pomoću peroksida. Funkcionalne etoksi skupine u Dynasilanu 6598 hidroliziraju u prisutnosti vlage, koja je obično prisutna na površini punila, a uslijed hidrolize formiraju se aktivne silanolne skupine. Kondenzacijom tih silanolnih skupina s hidroksilnim skupinama na površini punila nastaje kemijska veza između Dynasilana 6598 i punila. Vinilna funkcionalna skupina može stvoriti vezu s polimerom u reakciji umreženja pomoću peroksida. Propilne skupine su hidrofobne i značajno poboljšavaju električna svojstva spojeva koji sadrže punilo, posebno nakon izlaganja vodi. Jedno od glavnih područja primjene ovog silana je kod proizvodnje kabela [28].

3.4. Mjerni instrument za provedbu mjerenja

Kontaktni kut je određivan Goniometrom DataPhysics Contact OCA20. Mjerenja su provedena pri laboratorijskim uvjetima, na sobnoj temperaturi ($t = 23 \pm 1$ °C). Testna kapljevina za mjerenje kontaktnog kuta je deionizirana voda, veličine kapi $2\mu\text{L}$. Iznos kontaktnog kuta očitao je neposredno nakon stavljanja kapi na površinu.

3.5. Obrada površine polimera

Na tehničkoj vagi izmjerena je potrebna masa (16 - 18 g) granula polimera PE-HD (DOW), PE-LD 150E (DOW), PLA 4043 D (NatureWorks), Magnum ABS (TRINSEO).

Nakon toga granule polimera stavili smo u kalup, nakon čega su prešani u hidrauličkoj preši DAKE (slika 24.), gdje se granule polimera na visokom tlaku i temperaturi tale i nastaje tanka polimerna pločica. Nakon što se polimerna pločica ohladila, pomoću skalpela izrežu se trakice uzoraka. Na svaki uzorak polimera i stakla napisan je broj uzorka i naziv silana. Pripremljeni uzorke umočeni su u silane i ostavljeni da se suše u laboratorijskim uvjetima. Uzorci su se sušili 3 dana na sobnoj temperaturi na način kako je prikazano na slici 25.



Slika 24. Hidraulička preša DAKE



Slika 25. Uzorci polimera sa slojem silana prilikom sušenja na sobnoj temperaturi

3.6. Provedba ispitivanja

Na pripremljenim uzorcima umočenim u silane mjerili smo kontaktni kut s vodom. Pojedini uzorci nisu bili suhi i zbog toga se je svaki mokri uzorak prije mjerenja morao lagano posušiti papirnatim ubrusom. Na svakome uzorku provedena su 3 - 5 mjerenja kontaktnog kuta od sredine uzorka prema rubnim dijelovima.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U tablici 5. prikazano je stanje uzorka nakon sušenja, a u tablici 6. prikazani su dobiveni rezultati nakon provedenog mjerenja kontaktnog kuta. Rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti izmjenjenih 3 - 5 kontaktnih kutova i njihova standardna devijacija. Standardna devijacija pokazuje mjeru ponovljivosti mjernih rezultata.

Tablica 5. Stanje tretiranih uzoraka nakon sušenja

SILANI	STAKLO	PE-HD	
	STANJE NAKON SUŠENJA	STANJE NAKON SUŠENJA	
SIVO 121	SUHO	SUHO	
SIVO 160	SUHO	SUHO	
SIVO 214	SUHO	SUHO	
SIVO CLEAR K2	MOKAR	SUHO	
DAMO	SUHO	SUHO	
40	MOKRO	MOKRO	
6598	MOKRO	MOKRO	
6490	MOKAR	MOKRO	
6498	MOKAR	MOKRO	
SILANI	PE-LD	PLA	ABS
	STANJE NAKON SUŠENJA	STANJE NAKON SUŠENJA	STANJE NAKON SUŠENJA
SIVO 121	SUHO	SUHO	SUHO
SIVO 160	SUHO	SUHO	SUHO
SIVO 214	SUHO	SUHO	SUHO
SIVO CLEAR K2	SUHO	MOKRO	SUHO
DAMO	SUHO	SUHO	MOKRO
40	MOKRO	MOKRO	MOKRO
6598	MOKRO	MOKRO	MOKRO
6490	MOKRO	MOKRO	MOKRO
6498	MOKRO	MOKRO	MOKRO

Tablica 6. Izmjereni kontaktni kutovi

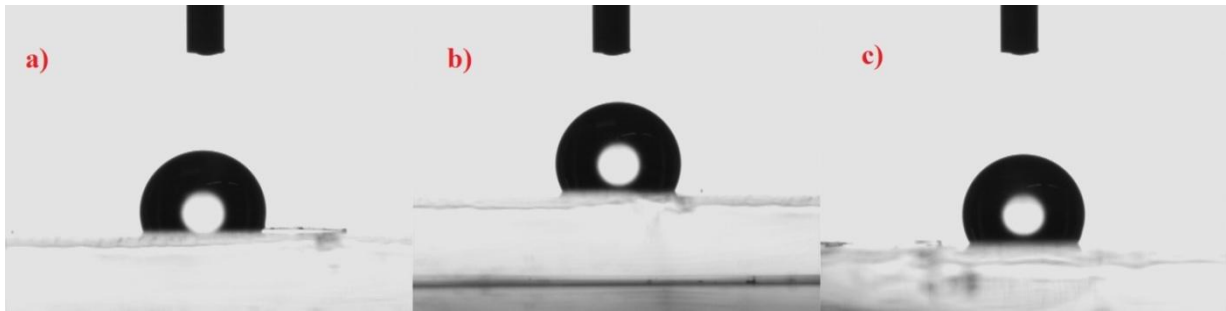
SILANI	STAKLO		PE-HD			
	θ sr. vrijednost	st. devijacija	θ sr. vrijednost	st. devijacija		
ČISTA PODLOGA	60,3	5,5	94,0	6,9		
SIVO 121	113,7	5,1	103,0	5,2		
SIVO 160	85,7	2,5	86,3	3,5		
SIVO 214	87,0	1,0	89,7	1,5		
SIVO CLEAR K2	71,0	5,3	78,7	2,5		
DAMO	78,0	3,6	85,3	3,8		
40	85,0	1,0	78,7	2,1		
6598	86,7	3,1	94,3	3,2		
6490	78,0	1,0	75,3	3,1		
6498	87,3	0,6	85,0	2,6		
SILANI	PE-LD		PLA		ABS	
	θ sr. vrijednost	st. devijacija	θ sr. vrijednost	st. devijacija	θ sr. vrijednost	st. devijacija
ČISTA PODLOGA	92,3	8,0	93,3	7,6	82,7	4,9
SIVO 121	106,3	3,8	109,3	5,5	102,7	0,6
SIVO 160	102,0	3,0	96,0	2,0	98,7	1,2
SIVO 214	88,7	1,5	87,0	2,0	83,0	0,0
SIVO CLEAR K2	95,7	5,9	86,7	0,6	77,3	1,2
DAMO	88,0	2,0	67,0	22,9	84,0	1,0
40	81,0	2,0	86,3	3,2	76,0	1,0
6598	86,3	1,5	82,0	7,0	87,7	1,2
6490	77,3	0,6	73,7	1,5	74,3	3,2
6498	87,3	1,5	80,3	1,5	80,7	1,2

Uzorci stakla S SIVO 121, S SIVO 160, S SIVO 214, S DAMO bili su potpuno suhi, dok su S SIVO CLEAR K2, S 40, S 6598, S 6490, S 6498 ostali mokri na većem dijelu svoje površine. Mjerenjem kontaktnog kuta vode na čistom staklu, što je prikazano na slici 26., vidimo da je površina stakla hidrofilna jer srednja vrijednost 3 mjerenja kontaktnog kuta iznosi 60,3°. Obradom silanima kontaktni kut se povećava što ukazuje na činjenicu da površina postaje sve manje hidrofilna.



Slika 26. Kontaktni kut vode na površini čistog stakla ($\theta=63^\circ$)

Na slici 27. prikazani su kontaktni kutovi na staklenoj površini koja je umočena u silan SIVO 121. Izmjereni kutevi iznose a) 108° , b) 115° , c) 118° , što ukazuje na veliku hidrofobnost staklene površine obrađene ovim silanima. Kod uzorka S 40, S 6598 i S 6498 nanescena kap vode klizi po površini uzorka iako je staklo potpuno vodoravno.



Slika 27. Izmjereni kontaktni kutovi vode na površini stakla obrađenog silanom SIVO 121: a) 108°, b) 115°, c) 118°

Uzorci PE-HD nisu se u potpunosti osušili. PE-HD SIVO 121, PE-HD SIVO 160, PE-HD SIVO 214, PE-HD SIVO CLEAR K2 i PE-HD DAMO uzorci bili su potpuno suhi nakon postupka sušenja, a uzorci PE-HD 40, PE-HD 6598, PE-HD 6490, PE-HD 6498 ostali su mokri. Čisti polimer PE-HD ima srednju vrijednost kontaktnog kuta vode na površini koja iznosi 94° i iz toga možemo zaključiti da je površina PE-HD hidrofobna. Umakanjem u silan SIVO 121 kontaktni kut se povećava, dok se nakon nanošenja ostalih silana kontaktni kut smanjuje. Silan DAMO nejednoliko je nanesen na površini PE-HD, a na zadebljanom dijelu uzorka kapljice vode klize po površini.

Uzorci PE-LD SIVO 121, PE-LD SIVO 160, PE-LD SIVO 214, PE-LD SIVO CLEAR K2, PE-LD DAMO potpuno su se osušili, dok su uzorci PE-LD 40, PE-LD 6598, PE-LD 6490, PE-LD 6498 ostali mokri. Kapljica vode nanescena na uzorak PE-LD 40 kliže po uzorku, a s uzorkom PE-LD SIVO 214 i PE-LD DAMO reagira što se vidi prilikom snimanja kapljice za određivanje kontaktnog kuta na slici 28. Srednja vrijednost kontaktnog kuta na čistom uzorku PE-LD iznosi 92,3° prema kojoj je površina hidrofobna. Silani SIVO 121, SIVO 160, SIVO CLEAR K2 povećavaju kontaktni kut kapljice vode s površinom dok ga ostali silani smanjuju i površina postaje hidrofilnija.



Slika 28. Reakcija kapljice vode na površini PE-LD uzorka na kojeg je nanesen silan DAMO

Nakon sušenja uzroci PLA SIVO 121, PLA SIVO 160, PLA SIVO 214 i PLA DAMO potpuno su se osušili, dok su uzorci PLA SIVO CLEAR K2, PLA 40, PLA 6598, PLA 6490, PLA 6498 ostali mokri na rubnim dijelovima uzorka.



Slika 29. Prikaz reakcije kapljice vode na uzorku PLA DAMO

Kapljica vode na uzorku PLA 6490 lagano klizi po površini uzorka. Srednja vrijednost kontaktnih kutova na čistoj površini PLA iznosi $93,3^\circ$ i iz toga vidimo da je površina hidrofobna. Dodatkom silana SIVO 121 i SIVO 160 kontaktni kut se povećava i površina postaje hidrofobnija, dok dodatkom ostalih silana površina polimera postaje hidrofilnija. Silan DAMO nanesen na površini PLA uzorka vrlo burno reagira s vodom kao što je prikazano na slici 29.

Uzorci ABS SIVO 121, ABS SIVO 160, ABS SIVO 214 i ABS SIVO CLEAR K2 su se u potpunosti osušili, a uzorci ABS DAMO, ABS 6598, ABS 6490, ABS 6498 ostali su mokri. Silan DAMO je vrlo neravnomjerno nanesen na površini polimera što se vidi po hrapavosti uzorka, a taj uzorak vrlo burno reagira s vodom. Površina čistog ABS je hidrofilna jer srednja vrijednost kontaktnog kuta iznosi $82,7^\circ$, a dodatkom silana SIVO 121, SIVO 160, SIVO 214, DAMO i 6598 kontaktni kut se povećava. Kako se kontaktni kut povećava površina postaje hidrofobnija, a dodatkom ostalih silana kontaktni kut se smanjuje i površina postaje hidrofilnija.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog ispitivanja površine uzoraka tretiranih silanima SIVO 121, SIVO 160, SIVO 214, SIVO CLEAR K2, DAMO, 40, 6598, 6490, 6498 zaključeno je da se svojstvo hidrofilnosti i hidrofobnosti površine može mijenjati obradom površine silanima. Za površinu stakla očekuje se da će najbolje reagirati sa silanima jer se na površini stakla nalaze silicijevi atomi. Najveća vrijednost kontaktnog kuta izmjerena je na uzorku stakla S SIVO 121 i iznosi $\theta=113,7^\circ$, a najmanja vrijednost je izmjerena na uzorku čistog stakla i iznosi $\theta=60,3^\circ$. U ovome radu korišten je predtretman bez dodatka vode sa sušenjem pri sobnoj temperaturi pa zbog toga svi silani nisu do kraja izreagirali. Da bi se osigurala bolja i brža reakcija silana potrebno je dodati vodu i povišiti temperaturu pri kojoj bi trebali u kraćem roku dobiti kvalitetniji silanski film na površini.

6. POPIS SIMBOLA

S , parametar kvašenja površina

γ , napetost površine, [J m^{-2} ili N m^{-1}]

γ_c , kritična napetost površine, [J m^{-2} ili N m^{-1}]

γ_{lv} , napetost površine na granici faza kapljevina/para, [J m^{-2} ili N m^{-1}]

γ_{sl} , napetost površine na granici faza krutina/kapljevina, [J m^{-2} ili N m^{-1}]

γ_{sv} , napetost površine na granici faza krutina/para, [J m^{-2} ili N m^{-1}]

θ , kontaktni kut, [$^\circ$]

7. LITERATURA

- [1] https://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/SilaneCouplingAgents_e.pdf
(pristup: 1.6.2016. 22:08)
- [2] Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes, Barry Arkles, Gelest Inc., Morrisville, PA, reprinted with permission from the October 2006 issue of Paint & Coatings Industry magazine, 2 – 10
- [3] Leskovic M., predavanje_Karakterizacija površine, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala, FKIT, 2016
- [4] <http://goldbook.iupac.org/S05663.html> (pristup: 30. 06. 2016., 9:06)
- [5] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61310> (pristup: 22. 05 .2016., 20:41)
- [6] <https://en.wikipedia.org/wiki/Silanes> (pristup: 01. 07. 2016., 9:13)
- [7] Dow Corning, “ A guide to silan solutions“, Form No. 26-1328-01, AGP7436, USA; (2005.). 5 – 14.
- [8] Joseph M. Antonucci, Sabine H. Dickens, Bruce O. Fowler, Hockin H. K. Xu, Walter G. McDonough, Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites1, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology Volume 110, Number 5, September-October (2005), 541 - 545.
- [9] Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification, Barry Arkles, Gelest Inc.(2008), 2 – 17
- [10] http://www.advpolymer.com/docs/AP-Silane_Brochure.pdf (pristup: 01. 06. 2016., 16:55)
- [11] Macan J., Doktorska disertacija: “PRIPRAVA HIBRIDNIH MATERIJALA ZA PREVLAKE SOL-GEL PROCESOM“, str.20
- [12] <http://www.gelest.com/wp-content/uploads/Goods-PDF-brochures-couplingagents.pdf>
(pristup: 20. 5 .2016., 22:25)
- [13] G. Akovali (ed.), The Interfacial Interactions in Polymeric Composites, 169-199. © 1993 Kluwer Academic Publishers, printed in the Netherlands, 195 – 197
- [14] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Staklo> (pristup 01.07.2016., 12:30)

- [15] Hrnjak-Murgić Z. 11. __PiPP-plastika_Prirodni i sintetski polimeri_predavanje KIM_FKIT_Sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [16] Jelenčić J, Hrnjak-Murgić Z._10.PiPP-2-12-Prirodni i sintetski polimeri, Biopolimeri_predavanje KIM_FKIT_Sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [17] Vidović. E., 3.predavanje_Biodegradacija biomaterijala_FKIT, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [18] <https://polycraft.utdallas.edu/index.php?title=File:ABS-polymer.png> (pristup 20. 06. 2016., 8:58)
- [19] <http://www.resinex.hr/polimer-vrste/abs.html> (pristup 20. 06 .2016, 8:54)
- [20] <https://www.dynasylan.com/product/dynasylan/en/products/product-groups/dynasylan-sivo/pages/default.aspx> (pristup 15. 06. 2016., 11:40)
- [21] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=63954&pfcat=4003> (pristup 14. 06. 2016.,. 13:55)
- [22] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=63940&pfsearch=D&pfcmd=letter> (pristup 14. 06. 2016, 18:15)
- [23] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=43439&pfsearch=D&pfcmd=letter> (pristup 15.04.2016., 17:30)
- [24] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=43360&pfsearch=D&pfcmd=letter> pristup (14. 06. 2016., 15:45)
- [25] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=43364&pfcat=1150> pristup (14. 06. 2016.,17:00)

[26] <https://www.dynasytan.com/lpapproductfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=201&lang=en> (pristup 14. 06. 2016., 19:50)

[27] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=43368&pfsearch=D&pfcmd=letter> (pristup 14. 06. 2016., 20:20)

[28] <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=43355&pfsearch=D&pfcmd=letter> (pristup 24. 06. 2016., 17:57)

8. ŽIVOTOPIS

Anamarija Havliček je rođena 19.12.1993.godine u Zagrebu. Osnovnu školu u Garešnici pohađala je u razdoblju od 2000. do 2008. godine. U razdoblju od 2008. do 2012. završila je Opću gimnaziju u Garešnici. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, studijski program Kemija i inženjerstvo materijala upisala je 2012. Stručnu praksu je odradila u tvornici lakosavitljive ambalaže Bakrotisak d.d. u Garešnici.