

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

JELENA MACAN

**ORGANSKO-ANORGANSKI HIBRIDI DOBIVENI SOL-GEL
PROCESOM: KINETIKA OČVRŠĆIVANJA I SVOJSTVA**

MAGISTARSKI RAD

Zagreb, prosinca 2002.

Bibliografski podaci:

| | |
|---------------------------------------|--|
| <i>UDK:</i> | 66:678.7:531.3:678.686 (043.2)=862 |
| <i>Znanstveno područje:</i> | tehničke znanosti |
| <i>Znanstveno polje:</i> | kemijsko inženjerstvo |
| <i>Institucija:</i> | Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zavod za fizikalnu kemiju i Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Dr. sc. Hrvoje Ivanković, izv. prof. |
| <i>Voditelj rada:</i> | 73 |
| <i>Broj stranica:</i> | 52 |
| <i>Broj slika:</i> | 12 |
| <i>Broj tablica:</i> | 0 |
| <i>Broj priloga:</i> | 60 |
| <i>Broj literaturnih referenci:</i> | 19. prosinca 2002. |
| <i>Datum obrane:</i> | |
| <i>Sastav povjerenstva za obranu:</i> | |
| | Dr. sc. Helena Jasna Mencer, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu |
| | Dr.sc. Hrvoje Ivanković, izv. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu |
| | Dr. sc. Emilia Tkalcic, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu (u mirovini) |

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske
bratske zajednice bb.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 11. ožujka 2002.

SAŽETAK

Pripravljeni su organsko-anorganski hibridni materijali I. skupine, simultanom polimerizacijom epoksidne smole bazirane na diglicidil eteru bisfenola A (DGEBA) i organski modificiranog silicijskog alkoksida 3-glicidiloksipropiltrimetoksilana (GLYMO), uz poli(oksipropilen)diamin Jeffamine D230 kao umrežavalno. Hibridni materijali karakterizirani su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA), spektroskopijom u infracrvenom području, bubrengom u tetrahidrofuranu (THF) i Soxhletovom ekstrakcijom s THF-om. Ustanovljeno je da krajnja konverzija epoksidnih skupina, a time i stupanj umreženja, ovise o udjelu anorganske faze. Prisutnost anorganske faze sterički ometa potpuno umrežavanje epoksidnih skupina, a dolazi i do imobilizacije organskih lanaca na anorganskoj fazi. Proizvodi hidrolize GLYMO-a i neumreženi organski lanci snizuju staklište hibridnih materijala. Epoksidne skupine GLYMO-a reagiraju samo s primarnim aminskim skupinama umrežavajući, dok silanolne skupine nastale hidrolizom GLYMO-a katalitički djeluju na kinetiku umrežavanja epoksidnih skupina. Kinetika očvršćivanja ispitivanih sustava opisana je empirijskim kinetičkim modelima koji obuhvaćaju cijelokupno temperaturno područje reakcije. Hibridni sustavi s različitim udjelima anorganske faze slijede različite reakcijske mehanizme. Prisutnost anorganske faze povećava toplinsku otpornost hibridnih materijala.

Ključne riječi: kinetika očvršćivanja, organsko-anorganski hibridi, sol-gel postupak

SUMMARY

Organic-inorganic hybrids prepared by sol-gel process: setting kinetics and properties

Organic-inorganic hybrid materials were prepared, based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and an organically modified silicon alkoxyde 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GLYMO), using a poly(oxypropylene)diamine Jeffamine D230 as a curing agent in the simultaneous polymerisation. Prepared hybrid materials were studied by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy, swelling in tetrahydrofuran (THF) and Soxhlet extraction in THF. A dependence of the final conversion of epoxy groups and the degree of cross-linking on inorganic phase content was found. Inorganic phase presents a sterical hindrance to full crosslinking of epoxy groups, and also immobilises the organic chains. Products of GLYMO hydrolysis together with unreacted organic molecules lower the glass transition temperature of hybrid materials. Epoxy groups of GLYMO react only with primary amine, and silanol groups created by hydrolysis of GLYMO catalyse the kinetics of epoxy crosslinking. Curing kinetics for the investigated systems was described using empirical kinetic models, which describe the whole temperature interval in which hardening reactions take place. Hybrid materials with different inorganic content harden by diverse reaction mechanisms. Presence of the inorganic phase improves the temperature stability of hybrid materials.

Keywords: curing kinetic, organic-inorganic hybrids, sol-gel process

*Svomu mentoru prof. dr. sc. Hrvoju Ivankoviću i prof. dr. sc. Marici Ivanković
srdačno zahvaljujem na pomoći i savjetima prilikom izrade ovoga rada. Hvala Ivanu
Brnardiću, dipl. ing. na kolegijalnoj pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada.*

*Zahvaljujem članovima Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale i
Zavoda za fizikalnu kemiju na strpljivosti i pomoći, te svima koji su na bilo koji način
pomogli u izradi ovog rada.*

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 2 |
| 2.1. Sol-gel postupak | 2 |
| 2.2. Organsko-anorganski hibridni materijali | 5 |
| 2.2.1. Podjela hibridnih materijala | 6 |
| 2.2.1.1. Hibridni materijali I. skupine | 6 |
| 2.2.1.2. Hibridni materijali II. skupine | 7 |
| 2.2.2. 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan | 9 |
| 2.3. Epoksidne smole | 12 |
| 2.3.1. Reakcije epoksidnih smola | 13 |
| 2.3.2. Mehanizam očvršćivanja epoksidnih smola | 14 |
| 2.4. Kinetika očvršćivanja duromera | 15 |
| 2.4.1. Mehanistički modeli očvršćivanja epoksidnih smola | 16 |
| 2.4.2. Empirijski modeli očvršćivanja duromera | 18 |
| 2.5. Epoksidno-silikatni hibridni materijali – dosadašnja istraživanja (pregled literature) | 19 |
| 2.6. Metode karakterizacije polimera | 22 |
| 2.6.1. Metode toplinske analize | 22 |
| 2.6.1.1. Proučavanje kinetike polimerizacije DSC-om | 23 |
| 2.6.2. Bubrenje polimernih materijala | 25 |
| 2.6.3. Spektroskopija u infracrvenom području | 26 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 27 |
| 3.1. Priprava hibridnih materijala | 27 |
| 3.2. Karakterizacija | 28 |
| 3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) | 28 |
| 3.2.2. Termogravimetrijska analiza | 29 |
| 3.2.3. Stupanj bubrenja | 29 |
| 3.2.4. Ekstrakcija po Soxhletu | 30 |
| 3.2.5. Spektroskopija u infracrvenom području | 31 |

| | |
|--|----|
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 32 |
| 4.1. Rezultati toplinskih ispitivanja | 32 |
| 4.1.1. Očvršćivanje pri sobnoj temperaturi | 32 |
| 4.1.2. Kinetika izotermnog očvršćivanja | 36 |
| 4.1.2.1. Modeliranje kinetike očvršćivanja sustava G0E1 | 37 |
| 4.1.2.2. Modeliranje kinetike očvršćivanja sustava G1E1 | 40 |
| 4.1.2.1. Modeliranje kinetike očvršćivanja sustava G1E2 | 47 |
| 4.1.3. Utjecaj reakcija hidrolize i kondenzacije GLYMO-a na kinetiku polimerizacije epoksidnih skupina | 55 |
| 4.1.4. Utjecaj anorganske faze na staklište | 57 |
| 4.1.5. Termogravimetrijska analiza | 58 |
| 4.2. Ispitivanje stupnja umreženosti | 62 |
| 4.2.1. Bubrenje | 62 |
| 4.2.2. Ekstrakcija po Soxhletu | 63 |
| 4.3. Rezultati spektroskopije u infracrvenom području | 64 |
| 5. ZAKLJUČCI | 66 |
| 6. LITERATURA | 68 |
| 7. POPIS OZNAKA | 72 |

1. UVOD

Razvoj tehnologije praćen je stalnim radom na razvoju materijala svojstva kojih će u što većoj mjeri zadovoljavati sve primjenske zahtjeve. Radi poboljšavanja svojstava postojećih materijala, počelo ih se kombinirati u kompozitne materijale kako bi se udružila naizgled nespojiva svojstva. U klasičnim polimernim kompozitima se tako mehanička i toplinska svojstva polimerne matrice unaprjeđuju dodatkom anorganskog punila. Pritom svojstva takvog kompozita ne ovise samo o ishodnim materijalima i njihovim udjelima, već i o interakcijama između matrice i punila. Tradicionalnim postupcima pripravljuju se kompoziti makroskopske razine miješanja između faza, tako da je udio međufazne površine u materijalu relativno malen, te ne dolazi do znatnijih promjena svojstava materijala.

Stoga se posljednjih godina intenzivno radi na razvoju materijala nanometarske razine homogenosti između organske i anorganske faze, tzv. organsko-anorganskih hibrida. U tim su materijalima organska i anorganska komponenta zapravo sjedinjene, i cijeli materijal postaje međufaza. Pri tomu dolazi do sinergije svojstava obiju faza u homogenom materijalu, čime nastaju potpuno nova svojstva.¹ Postojanje kovalentne veze između organske i anorganske faze dodatno pojačava interakciju među fazama, čime se poboljšavaju mehanička svojstva hibrida.²

Hibridni materijali najčešće se pripravljaju sol-gel postupkom, kojim se postiže homogenost mješavine na nanometarskoj razini i formiranje anorganske faze pri relativno niskim temperaturama, na kojima organske komponente ne degradiraju. Sol-gel postupak također je veoma fleksibilan i omogućuje mijenjanje mrežotvoraca te kombiniranje različitih anorganskih i organskih polaznih materijala, tako da postaje moguće sintetizirati široku paletu materijala posebnih svojstava.

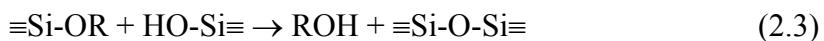
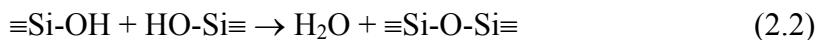
U ovom radu pripravljeni su i karakterizirani hibridni materijali na bazi organski modificiranog silicijskog alkoksida 3-glicidiloksipropiltrimetoksilana koji sadrži reaktivnu epoksidnu skupinu, i diglicidil etera bisfenola A uz poli(oksipropilen)diamin kao umreživalo. Cilj je bio istražiti utjecaj anorganske faze na strukturu pripravljenog materijala. Posebna pozornost posvećena je kinetici nastajanja hibridnog materijala, koja je prema literurnim podacima relativno slabo istraživana.

2. OPĆI DIO

2.1. SOL-GEL POSTUPAK

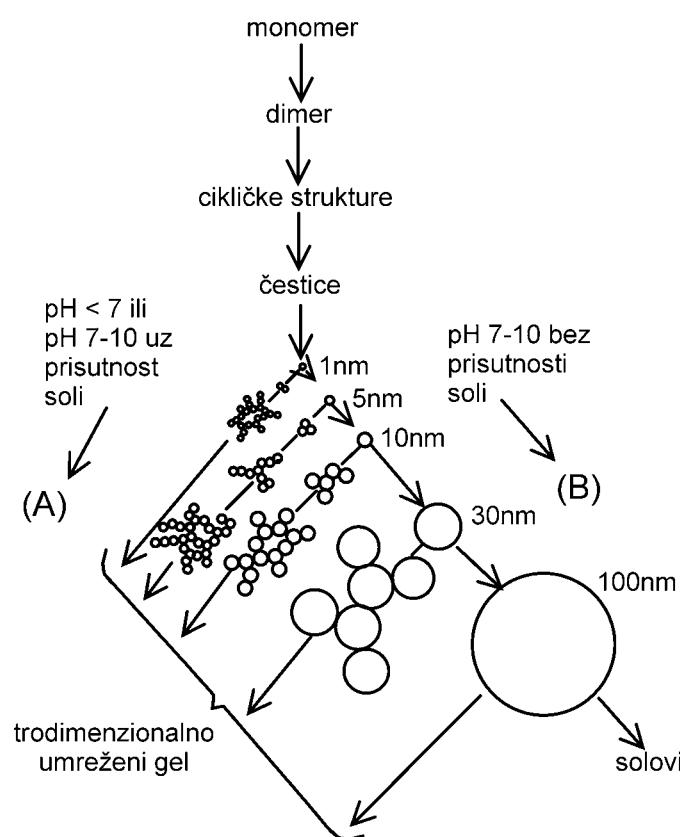
Sol-gel postupak obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida, pri čemu nastaje neprekinuta trodimenzijska metaloksidna mreža. Iako je ova pojava bila poznata i ranije, razvoj ovog postupka uistinu počinje tek nakon Drugog svjetskog rata. Rabe se najčešće komercijalno dostupni alkoksidi silicija, aluminija, cirkonija i titana.³ Kemijska reaktivnost alkoksida ovisi o metalu i veličini alkoksidne skupine. Hidroliza silicijskih alkoksida spora je u usporedbi s alkoksidima drugih metala, pa se stoga ubrzava katalizatorima, dok se hidroliza alkoksida ostalih metala mora usporavati kompleksirajućim agensima.⁴ Zbog svoje stabilnosti, relativne jednostavnosti rukovanja i veće dostupnosti (poznati su već više od stoljeća i pol) silicijski alkoksidi najčešće su upotrebljavane polazne tvari za sol-gel postupak.⁵ Stoga će se ovaj pregled sol-gel postupka ograničiti na silicijski alkoxid, Si(OR)₄, gdje je R alifatski lanac, obično –CH₃ (tetrametoksisilan, TMOS) ili –C₂H₅ (tetraetoksisilan, TEOS).

Hidrolizom i kondenzacijom silicijskih alkoksida nastaje trodimenzijska silicijsko-oksidna mreža. Prvi korak sol-gel sinteze je hidroliza SiO-R veze (2.1), praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode (2.2) ili alkohola (2.3):



Kondenzacija silicijskih alkoksida uz izdvajanje vode (2.2) jednak je polimerizaciji monosilicijske kiseline, Si(OH)₄, koja se polako ugušuje i konačno gelira. To ponašanje naizgled je slično nastajanju organskih gelova, no u zbilji anorganska polimerizacija odvija se na sasvim drukčiji način. Prema Ileru⁶ polimerizacija se odvija u tri stupnja. U prvom stupnju nastaju čestice polimerizacijom monomera, u drugom čestice rastu, a u trećem dolazi do njihovog povezivanja u lance, čime nastaje neprekinuta trodimenzijska mreža u kapljevitom mediju i dolazi do stvaranja gela. Ilerova predodžba potvrđena je nuklearnom magnetnom rezonancijom (NMR). Pritom se kondenzacija odvija tako da nastane maksimalan broj Si-O-Si veza, tj. da se što više smanji broj terminalnih hidroksilnih skupina. Kondenzacijom nastaju cikličke strukture na koje se vežu monomeri, tvoreći trodimenzijske čestice. Istraživanja na TEOS-u⁷ pokazala su da nastajanje cikličkih

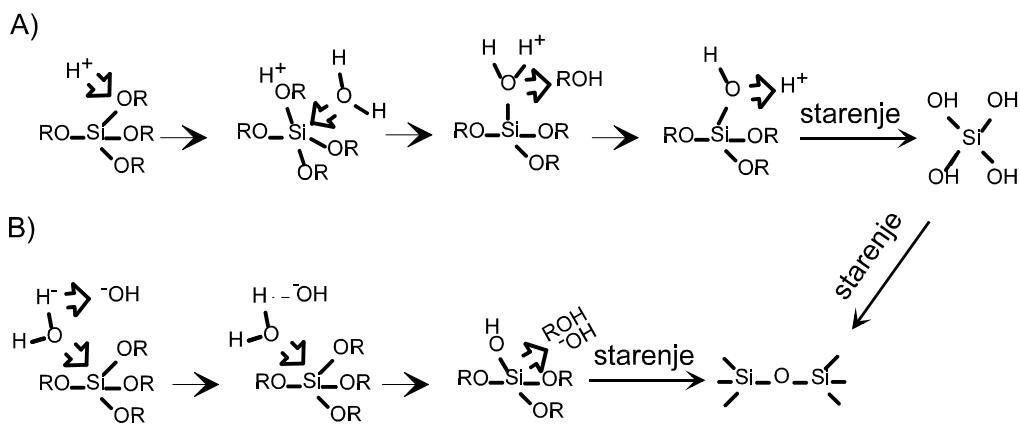
struktura (ciklizacija) nije slučajno, već da nastaju pravilni poliedri koji dalnjim povezivanjem daju konačni gel. Čestice se kondenziraju dok ne postignu najkompaktnije stanje, ostavljajući neizreagirane hidroksilne skupine na površini. Prema Ileru, trodimenzijske čestice služe kao klice daljeg rasta, pri čemu se broj čestica smanjuje budući da se sitnije, lakše topljive čestice otapaju i ponovo talože na krupnijim, teže topljivim česticama. Rast čestica prestaje kada razlika u topljivosti između najsitnijih i najkrupnijih čestica postane zanemariva. Pri višim temperaturama, posebno iznad pH 7, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice. Slika 1. shematski prikazuje polimerizaciju monosilicijske kiseline u vodenom mediju.



Slika 1. Shema polimerizacije monosilicijske kiseline u vodenom mediju⁶

Mehanizam reakcija hidrolize i kondenzacije silicijskog alkoksida prikazan je na slici 2. Ovisan je o pH sredine, jer reakcija hidrolize može biti katalizirana kiselinom ili bazom. Struktura i morfologija nastalih makromolekularnih mreža ovisi o omjeru brzina reakcija hidrolize i kondenzacije. Kada te strukture dosegnu makroskopsku veličinu nastaje gel u kojemu su uklopljeni otapalo i produkti reakcija, ali ovisno o reakcijskim uvjetima mogu nastati i koloidne otopine ili talozi. Konačna

struktura produkta sol-gel postupka može se ciljano oblikovati reguliranjem prirode intermedijera reakcijskim uvjetima. Glavni parametri kojima se regulira morfologija gotovih materijala su: reaktivnost silicijskog alkoksida, omjer vode i alkoksida, otapalo, temperatura reakcije, te uporaba kompleksirajućih agensa ili katalizatora. Dakle, reakcijski uvjeti određuju strukturu (gel ili koloid) i svojstva dobivenog materijala.⁴



Slika 2. Shema sol-gel postupka kataliziranog A) kiselinom, B) bazom⁸

Veliki utjecaj na strukturu gela ima pH vrijednost sola. Kiselo katalizirana hidroliza alkoksida mnogo je brža od polikondenzacije, tako da u prvoj fazi hidrolize reagiraju svi monomeri i nastaju cikličke strukture koji se postupno kondenziraju tvoreći otvorenu, slabo razgranatu strukturu. Sustav gelira sporo, mnogo sporije nego primjerice pri baznoj katalizi, te do geliranja dolazi tek nakon potpune konverzije alkoxidsnih skupina. Pri baznoj katalizi hidroliza je sporija nego pri kiseloj, ali je polikondenzacija brža, te dolazi do izravne reakcije alkoxidsnih monomera s cikličkim strukturama, a do geliranja dolazi dok se još sve alkoxidsne skupine nisu hidrolizirale. Variranje reakcijskog medija iz kiselog u bazni ubrzava polikondenzaciju, te se cikličke strukture nastale u kiselim mediju odmah povezuju i sustav brzo gelira.⁹

Temperatura također utječe na omjer brzina hidrolize i kondenzacije. Dobro je poznato da na sobnoj temperaturi najveću brzinu ima reakcija kondenzacije. To znači da hidrosilne skupine nastale hidrolizom odmah nestaju u reakcijama kondenzacije, a hidroliza je stupanj koji određuje brzinu reakcije. Međutim, pri povišenim temperaturama brzina hidrolize je veća od brzine barem jedne od mogućih kondenzacija, vjerojatno od brzine kondenzacije vode.¹⁰

Od svojih početaka vezanih isključivo uz pripravu anorganskih proizvoda, pojam sol-gel postupka proširio se i danas obuhvaća i postupke priprave organsko-anorganskih hibridnih materijala. Prednost sol-gel postupka je u tomu što se odvija pri niskim temperaturama (u pravilu ispod 100°C), čime se izbjegava raspad osjetljivijih organskih sastojaka.¹¹

2.2. ORGANSKO-ANORGANSKI HIBRIDNI MATERIJALI

Hibridni materijali, kraće hibridi, sastavljeni su od dviju ili više komponenata različitih svojstava u cilju dobivanja novih, poboljšanih uporabnih svojstava. Ako se postigne nanometarska do maksimalno sub-mikrometarska razina kontakta među fazama, dolazi do sinergijskog djelovanja među komponentama zahvaljujući interakcijama među česticama različitih faza zbog velike međufazne površine.⁴ Time se dobivaju znatno drukčija mehanička, elektromagnetska ili optička svojstva nego pri mikrometarskoj razini miješanja.¹² U pripravi organsko-anorganskih hibrida nastoji se kombinirati elastičnost i žilavost organskih polimera s tvrdoćom i toplinskom postojanošću keramičkih materijala. Dvofazna struktura novih materijala omogućuje multifunkcionalnost, a niskotemperaturni sol-gel postupak priprave ovih materijala dozvoljava oblikovanje raznolikih novih materijala. Struktura i svojstva konačnog materijala određena su reakcijskim uvjetima. Poigravanje strukturom, sastavom i interakcijama omogućuje pripravu materijala koji u potpunosti zadovoljavaju primjenske zahtjeve svojim optičkim, električnim, mehaničkim ili biološkim svojstvima.

Izazov kombiniranja svojstava organskih i anorganskih spojeva datira od početaka industrijske ere. Među najstarijim i najpoznatijim hibridnim materijalima su boje s anorganskim pigmentima raspršenim u organskom otapalu. Razvoj organsko-anorganskih kompozita nastavio se s razvojem polimerne industrije, gdje su se anorganski materijali počeli rabiti kao punila za polimere u cilju poboljšanja njihovih mehaničkih svojstava. Termin *hibridni materijali* nastao je tek nedavno (1994), kada počinje sustavno istraživanje sofisticiranih materijala, čime se područje istraživanja počelo naglo širiti.⁴

2.2.1. Podjela hibridnih materijala

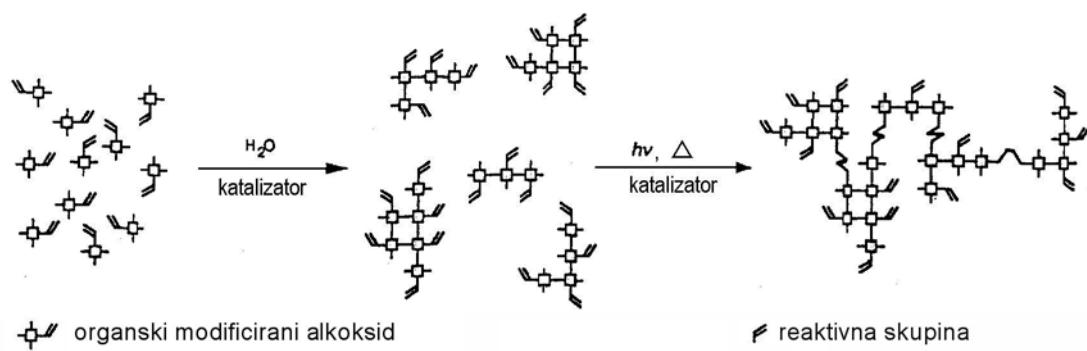
Uvriježila se općenita podjela hibridnih materijala ovisno o vezama između anorganske i organske mreže:¹¹

- I. Materijali s kemijskom kovalentnom vezom između anorganske i organske komponente, i
- II. Materijali sa slabijim van der Waalsovim, vodikovim ili elektrostatskim vezama i nanometarskom razinom miješanja.

To naravno ne znači da između komponenata hibrida I. skupine ne mogu postojati slabije veze karakteristične za hibride II. skupine.⁴ U dalnjem pregledu bit će riječi isključivo o hibridima pripravljenima sol-gel postupkom.

2.2.1.1. Hibridni materijali I. skupine

Da bi se pripravili hibridni materijali s jakim kovalentnim vezama među komponentama najčešće se rabe organski modificirani silicijski alkoksidi, ili polimeri na koje su nacijepljene silicijsko-alkoksidne skupine. Naime, kovalentna veza Si-C otporna je na hidrolizu, te ne reagira prilikom sol-gel postupka.¹¹ Razvoj hibridnih materijala I. skupine bio je moguć zahvaljujući vrlo razvijenoj kemiji organskih derivata silicija, koja temeljito opisuje sintezu i svojstva molekula tipa $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}\text{R}'_x$ ($x = 1$ ili 2) sa stabilnom Si-R' skupinom i hidrolizabilnim Si-O vezama. Mnogi takvi spojevi su i komercijalno dostupni.



Slika 3. Shema sinteze hibridnog materijala I. skupine iz organski modificiranog silicijskog alkoksida⁴

Ako R' sadrži reaktivnu skupinu, ona može polimerizirati, tvoreći organsku mrežu. Reakcija umreživanja takvog organski modificiranog silicijskog alkoksida teče u dva stupnja: prvo nastaje silikatna mreža hidrolizom i polikondenzacijom alkoksidnih skupina, a u drugom stupnju dolazi do reakcije aktivnih organskih

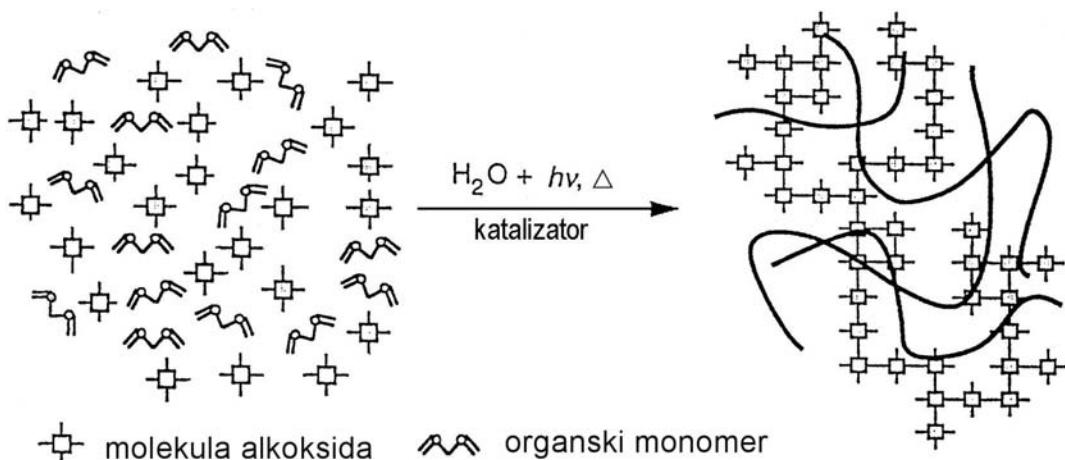
skupina i nastajanja polimerne mreže (slika 3.).¹³ Pritom obje komponente djeluju kao mrežotvorci, stvarajući isprepletene organsko-anorganske mreže međusobno povezane kovalentnim Si-C vezama. Struktura i svojstva takvih hibridnih materijala mogu se regulirati podešavanjem omjera organske i anorganske komponente dodavanjem silicijskog alkoksida odnosno odgovarajućeg organskog monomera.

U slučaju da je R' skupina nereaktivna, polimerizacijom nastaju samo Si-O-Si veze koje tvore kostur nastalog hibridnog materijala. Takav materijal znatno je krtiji, i po mehaničkim svojstvima sličniji čistom SiO_2 gelu. Kako prisutnost organskih skupina modificira površinska svojstava tih gelova,⁴ nazivaju se i ormogelovima (organski modificirani gelovi).¹¹

U literaturi se navodi još nekoliko naziva za hibridne materijale I. skupine: ormosil¹⁴ (organsko modificirani silikat), ORMOCER®¹⁵ (organsko modificirana keramika, zaštićeni trgovački znak Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung, München¹⁶), ceramer¹⁷ (keramika i polimer), polyceram¹⁸ (polimer i keramika). Pritom se termin ormosil ili ORMOCER uglavnom primjenjuje na hibridne materijale pripravljene iz polaznih tvari formule $\text{R}'\text{-Si(OR)}_3$, uz moguću dodatnu polimerizaciju s organskim monomerima ili metalnim alkoksidima. Ako anorganska faza nastaje isključivo iz silicijskih prekursora, riječ je o ormosilima, inače se rabi naziv ORMOCER.¹⁹ Cerameri su hibridni materijali čiji su prekursori makromolekule koje na krajevima lanca imaju $-\text{Si(OR)}_3$ ili $\equiv \text{SiOH}$ skupine, koje se kondenziraju s TEOS-om ili TMOS-om.²⁰

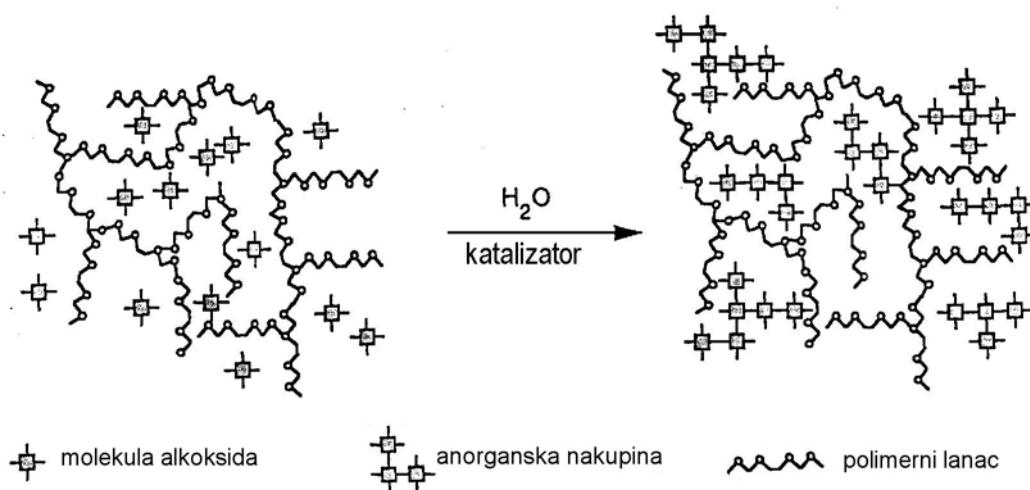
2.2.1.2. Hibridni materijali II. skupine

Sinteza organsko-anorganskih hibrida II. skupine može biti jednostupanjska ili višestupanjska. Ako su organski monomeri topljivi u alkoksidi, moguće je provesti jednostupanjsku sintezu. Pri jednostupanjskoj sintezi (slika 4.) polimerizacija organskih monomera provodi se istovremeno s reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida. Tako nastaju tzv. simultane interpenetrirane organsko-anorganske mreže, bez kovalentnih veza između organske i anorganske komponente.²¹ Da bi sinteza doista bila jednostupanjska treba regulirati brzine obiju reakcija, što se postiže pozornim odabirom monomera i njihova međusobnog omjera, te provođenjem sinteze pod određenim reakcijskim uvjetima.



Slika 4. Shema sinteze hibridnog materijala II. skupine jednostupanjskom sintezom⁴

Pri višestupanjskim ili slijednim sintezama postoji više mogućnosti. Prethodno nastali polimer može bubriti u otopini alkoksida, koji zatim sol-gel postupkom stvara silikatnu fazu unutar polimerne matrice.²² Takve tvorevine nazivaju se sekveničkim organsko-anorganskim interpenetriranim mrežama (slika 5.). *In situ* polimerizacijom TEOS-a u organskom polimeru dobiva se nehomogeni sustav. Wilkesov morfološki model¹⁹ prepostavlja matricu bogatu polimerom, koja sadrži raspršena SiO₂ područja i miješanu fazu sastavljenu od dijelom kondenziranih siloksanskih prstenova i organskog polimera. Tako nastala SiO₂ faza zapravo djeluje kao punilo, ali su zbog nanometarskih veličina čestica nastali hibridni materijali prozirni.²³



Slika 5. Shema sinteze hibridnog materijala II. skupine *in situ* polimerizacijom silicijskog alkoksida⁴

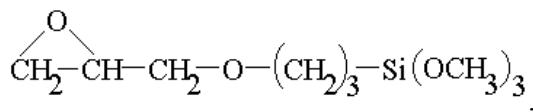
Druga je mogućnost impregniranje prethodno formiranog anorganskog kserogela (osušenog gela) organskim monomerom koji se zatim polimerizira tvoreći

organski polimer. Ovako nastali hibridni gelovi nazivaju se polimerom impregnirani gelovima. Anorganski gelovi često se dopiraju bojama ili sličnim funkcionalnim molekulama dajući tzv. organski dopirane gelove. Takvi gelovi također se pripravljaju i hidrolizom i kondenzacijom silicijskog alkoksida u otopini polimera/funkcionalnih molekula, pri čemu je ponovno nužan preduvjet međusobna topljivost polaznih tvari.⁴

U literaturi se ovaj tip hibridnih materijala naziva i nanokompozitima,² zbog nanometarske razine izmiješanosti među fazama. No taj termin češće se rabi za kompozitne materijale koji su pripravljeni umiješavanjem punila nanometarskih dimenzija (slojeviti silikati, nanočestice...).²⁴

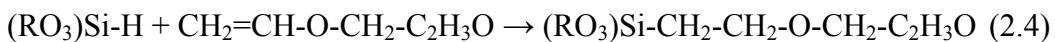
2.2.2. 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan

3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan, kraće GLYMO ili GPTMS, formule:



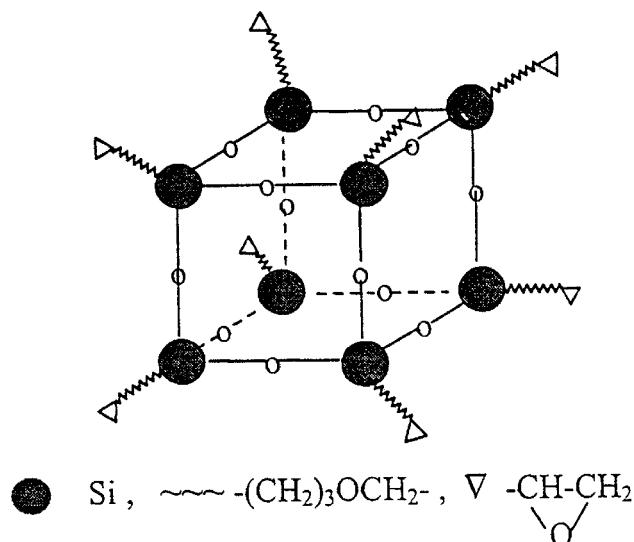
alkoksisilanski je monomer izведен iz tetrametoksisilana, kojemu je jedna metoksidna skupina zamijenjena organskim supstituentom s epoksidnom skupinom. GLYMO stoga podliježe i sol-gel reakcijama alkoxidnih skupina i polimerizaciji epoksidnih skupina, tvoreći hibridnu mrežu s kovalentnim vezama između organske i anorganske faze.

GLYMO se sintetizira hidrosiliranjem alkena koji sadrži reaktivnu epoksidnu skupinu, prema jednadžbi (2.4):¹



Sol-gel polimerizacijom metoksidnih skupina GLYMO-a nastaju silsekvioksanske strukture koje se mogu prikazati općenitom formulom, $(\text{RSiO}_{3/2})_n$. Stupanj polimerizacije nastale strukture ovisi o više čimbenika, kao što su katalizator i medij u kojem se provodi sol-gel postupak. Kondenzacijom monosupstituiranih silicijskih alkoksida općenito nastaju niskomolekularni oligomeri, vjerojatno zbog steričkih smetnji uzrokovanih voluminoznim organskim skupinama. Organski supstituent R naime znatno utječe na mehanizam reakcije hidrolize i stupanj ciklizacije, čak dotele da onemogućava geliranje sustava.^{1,25} Monosupstituirani alkoksidi zamjetno se sporije hidroliziraju od nesupstituiranih alkoksida zbog

steričkog i induktivnog djelovanja organskog supstituenta. Tako oksiranski prsten GLYMO-a, uz sterički efekt usporenja reakcije, djeluje kao elektron-donor, što smanjuje polarnost Si-OCH₃ veze i time usporava njezinu hidrolizu.²⁶



Slika 6. Potpuno kondenzirani kubični oktamer GLYMO-a.²⁵

Hidrolizom i kondenzacijom GLYMO-a nastaju karakteristične oktamerne strukture (slika 6.) u kojima su atomi silicija smješteni na vrhovima kocke, dok organske skupine strše iz nje.^{13,25} Kubični oktameri vrlo su stabilni oblici za veliki broj silsekvioksana.²⁷ Oni preferirano nastaju u razrijeđenim medijima, pri čemu dolazi do stabilizacije kubične strukture solvatizacijom. Ciklizacijom se smanjuje efektivna funkcionalnost trifunkcionalnog monomera. Potpuno kondenzirani oktameri ne posjeduju aktivne alkoxidne ili silanolne skupine, tako da do umreživanja može doći jedino kombinacijom nepotpuno kondenziranih oktamera, ili preko epoksidnih skupina.²⁵

Hidrolizom epoksidne skupine u suvišku vode nastaje diol, no ako je ta reakcija dovoljno spora u usporedbi s hidrolizom alkoxidnih skupina, moguće je pripraviti hibridne mreže slijednom sintezom u kojoj prvo sol-gel postupkom nastaje anorganska mreža, a zatim dolazi do reakcije epoksidnih skupina.¹ Neki istraživači tvrde da je hidroliza epoksidne skupine vrlo brza u baznom mediju,²⁸ dok drugi tvrde da je relativno spora u baznom, a vrlo brza u kiselom području.¹ Očito da brzina reakcije ne zavisi samo o pH, već i o katalitičkom djelovanju rabljenih baza i kiselina. Nadalje, za očekivati su i reakcije epoksidne skupine s hidroksilnim ionom i aminskom skupinom (poglavlje 2.3.1., jedn. 2.5-2.7).

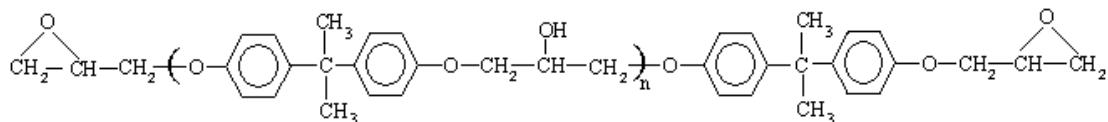
Matějka i sur.²⁵ proučavali su reakcije hidrolize i kondenzacije GLYMO-a u razrijedjenom mediju. Ovisno o upotrebljenom katalizatoru, tijekom hidrolize može doći do otvaranja epoksidnog prstena. Kod neutralne katalize epoksidna skupina se ne hidrolizira, a umreživanje teče samo hidrolizom i kondenzacijom alkoksida. Kisela kataliza, kao i u nesupstituiranih alkoksida, uzrokuje rast polimernog polisilekvioksanog razgranatog lanca, uz ograničeno nastajanje cikličnih struktura. Reakcija hidrolize epoksidnih skupina u diole je u kiselim uvjetima dovoljno brza, pa dolazi do kondenzacije između alkoholnih i silanolnih skupina i nastajanja intermolekularnih Si-O-C veza, što je potvrđeno i NMR-om.²⁵ Cijepanje epoksidnog prstena vodom u kiselim uvjetima i nastajanje diola poznata je reakcija koja je već zamijećena kod sol-gel sinteze GLYMO-deriviranih hibrida. U nedostatku vode moguća je reakcija epoksidnog prstena i s metanolom.²⁹ U baznim uvjetima nastaje najveći udio potpuno kondenziranih oktamera, pa do umreživanja dolazi isključivo preko relativno brzih reakcija epoksidnih skupina. No, i tada su reakcije hidrolize i kondenzacije brže.²⁷

Pri sobnoj temperaturi brzina otvaranja epoksidnih prstenova mnogo je niža od brzine hidrolize alkoksidnih skupina, tako da se u početku reakcije može zanemariti.²⁵ Pri povišenim temperaturama (iznad 50°C) dolazi do usporenja bazno katalizirane hidrolize GLYMO-a. To se pripisuje smanjenju pH zbog privremene akumulacije slabo kiselih silanolnih skupina. Pri tomu se prepostavlja da reakcija hidrolize znatnije ovisi o temperaturi od reakcije kondenzacije, pa pri višim temperaturama hidroliza postaje brža od barem jedne moguće kondenzacije. Tako reakcija kondenzacije postaje usko grlo procesa, i stvara se suvišak silanolnih skupina koje se ne stignu kondenzirati. Sniženje pH konačno uzrokuje usporenje hidrolize, silanolne skupine se ponovno troše brže nego što nastaju i dolazi do ponovnog porasta pH.¹⁰

Titracijom slobodne vode na kraju reakcije hidrolize i kondenzacije ustanovljeno je da se za hidrolizu GLYMO-a troši samo 1,5 mol vode po molu GLYMO-a, dakle polovica stehiometrijske količine vode.^{27,28,30} Pritom je dominantna reakcija kondenzacije alkohola (jedn. 2.3). Međuproducti kao što su $-Si(OR)_{3-x}(OH)_x$, ($x = 1, 2$), podložniji su hidrolizi u usporedbi s ishodnim $-Si(OR)_3$.¹⁰

2.3. EPOKSIDNE SMOLE

Epoksidne smole vrsta su duromernih smola za koje je karakteristična oksiranska (epoksidna) funkcionalna skupina. U komercijalnoj primjeni najzastupljenija vrsta epoksidne smole je diglicidileter bisfenola A, DGEBA, općenite formule:



DGEBA se dobiva iz epiklorhidrina i 2,2-bis(4-hidroksifenil)propana, kraće bisfenola A, stupnjevitom polikondenzacijom u prisutnosti natrijskog hidroksida, uz izdvajanje solne kiseline. Uz ovu osnovnu reakciju, tijekom postupka odvija se i niz sporednih reakcija, kao što su reakcije hidroksilnih skupina s epiklorhidrinom, umreživanje epoksidnih skupina, te reakcija alkoholize epiklorhidrina. Radi postizanja velikih iskorištenja reakcija se provodi u velikom stehiometrijskom suvišku epiklorhidrina, u metanolu kao otapalu. Hlapljivi sastojci uklanjanju se destilacijom i pod sniženim tlakom, a prisutni NaCl ispire se vodom. Da bi se iz smole u potpunosti uklonila solna kiselina ispire se s NaOH. Ovisno o stupnju polikondenzacije dobivaju se smole različitih molekulnih masa i konzistencije, od kapljevitih do čvrstih proizvoda. Molekulske mase komercijalnih epoksidnih smola su u rasponu 340-4000 g/mol, što odgovara vrijednostima n od 0 do 12. Smole prosječne molekulne mase manje od 400 g/mol pri sobnoj temperaturi su viskozne kapljevine, dok su smole s prosječnom molekulnom masom većom od 450 g/mol krutine, s talištem u području temperatura 40-150°C.

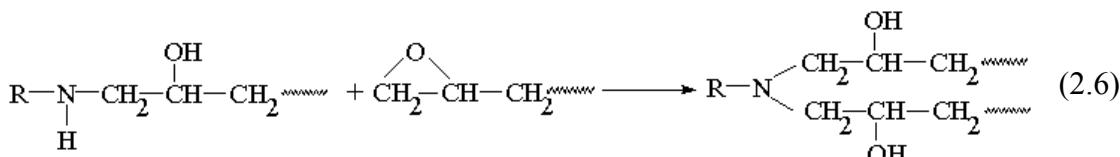
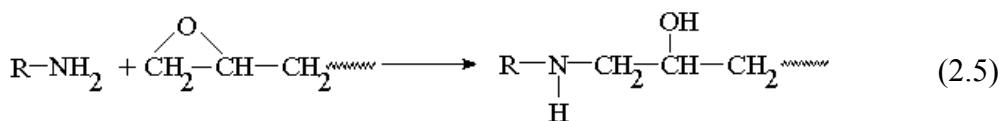
Epoksidne smole imaju dobra toplinska, kemijska i mehanička svojstva, postojane su prema utjecaju vode i otapala i pokazuju dobru adhezivnost. Dobri su električni izolatori u velikom temperaturnom rasponu. Najviše se primjenjuju u protukorozijskoj zaštiti za prevlačenje metala i kao visoko kvalitetna ljepila zbog svoje visoke adhezivnosti za metale, staklo, keramiku, drvo... Zbog relativno visoke cijene i nemogućnosti recikliranja, rabe se tamo gdje su nužna posebna primjenska svojstva.^{31,32}

2.3.1. Reakcije epoksidnih smola

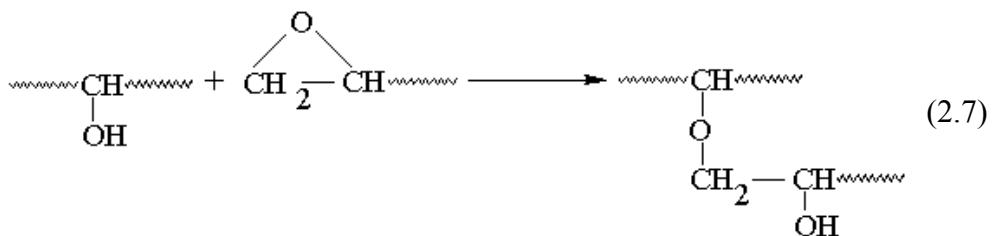
Svojstva očvrsnutih epoksidnih smola ovise najviše o reaktivnosti epoksidnih skupina koje umreživanjem daju konačna svojstva materijala. Ta reaktivnost ovisi o položaju epoksidnih skupina u molekuli (krajnje skupine reaktivnije su od onih u lancu). Umreživanje ili očvršćivanje epoksidnih smola odvija se na tri načina: reakcijom epoksidnih skupina s aktivnim vodikom umreživala, homopolimerizacijom epoksidnih skupina, te reakcijom hidroksilnih skupina ili dvostrukih veza.

Za umreživanje epoksidnih smola rabe se spojevi s aktivnim vodikovim atomima (monomeri ili polimeri na temelju amina, fenola, alkohola, karboksilnih kiselina ili tiospojeva), anhidridi karboksilnih kiselina, i tercijarni amini kao katalizatori homopolimerizacije. Amini pretežno reagiraju pri sobnoj temperaturi, a kiselinski anhidridi pri povišenim temperaturama. Kako je u ovom radu rabljeno aminsko umreživalo, detaljnije će biti riječi o reakcijama epoksidnih skupina s aminima.

Primarna amino skupina može reagirati s jednim ili s oba svoja vodikova atoma. Moguće su reakcije:



Hidroksilne skupine nastale otvaranjem epoksidnog prstena ili već od ranije prisutne u smoli kataliziraju reakcije (2.5, 2.6).³³ Također reagiraju s epoksidnim skupinama u reakciji eterifikacije:



Do ove reakcije dolazi najčešće ako su aminske skupine prisutne u količini manjoj od stehiometrijske.³⁴ I ova reakcija može biti katalizirana prisutnim hidroksilnim skupinama.³⁵

Pod normalnim uvjetima ne dolazi do potpunog umreživanja epoksidnih smola zbog steričkih i topoloških smetnji polimerne matrice, pa se konverzija više ne mijenja ni produljenjem vremena niti povišenjem temperature očvršćivanja.³⁶ Umreživanjem volumen smole neznatno se mijenja jer se ne oslobađaju hlapljivi sastojci.³¹

2.3.2. Mehanizam očvršćivanja epoksidnih smola

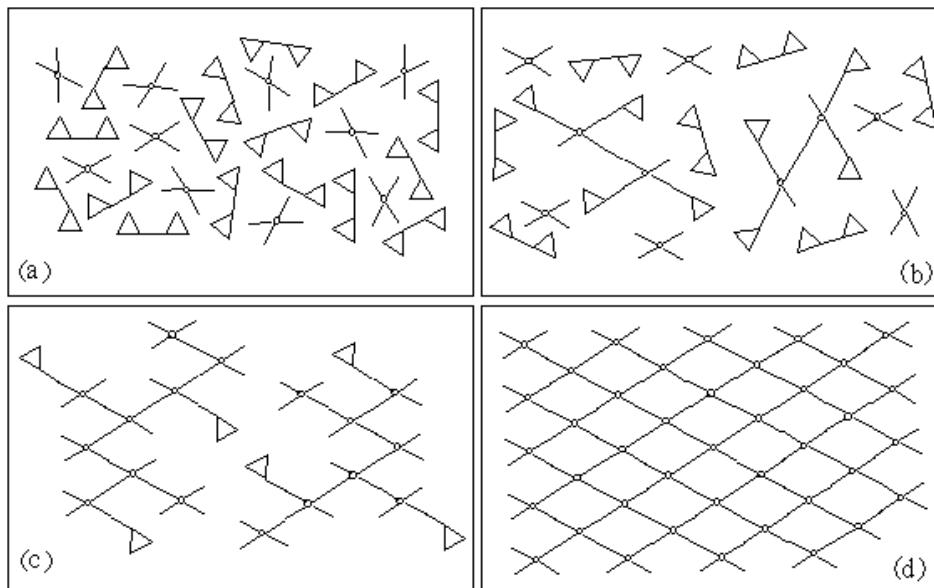
Tijek polimerizacije duromernih smola, od kapljevitih niskomolekulnih monomera, oligomera ili duromernih pretpolimera do čvrstog umreženog polimera, opisuje se pojmom očvršćivanje.³⁷

Kod očvršćivanja epoksidnih smola dolazi do porasta molekulne mase stupnjevitom poliadicijom. Ovisno o stehiometrijskom odnosu epoksidnih oligomera i umreživala te funkcionalnosti njihovih molekula dolazi do grananja i umreživanja.³⁸ Izotermno očvršćivanje obično karakteriziraju dvije pojave: geliranje i prijelaz u staklasto stanje. U točki geliranja stvara se beskonačna mreža polimernih molekula, ali često većina reaktivnih skupina još nije reagirala, tako da se očvršćivanje nastavlja i nakon geliranja. Dalnjim reakcijama gustoća umreženja raste do nastajanja strukture potpuno očvrsnutog duromera.

U točki geliranja također dolazi do prijelaza iz kapljevitog u gumasto stanje. Naime beskonačna polimerna mreža posjeduje elastična svojstva kakva nemaju molekule niske molekulne mase. Gumasto stanje karakterizirano je beskonačnom smičnom viskoznošću i beskonačnom vrijednošću masenog prosjeka molekulnih masa. Točka geliranja vrlo je važna za preradu duromera jer nakon nje materijal više nije tečljiv. Prema Floryevoj teoriji geliranja,³⁸ ako mehanizam reakcije polimerizacije nije funkcija temperature, do geliranja dolazi uvijek kod istog dosega reakcije (konverzije) bez obzira na temperaturu očvršćivanja.

Tijekom očvršćivanja raste temperatura staklastog prijelaza, tj. staklište reakcijskog sustava. Kad staklište dosegne temperaturu na kojoj se reakcija odvija dolazi do prijelaza iz gumastog (ako je došlo do geliranja) ili kapljevitog (ako nije došlo do geliranja) u staklasto stanje.³⁹ To često uzrokuje gašenje reakcije jer je pokretljivost molekula u staklastom stanju vrlo mala, i brzina reakcije određena je brzinom difuzije.³⁵ Kod izoternog očvršćivanja pri temperaturama iznad staklišta

potpuno umrežene smole reakcija završava nesmetano, no rijetko se postiže 100%-tna konverzija jer neka reaktivna mjesta mogu ostati izolirana u polimernoj mreži. Također, može doći do drugih usporednih reakcija, kao što je degradacija, koje onemogućuju postizanje potpunog očvršćivanja.³⁹ Slika 7. shematski prikazuje očvršćivanje epoksidnih smola:



Slika 7. Shematski prikaz stupnjevitog umreživanja epoksidne smole: a) monomer i umreživo prije početka reakcije; b) početak umreživanja i rast molekula; c) geliranje, nastanak kontinuirane mreže; d) potpuno umreživanje.⁴⁰

2.4. KINETIKA OČVRŠĆIVANJA DUROMERA

Ovisnost brzine reakcije, r_A , o reakcijskim parametrima opisuje se kinetičkim modelom. U homogenim sustavima ti su parametri gotovo isključivo temperatura i koncentracije reaktanata. Uvriježilo se odvajanje temperaturne zavisnosti od koncentracijske, pa se kinetički modeli općenito mogu prikazati sljedećom jednadžbom:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = K(T)f(C_A) \quad (2.8)$$

gdje je $K(T)$ konstanta brzine reakcije ovisna o temperaturi, a $f(C_A)$ funkcija koncentracija reaktanata.⁴¹ Ako se brzina reakcije, kako je u literaturi uobičajeno, prikazuje preko konverzije, α , dobiva se jednadžba (2.9):

$$r_A = -\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.9)$$

gdje je $k(T)$ prividna konstanta brzine reakcije, koja odgovara $K(T)$ samo za reakcije prvog reda.³⁴ Radi jednostavnosti, u dalnjem tekstu $k(T)$ nazivat će se kraće samo konstantom brzine reakcije. Ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi dana je Arrhenius-ovom jednadžbom (2.10),

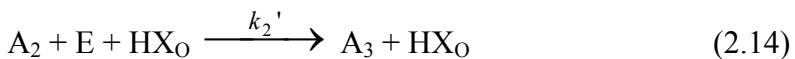
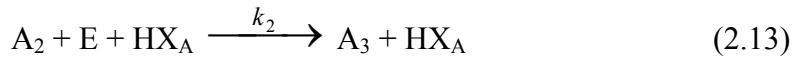
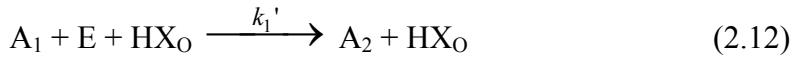
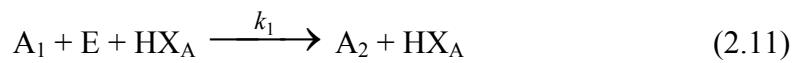
$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.10)$$

gdje je k_0 predeksponencijski (Arrheniusov) faktor, E_a energija aktivacije, T termodinamička temperatura i R univerzalna plinska konstanta.

Koncentracijska ovisnost u kinetičkim modelima može se pretpostaviti ako je mehanizam reakcije poznat, i zatim eksperimentalno testirati. Takvi modeli nazivaju se *mehanističkim*. U reakcijama čiji mehanizam nije poznat postavljaju se *empirijski* kinetički modeli, parametri kojih nemaju fizikalno značenje, i iz kojih se ništa ne može zaključiti o stvarnom odvijanju reakcije.⁴¹ Zbog složenosti reakcije očvršćivanja epoksidne smole, mehanizam te reakcije još je nedovoljno poznat. Stoga se u literaturi većinom rabe empirijski modeli.

2.4.1. Mehanistički modeli očvršćivanja epoksidnih smola

Znatan doprinos razjašnjavanju kinetike očvršćivanja epoksidne smole aminskim umreživalima dali su Horie i suradnici.³⁶ Oni predlažu sljedeći mehanizam odvijanja reakcije:



gdje A_1 , A_2 i A_3 predstavljaju primarne, sekundarne i tercijarne aminske skupine, E epoksidnu skupinu, HX_O hidroksilne skupine izvorno prisutne u sustavu kao onečišćenja ili aditivi, te HX_A hidroksilne skupine nastale reakcijom amina s epoksidnom skupinom. Iz ove sheme izведен je ukupni kinetički model reakcije:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 c_0 + k_1 x)(e_0 - x)(a_1 + n a_2) \quad (2.15)$$

gdje je x doseg reakcije, c_0 i e_0 početne koncentracije HX_O i epoksidne skupine, a_1 i a_2 koncentracije primarnih i sekundarnih aminskih skupina, a $n = k_2/k_1 = k_2'/k_1'$ omjer reaktivnosti sekundarnih i primarnih aminskih skupina s epoksidnom skupinom. Ako

se prepostavi da je reaktivnost primarnih i sekundarnih aminskih skupina otprilike jednaka, jednadžba (2.15) može se iskazati preko konverzije epoksidnih skupina, α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(1-\alpha)(r-\alpha) \quad (2.16)$$

gdje je k_1 konstanta brzine reakcije katalizirane grupama koje su izvorno prisutne u reakcijskoj smjesi, k_2 konstanta brzine reakcije katalizirane novonastalim hidroksilnim skupinama, a r početni množinski omjer aminskih N-H veza prema epoksidnim prstenovima.

Cole i suradnici⁴² proširuju Horiev pristup i na reakciju eterifikacije, uz pretpostavku da prvo dolazi do reakcije epoksidnih skupina s aminskima, a tek nakon što se sve aminske skupine iscrpe slijedi reakcija eterifikacije. Kinetika je opisana s tri konstante brzine reakcije i dvije varijable: ukupnim stupnjem konverzije, α , i udjelom primarnih aminskih skupina koje su reagirale s epoksidnom skupinom, β :

$$\alpha = B\beta + \frac{K_3}{K_1 + BK_2} [C_1\beta + C_2\beta^2 + C_3 \ln(1 + R^{-1}\beta) + C_4 \ln(1 - \beta)] \quad (2.17)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = [B(K_1 + BK_2\beta)(1 - \beta) + K_3(Y + \beta)^m(Z + \beta^2)^n](1 - \alpha) \quad (2.18)$$

K_1 je konstanta reakcije između epoksidnih i aminskih skupina katalizirane hidroksilnim skupinama prisutnim u ishodnoj smjesi, K_2 je konstanta iste reakcije katalizirane hidroksilnim skupinama nastalim u reakciji, a K_3 je konstanta reakcije eterifikacije. B je omjer aminskih i epoksidnih skupina na početku reakcije, $R = K_1/BK_2$; $Y = H_0/BE_0$; $Z = A_{30}/A_{10} = 2A_{30}/BE_0$; E_0 , H_0 , A_{10} i A_{30} su redom početne koncentracije epoksidnih, hidroksilnih, primarnih i tercijarnih aminskih skupina. Koeficijenti m , n i C_1 do C_4 odgovaraju različitim mogućim mehanizmima reakcije eterifikacije. Pritom je pretpostavljena jednaka reaktivnost primarnih i sekundarnih aminskih skupina.

Važna pretpostavka kod svih mehanističkih modela jest jednaka reaktivnost primarnih i sekundarnih aminskih skupina prema epoksidnoj skupini. Različiti istraživači nalaze različite vrijednosti, tako da je za aromatske amine nađena vrijednost omjera u rasponu 0,2-0,5 a za alifatske 0,6-0,7. Za jednaku reaktivnost primarnih i sekundarnih aminskih skupina vrijednost omjera bila bi 0,5 zbog toga što primarna aminska skupina ima dvije N-H veze, a sekundarna samo jednu, pa je vjerojatnost reakcije upola manja.^{34,42}

2.4.2. Empirijski modeli očvršćivanja duromera

Najjednostavniji od empirijskih modela očvršćivanja duromera je kinetički model reakcije n-tog reda.⁴³

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (2.19)$$

Međutim, ovaj kinetički model ne može opisati autokatalitički karakter reakcije očvršćivanja epoksidne smole. Stoga se često rabi tzv. autokatalitički model,⁴⁴ poznat još kao Šestak-Berggren-ov model.⁴⁵

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (2.20)$$

Za autokatalitičke reakcije karakteristično je da brzina reakcije maksimum postiže tek nakon početka reakcije. Iz (2.20) može se izvesti izraz za konverziju, α_p , kod koje se postiže maksimalna brzina reakcije:

$$\alpha_p = \frac{m}{m+n} \quad (2.21)$$

Poluempirijski model izведен iz Horie-vog mehanističkog modela (2.16) predložili su Kamal i suradnici.⁴⁶

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (2.22)$$

Ni jedan od ovih modela nije kadar opisati ponašanje reakcijske smjese nakon staklišta i prelaska na difuzijsku kontrolu. Kenny i suradnici⁴⁷ predlažu stoga uvođenje novog parametra konačne ili maksimalne konverzije, α_{\max} , koji je linearna funkcija temperature očvršćivanja. Tako se jednadžbe (2.19), (2.20) i (2.22) transformiraju u sljedeće modele:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha)^n \quad (2.23)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(\alpha_{\max} - \alpha)^n \quad (2.24)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(\alpha_{\max} - \alpha)^n \quad (2.25)$$

2.5. EPOKSIDNO-SILIKATNI HIBRIDNI MATERIJALI – DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA (PREGLED LITERATURE)

Matějka i sur.^{2,9,23} istraživali su interpenetrirane organsko-anorganske mreže u kojima se organska faza sastoji od DGEBA i stehiometrijske količine Jeffamine-a D2000, a anorganski prekursor je TEOS. Sustavi su karakterizirani NMR-om, plinskom kromatografijom, rendgenskom difrakcijom kod malih kutova (SAXS), dinamičko-mehaničkom analizom (DMA) i elektronskom mikroskopijom. Nađeno je da struktura pripravljenog hibrida ovisi o postupku sinteze (jedno ili višestupanjska). Svi dobiveni materijali su prozirni. Formiranje SiO₂ faze unutar polimerne matrice kao i konačna morfologija ovise o organskim sastojcima, budući da umreživalo Jeffamine D2000 ujedno djeluje i kao bazni katalizator sol-gel procesa. Kod jednostupanjske sinteze, anorganska faza zapravo nastaje brže od epoksidne, i njena struktura ne ovisi o prisutnosti organske faze. Kod polimerizacije DGEBA i prethodno kiselo hidroliziranog TEOS-a dolazi do kondenziranja silanola i C-OH skupine nastale epoksi-aminskom reakcijom, što je dokazano i modelnim sustavom. Prethodna kisela hidroliza TEOS-a također ubrzava polimerizaciju anorganske faze i sprečava taloženje SiO₂, a naglo geliranje anorganske faze djelomice gasi reakciju i time sprečava daljnje razdvajanje faza. Kod višestupanjske sinteze stvorena epoksidna mreža ograničava rast anorganske faze. Nađeno je da toplinskom obradom pri 90°C dolazi do cijepljenja između organske i anorganske faze koja se više ne može ekstrahirati. U blažim reakcijskim uvjetima (sobna temperatura) cijepljenje je manje vjerojatno i dolazi do većeg razdvajanja faza. Hibridi najboljih mehaničkih svojstava pripravljeni su višestupanjskim sintezama. DMA² uzoraka očvršćivanih pri sobnoj temperaturi pokazuje pojavu novog staklišta na višim temperaturama, ali ne dovoljno visokim da bi se moglo pripisati čistoj anorganskoj fazi, pa se prepostavlja da je riječ o organskim lancima imobiliziranim anorganskom fazom. Kako je to drugo staklište više od sobne temperature, prisutnost te medufaze doprinosi ojačanju matrice, a hibridni materijal ponaša se kao interpenetrirana organsko-anorganska mreža, a ne kao polimer punjen anorganskim česticama. Također je ustanovljeno da prisutnost epoksidnih skupina ne utječe na kinetiku sol-gel procesa. Smjesa DGEBA, Jeffamine-a i TEOS-a gelira brže od same epoksidne smole zahvaljujući anorganskoj polikondenzaciji. Polioksipropilenski lanac Jeffamine-a osigurava dobru topljivost SiO₂ i stoga ne dolazi do taloženja anorganskih čestica usprkos baznoj katalizi.

Serier i sur.^{48,49} proučavali su reakciju DGEBA sa stehiometrijskom količinom γ -aminopropiltrioksilana koji je ujedno i anorganski prekursor. Kinetika je praćena gel-kromatografijom (SEC), diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), titracijom i spektroskopijom u infracrvenom području (FTIR). Reaktivnost epoksidnih i aminskih skupina uspoređena je s reaktivnošću u modelnim sustavima, i postavljen je kinetički model. Ustanovljeno je da pri 40°C konverzija epoksidnih skupina završena prije početka hidrolize alkoksida, te je stoga kod modeliranja kinetike zanemarena sol-gel polimerizacija. Nađeno je da anorganska faza ne utječe na toplinu reakcije ni na reaktivnost epoksidnih skupina i ustanovljena je kinetika 2. reda. Reaktivnost aminske skupine manja je nego u modelnom sustavu, s tim da je sekundarni amin reaktivniji od primarnog. Reakcije hidrolize i kondenzacije proučavane su na modelnom tercijarnom aminu dobivenom adicijom aminosilana na fenilglicidil eter. Uz dodatak vode nastaju stabilni nereaktivni ciklički tetramer, dok se u nedostatku vode alkoxidne skupine kondenziraju s C-OH skupinama nastalom otvaranjem epoksidnog prstena, tvoreći složene strukture koje konačno i geliraju. Kod visokih konverzija dolazi do pregrađivanja i nastaje ponovno ciklički tetramer, ali manje molekulne mase tj. kraćih organskih supstituenata.

Mauri i sur.¹³ proučavali su kiselo kataliziranu hidrolizu i kondenzaciju GLYMO-a i smjese GLYMO-a i TEOS-a, te svojstva hibridnog materijala pripravljenog iz tako hidroliziranog GLYMO-a i DGEBA, uz kiselinski anhidrid kao umreživalo. Rabljene su metode SEC, DSC, termogravimetrijska analiza (TGA), TMA, određivana su mehanička svojstva i gustoća. Pokazalo se da hidrolizom GLYMO-a nastaju oktameri, vjerojatno kubične strukture. Anorganska faza ne utječe na konverziju epoksidnih skupina niti na temperaturu degradacije materijala, ali se staklište znatno snizuje, što je objašnjeno plastifikatorskim djelovanjem manjih silsekvioksanskih struktura. Staklište raste dodavanjem TEOS-a GLYMO-u. Anorganska faza ne utječe znatnije na čvrstoću i tvrdoću materijala, ali znatno povećava otpornost na abraziju. Gustoća materijala raste s udjelom anorganske faze, i to više što je manja dimenzija te faze.

Mascia i sur.⁵⁰ priređivali su hibridne materijale – ceramere, bazirane na DGEBA oligomerima funkcionaliziranim aminosilanima. Kao umreživala rabljeni su anhidrid i amin, a površinska energija konačnog materijala smanjena je dodavanjem silanski funkcionaliziranog perfluoroeterskog oligomera. Morfologija je ispitivana

elektronskom mikroskopijom i DSC-om, površinska energija određivanjem kontaktnog kuta. Homogeniji hibridi dobiveni su iz prekursora veće molekulne mase, pretpostavlja se zbog veće mogućnosti nastajanja vodikovih veza između faza. Nađeno je da reakcije produkata sol-gel procesa stvaraju plastifikatore i uzrokuju sniženje staklišta hibrida s porastom udjela anorganske faze.

Ivanković i sur.^{21,22} istraživali su utjecaj SiO₂ faze nastale hidrolizom i kondenzacijom TEOS-a na kinetiku naknadnog očvršćivanja epoksidne smole bazirane na DGEBA, s Jeffamine-om D230 kao umreživalom. Rabljene metode su DSC, spektroskopija u infracrvenom području (IC) i određivanje stupnja bubreњa. Pripravljene su simultane²¹ i sekvensijske²² interpenetrirane organsko-anorganske mreže. Ustanovljeno je da prisutnost anorganske faze utječe na kinetiku polimerizacije epoksidne smole, pomicući reakciju prema višim temperaturama. I raspad hibridnih materijala odvija se pri višim temperaturama. Rezultati IC spektroskopije nisu ukazali na nastajanje veza između dviju mreža. Hibridni materijali jače bubre u metil-etyl-ketonu od čiste smole. Nađeno je da anorganska faza ne utječe znatnije na staklište umrežene epoksidne smole.

Kordas i sur.⁵¹ ispitivali su djelovanje hibridnih prevlaka baziranih na epoksidnoj smoli s aminskim umreživalom i hidroliziranom silanu (kemijski sastav nije naveden) na ojačavanje staklenih supstrata. Pritom su proučavali utjecaj razrjeđenja, debljine prevlake, vremena i temperature očvršćivanja na čvrstoću stakla metodom savijanja u četiri točke, i određivali stupanj umreženja prevlake IC spektroskopijom. Nađeni su optimalni uvjeti očvršćivanja prevlaka, i ustanovljeno da debljina prevlake ne utječe na konačnu čvrstoću supstrata.

Ochi i sur.^{52,53} istraživali su strukturu i svojstva hibridnih materijala pripravljenih iz DGEBA i GLYMO-a ili TMOS-a s primarnim alifatskim aminom tetraetilenpentamininom (TEPA) kao umreživalom ili s tercijarnim aminom N,N-dimetilbenzilaminom (DMBA) kao katalizatorom homopolimerizacije epoksidnih skupina. Sustavi su karakterizirani IC spektroskopijom, TGA-om, DMA-om, rendgenskom mikroanalizom (XMA), elektronskom mikroskopijom i određivanjem mehaničkih svojstava. Pokazalo se da su hibridi pripravljeni s TEPA znatno homogeniji i boljih mehaničkih svojstava od hibrida pripravljenih s DMBA, koji čak pokazuju slabija svojstva od modelne epoksidne smole. Kod hibrida s TEPA dolazi do porasta i konačno nestanka staklišta s porastom udjela anorganskog

sastojka, što se objašnjava imobilizacijom organskih lanaca anorganskom fazom i kovalentnim vezama između obiju faza, bilo postojećim (GLYMO) ili nastalim kondenzacijom (TMOS). Kod TEPA hibrida, uzorci pripravljeni s GLYMO-m pokazuju bolje prianjanje uz silikonsku gumu zahvaljujući koncentriranju GLYMO-a uz supstrat. Silikonska guma također izrazitije bubri u smjesi DGEBA i GLYMO-a nego u čistoj DGEBA.

2.6. METODE KARAKTERIZACIJE POLIMERA

2.6.1. Metode toplinske analize

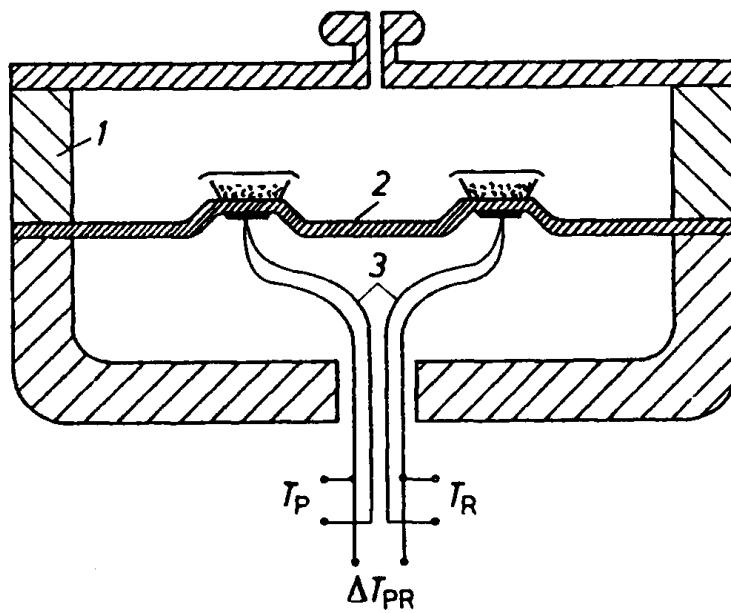
Metode određivanja fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivane tvari u ovisnosti o temperaturi nazivaju se metodama toplinske analize. Pri tomu se mjerena mogu provoditi izotermno, i tada se prati ponašanje ispitivane tvari u vremenu tijekom izlaganja stalnoj temperaturi, ili neizotermno, kada se uzorak zagrijava ili hlađi u pravilu stalnom brzinom do konačne temperature. Neke od najčešćih metoda toplinske analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC, iz engl. Differential Scanning Calorimetry).⁵⁴

Termogravimetrija je metoda koja omogućuje praćenje promjene mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Uređaj kojim se ta promjena prati naziva se termovagom. Ovom metodom mogu se dobiti informacije o toplinskoj razgradnji istraživanog polimernog sustava (temperaturi početka toplinske razgradnje i gubitku mase tijekom razgradnje) u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi.⁵⁴ Također se može odrediti udio anorganskog punila u kompozitnim materijalima.⁵³

Diferencijalna toplinska analiza mjeri razliku temperature između ispitivanog uzorka i inertnog referentnog uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Iz DTA signala, dT/dt , mogu se pratiti fizikalne i kemijske transformacije u ispitivanom uzorku. Česti su instrumenti za simultanu DTA-TGA analizu.⁵⁴

Diferencijalna pretražna kalorimetrija jedna je od najvažnijih metoda za toplinsko ispitivanje polimernih materijala. Pritom se mjeri diferencijalna toplina, dH/dt , potrebna da se razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka svede na nulu. Po principu rada razlikuju se dvije vrste DSC instrumenata: na principu toplinskog toka (engl. Heat Flux DSC), i na principu kompenzacije snage (engl.

Power Compensation DSC). Kod prvih se razlika temperature ispitivanog i referentnog uzorka može povezati s toplinskim tokom koji je potreban da ih se održi na jednakoj temperaturi, a kod drugih se izravno mjeri razlika između snaga grijачa koji održavaju uzorke na jednakim temperaturama.^{34,54} Slika 8. shematski prikazuje mjernu ćeliju DSC instrumenta koji radi na principu toplinskog toka, kakav je upotrebljavan pri izradi ovog rada.



Slika 8. Shematski prikaz ćelije DSC instrumenta baziranog na principu toplinskog toka: 1 – peć; 2 – postolje za posudice s ispitivanim i mjernim uzorkom; 3 - termoparovi; T_P – temperatura ispitivanog uzorka; T_R – temperatura referentnog uzorka; ΔT_{PR} – razlika temperatura ispitivanog i referentnog uzorka⁵⁴

DSC se u istraživanju polimera upotrebljava za proučavanje kinetike polimerizacije te za praćenje toplinske, oksidacijske i radijacijske degradacije i fizikalno-kemijskih promjena u polimernim sustavima. Staklasti prijelaz amorfnih polimera može se registrirati kao skok na termogramu (promjena toplinskog kapaciteta), a kao temperatura staklastog prijelaza uzima se obično točka infleksije krivulje. DSC ispitivanja kompozitnih materijala pomažu u interpretaciji interakcija između polimera i aditiva.⁵⁴

2.6.1.1. Proučavanje kinetike polimerizacije DSC-om

Prednosti primjene DSC metode za proučavanje kinetike reakcija polimerizacije su mala količina uzorka i relativna brzina i jednostavnost rada. Stoga sve više istraživača rabi ovu mjernu tehniku. Osnovna pretpostavka pritom jest da je brzina oslobođanja reakcijske topline proporcionalna brzini reakcije. Pritom se ne

smiju zanemariti utjecaji promjene toplinskog kapaciteta uzorka s temperaturom, koji se mogu kompenzirati uporabom odgovarajuće bazne linije ispod reakcijskog maksimuma. Također se pretpostavlja da su temperaturni gradijenti unutar ispitivanog i referentnog uzorka, te razlika temperatura između oba uzorka zanemarivi. Da bi te pretpostavke bile opravdane, treba pozorno odabrati veličinu i oblik uzorka te mjerne parametre.⁵⁴ DSC metoda posebno je pogodna za proučavanje kinetike reakcije očvršćivanja smola, jer je zbog njene izrazite egzotermnosti osjetljivost aparata dovoljna i kod malih masa uzorka.⁵⁵

Uz navedene pretpostavke brzina kemijske reakcije očvršćivanja, r_A , može se izračunati iz brzine oslobođanja topline, dH/dt , i ukupne topline oslobođene reakcijom, ΔH , prema jednadžbi (2.26):

$$r_A = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \frac{dH}{dt} \quad (2.26)$$

Pritom se kao ukupna toplina reakcije uzima ukupna površina egzoternog ili endoternog maksimuma. Parcijalnom integracijom $d\alpha/dt - t$ krivulja može se dobiti konverzija, α , kao funkcija vremena:

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H} \int_0^t \frac{dH}{dt} \quad (2.27)$$

Kako se brzina oslobođanja topline određuje iz razlike odziva DSC instrumenta i njegove bazne linije (mjernog odziva za slučaj kad se reakcija ne odvija), nužno je točno odrediti baznu liniju. Kod izoternih mjerena kao bazna linija obično se uzima krajnja stalna vrijednost DSC signala na kraju reakcije, koja se zatim ekstrapolira do presjecišta s mjernom krivuljom. Ta se točka uzima kao vrijeme početka reakcije. Kod neizoternih mjerena, toplinski kapacitet uzorka često se očito mijenja. U prvoj aproksimaciji, kao bazna linija može se povući kosa linija koja spaja krajeve DSC maksimuma. Ako je potrebna preciznija aproksimacija, pretpostavlja se da je bazna linija proporcionalna s konverzijom, pa se iterativno izračunava do stalne površine maksimuma. Još jedna često primjenjivana metoda proučavanja polimera ponovno je snimanje izreagiranog uzorka u istim uvjetima, i rabiljenje dobivenog termograma kao bazne linije.³⁴

Uporaba DSC-a u kinetici ima i nedostatke. Pri izoternim mjerjenjima smisleni rezultati mogu se dobiti samo u relativno uskom temperaturnom području. Naime, za preniske temperature reakcija predugo traje i DSC signal postaje preslab da

bi se registrirao, što rezultira pre malim ukupnim toplinama reakcije. Jedno od rješenja je određivanje rezidualnih toplina reakcije uzoraka koji su držani na zadanoj temperaturi određeno vrijeme i računanje α – t krivulja iz tih podataka, no ova metoda pak zahtjeva desetke uzoraka da bi se dobila potpuna reakcijska krivulja. Na previsokim temperaturama reakcija počinje prije nego što se temperatura u radnoj čeliji instrumenta stabilizira, pa se preveliki dio ukupne reakcijske topline gubi prije početka samog mjerjenja. Zbog svih ovih razloga uputno je kinetičke modele dobivene iz izotermnih mjerjenja testirati na neizotermnim termogramima, da bi se provjerilo opisuju li cijelo reakcijsko područje.⁵⁵ Zahvaljujući iznimnom porastu mogućnosti osobnih računala, postaje izvedivo izračunavanje kinetičkih modela metodama nelinearne regresije iz neizoternih termograma. Stoga Maciejewski⁵⁶ predlaže upravo takav postupak i testiranje tako dobivenih kinetičkih modela na izoternim termogramima, smatrajući da će se tako uspjeti obuhvatiti sva složenost reakcijskih mehanizama.

2.6.2. Bubrenje polimernih materijala

Polimeri se u kontaktu s otapalom ponašaju na specifičan način. Zbog velike razlike u veličini molekula polimera i otapala, pokretljivost velikih molekula polimera zanemariva je u usporedbi s pokretljivošću molekula otapala. Stoga se polimerne molekule ne kreću u otapalu, već otapalo prodire u njih pa polimeri bubre, tj. apsorbiraju otapalo uz povećanje mase i volumena, te promjenu polimerne strukture. Bubrenje može biti ograničeno, ako se polimerni lanci ne odvajaju potpuno jedan od drugog, i neograničeno, kada bubrenje spontano prelazi u otapanje, a razdvojeni polimerni lanci difundiraju u otapalo. Stupanj bubrenja, Q , određuje se gravimetrijski ili volumetrijski prema jednadžbi (2.28), a raste s vremenom do otapanja polimera, ili do postizanja maksimalnog ili ravnotežnog stupnja bubrenja, Q_∞ , pri kojemu su nabubreni polimer i otapalo u termodinamičkoj ravnoteži.

$$Q = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (2.28)$$

Hoće li doći do otapanja polimera ovisi o 'dobroti' otapala, temperaturi i umreženosti polimera, jer umreženi polimeri nisu topljivi ni u kojim uvjetima. Ravnotežni stupanj bubrenja može se tako povezati sa stupnjem umreženosti polimernih lanaca.³¹

2.6.3. Spektroskopija u infracrvenom području⁵⁷

Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na interakciji infracrvenog zračenja s tvarima. Molekule apsorbiraju infracrvenu svjetlost specifičnih valnih duljina i tu energiju pretvaraju u vibracijsku energiju kemijskih veza. Najraširenija primjena spektroskopije u infracrvenom području je u analizi organskih tvari. Infracrveni spektar ispitivanog uzorka grafički je prikaz intenziteta apsorpcije infracrvene svjetlosti u ovisnosti o njezinoj valnoj duljini ili frekvenciji. Iz položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpcí infracrvenog spektra mogu se dobiti bitni podaci o kemijskoj prirodi i molekularnoj strukturi ispitivane tvari. Infracrveni spektar može se podijeliti na područje grupnih frekvencija, gdje se nalaze karakteristične vrpce funkcionalnih skupina na koje ne utječe ostatak molekule, i područje 'otiska prsta', koje je karakteristično za pojedini organski spoj i služi za njegovu identifikaciju. Potpuna interpretacija spektara vrlo je složena. Razvitak moderne instrumentacije omogućio je primjenu spektroskopije u infracrvenom području u istraživanju osnovnih svojstava molekula, te kinetike kemijskih reakcija.

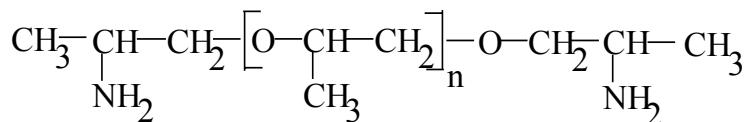
Instrumenti za spektroskopiju u infracrvenom području s Fourierovim transformacijama (FTIR, iz engl. Fourier Transform Infra-Red spectroscopy) omogućuju snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Izvor svjetlosti je polikromatski, i mijenjanjem optičkog puta svjetlosti dolazi do interferencije za određene frekvencije. Tako dobiveni interferogram kao funkcija pomaka može se Fourier-ovom transformacijom preračunati u klasični infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije, tj. valnog broja. Kako su Fourier-ove transformacije računski zahtjevne, FTIR instrumenti moraju biti vezani uz snažno računalo. Zbog brzine snimanja, FTIR može služiti kao detektor npr. kromatografa, za praćenje kinetike organskih reakcija, a pogodniji je za kvantitativne analize od klasičnih IC spektroskopa jer ima manji šum.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. PRIPRAVA HIBRIDNIH MATERIJALA

Za pripravu hibridnih materijala rabljene su sljedeće kemikalije:

- komercijalna epoksidna smola na osnovi bisfenola A i epiklorhidrina (diglicidil eter bisfenola A, DGEBA) EPICOTE 828, Shell Chemicals; $\eta(25^\circ\text{C}) = 12\text{--}14 \text{ Pas}$, ekvivalentna molekulna masa po epoksidnoj skupini $E_E = 190 \text{ g/mol}$
- umreživalo, poli(oksipropilen)diamin: α -(2-aminopropil)- ω -(2-aminopropoksi)-polioksipropilen, Jeffamine D230, Huntsman Corporation; ekvivalentna molekulna masa po N-H vezi $E_{NH} = 57,5 \text{ g/mol}$



- modificirani silan, 3-glicidoksipropiltrimetoksisilan (GLYMO), 98%, Aldrich Chemicals; molekulna masa $M = 236,34 \text{ g/mol}$

Još su rabljene kemikalije:

- Tetrahidrofuran (THF), purum $\geq 99\%$, Fluka

Hibridni materijali pripravljeni su miješanjem GLYMO-a i DGEBA u sljedećim masenim omjerima: 1:2 (G1E2, dva dijela DGEBA na jedan dio GLYMO-a), 1:1 (G1E1, jedan dio DGEBA na jedan dio GLYMO-a) i 2:1 (G2E1, jedan dio DGEBA na 2 dijela GLYMO-a). DGEBA i GLYMO homogenizirani su 90 minuta pri sobnoj temperaturi, a nakon dodatka Jeffamine-a smjesa je homogenizirana još 60 minuta. Sam DGEBA (G0E1) i sam GLYMO (G1E0) homogenizirani su s Jeffamine-om 90 minuta pri sobnoj temperaturi. Kod svih priprava Jeffamine je dodavan u stehiometrijskom masenom omjeru (DGEBA:Jeffamine = 1:0,333; GLYMO:Jeffamine = 1:0,238). Jeffamine je u ovom slučaju i bazni katalizator za hidrolizu i kondenzaciju SiOR, a koja je puno brža od polimerizacije epoksidne smole.⁹

Homogenizirane smjese izlivene su u teflonske kalupe i ostavljene da očvršćuju pri sobnoj temperaturi određeni broj dana. Konačno, hibridni materijali naknadno su očvršćivani pri 120°C tijekom 24 sata. U tablici 1. pregledno je prikazano vrijeme prethodnog očvršćivanja uzorka pri sobnoj temperaturi za pojedine metode karakterizacije.

Tablica 1. Priprava uzoraka prema primijenjenoj metodi karakterizacije

| metoda | očvršćivanje pri sobnoj temperaturi, u danima | naknadno očvršćivanje pri 120°C 24 h |
|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| DSC, kinetička ispitivanja | 0, 1, 2, ..., 14, 30 | - |
| DSC, određivanje staklišta | 0, 1, 2, 7 | + |
| DSC-TGA, TGA, ostatak nakon žarenja | 30 | + |
| određivanje stupnja bubreženja | 1 | + |
| ekstrakcija po Soxhletu | 1 | + |
| IC spektroskopija | 30 | + |

3.2. KARAKTERIZACIJA

3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska ispitivanja provedena su na aparatu Netzsch DSC 200 opremljenim jedinicom za hlađenje kapljevitim dušikom. Uzorci mase 5-20 mg, vagani s točnošću $\pm 0,05$ mg, stavljani su u aluminijске posudice i nehermetički zatvarani.

Očvršćivanje hibridnih materijala G1E0, G2E1, G1E1 i G1E2, kao i epoksidne smole G0E1 praćeno je DSC analizom. Uzorci očvršćivani određeno vrijeme (tablica 1.) pri sobnoj temperaturi karakterizirani su zagrijavanjem do 240°C brzinom od 10 K/min.

Kinetika očvršćivanja sustava G0E1, G1E1 i G1E2 neposredno nakon homogeniziranja također je istraživana DSC analizom. Mjerenja su provedena u izotermnim uvjetima na različitim temperaturama, i u neizotermnim uvjetima s različitim stalnim brzinama zagrijavanja u temperturnom rasponu 25-250°C. U izotermnim mjeranjima mjerna ćelija je stabilizirana na radnoj temperaturi 2 min, a zatim je u nju stavljen ispitivani uzorak. Iza svakog izoternog mjerjenja uzorci su hlađeni na sobnu temperaturu u ćeliji instrumenta i ponovno zagrijavani do $\sim 250^\circ\text{C}$ brzinom 10 K/min radi određivanja eventualne rezidualne topline reakcije.

Određivan je i utjecaj prethodne hidrolize na kinetiku očvršćivanja hibrida. Uzorci hibrida G1E0 i G1E1 držani su određeno vrijeme na -25°C , a zatim su karakterizirani neizotermno brzinom zagrijavanja 10 K/min u temperturnom rasponu 25-250°C (G1E0) ili izotermno pri $106,1^\circ\text{C}$ na ranije opisan način (G1E1), pri čemu rezidualna toplina nije određivana.

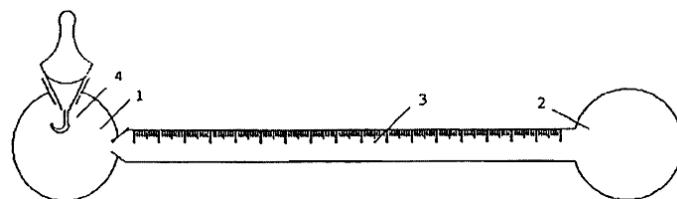
Staklišta svih ispitivanih materijala određena su DSC-om na uzorcima očvršćivanim pri sobnoj temperaturi 30 dana te naknadno očvršćivanim 24 h pri 120°C. Da bi se ispitao mogući utjecaj vremena očvršćivanja na strukturu hibridnog materijala, određena su staklišta za uzorke hibrida G1E2 različite toplinske prošlosti.

3.2.2. Termogravimetrijska analiza

Raspad hibridnih materijala praćen je kombiniranim DTA-TGA analizom na aparatu Netzsch STA 409. Uzorci mase 20-30 mg, vagani s točnošću $\pm 0,05$ mg, zagrijavani su u otvorenim platinskim lončićima brzinom od 10 K/min do 1000°C, u inertnoj atmosferi N₂. Gubitak mase spaljivanjem u atmosferi zraka određen je na uređaju PERKIN ELMER TGS-2. Uzorci mase 5-15 mg, vagani s točnošću $\pm 0,02$ mg, zagrijavani su u otvorenim platinskim lončićima brzinom od 10 K/min do 1000°C. Usporedno je provedena i klasična gravimetrijska analiza ostatka nakon žarenja u laboratorijskoj peći pri 1300°C tijekom 2 sata.

3.2.3. Stupanj bubrenja

Za praćenje volumetrijskog stupnja bubrenja uzoraka u vremenu rabljeno je posebno oblikovano posuđe, bibrilice, kakvo je prikazano na slici 9. Postupak mjerjenja je sljedeći: bibrilica se napuni ispitnim otapalom do određene oznake, uzorak se pričvrsti na čep, i dobro zatvorena bibrilica okrene se da bi otapalo ispunilo spremnik s uzorkom. U određenim vremenskim razmacima bibrilica se vraća u okomiti položaj da bi se očitao volumen otapala u graduiranoj cijevi, koji se bubrenjem uzorka smanjuje.

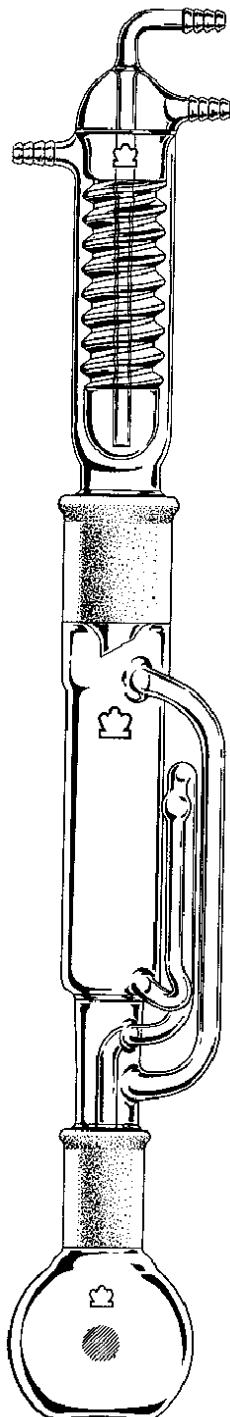


Slika 9. Bibrilica (1 – spremnik za uzorak; 2 – spremnik za otapalo; 3 – graduirana cijev, 4 – nastavak za pričvršćivanje uzorka)

Određivanje stupnja bubrenja svih priređenih materijala provođeno je u bibrilicama napunjenim čistim tetrahidrofuranom. Uzorak određenih dimenzija i mase stavljen je u bibrilicu i praćena je promjena volumena otapala tijekom određenog vremena. Mjerjenje je obavljeno na dva usporedna uzorka, pri sobnoj

temperaturi. Nakon završetka bubrenja uzorak je sušen na zraku i ponovno su mu određene dimenzije i masa.

3.2.4. Ekstrakcija po Soxhletu



Ekstrakcija po Soxhletu metoda je kojom se određuje udio topljivog sastojka u polimernom materijalu. U ekstraktoru, prikazanom na slici 10, ispitivani uzorak prethodno određene mase kontinuirano se ekstrahira čistim otapalom, koje istovremeno destilira i kondenzira se natrag u ekstrakcijski spremnik. Ovom metodom mogu se ekstrahirati neumrežene komponente duromernih materijala.

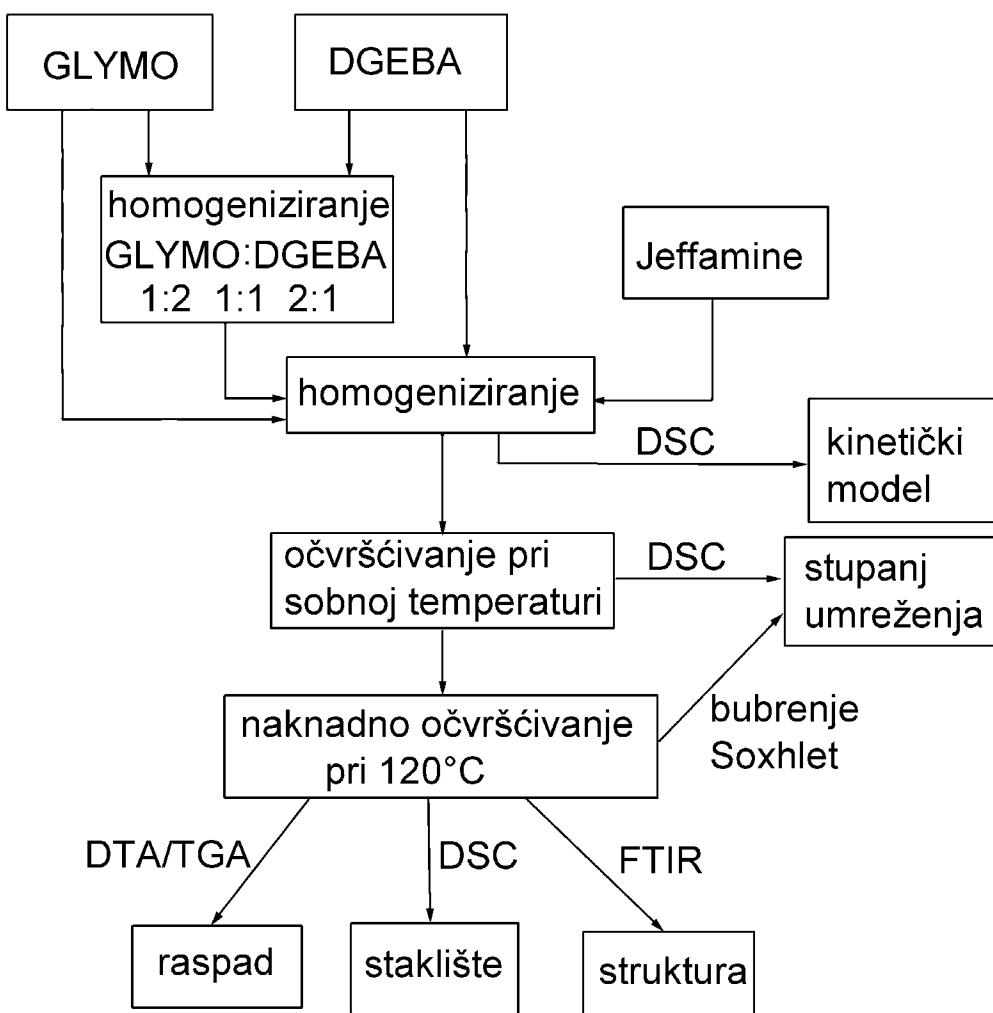
Ekstrakcija neumreženog dijela sustava G1E1 i G0E1 provedena je Soxhletovom metodom u otapalu tetrahidrofurantu do konstantne mase neotopljenog ostatka (oko 16 sati). Otopljenom sastojku otpareno je otapalo radi analize spektroskopijom u infracrvenom području.

Slika 10. Ekstraktor po Soxhletu

3.2.5. Spektroskopija u infracrvenom području

Istraživani sustavi karakterizirani su spektroskopijom u infracrvenom području na aparatu Nicolet Magna-IR 760 FT-IR, s KBr optikom i DTGS-KBr detektorom. Područje snimanja je od 400 do 4000 cm^{-1} uz rezoluciju 4 cm^{-1} i 16 snimaka. Uzorci naknadno očvršćivanih hibridnih materijala G1E0, G1E2, G2E1, te epoksidne smole G0E1 snimani su u obliku KBr pastila, dok su svježi DGEBA i ostatak nakon ekstrakcije po Soxhletu snimani kao namazi na NaCl pločicama. Svi spektri snimani su pri sobnoj temperaturi.

Shema 1. Shema istraživanja

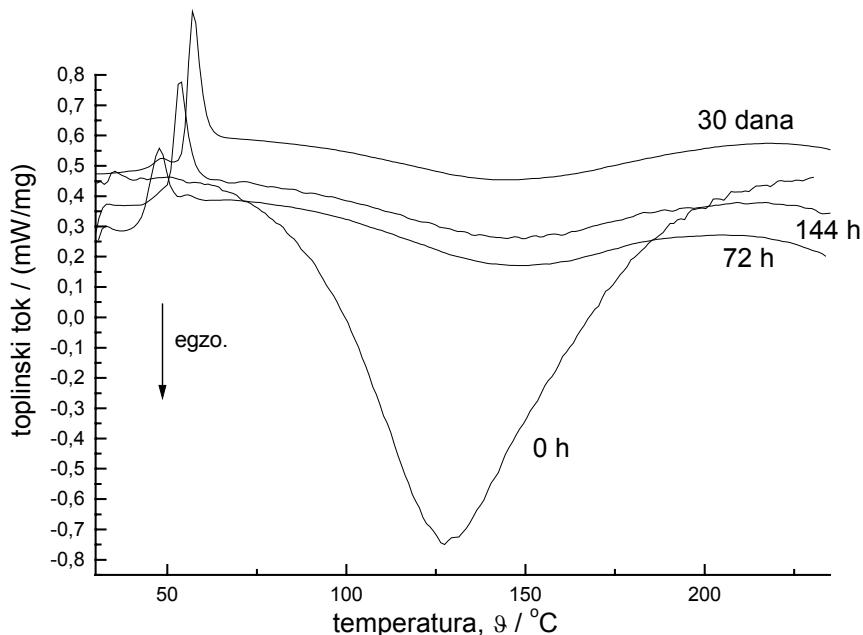


4. REZULTATI I RASPRAVA

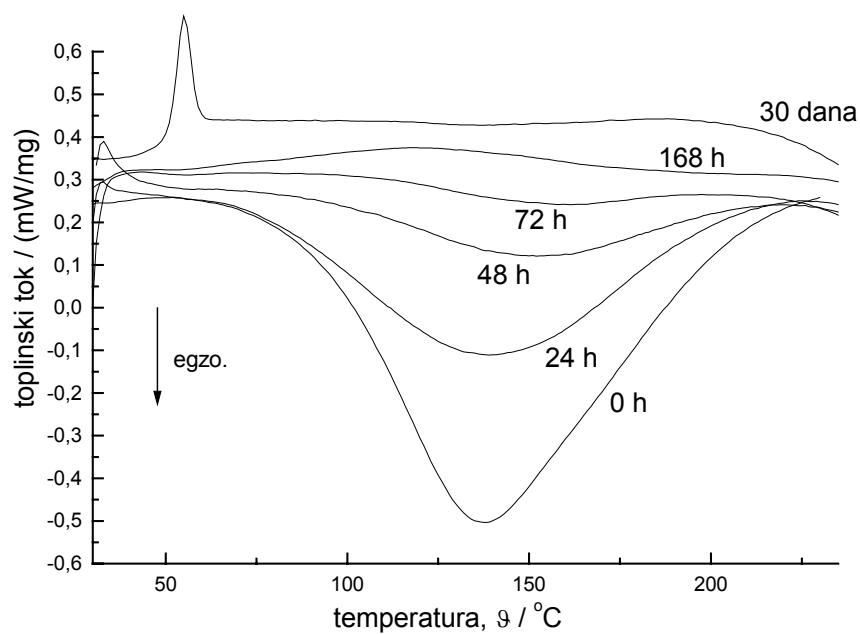
4.1. REZULTATI TOPLINSKIH ISPITIVANJA

4.1.1. Očvršćivanje pri sobnoj temperaturi

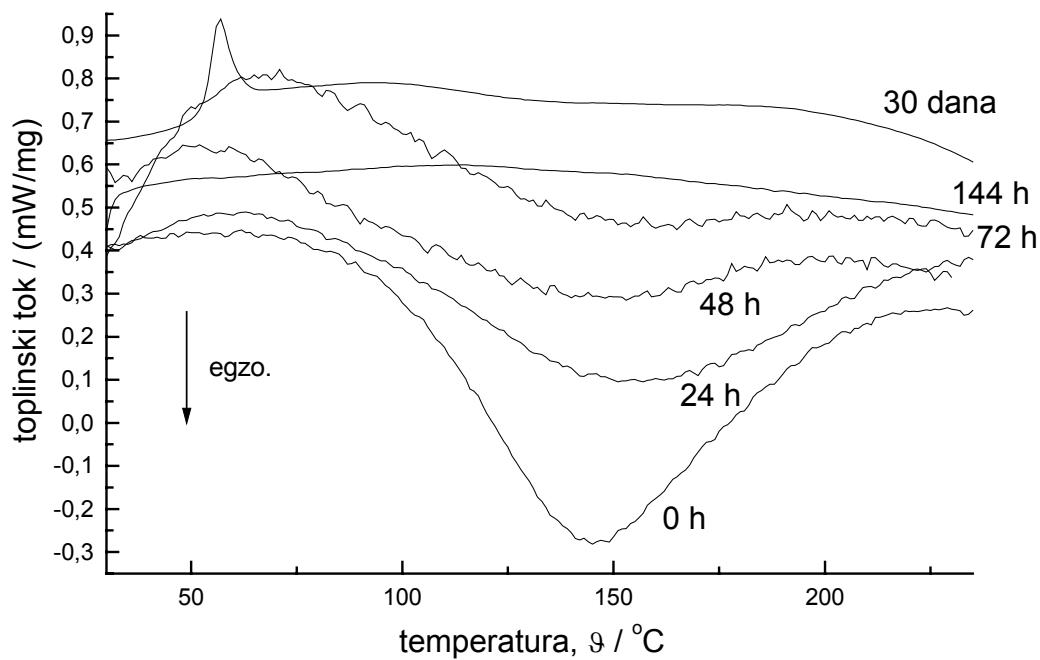
Slike 11.-15. prikazuju DSC termograme ispitivanih uzoraka nakon očvršćivanja pri sobnoj temperaturi.



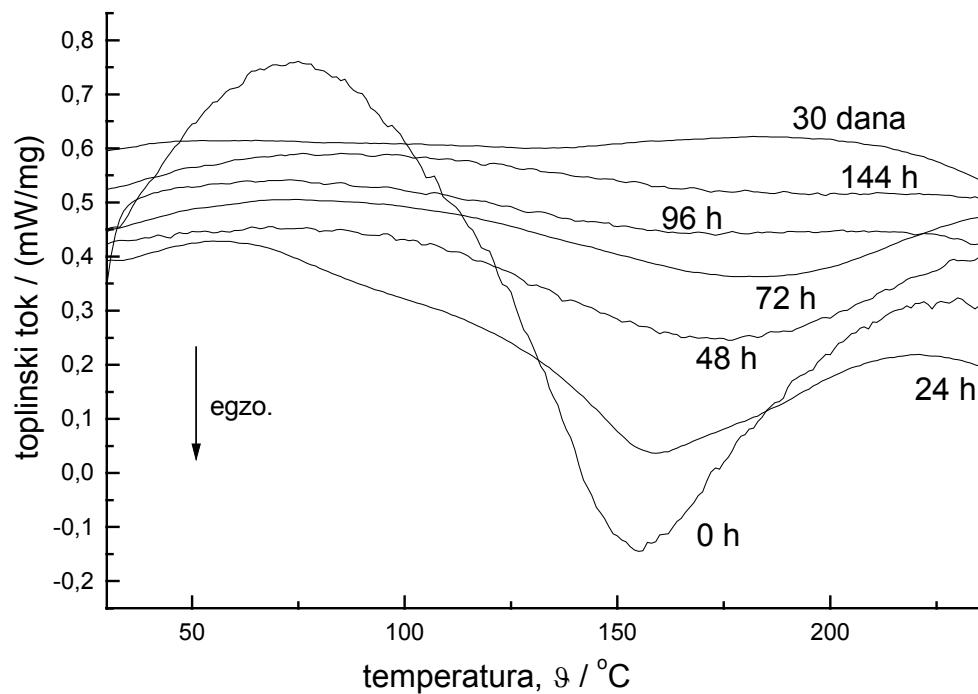
Slika 11. DSC termogrami dobiveni zagrijavanjem uzorka G0E1, očvršćivanih pri sobnoj temperaturi naznačeno vrijeme, brzinom 10 K/min



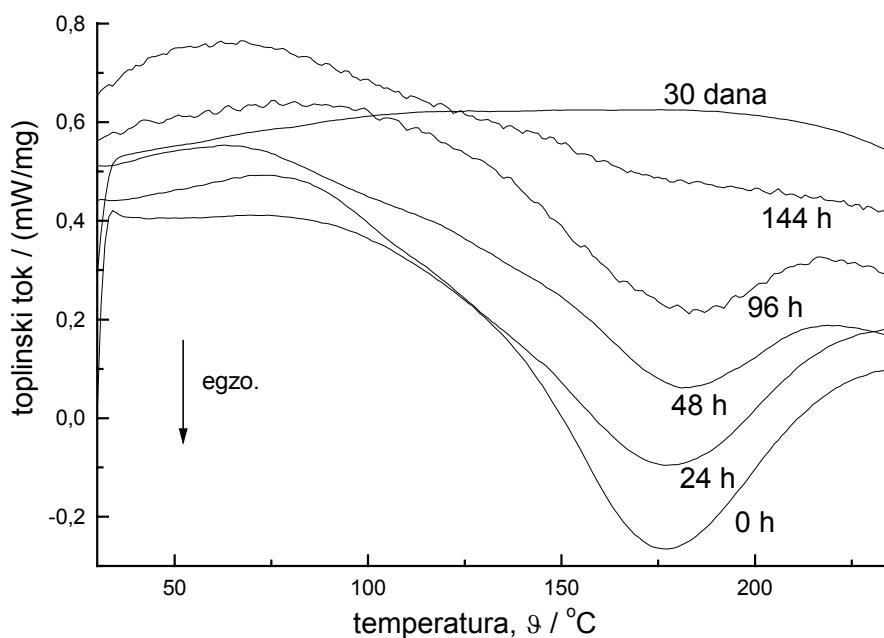
Slika 12. DSC termogrami dobiveni zagrijavanjem uzorka G1E2, očvršćivanih pri sobnoj temperaturi naznačeno vrijeme, brzinom 10 K/min



Slika 13. DSC termogrami dobiveni zagrijavanjem uzorka G1E1, očvršćivanih pri sobnoj temperaturi naznačeno vrijeme, brzinom 10 K/min



Slika 14. DSC termogrami dobiveni zagrijavanjem uzorka G2E1, očvršćivanih pri sobnoj temperaturi naznačeno vrijeme, brzinom 10 K/min



Slika 15. DSC termogrami dobiveni zagrijavanjem uzorka G1E0, očvršćivanih pri sobnoj temperaturi naznačeno vrijeme, brzinom 10 K/min

Vidljivo je da se egzotermni vrhovi s vremenom očvršćivanja smanjuju i pomiču k višim temperaturama. U tablici 2. dane su topline reakcije u ovisnosti o vremenu očvršćivanja za sve hibride. Mali endotermni vrhovi na slikama 11.-13. ukazuju na staklište epoksidno-aminskog sustava, koje raste s vremenom očvršćivanja zbog povećanja stupnja umreženja i smanjuje se sa smanjenjem udjela DGEBA. U sustavima u kojima je udio GLYMO-a veći od udjela DGEBA (G2E1, G1E0), ovi endotermni vrhovi se ne uočavaju. Budući da je maksimalna temperatura staklastog prijelaza sustava G0E1 (89°C , usp. poglavlje 4.1.5.) viša od temperature očvršćivanja (sobna temperatura), u sustavu dolazi do prijelaza u staklasto stanje. Kako to nije termodinamički ravnotežno stanje, u sustavu dolazi do strukturnog opuštanja. Endotermni vrh zapravo je superponiran na staklište, a javlja se kao posljedica tih strukturalnih relaksacijskih procesa.⁵⁸ Kao što se vidi na slici 11. i u tablici 2., samo epoksidni sustav G0E1 pokazuje znatnu preostalu toplinu reakcije nakon 30-dnevnog očvršćivanja pri sobnoj temperaturi, što znači da dolazi do gašenja reakcije umreživanja uslijed prijelaza sustava u staklasto stanje.

Prijelaz epoksidnog sustava G0E1 i hibridnih sustava G1E2, G1E1 i G2E1 u čvrsto agregatno stanje primijećeno je nakon 3 dana očvršćivanja na sobnoj temperaturi, a sustava G1E0 nakon 4 dana. Kao što prikazuje tablica 3., temperatura egzoternih maksimuma povećava se s porastom udjela GLYMO-a u sustavu.

Tablica 2. Topline reakcije oslobođene tijekom naknadnog očvršćivanja u DSC-u

| vrijeme očvršćivanja na sobnoj temp. (dani) | $\Delta H_r / \text{Jg}^{-1}$ | | | | |
|---|-------------------------------|------|------|------|------|
| | G0E1 | G1E2 | G1E1 | G2E1 | G1E0 |
| 0 | 448 | 289 | 232 | 236 | 180 |
| 1 | --* | 172 | 168 | 98 | 163 |
| 2 | --* | 57 | 78 | 72 | 64 |
| 3 | 53 | 11 | 52 | 56 | --* |
| 4 | --* | 0 | 4 | 7 | 60 |
| 5 | 42 | | 0 | 0 | --* |
| 6 | 57 | | | | 0 |
| 12 | 65 | | | | |
| 21 | 62 | | | | |
| 30 | 53 | | | | |

* nije određivano

Preračunavanjem oslobođene topline polimerizacije G0E1 na ekvivalentnu masu epoksida dobiva se vrijednost od 113,4 kJ/mol što je u suglasju s literurnim podacima³⁴ i ujedno pokazuje da je funkcionalnost Jeffamine-a uistinu 4, tj. da u reakciji umreživanja sudjeluju i primarne i sekundarne aminske skupine. Uz pretpostavku da je toplina sol-gel polimerizacije zanemariva kod svježe pripravljenog uzorka, kao što su pokazali Serier i sur.⁴⁸, za sustav G1E0 procijenjena je toplina reakcije epoksidne skupine s aminom, i dobivena je vrijednost 52,6 kJ/mol, što je oko 47% od 113,4 kJ/mol. Može se, dakle, pretpostaviti da u reakciji Jeffamine-a s GLYMO-m sudjeluju uglavnom primarne aminske skupine, odnosno da je funkcionalnost Jeffamine-a približno 2. Rezultati IC karakterizacije potvrdili su ovu pretpostavku (usp. pogl. 4.3.).

Tablica 3. Ukupne topline reakcije polimerizacije i krajnja konverzija

| Sustav | $\vartheta_{\max} / ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_T (\text{eksp.})/\text{Jg}^{-1}$ | $\Delta H_T (\text{teor.})/\text{Jg}^{-1}$ | α_{\max} |
|--------|-------------------------------------|--|--|-----------------|
| G0E1 | 127,4 | 448 | 448 | 1,00 |
| G1E2 | 138,0 | 331 | 363 | 0,91 |
| G1E1 | 145,0 | 247 | 321 | 0,77 |
| G2E1 | 155,0 | 255 | 278 | 0,92 |
| G1E0 | 177,0 | 180 | 194 | 0,93 |

Uz pretpostavku da je ukupna toplina reakcije sustava G0E1 proporcionalna 100%-tnoj konverziji, te uvezši kao teorijsku reakcijsku toplinu sustava G1E0 50% od molarne topline za polimerizaciju epoksida (56,7 kJ/mol), izračunata je krajnja konverzija α_{\max} za istraživane sustave G1E0, G1E1, G1E2 i G2E1, prema jednadžbi (3.1):

$$\alpha_{\max} = \frac{\Delta H_T(\text{eksp.})}{\Delta H_T(\text{teor.})} \quad (3.1)$$

Vidi se da krajnja konverzija raste u nizu G1E1<G1E2<G2E1<G1E0, što je u skladu s rezultatima bubreњa (usp. pogl. 4.2.1).

4.1.2. Kinetika izoternog očvršćivanja

Topline polimerizacije oslobođene u izoternim i neizoternim DSC eksperimentima dane su u tablici 4. Uočljiva je razlika ukupnih toplina reakcije i onih navedenih u tablici 3. To je najvjerojatnije posljedica početka hidrolize rabljenog GLYMO-a vlagom iz zraka, jer je kinetika izoternog očvršćivanja određivana godinu dana nakon ispitivanja očvršćivanja pri sobnoj temperaturi.

Tablica 4. Usporedba toplina reakcija izoternog i neizoternog očvršćivanja za ispitivane sustave (ΔH_T – ukupna toplina, ΔH_i – toplina izoternog očvršćivanja, ΔH_r – rezidualna toplina)

| Sustav | Brzina zagrijavanja (Kmin ⁻¹) | $\Delta H_{T,\text{din}}$ (Jg ⁻¹) | Temperatura izoternog očvršćivanja (°C) | ΔH_i (Jg ⁻¹) | ΔH_r (Jg ⁻¹) | $\Delta H_{T,\text{izo}}$ (Jg ⁻¹) |
|--------|---|---|---|----------------------------------|----------------------------------|---|
| G0E1 | 5 | 429 | 97,3 | 425 | -- | 425 |
| | 10 | 432 | 102,3 | 421 | -- | 421 |
| | | | 107,3 | 426 | -- | 426 |
| G1E2 | 1 | 351 | 91,0 | 320 | 33 | 353 |
| | 3 | 345 | 96,0 | 312 | 5 | 317 |
| | 5 | 374 | 101,2 | 305 | 7 | 313 |
| | 10 | 367 | 105,9 | 289 | 12 | 301 |
| G1E1 | 1 | 303 | 96,1 | 312 | 20 | 333 |
| | 3 | 329 | 101,2 | 243 | 15 | 258 |
| | 5 | 341 | 107,1 | 278 | 14 | 293 |
| | 10 | 297 | 112,2 | 274 | 12 | 286 |

Iz podataka o toplini reakcije navedenih u tablici 4. vidljivo je da su topline očvršćivanja sustava G0E1 u izoternim i neizoternim uvjetima usporedive. Sustav ne pokazuje rezidualnu reaktivnost nakon izoternih mjerjenja, budući da su ona provođena pri temperaturama višim od staklišta potpuno umreženog sustava (89°C, usp. pogl. 4.1.3.).

U hibridnim sustavima G1E2 i G1E1 javljaju se rezidualne topline, iako su i kod ovih sustava izotermna mjerena provedena pri temperaturama iznad staklišta epoksidno-aminske mreže. Kod sustava G1E1 porastom temperature mjerena

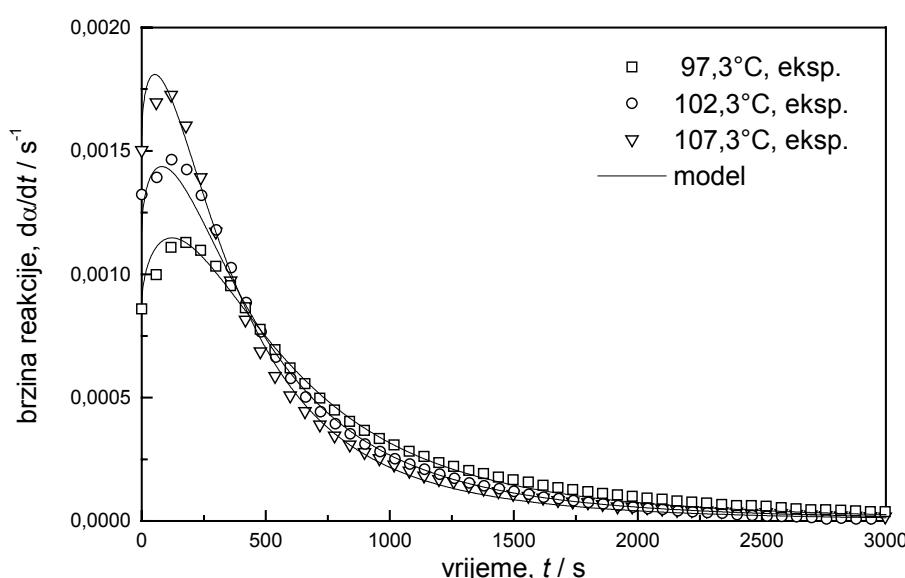
smanjuje se rezidualna toplina reakcije. Usporedimo li ukupne topline izoternog i neizoternog očvršćivanja navedene u tablici 4. vidimo da su usporedive. Kod sustava G1E2 situacija je složenija. Prosječna toplina izoternog očvršćivanja primjetno je niža od topline neizoternog očvršćivanja, a porastom temperature mjerena rezidualna toplina ne pokazuje pravilno ponašanje.

Iz DSC termograma izračunate su brzina reakcije i konverzija na način opisan u poglavlju 2.6.1.1., uzimajući kao ukupnu toplinu reakcije zbroj izotermne i rezidualne topline reakcije. Kako su rezidualne topline u hibridnim sustavima relativno niske, pri kinetičkom modeliranju moglo se pretpostaviti da reakcija ide do kraja.

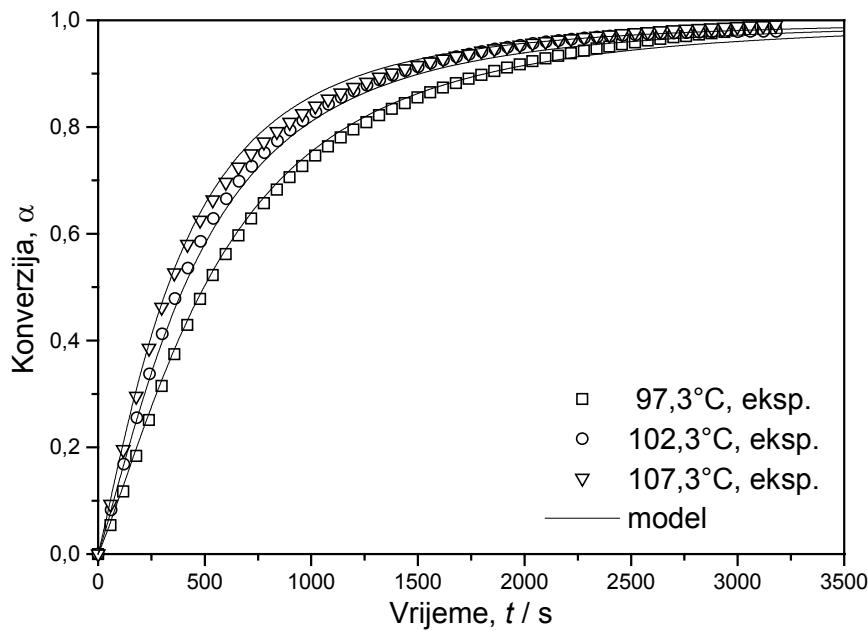
4.1.2.1. Modeliranje kinetike očvršćivanja sustava G0E1

Ovisnost brzine reakcije i konverzije o vremenu izoternog očvršćivanja dana je na slikama 16. i 17.

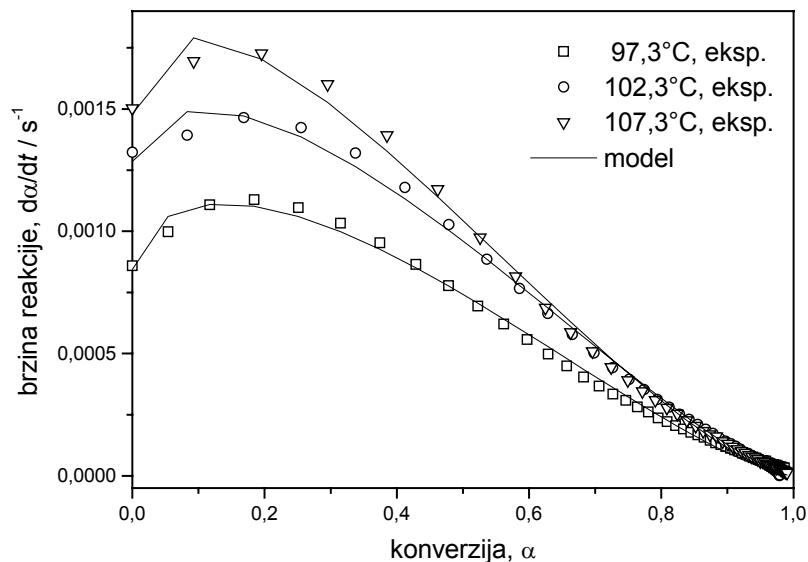
Za opisivanje eksperimentalno dobivenih krivulja brzine reakcije upotrebljen je empirijski Kamalov model (2.22). Iz ovisnosti $d\alpha/dt$ o α (slika 18.) nelinearnom regresijskom analizom (program Microcal Origin 6.0) određeni su parametri modela (2.22), k_1 , k_2 , m i n , uz pretpostavku da je $m+n=2$.⁵⁹ Nađeno je da su parametri m i n neovisni o temperaturi, dok konstante brzine reakcije, k_1 i k_2 , slijede Arrheniusov zakon (2.10), kao što se vidi na slici 19. Parametri kinetičkog modela dani su u tablici 5.



Slika 16. Ovisnost brzine reakcije o vremenu izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja.



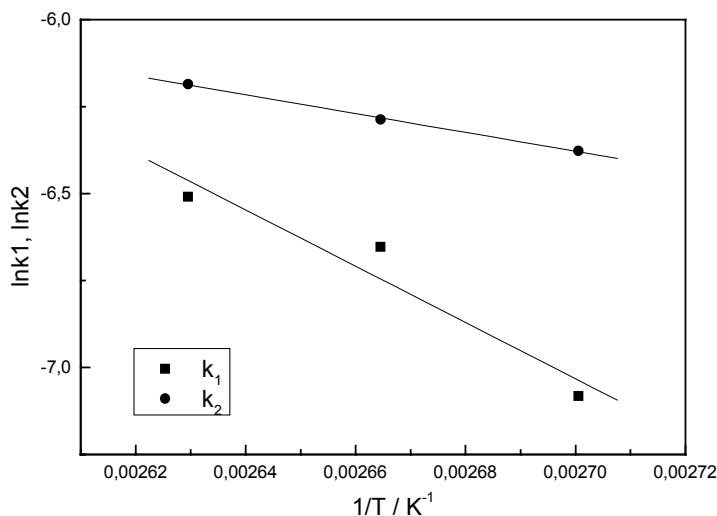
Slika 17. Ovisnost konverzije o vremenu izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja.



Slika 18. Ovisnost brzine reakcije о konverziji izoternog očvršćivanja при наведеним температурама; usporedba s rezultatima modeliranja

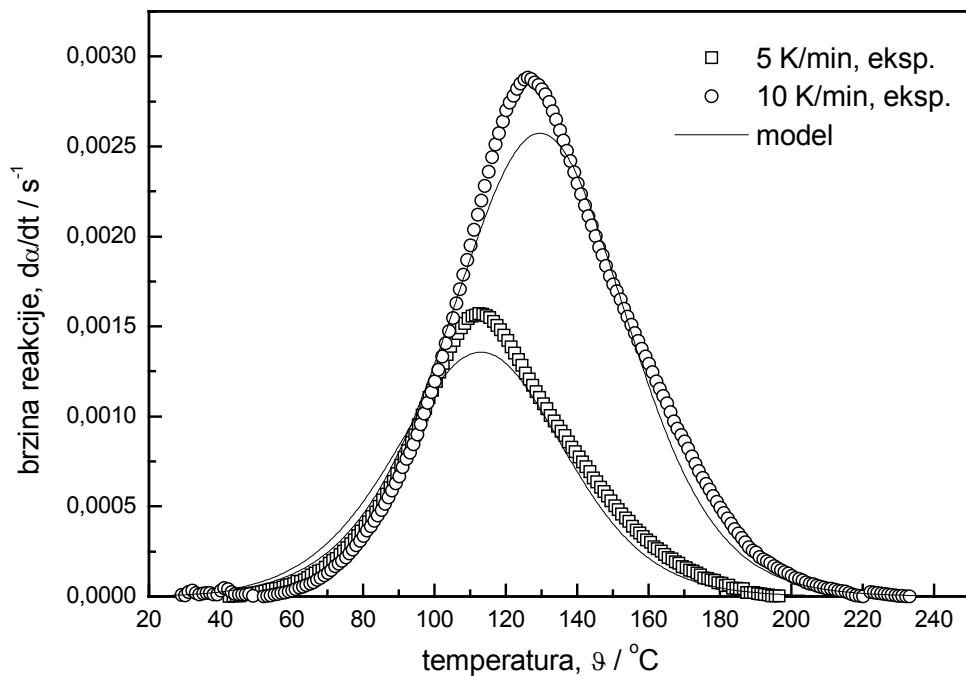
Tablica 5. Parametri kinetičког modela (2.22)

| Predeksponencijski faktор | Energija aktivacije | | m | n |
|---------------------------|---------------------|------------------------------|------|-----------|
| $k_{01} (s^{-1})$ | $\exp(14,8)$ | $E_{a1} (\text{kJmol}^{-1})$ | 67,2 | |
| $k_{02} (s^{-1})$ | $\exp(-0,9)$ | $E_{a2} (\text{kJmol}^{-1})$ | 22,5 | 0,58 1,42 |



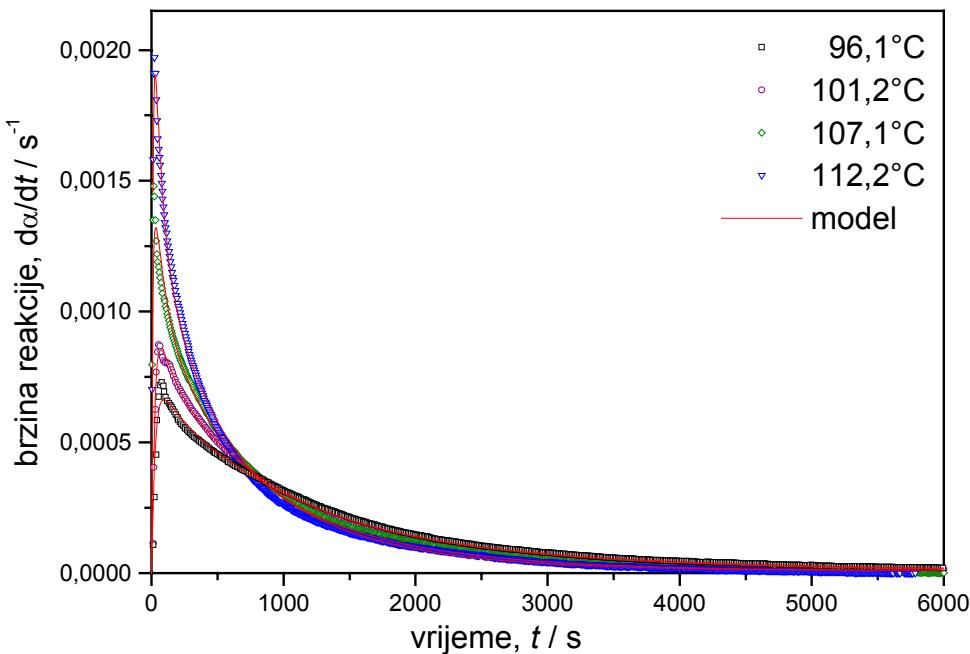
Slika 19. Ovisnost konstanti brzine reakcije o temperaturi

Radi provjere rezultata modeliranja, diferencijalna jednadžba (2.22) riješena je numerički (program Wolfram Mathematica 4.1) za svaku istraživanu temperaturu, kao i za neizotermne uvjete snimanja. Na slikama 17. i 20. uspoređena je eksperimentalno dobivena brzina reakcije s rezultatima modeliranja, te je dobivena dobra podudarnost. Vidljivo je da se kinetičkim modelom parametri kojeg su odredeni izoternim mjerjenjima u relativno uskom temperaturnom području može dobro opisati profil brzina reakcija u neizoternim uvjetima u širokom temperaturnom području.



Slika 20. Brzina reakcije kao funkcija temperature pri navedenim brzinama zagrijavanja; usporedba s rezultatima modeliranja

4.1.2.2. Modeliranje kinetike očvršćivanja sustava G1E1

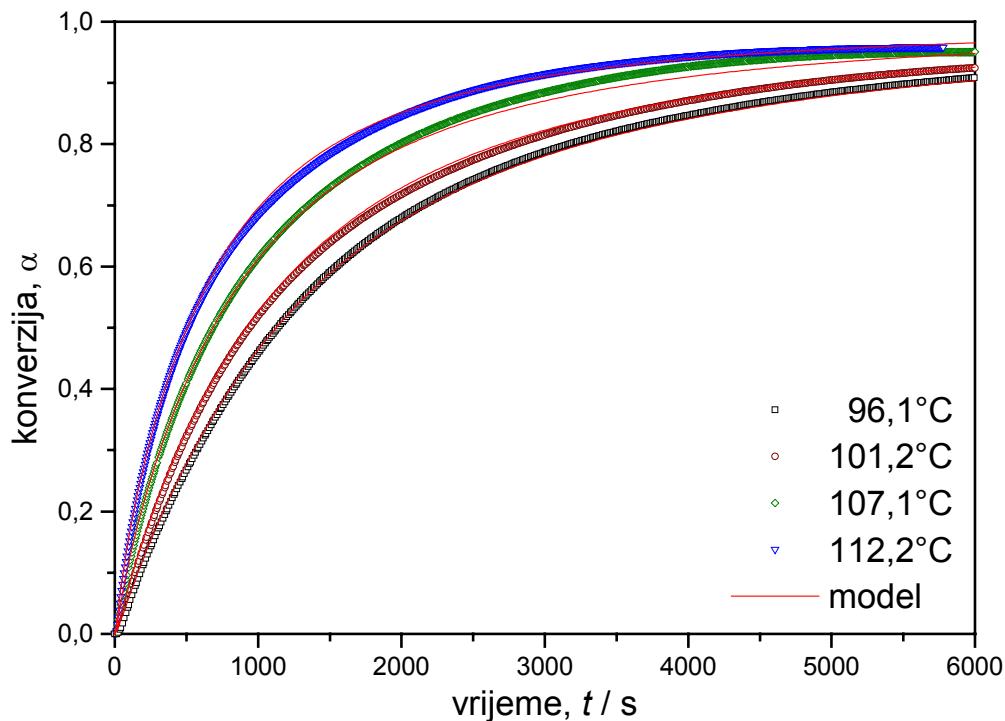


Slika 21. Ovisnost brzine reakcije o vremenu izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: 'suma').

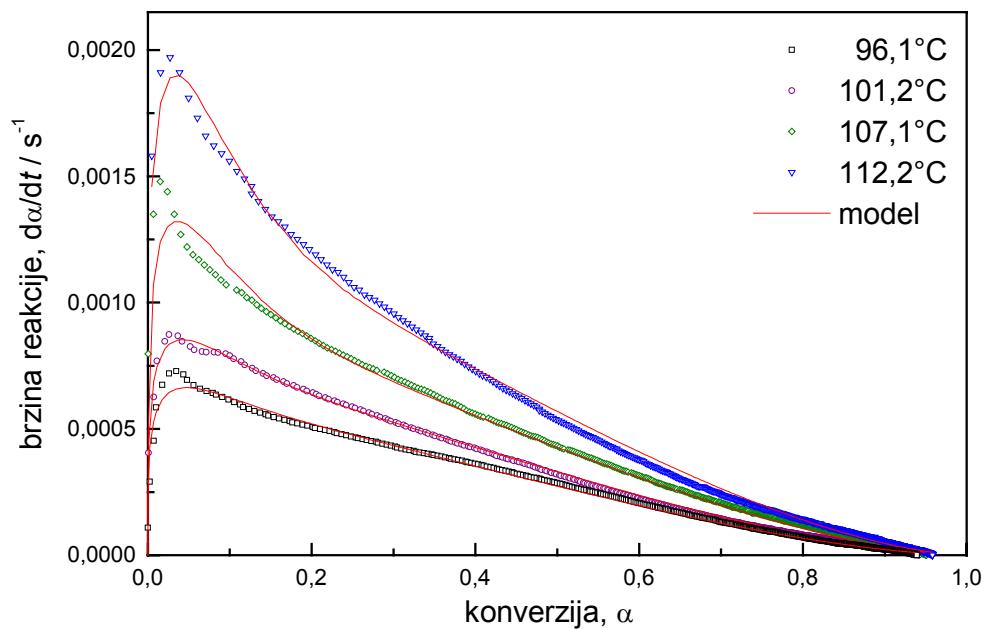
Slike 21. i 22. prikazuju ovisnost brzine reakcije i konverzije o vremenu izoternog očvršćivanja za sustav G1E1. Pojava maksimuma ukazuje na autokatalitičku narav reakcije, ali taj maksimum nije pravilan, već djeluje kao da je nastao preklapanjem dvaju maksimuma. To je očitije iz prikaza ovisnosti brzine reakcije o konverziji, na slici 23. Stoga je za kinetičko modeliranje odabранa suma dvaju autokatalitičkih modela, u dalnjem tekstu model 'suma', jed. (3.2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 \alpha^{m1} (1 - \alpha)^{n1} + k_2 \alpha^{m2} (1 - \alpha)^{n2} \quad (3.2)$$

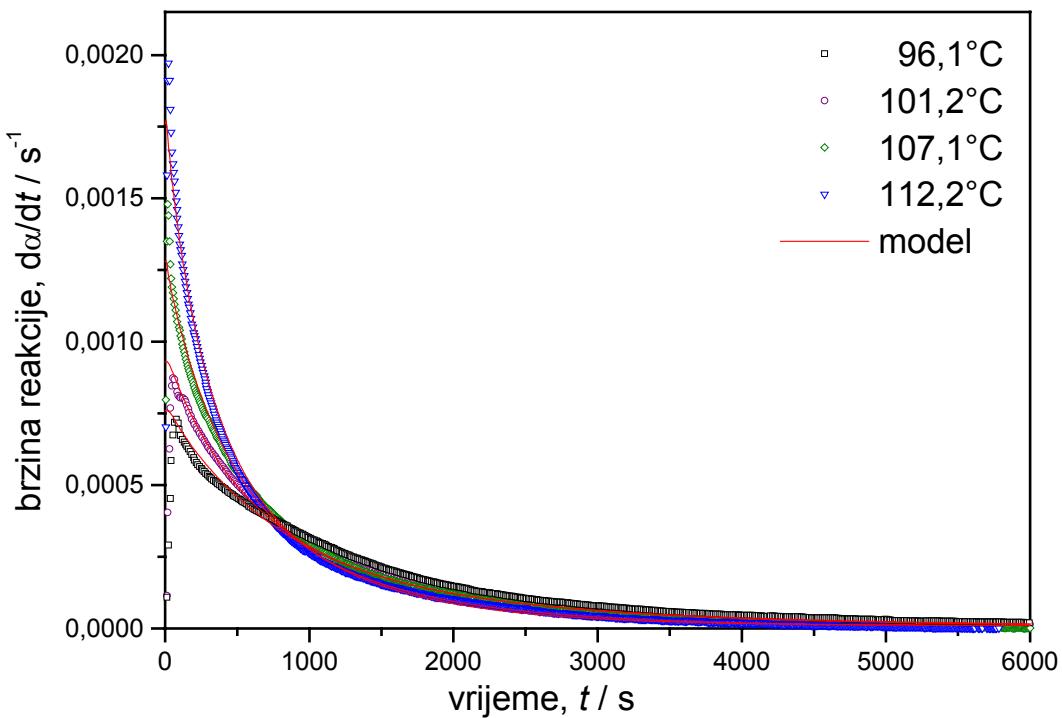
Zbog relativne složenosti ovog modela, kinetika očvršćivanja pokušala se opisati i jednostavnim empirijskim modelom reakcije n-tog reda (2.19). Usporedba rezultata modeliranja modelom (2.19) s eksperimentalno određenom brzinom reakcije i konverzijom dana je na slikama 24.-26. Parametri obaju modela određeni su na način opisan u prethodnom poglavlju, a tako određeni parametri dani su u tablici 6. Parametri m_1 , n_1 , m_2 i n_2 modela (3.2) kao i parametar n modela (2.19) neovisni su o temperaturi, dok konstante brzine reakcije k_1 , k_2 i k slijede Arrheniusov zakon (2.10), slika 27.



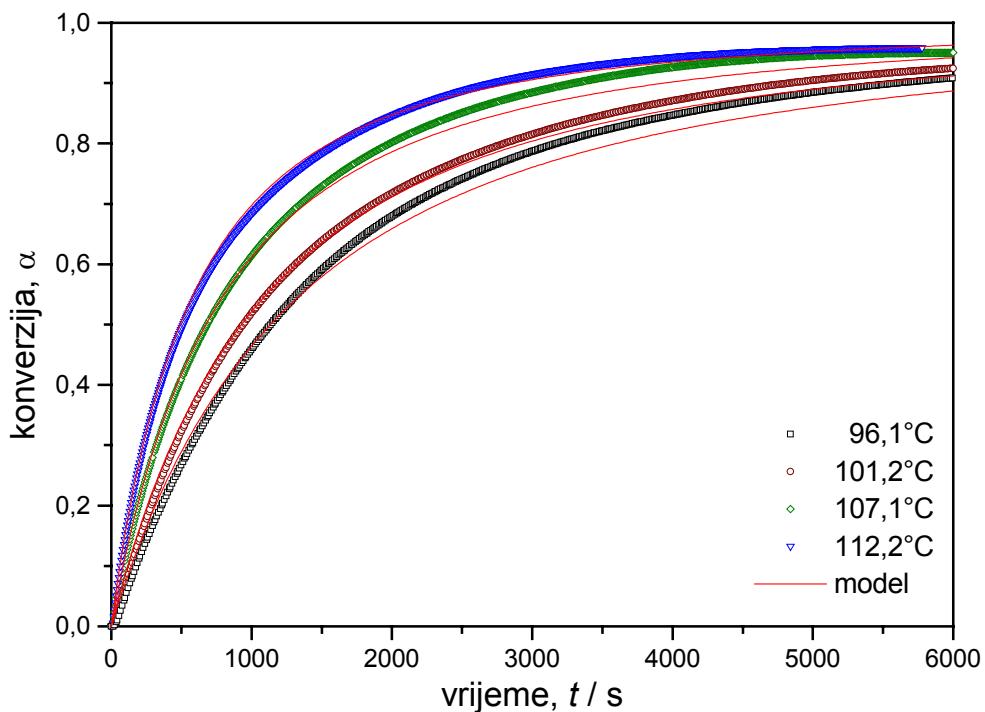
Slika 22. Ovisnost konverzije о vremenu izotermnog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: 'suma')



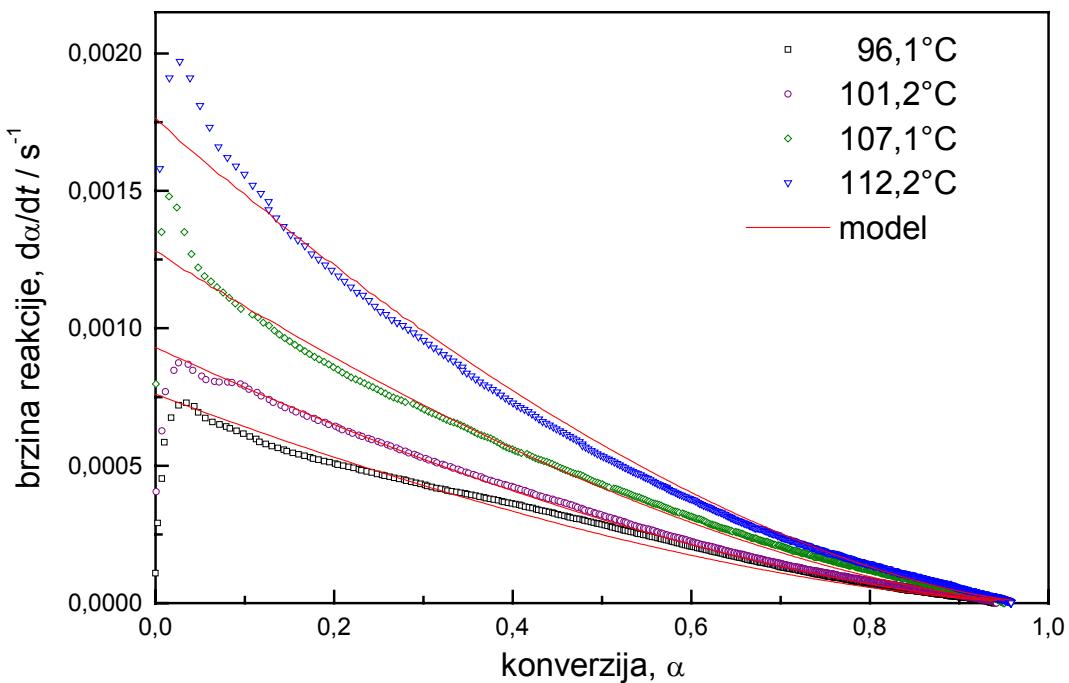
Slika 23. Ovisnost brzine реакције о конверзији изотермног оčvršćivanja при наведеним температурама; упоредба са резултатима моделирања (модел: 'сума')



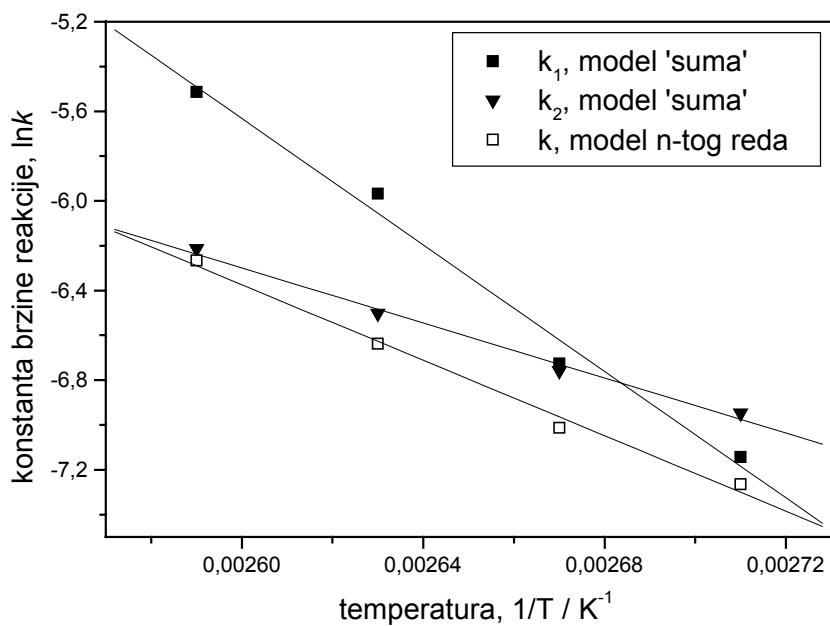
Slika 24. Ovisnost brzine reakcije o vremenu izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: reakcija n-tog reda)



Slika 25. Ovisnost konverzije o vremenu izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: reakcija n-tog reda)



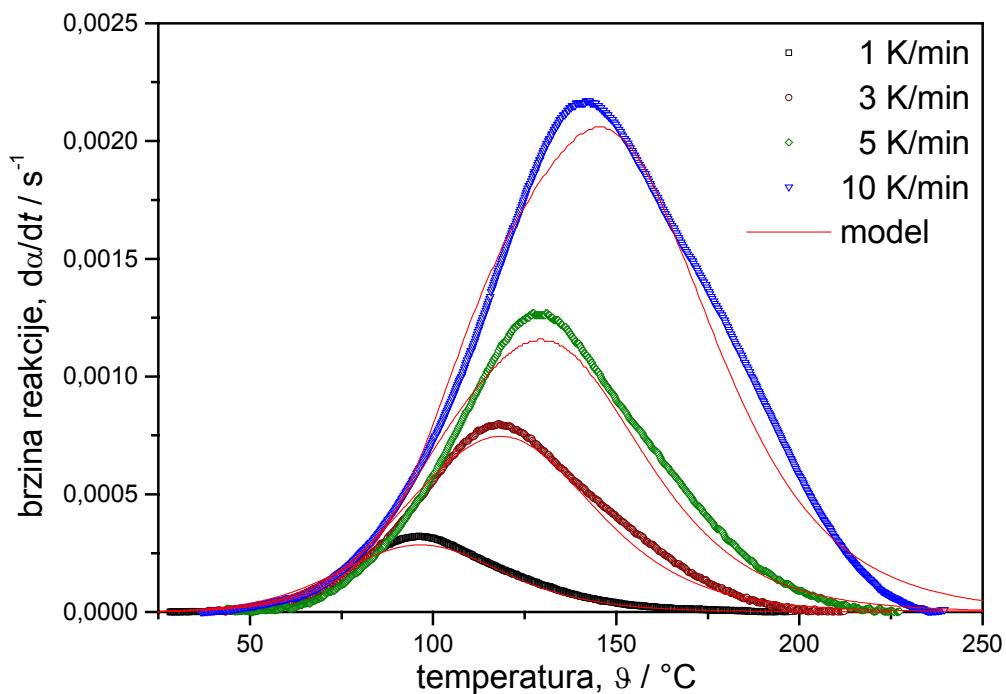
Slika 26. Ovisnost brzine reakcije o konverziji izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: reakcija n-tog reda)



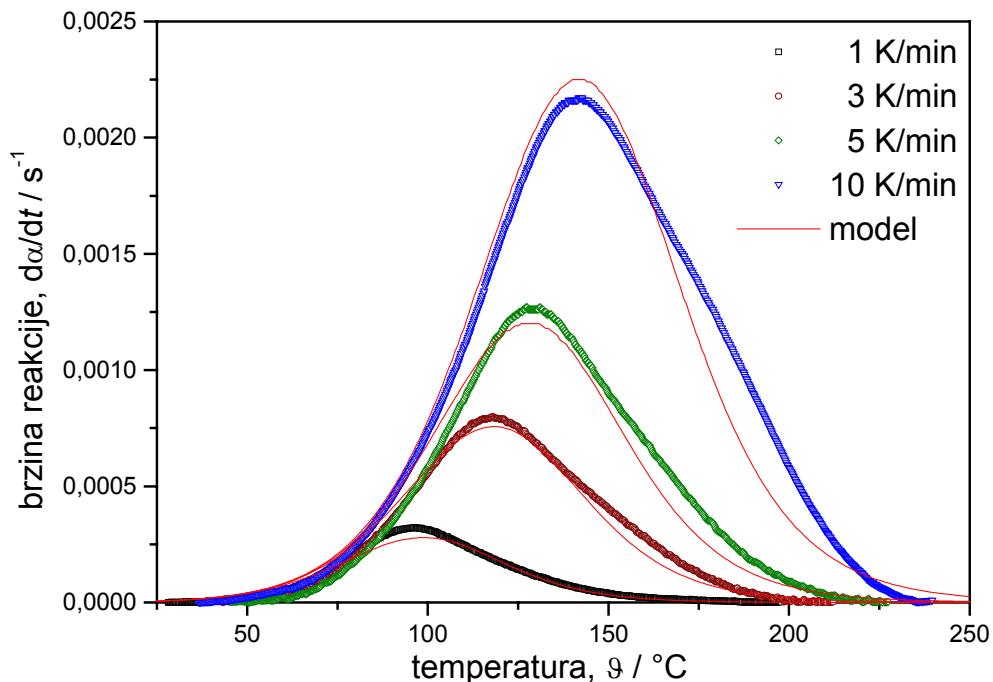
Slika 27. Ovisnost konstanti brzine reakcije o temperaturi

Tablica 6. Parametri navedenih kinetičkih modela, (jedn. 3.2 i 2.19)

| Predeksponencijski faktor | Energija aktivacije | m | n | model |
|-----------------------------------|---------------------------------------|------|-------|--------|
| $k_{01} (s^{-1})$ $\exp(33,0)$ | $E_{a1} (\text{kJmol}^{-1})$ 123,5 | 0,31 | 12,99 | (3.2) |
| $k_{02} (s^{-1})$ $\exp(10,5)$ | $E_{a2} (\text{kJmol}^{-1})$ 53,6 | 0,19 | 1,63 | |
| $k_0 (s^{-1})$ $\exp(13,0)$ | $E_a (\text{kJmol}^{-1})$ 61,9 | -- | 1,61 | (2.19) |



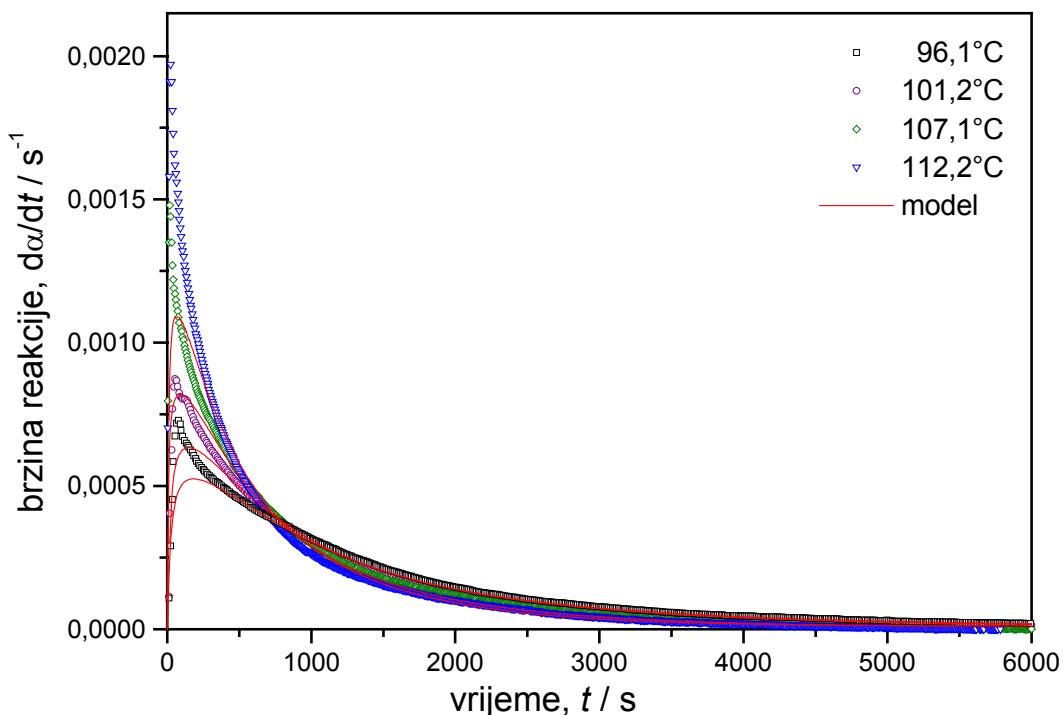
Slika 28. Brzina reakcije kao funkcija temperature pri navedenim brzinama zagrijavanja; usporedba s rezultatima modeliranja (model: 'suma')



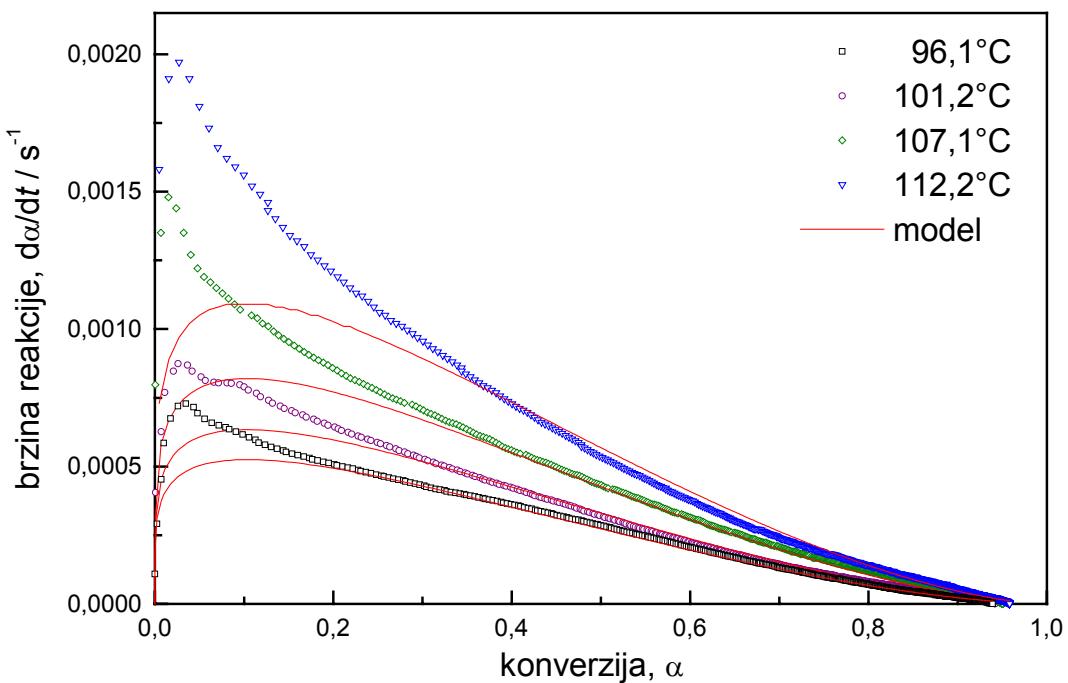
Slika 29. Brzina reakcije kao funkcija temperature pri navedenim brzinama zagrijavanja; usporedba s rezultatima modeliranja (model: reakcija n-tog reda)

Radi provjere prikladnosti dobivenih modela, rezultati modeliranja uspoređeni su s eksperimentalnim podacima (slike 22., 25, 28. i 29.). Iako model 'suma' bolje opisuje izotermno i neizotermno ponašanje hibridnog sustava, i model reakcije n-tog reda vrlo dobro odgovara eksperimentalnim rezultatima. Kako su oba modela empirijska, prednost se može dati modelu reakcije n-tog reda zbog njegove jednostavnosti.

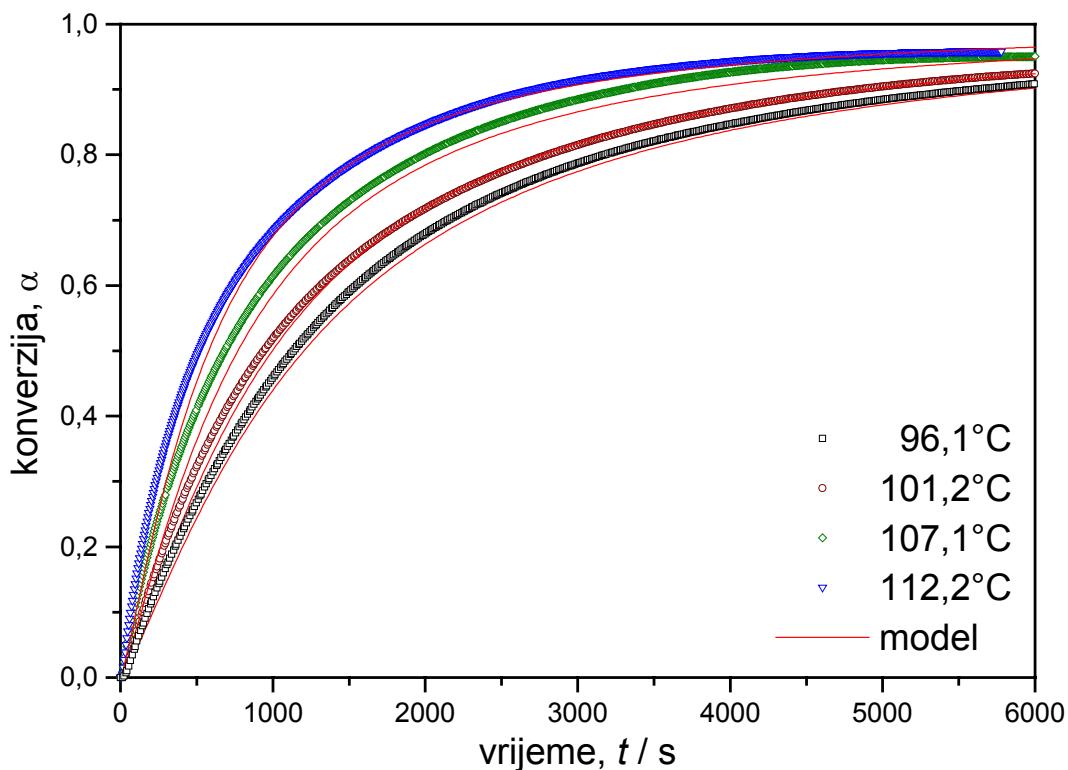
Kako je prvi član modela 'sume' znatan samo na početku izotermne reakcije, provjerena je i prikladnost autokatalitičkog modela (2.20) parametri kojeg odgovaraju parametrima m_2 , n_2 , E_{a2} i k_{02} modela 'sume'. Usporedba rezultata modeliranja takvim autokatalitičkim modelom s eksperimentalno određenom brzinom reakcije dana je na slikama 30. i 31. Usprkos slabom opisivanju početne brzine reakcije u izotermnim uvjetima, drugi član sume jednako dobro kao složeniji model 'suma' opisuje konverziju izoternog očvršćivanja (slika 32.) i brzinu reakcije u neizotermnim uvjetima (slika 33.).



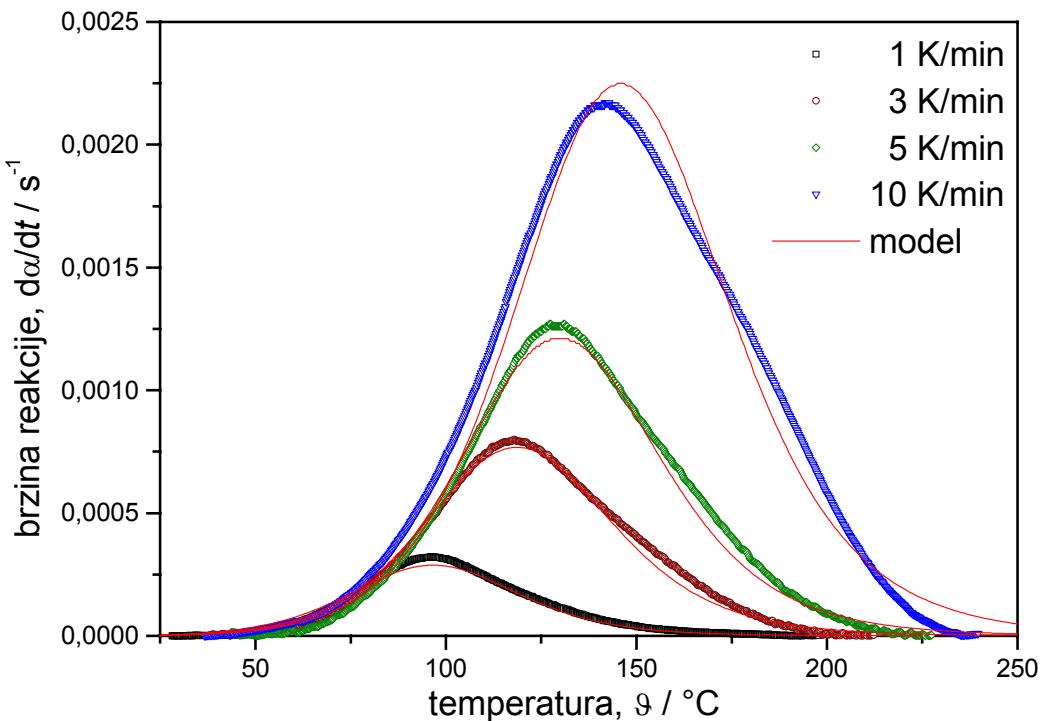
Slika 30. Ovisnost brzine reakcije o vremenu izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: drugi član 'sume')



Slika 31. Ovisnost brzine reakcije o konverziji izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: drugi član 'sume')



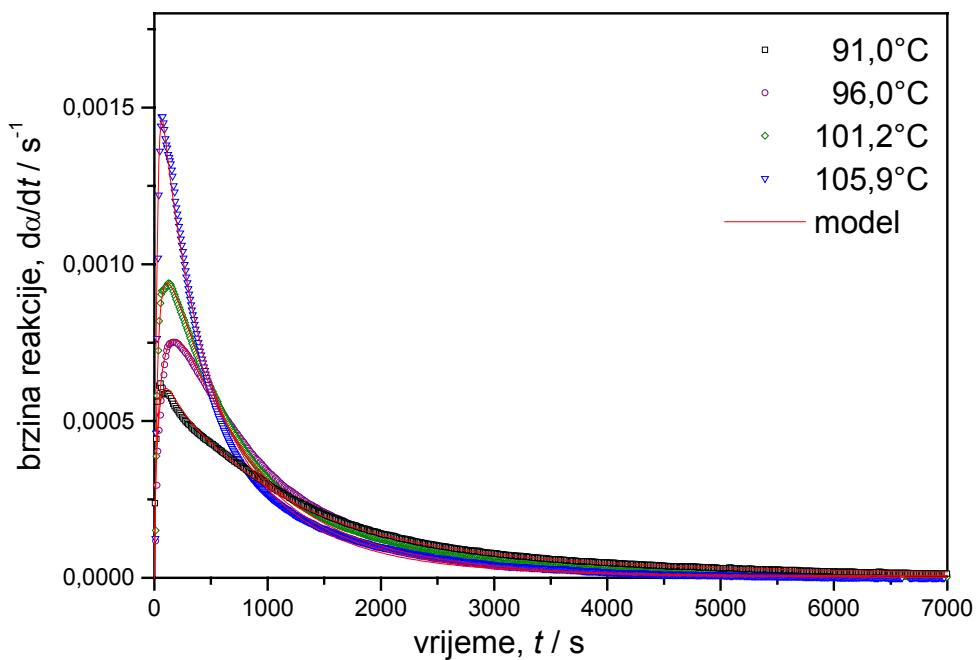
Slika 32. Ovisnost konverzije o vremenu izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: drugi član 'sume')



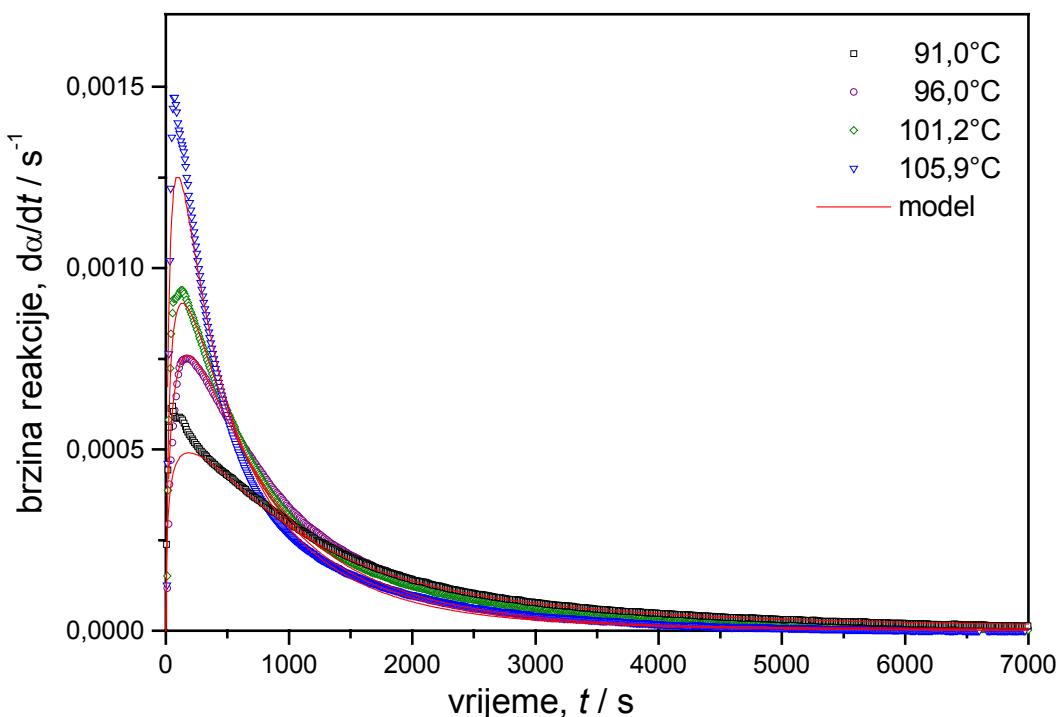
Slika 33. Brzina reakcije kao funkcija temperature pri navedenim brzinama zagrijavanja; usporedba s rezultatima modeliranja (model: drugi član 'sume')

4.1.2.3. Modeliranje kinetike očvršćivanja sustava G1E2

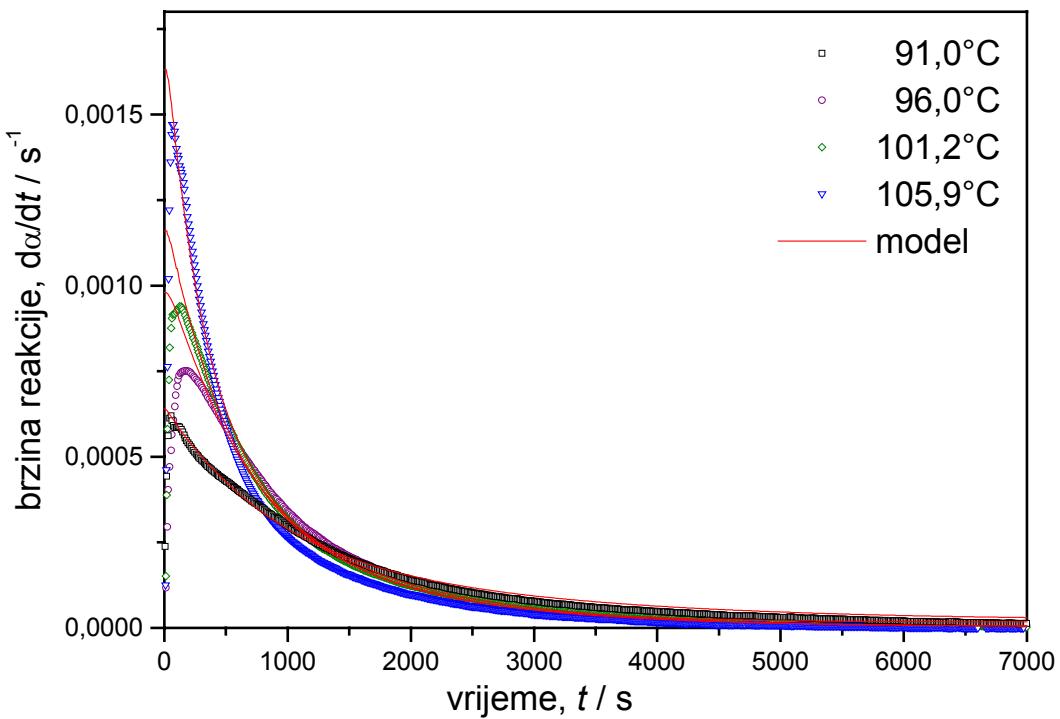
Slike 34.-38. prikazuju ovisnost brzine реакције и конверзије о времену изотермног оčvršćivanja за систем G1E2. И код овог система реакција оčvršćivanja је аутокаталитичка и рече се о сложеној реакцији (слика 39). Тако је кинетика и овог хибридног система моделована моделом 'сума', јед. (3.2), и моделом реакције n -тог реда (2.19). Успоредба резултата моделирања моделом (2.19) с експериментално одређеном брзином реакције дана је на сликама 36. и 41. Параметри обају модела одређени су на једнаки начин, и дана су у табели 7. Параметри m_1 , n_1 , m_2 и n_2 модела (3.2) као и параметар n модела (2.19) не зависни су од температуре, док константе брзине реакције k_2 и k сlijede Аrrheniusов закон (2.10), слика 42. Кинетика оčvršćivanja система G1E2 моделована је поступком прије описаним за систем G1E1.



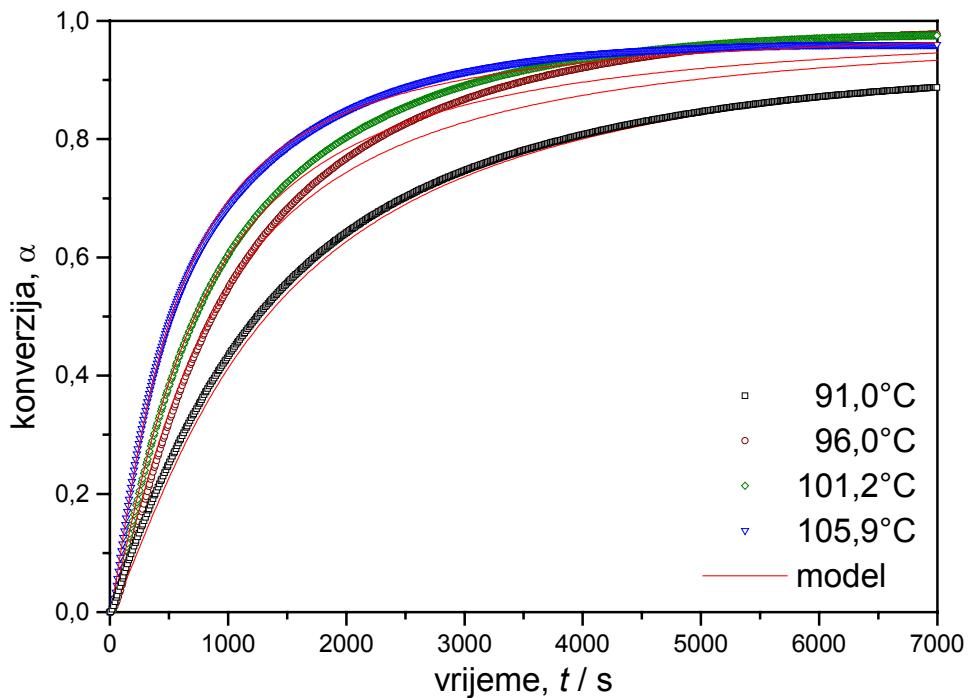
Slika 34. Ovisnost brzine reakcije o vremenu izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: 'suma')



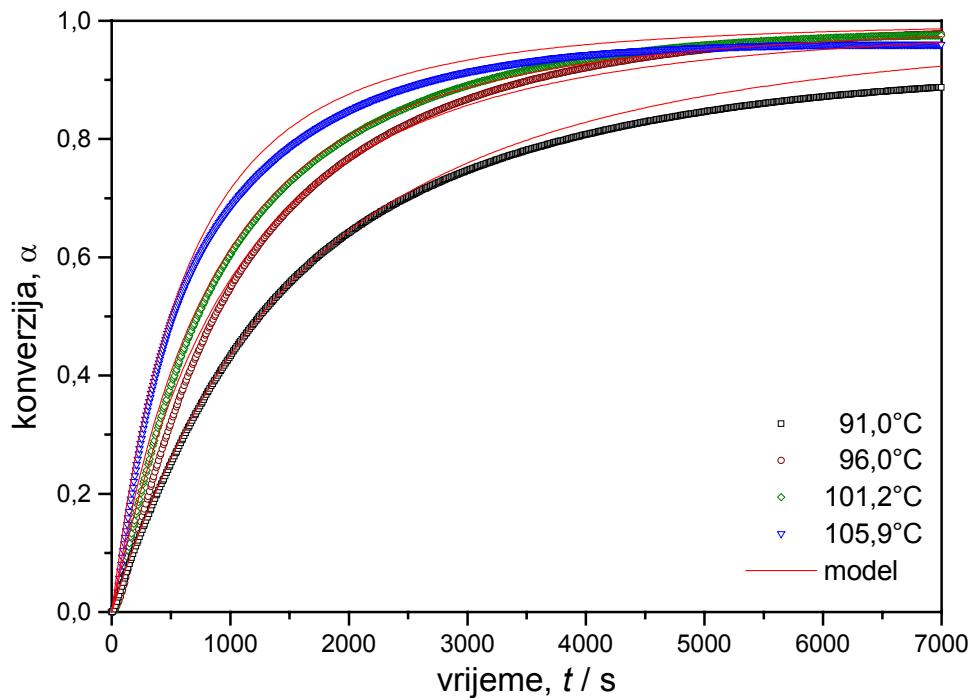
Slika 35. Ovisnost brzine reakcije o vremenu izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: drugi član 'sume')



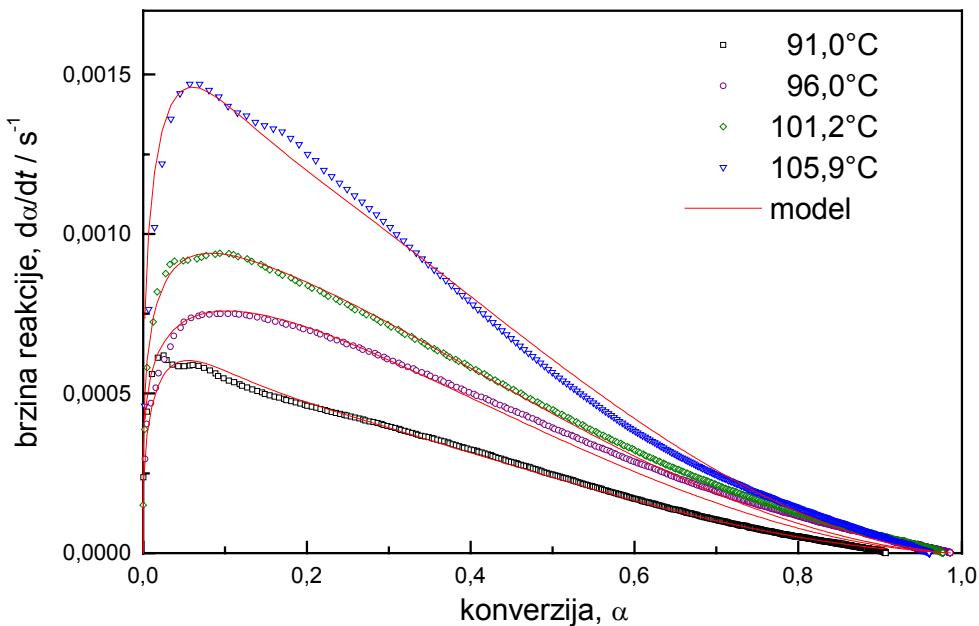
Slika 36. Ovisnost brzine reakcije o vremenu izotermnog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: reakcija n-tog reda)



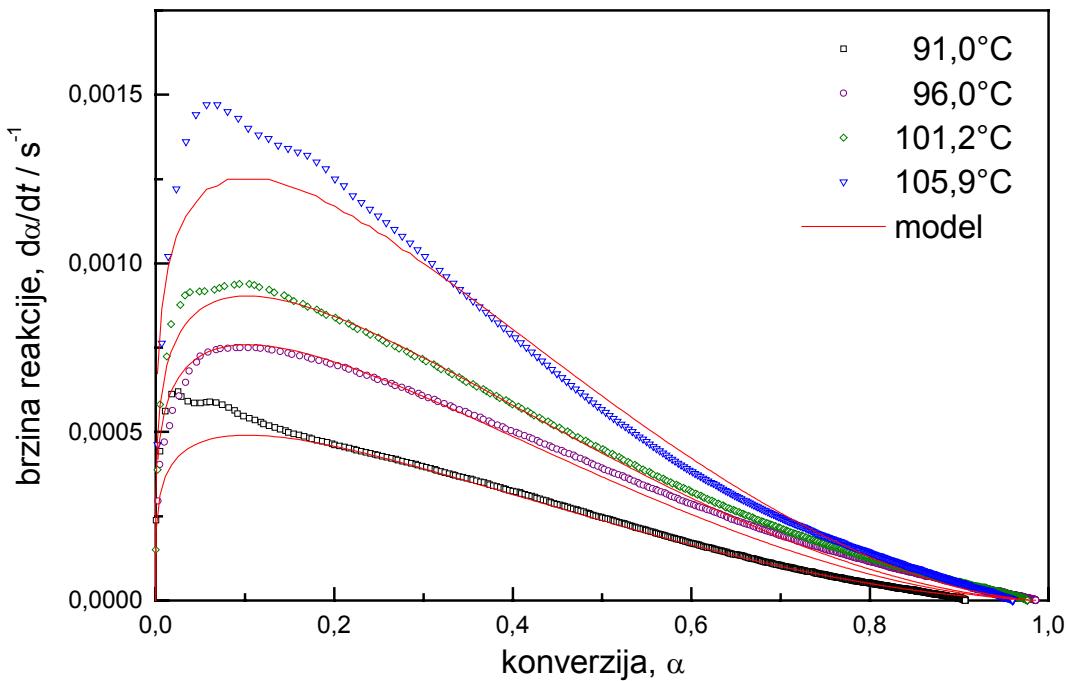
Slika 37. Ovisnost konverzije o vremenu izotermnog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: drugi član 'sume')



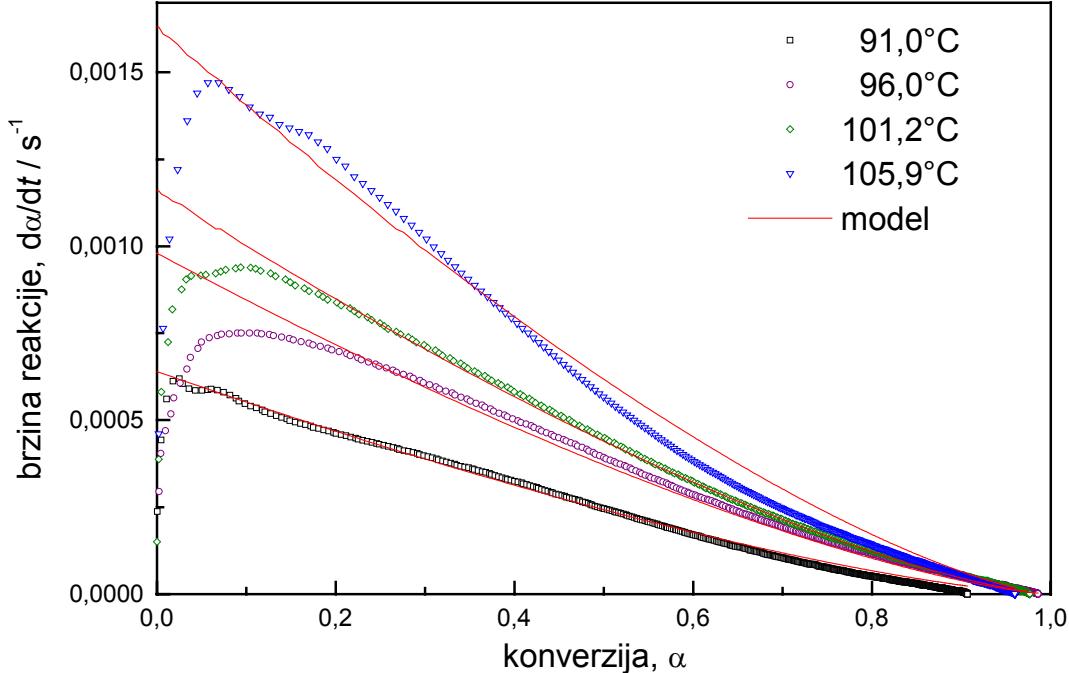
Slika 38. Ovisnost konverzije o vremenu izotermnog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: reakcija n-tog reda)



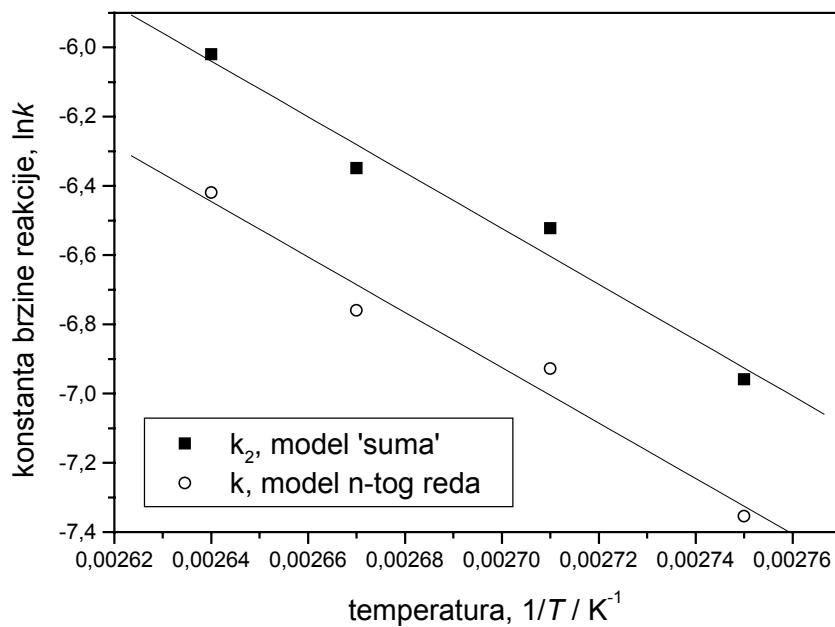
Slika 39. Ovisnost brzine реакције о конверзији изотермног оčvršćivanja при наведеним temperaturama; usporedba с rezultatima modeliranja (model: 'suma')



Slika 40. Ovisnost brzine reakcije o konverziji izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: drugi član 'sume')



Slika 41. Ovisnost brzine reakcije o konverziji izoternog očvršćivanja pri navedenim temperaturama; usporedba s rezultatima modeliranja (model: reakcija n-tog reda)



Slika 42. Ovisnost konstanti brzine reakcije o temperaturi

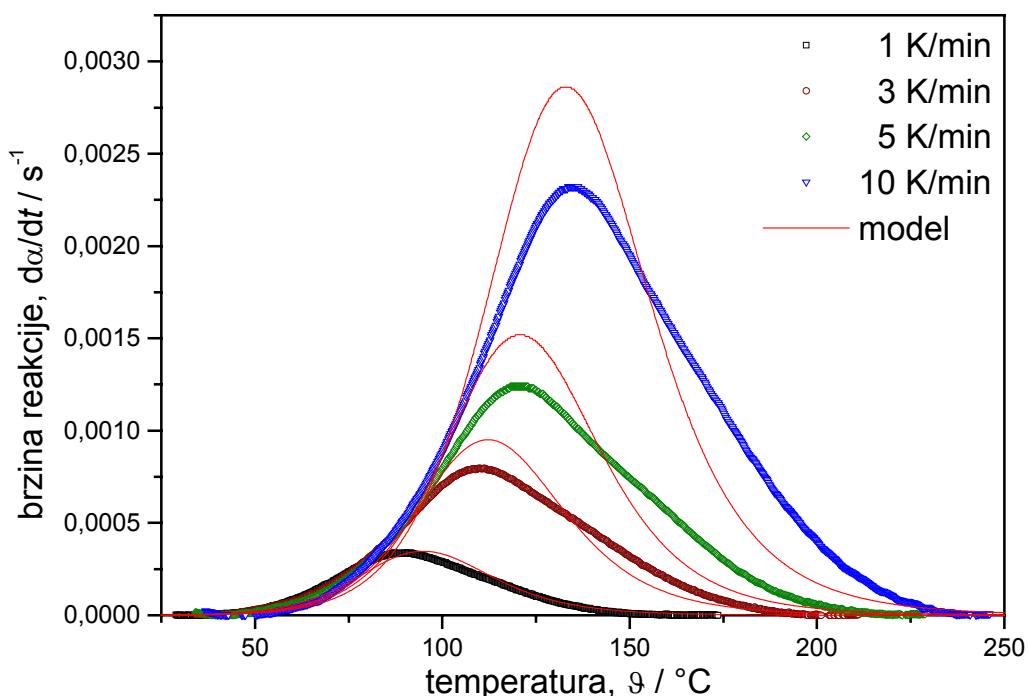
Tablica 7. Parametri navedenih kinetičkih modela

| Predeksponencijski faktor | Energija aktivacije | m | n | model |
|--------------------------------|-----------------------------------|------|-------|--------|
| $k_{01} (s^{-1})$ -- | $E_{a1} (\text{kJmol}^{-1})$ -- | 0,72 | 18,45 | (3.2) |
| $k_{02} (s^{-1})$ $\exp(15,8)$ | $E_{a2} (\text{kJmol}^{-1})$ 68,8 | 0,20 | 1,80 | |
| $k_0 (s^{-1})$ $\exp(15,2)$ | $E_a (\text{kJmol}^{-1})$ 68,3 | -- | 1,4 | (2.19) |

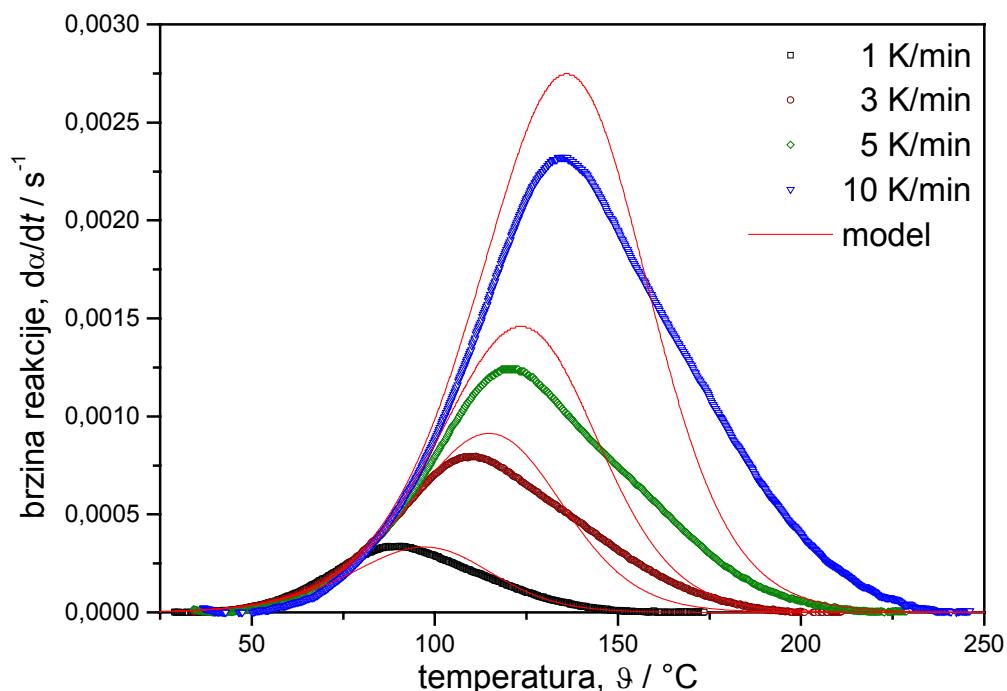
Konstante brzine reakcije k_1 modela 'suma' ne pokazuju pravilno ponašanje ovisno o temperaturi (tablica 8.), pa ga nije bilo moguće primijeniti na opisivanje reakcije očvršćivanja u cjelokupnom temperaturnom području. Stoga je za daljnje modeliranje odabran autokatalitički model (2.20) čiji parametri odgovaraju parametrima drugog člana modela 'suma'. Kako se vidjelo iz rezultata modeliranja kinetike sustava G1E1, razlika između ovih dvaju modela je mala. Usporedba rezultata modeliranja autokatalitičkim modelom s eksperimentalno određenom brzinom reakcije dana je na slikama 35. i 40.

Tablica 8. Konstante brzine reakcije k_1 modela 'suma' u ovisnosti o temperaturi

| temperatura / °C | 91,0 | 96,0 | 101,2 | 105,9 |
|--------------------------------|------|------|-------|-------|
| $k_1 / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | 2,94 | 0,00 | 1,20 | 5,61 |



Slika 43. Brzina reakcije kao funkcija temperature pri navedenim brzinama zagrijavanja; usporedba s rezultatima modeliranja (model: drugi član 'sume')



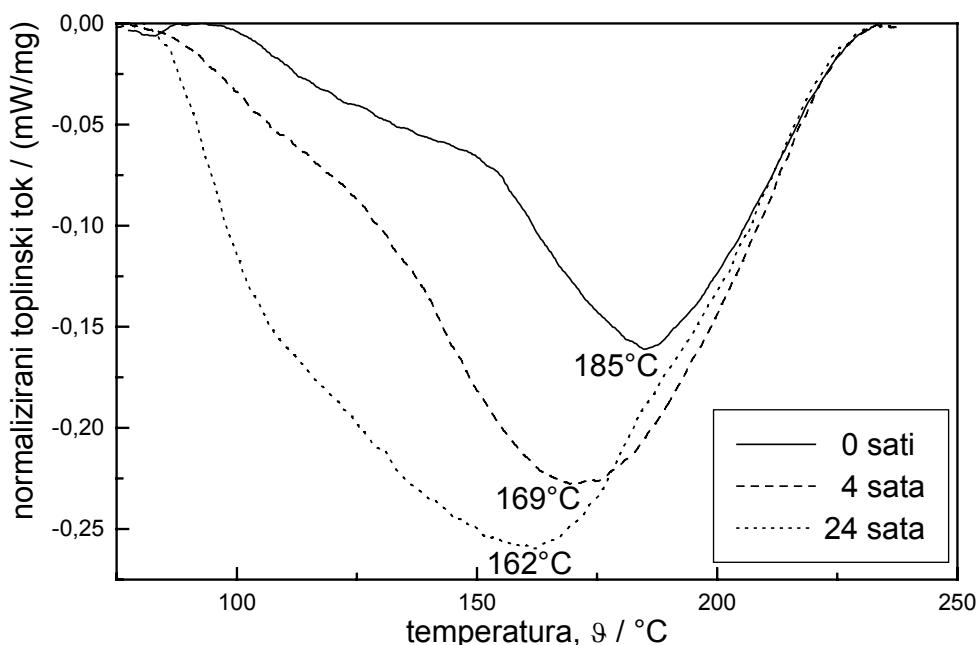
Slika 44. Brzina reakcije kao funkcija temperature pri navedenim brzinama zagrijavanja; usporedba s rezultatima modeliranja (model: reakcija n-tog reda)

Na slikama 37., 38., 43. i 44. uspoređeni su rezultati modeliranja s eksperimentom. Zanimljivo je primijetiti da model reakcije n-tog reda bolje opisuje izotermnu konverziju od autokatalitičkog modela, no oba modela pokazala su se neodgovarajućima za opisivanje tijeka reakcije u cjelokupnom temperaturnom području. Oba modela relativno dobro opisuju reakciju pri temperaturama nižim od reakcijskog maksimuma, s tim da autokatalitički model točnije predviđa položaj maksimuma. No, pri višim temperaturama eksperimentalne krivulje pokazuju veću reaktivnost od one predviđene modelom, što ukazuje na odvijanje dodatne reakcije koju nije bilo moguće ustanoviti izoternim eksperimentima.

Iz rezultata modeliranja kinetike očito je da hibridi G1E1 i G1E2 ne slijede slične reakcijske puteve. Ova pojava može se objasniti većom gustoćom umreženja u hibridu G1E2 u usporedbi s G1E1. Iz ukupne topline reakcije hibrida G1E1 (tablica 3.) vidljivo je da u tom sustavu ne dolazi do potpune reakcije epoksidnih skupina s aminom. Tomu može biti uzrok imobilizacija organskih lanaca vezanjem na anorgansku mrežu, do koje dolazi u hibridnim sustavima visoke razine isprepletenosti između organske i anorganske mreže.^{2,53} Kod sustava G1E2 udio epoksidne faze je veći, tako da je udio imobiliziranih organskih skupina manji i može doći do daljnje reakcije umreživanja pri višim temperaturama. Radi boljeg razumijevanja reakcijskog mehanizma, potrebno je obaviti daljnja istraživanja na sustavu G1E2. Energija aktivacije, uz jednaki kinetički model, niža je za sustav G1E1 nego G1E2, vjerojatno zbog katalitičkog djelovanja silanolnih skupina koje su u sustavu G1E1 prisutne u većim koncentracijama.

4.1.3. Utjecaj reakcija hidrolize i kondenzacije GLYMO-a na kinetiku polimerizacije epoksidnih skupina

Da bi se istražio utjecaj napredovanja reakcija hidrolize i kondenzacije GLYMO-a na kinetiku polimerizacije epoksidnih skupina, sustav G1E0 karakteriziran je neizotermno u DSC-u nakon što se smjesa određeno vrijeme držala na -25°C , gdje je brzina reakcije epoksidnih skupina zanemariva (što je dokazano DSC karakterizacijom), ali dolazi do hidrolize alkoksidnih skupina GLYMO-a vlagom iz zraka. Na slici 45. uspoređeni su neizotermni termogrami G1E0 u ovisnosti o vremenu hidrolize.



Slika 45. Usporedba DSC termograma sustava G1E0 s različitim vremenom prethodne hidrolize pri -25°C ; brzina snimanja 10K/min

Očito je da se s vremenom hidrolize povećava toplina reakcije, a početak reakcije se pomiče prema nižim temperaturama. Kako hidrolizom alkoksida nastaju silanolne skupine, ovo ponašanje može se objasniti njihovim katalitičkim djelovanjem na reakcije polimerizacije epoksidnih skupina, koje se onda odvijaju pri nižim temperaturama. Također se u ukupnoj toplini reakcije očituju i reakcije kondenzacije između silanolnih i C-OH ili prisutnih neizreagiranih epoksidnih skupina, do kojih dolazi u ovim uvjetima prema Matějki² i Serier⁴⁹.

Proučavan je i utjecaj vremena hidrolize pri -25°C na izotermnu polimerizaciju sustava G1E1 pri $106,1^{\circ}\text{C}$. Ukupne topline reakcije, kao i maksimalne

brzine oslobođanja topline, $(dH/dt)_{\max}$ za dano vrijeme hidrolize prikazane su u tablici 9., kao i relativne vrijednosti u usporedbi s uzorkom koji nije prethodno hidroliziran.

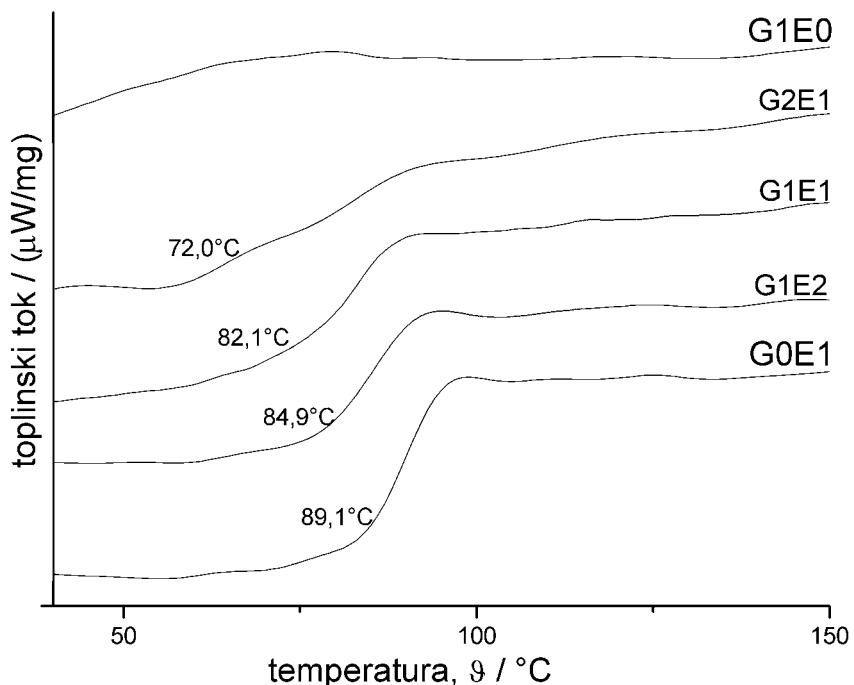
Tablica 9. Ovisnost ukupne oslobođene topline i maksimalne brzine reakcije izotermne polimerizacije pri 106,1°C o vremenu hidrolize za sustav G1E1

| vrijeme / h | $\Delta H_T / \text{Jg}^{-1}$ | $\Delta H_T / \Delta H_{T,0}$ | $dH/dt / \text{Wg}^{-1}$ | $(dH/dt)/(dH/dt)_0$ |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 0,0 | 263 | 1,00 | 0,219 | 1,00 |
| 0,5 | 253 | 0,96 | 0,226 | 1,03 |
| 1,0 | 245 | 0,93 | 0,303 | 1,38 |
| 1,5 | 310 | 1,18 | 0,349 | 1,59 |
| 2,0 | 283 | 1,08 | 0,359 | 1,64 |
| 2,5 | 246 | 0,94 | 0,277 | 1,26 |
| 3,0 | 251 | 0,96 | 0,347 | 1,59 |
| 3,5 | 286 | 1,09 | 0,327 | 1,49 |
| 4,0 | 300 | 1,14 | 0,379 | 1,73 |
| 4,5 | 311 | 1,18 | 0,448 | 2,05 |
| 5,0 | 287 | 1,09 | 0,406 | 1,86 |

Zanimljivo je da se ukupna toplina reakcije praktički ne mijenja. S druge strane, maksimalna brzina reakcije primjetno raste. Očito dolazi do katalitičkog djelovanja silanolnih skupina na reakciju adicije amina (2.5) i što uzrokuje početno ubrzanje reakcije. No, konačni stupanj konverzije epoksidnih skupina ne mijenja se, za razliku od sustava G1E0. To se može objasniti nepotpunom konverzijom epoksidnih skupina u G1E0, koje sve ne reagiraju s Jeffamine-om, kako je pokazano. U sustavu G1E1, zbog većeg udjela epoksidnih skupina, ta je pojava slabije izražena, a prevladava gašenje reakcije zbog imobilizacije organskih lanaca na anorganskoj fazi.

4.1.4. Utjecaj anorganske faze na staklište

Slika 46. prikazuje usporedbu staklišta svih ispitivanih materijala, očvršćivanih trideset dana pri sobnoj temperaturi i nakndano očvršćivanih 24 h pri 120°C.



Slika 46. Usporedba staklišta za sve ispitivane materijale

Vidljivo je da se staklište pomiče prema nižim temperaturama s porastom udjela anorganske faze, a za sustav G1E0 staklište se skoro u potpunosti gubi. Kako se iz rezultata kinetike i očvršćivanja na sobnoj temperaturi vidi, u hibridnim sustavima ne dolazi do potpunog umreženja, a produkti hidrolize i kondenzacije GLYMO-a mogu služiti kao plastifikatori, što je našao i Mascia.⁵⁰

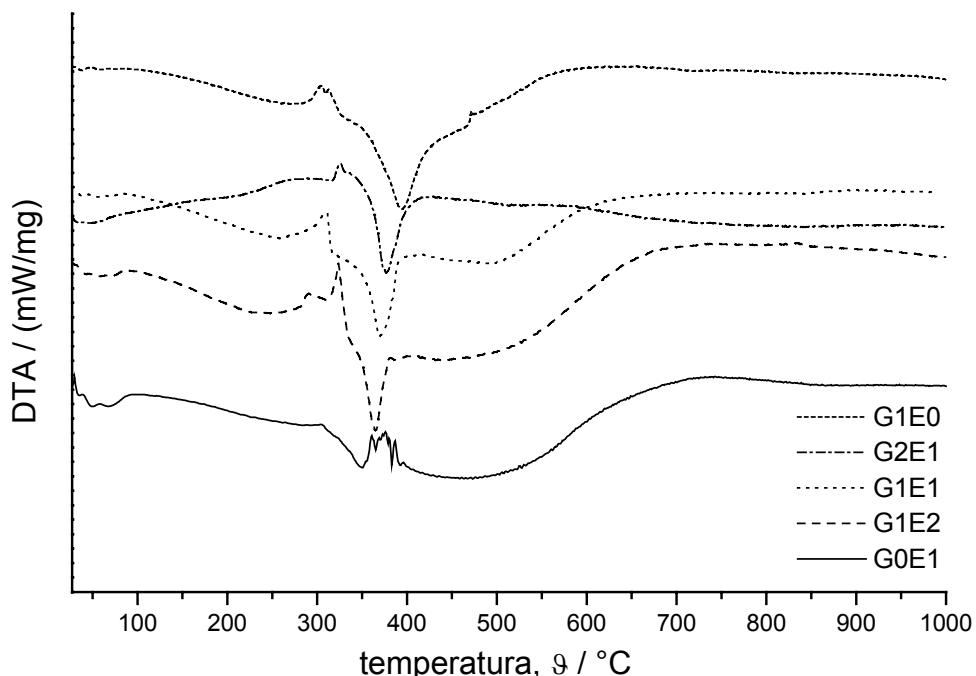
Ispitivan je i utjecaj toplinske prošlosti na staklište hibrida G1E2 naknadno očvršćivanog pri 120°C. Rezultati su prikazani u tablici 10. Očit je utjecaj toplinske prošlosti na strukturu nastalog materijala. Dulje očvršćivanje na sobnoj temperaturi omogućuje završetak hidrolize i kondenzacije anorganske faze, te hlapljenje niskomolekularnih produkata koji inače djeluju kao plastifikatori. U uzorcima koji su držani na -25°C produkti sol-gel polimerizacije ne hlapaju, već ostaju kao plastifikatori unutar materijala. Također, unutar slabo umrežene polimerne matrice nastaje gušća anorganska mreža koja imobilizira organske lanci i povisuje staklište hibrida.

Tablica 10. Utjecaj uvjeta prethodnog očvršćivanja na staklište hibrida G1E2; svi uzorci su naknadno očvršćivani 24 h pri 120°C

| Trajanje i temperatura prethodnog očvršćivanja | staklište, hlađenje uzorka brzinom 10 K/min | staklište, zagrijavanje uzorka brzinom 10 K/min |
|--|---|---|
| bez prethodnog očvršćivanja | 66,9°C | 70,7°C |
| 3 h pri -25°C | 69,0°C | 79,7°C |
| 24 h pri -25°C | 71,1°C | 82,1°C |
| 24 h pri sobnoj temperaturi | 76,6°C | 88,4°C |
| 48 h pri sobnoj temperaturi | 78,4°C | 88,0°C |
| 7 dana pri sobnoj temperaturi | 80,3°C | 88,4°C |

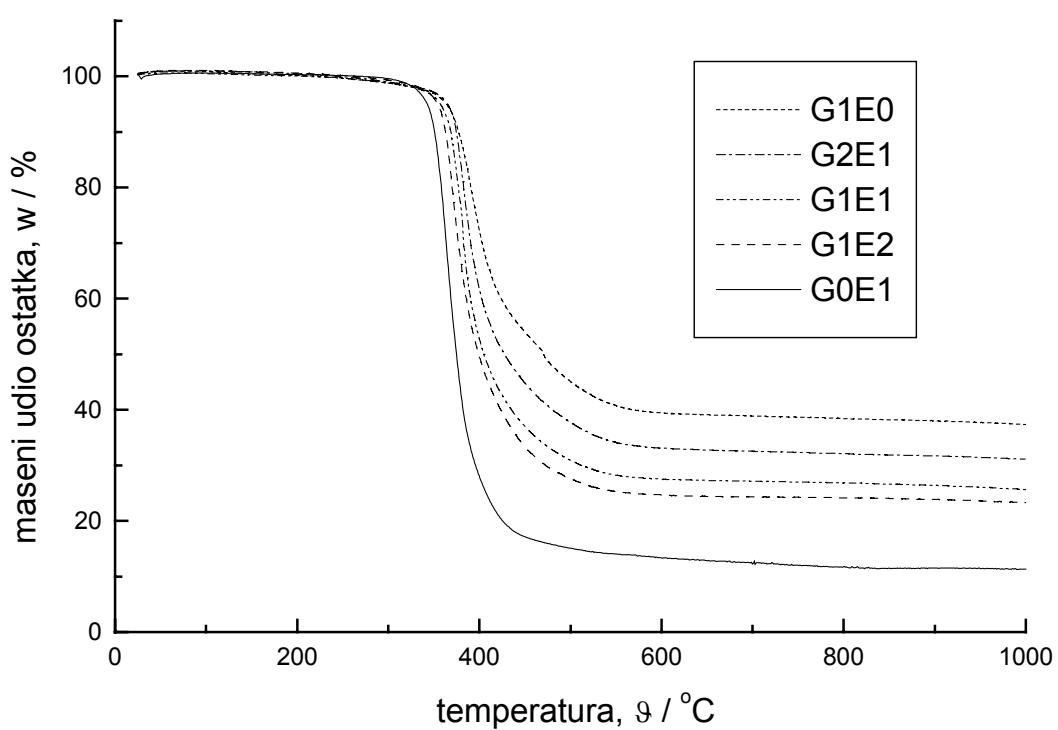
4.1.5. Termogravimetrijska analiza

Rezultati kombinirane DTA/TGA analize provedene u atmosferi N₂ za sve materijale dani su na slikama 47. i 48.

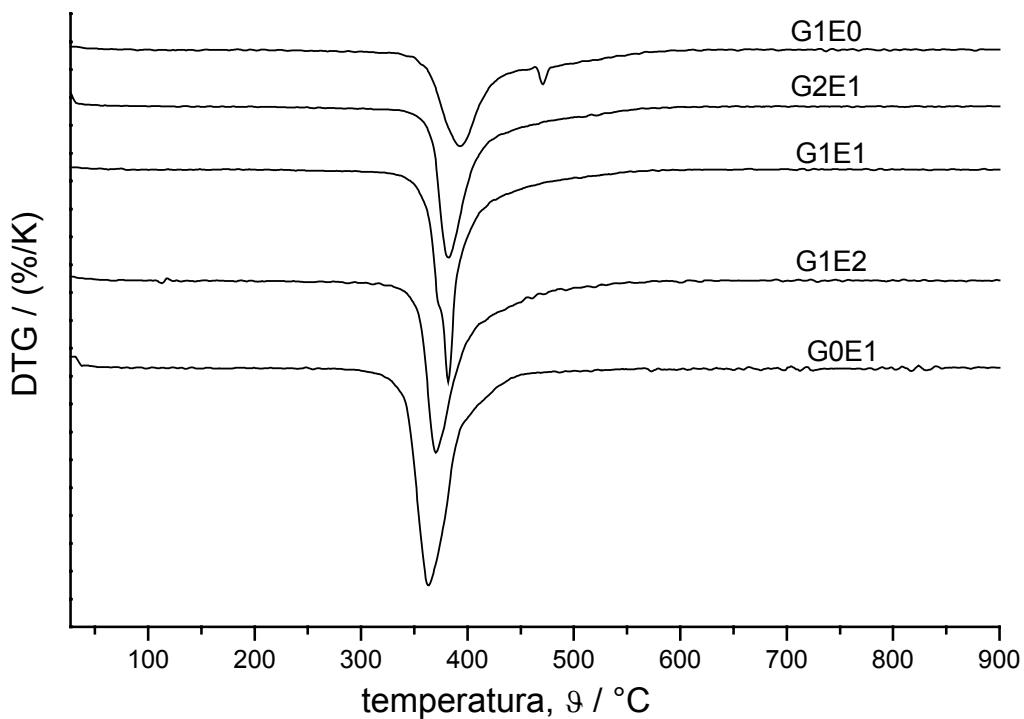


Slika 47. Usporedba DTA krivulja degradacije ispitivanih materijala u atmosferi N₂

Kod svih hibridnih sustava na temperaturama višim od 250°C primjećuju se endotermni vrhovi koji se mogu pripisati izlasku zarobljenih niskomolekularnih produkata sol-gel procesa. Termogrami degradacije materijala znatno se međusobno razlikuju. Primjetna je promjena mehanizma degradacije, a dolazi i do pomicanja egzotermnih maksimuma prema višim temperaturama (tablica 11.). Zbog očite složenosti procesa degradacije ispitivanih materijala, za dublje razjašnjenje ovih pojava potrebno je obaviti dodatna istraživanja.



Slika 48. Usporedba TGA krivulja degradacije ispitivanih materijala u atmosferi N_2



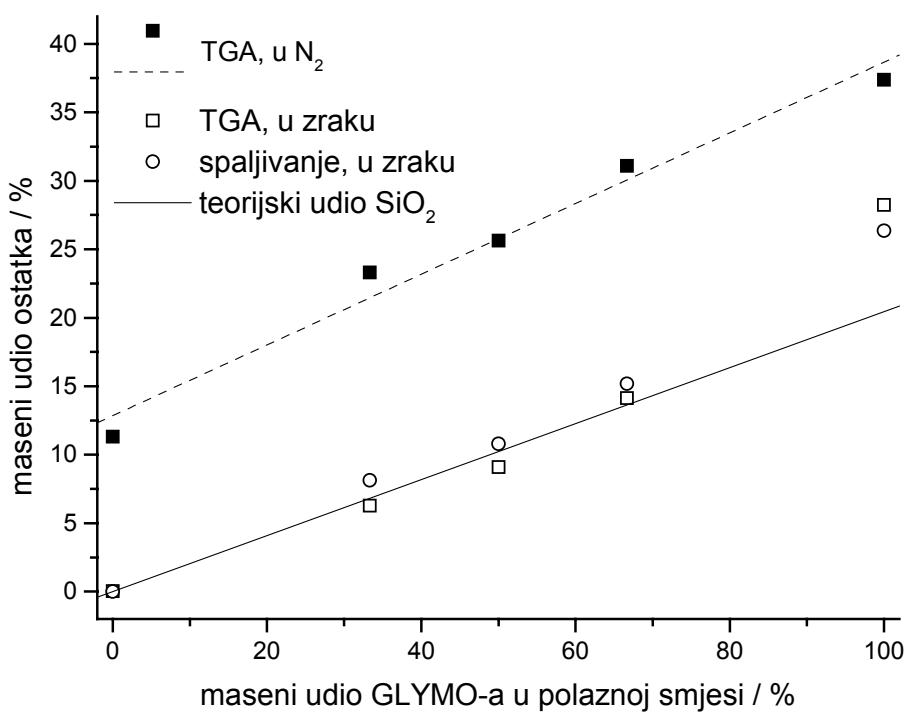
Slika 49. Derivacije TGA krivulja degradacije u atmosferi N_2

Kako se vidi iz slike 48., masa ostatka nakon degradacije očekivano raste s porastom udjela GLYMO-a u polaznoj smjesi. Derivacijom TGA krivulja može se precizno odrediti temperatura reakcije povezane s gubitkom mase iz maksimuma deriviranih krivulja. Derivirane TGA krivulje svih ispitivanih materijala prikazane su na slici 49., a temperature DTG maksimuma prikazane su u tablici 11. Usporedbom s temperaturama egzoternih reakcija, vidi se da gubici mase uz manje pomake odgovaraju prvoj egzotermnoj reakciji. Pozornijim proučavanjem DTG maksimuma vidljivo je da nisu pravilni, već da sadrže dva ili više preklopljenih maksimuma, što također svjedoči o složenosti reakcije degradacije ovih materijala. Kod G1E0 vidljiva su dva razlučiva gubitka mase, čije temperature vrlo točno odgovaraju temperaturama egzoternih maksimuma.

U tablici 11. dani su i derivacijski maksimumi TGA krivulja razgradnje uzoraka u atmosferi zraka. Mehanizam razgradnje u oksidacijskoj atmosferi očito je još složeniji od mehanizma degradacije u inertnoj atmosferi, ali i ovdje se vidi pomak razgradnje prema višim temperaturama.

Tablica 11. Temperature maksimuma DTA i TGA krivulja, u °C

| sustav | G0E1 | G1E2 | G1E1 | G2E1 | G1E0 |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---|---------------------------|
| DTA maksimumi | 350 454 | 365 441 | 369 499 | 377 522 | 394 475 |
| DTG maksimumi, degradacija u N ₂ | 363 | 369 | 382 | 383 | 394 471 |
| DTG maksimumi, razgradnja u zraku | 384 408 581 | 390 397 669 | 396 453 693 | 401 420 456 485 644 | 401 467 496 |



Slika 50. Zavisnost masenog udjela oстатка o udjelu GLYMO-a u uzorku

Na slici 50. i u tablici 12. uspoređeni su maseni udjeli oстатка nakon degradacije u N_2 i razgradnje u zraku. Maseni oстатci nakon degradacije u N_2 rastu linearno s masenim udjelom GLYMO-a u polaznoj smjesi. Nagib pravca dobivenog linearnom regresijom (crtkana linija na slici 50.) strmiji je od teorijskog udjela anorganske komponente, što znači da prisutnost anorganske faze povećava otpornost na degradaciju organske faze. Ostatak nakon razgradnje u zraku određen s obje metode podudara se s teorijskim pravcem, s blagim porastom mase kod G2E1, ali sa znatnim odstupanjem za G1E0. Kod G1E0 dio organske komponente očito ostaje zarobljen u gustoj anorganskoj mreži, tako da ne može sagorjeti ni duljim žarenjem pri 1300°C.

Tablica 12. Maseni udjeli oстатка nakon degradacije/razgradnje uzorka, w / %

| sustav | u dušiku | u zraku | spaljivanje | teorijski |
|--------|----------|---------|-------------|-----------|
| G0E1 | 11,32 | 0,04 | -- | 0 |
| G1E2 | 23,31 | 6,29 | 8,14 | 6,72 |
| G1E1 | 25,63 | 9,11 | 10,80 | 10,14 |
| G2E1 | 31,09 | 14,15 | 15,17 | 13,59 |
| G1E0 | 37,38 | 28,25 | 26,36 | 20,54 |

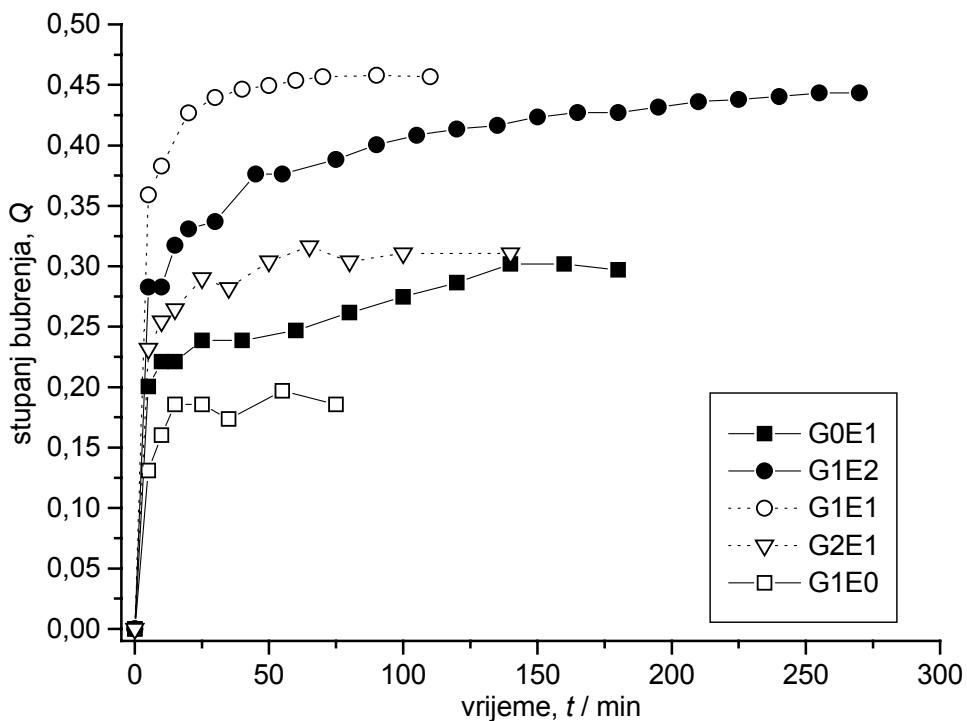
4.2. ISPITIVANJE STUPNJA UMREŽENOSTI

Stupanj umreženosti ispitivan je bubrenjem naknadno očvršćivanih uzoraka u THF-u i ekstrakcijom po Soxhletu također u THF-u.

4.2.1. Bubrenje

Određivanje stupnja bubrenja pomoću bubrilice omogućuje praćenje kinetike bubrenja. Mencer i Gomzi⁶⁰ predložili su kinetički model bubrenja polimera u otapalima, s time da je stupanj bubrenja u trenutku t_i računat prema formuli (3.3)⁶⁰, gdje su V_i i Q_i volumen i stupanj bubrenja u trenutku t_i . Ako usporedimo ovaj izraz s (2.28), vidimo da se u ovom slučaju stupanj bubrenja uvijek nalazi u intervalu 0-1. Stupanj bubrenja ispitivanih materijala izračunat prema (3.3) dan je na slici 51. Model bubrenja polimera pokazao se neodgovarajućim za opisivanje kinetike bubrenja hibridnih materijala.

$$Q_i = \frac{V_i - V_0}{V_i} \quad (3.3)$$



Slika 51. Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu za navedene uzorke.

Usporedba kinetike bubrenja uzoraka pokazuje da G1E1 i G1E2 bubre podjednako i izrazito više od čiste epoksidne smole. G2E1 pak bubri do konačnog stupnja sličnog smoli, ali se ravnotežni stupanj bubrenja postiže mnogo ranije, slično

kao i u G1E0. Može se pretpostaviti da hibridni materijali sadrže nepravilnosti u strukturi koje uzrokuju jače i brže bubrenje. Kinetika bubrenja hibrida G2E1 sliči bubrenju G10E, dok je bubrenje G1E2 i G1E1 sličnije bubrenju čiste epoksidne smole.

Maksimalni ili ravnotežni stupanj bubrenja hibridnih sustava raste u nizu: G1E0<G2E1<G1E2<G1E1. Prema DSC nalazima krajnja konverzija pada u istom nizu. Manja konverzija znači i manju gustoću umreženja između polimernih molekula, a time i veću sposobnost polimera da apsorbira niskomolekulnu kapljevinu (u ovom slučaju THF).

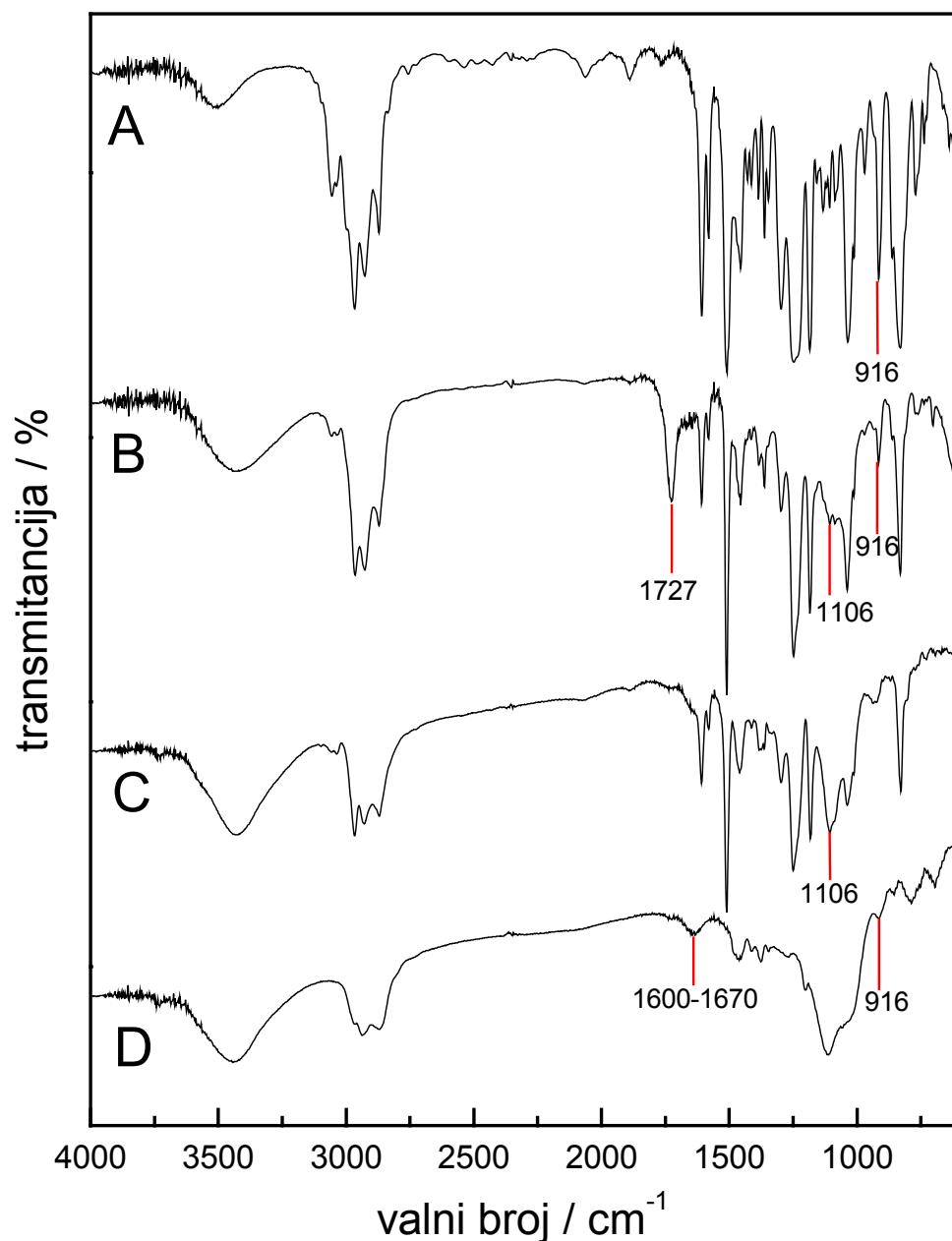
4.2.2. Ekstrakcija po Soxhletu

Soxhletovom ekstrakcijom istraživanih sustava nađeno je da sustav G1E1 nakon naknadnog očvršćivanja 24 h na 120°C sadrži ~0,7% neumreženog sastojka dok sustav G0E1 ne sadrži sastojke topljive u THF-u.

Nepotpuno umreženje u hibridnim sustavima vjerojatno je uzrokovanosteričkim smetnjama među komponentama hibrida, što pokazuju i rezultati bubrenja te potvrđuju rezultati toplinske analize.

4.3. REZULTATI SPEKTROSKOPIJE U INFRACRVENOM PODRUČJU

Na slici 52. uspoređeni su IC spektri istraživanih sustava.



Slika 52. IC spektri istraživanih sustava (A: DGEBA; B: neumreženi dio sustava G1E1; C: G0E1; D: G1E0).

Usporedba IC-spektra neumreženog sastojka hibrida G1E1 izdvojenog ekstrakcijom po Soxhletu (krivulja B) sa spektrima neumrežene epoksidne smole (krivulja A) i potpuno umreženog materijala (krivulja C) pokazuje da je riječ isključivo o oligomerima DGEBA. Vidljivo je da su ti oligomeri djelomično reagirali

s umreživalom, jer je kod neumreženog sastojka u usporedbi sa sirovom DGEBA izraženija široka vrpca karakteristična za O-H i N-H veze u području $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, dok je istovremeno nešto manji intenzitet karakteristične vrpce epoksidne skupine na 916 cm^{-1} . Istovremeno se znatno smanjuje intenzitet vrpce na 1106 cm^{-1} koja odgovara C-O-C vezi nastaloj reakcijom umreženja epoksidnih skupina. Pojava izražene vrpce u spektru ekstrahiranog sastojka na 1727 cm^{-1} koja se ne javlja u drugim spektrima može se pripisati spoju nastalom polimerizacijom otapala tijekom ekstrakcije, što je potvrđeno snimanjem slijepog uzorka. Iz svega se može zaključiti da je cjelokupna anorganska faza ostala umrežena u materijalu, što ukazuje na postojanje kovalentnih veza između organske i anorganske faze.²

Spektar umreženog sustava G1E0 (krivulja D) pokazuje široku vrpcu na području $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, što ukazuje na postojanje silikatne mreže. Raširena vrpca na području $1600\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ karakteristična je za sekundarnu aminsku skupinu, što potvrđuje pretpostavke temeljene na rezultatima DSC analize, da kod umreživanja GLYMO-a ne dolazi do reakcije epoksidne skupine sa sekundarnom aminskom skupinom, vjerojatno zbog steričkih razloga. To potvrđuje i slabo izražena vrpcu neizreagiranih epoksidnih skupina na 916 cm^{-1} .

Usporedba IC-spektara hibrida G1E2 i G2E1 (nisu prikazani) sa spektrima modelnih sustava G1E0 i G0E1 ne pokazuje pojavljivanje novih vrpci, što znači da u tim hibridnim materijalima ne nastaju nove veze. Spektri hibrida G1E2 i G2E1 pokazuju sve vrpce karakteristične za oba modelna sustava. Štoviše, izračunati spektri za ta dva sustava, dobiveni linearnom kombinacijom spektara uzoraka G1E0 i G0E1 u odgovarajućim omjerima, u potpunosti se podudaraju s eksperimentalnim rezultatima.

Samo spektar G1E0 pokazuje slabu vrpcu Si-C veze na 1200 cm^{-1} , dok se u hibridima G1E2 i G2E1 preklapa s drugim vrpcama. Stoga, te zbog kompleksnosti interakcija organskog lanca GLYMO-a s umreživalom, nemoguće je utvrditi je li došlo do cijepljenja epoksidne mreže sa silikatnom. Prepostavlja se da se Si-C veza iz GLYMO-a nije hidrolizirala, te da su nastali hibridni materijali I. skupine.

5. ZAKLJUČCI

Pripravljeni su organsko-anorganski hibridni materijali I. skupine, simultanom polimerizacijom epoksidne smole bazirane na diglicidil eteru bisfenola A (DGEBA) i organski modificiranog silicijskog alkoksida 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilana (GLYMO), uz poli(oksipropilen)diamin Jeffamine D230 kao umreživalo. Hibridni sustavi karakterizirani su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA), spektroskopijom u infracrvenom području (IC), bubrenjem u tetrahidrofuranu (THF) i Soxhletovom ekstrakcijom s THF-om. Mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Iz rezultata DSC karakterizacije ustanovljeno je da krajnja konverzija epoksidnih skupina, a time i stupanj umreženja, rastu u nizu G1E1<G1E2<G2E1<G1E0. To potvrđuju i rezultati bubrenja i ekstrakcije po Soxhletu. Pretpostavlja se da su tomu uzrok steričke smetnje između komponenata hibrida i imobilizacija organskih lanaca na anorganskoj fazi. U neumreženom sastojku nije prisutna anorganska faza.
- DSC karakterizacijom je utvrđeno, a IC spektroskopijom potvrđeno da epoksidne skupine GLYMO-a reagiraju samo s primarnim aminskim skupinama umreživala.
- Modelirana je kinetika očvršćivanja nemodificirane epoksidne smole G0E1 i hibridnih materijala G1E2 i G1E1 prema rezultatima izotermne i neizotermne DSC karakterizacije. Kinetika reakcija istraživanih sustava opisana je empirijskim modelima, koji za sustave G0E1 i G1E1 dobro opisuju ponašanje u širokom temperaturnom području i sve do potpune konverzije. Dakle, mogu se primijeniti za određivanje optimalnih parametara proizvodnje i prerade tih materijala.
- Hibridni sustavi G1E1 i G1E2 slijede različite reakcijske mehanizme, a G1E2 pokazuje dodatnu reaktivnost pri višim temperaturama. Snižena energija aktivacije za sustav G1E1 u usporedbi s G1E2 ukazuje na moguće katalitičko djelovanje silanolnih skupina.
- Katalitičko djelovanje silanolnih skupina dokazano je DSC karakterizacijom hibrida G1E0 i G1E1 držanih na -25°C pri čemu je došlo do hidrolize GLYMO-a prije početka očvršćivanja epoksidnih skupina. Rezultati upućuju da u sustavu G1E1 nije došlo do cijepljenja epoksidnih skupina sa silanolnim

skupinama nastalim hidrolizom GLYMO-a, ali u G1E0 dolazi do takvih reakcija. IC spektri nisu pokazali dodatno cijepljenje između organske i anorganske faze u hibridnim sustavima G1E2 i G2E1.

- Prisutnost anorganske faze snižava staklište hibridnih materijala zbog manje gustoće umreženja i plastifikatorskog djelovanja produkata sol-gel procesa.
- Rezultati kombinirane DTA/TGA analize pokazuju da prisutnost anorganske faze pomiče reakciju degradacije prema višim temperaturama. Masa ostatka nakon degradacije/razgradnje raste linearno s udjelom anorganske faze, a u sustavu G1E0 dio organske faze ostaje zarobljen unutar guste anorganske strukture.
- Za potpunije razumijevanje reakcijskih mehanizama umreživanja hibridnih materijala trebalo bi provesti dodatna istraživanja. Također bi zanimljivo bilo ispitati mehanička i optička svojstva hibridnih materijala radi predlaganja područja njihove primjene.

6. LITERATURA

1. Schubert, U., Hüsing, N., Lorenz, A.: *Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides*, Chemistry of Materials **7** (1995) 2010-2027
2. Matějka, L., Dukh, O., Kolařík, J.: *Reinforcement of Crosslinked Rubbery Epoxies by In-Situ Formed Silica*, Polymer **41**(4) (2000) 1449-1459
3. Mehrotra, R.C.: *Present Status and Future Potential of the Sol-Gel Process, u Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, Ed: Reisfeld, R., Jørgensen, C.K., Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1992
4. Judeinstein, P., Sanchez, C.: *Hybrid Organic-Inorganic Materials: A Land of Multidisciplinarity*, Journal of Materials Chemistry **6**(4) (1996) 511-525
5. Schmidt, H.: *Thin Films, the Chemical Processing up to Gelation, u Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, Ed: Reisfeld, R., Jørgensen, C.K., Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1992
6. Iler, R.K.: *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979
7. Ng, L.V., Thompson, P., Sanchez, J., Macosko, C.W., McCormick, A.V.: *Formation of Cagelike Intermediates from Nonrandom Cyclization During Acid-Catalyzed Sol-Gel Polymerization of Tetraethyl Orthosilicate*, Macromolecules **28**(19) (1995) 6471-6476
8. A. Yasumori *et al.* u *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York, 1988, str. 355
9. Matějka, L., Pleštil, J., Dušek, K.: *Structure Evolution in Epoxy-Silica Hybrids: Sol-Gel Process*, Journal of Non-Crystalline Solids **226** (1998) 114-121
10. Riegel, B., Blittersdorf, S., Kiefer, W., Hofacker, S., Müller, M., Schottner, G., *Kinetic Investigations of Hydrolysis and Condensation of the Glycidoxypropyltrimethoxysilane/Aminopropyltriethoxy-Silane System by Means of FT-Raman Spectroscopy I.*, Journal of Non-Crystalline Solids **226** (1998) 76-84
11. Wojcik, A.B., Klein, L.C.: *Organic-Inorganic Gels Based on Silica and Multifunctional Acrylates*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **2** (1994) 115-120
12. Yoldas, B.E.: *Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings*, Journal of Sol-Gel Science and technology **1** (1993) 65-77
13. Mauri, A.N., Riccardi, C.C., Williams, R.J.J.: *Neat and Silica-Enriched Polysilsesquioxanes in Dispersed Media*, Macromolecular Symposia **151** (2000) 331-340
14. Hoshino, Y., Mackenzie, J.D.: *Viscosity and Structure of Ormosil Solutions*, Journal of Sol-Gel Science & Technology. **5**(2) (1995) 83-92
15. Pilz, M., Rölich, H.: *Sol-Gel Derived Coatings for Outdoor Bronze Conservation*, Journal of Sol-Gel Science & Techology **8** (1997) 1071-1075
16. Haas, K.H.: *Hybrid Inorganic-Organic Polymers Based on Organically Modified Si-Alkoxides*, Advanced Engineering Materials. **2**(9) (2000) 571-582
17. Surivet, F., Lam, T.M., Pascault, J.-P., Mai, C.: *Organic-Inorganic Hybrid Materials. 2. Compared Structure of Polydimethylsiloxane and Hydrogenated Polybutadiene Based Ceramers*, Macromolecules **25** (1992) 5742-5751
18. Calvert, P.D.: *Polymers for New Materials*, Polymer **35**(21) (1994) 4484-4488

19. Wen, J.Y., Wilkes, G.L.: *Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach*, Chemistry of Materials. **8**(8) (1996) 1667-1681
20. Wilkes, G.L., Orler, B., Huang, H.-H.: "Ceramers": *Hybrid Materials Incorporating Polymeric/Oligomeric Species Into Inorganic Glasses Utilizing a Sol-Gel Approach*, Polymer Preprints **26** (1985) 300-302
21. Ivanković, M., Ivanković, H., Mencer H.J.: *Priprava i karakterizacija epoksi-aminских и SiO₂ interpenetriranih mreža*, Polimeri **20**(4) (1999) 210-216
22. Ivanković, M., Macan, J., Ivanković, H., Mencer, H.J.: *Priprava organsko-anorganskih hibrida epoksid/SiO₂ sol-gel procesom*, Polimeri **23**(1-2) (2002) 5-9
23. Matějka, L., Dušek, K., Pleštík, J., Kříž, J., Lednický, F.: *Formation and Structure of The Epoxy-Silica Hybrids*, Polymer **40**(1) (1999) 171-181
24. Salahuddin, N., Moet, A., Hiltner, A., Baer, E: *Nanoscale Highly Filled Epoxy Nanocomposite*, European Polymer Journal **38** (2002) 1477-1482
25. Matějka, L., Dukh, O., Brus, J., Simonsick Jr, WJ., Meissner, B.: *Cage-Like Structure Formation During Sol-Gel Polymerization of Glycidyloxypropyltrimethoxysilane*, Journal of Non-Crystalline Solids **270** (2000) 34-47
26. Hsu, Y.G., Huang, J.H.: *Model Reaction of Epoxy-Containing Siloxane*, Journal of Non-Crystalline Solids **208** (1996) 259-266
27. Piana, K-, Schubert, U.: *Catalyst Influence on the Molar Mass Distribution of Hydrolyzed (3-Glycidoxypipropyl)trimethoxysilane and (3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilane*, Chemistry of Materials **6** (1994) 1504-1508
28. Nass, R., Arpac, E., Glaubitt, W., Schmidt, H.: *Modelling of ORMOCEP Coatings by Processing*, Journal of Non-Crystalline Solids **121** (1990) 370-374
29. Innocenzi, P., Brusatin, G., Babonneau, F.: *Competitive Polymerization Between Organic and Inorganic Networks in Hybrid Materials*, Chemistry of Materials **12** (2000) 3726-3732
30. Innocenzi, P., Brusatin, G., Guglielmi, M., Bertani, R.: *New Synthetic Route to (3-Glycidoxypipropyl)trimethoxysilane-Based Hybrid Organic-Inorganic Materials*, Chemistry of Materials **11**(7) (1999) 1672-1679
31. Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997
32. Post, E., Kaiserberger, E., Knappe, S., Emmerich, W.-D.: *An Epoxy Resin Tells its Life Story: Thermal Analysis as a Constant Companion From Development to Disposal*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **57** (1999) 265-273
33. Serier, A., Pascault, J.P., Lam, T.M.: *Reactions in Aminosilane-Epoxy Prepolymer Systems. I. Kinetics of Epoxy-Amine Reactions*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **29** (1991) 209-218
34. Barton, J.M.: *The Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to the Study of Epoxy Resin Curing Reactions*, u *Epoxy Resins and Composites I*, Ed.: Dusek, K., Advances in Polymer Science vol. 72, Springer-Verlag, Berlin, 1985, 112-154
35. Cole, K.C., Hechler, J.-J., Noël, D.: *A New Approach to Modeling the Cure kinetics od Epoxy Amine Thermosetting Resins. 2. Application to a Typical system Based on Bis[4-(diglycidylamino)phenyl]methane and Bis(4-aminophenyl) Sulfone*, Macromolecules **24** (1991) 3098-3110

36. Horie, K., Hiura, H., Sawada, M., Mita, I., Kambe, H.: *Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines*, Journal of Polymer Science A-1, **8** (1970) 1357-1372
37. Opalički, M.: *Kemoreologija duromera*, Polimeri, **17** (1996) 75-86
38. Flory, P.J.: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953
39. Enns, J.B., Gillham, J.K.: *Time-Temperature-transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behavior of Thermosets*, Journal of Applied Polymer Science, **28** (1983) 2567-2591
40. Ivanković, M., osobna komunikacija
41. Gomzi, Z.: *Kemijski reaktori*, HINUS, Zagreb, 1998
42. Cole, K.C.: *A New Approach to Modeling the Cure kinetics od Epoxy Amine Thermosetting Resins. I. Mathematical Development*, Macromolecules **24** (1991) 3093-3097
43. Prime, R.B.: *Differential Scanning Calorimetry of the Epoxy Cure Reaction*, Polymer Engineering and Science **13**(5) (1973) 365-371
44. Karkanas, P.I., Partridge, I.K., Attwood, D.: *Modelling the Cure of a Commercial Epoxy Resin for Applications in Resin Transfer Moulding*, Polymer International **41** (1996) 183-191
45. Montserrat, S., Cima, I.: *Isothermal Curing of an Epoxy Resin by Alternating Differential Scanning Calorimetry*, Thermochimica Acta **330** (1999) 189-200
46. Kamal, M.R.: *Thermoset Characterization for Moldability Analysis*, Polymer Engineering and Science **14**(3) (1974) 231-239
47. Kenny, J.M., Trivisano, A.: *Isothermal and Dynamic Kinetics of High Performance Epoxy Matrices*, Polymer Engineering and Science, **31**(19) (1991) 1426-1433
48. Serier, A., Pascault, J.P., Lam, T.M.: *Reactions in Aminosilane-Epoxy Prepolymer Systems. I. Kinetics of Epoxy-Amine Reactions*, Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry **29** (1991) 209-218
49. Serier, A., Pascault, J.P., Lam, T.M.: *Reactions in Aminosilane-Epoxy Prepolymer Systems. II. Reactions of Alkoxy silane Groups With or Without the Presence of Water*, Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry **29** (1991) 1125-1131
50. Mascia, L., Tang, T.: *Ceramers Based on Crosslinked Epoxy Resins-Silica Hybrids: Low Surface Energy Systems*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **13**(1-3) (1998) 405-408
51. Verganelakis, V., Nicolaou, P.D., Trapalis, C., Kordas, G.: *Evaluation of the Critical Processing Parameters of Ormosil Coatings on the Increase of the Strength of Glass*, Journal of Non-Crystalline Solids **265**(3) (2000) 265-275
52. Ochi, M., Takahashi, R., Terauchi, A.: *Phase Structure and Mechanical and Adhesion Properties of Epoxy/Silica Hybrids*, Polymer **42**(12) (2001) 5151-5158
53. Ochi, M., Takahashi, R.: *Phase Structure and Thermomechanical Properties of Primary and Tertiary Amine-Cured Epoxy/Silica Hybrids*, Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics **39**(11) (2001) 1071-1084
54. Hemminger, W.F., Cammenga, H.K.: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 1989

55. Vergnaud, J.-M., Bouzon, J.: *Cure of Thermosetting Resins: Modelling and Experiments*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 1992
56. Maciejewski, M.: *Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project - The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or Some Tips on Survival in the Kinetic Minefield*, *Thermochimica Acta* **355** (2000) 145-154
57. Ingle, J.D., Crouch, S.R.: *Spectrochemical Analysis*, Prentice-Hall International, Englewood Cliffs, NJ, 1988
58. Plazek, D.J., Frund, Z.N.: *Epoxy Resins (DGEBA): The Curing and Physical Aging Process*, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **28** (1990) 431-448
59. Ryan, M.E., Dutta, A.: *Kinetics od Epoxy Cure: A Rapid Technique for Kinetic Parameter Estimation*, *Polymer* **20** (1979) 203-206
60. Mencer, H.J., Gomzi, Z.: *Swelling Kinetics of Polymer-Solvent Systems*, *European Polymer Journal* **30** (1994) 33-36

7. POPIS OZNAKA

Kratice:

DGEBA – diglicidileter bisfenola A
 DMA – dinamička mehanička analiza
 DMBA – N,N-dimetilbenzilamin
 DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija
 DTA – diferencijalna toplinska analiza
 DTG – derivacija termogravimetrijske krivulje
 FTIR – spektroskopija u infracrvenom području s Fourierovim transformacijama
 G0E1 – sustav DGEBA/Jeffamine
 G1E0 – sustav GLYMO/Jeffamine
 G1E1 – sustav DGEBA/GLYMO/Jeffamine, omjer DGEBA:GLYMO 1:1
 G1E2 – sustav DGEBA/GLYMO/Jeffamine, omjer DGEBA:GLYMO 2:1
 G2E1 – sustav DGEBA/GLYMO/Jeffamine, omjer DGEBA:GLYMO 1:2
 GLYMO - 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan, $C_2H_3O-CH_2O-C_3H_6Si(OCH_3)_3$
 IC spektroskopija – spektroskopija u infracrvenom području
 NMR – nuklearna magnetska rezonancija
 SAXS – rendgenska difrakcija kod malih kutova
 SEC – gel kromatografija
 TEOS – tetraetoksisilan, $Si(OC_2H_5)_4$
 TEPA – tetraetenpentaminin
 TMA – toplinsko-mehanička analiza
 TMOS – tetrametoksisilan, $Si(OCH_3)_4$
 TGA – termogravimetrijska analiza
 THF – tetrahidrofuran
 XMA – rendgenska mikroanaliza

Oznake:

| | |
|--------------|---|
| E | ekvivalentna molekulna masa, g/mol |
| E_a | energija aktivacije, J/mol |
| ΔH | reakcijska toplina (entalpija), J/g |
| ΔH_i | reakcijska toplina izoternog očvršćivanja, J/g |
| ΔH_r | rezidualna reakcijska toplina, J/g |
| ΔH_T | ukupna reakcijska toplina, J/g |
| k | prividna konstanta brzine reakcije, s^{-1} |
| k_0 | predeksponencijski (Arrheniusov) faktor, s^{-1} |
| M | molekulna masa, g/mol |
| m | parametar empirijskih kinetičkih modela |
| m | masa, kg |
| m_0 | početna masa, kg |
| n | parametar empirijskih kinetičkih modela |
| Q | stupanj bubreњa |
| Q_{\cdot} | maksimalni ili ravnotežni stupanj bubreњa |
| R, R' | alifatski lanac |
| R | univerzalna plinska konstanta, J/molK |
| r_A | brzina kemijske reakcije, s^{-1} |
| T | termodinamička temperatura, K |
| t | vrijeme, s |

| | |
|-----------------|--|
| V | volumen, m ³ |
| V_0 | početni volumen, m ³ |
| w | maseni udio, % |
| α | konverzija |
| α_{\max} | konačna ili maksimalna konverzija |
| α_p | konverzija kod koje brzina reakcije postiže maksimum |
| η | viskoznost, Pas |
| ϑ | temperatura, °C |

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 21. srpnja 1977. u Zagrebu, gdje sam završila osnovno školovanje i 1995. maturirala na V. gimnaziji. Sveučilišni studij kemijske tehnologije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu upisala sam 1995. Osvojila sam Rektorovu nagradu 1998. za rad "Elektrokatalitička aktivnost amorfnih Ni-Zr slitina za reakciju razvijanja vodika". Diplomirala sam u travnju 2000. s radom "Priprava i karakterizacija organsko-anorganskih interpenetrirajućih polimernih mreža" pod vodstvom dr. sc. Hrvoja Ivankovića.

Od lipnja 2000. radim na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije kao znanstvena novakinja na projektu 0125-019 "Novi materijali za posebne namjene", na Zavodu za fizikalnu kemiju. Istodobno sam upisala postdiplomski studij kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Sudjelovala sam na brojnim domaćim skupovima, dvaput s usmenim izlaganjima, te na dva skupa u inozemstvu. Imam objavljen jedan rad.