

KINETIKA NASTAJANJA ORGANSKO-ANORGANSKIH HIBRIDA SOL-GEL PROCESOM

KINETICS OF ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS FORMATION BY SOL-GEL PROCESS

Jelena MACAN, Miroslav ŽEGARAC, Marica IVANKOVIĆ, Hrvoje IVANKOVIĆ
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb
e-mail: jmacan@pierre.fkit.hr

Abstract: *Kinetics of organic-inorganic hybrid formation was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). Thermoset epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) as organic precursor, and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GLYMO) as inorganic precursor were polymerised simultaneously using poly(oxypropylene)diamine (JEFFAMINE D230) as a curing agent. Isothermal and dynamic DSC characterisation of DGEBA/JEFFAMINE and DGEBA/GLYMO/JEFFAMINE systems were performed at different temperatures and heating rates. Suitability of empirical models for describing the kinetics of reaction was investigated. Additionally, prepared materials were studied by extraction in tetrahydrofuran.*

Ključne riječi: sol-gel proces, kinetika očvršćivanja duromera, GLYMO, organsko-anorganski hibridi

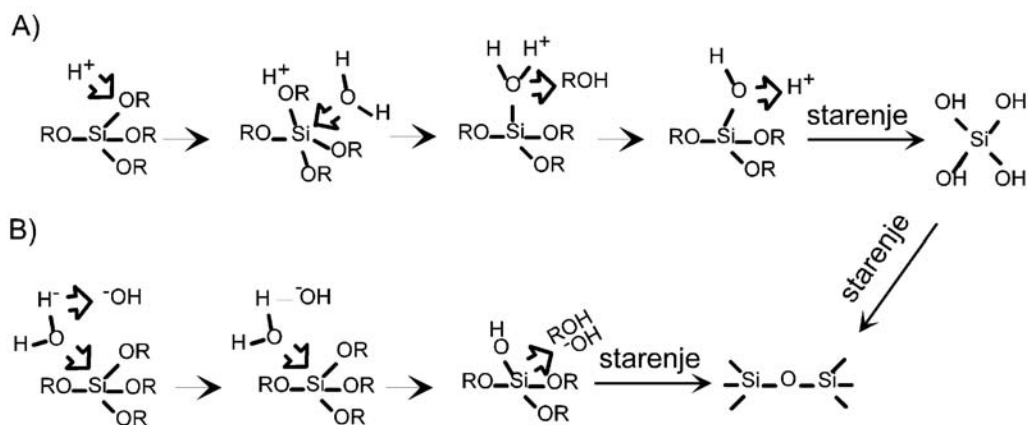
Keywords: sol-gel process, kinetics of thermoset curing, GLYMO, organic-inorganic hybrids

Organsko-anorganski hibridi i sol-gel proces

Uporabna svojstva polimera već se desetljećima poboljšavaju ili mijenjaju priređivanjem kompozita koji u sebi ujedinjuju najbolja svojstva svojih komponenti. Pritom svojstva kompozita ne ovise samo o svojstvima polimerne matrice i većinom anorganskog punila, već i o udjelu i jednolikosti raspodjele punila, adheziji između punila i matrice, veličini čestica punila i dr. Kod tradicionalnih postupaka pripreme kompozitne smjese smješavanjem postiže se homogenost smjese na makroskopskoj razini. Kompoziti pripremljeni sol-gel postupkom odlikuju se pak nanometarskom, molekulnom razinom homogenosti, što zbog velike relativne površine i pojačane adhezije između punila i matrice omogućuje postizanje boljih uporabnih svojstava kompozitnih tvorevina uz manji udio punila. Proučavanje djelovanja anorganskih punila nastalih *in situ* sol-gel postupkom provedeno je na svim vrstama polimernih matrica.¹⁻⁸ Takvi kompoziti često se nazivaju organsko-anorganski hibridi.⁹ Radi poboljšanja adhezije poželjne su jake kovalentne veze između organske i anorganske komponente. To se postiže uporabom organski modificiranih silicijevih alkoksida, koji već sadrže kovalentnu Si-C vezu, kao anorganskih polaznih tvari (prekursora).

Sol-gel proces

Reakcije hidrolize metalnih alkoksida i njihove kondenzacije u neprekinutu metaloksidnu mrežu nazivaju se sol-gel proces.¹⁰ Najčešće se rabi tetraetoksisilan (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, čijom hidrolizom i kondenzacijom nastaje SiO_2 mreža. Reakcije hidrolize mogu biti katalizirane kiselinom ili bazom. Shema reakcije prikazana je na slici 1. Sinteza organsko-anorganskih hibrida može biti jednostupanjska ili višestupanjska. Kod jednostupanjske sinteze istovremeno s reakcijama hidrolize i kondenzacije TEOS-a provodi se polimerizacija organskih monomera. Tako nastaju tzv. simultane interpenetrirane organsko-anorganske mreže, bez kovalentnih veza između organske i anorganske komponente.¹¹ Kod višestupanjskih ili slijednih sinteza postoji više mogućnosti. Prvo može nastati polimer koji nakon toga bubri u otopini TEOS-a, koji zatim sol-gel postupkom stvara silikatnu fazu unutar polimerne matrice.¹² Pri uporabi organski modificiranog silicijevog alkoksida prvo nastaje silikatna mreža polikondenzacijom silicijevog alkoksida, a u drugom stupnju dolazi do reakcije aktivnih organskih skupina.¹³



Slika 1: Shema sol-gel procesa kataliziranog A) kiselinom, B) bazom¹⁴

Priprava organsko-anorganskog hibrida

U ovom radu istraživana je organsko-anorganski hibrid na bazi organski modificiranog silicijskog alkoksida 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilana (GLYMO), koji sadrži reaktivnu epoksidnu skupinu, i diglicidil etera bisfenola A (DGEBA), uz poli(oksipropilen)diamin (JEFFAMINE D230) kao umrežavalo. Kemikalije rabljene za pripravu su: komercijalna epoksidna smola na bazi bisfenola A i epiklorhidrina, EPICOTE 828, Shell Chemicals; 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan 98%, Aldrich Chemicals; poli(oksipropilen)diamin JEFFAMINE D230, Huntsman Corporation. Hibridni materijal GLYMO/DGEBA/JEFFAMINE (oznaka G1E1) pripremljen je homogeniziranjem GLYMO-a i DGEBA u masenom omjeru 1:1 pri sobnoj temperaturi tijekom 90 minuta, a nakon dodatka stehiometrijske količine JEFFAMINE-a smjesa je homogenizirana još 60 minuta. Sustav DGEBA/JEFFAMINE, sa stehiometrijskim udjelom JEFFAMINE-a, homogeniziran je 90 minuta na sobnoj temperaturi. Smjese su potom ulivene u politetrafluoretilenske kalupe, i očvršćivane 24 h na sobnoj temperaturi, a zatim još 24 h na 120°C.

Metode karakterizacije

Kinetika polimerizacije sustava DGEBA/JEFFAMINE i G1E1 istraživana je metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. kratica DSC) na aparatu Netzch DSC 200 opremljenom jedinicom za hlađenje kapljevitim dušikom. Mjerenja su provedena u izotermnim uvjetima na različitim temperaturama, i u neizotermnim uvjetima s različitim stalnim brzinama zagrijavanja u temperaturnom rasponu 25-250°C. Nakon svakog izoternog mjerenja uzorci su hlađeni na sobnu temperaturu u ćeliji instrumenta i ponovno zagrijavani do ~250°C brzinom 10°C/min radi određivanja eventualne ostatne, rezidualne topline reakcije.

Udio neumrežene komponente u istraživanim sustavima određen je Soxhletovom ekstrakcijom u otapalu tetrahidrofuranu (THF).

Rezultati i rasprava

Iz termograma dobivenog DSC metodom mogu se procijeniti topline reakcije za istraživane sustave. Rezultati su sažeto prikazani u tablici 1.

Tablica 1: Topline reakcija ispitivanih sustava

Sustav	Brzina zagrijavanja (Kmin ⁻¹)	ΔH_T (Jg ⁻¹)	Temperatura izotermnog očvršćivanja (°C)	ΔH_i (Jg ⁻¹)	ΔH_r (Jg ⁻¹)	$\Delta H_r + \Delta H_i$ (Jg ⁻¹)
DGEBA/JEFFAMINE	5	428,7	97,3	425,2	--	425,2
	10	431,9	102,3	421,4	--	421,4
			107,3	426,4	--	426,4
G1E1	1	303,1	96,1	312,2	20,2	332,6
	3	328,6	101,2	243,4	15,0	258,4
	5	340,8	107,1	278,3	14,5	292,8
	10	296,6	112,2	273,9	12,0	285,9

ΔH_T – ukupna toplota oslobođena reakcijom u neizotermnim uvjetima

ΔH_i – toplota oslobođena reakcijom u izotermnim uvjetima

ΔH_r – rezidualna toplota reakcije

Kinetika očvršćivanja sustava DGEBA/JEFFAMINE

Kod očvršćivanja epoksidnih smola uz aaminsko umrežavalo do otvaranja epoksidnog prstena može doći reakcijom s primarnim ili sekundarnim aminom, ili reakcijom eterifikacije s hidroksilnom skupinom. Hidroksilne skupine nastale epoksi-aminskom adicijom djeluju kao aktivni katalizatori.¹⁵ U izotermnim uvjetima očvršćivanja epoksidna smola redovito prvo gelira a zatim prelazi u staklasto stanje, pri čemu reakcija može biti zaustavljena jer zbog znatno smanjene pokretljivosti molekula brzinu kemijske reakcije počinje određivati difuzija.¹⁶

Iz podataka o toplini reakcije navedenih u tablici 1. vidljivo je da su topline reakcije očvršćivanja sustava DGEBA/JEFFAMINE u izotermnim i neizotermnim uvjetima usporedive. Sustav ne pokazuje rezidualnu reaktivnost nakon izotermnih mjerenja, pošto su ona provedena pri temperaturama višim od staklišta potpuno umreženog sustava ($T_{g\infty} = 89^\circ\text{C}$). Preračunavanjem oslobođene topline na ekvivalentnu masu epoksida dobiva se vrijednost ~107 kJ/mol koja je u suglasju s literaturnim podacima.¹⁷ Rezultati ujedno ukazuju i da je funkcionalnost korištenog umrežavala poli(oksipropilen)diamina jednaka 4, odnosno da u reakciji umrežavanja sudjeluju i primarni i sekundarni amini.

Za opisivanje eksperimentalno dobivenih krivulja brzine reakcije korišten je empirijski model Kamala i sur.¹⁸:

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

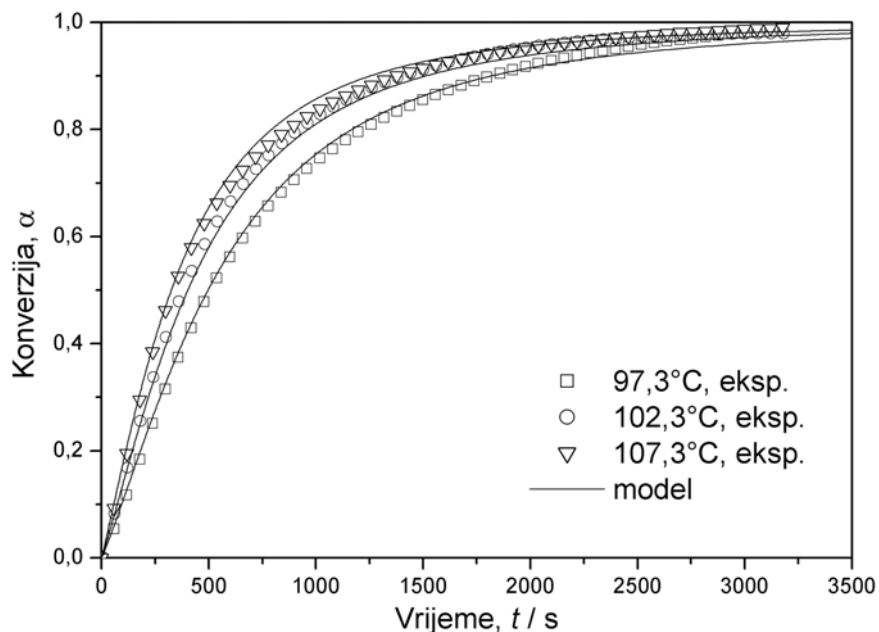
Pri tom je pretpostavljeno da je količina oslobođene topline proporcionalna konverziji¹⁹, α , pa je brzina kemijske reakcije očvršćivanja, r_A , izračunata iz brzine oslobađanja topline, dH/dt , i ukupne topline oslobođene reakcijom, ΔH . Parcijalnom integracijom $da/dt - t$ krivulja dobivena je konverzija, kao funkcija vremena.

Iz ovisnosti da/dt o α nelinearnom regresijskom analizom (program Microcal Origin 6.0) određeni su parametri modela (1), k_1 , k_2 , m i n , uz pretpostavku da je $m+n=2$ ²⁰. Nađeno je da su parametri m i n neovisni o temperaturi, dok konstante brzine reakcije, k_1 i k_2 , slijede Arrhenius-ov zakon, jed.(2). Parametri kinetičkog modela dani su u tablici 2.

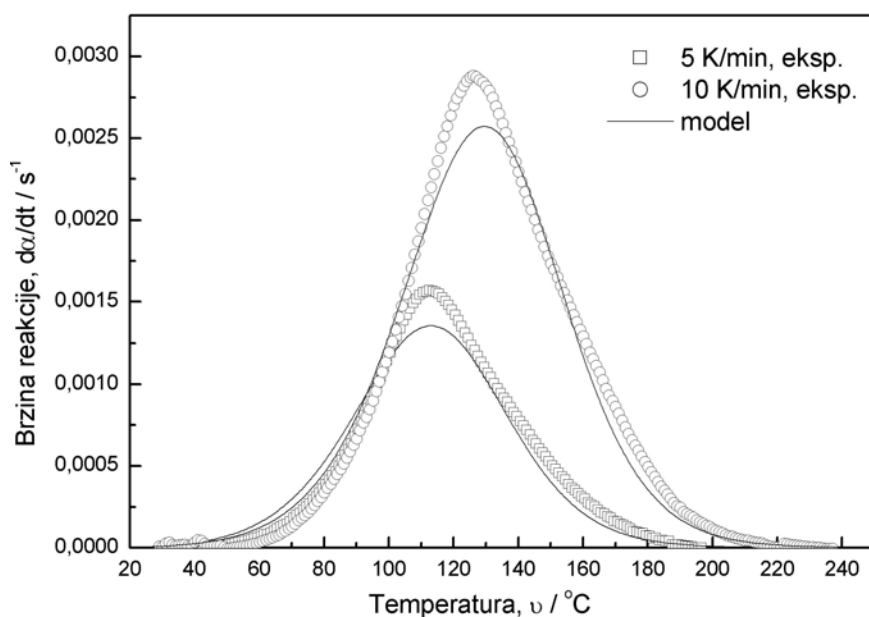
$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Radi provjere rezultata modeliranja, diferencijalna jednadžba (1) riješena je numerički (program Wolfram Mathematica 4.1) za svaku istraživanu temperaturu, kao i za neizotermne uvjete snimanja. Na slikama 2. i

3. uspoređena je eksperimentalno dobivena brzina reakcije s rezultatima modeliranja, te je dobiveno dobro slaganje. Vidljivo je da se kinetičkim modelom čiji su parametri određeni izotermnim mjerenjima u relativno uskom temperaturnom području može dobro opisati profil brzina reakcija u neizotermnim uvjetima u širokom temperaturnom području.



Slika 2: Ovisnost konverzije o vremenu izoternog očvršćivanja za sustav DGEBA/JEFFAMINE; usporedba s rezultatima modeliranja



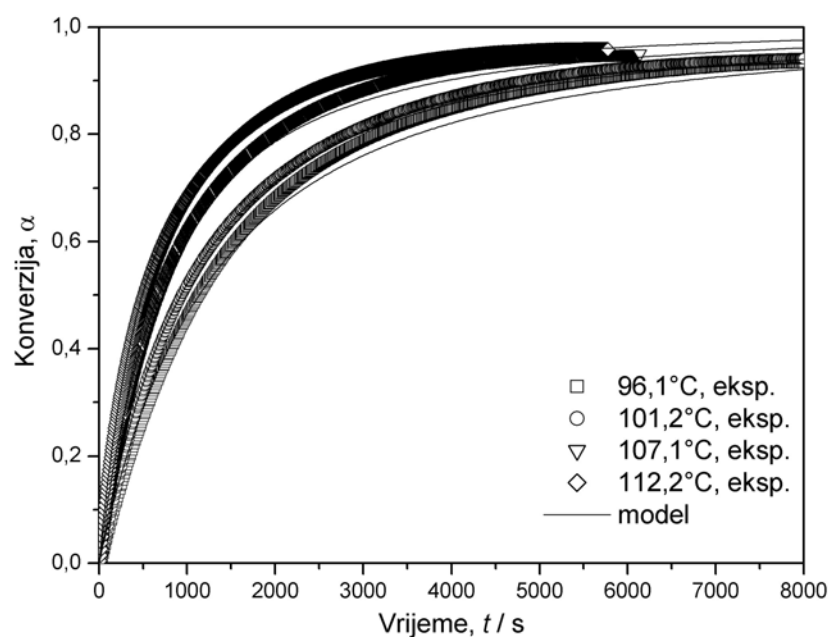
Slika 3: Brzina reakcije kao funkcija temperature za sustav DGEBA/JEFFAMINE pri navedenim brzinama zagrijavanja; usporedba za rezultatima modeliranja

Tablica 2: Parametri kinetičkih modela (1) i (3)

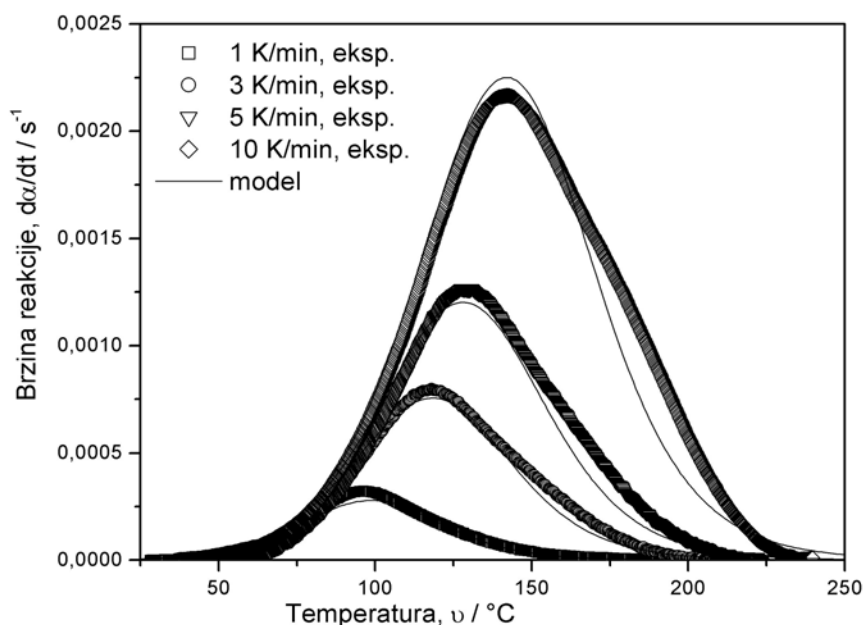
Predeksponencijski faktor		Energija aktivacije		m	n	model
$k_{01} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\exp(14,8)$	$E_{a1} \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	67,2	0,58	1,42	(1)
$k_{02} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\exp(0,9)$	$E_{a2} \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	22,5			
$k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\exp(13,0)$	$E_a \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	61,9	--	1,61	(3)

Kinetika očvršćivanja hibridnog sustava G1E1

GLYMO podliježe istovremeno sol-gel polimerizaciji alkoksidnih skupina i očvršćivanju epoksidnih skupina, tvoreći pritom hibridnu mrežu s kovalentnim vezama između organske i anorganske faze. Pritom JEFFAMINE djeluje istovremeno kao umrežavalo epoksidnih skupina i kao bazni katalizator sol-gel polimerizacije. Rezultati izotermnih mjerenja pokazuju da s porastom temperature mjerenja raste pri tom oslobođena toplina, dok se rezidualna toplina reakcije smanjuje. Zbroj toplina usporediv je s toplinom oslobođenom u neizotermnim mjerenjima. Rezidualne topline su relativno male, pa se kod kinetičkog modeliranja moglo pretpostaviti da reakcija ide do kraja.



Slika 4: Ovisnost konverzije o vremenu izotermnog očvršćivanja za hibridni sustav G1E1; usporedba s rezultatima modeliranja



Slika 5: Brzina reakcije kao funkcija temperature za hibridni sustav G1E1 pri navedenim brzinama zagrijavanja; usporedba za rezultatima modeliranja

Za opisivanje kinetike očvršćivanja hibrida odabran je empirijski model reakcije n-tog reda:

$$r_A = \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Parametri modela određeni su na gore navedeni način. Parametar n neovisan je o temperaturi, dok konstanta brzine reakcije, k , slijedi Arrhenius-ov zakon. Dobiveni parametri prikazani su također u tablici 2. Ako se uspoređi parametre za oba sustava, vidimo da k_{01} i E_{a1} modela (1) otprilike po vrijednostima odgovaraju k_0 i E_a modela (3). Nešto niža vrijednost E_a za hibridni sustav G1E1 može se objasniti katalitičkim djelovanjem silanolnih skupina nastalih hidrolizom alkoksidnih skupina GLYMO-a. Rezultati modeliranja provjereni su kao i za sustav DGEBA/JEFFAMINE, i rezultati su prikazani na slikama 4. i 5. Ponovno je dobiveno vrlo dobro slaganje s eksperimentom.

Soxhlet ekstrakcija

Soxhlet ekstrakcijom istraživanih sustava nađeno je da sustav G1E1 nakon naknadnog očvršćivanja 24 h na 120°C sadrži ~0,7 % neumrežene komponente, dok sustav DGEBA/JEFFAMINE na sadrži komponente topljive u THF-u. Nepotpuno umreženje u sustavu G1E1 vjerojatno je uzrokovano steričkim smetnjama između komponenti hibrida, što je ustanovljeno prethodnim istraživanjima.²¹ Time se može objasniti i pojava rezidualnih toplina reakcije kod izotermnih mjerenja, makar su ona provedena na temperaturama iznad staklišta potpuno umrežene komponente ($T_g = 82^\circ\text{C}$)

Zaključci

- Istraživana je kinetika nastajanja organsko-anorganskog hibrida na temelju 3-glicidiloksi-propiltrimetoksisilana (GLYMO) i diglicidil etera bisfenola A (DGEBA) uz poli(oksipropilen)diamin (JEFFAMINE D230) kao umrežavalu, metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije.
- Sustav DGEBA/JEFFAMINE i hibrid G1E1 karakterizirani su u izotermnim uvjetima na različitim temperaturama, i u neizotermnim uvjetima različitim stalnim brzinama zagrijavanja u temperaturnom rasponu 25-250°C.
- Kod sustava DGEBA/JEFFAMINE u istraživanom temperaturnom području izotermno vođenih reakcija zamijećena je samo kemijska kontrola kinetike reakcije. U sustavu G1E1 reakcija umreženja nije došla do kraja, vjerojatno zbog steričkih smetnji između faza.
- Kinetika reakcija polimerizacije/očvršćivanja istraživanih sustava opisana je empirijskim modelima, koji mogu predvidjeti parametre važne za proces preradbe duromernih polimera i kompozita.
- Energija aktivacija sustava G1E1 niža je od energije aktivacije epoksidne smole, što upućuje na katalitički utjecaj silanolnih skupina na polimerizaciju epoksida.

Literatura

1. B. M. Novak: *Hybrid Nanocomposite Materials – Between Inorganic Glasses and Organic Polymers*, Advanced Materials, **5** (1993), str. 422-433
2. E. Girardretydet *et al.*: *In situ Polymerization of Tetraethoxysilane in Poly(vinylacetate)*, Macromolecular Chemistry & Physics, **195** (1994), str. 149-158
3. J. E. Mark: *Synthesis, Structure and Properties of Poly(dimethylsiloxane) Networks Reinforced by In Situ Precipitated Silica-Titania, Silica-Zirconia and Silica-Alumina Mixed Oxides*, Journal of Applied polymer Science, **58** (1995), str. 1135-1145
4. C. L. Jackson *et al.*: *Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Materials from Interpenetrating Polymer Network Chemistry*, Chemistry of Materials, **8** (1996), str. 727-733
5. J. E. Mark: *Preparation and Properties of Hybrid Organic-Inorganic Composites Prepared from poly(Phenylene Terephthalamide) and Titania*, Polymer **38** (1997), str. 4523-4529

6. D. W. McCarthy *et al.*: *Synthesis, Structure and Properties of Hybrid Organic-Inorganic Composites Based on Polysiloxanes. I. Poly(Dimethylsiloxane) Elastomers Containing Silica*, Journal of Polymer Science Part B – Polymer Physics, **36** (1998), str. 1167-1189
7. L. Matejka *et al.*: *Reinforcement of Crosslinked Rubbery Epoxies by In-Situ Formed Silica*, Polymer, **41** (2000), str. 1449-1459
8. W. Zhou *et al.*: *Toughening of a High-Temperature Polymer by the Sol-Gel, In Situ Generation of a Rubbery Silica-Siloxane Phase*, Journal of Applied Polymer Science, **79** (2001), str. 2326-2330
9. A. B. Wojcik, L. C. Klein; *Transparent Organic/Inorganic Hybrid Gels: A Classification Scheme*, Applied Organometallic Chemistry, **11** (1997), str. 129-135
10. F. Surivet *et al.*: *Organic-Inorganic Hybrid Materials. 2. Compared Structure of Polydimethylsiloxane and Hydrogenated Polybutadiene Based Ceramers*, Macromolecules, **25** (1992), str. 5742-5751
11. M. Ivanković *et al.*: *Priprava i karakterizacija epoksi-aminskih i SiO₂ interpenetriranih mreža*, Polimer **20** (1999) 4, str. 210-216
12. M. Ivanković *et al.*: *Priprava organsko-anorganskih hibrida epoksid/SiO₂ sol-gel procesom*, Polimer, **23** (2002) 1-2, str. 5-9
13. S. Amberg-Schwab *et al.*: *Inorganic-Organic Polymers with Barrier Properties for Water Vapor, Oxygen and Flavors*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **13** (1998) 1/2, Kluwer Academic Publishers, str. 141-146
14. 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
15. A. Serier *et al.*: *Reactions in Aminosilane-Epoxy Prepolymer Systems I. Kinetics of Epoxy-Amine Reactions*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **29** (1991), str. 209-218
16. M. Opalički: *Kemoreologija duromera*, Polimeri, **17** (1996), str. 75-86
17. K. C. Cole *et al.*: *A New Approach to Modeling the Cure Kinetics of 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), str. 3098-3110
18. S. Sourour, M. R. Kamal.: *Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics*, Thermochemica Acta, **14** (1976), str. 41-59
19. J. M. Barton: *A Thermoanalytical Study of the Cure Characteristics of an Epoxy Resin System*, British Polymer Journal, **11** (1979), str. 115-119
20. J. Mijović *et al.*: *Cure Kinetics of Epoxy Formulations of the Type Used in Advanced Composites*, Journal of Applied Polymer Science, **29** (1984), str 1449-1462
21. J. Macan: *Diplomski rad*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.