

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Katarina Jozinović

**MODIFIKACIJA POVRŠINSKIH SVOJSTAVA  
3D-ISPIISANIH GENERATORA KAPLJICA**

Zagreb, 2021.

*Ovaj rad izrađen je u Zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Domagoja Vrsaljka i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.*

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. HIPOTEZE I CILJEVI ISTRAŽIVANJA .....	2
2.1. Hipoteze istraživanja .....	2
2.2. Opći i specifični ciljevi istraživanja .....	2
3. OPĆI DIO .....	3
3.1. Polimeri .....	3
3.1.1. Podjela polimera.....	3
3.2. Površinske karakteristike polimera.....	5
3.2.1. Površinska napetost .....	6
3.2.2. Kohezija i adhezija u kapljevina.....	8
3.2.3. Kontaktni kut.....	9
3.2.4. Slobodna površinska energija, SPE.....	15
3.3. Površinski aktivne tvari .....	18
3.3.1. Podjela površinski aktivnih tvari .....	19
3.4. Aditivna proizvodnja .....	21
3.4.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom, FFF .....	21
3.4.2. Selektivno lasersko sinteriranje, SLS .....	22
3.4.3. Stereolitografija, SLA.....	23
3.5. Mikroreaktori – Generatori kapljica .....	24
3.5.1. Emulzije u generatorima kapljica .....	26
4. MATERIJALI I METODE .....	28
4.1. Materijali .....	28
4.1.1. Nanošenje sredstava za hidrofobizaciju .....	30
4.2. Karakterizacija.....	30
4.2.1. Mjerenje kontaktnog kuta.....	30
4.2.2. Fourier-transformirana infracrvena spektroskopija, FTIR .....	33
4.2.3. Pretražni elektronski mikroskop, SEM.....	36
4.3. Izrada ulaza za konektore pomoću 3D-pisača .....	39
4.4. Izrada generatora kapljica pomoću 3D-pisača.....	42
4.5. Priprema otopine tenzida .....	46
4.6. Provođenje eksperimenata .....	48
5. REZULTATI I RASPRAVA .....	51
5.1. Mjerenje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije .....	51
5.2. FTIR analiza .....	52

5.3.	SEM analiza.....	56
5.4.	Rezultati ispitivanja u generatorima kapljica .....	62
5.4.1.	Utjecaj oblika spoja generatora na veličinu i oblik formiranih kapljica.....	64
5.4.2.	Utjecaj hidrofobnosti površine kanala na veličinu i oblik formiranih kapljica .....	82
5.4.3.	Prikupljanje formiranih kapljica.....	92
5.4.4.	Utjecaj tenzida na stabilnost emulzija .....	94
6.	ZAKLJUČAK .....	120
7.	LITERATURA .....	122

# 1. UVOD

U današnje vrijeme, proizvodnja emulzija u obliku kapi iz dvije kapljevine koje se ne miješaju ima sve veći interes u brojnim znanstvenim istraživanjima. Emulzije u kojima se kap jedne kapljevine nalazi u kapi druge kapljevine, raspršene u kapljevitoj masi nalazi sve veću primjenu u proizvodnji hrane, kozmetici, ali i u farmaceutskoj industriji. Veliku važnost pri proizvodnji emulzija ima veličina nastalih kapi. Proizvodnja u generatorima kapljica pokazala se kao velika prednost zbog korištenja malih količina kapljevina, ali i zbog bolje kontrole formiranja kapljica u odnosu na tradicionalne šaržne metode proizvodnje.

S obzirom na ubrzani razvoj aditivne proizvodnje, generatori kapljica za proizvodnju emulzija se mogu brzo i precizno izraditi različitim tehnologijama aditivne proizvodnje. Najčešći materijal za aditivnu proizvodnju su polimeri i promjena njihovih svojstava ima veliki utjecaj na primjenu proizvedenih predmeta.

Obradom površine polimera koji se koristi pri proizvodnji generatora kapljica može se utjecati na tokove unutar kanala generatora. Veličina i oblik kapljica koje se formiraju kontaktom dviju nemješljivih kapljevina razlikuju se ovisno o obradi površine kanala generatora kapljica. U ovom radu ispituje se utjecaj obrade površine i oblika spoja generatora kapljica na veličinu i oblik formiranih kapi.

Emulzije nastale ovim procesom su nestabilne te ih je potrebno stabilizirati površinski aktivnim tvarima. Korištenjem pet površinskih aktivnih tvari ispituje se njihov utjecaj na stabilizaciju proizvedenih emulzija.

## 2. HIPOTEZE I CILJEVI ISTRAŽIVANJA

### 2.1. Hipoteze istraživanja

Stereolitografijom je moguće 3D-ispisati generatore kapljica s T i Y spojem.

Različiti protoci ulja i vode kroz generatore kapljica s T i Y spojem omogućuju stvaranje populacije dispergiranih sfera jedne kapljevite faze u matrici druge kapljevite faze.

Modificiranjem površinskih svojstava stjenki generatora kapljica moguće je utjecati na oblik i veličinu nastalih kapljica, ali i vrijeme stabilnosti nastalih emulzija.

Dodatkom tenzida moguće je utjecati na vrijeme stabilnosti nastalih emulzija.

### 2.2. Opći i specifični ciljevi istraživanja

Opći cilj istraživanja je ispitati mogućnost korištenja tehnologija 3D-ispisa za proizvodnju generatora kapljica kojima će se mijenjanjem uvjeta rada moći proizvoditi stabilne disperzije točno definiranih veličina čestica. Specifičnih ciljeva je više: 3D-ispisati generatore kapljica s T i Y spojem te povećati hidrofobnost površine kanala s ciljem reguliranja veličine kapljica.

U ovom radu modelirat će se i 3D-ispisati generatori kapljica s T i Y spojem koji će služiti za miješanje dvije nemješljive kapljevine, ulja i vode. Prilikom 3D-ispisa generatora kapljica koristit će se SLA 3D-pisač Form2 i prozirni materijal Clear. Ispisat će se pločice dimenzija 60 mm x 10 mm x 1,5 mm, te će se površine pločice bez modifikatora i s modifikatorima analizirati na FTIR-u (engl. *Fourier-transform InfraRed Spectroscopy*), pretražnom elektronskom mikroskopu (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) i izmjeriti kontaktni kut. Sva preliminarna ispitivanja radit će se na pločicama kako bi se utvrdili optimalni uvjeti obrade i dobro definirala površinska svojstva.

Površina generatora modificirat će se različitim komercijalnim sredstvima za hidrofobizaciju površine. Usporedit će se oblik toka pri istom protoku za generatore kapljica bez modifikatora površine i s modifikatorima površine. Različitim vrstama površinski aktivnih tvari utjecat će se na povećanje stabilnosti emulzija.

## 3. OPĆI DIO

### 3.1. Polimeri

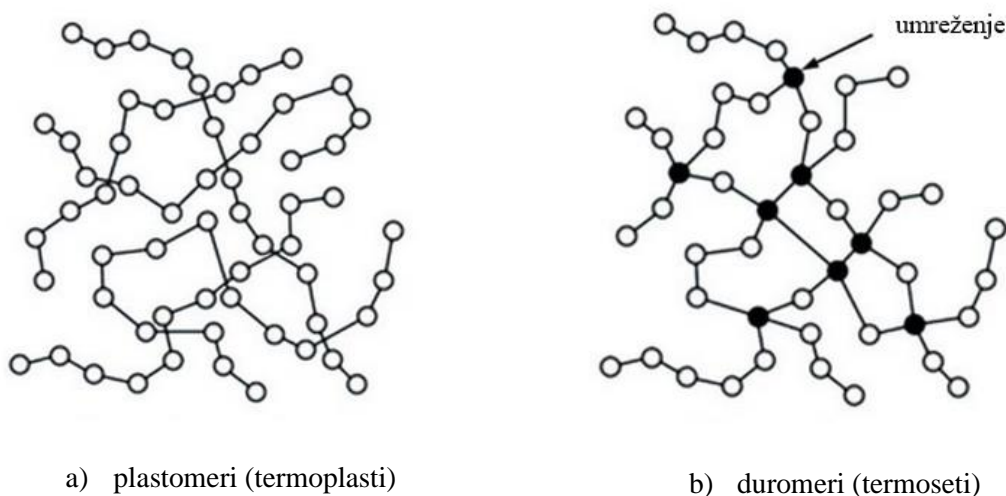
Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Riječ polimer nastala je spajanjem grčkih riječi *poly*, što znači mnogo i *meros*, što znači dio ili jedinice. Polimeri nastaju kemijskom reakcijom polimerizacije u kojoj niskomolekulski spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama tvore makromolekule. Osnovna građevna jedinica polimera je monomer [1].

#### 3.1.1. Podjela polimera

Prema porijeklu polimeri se dijele na prirodne, polu-sintetske i sintetske. Sintetski polimeri dijele se na polimere organskog porijekla i polimere anorganskog porijekla, koji se bitno razlikuju po svojim svojstvima [1].

S obzirom na vrstu ponavljajućih jedinica, polimeri se dijele na homopolimere i kopolimere. Homopolimeri su polimeri koji se sastoje od jedne vrste ponavljajućih jedinica, a kopolimeri su polimeri koji se sastoje od dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica.

Polimeri mogu imati različitu strukturu, ovisno o strukturi imaju i različita mehanička svojstva, pa tako razlikujemo poliplaste, koji imaju plastična svojstva i elastomere s elastičnim svojstvima. S obzirom na svojstva, poliplasti se mogu podijeliti u dvije grupe (slika 1.): plastomeri (termoplasti) i duromeri (termoseti) [2].



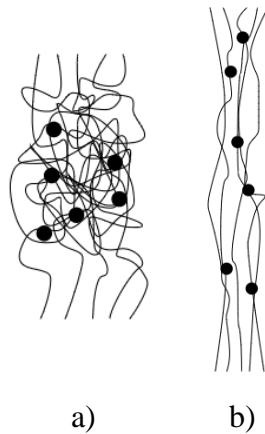
**Slika 1.** Usporedba strukture a) plastomeri (termoplasti); b) duromeri (termoseti) [3]

Plastomeri ili termoplasti (plastika) su polimerni materijali najčešće nastali adicijskom polimerizacijom, pri čemu nastaju linearne i/ili razgranate molekule. Karakteristika ovog polimernog materijala je mogućnost višestrukog taljenja, jer mu se zagrijavanjem do temperature mekšanja i taljenja ne mijenja kemijski sastav niti struktura. Preradba plastomera predstavlja samo reverzibilnu promjenu stanja, pri čemu se na određenim temperaturama mogu formirati u željeni oblik, a procesi zagrijavanja i hlađenja se mogu ponavljati bez bitnih promjena osnovnih svojstava. Plastomeri mogu biti amorfni (čine meku, nesređenu fazu) i kristalni (čine pravilnu strukturnu građu). U plastomere se ubrajaju: polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-tereftalat) (PET) [4, 5].

Duromeri ili termoseti (smole) su polimerni materijali s gusto prostorno umreženim makromolekulama. Najčešće nastaju kondenzacijskom polimerizacijom tijekom koje se moraju oblikovati u željeni oblik jer je nastajanje umrežene strukture nepovratni proces. Umrežena struktura duromera je netopljiva i ne može se taliti, a povišenjem temperature dolazi do degradacije polimera. Duromeri, za razliku od plastomera, imaju znatno veću tvrdoću i čvrstoću, a mehanička svojstva im manje ovise o temperaturnim promjenama. U duromere se ubrajaju: poliesterske, poliakrilne, poliuretanske, polialkilne, epoksi te fenolne smole [4, 5].

Osim poliplasta, drugu skupinu polimera s različitim mehaničkim svojstvima čine elastomeri. Elastomeri najčešće nastaju adicijskom polimerizacijom, velike su molekulske mase i amorfne strukture. Ovaj materijal karakterizira elastična (povratna) deformacija. Prilikom djelovanja mehaničke sile materijal se značajno deformira prilikom čega dolazi do velike promjene oblika molekula u masi materijala. Nakon prestanka djelovanja sile, materijal se u potpunosti oporavlja i poprima svoj prvobitni oblik (slika 2.). Osnovno svojstvo elastomera je elastičnost, odnosno elastična deformacija koja je posljedica procesa umrežavanja (vulkanizacije), što podrazumijeva potpun oporavak materijala nakon deformacije. Ali djelovanje mehaničke sile u materijalu može izazvati kidanje atomskih veza unutar materijala što dovodi do velikih promjena oblika i dimenzija deformiranog tijela. U tom slučaju, nakon što mehaničke sile prestanu djelovati, materijal se ne vraća u početni položaj (atomi se ne vraćaju u svoj ravnotežni položaj) nego materijal ostaje trajno deformiran [6]. U elastomere se ubrajaju gume/kaučuci: prirodni kaučuk (NR), stiren-butadien (SRB), poliuretanski kaučuk (PUR) i mnogi drugi [4].





**Slika 2.** Prikaz strukture elastomera: a) neopterećeno stanje; b) pod djelovanjem mehaničke sile [7]

Prema načinu dobivanja, odnosno mehanizmu rasta lanca razlikuju se polimeri dobiveni lančanom polimerizacijom i polimeri dobiveni stupnjevitom polimerizacijom. Lančana ili radikalska polimerizacija odvija se međusobnim spajanjem monomera u dugolančane molekule. Ovim mehanizmom nastaju npr. polietilen (PE), polipropilen (PP) i polistiren (PS).

Stupnjevita ili kondenzacijska polimerizacija je reakcija stupnjevitog rasta polimernog lanca, uz često izdvajanje malih molekula (npr. voda, amonijak). Kod stupnjevite polimerizacije dolazi do reakcije između dva različita polifunkcionalna monomera u kojem svaki ima samo jedan tip funkcionalne grupe ili reakcija jednog monomera koji sadrži oba tipa funkcionalnih grupa. Ovim mehanizmom nastaju npr. poliamidi, poliesteri i fenol-formaldehidne smole [2].

### 3.2. Površinske karakteristike polimera

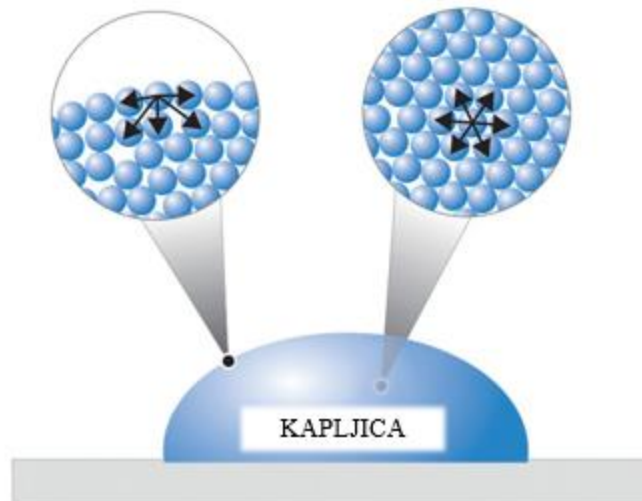
Površina ili slobodna površina označava područje u kojem dolazi do kontakta materijala s okolinom. Najčešće je to područje između kondenzirane faze (kruto ili kapljevito) i plinovite faze. Međupovršina predstavlja granicu dviju kondenziranih faza koje su međusobno u kontaktu i na granici tih faza javljaju se određeni fenomeni površina [8].

**Tablica 1.** Vrste međupovršina [8]

Faze u kontaktu	Primjer uobičajene primjene	Praktična primjena
plin – plin	nema mogućih međupovršina	-
plin – kapljevina	čša sa sokom	pjene, aerosoli
plin – kruto	površina stola	tablete, kapsule
kapljevina – kapljevina	dressing za salatu – ulje ocat	miješanje kapljevina – emulzije, kreme
kapljevina – kruto	voda prolivena po podu	adhezija – adheziv – supstrat suspenzije – krute čestice u kapljevini
kruto – kruto	šalica na stolu	adhezija – kompoziti polimer – polimer polimer – punilo

### 3.2.1. Površinska napetost

Površinska napetost,  $\gamma$  predstavlja direktnu mjeru međumolekulskih sila. To je zapravo sila koja je odgovorna za sferični oblik kapljice. Na svaku molekulu koja se nalazi unutar kapljevine djeluju privlačne sile susjednih molekula, koje su jednake u svim smjerovima i imaju jednak iznos. Molekula unutar kapljevine nalazi se u stanju dinamičke ravnoteže, jer se privlačne sile međusobno poništavaju i molekula ima minimalnu potencijalnu energiju. Molekule koje se nalaze na površini kapljevine nisu sa svih strana okružene drugim molekulama i na njih djeluju sile koje su usmjerene u unutrašnjost kapljevine. Privlačne sile među molekulama na površini kapljevine su jače i zbog toga molekula nije u ravnotežnom stanju, a to uzrokuje povećanje unutarnjeg tlaka. Potencijalna energija molekula na površini kapljevine je veća nego potencijalna energija molekula u kapljevini (slika 3.).



**Slika 3.** Prikaz molekula koje se nalaze na površini kapljevine (lijevo) i molekula koje se nalaze u unutrašnjosti kapljevine (desno) [9]

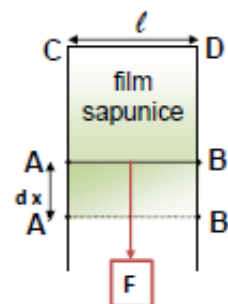
Kako bi zadržala minimalnu površinsku energiju, kapljevina spontano pritišće svoju površinu, a molekule na površini nastoje zauzeti sferičan oblik. Višak energije na površini krutine ili kapljevine povezan je veličinom slobodne površinske energije i čvrstoćom veze koju je potrebno prekinuti, a energija potrebna za kidanje tih veza naziva se površinska energija.

Površinska napetost se može definirati kao promjena slobodne površinske energije po jedinici površine, odnosno jednaka je radu potrebnom za kreiranje 1 cm<sup>2</sup> nove površine (slika 4.) [8, 10, 11].

$$\gamma = \frac{F}{l} \text{ [mN/m]} \quad (1)$$

$$dW = F \cdot dx = \gamma \cdot l \cdot dx = \gamma \cdot dA \quad (2)$$

$$W = \gamma \cdot \Delta A \text{ [J/m}^2\text{]} \quad (3)$$



**Slika 4.** Prikaz matematičkog određivanja površinske napetosti [11]

gdje je:

$\gamma$  – površinska napetost , mN/m

$F$  – sila, N

$l$  – širina sapunice, m

$W$  – rad, J

$dx$  – promjena duljine, m

$dA$  – nova površina, m<sup>2</sup>

### 3.2.2. Kohezija i adhezija u kapljevinama

Kohezija je mjera privlačenja između istovrsnih molekula (A i A), dok adhezija predstavlja mjeru privlačenja između različitih molekula (A i B) što je prikazano slikom 5.

Rad kohezije,  $W_C$  je rad potreban kako bi se prevladale sile privlačenja između istovrsnih molekula kapljevine ili krutine pri čemu nastaju dvije nove površine koje imaju jednak iznos površinske napetosti,  $\gamma_A$  (slika 5.a):

$$W_C = 2\gamma_A \quad (4)$$

Rad adhezije,  $W_A$  je rad potreban kako bi se prevladale sile privlačenja između dvije različite molekule u kapljevini ili krutini pri čemu nastaju dvije nove površine s iznosom površinske napetosti za fazu A,  $\gamma_A$  i iznosom površinske napetosti za fazu B,  $\gamma_B$ . Rad je jednak zbroju površinskih napetosti pojedinih faza  $\gamma_A + \gamma_B$  umanjen za međupovršinsku napetost,  $\gamma_{AB}$  (slika 5.b). Izraz za rad adhezije opisan Dupreovom jednadžbom:

$$W_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (5)$$

Prikazana jednadžba (5) vrijedi ako su obje faze u kapljevitom stanju, ako postoji kontakt krute i kapljevite faze tada se izraz za rad adhezije prikazuje kao jednadžba (6):

$$W_A = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (6)$$

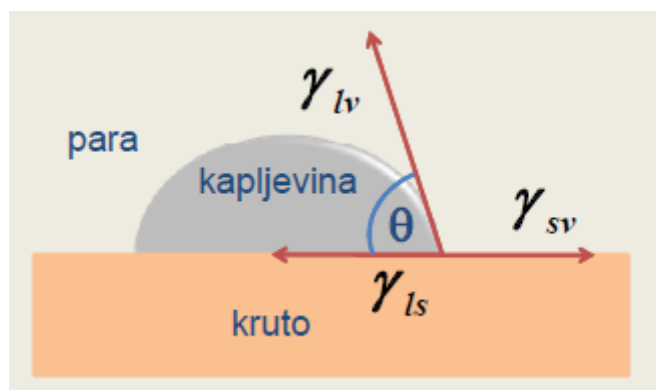


**Slika 5.** Prikaz rada:

- a) kohezije – privlačenje između istovrsnih molekula
- b) adhezije – privlačenje između različitih molekula [11]

### 3.2.3. Kontaktni kut

Kontaktni kut,  $\theta$  je kvantitativna mjera moćenja krutine kapljevinom. Definira se kao kut koji zatvara tangenta povučena iz trojne točke kontakta triju faza (kruto, kapljevito i plinovito) uz rub kapi kapljevine koja se nalazi na čvrstoj površini (slika 6.).



**Slika 6.** Prikaz kontaktnog kuta [8]

gdje je:

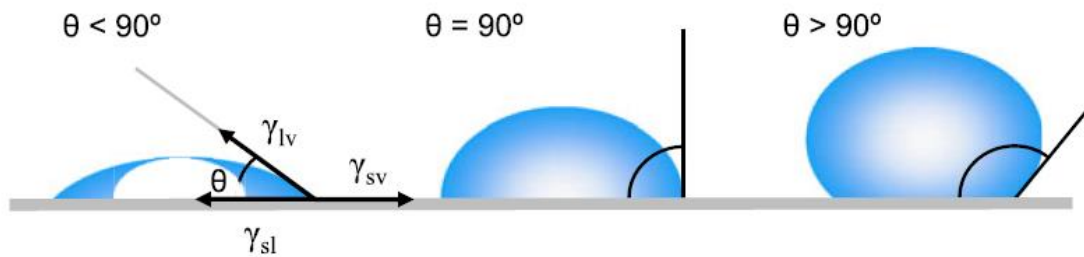
$\theta$  – kontaktni kut, °

$\gamma_{sl}$  – slobodna međupovršinska energija kruto/kapljevina, mN/m

$\gamma_{sv}$  – slobodna međupovršinska energija kruto/plin, mN/m

$\gamma_{lv}$  – slobodna međupovršinska energija kapljevina/plin, mN/m

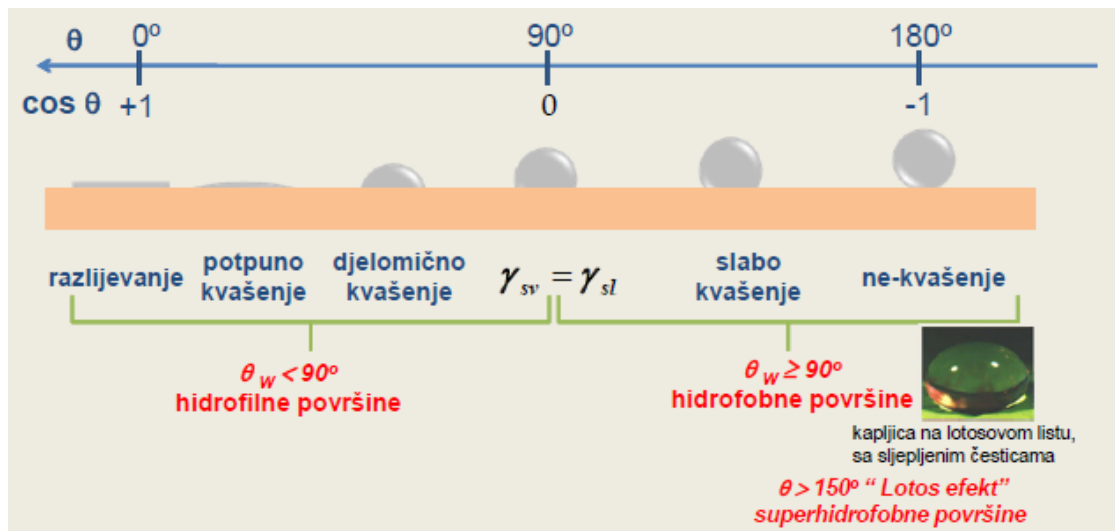
Kada kap neke kapljevine padne na ravnu čvrstu površinu postoje tri načina na koja će se kap zadržati na čvrstoj površini (slika 7.). Važnu ulogu u zadržavanju kapi na površini imaju svojstva čvrste površine, pri čemu površina može biti idealna (kruta, glatka i kemijski homogena) ili realna (neravna, nehomogena) [8].



**Slika 7.** Prikaz kontaktnih kutova nastalih kada kap kapljevine padne na glatku, homogenu čvrstu površinu [10]

Iz slike 7. vidljivo je da kapljica koja se širi po čvrstoj površini zatvara kontaktni kut manji od  $90^\circ$ . Takve površine smatramo hidrofilnima i močenje površine je povoljno jer se kap nastoji proširiti na što veću površinu. U slučaju kada je kontaktni kut veći od  $90^\circ$  močenje površine je nepovoljno jer se kap zadržava na čvrstoj površini i nastoji svoj kontakt s površinom svesti na minimum. Takve površine smatramo hidrofobnima.

Kada je kontaktni kut  $0^\circ$  dolazi do potpunog močenja površine, odnosno razlijevanja i kap je potpuno ravna na čvrstoj površini. Pri kontaktnom kutu od  $180^\circ$  ostvaruje se minimalni kontakt između kapi i čvrste površine (slika 8.). Ipak, oba slučaja su granična i nisu ostvariva u prirodi radi konačnog volumena kapi u slučaju kontaktnog kuta od  $0^\circ$  i djelovanja sile teže na kapljicu u slučaju kontaktnog kuta  $180^\circ$ .



Slika 8. Prikaz kvašenja čvrste površine kapljevnom [8]

„Superhidrofobni materijali“ i „superhidrofobne površine“ zatvaraju kontaktni kut s vodom veći od  $150^\circ$ , što upućuje na to da kapljevina koja padne na takvu površinu ili materijal stvara minimalni ili nikakav kontakt s čvrstom površinom. Ovaj efekt je poznat kao „Lotosov efekt“ (slika 8.).

Kontaktni kut kapljice na čvrstoj površini definiran je mehaničkom ravnotežom kapljice pod djelovanjem tri međufazna djelovanja: kruto/plin,  $\gamma_{sv}$ , kruto/kapljevina,  $\gamma_{sl}$  i kapljevina/plin,  $\gamma_{lv}$ . Ovaj odnos ravnoteže poznat je kao Youngova jednadžba [12]:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (7)$$

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (8)$$

U prikazanim jednadžbama (7) i (8),  $\gamma_{lv}$  predstavlja površinsku napetost na granici faza kapljevina/para,  $\gamma_{sv}$  predstavlja površinsku napetost na granici faza kruto/para i  $\gamma_{sl}$  predstavlja površinsku napetost na granici faza kruto/kapljevina.  $\theta_Y$  označava tzv. Youngov kontaktni kut.

Ako se Dupreova jednadžba (6) uvrsti u Youngovu jednadžbu (7), dobiva se izraz poznat kao Young-Dupreova jednadžba:

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (9)$$

Iz Young-Dupreove jednadžbe (9) uočava se veza između termodinamičkog rada adhezije,  $W_A$ , kontaktnog kuta,  $\theta$  i površinske napetosti kapljevine,  $\gamma$ , što znači kako postoji odnos između veličine kontaktnog kuta (močenja površine) i jakosti interakcija [11].

Oblik Youngove jednadžbe prikazan jednadžbom (7) primjenjuje se samo za idealne površine, odnosno krute, glatke i kemijski homogene površine. U stvarnosti se najčešće susrećemo s hrapavim, nehomogenim površinama i zbog toga su uvedene korekcije Youngove jednadžbe (jednadžbe (7) i (8)) [10].

Prema Wenzelu kapljevina ispunjava žljebove neravne površine, odnosno udubljenja na realnoj površini, prikazano na slici 9.a i opisano matematičkom jednadžbom (10):

$$\cos\theta_w = r \cdot \cos\theta_Y \quad (10)$$

Wenzel kao korekciju Youngove jednadžbe uvodi faktor hrapavosti,  $r$  koji se definira kao omjer ukupne i geometrijske površine, a  $\theta_w$  označava Wenzelov kontaktni kut.



**Slika 9.** a) Wenzelov i b) Cassie-Baxter kontaktni kut za realne površine [8]

Drugu korekciju Youngove jednadžbe uvode Cassie i Baxter koji pretpostavljaju da kapljevina tvori kompozitnu površinu na neravnom supstratu, tj. kapljevina ne ispunjava udubljenja na realnoj površini što je vidljivo na slici 9.b i opisano matematičkom jednadžbom (11) [8]:

$$\cos\theta_c = \varphi_1 \cos\theta_{Y,1} + \varphi_2 \cos\theta_{Y,2} \quad (11)$$

gdje je:

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

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

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

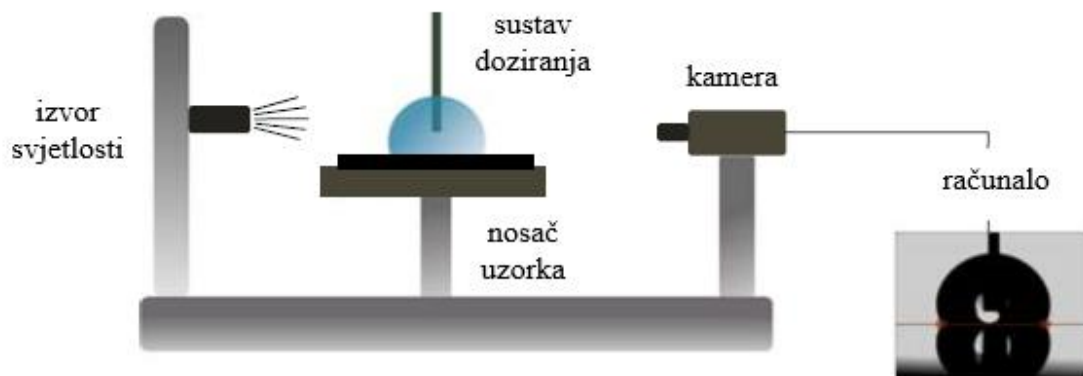


$\theta_{Y,1}$  – kontaktni kut površine 1, °

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

### 3.2.3.1. Mjerenje kontaktnog kuta

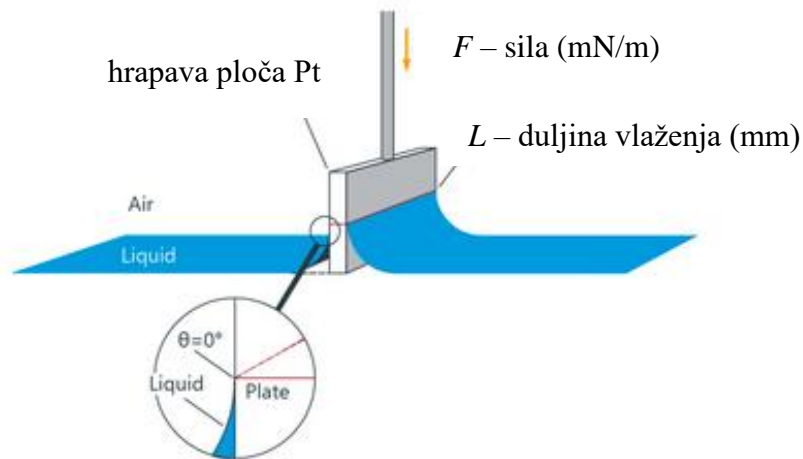
Većina metoda za karakterizaciju močenja površine i određivanja kontaktnog kuta svrstavaju se u dvije glavne skupine: optičke metode gdje se mjeri oblik kapljice i metode temeljene na procjeni sile. Najčešće korištena i najjednostavnija optička metoda je goniometrija ili metoda sesilne kapi (engl. *Sessile-drop Goniometry*). Tom se metodom direktno mjeri kut kojeg zatvara tangenta povučena iz trojne točke kontakta triju faza (kruto, kapljevito i plinovito) uz rub kapi kapljevine koja se nalazi na čvrstoj površini. Mjerenje se provodi goniometrom (slika 10.) koji se sastoji od: izvora svjetlosti, nosača na koji se stavlja čvrsti ili tekući uzorak, zatim precizne injekcije kroz koju se dozira i ispušta kapljica i kamere spojene na računalo koje, uz pomoć softvera, određuje kontaktni kut.



Slika 10. Shematski prikaz dijelova goniometra [13]

Prednosti ove metode su jednostavnost i mala količina uzorka za mjerenje, a njezini nedostaci su veća mogućnost onečišćenja podloge ili kapljevine kao i ponovljivost rezultata koji ovisi o osobi koja provodi mjerenje [13, 14].

Jedna od metoda za ispitivanje kontaktnog kuta temeljena na procjeni sile je metoda Wilhelmy pločice koja koristi goniometrijsku i tenziometrijsku metodu. Tenziometar sile mjeri masu koja utječe na ravnotežu kada čvrsti uzorak dođe u dodir s ispitivanom kapljevinom. Indirektno se mjeri kontaktni kut kapljevine na čvrstoj površini tijekom uranjanja i izranjanja uzorka u kapljevinu u ponavljajućim ciklusima (slika 11.) [15, 16].



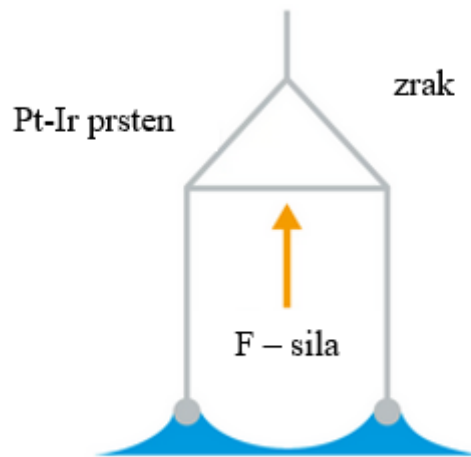
**Slika 11.** Prikaz metode Wilhelmy pločice [17]

Kada vertikalno ovješena ploča dodirne površinu kapljevine tada na tu ploču djeluje sila  $F$  koja je povezana s površinskom napetosti,  $\gamma$  ili međupovršinskom napetosti,  $\gamma$  i kontaktnim kutom,  $\theta$  prema jednadžbi (12) [17]:

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta} \quad (12)$$

Osim Wilhelmy pločice, površinsku napetost i kontaktni kut moguće je odrediti pomoću metode s prstenom, poznate kao Du Noüy prsten (slika 12.). Pomoću kružnog platinastog prstena mjeri se maksimalna sila potrebna da se prsten otkine s površine kapljevine i upravo ta maksimalna sila predstavlja površinsku napetost koja se računa pomoću jednadžbe (13) [8, 18]:

$$\gamma = \frac{F_{\max} - F_V}{L \cdot \cos\theta} \quad (13)$$



**Slika 12.** Shematski prikaz metode pomoću Du Noüy-eva prstena [17]

### 3.2.4. Slobodna površinska energija, SPE

Slobodna površinska energija je fizikalni fenomen uzrokovan intermolekulnim interakcijama na međufazi koje uključuju Londonove disperzijske sile, Debyeove induktivne sile, Keesomove orijentacijske sile, vodikove veze i Lewisove kiselo-bazne interakcije. Na temelju ovih interakcija razvijeni su različiti modeli računanja vrijednosti slobodne površinske energije [19].

#### 3.2.4.1. Modeli računanja slobodne površinske energije

Vrijednosti slobodne površinske energije korištenih materijala u ovom radu izračunate su Owens-Wendtovim, Wuovim i kiselo-baznim modelom.

**Owens-Wendtov model** ili model geometrijske sredine je empirijski model koji se zasniva na pretpostavci kako je slobodna površinska energija faze jednaka sumi doprinosa disperzijske,  $\gamma^d$  i polarne komponente,  $\gamma^p$ , prikazana jednadžbom (14):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (14)$$

Disperzijske sile uključuju djelovanje van der Waalsovih Londonovih sila, dok polarne sile uključuju djelovanje Keesom i Debay sila.

Owens-Wendtov model uključuje pretpostavku da je slobodna međupovršinska energija kruto/kapljevina,  $\gamma_{sl}$  jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza,  $\gamma_s$  i  $\gamma_l$  koje su u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (15)$$

Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu (7) slijedi jednadžba modela:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (16)$$

Mjerenjem kontaktnog kuta dviju kapljevina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije i njihovim uvrštavanjem u jednadžbe, definira se sustav dviju jednadžbi čije rješenje određuje vrijednosti disperzijske i polarne komponente za kruti materijal koji se ispituje. Najčešće se koriste voda i dijodometan kao kapljevina s poznatom polarnom i disperznom komponentom. Model se primjenjuje za određivanje slobodne površinske energije sustava visokih energija [8, 20].

**Wuov model** ili model harmonijske sredine temelji se na pretpostavci da je slobodna međupovršinska energija kruto/kapljevina,  $\gamma_{sl}$  jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza  $\gamma_s$  i  $\gamma_l$  koje su u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} - \frac{4\gamma_l^p \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p} \quad (17)$$

Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu (7) slijedi jednadžba modela:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{4\gamma_l^p \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p} \quad (18)$$

U ovom medulu, kao i u Owens-Wendtovom modelu koriste se najmanje dvije kapljevine, jedna s izraženom polarnom, a druga s izraženom disperzijskom komponentom te se najčešće koriste voda i dijodometan. Za razliku od Owens-Wendtovog modela, Wuov model se primjenjuje za određivanje slobodne površinske energije sustava niskih energija [8].

**Kiselo-bazni model** temelji se na pretpostavci da je ukupna međupovršinska energija jednaka sumi LW – Lifshitz-van der Waalsovih sila, koje uključuju Keesom i Debay sile i doprinosu kiselo/baznih sila AB, koje su posljedica kiselo-baznih interakcija i imaju kratko djelovanje:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (19)$$

Kiselo-bazni doprinos znatno je veći od polarne komponente zastupljene u Owens-Wendtovom i Wuovom modelu, jer osim polarnih uključuje i Keesom dipol-dipol interakcije, vodikove veze i druge interakcije [20]. Kiselo-bazni doprinos interakcija, AB može se prikazati kao produkt elektron akceptorske,  $\gamma^+$  i elektron donorske,  $\gamma^-$  komponente, što prikazuje jednažba (20):

$$\gamma_{sl}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_1^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_1^+} \quad (20)$$

Doprinos Lifshitz-van der Waalsovih interakcija prikazuje se jednažbom (21):

$$\gamma_{sl}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_1^{LW}} \quad (21)$$

Iz toga svega slijedi jednažba za slobodnu međupovršinsku energiju,  $\gamma_{sl}$  pojedinih faza  $\gamma_s$  i  $\gamma_1$  koje su u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_1 - 2 \left( \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_1^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_1^+} \right) \quad (22)$$

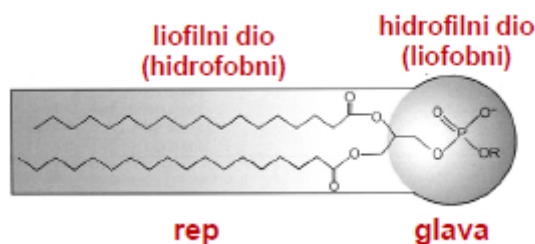
Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednažbu (7) slijedi jednažba modela:

$$\gamma_1(1 + \cos\theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_1^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_1^+} \right) \quad (23)$$

Za računanje slobodne površinske energije preko kiselo-baznog modela prikazanog jednažbom (23) potrebno je imati najmanje tri kapljevina s poznatim svojstvima. Najčešće se kao polarne kapljevina koriste voda i formamid, a kao disperzijska kapljevina koristi se dijodometan.

### 3.3. Površinski aktivne tvari

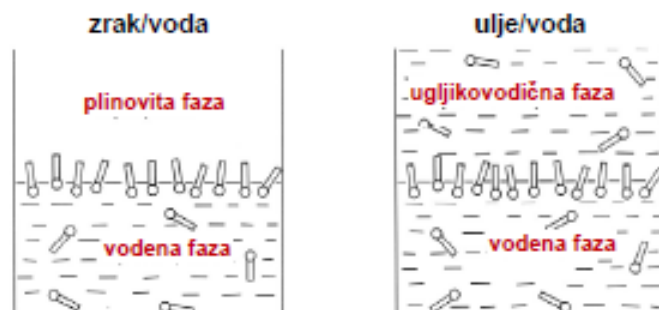
Tvari koje su topljive i u vodi i u ulju nazivamo amfipatičnim tvarima. Molekule amfipatičnih tvari sadrže nepolarni dio, najčešće ugljikovodični dio molekule koji je topljiv u uljima i polarni dio, koji čine hidroksilne ili karboksilne skupine topljive u vodi. One imaju dovoljan afinitet prema vodi da nose male ugljikovodične lance u vodenoj otopini. Amfipatične tvari su poznate kao površinske aktivne tvari ili tenzidi [11].



**Slika 13.** Prikaz fosfolipida kao primjera amfipatične tvari [11]

Iz slike 13. vidljivo je kako se liofilni dio molekule, topljiv u ulju naziva rep, a dio molekule topljiv u vodi se naziva glava i on je hidrofilan.

Tenzidi su organski spojevi koji snižavaju površinsku napetost u odnosu na graničnu površinu druge tvari. Molekule tenzida se u otapalu raspoređuju tako da je njihova koncentracija na graničnoj površini veća od koncentracije u unutrašnjosti otapala i upravo zbog toga dolazi do promjene površinske napetosti sustava [21]. Kada su molekule tenzida prisutne na međupovršini ulje/voda ili voda/zrak, hidrofilni dio molekule (glava) je orijentiran prema vodenoj fazi, dok se liofilni dio molekule (rep) proteže u uljnu fazu ili zrak, što je prikazano na slici 14.:



**Slika 14.** Adsorpcija molekula tenzida na međupovršini voda/zrak i ulje/voda

Otopljeni u vodi, tenzidi smanjuju sile koje djeluju na granici faza nastojeći površine tih graničnih površina što više smanjiti. Molekule tenzida djeluju kao mostovi između polarnih i nepolarnih molekula te na taj način značajno povećavaju topljivost. Na međufaznoj površini molekule tenzida kidaju kohezijske sile između polarnih i nepolarnih molekula, nakon čega dolazi do interakcija između slobodnih polarnih molekula i hidrofilnog dijela molekule tenzida i interakcije slobodnih nepolarnih molekula i liofilnog dijela molekule tenzida. Nastale interakcije molekula s molekulama tenzida su jače nego interakcije između polarnih i nepolarnih molekula i upravo to pridonosi smanjenju površinske napetosti [11, 21].

Karakteristika tenzida je sposobnost adsorpcije na međupovršinu i modifikacija svojstava međupovršine. Tijekom njihove akumulacije na međupovršini ulje/voda, molekule tenzida djeluju kao premoštenja između polarne i nepolarne faze. Adsorpcija tenzida u binarnom sustavu opisana je Gibbsovom jednačbom (24) [11, 22]:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc} \quad (24)$$

gdje je:

$\Gamma$  – povećana koncentracija tenzida na međupovršini, mol/cm<sup>2</sup>

$c$  – koncentracija tenzida, mol/dm<sup>3</sup>

$R$  – opća plinska konstanta koja iznosi 8,314 J/(mol K)

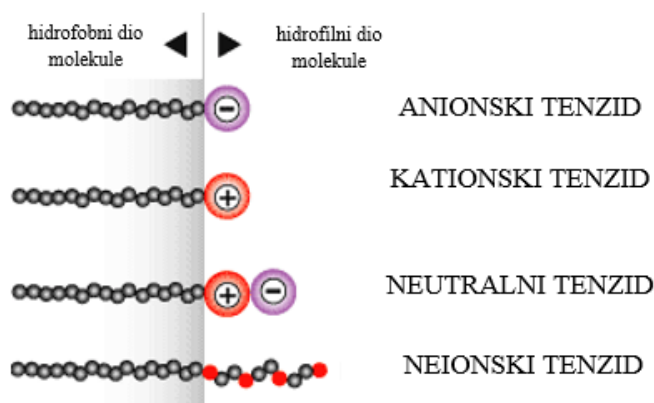
$T$  – temperatura, °

$\frac{d\gamma}{dc}$  – promjena površinske napetost,  $\gamma$  s promjenom koncentracije tenzida,  $c$  u unutrašnjosti kapljevine

Ako je vrijednost Gibbsove energije pozitivna ( $\Gamma > 0$ ) dolazi do akumulacije tenzida na međupovršini što dovodi do sniženja površinske napetosti po jediničnoj koncentraciji tenzida [11].

### 3.3.1. Podjela površinski aktivnih tvari

Najčešća podjela površinski aktivnih tvari ili tenzida je prema električnom naboju hidrofilnog dijela molekule i to na: anionske, kationske, neionske i anionsko-kationske (neutralne, amfoterne), prikazani na slici 15.:



**Slika 15.** Prikaz podjele površinski aktivnih tvari ili tenzida [23]

**Anionski tenzidi** su organske tvari u kojima je aktivna skupina negativno nabijena. Tvore najbrojniju skupinu tenzida, a najčešće se prodaju kao alkalne metalne soli ili amonijeve soli i koriste se u formulacijama deterdženata ili u proizvodima za osobnu njegu. U anionske tenzide se ubrajaju sulfati primarnih alkohola, alkilsulfonati i dr.

**Kationski tenzidi** su organske tvari u kojima je aktivna skupina pozitivno nabijena i imaju snažnu tendenciju da se u vodenoj otopini adsorbiraju na negativno nabijene čestice, ali se mogu adsorbirati i na negativno nabijene površine poput tkanine, dlake ili bakterijske stanične membrane. Najčešće se upotrebljavaju u omekšivačima rublja, regeneratorema za kosu ili antibakterijskim sredstvima. U kationske tenzide se ubrajaju kvarterne amonijeve soli, alkilamidne i alkilpiridinske soli i dr.

**Neionski tenzidi** su organske tvari koje ne ioniziraju u vodenoj otopini, a topljivost u vodi ovisi im o skupinama molekula koje imaju jak afinitet prema vodi. Najčešće se koriste u formulacijama emulgatora, dispergatora ili deterdženata za pranje na niskim temperaturama. U neionske tenzide se ubrajaju esteri i eteri polialkohola, alkilpoliglikol eteri i dr.

**Neutralni tenzidi** su organske tvari kojima vodena otopina reagira neutralno, a nastaju reakcijom neutralizacije između stehiometrijskih količina anionskih i kationskih tvari. Ovisno o pH-vrijednosti otopine hidrofilni dio (glava) neutralnog tenzida će imati različite naboje, tako će u kiselim otopinama biti pozitivnog naboja, u alkalnim otopinama će biti negativnog naboja te će u srednjem rasponu pH-vrijednosti poprimiti pozitivni i negativni naboj – *zwitterion*. Često se koriste u toaletnim sredstvima, dječjim šamponima, sredstvima za čišćenje i deterdžentima [11, 21].



### **3.4. Aditivna proizvodnja**

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*, AM) je izraz koji se na početku koristio za procese poznate pod nazivom brza izrada prototipa, a danas se to naziva 3D-ispis. Brza izrada prototipova je termin korišten u raznim granama industrije, za opis procesa brze izrade predmeta koji prikazuju samo dijelove ili cijeli sustav predmeta prije puštanja u prodaju. Zbog kvalitete proizvedenih modela na uređajima ovaj proces više nije ispravno nazivati brzom izradom prototipa. Tehnički odbor u sastavu *ASTM International* donio je odluku da opće prihvaćeni naziv za ovaj proces bude aditivna proizvodnja (AP).

AP je naziv za skup tehnologija čiji je osnovni princip mogućnost vrlo brze izrade trodimenzionalnih modela kreiranih pomoću CAD (engl. *Computer Aided Design*) programa (npr. Fusion 360, Blender, Catia i dr.) bez potrebe za planiranjem cjelokupnog procesa proizvodnje. Ovom tehnologijom je omogućena proizvodnja kompleksnih predmeta [24, 25].

Sve tehnologije aditivne proizvodnje izrađuju trodimenzionalne predmete dodavanjem materijala sloj po sloj. Slojevi najčešće imaju istu debljinu i svaki se novi sloj postavlja na vrh prethodnog sloja. Tehnologije AP i uređaji koji se koriste za izradu predmeta razlikuju se u materijalima koje koriste, nastalim slojevima i međusobnom povezivanju slojeva, što ima utjecaj na mehanička svojstva nastalog predmeta. Osim na svojstva predmeta, materijali i tehnologije koje se koriste imaju utjecaj na brzinu izrade predmeta, potrebnoj naknadnoj obradi predmeta, uređaju koji će se koristiti za izradu i na troškove procesa [24].

Najčešće korištene tehnologije aditivne proizvodnje, na principu kojih rade 3D-pisači, su: tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom, tehnologija selektivnog laserskog sinteriranja i tehnologija fotopolimerizacije (stereolitografija).

#### **3.4.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom, FFF**

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) je aditivna tehnologija koja se bazira na postupku polaganja rastaljenog polimernog materijala na podlogu. Polimerni materijal u obliku filameta, zagrijan na temperaturu malo iznad tališta, tali se prolazeći kroz dizu ekstrudera i zatim se istiskuje mlaznicom na podlogu gdje se hladi i stvrdnjava tvoreći slojeve do potpune izrade predmeta. Ovisno o izvedbi FFF 3D-pisača tijekom

izrade modela, ekstruder s dizom se može pomicati po X i Y-osi, dok se grijana podloga pomiče po Z-osi ili se ekstruder s dizom može pomicati po Z-osi i X ili Y-osi, dok se grijana podloga pomiče po jednoj od preostale X ili Y-osi. Često je potrebno prilikom izrade predmeta ispisati pomoćnu, potpornu strukturu, koja se naknadno uklanja s predmeta. Tako noviji 3D-pisači imaju mogućnost korištenja dva materijala tijekom izrade predmeta – jednim materijalom se izrađuje predmet, dok se drugim materijalom izrađuje potporna struktura.

U odnosu na druge tehnologije, FFF tehnologija je primjenjiva za proizvodnju predmeta velike čvrstoće i toplinske otpornosti, jer je širok izbor plastomernih materijala s dobrim mehaničkim svojstvima koji se mogu koristiti za izradu. Neki od najčešćih materijala koji se upotrebljavaju su: akrilonitril/butadien/stiren (ABS), poliaktidi (PLA), polikarbonati (PC), polipropilen (PP) i polistiren visoke žilavosti (HIPS). Najčešći materijal koji se upotrebljava za izradu potporne strukture je poli(vinil-alkohol) (PVAL) koji je topljiv u vodi, što olakšava naknadno uklanjanje potporne strukture s predmeta.

Prednost ove tehnologije je niska cijena izrade predmeta kao i širok izbor različitih materijala, a veliki nedostatak je to što nije moguće izraditi predmete visoke rezolucije. Uklanjanje potporne strukture nakon ispisi utječe na kvalitetu površine predmeta, a izrađeni imaju vrlo anizotropna mehanička svojstva [26 – 28].

### **3.4.2. Selektivno lasersko sinteriranje, SLS**

Selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering*, SLS) je aditivna tehnologija kojom se iz praškastih materijala proizvode predmeti. Ova tehnologija koristi lasersku zraku za selektivno spajanje i sinteriranje (sraščivanje) čestica polimera skeniranjem i taljenjem termoplastičnog praha, sloj po sloj, izrađujući željeni 3D-oblik predmeta na temelju CAD modela.

Polimerni materijal se na početku ispisa zagrijava na radnu temperaturu koja je jako blizu temperaturi taljenja praška. Tijekom sinteriranja dolazi do taljenja dijela praškastog materijala i lijepljenja za prethodni sloj. Nakon svakog skeniranja i sinteriranja praha laserom, radna podloga na kojoj se ispisa predmet se spušta za jednu debljinu sloja, te se nanosi novi sloj praška sve do ispisa posljednjeg presjeka. Slojevi praška se nanose nekim oblikom valjka ili lopaticom.

Razlika u odnosu na druge tehnologije aditivne proizvodnje, poput stereolitografije ili proizvodnje rastaljenim filamentom, SLS tehnologija ne zahtjeva ispis pomoćnih, potpornih struktura jer se predmet koji se izrađuje nalazi okružen nesinteriranim praškom koji ga stabilizira i imobilizira.

Prednost ove aditivne tehnologije u odnosu na druge, je mogućnost korištenja različitih vrsta polimernih materijala. Osim polimernih prašaka, predmeti se mogu izrađivati od metal/polimernih praškova, keramike, voskova, različitih legura, polimer/staklenih kompozita i drugih materijala [27 – 29].

### **3.4.3. Stereolitografija, SLA**

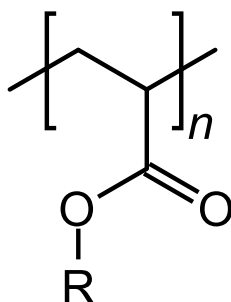
Stereolitografija (engl. *Stereolithography*, SLA) je tehnologija aditivne proizvodnje koja koristi kapljevitu smolu kao sirovinu. Tehnologija se temelji na očvršćivanju kapljevite smole, koja se nalazi u tzv. kadici pod utjecajem vidljivog ili ultraljubičastog (engl. *Ultraviolet*, UV) zračenja. Kao izvor svjetlosti koristi se laser, ugrađen u pisač, koji osvjetli kapljevitu smolu u kojoj se nalazi fotoinicijator, koji pokreće reakciju fotopolimerizacije.

CAD model se podijeli na slojeve i zatim se sloj po sloj smole izlaže svjetlosnom zračenju, kako bi smola mogla očvrnuti. Nakon što jedan sloj smole očvrstne pod utjecajem svjetlosnog zračenja, podloga na kojoj se nalazi predmet izranja iz smole, a lopatica automatski miješa smolu u kadici kako bi se osigurala jednaka raspodjela fotoinicijatora po cijelom volumenu smole. Zatim se postupak ponavlja, sloj po sloj, dok se ne dobije željeni trodimenzionalni predmet.

Tijekom izrade predmeta ovom tehnologijom potrebno je korištenje potporne strukture koja se kasnije uklanja s predmeta. Nakon uklanjanja potporne strukture na površini predmeta ostaju malene točkice i neravnine i zbog toga je potrebno pažljivo odabrati orijentaciju predmeta tijekom ispisa kako bi se smanjio broj potpornih struktura. Prednost ove tehnologije je mogućnost precizne izrade kompleksnih predmeta, a glavni nedostatak je uklanjanje potpornih struktura te ograničen i skup izbor materijala koji se koriste u ovoj tehnologiji [27, 30].

U ovom istraživanju korištena je tehnologija stereolitografije za izradu 3D-modela generatora kapljica, a kao sirovina korištena je akrilatna smola.

Poliakrilati, (PAK) su polimeri, odnosno polimerne smole, dobiveni polimerizacijom estera, amida i nitrila akrilne kiseline te je na slici 16. prikazana struktura poliakrilatnog polimera. Male su tvrdoće, ali su postojani na djelovanje svjetlosti, kisika, kiselina i lužina. Najčešće se koriste u bojama i drugim površinskim premazima, ljepilima i tekstilu. Najpoznatiji spojevi poliakrilata su: poli(etil-akrilati), poli(butil-akrilati), poliakrilamid, poliakrilonitril (PAN) i poli(metil-metakrilat) (PMMA) [31].



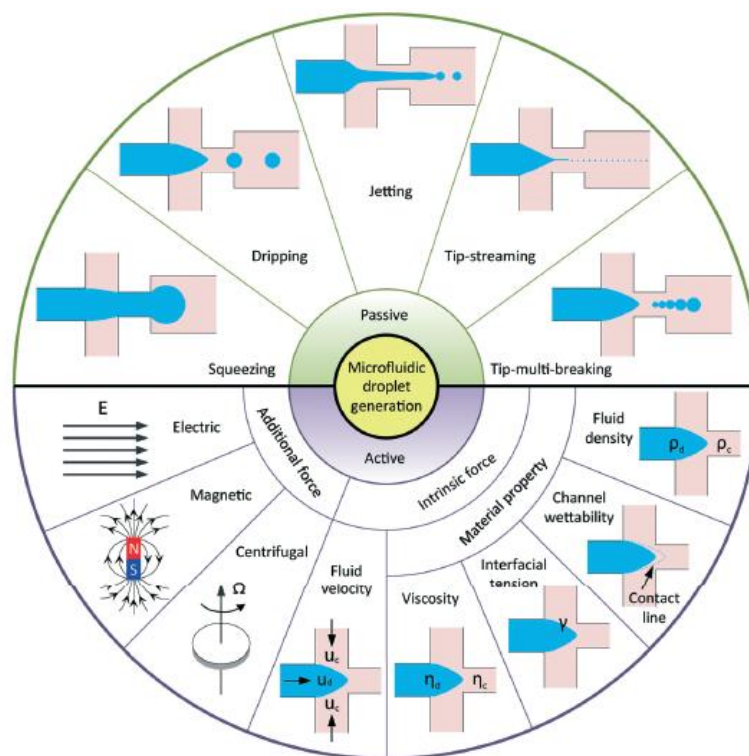
Slika 16. Struktura poliakrilatnog polimera [32]

### 3.5. Mikroreaktori – Generatori kapljica

Mikroreaktori su definirani kao reaktorski sustavi izvedeni u mikroskopskom mjerilu te su izrađeni djelomično ili potpuno primjenom mikrotehnologije i preciznog mikroinženjerstva. Za ove reaktorske sustave karakteristične dimenzije su mikrometri, dok se reakcijski volumen kreće u rasponu od nanolitara, nL do mikrolitara,  $\mu\text{L}$  [33, 34].

U današnje vrijeme mikroreaktori imaju važnu ulogu u biološkim i kemijskim procesima i istraživanjima. Razlozi za sve veću primjenu mikroreaktora su: mala količina utrošenog reagensa tijekom reakcije te velika brzina reakcije koja se provodi unutar mikroreaktora. Važnu skupinu mikroreaktora čine mikrofluidni sustavi na bazi kapljica, odnosno generatori kapljica (engl. *Droplet Generator*), jer se sve više istražuju reakcije unutar kapljica tekućine. U ovim istraživanjima važno je dobiti ujednačenu veličinu kapljica kako bi se mogla provesti i kontrolirati reakcija, ali i kako bi se mogla osigurati ponovljivost rezultata.

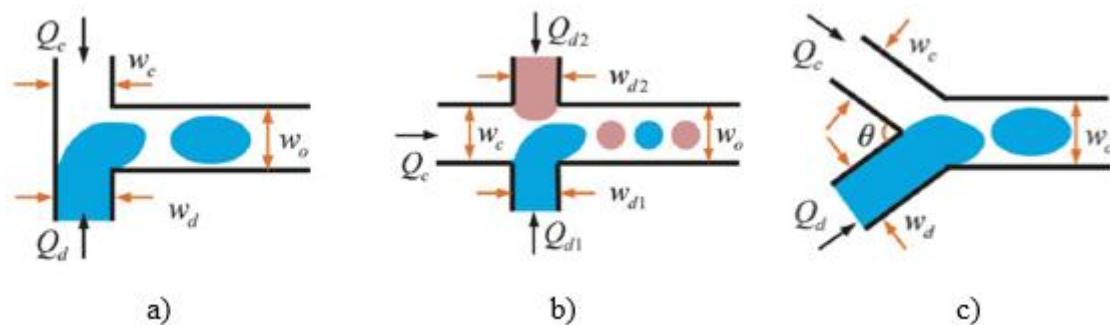
Istraživanja s generatorima kapljica uključuju tokove dvije nemješljive kapljevine, pri čemu je jedna kapljevina dispergirana faza, a druga je kontinuirana faza. Karakteristika mikrofluidinih tokova je laminarno strujanje kapljevina, odnosno Reynoldsov broj manji od 1. Na spoju, gdje dolazi do kontakta dviju nemješljivih kapljevina stvaraju se kapljice koje su posljedica nestabilnosti kapljevina. Uvođenje dispergirane kapljevine u kontinuiranu kapljevinu dovodi do stvaranja kapljica: istiskivanjem (engl. *squeezing*), kapanjem (engl. *dripping*), izbijanjem (engl. *jetting*) ili strujanjem (engl. *streaming*) (slika 17.). Svi načini stvaranja kapljica, osim istiskivanja posljedica su kapilarne nestabilnosti. Kapilarna nestabilnost predstavlja težnju kapljevine da minimizira površinsku napetost i to na način da viskoznost kapljevine i inercijska sila djeluju na deformiranje međupovršine kapljevine, suzbijajući djelovanje površinske napetosti koja se opire deformaciji [35 – 37].



**Slika 17.** Načini stvaranja kapljica u kanalu i utjecaji na stvaranje kapljica [36]

Moguće je utjecati na stvaranje kapljice unutar mikroreaktora i to uvođenjem dodatne sile (električna, magnetska i centrifugalna), promjenom svojstava materijala ili brzine protoka unutar mikroreaktora, što utječe na promjenu viskoznosti, inercijske i/ili kapilarne sile.

Na stvaranje kapljica, kao i na njihovu veličinu, oblik i međusobnu udaljenost utječe geometrija kanala kao i omjer protoka dviju kapljevina. U ovom radu je ispitano stvaranje kapljica u kanalima koji su postavljeni okomito jedan na drugi ( $\theta = 0^\circ$ ), u istraživanju korišten naziv T spoj (slika 18.a), u kanalčićima postavljenima u dvostruki T spoj, u istraživanju korišten naziv križić spoj (slika 18.b) i u kanalčićima postavljenima u dva Y spoja, s različitim vrijednosti kuta između kanala,  $\theta = 60^\circ$  i  $\theta = 90^\circ$  (slika 18.c) [36, 37].



**Slika 18.** Stvaranje kapljica u različitim oblicima mikroreaktora korištenim u ovom istraživanju:  
a) T spoj; b) Križić spoj; c) Y spoj [36]

### 3.5.1. Emulzije u generatorima kapljica

Emulzije su termodinamički nestabilne disperzije dvije međusobno nemješljive kapljevine, npr. voda i ulje, pri čemu je jedna komponenta fino dispergirana (raspršena) u obliku kapljica, a druga komponenta je kontinuirana faza. Emulzije imaju veliku primjenu u raznim industrijama poput: prehrambene, kozmetičke, naftne, kemijske, farmaceutske i mnogih drugih procesnih industrija. Postoje dvije vrste emulzija: emulzija ulje/voda, O/W, gdje je ulje dispergirano u vodenoj (kontinuiranoj) fazi te emulzija voda/ulje, W/O, gdje je voda dispergirana u uljnoj (kontinuiranoj) fazi.

Iako su raspršene kapljice unutar emulzije male, pod djelovanjem gravitacijske sile one se spajaju (koalesciraju) stvarajući veće kapljice koje rastu i kreću se prema vrhu ili dnu ovisno o gustoći dviju kapljevina koje se miješaju. Koalescencija i gibanje većih kapljica uzrokuje razdvajanje dviju faza na dvije izvorne kapljevine. Pojam „stabilnost“ za emulzije se odnosi na vremensku stabilnost koja ovisi o načinu stvaranja emulzija, ali i okruženju kojemu je izložena emulzija. Kako bi se proizvele emulzije dugog vremena trajanja potrebno je dodati emulgator, čija je uloga smanjiti napetost površine između faza i stvoriti tzv. barijeru među fazama [38, 39].

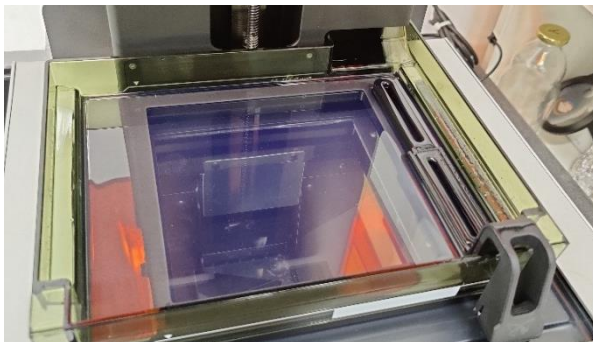
U ovom istraživanju kao kapljevine korišteni su ulje i voda te je stvarana emulzija voda/ulje, W/O korištenjem generatora kapljica različitih oblika. Za poboljšanje stabilnosti emulzije korištene su različite vrste emulgatora, odnosno površinskih aktivnih tvari.

## 4. MATERIJALI I METODE

U ovom radu ispitana je mogućnost modifikacije površinskih svojstava poliakrilatne smole s dvama komercijalnim sredstvima za hidrofobiranje. Osim modifikacije površine ispitan je i utjecaj različitih vrsta površinski aktivnih stvari na stabilnost nastale emulzije ulje/voda.

### 4.1. Materijali

Korištena je smola trgovačkog naziva Clear, proizvođača Formlabs (slika 19.). Clear, poliakrilatna smola, je fotoreaktivna smola nastala miješanjem metakrilatnih monomera, metakrilatnih oligomera i fotoinicijatora. Smola je kapljevina svijetlo-žućkaste boje (slika 19.b) s karakterističnim mirisom akrilata. Vrelište joj je iznad 100 °C, a viskoznost između 850 i 900 mPas. Proizvedeni predmeti po izlasku iz pisača su uglavnom prozirni te je upravo ovaj materijal pogodan za izradu predmeta gdje je potrebna propusnost na svjetlost [40]. Uzorci ovog materijala proizvedeni su u obliku pločica uz pomoć 3D-pisača Form 2, SLA aditivnom tehnologijom.



a)



b)

**Slika 19.** Akrilatna smola Clear  
a) u SLA 3D-pisaču; b) u posudici

Za hidrofobizaciju površine korištena su dva komercijalna sredstva: impregnacijski sprej Bama All Protector i impregnacijski sprej Erdal Protect (slika 20.).





**Slika 20.** Korištena sredstva za hidrofobizaciju površine

Za povećanje stabilnosti nastalih emulzija voda/ulje korištene su različite vrste površinskih aktivnih tvari, u daljnjem tekstu tenzidi, i to: bijeli prah natrijeva dodecil-sulfata (engl. *Sodium dodecyl sulfate*, SDS), anionski tenzid proizvođača Sigma-Aldrich; blijedo žućkasta kapljevina kokamidopropil betaina (engl., *Cocamidopropyl betaine*), komercijalnog naziva Mackam 50 ULB proizvođača MAGDIS d.o.o., neutralni tenzid; žućkasta kapljevina natrijeva C<sub>14-16</sub> alfa-olefin sulfonata (engl. *Sodium C<sub>14-16</sub> alpha-olefin sulfonate*), komercijalnog naziva Nansa LSS/38 AV proizvođača MAGDIS d.o.o., anionski tenzid; prozirna kapljevina koko betaina (engl. *Coco-Betaine*), komercijalnog naziva Genagen KB proizvođača MAGDIS d.o.o., neutralni tenzid i žućkasta kapljevina dinatrijeva lauril sulfosukcinata (engl. *Disodium Laurath Sulfosuccinate*), komercijalnog naziva Texapon SB3KC proizvođača MAGDIS d.o.o., anionski tenzid. Svi korišteni tenzidi prikazani su na slici 21.



**Slika 21.** Korištena sredstva za stabilizaciju emulzije voda/ulje

### 4.1.1. Nanošenje sredstava za hidrofobizaciju

Sva preliminarna istraživanja rađena su na pločicama dimenzija 60 mm x 10 mm x 1,5 mm ispisanih na 3D-pisaču Form 2. Zatim su tako ispisani uzorci obrađivani pojedinim komercijalnim sredstvom. Oba impregnacijska spreja, Bama All Protector i Erdal Protect nanese su raspršivanjem po površini s udaljenosti od nekoliko centimetara kroz 5 sekundi. Načini obrade uzoraka prikazani si u tablici 2.

**Tablica 2.** Načini obrade pločica ispisanih 3D-printerom

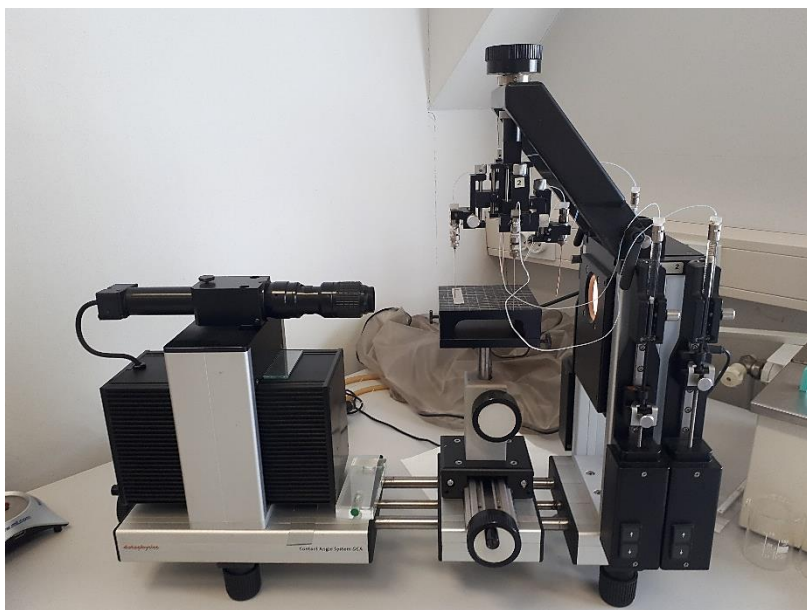
	Sredstvo	Način obrade
1.	–	neobrađeno
2.	Bama	jedan sloj
3.	Erdal	jedan sloj
4.	Bama	dva sloja
5.	Erdal	dva sloja
6.	Bama + Erdal	prvo sloj Bama, zatim Erdal
7.	Erdal + Bama	prvo sloj Erdal, zatim Bama

Nakon nanošenja sredstava, uzorci pločica karakterizirani su mjerenjem kontaktnog kuta, snimanjem FTIR (engl. *Fourier-Transform InfraRed*) spektra te ispitivanjem skenirajućim elektronskim mikroskopom, SEM.

## 4.2. Karakterizacija

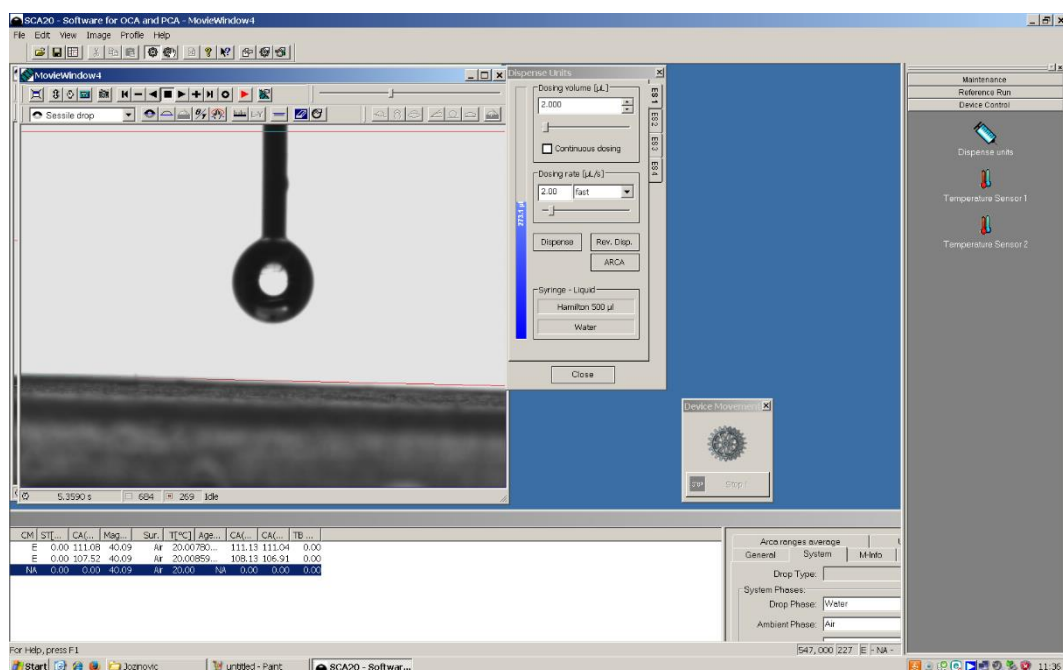
### 4.2.1. Mjerenje kontaktnog kuta

Provedena je karakterizacija neobrađene, referentne pločice i pločica s modificiranim površinama metodom mjerenja kontaktnog kuta. Iz dobivenih rezultata dobiva se uvid u hidrofobnost, odnosno hidrofilnost površine kao i moguće promjene hidrofobnosti ili hidrofilnosti pomoću korištenih sredstava. Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je na laboratorijskom goniometru DataPhysics OCA20, prikazanom na slici 22.

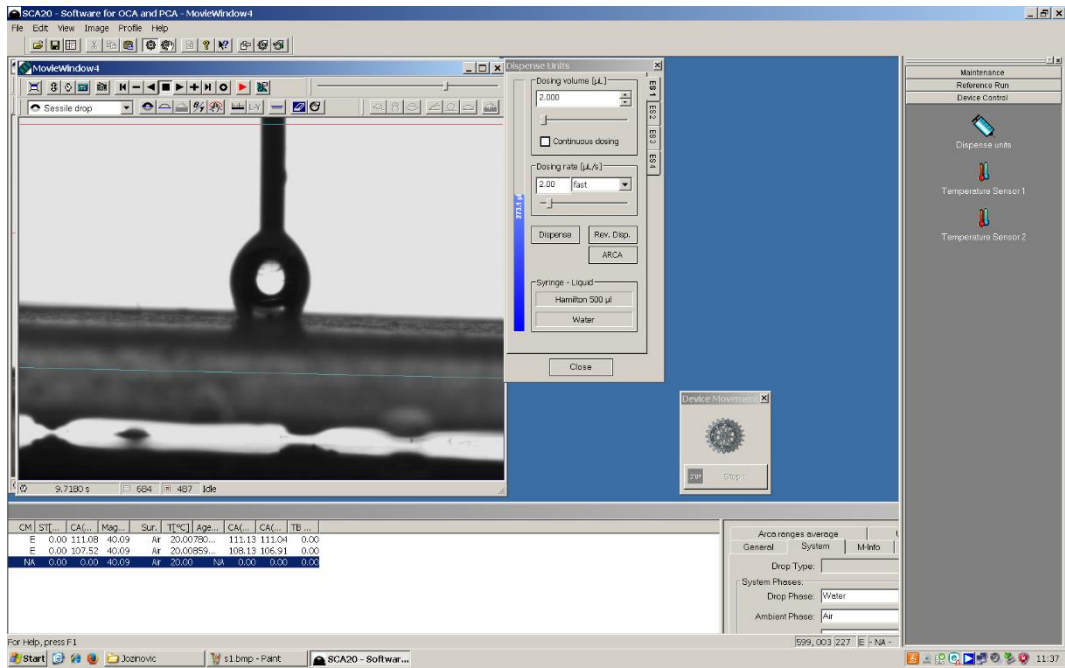


**Slika 22.** Laboratorijski goniometar DataPhysics OCA 20

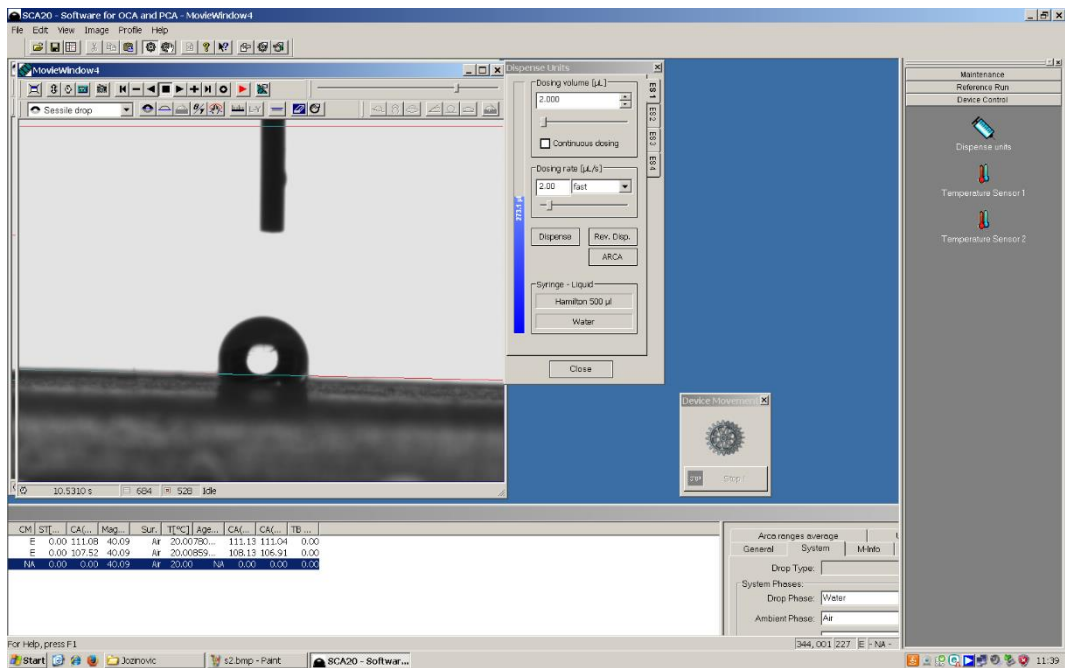
Korištene kapljevine pri mjerenju kontaktnog kuta su deionizirana voda, formamid i dijodometan. Veličina kapi za vodu i formamid bila je  $2,0 \mu\text{L}$  te za dijodometan  $1,8 \mu\text{L}$ , a brzina doziranja svake tekućine iznosila je  $2 \mu\text{L/s}$ . Mjerenje je provedeno pri laboratorijskim uvjetima i temperaturi  $24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , a kontaktni kut je mjeren nekoliko sekundi nakon kontakta kapi s površinom uzorka (slika 23.).



a)



b)

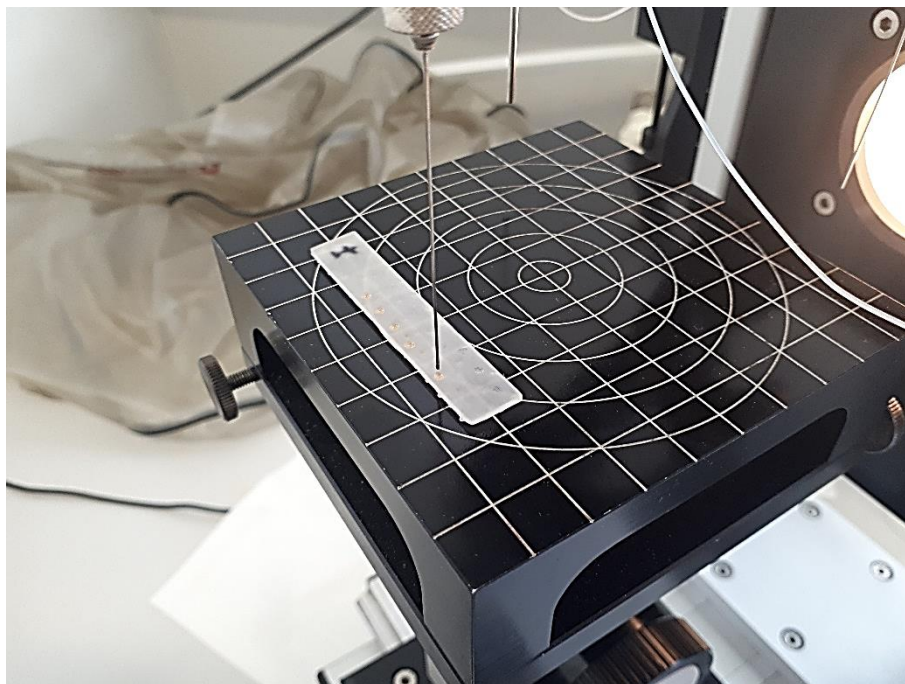


c)

**Slika 23.** Prikaz sučelja za mjerenje kontaktnog kuta

a) doziranje tekućine kroz injekciju; b) kontakt tekućine s površinom uzorka; c) formiranje kapljice na površini uzorka

Za svaki uzorak mjereno je kontaktni kut s tri do pet kapi pojedine kapljevine (slika 24.) iz čega je izračunata srednja vrijednost. Iz srednje vrijednosti kontaktnog kuta izračunata je slobodna površinska energija po Owens-Wendtovom, Wuovom i kiselo-baznom modelu.



Slika 24. Postupak mjerenja kontaktnog kuta

#### 4.2.2. Fourier-transformirana infracrvena spektroskopija, FTIR

Infracrvena (IR) spektroskopija je instrumentalna metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od ~750 nm do 1 mm [41], a za ovo istraživanje koristi se područje srednjeg infracrvenog zračenja (engl. *Mid-InfraRed*, MIR) u rasponu valnih duljina od 2,5 – 25,0  $\mu\text{m}$ .

Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s tvarima. Molekule apsorbiraju infracrvenu svjetlost određenih valnih duljina, te apsorbiranu energiju pretvaraju u vibracijsku energiju kemijskih veza, specifičnu za vrstu veze i kemijske skupine koje vibriraju [20]. Postoje dvije vrste vibracija – istežanje (engl. *stretching*) i savijanje (engl. *bending*), a infracrveno zračenje i molekula će uspostaviti interakciju samo kada se dipolni moment molekule mijenja zbog vibracija. Kao rezultat mjerenja dobiva se infracrveni spektar koji prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, pri čemu je na apscisi valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ ) ili frekvencija (Hz), a na ordinati intenzitet apsorpcije infracrvene svjetlosti, apsorbancija (%).

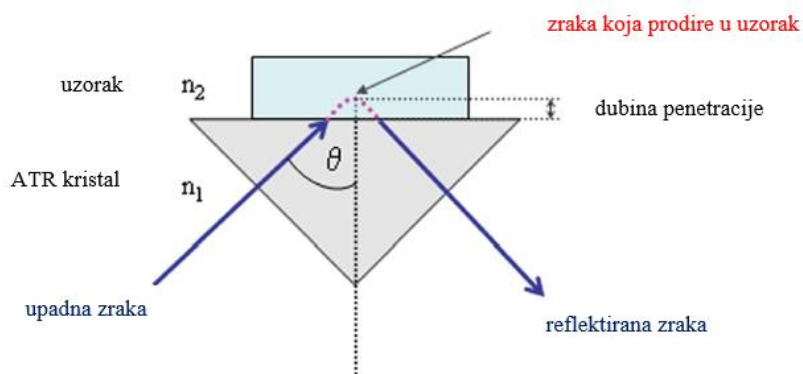
FTIR spektroskopija najčešće se upotrebljava za identifikaciju funkcionalnih skupina unutar molekule koje se pojavljuju na odgovarajućim vrpčama (područje funkcionalnih skupina  $1300 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) [41].

Uzorci pločica karakterizirani su spektroskopijom u infracrvenom području na FTIR spektrometru Perkin Elmer, Spectrum One (slika 25.) uz dodatak za prigušenu totalnu refleksiju (engl. *Attenuated Total Reflection*, ATR), koji omogućuje brzu provedbu mjerenja jer nije potrebna priprema uzorka.



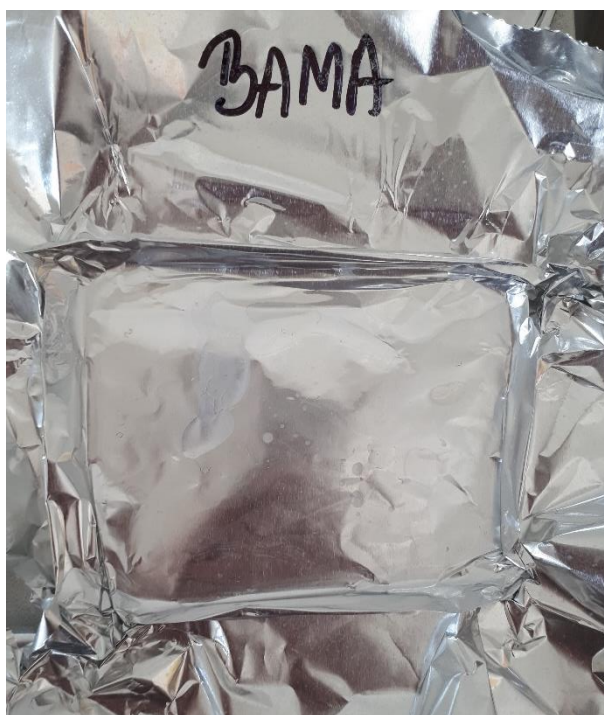
**Slika 25.** FTIR spektrometar Perkin Elmer, Spectrum One

Kod ove tehnike mjerenja važno je ostvariti dobar kontakt između uzorka i kristala koji se nalazi na ATR dodatku, kako bi se dobili što kvalitetniji spektri. Područje snimanja je od  $400 \text{ cm}^{-1}$  do  $4000 \text{ cm}^{-1}$  s rezolucijom  $4 \text{ cm}^{-1}$ , a princip rada ATR dodatka prikazan je na slici 26.



**Slika 26.** Princip rada ATR dodatka [42]

Osim uzoraka modificiranih pločica, karakterizirana su i sama hidrofobizirajuća sredstva kako bi se utvrdio njihov kemijski sastav i karakteristične funkcionalne skupine, koje bi mogle doprinijeti mogućnosti promjene u svojstvima površina. Na aluminijsku foliju nanosena je velika količina uzorka Bama All Protector (slika 27.) i Erdal Protect, te su uzorci ostavljeni neko vrijeme kako bi otapalo isparilo i eventualno postojeća kemijska reakcija završila. Nakon toga snimljeni su FTIR spektri i ovih uzoraka.



**Slika 27.** Uzorak Bama All Protector hidrofobizirajućeg sredstva

### 4.2.3. Pretražni elektronski mikroskop, SEM

Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) je optička metoda koja pruža informacije o morfologiji površine, kristalnoj strukturi, kemijskom sastavu i električnom ponašanju uzorka [43]. Povećanjem do 100 000 puta dobiva se slika uzorka prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka. Kontrast slike ponajprije ovisi o morfologiji uzorka, a kod BSE detektora (engl. *Backscattered Electron Detector*, detektor povratno raspršenih elektrona) i o atomskom broju atoma u uzorku.

Pretražna elektronska mikroskopija omogućava promatranje suhih uzoraka, prekrivenih metalom pod velikim povećanjem i velikim razlučivanjem detalja koje nije moguće postići konvencionalnim optičkim mikroskopom. Priprema uzoraka za karakterizaciju ovom metodom je vrlo jednostavna, a veličine uzorka se kreću u rasponu od 1 cm do 10 cm. Pretražnom elektronskom mikroskopijom može se odrediti morfologija uzorka te veličina pora i čestica, a preko energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije (engl. *Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS) i elementarni sastav promatranog uzorka [44].

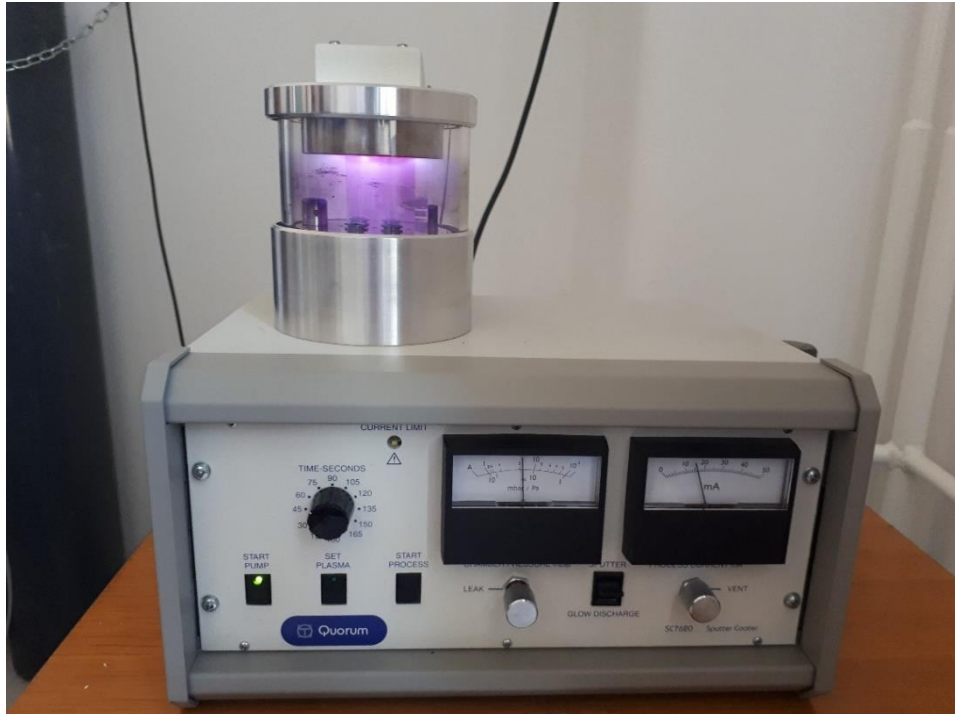
Pločice uzorka su usitnjene na manju veličinu, te su karakterizirane u pretražnom elektronskim mikroskopom Tescan Vega III Easyprobe, prikazanom na slici 28. Ovaj mikroskop kao izvor elektrona koristi užarenu volframovu nit. Kada elektroni padnu na površinu uzorka, dolazi do interakcije između uzorka i elektrona što dovodi do stvaranja signala koji se detektira na detektoru i upravo taj signal daje informacije o morfologiji, tj. teksturi i hrapavosti površine, kao i kemijskom sastavu uzorka. Elektronski signal može razlučiti površinske strukture do 10 nm. Korišteni pretražni elektronski mikroskop ima moć povećanja u rasponu od 100 do 100 000 puta, a maksimalna nazivna razlučivost mu je 3 nm [44, 45].





**Slika 28.** Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega III Easyprobe [46]

Nevodljive uzorke potrebno je prethodno naporiti vodljivim slojem metala, najčešće se koristi zlato, u uređaju za naporivanje, prikazanom na slici 29. Uzorci nakon naporavanja u uređaju prikazani su na slici 30. Nakon naporivanja, uzorci se stavljaju u mikroskop radi daljnjeg provođenja analize (slika 31.).



**Slika 29.** Uređaj za naporivanje površine uzoraka

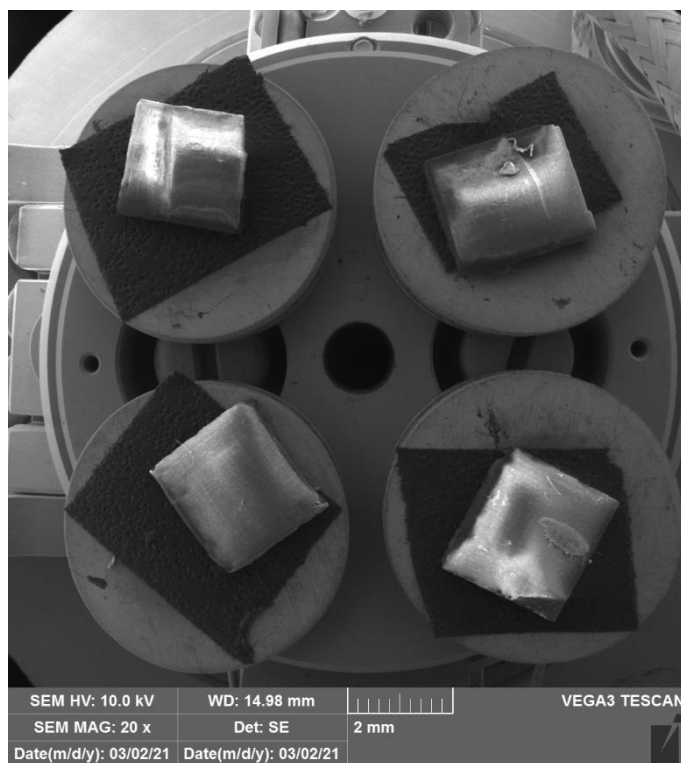


a)

b)

**Slika 30.** Postupak napanivanja uzoraka

a) uzorci nakon napanivanja smješteni u uređaju; b) izgled uzoraka nakon napanivanja



**Slika 31.** Prikaz uzoraka smještenih u pretražni elektronski mikroskop tijekom analize

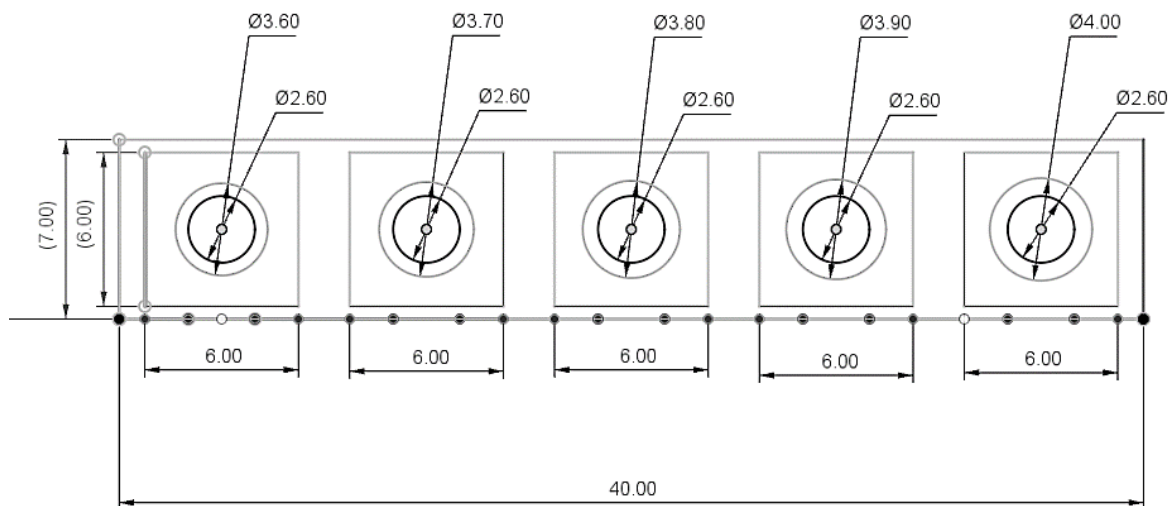
### 4.3. Izrada ulaza za konektore pomoću 3D-pisača

U prvoj fazi ovog istraživanja bilo je potrebno odabrati veličinu ulaza za konektore te ga ispisati pomoću 3D-pisača. Konektori su spojevi korišteni za spajanje cjevčica s generatorom kapljica, kroz koje protječu kapljevine. U ovom istraživanju korišteni su Cole-Parmerovi konektori u obliku T spoja i ravnog spoja, slika 32.

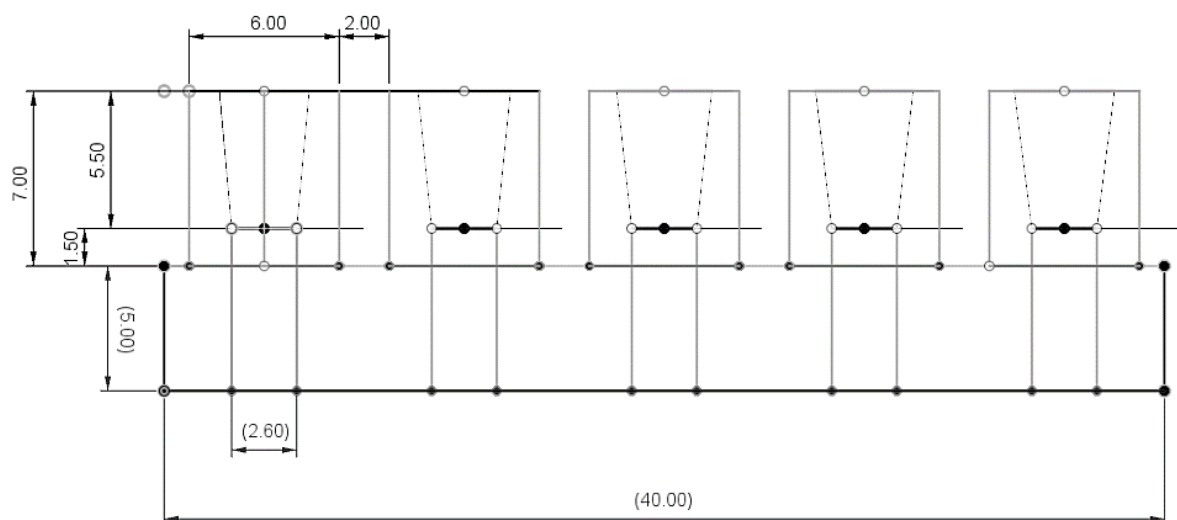


Slika 32. Korišteni konektori: T spoj i ravni spoj

U CAD programu Autodesk Fusion 360 izrađeni su 3D modeli ulaza za konektore s pet različitih dimenzija, izgledi modela prikazani su na slikama 33. i 34. Kako predmet izrađen 3D-ispisom nema točne dimenzije zadane modelom, napravilo se nekoliko ulaza različitih veličina te se spajanjem konektora utvrdilo koja dimenzija osigurava najbolje brtvljenje spoja.

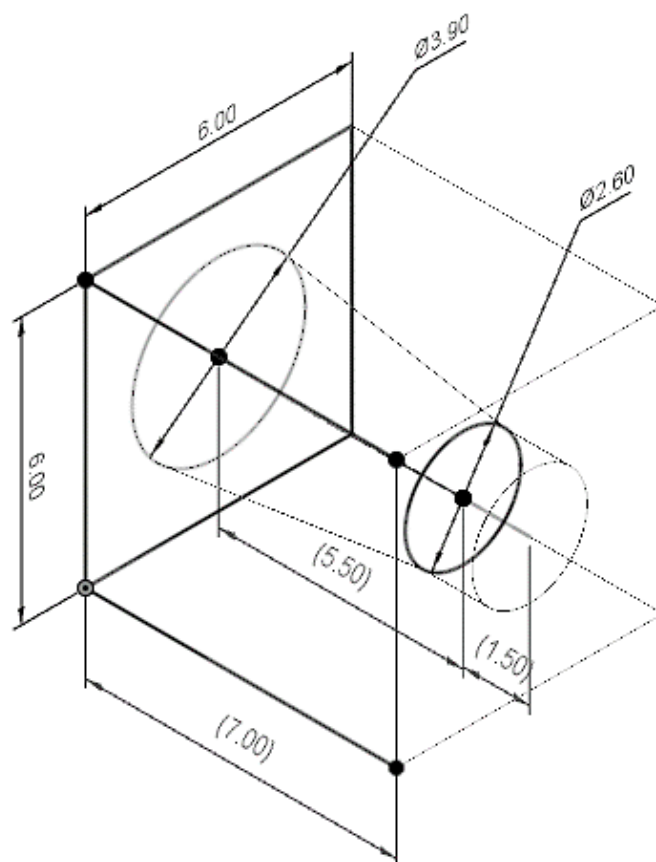


Slika 33. Prikaz tlocrta 3D modela ulaza za konektore s pripadajućim dimenzijama



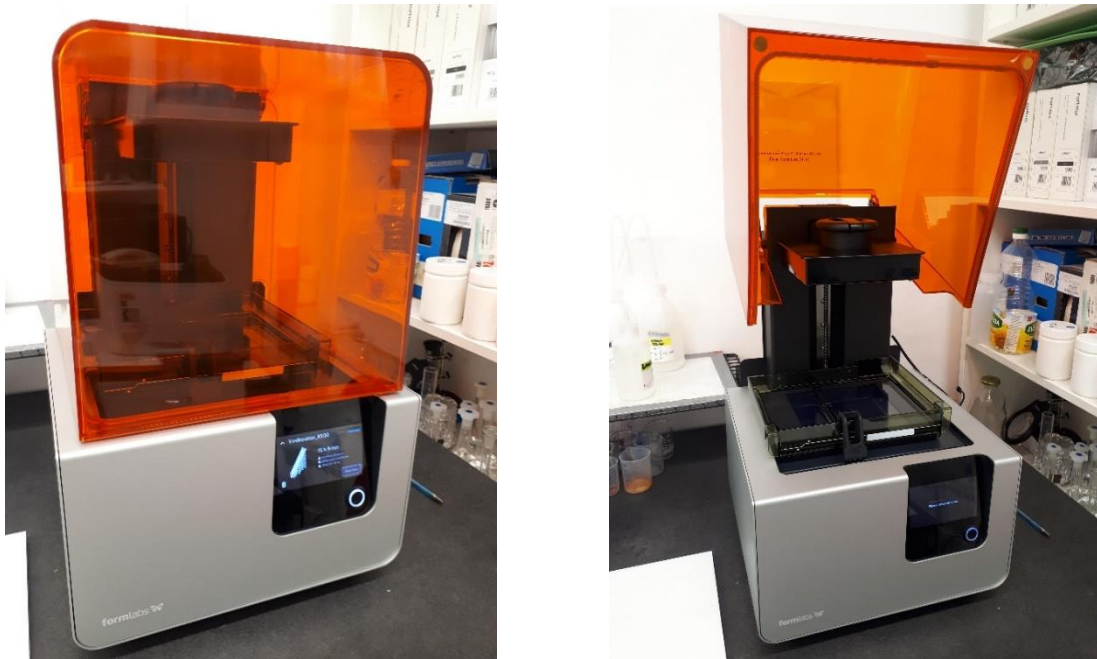
**Slika 34.** Prikaz nacrtu 3D modela ulaza za konektore s pripadajućim dimenzijama

Za daljnje istraživanje odabran je ulaz za konektore s dimenzijom radijusa unutarnje kružnice od 2,6 mm i radijusom vanjske kružnice od 3,9 mm, prikazan na slici 35.



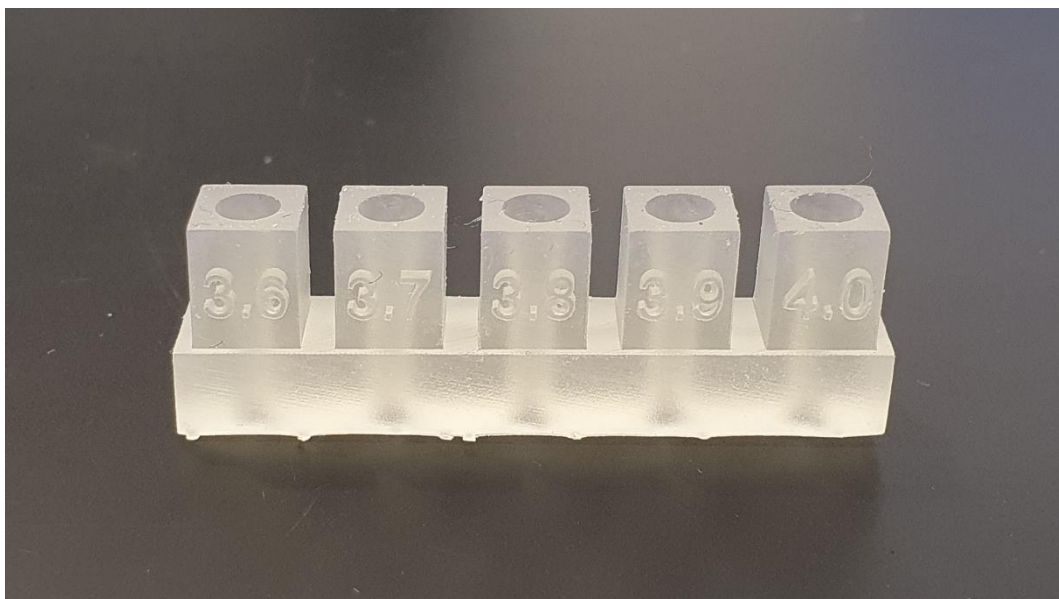
**Slika 35.** Prikaz odabranog 3D modela ulaza za konektore s pripadajućim dimenzijama

Za 3D-ispis ulaza za konektore korišten je 3D-pisač Form 2, proizvođača Formlabs koji koristi SLA tehnologiju aditivne proizvodnje, prikazan na slici 36.



**Slika 36.** 3D-pisač Form 2, proizvođač Formlabs

Nakon ispisa, ulazi za konektore uklonjeni su s metalne podloge i uronjeni u kadicu s izopropanolom u kojoj su stajali oko 5 minuta kako bi se uklonio višak zaostale smole s površine predmeta. Slika 37. prikazuje 3D-ispisane ulaze za konektore.

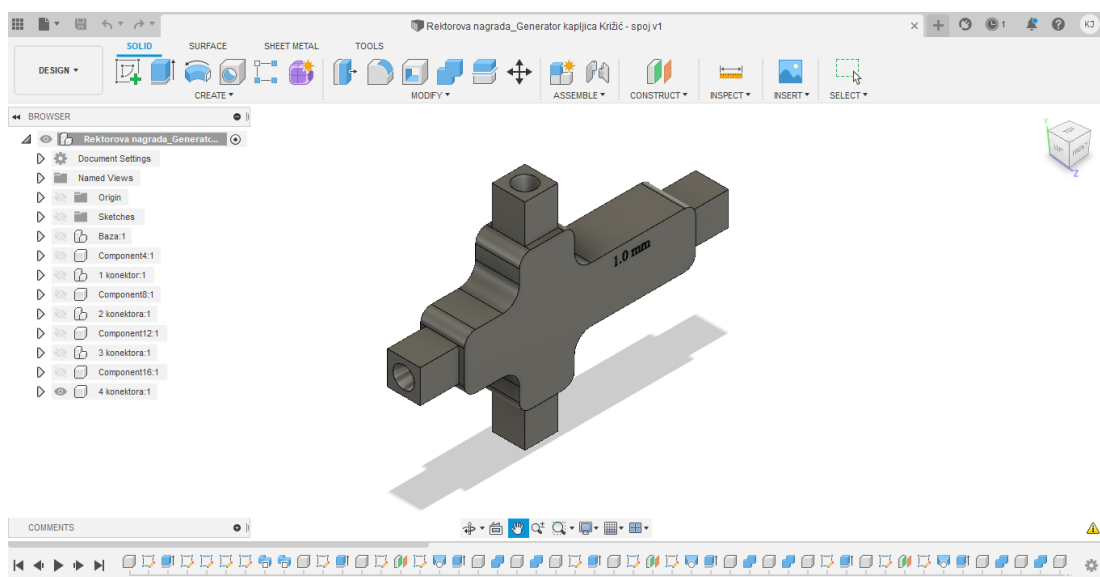


**Slika 37.** 3D-ispisani ulazi za konektore

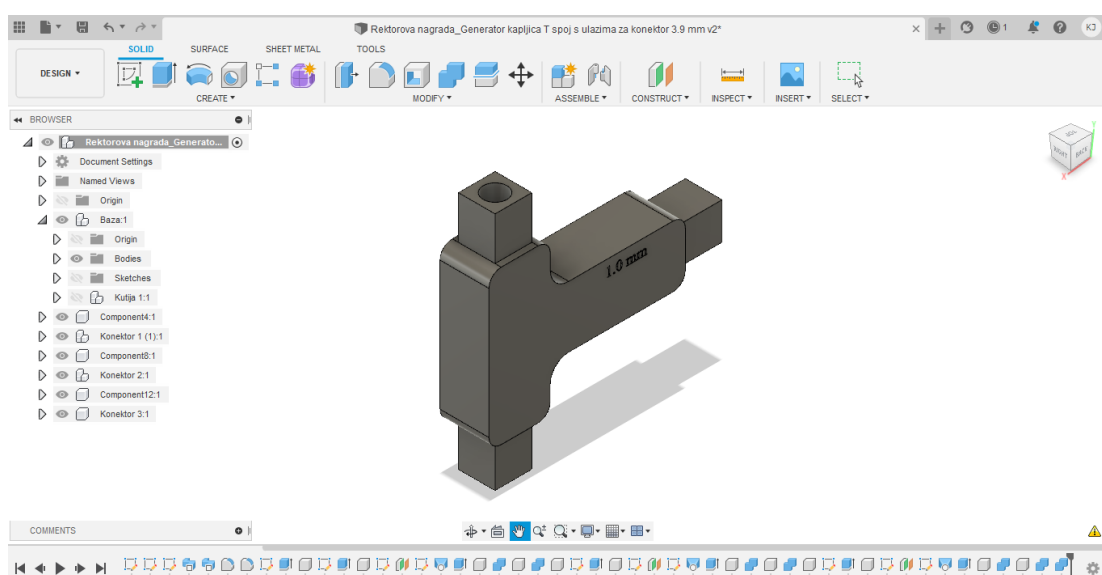
#### 4.4. Izrada generatora kapljica pomoću 3D-pisača

U drugoj fazi istraživanja ispisivali su se različiti oblici generatora kapljica s odabranim ulazom za konektore, kako bi se mogao ispitati utjecaj obrade površine i oblik spoja na veličinu i oblik kapljica. Izrađeni su generatori kapljica s ulaznim i izlaznim kanalima promjera 1,0 mm i to u oblicima: križić spoj, T spoj, Y 90° spoj i Y 60° spoj.

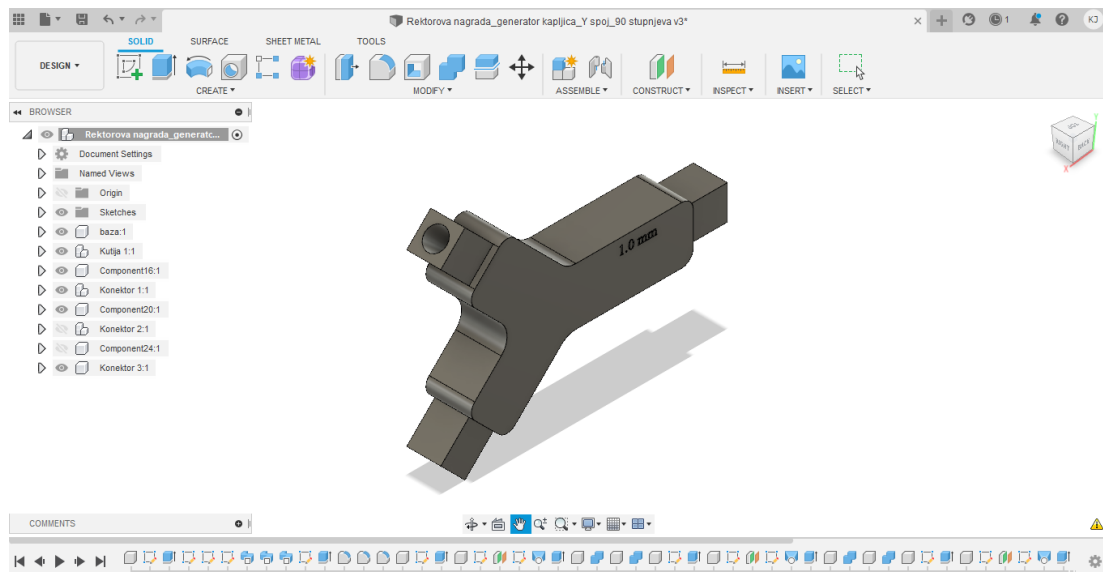
3D modeli generatora kapljica izrađeni su u CAD programu Autodesk Fusion 360, a izgledi modela prikazani su na slikama 38 do 41. Za 3D-ispis generatora kapljica također je korišten 3D-pisač Form 2, prikazan na slici 36.



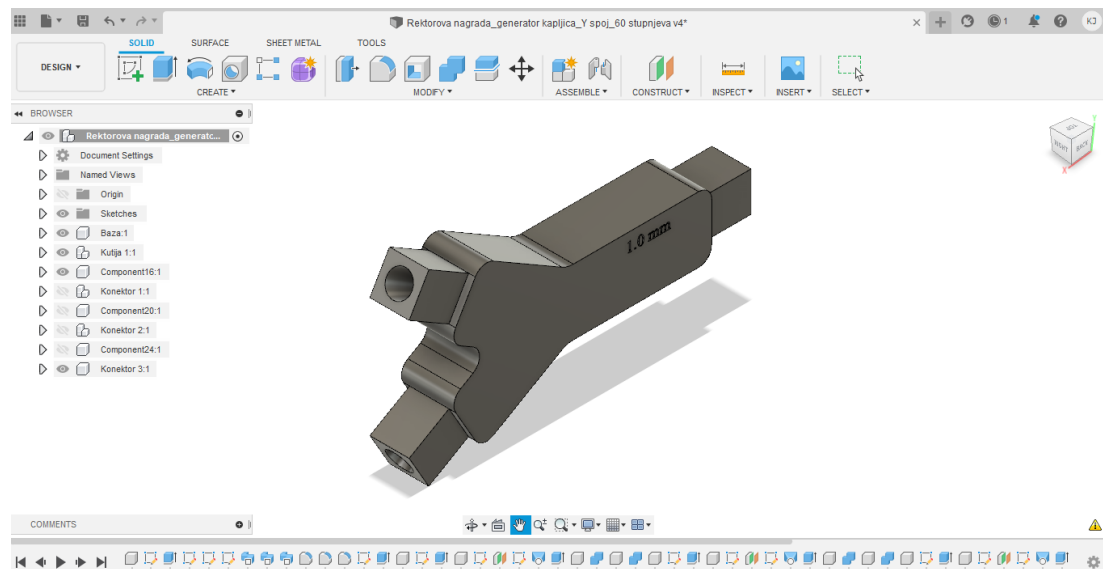
Slika 38. 3D model križić spoja generatora kapljica izrađen u programu Autodesk Fusion 360



Slika 39. 3D model T spoja generatora kapljica izrađen u programu Autodesk Fusion 360



**Slika 40.** 3D model Y 90° spoja generatora kapljica izrađen u programu Autodesk Fusion 360

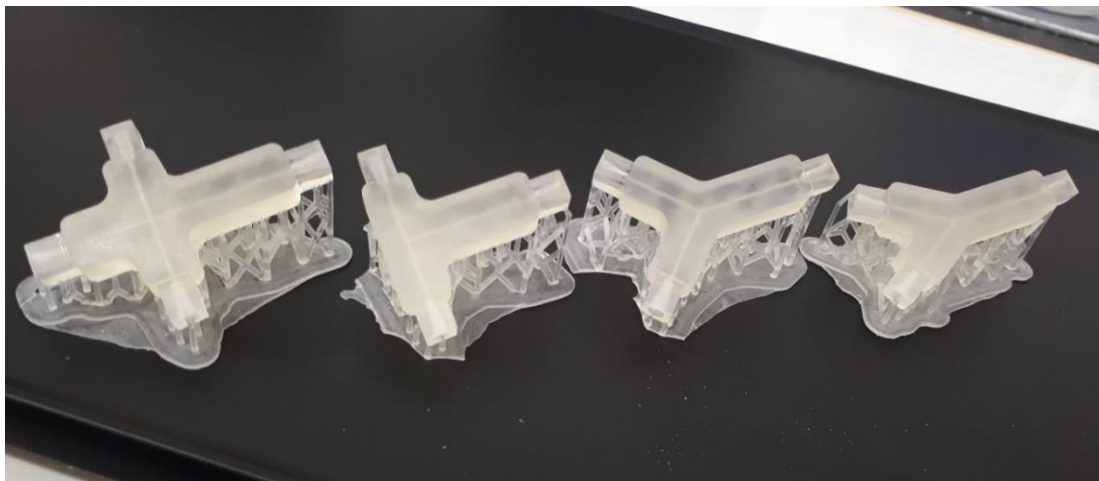


**Slika 41.** 3D model Y 60° spoja generatora kapljica izrađen u programu Autodesk Fusion 360

Generatori kapljica su nakon ispisa uklonjeni s metalne podloge i uronjeni u kadicu s izopropanolom u kojoj su stajali oko 5 minuta, kako bi se uklonio višak zaostale smole unutar kanala i s površine generatora. Zatim su odstranjene potporne strukture s 3D-ispisanih generatora, a prihvatljiva glatkoća površine je dobivena obradom pomoću finog brusnog papira i vode. 3D-ispisani generatori kapljica s potpornom strukturom na metalnoj podlozi prikazani su na slici 42., dok slika 43. prikazuje generatore kapljica nakon obrade u izopropanolu.



**Slika 42.** Prikaz 3D-ispisanih generatora kapljica s potpornom strukturom na metalnoj podlozi



**Slika 43.** Prikaz 3D-ispisanih generatora kapljica s potpornom strukturom nakon ispiranja u izopropanolu

Svaki oblik generator kapljica je izrađen u pet primjeraka, pri čemu jedan primjerak iz serije nije bio obrađen sredstvom za modifikaciju površine. Dva primjerka obrađena su sredstvima Bama i Erdal, pri čemu je sredstvo unutar generatora kapljica stajalo 10 minuta, nakon čega su se generatori kapljica propuhivali zrakom pod tlakom, kako bi se uklonilo zaostalo hidrofobizirajuće sredstvo. Preostala dva primjerka obrađivana su sredstvima Bama i Erdal, pri čemu je hidrofobizirajuće sredstvo stajalo 24 sata unutar generatora, te se na isti način pomoću zraka pod tlakom propuhivalo sredstvo van iz generatora kapljica.

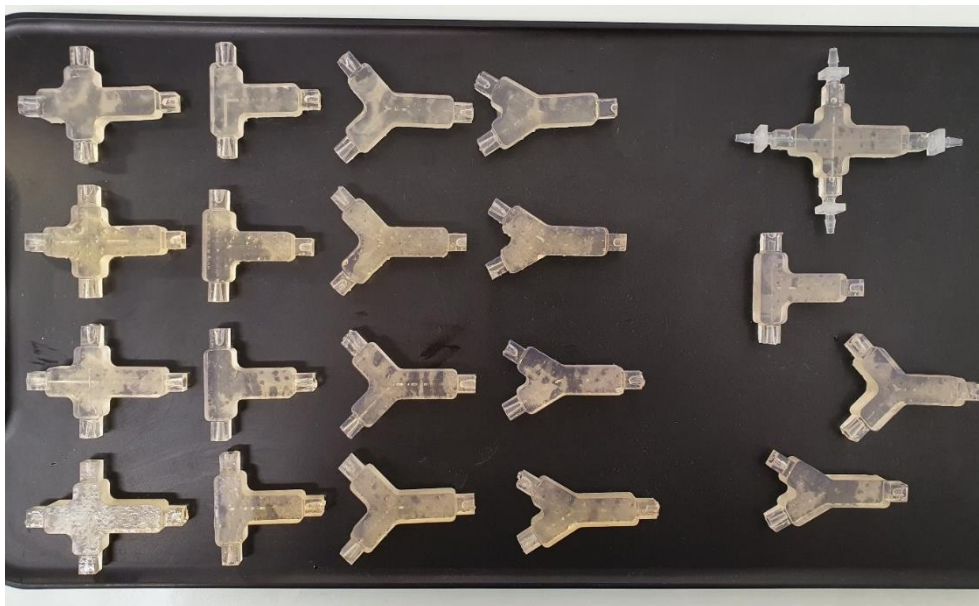


Nakon propuhivanja i uklanjanja potporne strukture, vanjska površina generatora kapljica dodatno je premazana kapljevitom smolom te su generatori kapljica bili izloženi sunčevom zračenju tijekom dva dana s ciljem očvršćivanja smole, slika 44. Ovakvom obradom površine generatori kapljica su bili prozirniji, što olakšava praćenje tokova unutar njih.



**Slika 44.** Prikaz očvršćivanja smole na površinama generatora kapljica pomoću sunčevog zračenja

Slika 45. prikazuje generatore kapljica nakon dva dana izlaganja sunčevom zračenju, na kojoj je vidljiva razlika u prozirnosti površina generatora kapljica u odnosu na neobrađenu površinu smolom što se može vidjeti na slici 43.



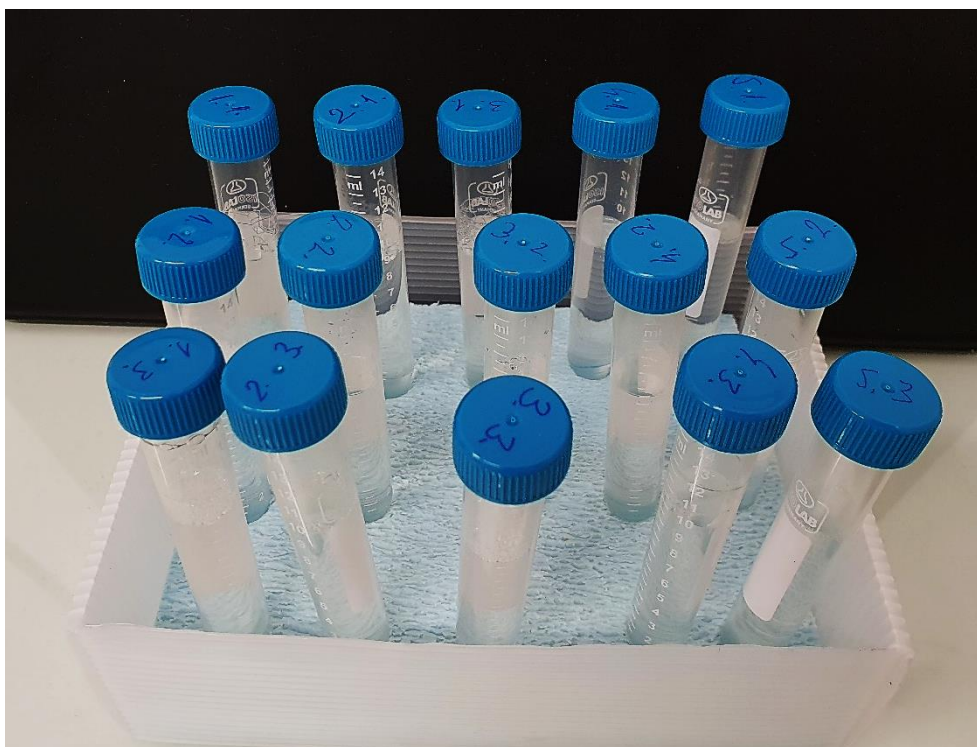
**Slika 45.** Prikaz generatora kapljica nakon dva dana izlaganja sunčevom zračenju

#### 4.5. Priprema otopine tenzida

Pripremljene su tri razrijeđene otopine od svake vrste tenzida i to: 10 puta razrijeđena otopina, 100 puta razrijeđena otopina i 1000 puta razrijeđena otopina.

Za pripremu 10 puta razrijeđene otopine tenzida otpipetirano je 1 mL matične kapljevine tenzida te je razrijeđen s destiliranom vodom i to tako da je ukupni volumen razrijeđene otopine tenzida 10 mL. Zatim je iz 10 puta razrijeđene otopine otpipetirano 1 mL uzorka i ponovno razrijeđen destiliranom vodom tako da je ukupni volumen 10 mL kako bi se dobila 100 puta razrijeđena otopina tenzida. Naposljetku je iz 100 puta razrijeđene otopine tenzida otpipetirano 1 mL uzorka i razrijeđen s destiliranom vodom tako da je ukupni volumen 1000 puta razrijeđene otopine 10 mL.

Na ovaj način su pripravljene razrijeđene otopine za tenzide Texapon SB3KC, Nansa LSS/38 AV, Mackam 50 ULB te Genagen KB. Za pripremu 10 puta razrijeđene otopine tenzida natrijeva dodecil-sulfata odvagano je 12,3 mg praškastog uzorka čistog tenzida te je razrijeđen destiliranom vodom do ukupnog volumen 10 mL. 100 puta i 1000 puta razrijeđene otopina tenzida natrijeva dodecil sulfata, pripravljene su na isti način kao i ostale razrijeđene otopine tenzida. Pripravljene razrijeđene otopine prikazane su slikom 46.



Slika 46. Razrijeđene otopine tenzida

S obzirom da je osnovna karakteristika tenzida smanjenje površinske napetosti tekućine u tablici 3. prikazana je površinska napetost 1 % otopine korištenih tenzida.

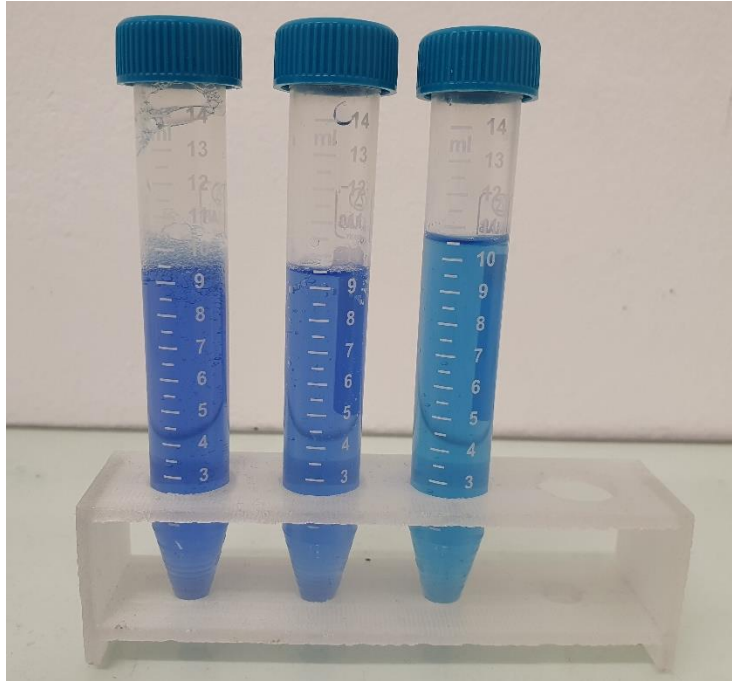
**Tablica 3.** Površinska napetost 1 % otopine tenzida

1 % otopina tenzida	$\gamma$ , mN/m
Texapon SB3KC	33,55
Nansa LSS/38 AV	36,46
Mackam 50 ULB	30,34
Genagen KB	33,87
Sodium dodecyl-sulfate, SDS	37,78

Pripravljene razrijeđene otopine obojane su plavom bojom pomoću sredstva Nile Blue A, pure, certified proizvođača Acros Organics (slika 47.). Uz pomoć kapaljke u svaku pripravljenu otopinu dodano je šest kapi sredstva Nile Blue A te su dobivene obojane otopine tenzida prikazane slikom 48., kako bi se što bolje mogao pratiti utjecaj tenzida na postojanost nastalih emulzija.



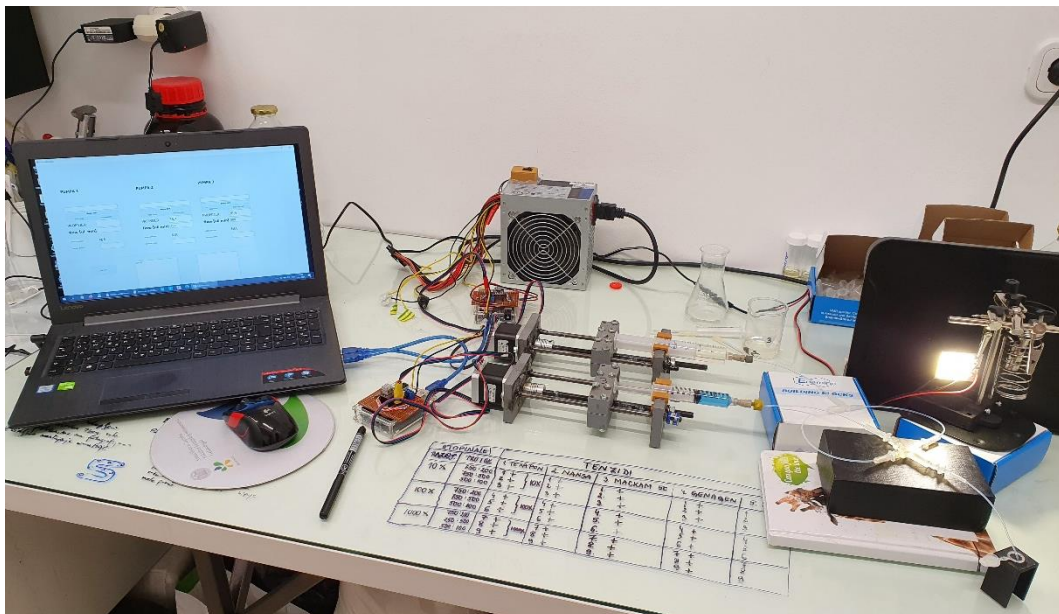
**Slika 47.** Korišteno sredstvo za bojenje otopina tenzida Nile Blue A



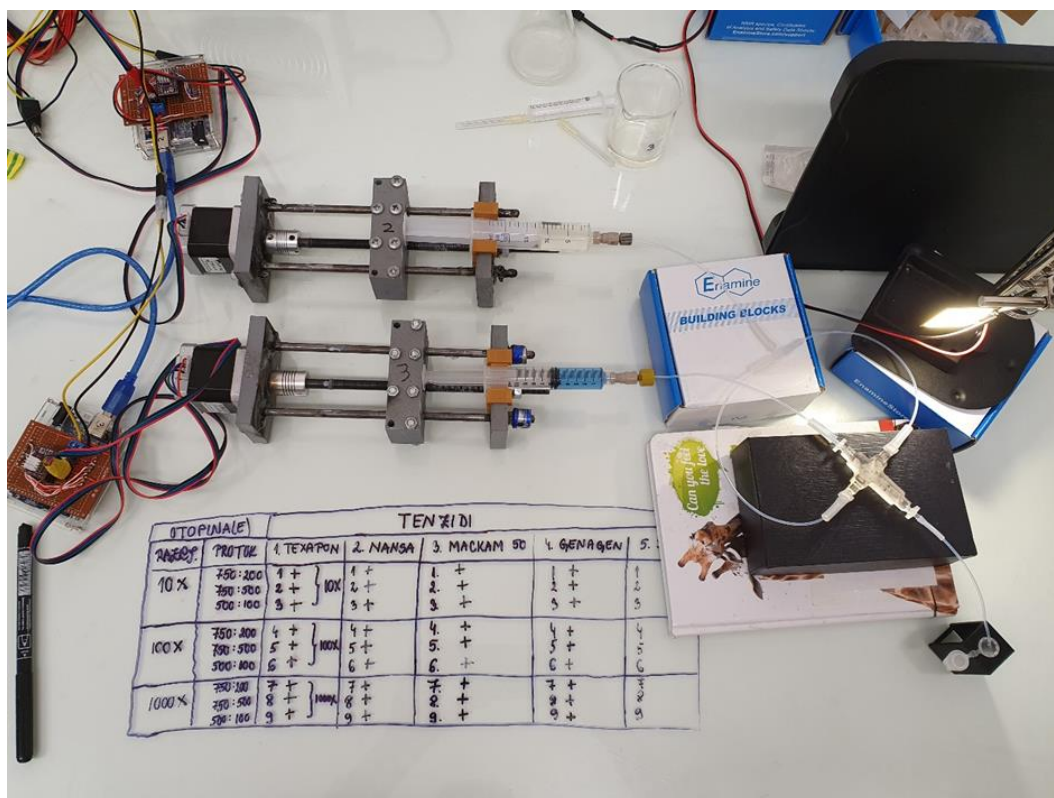
Slika 48. Pripravljene obojene otopine tenzida

#### 4.6. Provođenje eksperimenata

Za ovo istraživanje korištene su samostalno izrađene pumpe kojima se upravljalo preko računala, slika 49. Osim pumpi, korištene su dvije šprice različitih volumena: šprica s uljem od 20 mL i šprica s vodom od 10 mL, te dva oblika konektora T spoj i ravni spoj koji su služili za spajanje cjevčica s generatorom kapljica.



a)



b)

Slika 49. a) Korištena aparatura tijekom istraživanja; b) Bliži prikaz korištene aparature

U radu su ispitivana četiri različita oblika generatora kapljica te njihov utjecaj na veličinu i oblik kapljica, pri različitim volumnim protocima ulja i vode. Osim oblika generatora kapljica, ispitan je i utjecaj modifikacije površina hidrofobizirajućim sredstvima nakon 10 minuta i 24 sata. Ispitivani protoci ulja i vode za sva istraživanja prikazani su tablicom 4.

**Tablica 4.** Ispitivani protoci ulja i vode u prvoj fazi istraživanja

<b>Protoci</b>	
<b>Ulje, <math>\mu\text{L}/\text{min}</math></b>	<b>Voda, <math>\mu\text{L}/\text{min}</math></b>
750	100
750	200
750	400
750	500
500	100
500	50
50	10
100	10
150	10
200	10

U prvom dijelu istraživanja ispitivani su protoci ulja i vode kako bi se utvrdio utjecaj oblika i modifikatora površine na oblik i veličinu kapljevina, ali i okvirno vrijeme stabilnosti nastalih emulzija. Kod najmanjih ukupnih protoka ulja i vode (50:10) unutar sustava su najmanji tlakovi, koji rastu s porastom ukupnih protoka korištenih kapljevina.

U drugoj fazi istraživanja korišteno je ulje i tri razrijeđene otopine tenzida kako bi se utvrdio utjecaj tenzida na povećanje ili smanjenje stabilnosti emulzija. Za drugu fazu istraživanja odabrana su tri volumna protoka ulja i vode, prikazana tablicom 5., za koje se smatralo kako će imati najbolji utjecaj na povećanje stabilnosti emulzija.

**Tablica 5.** Ispitivani protoci ulja i vode u drugoj fazi istraživanja

<b>Protoci</b>	
<b>Ulje, <math>\mu\text{L}/\text{min}</math></b>	<b>Voda, <math>\mu\text{L}/\text{min}</math></b>
750	200
750	500
500	100

## 5. REZULTATI I RASPRAVA

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

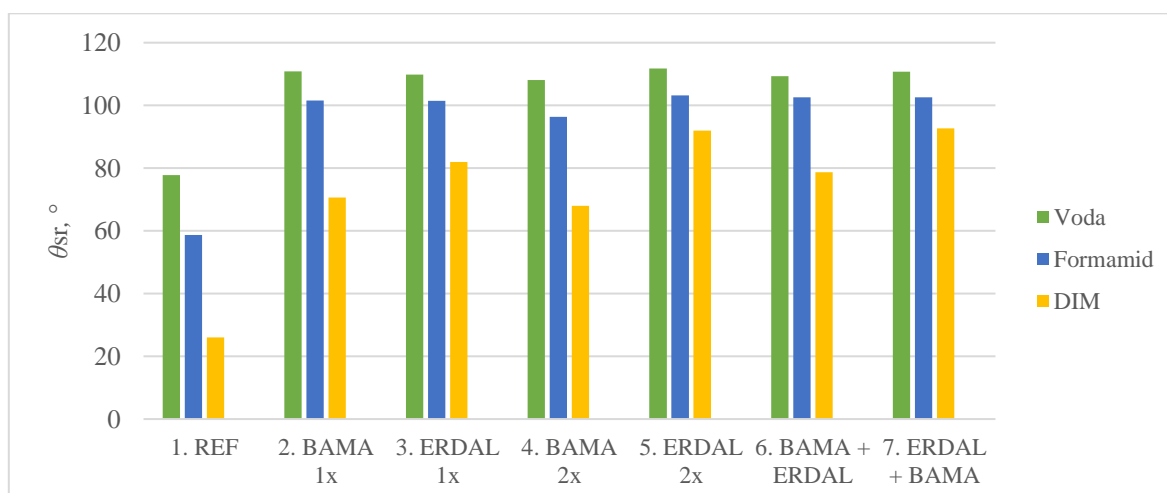
Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta ispitivanog materijala poliakrilatne smole Clear s tri kapljevine (voda, formamid i dijodometan) kao i izračunate slobodne površinske energije prema tri modela (Owens-Wendt, Wu i kiselo-bazni) prikazani su u tablici 6. i slikama 50. i 51.

**Tablica 6.** Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta$  i izračunate slobodne površinske energije prema Owens-Wendtu, OW, Wuovom, Wu i kiselo-baznom, AB modelu za ispitivani materijal

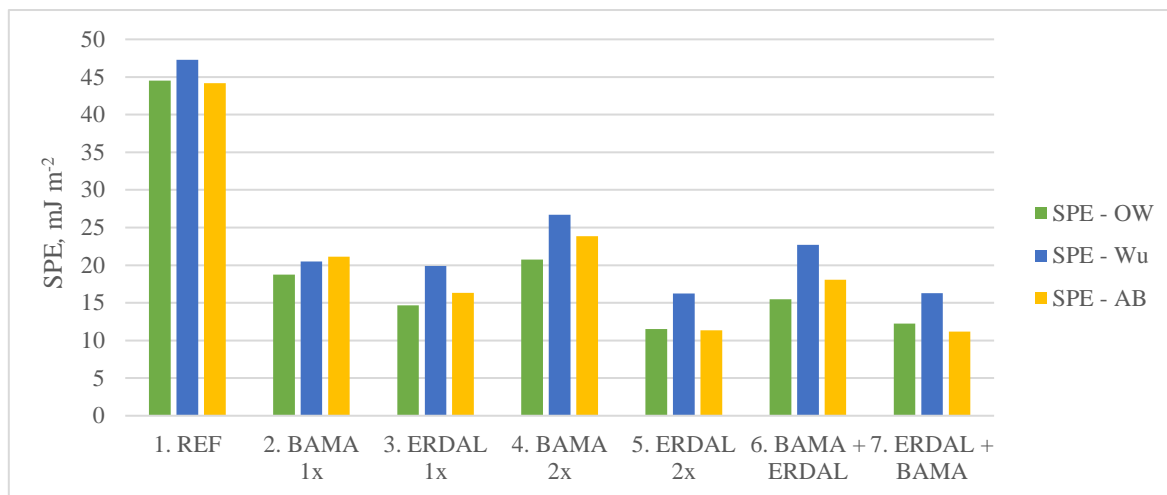
	$\theta_{sr}, ^\circ$			OW, mJ/m <sup>2</sup>			Wu, mJ/m <sup>2</sup>			AB, mJ/m <sup>2</sup>			
	Voda	Formamid	DIM	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^A$	$\gamma^B$
1.	77,8	58,7	26,0	44,5	41,3	3,2	47,3	40,4	6,9	44,2	44,2	0,0	6,3
2.	110,8	101,6	70,6	18,8	18,7	0,1	20,5	2,0	0,5	21,2	21,2	0,0	0,0
3.	109,8	101,5	82,0	14,7	14,1	0,6	19,9	19,4	0,5	16,3	16,3	0,0	0,2
4.	108,1	96,4	68,0	20,7	20,6	0,1	26,7	26,7	0,0	23,9	23,9	0,0	2,5
5.	111,8	103,2	92,0	11,5	10,6	0,9	16,3	14,1	2,2	11,4	11,4	0,0	1,9
6.	109,3	102,6	78,7	15,5	15,0	0,5	22,7	22,7	0,0	18,1	18,1	0,0	3,9
7.	110,7	102,6	92,7	12,2	11,4	0,8	16,3	13,6	2,7	11,2	11,2	0,0	2,4

\* 1. Neobrađeni, referentni uzorak; 2. Sprej Bama All Protector, jedan sloj; 3. Sprej Erdal Protect, jedan sloj; 4. Sprej Bama All Protector, dva sloja; 5. Sprej Erdal Protect, dva sloja; 6. Prvo sloj spreja Bama All Protector, zatim sloj spreja Erdal Protect; 7. Prvo sloj spreja Erdal Protect, zatim sloj spreja Bama All Protector

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



**Slika 50.** Grafički prikaz ovisnosti kontaktnog kuta o tri kapljevine za neobrađenu površinu materijala i obrađene površine materijala korištenim sredstvima



**Slika 51.** Grafički prikaz promjene slobodne površinske energije za ispitivane uzorke izračunat s tri modela

Iz rezultata prikazanih u tablici 6. te grafičkog prikaza na slici 50. vidljivo je kako vrijednosti kontaktnog kuta uzoraka s obrađenom površinom u odnosu na neobrađeni, referentni uzorak, rastu sa svim ispitivanim tekućinama. Vrijednosti kontaktnog kuta pokazuju kako su površine hidrofobne nakon obrade komercijalnim sredstvima, a oba korištena sredstva u jednakoj mjeri doprinose povećanju hidrofobnosti površina.

Rezultati prikazani tablicom 6. i grafički prikaz na slici 51. pokazuju da vrijednosti slobodne površinske energije za uzorke s obrađenom površinom padaju kod svih ispitivanih kapljevina, u odnosu na neobrađeni, referentni uzorak. Budući da su se korištena sredstva Bama All Protector i Erdal Protect pokazala učinkovita, uzorci obrađeni tim sredstvima su podvrgnuti daljnjem istraživanju i analizi.

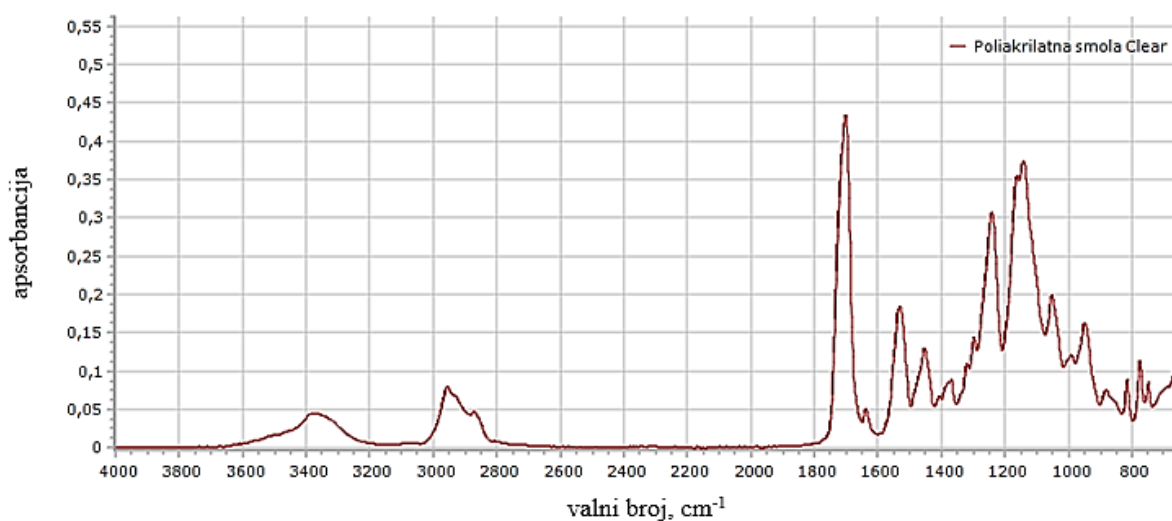
## 5.2. FTIR analiza

Kemijski sastav, odnosno identifikacija funkcionalnih skupina prisutnih u čistim sredstvima korištenih za površinsku obradu uzoraka, kao i sastav korištene Clear smole analiziran je pomoću infracrvene spektrometrije s Fourierovom transformacijom. Za identifikaciju pojedinih vrpci na dobivenim infracrvenim spektrima koristili su se podaci dostupni u literaturi [47 – 49].



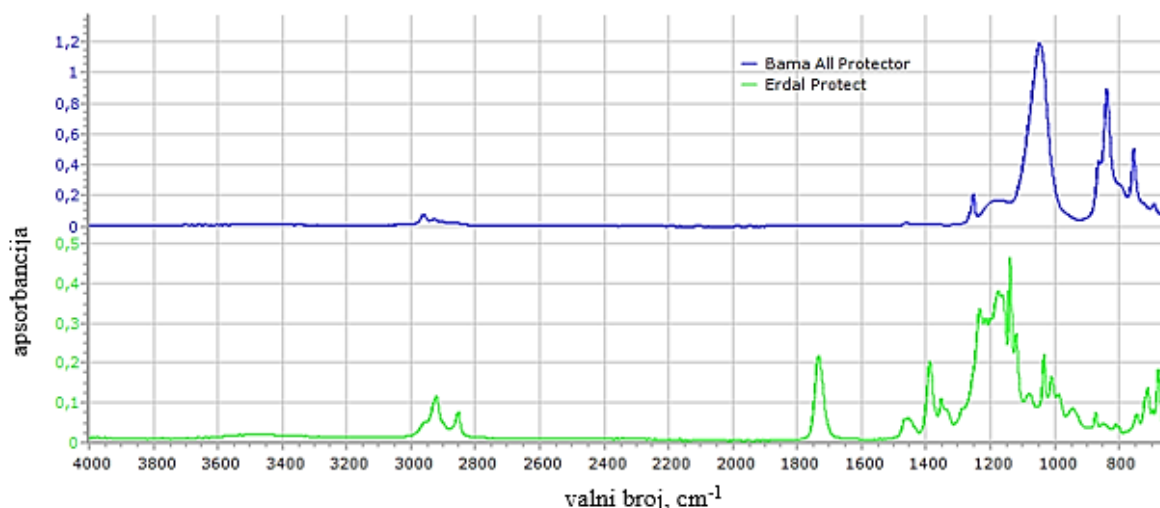
Slika 52. prikazuje FTIR spektar za uzorak poliakrilatne smole Clear. Iz prikazanog spektra vidljiva je široka apsorpcijska vrpca u području  $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje -OH hidroksilnoj skupini.

Apsorpcijski maksimumi na  $2955 \text{ cm}^{-1}$  i  $2871 \text{ cm}^{-1}$  karakteriziraju istezanje C – H veze ( $\text{CH}_2$ ). Vrpca na  $1702 \text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju C = O veze u karbonilnim skupinama, dok se na  $1050 \text{ cm}^{-1}$  javlja istezanje C – O veze. Na  $1454 \text{ cm}^{-1}$  i  $1368 \text{ cm}^{-1}$  javlja se savijanje C – H veze ( $\text{CH}_3$ ), a na  $816 \text{ cm}^{-1}$  istezanje C – H veze. Apsorpcijski maksimum na  $1241 \text{ cm}^{-1}$  predstavlja istezanje C – O – C veze.



**Slika 52.** FTIR spektar za poliakrilatnu smolu Clear

Na slici 53. su prikazani FTIR spektri za čiste uzorke hidrofobizirajućih sredstava. Plavom bojom je označen FTIR spektar za sredstvo Bama All Protector, te se pri apsorpcijskom maksimumu na  $2960 \text{ cm}^{-1}$  javljaju istezanja C – H veze ( $\text{CH}_2$ ). Vrpce koje se javljaju u rasponu  $1100 - 830 \text{ cm}^{-1}$  pripisuju se djelovanju jakih Si – O veza, i upravo vidljiv apsorpcijski maksimum na  $1047 \text{ cm}^{-1}$  upućuje na Si – O interakcije. Na  $842 \text{ cm}^{-1}$  javlja se istezanje Si – C veze, a vrpca na  $1253 \text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju C – O veze. Može se zaključiti kako je glavna komponenta ovog hidrofobizirajućeg sredstva na osnovi silicija te vjerojatno ovo sredstvo pripada skupini silana.

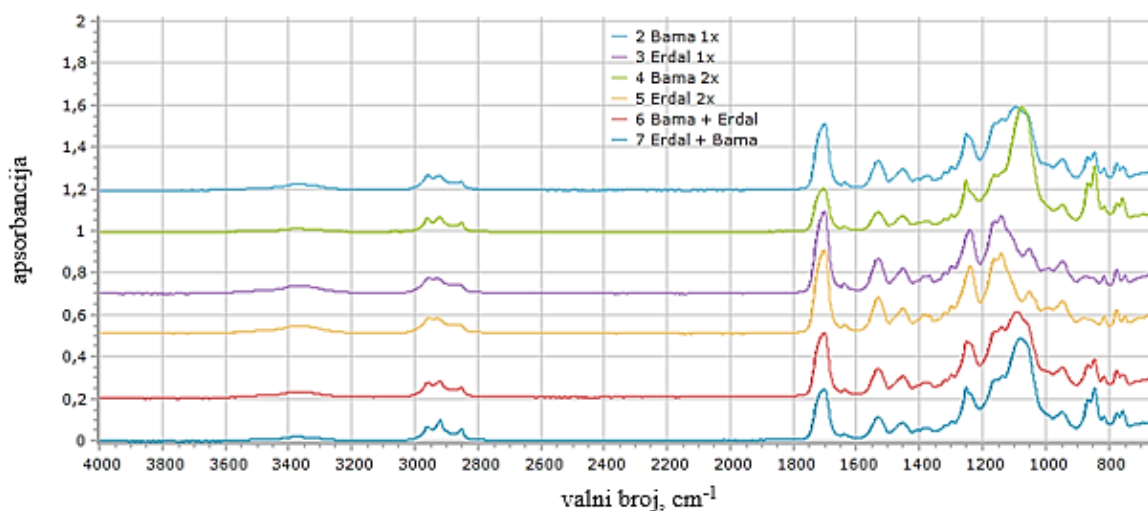


**Slika 53.** FTIR spektri za hidrofobizirajuća sredstva Bama All Protector i Erdal Protect

Zelenom bojom na slici 53. označen je FTIR spektar sredstva Erdal Protect, te su vidljiva dva apsorpcijska maksimuma na  $2922\text{ cm}^{-1}$  i  $2853\text{ cm}^{-1}$  koji su karakteristični za istežanje C – H veze ( $\text{CH}_2$ ). Istežanju C = O veze u karbonilnim skupinama odgovara vrpca na  $1733\text{ cm}^{-1}$ , dok se na  $1455\text{ cm}^{-1}$  javlja savijanje C – H veze. Si – O interakcije se javljaju na području apsorpcijski vrpce  $1100 - 830\text{ cm}^{-1}$ , tako imamo vrpce na  $1033\text{ cm}^{-1}$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$  koji upućuju na prisutnost spomenutih interakcija i vrpce na  $810\text{ cm}^{-1}$  pri kojoj se javlja Si – C istežanje.

No, SEM (pretražni elektronski mikroskop) analiza upućuje na to da je osim spomenutog silicija u sredstvu Erdal Protect prisutan i fluor (F), što je potvrđeno FTIR analizom. U širokom rasponu apsorpcijskih spektara  $1400 - 1000\text{ cm}^{-1}$  javljaju se istežanja C – F veze. Tako vrpce na  $1388\text{ cm}^{-1}$ ,  $1233\text{ cm}^{-1}$ ,  $1139\text{ cm}^{-1}$  i  $1033\text{ cm}^{-1}$  upućuju na prisutnost C – F veza u  $\text{CF}_3$  i  $\text{CF}_2$  skupinama. Iz navedenih rezultata može se zaključiti kako je glavna komponenta ovog hidrofobizirajućeg sredstva na osnovi fluora, odnosno spojevi nalik politetrafluoretilenu poznatom pod komercijalnim nazivom Teflon.

Slika 54. prikazuje snimljene FTIR spektre na površinama uzorka Clear smole obrađene hidrofobizirajućim sredstvima na pet različitim načina opisanih u tablici 2.



**Slika 54.** FTIR spektri poliakrilatne smole Clear obrađenih hidrofobizirajućim sredstvima

Iz prikazanih spektara uočljivo je kako se javlja široka vrpca pri 3400 – 3300 cm<sup>-1</sup> koja se može prepisati vibracijama –OH skupina vezanih vodikovim vezama. Svi spektri sadrže karakteristične vrpce za istežanje C – H veze u CH<sub>2</sub> skupini u području 2800 cm<sup>-1</sup> do 3000 cm<sup>-1</sup>. Uočava se i apsorpcijski maksimum na 1705 cm<sup>-1</sup> koji odgovara istežanju C = O veze u karbonilnim skupinama. Na 1435 cm<sup>-1</sup> i 1368 cm<sup>-1</sup> javlja se savijanje C – H veze u CH<sub>3</sub> skupini, dok se na 1240 cm<sup>-1</sup> javlja karakteristično istežanje C – O – C veze. Apsorpcijska vrpca na 1531 cm<sup>-1</sup> mogla bi odgovarati N – H deformacijama.

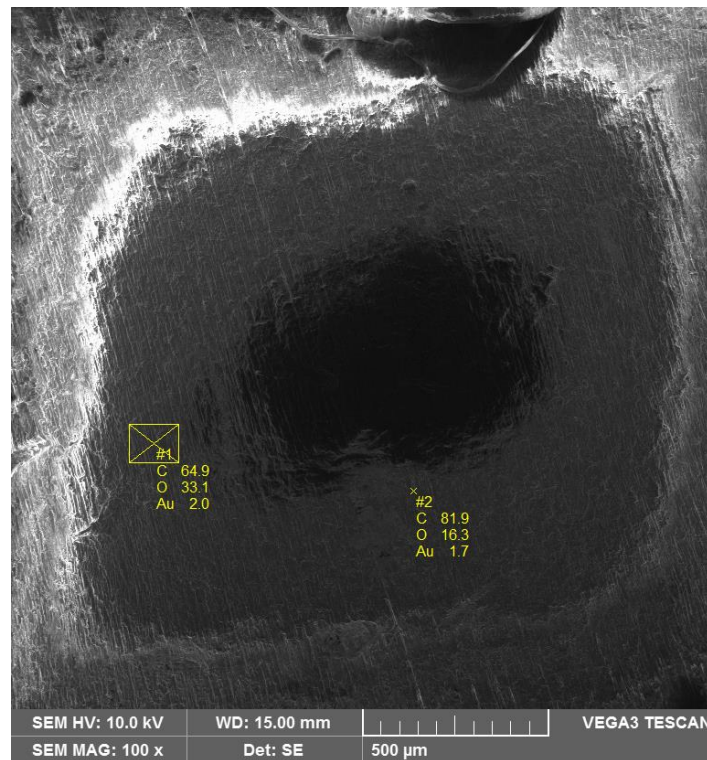
Najveća razlika u snimljenim spektrima korištenih sredstava javlja se na apsorpcijskom maksimumu 1076 cm<sup>-1</sup> karakterističnom za jake Si – O veze prisutne u sredstvu Bama All Protector, odnosno na 1140 cm<sup>-1</sup> koje odgovaraju C – F vezama u CF<sub>3</sub> i CF<sub>2</sub> skupinama prisutnim u sredstvu Erdal Protect. Na interakcije Si – C u sredstvu Bama All Protector upućuje vrpca na 844 cm<sup>-1</sup>, dok se na spektru za sredstvo Erdal Protect javljaju vrpce karakteristične za interakcije C – F na 1388 cm<sup>-1</sup>.

Svi spektri obrađenih površina ne pokazuju nove maksimume u odnosu na maksimume čistih komponenti prikazanih na slikama 52. i 53., a postojeći maksimumi na slici 54. su različitog intenziteta, ovisno o količini prisutne komponente na površini uzorka.

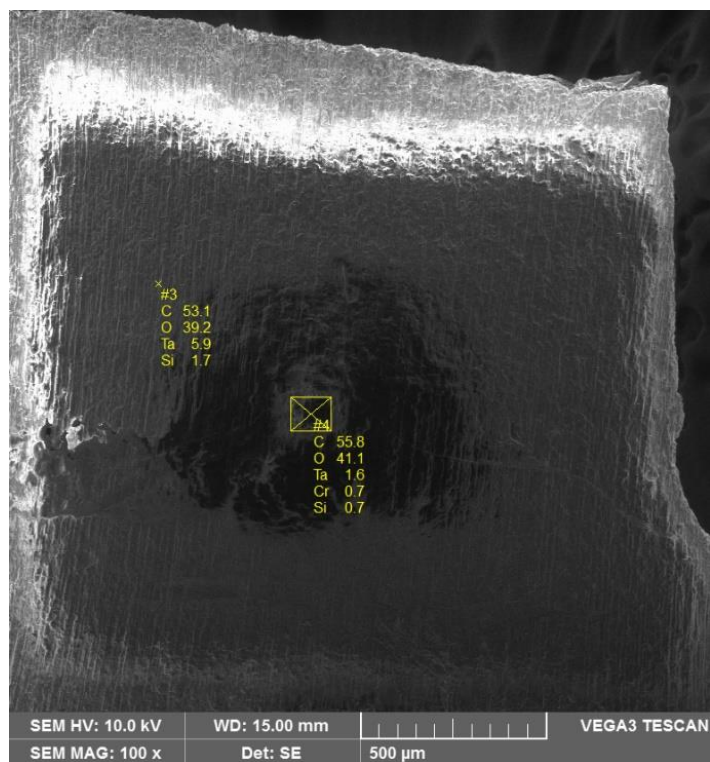
### 5.3. SEM analiza

Pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa i EDX (engl. *Energy Dispersive X-ray*) detektora određen je kemijski sastav uzorka neobrađene poliakrilatne smole, kao i uzoraka obrađenih hidrofobizirajućim sredstvima na šest različitih načina. Također, dobiven je uvid u morfologiju površina ispitivanih uzoraka.

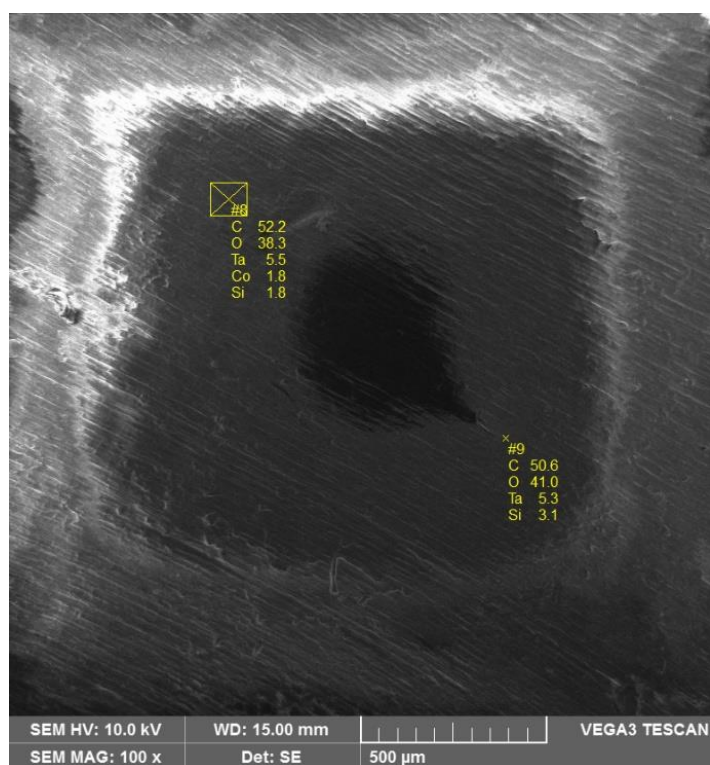
Na slici 55. prikazan je dobiveni kemijski sastav korištene Clear smole pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa. Vidljivo je kako su na površini poliakrilatne smole identificirani ugljik (C) i kisik (O) koji ukazuju na organsko porijeklo korištene smole. Prisutnost zlata (Au) na površini uzorka posljedica je prethodnog naparavanja uzorka zlatom radi povećanja vodljivosti ispitivanih uzoraka.



**Slika 55.** Prikaz SEM EDX analize neobrađene površine poliakrilatne smole Clear



a)

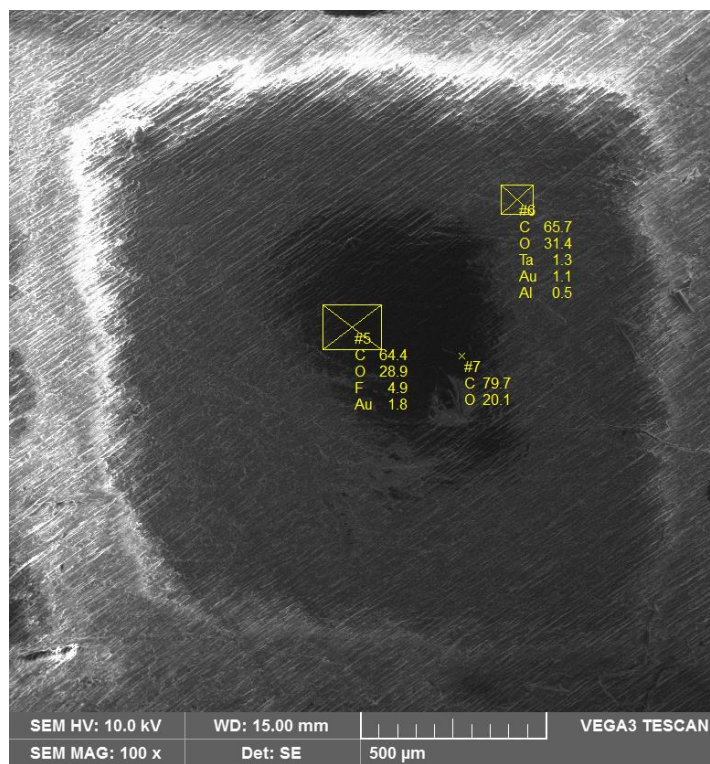


b)

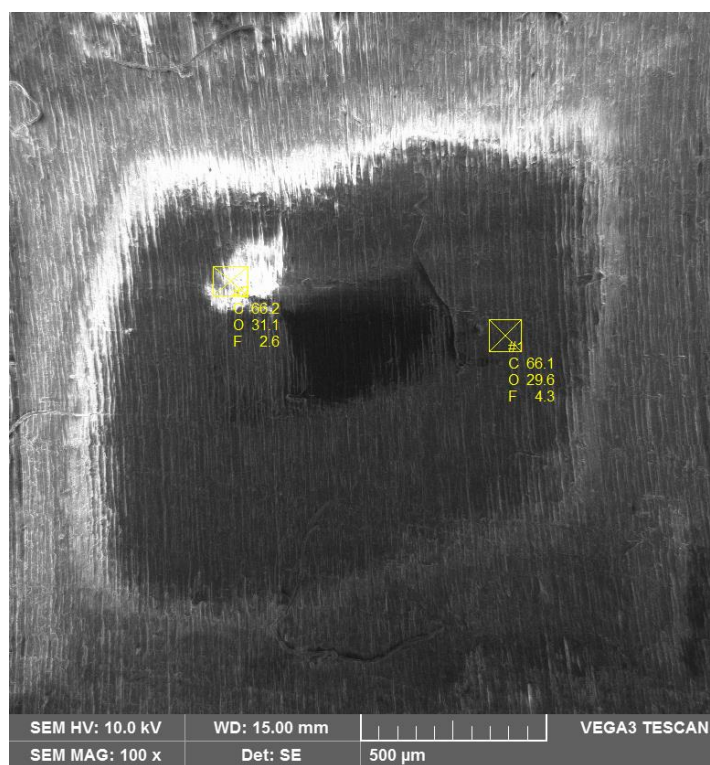
**Slika 56.** Prikaz SEM EDX analize površina uzoraka obrađenih sredstvom Bama All Protector  
a) jedan sloj sredstva na površini; b) dva sloja sredstva na površini

Slika 56. prikazuje rezultate SEM EDX analize za površinu smole obrađenu sredstvom Bama All Protector, nanesenim u jednom sloju (slika 56.a) i nanesenim u dva sloja na površinu uzorka (slika 56.b). Osim atoma ugljika (C) i kisika (O), na površini su identificirani atomi tantala (Ta), kroma (Cr), kobalta (Co) i silicija (Si). S obzirom kako su FTIR analizom utvrđene i karakterizirane interakcije atoma silicija s kisikom i/ili vodikom, pretpostavlja se kako je tijekom SEM analize došlo do pogrešne identifikacije atoma tantala (Ta), kroma (Cr) i kobalta (Co) čiji se EDX signali preklapaju sa signalima ugljika, kisika i silicija.

Na slici 57. prikazani su rezultati SEM EDX analize za površinu smole obrađenu sredstvom Erdal Protect, nanesenim u jednom sloju (slika 57.a) i nanesenim u dva sloja na površinu uzorka (slika 57.b). Vidljivo je kako su ovom metodom ponovno identificirani atomi ugljika (C) i kisika (O), kao i atom zlata (Au) kao posljedica napanjanja uzoraka zlatom prije SEM analize. Osim spomenutih atoma, na površini uzorka smole identificirani su atomi tantala (Ta), aluminijska (Al) i fluora (F). Analizom čistih uzoraka hidrofobizirajućeg sredstva Erdal Protect pomoću FTIR spektroskopije, uočeno je postojanje C – F interakcija, dok ostali identificirani atomi nisu prisutni na snimljenom FTIR spektru. Može se pretpostaviti kako je tijekom SEM EDX analize došlo do pogrešne identifikacije atoma tantala (Ta) i aluminijska (Al) jer im se EDX signali preklapaju sa signalima prisutnih elemenata.



a)

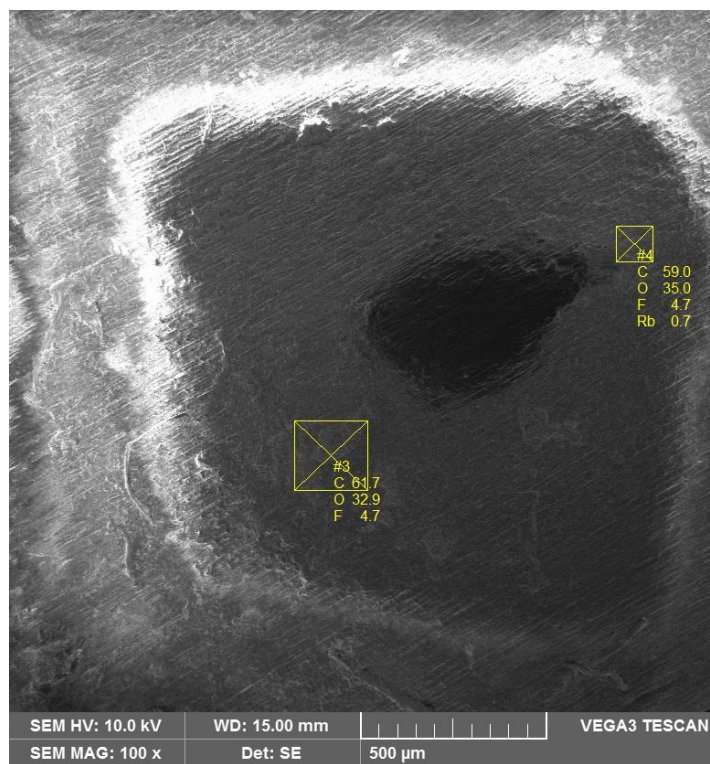


b)

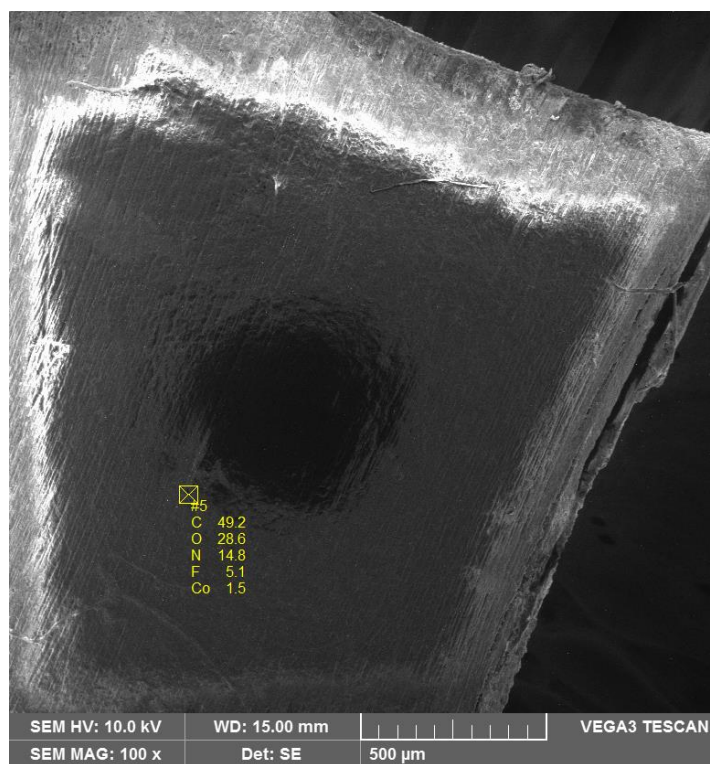
**Slika 57.** Prikaz SEM EDX analize površina uzoraka obrađenih sredstvom Erdal Protect  
a) jedan sloj sredstva na površini; b) dva sloja sredstva na površini

Na slici 58. prikazani su rezultati SEM EDX analize za uzorak površine smole na koji se prvo nanosio sloj sredstva Bama All Protector, zatim sloj sredstva Erdal Protect (slika 58.a), kao i uzorak površine smole na koji se prvo nanosio sloj sredstva Erdal Protect, zatim sloj sredstva Bama All Protector (slika 58.b). Može se vidjeti kako su se SEM EDX analizom identificirali atomi ugljika (C), kisika (O), fluora (F), dušika (N), kobalta (Co) i rubidija (Rb). S obzirom kako su glavne komponente korištenih sredstava silicij (Si) kod Bama All Protector, odnosno fluor (F) kod Erdal Protect, pretpostavlja se mogućnost pogrešne identifikacije atoma kobalta (Co) i rubidija (Rb) jer im se EDX signali preklapaju sa signalima prisutnih elemenata.





a)

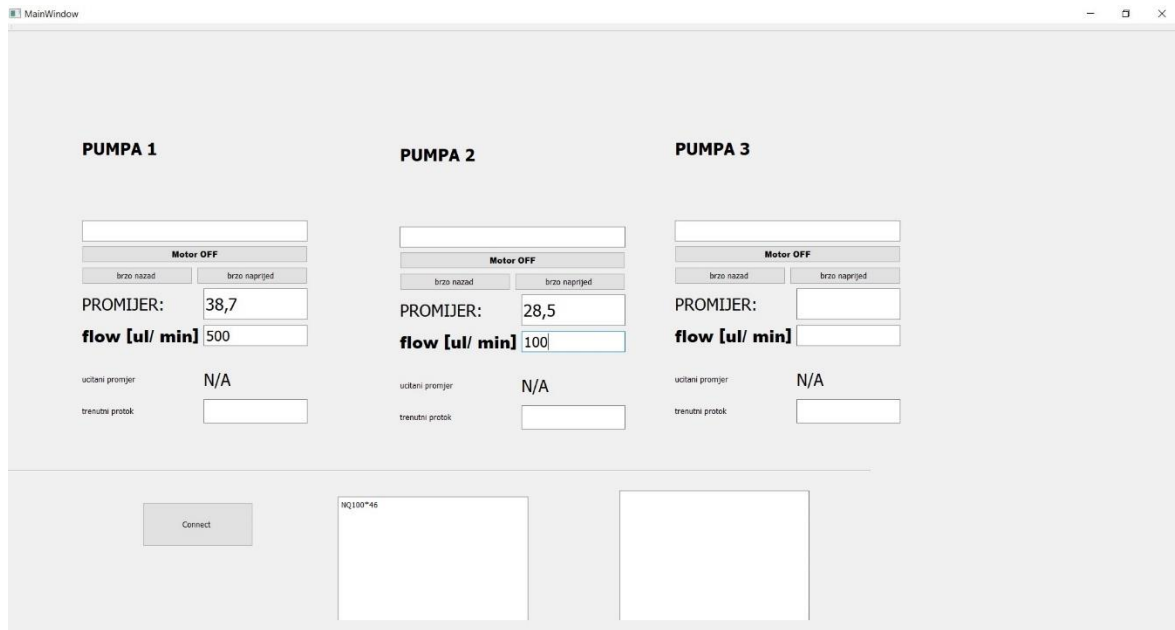


b)

**Slika 58.** Prikaz SEM EDX analize površina uzoraka obrađeni:  
a) prvo sloj Bama All Protector, zatim sloj Erdal Protect; b) prvo sloj Erdal Protect, zatim sloj Bama All Protector

## 5.4. Rezultati ispitivanja u generatorima kapljica

Provedeno je ispitivanje nastajanja kapljica unutar kanala promjera 1,00 mm u četiri različita oblika generatora kapljica, pri čemu je jedan generator u seriji imao neobrađenu površinu kanala, dok su ostala četiri iz serije imali obrađenu površinu kanala prethodno spomenutim hidrofobizirajućim sredstvima. Korištene su dvije ulazne struje – ulje i voda, a tijekom ispitivanja su korišteni različiti protoci (tablica 4.), regulirani pomoću programa prikazanog na slici 59.



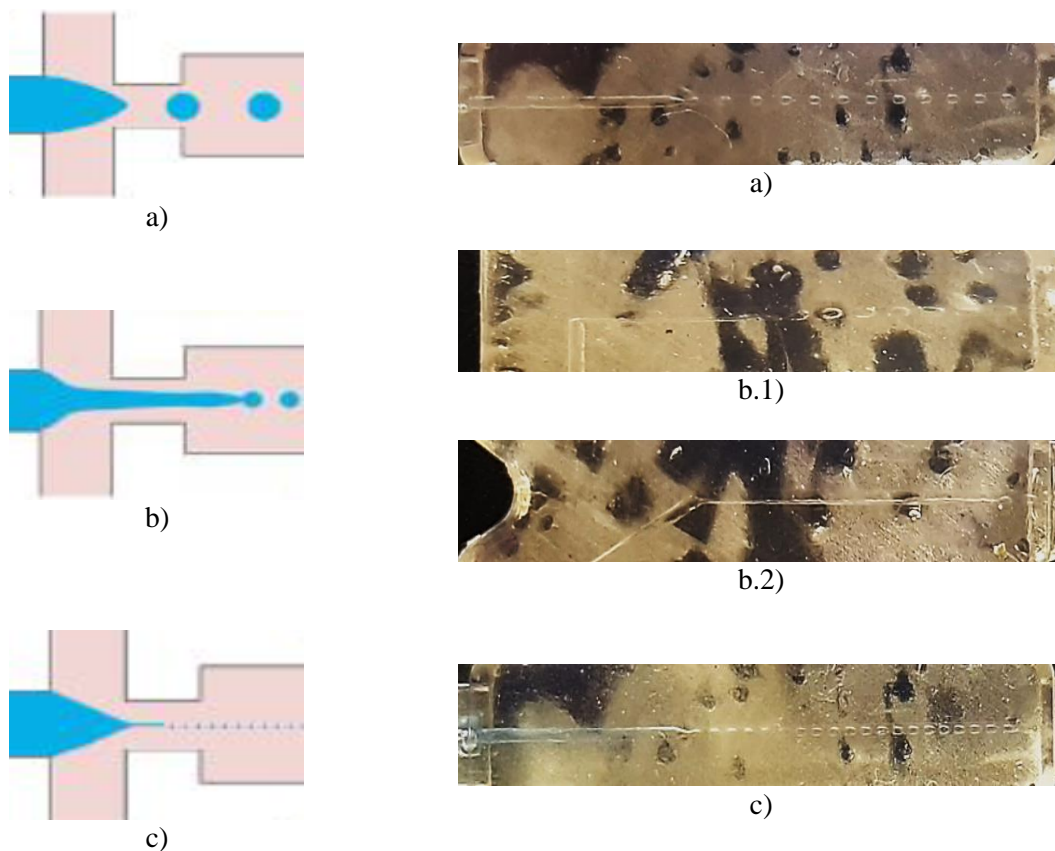
Slika 59. Prikaz programa korištenog za regulaciju protoka pumpi

Kod križić spoja vodena faza je ulazila centralno kroz konektor u generator, dok je uljna faza dovedena kroz donji i gornji konektor u generator kapljica. Kod T spoja, Y 90° spoja i Y 60° spoja vodena faza je dovedena kroz donji konektor, dok je uljna faza dovedena kroz gornji konektor u generator kapljica. Kod Y spojeva pretpostavlja se da položaj ulaza pojedine faze ne utječe na dobivene rezultate.

Tijekom provedbe eksperimenata u generatorima kapljica uočeni su različiti načini stvaranja kapljica u izlaznom kanalu. Na slici 60.a prikazano je nastajanje kapi u izlaznom kanalu kapanjem na spoju dvaju kanala. Ovaj način stvaranja kapi je najpoželjniji, jer se kapi formiraju na istom mjestu te je olakšano praćenje veličine, oblika i broja kapi tijekom vremena.

Slika 60.b prikazuje nastajanje kapi izbijanjem. Izbijanje prema srednjem dijelu izlaznog kanalića prikazuje slika 60.b.1. Ovisno od protoka ulja i vode, odnosno tlaka u sustavu, izbijanje može biti uočeno pri samom spoju kanala i prema sredini kanala. U slučaju velikih protoka, gdje se javljaju visoki tlakovi u sustavu, često se može uočiti izbijanje cijelom dužinom izlaznog kanalića (slika 60.b.2). Kapi se formiraju pri samom izlazu iz generatora ili, nerijetko, u samom izlaznom konektoru. Izbijanje nije poželjan način stvaranja kapi jer se kapi ne formiraju na istom mjestu, što otežava praćenje veličine i oblika, kao i broja kapi u izlaznom kanalu tijekom vremena.

Kod ispitivanja utjecaja tenzida na stabilnost emulzija uočeno je stvaranje kapljica u izlaznom kanalu strujanjem, što prikazuje slika 60.c. Ovim načinom stvara se veliki broj sitnih kapi na spoju dvaju kanala.



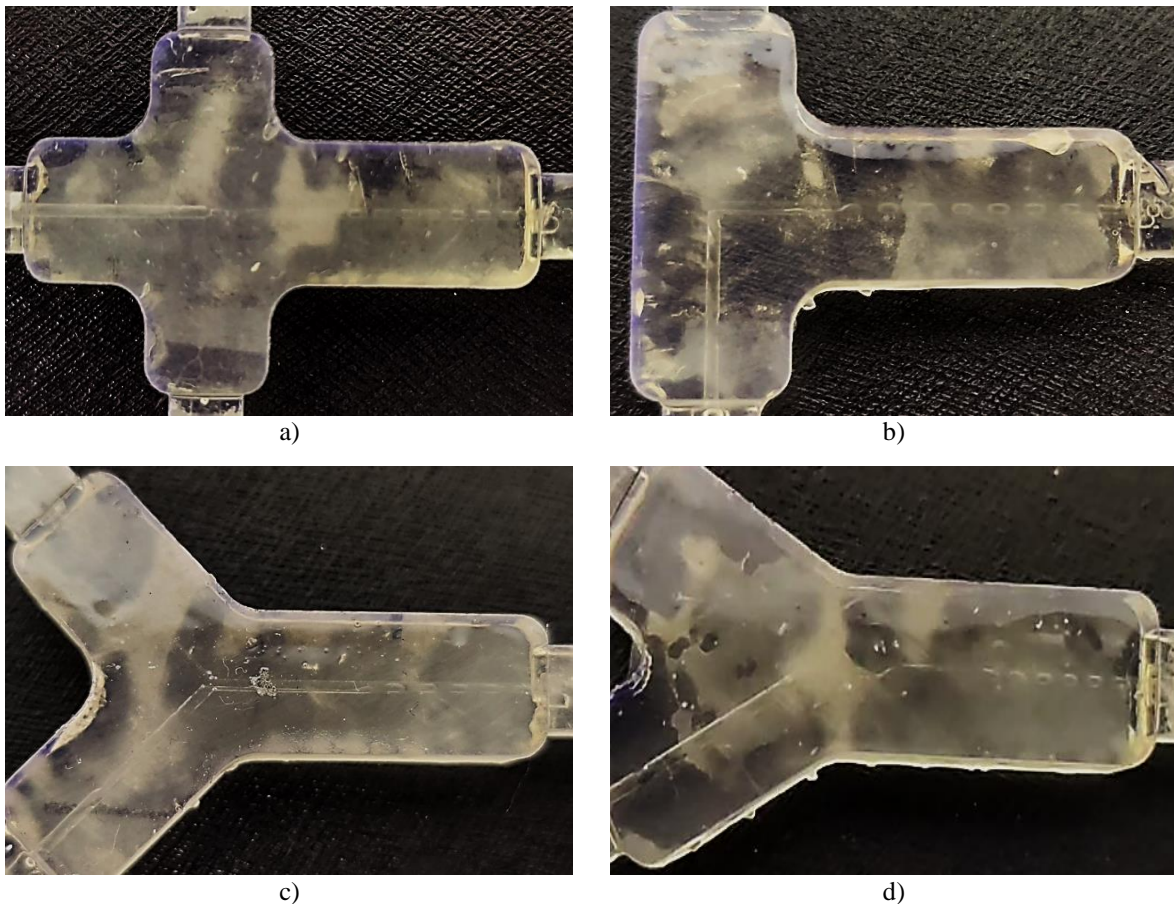
**Slika 60.** Načini stvaranja kapljica u izlaznom kanalu:

a) kapanje (*dripping*); b) izbijanje (*jetting*): b.1) izbijanje – sredina kanala i b.2) izbijanje – cijela dužina kanala; c) strujanje (*streaming*)

## 5.4.1. Utjecaj oblika spoja generatora na veličinu i oblik formiranih kapljica

### 5.4.1.1. Uzorci neobrađenih, referentnih generatora kapljica

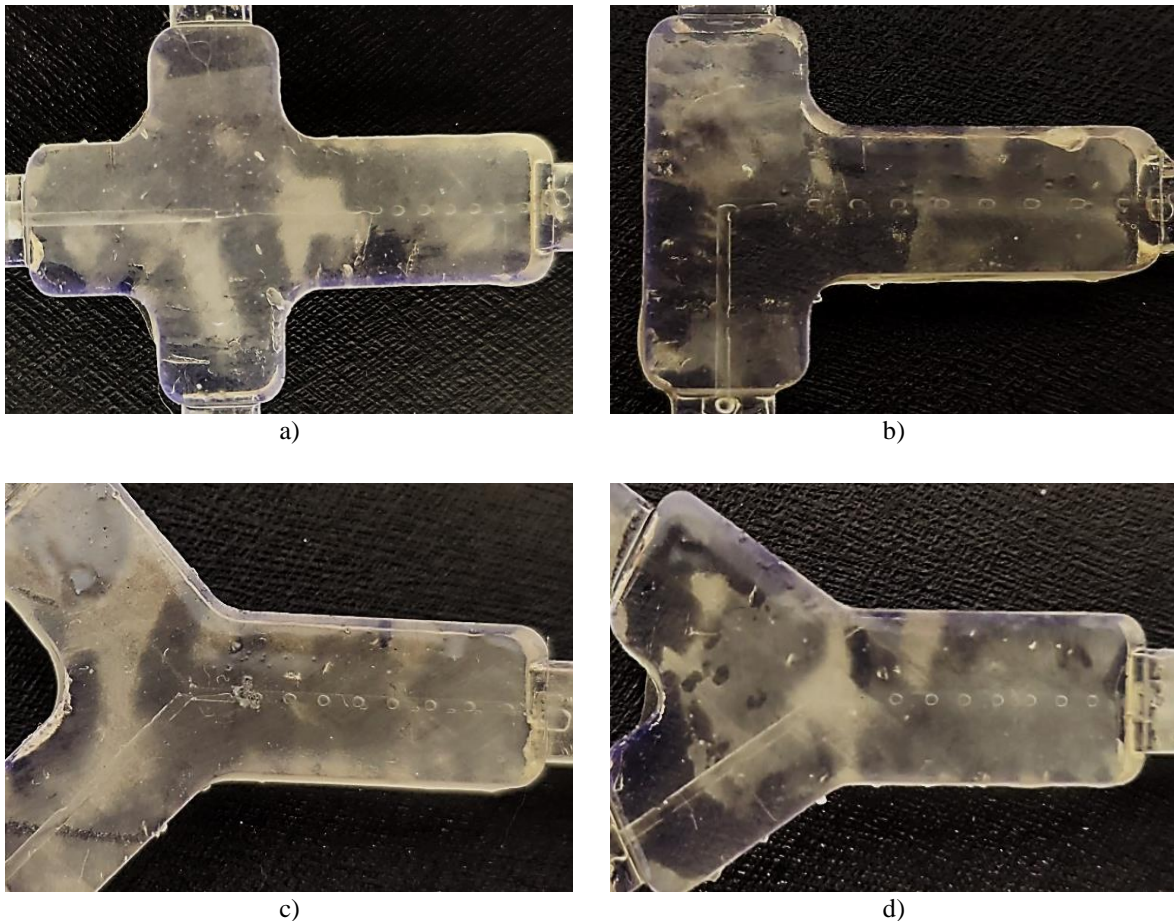
Na slici 61. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za četiri različita neobrađena generatora kapljica, pri protoku ulje:voda = 750:500 – visoki tlak u sustavu. Vidljivo je da se u svim oblicima generatora kapljica formiraju kapi valjkastog oblika. Kapi se formiraju izbijanjem u srednjem dijelu te prema izlazu iz kanala. Zbog neujednačenosti formiranja kapi tijekom vremena nije moguće odrediti broj kapi u izlaznom kanalu.



**Slika 61.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u četiri različita oblika neobrađenih, referentnih generatora kapljica pri protoku ulje:voda = 750:500

a) Križić spoj; b) T spoj; c) Y 90° spoj; d) Y 60° spoj

Na slici 62. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za četiri različita neobrađena generatora kapljica pri protoku ulje:voda = 500:100. Vidljivo je da se pri ovom protoku u T spoju formiraju kapi oblika po svom izgledu između sfere i valjka, dok se u ostalim oblicima spojeva formiraju kapi sferičnog oblika. U križić spoju se kapi formiraju izbijanjem u srednjem dijelu izlaznog kanala, dok se u ostalim oblicima spoja kapi formiraju izbijanjem na spoju kanala. Broj kapi u izlaznom kanalu je od 6 do 8 kapi.

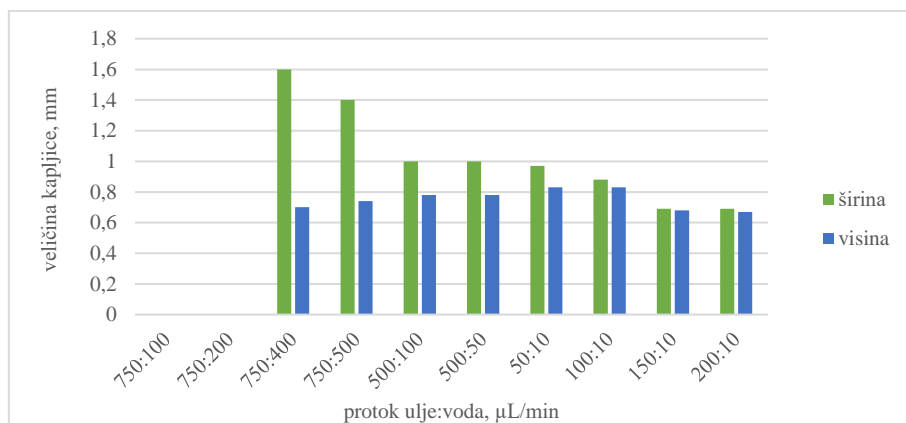


**Slika 62.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u četiri različita oblika neobrađenih, referentnih generatora kapljica pri protoku ulje:voda = 500:100  
a) Križić spoj; b) T spoj; c) Y 90° spoj; d) Y 60° spoj

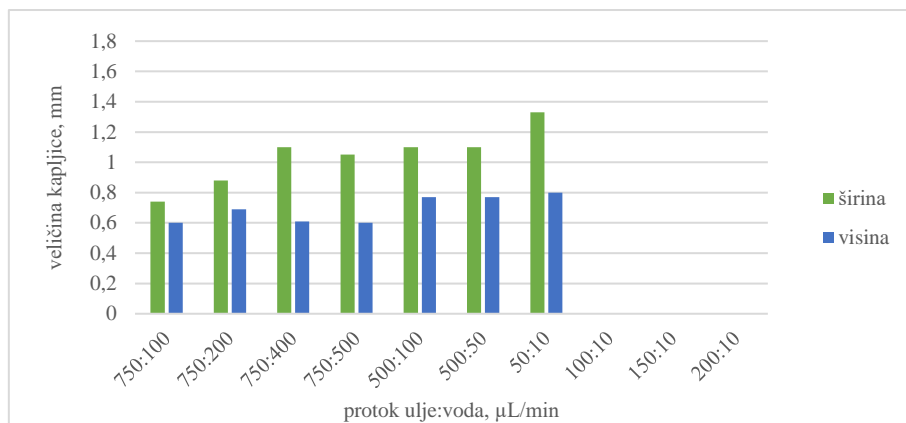
Na slikama 63. do 66. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica za sve oblike neobrađenih, referentnih generatora kapljica ovisno o protocima ulja i vode. Zbog nedovoljno jasne snimke tijekom provedbe eksperimenta formiranje kapljica u izlaznom kanalu generatora pri nekim protocima ulja i vode, kao i veličinu nastalih kapljica nije bilo moguće odrediti.

Tijekom obrade podataka uočeno je kako se kapi valjkastog oblika formiraju kada je razlika prosječne širine i prosječne visine veća od 0,5 mm, dok se kapi sferičnog oblika formiraju kada je razlika prosječne širine i prosječne visine manja od 0,5 mm.

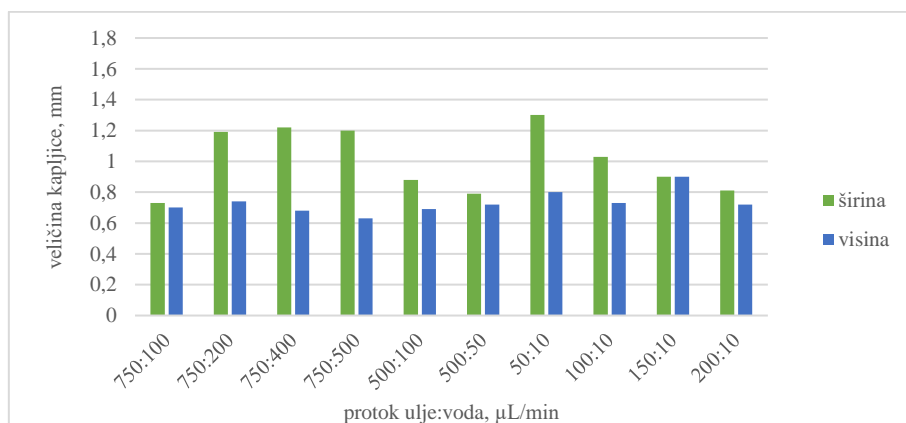
Iz grafova se može vidjeti kako se pri velikim protocima ulja i vode, odnosno manjim omjerima protoka, formiraju velike kapi, valjkastog oblika. Na grafovima je uočeno kako se pri najmanjim korištenim protocima ulje:voda = 50:10 – niski tlak u sustavu, također formiraju velike kapi, valjkastog oblika, osim u križić spoju generatora kapljica. S povećanjem omjera protoka kapljice se smanjuju i formiraju oblik sfere.



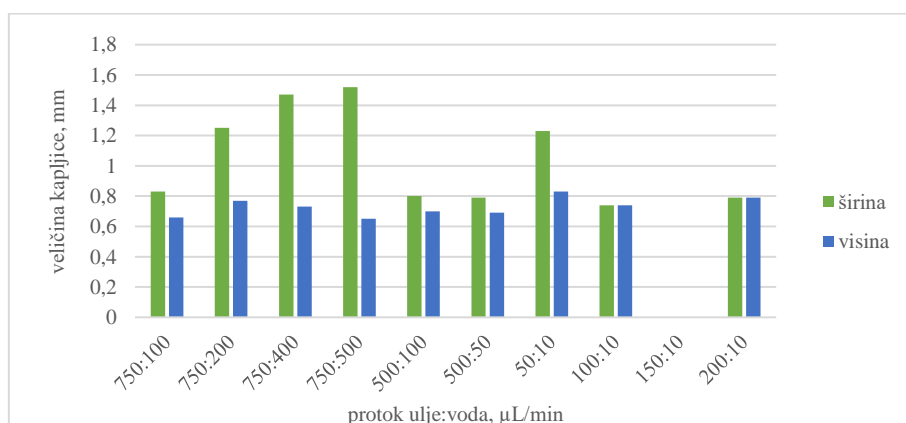
**Slika 63.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u neobrađenom križić spoju generatora kapljica pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 64.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u neobrađenom T spoju generatora kapljica pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 65.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u neobrađenom Y 90° spoju generatora kapljica pri različitim protocima ulja i vode

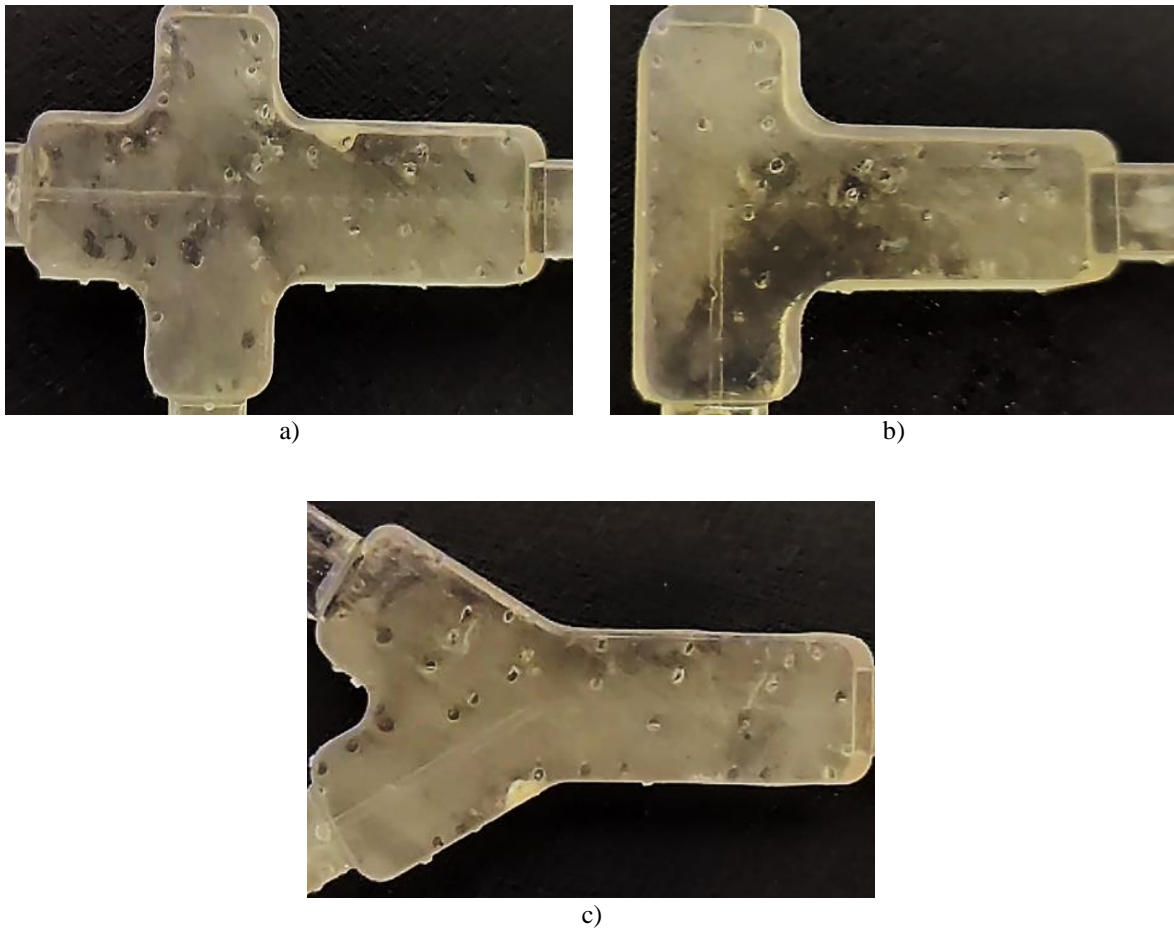


**Slika 66.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u neobrađenom Y 60° spoju generatora kapljica pri različitim protocima ulja i vode

#### 5.4.1.2. Uzorci generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min

Na slici 67. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za tri različita oblika generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min, pri protoku ulje:voda = 750:400 – visoki tlak u sustavu. Kao posljedica nedovoljno jasne snimke nije se mogla prikazati slika formiranja kapljica u izlaznom kanalu za spoj Y 90°.

U izlaznim kanalićima križić spoja i T spoja generatora formiraju se malene kapi sferičnog oblika, dok se u Y 60° spoju formiraju malo veće kapi, ali zadržavaju sferični oblik. Sve kapi se formiraju na spoju kanala ili izbijanjem u prednjem dijelu izlaznog kanala i uočava se oko 10 formiranih kapi unutar kanala.

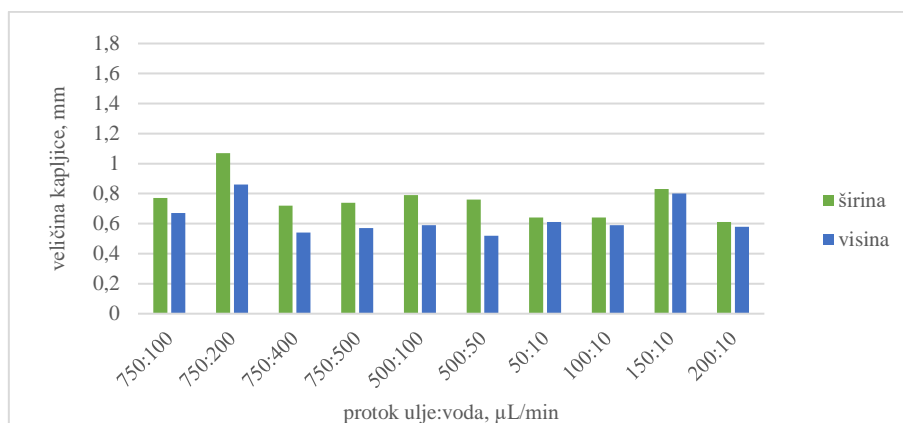


**Slika 67.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u tri različita oblika generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10min, pri protoku ulje:voda = 750:400  
a) Križić spoj; b) T spoj; c) Y 60° spoj

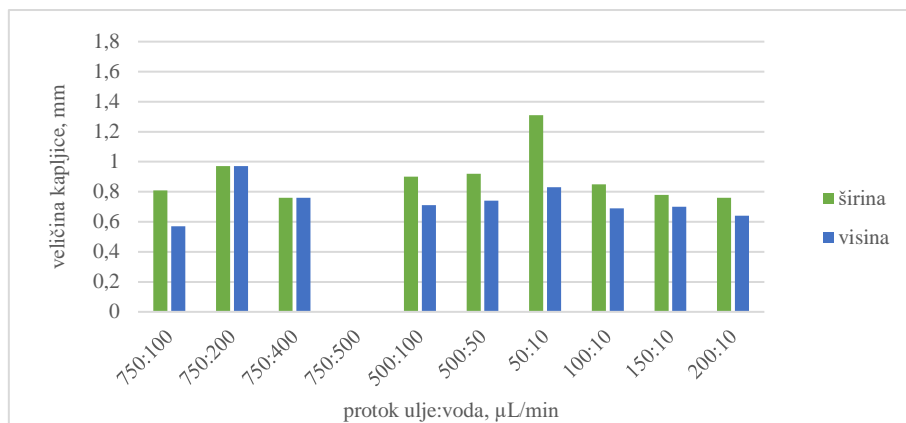


Na slikama 68. do 71. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica za sve oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min, ovisno o protocima ulja i vode.

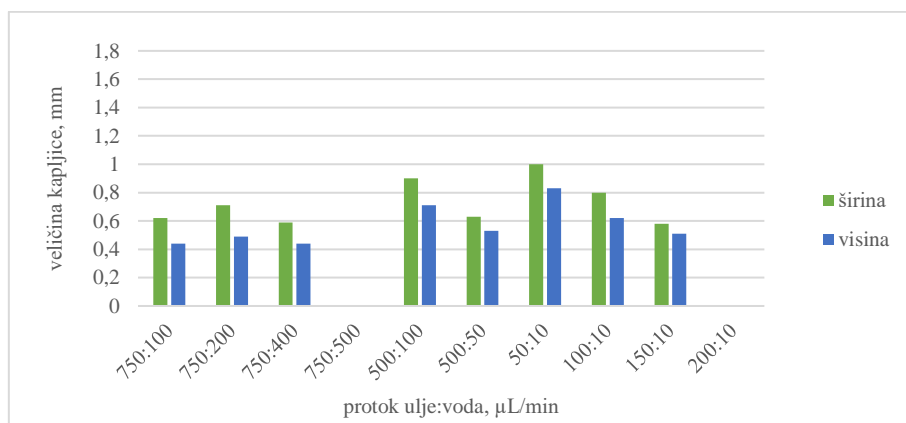
Iz prikazanih slika vidljivo je kako se formiraju manje kapljice sferičnog oblika u odnosu na neobrađene generatore kapljica gdje su nastajale veće kapljice različitih veličina i oblika ovisno protoku. Pri svim korištenim protocima uglavnom se formiraju ujednačene veličine i oblici kapljica uz manja odstupanja, a izuzetak se javlja kod T spoja generatora kapljica pri protoku ulje:voda = 50:10 gdje se formiraju velike kapi valjkastog oblika, te Y 60° spoja generatora gdje se formiraju malo veće kapi sferičnog oblika. Bez obzira na protok najujednačenija veličina kapi formira se u križić spoju generatora kapljica.



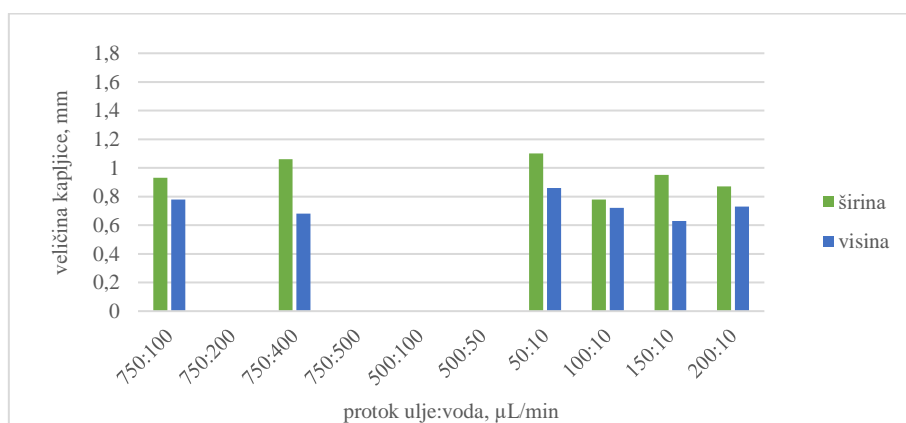
**Slika 68.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min, pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 69.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u T spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min, pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 70.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u Y 90° spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min, pri različitim protocima ulja i vode

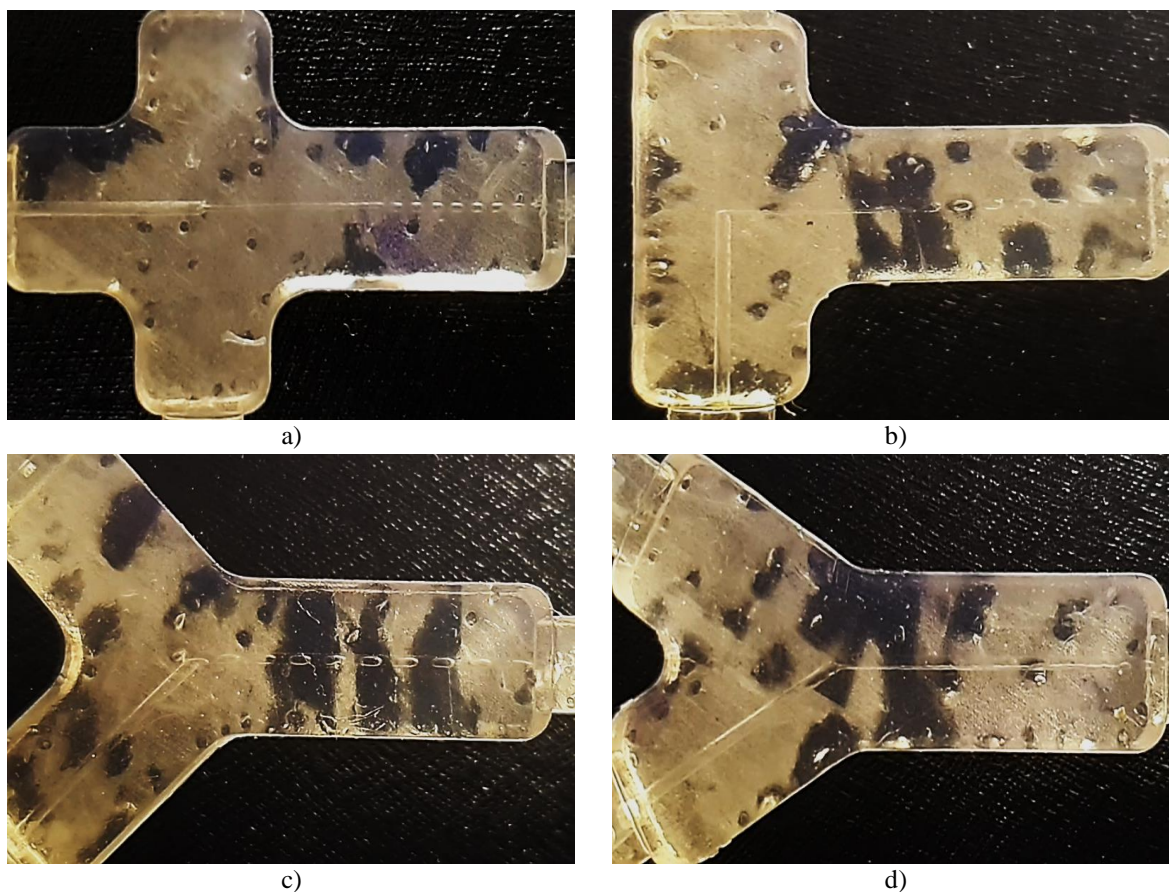


**Slika 71.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u Y 60° spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min, pri različitim protocima ulja i vode

#### 5.4.1.3. Uzorci generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata

Na slici 72. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za različite oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata, pri protoku ulje:voda = 750:500 – visoki tlak u sustavu.

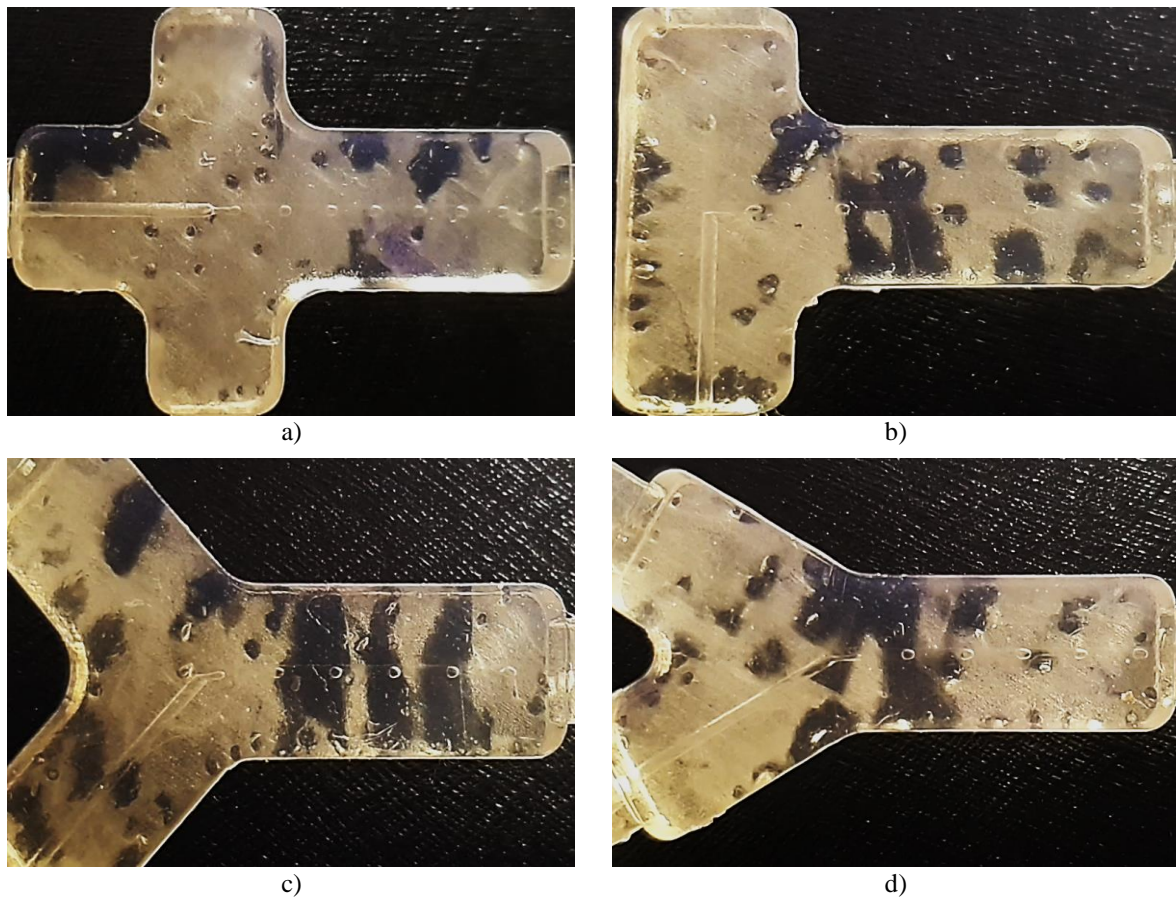
U svim oblicima generatora kapljica pri ovom protoku se formiraju kapi i sferičnog i valjkastog oblika, tj. niti jedan oblik nije konzistentan zbog nestabilnosti toka kapljevina. Vidljivo je da duži tretman utječe jače na površinska svojstva kanala pa se može uočiti kako se kapi formiraju izbijanjem duž cijelog izlaznog kanala što je razlika u odnosu na generatore obrađene istim sredstvom koje je djelovalo 10 min. Broj kapi je nestabilan, jer ne postoji točno određeno mjesto gdje se formiraju kapi.



**Slika 72.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u četiri različita oblika generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata, pri protoku ulje:voda = 750:500  
a) Križić spoj; b) T spoj; c) Y 90° spoj; d) Y 60° spoj

Na slici 73. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za različite oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata, pri protoku ulje:voda = 500:50 – niski tlak u sustavu.

Uočavaju se ujednačene veličine kapi sferičnog oblika koje se izbijanjem formiraju na spoju kanala. Najveći broj kapi formira se u križić spoju - oko 8 kapi, dok se u drugim spojevima taj broj smanjuje na oko 5 kapi.



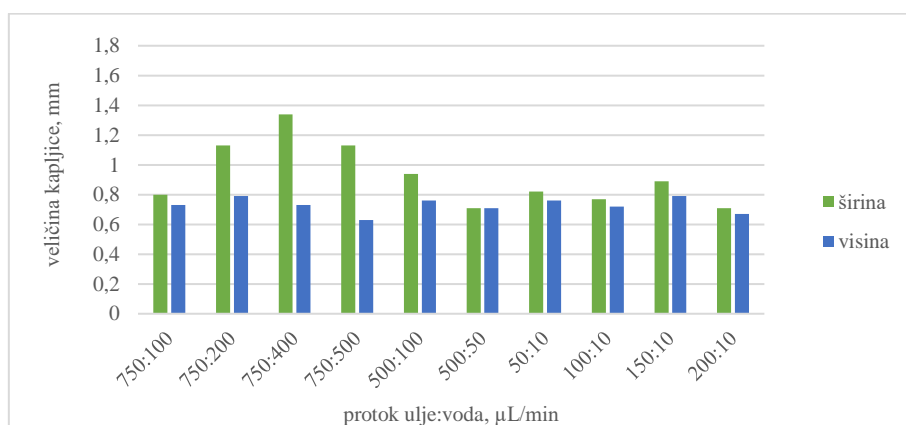
**Slika 73.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u četiri različita oblika generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata, pri protoku ulje:voda = 500:50

a) Križić spoj; b) T spoj; c) Y 90° spoj; d) Y 60° spoj

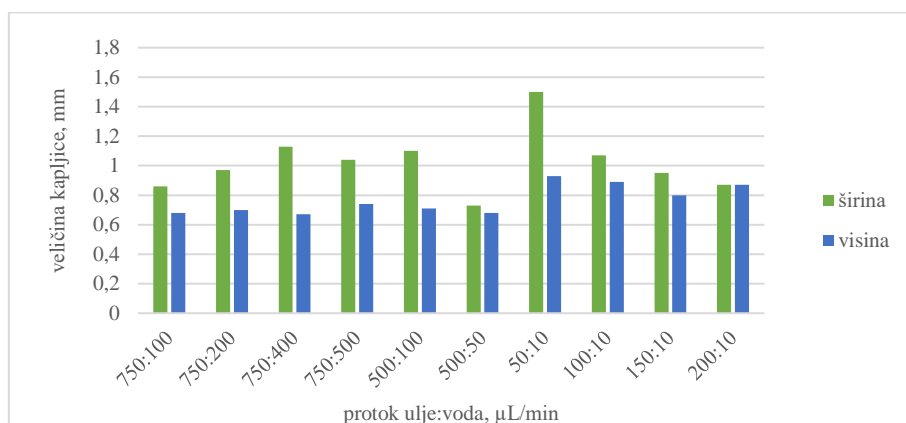
Na slikama 74. do 77. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica za sve oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata, ovisno o protocima ulja i vode.

Iz prikazanih slika uočeno je kako se formiraju veće kapi različitih oblika ovisno o protoku ulja i vode, što je razlika u odnosu na generatore kapljica obrađene istim sredstvom koje je djelovalo 10 min gdje su se formirale manje kapljice sferičnog oblika.

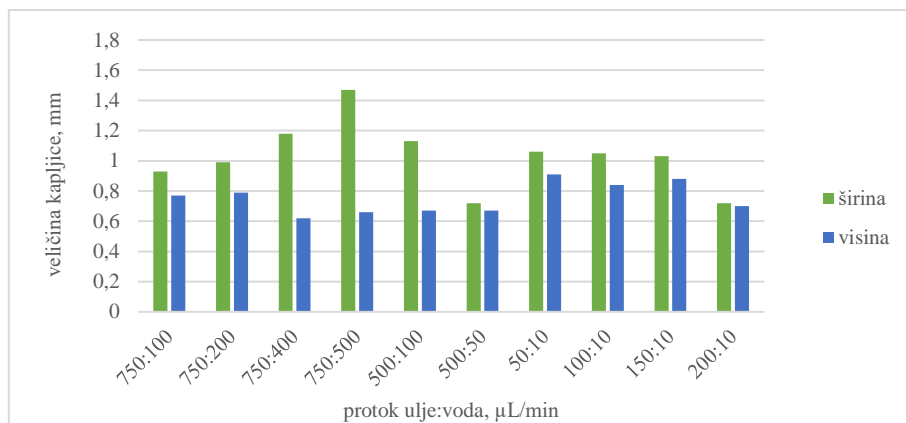
Pri manjim omjerima ulja i vode, odnosno većim protocima i tlakovima formiraju se kapi valjkastog oblika kao što je bio slučaj kod neobrađenih generatora kapljica. U T spoju generatora ponovno se uočava izuzetak kao što je bio slučaj kod obrade istim sredstvom koje je djelovalo 10 min, pri protoku ulje:voda = 50:10 – niski tlak u sustavu, formiraju se velike kapi valjkastog oblika. Najujednačenija veličina kapi formira se u Y 60° spoju generatora kapljica.



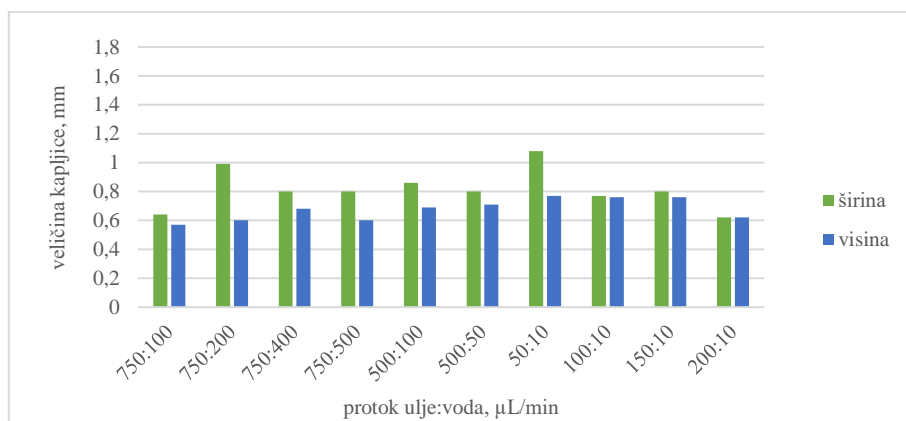
**Slika 74.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 75.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u T spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 76.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u Y 90° spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i vode

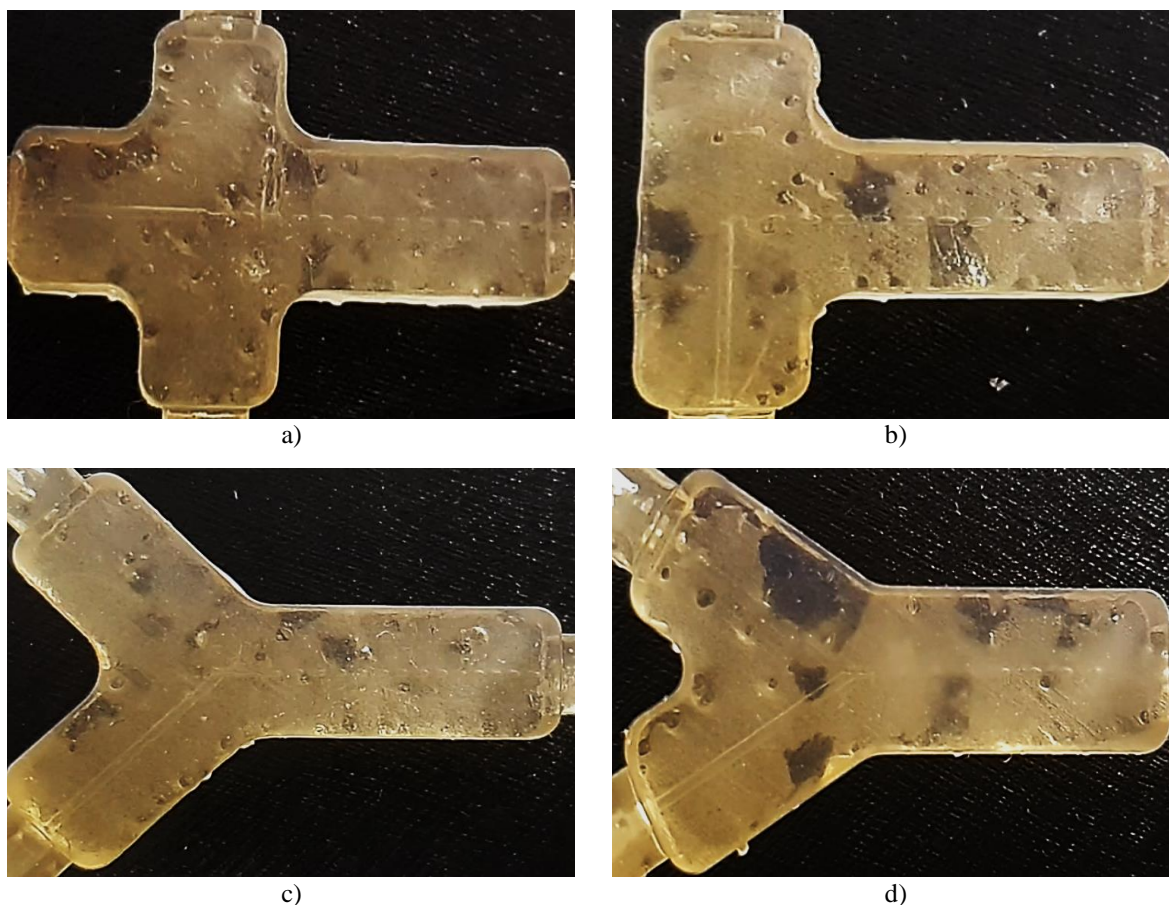


**Slika 77.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u Y 60° spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i vode

#### 5.4.1.4. Uzorci generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min

Na slici 78. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za različite oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min, pri protoku ulje:voda = 750:400 – visoki tlak u sustavu.

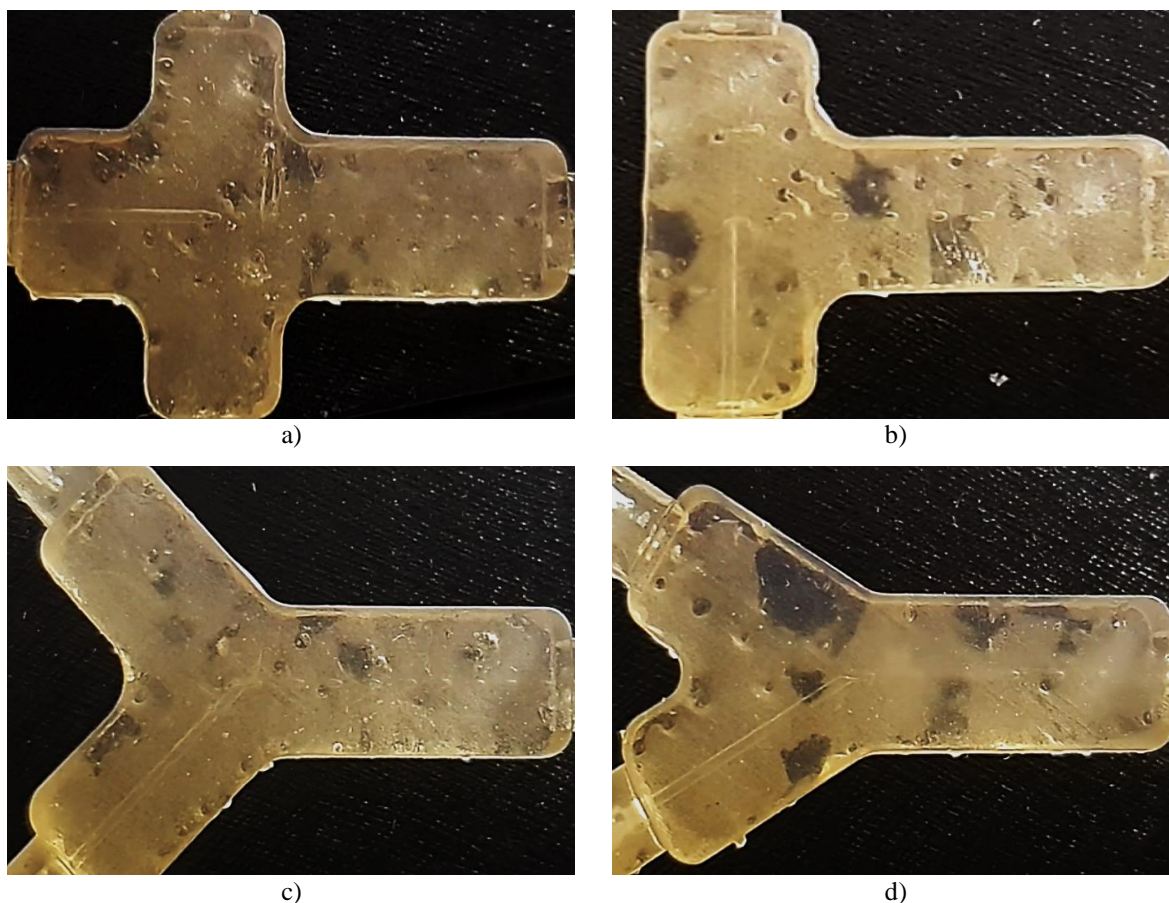
Uočeno je kako se u križić i T spojevima formiraju veće kapi valjkastog oblika, dok se u Y – spojevima formiraju manje kapi sferičnog oblika. Sve kapi se formiraju izbacivanjem na spoju kanala te se uočava velik broj formiranih kapi u izlaznom kanalu, oko 10 kapi. Usporedbom korištenih sredstava pri istom vremenskom djelovanju od 10 min uočava se kako se manje kapljice za sredstvo Bama All Protector formiraju u križić i T spoju generatora kapljica, dok se za sredstvo Erdal Protect manje kapljice formiraju u Y spojevima pri istom protoku ulja i vode od 750:400.



**Slika 78.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u četiri različita oblika generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min, pri protoku ulje:voda = 750:400  
 a) Križić spoj; b) T spoj; c) Y 90° spoj; d) Y 60° spoj

Na slici 79. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za različite oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min, pri protoku ulje:voda = 500:100.

Pri ovom protoku ulja i vode formiraju se malene kapi sferičnog oblika u svim oblicima generatora kapljica i to izbacivanjem i kapanjem na spoju dva kanala. Najveće kapljice se formiraju u T spoju generatora kapljica, dok se sitne kapljice formiraju u križić spoju generatora kapljica. Broj kapi varira od oblika generatora pri čemu se u križić spoju formira najveći broj kapi, oko 11 kapi, a u Y 60° spoju najmanji broj kapi, oko 7 kapi.



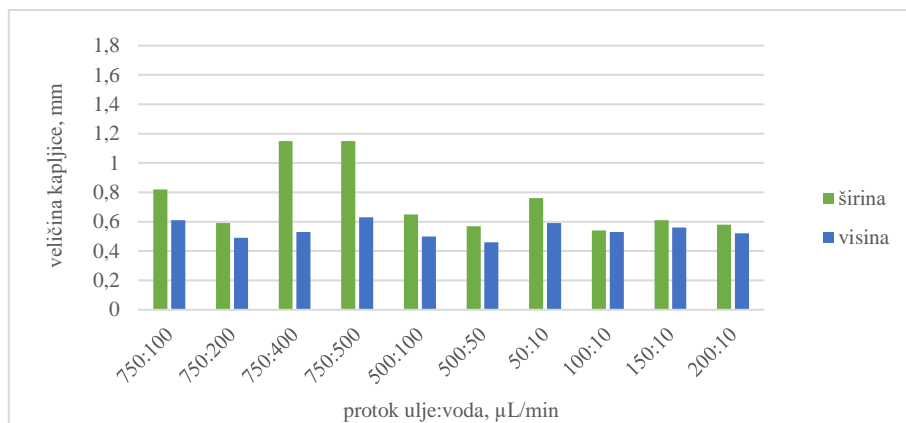
**Slika 79.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u četiri različita oblika generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min, pri protoku ulje:voda = 500:100  
 a) Križić spoj; b) T spoj; c) Y 90° spoj; d) Y 60° spoj

Na slikama 80. do 83. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica za sve oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min, ovisno o protocima ulja i vode.

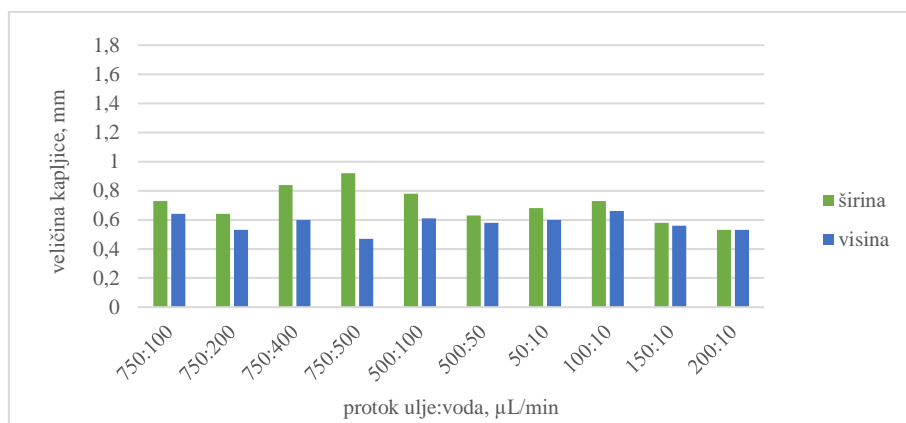
Iz grafova se uočava kako se u križić i T spoju pri velikim protocima ulja i vode formiraju kapi valjkastog oblika, a pri ostalim protocima kapi sferičnog oblika. U Y spojevima formiraju se isključivo kapi sferičnog oblika.

Usporedbom s generatorima kapljica koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector, koje je djelovalo isti vremenski period 10 min, kod generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect uočeno je formiranje manjih kapljica, osim u slučaju velikih protoka ulja i vode u križić spoju. Najujednačenija veličina kapljica formira se u Y 60° spoju generatora kapljica.

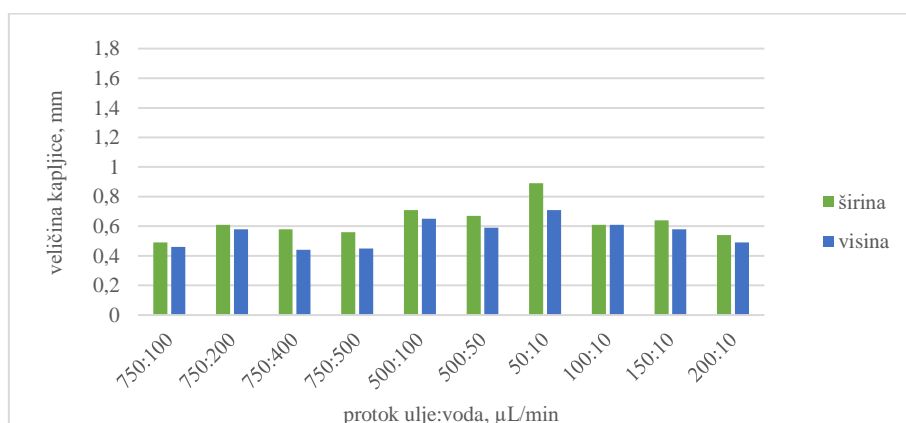




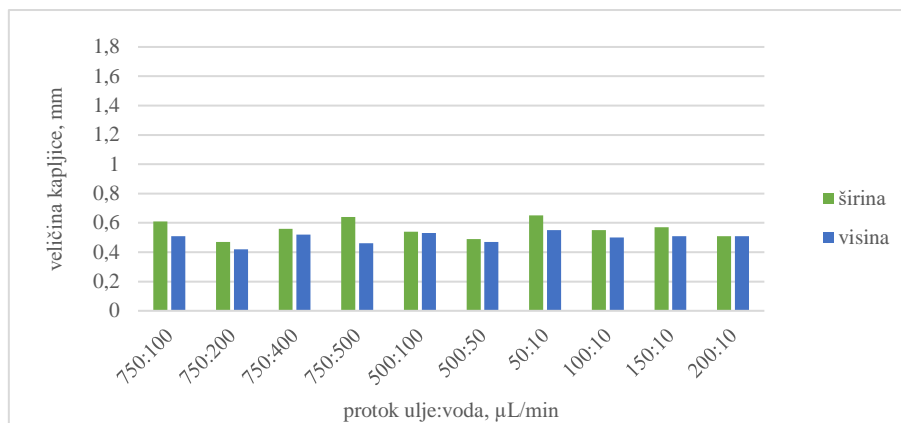
**Slika 80.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min, pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 81.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u T spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min, pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 82.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u Y 90° spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min, pri različitim protocima ulja i vode

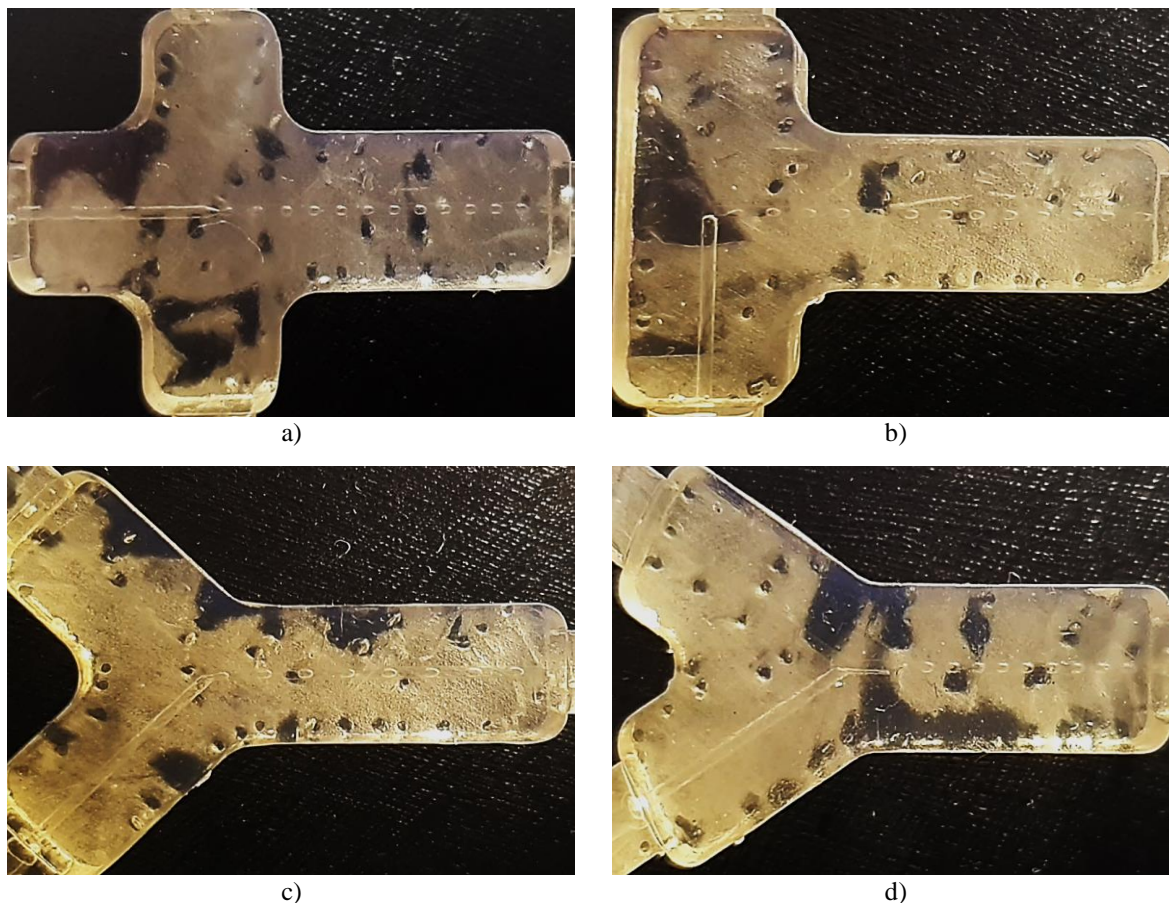


**Slika 83.** Prikaz prosječne širine i visine formiranih kapljica u Y 60° spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min, pri različitim protocima ulja i vode

#### 5.4.1.5. Uzorci generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata

Na slici 84. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za različite oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulje:voda = 750:200.

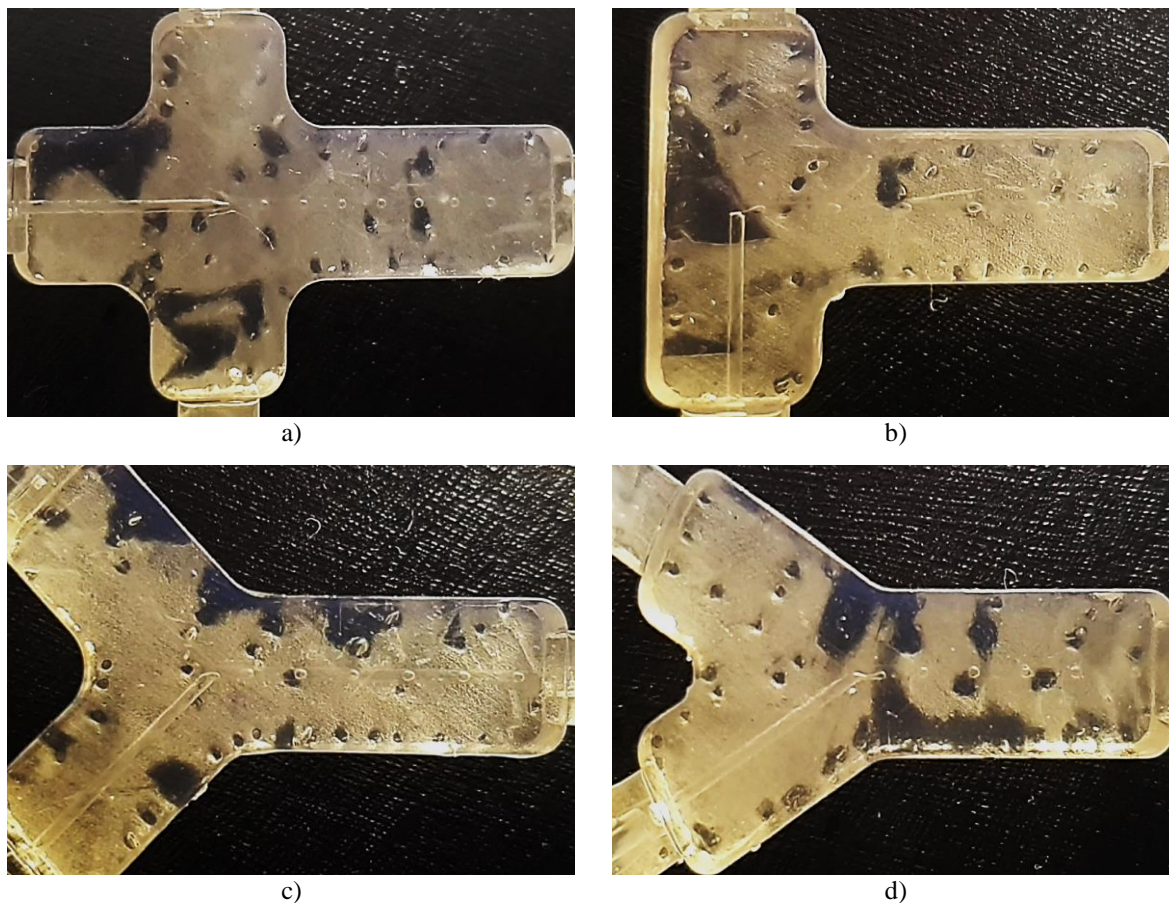
Iz slika se mogu uočiti kapi koje se formiraju izbacivanjem i kapanjem na spoju kanala ili u blizini spoja kanala. Kod Y 90° spoja se formiraju valjkaste kapi, dok se u ostalim oblicima spojeva formiraju kapi sferičnog oblika. S povećanjem protoka ulja i vode kapi sve više zauzimaju valjkasti oblik. U križić i T spoju nastaje podjednak broj kapi oko 10 kapi, dok se najmanji broj kapi formira u Y 90° spoju, oko 7 kapi u izlaznom kanalu.



**Slika 84.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u četiri različita oblika generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulje:voda = 750:200  
 a) Križić spoj; b) T spoj; c) Y 90° spoj; d) Y 60° spoj

Na slici 85. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za različite oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulje:voda = 500:50 – niski tlak u sustavu.

U svim oblicima generatora kapljica formirane kapi zauzimaju oblik sfere te se formiraju kapanjem ili malenim izbacivanjem na spoju dva kanala. Najveći broj kapi u izlaznom kanalu, oko 9 kapi, uočava se u križić spoju generatora kapljica, dok je u ostalim spojevima broj kapi u izlaznom kanalu približno jednak, oko 6 kapi.

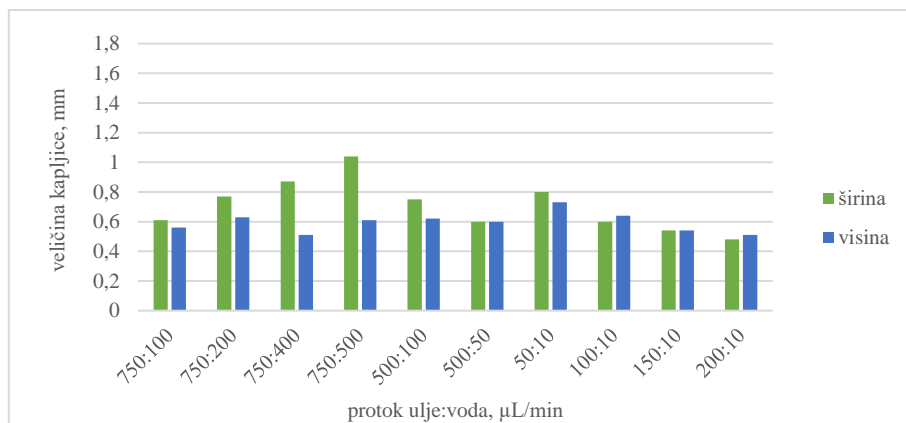


**Slika 85.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u četiri različita oblika generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulje:voda = 500:50  
 a) Križić spoj; b) T spoj; c) Y 90° spoj; d) Y 60° spoj

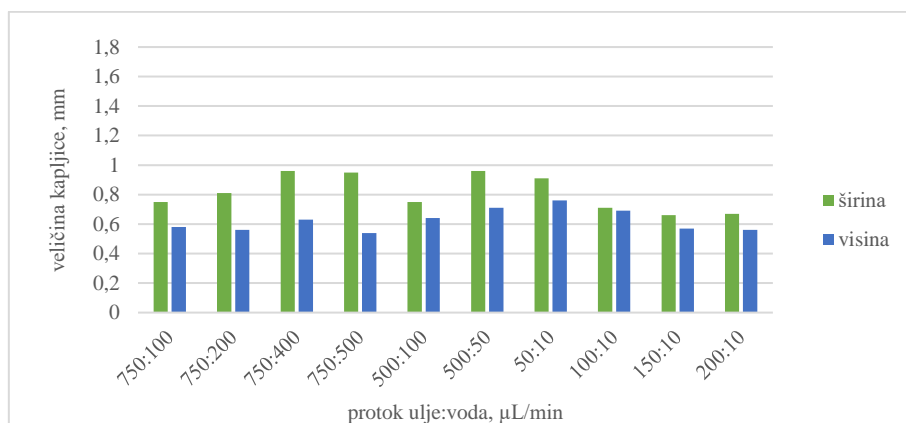
Na slikama 86. do 89. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica za sve oblike generatora kapljica koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, ovisno o protocima ulja i vode.

Iz grafova je moguće uočiti kako se formiraju kapi različitih oblika, od oblika valjka do oblika sfere ovisno o protocima ulja i vode. S većim protocima ulja i vode, kapi formiraju valjkaste oblike. Ali ponovno je uočen izuzetak u Y 90° spoju, gdje se pri najmanjem korištenom protoku ulje:voda = 50:10 formiraju kapljice valjkastog oblika. Pri ovom protoku ulja i vode uočava se najniži tlak unutar sustava. Najujednačenija veličina kapljica formira se u T spoju generatora kapljica.

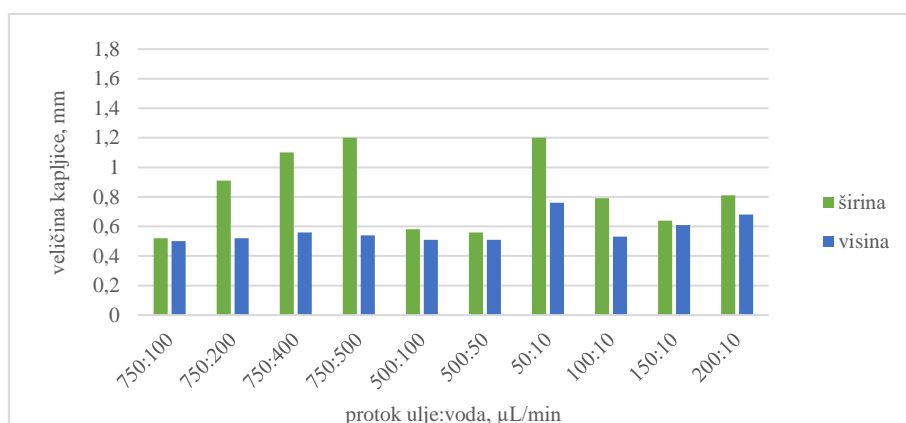
Usporedbom generatora kapljica obrađenih istim sredstvom koje je djelovalo 10 min, pri djelovanju 24 sata formiraju se veće kapljice, nejednolikog oblika.



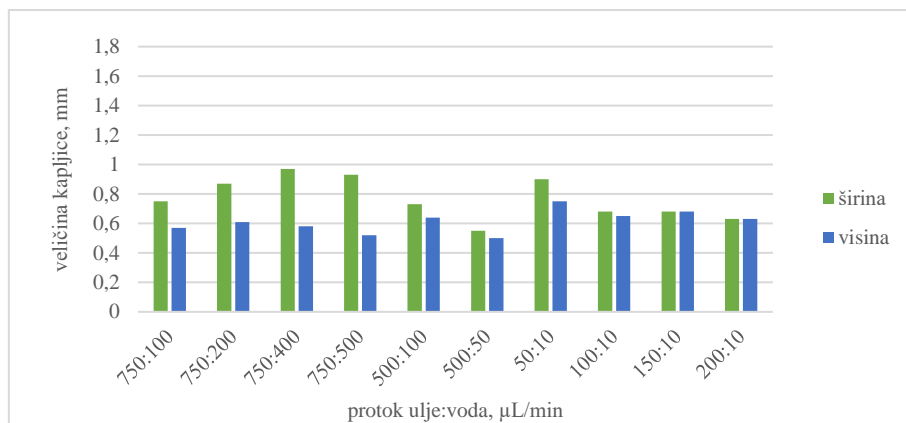
**Slika 86.** Prikaz širine i visine formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 87.** Prikaz širine i visine formiranih kapljica u T spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i vode



**Slika 88.** Prikaz širine i visine formiranih kapljica u Y 90° spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i vode



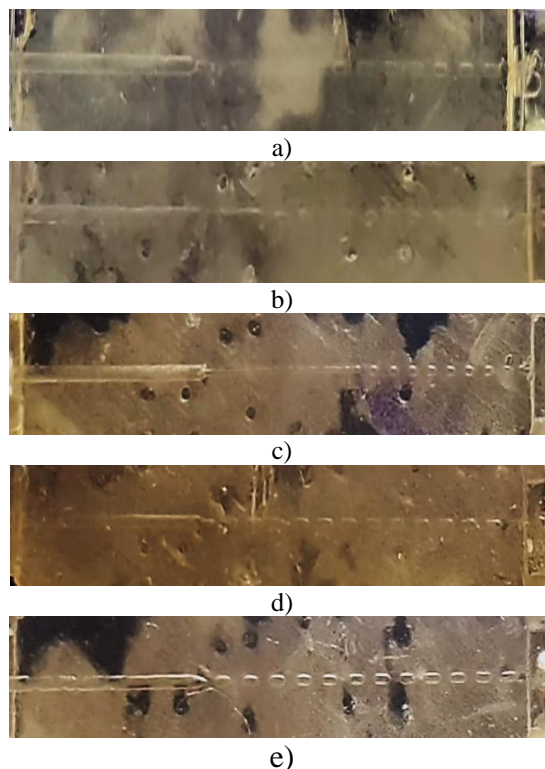
**Slika 89.** Prikaz širine i visine formiranih kapljica u Y 60° spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i vode

## 5.4.2. Utjecaj hidrofobnosti površine kanala na veličinu i oblik formiranih kapljica

### 5.4.2.1. Križić spoj generatora kapljica

Na slici 90. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za križić spoj generatora kapljica od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, pri protoku ulje:voda od 750:500 – visoki tlak u sustavu.

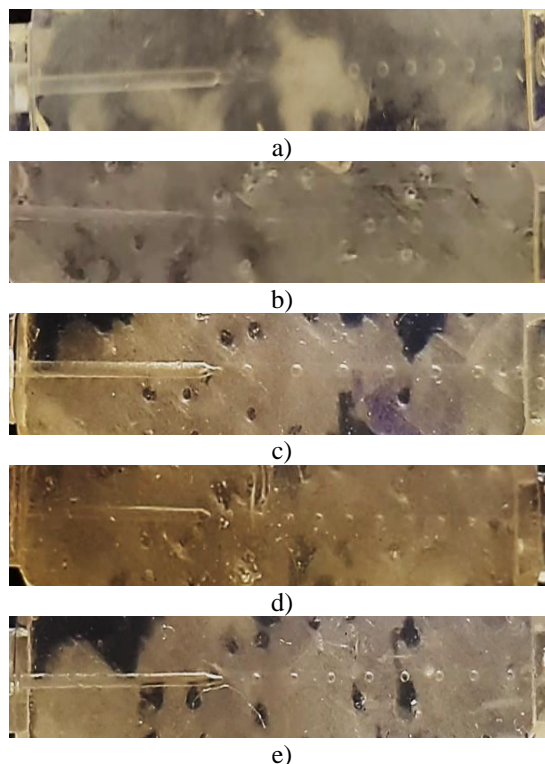
Kapi sferičnog oblika, pri ovom protoku ulja i vode formiraju se samo u generatoru kapljica koji je obrađen sredstvom Bama All Protect – djelovanje 10 min, dok se u ostalim generatorima formiraju kapi valjkastog oblika. Kod neobrađenog generatora kao i generatora koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector kapi se formiraju izbijanjem na srednjem dijelu i/ili izlazu iz kanala, dok se kod generatora koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect formiraju kapi kapanjem na prednjem dijelu izlaznog kanala. Broj formiranih kapi varira, jer nije točno utvrđeno mjesto formiranja u kanalu.



**Slika 90.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić – spoju generatora kapljica pri protoku ulje: voda = 750:500 za:  
 a) neobrađeni, referentni uzorak; b) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min; c) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata; d) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min; e) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata

Na slici 91. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za križić spoj generatora kapljica, od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, pri protoku ulje:voda od 500:50 – niži tlak u sustavu, velika razlika u udjelu kapljevina.

Uočava se formiranje kapi sferičnog oblika i u neobrađenom generatoru kao i u svim obrađenim generatorima kapljica, pri čemu se sve kapi formiraju kapanjem ili malenim izbijanjem na spoju kanala. Najveće kapi se formiraju u neobrađenom generatoru, a kod svih obrađenih generatora se uočava formiranje malenih kapi, posebno kod generatora koji su obrađeni Erdal Protect hidrofobizirajućim sredstvom. Broj kapi u izlaznom dijelu kanala ovisi o obradi generatora, te iznosi od 6 do 8 kapi.



**Slika 91.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica pri protoku ulje: voda = 500:50 za:

a) neobrađeni, referentni uzorak; b) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min; c) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata; d) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min; e) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata

Na slikama 63., 68., 74., 80. i 86. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica za križić spoj, od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, ovisno o protocima ulja i vode.

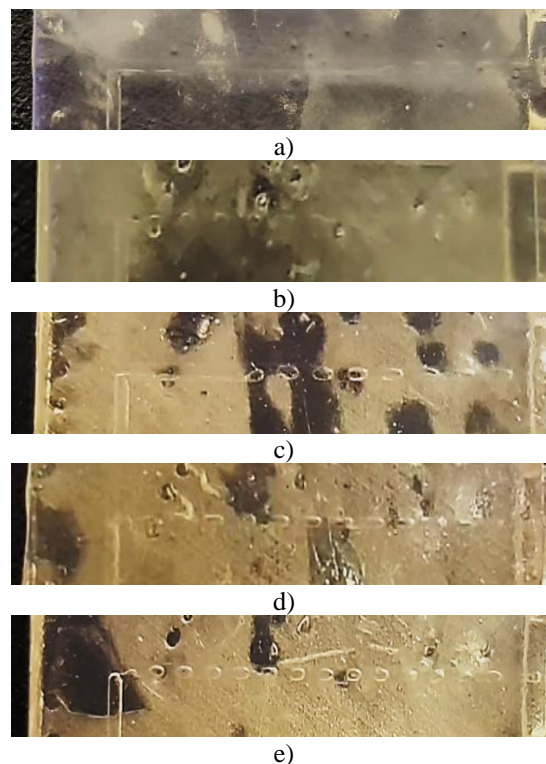
Iz grafova se uočava da korištena hidrofobizirajuća sredstva smanjuju veličinu formiranih kapi u generatorima u odnosu na neobrađeni generator kapljica. Pri većim protocima ulja i vode stvaraju se kapi valjkastog oblika kod svih obrada generatora, osim kod obrade sredstvom Bama All Protect – djelovanje 10 min, gdje se formiraju kapi sličnih veličina pri svim omjerima protoka ulja i vode. Najmanja veličina kapi se formira pri protoku ulja i vode od 500:50 gdje su niski tlakovi u sustavu.



#### 5.4.2.2. T spoj generatora kapljica

Na slici 92. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za T spoj generatora kapljica od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, pri protoku ulje:voda od 750:400 – visoki tlak u sustavu, slični udjeli faza.

Iz slika je vidljivo kako se u svim generatorima formiraju kapi valjkastog oblika pri protoku ulje:voda = 750:400, ali jasno je vidljiva razlika mjesta formiranja kapi. Kod neobrađenog generatora kapi se formiraju izbijanjem na izlaznom dijelu kanala, a kod generatora koji su obrađeni sredstvom Bama All Protect formiraju se kapi izbijanjem na prednjem dijelu izlaznog kanala. Formiranje kapi u generatorima koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect odvija se kapanjem na spoju dva kanala. Broj kapi u izlaznom dijelu kanala ovisi o obradi generatora kao i mjestu formiranja kapljica, tako da se ne može sa sigurnošću odrediti, osim u generatorima koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect gdje je broj oko 13 kapi u izlaznom kanalu.

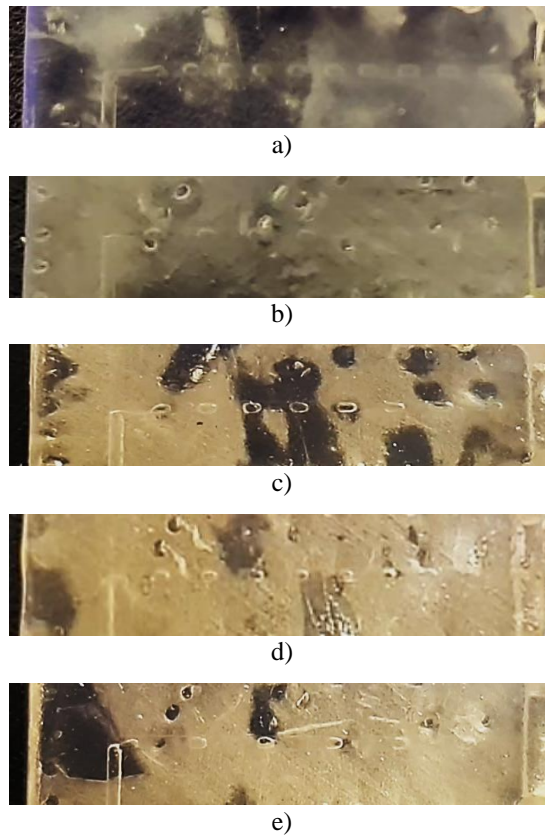


**Slika 92.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u T spoju generatora kapljica pri protoku ulje: voda = 750:400 za:

- a) neobrađeni, referentni uzorak; b) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min; c) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata; d) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min; e) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata

Na slici 93. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za T spoj generatora kapljica od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, pri protoku ulje:voda od 500:100.

U neobrađenom generatoru i generatorima koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector pri ovom protoku ulja i vode formiraju se kapi valjkastog oblika, dok se u generatorima koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect formiraju kapi sferičnog oblika. Sve kapi u generatorima se formiraju izbijanjem na spoju kanala, a broj kapi u izlaznom kanalu ovisi o pojedinoj obradi generatora i iznosi od 6 do 9 kapi.



**Slika 93.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u T spoju generatora kapljica pri protoku ulje:voda = 500:100 za:

- a) neobrađeni, referentni uzorak; b) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min; c) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata; d) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min; e) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata

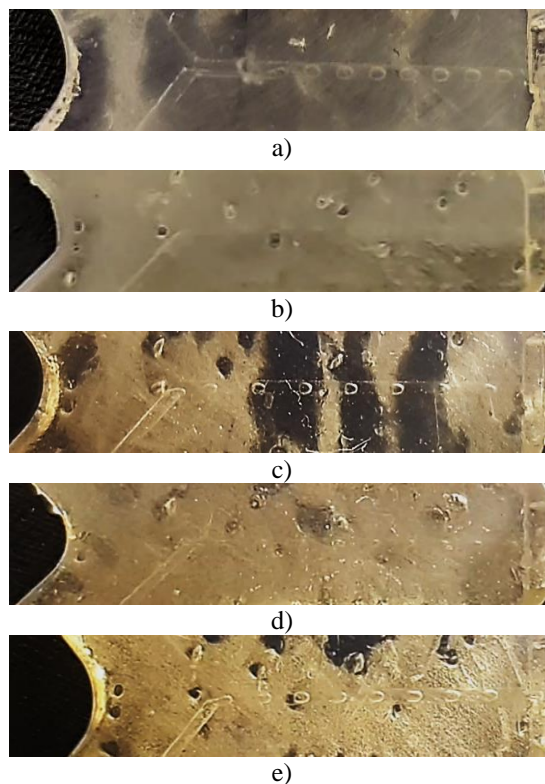
Na slikama 64., 69., 75., 81. i 87. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica za T spoj, od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, ovisno o protocima ulja i vode.

Iz prikazanih grafova uočava se da sredstvo Erdal Protect u odnosu na sredstvo Bama All Protector smanjuje veličinu formiranih kapi u T spoju generatora kapljica u odnosu na neobrađeni generator. Pri velikim protocima ulja i vode se formiraju kapi valjkastog oblika, pri čemu se kod neobrađenog generatora i generatora koji su obrađeni sredstvom Bama All Protector pri najmanjem korištenom protoku ulja i vode formiraju kapi valjkastog oblika. Pri tom protoku u sustavu su najniži tlakovi. Najmanje kapi u T spoju se formiraju u generatorima koji su obrađeni sredstvom Erdal Protect, a manje su u pravilu kod onog generatora koji je obrađen djelovanjem 10 min.

#### **5.4.2.3. Y 90° spoj generatora kapljica**

Na slici 94. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za Y 90° spoj generatora kapljica od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, pri protoku ulje:voda od 750:200.

U neobrađenom generatoru i generatoru koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata pri protoku ulje:voda = 750:200 formiraju se kapi valjkastog oblika, dok se u drugim generatorima formiraju kapi sferičnog oblika. U svim generatorima se formiraju kapi izbijanjem i kapanjem pri spoju dvaju kanala. Broj kapi u izlaznom kanalu varira ovisno o pojedinoj obradi i iznosi od 5 do 7 kapi.

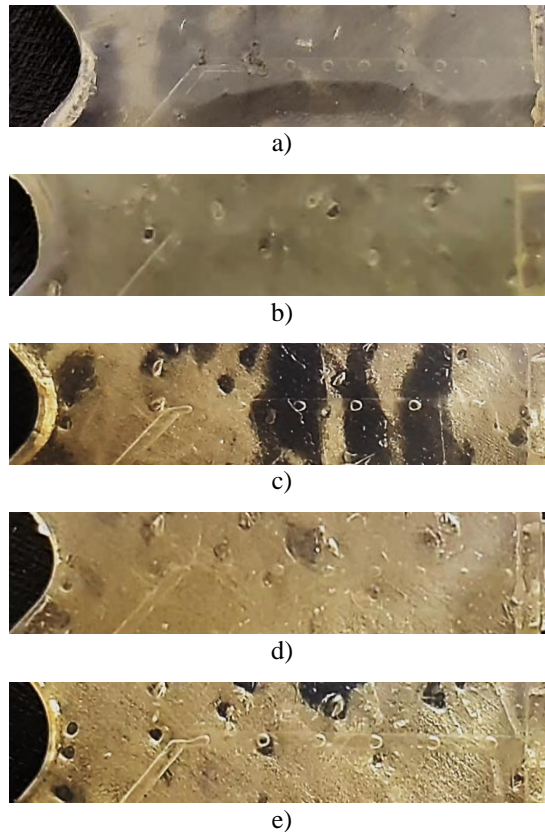


**Slika 94.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u Y 90° spoju generatora kapljica pri protoku ulje:voda = 750:200 za:

- a) neobrađeni, referentni uzorak; b) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min; c) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata; d) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min; e) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata

Na slici 95. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za Y 90° spoj generatora kapljica od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, pri protoku ulje:voda od 500:50 – niski tlak u sustavu, različiti udjeli faza.

Iz slike se uočava formiranje kapi sferičnog oblika u svim prikazanim generatorima kapljica. U neobrađenom generatoru kapi se formiraju izbijanjem u prednjem dijelu izlaznog kanala, a u svim ostalim generatorima obrađeni hidrofobizirajućim sredstvima formiraju se kapi kapanjem i izbijanjem pri spoju kanala. Broj kapi u izlaznom kanalu varira od pojedine obrade i iznosi od 5 do 8 kapi.



**Slika 95.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u Y 90° spoju generatora kapljica pri protoku ulje:voda = 500:50 za:

- a) neobrađeni, referentni uzorak; b) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min; c) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata; d) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min; e) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata

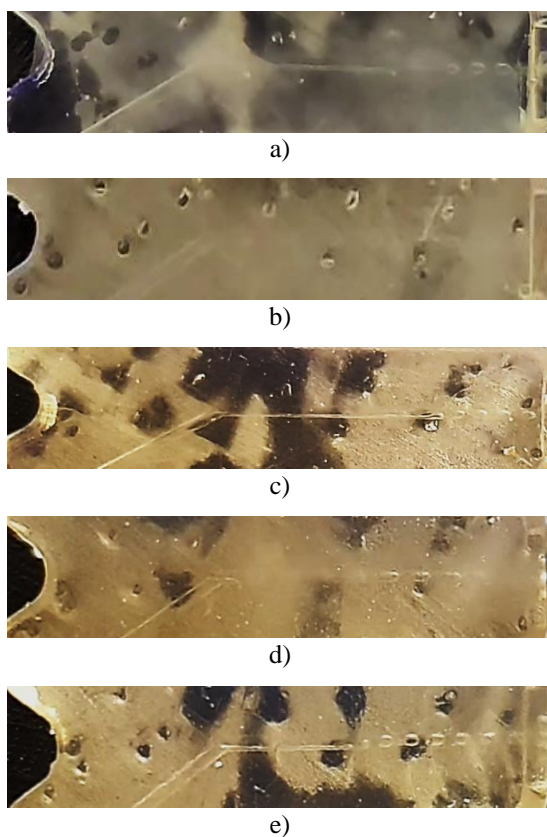
Na slikama 65., 70., 76., 82. i 88. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica za križić spoj, od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, ovisno o protocima ulja i vode.

Iz grafova je vidljivo da u neobrađenim generatorima i generatorima koji su obrađeni sredstvima, koja su djelovala 24 sata, pri velikim protocima ulja i vode formiraju se kapi valjkastog oblika. Djelovanje hidrofobizirajućih sredstava od 10 min više smanjuje veličinu kapi nego što je to slučaj kod djelovanja od 24 sata što se vidi na prikazanim grafovima. Pri najnižem protoku ulja i vode od 50:10, odnosno niskim tlakovima u sustavu, formiraju se različiti oblici kapi, ovisno o obradi generatora kapljica. Kapi valjkastog oblika uočavaju se kod neobrađenog generatora i generatora koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata. Kod svih ostalih generatora u izlaznom kanalu formiraju se kapi sferičnog oblika. Najujednačenija veličina kapi se formira u generatoru kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min.

#### 5.4.2.4. Y 60° spoj generatora kapljica

Na slici 96. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za Y 60° spoj generatora kapljica od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, pri protoku ulje:voda od 750:400 – visoki tlak u sustavu.

Iz prikazanih slika može se uočiti formiranje kapi izbijanjem u srednjem dijelu izlaznog kanala i prema samom izlazu kod neobrađenog generatora i generatora koji su obrađeni sredstvima koja su djelovala 24 sata. U generatorima koji su obrađeni sredstvima čije je djelovanje bilo 10 min formiraju se kapi izbijanjem u prednjem dijelu izlaznog kanala. Zbog svega ovoga pri ovom protoku nije moguće odrediti točan broj formiranih kapi u izlaznom kanalu jer nije određeno mjesto formiranja kapi zbog nestabilnosti tokova ulja i vode. Kod svih generatora se formiraju kapi valjkastog oblika pri ovom prikazanom protoku ulja i vode.

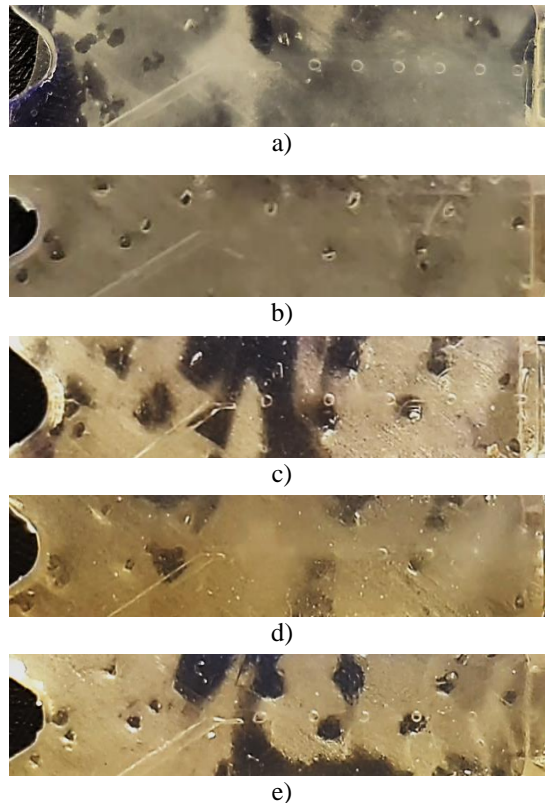


**Slika 96.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u Y 60° spoju generatora kapljica pri protoku ulje: voda = 750:400 za:

- a) neobrađeni, referentni uzorak; b) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min; c) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata; d) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min; e) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata

Na slici 97. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u izlaznom kanalu za Y 60° spoj generatora kapljica od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, pri protoku ulje:voda od 500:50 – niski tlak u sustavu, različiti sastavi faza.

Na prikazanim slikama se uočava formiranje kapi sferičnog oblika kapanjem i izbijanjem pri spoju kanala. Broj kapi u izlaznom kanalu ovisi o obradi i iznosi od 5 do 7 kapi.



**Slika 97.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u Y 60° spoju generatora kapljica pri protoku ulje: voda = 500:50 za:

- a) neobrađeni, referentni uzorak; b) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 10 min; c) uzorak obrađen sredstvom Bama All Protector – djelovanje 24 sata; d) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 10 min; e) uzorak obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata

Na slikama 66., 71., 77., 83. i 89. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica za Y 60° spoj, od kojih je jedan neobrađen dok su ostala četiri obrađena na različite načine, ovisno o protocima ulja i vode.

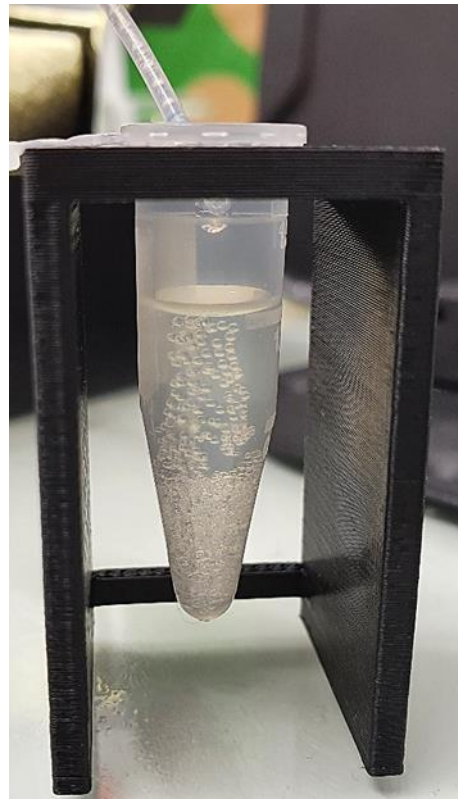
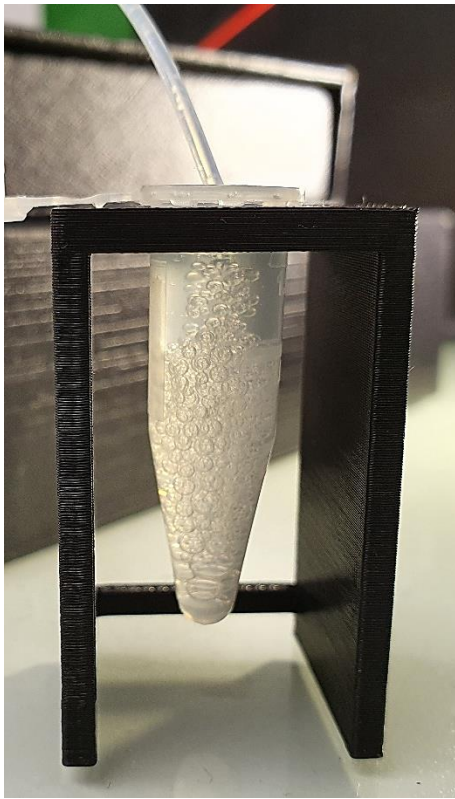
Iz grafa koji prikazuje podatke za neobrađeni generator kapljica vidljivo je formiranje velikih kapi, posebno pri velikim protocima ulja i vode gdje se formiraju kapi valjkastog oblika. Oba hidrofobizirajuća sredstva, koja su djelovala različiti vremenski period, smanjuju veličinu formiranih kapi, posebno sredstvo Erdal Protect – djelovanje 10 min gdje se uočava najujednačenija veličina kapi pri svim protocima ulja i vode. U svim prikazanim rezultatima ističe se formiranje većih kapi pri najmanjem protoku ulje:voda = 50:10 gdje se pojavljuju i najmanji tlakovi u sustavu.

#### **5.4.3. Prikupljanje formiranih kapljica**

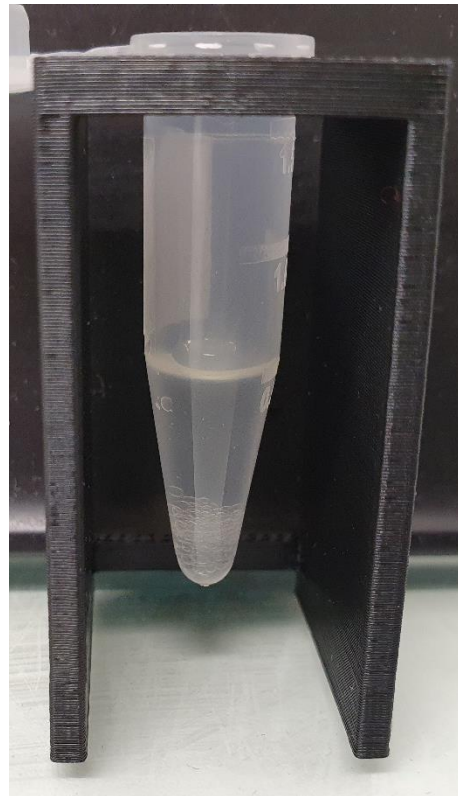
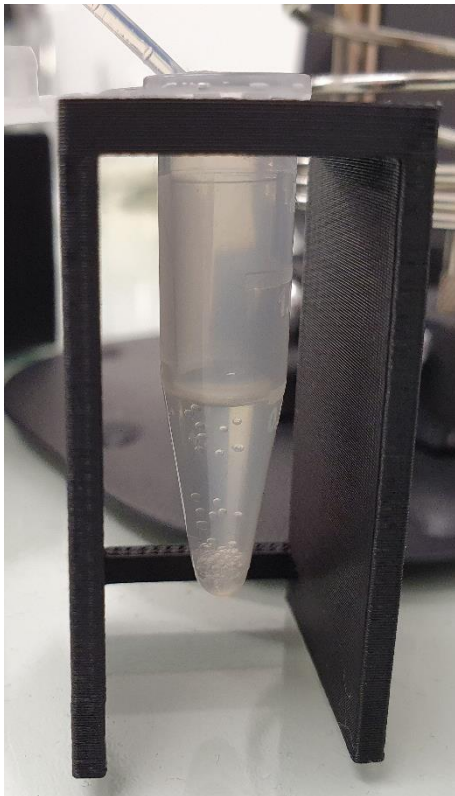
Kapi formirane u generatorima kapljica skupljale su se u Eppendorf epruvetama volumena 1,5 mL kako bi se odredila stabilnost nastale emulzije ulja i vode. Pri velikim protocima ulja i vode prikupljalo se od 1 mL do 1,5 mL emulzije (slika 98.), a pri manjim protocima oko 0,5 mL emulzije (slika 99.) zbog brže provedbe eksperimentalnog dijela. Tijekom ispitivanja uočeno je da su stabilnije emulzije one koje su nastale formiranjem kapi pri većim protocima ulja i vode, dok su se emulzije nastale formiranjem kapi pri manjim protocima brže razdvajale na dvije početne faze – ulje i vodu.

Upravo zbog nestabilnosti nastalih emulzija u drugom dijelu istraživanja ispitan je utjecaj pet različitih vrsta tenzida na stabilnost emulzija. Osim na stabilnost emulzija ispituje se i utjecaj na veličinu formiranih kapljica u izlaznom kanalu. Od svakog korištenog tenzida pripremljene su tri razrijeđene otopine, opisane u poglavlju 4.5. Korišten je križić spoj generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, jer je tijekom istraživanja uočeno da se u ovom generatoru formiraju najujednačenije kapljice. Ispitivanja otopina tenzida se provode pri protoku ulje:razrijeđena otopina od 750:200, 750:500 i 500:100.





**Slika 98.** Prikaz nastale emulzije u epruveti pri velikim protocima ulja i vode – disperzija je stabilna



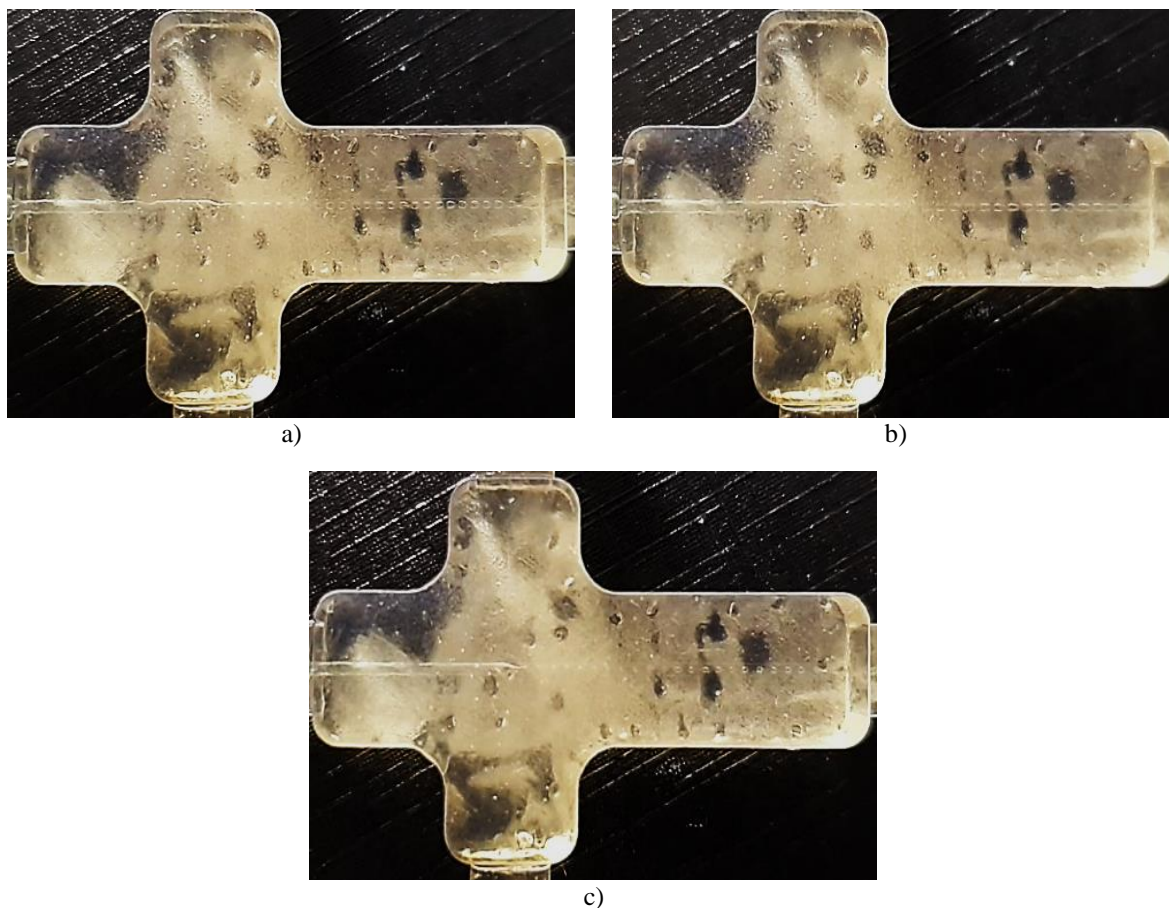
**Slika 99.** Prikaz nastale emulzije u epruveti pri malim protocima ulja i vode – prisutna je koalescencija, faze se razdvajaju

#### **5.4.4. Utjecaj tenzida na stabilnost emulzija**

##### **5.4.4.1. Texapon**

Na slici 100. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Texapon.

Iz slike je vidljivo da se pri protocima 750:200 i 500:100 formiraju kapi sferičnog oblika, dok se kapi u obliku valjka formiraju pri protoku 750:500 – visoki tlak u sustavu. Sve kapi se formiraju strujanjem pri spoju kanala te se uočava veliki broj formiranih kapi s malenim razmakom u izlaznom kanalu.

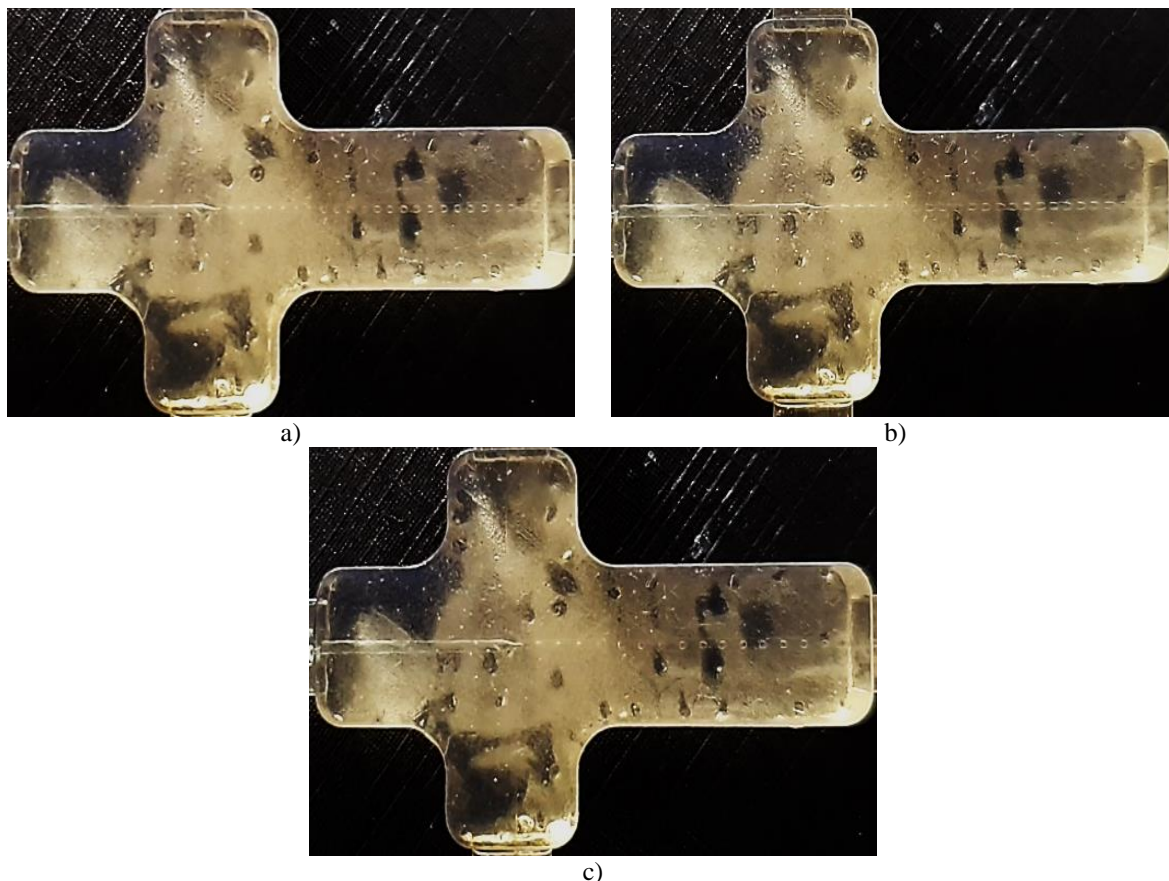


**Slika 100.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Texapon :

a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Na slici 101. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Texapon.

Iz slike je vidljivo da se pri protocima 750:200 i 500:100 formiraju kapi sferičnog oblika, dok se pri protoku 750:500 formiraju kapi oblika između sfere i valjka. Sve kapi se formiraju strujanjem pri spoju kanala te se uočava veliki broj formiranih kapi s malenim razmakom u izlaznom kanalu za protoke 750:200 i 750:500, a za protok 500:100 se formira velik broj kapi s većim razmakom.

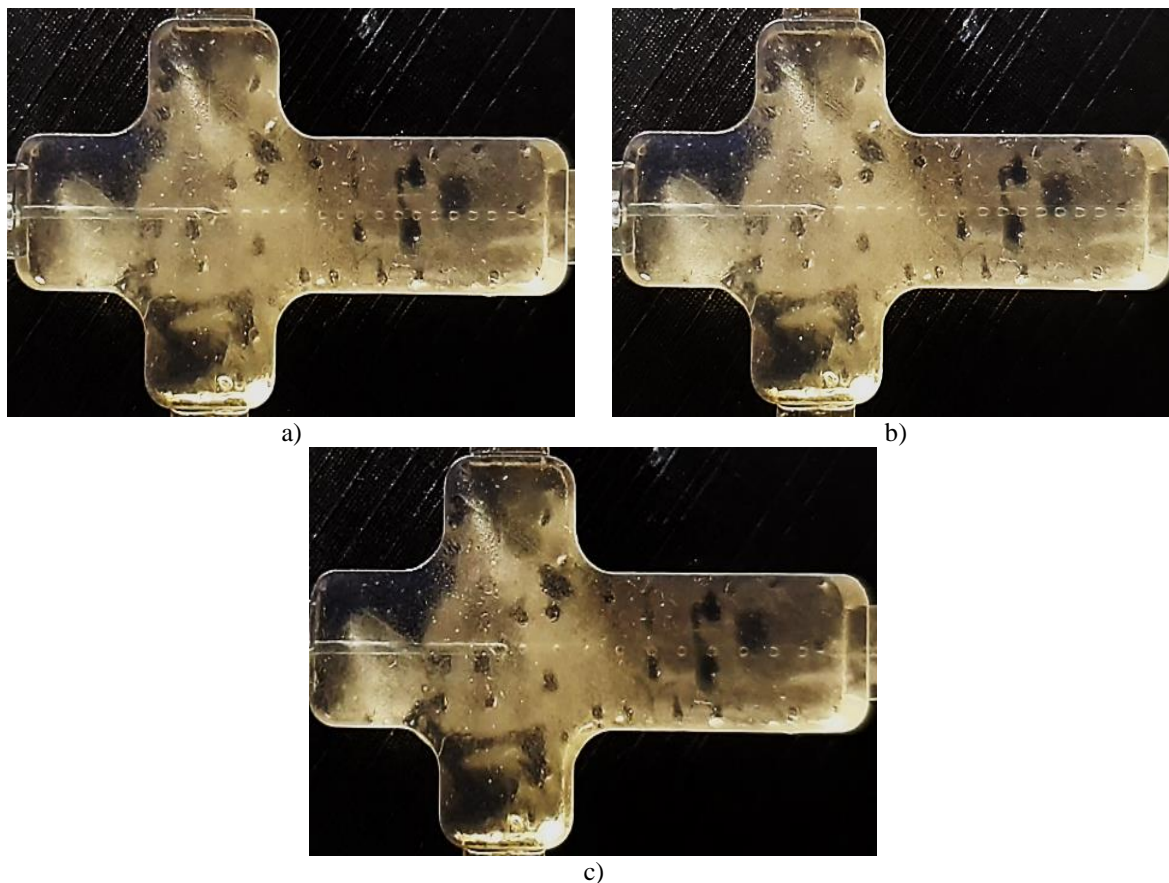


**Slika 101.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Texapon :

a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Na slici 102. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Texapon.

Iz slike je vidljivo da se pri protocima 750:200 i 500:100 formiraju kapi sferičnog oblika, dok se kapi u obliku valjka formiraju pri protoku 750:500. Sve kapi se formiraju strujanjem pri spoju kanala te se uočava veliki broj formiranih kapi s malo većim razmakom u izlaznom kanalu, nego je to slučaj kod manjih razrjeđenja otopina tenzida.

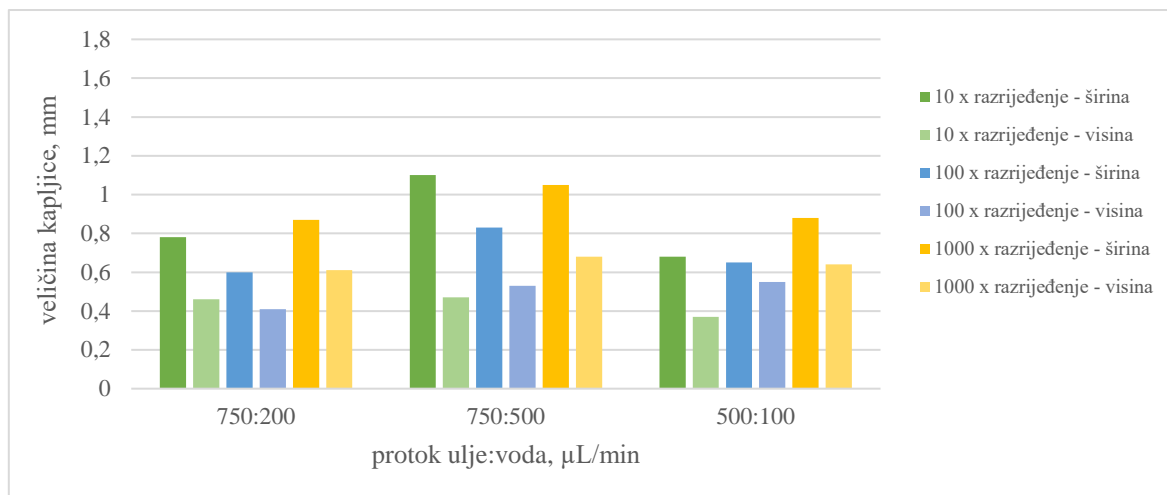


**Slika 102.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Texapon :

a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Na slici 103. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, ovisno o različitim protocima ulja i razrijeđenih otopina tenzida Texapon.

Iz grafičkog prikaza uočeno je kako se najmanje kapi formiraju pri ispitivanju s 100 puta razrijeđenom otopinom tenzida Texapon. Pri protocima od 750:500 se formiraju kapi pretežno valjkastog oblika, dok se pri ostalim protocima formiraju kapi sfernog oblika. S povećanjem razrijeđenja otopine tenzida ne dolazi do velike promjene unutar oblika i veličine nastalih kapi u izlaznom kanaliću.



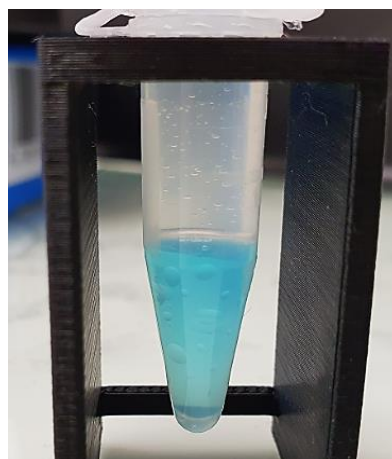
**Slika 103.** Prikaz prosječne širine i visine kapljica formiranih u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i razrijeđene otopine tenzida Texapon

Tri različite razrijeđene otopine tenzida Texapon ne pridonose povećanju stabilnosti nastale emulzije. Emulzija se nakon nekog vremena razdvaja na dvije početne faze – ulje i razrijeđenu otopinu tenzida u svim ispitivanjima. Na slikama 104. i 105. prikazano je razdvajanje faza i nestabilnost emulzija, kao primjeri za sve eksperimente s tenzidom Texapon. Usporedbom dviju emulzija nastalih različitim protocima ulja i razrijeđeni otopina tenzida, pri većim protocima, odnosno većim tlakovima u sastavu se stvaraju i veće kapi unutar Eppendorf epruvete.

Za sve korištene razrijeđene otopine tenzida Texapon dolazi do razdvajanja faza unutar 20 – 25 min, bez obzira na korišteni protok ulja i razrijeđene otopine. U križić spoju generatora koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, za iste korištene protoke ulja i vode, razdvajanje faze uočeno je unutar 30 – 40 min. Što upućuje na to da korišteni tenzid ne pridonosi stabilnosti nastalih emulzija. Iako se na slici 104.b uočavaju malene zaostale kapi to nije dovoljno da se emulzija okarakterizira kao stabilna.

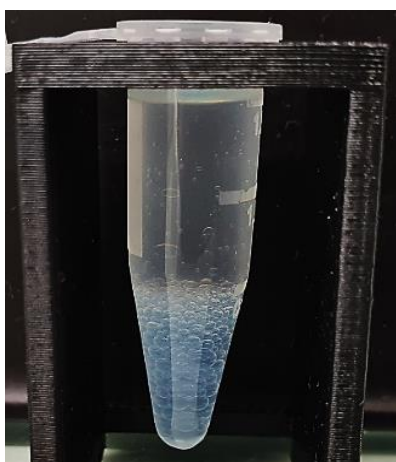


a)

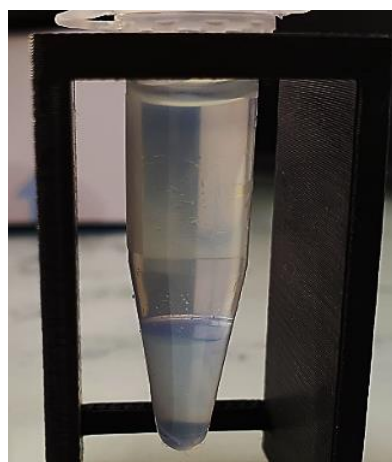


b)

**Slika 104.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 100 puta razrijeđena otopina tenzida Texapon od 750:500  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata



a)

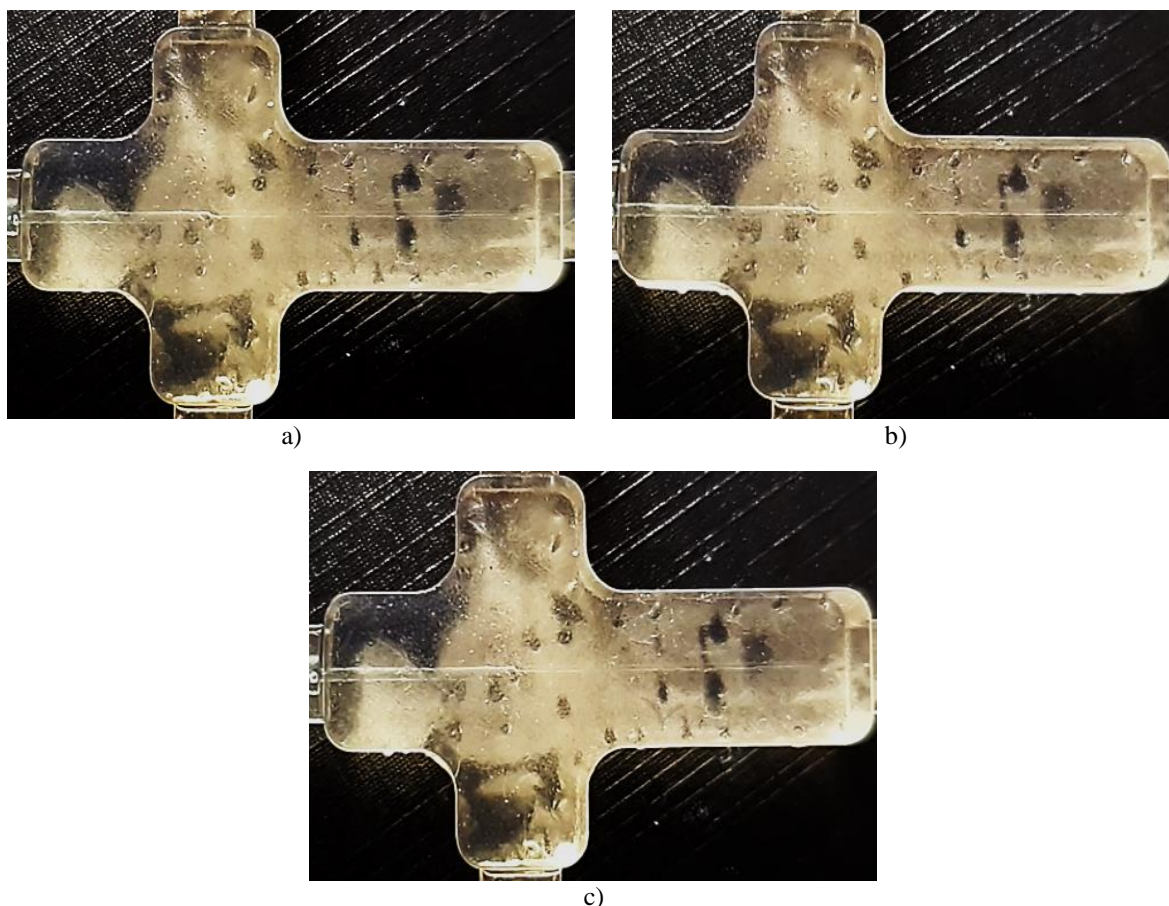


b)

**Slika 105.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 1000 puta razrijeđena otopina tenzida Texapon od 500:100  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata

#### 5.4.4.2. Nansa

Na slici 106. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Nansa. Na prikazanim slikama u izlaznom kanalu nisu uočene formirane kapi niti u jednom omjeru protoka ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Nansa. Cijelom dužinom izlaznog kanala uočeno je izbijanje.



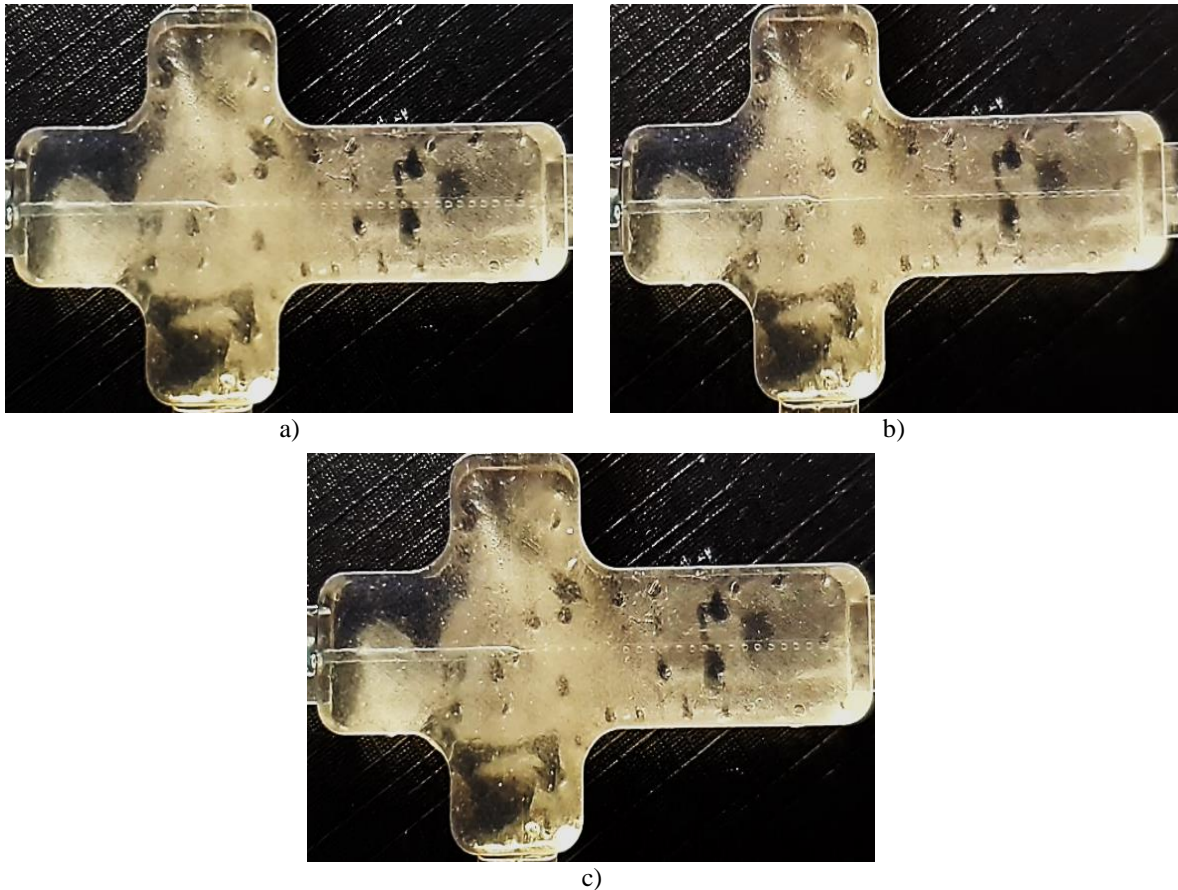
**Slika 106.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Nansa :

a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Na slici 107. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Nansa.

Na prikazanim slikama vidljivo je formiranje sitnih kapi sferičnog oblika strujanjem, pri protocima 750:200 i 500:100. Kapi se formiraju kapanjem na spoju kanala pri čemu se u izlaznom kanalu uočava veliki broj sitnih kapi. Pri protoku 750:500 formiraju se velike kapi valjkastog oblika, izbijanjem u srednjem dijelu i prema izlazu, ali je uočeno i izbijanje cijelom dužinom izlaznog kanala.



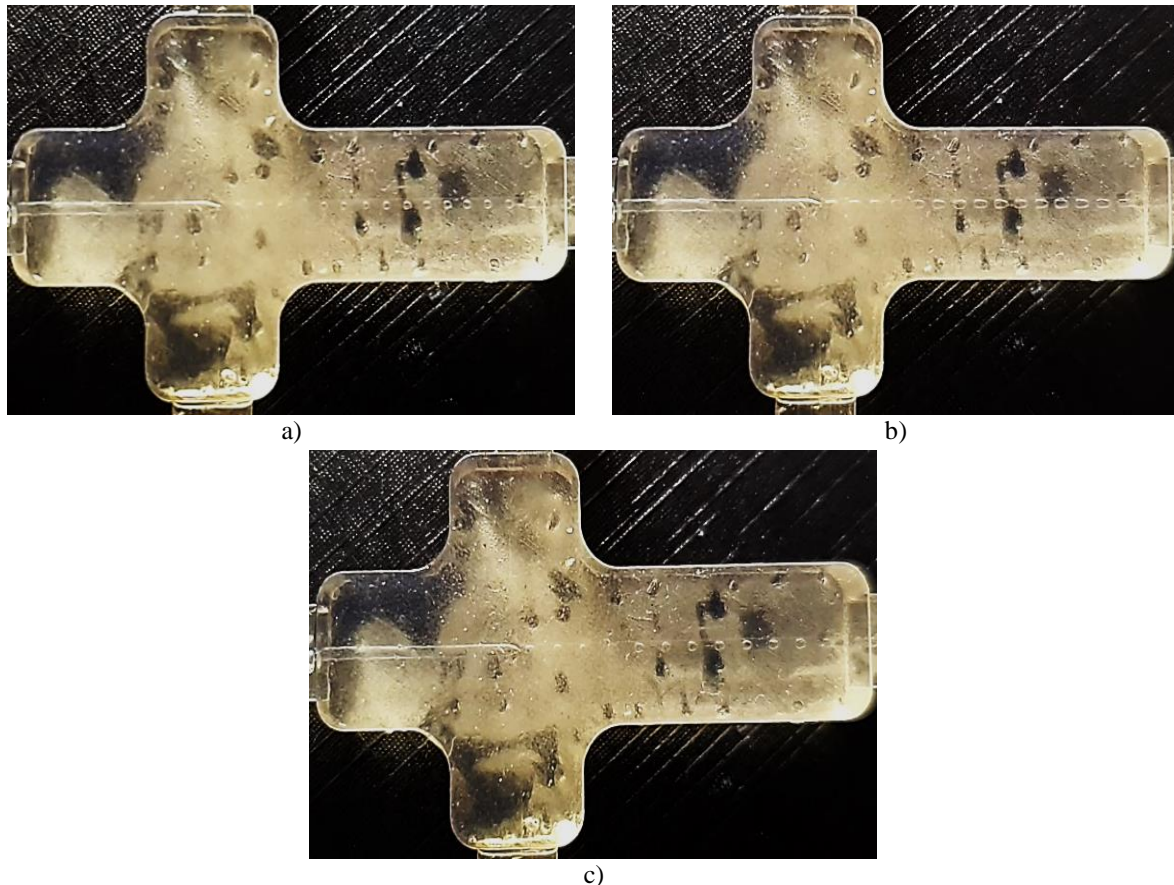


**Slika 107.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Nansa :

a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Na slici 108. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Nansa.

Pri protoku 750:500 formiraju se kapi valjkastog oblika, dok se pri protoku 750:200 i 500:100 formiraju kapi sfernog oblika. Sve kapi se formiraju strujanjem pri spoju kanala i u izlaznom kanalu se uočava veliki broj formiranih kapi.

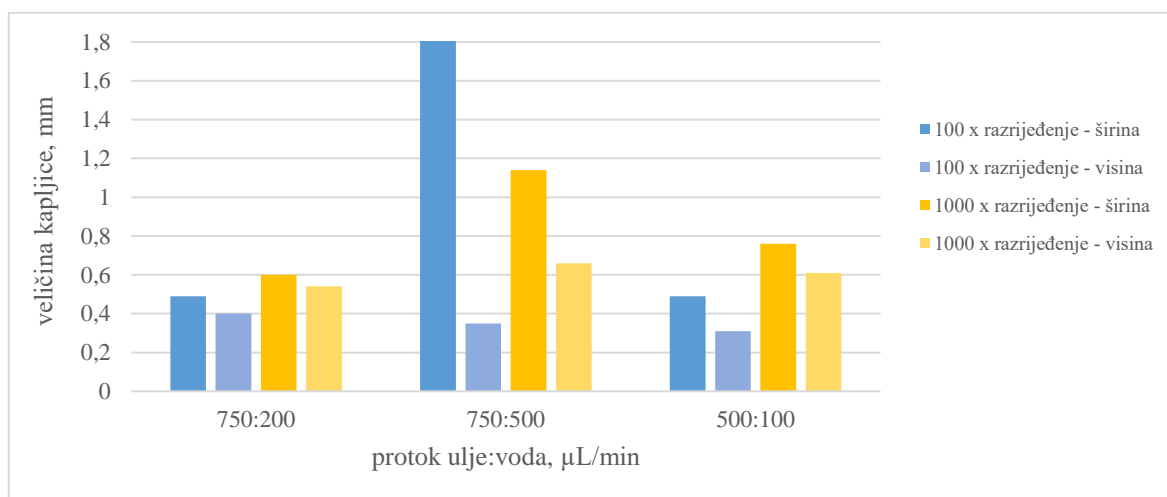


**Slika 108.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Nansa :  
 a) 750:200; b) 750:500; c) 500:100

Usporedbom slika 106. – 108. lakše se uočavaju veličina i oblik formiranih kapi u izlaznom kanalu sa povećanjem razrijeđenja otopine tenzida Nansa. Pri velikim protocima korištenih kapljevina, gdje se javljaju i viši tlakovi u sustavu, češće se formiraju kapi izbijanjem prema srednjem dijelu kanala ili cijelom dužinom što nije bio slučaj kod tenzida Texapon. Pri ostalim korištenim protocima sa povećanjem razrijeđenja otopine tenzida kapi se stvaraju strujanjem.

Na slici 109. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, ovisno o različitim protocima ulja i razrijeđenih otopina tenzida Nansa. Kod svih generatora kapljica u kojima se kapi stvaraju izbijanjem cijelom dužinom izlaznog kanalića, prosječna vrijednost širine i visine nisu prikazane jer nije bilo moguće uočiti kapi u izlaznom kanalu, prema tome im se nije mogla odrediti veličina.

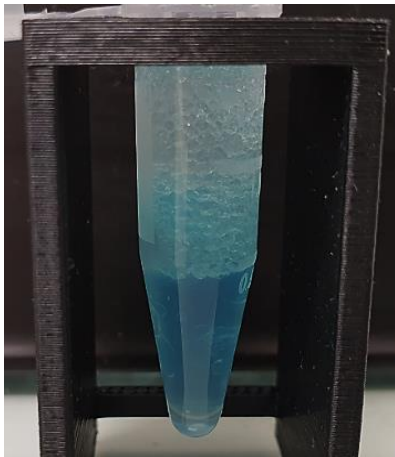
Iz grafičkog prikaza uočavaju se najveće kapi, valjkastog oblika pri protoku kapljevina 750:500 – viši tlakovi u sustavu, slični udjeli faza. Pri protocima 750:200 i 500:100 formiraju se malene kapi sfernog oblika. Usporedbom veličina kapi korištenjem tenzida Texapon i tenzida Nansa najveće odstupanje se uočava pri protoku ulja i 100 puta razrijeđenom otopinom tenzida Nansa od 750:500, gdje se uočava velika razlika u iznosu širine i visine formiranih kapi. Pri ostalim protocima za oba korištena tenzida nastaju slične veličine kao i oblici kapi.



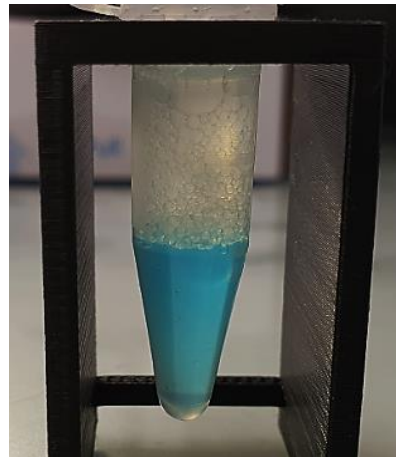
**Slika 109.** Prikaz prosječne širine i visine kapljica formiranih u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i razrijeđene otopine tenzida Nansa

Tijekom ispitivanja pri protoku ulja i 100 puta razrijeđena otopina tenzida Nansa od 750:500 uočeno je povećanje stabilnosti nastale emulzije. Nastala emulzija u vremenu nula i u vremenu od 24 sata ima isti izgled, što je prikazano na slici 110.

Druge dvije razrijeđene otopine tenzida Nansa ne pridonose povećanju stabilnosti emulzije, jer se nastala emulzija unutar 20 minuta razdvaja na dvije početne faze, što je prikazano slikom 111. Iako su na slici 111.b uočljive zaostale kapi to nije dovoljno da se emulzija okarakterizira kao stabilna.

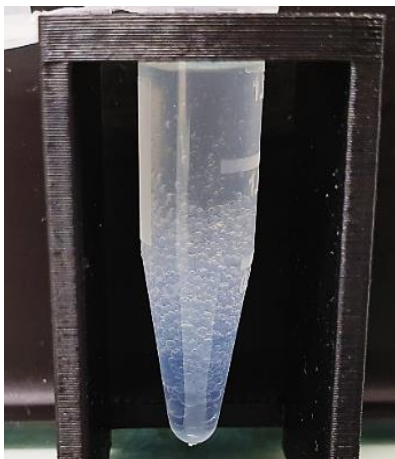


a)

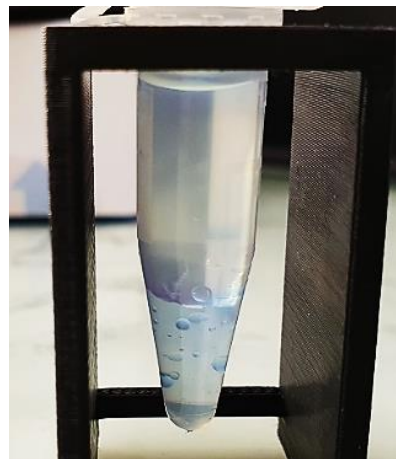


b)

**Slika 110.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 100 puta razrijeđena otopina tenzida Nansa od 750:500  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata



a)



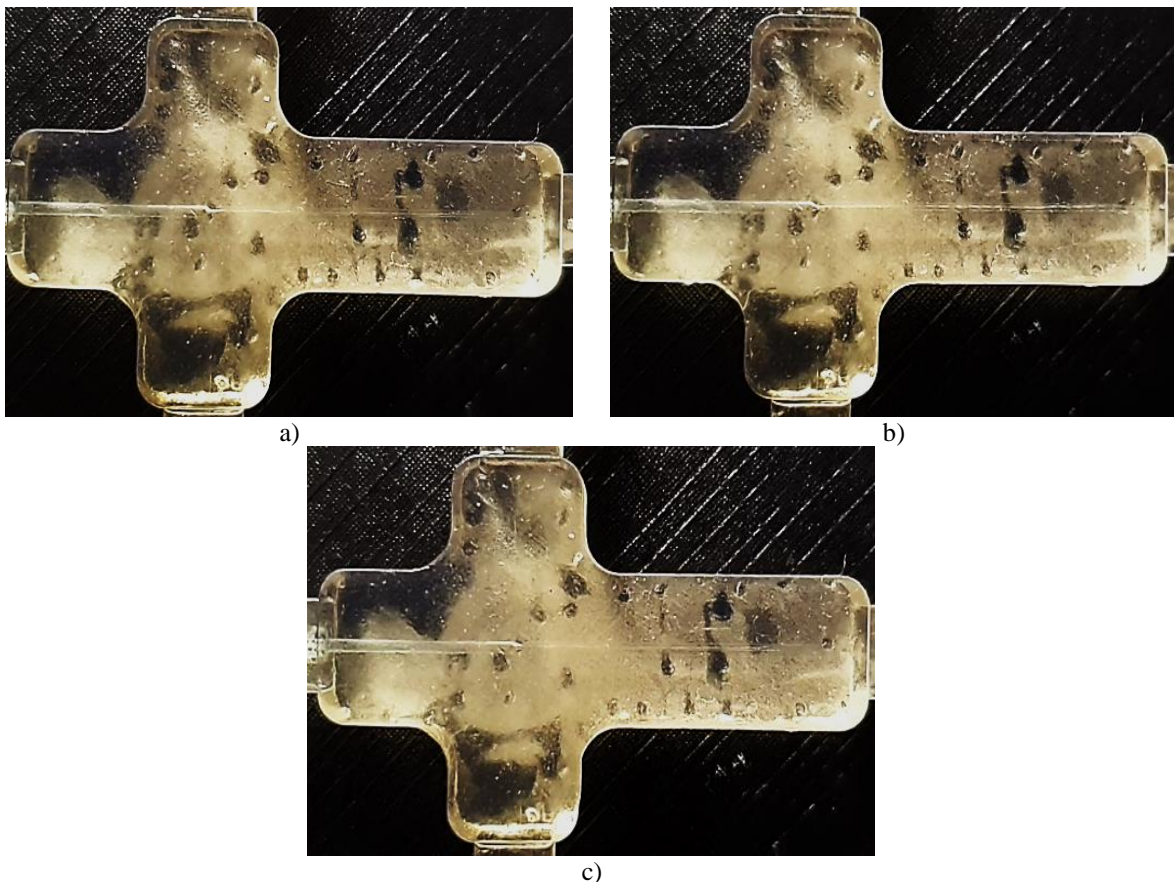
b)

**Slika 111.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 1000 puta razrijeđena otopina tenzida Nansa od 750:200  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata

#### 5.4.4.3. Mackam 50

Na slici 112. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Mackam 50.

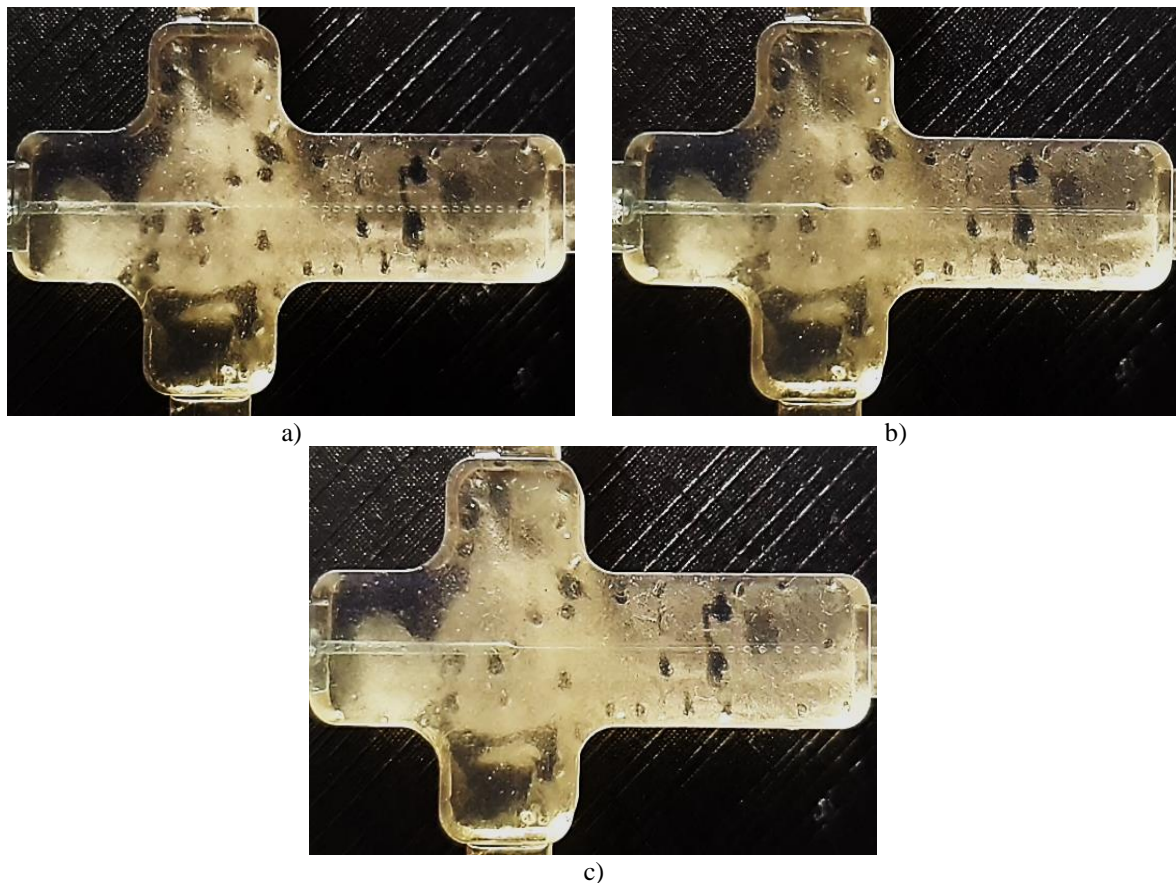
Na prikazanim slikama u izlaznom kanalu nisu uočene formirane kapi niti u jednom omjeru protoka ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Mackam 50. Cijelom dužinom izlaznog kanala uočeno je izbijanje. Ovaj način stvaranja kapi unutar izlaznog kanala uočen je i kod tenzida Nansa.



**Slika 112.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Mackam 50 : a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Na slici 113. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Mackam 50.

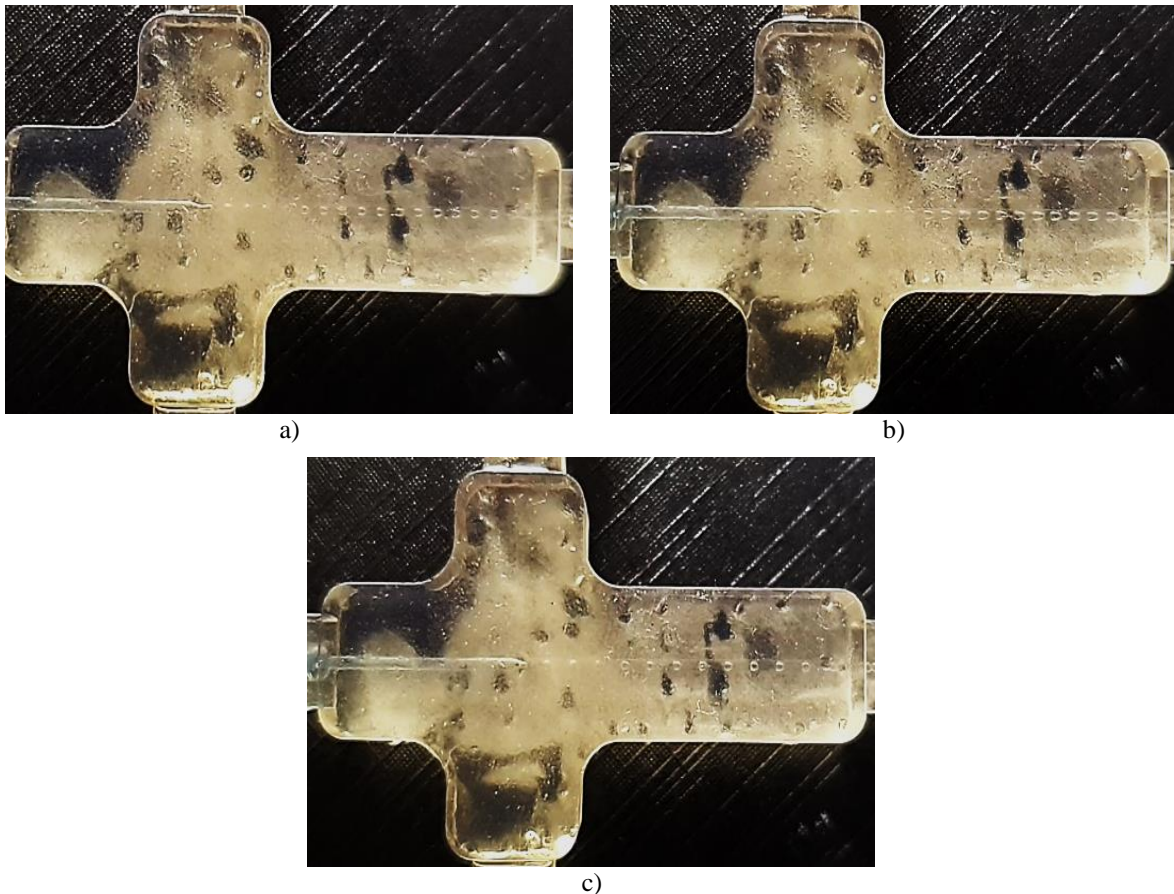
Pri protocima 750:500 i 500:100 kapi se formiraju izbijanjem u srednjem dijelu izlaznog kanala, a pri protoku 750:200 strujanjem na spoju kanala. Uočen je veliki broj sitnih kapi u izlaznom dijelu pri protoku 750:200, dok se za ostala dva protoka uočava manji broj kapi jer se ne formiraju na početku izlaznog kanala. U generatorima pri protoku 750:200 i 500:100 formirane kapi imaju sferni oblik, a pri protoku 750:500 formiraju se velike kapi valjkastog oblika.



**Slika 113.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Mackam 50 : a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Na slici 114. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Mackam 50.

U prikazanim generatorima pri različitim protocima formiraju se kapi strujanjem na spoju kanala i imaju sferni oblik. U izlaznom kanalu uočava se velik broj kapi, pri čemu se uočava veći razmak pri protoku 500:100 u odnosu na ostala dva protoka.

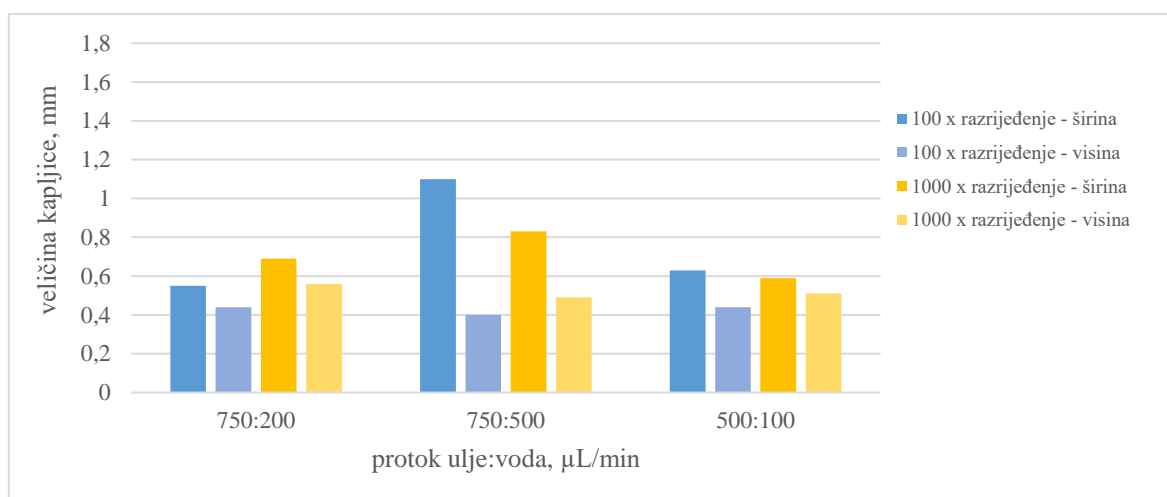


**Slika 114.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Mackam 50 : a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Kao i kod tenzida Nansa i ovdje je uočeno kako se sa povećanjem razrijeđenja otopine tenzida mijenja i način stvaranja kapi unutar izlaznog kanalića. Kod 10 puta razrijeđene otopine tenzida, pri svim korištenim protocima kapljevina, kapi se formiraju izbijanjem cijelom dužinom izlaznog kanalića. Sa razrjeđenjem otopine tenzida Mackam 50 uočava se stvaranje kapi strujanjem, u početku pri najmanjem protoku, a kod najrazrijeđenije otopine tenzida i pri svim protocima kapljevina.

Na slici 115. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, ovisno o različitim protocima ulja i razrijeđenih otopina tenzida Mackam 50.

Iz grafičkog prikaza uočava se formiranje kapi valjkastog oblika pri protoku 750:500, dok se pri ostalim protocima formiraju kapi sfernog oblika. Kao i kod druga dva korištena tenzida – Texapon i Nansa pri najvećem protoku, odnosno najvećem tlaku u sustavu stvaraju se kapi valjkastog oblika. Na prikazanom grafu također se uočava velika razlika između širine i visine za 100 puta razrijeđenu otopinu tenzida kod protoka 750:500, ali ipak dosta manja u usporedbi s tenzidom Nansa. Kapi manje veličine formiraju se pri protoku ulja i 1000 puta razrijeđene otopine Mackam 50.



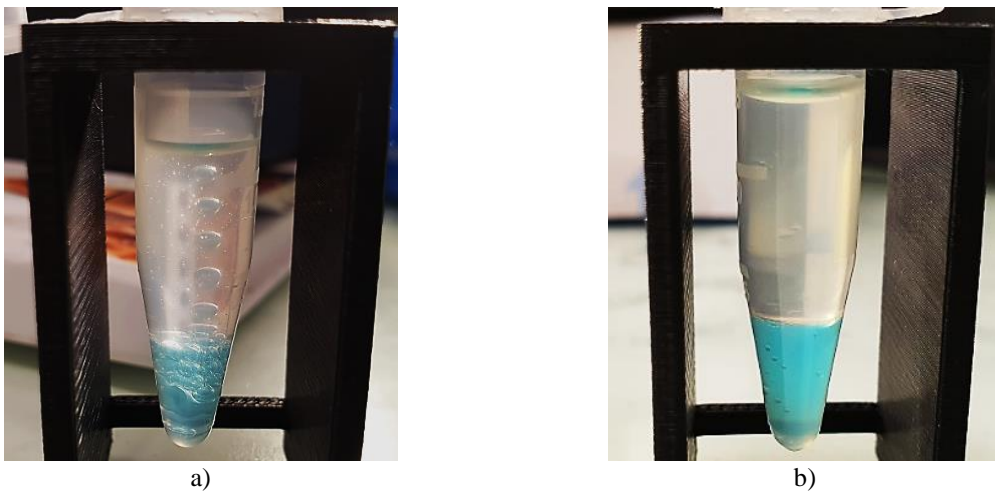
**Slika 115.** Prikaz prosječne širine i visine kapljica formiranih u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i razrijeđene otopine tenzida Mackam 50

Tri različite razrijeđene otopine tenzida Mackam 50 ne pridonose povećanju stabilnosti nastale emulzije, iako je korišteni tenzid imao jako slično ponašanje kao i tenzid Nansa. Emulzija se unutar 25 minuta razdvaja na dvije početne faze – ulje i razrijeđenu otopinu tenzida u svim ispitivanjima.

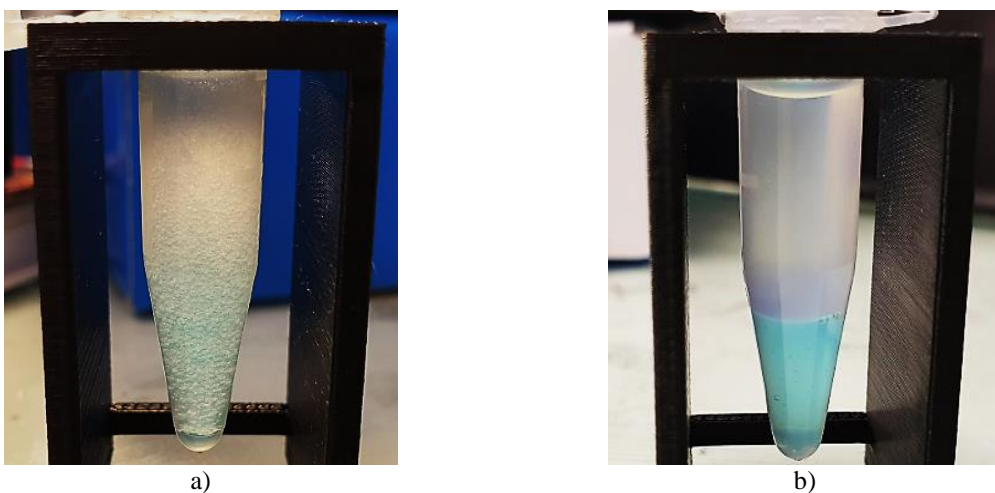


Na slikama 116. i 117. prikazano je razdvajanje faza i nestabilnost emulzija, kao primjeri za sve eksperimente sa tenzidom Mackam 50. Na slici 116.a se može primijetiti formiranje kapi otopine tenzida u samoj kapi ulja, što zapravo predstavlja emulziju unutar kapi.

Osim načina formiranja kapi unutar izlaznog kanala, s povećanjem razrijeđenja otopine tenzida uočava se promjena u veličini kapi unutar Eppendorf epruveta. Pri najmanjoj razrijeđenoj otopini vidljive su veće formirane kapi, dok se kod druge dvije razrijeđene otopine tenzida uočavaju jako sitne kapljice koje stvaraju emulziju.



**Slika 116.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 10 puta razrijeđena otopina tenzida Mackam 50 od 500:100  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata

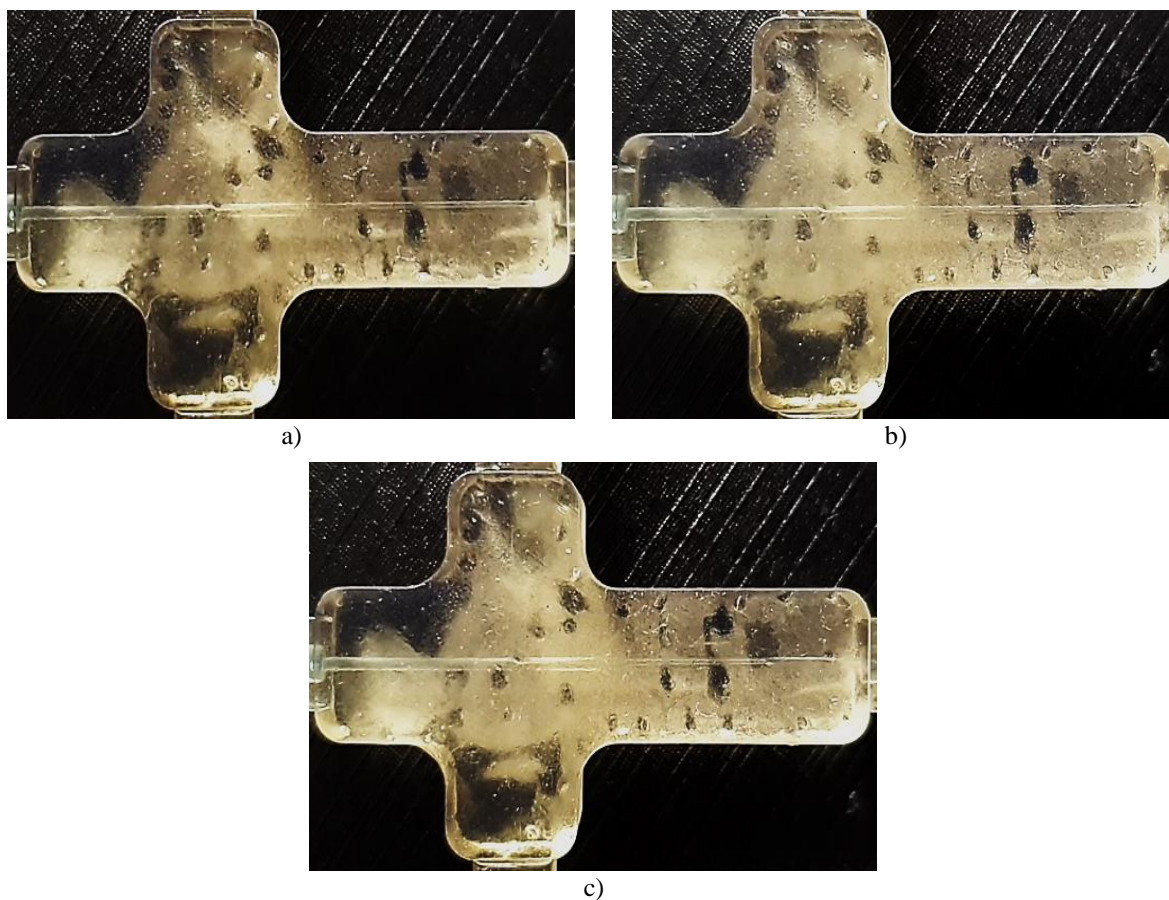


**Slika 117.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 100 puta razrijeđena otopina tenzida Mackam 50 od 750:200  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata

#### 5.4.4.4. Genagen

Na slici 118. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen.

Na prikazanim slikama u izlaznom kanalu nisu uočene formirane kapi niti u jednom omjeru protoka ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen. Cijelom dužinom izlaznog kanala uočeno je izbijanje, kao i kod tenzida Nansa i Mackam 50.

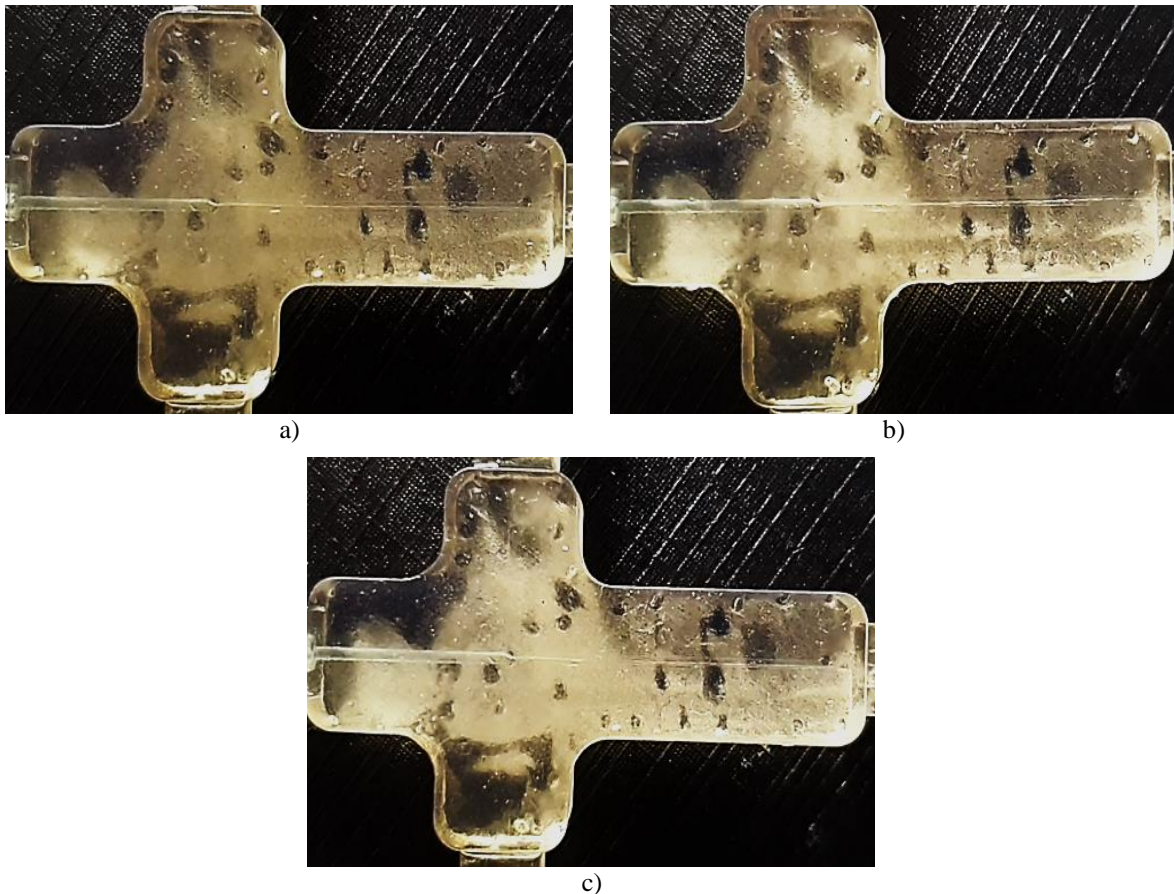


**Slika 118.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen:

a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Na slici 119. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen.

Na prikazanim slikama u izlaznom kanalu nisu uočene formirane kapi niti u jednom omjeru protoka ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen. Cijelom dužinom izlaznog kanala uočeno je izbijanje.

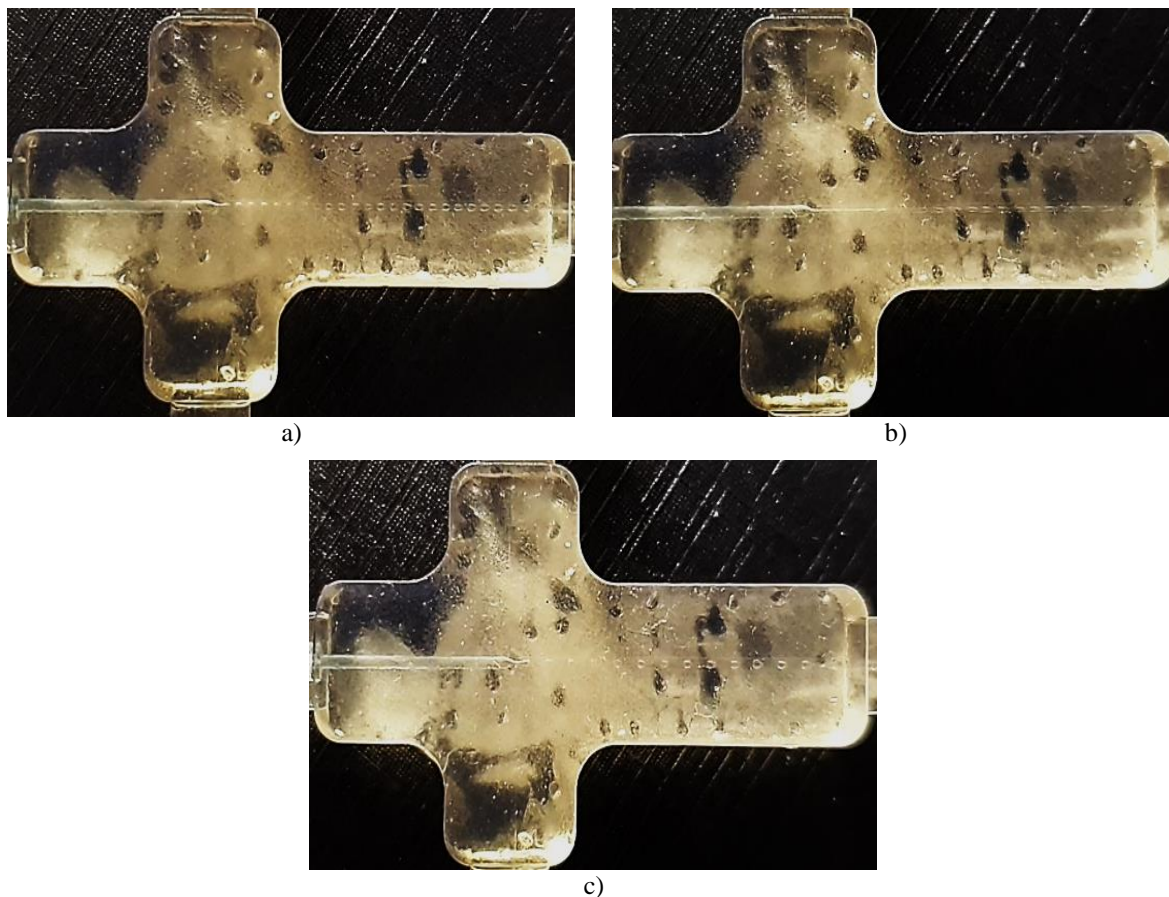


**Slika 119.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen:

a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Na slici 120. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen.

Pri protocima 750:200 i 500:100 formiraju se kapi sfernog oblika strujanjem na spoju kanala, a pri protoku 750:500 kapi se formiraju izbijanjem u prednjem dijelu i cijelom dužinom izlaznog kanala i imaju valjkasti oblik. U izlaznom kanalu vidljiv je veliki broj kapi, pri čemu se veći razmak između kapi uočava pri protoku 500:100.

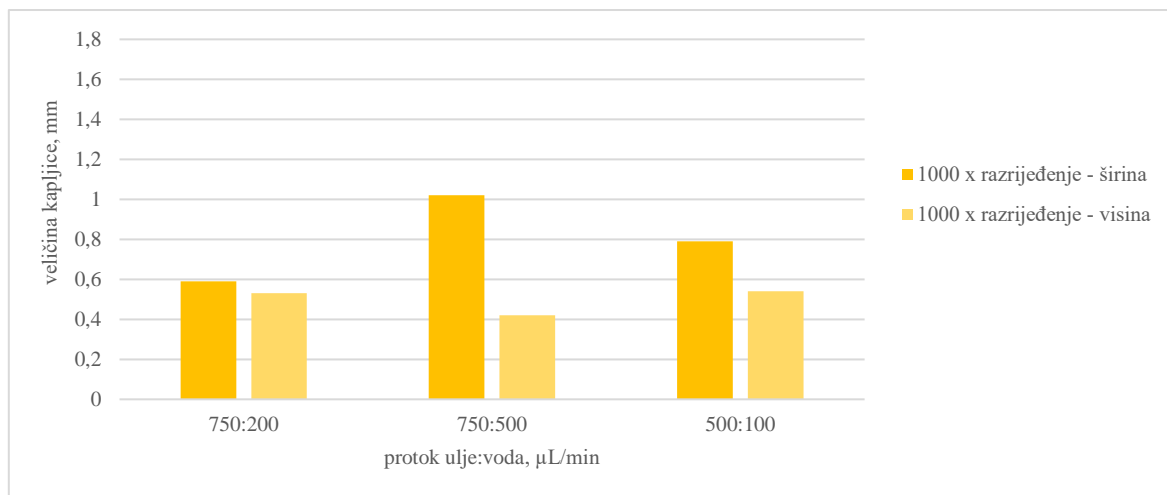


**Slika 120.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen:

a) 750:200; b) 750:500; c) 500:100

S razrjeđenjem otopine tenzida Genagen mijenja se i način stvaranja kapi unutar izlaznog kanala. Najpoželjniji način stvaranja kapi uočava se kod 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen gdje se kapi formiraju strujanjem te im je moguće odrediti veličinu i oblik. Kod 10 i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen kapi se formiraju izbijanjem, što je nepoželjan način formiranja kod kojeg nije moguće uočiti niti odrediti veličinu i oblik kapi.

Na slici 121. prikazana je prosječna vrijednost širine i visine formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, ovisno o različitim protocima ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen

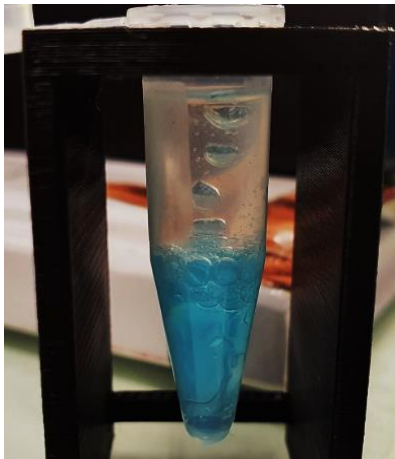


**Slika 121.** Prikaz prosječne širine i visine kapljica formiranih u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i razrijeđene otopine tenzida Genagen

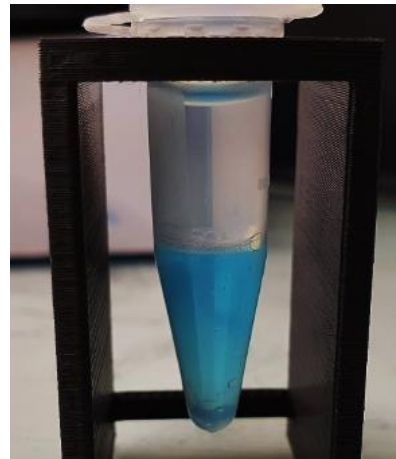
Tri različite razrijeđene otopine tenzida Genagen ne pridonose povećanju stabilnosti nastale emulzije. Emulzija se unutar 20 minuta razdvaja na dvije početne faze – ulje i razrijeđenu otopinu tenzida u svim ispitivanjima. Na slikama 122. i 123. prikazano je razdvajanje faza i nestabilnost emulzija, kao primjeri za sve eksperimente s tenzidom Genagen.

S obzirom kako grafički nije bilo moguće prikazati veličinu kapi koje su se formirale izbijanjem, na slikama 122. i 123. uočavaju se različite veličine kapljica u Eppendorf epruvetama. Kod 100 puta razrijeđene otopine tenzida Genagen uočavaju se veće kapi koje formiraju emulziju, dok se za 1000 puta razrijeđenu otopinu uočavaju jako sitne kapi. Što znači kako se s razrjeđenjem otopine tenzida smanjuje veličina kapi koje stvaraju emulziju, kao što je bio slučaj kod tenzida Mackam 50.

Na slici 122.b uočavaju se malene zaostale kapljice, ali ipak to nije dovoljno da se emulzija okarakterizira kao stabilna.

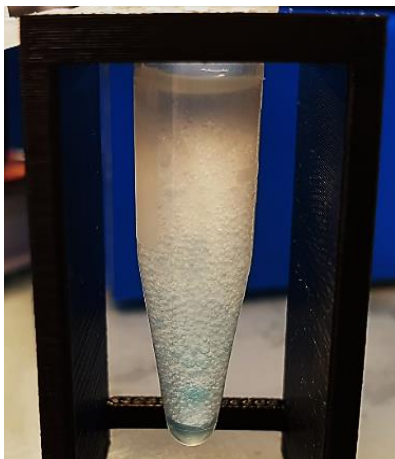


a)

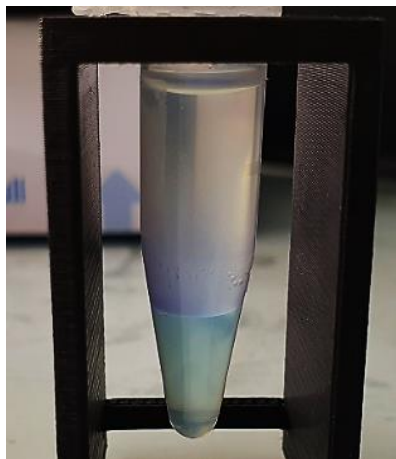


b)

**Slika 122.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 100 puta razrijeđena otopina tenzida Genagen od 750:500  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata



a)



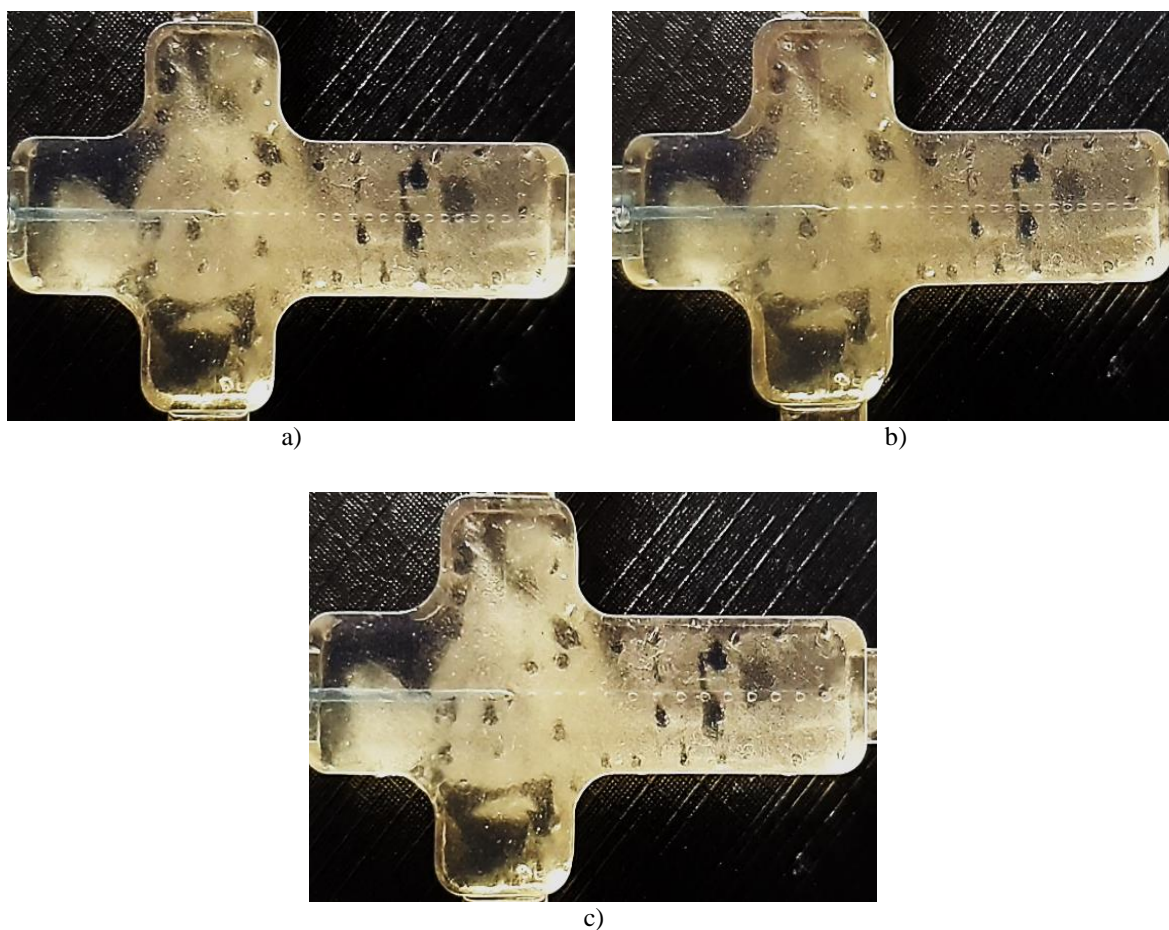
b)

**Slika 123.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 1000 puta razrijeđena otopina tenzida Genagen od 750:200  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata

#### 5.4.4.5. SDS

Na slici 124. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida SDS.

Iz prikazane slika vidljivo je formiranje svih kapljica strujanjem na spoju kanala. Kapi sferičnog oblika formiraju se pri protocima 750:200 i 500:100, dok se pri protoku 750:500 formiraju kapi valjkastog oblika. U izlaznom kanalu vidljiv je veliki broj kapi, a veći razmak između kapi uočava se kod protoka 500:100.

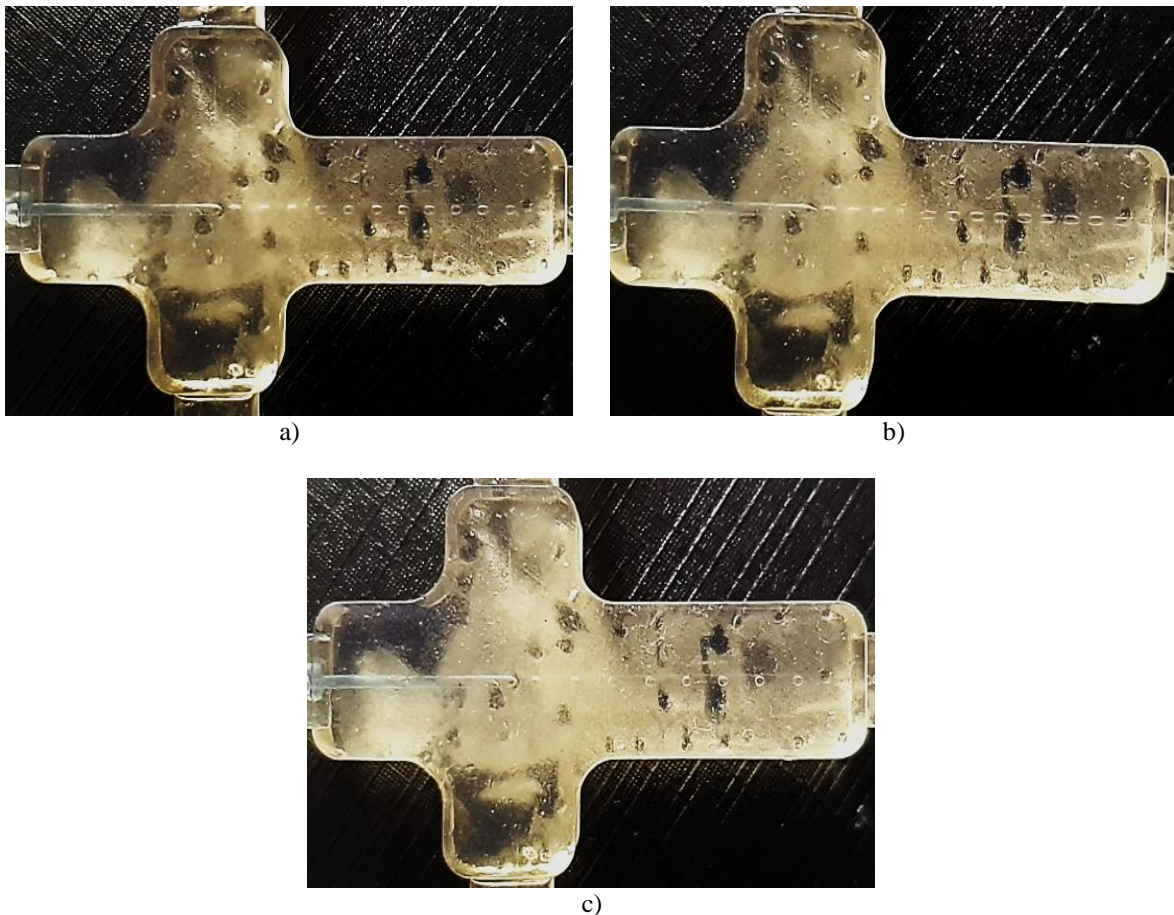


**Slika 124.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 10 puta razrijeđene otopine tenzida SDS:

a) 750:200; b) 750:500; c) 500:100

Na slici 125. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida SDS.

Na prikazanim slikama uočava se formiranje kapi sferičnog oblika, strujanjem pri spoju kanala, kod protoka 750:200 i 500:100. Kod protoka 750:500 formiraju se kapi također strujanjem pri spoju, ali kapi zadržavaju valjkasti oblik. Broj kapi u izlaznom kanalu je veliki, ali je smanjen u odnosu na 10 puta razrijeđenu otopinu tenzida SDS.



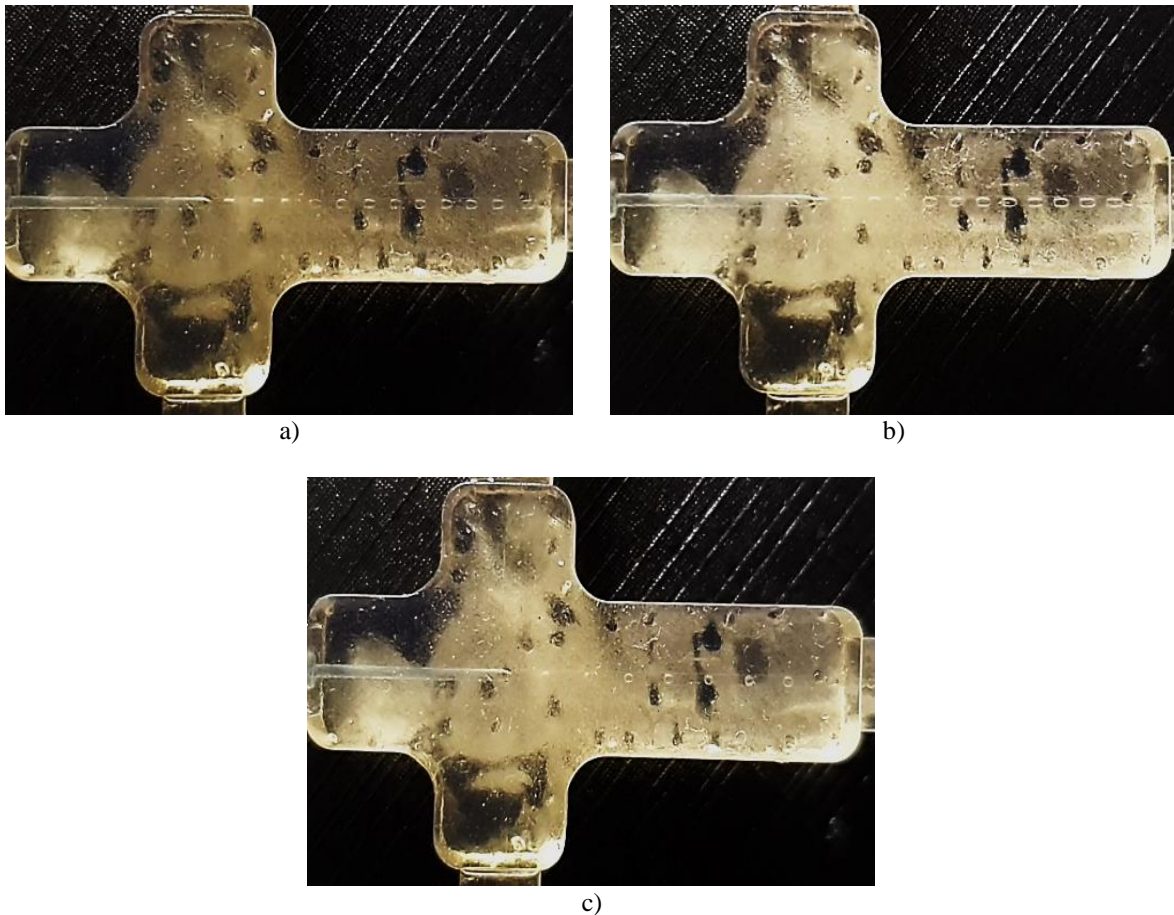
**Slika 125.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida SDS:

a) 750:200; b)750:500; c) 500:100



Na slici 126. prikazana je usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida SDS.

Kao što je bio slučaj i drugim razrijeđenim otopinama tenzida SDS, pri protoku 750:200 i 500:100 formiraju se kapi sferičnog oblika, a kod protoka 750:500 kapi valjkastog oblika. Sve kapi se formiraju strujanjem na spoju kanala, te se uočava veliki broj kapi u izlaznom kanalu.



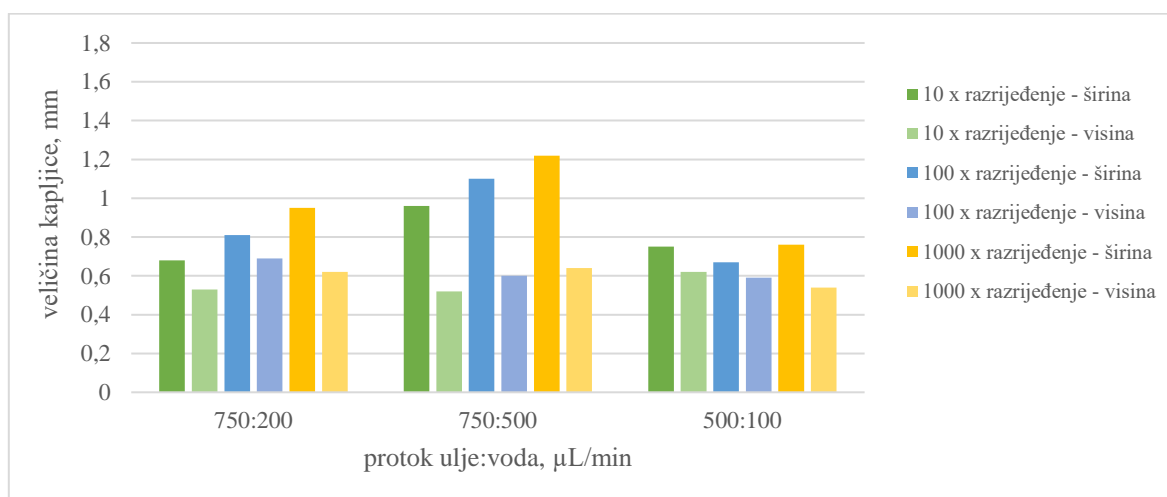
**Slika 126.** Usporedba veličine i oblika formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri protoku ulja i 1000 puta razrijeđene otopine tenzida SDS:

a) 750:200; b)750:500; c) 500:100

Usporedbom ispitivanja unutar generatora kapljica za tenzid SDS uočava se isto ponašanje stvaranja kapi unutar izlaznog kanala kakvo je bilo kod tenzida Texapon. Kod svih se protoka ulja i razrijeđenih otopina kapi formiraju strujanjem u kanalu.

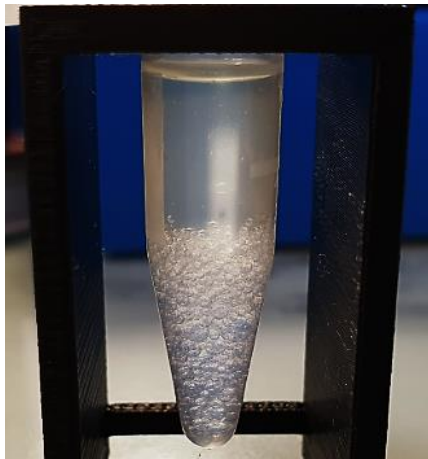
Na slici 127. prikazane su prosječne vrijednosti širine i visine formiranih kapljica u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, ovisno o različitim protocima ulja i razrijeđenih otopina tenzida SDS. Kod svih razrijeđenih otopina tenzida SDS valjkasti oblik kapi je formiran pri protoku 750:500, dok se kod ostalih protoka formiraju kapi sferičnog oblika.

Usporedbom veličina kapi nastalih korištenjem tenzida Texapon i SDS, uočeno je kako nema velikih odstupanja od veličine i oblika. Kod oba tenzida pri protocima 750:200 i 500:100 formirale su se kapi sferičnog oblika, a kod većih protoka i većih tlakova u sustavu, 750:500, formirale su se kapi valjkastog oblika, kao i kod svih ostalih korištenih tenzida.

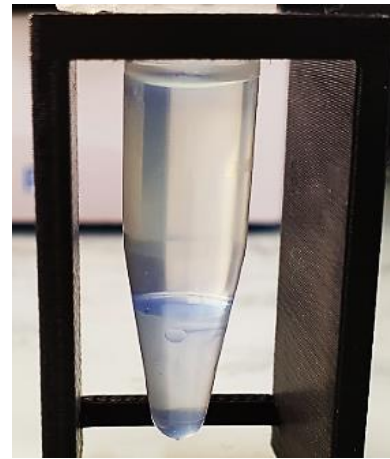


**Slika 127.** Prikaz prosječne širine i visine kapljica formiranih u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – djelovanje 24 sata, pri različitim protocima ulja i razrijeđene otopine tenzida SDS

Tri različite razrijeđene otopine tenzida SDS-a ne pridonose povećanju stabilnosti nastale emulzije. Emulzija se unutar 20 do 25 minuta razdvaja na dvije početne faze – ulje i razrijeđenu otopinu tenzida u svim ispitivanjima. Na slikama 128. i 129. prikazano je razdvajanje faza i nestabilnost emulzija, kao primjeri za sve eksperimente sa tenzidom SDS. Na slici 128.b uočava se jedna zaostala kapljica uz stijenku epruvete, ali to nije dovoljno da se emulzija okarakterizira kao stabilna.

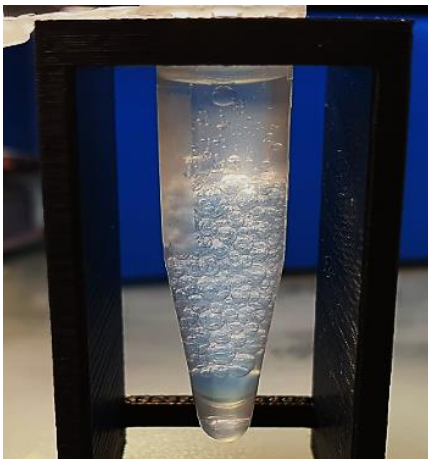


a)

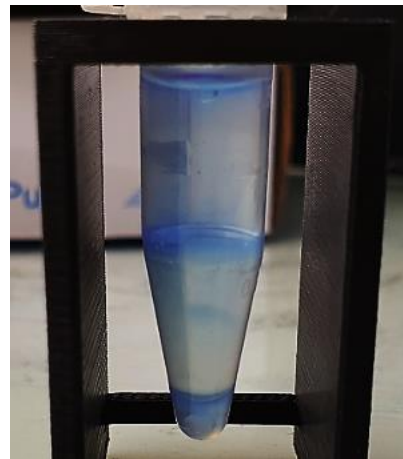


b)

**Slika 128.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 100 puta razrijeđena otopina tenzida SDS od 750:200  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata



a)



b)

**Slika 129.** Prikaz nastalih emulzija u križić spoju generatora kapljica koji je obrađen sredstvom Erdal Protect – 24 sata, pri protoku ulje i 1000 puta razrijeđena otopina tenzida SDS od 750:500  
a) emulzija u vremenu nula; b) emulzija nakon 24 sata

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju primjenom stereolitografije, jednom od tehnologija aditivne proizvodnje, su 3D-ispisana četiri različita oblika generatora kapljica. Svi generatori kapljica su imali sve kanale promjera 1 mm. Osim generatora kapljica, 3D-ispisane su i pločice potrebne za preliminarna istraživanja površinskih svojstava materijala. Ispitivao se utjecaj obrade površine poliakrilatne smole s dva komercijalna hidrofobizirajuća sredstva Bama All Protector i Erdal Protect. Ova dva komercijalna hidrofobizirajuća sredstva su korištena za promjenu površinskih svojstava kanala s ciljem modificiranja veličine i oblika kapljica koje se formiraju unutar generatora kapljica. Osim obrade površine ispitan je utjecaj i oblika spoja generatora kapljica na veličinu i oblik formiranih kapi.

Oba korištena sredstva pokazala su se kao izvrsni modifikatori površine poliakrilatne smole u smislu povećanja hidrofobnosti površine i smanjenja slobodne površinske energije, što je potvrđeno rezultatima mjerenja kontaktnog kuta.

Usporedbom FTIR spektara za neobrađeni, referentni uzorak i uzorke obrađene na različite načine komercijalnim sredstvima uočene su vrpce karakteristične za nanese hidrofobne slojeve. Kod sredstva Bama All Protector pojavljuju vrpce s jakim Si – O vezama, a kod sredstva Erdal Protect se uočavaju vrpce vezane za jake C – F veze što ukazuje na različite kemijske skupine na površini kanala. Prisutnost silicija, odnosno fluora u hidrofobizirajućim sredstvima potvrđeno je analizom pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa s EDX detektorom.

Provedbom ispitivanja u generatorima kapljica pokazalo se da modifikacija površine utječe na mjesto stvaranja kapi u izlaznom kanalu, kao i na samu veličinu formiranih kapi jer sve vrste obrade pridonose stvaranju puno manjih i pravilnijih kapi nego što je to slučaj kod neobrađenih generatora kapljica. Osim obrade značajan utjecaj na veličinu i oblik kapi imaju i brzine ulaznih struja, tj. tlak u sustavu i omjer dviju kapljevina.

Tijekom provedbe ispitivanja pokazalo se da oblik spoja generatora nije imao presudan utjecaja na veličinu i oblik formiranih kapljica.

Osim veličine i oblika kapi koje se formiraju u generatorima kapljica važno je bilo provesti istraživanje utjecaja različitih otopina tenzida na postojanost i stabilnost nastalih emulzija ulja i vode. Tijekom obrade rezultata uočeno je da korištene otopine tenzida imaju veliki utjecaj mjesto stvaranja kapljica pa onda i na broj formiranih kapi u izlaznom kanalu. Pri

korištenju razrijeđenih otopina svih vrsta tenzida mjesto nastanka kapljice se pomiče prema spoju kanala, izboj se skraćuje pa se broj kapi u izlaznom kanalu znatno povećao.

Kod protoka ulja i 100 puta razrijeđene otopine tenzida Nansa od 750:500 nastala je stabilna i postojana emulzija ulja i vode, dok se kod drugih ispitanih razrijeđenih otopina tenzida nije uočio veliki utjecaj na promjenu stabilnosti emulzija.

## 7. LITERATURA

- [1] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri / Ivan Butula (ur.): Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 1997.
- [2] Kratofil Krehula, Lj., Polimerno inženjerstvo, studij: Kemijsko inženjerstvo, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2020.
- [3] Karuppiyah, A., Predicting the Influence of Weave Architecture on the Stress Relaxation Behavior of Woven Composite Using Finite Element Based Micromechanics, Department of Aerospace Engineering, Anna University, 2016.
- [4] Hrnjak-Murgić, Z., Polimeri i polimerizacijski procesi, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2020.
- [5] URL: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnicka-enciklopedija-1966-1997/> (pristup: 15. travanj 2021.)
- [6] Rešković, S., Teorija oblikovanja deformiranjem, Nastavni tekst, Metalurški fakultet, Sisak 2014.
- [7] URL: <https://sites.google.com/site/gobanengineeringnotes/polymer-technology/definition-of-common-polymer-terms> (pristup: 13. travanj 2021.)
- [8] Leskovic, M., Karakterizacija površine, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2020.
- [9] URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Physical\\_Properties\\_of\\_Matter/States\\_of\\_Matter/Properties\\_of\\_Liquids/Surface\\_Tension](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Properties_of_Liquids/Surface_Tension) (pristup: 15. travanj 2021.)
- [10] Yuan, Y., Randall Lee, T., Contact angle and Wetting Properties, u: Bracco, G., Holst, B. (Eds.), Surface Science Tehniques, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1, 2013., 3-34
- [11] Leskovic, M., Površine i međupovršine; koloidni sustavi, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2020.
- [12] Kwok, D. Y., & Neumann, A. W., Contact angle measurement and contact angle interpretation, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999., 81(3), 167–249.
- [13] Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A., Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 2018., 13(7), 1521 – 1538.

- [14] Volpe, C. D., Brugnara, M., Maniglio, D., Siboni, S., Wangdu, T., About the possibility of experimentally measuring an equilibrium contact angle and its theoretical and practical consequences, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. 4: 2006., 79–100.
- [15] Park, J., Pasaogullari, U., Bonville, L., Wettability measurements of irregular shapes with Wilhelmy plate method, *Article in Applied Surface Science* 427, 2018., 273–280
- [16] URL: <https://www.biolinscientific.com/measurements/contact-angle> (pristup: 16.4.2021.)
- [17] URL: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/wilhelmy-plate-method>, (pristup: 16.4.2021.)
- [18] Kawale, D., Influence of dynamic surface tension on foams: Application in gas well deliquification, *MSC Thesis, Delft University Of Technology*, 2012.
- [19] Park, S. J., & Seo, M. K., *Interface science and composites (Vol. 18)*. Academic Press. 2011., 128.
- [20] Vrsaljko, D., *Studij fenomena međupovršina u kompozitima i polimernim mješavinama*, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2008.
- [21] Kušić, H., Tenzidi, *Nastavni materijali*, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2018.
- [21] Gecol, H. (n.d.), Farn, R., J.; *The Basic Theory, Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing, Oxford 2006., 24–45
- [22] Schmiedel, P., & von Rybinski, W. (n.d.), Farn, R., J.; *Applied Theory of Surfactants, Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing, Oxford 2006., 46 – 90
- [23] URL: <http://themafrsisters.blogspot.com/2013/08/what-separates-great-shampoo-from-poo.html> (pristup: 19.4.2021.)
- [24] Gibson, D., Rosen, B., Stucker, *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing*, 2nd ed., Springer, New York, USA, 2015.
- [25] Godec D., Šercer M., *Aditivne tehnologije – 4. industrijska revolucija?*, *Glasnik akademije tehničkih znanosti Hrvatske*, Vol. 19 (1), 2015., 1-3
- [26] Oswald, T. A., *Understanding Polymer Processing*, 7. *Additive Manufacturing*, 2nd Edition, Elsevier, 2018.
- [27] Guo, N., Leu, M. C., *Additive manufacturing: technology, applications and research needs*, *Frontiers of Mechanical Engineering*, Vol. 8 (3) (2013), 215-243
- [28] Black, H., T., Celina, M., C., & McElhanon, J. R., *Additive Manufacturing of Polymers: Materials Opportunities and Emerging Applications*, Albuquerque, New Mexico, 2016.

- [29] Vrsaljko D., Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu, Nastavni materijali, Zavod za termodinamiku, strojarstvo i energetiku, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2020.
- [30] Gebhardt, A., Understanding Additive Manufacturing, Hanser Publishers, Munich, 2011.
- [31] URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=49113> (pristup:21.4.2021.)]
- [32] URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylate\\_polymer](https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylate_polymer) (pristup: 21.4.2021.)
- [33] Zhang, X., Stefanick, S., & Villani, F. J., Application of Microreactor Technology in Process Development. *Organic Process Research & Development*, 2004., 8(3), 455 - 460.
- [34] Ehrfeld, W., Hassel, V., Löwe, H., *Microreactors, New Technology for Modern Chemistry*, Weinheim, 2000.
- [35] Bransky, A., Korin, N., Khoury, M., & Levenberg, S., A microfluidic droplet generator based on a piezoelectric actuator. *Lab Chip*, 2009., 9(4), 516–520
- [36] Zhu, P., Wang, L., Passive and active droplet generation with microfluidics: a review, *Lab Chip*, 2017, 17, 34-75
- [37] Sohrabi, S., Kassir, N., & Keshavarz Moraveji, M., Droplet microfluidics: fundamentals and its advanced applications. *RSC Advances*, 2020., 10(46), 27560 – 27574.
- [38] Lučić Blagojević, S., Svojstva i proizvodnja emulzija i mikroemulzija, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2020.
- [39] URL: <https://rheonics.com/what-are-emulsions-examples-features-preparation/> (pristup:22.4.2021.)
- [40] URL: [https://formlabs-media.formlabs.com/datasheets/Safety\\_Data\\_Sheet\\_EN\\_-\\_Clear.pdf](https://formlabs-media.formlabs.com/datasheets/Safety_Data_Sheet_EN_-_Clear.pdf) (pristup: 14.4.2021.)
- [41] Katančić, Z., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Nastavni materijali, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2020.
- [42] URL: <https://americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/1457-Attenuated-Total-Reflection-Explores-the-Terahertz-Region/> (pristup: 26.4.2021.)
- [43] Vernon-Parry, K. D., Scanning electron microscopy: an introduction, *III-Vs Review*, 2000., 13(4), 40–44.
- [44] URL: [https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena\\_oprema#SEM%20Tescan%20Vega%203](https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema#SEM%20Tescan%20Vega%203) (pristup:27.4.2021.)
- [45] Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D., Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, 2006., 1–40.
- [46] URL: <https://imagescience.hu/products/about-tescan/vega3/> (pristup: 27.4. 2021.)
- [47] Silverstein, R. M., *Spectroscopy Chemistry NMR FTIR MS*, 71-111



- [48] Xiao, D., Chen, D., Zhou, Z., & Zhong, A., Three-group type mechanism in the curing behavior of polyacrylate and blocked toluene diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(1), 2001., 112–120.
- [49] Mashouf, G., Ebrahimi, M., & Bastani, S., UV curable urethane acrylate coatings formulation: experimental design approach. *Pigment & Resin Technology*, 43(2), 2014., 61–68.

## POPIS SIMBOLA I AKRONIMA

Simboli korišteni u radu:

$c$	- množinska koncentracija, mol/dm <sup>3</sup>
$dA$	- promjena površine, m <sup>2</sup>
$dx$	- promjena duljine, m
$F$	- sila, N
$l$	- duljina/širina, m
$R$	- opća plinska konstanta, J/K mol
$r$	- faktor hrapavosti
$T$	- temperatura, °
$W$	- rad, J
$W_A$	- rad adhezije, J
$W_C$	- rad kohezije, J

Grčki simboli:

$\gamma$	- površinska napetost, mN/m
$\gamma_{sl}$	- slobodna međupovršinska energija kruto/kapljevina, mN/m
$\gamma_{sv}$	- slobodna međupovršinska energija kruto/para, mN/m
$\gamma_{lv}$	- slobodna međupovršinska energija kapljevina/para, mN/m
$\Gamma$	- povećanje koncentracije tenzida na međupovršini, mol/cm <sup>2</sup>
$\theta$	- kontaktni kut, °
$\theta_c$	- Cassie-Braxterov kontaktni kut, °
$\theta_w$	- Wenzelov kontaktni kut, °
$\varphi$	- udio površine

## Indeksi:

- ° - stupanj
- +/- - elektron akceptor/elektron donor
- AB - kiselo-bazne sile
- d - disperzijski doprinos
- LW - Lifshitz-van der Waalove sile
- p - polarni doprinos

## Akronimi korišteni u radu:

- 3D - trodimenzionalno
- AM - *Additive Manufacturing*, aditivna proizvodnja
- AP - aditivna proizvodnja
- ATR - *Attenuated Total Reflection*, prigušena totalna refleksija
- BSE - *Backscattered Electron Detector*, detektor povratno raspršenih elektrona
- CAD - *Computer Aided Design*, oblikovanje s pomoću računala
- EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*, energijska razlučujuća spektroskopija
- EDX - *Energy Dispersive X-ray*, energodisperzivni detektor X-zraka
- FFF - *Fused Filament Fabrication*, proizvodnja rastaljenim filamentom
- FTIR - *Fourier-transform InfraRed Spectroscopy*, infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala
- IR - *InfraRed*, infracrveno
- MIR - *Mid InfraRed*, srednje infracrveno
- SDS - *Sodium dodecyl sulfate*, natrijev dodecil-sulfat
- SEM - *Scanning Electron Microscopy*, pretražni elektronski mikroskop
- SPE - slobodna površinska energija
- SLA - *Stereolithography*, stereolitografija
- SLS - *Selective Laser Sintering*, selektivno lasersko sinteriranje
- STL - *Stereolithography*, stereolitografija
- UV - *UltraViolet*, ultraljubičasto
- W/O - *Water/Oil*, voda/ulje
- O/W - *Oil/Water*, ulje/voda

# SAŽETAK

Katarina Jozinović

## Modifikacija površinskih svojstava 3D-ispisanih generatora kapljica

Emulzije nalaze sve veću primjenu u proizvodnji hrane, kozmetici, ali i u farmaceutskoj industriji. Proizvodnja emulzija u generatorima kapljica pokazala se kao velika prednost zbog korištenja malih količina kapljevine, ali i zbog bolje kontrole formiranja kapljica u odnosu na tradicionalne šaržne metode proizvodnje.

Cilj ovog istraživanja je ispitati mogućnost korištenja tehnologija 3D-ispisa za proizvodnju generatora kapljica kojima će se mijenjanjem uvjeta rada moći proizvoditi stabilne disperzije dobro definiranih veličina čestica. Osim toga, svrha ovog rada je istražiti mogućnost modifikacije površine poliakrilatne smole. Cilj modifikacije površine je povećanje njezine hidrofobnosti.

Tijekom istraživanja na stereolitografskom 3D-pisaču Form 2 su proizvedena četiri oblika generatora kapljica: križić spoj, T spoj, Y 90° spoj i Y 60° spoj. Mjeren je kontaktni kut neobrađene i obrađene površine poliakrilatne smole s vodom, formamidom i dijodometanom, a iz dobivenih rezultata izračunata je slobodna površinska energija. FTIR spektroskopijom snimljeni su spektri neobrađene i obrađenih površina poliakrilatne smole, ali i svakog pojedinog sredstva korištenog za modifikaciju površine. Kako bi se utvrdio sastav i morfologija neobrađene i obrađenih površina, kao i sastav pojedinog sredstva za obradu korišten je pretražni elektronski mikroskop. Tijekom istraživanja ispitan je utjecaj različitih obrada površine na proces formiranja kapljica u izlaznom kanalu 3D-ispisanih generatora kapljica. Korištene su dvije kapljevine – ulje i voda pri različitim protocima.

Rezultati istraživanja ukazuju da modifikacija površine utječe na mjesto stvaranja kapi u izlaznom kanalu, kao i na samu veličinu formiranih kapi jer sve vrste obrade pridonose stvaranju puno manjih i pravilnijih kapi nego što je to slučaj kod neobrađenih generatora kapljica. Osim obrade značajan utjecaj na veličinu i oblik kapi imaju i brzine ulaznih struja, tj. tlak u sustavu i omjer dviju kapljevine. Oblik spoja generatora nema presudan utjecaja na veličinu i oblik formiranih kapljica. Otopine tenzida imaju veliki utjecaj na mjesto stvaranja kapljica pa onda i na broj formiranih kapi u izlaznom kanalu.

**Ključne riječi:** aditivna proizvodnja, generatori kapljica, kontaktni kut, modifikacija površine, površinski aktivne tvari

# SUMMARY

Katarina Jozinović

## **Modification of surface properties of 3D-printed droplet generators**

Emulsions are increasingly used in food production, cosmetics, but also in the pharmaceutical industry. The production of emulsions in droplet generators has proven to be a great advantage due to the use of small amounts of liquids, but also due to better control of droplet formation compared to traditional batch production methods.

The purpose of this research is to examine the possibility of using 3D printing technologies for the production of droplet generators that will be able to produce stable dispersions of well-defined particle sizes by changing the operating conditions. In addition, the purpose of this paper is to explore the possibility of surface modification of polyacrylate resin. The goal of surface modification is to increase its hydrophobicity.

During the research on the stereolithographic 3D printer Form 2, four forms of droplet generators were produced: cross junction, T junction, Y 90 ° junction and Y 60 ° junction. The contact angle of the untreated and treated polyacrylate resin surface with water, formamide and diiodomethane was measured, and the free surface energy was calculated from the obtained results. FTIR spectroscopy recorded the spectra of untreated and treated polyacrylate resin surfaces, as well as each surface modification product. To determine the composition and morphology of untreated and treated surfaces, as well as the composition of individual surface modification products, a scanning electron microscope was used. During the experiment, the influence of different surface treatments on the process of droplet formation in the output channel of 3D printed droplet generators was examined. Two liquids were used - oil and water at different flows.

The results of the research indicate that the surface modification affects the place of droplet formation in the outlet channel, as well as the size of the formed droplets because all types of processing contribute to the creation of much smaller and more regular droplets than in untreated droplet generators. In addition to processing, the velocities of the input currents, i.e. the pressure in the system and the ratio of the two liquids, also have a significant influence on the size and shape of the droplets. The shape of the generator connection does not have a decisive influence on the size and shape of the formed droplets. Surfactant solutions have a

great influence on the place of droplet formation and then on the number of formed droplets in the outlet channel.

**Keywords:** additive manufacturing, contact angle, droplet generator, surface modification, surfactants

## *Zahvala*

*Zahvaljujem svojem mentoru izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na iskazanom povjerenju, prenesenom znanju i savjetima tijekom izrade ovoga rada.*

*Također, veliko hvala i asistentu Ivanu Karlu Cingesaru, mag. ing. oecoing. na suradnji, savjetima i utrošenom vremenu za pomoć pri provedbi eksperimentalnog dijela rada.*