

# Adsorpcija hidrofilno modificiranig silikona na oksidnim nanočesticama

---

Lajčak, Evelina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:167010>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-20**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Evelina Lajčak

# Adsorpcija hidrofilno modificiranih silikona na oksidnim nanočesticama

Diplomski rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

Osijek, 2017.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

## **Adsorpcija hidrofilno modificiranih silikona na oksidnim nanočesticama**

**Evelina Lajčak**

**Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

### **Sažetak**

Cilj i svrha ovog diplomskog rada je ispitati adsorpciju hidrofilno modificiranih silikona male molarne mase na oksidnim nanočesticama ( $\text{TiO}_2$ ) i provjeriti kako adsorbirani silikoni utječu na svojstva i stabilnost suspenzija. Korišteni su hidrofilno modificirani silikoni proizvođača Elkay<sup>®</sup> Silicones i Xiameter<sup>®</sup> Dow Corning, te uzorci nanočestica proizvođača EPRUI Nanoparticles. Za karakterizaciju uzoraka silikona korištene su nuklearna magnetska rezonancija (NMR) i FT-IR spektroskopija. Morfologija nanočestica  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  ispitivana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Za određivanje veličine čestica i mjerenje zeta potencijala korištena je akustična spektroskopija. Koncentracije silikona prije i nakon adsorpcije (početna i konačna koncentracija) određene su TOC analizom.

Određivanjem kinetike adsorpcije silikona ustanovljeno je da do potpune adsorpcije dolazi unutar 5-10 minuta. Za daljnja ispitivanja (određivanje adsorpcijskih izoterma) odabrano vrijeme miješanja je 20 minuta. Dobivena adsorpcijska izoterma za uzorak OFX-0193 ima oblik Langmuireve izoterme, a za uzorak OFX-5330 oblik tipične adsorpcijske izoterme karakteristične za polimere, tzv. „High affinity“ izoterma. Rezultati ispitivanja akustične spektroskopije pokazuju da silikoni pospješuju raspršenost suspenzija.

U metodičkom dijelu rada obrađena je nastavna jedinica "Plastične mase" u obliku blok sata s ciljem upoznavanja građe i svojstava plastičnih masa, te upotrebom u svakodnevnom životu.

**Diplomski rad obuhvaća:** 89 stranica, 45 slika, 29 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** adsorpcija, hidrofilno modificirani silikoni, nanočestice

**Rad prihvaćen:** 1. rujna 2017.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:** doc. dr. sc. Tomislav Balić, predsjednik; izv. prof. dr. sc. Berislav Marković, mentor i član; doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, član; doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, zamjena člana

**Rad je pohranjen:** u knjižnici Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, Osijek

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**

**Department of Chemistry**

**Graduate study of Chemistry**

**Scientific Area:** Natural Sciences

**Scientific Field:** Chemistry

## **Adsorption of hydrophilically modified silicones on oxide nanoparticles**

**Evelina Lajčak**

**Thesis completed at:** Department of Chemistry, University of Osijek

**Supervisor:** assoc. prof. Berislav Marković

### **Abstract**

The aim and purpose of this work is to investigate the adsorption of hydrophilically modified silicones of small molecular weight on oxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2$ ) and to verify that adsorbed silicones affect the nanoparticles suspension properties and stability. The hydrophilically modified silicones from two different manufactures, Elkay® Silicones and Xiameter® Dow Corning were used, and nanoparticles of EPRUI Nanoparticles, were used. For characterization of silicon samples, nuclear magnetic resonance (NMR) and FT-IR spectroscopy were used. The morphology of nanoparticles  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Acoustic spectroscopy was used to determine the particle size and the measurement of the zeta potential. Silicone concentrations before and after adsorption (initial and final concentration) were determined by TOC analysis.

Determination of silicone adsorption kinetics show revealed the maximum adsorption (adsorption plateau) after 5-10 minutes. For further testing (determination of adsorption isotherms), the mixing time selected is 20 minutes. The obtained adsorption isotherm for the OFX-0193 sample has the form of Langmuir isotherm, and for the OFX-5330 sample a typical polymer adsorption isotherm, so-called "High affinity" isotherm. The results of the acoustic spectroscopy showed that silicones enhance the dispersion of the suspension.

The methodical part of work, the „Plastic Masses“ teaching unit was elaborated in the form of a block hour in order to get acquainted with the material and properties of plastic masses and their use in everyday life.

**Thesis includes:** 89 pages, 45 figures, 29 references

**Original in:** Croatian

**Key words:** adsorption, hydrophilic modified silicones, nanoparticles

**Thesis accepted:** 1.9.2017.

**Reviewers:** assist. prof. Tomislav Balić, PhD. Chair; assoc. prof. Berislav Marković PhD., supervisor and member; assist. prof. Elvira Kovač-Andrić, PhD. member; assist. prof. Martina Medvidović-Kosanović, PhD. substitute member

**Thesis deposited:** Department of Chemistry library, Kuhačeva 20, Osijek, Croatia

## SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Literaturni dio .....	2
2.1 Silikoni.....	2
2.2 „Od pijeska do silikona“ .....	3
2.3 Nomenklatura silikona.....	6
2.4 Fizikalna i kemijska svojstva silikona .....	7
2.5 Oblici silikona.....	10
2.5.1 Silikonske tekućine .....	11
2.5.2 Silikonske gume/elastomeri .....	13
2.5.3 Silikonske smole .....	14
2.5.4 Silikonska ulja .....	15
2.5.5 Silikonski gelovi.....	16
2.6 Hidrofilno modificirani silikoni.....	16
2.7 Adsorpcija.....	18
2.8 Metode .....	24
2.8.1 Nuklearna magnetska rezonancija (NMR).....	24
2.8.2 TOC (Total Organic Carbon) .....	31
2.8.3 Akustična spektroskopija .....	34
3. Eksperimentalni dio .....	38
3.1 Materijali .....	38
3.2 Metode .....	38
3.3 Uzorci hidrofilno modificiranih silikona .....	39
3.3.1 Uzorak LK-Ag-Platinum.....	39
3.3.2 Uzorak LK-7300 .....	39
3.3.3 Uzorak OFX-0190 FLUID .....	39
3.3.4 Uzorak OFX-0193 FLUID .....	40
3.3.5 Uzorak OFX-5330 FLUID .....	41
3.4 Metode .....	42
3.4.1 Nuklearna magnetska rezonancija (NMR).....	42
3.5 Karakterizacija uzoraka nanočestica.....	48
3.6 Uvjeti mjerenja .....	51

3.6.1	Priprema otopina silikona.....	51
3.6.2	Određivanje parametara akustične spektroskopije .....	51
3.6.3	Postupak adsorpcije.....	52
3.6.4	Kinetika adsorpcije.....	52
3.6.5	TOC analiza.....	53
4.	Rezultati i rasprava .....	54
4.1.1	TOC analiza.....	54
4.1.2	Akustična spektroskopija .....	60
5.	Metodička obrada nastavne jedinice „Plastične mase“ .....	61
6.	Zaključak.....	80
7.	Literatura.....	81



## 1. Uvod

Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) pokazuje mnogo zanimljivih svojstava zbog kojih ima široki spektar primjene. Najvažnija primjena titanijevog dioksida je u obliku pigmenta, gdje se koristi u obliku praha. To je najpoznatiji bijeli pigment koji osigurava maksimalnu bjelinu i ima veliku moć prekrivanja zahvaljujući svome visokom refraktivnom indeksu ( $n=2,7$ ), koji je veći čak i od indeksa za dijamant ( $n=2,41$ ). Gotovo svako sredstvo za sunčanje i mnogi kozmetički preparati (kao što su kreme, ruževi za usne, dekorativna kozmetika) sadrže nanočestice titanijevog dioksida. U kremama za sunčanje je, uz cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ), najvažniji sastojak.  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  su poznati kao „UV blokatori“. Štite kožu od UV-A i UV-B zračenja.  $\text{TiO}_2$  je učinkovitiji u UV-B području (290-320 nm), dok je  $\text{ZnO}$  učinkovitiji u UV-A području (320-400 nm). Kombinacijom tih anorganskih nanočestica postiže se zaštita od UV zračenja u širokom rasponu.  $\text{TiO}_2$  ostaje stabilan i ne obezboji se kada je dugo izložen UV zračenju. Čestice moraju biti vrlo precizno definirane veličine, odnosno u nanometarskom rasponu veličina (0,1-100 nm). Samo u tom slučaju takve čestice će apsorbirati zračenje u UV području (200 - 400 nm) i istovremeno će biti nevidljive golom oku. Osim same veličine čestica, u mnogim primjenama od velike važnosti je i njihov naboj (naboj površine). Poznavajući vrijednost zeta potencijala koloidnih sustava moguće je predvidjeti dugoročnu stabilnost proizvoda. Određivanje veličine čestica disperzne faze i njezina kontrola, od velike je važnosti u mnogim disperznim sustavima. Gotovo svi kozmetički proizvodi, proizvodi za osobnu higijenu i njegu kože, sredstva za sunčanje i dekorativna kozmetika sadrže silikone. Oni osiguravaju svilenkast osjećaj na koži, daju sjaj i glatkoću.

Adsorpcija polimera na međupovršini čvrsto/tekuće često je odlučujući faktor za konačan izgled i učinkovitost velikog broja proizvoda u raznim industrijskim granama. Također je važna za kontrolu stabilnosti koloidnih disperzija. Bitno se razlikuje od adsorpcije malih molekula kao što su ioni ili tenzidi. Za razliku od malih molekula, polimeri mogu poprimiti različite konformacije u otopini i na čvrstoj površini. Također, polimeri sadrže različite funkcionalne skupine i imaju više veznih mjesta.

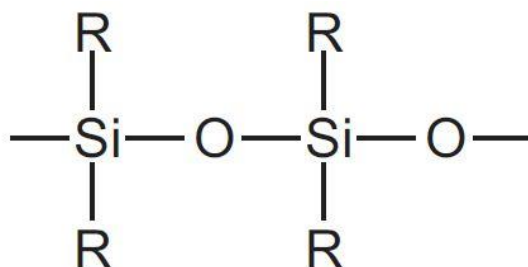
Cilj ovoga rada je ispitati adsorpciju hidrofilno modificiranih silikona male molarne mase na oksidnim nanočesticama ( $\text{TiO}_2$ ) i provjeriti kako adsorbirani silikoni utječu na fizikalno-kemijska svojstva i stabilnost suspenzija.



## 2. Literaturni dio

### 2.1 Silikoni

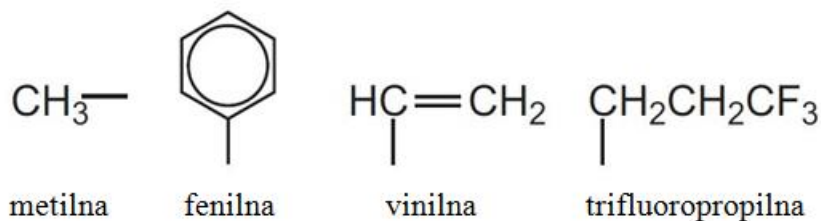
Silikoni su sintetički polimerni materijali koji čine posebnu vrstu kemijskih polimera ili dugolančanih molekula. Jedinstveni su u pogledu svoje kemije i upotrebljivi u širokom rasponu primjena. Može se reći kako silikoni sjedinjuju svojstva anorganskih i organskih polimera. Za razliku od organskih polimera, čiju strukturu čine lanci atoma ugljika, osnovni lanac silikona sastoji se od naizmjenično povezanih atoma silicija i kisika-siloksana (-O-Si-O-Si-O-). Svaki atom silicija povezan je s dva atoma kisika, a preostalim vezama na svaki atom silicija u osnovnom lancu vezana je jedna ili više istovrsnih ili raznovrsnih organskih skupina (**Slika 1.**). Opća formula silikona je:  $(R_2SiO)_n^1$ . [1]



**Slika 1.** Struktura silikona

[<http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/silicones.html>]

Na atom silicija mogu biti vezane različite organske skupine, kao što su: metilna (-CH<sub>3</sub>), fenilna (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), vinilna (-CH<sub>2</sub>CH), etilna (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), propilna (-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), trifluoropropilna (-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>) i ostale organske skupine (**Slika 2.**). Organske skupine mogu povezivati dva ili više polisiloksanskih lanaca stvarajući vrpce, slojeve ili trodimenzionalne mreže. [1]

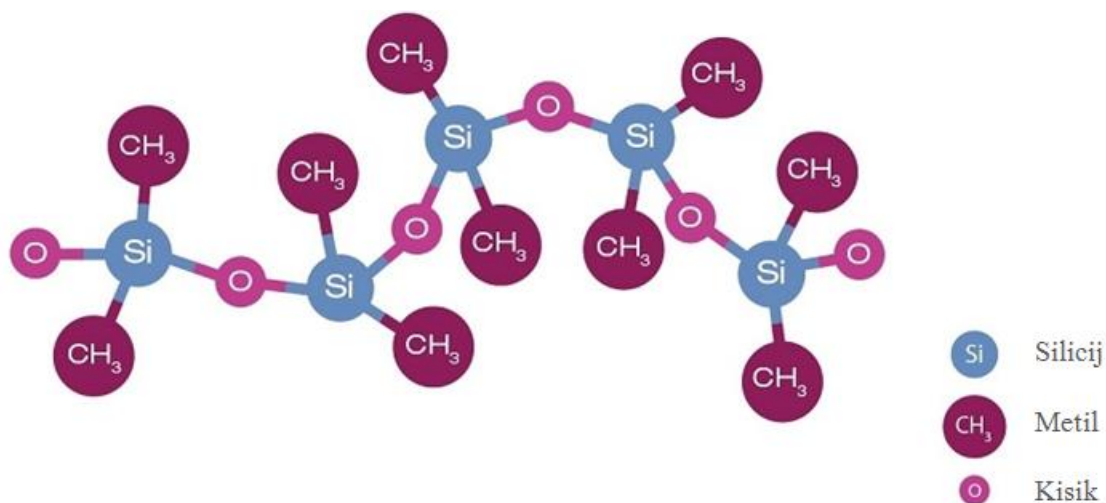


**Slika 2.** Primjeri organskih skupina koje mogu biti vezane na siloksanski kostur

[<http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/silicones.html>]

<sup>1</sup>R predstavlja bilo koju organsku skupinu vezanu na atom silicija u osnovnom lancu. (n) predstavlja stupanj polimerizacije, odnosno broj ponavljajućih jedinica.

Osnovni i najjednostavniji predstavnici silikona su polidimetilsiloksani (PDMS), a njihovu strukturu prikazuje **Slika 3**. Osnovni lanac PDMS sastoji se od  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$  jedinica. Na atom silicija u osnovnom lancu PDMS vezane su dvije metilne skupine. [1]

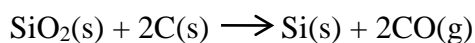


**Slika 3.** Struktura polidimetilsiloksana (PDMS)

[<http://www.silicones.eu/science-research/chemistry/silanes/>]

## 2.2 „Od pijeska do silikona“

Proizvodnja silikona kreće od silicija. Silicij (Si) je drugi najzastupljeniji element u Zemljinoj kori (u litosferi ~ 25%) iza kisika, iako ga u prirodi nema u elementarnom obliku. Pojavljuje se u obliku kvarca, SiO<sub>2</sub> (silicijev(IV) oksid) ili u raznim silikatima. Čisti silicij dobiva se redukcijom SiO<sub>2</sub> uz ugljik, na vrlo visokoj temperaturi. [1]



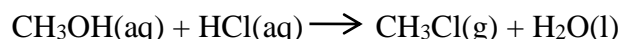
Dobiveni rastaljeni silicij (čistoće ~ 99%) se zatim hladi i usitnjava. Za proizvodnju silikona, silicij se usitnjava u fini prah kako bi se povećala površina. Iz silicija se zatim pripremaju silikoni kroz četiri osnovna koraka:

1. Sinteza klorosilana
2. Hidroliza klorosilana (nastaju siloksanski intermedijeri)
3. Polimerizacija i polikondenzacija siloksanskih intermedijera u polisiloksane
4. Prevođenje polisiloksana u gotove proizvode

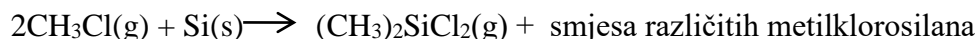
Silikoni se općenito dobivaju iz monomera kao što su metiltriklorosilan, dimetildiklorosilan, metilfenildiklorosilan, difenildiklorosilan ili feniltriklorosilan. U kemijskoj industriji najčešće se koristi izravna metoda u kojoj silicij reagira s alkilhalogenidom (tzv. Rochow proces direktne sinteze) uz bakar kao katalizator. Reaktivni monomeri klorosilana dobiveni u Rochowom procesu zatim se podvrgnu hidrolizi uz suvišak vode, u temperaturnom području od 10-90 °C u organskim otapalima (npr. esteri i ketoni). Kontinuiranom hidrolizom dimetildiklorosilana ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) dobiva se smjesa cikličkih i linearnih oligosiloksana, na čijim se krajevima nalaze hidroksilne skupine. Hidrolizat se zatim obrađuje u linearne polimere dimetilsiloksana u jednom od dva industrijska procesa: polimerizacija ili polikondenzacija. [4]

### 1. Sinteza klorosilana

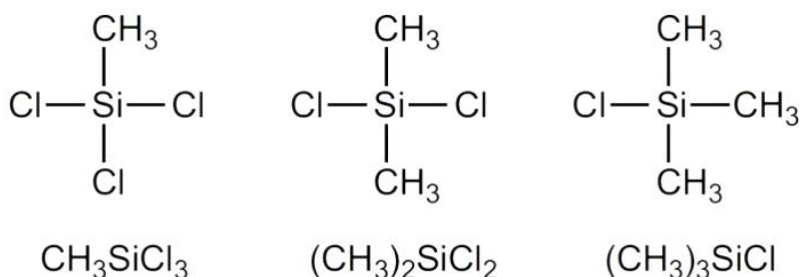
Klorosilani su osnovne građevne jedinice većine silikona. Za sintezu klorosilana potreban je klormetan (CH<sub>3</sub>Cl). On se dobiva kondenzacijom metanola s klorovodičnom kiselinom:



Dobiveni klormetan reagira sa silicijem uz bakar kao katalizator, na temperaturi od 570K i tlaku od 1-5 bara. Pri tome se dobiva smjesa različitih metilklorosilana čije strukture prikazuje **Slika 4**. Glavni produkt je dimetildiklorosilan, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>.



Dobiveni klorosilani imaju bliska vrelišta i dimetildiklorosilan se od njih odvaja frakcijskom destilacijom. [1]



**Slika 4.** Strukture različitih metilklorosilana

[<http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/silicones.html>]

## 2. Hidroliza organoklorosilana

Kada se klorosilani odvoje, prevode se u siloksane procesom hidrolize. Hidrolizom dimetildiklorosilana u prisutnosti suviška vode dobiva se disilanol, koji u reakciji s klorovodičnom kiselinom daje smjesu cikličkih i linearnih polidimetilsiloksana u jednakom omjeru. Disilanoli su sami po sebi nestabilni. Uz klorovodičnu kiselinu kao katalizator, kondenziraju se u polidimetilsiloksane. Reakcije hidrolize i kondenzacije odvijaju se istovremeno. Te reakcije su brze i spontane. Konačno se dobiva smjesa:

- cikličkih prstena s 3-6 ponavljajućih SiO jedinica
- linearni lanci koji mogu sadržavati od 30 do 50 ponavljajućih SiO jedinica [1]

## 3. Polimerizacija i polikondenzacija

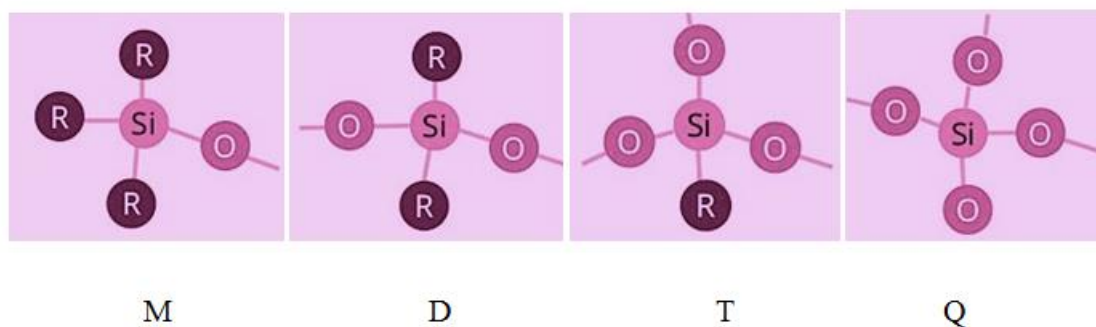
Linerani i ciklički oligomeri dobiveni u procesu hidrolize dimetildiklorosilana imaju prekratke lance za mnoge primjene. Da bi se dobili lanci veće duljine, linearni oligomeri se polikondenziraju, a ciklički polimeriziraju. Polimerizacija je proces povezivanja manjih molekulskih građevnih jedinica (monomera) kako bi nastali pravi silikonski polimeri - molekule s mnogim ponavljajućim jedinicama. Tijekom procesa polimerizacije i polikondenzacije koriste se kiselo-bazni katalizatori. Nastale makromolekule sadrže ponavljane jedinice prisutnih monomera, a svojstva nastalog polimera ovise o udjelu, vrsti i strukturi monomernih jedinica. [1] Silikonski polimeri mogu biti reaktivni ili nereaktivni. Za kontrolu duljine lanca, molekularne težine i viskoznosti koriste se  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$  jedinice koje nisu reaktivne. Dodaju se na kraj lanca i sprječavaju daljnju polimerizaciju.

## 4. Prevođenje polisiloksana u gotove proizvode

Silikonski polimeri mogu se kombinirati s drugim sastojcima, kao što su punila, umreživači, katalizatori i pigmenti kako bi se stvorili različiti materijali koji zadovoljavaju specifične zahtjeve proizvodnje i primjene. Nastaju različiti oblici silikona: silikonske tekućine, ulja, gume/elastomeri, smole i gelovi.

## 2.3 Nomenklatura silikona

Nomenklatura silikona se bazira na skupinama koje su prisutne u molekuli. Za pojednostavljeni prikaz kompliciranih silikonskih jedinica koriste se slova: M, D, T i Q, a ona prikazuju broj atoma kisika vezanih na atom silicija. Te jedinice se mogu kombinirati jedna s drugom u istoj molekuli (**Slika 5.**). [1]



**Slika 5.** Silikonske jedinice i oznake koje su karakteristične za pojedinu strukturu [[https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6415\\_EN.pdf](https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6415_EN.pdf)]

To su:

„M“ - monofunkcionalne jedinice (jedan atom kisika vezan na atom silicija). Slovo M obično predstavlja kraj lanca.[1] Ove jedinice stavljaju se na kraj lanca kako bi se spriječila daljnja polimerizacija. [4]

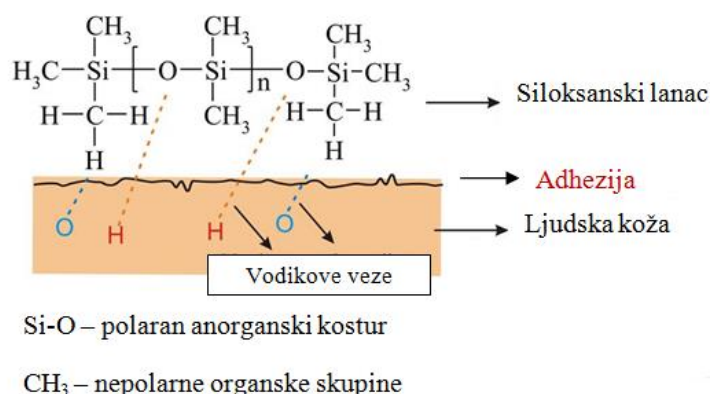
„D“ –difunkcionalne jedinice. Slovom D su obično prikazane glavne jedinice  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  u polidimetilsiloksanima i ono označava da su dva atoma kisika vezana na atom silicija, te da se ova jedinica može proširiti u polimer u dva smjera. [1] Ova jedinica tvori kostur oligomera, linearnih polimernih lanaca ili cikličkih spojeva. [4]

„T“ – trifunkcionalne jedinice (tri atoma kisika su vezana na atom silicija) i „Q“ – tetrafunkcionalne jedinice (četiri atoma kisika vezana na atom silicija) koje predstavljaju razgranate i prostorno umrežene molekule. [4]

## 2.4 Fizikalna i kemijska svojstva silikona

Kemijska struktura povezana je s karakterističnim obilježjima siloksana i polisiloksana, koja određuju korisna i jedinstvena svojstva. [4] Prisutnost različitih organskih skupina vezanih na siloksanski kostur daje silikonima kombinaciju izvanredne raznolikosti i jedinstvenih svojstava. Ova svojstva ovise o molekularnoj masi, duljini lanca, strukturi, te o vrsti prisutnih organskih skupina. [1] Zbog osjetljivosti na kemijske modifikacije, sposobnosti stvaranja kratkih, dugih ili složenih polimernih čestica, silikoni su pronašli primjenu u mnogim područjima ljudskog života. Razlikuju se po veličini čestica, molekularnoj masi, obliku i kemijskim skupinama. To određuje različita fizikalno-kemijska svojstva koja izravno utječu na sigurnost ili rizik njihove uporabe. [4] Silikoni imaju jedinstvenu kombinaciju anorganskog kostura (sličan silikatima), koji ima visoku površinsku energiju i bočnih metilnih skupina, koje imaju vrlo nisku površinsku energiju. Specifične karakteristike siloksana koji određuju njihova korisna svojstva uključuju jake Si-C i Si-O veze, slobodnu rotaciju lanca i djelomično ionsku prirodu siloksanske veze.

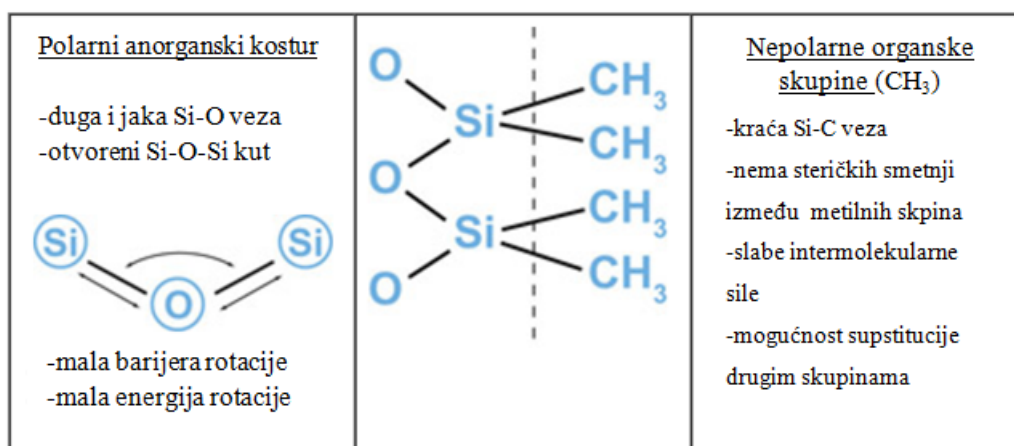
Siloksani pokazuju amfifilni karakter (**Slika 6.**). S jedne strane, postoji anorganski lanac s jakim polarnim Si-O vezama, a s druge strane nepolarne organske skupine vezane na atom silicija. [3] Amfifilna priroda upravo igra bitnu ulogu u jedinstvenim svojstvima silikona. Primjer može biti sposobnost stvaranja vodikovih veza s ljudskom kožom, dovodenjem u vezu anorganskog dijela koji sadrži kisikove atome (Si-O), koji djeluju kao akceptori vodika ili organski dio (CH<sub>3</sub>) koji predstavljaju vodikove donore. Ova značajka određuje fenomen adhezije između siloksanskog elastomera i ljudske kože. [4]



**Slika 6.** Sposobnost stvaranja vodikovih veza s ljudskom kožom kao rezultat amfifilne prirode siloksana i adhezija silikonskog elastomera na kožu

[<http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fphar.2016.00132/full>]

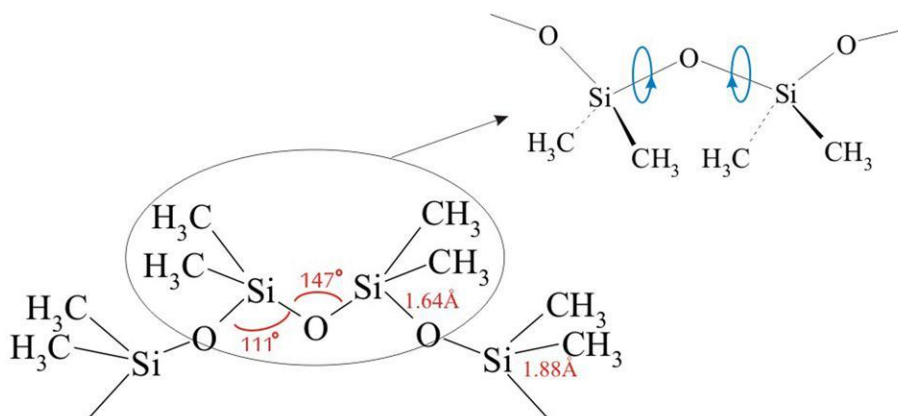
Si-O veze su jako polarizirane, no nepolarne metilne skupine zaklanjaju polarni anorganski kostur (**Slika 7.**). Dakle, silikonski polimeri imaju nisku površinsku napetost unatoč vrlo polarnom anorganskom kosturu. Polidimetilsiloksani imaju najnižu površinsku napetost (u rasponu od 20 do 25 mN/m) i sposobni su za vlaženje većine površina. S metilnim grupama, koje se okreću prema van, nastaju vrlo hidrofobni filmovi. Silikoni imaju kritičnu površinsku napetost vlaženja koja je viša od vlastite površinske napetosti. Dakle, silikoni su sposobni sami sebe vlažiti. [3]



**Slika 7.** Silikoni kao kombinacija polarnog anorganskog kostura i nepolarnih organskih skupina [<http://www.dowcorning.com/content/discover/discoverchem/properties.aspx>]

Posebno je značajna i neuobičajena statična fleksibilnost siloksanskog lanca, koja se očituje u velikom broju dostupnih konformacija, kao i dinamična fleksibilnost povezana s lakoćom brzih konformacijskih promjena. Izvanredna fleksibilnost polisiloksanskog lanca proizlazi iz relativno dugih Si-O (oko 1,64 Å) i Si-C veza (oko 1,88 Å), te nedostatka supstituenata na svakom drugom atomu lanca. Fleksibilnost lanca olakšava rotaciju oko kemijskih veza (**Slika 8.**). [4] Zbog niskih barijera rotacije, većina siloksana je vrlo fleksibilna (npr. energija rotacije oko CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> veze u polietilenu je 13,8 kJ/mol, ali samo 3,3 kJ/mol oko (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-O veze, što odgovara gotovo slobodnoj rotaciji). Sposobnost slobodne rotacije lanca omogućuje optimalnu orijentaciju, npr.alkilnih skupina na površini oligomera ili polimera.Nadalje, interakcija između lanaca je niska zbog niske kohezijske energije, a udaljenost između susjednih lanaca je znatno veća u silikonima nego u alkanima što također pridonosi velikoj fleksibilnosti silikona. [3]

Zbog velike fleksibilnosti lanca, energija aktivacije viskoznog protoka je vrlo niska, a viskoznost silikona manje ovisi o temperaturi u usporedbi s organskim polimerima. Silikoni su kemijski inertni zbog jake Si-O veze. To je osobito važno za sigurnost primjene siloksana i polisiloksana u izravnom dodiru s ljudskim organizmom. [4]



**Slika 8.** Primjer siloksanskog lanca

[<http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fphar.2016.00132/full>]

Slabe intermolekulske interakcije u silikonima imaju mnoge druge posljedice. Na primjer, temperatura staklastog prijelaza je vrlo niska (npr. 146 K za polidimetilsiloksan u usporedbi s 200 K za poliizobutilen, koji je analogni ugljikovodik). Zbog velikog slobodnog volumena, u usporedbi s ugljikovodicima, većina plinova ima visoku topivost i visoki difuzijski koeficijent u silikonima. To znači da su silikonima visoko propusni za kisik, dušik i vodenu paru. [3]

Prisutnost drugih skupina, kao što su fenilna, vinilna, alkilna ili trifluoropropilna, dovodi do mnogih jedinstvenih svojstava i omogućava raznoliku upotrebu silikona. Jedan opći nedostatak prisustva drugih organskih skupina duž okosnice lanca je smanjenje toplinske stabilnosti polimera. Ali takvim supstitucijama, mnoga druga svojstva mogu biti (uvelike) poboljšana (npr. mali postotak fenilnih skupina duž lanca smanjuje tendenciju kristalizacije i omogućava da polimer ostane fleksibilan čak i pri vrlo niskim temperaturama). Fenilne skupine povećavaju indeks loma. Trifluoropropilne skupine duž lanca mijenjaju parametar topljivosti polimera, što smanjuje bubrenje silikonskih elastomera u alkanskim i aromatskim otapalima. Silikonski kopolimeri se također mogu pripremiti kao surfaktanti, sa silikonom kao hidrofobnim dijelom. [3]



### Neka od karakterističnih svojstava su:

- Fleksibilnost pri niskim temperaturama
- Niska površinska napetost
- Odsutnost boje i mirisa
- Biokompatibilnost
- Hidrofobnost/ hidrofilnost
- Velika termička stabilnost
- Kemijska stabilnost i inertnost (velika energija Si-O veze; ~ 445 kJ/mol)
- Otpornost na kemikalije (na njih utječu koncentrirana sumporna i fluorovodična kiselina), oksidaciju i vremenske utjecaje
- Ne provode električnu struju
- Ne miješaju se s većinom organskih otapala (otapaju se u alifatskim ugljikovodicima)
- Temperatura ima mali utjecaj na fizikalna svojstva (npr. viskoznost)

## 2.5 Oblici silikona

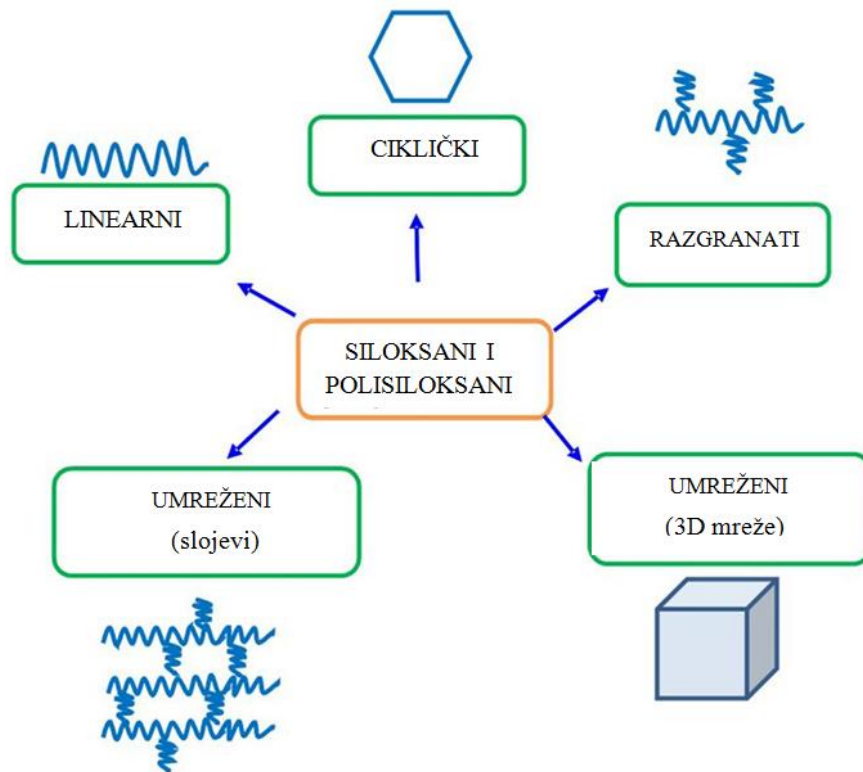
Svaki silikon je jedinstvena kombinacija molekularne težine, strukture i funkcionalnosti. Mijenjanjem duljine polisiloksanskog lanca, supstituiranjem organskih skupina, te dodatkom različitih primjesa, mogu se promijeniti njihova svojstva i ponašanje. Mijenjanjem tih varijabli dobivaju se razni oblici silikona, različitih svojstava koji su pogodni za razne primjene. Njihov fizički oblik i upotreba ovise o njihovoj strukturi. [1]

Siloksanske molekule mogu biti linearne, cikličke, razgranate ili umrežene (**Slika 9**). Karakteristike ovih glavnih struktura prikazane su u **Tablici 1**. [4]

**Tablica 1.** Karakteristike osnovnih struktura silikona

	Struktura	Karakteristike
1.	Linearni	hlapljive i nehlapljive tekućine; ulja, paste i masti
2.	Ciklički	hlapljive tekućine (npr. ciklometikoni u kremama)
3.	Razgranati	smole i gume
4.	Umreženi (slojevi)	smole, gume, elastomeri
5.	Umreženi (3D mreža)	smole koje se lako transformiraju u 3D mreže

Silikoni se javljaju u mnogim oblicima - od silikonskih tekućina, silikonskih smola, gelova, masti i pasta, do krute plastike i fleksibilne silikonske gume. Iz ove osnovne podjele silikonskih materijala nastaje tisuće jedinstvenih silikonskih proizvoda. [1]



**Slika 9.** Pet osnovnih struktura silikona

[<http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fphar.2016.00132/full>]

### 2.5.1 Silikonske tekućine

Dvije su osnovne strukture silikonskih tekućina:

- linearni polidimetilsiloksani (PDMS)
- ciklički hlapljivi metilsiloksani (VMS)

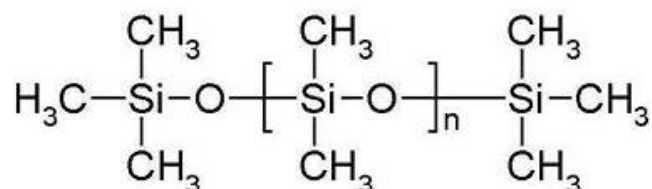
Niska površinska napetost silikonskih tekućina daje im jedinstvena površinska svojstva. Koriste se kao sredstva za podmazivanje u lakovima (mješavina voska i silikonske tekućine otopljene u organskom otapalu), bojama, te za tkanine, papir i kožu. Također se koriste kao sredstva za suzbijanje pjenjenja detergenata u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Imaju nisku entalpiju isparavanja i daju glatki, svilenkasti osjećaj, te su privlačni kao osnova za proizvode za osobnu njegu kao što su antiperspiranti i losioni za njegu kože, kreme, itd.

### 2.5.1.1 Linerani polidimetilsiloksani (PDMS)

Lanci PDMS tekućina mogu imati od 2 do 1000 atoma silicija (**Slika 10.**). Silikoni s kratkim lancima su tekućine koje u usporedbi s ugljikovodicima imaju više ili manje konstantnu viskoznost u širokom rasponu temperature (200 do 450 K). Duži lanci imaju veći stupanj polimerizacije i veću molekulsku masu. Zbog velike molekulske mase imaju veću viskoznost.

Svojstva :

- Bistre, bezbojne tekućine bez mirisa
- Imaju malu površinsku napetost
- Inertni su
- Netopivi su u vodi, dok se dobro otapaju u ugljikovodicima [1]

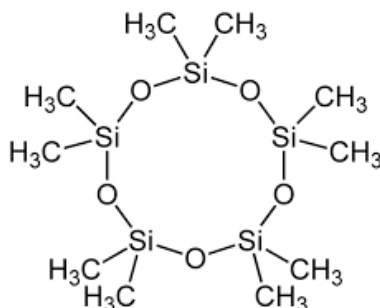


**Slika 10.** Linearni polidimetilsiloksani

[<https://www.wacker.com/cms/en/products/product/product.jsp?product=13343>]

### 2.5.1.2 Ciklički hlapljivi metilsiloksani (VMS)

Metilirani ciklosiloksani kategorizirani su kao hlapljivi ciklički metilsiloksani (**Slika 11.**). U kozmetičkoj industriji poznati su kao ciklometikoni. Razlikuju se po broju siloksanskih jedinica u prstenu. Imaju nisku viskoznost i nereaktivni su. Nastaju tijekom proizvodnje linearnih polisiloksana. [1]



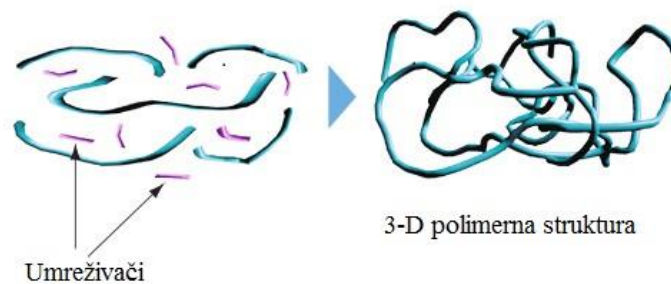
**Slika 11.** Ciklički metilsiloksani (ciklometikoni)

[<https://www.gasdetection.com/interscan-in-the-news/magazine-articles/good-news-regarding-siloxane-d5-care/>]

## 2.5.2 Silikonske gume/elastomeri

Silikonski elastomeri su umrežene linearne silikonske tekućine ili gume s trodimenzionalnom strukturom (**Slika 12.**). Imaju elastična svojstva. Nemaju točno definiranu molekulsku masu i njihova fizikalna svojstva određena su stupnjem polimerizacije. Sadrže punila i umreživače (npr. SiO<sub>2</sub>, kvarc, metalni oksidi).[1]

Silikonski polimer + punilo + umreživač = ELASTOMER



**Slika 12.** Trodimenzionalna struktura silikonskih elastomera

[<http://www.dowcorning.com/content/discover/discovertoolbox/forms-rubber-structure.aspx>]

Svojstva:

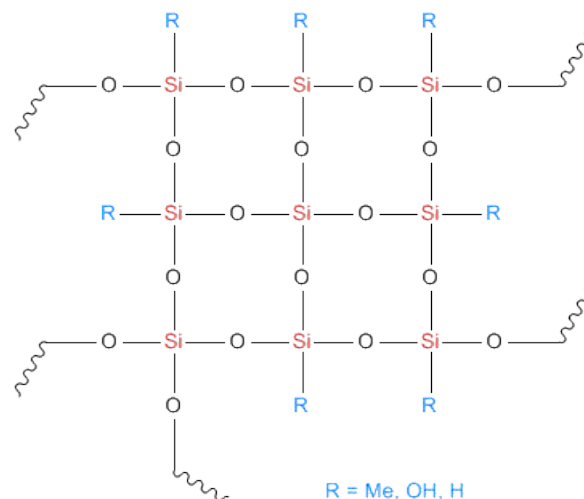
- biokompatibilnost s ljudskim tkivom (otporni na rast bakterija, mrlje i koroziju)
- bez mirisa i okusa
- izvrsna termička stabilnost (od -60 do +180 °C)
- izvrsna mehanička svojstva
- visoka otpornost na rastezanje
- visoka toplinska vodljivost
- izvrsna fleksibilnost (temperatura ne utječe na fleksibilnost)
- dobra električna izolacijska svojstva
- otpornost na: UV zračenje, vremenske utjecaje, širok raspon tekućina i kemikalija.

Primjena:

Izrada brtvila i ljepila (kitovi za ispune i lijepljenje), izrada kalupa za repliciranje umjetničkih predmeta, kalupa za pečenje kolača, izrada medicinskih cjevčica (transfuzijske i infuzijske cijevi, kateteri, srčani zalisci, kontaktne leće), proizvodnja i pakiranje hrane, izrada tipkovnica, zaštitne opreme i maski, sportske opreme i igračka itd. [1]

### 2.5.3 Silikonske smole

Klasificiraju se kao organopolisiloksani i imaju kompleksnu strukturu s kompleksnim svojstvima (**Slika 13.**). Predstavljaju nepravilnu trodimenzionalnu mrežu koju čine razgranati polisiloksanski lanci (sastoje se od trifunkcionalnih i tetrafunkcionalnih jedinica). Zahvaljujući visokoj energiji Si-O veze, različiti organopolisiloksani su vrlo stabilni. Organski supstituenti vezani na atom silicija, te omjer razgranatih i lineranih siloksana dodatno određuju važna makroskopska svojstva. Silikonske smole su otporne na visoke temperature, vremenske utjecaje, UV zračenje i neke kemikalije. Mogu se kombinirati s organskim polimerima, čime se poboljšavaju njihova svojstva (npr. toplinsku stabilnost i otpornost na vremenske utjecaje). Silikonske smole su stabilne do 350 °C, a kada se kombiniraju s prikladnim punilima i pigmentima čak i do 650 °C. Otporne su na oksidaciju i vodu, dok su istodobno propusne za paru. Imaju izvanredna mehanička svojstva, čime je osigurana izdržljivost, održivost i ekonomičnost konačnog proizvoda. [6]



**Slika 13.** Struktura silikonske smole

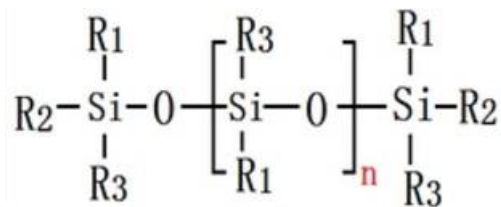
[[http://www.powerchemcorp.com/silicone\\_resin/silicone\\_resin.html](http://www.powerchemcorp.com/silicone_resin/silicone_resin.html)]

Prvenstveno se koriste kao hidrofobna sredstva za zaštitu zgrada, veziva za boje i žbuke, silikonske smole u izgradnji fasada, te u industrijskim premazima. U industrijskim premazima, silikonske smole djeluju kao veziva kod toplinskih premaza, te kao modifikatori alkidnih, epoksi, poliesternih i akrilnih boja. Silikonske smole se također koriste u brojnim drugim industrijama: u proizvodnji plastike, veziva za organska punila, u cijevi žarulja ili kao premazi otpornika i kondenzatora. [6]

U proizvodnji kompozitnih materijala koriste se kao veziva za tkanine ili tekstilne mreže. Silikonske smole se također koriste za impregniranje električnih strojeva. [6]

#### 2.5.4 Silikonska ulja

Silikonska ulja su glavnom polidimetilsiloksani i polimetilfenilsiloksani. Imaju lančastu strukturu sa zatvorenim krajnjim skupinama. Njihovu strukturu prikazuje **Slika 14**. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> i R<sub>3</sub> skupine mogu biti istovrsne ili raznovrsne organske skupine kao što su metilne, etilne, fenilne, vinilne, metoksi, etoksi skupine ili vodik. Te različite skupine rezultiraju različitim vrstama silikonskih ulja. Dobivaju se hidrolizom organskog silikona s monofunkcionalnim ili difunkcionalnim jedinicama pri čemu nastaju odgovarajući monofunkcionalni i difunkcionalni silanoli koji dalje međusobno reagiraju u kiselim uvjetima. [5]



**Slika 14.** Struktura silikonskog ulja

[[http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB7696471.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7696471.htm)]

Svojstva:

- bezbojne, uljaste, viskozne tekućine (temperatura ima mali utjecaj na viskoznost)
- visoka termička stabilnost (ne raspadaju se na višim temperaturama)
- otpornost na vodu, koroziju, kemikalije
- dobra kompatibilnost s mineralnim uljima
- električni izolatori
- niska površinska napetost
- netoksičnost
- visoka kompresibilnost

Primjena:

Zbog termičke stabilnosti i male hlapljivosti, silikonska ulja se koriste kao fluidi za prijenos topline. Koriste se kao sredstva protiv pjenjenja, izolacijska ulja, sredstva za poliranje, materijali za prigušivanje vibracija, itd. Površini daju sjaj i glatkoću.

Koriste se u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Kao pomoćni sastojci nalaze se u gotovo svim kozmetičkim proizvodima, te u proizvodima za osobnu higijenu i njegu: u kremama za njegu lica i tijela, šamponima, maskama, regeneratorima, dekorativnoj kozmetici (puderi, rumenila, ruževi, sjenila itd.), proizvodima za sunčanje.[1]

### **2.5.5 Silikonski gelovi**

Silikonski gelovi su „lagano“ umrežene silikonske tekućine. Baziraju se na polidimetilsiloksanima. Kao i silikonski elastomeri, imaju trodimenzionalnu strukturu, no manje reaktivnih mjesta i veću molekulsku masu, te su zbog toga više isprepleteni. Ne sadrže punila.

Koriste se u elektronici kao izolacijski materijali za zaštitu elektroničkih sklopova. Također se koriste u kozmetičkoj industriji u proizvodima za osobnu njegu i higijenu. Povećavaju viskoznost i omogućavaju dobro razmazivanje proizvoda. Oni povećavaju stabilnost suspenzija. Pružaju glatkoću i svilenkasti osjećaj na koži i kosi. Silikoni su pomoćni sastojci u gotovo svim kozmetičkim proizvodima i nalaze se gotovo svugdje: u kremama za njegu lica i tijela, šamponima, maskama, regeneratorima, dekorativnoj kozmetici (puderi, rumenila, ruževi, sjenila itd.), proizvodima za sunčanje. Također, koriste se kao punjenja za implantate koji se koriste u estetskoj kirurgiji. Koriste se i za prevenciju ožiljaka kod svježih zaraslih rana u obliku gela i silikonskih flastera. Klinički je testirano i dokazano da izravnavaju i omekšavaju ožiljke, koji su posljedica ozljeda, opekline, akni i kirurških zahvata. [1]

### **2.6 Hidrofilno modificirani silikoni**

Hidrofilni materijali često su karakterizirani njihovim afinitetom za vodu, no općenito se mogu opisati i njihovom interakcijom s polarnim i nepolarnim tvarima. Hidrofilni materijali imaju više termodinamički povoljnih interakcija s vodom i drugim polarnim otapalima (npr. etanol) nego s uljnim i nepolarnim otapalima (npr. cikloheksan). Molekularne strukture koje ih čine sposobnima za vezanje vodika primarni su doprinos topljivosti hidrofilnih materijala u vodi i polarnim otapalima. Hidrofilnost je važna za postizanje željenog učinka u mnogim primjenama. [7]

Silikoni se primjenjuju u tisućama proizvoda i granama današnje industrije zahvaljujući njihovim jedinstvenim svojstvima. No, zbog nekih nedostataka kao što su: slaba reaktivnost, niska kompatibilnost s H<sub>2</sub>O i niska topljivost u polarnim i nepolarnim otapalima, nisu pogodni za neke primjene. Ti nedostaci mogu se promijeniti modifikacijom polisiloksanskog lanca. Niz modificiranih organo-polisiloksana dobiven je supstitucijom metilnih skupina nekim drugim organskim, hidrofilnijim skupinama u PDMS lancu koje će silikonima dati hidrofilna svojstva. [1] Hidrofilni silikoni i siloksani se koriste kao surfaktanti i emulgatori. Oni se uglavnom sastoje od kostura dimetilsiloksana u kojem su neke od metilnih skupina zamijenjene s hidrofilnim skupinama. Na svojstva materijala utječe omjer silicija i hidrofilnih skupina. Što je broj hidrofilnih skupina veći, to je veća hidrofilnost. **Slika15.** prikazuje modificirani polisiloksanski lanac, u kojem su metilne skupine zamijenjene polieterskim skupinama. Organske skupine koje se dodaju mogu biti reaktivne i nereaktivne. Reaktivne skupine koje se dodaju mogu se vezati na tri načina [7]:

1. na kostur siloksanskog lanca
2. na oba kraja siloksanskog kostura
3. na jedan kraj siloksanskog kostura

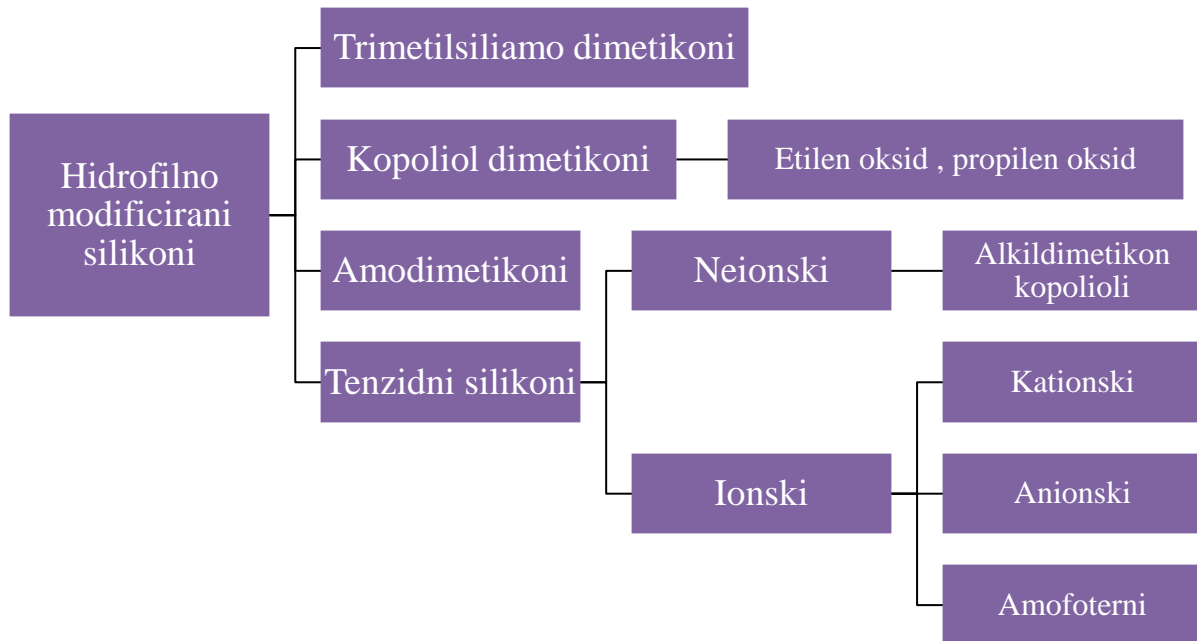


**Slika 15.** Modificirani polisiloksanski lanac u kojem su metilne skupine zamijenjene polieterskim skupinama

[<http://www.dowcorning.com/content/discover/discoverchem/si-stabilizers.aspx> ]

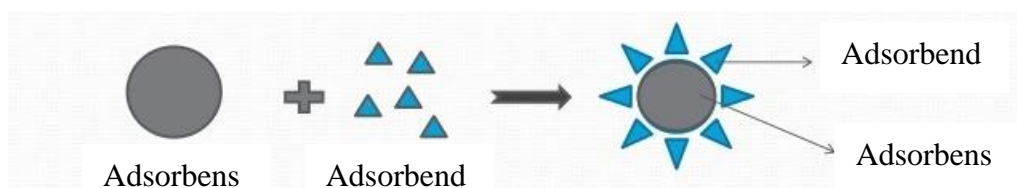


Podjela hidroforno modificiranih silikona [8] :



## 2.7 Adsorpcija

Adsorpcija je proces u kojem se, na graničnoj površini između čvrste i tekuće faze ili plinovite i tekuće faze, nakuplja neka tvar iz plinovite ili tekuće faze, kao posljedica djelovanja privlačnih sila između čvrste površine i molekula u otopini, odnosno u plinu (**Slika 16.**). Čvrstu tvar na čijoj se površini odvija adsorpcija nazivamo ADSORBENS, a tvar koja se adsorbira ADSORBEND (ili adsorptiv). [9]

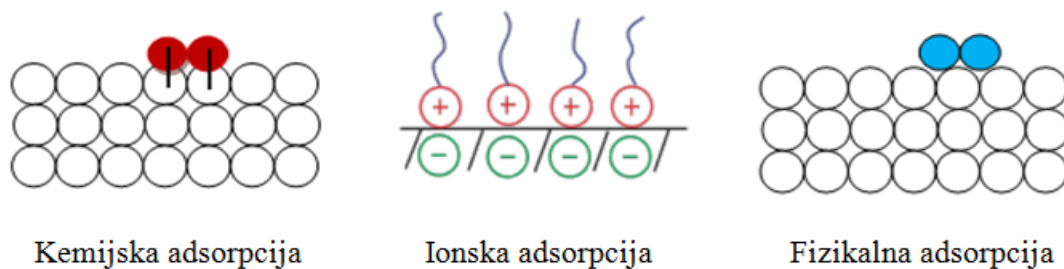


**Slika 16.** Mehanizam adsorpcije

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o specifičnim svojstvima površine adsorbensa, svojstvima molekula koje se adsorbiraju, koncentraciji otopine (odnosno tlaku plina) i o temperaturi. Kao adsorbensi se koriste tvari, koje imaju veliku aktivnu površinu (npr. aktivni ugljen, silikagel, zeoliti i sl.). [9]

Postoji više vrsta adsorpcije (**Slika 17.**) , ovisno o privlačnim silama kojima se adsorbend veže na adsorbens [9] :

- **KEMIJSKA ADSORPCIJA** (kemisorpcija): molekule se kovalentnim vezama vežu na površinu adsorbensa
- **IONSKA ADSORPCIJA**: između adsorbensa i adsorbenda nastaje ionska veza.
- **FIZIKALNA ADSORPCIJA** (fizisorpcija): djelovanje London-Van derWaalsovih sila.

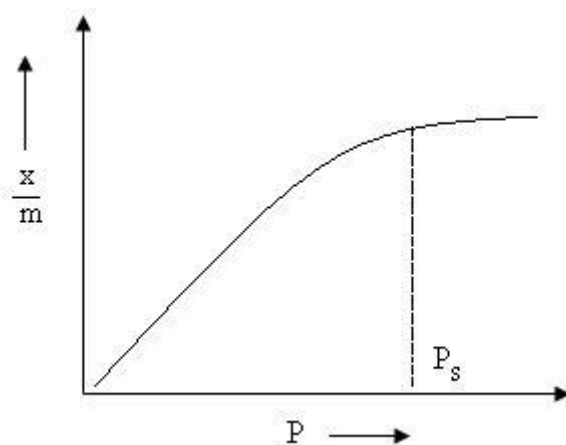


**Slika 17.** Shematski prikaz različitih adsorpcijskih procesa

[<http://nptel.ac.in/courses/103103026/module1/lec2/2.html>]

### Adsorpcijske izoterme

Rezultati mjerenja ravnoteže adsorpcijskih procesa obično se prikazuju kao ovisnost ravnotežne koncentracije adsorbirane tvari ( $x$ ) po jedinici mase adsorbensa ( $m$ ) pri konstantnoj temperaturi. Navedeni prikaz, grafički ili u obliku jednadžbe, naziva se adsorpcijska izoterma. [9] Iz grafa prikazanog na **slici 18.** se može predvidjeti da nakon zasićenja tlaka ( $P_s$ ) više ne dolazi do adsorpcije. To se može objasniti činjenicom da na površini adsorbensa postoji ograničen broj slobodnih mjesta (šupljina). Pri visokom tlaku, adsorpcija je neovisna o tlaku jer su sva mjesta zauzeta i daljnjim povećanjem tlaka nema nikakvih promjena u adsorpcijskom procesu. [10]

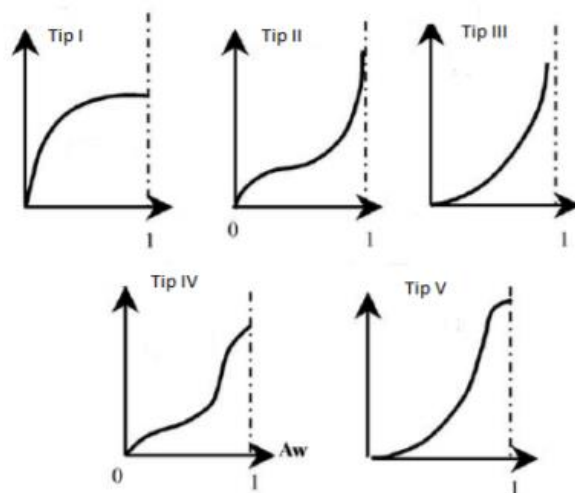


**Slika 18.** Osnovna adsorpcijska izoterma

[<http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1>]

Postoji više vrsta izoterma (**Slika 19.**), a među najpoznatijima su:

- Langmuirova izoterma
- Freundlichova izoterma
- B.E.T. (Brunauer, Emmet i Teller) izoterma



**Slika 19.** Vrste adsorpcijskih izoterma

[<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920408302800044>]

Tip I opisuje jednoslojnu adsorpciju i naziva se Langmuirova adsorpcijska izoterma. Tipovi II-V opisuju složenije i višeslojne procese.

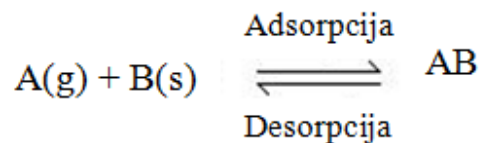
## Langmuirova adsorpcijska izoterma (Irving Langmuir, 1916. godine)

Langmuirova adsorpcijska izoterma je najčešće korištena izoterma. Koristi se za opisivanje različitih adsorpcijskih mehanizama. Temelji se na različitim pretpostavkama od kojih je jedna dinamička ravnoteža između adsorbiranih plinovitih molekula i slobodnih plinovitih molekula.

Temelji se na sljedećim pretpostavkama [10]:

- sva adsorpcijska mjesta su ekvivalentna i sposobnost adsorbenta da se veže neovisna je o tome jesu li susjedna mjesta zauzeta ili ne
- adsorbirane molekule ne stupaju u interakciju
- svaki proces adsorpcije odvija se kroz isti mehanizam
- kod maksimalne adsorpcije formira se samo jedan sloj (monomolekularni sloj): molekule adsorbenda vežu se samo na slobodnu površinu adsorbensa

Pretpostavio je da se adsorpcija odvija kroz sljedeći mehanizam:



Koeficijenti brzina adsorpcije i desorpcije su  $k_a$  i  $k_d$ . A(g) je neadsorbirana plinovita molekula, B(s) je slobodna metalna površina i AB je adsorbirana plinska molekula. Brzina adsorpcije je proporcionalna tlaku neadsorbirane molekule, A(g), i broj dostupnih mjesta na površini je  $N(1-\theta)$ , gdje je N ukupni broj mjesta [11]:

$$\text{brzina adsorpcije} = k_a p_a N(1-\theta)$$

Brzina desorpcije proporcionalna je količini adsorbiranog plina:

$$\text{brzina desorpcije} = k_d N\theta$$

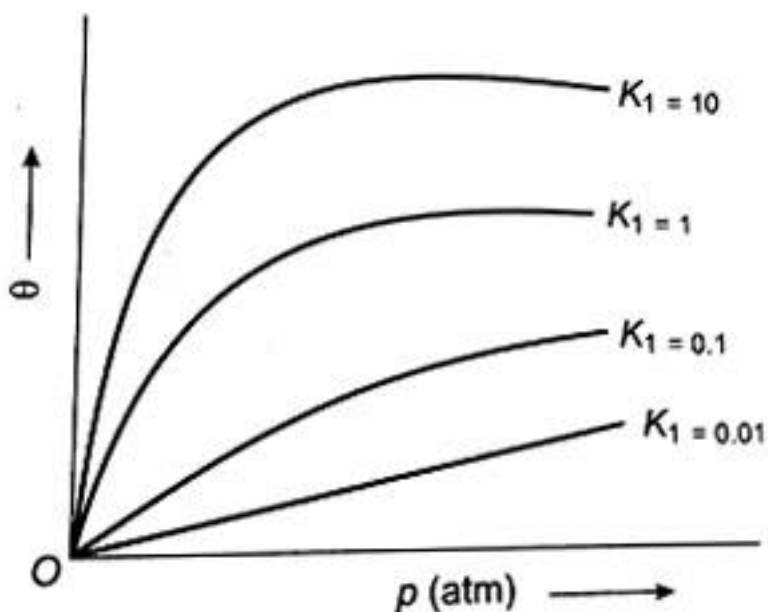
Na temelju svoje teorije dao je Langmuirovu jednadžbu koja prikazuje odnos između broja aktivnih mjesta na površini i tlaka. U stanju ravnoteže brzine su ekvivalentne.

$$\theta = \frac{Kp_a}{1 + Kp_a}$$

- $\theta$  predstavlja prekrivenost prvog sloja, odnosno broj aktivnih mjesta na površini
- $p$  predstavlja tlak
- $K$  je ravnotežna konstanta za raspodjelu adsorbenda između površine i plinske faze

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

Na **slici 20.** su prikazani različiti oblici izoterme za različite vrijednosti  $K$ . Što je veća vrijednost  $K$ , to je veći afinitet plina za čvrstu površinu. Prekrivenost ( $\theta$ ) se povećava sa tlakom i može dostići maksimum, što odgovara nastanku jednog sloja, ako su  $K$  ili tlak veliki. [11]



**Slika 20.** Oblik Langmuirove adsorpcijske izoterme za različite vrijednosti konstante  $K$

[<https://www.embibe.com/learn/chemistry/concept-langmuir-adsorption-isotherm-monolayered-6819>]

Ograničenje Langmuirove jednadžbe je da vrijedi samo za niski tlak ( $Kp \ll 1$ ). Pri nižem tlaku  $Kp_a$  je mali i faktor  $(1 + Kp_a)$  u nazivniku se može zanemariti. [10] Langmuirova jednadžba tada ima oblik:

$$\theta = Kp_a$$

Pri visokom tlaku  $Kp_a$  je velik i faktor  $(1 + Kp_a)$  je jednak  $Kp_a$ . Langmuirova jednadžba tada ima oblik [10]:

$$\theta = \frac{Kp_a}{Kp_a} = 1$$

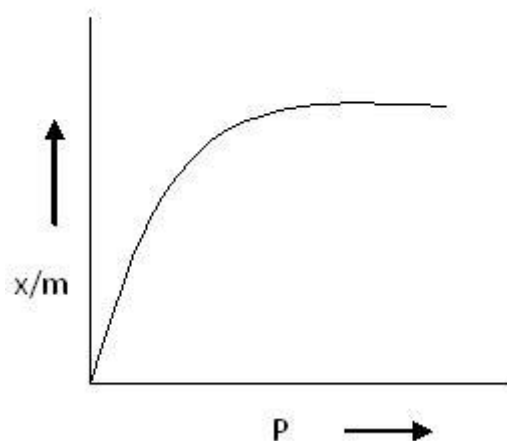
### Freundlichova adsorpcijska izoterma (1909. godine)

Freundlichova adsorpcijska izoterma opisuje adsorpciju u sustavima s vrlo heterogenom površinom. Pretpostavio je da kod adsorpcije ne mora nužno nastati monomolekularni sloj, nego je moguć i nastanak višemolekularnog sloja adsorbiranih čestica, te da postoji interakcija među adsorbiranim molekulama pri čemu energija adsorpcije ovisi o stupnju prekrivenosti površine adsorbensa adsorbendom.[10]

$$\frac{x}{m} = kP^{\frac{1}{n}}$$

- $x/m$  = adsorpcija po gramu adsorbensa
- $p$  = tlak
- $k$  i  $n$  su konstante čije vrijednosti ovise o adsorbensu i plinu na određenoj temperaturi

Iako Freundlichova izoterma pravilno uspostavlja odnos adsorpcije pri nižim vrijednostima tlaka, on nije uspio predvidjeti vrijednost adsorpcije pri višem tlaku. Kao što se vidi na **slici 21.**, vrijednost  $x/m$  povećava se s porastom tlaka ( $p$ ). [10]



**Slika 21.** Freundlichova adsorpcijska izoterma

[<http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1>]

Linearizacijom Freundlichove jednadžbe dobije se oblik:

$$\frac{\log(x)}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log p$$

Slaganje mehanizma adsorpcije s pretpostavkama Freundlichovog modela očituje se kroz veličinu Freundlichove konstante koja ukazuje na relativni adsorpcijski kapacitet adsorbensa, te vrijednosti  $1/n$  koja je pokazatelj jačine adsorpcije. Ukoliko je vrijednost  $1/n$  manja od jedan, adsorpcijski proces je velikog intenziteta. [10]

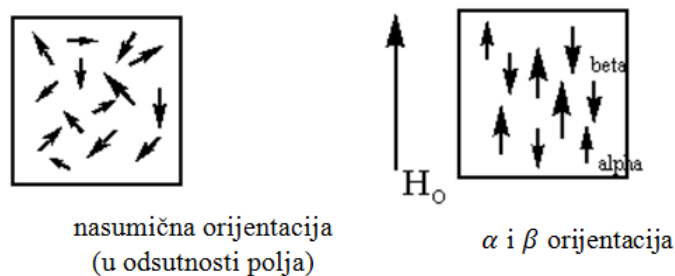
## 2.8 Metode

### 2.8.1 Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) je spektroskopska analitička tehnika koja se koristi za određivanje strukture organskih i anorganskih spojeva, te određivanje sadržaja i čistoće uzorka. Pomoću NMR-a se mogu kvantitativno analizirati smjese koje sadrže poznate spojeve. Za nepoznate spojeve, NMR se može upotrijebiti za uspoređivanje sa spektralnim knjižicama ili izravno zaključivanje osnovne strukture. Nakon što je poznata osnovna struktura, NMR se može koristiti za određivanje molekularne konformacije u otopini, te za proučavanje fizikalnih svojstava na molekularnoj razini kao što su konformacijska izmjena, promjene faze, topivost i difuzija. Kod ove metode vrši se kompletna analiza i interpretacija cijelog spektra. Za analizu je potrebna mala količina uzorka koji se pri tome ne oštećuje. [12]

Metoda se temelji na principu da mnoge jezgre posjeduju magnetski moment i njemu pridruženu kutnu količinu gibanja (angularni moment), te se ponašaju kao rotirajući štapićasti magneti. [14] Jezgre s neparnim atomskim brojem ili neparnim masenim brojem imaju nuklearni spin koji se može detektirati NMR spektrometrom. Nije svaki izotop magnetski. Primjerice,  $^{12}\text{C}$  nije magnetski i ne može se proučavati spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije. Neke jezgre imaju cjelobrojne vrijednosti spina ( $l = 1, 2, 3 \dots$ ), neke imaju polucjelobrojne vrijednosti spina ( $l = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$ ), a neke nemaju spin,  $l = 0$  (npr.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ , ...). Izotopi koji se najčešće koriste su:  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ , a koriste se još i:  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  i  $^{31}\text{P}$ , od kojih svi imaju spin:  $l = 1/2$ . [13]

Pozitivno nabijena jezgra vodika (proton) se uslijed rotacije ponaša kao mali magnet s magnetskim momentom ( $\mu$ ) uzduž osi vrtnje. U magnetnom polju  $B_0$  spin jezgre, odnosno vektor magnetnog momenta, orijentira se u  $2l+1$  mogućih energetske stanja. U najjednostavnijem slučaju protona, tj. jezgre vodika, spin je  $l=1/2$ , te se njegov vektor orijentira u dva moguća smjera: u smjeru polja ili nasuprot polja. Donja energetska razina ima vrijednost magnetnog kvantnog broja  $ml=1/2$ , a gornja  $ml=-1/2$ . U odsutnosti vanjskog polja, protonski magnetski moment ima nasumičnu orijentaciju (**Slika 22.**). Kada se na proton djeluje vanjskim magnetskim polje ( $B_0$ ), magnetski moment protona se usmjerava paralelno u odnosu na vanjsko polje ( $\alpha$  - spin, stabilan–niža energija) ili antiparalelno ( $\beta$ -spin, nestabilno - viša energija). [15]



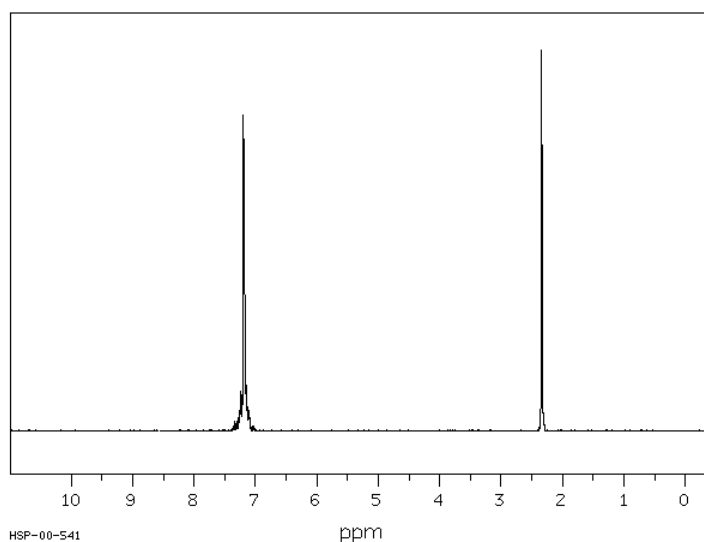
**Slika 22.** Orijentacije spinova u odsutnosti i prisutnosti polja

[[http://www.brynmawr.edu/chemistry/Chem/mnerzsto/The\\_Basics\\_Nuclear\\_Magnetic\\_Resonance%20\\_Spectroscopy\\_2.htm](http://www.brynmawr.edu/chemistry/Chem/mnerzsto/The_Basics_Nuclear_Magnetic_Resonance%20_Spectroscopy_2.htm)]

Proton mora apsorbirati energiju da bi zauzeo antiparalelnu orijentaciju prema vanjskom polju. To se može postići kada se proton podvrgne djelovanju elektromagnetskog zračenja. U trenutku kada je energija potrebna za promjenu orijentacije izjednačena s energijom zračenja dolazi do apsorpcije i odašilje se NMR signal kao posljedica promjene orijentacije. Obzirom da su atomi vodika u organskoj molekuli identični (isti element), bilo bi za očekivati da svi protoni apsorbiraju na nekoj određenoj, ali istoj jačini polja. Tada bi se dobivao samo jedan signal, što ne bi bilo od velike koristi. Jačina polja pri kojoj dolazi do promjene orijentacije nije jednaka za sve protone u organskoj molekuli. To se može vidjeti na primjeru NMR spektra toluena (**Slika 23.**). [15]



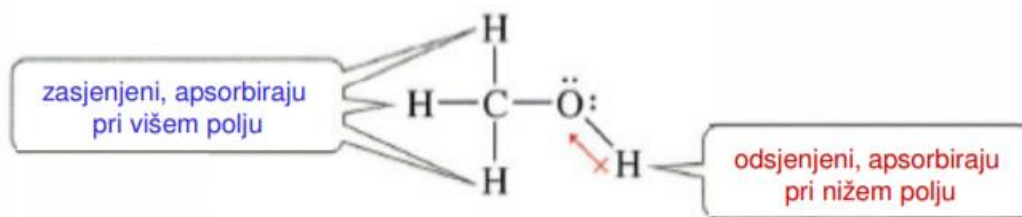
U spektru su vidljiva dva signala koja se razlikuju po intenzitetu i pozicijama. U toluenu postoje različite vrste protona, 5 aromatskih protona (benzenov prsten) i 3 alifatska protona (CH<sub>3</sub>-skupina), te se zbog toga javljaju dva signala. Broj protona nije jednak i intenzitet signala je različit. Da bi objasnili zašto različite vrste protona apsorbiraju na različitim jačinama polja, nužno je razlikovati efektivnu jačinu magnetskog polja od primijenjene jačine vanjskog magnetskog polja. Različite vrste protona različito osjećaju primijenjeno magnetsko polje. Ta efektivna jačina magnetskog polja za svaki proton ovisi ne samo o jačini primijenjenog polja već i o elektronskoj gustoći na protonu, koja ovisi o susjednim protonima. Pojedine vrste protona zahtijevaju različitu primijenjenu jačinu magnetskog polja da bi se javila ista efektivna jačina polja na kojoj dolazi do apsorpcije. Svi protoni, bez obzira na vrstu, apsorbiraju na istoj efektivnoj jačini polja, ali na različitim vrijednostima primijenjenog vanjskog polja, ovisno o okolini protona. Kao posljedicu toga dobivamo spektar s više signala, čiji relativni položaj govori o okolini različitih protona. [17]



**Slika 23.** NMR spektar toluena

[[https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_108-88-3\\_1HNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_108-88-3_1HNMR.htm)]

Protoni su u različitom kemijskom okruženju različito zasjenjeni, pa se njihove rezonancije razlikuju. Oni koji su više zasjenjeni apsorbiraju pri višem polju, a oni koji su manje zasjenjeni apsorbiraju pri nižem polju. Npr. u molekuli metanola (**Slika 23.**) atom kisika koji je elektronegativniji odvlači elektrone iz hidroksilne skupine, te su zbog toga protoni iz metilne skupine više zasjenjeni nego hidroksilni proton. Hidroksilni proton zbog slabije zasjenjenosti apsorbira pri nižem (slabijem) polju, dok metilne skupine apsorbiraju pri višem (jačem) polju. [16]



**Slika 23.** Molekula metanola

[[https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/.../IS\\_NMR\\_spektroskopija\\_1\\_2013\\_2014.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/.../IS_NMR_spektroskopija_1_2013_2014.pdf)]

Nakon što se izlože magnetskom polju, protoni se sa svojim spinom usmjeravaju u smjeru ili suprotno od smjera primijenjenog magnetskog polja. U molekulama su protoni više ili manje zasjenjeni od utjecaja magnetskog polja, što ovisi o njihovom okruženju. [16]

Zbog toga apsorbiraju zračenje različite jakosti. NMR spektrometar varira jakost magnetskog polja i iscrtava graf (odnosno spektar) koji prikazuje ovisnost apsorpcije energije o jakosti magnetskog polja. [17]

### Kemijski pomak ( $\delta$ )

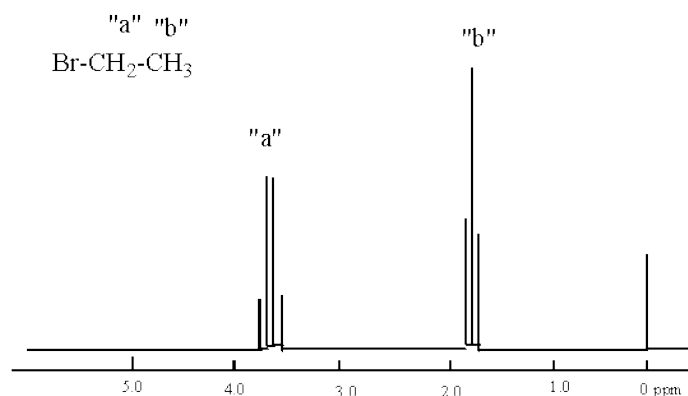
Kemijski pomak predstavlja položaj u NMR-spekttru pri kojem nastupa rezonancija pojedine jezgre, ovisno o njezinoj okolini (zasjenjenosti). Uvijek se definira u odnosu na neki standardni rezonancijski signal čiji se položaj označava nulom. Najčešće je to tetrametilsilan (TMS,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ). U molekuli tetrametilsilana metilne skupine bogate su elektronima i njihovi protoni su zasjenjeni (C je elektronegativniji od Si), te apsorbiraju pri višem polju u odnosu na većinu protona vezanih za ugljikov ili druge atome, pa se većina NMR signala javlja pri nižem polju (lijevo) u odnosu na signal TMS-a. [16]

Kemijski pomak pojedinog protona: udaljenost njegova signala od signala TMS-a. Izražava se u ppm (*parts per million*). [16] TMS daje osamljen i oštar signal (singlet), kod jačine polja pri kojoj se obično ne javljaju signali drugih protona. [17]

$$\text{kemijski pomak}(\delta) [\text{ppm}] = \frac{10^6 \times \text{pomak ulijevo od TMS-a (Hz)}}{\text{ukupna frekvencija spektrometra (Hz)}}$$

## Cijepanje signala: Spin-spin sprega

Na NMR spektru etil bromida (**Slika 24.**) mogu se uočiti dvije grupe signala, a ne dva signala na različitim frekvencijama, kako bi se očekivalo na osnovu formule  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ . Svaki od dva očekivana signala cijepa se u multiplete: triplet i kvartet. Ova je pojava posljedica međudjelovanja spinova i zove se spin-spin sprega. [14]



**Slika 24.** NMR spektar etil bromida

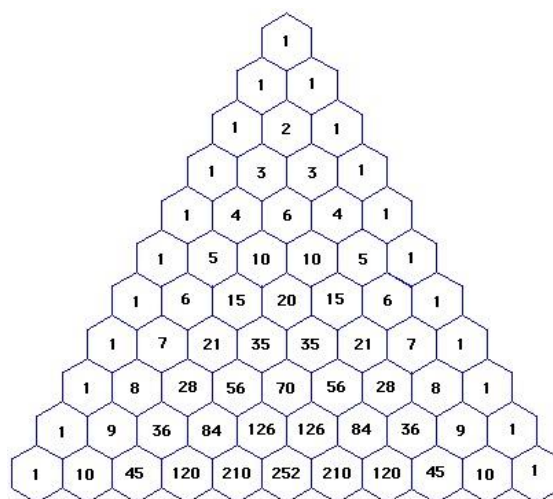
[<https://orgspectroscopyint.blogspot.hr/2014/05/ethyl-bromide-nmr.html>]

## Multiplet signala : pravilo n+1

Prema općem pravilu sprežanja multipletnost signala je ovisna o spinu i broju jezgara s kojima promatrana jezgra interreagira, te je jednaka:

$$2nl + 1 \quad (n \text{ je broj jezgri u sprezi})$$

Prema tome multiplet jezgre A ( $l = 1/2$ ) u sprezi s jezgrom B ( $l = 1/2$ ) bit će dublet, s dvije triplet, s tri kvartet, itd. Relativni odnos intenziteta proporcionalan je broju spinskih konfiguracija ili spinskih stanja jezgre u sprezi, te iznosi za dublet 1:1, za triplet 1: 2:1, za kvartet 1: 3 : 3 :1, itd. Koeficijenti se određuju prema numeričkim vrijednostima u Pascalovom trokutu (**Slika 25.**). Cijepanje signala magnetne rezonancije u multiplete posljedica je interakcije spina jezgre koju promatramo s drugim spinovima u okruženju: ako se sprežu s istovrsnim spinovima (npr.  $^1\text{H}$  s  $1\text{H}$ ) radi se o homonuklearnom sprežanju, a ako su različiti (npr.  $^1\text{H}$  s  $^{13}\text{C}$ ) o heteronuklearnom sprežanju. [14]



**Slika 25.** Pascalov trokut

[<https://algebarskistolac.wordpress.com/2013/02/01/pascalov-trokut-i-binomna-formula-drzavna-matura/>]

### **Konstanta sprege (J)**

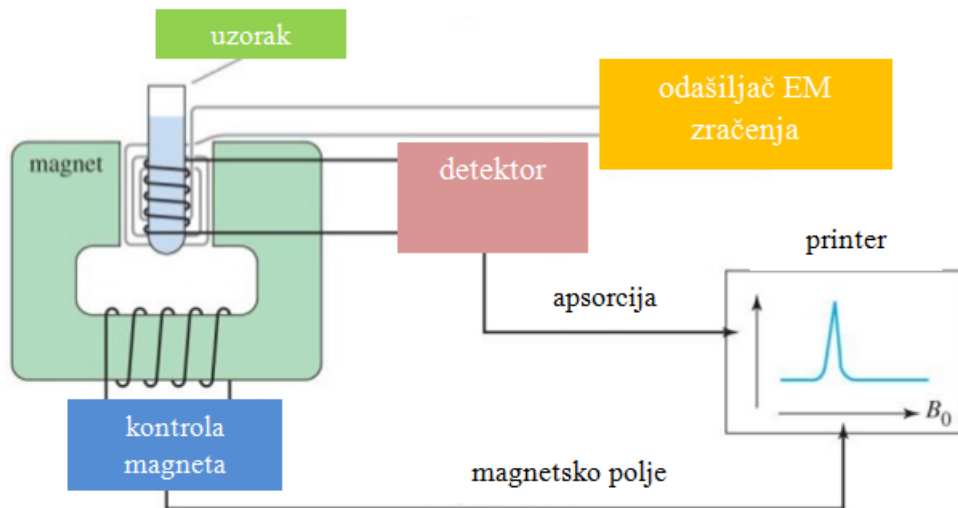
Pojam konstanta sprege (J) predstavlja razmak između vrpca u multipletu. J je mjera učinkovitostispin-spin cijepanja. [17] Vrijednost J se ne mijenja s promjenom osnovne frekvencije, odnosno jačine polja (za razliku od kemijskog pomaka), zato ako se snime NMR spektri nekog organskog polja pri raznim frekvencijama, razmak između multiplleta ostaje konstantan, dok se veličina kemijskog pomaka mijenja. [15]

Veličina za konstantu sprege izražava se u jedinicama Hz (1 hertz je  $s^{-1}$ ) i ovise o međusobnom odnosu struktura spregnutih protona. Što je vrijednost J veća, bolja je sprega. Sprega spinova daje dodatne informacije o strukturi, jer govori o okruženju jezgre koju promatramo. [14]

## NMR-spektrometar

NMR spektrometar (**Slika 26.**) se sastoji od četiri glavna dijela [16]:

1. magneta koji stvara magnetsko polje
2. odašiljača elektromagnetskog zračenja (RF-transmitter) koji emitira zračenje određene frekvencije
3. detektora: zajedničkim djelovanjem vanjskog magnetskog polja i radiozračenjajezgre prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje; nakon što se energija koju je primila jezgra izjednači s razlikom energija stanja spina, postignut je uvjet za nuklearnu magnetsku rezonanciju. Energija se apsorbira zakretanjem jezgre iz jednog stanja spina u drugo; apsorpciju i potom emisiju energije bilježi detektor
4. pisaača (recordera) koji iscrtava spektar (ovisnost apsorbirane energije o primijenjenom vanjskom polju)



**Slika 26.** Shematski prikaz NMR spektrometra

## 2.8.2 TOC (Total Organic Carbon)

TOC je kratica od Total Organic Carbon, a predstavlja ukupni organski ugljik. Definira se kao razlika između sadržaja ukupnog ugljika (TC, eng. *Total Carbon*) i ukupnog anorganskog ugljika (TIC, eng. *Total Inorganic Carbon*). Ukupni ugljik (TC) predstavlja i organske (TOC) i anorganske komponente (TIC) u uzorku (uključujući i elementarni ugljik). Ukupni anorganski ugljik (TIC) predstavlja ugljik sadržan u vodi (elementarni ugljik, atmosferski i otopljeni CO<sub>2</sub>, bikarbonati, karbonati). [18] Analiza ukupnog organskog ugljika je određivanje organskog ugljika u uzorku bez obzira na njegovo oksidacijsko stanje ili biorazgradivost. [21]

Metoda se temelji na izlaganju uzorka oksidirajućoj okolini, vrlo često pri visokim temperaturama. Potpunom oksidacijom ugljika, on prelazi u ugljikov(IV) oksid, CO<sub>2</sub>. Tako nastali CO<sub>2</sub> detektira se pomoću detektora.

Vrste TOC mjernih metoda:

- **Diferencijalna metoda**

Ukupni ugljik se može mjeriti izravno, izgaranjem uzorka. Ukupni anorganski ugljik se može mjeriti zakiseljavanjem uzorka. U diferencijalnoj metodi se mogu odrediti TC (ukupni ugljik) i IC (anorganski ugljik) zasebnim mjerenjem, a TOC (ukupni organski ugljik) se izračuna prema sljedećem izrazu:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

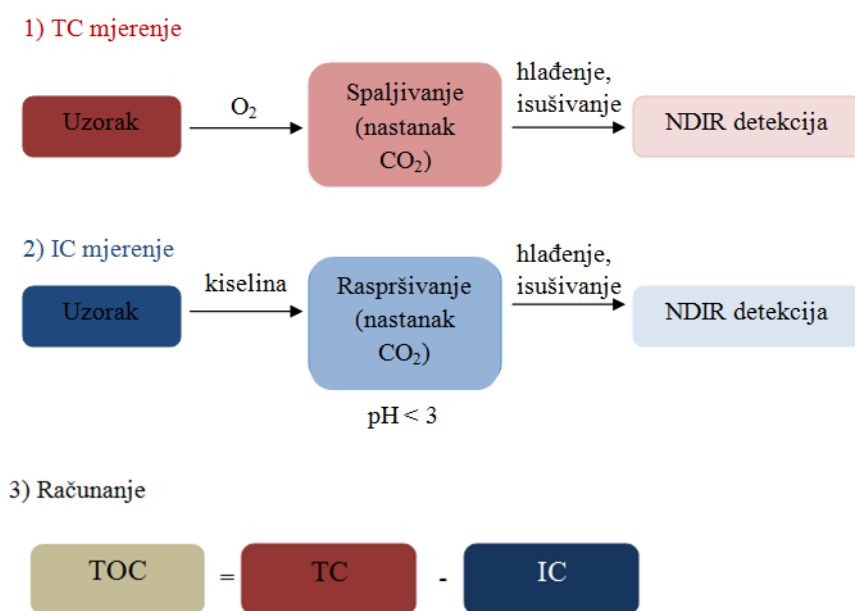
- **Izravna metoda**

U izravnoj metodi prvo se TIC uklanja iz uzorka pročišćavanjem zakiseljenog uzorka s pročišćenim plinom, a zatim se TOC može odrediti TC metodom mjerenja kao TC jednak TOC.

$$\text{TC} = \text{TOC}$$

**Slika 27.** je shematski dijagram koji prikazuje mjerenje TOC metodom katalitičke oksidacije sagorijevanja od 680 °C i NDIR metodom.[20]

- 1) Uzorak se unosi u peć za izgaranje koja je ispunjena kisikom. U peći se zagrijava do 680 °C uz katalizator (najčešće platina), pri čemu se razgrađuje i prelazi u ugljikov(IV) oksid, CO<sub>2</sub>. Nastali CO<sub>2</sub> se hladi i isušuje, a zatim detektira pomoću infracrvenog analizatora plina NDIR (*Non-Dispersive InfraRed*). Metoda katalitičke oksidacije sagorijevanja pri 680°C omogućava oksidaciju organskih spojeva koji se teško razgrađuju, uključujući netopljive i makromolekularne organske spojeve. Budući da se koristi jednostavno načelo oksidacije kroz zagrijavanje i izgaranje, nije potrebno koristiti dodatna oksidacijska sredstva, što povećava operativnost. Koncentracija TC (ukupnog ugljika) u uzorku dobiva se usporedbom s kalibracijskom krivuljom.
- 2) IC (anorganski ugljik) u uzorku se određuje raspršivanjem uzorka sa fosfornom kiselinom, pri čemu se iz karbonata i bikarbonata izdvaja CO<sub>2</sub>. Njegova koncentracija se detektira pomoću NDIR.
- 3) Koncentracija TOC se zatim izračunava oduzimanjem koncentracije IC od koncentracije TC. [20]



**Slika 27.** Mjerenje TOC metodom katalitičke oksidacije sagorijevanja od 680 °C i NDIR metodom

[<https://www.shimadzu.hr/680-%C2%B0c-combustion-catalytic-oxidation-method-measurement-principles>]

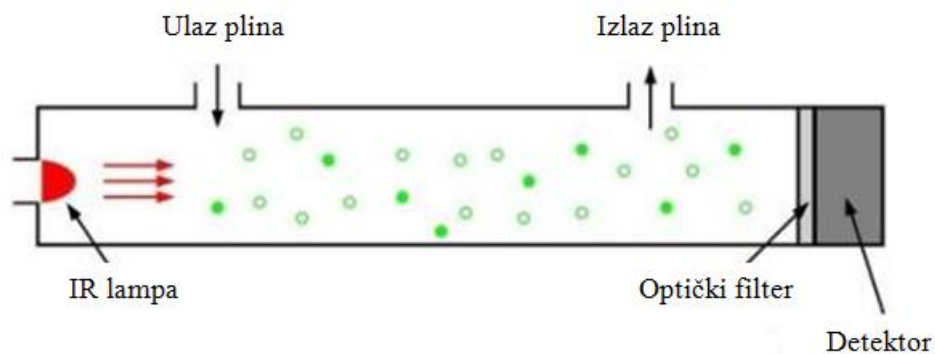
## Infracrveni analizatora plina, NDIR (*Non-Dispersive InfraRed*)

Najčešće korišteni detektor za mjerenje CO<sub>2</sub> je infracrveni analizator plina, NDIR. Shematski prikaz NDIR detektora prikazuje **Slika 28**.

NDIR detektor se sastoji od:

- 1) IR lampe
- 2) komore za ispitivanje plina
- 3) optičkog filtera
- 4) IR detektora

NDIR detektor radi na principu spektroskopije. IR lampa emitira snop IR svjetla koji sadrži široki spektar energije (~ 900 nm -100000 nm), a mjeri se pomoću IR detektora na drugom kraju komore. IR detektor mjeri infracrveno zračenje koje apsorbira CO<sub>2</sub> dok prolazi kroz IR apsorpcijsku ćeliju.



**Slika 28.** Shematski prikaz NDIR detektora

[<https://www.co2meter.com/blogs/news/6010192-how-does-an-ndir-co2-sensor-work>]

Kada se uzorak plina injektira u komoru za analizu, neki plinovi poput CO<sub>2</sub> (ima snažnu apsorpciju na 2300 cm<sup>-1</sup>), djeluju kao filter koji apsorbira specifičnu valnu duljinu unutar IR spektra. Ostali plinovi neće apsorbirati tu valnu duljinu. Preostala svjetlost udara u optički filter koji apsorbira svaku valnu duljinu, osim one koju apsorbira CO<sub>2</sub>. U NDIR detektoru, filter valnih duljina nalazi se neposredno prije IR detektora i dopušta prolazak valne duljine koju apsorbira CO<sub>2</sub>. Detektor mjeri koncentraciju te valne duljine nakon prolaska kroz uzorak. Tako je izmjerena razlika između količine svjetlosti koju zrači IR lampa i količine IR svjetla koje dođe do detektora. Razlika je razmjerna broju molekula CO<sub>2</sub> unutar cijevi. Kada u komori nema CO<sub>2</sub>, sva količina IR svjetla će doći do detektora.



Što je veća koncentracija CO<sub>2</sub> u plinskom uzorku, to je veća IR svjetlost apsorbirana u toj energiji i manje IR svjetlo koje detektira IR detektor. [22]

### **TOC analizador**

Uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika TOC analizador (Shimadzu TOCV-CPH) radi na principu samostalnog uzimanja mikrolitarskih količina uzoraka, njihovom katalitičkom spaljivanju u peći na temperaturi od 680 °C (gdje se uzorak pretvara u plinovito stanje) i detekciji nastalog CO<sub>2</sub>. Instrument iz razlike izmjerenih koncentracija ukupnog ugljika i anorganskog ugljika izračuna koncentraciju ukupnog organskog ugljika (TOC). [23]

### **2.8.3 Akustična spektroskopija**

Akustična spektroskopija je tehnika koja koristi ultrazvuk za karakterizaciju različitih heterogenih sustava (suspenzije, emulzije, i drugog). Temelji se na mjerenju intenziteta ultrazvučnog pulsa i njegove faze nakon prolaska kroz uzorak. Mjeri se promjena svojstava ultrazvučnih signala (atenuacija i brzina širenja ultrazvučnih impulsa) prilikom njihovog prolaska kroz uzorak. Iz tih mjerenja dobivaju se informacije o sustavu kroz koji ultrazvuk prolazi. Glavni cilj ove tehnike je karakterizacija različitih uzoraka (tekućina, poroznih tijela). Dobiveni akustični spektar koristi se za izračunavanje raspodjele veličine čestica i naboja čestica.

Postoje dvije različite metode koje su prikladne za karakterizaciju heterogene čvrste tvari u tekućini ili tekućine u tekućem koloidnom sustavu: akustika i elektroakustika. Mjere različite parametre. Akustika je jednostavnija i bavi se samo akustičkim svojstvima disperzija (atenuacija i brzina širenja ultrazvučnih impulsa). Akustika može pružiti pouzdane podatke o veličini čestica za koncentrirane disperzije bez razrjeđenja. Takva in-situ karakterizacija koncentriranih sustava čini akustičnu metodu vrlo korisnom i jedinstvenom u usporedbi s alternativnim metodama (npr. raspršenje svjetla), u kojima je razrjeđivanje uzorka potrebno. Osim toga, teorija akustike uzima u obzir interakciju čestica. [23]

Osim veličine čestica, akustika također može pružiti informacije o mikrostrukturi raspršenih sustava. Princip rada akustičnog spektrometara je vrlo jednostavan. Akustični spektrometar stvara zvučne impulse koji se nakon prolaska kroz uzorak mjere pomoću prijemnika.

Mjeri se promjena svojstava ultrazvučnih signala (atenuacija i brzina širenja ultrazvučnih impulsa) prilikom njihovog prolaska kroz uzorak. Iz tih mjerenja dobivaju se informacije o sustavu kroz koji ultrazvuk prolazi. Zvuk se smanjuje zbog interakcije s česticama i tekućinom u uzorku sustava. Akustičnispektrometri rade u frekvencijskom području od 1 do 100 MHz. Elektroakustika je složenija od akustike jer ujedinjuje električna i akustična svojstva disperzija i zbog toga što je uključeno dodatno električno polje. Elektroakustika, u načelu, može pružiti informacije o veličini čestica, kao i zeta potencijal. [23]

### **Zeta potencijal ( $\zeta$ )**

Zeta potencijal je parametar koji karakterizira elektrokemijsku ravnotežu na površini čestica. Ovisi o svojstvima tekućine i o svojstvima površine. Zeta potencijal je ključni pokazatelj stabilnosti koloidnih disperzija i interakcija među koloidnim česticama. Elektrostatsko odbijanje između čestica ovisi o vrijednosti zeta potencijala. Što je vrijednost zeta potencijala viša to je jače odbijanje čestica i sustav je stabilniji (npr. visoka vrijednost zeta potencijala masnih kapljica u mlijeku sprječava koalescenciju, odnosno spajanje manjih kapljica u veće, dok kod nižih vrijednosti dolazi do koalescencije kapljica). Što je vrijednost zeta potencijala niža, odbijanje između čestica je slabije i sustav je nestabilan.

Poznavajući vrijednost zeta potencijala koloidnih sustava moguće je predvidjeti dugoročnu stabilnost. Određivanje veličine čestica disperzne faze i njezina kontrola, od velike je važnosti u mnogim disperznim sustavima. Primjerice, čestice metalnih oksida ( $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ ) koji se koriste u svim sredstvima za sunčanje i mnogim kozmetičkim preparatima (kao što su kreme, ruževi za usne, dekorativna kozmetika) kao fizički blokatori UV zračenja, moraju biti vrlo precizno definirane veličine, odnosno u nanometarskom rasponu veličina. Samo u tom slučaju takve čestice će apsorbirati zračenje u UV području (200 - 400 nm) i istovremeno će biti nevidljive golom oku. Osim same veličine čestica, u mnogim primjenama od velike važnosti je i njihov naboj (naboj površine).

Zeta potencijal je svojstvo električne strukture koja se obično izgrađuje na površini: električnog dvostrukog sloja (*electric double layer*). [24] Električni naboj (električni potencijal) na površini stvara električno polje koje utječe na ione u tekućini. Pod utjecajem takvog električnog polja dolazi do adsorpcije protuiona iz otopine koji zasjenjuju površinske naboje. Ukupni električni naboj u tom zasjenjujućem difuznom sloju je jednako velik kao i ukupni površinski naboj, ali suprotnog polariteta, pa je posljedica ukupne strukture električki

neutralan sustav. Površinski naboj (potencijal) je eksperimentalno teško mjerljiva veličina, a u električnom polju zajednički se gibaju čestice s protuionima naboja tih čestica najčešće se određuje elektrokinetički (gibanje čestica u električnom polju). Zeta potencijal je mjera za potencijal difuznog sloja (čestica s adsorbiranim protuionima).

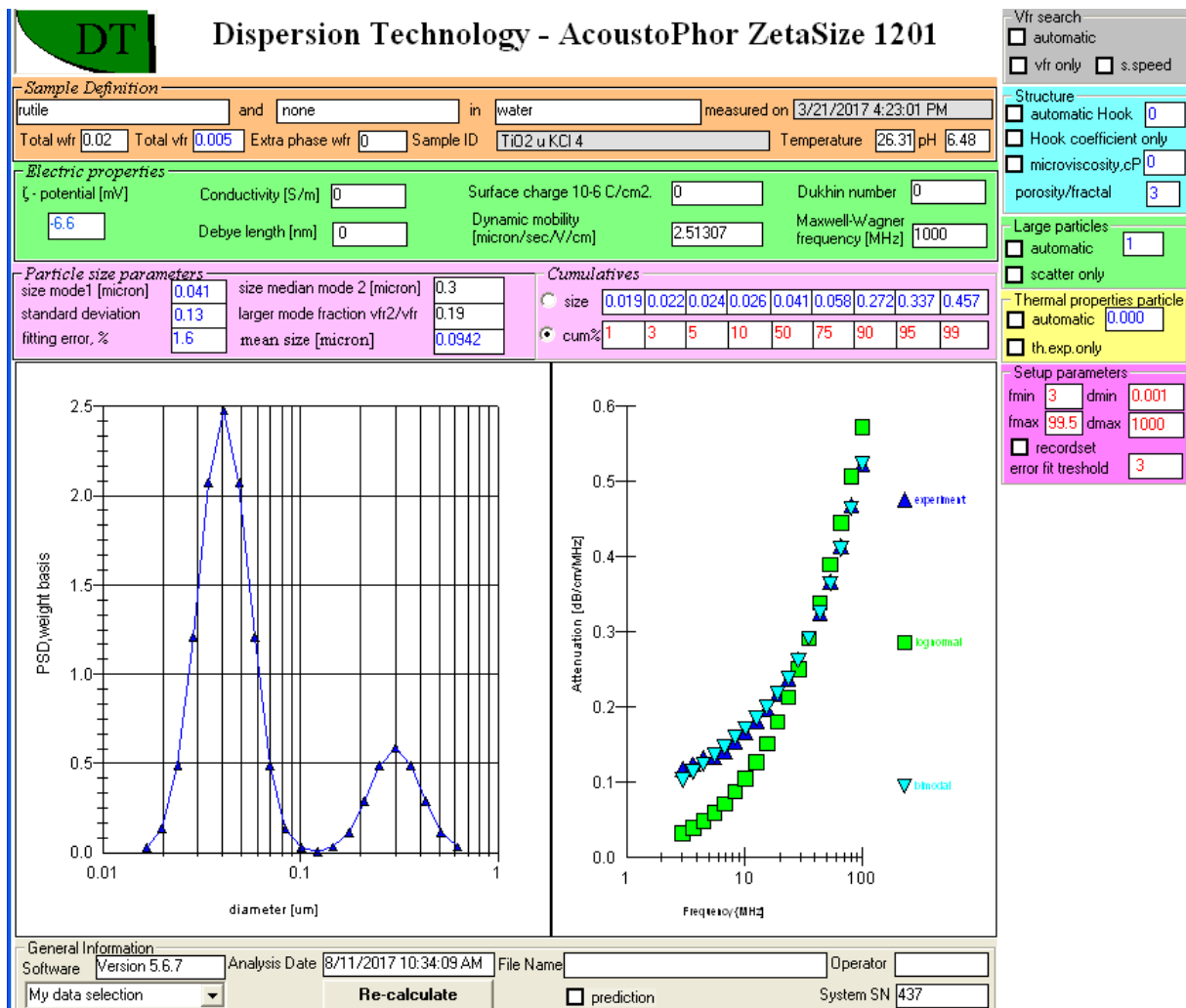
### **Akustični spektrometar DT-1200**

Mjerna komora uređaja DT-1200 (**Slika 29.**) ima 2 senzora: akustični i elektroakustični. Akustični senzor služi za određivanje raspodjele veličine čestica na temelju mjerenja atenuacije ultrazvuka, u rasponu frekvencija od 1 do 100 MHz, i brzine zvuka. Elektroakustični senzor je napravljen kao sonda za mjerenje koloidnih vibracija, odnosno za određivanje zeta potencijala. Razrjeđivanje uzorka nije potrebno. Može se koristiti za praćenje kinetike sedimentacije i karakterizaciju poroznih materijala. [25]



**Slika 29.** Akustični i elektroakustični spektrometar DT-1200, Dispersion Technology

**Slika 29.** prikazuje rezultate koji se dobiju iz jednog mjerenja na akustičnom spektrometru DT-1200. Prikazana je raspodjela veličine čestica koja je izračunata iz akustičnog spektra. Akustični spektar je uspoređen s dva modela: log-normalnom i bimodalnom distribucijom. Vidljivo je bolje poklapanje sa bimodalnom distribucijom.



**Slika 29.** Prikaz rezultata mjerenja na akustičnom spektrometru DT-1200

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1 Materijali

Za izvođenje eksperimentalnog dijela korišteni su uzorci hidrofilno modificiranih silikona:

Proizvođač: ELKAY SILICONES (Pune, Indija)

- LK-7300
- LK-Ag-Platinum

Proizvođač: Dow Corning Corporation (Michigan, SAD)

- Xiameter OFX-0190 FLUID
- Xiameter OFX-0193 FLUID
- Xiameter OFX-5330 A FLUID

Nanočestice

- TiO<sub>2</sub> nanočestice (EPRUI Nanoparticles, Nanjing, Kina)
- ZnO nanočestice (EPRUI Nanoparticles, Nanjing, Kina)

Ostale korištene kemikalije:

- deionizirana voda ( $\kappa < 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ )
- otopina kalijevog klorida, KCl (0,01 mol/dm<sup>3</sup>)
- klorovodična kiselina, HCl (1 mol/dm<sup>3</sup>)
- otopina natrijevog hidroksida, NaOH (1 mol/dm<sup>3</sup>)

#### 3.2 Metode

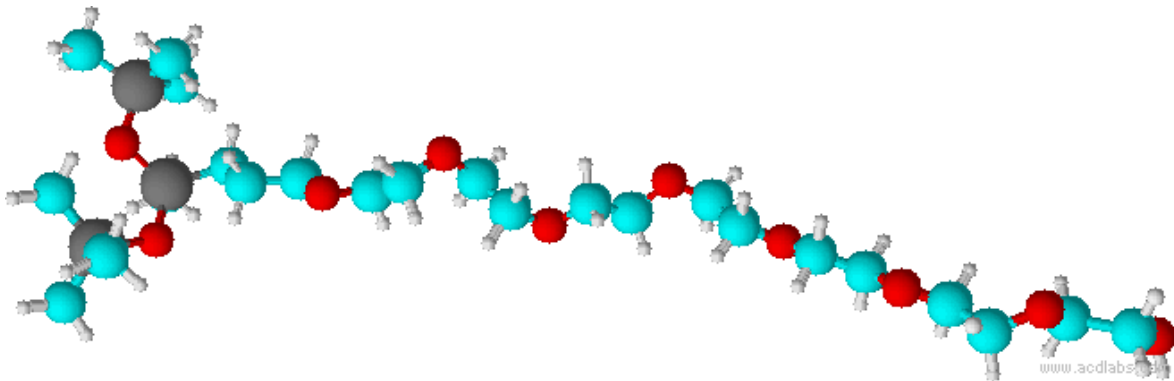
Za karakterizaciju uzoraka silikona korištene su nuklearna magnetska rezonancija (NMR) i FT-IR spektroskopija. Morfologija nanočestica TiO<sub>2</sub> i ZnO ispitivana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Za određivanje veličine čestica i mjerenje zeta potencijala korištena je akustična spektroskopija. Koncentracije silikona prije i nakon adsorpcije (početna i konačna koncentracija) određene su TOC analizom.

### 3.3 Uzorci hidrofilno modificiranih silikona

#### 3.3.1 Uzorak LK-Ag-Platinum

Prema podacima dobivenim od tvrtke ELKAY SILICONES, uzorak LK-Ag-Platinum je trisilokspolieter sa formulom:  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)\text{R-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ . Prema strukturi koju prikazuje **Slika 31.**, molekula se sastoji od dva dijela:

- hidrofobnog dijela koji čini trisiloksanski lanac
- hidrofилnog dijela :  $\text{R} = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-H}$  ( $n=7$ )



**Slika 31.** Struktura uzorka LK-Ag-Platinum

#### 3.3.2 Uzorak LK-7300

Uzorak LK-7300 je PEG-12 Dimetikon koji se koristi kao sredstvo za stvaranje pjene u preparatima za osobnu njegu. Njegova struktura nije poznata, no pretpostavlja se da je građen slično kao uzorak LK-Ag-Platinum.

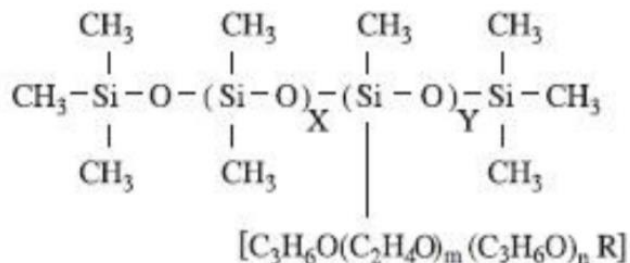
#### 3.3.3 Uzorak OFX-0190 FLUID

Prema podacima dobivenim od tvrtke DowCorning, uzorak OFX-0190FLUID je silikon glikol kopolimer [26]. Prema strukturi koju prikazuje **Slika 32.**, molekula se sastoji od dva dijela:

- hidrofobnog dijela koji čini siloksanski lanac
- hidrofилnog dijela ( $\text{R} = [\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{R}]$ )

INCI naziv<sup>2</sup>: PEG/PPG-18/18 Dimetikon

Naziv ovog silikona prema IUPAC-u je: metil (propil (polietilen-polipropilen oksid) acetat) siloksan.



**Slika 32.** Struktura silikona OFX-0190

[<https://www.xiameter.com/EN/Products/Pages/ProductDetail.aspx?pid=04018975&lir=X5631>]

### Primjena

Uzorak silikona OFX-0190 stvara vrlo stabilne formulacije. Koristi se u kozmetičkim proizvodima i proizvodima za osobnu njegu kao sredstvo za vlaženje i omekšavanje (sprejevi za kosu, losioni za njegu kože, parfemi, pjene za brijanje). Kompatibilan je sa širokim rasponom kozmetičkih sastojaka. Pruža mekan i svilenkast osjećaj na kosi i koži. Ne iritira kožu.

### 3.3.4 Uzorak OFX-0193 FLUID

Prema podacima dobivenim od tvrtke DowCorning, uzorak OFX-0193 FLUID je silikon polieter kopolimer. [27] Prema strukturi koju prikazuje **Slika 33.**, molekula se sastoji od dva dijela:

- hidrofobnog dijela koji čini siloksanski lanac
- hidrofilnog dijela (R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-OH (n=12))

INCI naziv: PEG-12 Dimetikon.

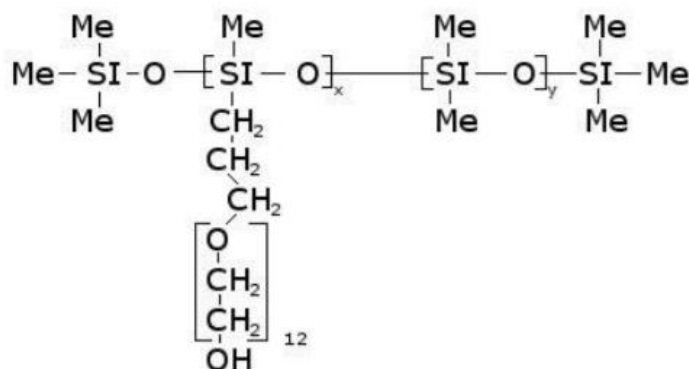
Naziv ovog silikona prema IUPAC-u je: metil (propil (polietilen oksid) hidroksi) siloksan.

<sup>2</sup>INCI ( International Nomenclature of Cosmetic Ingredients)

To je tekućina topljiva u vodi, alkoholu i hidroalkoholnim sustavima. Stabilan je u vodenim sustavima i može se dodavati u smjese zagrijane do 90 °C. Kompatibilan je sa širokim rasponom kozmetičkih sastojaka. Koristi se kao sredstvo za stvaranje pjene, pri čemu formira čvrstu i stabilnu pjenu, kao sredstvo za vlaženje, omekšavanje i kao aktivno površinsko sredstvo. Pruža mekan i svilenkast osjet na koži i kosi.

### Primjena

Uzorak silikona OFX-0193 FLUID je pogodan za širok raspon primjena u proizvodima za osobnu njegu, kao što su: sprejevi za kosu, šamponi, losioni za njegu kože, pjene za brijanje. Koristi se i u automobilskoj industriji, te u kućanstvu u proizvodima za čišćenje (proizvodi za čišćenje stakla).



**Slika 33.** Struktura silikona OFX-0193

[<https://www.xiameter.com/EN/Products/Pages/ProductDetail.aspx?pid=04066871&lir=X3458>]

### 3.3.5 Uzorak OFX-5330 FLUID

Prema podacima dobivenim od tvrtke Dow Corning, uzorak OFX-5330 FLUID je silikon polisiloksanpolieter kopolimer. [28] To je tekućina topljiva u vodi. Ne zahtjeva upotrebu dodatnih sredstava za suspendiranje. Može se zagrijavati i dodavati u bilo kojoj fazi proizvodnje. Ne sadrži konzervanse.

INCI naziv: PEG/PPG-15/15 acetat dimetikon; PEG/PPG-15/15 alil eter acetat; PEG/PPG-15/15 acetat.

Naziv ovog silikona prema IUPAC-u je: dimetil, metil (propil (polietilen-polipropilen oksid) acetat) siloksan.



Uzorak OFX-5330 se koristi u kozmetičkoj industriji kao sredstvo za vlaženje i omakšavanje. Dodaje se u bistro ili neprozirne proizvode (npr. šampone, regeneratore i maske za kosu) pri čemu pruža sjaj i glatki osjećaj.

### 3.4 Metode

#### 3.4.1 Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

NMR spektri uzoraka silikona snimani su na uređaju Varian VNMRS 600 MHz (**Slika 34.**) na Institutu za organsku kemiju Poljske akademije znanosti, Warszawa.

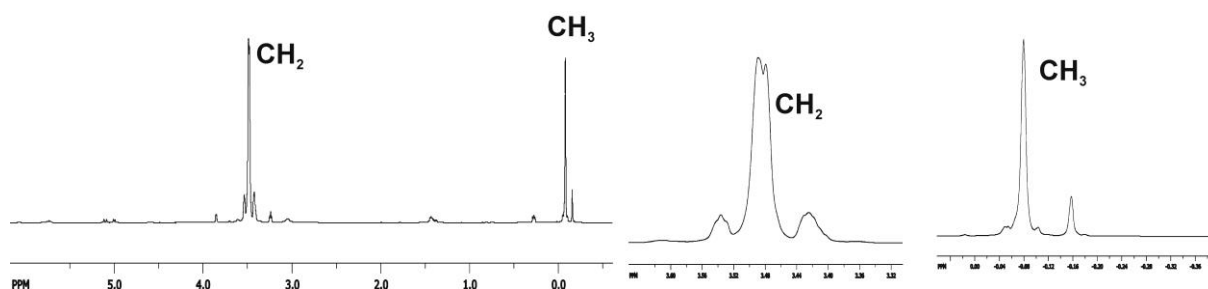


**Slika 34.** Varian VNMRS 600 MHz

[[http://www.cnbc.pt/services/rmn\\_2.asp?lg=1](http://www.cnbc.pt/services/rmn_2.asp?lg=1)]

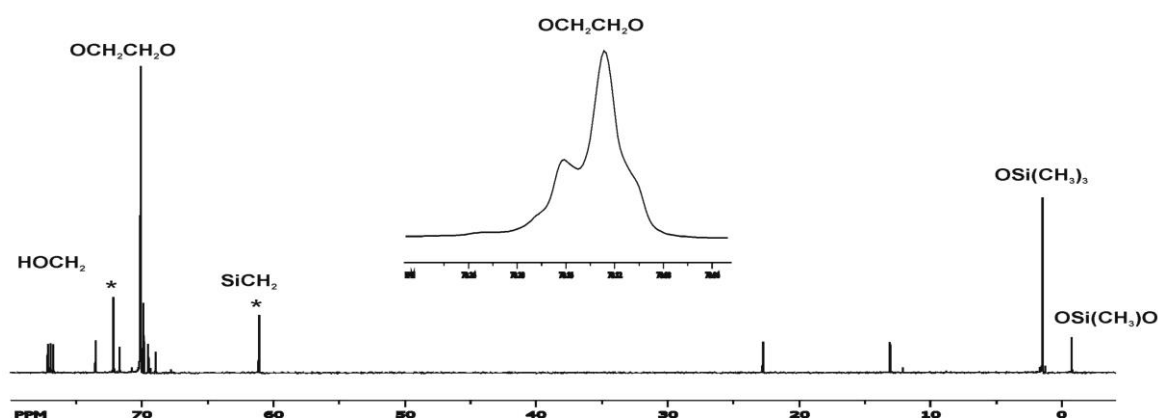
##### 3.4.1.1 Uzorak LK-Ag-Platinum

$^1\text{H}$  NMR spektar uzorka LK-Ag-Platinum (**Slika 35.**) sastoji se od dva primarna signala, pri  $\sim 0$  ppm ( $\text{CH}_3$ ) i 3 ppm ( $\text{CH}_2$ ), s omjerom integralnog intenziteta od 21 do 60. Pretpostavljena je prisutnost  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3\text{)-O-Si-(CH}_3\text{)}_3$  skupine.



**Slika 35.**  $^1\text{H}$  NMR spektar uzorka LK-Ag-Platinum ( $\text{CDCl}_3$ )

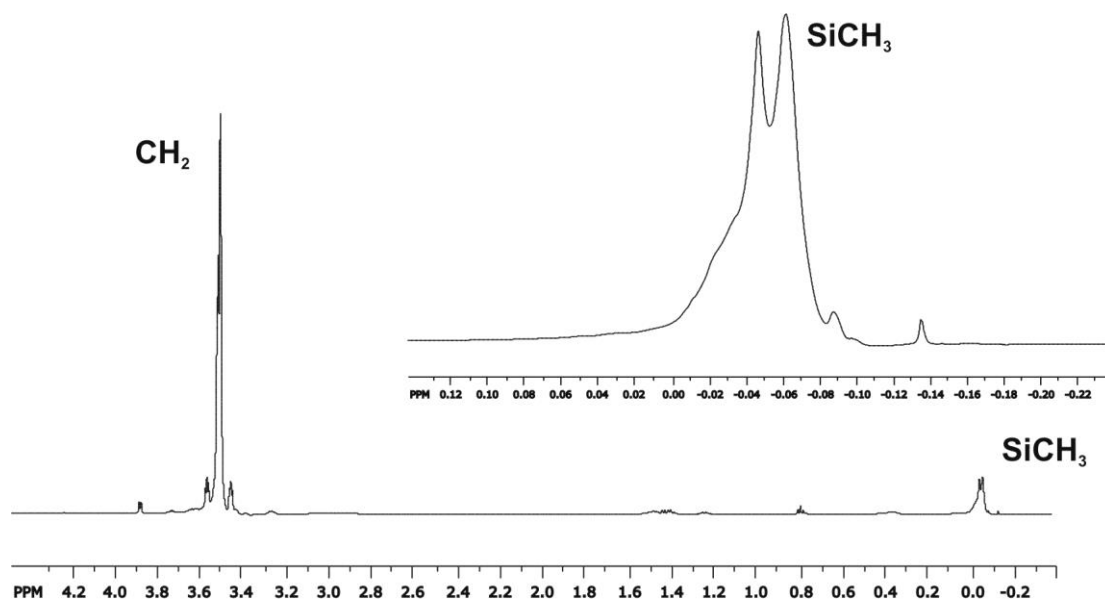
Signal CH<sub>2</sub> skupine sastoji se od tri komponente, pri čemu je omjer integralnog intenziteta od 6:44:8. To ukazuje na prisutnost brojnih nejednakih, ali sličnih CH<sub>2</sub> jedinica. Signal CH<sub>3</sub> skupine sadrži dvije komponente s omjerom integralnog intenziteta od 18 do 3. Ti signali koreliraju s <sup>13</sup>C signalom pri 61,1 ppm (Si kraj -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- lanca) i na 72,2 ppm (OH kraj). Povezivanje ova tri signala potvrđeno je 2D COSY spektrom. Omjer integralnog intenziteta 6:44:8 pokazuje prisutnost nekoliko CH<sub>2</sub> skupina. To je potvrđeno <sup>13</sup>C NMR spektrom (Slika 36.) . Signali na 61.1 i 72.2 sastoje se od nekoliko komponenti, kao i primarni signal na 70 ppm, što proizlazi iz preostalih CH<sub>2</sub> skupina.



Slika 36. <sup>13</sup>C NMR spektar uzorka LK-Ag-Platinum (CDCl<sub>3</sub>)

### 3.4.1.2 Uzorak LK-7300

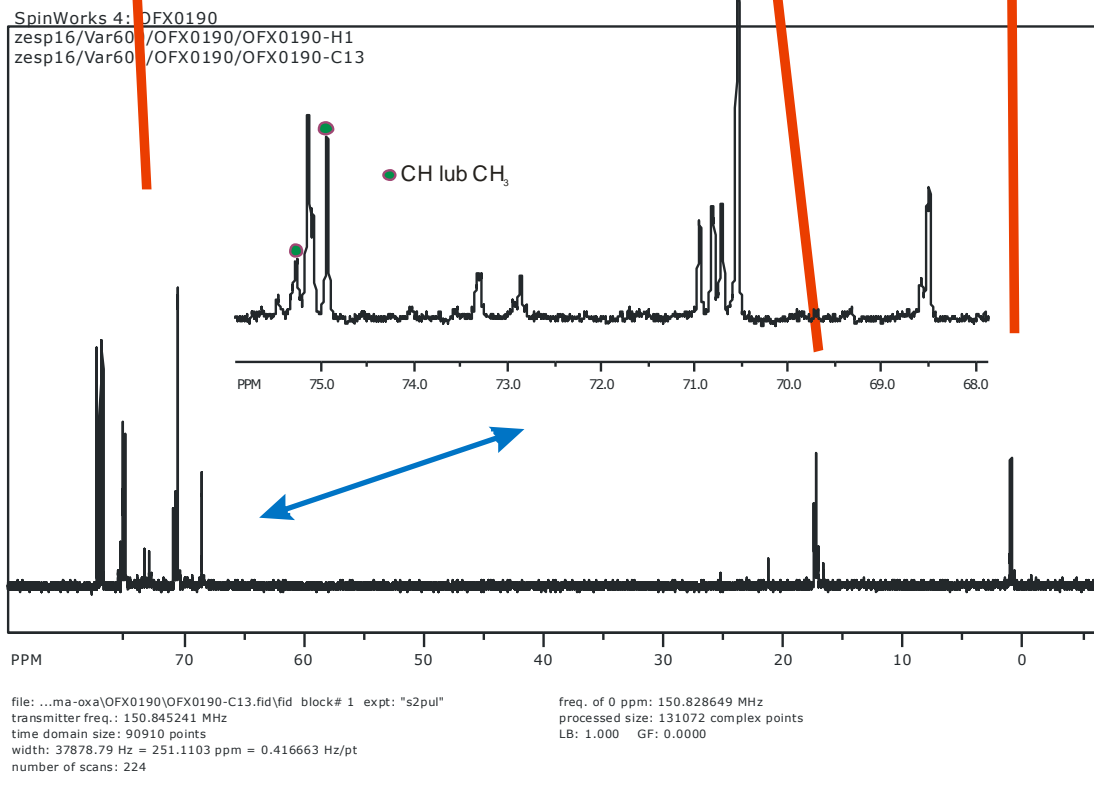
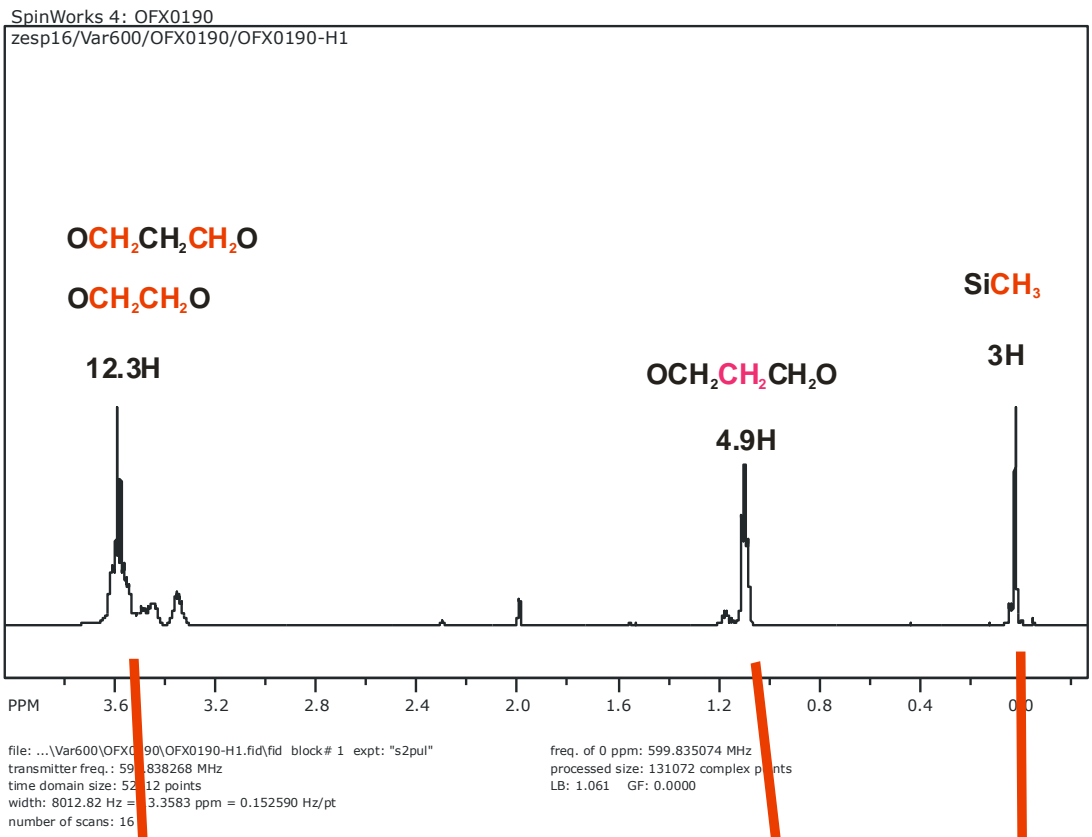
<sup>1</sup>H NMR spektar uzorka LK-7300 (Slika 37.) pokazuje slične značajke. Najjači signali proizlaze iz SiCH<sub>3</sub> i CH<sub>2</sub> skupine. Signali na 0 ppm su široki i sastoje se od nekoliko komponenti. Integralni intenziteti ukazuju na oko 10 CH<sub>2</sub> jedinica po jednoj SiCH<sub>3</sub> skupini. Strukture uzorka LK-Ag-Platinum i LK-7300 su slične, no uzorak LK-7300 ima mnogo duže lance (oko 75 CH<sub>2</sub> jedinica).



**Slika 37.**  $^1\text{H}$  NMR spektar uzorka LK-7300 ( $\text{CDCl}_3$ )

### 3.4.1.3 Uzorak OFX-0190 FLUID

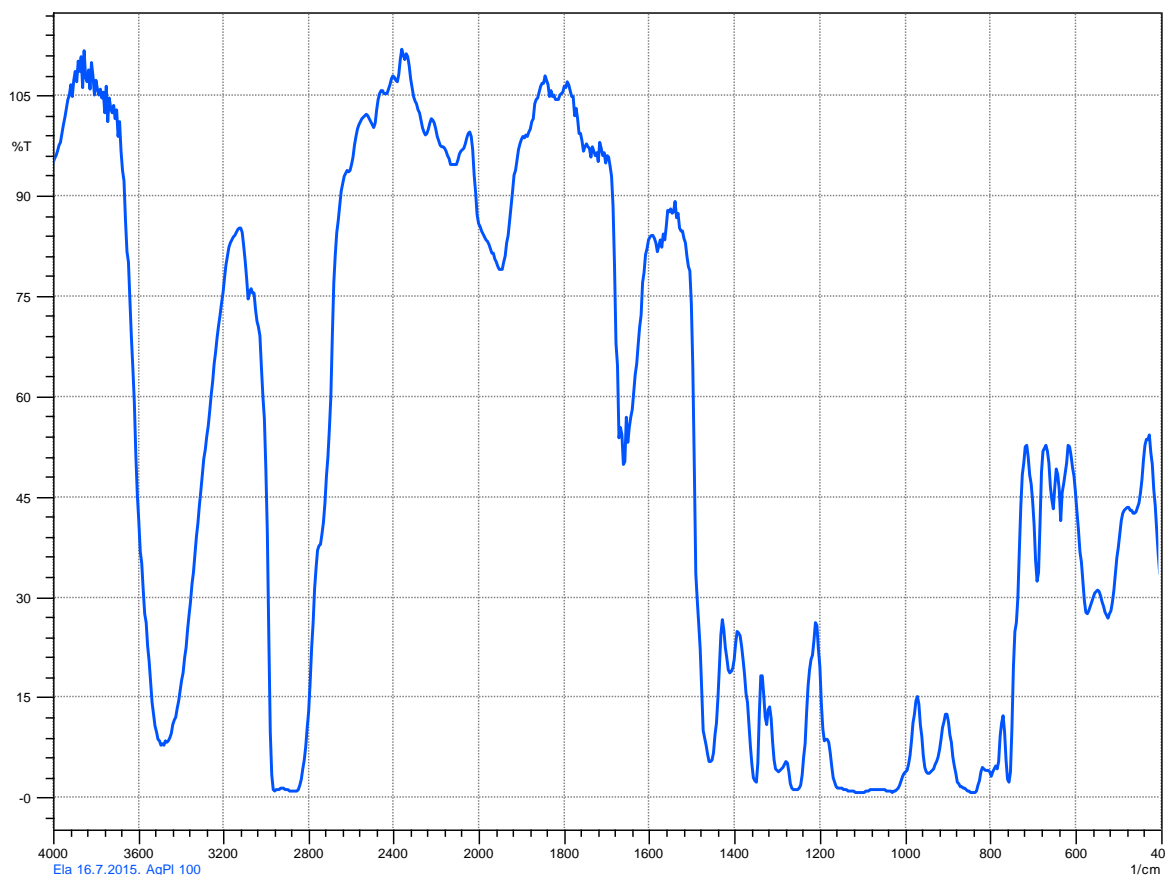
**Slika 38.** prikazuje  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR spektre uzorka OFX-0190.  $^1\text{H}$  spektar sadrži tri skupine signala koji proizlaze iz  $\text{SiCH}_3$  (na 0 ppm, 3H),  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  i  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  (pri oko 1,1 ppm, 4,9 H) i iz  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  (oko 3,6 ppm). COSY spektar označava J-vezu između posljednje dvije skupine signala.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar se sastoji od tri skupine signala, pri oko 0 ppm ( $\text{CH}_3$ ), 17.1 ppm ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) i 71.9 ppm ( $\text{OCH}_2$ ). DEPT spektar pokazuje da dva  $^{13}\text{C}$  signala, na 75.3 i 74.9 ppm, odgovaraju CH (ili  $\text{CH}_3$ ) skupini.



Slika 38. <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektri uzorka OFX-0190 FLUID

## 3.4.2 FT-IR spektroskopija

### 3.4.2.1 Uzorak LK-Ag-Platinum

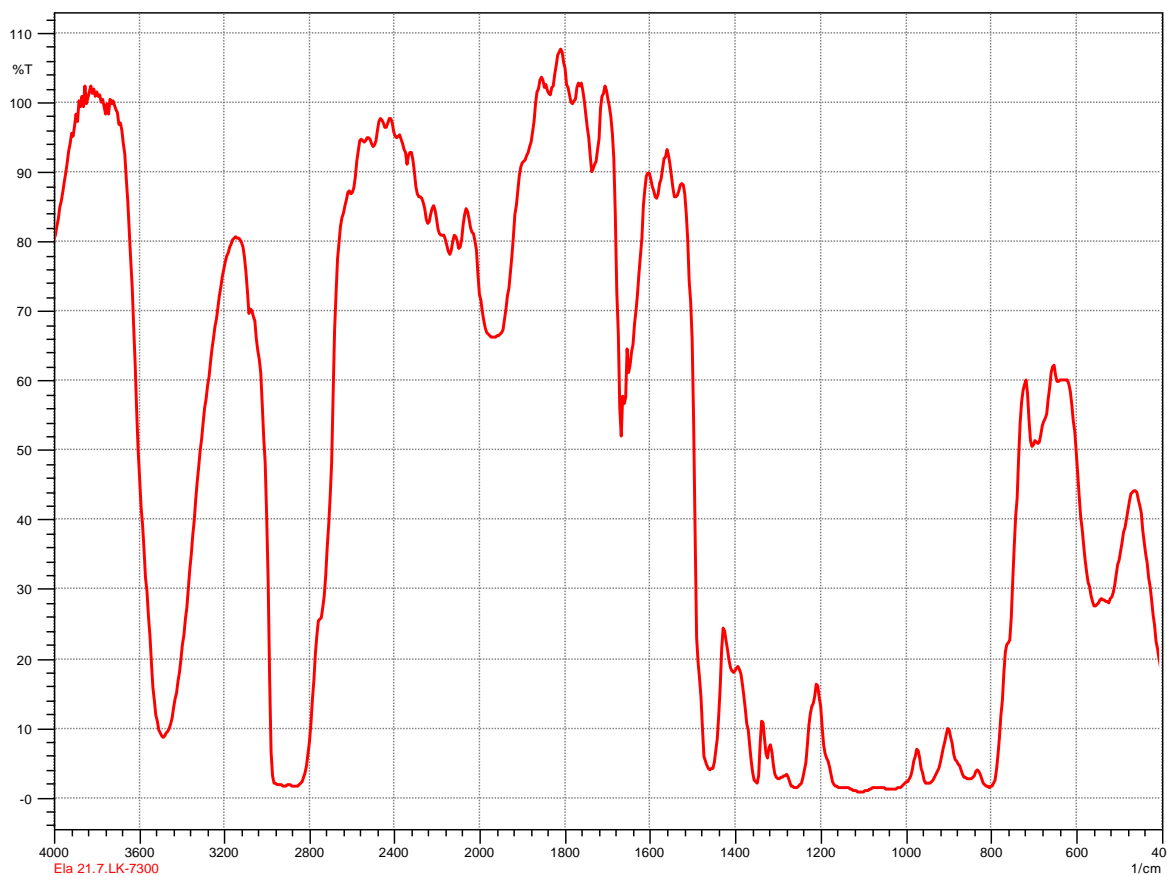


Slika 39. IR spektar uzorka LK-Ag-Platinum

Tablica 2. Prikaz karakterističnih vrpca i njihov intezitet u IR spektru uzorka LK-Ag-Pt

3500-3200 $\text{cm}^{-1}$	OH skupina
3000-2800 $\text{cm}^{-1}$	$\text{CH}_3$ skupina
1450 $\text{cm}^{-1}$	Asimetrično istežanje $\text{CH}_3$
$\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$	$-\text{CH}_2-$ savijanje
1320–1000 $\text{cm}^{-1}$	C-O istežanje
1300 $\text{cm}^{-1}$	Simetrično istežanje $\text{CH}_3$
$\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$	Si- $\text{CH}_3$
$\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si}$
1130-1000 $\text{cm}^{-1}$	Si-O-Si
1000 $\text{cm}^{-1}$	Si-O

### 3.4.2.2 Uzorak LK-7300



Slika 40. IR spektar uzorka LK-7300

Tablica 3. Prikaz karakterističnih vrpca i njihov intezitet u IR spektru uzorka LK-7300

3500-3200 $\text{cm}^{-1}$	OH skupina
3000-2800 $\text{cm}^{-1}$	$\text{CH}_3$ skupina
1450 $\text{cm}^{-1}$	Asimetrično istežanje $\text{CH}_3$
$\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$	$-\text{CH}_2-$ savijanje
1320–1000 $\text{cm}^{-1}$	C-O istežanje
1300 $\text{cm}^{-1}$	Simetrično istežanje $\text{CH}_3$
$\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$	Si- $\text{CH}_3$
$\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si}$
1130-1000 $\text{cm}^{-1}$	Si-O-Si
1000 $\text{cm}^{-1}$	Si-O

Kao što se može vidjeti na slikama 39. i 40., IR spektri uzorka LK-7300 i LK-Ag-Platinum su gotovo identični što ukazuje da se radi o istim funkcionalnim skupinama.

### 3.5 Karakterizacija uzoraka nanočestica

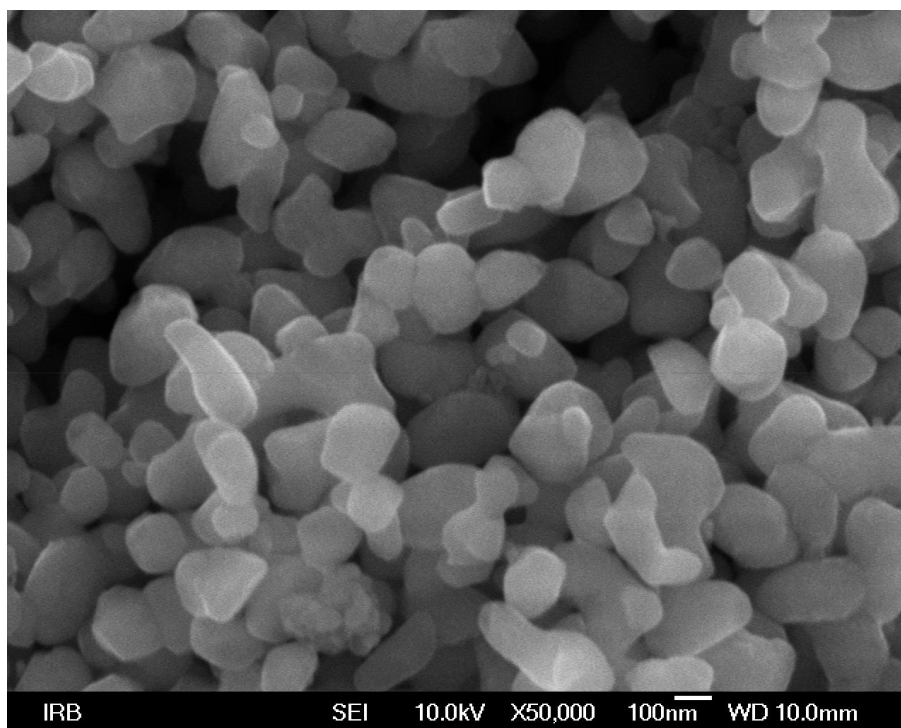
Morfologija nanočestica ispitivana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM), JEOL JSM 7000F na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

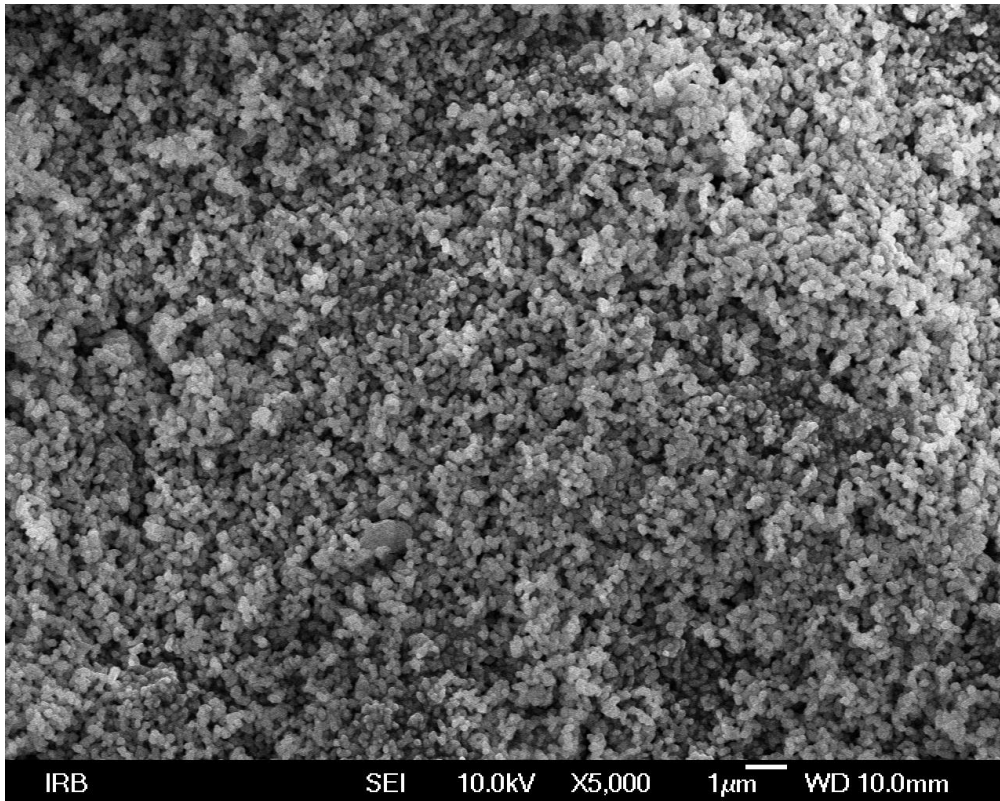
#### 3.5.1.1 Nanočestice titanijevog(IV) oksida

**Slika 41.** prikazuje elektronsku mikrofotografiju nanočestica  $\text{TiO}_2$  snimljenu na SEM-u uz povećanje od 5000 i 50 000 puta. Uočena je približna veličina čestica (24 nm) koja odgovara podacima proizvođača navedenim u **tablici 4**.

**Tablica 4.** Nanočestice  $\text{TiO}_2$  (EPRUI Nanoparticles, Nanjing, Kina)

Srednja veličina čestica	24 nm
Čistoća (ICP test)	99,8 %
Specifična površina	37 m <sup>2</sup> /g
Boja	Bijela
Morfologija	Rutil





**Slika 41.** Elektronska mikrofotografija nanočestica  $\text{TiO}_2$  pri različitim rezolucijama (5000 x i 50 000 x)

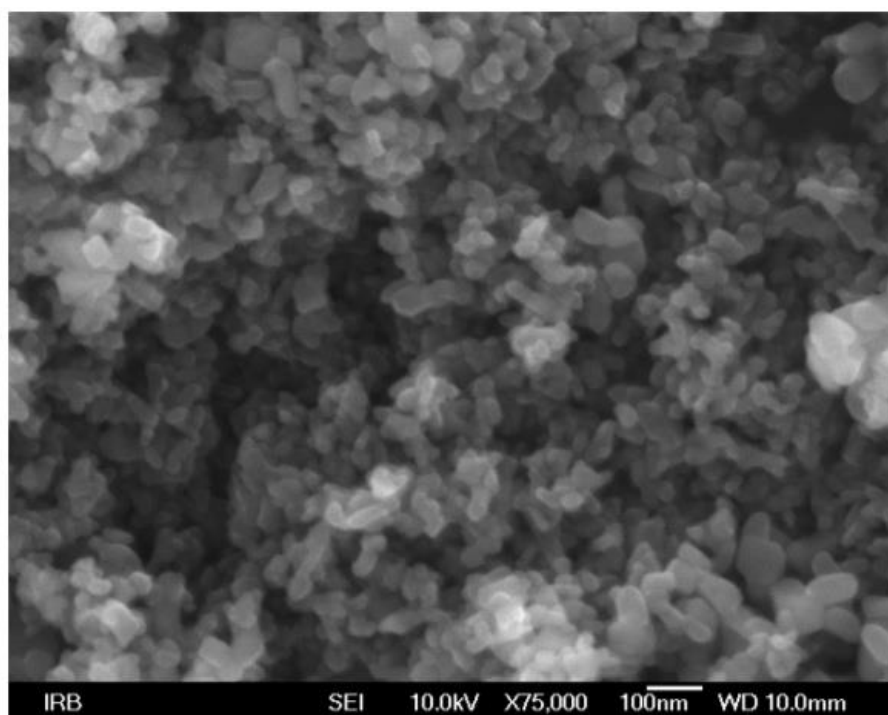
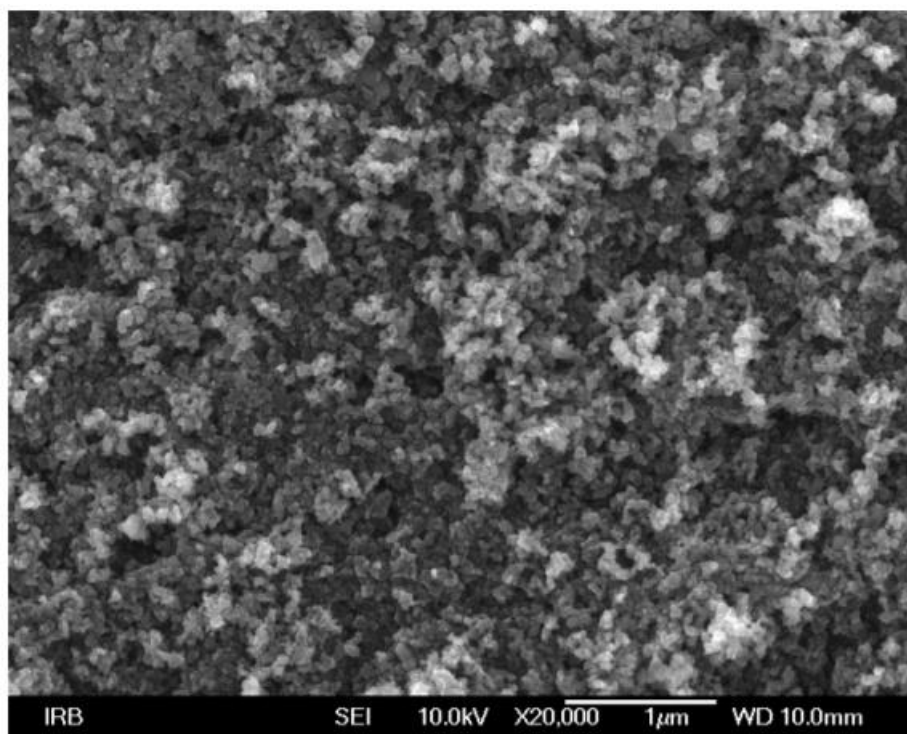
### 3.5.1.2 Nanočestice cinkovog oksida

**Slika 42.** prikazuje elektronsku mikrofotografiju nanočestica  $\text{ZnO}$  snimljenu na SEM-u uz povećanje od 20 000 i 75 000 puta. Uočena je približna veličina čestica (30 nm) koja odgovara podacima proizvođača navednim u **tablici 5**.

**Tablica 5.** Nanočestice  $\text{ZnO}$  (EPRUI Nanoparticles, Nanjing, Kina)

Srednja veličina čestica	30 nm
Čistoća (ICP test)	99,9 %
Specifična površina	18 $\text{m}^2/\text{g}$
Boja	Bijela
Morfologija	gotovo sferična





**Slika 42.** Elektronska mikrofotografija nanočestica ZnO pri različitim rezolucijama (20 000 x i 75 000 x) [29]

## 3.6 Uvjeti mjerenja

### 3.6.1 Priprema otopina silikona

Pripremljene su otopine silikona različitih koncentracija. Otopine su pripremljene vaganjem silikona i razrjeđivanjem s otopinom KCl koncentracije  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , u čaši od 200 mL.

### 3.6.2 Određivanje parametara akustične spektroskopije

Za određivanje veličine čestica i zeta potencijala suspenzija korišten je akustični i elektroakustični spektrometar DT-1200, Dispersion Technology. Prvo se mjeri koloidni uzorak silicijevog dioksida,  $\text{SiO}_2$  (10 wt % <sup>3</sup>), koji služi kao pokazni koloid za ilustraciju veličine čestica i kao standard za zeta potencijal. Na početku mjerenja potrebno je definirati uzorak (koje čestice se koriste i u kojem tekućem mediju), te unijeti potrebne mase u program.

#### 3.6.2.1 Priprema suspenzija nanočestica za akustičnu spektroskopiju

Za pripremu suspenzija korištene su nanočestice titanijevog dioksida i pripremljene otopine silikona različitih koncentracija. Kao otapalo je korištena vodena otopina kalijevog klorida, KCl (0,01 M).

#### 3.6.2.2 Priprema 2 %-tnesuspenzije $\text{TiO}_2$ u vodenoj otopini KCl (0,01 M)

U čaši od 200 mL izvagano je oko 3 g  $\text{TiO}_2$  i dodana je vodena otopina kalijevog klorida do ukupne mase oko 130 g.

Suspenzije su pripremane vaganjem, u čaši od 200mL, a zatim su promiješane 20 minuta na magnetskoj mješalici. Smjesa je prenesena u komoru instrumenta. pH vrijednosti suspenzija su se po potrebi snižavale, odnosno povećavale. Za snižavanje pH vrijednosti korištena je klorovodična kiselina (1M), a za povišenje otopina natrijevog hidroksida (1M). Neka mjerenja su izvedena bez namještanja pH vrijednosti. Mjerilo se i sa suspenzijama  $\text{TiO}_2$  koje su pripremane s otopinama silikona LK-7300 različitih koncentracija, bez namještanja pH vrijednosti.

---

<sup>3</sup>(wt%) - težinski postotak

### 3.6.3 Postupak adsorpcije

Za pripremu uzoraka korištene su nanočestice titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ), a kao otapalo je korištena vodena otopina KCl (0,01 M). Za pripremu su korištene i prethodno pripremljene otopine silikona različitih koncentracija. Svi uzorci su izvagani u scintilacijskim vialicama (20 mL). U vialicu je stavljeno 0,5 g praha i dodano je 10 g vodene otopine KCl (0,01 M). Suspenzija je promiješana na magnetskoj miješalici oko 10 minuta. Suspenziji je zatim dodano 10 g otopine silikona, nakon čega je ponovo miješana na magnetskoj miješalici oko 20 minuta. Svaki uzorak je zatim centrifugiran pomoću stolne centrifuge TEHTNICA - CENTRIC 322A (20 minuta na 3000 ok/min). Supernatant se ulije u čistu vialicu (**Slika 43.**).



**Slika 43.** Bistri supernatant nakon centrifugiranja

### 3.6.4 Kinetika adsorpcije

Uzorci su pripremani na isti način kao i za adsorpciju, uz različita vremena miješanja ( 1, 5, 10, 30 i 60 minuta). Uzorci su filtrirani kroz filter (0,22  $\mu\text{m}$ ).

### 3.6.5 TOC analiza

Koncentracije silikona prije i nakon adsorpcije (početna i konačna koncentracija) određene su pomoću TOC analizatora, Shimadzu TOC V-CPH (Slika 44.) na Zavodu za javno zdravstvo u Osijeku.



**Slika 44.** TOC analizator, Shimadzu TOC V-CPH  
[<http://www.pharmtech.com/shimadzus-toc-v-series>]

Količina adsorbiranog polimera (adsorpcijska gustoća) određena je kao razlika između početne i konačne koncentracije silikona u otopini.

Adsorpcijska gustoća ( $\Gamma$ ) izračunata je prema:

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_r) \times V_{\text{uzorka}}}{(m_{\text{praha}} \times \text{specifična površina})} \quad [\text{mg/m}^2]$$

$C_i$  = početna koncentracija [ppm]

$C_r$  = konačna koncentracija [ppm]

$V_{\text{uzorka}}$  = 20 mL

$m_{\text{praha}}$  = 500 mg

specifična površina krutine ( $\text{TiO}_2$  = 37 m<sup>2</sup>/g)

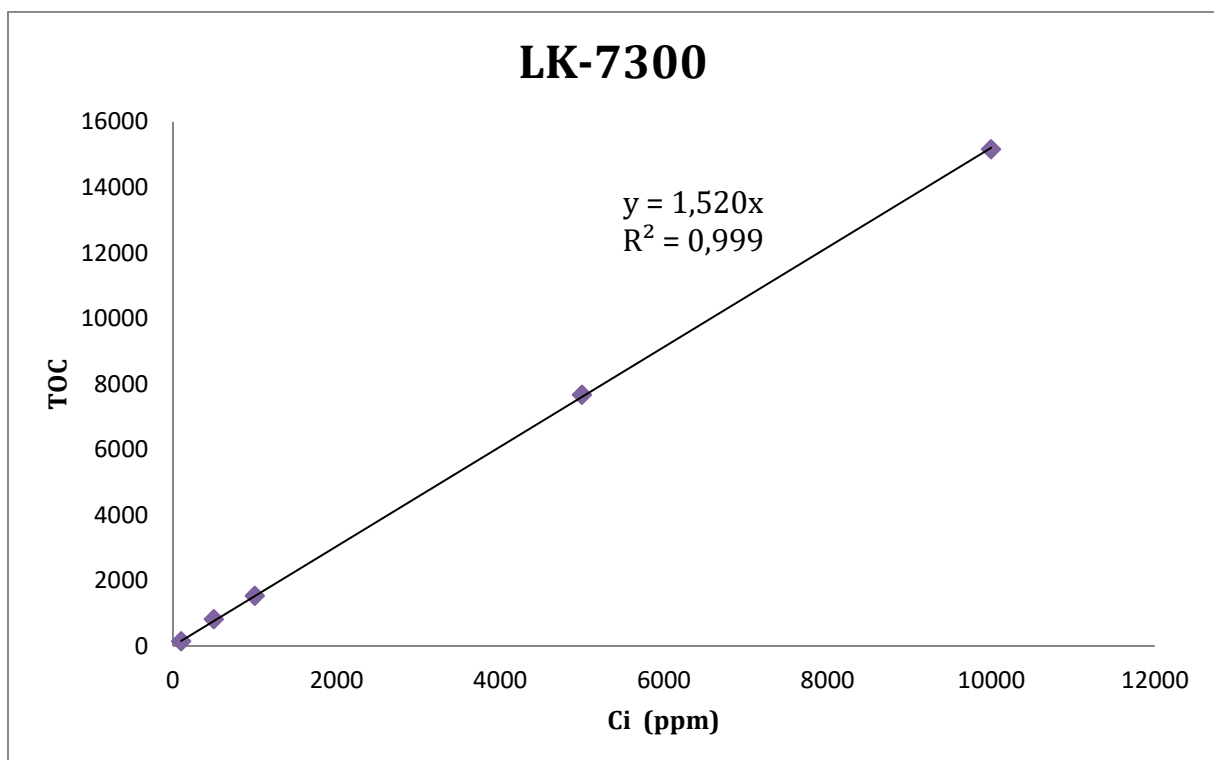
## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1.1 TOC analiza

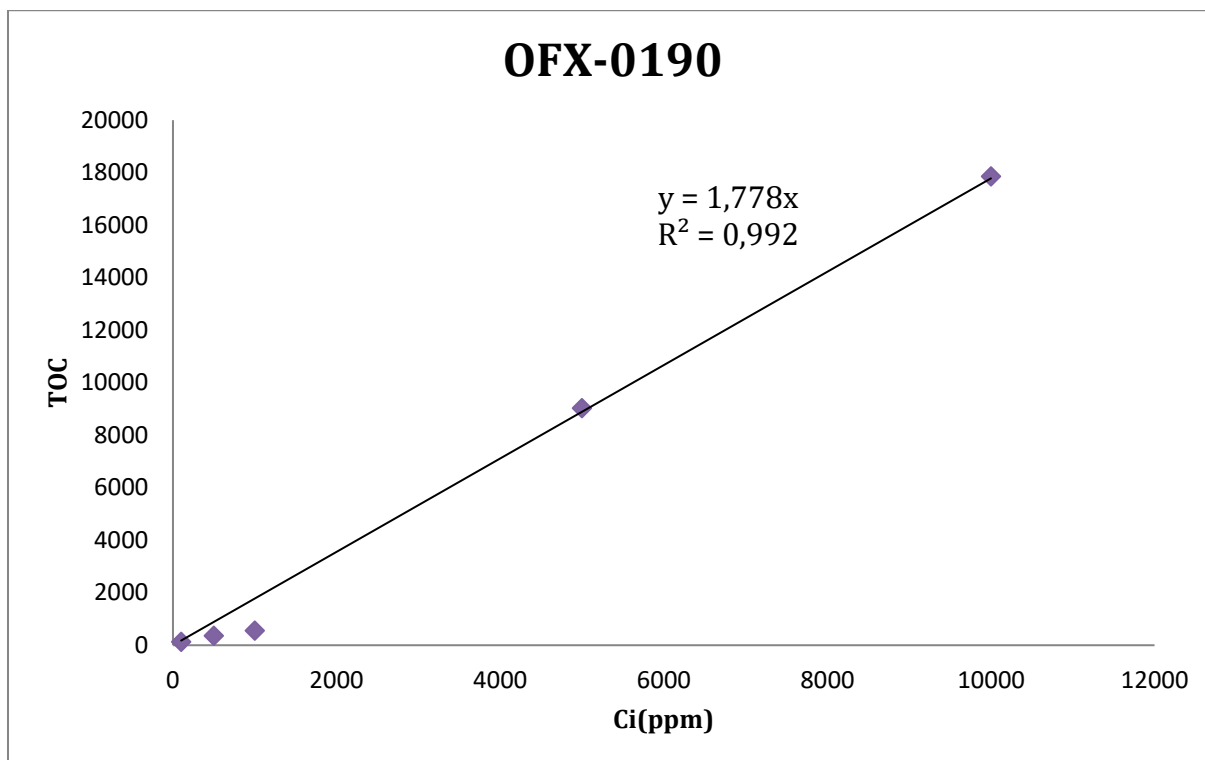
#### 4.1.1.1 Kalibracijske krivulje

Kalibracijske krivulje konstruirane su mjerenjem otopina silikona različitih koncentracija. Koeficijenti determinacije ( $r = 0,992; 0,997; 0,998; 0,999$ ) ukazuju na vrlo dobru linearnost.

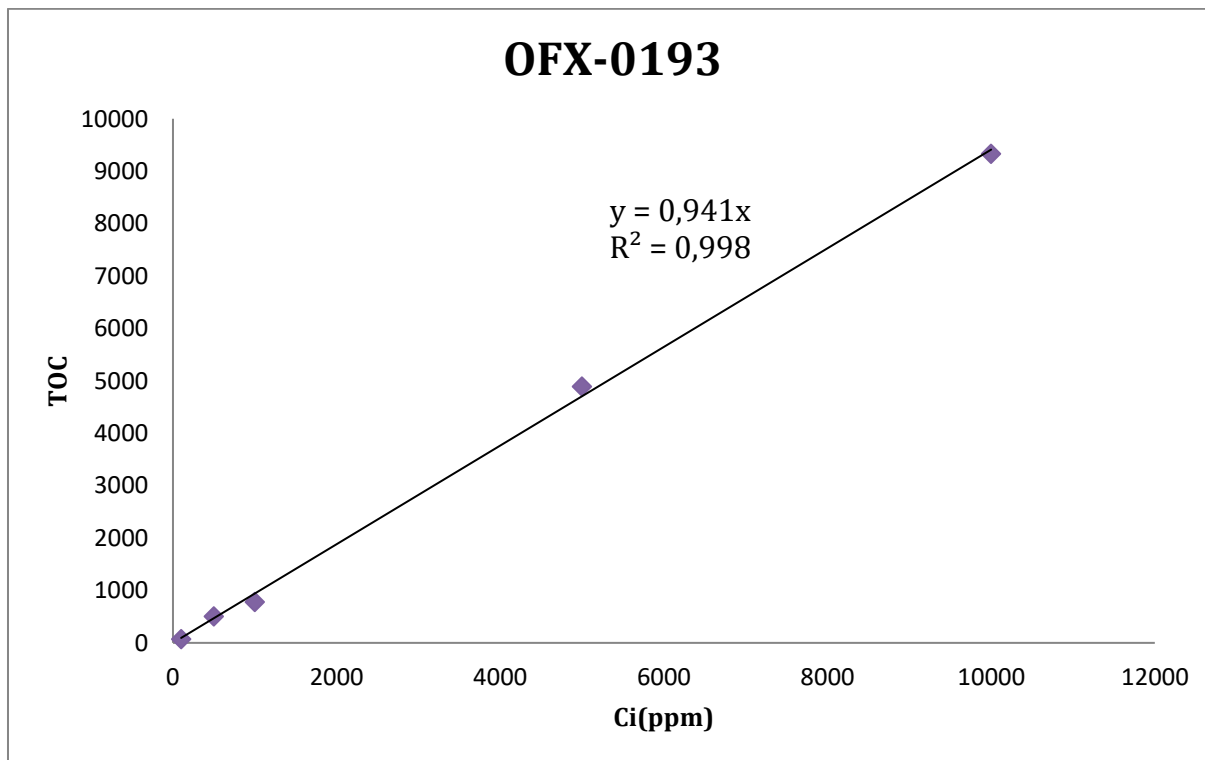
##### 4.1.1.1.1 Uzorak LK-7300



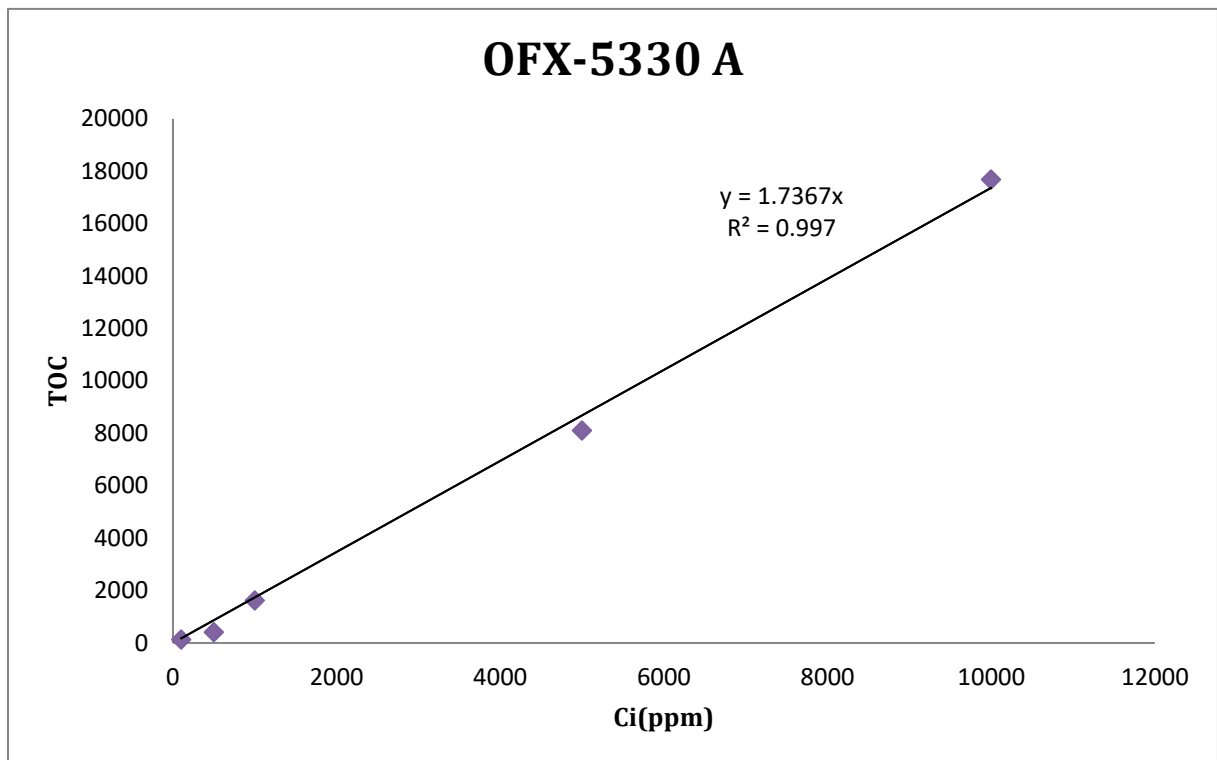
#### 4.1.1.1.2 Uzorak OFX-0190



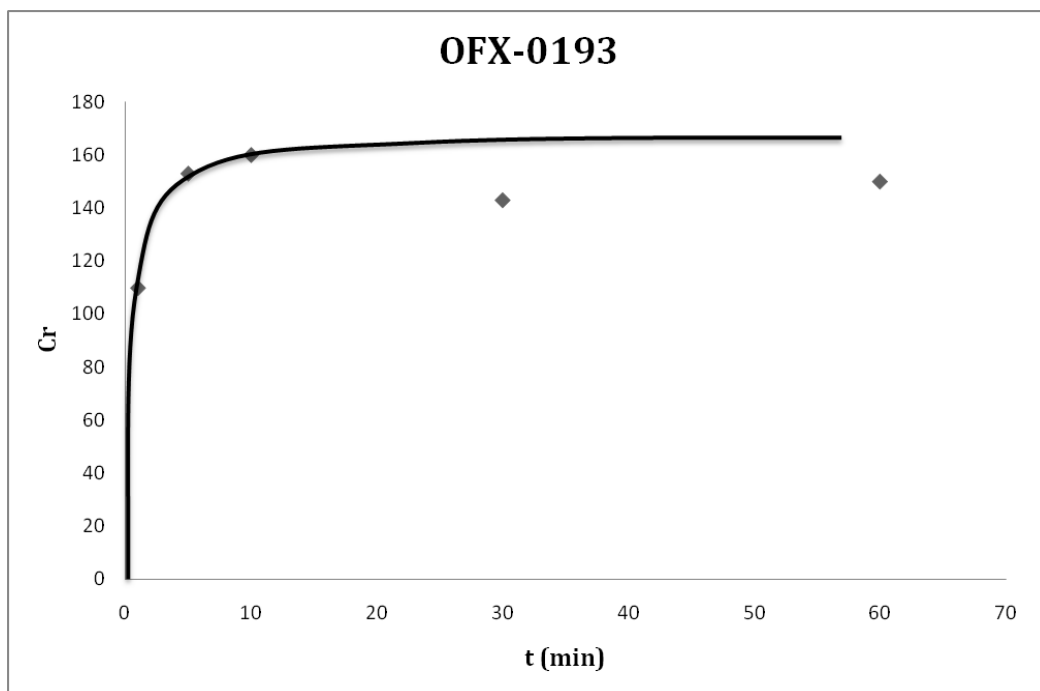
#### 4.1.1.1.3 Uzorak OFX-0193

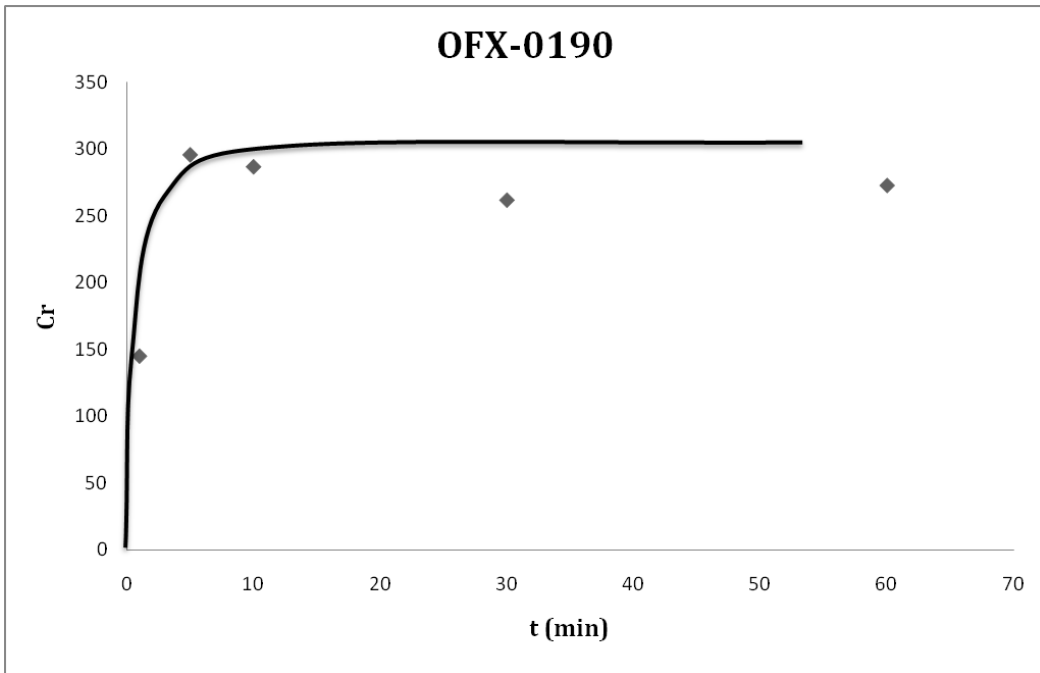
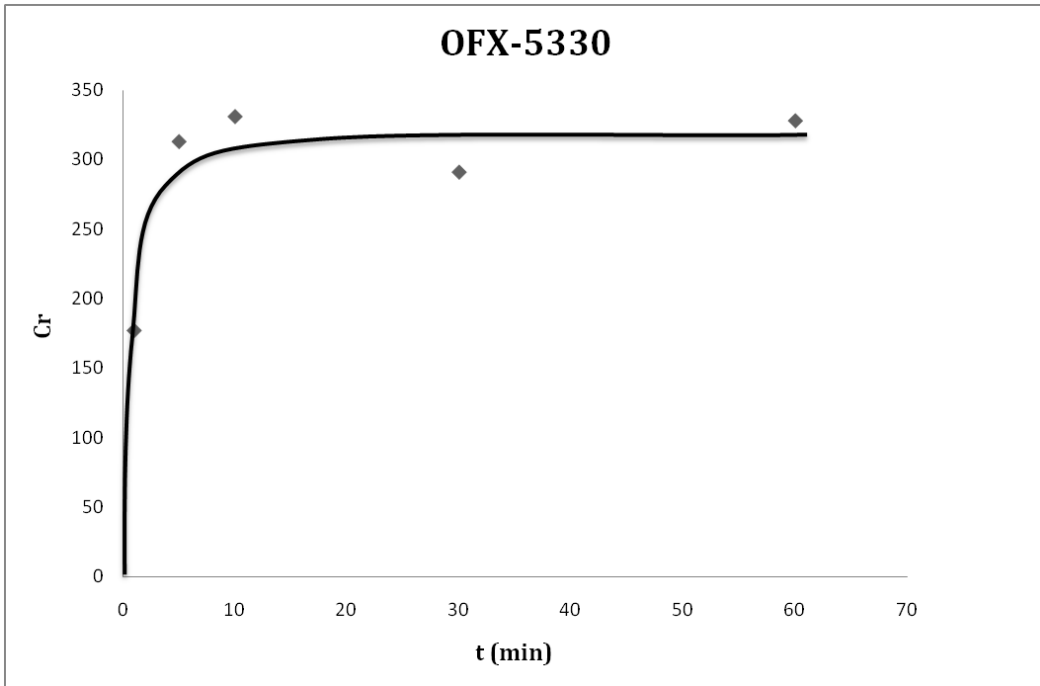


#### 4.1.1.1.4 Uzorak OFX-5330 A

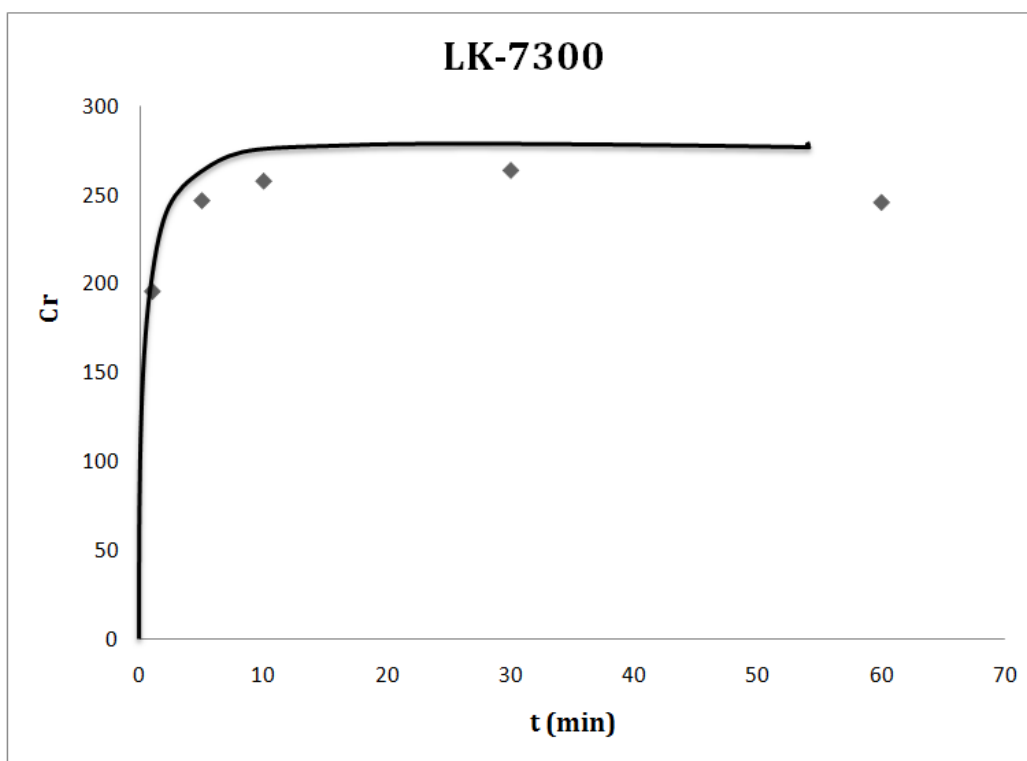


#### 4.1.1.2 Kinetika adsorpcije



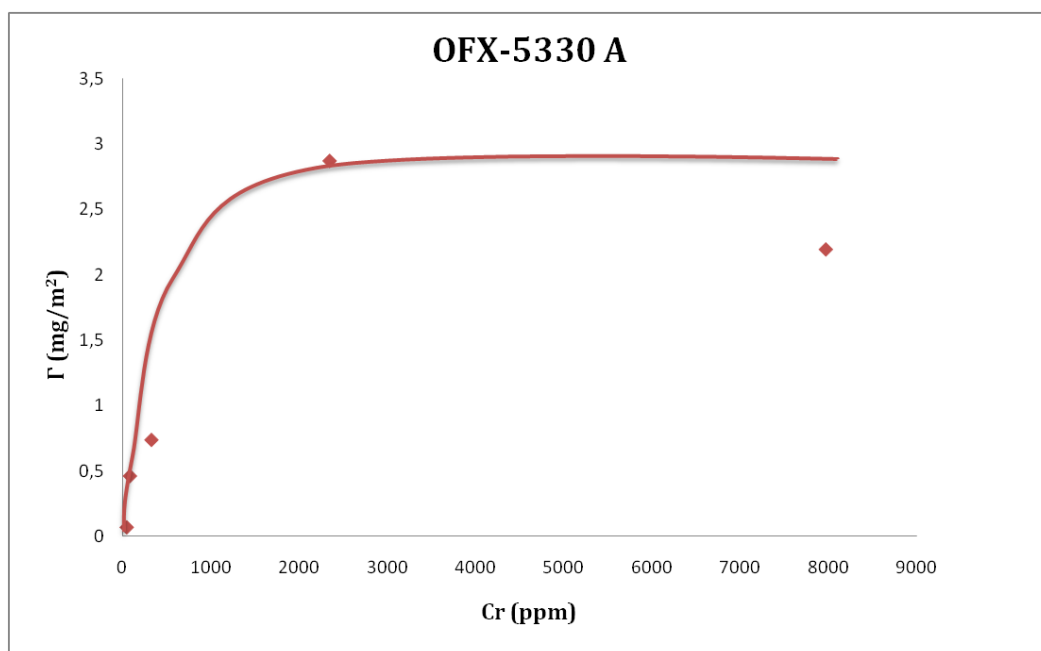
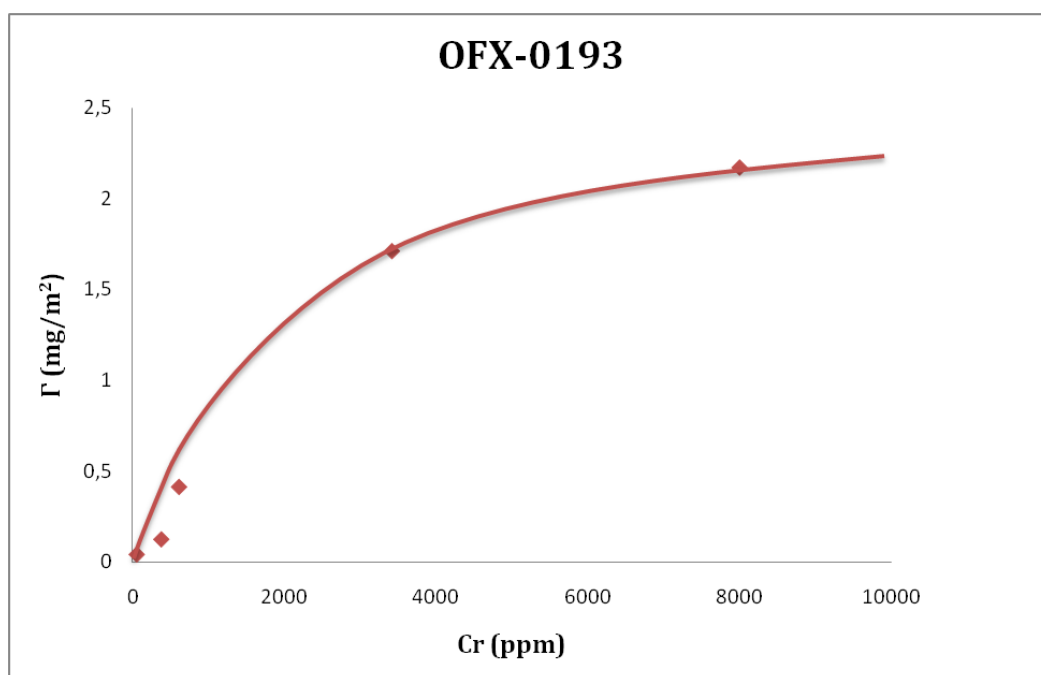






Određivanjem kinetike adsorpcije silikona ustanovljeno je da se maksimum adsorpcije (adsorpcijski plato) postiže nakon 5-10 minuta. Za daljnja ispitivanja (određivanje adsorpcijskih izoterma) odabrano vrijeme miješanja je 20 minuta.

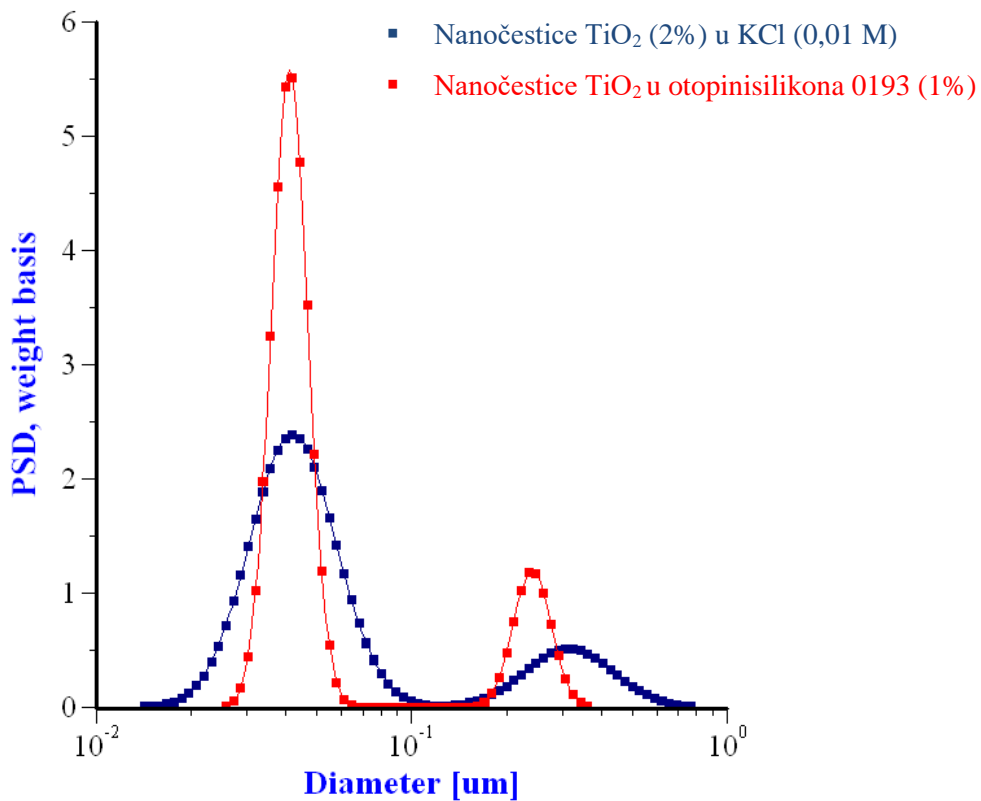
### 4.1.1.3 Adsorpcijske izoterme



Prema obliku krivulja moglo bi se zaključiti da se adsorpcija uzorka OFX-0193 može opisati Langumirovom izotermom, dok adsorpcijska izoterma za uzorak OFX-5330 A po obliku više odgovara tipičnim adsorpcijskim izotermama za polimere, tzv. „High affinity“ izotermama.

### 4.1.2 Akustična spektroskopija

**Slika 45.** je prikaz raspodjele veličina nanočestica  $\text{TiO}_2$  u suspenziji bez i s dodatkom otopine silikona. Raspodjela čestica je bimodalna, što znači da su prisutne i manje i veće čestice. Dodatkom otopine silikona (1%-tna OFX-0193) poboljšana je raspršenost sustava. Značajno se povećava udio primarnih čestica u odnosu na agregate. Većina agregata se smanjila i raspodjela veličine čestica se suzila, što ukazuje na bolju raspršenost čestica.



**Slika 45.** Prikaz raspodjele veličine čestica  $\text{TiO}_2$  u vodenoj otopini KCl (0,01 M) i u vodenoj otopini silikona OFX-0193

## 5. Metodička obrada nastavne jedinice „Plastične mase“

### Priprema za izvođenje nastavnog sata

<b>Nastavnik/nastavnica:</b> Evelina Lajčak	<b>Osnovna škola:</b>
<b>Nastavni predmet:</b> Kemija	<b>Razred:</b> 8.
<b>Tip nastavnog sata:</b> ✓ obrada novog gradiva	<b>Broj nastavnog sata:</b>
<b>Nastavna cjelina:</b> Značajni sintetički spojevi	<b>Nastavna jedinica:</b> Plastične mase
<b>Planirano vrijeme:</b> ✓ blok od 2 školska sata	
<b>Cilj nastavne jedinice:</b> ✓ Upoznati svojstva plastičnih masa.	
<b>Temeljni koncepti:</b> ✓ Građa i svojstva plastičnih masa.	
<b>Ključni pojmovi:</b> ✓ sintetički polimeri, polimerizacija, kopolimer, homopolimer, termoplast, elastomer, duromer, polieten (polietilen, PE), polivinil-klorid (PVC), teflon (PTFE), polistiren (PS), polipropen (polipropilen, PP), kaučuk, vulkanizacija, recikliranje plastičnog otpada	
<b>Predznanja:</b> ✓ monomeri, polimeri, građa škroba, celuloze i proteina, reakcija adicije na dvostruku vezu	
<b>Korelacija:</b> ✓ fizika, biologija	
<b>Ishodi:</b> ✓ Razumjeti pojmove monomer, dimer, polimer, kopolimer i homopolimer, polimerizacija ✓ Povezati građu prirodnih polimera s građom plastičnih masa ✓ Prepoznati različite mogućnosti vezanja i orijentacija molekula polimera u prostoru ✓ Povezati fizikalna i kemijska svojstva polimera s njihovom molekulskom strukturom ✓ Navesti prednosti i nedostatke upotrebe plastičnih masa ✓ Promišljati o upotrebi plastičnih masa u svakodnevnom životu ✓ Ukazati na važnost prikupljanja i pravilnog recikliranja plastičnih masa	
<b>Nastavne metode:</b> ✓ razgovor, objašnjavanje, individualni rad, rad u paru, frontalni rad	
<b>Nastavna sredstva i pomagala:</b> ✓ udžbenik, radna bilježnica ✓ PowerPoint prezentacija (PPT) ✓ ploča i kreda ✓ pribor i kemikalije	

## Tijek nastavnog sata

Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Nastavna sredstva i pomagala	Metode i oblici rada
<p><b>1. Uvodni dio sata</b> ~ 10 min</p> <p>-Učenike uputiti da se prisjete prirodnih polimera i njihove građe.</p> <p>-Ponoviti: pojmove monomer, polimer, kopolimer, homopolimer, polimerizacija, građu škroba, celuloze i proteina.</p> <p>-Nakon ponavljanja i razgovora najaviti temu.</p>	<p>-prisjećanje, aktivno sudjelovanje u motivacijskom razgovoru</p> <p>-odgovaranje na postavljena pitanja</p> <p>-zaključivanje</p>	<p>-udžbenik</p> <p>-slikovni prikazi</p>	<p>-razgovor</p> <p>-frontalni rad</p> <p>-individualni rad</p> <p>-objašnjavanje</p>
<p><b>2. Obrada novog gradiva</b></p> <p><b>1. Sat ~35 min</b></p> <p>-Zadati učenicima zadatak da imenuju nekoliko plastičnih proizvoda koje svakodnevno koriste.</p> <p>- Povezati građu prirodnih polimera s građom plastičnih masa.</p> <p>-Navesti učenike da se prisjete spojeva kojima je svojstvena reakcija adicije na dvostruku vezu.</p> <p>-Prikazati primjere najčešćih sintetičkih polimera i njihovih monomernih jedinica (učenici ne moraju zapamtiti formule i znati ih napamet, važno je da uoče da su navedeni monomeri derivati etena).</p>	<p>-uočavanje</p> <p>-slušanje</p> <p>- pisanje</p>	<p>-ploča</p> <p>-PPT</p> <p>-slikovni prikazi</p>	<p>-frontalni rad</p> <p>-objašnjavanje</p> <p>-razgovor</p>

<p><b>2. Sat~ 30 min</b></p> <p>-Navesti prednosti i nedostatke sintetičkih polimera prema prirodnim materijalima.</p> <p>-Prikazati različite načine vezanja i orijentacija molekula polimera u prostoru.</p> <p>-Pokus: Kako strukturna građa utječe na svojstva polimera.</p> <p>-Upitati učenike do kakvih su zaključaka došli, te zajednički analizirati rezultate.</p> <p>-Otvoriti raspravu na temu: Razvrstavanje otpada i recikliranje.</p>	<p>-izvođenje pokusa</p> <p>-pisanje, crtanje</p> <p>-razgovor</p> <p>-zaključivanje</p> <p>- pisanje</p> <p>-razgovor</p>	<p>-slikovni prikazi</p> <p>-pribor i kemikalije</p>	<p>-rad u paru</p>
<p><b>3. Završni dio sata~ 15 min</b></p> <p>-zadati domaću zadaću (radna bilježnica)</p> <p>-ponavljanje</p> <p>-rješavanje radnog listića</p>	<p>-razgovor</p> <p>-rješavanje zadataka</p>	<p>-radni listić sa dodatnim pitanjima</p>	<p>-razgovor</p> <p>-individualni rad</p>

#### MATERIJALI ZA PRIPREMU UČITELJA:

M. Sikirica, Metodika nastave kemije, Školska knjiga, Zagreb 2003. (str. 145-147)

Udžbenik za 8. razred osnovne škole

E-udžbenik:[http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web\\_Sikirica/index.htm](http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web_Sikirica/index.htm)

#### LITERATURA ZA UČENIKE:

Udžbenik za 8. razred osnovne škole (prema preporuci MZOŠ)

e-udžbenik:[http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web\\_Sikirica/index.htm](http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web_Sikirica/index.htm)

Korisni linkovi:

<https://play.kahoot.it/#/k/783950c0-8879-41e6-addc-c0e3bbaa61e4>

<https://www.shtreber.com/polimeri>

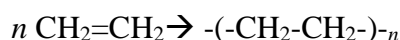
<http://www.eduvizija.hr/portal/lekcija/8-razred-kemija-plasticne-mase>

<http://polymerambassadors.org/activities/>

## Plan ploče

### Plastične mase

- POLIMERI – nastaju povezivanjem više MONOMERA koji se ponavljaju po određenom pravilu
- Homopolimeri : -A-A-A-A-A-A-A-A-
- Kopolimeri : -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-
- PRIRODNI POLIMERI: celuloza, škrob, glikogen...
- UMJETNI POLIMERI: proizvedeni iz nafte reakcijom adicije



- mogući načini vezanja monomera u polimerima:

#### 1) LINERANA ILI RAZGRANATA STRUKTURA (Plastomeri ili termoplasti)

- taljenjem i ponovnim hlađenjem ne mijenjaju svojstva
- lako se oblikuju više puta

#### 2) DJELOMIČNO UMREŽENA STRUKTURA (Elastomeri)

- grijanjem ne mijenjaju svojstva
- daju se savijati i rastezati, nakon prestanka djelovanja sile poprimaju prvobitni oblik

#### 3) GUSTA MREŽASTA STRUKTURA (Duromeri ili termostabilni)

- ne mogu se ponovno taliti i preoblikovati

#### Pokus 1. Kako strukturna građa utječe na svojstva polimera

A)

B)

Opažanja :

Opažanja :

Zaključak:

Zaključak:

## POKUS

### Kako strukturna građa utječe na svojstva polimera



**Posude, pribor i kemikalije:** škare, čaša s vodom, različiti uzorci plastičnih masa (vrećice za zamrzavanje hrane, šuš-kave vrećice, gumena traka, stiropor, plastični čep, komadić razbijene električne utičnice).

#### MJERE OPREZA!

Rad s plamenikom.

A

#### Postupak

1. Ispitaj uzorke plastičnih masa s obzirom na čvrstoću, boju, miris, prozirnost, elastičnost, opip. Zabilježi opažanja.
2. Usporedi gustoću uzoraka s gustoćom vode. Kako? Razmisli!
3. Od vrećice za zamrzavanje hrane izreži dvije trake (2 x 10 cm). Jednu traku izreži uzdužno, a drugu okomito na nju.
4. Uhvati krajeve trake i rasteži je simetrično i polako sve dok ne pukne. Izdrže li obje trake jednako dugo istezanje? Objasni koristeći Tablicu 27.1 i Sliku 27.2 u udžbeniku (str. 126).
5. Ponovi postupak s gumenom trakom. Na temelju strukturne građe gume objasni opaženo.
6. Opažanja, odgovore i zaključke zabilježi!



## **Opažanja**

## **Odgovori**

## **Zaključak**

## B

**Posuđe, pribor i kemikalije:** porculanska zdjelica, stakleni štapić, plamenik, različiti uzorci plastičnih masa (plastični čep, plastična žlica, komadić razbijene električne utičnice).

### **Postupak:**

1. U porculanskoj zdjelici polako zagrij plastični čep.
2. Kad omekša plastični čep, pritisni ga staklenim štapićem i ohladi. Može li se čep oblikovati? Postupak ponovi nekoliko puta. Mijenjaju li se svojstva čepa zagrijavanjem i hlađenjem?
3. Ispitaj na isti način svojstva ostalih uzoraka plastičnih masa (plastična žlica, komadić razbijene električne utičnice).
4. Ponašaju li se svi uzorci jednako?
5. Objasni opaženo na temelju strukturne građe polimera.
6. Opažanja, odgovore i zaključke zabilježi!

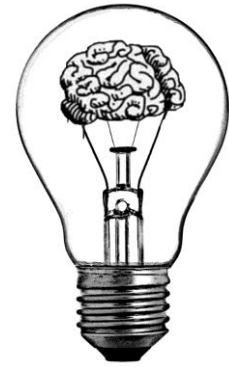
### **Opažanja**

### **Odgovori**

## **Zaključak**



Osnovna škola  
8. razred  
Plastične mase



## Radni listić

### Provjeri svoje znanje!

1. Objasni pojmove:

Monomer

Dimer

Polimer

Polimerizacija

Homopolimer

Kopolimer

2. Glavna sirovina za proizvodnju plastičnih masa je \_\_\_\_\_.

3. Prema podrijetlu, polimere dijelimo na: \_\_\_\_\_ i  
\_\_\_\_\_. Navedi primjere.



10. Navedi prednosti i nedostatke upotrebe plastičnih masa.

Prednosti:

Nedostatci:

11. Što je kaučuk i gdje se upotrebljava?

12. Vulkanizacija je:

- a) zagrijavanje prirodnog kaučuka s vulkanskim mineralima
- b) zagrijavanje prirodnog kaučuka s ugljenom
- c) zagrijavanje prirodnog kaučuka sa sumporom

13. Kovrčavost kose i vune uzrokuje istovrsna kemijska veza koja gumi daje elastičnost i tvrdoću. Odgovori na sljedeća pitanja:

- a) Jesu li kosa i vuna polimeri?
- b) Sadrže li sumpor?
- c) O kojoj se kemijskoj vezi radi?

1. Objasni pojmove:

Monomer je osnovna i najmanja jedinica polimera.

Dimer (di-, "dva" + -mer, "jedinica") je kemijska struktura koja se sastoji od dvije strukturno slične jedinice (od dva monomera).

Polimeri su u velike molekule izgrađene od mnogo međusobno povezanih malih molekula (monomera).

Polimerizacija je reakcija u kojoj se velik broj monomera povezuje u dugačke lance.

Homopolimer je polimer izgrađen od samo jedne vrste monomera (-A-A-A-A-A-A-).

Kopolimer je polimer izgrađen od dvije ili više različitih vrsta monomera (-A-B-A-B-A-).

2. Glavna sirovina za proizvodnju plastičnih masa je nafta.

3. Prema podrijetlu, polimere dijelimo na: prirodne (biopolimeri) i umjetne (sintetičke). Navedi primjere.

Primjeri:

- Prirodni: škrob, celuloza, keratin, kaučuk, ...
- Umjetni (sintetički): dobiveni su kemijskom sintezom (polimerizacijom) iz jednostavnih organskih spojeva, npr. polieten, stiropor, polivinilklorid, ...

4. U sintetičke polimere ne ubrajamo:

- d) kaučuk
- e) polistiren
- f) polieten

5. Reakcija dobivanja plastičnih masa naziva se:

- d) karbonizacija
- e) polimerizacija
- f) saponifikacija

6. Molekule polimera u prostoru mogu poprimiti različite oblike. Navedi u kojim oblicima mogu biti polimeri i njihova svojstva.

a) Linerana ili razgranata struktura

Među molekulama ne djeluju nikakve dodatne veze. Taljenjem i ponovnim hlađenjem ne mijenjaju svojstva i lako se oblikuju više puta. Materijali s takvim svojstvima nazivaju se plastomeri ili termoplasti.

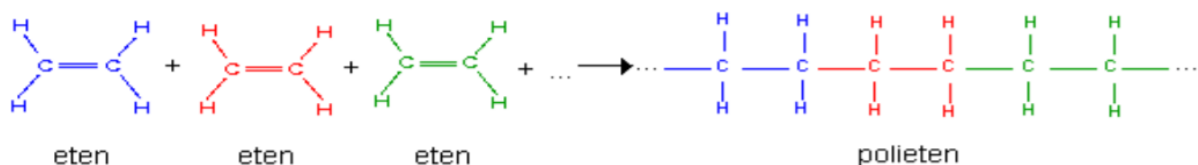
b) Djelomično umrežena struktura (Elastomeri)

Polimeri velike gustoće i čvrstoće. Daju se savijati i rastezati, a nakon prestanka djelovanja sile poprimaju prvobitni oblik. Termoplastični su i zagrijavanjem ne mijenjaju svojstva jer se hlađenjem vraćaju u svoj prvobitni oblik.

c) Gusta mrežasta struktura

Nastaje povezivanjem lanaca koji se međusobno povezuju poprečnim vezama. Manji udio poprečnih veza osigurava elastičnost strukture koja nakon djelovanja sile poprima svoj prvobitni oblik. Ne mogu se ponovo taliti ili preoblikovati. Povećanjem broja poprečnih veza povećava se tvrdoća materijala, a s njom i lomljivost. Materijali s takvim svojstvima nazivaju se duroplasti.

7. Prikaži jednadžbom kemijske reakcije nastajanje polietena (PE) iz etena.





8. Koja se od navedenih skupina sintetičkih polimera može ponovno preraditi:

- d) elastomeri
- e) duromeri
- f) **plastomeri**

9. Vrećice za zamrzavanje načinjene su od:

- d) polietena visoke gustoće
- e) teflona
- f) **polietena niske gustoće**

10. Navedi prednosti i nedostatke upotrebe plastičnih masa.

Prednosti:

- otpornost na koroziju
- otpornost na vodu
- otpornost na kemikalije
- lako se oblikuju
- lagani su
- dobri zvučni, električni i toplinski izolatori

Nedostatci:

- loša mehanička svojstva
- osjetljivost na visoku temperaturu
- veliki nedostatak plastike je njezina biološka nerazgradivost

11. Što je kaučuk i gdje se upotrebljava?

Kaučuk je prirodni polimer građen od molekula izoprena. Koristi se kao osnovna sirovina u proizvodnji gume.

12. Vulkanizacija je:

- d) zagrijavanje prirodnog kaučuka s vulkanskim mineralima
- e) zagrijavanje prirodnog kaučuka s ugljenom
- f) **zagrijavanje prirodnog kaučuka sa sumporom**

13. Kovrčavost kose i vune uzrokuje istovrsna kemijska veza koja gumi daje elastičnost i tvrdoću. Odgovori na sljedeća pitanja:

- d) Jesu li kosa i vuna polimeri?
- e) Sadrže li sumpor?
- f) O kojoj se kemijskoj vezi radi?

a) Kosa i vuna su polimeri.

b) Kosa i vuna sadrže sumpor (sastoje se od proteina keratina koji je bogat sumporom).

c) Radi se o sulfidnoj i disulfidnoj vezi.

## Rješenja

### POKUS

#### Kako strukturna građa utječe na svojstva polimera

#### A

**Posuđe, pribor i kemikalije:** škare, čaša s vodom, različiti uzorci plastičnih masa (vrećice za zamrzavanje hrane, šušlave vrećice, gumena traka, stiropor, plastični čep, komadić razbijene električne utičnice).

#### Postupak:

1. Ispitaj uzorke plastičnih masa s obzirom na čvrstoću, boju, miris, prozirnost, elastičnost, opip. Zabilježi opažanja.
2. Usporedi gustoću uzoraka s gustoćom vode. Kako? Razmisli!
3. Od vrećice za zamrzavanje hrane izreži dvije trake (2 x 10 cm). Jednu traku izreži uzdužno, a drugu okomito na nju.
4. Uhvati krajeve trake i rasteži je simetrično i polako sve dok ne pukne. Izdrže li obje trake jednako dugo istežanje? Objasni koristeći Tablicu 27.1 i Sliku 27.2 u udžbeniku (str. 126).
5. Ponovi postupak s gumenom trakom. Na temelju strukturne građe gume objasni opaženo.
6. Opažanja, odgovore i zaključke zabilježi!

#### Opažanja

1.

Uzorak	Čvrstoća	Boja	Miris	Prozirnost	Elastičnost	Opip
Vrećice za zamrzavanje	DA	DA	NE	DA	DA	mekano, glatko
Šušlave vrećice	DA	DA	NE	DA	DA	mekano, glatko
Gumena traka	DA	DA	DA	NE	DA	mekano, glatko
Plastični čep	DA	DA	NE	NE	NE	tvrd
Stiropor	DA	DA	NE	NE	NE	hrapavo
Utičnica	DA	DA	NE	NE	NE	tvrd, glatko

2. Potrebno je uzorke staviti u čašu napunjenu vodom. Neki uzorci plivaju na površini vode (vrećice za zamrzavanje, šušlave vrećice, gumena traka, stiropor), a neki uzorci su potonuli na dno čaše (plastični čep, komadić utičnice).

2. Tijelo pliva ako je njegova gustoća manja od gustoće tekućine. Tijelo tone na dno ako je njegova gustoća veća od gustoće tekućine.

4. Istezanjem trake koja je izrezana uzdužno, molekule se još više slože paralelno jedna drugoj. Traka postaje čvršća i za njezino kidanje je potrebna veća sila. Traka izrezana okomito pokazuje slabija mehanička svojstva. Paralelno položene molekule polimera se razmiču pa privlačne sile među njima slabe. Za kidanje tako izrezane trake potrebna je manja sila.

5. Za rastezanje gumene trake potrebno je primjeniti silu. Pritome se neuređeni lanci poslože gotovo paralelno jedni drugima. Kad sila popusti lanci ponovno poprime prvotni oblik.

## Zaključak

Kemijska i mehanička svojstva polimera ne ovise samo o građi molekula nego i o njihovom međusobnom razmještanju.

1) LINERANA ILI RAZGRANATA STRUKTURA (Plastomeri ili termoplasti)

-taljenjem i ponovnim hlađenjem ne mijenjaju svojstva

-lako se oblikuju više puta

2) DJELOMIČNO UMREŽENA STRUKTURA (Elastomeri)

- grijanjem ne mijenjaju svojstva

-daju se savijati i rastezati, nakon prestanka djelovanja sile poprimaju prvobitni oblik

3) GUSTA MREŽASTA STRUKTURA (Duromeri ili termostabilni)

- ne mogu se ponovno taliti i preoblikovati

## B

**Posuđe, pribor i kemikalije:** porculanska zdjelica, stakleni štapić, plamenik, različiti uzorci plastičnih masa (plastični čep, plastična žlica, komadić razbijene električne utičnice).

### Postupak:

1. U porculanskoj zdjelici polako zagrij plastični čep.
2. Kad omekša plastični čep, pritisni ga staklenim štapićem i ohladi. Može li se čep oblikovati? Postupak ponovi nekoliko puta. Mijenjaju li se svojstva čepa zagrijavanjem i hlađenjem?
3. Ispitaj na isti način svojstva ostalih uzoraka plastičnih masa (komadić utičnice, plastična žlica).
4. Ponašaju li se svi uzorci jednako?
5. Objasni opaženo na temelju strukturne građe polimera.
6. Opažanja, odgovore i zaključke zabilježi!

### Opažanja

2. Zagrijavanjem plastični čep omekša. Hlađenjem se ne vraća u svoj prvobitni oblik.
3. Komadić utičnice zagrijavanjem ne omekša. Plastična žlica zagrijavanjem omekša.

### Odgovori

Uzorci se ponašaju različito. Zagrijavanjem plastični čep omekša. Kada zagrijani plastični čep pritisnemo staklenim štapićem, on se deformira. Hlađenjem se ne vraća u svoj prvotni oblik i ne može se oblikovati. Komadić utičnice zagrijavanjem ne omekša i ne može se oblikovati. Plastična žlica zagrijavanjem omekša i može se oblikovati. Kada se ohladi može se ponovo rastaliti i oblikovati.

## Zaključak

Kemijska i mehanička svojstva polimera ne ovise samo o građi molekula nego i o njihovom međusobnom razmještanju.

1) LINERANA ILI RAZGRANATA STRUKTURA (Plastomeri ili termoplasti)

- taljenjem i ponovnim hlađenjem ne mijenjaju svojstva
- lako se oblikuju više puta

2) DJELOMIČNO UMREŽENA STRUKTURA (Elastomeri)

- grijanjem ne mijenjaju svojstva
- daju se savijati i rastezati, nakon prestanka djelovanja sile poprimaju prvobitni oblik

3) GUSTA MREŽASTA STRUKTURA (Duromeri ili termostabilni)

- ne mogu se ponovno taliti i preoblikovati

## 6. Zaključak

Svrha i cilj ovoga rada bili su ispitati adsorpciju hidrofilno modificiranih silikona na oksidnim nanočesticama ( $\text{TiO}_2$ ) i provjeriti kako adsorbirani silikoni utječu na fizikalno-kemijska svojstva i stabilnost suspenzija.

Uzorci silikona karakterizirani su FT-IR spektroskopijom i nuklearnom magnetskom rezonancijom. FT-IR spektroskopija je pokazala da uzorci LK-7300 i LK-Ag-Platinum posjeduju iste funkcionalne skupine. Pretpostavljeno je da silikoni imaju sličnu građu. Rezultati nuklearne magnetske rezonancije potvrđuju prisutnost karakterističnih skupina. Uzorci silikona LK-Ag-Platinum i LK-7300 imaju sličnu strukturu, no uzorak LK-7300 ima mnogo dulji hidrofilni lanac (oko 75  $\text{CH}_2$  jedinica).

Morfologija nanočestica  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  ispitivana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Na dobivenim mikrofotografijama uočljive su približne veličine čestica koje odgovaraju podacima proizvođača (EPRUI).

Koncentracije silikona prije i nakon adsorpcije (početna i konačna koncentracija) određene su TOC analizom. Određivanjem kinetike adsorpcije silikona ustanovljeno je da do potpune adsorpcije dolazi unutar 5-10 minuta. Za daljnja ispitivanja (određivanje adsorpcijskih izoterma) odabrano vrijeme miješanja je 20 minuta. Dobivena adsorpcijska izoterma za uzorak OFX-0193 ima oblik Langmuirove izoterme, a za uzorak OFX-5330 oblik tipične adsorpcijske izoterme karakteristične za polimere, tzv. „High affinity“ izoterma.

Ispitan je utjecaj silikona na suspenzije nanočestica metodom akustične spektroskopije. Rezultati pokazuju da silikoni djeluju kao dispergatori suspenzija nanočestica.

Metodički dio rada sadrži pripremu za izvođenje nastavnog sata, plan ploče, pokus, radni listić, te rješenja radnog listića i pokusa. U metodičkom dijelu obrađena je nastavna jedinica: „Plastične mase“, za učenike 8. razreda. Ovom nastavnom jedinicom učenike se želi upoznati s plastičnim masama, njihovim svojstvima i upotrebom u svakodnevnom životu.

## 7. Literatura

- [1] Lajčak E. (2015) Karakterizacija hidrofilno modificiranih silikona. Završni rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek.
- [2] <http://www.silicones.eu/science-research/chemistry/silanes> (12.3.2017.)
- [3] <http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Silicone%20type.html> (14.5.2017.)
- [4] K. Mojsiewicz-Pieńkowska\*, M. Jamróiewicz, K. Szymkowska, D. Krenczkowska. (2016). Direct Human Contact with Siloxanes (Silicones) – Safety or Risk Part 1. : Characteristics of Siloxanes (Silicones). *Front. Pharmacol.* (14.5.2017.)  
Dostupno na: <https://doi.org/10.3389/fphar.2016.00132>
- [5] [http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB7696471.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7696471.htm) (14.7.2017.)
- [6] [https://www.wacker.com/cms/en/products/product\\_groups/silicone\\_resins.jsp](https://www.wacker.com/cms/en/products/product_groups/silicone_resins.jsp) (24.7.2017.)
- [7] <https://www.gelest.com/applications/hydrophilic-materials/> (23.7.2017.)
- [8] M. A. Ruiz\*, A. Hernández, J.M.Llácer, V. Gallardo. (2003). The development of silicone chemistry: II. Hydrophilic silicones. *J. Appl. Cosmetol* (21), 147-157
- [9] Skripta za praktikum fizikalne kemije:  
[http://biologija.unios.hr/webbio/wpcontent/uploads/2012/materijali/skripta\\_za\\_fizikalnu.pdf](http://biologija.unios.hr/webbio/wpcontent/uploads/2012/materijali/skripta_za_fizikalnu.pdf) (15.2.2017.)
- [10] <http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1> (17.8.2017.)
- [11] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science* 1st edition, Oxford University Press, New York, 1993.
- [12] <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/whatisnmr/whatisnmr.html> (10.8.2017.)
- [13] [http://www.brynmawr.edu/chemistry/Chem/mnerzsto/The\\_Basics\\_Nuclear\\_Magnetic\\_Resonance%20\\_Spectroscopy\\_2.htm](http://www.brynmawr.edu/chemistry/Chem/mnerzsto/The_Basics_Nuclear_Magnetic_Resonance%20_Spectroscopy_2.htm)
- [14] [www.hfd.hr/ljskola/arhiva/1996/meic/zlatko.pdf](http://www.hfd.hr/ljskola/arhiva/1996/meic/zlatko.pdf) (7.8.2017.)



- [15] [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/IS\\_NMR\\_spektroskopija\\_1\\_2013\\_2014.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/IS_NMR_spektroskopija_1_2013_2014.pdf) (8.8.2017.)
- [16] <http://webhosting-0.core.pbf.hr/content/download/26570/103048/version/1/file/NMR.pdf> (9.8.2017.)
- [17] [http://www.pmf.unsa.ba/hemija/files/Katedra%20za%20organsku%20hemiju%20i%20biohemiju/Predmeti%20KOHBI/I\\_ciklus/III\\_godina/Organska%20analiza/Predavanja/OA%208%20Nuklearna%20magnetna%20rezonancija.pdf](http://www.pmf.unsa.ba/hemija/files/Katedra%20za%20organsku%20hemiju%20i%20biohemiju/Predmeti%20KOHBI/I_ciklus/III_godina/Organska%20analiza/Predavanja/OA%208%20Nuklearna%20magnetna%20rezonancija.pdf) (12.8.2017.)
- [18] <https://www.lar.com/products/toc-analysis/toc-total-organic-carbon.html> (6.7.2017.)
- [19] <http://www.pbf.unizg.hr/content/download/18812/75260/version/1/file/TOC+ANALIZATOR.pdf> (7.7.2017.)
- [20] <https://www.shimadzu.hr/680-%C2%B0c-combustion-catalytic-oxidation-method-measurement-principles> (6.7.2017.)
- [21] <http://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/572/572bk22/572BK22.html> (7.7.2017.)
- [22] <https://www.intl-lighttech.com/applications/light-sources/ndir-gas-sensor-lamps> (6.7.2017.)
- [23] A. S. Dukhin, P. J. Goetz (2001). Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 92 (2001)73-132
- [24] <https://repositorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos%3A81/datastream/PDF/view> (29.8.2017.)
- [25] <http://www.dispersion.com/model-dt-1202> (29.7.2017.)

- [26] OFX-0190:  
<https://www.xiameter.com/EN/Products/Pages/ProductDetail.aspx?pid=04018975&lir=X5631> (16.6.2017.)
- [27] OFX-0193:  
*<https://www.xiameter.com/EN/Products/Pages/ProductDetail.aspx?pid=04066871&lir=X3458>*(16.6.2017.)
- [28] OFX-5330:  
<https://www.xiameter.com/EN/Products/Pages/ProductDetail.aspx?pid=04014966&lir=X1576> (16.6.2017.)
- [29] Filipović N. (2016) Hidrofilno modificirani silikoni kao sredstva za disperziju u vodenim otopinama. Završni rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek.