Hidrofilno modificirani silikoni kao sredstva za disperziju u vodenim otopinama

Filipović, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:182:572754

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Nikolina Filipović

Hidrofilno modificirani silikoni kao sredstva za disperziju u vodenim otopinama

Diplomski rad

Mentor: doc.dr.sc.Berislav Marković

Osijek, 2016

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

Hidrofilno modificirani silikoni kao sredstva za disperziju u vodenim otopinama

Nikolina Filipović

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

Mentor: doc. dr. sc. Berislav Marković

Sažetak

Cilj i svrha ovog diplomskog rada jest ispitati na koji način i u kojim uvjetima hidrofilno modificirani silikoni malih molarnih masa djeluju na svojstva suspenzija nanočestica TiO_2 i ZnO u vodenim otopinama. Korišteni su hidrofilno modificirani silikoni različitih proizvođača, Elkay® Silicones, Xiameter® Dow Corning. Silikoni su karakterizirani mjerenjem viskoznosti pri različitim koncentracijama i pH vrijednostima. Akustičkom spektroskopijom ispitano je kako silikoni utječu na stabilnost suspenzija nanočestica, a moguća adsorpcija na površini nanočestica testirana je metodom TGA/DSC (termogravimetrijska analiza/razlikovna pretražna kalorimetrija). Rezultati su pokazali da silikoni djeluju kao dispergatori na suspenzije nanočestica, odnosno pospješuju raspršenost suspenzije nanočestica. Metodički dio rada sadrži pripremu za nastavnu jedinicu pod naslovom „Silicij i silikati“. Nastavni sat zamišljen je kao kombinacija frontalnog i grupnog rada uz izvođenje pokusa.

Diplomski rad obuhvaća: 65 stranica, 51 sliku, 19 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: hidrofilno modificirani silikoni/suspenzije/nanočestice/akustička spektroskopija

Rad prihvaćen: 14. rujna 2016.

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

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

BASIC DOCUMENTATION CARD **Diploma Thesis**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

Hidrofilically modified silicones as dispersants in aqueous solutions

Nikolina Filipović

Thesis completed at: Department of Chemistry, University of Osijek

Supervisor: assist. prof. Berislav Marković, Ph.D.

Abstract

The aim and purpose of this work is to examine how and under which conditions hydrophilically modified silicones of small molecular weight affect the nanoparticle suspension (TiO_2 and ZnO) properties in aqueous solutions. The silicones of two different manufacturers, Elkay® Silicones, Dow Corning® Performance Products were used. They were characterized by viscosity measurements in broad concentration and pH ranges. Acoustic spectroscopy was used to explore on how the silicones affect the nanoparticle suspension stability and a possible adsorption on the surface of nano particles was tested using the TGA / DSC (thermogravimetry / differential scanning calorimetry). Results showed that silicones act as dispersants for the aqueous nanoparticle suspension. Methodical part of the work includes preparation for teaching unit entitled "Silicon and silicates". Lesson is designed as a combination of teacher`s frontal talk and group student`s work with experimentation.

Thesis includes: 65 pages, 51 figures, 19 references

Original in: Croatian

Keywords: hydrophilic modified silicones / suspension / nanoparticles / acoustic spectroscopy

Thesis accepted: 14. 09.2016.

Reviewers: prof. Ivan Vicković, PhD. Chair; assist.prof. Berislav Marković, PhD., supervisor and member; assist.prof. Martina Medvidović-Kosanović, PhD. member; assist.prof. Elvira Kovač-Andrić, substitute member.

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

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. LITERATURNI DIO 2
2.1. Silikoni kao posebna vrsta polimera 2
2.2. Proizvodnja silikona 3
2.3. Fizikalna i kemijska svojstva silikona 5
2.4. Nomenklatura silikona 6
2.5. Tipovi silikona 7
2.5.1. Linearni polisiloksani 7
2.5.2. Silikonske tekućine 8
2.5.3. Silikonske gume/elastomeri 9
2.5.4. Silikonske smole 10
2.6. Primjena silikona 11
2.7. Hidrofilno modificirani silikoni 12
2.8. Uzorci silikona 13
2.8.1. LK-Ag-Pt 13
2.8.2. LK-7300 13
2.8.3. OFX-0190 FLUID 14
2.8.4. OFX 0193 FLUID 14
2.8.5. OFX 5330 FLUID 15
2.9. Viskoznost 15
2.10. Rentgenska difrakcija 19
2.11. Termogravimetrijska analiza 21
2.12. Razlikovna pretražna kalorimetrija 23
3. EKSPERIMENTALNI DIO 25
3.1. Materijali 25
3.2. Metode 25
3.3. Uvjeti mjerenja 26
3.3.1. Određivanje viskoznosti 26
3.3.2. Određivanje parametara akustičke spektroskopije 28
3.3.3. Uvjeti mjerenja elektronske mikroskopije 28
3.3.4. Uvjeti mjerenja rentgenske difrakcije 28
3.3.5. Ispitivanje termičkih svojstava i faznih transformacija otopina silikona s nanočesticama 28
3.4. Priprema otopina silikona za određivanje viskoznosti 29

3.4.1. Priprema otopine silikona LK-Ag Platinum ... *29*
3.4.2. Priprema otopine silikona LK-7300 ... *30*
3.4.3. Priprema otopine silikona OFX-0190 ... *31*
3.4.4. Priprema otopine silikona OFX-0193 ... *32*
3.4.5. Priprema otopine OFX-5330 ... *33*
3.5. Priprema suspenzija nanočestica za akustičku spektroskopiju ... *34*
3.5.1. Priprema suspenzija nanočestica s otopinom silikona LK-Ag Platinum ... *34*
3.5.2. Priprema suspenzija nanočestica s otopinom silikona LK-7300 ... *35*
3.6. Priprema uzoraka za TGA/DSC metodu ... *36*
4. REZULTATI I RASPRAVA ... 36
4.1. Elektronska mikrofotografija nanočestica cinkovog oksida ... *36*
4.2. Rentgenski difraktogram anatasa ... *38*
4.3. Grafički prikazi ovisnosti relativne viskoznosti o masenom udjelu silikona ... *40*
4.4. Prikazi raspodjele veličine nanočestica u suspenzijama ... *48*
4.5. Prikaz termogravimetrijske krivulje nanočestica i silikona u vodenoj otopini KCl-a ... *52*
5. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE „SILICIJ I SILIKATI“ ... 55
5.1. Priprema za nastavni sat ... *55*
5.2. Pokus ... *58*
5.3. Radni listić: Silicij i silikati ... *60*
6. ZAKLJUČAK ... 61
7. LITERATURA ... 62
8. ŽIVOTOPIS ... 64

1. UVOD

Silicij (lat. silex= tvrd kamen) je, nakon kisika, drugi najrasprostranjeniji kemijski element na Zemlji. U prirodi se ne može naći u elementarnom obliku, ali ga se nalazi u obliku vrlo stabilnih spojeva, *silikata* ili u obliku silicijeva dioksida [1], u pijesku i mineralima. Kao element nije oduvijek imao primjenu kakvu ima danas. Upotreba električke energije za postizanje odgovarajućih temperatura omogućila je učinkovite postupke za redukciju kemijskih spojeva, pa tako i silicijevih te silicij ubrzo dostiže svoju izvanrednu komercijalnu upotrebu i važnost, prvenstveno u elektronici. Prvi komercijalni proizvod na bazi silicija bila je pasta za zaštitu od vlage električnih upaljača u zrakoplovnoj industriji. Godine 1947. započelo je eksperimentiranje s dotad gotovo nepoznatom posebnom skupinom silicijevih spojeva-*silikonima* (Slika 1.).

Slika 1. Zgrada prvog pogona za proizvodnju silikona

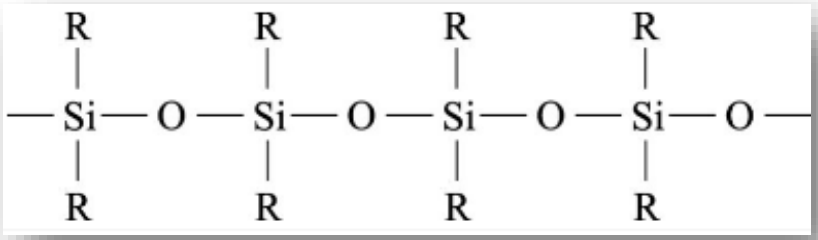
Prvotni cilj proizvodnje silikona bio je modifikacija krute molekule kvarca (SiO_2) gdje bi se na silicij umjesto dva atoma kisika vezali određeni organski radikali, poput metilnog, fenilnog ili vinilnog. Osim radikala mogle su se vezati i organske skupine ili na primjer amino skupina. Vezanje različitih organskih skupina i radikala dovelo je do raznolikosti silikona [2], koji se već 60-ak godina proizvode širom svijeta. U ovom radu će biti opisana i ispitana važnost promjene jednog od bitnih fizikalnih svojstava silikona, a to je promjena hidrofobnosti u hidrofilnost upravo dodatkom različitih organskih skupina na siloksanski lanac.

2. LITERATURNI DIO

2.1. Silikoni kao posebna vrsta polimera

Polimerni organo silicijevi spojevi se nazivaju ***SILIKONI***. U silikonima su silicijevi atomi naizmjenično povezani s kisikovim atomima u lance, koji se nazivaju *siloksani,* ili u mreže (Slika 2.). Na silicijeve atome mogu se istovremeno vezati određene organske skupine čime silikoni postaju spona između anorganskih i organskih polimera. Stoga ih se najčešće svrstava u posebnu grupu polimera. Organske skupine vezane na silicijeve atome mogu biti istovrsne ili raznovrsne. Najčešće je vezana metilna skupina, a nešto rjeđe fenilna, etilna ili propilna skupina. Mijenjanjem duljine lanaca ili promjenom određenih organskih skupina mijenjaju se i strukture, a time i fizikalna i kemijska svojstva silikona. Takvi modificirani silikoni su tehnički važni i imaju vrlo raznoliku primjenu [3]. Neka od karakterističnih svojstava silikona su:

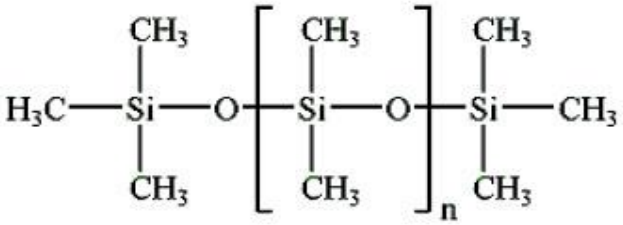
- Slaba reaktivnost
- Niska kompatibilnost s vodom
- Niska topljivost u polarnim i nepolarnim otapalima
- Termička stabilnost
- Mala promjena viskoznosti u ovisnosti o temperaturi
- Hidrofobnost



Slika 2. Lančasta struktura silikona

Osnovni predstavnici silikona su polidimetilsiloksani. U strukturi polidimetilsiloksana su na svaki atom silicija povezane dvije metilne (CH_3-) skupine, a osnovni lanac čine $[(CH_3)_2SiO]_n$

jedinice (Slika 3.). Silikoni su poznati po svojim elastičnim svojstvima zbog slobodne rotacije u Si-O vezama, pogotovo kada su na atom silicija vezane male organske skupine, poput metilne.



Slika 3 . Struktura polidimetilsiloksana

2.2. Proizvodnja silikona

Iako početna visoka cijena i neki, štetni nusprodukti nisu davali prevelike nade i očekivanja u široku potrošnju dotad nepoznatih proizvoda-silikona, ipak s vremenom se počelo razvijati i neke druge, jeftinije postupke za njihovu proizvodnju (neki postupci koji uključuju druge silicijeve spojeve, a ne samo kvarc). Kako bi se zadržao korak s američkom konkurencijom, cijena europskih silikona se počela snižavati, što je bio bitan čimbenik za prosperitet proizvodnje. Godine 1953. na tržištu su se pojavili hidrofobni silikoni kao sredstva za impregnaciju građevinskog materijala [4]. Osim same zaštite i ekološke prihvatljivosti razvoj navedene vrste silikona je doveo do većeg iskorištenja štetnog metilklorsilana, kojeg se Amerika rješavala ispuštanjem u okoliš.

Uz sve navedeno, pozornost svakako može zadobiti i proizvodnja sintetskog kaučuka. Američka korporacija Dow Corning razvila je postupak alkalijske katalize za polimerizaciju otvorenog prstena metilklorsilana, dok je europska tvrtka Wacker Chemie uvela postupak kisele katalize i kondenzacijske sinteze fosfornitrilklorida. Na oba se načina dobivao vrlo čist polimer kao osnova za dobivanje sintetskog kaučuka. Velika raznolikost kemije silikona omogućena je pretvorbom neaktivnih u aktivne silikone. Sintezom organofunkcionalnih silana (SiR_4) te njihovom ugradnjom u neaktivne metilsilikone nastaju reaktivni produkti (primjer: ugradnja vinilne skupine za silikonske kaučuke). Kao što je već navedeno u uvodnom dijelu proizvodnja silikona kreće od silicija. Budući da silicija na Zemlji nema u elementarnom obliku, za dobivanje čistog silicija koriste se silicijevi spojevi (silicijev(IV) oksid).

Redukcijom kvarca (SiO_2) uz ugljik na vrlo visokoj temperaturi dobiva se čisti slicij:

$$SiO_2(s) + 2C(s) \rightarrow Si(s) + 2CO(g)$$

Prilikom redukcije kvarca nastaje ugljikov monoksid [5],koji bi stupao u reakciju sa silicijem te bi se opet stvarao silicijev dioksid (reakcija je reverzibilna). Da bi se to spriječilo, dodaje se ugljik u suvišku te je konačni produkt ugljikov(IV) oksid, CO_2. Dobiveni, čisti silicij se hladi i usitnjava u prah te je spreman za sintezu silikona u reakciji od tri koraka. Silikoni se danas u industriji proizvode direktnim Rochowim[1] procesom.

- Sinteza klorosilana

Za sintezu klorosilana je potreban klormetan koji se dobiva reakcijom metanola i solne (klorovodične) kiseline:

$$CH_3OH(aq) + HCl(aq) \rightarrow CH_3Cl(g) + H_2O(l)$$

Klormetan tada reagira sa silicijem uz bakar kao katalizator. Uvjeti za reakciju su: T = 570 K, p = 1-5 bar. Reakcijom se dobiva smjesa različitih metilklorosilana, a glavni produkt je dimetildiklorosilan, $(CH3)_2SiCl_2$, koji se iz smjese odvaja frakcijskom destilacijom budući da dobiveni klorosilani imaju bliska, ali dovoljno različita vrelišta. Ostali klorosilani su: trimetilklorosilan i metildiklorosilan (Slika 4.).

- Hidroliza klorosilana

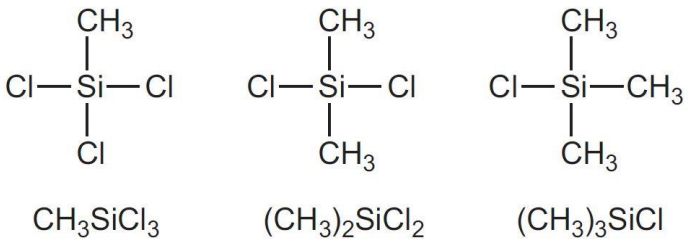
Procesom hidrolize se klorosilane dobivene u prvom koraku reakcije se može prevesti u siloksane. Hidrolizom dimetildiklorsilana dobiva se disilanol koji u reakciji s klorovodičnom kiselinom daje smjesu cikličkih i linearnih polidimetilsiloksana, i to u jednakom omjeru. Disilanoli se kondenziraju u polidimetil siloksane, budući da su sami po sebi nestabilni. Reakcije hidrolize i kondenzacije odvijaju se simultano, a obje su brze i spontane. Dobiva se smjesa cikličkih prstena s 3 do 6 ponavljajućih SiO jedinica te linearni lanci koji mogu sadržavati od 30 do 50 ponavljajućih SiO jedinica.

- Polimerizacija i polikondenzacija

Budući da se u prethodnom koraku dobiva cikličke i linearne oligomere (10-100 jedinica) koji imaju prekratke lance za određene primjene, kako bi se dobili veći lanci, linearne oligomere

[1]***Rochow proces*** **-** naziva se još i procesom direktne sinteze. Jedan je od najučinkovitijih procesa za industrijsku sintezu organosilicijevih spojeva. Proces je kataliziran bakrom, a bazira se na reakciji alkil halogenida sa silicijem.

se polimerizira, a cikličke polikondenzira. Nastaju polimeri, makromolekule, čija svojstva ovise o udjelu, vrsti i strukturi gradivnih, monomernih jedinica.



Slika 4. Strukture metilklorosilana, dimetilklorosilana i trimetilklorosilana

2.3. Fizikalna i kemijska svojstva silikona

Specifičnost silikona, između ostalog, krije se u njihovoj kemijskoj otpornosti. Poznato je da su silikoni općenito kemijski inertni te da na njih mali broj materijala ima utjecaj. Među tvarima koje imaju utjecaj na silikone nalaze se koncentrirane sumporna i fluorovodična kiselina. Budući da su silikoni poznati kao elastomeri[2], teže fizičkoj apsorpciji onih materijala koji su im slični po topljivosti. Navedena apsorpcija izaziva povećanje volumena te bubrenje silikona koje može biti kobno u slučaju brtvenih guma koje se prilikom tog procesa omekšavaju. Promjena volumena je fizikalne prirode jer nakon potpunog isparavanja otapala (ili materijala u kojem se silikon „otapa“) silikon se vraća u svoje prvotno stanje. Pogleda li se u neke od tehničkih lista silikona može se utvrditi njihov rok trajanja koji je povezan s temperaturom. Drže li se silikoni na temperaturama većim od 45 °C postoji mogućnost njihova raspadanja te skraćenog roka trajanja. Optimalna temperatura za skladištenje silikona bila bi od +5 °C do + 25 °C. Zanimljiva je činjenica da ako se silikoni čuvaju na temperaturi nižoj od +5 °C njihova struktura se ne mijenja, odnosno nakon prvotnog zaleđivanja mogu se odmrznuti i normalno koristiti. Svojstva poput: kemijske stabilnosti [6], te inertnosti, proizlaze iz činjenice da veza između silicija i kisika u siloksanskom lancu ima visoku energiju (~ 445 kJ/mol).

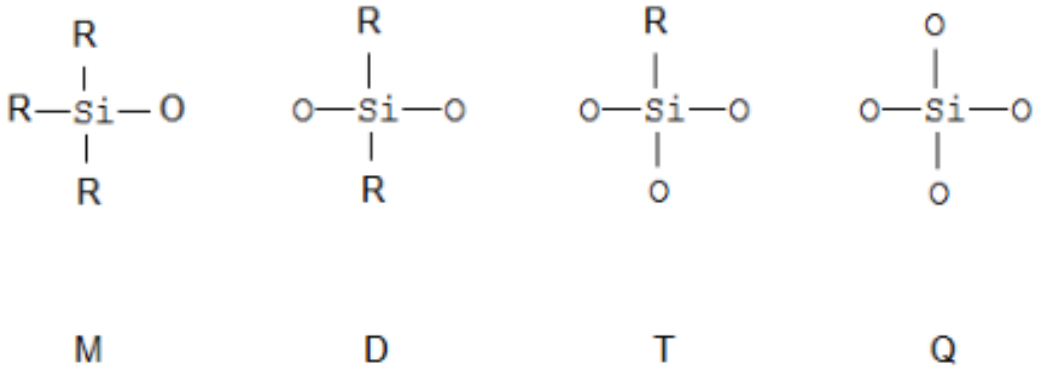
[2] ***elastomeri*** - (znanstv. lat. elasticus: rastezljiv + -mer), skupina polimernih materijala koja obuhvaća sve materijale na bazi prirodnoga i sintetskoga kaučuka i sintetske polimerne materijale sa svojstvima sličnima kaučuku

Neka od ostalih svojstava specifičnih za silikone su:

- Niska površinska napetost
- Otpornost na oksidaciju
- Odsutnost boje i mirisa
- Mali utjecaj temperature na fizikalna svojstva (npr. viskoznost)
- Hidrofobnost
- Nevodljivost

2.4. Nomenklatura silikona

Za pojednostavljeni prikaz kompliciranih silikonskih jedinica upotrebljavaju se slova: M, D, T i Q, koja označavaju broj atoma kisika koji se veže na atom silicija (Slika 5.).



Slika 5. Oznake silikonskih jedinica

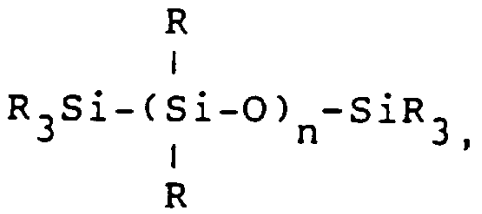
Oznaka M predstavlja monosupstituirani silikon te obično označava kraj lanca. U ovom je slučaju jedan atom kisika vezan na jedan atom silicija. Oznaka D predstavlja disupstituirani silikon. Slovom D su obično prikazane glavne $(CH_3)_2SiO$ jedinice u polidimetilsiloksanima. U ovom su slučaju dva atoma kisika vezana na jedan atom silicija. Oznaka T predstavlja tri atoma kisika vezana na jedan atom silicija, a oznaka Q, četiri atoma kisika vezana na jedan atom silicija [6].

2.5. Tipovi silikona

Razni tipovi silikona posljedica su mogućnosti mijenjanja i modificiranja [8], njihovih struktura, kao što je već i navedeno u uvodnom dijelu, mijenjanjem duljine siloksanskog lanca te dodavanjem različitih organskih funkcionalnih skupina. Proizvodi na bazi silikona su: silikonske tekućine, smole, gelovi, paste, krute plastike i fleksibilne silikonske gume. Važno je napomenuti da su silikonske tekućine i ulja obično linearni siloksani, a silikonske gume umreženi siloksani.

2.5.1. Linearni polisiloksani

Karakteriziraju ih funkcionalni bočni lanci koji su vezani na glavni siloksanski lanac. Bočne skupine mogu biti u obliku jedne funkcionalne skupine ili više istovrsnih ili raznovrsnih funkcionalnih skupina (Slika 6.). Struktura ovih siloksana završava s endoskupinom. Endoskupina određuje svojstva, karakteristike, a time i samu uporabu silikona. Glavne funkcionalne skupine poznate u građi silikona su: vinil, aminopropil, fenil, feniletil, tetraklorofenil i mnogi drugi. Zanimljivo je naglasiti da je samo u Danskom registru proizvoda naznačena upotreba oko 180 različitih funkcijskih skupina poznatih u građi silikona [1]. Svaka od navedenih funkcijskih skupina daje određeno obilježje (svojstvo) silikonu. Fenilne bočne skupine uzrokuju oksidacijsku stabilnost silikona, dok alkilna skupina poboljšava vodootpornost i mazivost.



Slika 6. Struktura linearnog polisiloksana; oznake R i R_3 predstavljaju različite funkcijske skupine vezane na siloksanski kostur

2.5.2. Silikonske tekućine

Kada je riječ o silikonskim tekućinama izdvajaju se dvije osnovne molekulske strukture silikonskih tekućina:

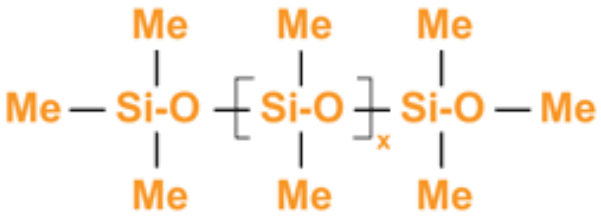
1. Linearni polidimetilsiloksani (PDMS)
2. Ciklički hlapljivi metilsiloksani (VMS)

1. Linearni polidimetilsiloksani

Ova vrsta silikonskih tekućina može imati od 2 do 1000 atoma silicija (Slika 7.). Duži lanci imaju veći stupanj polimerizacije i veću molekulsku masu. Upravo zbog veće molekulske mase imaju i veću viskoznost.

Neka od svojstava ove skupine silikonskih tekućina su:

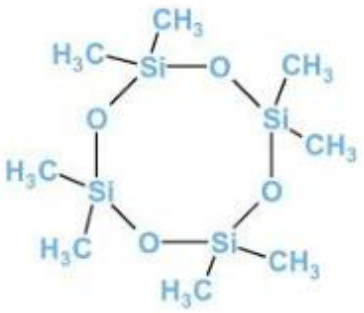
- Inertnost
- Niska površinska napetost
- Bistre, bezbojne tekućine
- Nemaju mirisa
- Netopive su u vodi



Slika 7. Struktura metiliranog siloksana

2. ***Ciklički hlapljivi metilsiloksani***

Metilirani ciklosilani se razlikuju po broju siloksanskih jedinica u prstenu (Slika 8.). Imaju nisku viskoznost zbog male molekulske mase i građe te su nereaktivni .

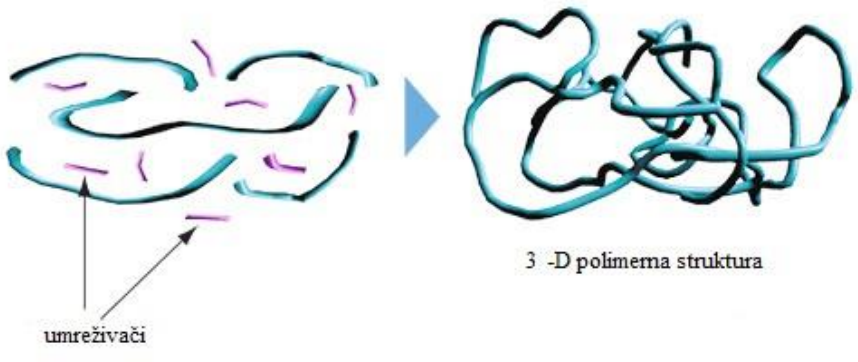


Slika 8. Struktura cikličkog hlapljivog metilsiloksana

2.5.3. Silikonske gume/elastomeri

Elastomeri (lat. elasticus: rastezljiv) su vrsta sintetskih polimernih materijala. Elastomeri se uglavnom dobivaju od nafte i prirodnog plina te su niskog Youngovog modula. Youngov modul elastičnosti označava koliko je neki materijal krut, a predstavlja omjer vlačnog naprezanja i produljenja duljine materijala (npr. šipke). Silikonski elastomeri su umrežene linearne silikonske tekućine (*vidi 2.5.2*).

Svojstva elastomera su određena stupnjem polimerizacije. Produljenje elastomera je najmanje dvostruko od njegove početne duljine, a nakon prestanka naprezanja i djelovanja sile, elastomeri se vraćaju u svoju prvotnu strukturu. Mogu se oblikovati, nadograđivati i modificirati prije dovršenja umrežavanja [9], dok su još u stanju podatnom za oblikovanje (smekšani). Postupak umrežavanja elastomera naziva se vulkanizacija. Obavlja se dodatkom molekula sumpora pri temperaturi od 150 °C, koji se veže poprečno i na taj način umrežava makromolekule elastomera. Elastomeri sadrže punila i umreživače, od kojih se najčešće koristi kvarc (Slika 9.).

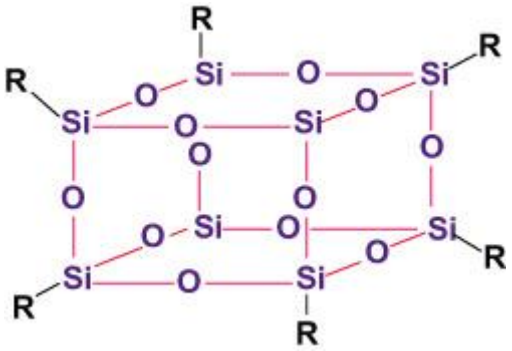


Slika 9. Trodimenzijska struktura silikonskih elastomera

Fizikalne veze između monomera u strukturi silikonskih elastomera omogućavaju omekšavanje materijala prilikom zagrijavanja, ali kemijske veze onemogućavaju potpunu pokretljivost elastomera, zato ih je gotovo nemoguće oblikovati nakon zagrijavanja.

2.5.4. Silikonske smole

Silikonske smole imaju kompleksne strukture s kompleksnim svojstvima (Slika 10.). Strukturu čine povezane trodimenzijske mreže sačinjene od siloksanskih lanaca. Svojstva im se mijenjaju ovisno o utjecaju dodataka različitih skupina na atome silicija te o omjeru razgranatih i lineranih siloksana. Silikonske smole za razliku od elastomera ne sadrže punila.

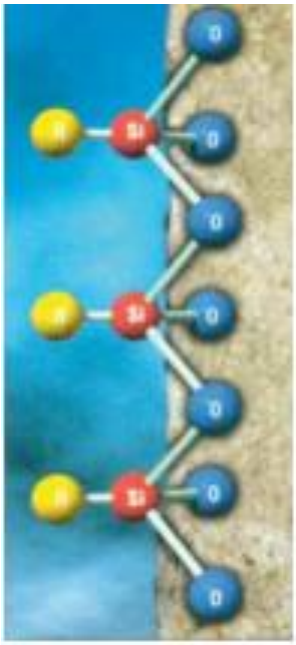


Slika 10. Trodimenzijska struktura silikonske smole

Silikonske smole su termički veoma stabilne, otporne na koroziju, vremenske utjecaje, poboljšavaju sjaj i intenzitet boje. Primjena im je velika, no najčešće se koriste kao silikonski lakovi te emulzije.

2.6. Primjena silikona

Jedna od važnijih primjena silikona je u graditeljstvu. Danas je gotovo nemoguće zamisliti moderno graditeljstvo bez upotrebe silikonskih materijala. Znanstveno je dokazano (Institut za istraživanja oštećenja u graditeljstvu i primijenjenu fiziku u Aachenu) [10] da je najveći dio oštećenja u novogradnji uzrokovano vlagom, a upravo bi materijali na bazi silikona bili učinkovito rješenje za ovu poteškoću. Mehanizam djelovanja silikona za borbu protiv oštećenja materijala je sljedeći: ključ je u građi trodimenzijskih umreženih silikonskih smola, koje sadržavaju osim kisika i silicija i organomodificirane skupine. Upravo su one zaslužne za vodootporna svojstva. Kada se u materijale dodaju dodatna veziva i pigmenti dobije se učinkovita kombinacija mineralnih i sintetskih premaza koji su otporni na vodu (neznatno je apsorbiraju), a visokopropusni za vodenu paru, zbog građe siloksanskog lanca. Budući da silikoni ne zatvaraju pore na građevini, slojevi ispod silikona mogu također ostati suhi jer je omogućena propusnost za vodenu paru i ugljikov dioksid. Dakle, važno je stvoriti hidrofobno suho područje, a na čiju će površinu moći prionuti eventualni nadolazeći slojevi boje. Voda je, moglo bi se slikovito reći, jedan od glavnih neprijatelja održavanja građevina. Zbog djelovanja vode dolazi do gubitka veziva, a time i stvaranja pukotina pa silikoni imaju ključnu ulogu u stvaranju hidrofobne podloge (Slika 11.).



Slika 11. Vezanje hidrofobnog silikonskog premaza na podlogu

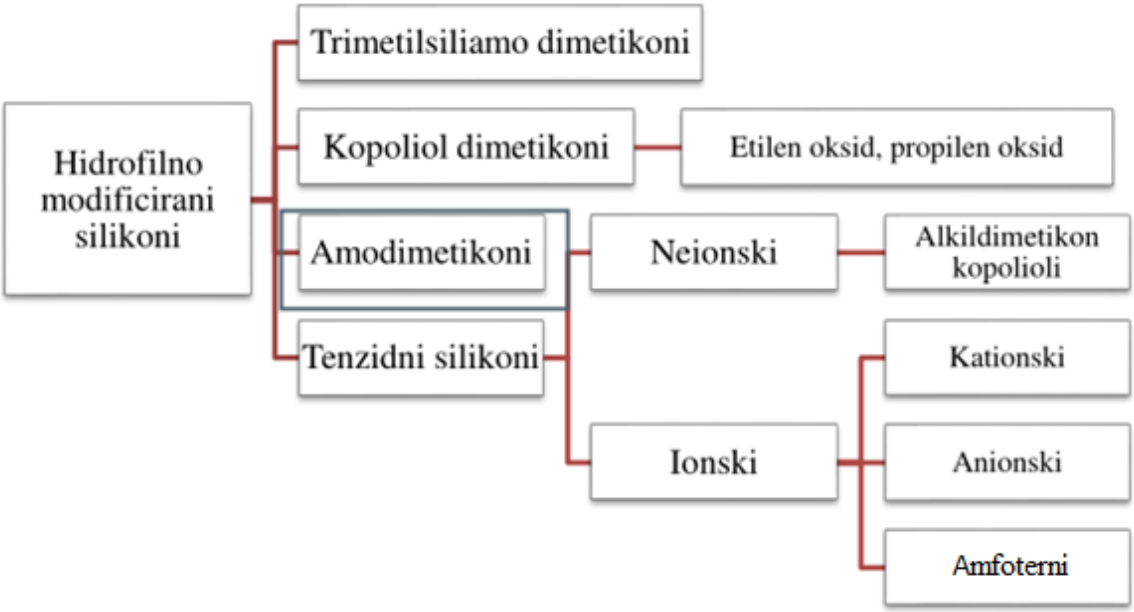
Popis grana industrije u kojima se silikoni primjenjuju:

- Kozmetička industrija
- Prehrambena industrija
- Medicina
- Tekstilna industrija
- Farmaceutska industrija
- Elektronika
- Industrija boja i premaza

2.7. Hidrofilno modificirani silikoni

Kako bi se poboljšala svojstva silikona i proširila njihova primjena postoji mogućnost modifikacije silikona. Mijenjanjem duljine lanca i/ili dodavanjem različitih organskih funkcijskih skupina na lanac siloksana. Dolazi do supstitucije već prisutnih metilnih skupina nekim drugim organskim skupinama koje će silikonu dati hidrofilna svojstva. Ova su svojstva važna kako bi se promijenila reaktivnost silikona te povećala kompatibilnost s vodom i topljivost u polarnim otapalima.

Podjela hidrofilno modificiranih silikona:



Organske skupine koje se dodaje mogu biti reaktivne i nereaktivne. Reaktivne organske skupine se mogu vezati na tri načina:

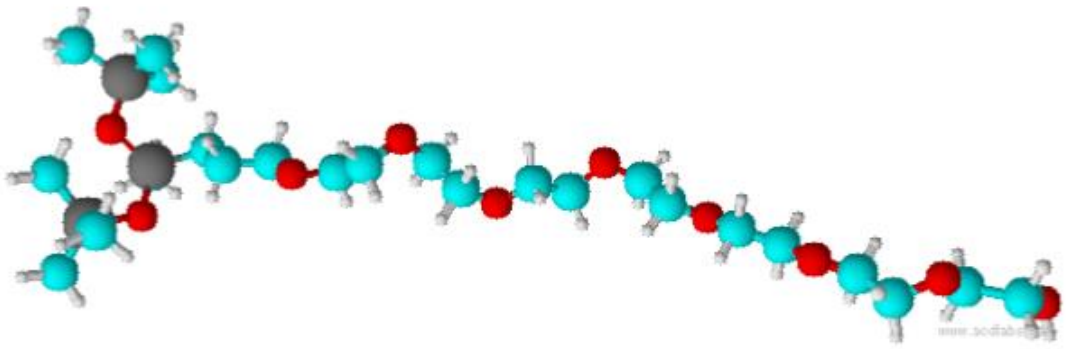
1. na okosnicu siloksanskog kostura
2. na oba kraja siloksanskog kostura
3. na jedan kraj siloksanskog kostura

2.8. Uzorci silikona

2.8.1. LK-Ag-Pt

Na temelju podataka tvrtke ELKAY SILICONES, uzorak LK-Ag-Pt je trisiloksan polieter formule $(CH_3)_3Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)R\text{-}O\text{-}Si\text{-}(CH_3)_3$. Kako se može uočiti na Slici 12., molekula se sastoji od dva dijela:

- hidrofilnog dijela (R = $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)n\text{-}H$ (n=7)
- hidrofobnog dijela koji čini trisiloksanski lanac.



Slika 12. Molekulska struktura slikona LK Ag-Pt

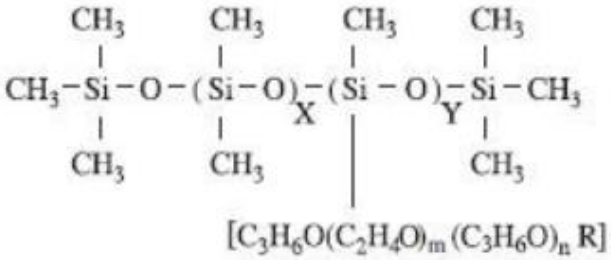
2.8.2. LK-7300

Uzorak LK-7300 je PEG-12 Dimetikon (PEG - polietilenglikol povezan s dimetikonom) na bazi silicija koji se koristi kao sredstvo za vlaženje, emulgator i uzrokuje stvaranje pjene u

preparatima za osobnu njegu. Za razliku od LK-Ag-Pt kojemu je poznata struktura, uzorku LK-7300 nije poznata struktura, ali se pretpostavlja da je građen slično kao LK-Ag-Pt.

2.8.3. OFX-0190 FLUID

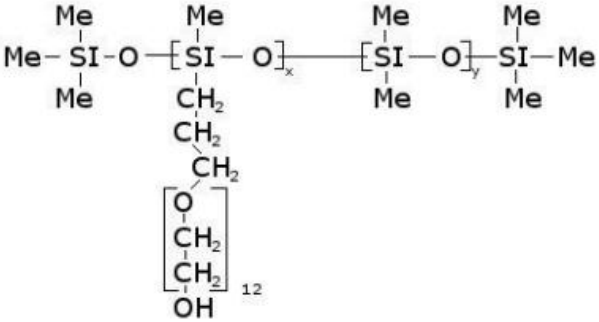
Proizvod je korporacije Dow Corning. Prema IUPAC-u naziv mu je: metil(propil(polietilen-polipropilen oksid) acetat) siloksan (Slika 13.). Koristi se u kozmetici, kao aditiv te u omekšivačima kao aktivno površinsko sredstvo. U tekućem je agregatnom stanju, boje jantara, intenzivnog mirisa. U normalnim uvjetima je stabilan. Daje mekan i svilenkast osjećaj kosi te ne iritira kožu (testirano na zečevima i štakorima).



Slika 13. Struktura silikona OFC-0190

2.8.4. OFX 0193 FLUID

Prema podatcima dobivenim od tvrtke Dow Corning Europe, uzorak OFX-0193 je tekućina boje jantara i specifičnog mirisa. Prema IUPAC-u se naziva dimetil, metil (propil (polietilen oksid) hidroksi) siloksan. Silikon je polieter kopolimer (Slika 14.) topljiv u vodi, alkoholu i hidroalkoholnim sustavima.



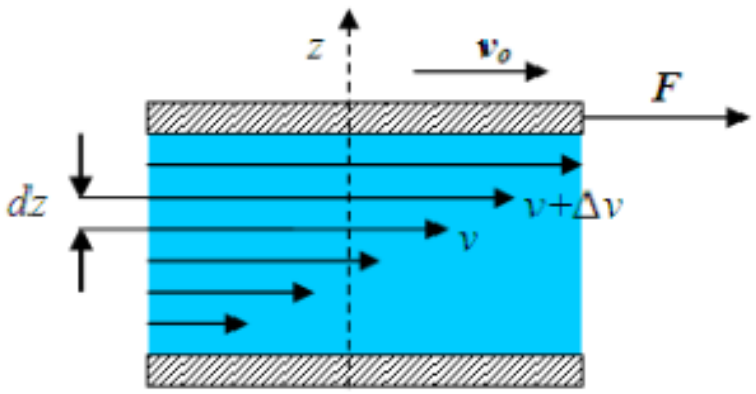
Slika 14. Molekulska struktura silikona OFX-0193

2.8.5. OFX 5330 FLUID

Naziv ovog silikona prema IUPAC-u je: dimetil, metil (propil (polietilen-polipropilen oksid) acetat) siloksan. Primjena mu je u kozmetici. Treba izbjegavati kontakt s alkoholima, kiselinama te bazama.

2.9. Viskoznost

Između dva sloja tekućine koji se gibaju relativnom brzinom jedan prema drugome, javljaju se sile koje nastoje spriječiti ovu vrstu gibanja. Te se sile nazivaju sile viskoznosti (lat. viscosus - ljepljiv). One su vrlo slične sili trenja jer djeluju suprotno od smjera gibanja tekućine te usporavaju njezino gibanje. Međumolekulske kohezijske sile u fluidu i adhezijske sile između fluida i krutog tijela jesu uzrok viskoznosti. Slojevi fluida uz stjenke posude usporavaju brže slojeve koji su udaljeniji od stjenke. Dakle, viskoznost se definira kao otpor tekućine prema tečenju. Osim kod tekućina, viskoznost kao fizikalna osobina fluida javlja se i kod plinova. Za razliku od tekućina gdje su uzrok viskoznosti međumolekulske sile, kod plinova je uzrok difuzija molekula između slojeva plina. Difuzija ima ulogu izjednačavanja brzine susjednih slojeva, a to je ekvivalentno sili trenja među slojevima. Plinovi pokazuju znatno manju viskoznost od tekućina jer je utjecaj difuzije mnogo slabiji nego utjecaj međumolekulskih sila. Viskoznost ovisi o temperaturi. Kod tekućina, viskoznost s porastom temperature općenito pada, a kod plinova raste. Poznato je da kod plinova porastom temperature raste i brzina gibanja molekula plina te se povećava broj i vjerojatnost uzajamnih sudara molekula. Na Slici 15. prikazane su dvije ploče između kojih se nalazi tekućina. Donja ploča je nepomična, a na gornju ploču djeluje neka vanjska sila F. Zbog unutarnjeg trenja koje se javlja između ploče i dodirnog sloja fluida (plina ili u ovom slučaju tekućine), vanjska sila F je gotovo jednaka sili viskoznosti te se ploča giba konstantnom brzinom v_0. Gornja pokretna ploča povlači za sobom dodirni sloj tekućine, a taj sloj povlači za sobom susjedni donji sloj i tako redom. Najviši sloj tekućine ima najveću brzinu, a niži slojevi sve manje brzine.



Slika 15. Gradijent brzine viskoznosti

Newton je empirijski ustanovio da je sila viskoznosti proporcionalna površini ploče *A* i gradijentu brzine *dv/dx*. Sila viskoznosti ovisi o vrsti fluida.

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dx}$$

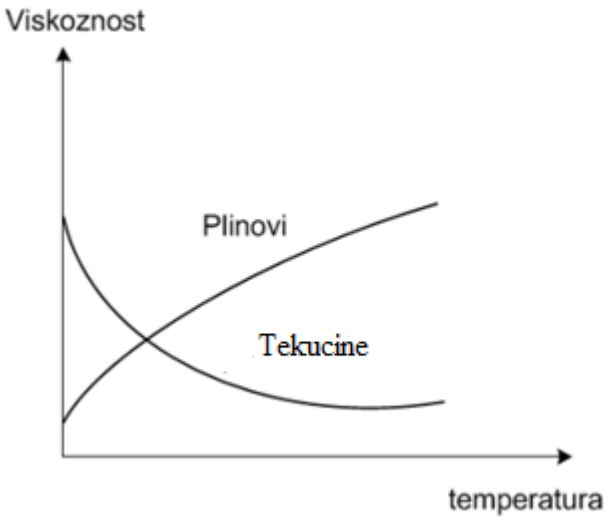
- η – koeficijent viskoznosti koji ovisi o tekućini i temperaturi
- *A* – površina slojeva tekućini na koju djeluje sila unutrašnjeg trenja
- *dv/dx* - V – gradijent brzine

Recipročna vrijednost koeficijenta viskoznosti, $1/\eta$ zove se koeficijent fluidnosti. Mjerna jedinica za koeficijent viskoznosti je Pascal sekunda (Pas). Opisana vrsta viskoznosti naziva se dinamička viskoznost. Za razliku od dinamičke viskoznosti postoji i kinematička viskoznost. Kinematička se viskoznost se definira kao omjer dinamičke viskoznosti (odnosno koeficijenta viskoznosti) i gustoće fluida. Mjerna jedinica je m^2/s. Još se često koristi i jedinica Stoke (St) ili centiStoke (cSt).

$$\upsilon = \eta / \rho$$

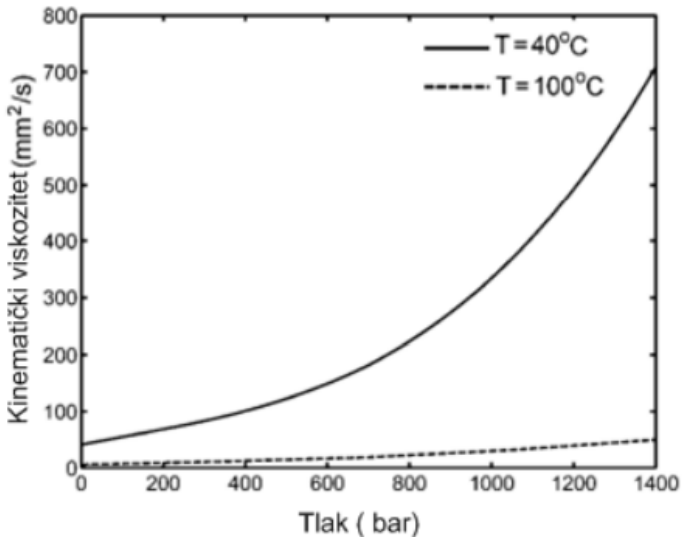
Kao što je već navedeno u uvodnom dijelu ovog poglavlja temperatura i tlak utječu na viskoznost. Slika 16. prikazuje utjecaj temperature na viskoznost plinova i tekućina. Može se zaključiti kako porastom temperature viskoznost tekućina pada, a viskoznost plinova raste. Povećanjem temperature plina povećava se i Brownovo gibanje molekula te se povećava i vjerojatnost sudara između molekula plina. U tekućinama se povećanjem temperature smanjuje

kohezijska sila među molekulama, koje su u tekućinama međusobno bliže nego u plinovima gdje su nasumično raspoređene. Smanjenjem kohezijske sile smanjuje se i viskoznost tekućine.



Slika 16. Utjecaj temperature na viskoznost fluida

Utjecaj tlaka na viskoznost fluida je mnogo manji nego utjecaj temperature. Kao što je vidljivo na Slici 17. kinematička viskoznost fluida se povećava s porastom tlaka.



Slika 17. Utjecaj tlaka na viskoznost fluida

Za određivanje viskoznosti koriste se viskozimetri koji se zasnivaju na određenim fizikalnim principima koji su prisutni tijekom njegovog mjerenja. Razlikujemo tri vrste viskozimetara: kapilarni viskozimetar, viskozimetar s padajućom kuglicom i rotacijski viskozimetar. U ovom radu je korištena posebna vrsta kapilarnog viskozimetra, tzv. Ubbelohdeov viskozimetar (Slika 18.), koji je varijacija poznatog Ostwaldovog viskozimetra. Princip rada ovog viskozimetra zasniva se na usporedbi viskoznosti nepoznate tekućine i tekućine čija je viskoznost poznata (npr. voda). Prvotno se određuje koliko je vremena potrebno standardnoj tekućini za protjecanje od oznake A do oznake B, a onda se identični postupak ponovi s tekućinom čija je viskoznost nepoznata.

Slika 18. Ubbelohdeov viskozimetar

Opisanim se postupkom može izračunati relativna viskoznost pomoću izraza:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

gdje je t_0 vrijeme istjecanja standardne tekućine, a t vrijeme istjecanja tekućine nepoznate viskoznosti.

Osim spomenute, relativne viskoznosti, mogu se izračunati i sljedeće viskoznosti:

- specifična viskoznost:

$$\eta_{specifična} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1$$

- reducirana viskoznost:

$$\eta_{reducirana} = \frac{\eta_{specifična}}{c}$$

- inherentna viskoznost:

$$\eta_{inherentna} = \frac{\ln \eta_{relativna}}{c}$$

- intrinzična viskoznost

$$\eta_{intrinzična} = \left(\frac{\eta_{specifična}}{c}\right)_{c \to 0} = \left(\frac{\ln \eta_{relativna}}{c}\right)_{c \to 0} = [\eta]$$

Intrinzična viskoznost ovisi samo o građi polimera i o odnosu polimer/otapalo, stoga se uz pomoć ove vrste viskoznosti može izračunati molekulska masa polimera i to sljedećim izrazom:

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

gdje je $[\eta]$ intrinzična viskoznost, K i α su konstante otapala, a M molarna masa. Parametri K i α određeni su eksperimentalnim mjerenjem viskoznosti različitih otopina polimera. Ovise o kvaliteti polimera u određenom otapalu, odnosno o građi. Pomoću ta dva parametra može se doznati izgled i karakteristike molekule te njezina konformacija.

2.10. Rentgenska difrakcija

Rentgenska difrakcija je analitička metoda za određivanje kristalne strukture te kemijskih i fizikalnih osobina materijala. Metoda je nedestruktivna što znači da se uzorci mogu koristiti za eventualne daljnje analize budući da ih ova metoda ne uništava. Rentgenska strukturna analiza je tehnika ispitivanja kristalnih tvari koja koristi difraktograme nastale raspršivanjem rentgenskog zračenja na promatranom uzorku. Osnovni cilj je odrediti veličinu kutova, konformaciju te duljinu veza između atoma u kristalu. Rentgenske zrake koje se stvaraju u rentgenskoj cijevi padaju na kristal te se atomi ili ioni počnu ponašati kao sekundarni izvori zračenja, odnosno te se zrake počnu raspršivati na elektronskim oblacima atoma. Osnovni uvjet

koji bi trebao biti ispunjen da bi došlo do maloprije opisane pojave je da valna duljina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske (istog reda veličine). Ovisno o vrsti materijala koji se ispituje razlikuju se dvije vrste metoda: metoda jediničnog kristala i metoda praha.

Kod metode jediničnog kristala snop rentgenskih zraka pada na kristal te se zrake raspršuju na ravninama kristalne rešetke, mijenjaju smjer i interferiraju. Izmjereni podatci predstavljeni su difraktogramom, što je skup difrakcijskih maksimuma dobivenih pozitivnom interferencijom rentgenskih zraka. Pozitivna interferencija nastaje kada strukturni dijelovi kristala zadovoljavaju Braggov zakon:

$$2d\ sin(\theta) = n\lambda$$

gdje je:

θ - kristalografski kut između upadne zrake i ravnine uzorka

$2d\ sin(\theta)$ - razlika u putu između zraka reflektiranih na susjednim ravninama

n – cijeli broj

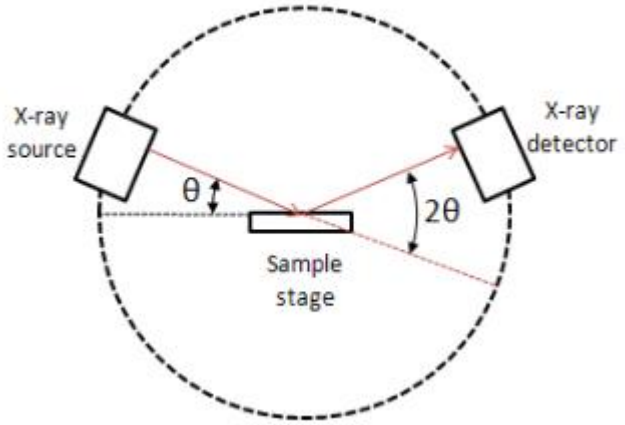
$\lambda \leq 2d$ - uvjet na valnu duljinu

d - udaljenost između susjednih ravnina

Braggov zakon uvodi W. L. Bragg i njegov otac W. H. Bragg i objašnjava nam odnos između upadnog i reflektiranog rentgenskog zračenja s ravnina unutar kristala. Smjer upadnog zračenja je nepromjenjiv za jednu interferenciju, ali ga se za drugu intereferenciju mora promijeniti i dolazi pod kutem θ na ravninu, a od ravnine se reflektira tako da upadna i reflektirana zraka čine kut 2θ.

Metodom praha se ispituju polikristalinični uzorci. Uzorak se ponaša kao polikristal sačinjen od mnoštva kristalića od kojih je svaki zakrenut u drugom smjeru. Rentgensko zračenje se usmjerava na površinu fino usitnjenog materijala smještenog na nosač uzorka. Mjeri se intenzitet rentgenskog zračenja difraktiranog s uzorka u ovisnosti o kutu difrakcije. Metoda se koristi za određivanje strukture materijala, u ovom slučaju za identifikaciju kristalnih faza. Praškasti uzorci se analiziraju uz pomoć difraktometra. Rentgenski difraktometar praha sastoji se od rentgenske cijevi, mjesta za uzorak i detektora, kao što je prikazano na Slici 19. Kako bi se promijenio difrakcijski kut, odnosno kako bi se uzorak mogao rotirati i doći u položaj u kojem će biti moguća difrakcija rentgenskih zraka, difraktometar sadrži i goniometar. Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom (brojila koji radi na principu ionizacijske komore). Dobiveni električni signal se pojačava i šalje na računalo čime nastaje difraktogram, odnosno

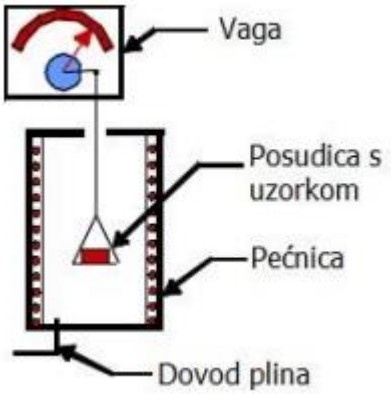
grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Instrument bilježi kut zakretanja brojila, koji je jednak 2θ. Svaki prah daje drugačiji difraktogram. Dvije različite tvari ne mogu dati isti difraktogram, tako da je difraktogram svojevrsni „otisak prsta“ za svaki pojedini uzorak.



Slika 19. Princip mjerenja difrakcijskih maksimuma

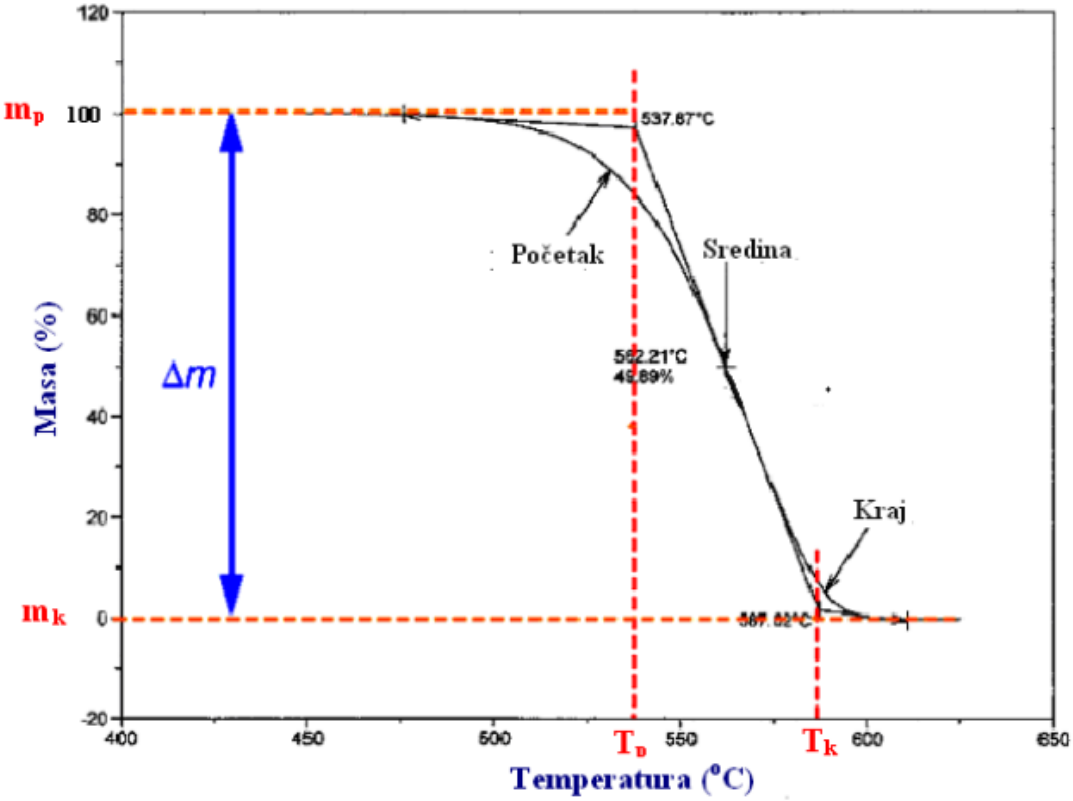
2.11. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je jedna od metoda termičke analize, a temelji se na praćenju promjene mase u funkciji temperature ili, ako je temperatura konstanta, vremena. TGA je široku primjenu pronašla u karakterizaciji i identifikaciji materijala, određivanju sastava uzoraka, određivanju anorganskog i organskog dijela u uzorku. Razlikujemo statičku termogravimetriju i kvazistatičnu termogravimetriju. Statička termogravimetrija je metoda u kojoj se masa uzorka promatra pri konstantnoj temperaturi. Naziva se još i izotermna. Kod kvazistatične termogravimetrije je slučaj da se masa uzorka promatra na nekoliko različitih temperatura tijekom vremena. Uređaj za TGA se sastoji od precizne vage koja je povezana s posudicom za uzorak. Posudica s uzorkom se nalazi u pećnici koja omogućava precizno zagrijavanje uzorka (Slika 20.).



Slika 20. Shema uređaja za termogravimetrijsku analizu

Ovisno o vrsti pećnice koju koristi, TGA uređaj se može zagrijati i do 2000 °C. Uz to, TGA uređaj se može kombinirati s infracrvenom spektroskopijom (FTIR) te uređajem za masenu spektroskopiju. Termogravimetrijska krivulja [12], pokazuje niz manje ili više oštrih gubitaka mase u ovisnosti o temperaturi (Slika 21).

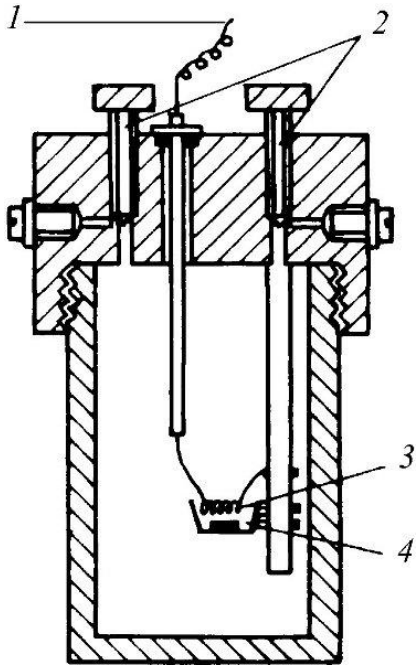


Slika 21. Termogravimetrijska krivulja

Temperaturno je područje rada od –150 do 1600 °C, masa uzorka od ~1 mg do nekoliko grama, ovisno o mjernoj tehnici.

2.12. Razlikovna pretražna kalorimetrija

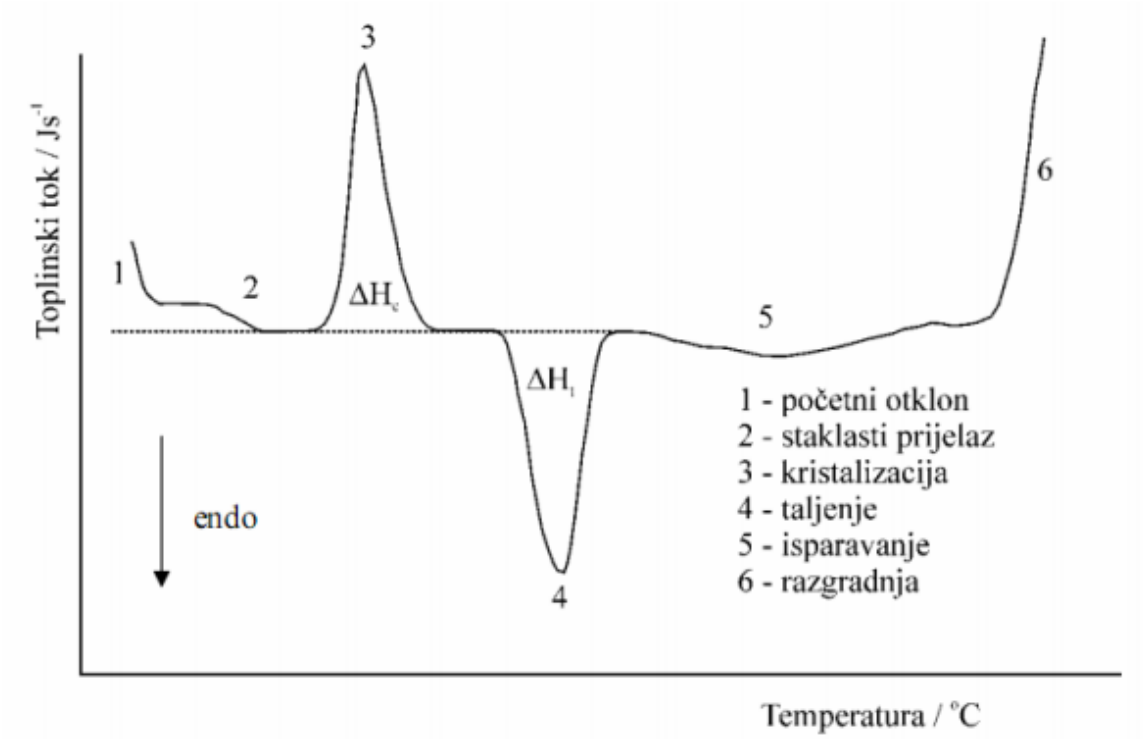
Kalorimetrija je metoda koja služi za određivanje količine topline koja je vezana ili oslobođena tijekom nekog fizikalnog ili kemijskog procesa. Dovedena toplina može uzrokovati povišenje temperature neke tvari te promjenu agregatnog stanja tvari. Kalorimetrija je svoju primjenu našla u brojnim granama znanosti, kao i u tehnologiji. Pomoću nje se mogu razumjeti neke važne činjenice i zakoni vezani za učinke i izmjenu topline u sustavu (ili sustav-okolina). Kalorimetar je instrument za mjerenje količine topline. Postoji mnogo vrsta kalorimetara, a glavni su: vodeni, ledeni, kalorimetrijska bomba (Slika 22.), Nernstov kalorimetar, strujni, adijabatski, kondenzacijski.



Slika 22. Kalorimetrijska bomba

Kalorimetrijska bomba služi za određivanje toplinske vrijednosti goriva i hrane. Sastoji se od dovoda struje za paljenje (1), dovoda kisika (2), žice za paljenje (3), uzorka za mjerenje (4) i termometra. Uzorak se spaljuje u tzv. bombi (hermetički zatvorena čelična posuda) uronjenoj u vodu, pod visokim tlakom uz prisutnost kisika. Oslobođena toplina se izračuna iz izmjerenog

povišenja temperature vode i toplinskog kapaciteta bombe. *Diferencijalna pretražna kalorimetrija* (DSC) mjeri razliku toplinskoga toka uzorka i referentnoga (inertnog) materijala, što omogućuje određivanje ne samo temperature na kojoj se neki proces odvija nego i količine oslobođene ili primljene topline (npr. entalpija taljenja, fazna pretvorba). Metoda je brza, a pozitivna karakteristika je i to da su za rad potrebne male količine uzorka (do 50 mg). Metoda se zasniva na istovremenom zagrijavanju ili hlađenju uzorka i inertnog referentnog materijala. Mjeri se razlika dovedene energije u ispitivani i referentni uzorak. Toplinski prijelazi se javljaju zagrijavanjem ili hlađenjem uzoraka. Pikovi na DSC krivulji nam pokazuju koliku je količinu topline potrebno odvesti ili dovesti da bi se održala konstantna temperatura između ispitivanog i standardnog uzorka. Metodom DSC mogu se odrediti i specifični toplinski kapaciteti, temperature faznih transformacija [15], kao i agregatnih stanja. Osim toga moguće je doznati podatke o razgradnji polimera, oksidaciji tvari te polimerizaciji. Sumu korisnih podataka DSC krivulje prikazuje Slika 23.



Slika 23. Zbirna krivulja DSC

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za izvođenje eksperimentalnog dijela korišteno je šest hidrofilno modificiranih silikona:

Proizvođač: Elkay Chemicals, Pune, Indija

LK-Ag-Platinum

LK-7300

Proizvođač: Dow Corning Corporation, Michigan, SAD

Xiameter OFX-5330

Xiameter OFX-0190

Xiameter OFX-0193

Nanočestice:

TiO_2 – anatas (uzorak dobiven iz Saponie)

Huntsman Corporation, SAD – RFC5 TiO_2

EPRUI Nanoparticles, Nanjing, Kina

ZnO - EPRUI Nanoparticles, Nanjing, Kina

Ostale korištene kemikalije: deionizirana voda, elektrolit (KCl), kiselina (HCl), baza (NaOH) p.a.

3.2. Metode

Mjerena je viskoznost uz pomoć Ubbelohdeovog viskozimetra na sobnoj temperaturi (~22 °C). Za mjerenja su korištena dva viskozimetra: tip 50103 i tip 50113 koji se razlikuju u promjeru kapilare. Za većinu mjerenja je korišten viskozimetar 50113 jer ima veći promjer kapilare pa mjerenja nisu trajala pretjerano dugo.

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

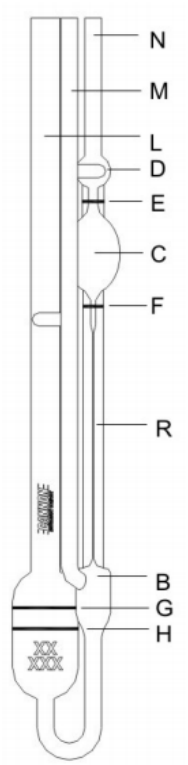
Ispitivan je fazni sastav i kristaliničnost uz pomoć rentgenskog difraktometra praha, Philips PW1830 na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, Kemijski odsjek. Određena je veličina nanočestica ZnO i TiO_2 u već spomenutim uzorcima silikona pomoću akustičkog spektroskopa, DT-1200, Dispersion Technology na Odjelu za kemiju u Osijeku.

Uz sve navedeno, ispitivana su i termička svojstva suspenzije silikona s nanočesticama termičkom analizom pomoću TGA/DSC System 1, Mettler Toledo na Odjelu za kemiju u Osijeku.

3.3. Uvjeti mjerenja

3.3.1. Određivanje viskoznosti

Za određivanje viskoznosti korišteni su Ubbelohdeovi viskozimetri tip 50113 i tip 50103. Kako je spomenuto, razlika između tih viskozimetara je u promjeru kapilare. Ubbelohdeov viskozimetar 50103 ima manji promjer kapilare. Za mjerenja otopine uzoraka silikona u vodenoj otopini kalijeva klorida (0,01 M) korišten je viskozimetar 50113. Mjerenja su izvođena pri temperaturi od 22 °C. Viskozimetar je napunjen ulijevanjem otopine kroz cijev L u donji rezervoar tako da se otopina nalazila između oznaka G i H (Slika 24.).



Slika 24. Princip rada Ubbelohdeovog viskozimetra

Viskozimetar je pričvršćen na stalak. Stavljen je prst na otvor cijevi M i pomoću propipete koja je stavljena na cijev N "usisana" je otopina u cijev N dok otopina nije ispunila polovinu balona D. Tada je uklonjena propipeta s cijevi N te prst s cijevi M i razina otopine spustila se do balona B. Započeto je mjerenje vremena istjecanja otopine. Da bi mjerenje bilo relevantno, tekućina je nesmetano tekla dolje kroz oznaku E. Vrijeme istjecanja mjereno je zapornim satom od trenutka kada je otopina tekla od oznake E do oznake F. Prije svakog mjerenja, viskozimetar je ispiran 2-3 puta usisavanjem ispitivane tekućine (u ovom radu je korištena vodena otopina kalijeva klorida). Nakon svakog mjerenja, viskozimetar je ispiran s vodom, etanolom i acetonom. Povremeno je viskozimetar ispiran s kromnom kiselinom (u slučajevima prelaska na mjerenje druge otopine silikona od trenutne mjerene).

Obavljeno je 10 mjerenja za svaki uzorak pri čemu je važno da ne bude većih odstupanja u vremenima. Za svako mjerenje izračunata je srednja vrijednost i standardna devijacija.

3.3.2. Određivanje parametara akustičke spektroskopije

Uz pomoć DT-1200, Dispersion Technology, akustičkog i elektroakustičkog spektrometra koji karakterizira veličine čestica i zeta potencijal suspenzija, određena je veličina nanočestica TiO_2 i ZnO. Mjerna komora DT-1200 sadrži i akustične i elektroakustične senzore. Kao rezultat toga, ovaj instrument je sposoban za mjerenje atenuacijskih spektara (za određivanje veličine čestica) i koloidne vibracije (za određivanje zeta potencijala) istovremeno. Za određivanje veličine čestica potrebno je u operativni program spektrometra unijeti mase uzorka. Smjesa je prenesena u komoru instrumenta. Nakon određivanja veličine čestica, aparat je očišćen (ispran s nekoliko „obroka“ destilirane vode) i spreman je za mjerenje nove suspenzije.

3.3.3. Uvjeti mjerenja elektronske mikroskopije

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

3.3.4. Uvjeti mjerenja rentgenske difrakcije

Uz pomoć rentgenskog difraktometra praha, Philips PW1830 ispitan je fazni sastav i kristaliničnost nanočestica TiO_2 i ZnO. Uzorak za snimanje potrebno je usitniti na što sitnije kristaliće i homogenizirati. Zatim se uzorak stavi na nosač uzorka te se pomoću preše utisne u nosač. Nakon prilagođavanja snage rentgenske cijevi i izbora optičkih elemenata, snimanje je započeto.

3.3.5. Ispitivanje termičkih svojstava i faznih transformacija otopina silikona s nanočesticama

TGA analiza je provedena na simultanom uređaju TGA/DSC System 1, Mettler Toledo. Uzorci su ispitivani u atmosferi kisika i dušika, uz brzinu protoka plina od 200 mL/min, s korakom snimanja od 10 °C/min u temperaturnom području od 50 °C do 1100 °C.

3.4. Priprema otopina silikona za određivanje viskoznosti

3.4.1. Priprema otopine silikona LK-Ag Platinum

OTOPINA 1 (10 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g silikona LK-Ag Platinum i 18 g otapala[3] te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 2 (5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 1 g silikona LK-Ag Platinum i 19 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 3 (2,5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 0,5 g silikona LK-Ag Platinum i 19,5 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 4 (1 % otopina)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 1 (10 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 5 (0,5 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 2 (5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 6 (0,25 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 3 (2,5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 7 (0,1 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 4 (1 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

[3]Korištena je vodena otopina kalijeva klorida koncentracije, c = 0,01M

3.4.2. Priprema otopine silikona LK-7300

OTOPINA 1 (10 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g silikona LK-7300 i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 2 (5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 1 g silikona LK-7300 i 19 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 3 (2,5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 0,5 g silikona LK-7300 i 19,5 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 4 (1 % otopina)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 1 (10 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 5 (0,5 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 2 (5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 6 (0,25 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 3 (2,5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 7 (0,1 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 4 (1 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

3.4.3. Priprema otopine silikona OFX-0190

OTOPINA 1 (10 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g silikona OFX-0190 i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 2 (5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 1 g silikona OFX-0190 i 19 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 3 (2,5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 0,5 g silikona OFX-0190 i 19,5 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 4 (1 % otopina)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 1 (10 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 5 (0,5 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 2 (5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 6 (0,25 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 3 (2,5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 7 (0,1 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 4 (1 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

3.4.4. Priprema otopine silikona OFX-0193

OTOPINA 1 (10 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g silikona OFX-0193 i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 2 (5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 1 g silikona OFX-0193 i 19 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 3 (2,5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 0,5 g silikona OFX-0193 i 19,5 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 4 (1 % otopina)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 1 (10 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 5 (0,5 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 2 (5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 6 (0,25 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 3 (2,5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 7 (0,1 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 4 (1 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

3.4.5. Priprema otopine OFX-5330

OTOPINA 1 (10 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g silikona OFX-5330 i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 2 (5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 1 g silikona OFX-5330 i 19 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 3 (2,5 % otopina)

Otopina je pripremljena vaganjem. U čašu od 50 mL izvagano je 0,5 g silikona OFX-5330 i 19,5 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 4 (1 % otopina)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 1 (10 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 5 (0,5 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 2 (5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 6 (0,25 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 3 (2,5 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

OTOPINA 7 (0,1 %)

Otopina je pripremljena razrjeđivanjem. U čašu od 50 mL izvagano je 2 g otopine 4 (1 %) i 18 g otapala te je otopina stavljena na miješanje na magnetsku miješalicu 10 minuta.

3.5. Priprema suspenzija nanočestica za akustičku spektroskopiju

Suspenzija titanijevog dioksida u vodenoj otopini kalijevog klorida (0,01 M) pripremljena je vaganjem. U čaši od 200 mL izvagano je oko 3 g TiO_2 i dodana je vodena otopina kalijevog klorida do ukupne mase oko 130 g. Suspenzija je potom miješana 20 minuta na magnetskoj miješalici.

Suspenzija cinkovog oksida u otopini kalijevog klorida pripremljena je vaganjem. U čaši od 200 mL izvagano je 3g ZnO i dodana je vodena otopina kalijevog klorida do ukupne mase od 130 g (kako bi akustična spektroskopija bila uspješno izvedena važno je uzeti 100-150 g uzorka). Suspenzija je potom miješana 20 minuta na magnetskoj miješalici. Vrijednosti pH suspenzije su se po potrebi snižavale/povećavale. Za snižavanje pH vrijednosti korištena je klorovodična kiselina, a za povišenje natrijev hidroksid ili rjeđe, amonijev hidroksid.

3.5.1. Priprema suspenzija nanočestica s otopinom silikona LK-Ag Platinum

SUSPENZIJA 1 (50 %)

U suspenziju pripremljenu dodatkom 3 g nanočestica[4] u otapalo[5] dodano je 4 mL 10 %-tne otopine silikona Ag-Pt pripremljene vaganjem 1 g silikona Ag-Pt u 9 g otapala te je suspenzija miješana kroz 10 minuta.

SUSPENZIJA 2 (10 %)

U suspenziju pripremljenu dodatkom 3 g nanočestica u otapalo dodano je 0,9 mL 10%-tne otopine silikona Ag-Pt pripremljene vaganjem 1g silikona Ag-Pt u 9g otapala te je suspenzija miješana kroz 10 minuta

SUSPENZIJA 3 (1 %)

U suspenziju pripremljenu dodatkom 3 g nanočestica u otapalo dodano je 0,9 mL 1 %-tne otopine silikona Ag-Pt pripremljene vaganjem 1 g 10 % Ag-Pt u 9 g otapala te je suspenzija miješana na magnetskoj miješalici kroz 10 minuta.

[4] Suspenzije su se pripremale s nanočesticama titanijevog dioksida i cinkovog oksida
[5] Korištena je vodena otopina kalijevog klorida, 0,01 M

SUSPENZIJA 4 (0,1%)

U suspenziju pripremljenu dodatkom 3 g nanočestice u otapalo dodano je 1 mL 0,1 %-tne otopine silikona Ag-Pt pripremljene vaganjem 1 g 1 % Ag-Pt u 9 g otapala te je suspenzija miješana na magnetskoj miješalici kroz 10 minuta.

3.5.2. Priprema suspenzija nanočestica s otopinom silikona LK-7300

SUSPENZIJA 1 (50 %)

U suspenziju pripremljenu dodatkom 3 g nanočestica u otapalo dodano je 4 mL 10 %-tne otopine silikona 7300 pripremljene vaganjem 1 g silikona 7300 u 9 g otapala te je suspenzija miješana kroz 10 minuta.

SUSPENZIJA 2 (10 %)

U suspenziju pripremljenu dodatkom 3 g nanočestica u otapalo dodano je 0,9 mL 10 %-tne otopine silikona 7300 pripremljene vaganjem 1 g silikona 7300 u 9 g otapala te se suspenzija miješana kroz 10 minuta

SUSPENZIJA 3 (1 %)

U suspenziju pripremljenu dodatkom 3 g nanočestica u otapalo dodano je 0,9 mL 1 %-tne otopine silikona 7300 pripremljene vaganjem 1 g 10 % 7300 u 9 g otapala te se suspenzija miješa na magnetskoj mješalici kroz 10 minuta.

SUSPENZIJA 4 (0,1%)

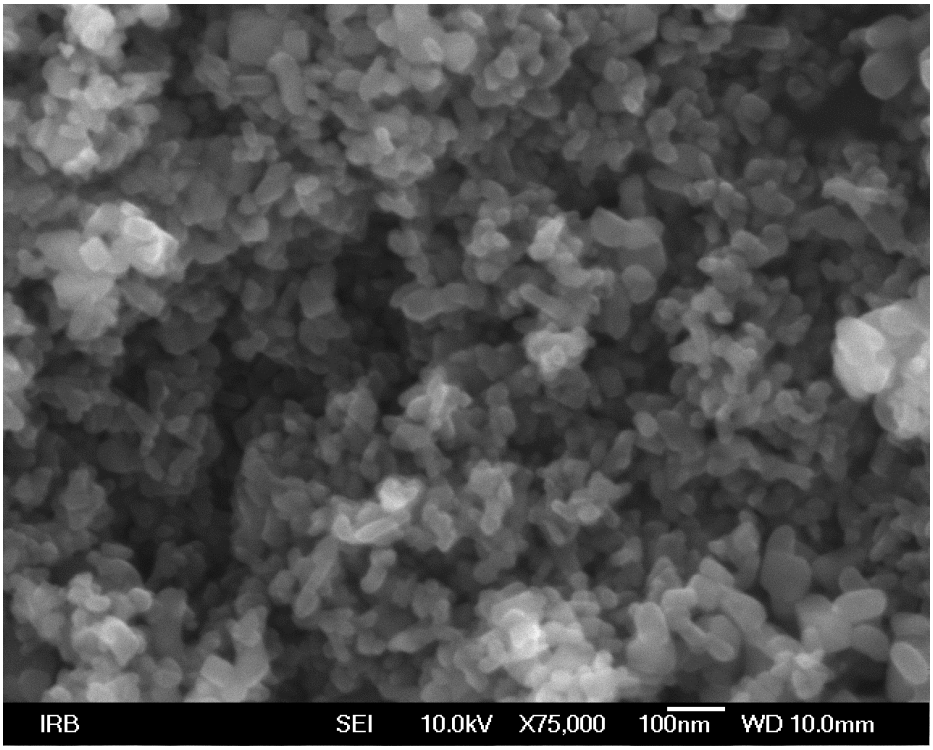
U suspenziju pripremljenu dodatkom 3 g nanočestica u otapalo dodano je 1 mL 0,1 %-tne otopine silikona 7300 pripremljene vaganjem 1 g 1 % 7300 u 9 g otapala te je suspenzija miješana na magnetskoj miješalici kroz 10 minuta.

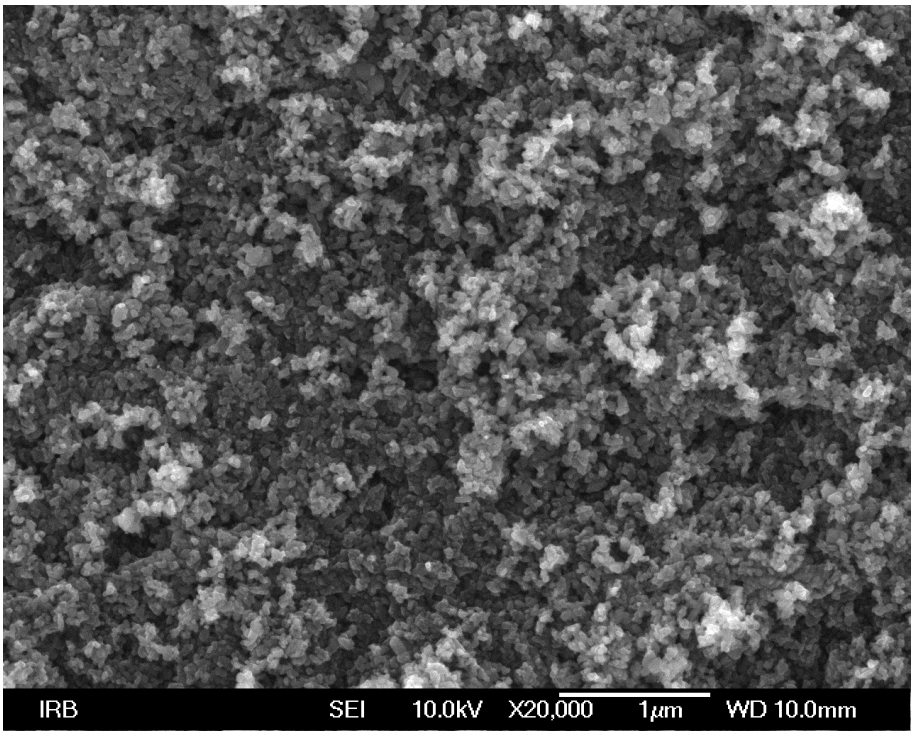
3.6. Priprema uzoraka za TGA/DSC metodu

Uzorak suspenzije nanočestica i otopine silikona (prethodno dekantiran i ispran s vodenom otopinom KCl-a, 0,01 M) je usitnjen pomoću špatule i usipan u izvaganu aluminijsku posudicu (količine uzorka su vrlo male, ~20-50 mg). Zatim se uzorak u posudici sabije pomoću posebnog malog tučka. Ponovno se izvaže posudicu s uzorkom kako bi se iz razlike masa posudice s uzorkom i prazne posudice moglo izračunati masu uzorka koju je potrebno unijeti u računalo prije početka snimanja. Posudica se stavi u TGA/DSC uređaj i uzorak je spreman za analizu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Elektronska mikrofotografija nanočestica cinkovog oksida

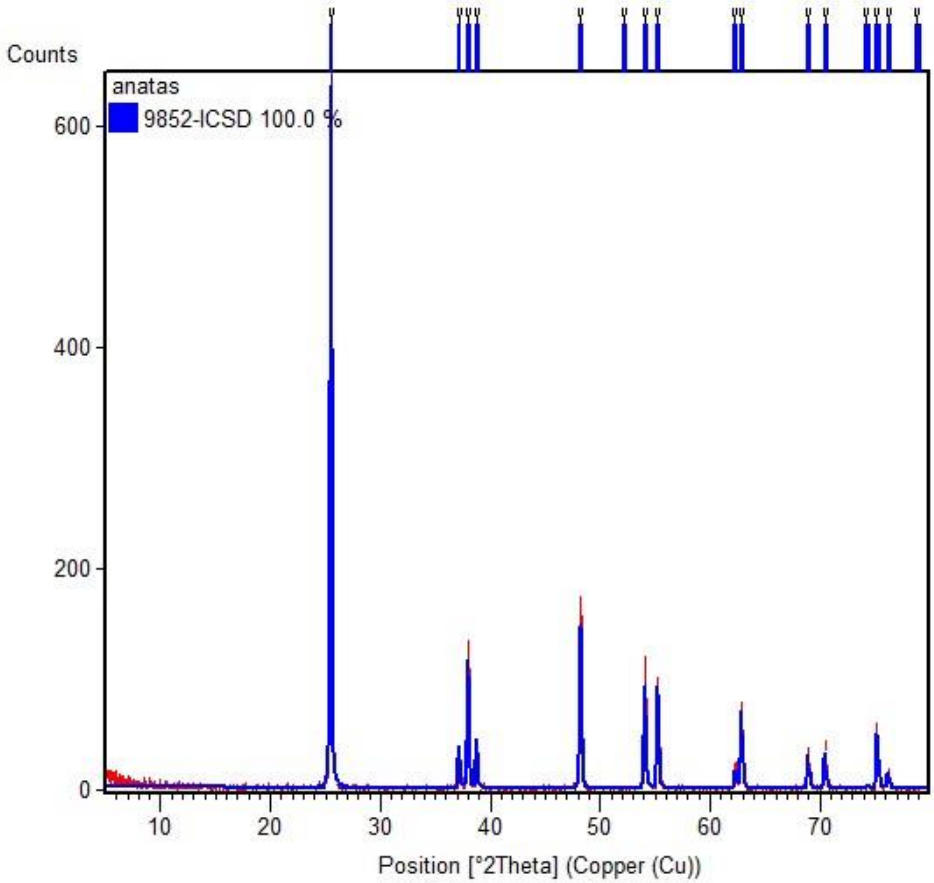




Slika 25. Elektronska mikrofotografija nanočestica ZnO pri različitim rezolucijama (75000x i 20000 x)

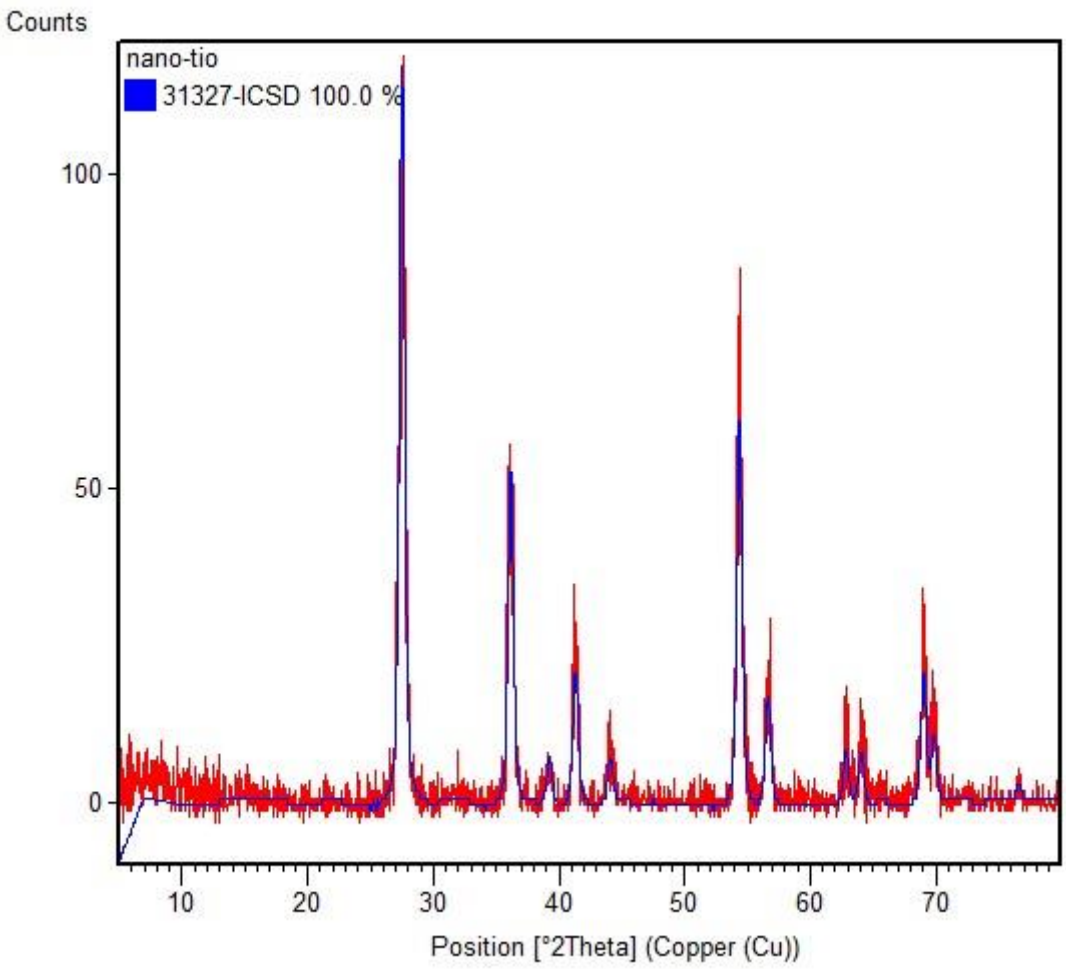
Slika 25. prikazuje elektronsku mikrofotografiju nanočestica ZnO snimljenu na SEM-u uz povećanje od 20000 puta i 75000 puta. Uočena je približna veličina čestica koja odgovara podatcima proizvođača (30 nm). Apsolutna veličina čestica ovisi o metodi mjerenja. Prema tome, izmjereni rezultati SEM-om ne mogu biti istovjetni rezultatima dobivenim od proizvođača (EPRUI).

4.2. Rentgenski difraktogram anatasa



Slika 26. Rentgenogram anatasa

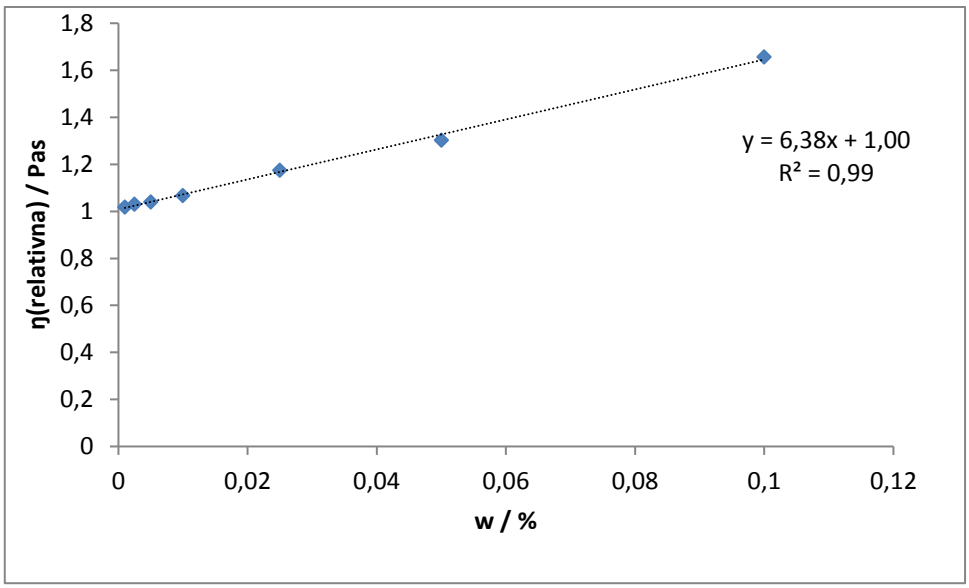
Slika 26. prikazuje usporedbu rentgenograma praha uzorka anatasa (dobiven od Saponie) s podatcima za anatas iz ICSD baze podataka. Vidljivo je da se maksimumi podudaraju kako u položajima (°2Θ) tako i po intenzitetima te da se radi o vrlo čistom uzorku anatasa.



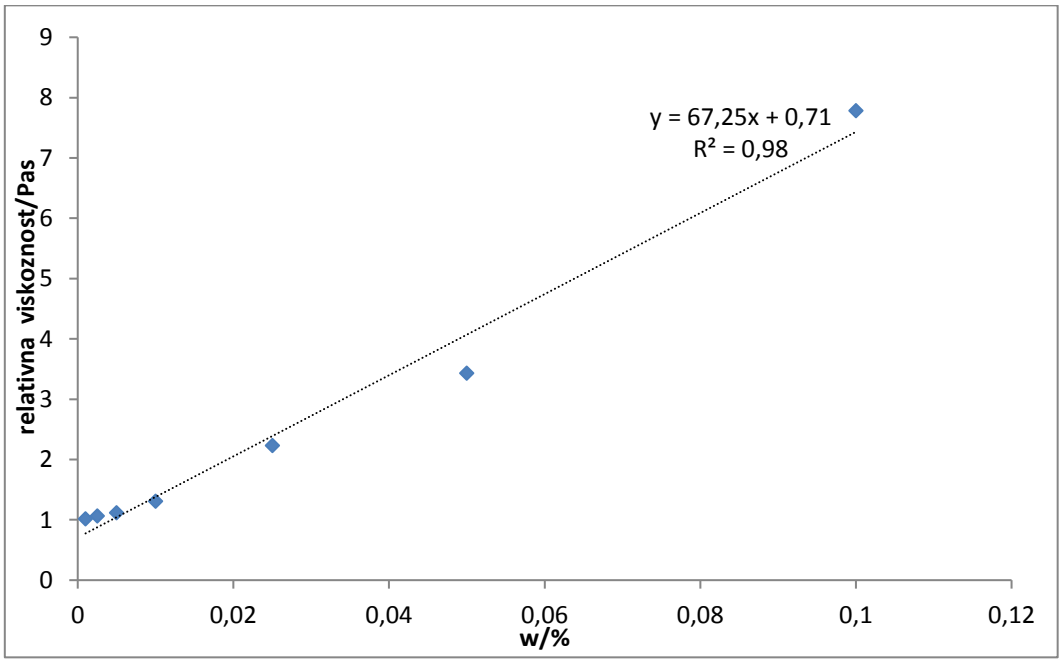
Slika 27. Rentgenogram rutila

Slika 27. prikazuje usporedbu rentgenograma praha uzorka nanočestica TiO_2 EPRUI s rentgenogramom rutila iz baze podataka (ICSD 31327). Može se uočiti da se maksimumi (refleksi) uzorka i standarda poklapaju i po kutu i po intenzitetu što znači da je prisutna samo jedna faza - rutil. Vidljivo je da je osnovno zračenje uzorka (background) mnogo izraženije za uzorak nanočestica što je i posredni dokaz o vrlo maloj veličini tih čestica.

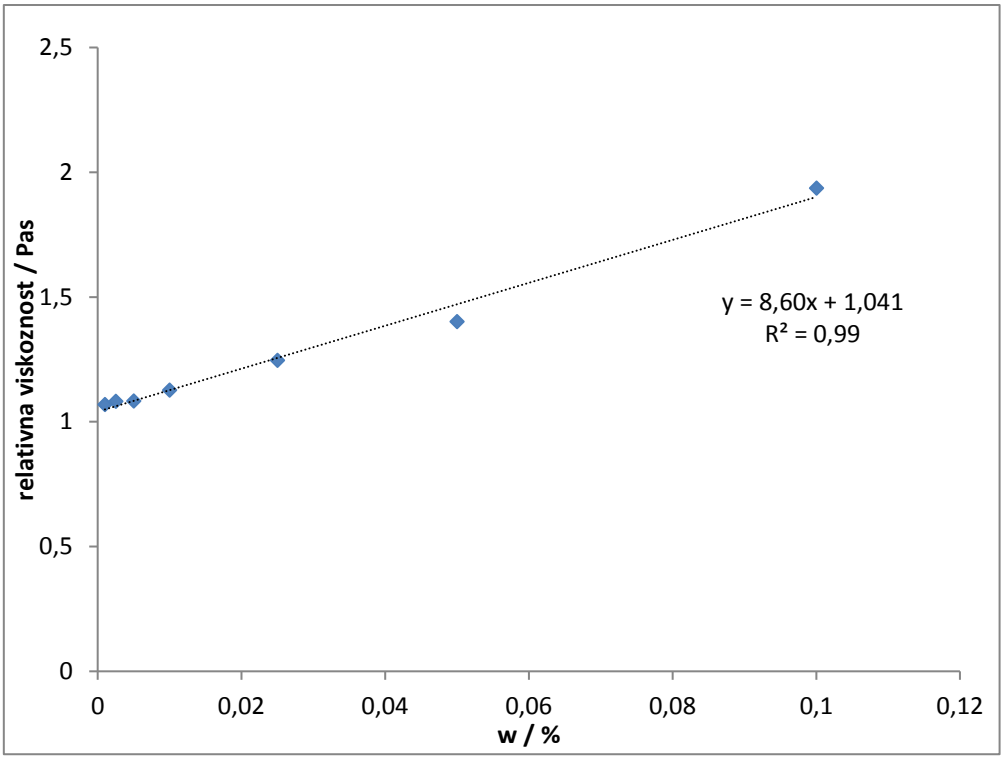
4.3. *Grafički prikazi ovisnosti relativne viskoznosti o masenom udjelu silikona*



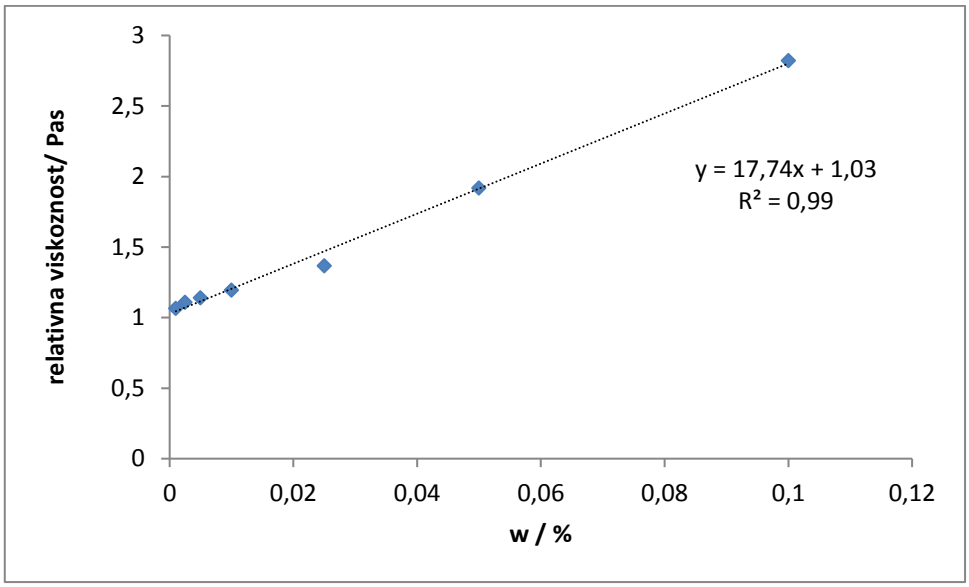
Slika 28. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 7300 u vodenoj otopini KCl-a o masenom udjelu



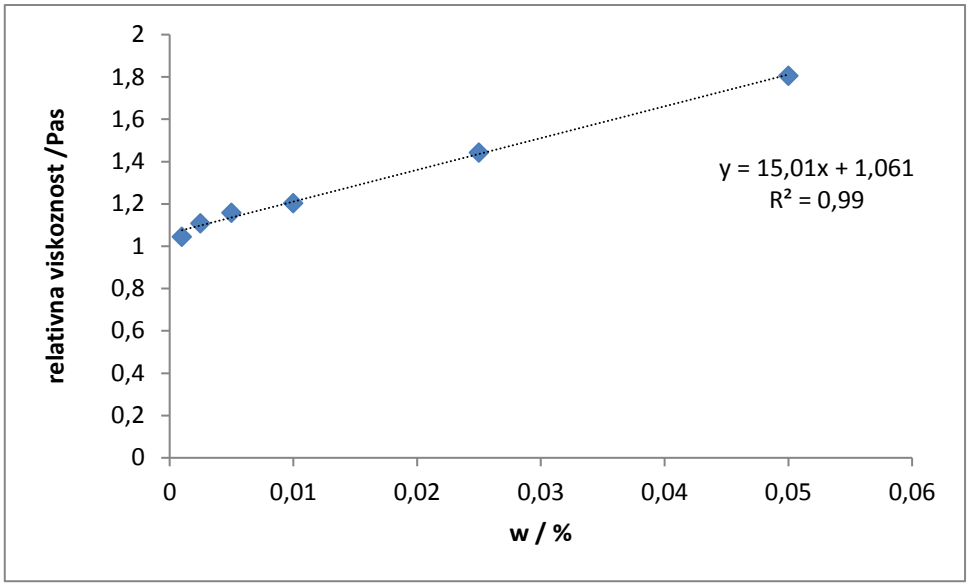
Slika 29. Prikaz relativne viskoznosti silikona Ag-Pt u vodenoj otopini KCl-a o masenom udjelu



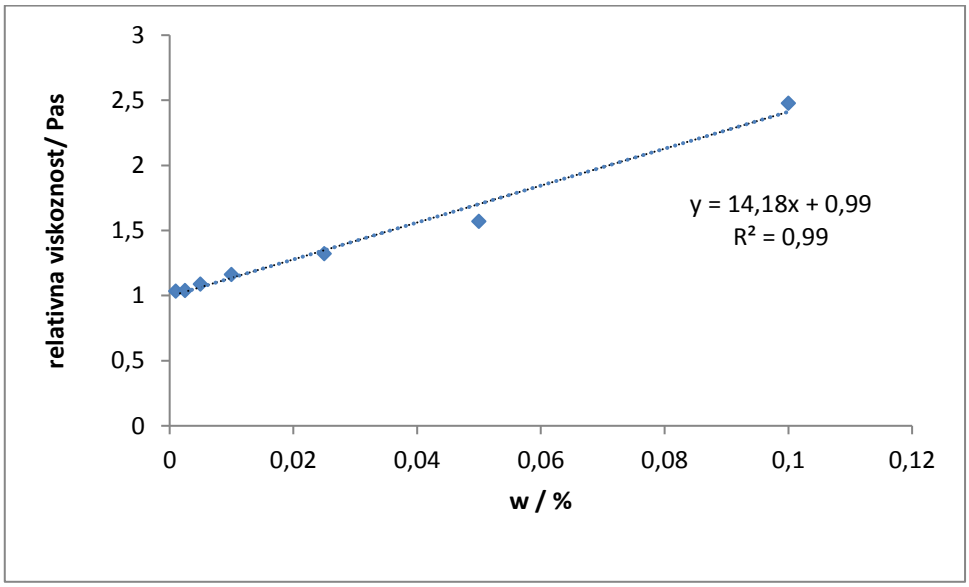
Slika 30. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 0193 u vodenoj otopini KCl-a o masenom udjelu



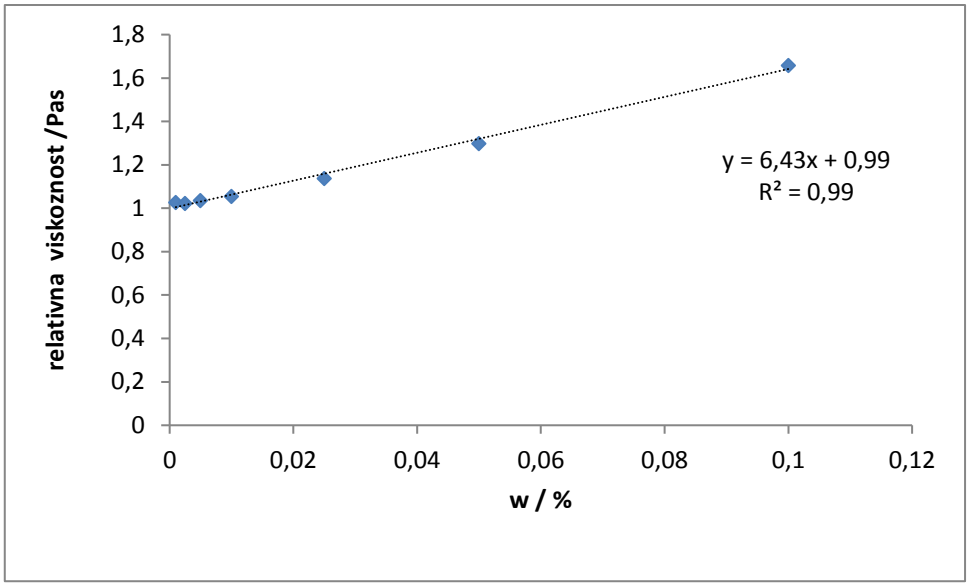
Slika 31. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 5330 (A) u vodenoj otopini KCl-a o masenom udjelu



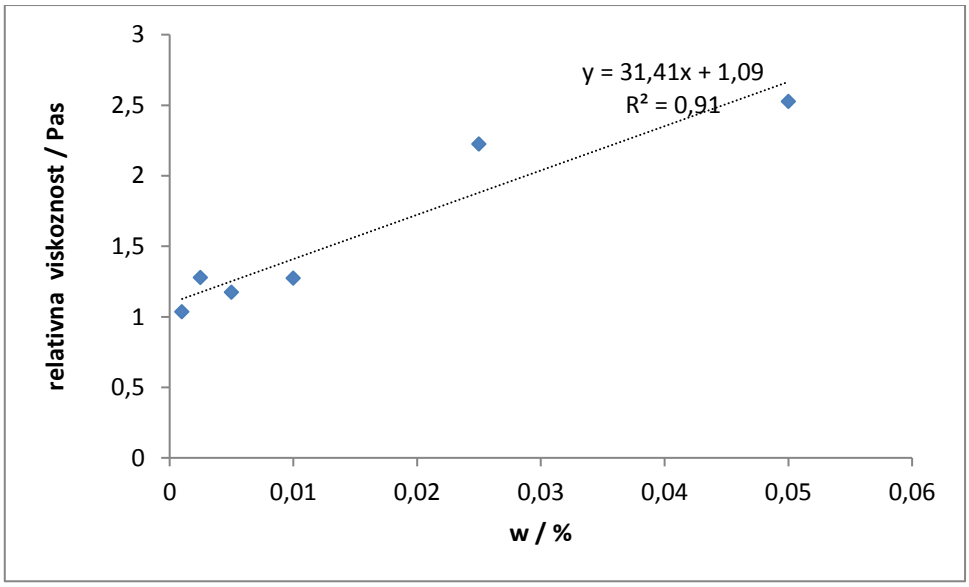
Slika 32. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 5330 (B) u vodenoj otopini KCl-a o masenom udjelu



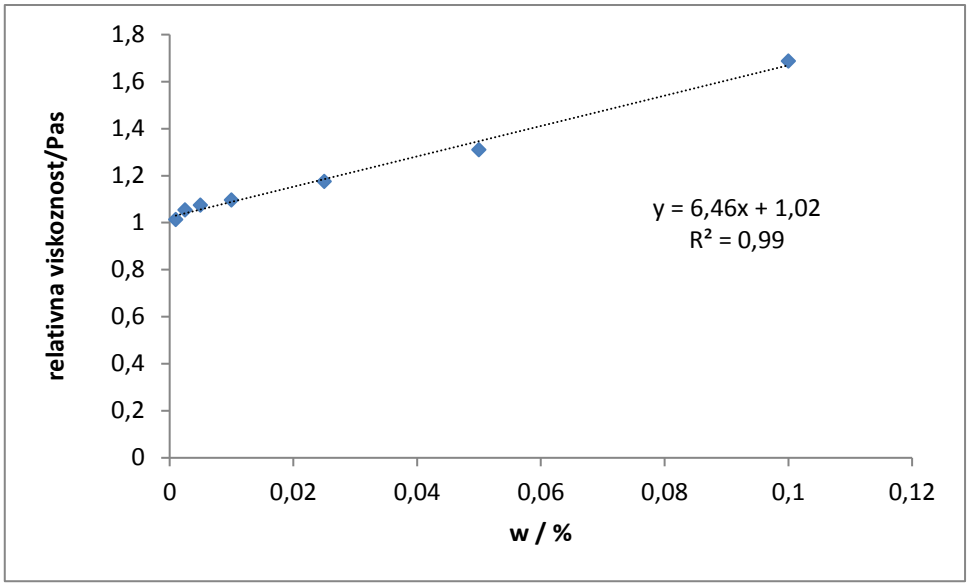
Slika 33. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 0190 u vodenoj otopini KCl-a o masenom udjelu



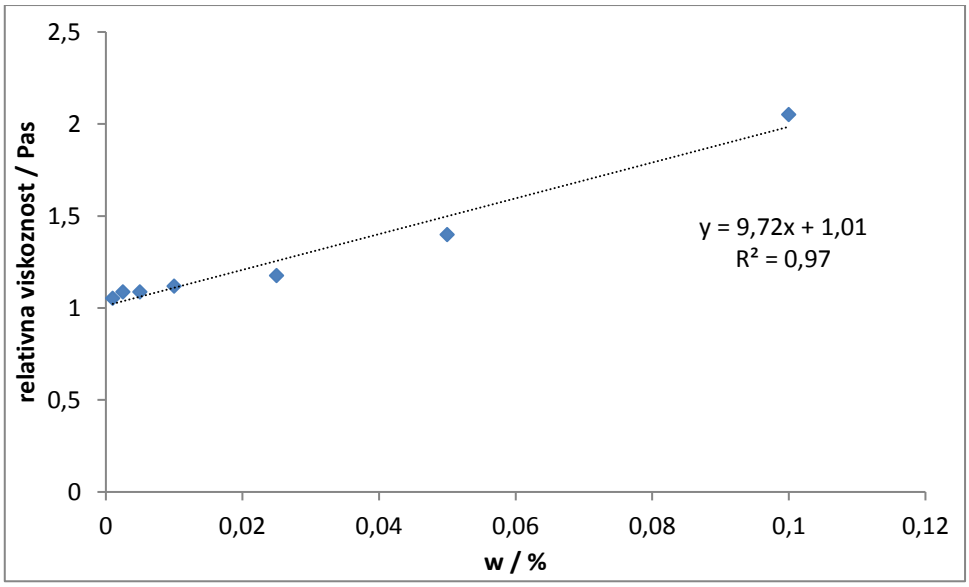
Slika 34. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 7300 u vodenoj otopini KCl-a (pH=4) o masenom udjelu



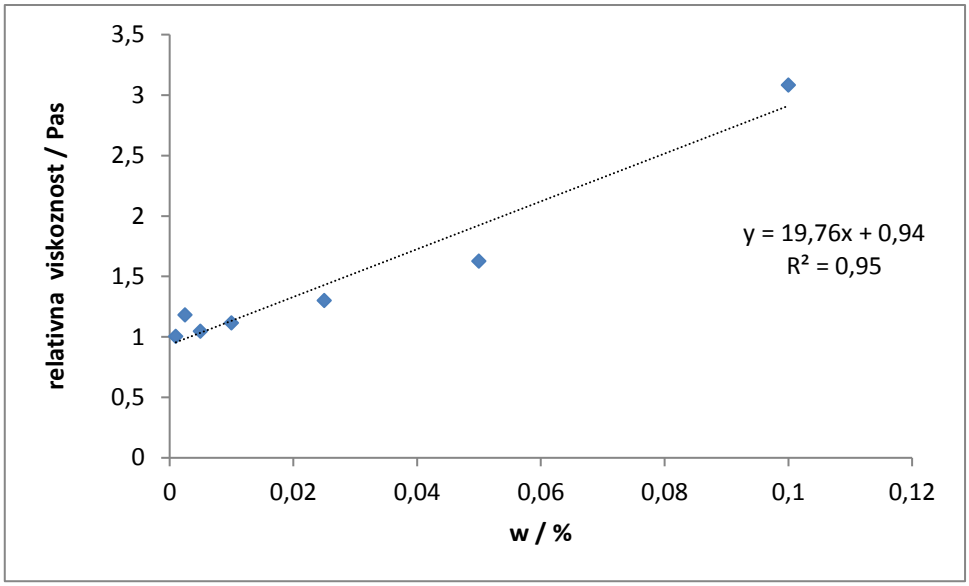
Slika 35. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona AgPt u vodenoj otopini KCl-a (pH= 4) o masenom udjelu



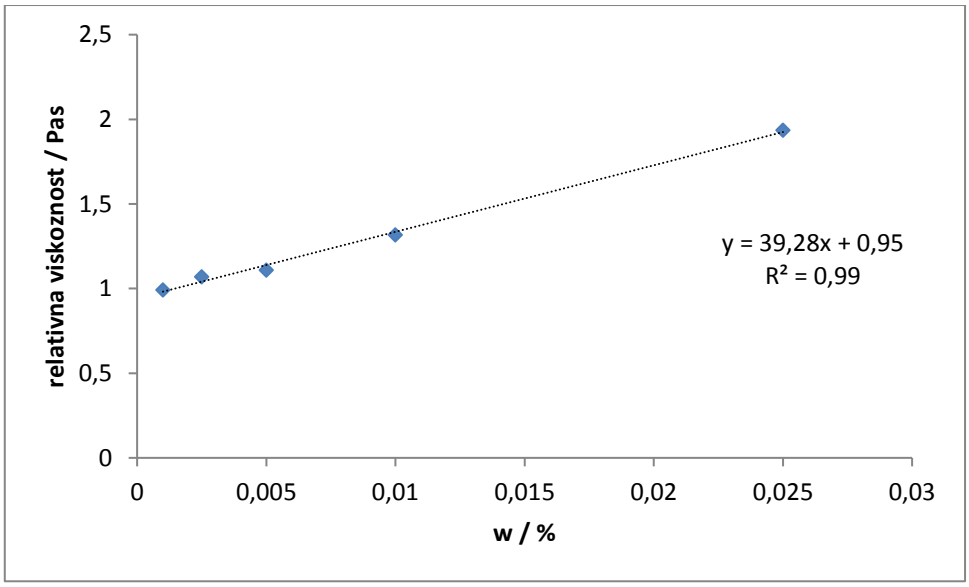
Slika 36. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 0193 u vodenoj otopini KCl-a (pH =4) o masenom udjelu



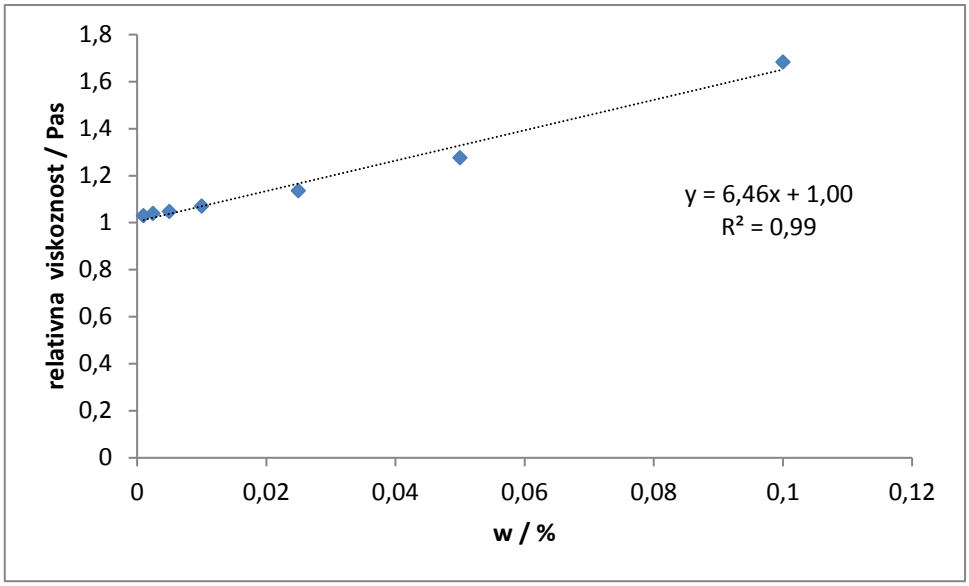
Slika 37. Prikaz relativne viskoznosti silikona 0190 uu vodenoj otropini KCl-a (pH= 4) o masenom udjelu



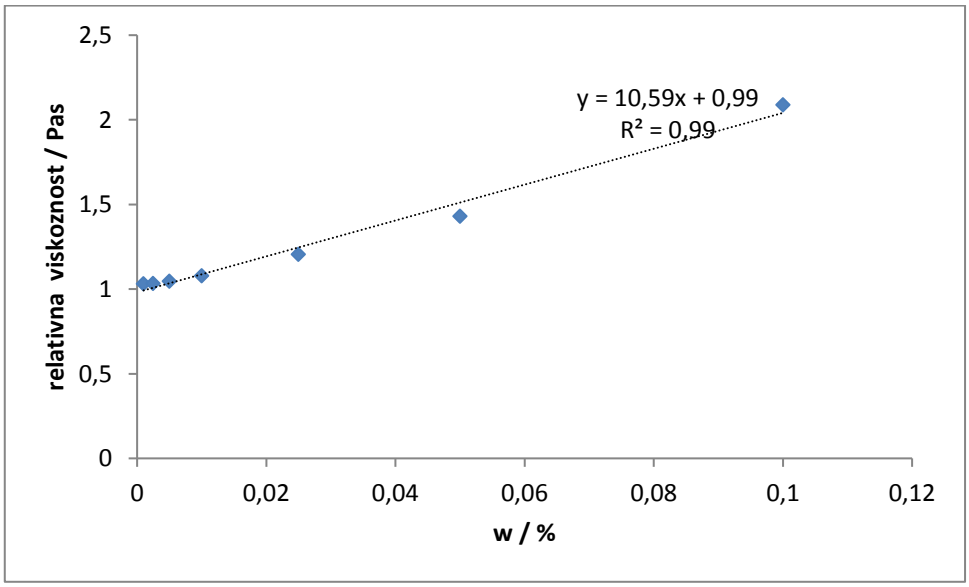
Slika 38. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 5330 (A) u vodenoj otopini KCl-a (pH= 4) o masenom udjelu



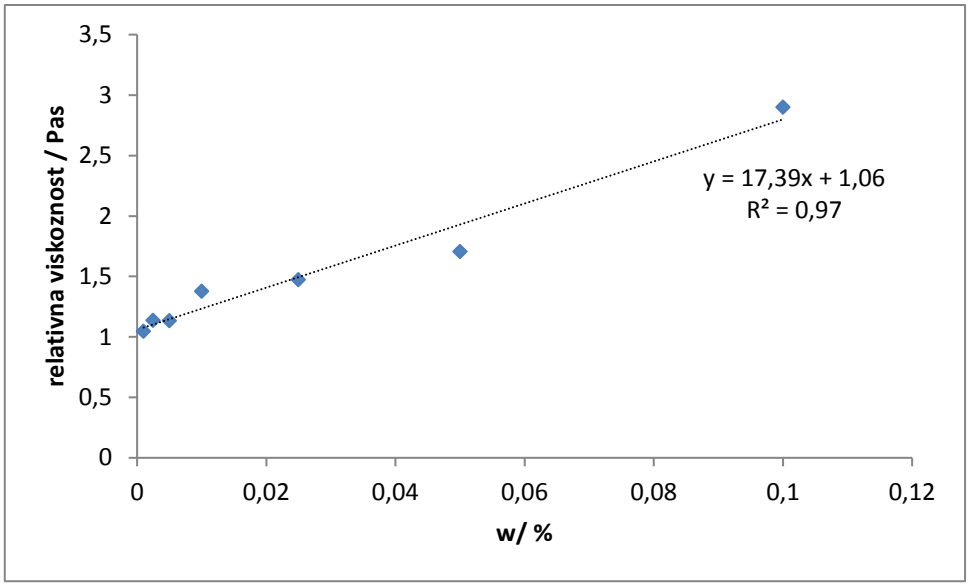
Slika 39. Prikaz ovisnosti relativne viskosti silikona AgPt u vodenoj otopini KCl-a (pH= 10) o masenom udjelu



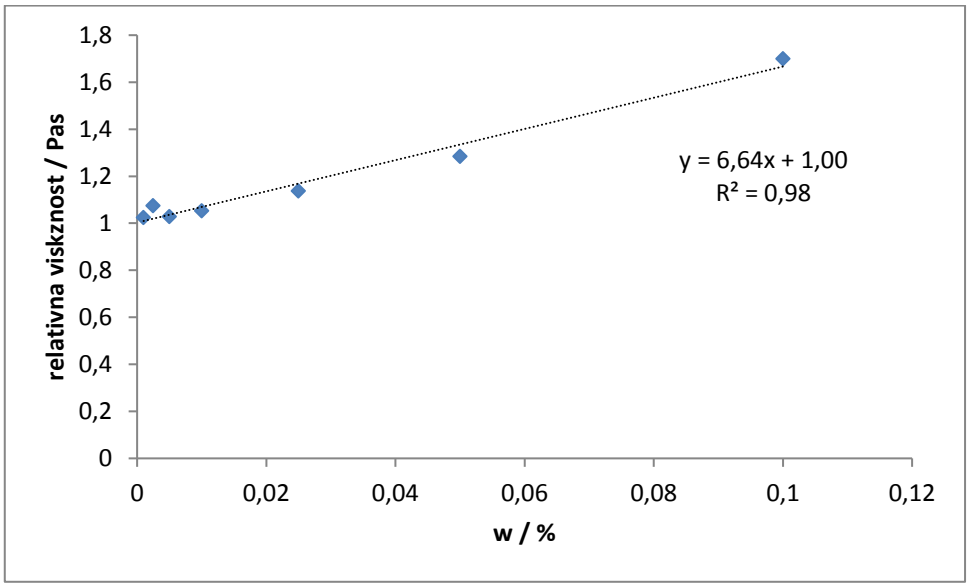
Slika 40. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 7300 u vodenoj otopini KCl-a (pH=10) o masenom udjelu



Slika 41. Prikaz ovisnosti relativne viskosti silikona 0190 u vodenoj otopini KCl-a (pH= 10) o masenom udjelu



Slika 42. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 5330 (A) u vodenoj otopini KCl-a (pH=10) o masenom udjelu



Slika 43. Prikaz ovisnosti relativne viskoznosti silikona 0193 u vodenoj otopini KCl-a (pH= 10) o masenom udjelu

Grafički prikazi ovisnosti relativne viskoznosti silikona u vodenoj otopini KCl-a o masenom udjelu pokazuju da se povećanjem masenog udjela silikona linearno povećava i relativna viskoznost. Može se zaključiti kako se otopine silikona ponašaju kao Newtonovske tekućine, odnosno tekućine kod kojih je veza između posmičnog naprezanja i brzine smicanja linearna. Takvo ponašanje se moglo i pretpostaviti s obzirom na građu silikona (konkretno silikona 7300), koji se ponaša kao vodena otopina tenzida. Izračuna li se molarna masa silikona Ag-Pt i 7300 te ako se dobiveni podatci usporede, lako se može zaključiti kako je porast relativne viskoznosti silikona 7300 značajniji budući da ima i skoro dvostruko veću molarnu masu (589 g/mol) od silikona Ag-Pt (388,88 g/mol). Veća molarna masa silikona 7300 proizlazi iz njegove građe (koja nam je poznata), odnosno duljeg polietilen oksidnog lanca.

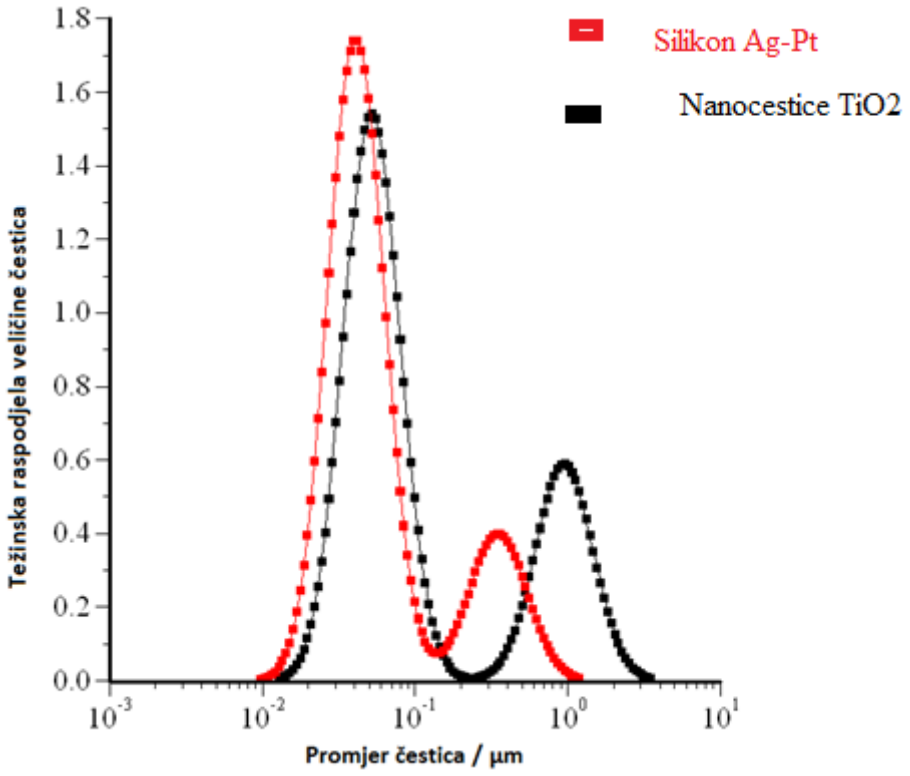
Korisno je promotriti sve grafove i uspoređivati ih međusobno, tako se može doći do saznanja koji silikoni imaju sličnu građu, a iz toga i funkciju te primjenu. Usporede li se grafovi viskoznosti za silikone 0193 i 5330, uočava se kako je nagib pravca silikona 5330 veći što ukazuje na veću molarnu masu te i veću viskoznost za istoimeni silikon. Kako je i očekivano, sve otopine silikona se ponašaju kao Newtonovske tekućine, što dokazuje i linearni porast viskoznosti s porastom masenog udjela silikona u vodenoj otopini KCl-a, odnosno molarnoj masi silikona. Što je molarna masa veća, veća će biti i relativna viskoznost silikona. Silikoni se otapaju u vodenoj otopini KCl-a te ne dolazi do zamućenja i faznih separacija, budući da su modificirani te im je svojstvo hidrofobnosti promijenjeno u hidrofilnost.

Promotre li se grafovi relativnih viskoznosti za silikone 0190 i 0193 može se uočiti kako su pri neutralnoj pH vrijednosti upravo njihove viskoznosti najviše. Viskoznost silikona 0190 je za otprilike 50 % viša kod svih pH vrijednosti (4, 7, 10), najvjerojatnije zbog duljih hidrofilnih lanaca u molekuli. U građi silikona 5330 A se mogu zamijetiti tri acetatne molekule povezane vodikovim vezama zbog čega je potencijalno relativna viskoznost viša.

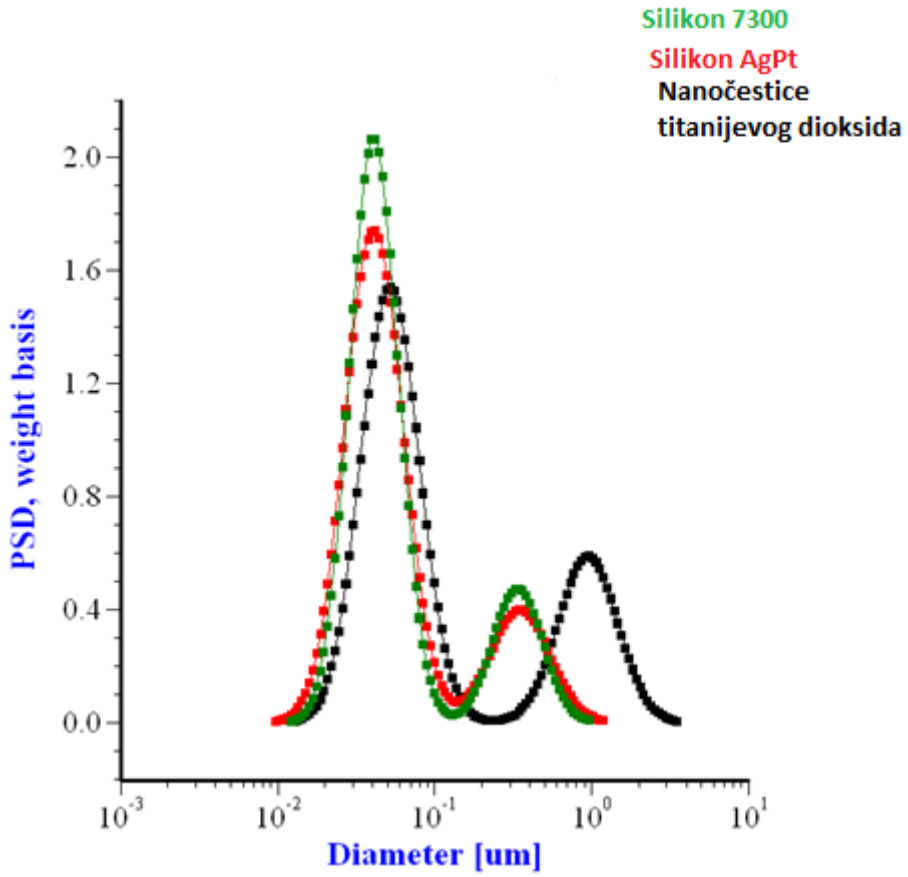
4.4. Prikazi raspodjele veličine nanočestica u suspenzijama

Na slici 44. je prikaz raspodjele veličina nanočestica TiO_2 u suspenziji bez i s dodatkom otopine silikona Ag-Pt masenog udjela 0,1 % u vodenoj otopini KCl-a. Vidljivo je da je raspodjela čestica bimodalna, odnosno da su prisutne veće i manje čestice. Dodatkom otopine silikona Ag-Pt poboljšava se disperznost sustava, što je vidljivo iz pomicanja srednje vrijednosti

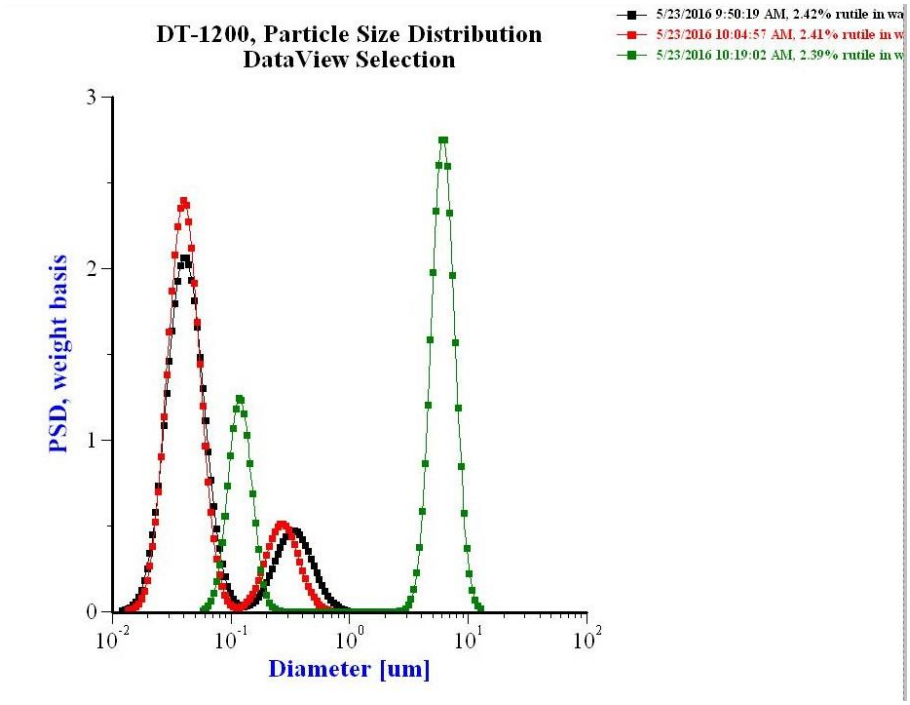
krivulje prema lijevo, odnosno prema manjim česticama. Dodatak silikona raspršuje agregate nanočestica na manje čestice te se uočava prisutnost više manjih, a manje većih čestica. Pokazano je da se dio čestica i aglomerirao, ali se u suštini najveći dio nanočestica raspršio što pokazuje da je silikon Ag-Pt vrlo dobar dispergator u ovoj suspenziji.



Slika 44. Prikaz raspodjele nanočestica TiO_2 i silikona Ag-Pt (w=0,1 %) u vodenoj otopini kalijevog klorida

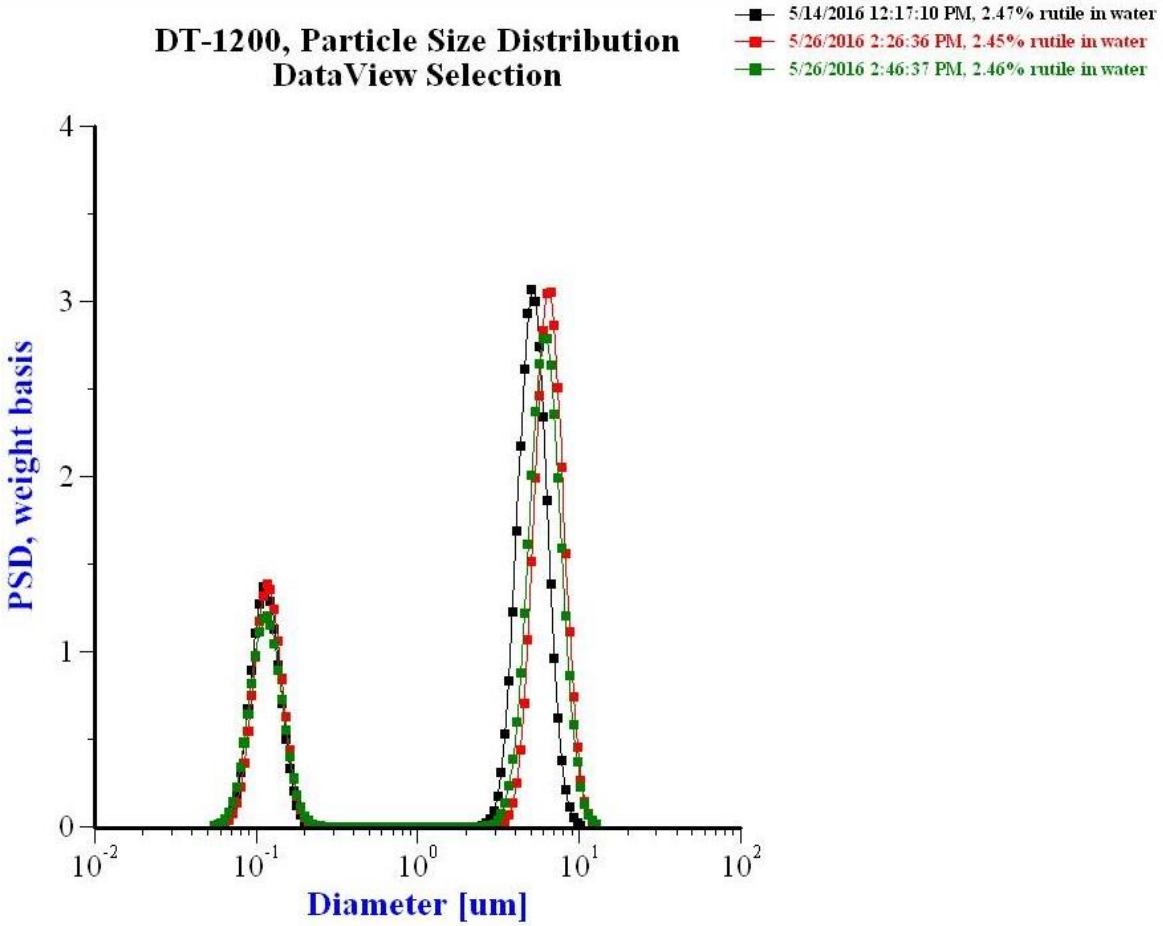


Slika 45. Prikaz raspodjele nanočestica TiO_2 u vodenim otopinama silikona: 7300 i Ag-Pt



Slika 46. Prikaz raspodjele čestica TiO2 u vodenoj otopini silikona 7300 pri različitim koncentracijama (0,1 %, 1 %, 10 %)

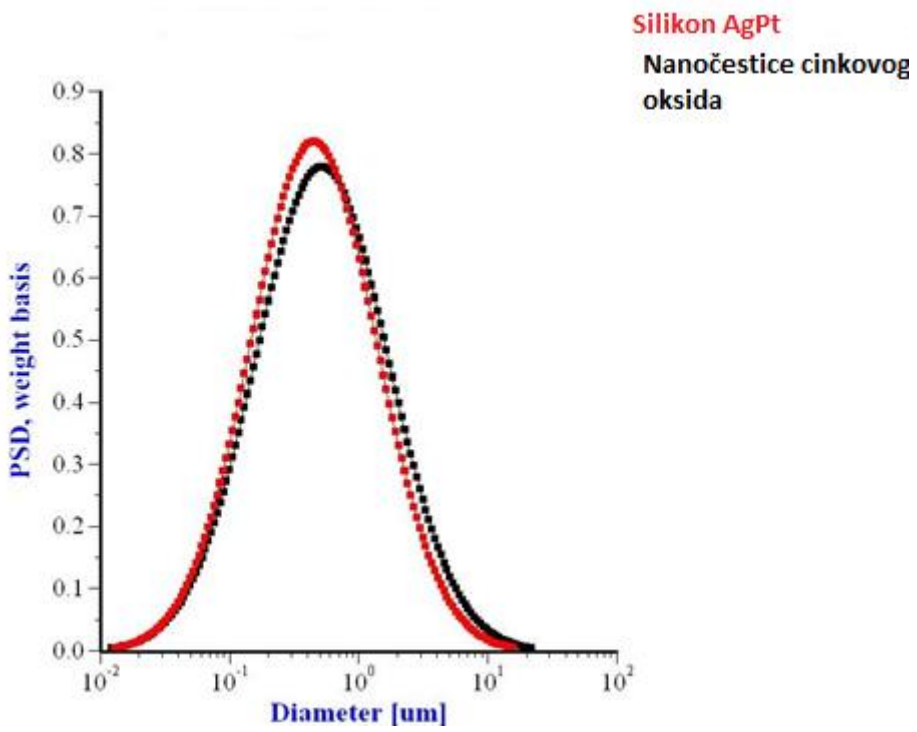
Kao što je već ranije spomenuto dodatak silikona uzrokuje disperziju u koncentraciji do 1 %, nakon čega dolazi do povećanja čestica, odnosno agregacije (Slika 45.). Vidljivo je da pri manjim koncentracijama otopina silikona dolazi do raspršenja nanočestica titanijevog dioksida, a pri većim koncentracijama vodenih otopina silikona do značajne agregacije, odnosno nakupljanja nanočestica. Raspodjela čestica pri najvišoj koncentraciji (Slika 46.) je bimodalna što znači da su prisutne čestice dviju veličina. Prisutnost manjih čestica se smanjuje, a većih, aglomeriranih čestica, se povećava. S promjenom koncentracije vodene otopine silikona značajno se mijenja i srednja veličina čestica i to: s 39 nm na 270 nm i s 118 nm na 6161 nm. Raspodjela čestica s promjenom pH (Slika 47.) ostaje gotovo nepromijenjena što je i za očekivati budući da se radi o neionskim molekulama pa i očekivana promjena naboja čestica ne utječe na adsorpciju silikona na površinu nanočestica.



Slika 47. Raspodjela čestica TiO_2 u vodenoj otopini silikona AgPt pri različitim pH vrijednostima

Za razliku od nanočestica titanijevog dioksida, kod nanočestica cinkovog oksida ne može se uočiti već navedena i objašnjena pojava dispergiranja suspenzije. Na Slici 48. je i dokazano

kako nema promjene budući da se maksimumi nanočestica u suspenziji sa i bez silikona gotovo preklapaju. Također je vidljivo kako je raspodjela čestica unimodalna, odnosno prisutna je samo jedna veličina čestica.

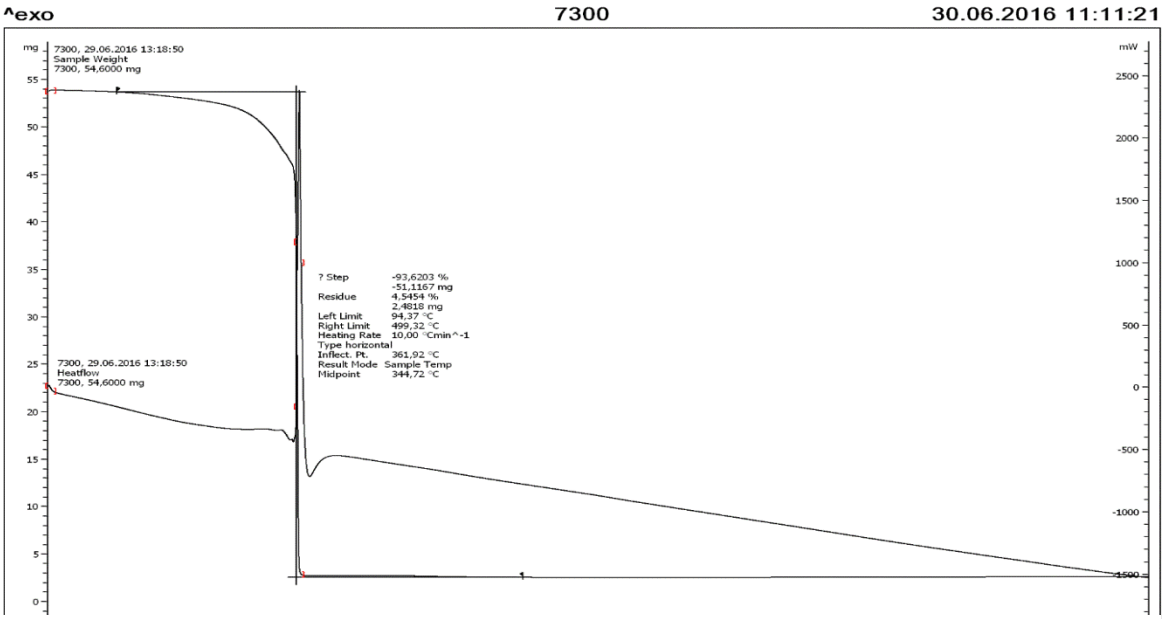


Slika 48. Raspodjela nanočestica ZnO i slikona AgPt

Nakon elektroakustike tražen je način kako da se utvrdi adsorpcija silikona na česticama. Predviđena su mjerenja koncentracije silikona u otopini nakon adsorpcije pomoću TOC (total organic carbon). Budući da instrument trenutno nije dostupan za rad, tražena je alternativna metoda za dokazivanje adsorpcije silikona na nanočesticama te se odlučilo za TGA/DSC metodu.

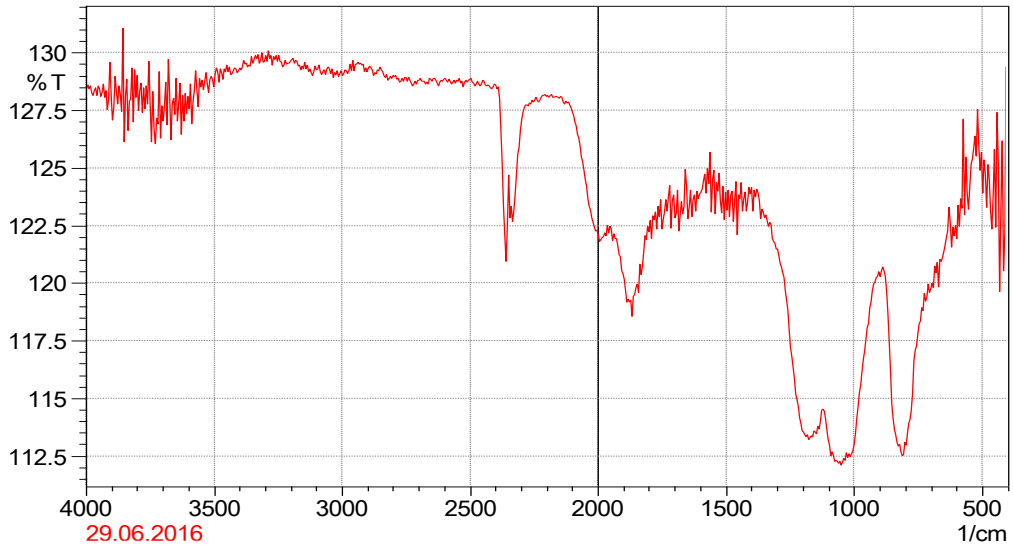
4.5. Prikaz termogravimetrijske krivulje nanočestica i silikona u vodenoj otopini KCl-a

Slika 49. prikazuje termogram silikona 7300 bez dodatka nanočestica. Vidljivo je kako dolazi do izgaranja silikona, točnije njegovog organskog dijela i to na temperaturi od 260 °C.



Slika 49. Termogram silikona 7300

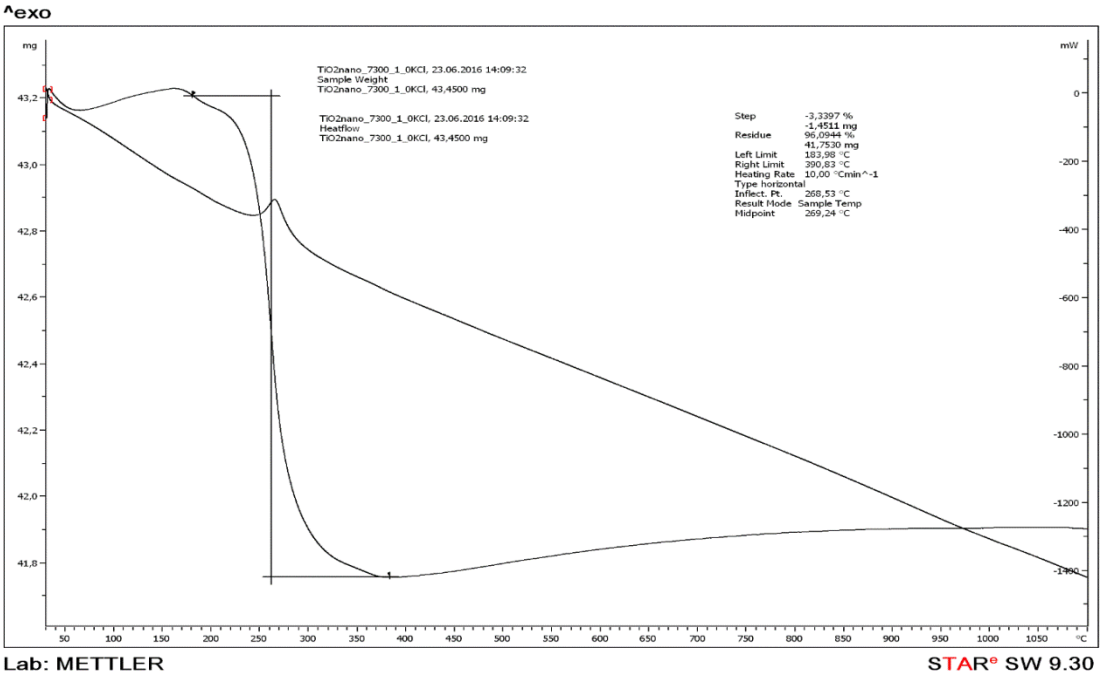
Nakon završetka mjerenja ostatak je analiziran na FTIR-u te je ustanovljeno da on odgovara SiO_2 (Slika 50.) što je vidljivo iz pika 1100 nm, koji prema literaturnim podatcima odgovara upravo silicijevom dioksidu.



Slika 50. FTIR spektrogram silikona 7300

Prilikom zagrijavanja suspenzije nanočestica titanijevog dioksida s dodatakom silikona dolazi do gubitka mase pri temperaturi približnoj 270 °C, što je neznatno više nego temperatura izgaranja čistog silikona (vidjeti Sliku 49.). Može se zaključiti kako je silikon i dalje prisutan, ali je adsorbiran na površinu nanočestica titanijevog dioksida pa je temperatura izgaranja

silikona s dodatkom nanočestica neznatno viša od temperature izgaranja čistog silikona. Egzotermni maksimumi na DSC krivulji također potvrđuju da dolazi do izgaranja silikona 7300 (Slika 51.).



Slika 51. Termogram silikona 7300 s dodatkom nanočestica TiO_2

5. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE „SILICIJ I SILIKATI“

Cilj ove nastavne jedinice je upoznati učenike s elementima 14 skupine PSE (Periodnog sustava elemenata), točnije sa silicijem i njegovim spojevima, silikatima. Učenici će biti upoznati s važnošću silicija u ljudskom organizmu što će odmah predstaviti i korelaciju biologije i kemije, te svakako primjenu silicija, ponajviše u elektronici, čime se ova tema može povezati i s gradivom fizike (n i p poluvodiči). Za obradu ove nastavne jedinice predviđen je jedan školski sat, a detaljna razrada sata opisana je u pripremi.

5.1. Priprema za nastavni sat

<table>
<tr><td>SREDNJA ŠKOLA: Gimnazija (i sve ostale škole s četverogodišnjim programom kemije)</td><td>PREDMETNI PROFESOR / NASTAVNIK: Nikolina Filipović</td></tr>
<tr><td>PREDMET: Kemija</td><td>RAZRED: 3. razred</td></tr>
<tr><td rowspan="2">NASTAVNA CJELINA: Elementi 14. skupine PSE

KLJUČNI POJMOVI: silicij, silikati, n poluvodiči, p poluvodiči, silikatni vrt</td><td>NASTAVNA JEDINICA / TIP SATA: Silicij i silikati / grupni rad</td></tr>
<tr><td>KORELACIJA: Fizika i biologija

POTREBNO PREDZNANJE: poznavanje periodnog sustava elemenata</td></tr>
</table>

ISHODI UČENJA:	PITANJA ZA PROVJERU ISHODA:
U PSE pronaći 14. skupinu elemenata te znati napisati elektronske konfiguracije svih elemenata koje te skupine Pronaći razlike i sličnosti silicija s ostalim elementima iste skupine (npr. ugljikom) Objasniti dijamantnu strukturu silicija Nabrojati najvažnije minerale silicija te navesti primjere primjene zeolita	Koliko iznosi atomski broj silicija te napisati elektronsku konfiguraciju silicija Zbog kojih svojstava silicij ima vrlo važnu primjenu u industriji? Kako se naziva najvažniji spoj silicija? Nabrojati načine dobivanja silicija Objasniti što su dopirani poluvodiči te objasniti razliku između n i p tipa poluvodiča uz pripadajuće primjere za oba tipa

AKTIVNOSTI UČITELJA	AKTIVNOSTI UČENIKA
UVOD (10 minuta) Ponoviti gdje se u PSE nalaze metali, polumetali te nemetali Prisjetiti učenike kako se pišu elektronske konfiguracije elemenata	sudjelovanje i odgovaranje na postavljena pitanja
GLAVNI DIO (25 minuta) Navesti sve elemente 14 skupine PSE Usporediti svojstva ugljika i silicija Navesti načine dobivanja silicija uz pripadne jednadžbe kemijskih reakcija Navesti najvažnije spojeve silicija te njihovu primjenu Objasniti zbog kojih je svojstava silicij odličan poluvodič Navesti primjere za n i p tip poluvodiča	prepisivanje s ploče praćenje nastavnika postavljanje pitanja ukoliko je nešto nejasno povezivanje nastavne jedinice sa prethodno obrađenim gradivom prikupljanje pribora i kemikalija potrebnih za izvođenje pokusa praćenje nastavnikovih uputa

Objasniti važnost dopiranja poluvodiča te načine na koje ih se može dopirati Izvesti pokus „Nastanak silikatnog vrta“ te objasniti kako reagiraju soli prijelaznih metala s otopinom natrijevog silikata. U pokusu sudjeluju i učenici na način da svaki od njih ubaci po kristalić soli prijelaznih metala. Budući da vrt neće izrasti tijekom jednog školskog sata učenicima treba pokazati kako on izgleda u finalnom izdanju.	odgovaranje na pitanja koje nastavnik postavlja tijekom izvođenja pokusa donošenje vlastitih zaključaka
ZAVRŠNI DIO (10 minuta) usmeno ponoviti naučeno tijekom pokusa i glavnog dijela s učenicima rješavanje radnog listića	učenici sudjeluju u ponavljanju

NASTAVNA SREDSTVA I POMAGALA - Ploča - Kreda - Projektor - Računalo - Knjiga - Radni listići	**METODE I OBLICI RADA** Grupni rad
MATERIJALI: Kemija 3; Popović Zora, Ljiljana Kovačević, Mila Bulić, ALFA, 2009. Internet	

PLAN PLOČE

Silicij i silikati

- Najrasprostranjeniji element (nakon kisika)
- Polumetal
- Odličan poluvodič
- Javlja se u 2 alotropske modifikacije (amorfni i kristalni)
- Dobivanje:

  $SiO_2(s) + 2\ C(s) \rightarrow Si(I) + 2\ CO(g$

  Spojevi silicija:

  Silicijev dioksid, silicijev karbid, silicijevi minerali (liskun, glinenci, zeoliti)

  Silikati:

- Soli silicijevih kiselina
- Jako rasprostranjeni u prirodi, tvore brojne minerale- gline, anortiti, ortoklasi

Pokus: Nastanak silikatnog vrta

Opažanja:

5.2. Pokus

„Nastanak silikatnog vrta“

Pribor i kemikalije:

- staklenka od 800 mL za konzerviranje povrća
- vodeno staklo
- destilirana voda
- kristalići modre galice

- kristalići niklovog sulfata
- kristalići kobaltovog klorida
- kristalići manganovog sulfata
- kristalići željezo(III)-klorida
- kristalići željezo(II)-sulfata

Postupak:

Ulijte u staklenku za konzerviranje povrća oko 100 do 150 mL otopine vodenog stakla koju ste kupili u trgovini boja i lakova. Dolijte peterostruki volumen destilirane vode i dobro promiješajte štapićem. Postavite staklenku na mirno mjesto i „posijte vrt“ tako da u staklenku ubacite kristaliće navedenih soli, ne veće od zrna riže. Nastojte kristaliće jednolično rasporediti po dnu staklenke. Nakon nekoliko sati u staklenki će izrasti vrt od raznobojnih stabala. Kristali različitih soli prijelaznih metala s otopinom natrijevog silikata (vodeno staklo) reagiraju tako da na površini kristala nastane opna od netopljivog silikata prijelaznog metala. Koncentracija otopine unutar opne veća je od koncentracije otopine vodenog stakla. Zbog toga voda difundira kroz silikatnu opnu u unutrašnjost. Opna bubri dok ne pukne, a pritom otopljena sol dolazi u kontakt s otopinom natrijevog silikata. Na mjestu pukotine formira se nova opna. Proces se ponavlja i tako izrastu različite obojene forme koje podsjećaju na cvjetni vrt.

Opažanja:

_____

_____

Objašnjenje:

_____

_____

Zaključak:

_____

_____

Pripremila: Nikolina Filipović

5.3. Radni listić: Silicij i silikati

3. razred gimnazije

1. Napišite elektronsku konfiguraciju Si

---

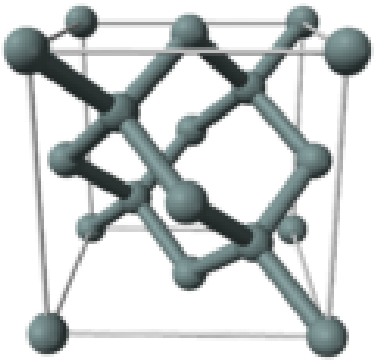
2. Zaokružite točne odgovore

Najčešće korišteni poluvodički materijali su:

a) Silicij
b) Germanij
c) Parafin
d) Staklo
e) Galijev arsenid

3. Može li silicij biti i izolator? Odgovor potkrijepite primjerima.

4. Na slici je prikazana kristalna struktura silicija. Objasnite sličnost kristalnih struktura silicija i dijamanta.



6. ZAKLJUČAK

Modifikacijom siloksanskog lanca se mijenjaju fizikalna svojstva silikona te se proširuje njihova primjena. Svrha i cilj ovog rada bili su ispitati ponašanje silikona u vodenoj otopini KCl-a te utjecaj silikona na suspenzije nanočestica TiO_2 i ZnO. Morfologija spomenutih nanočestica pokazuje kako približna veličina čestica odgovara podatcima proizvođača, a iz rentgenograma je vidljiva podudarnost kako u položajima tako i po intenzitetu maksimuma. Mjerenjem viskoznosti su karakterizirani silikoni u vodenoj otopini KCl-a (0,01 M). Rezultati pokazuju kako se viskoznost linearno povećava s masenim udjelom silikona što govori u prilog tome da se silikoni ponašaju kao Newtonovske tekućine. Uočavaju se i neke sličnosti među silikonima. Grafovi relativnih viskoznosti u ovisnosti o masenom udjelu silikona pokazuju kako su viskoznosti silikona 0190 i 0193 pri neutralnoj pH vrijednosti najviši. Također, viskoznost silikona 0190 je za otprilike 50 % viša kod svih pH vrijednosti za razliku od ostalih ispitivanih otopina silikona. Viskoznost daje korisne podatke o građi i molekulskoj masi silikona, koja je u proporcionalnom odnosu s viskoznosti.

U radu je istražen i utjecaj silikona na suspenzije nanočestica i to metodom akustičke spektroskopije. Rezultati su pokazali kako otopine silikona 7300 i Ag-Pt djeluju kao dispergatori suspenzija nanočestica TiO_2. Pri manjim koncentracijama otopina silikona dolazi do raspršenja nanočestica titanijevog dioksida, a pri većim koncentracijama do značajnije agregacije, nakupljanja nanočestica. Uočeno je kako se s promjenom koncentracije vodene otopine silikona značajno mijenja i srednja veličina čestica. Termogravimetrijskom analizom je potvrđeno da se silikoni (7300, Ag-Pt) adsorbiraju na površinu nanočestica titanijevog dioksida što je vidljivo iz usporedbe temperature izgaranja čistog silikona i temperature izgaranja silikona s dodatkom nanočestica koja je neznatno viša od temperature izgaranja čistog silikona.

U metodičkom dijelu je obrađena nastavna jedinica: Silicij i silikati, koja je prilagođena za učenike 3. razreda gimnazije. Učenici će naučiti koja je važnost i primjena silicija kako u elektronici, tako i za ljudski organizam i zdravlje. Korelacija s fizikom i biologijom će učenicima pomoći spoznati veliku primjenu i važnost silicija i njegovih spojeva. Tijekom pokusa „Nastanak silikatnog vrta“ učenici će steći samostalnost u radu, razvijati osim manualnih sposobnosti i kognitivne vještine opažanjem promjena i izvođenjem zaključaka.

7. LITERATURA

[1] www.hemigumplast.com (http://www.hemigumplast.com/index.php/pocetna/78-home-articles/109-sta-je-silikon-proizvodi-od-silikona), 01.08.2016.

[2] chemistscorner.com (http://chemistscorner.com/silicones-cosmetic-science-in-300-seconds/), 01.08.2016.

[3] www.wacker.com (https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6415_EN.pdf), 01.08.2016.

[4] www.sfsb.unios.hr (http://www.sfsb.unios.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf), 03.08.2016.

[5] www.britannica.com (https://www.britannica.com/science/silicone), 05.08.2016.

[6] www.dowcorning.com (http://www.dowcorning.com/content/discover/discoverchem/si-molecule.aspx?e=Chemistry+Corner), 05.08.2016.

[7] www.fkit.hr (https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Predavanje_3%5B7%5D.pdf, 05.08.2016.

[8] www.dowcorning.com (http://www.dowcorning.com/content/discover/discoverchem/si-production.aspx?e=Silicone+Manufacturing), 10.08.2016.

[9] www.dowcorning.com (http://www.dowcorning.com/content/discover/discoverchem/properties.aspx), 10.08.2016.

[10] www.dowcorning.com (http://www.dowcorning.com/content/discover/discovertoolbox/forms.aspx), 10.08.2016.

[11] http://www.dowcorning.com (http://www.dowcorning.com/content/discover/discoverchem/organically-modified.aspx), 10.08.2016.

[12] bib.irb.hr (https://bib.irb.hr/datoteka/470659.DIPLOMSKI_RAD__ANA_PAIC.pdf) 15.08.2016

[13] bib.irb.hr(https://bib.irb.hr/datoteka/607244.Jurisic_Mia_Zavrsni_rad.pdf), 24.07.2016.

[14] Lj. Đaković, Koloidna hemija, Tehnološki fakultet , Zavod za izdavanje u Novom Sadu, Novi Sad, 1985.

[15] R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science, 2nd edition, Oxford, New York, 2001.

[16] bib.irb.hr (https://bib.irb.hr/datoteka/565201.965_Ivana_Vrani_dipl.pdf), 29.07.2016.

[17] www.fkit.unizg.hr (https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/REOLOGIJA.pdf), 29.07.2016.

[18] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, Principles of colloid and surface chemistry, 3rd edition, Marcel Dekker, New York, 1997.

[19] P. Haines, Principles of thermal analysis and calorimetry, The royal society of Chemistry, Velika Britanija, 2002.

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Nikolina Filipović

Datum i mjesto rođenja: 22. siječnja 1992., Osijek, Republika Hrvatska

Adresa: Bana Josipa Jelačića 84, Višnjevac

Broj mobitela: +385976546696

e-mail: nikolinafilipovic.os@gmail.com

Školska naobrazba

- 1998. – 2006. Osnovna škola Višnjevac
- 2006. - 2010. 1. gimnazija Osijek
- 2010. godine postajem redovni student Odjela za kemiju na Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
- 2013. završavam preddiplomski studij kemije na Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
- 2014. upisujem diplomski nastavnički studij kemije na Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Strani jezici: - engleski jezik - aktivno u govoru i pismu

Dodatna znanja i vještine: vrlo dobro poznavanje rada na računalu i poznavanje Microsoft Office paketa:

- Word – izvrsno
- PowerPoint – izvrsno
- Excel – vrlo dobro
- Access – dobro
- Internet preglednici – izvrsno

Nagrade i priznanja: dobitnica Rektorove nagrade za izvrstan seminarski rad
dobitnica Pročelničke nagrade za izvrstan uspjeh

Osobne karakteristike: predanost radu, komunikativnost, spremnost na učenje, snalažljivost, odgovornost, snalaženje u timskom radu.