

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

JELENA MACAN

**PRIPRAVA HIBRIDNIH MATERIJALA ZA PREVLAKE
SOL-GEL PROCESOM**

Disertacija

Zagreb, lipnja 2006.

Bibliografski podatci:

<i>UDK:</i>	66.093.8:678.686:539.216(043)=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, red. prof.
<i>Voditelj rada:</i>	160
<i>Broj stranica:</i>	67
<i>Broj slika:</i>	26
<i>Broj tablica:</i>	0
<i>Broj priloga:</i>	237
<i>Datum obrane:</i>	2. lipnja 2006.
<i>Sastav povjerenstva za obranu:</i>	
Dr. sc. Emilija Tkalcec, znanstvena savjetnica u mirovini	
Dr. sc. Hrvoje Ivanković, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i	
tehnologije u Zagrebu	
Dr. sc. Marko Rogošić, izv. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i	
tehnologije u Zagrebu	

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice b. b.; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 21. lipnja 2004.

SAŽETAK

Proučavan je utjecaj uvjeta priprave na kemijske reakcije i primjenska svojstva hibridnih materijala na osnovi diglicidil etera bisfenola A (DGEBA) i organski modificiranog silicijskog alkoksida, 3-glicidiloksipropiltrimetoksilana (GLYMO), uz polioksipropilen-diamin Jeffamine D230 kao umreživalo. Utvrđeno je da do potpune reakcije epoksidnih skupina GLYMO-a dolazi tek uz dvostruku količinu Jeffamina, što rezultira većom čvrstoćom hibrida u staklastom stanju. Povećani udio fleksibilnih oksipropilenskih lanaca u sustavima s dvostrukom količinom Jeffamina rezultira nižim modulom elastičnosti u viskoelastičnom stanju, manjom tvrdoćom i slabijom toplinskom postojanosti umreženih materijala, ali ne utječe na morfologiju hibrida. Nanesene su i ispitane probne hibridne prevlake na čeličnoj podlozi. Kinetika umreživanja hibrida i njihove degradacije u dušiku određivana je izokonverzijskim metodama. Radi poboljšanja primjenskih svojstava, morfologija anorganske faze unutar hibrida kontrolirana je mijenjanjem uvjeta hidrolize GLYMO-a i uvjeta očvršćivanja. Hidroliza i umreživanje GLYMO-a potanko su praćeni radi određivanja povoljnih uvjeta za pripravu hibrida. Hibridi iz hidroliziranog GLYMO-a većinom pokazuju bolja mehanička svojstva, posebice pri kiseloj hidrolizi, pri čemu nastaje vrlo homogena hibridna struktura. Prisutnost klorovodične kiseline koja je poslužila kao katalizator hidrolize negativno utječe na toplinsku postojanost hibrida.

Ključne riječi: organsko-anorganski hibridi, sol-gel postupak, uvjeti priprave

SUMMARY

Sol-gel synthesis of hybrid materials for coating application

The influence of synthesis parameters on reactions and final properties of organic-inorganic hybrid materials based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and an organically modified silicon alkoxyde, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GLYMO) was investigated. It was found that the double stoichiometric quantity of curing agent, a poly(oxypropylene)diamine Jeffamine D230, was required for a full reaction of epoxy groups of GLYMO, which resulted in a higher strength of hybrids in the glassy state. Conversely, the increased content of flexible oxypropylene chains of Jeffamine leads to a decrease of Young modulus in viscoelastic state, of hardness, and of degradation stability of fully crosslinked materials, but doesn't influence morphology of hybrids. Hybrid coatings were deposited on steel substrates and characterised. Kinetics of crosslinking of hybrid materials, as well as of their degradation in nitrogen was determined by isoconversional methods. To improve the final properties, morphology of inorganic phase of hybrids was controlled by conditions of hydrolysis and cure. Hydrolysis and crosslinking of GLYMO was thoroughly investigated in order to determine the best conditions for synthesis. Hybrids prepared from hydrolysed GLYMO mostly have better mechanical properties, especially if the hydrolysis was acid catalysed, in which case a very homogeneous hybrid structure was formed. But the presence of hydrochloric acid used as acid catalyst decreases the thermal stability of those hybrids.

Keywords: organic-inorganic hybrids, sol-gel process, synthesis parameters

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Hrvoju Ivankoviću i prof. dr. sc. Marici Ivanković na savjetima i pomoći tijekom mog dosadašnjeg rada, kao i članovima povjerenstva na poučnim primjedbama.

Također od srca zahvaljujem prof. Nikoli Ljubešiću i dr. sc. Andreji Gajović s Instituta «Ruđer Bošković» na pouci u radu s TEM-om; mr. sc. Sanji Matečić Mušanić s Brodarskog instituta na mjerjenjima i objašnjenjima DMA; prof. Španiček, dr. sc. Šauperlu i osoblju Laboratorija za nemetale i Laboratorija za materijalografiju FSB-a na susretljivosti i mjerjenjima; gostoljubivim članovima Laboratorija za znanost i tehnologiju materijala Fakulteta inženjerstva u Terniju na svemu.

Zahvaljujem članovima Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Zavoda za fizikalnu kemiju i Laboratorija za elektronsku mikroskopiju Zavoda za molekularnu biologiju Instituta «Ruđer Bošković» na strpljivosti i pomoći, prof. Josè Maria Kennyju sa Perugianskog sveučilišta na gostoprимstvu, lektorima na ispravcima, te svima koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Organsko-anorganski hibridni materijali	2
2.1.1. Nanokompoziti	2
2.1.2. Sol-gel postupak	4
2.1.3. Vrste organski modificiranih silicijskih alkoksida	6
2.1.4. Nanošenje prevlaka sol-gel postupkom	8
2.1.5. Primjene sol-gel prevlaka	11
2.2. Kemizam i kinetika sol-gel postupka	13
2.2.1. Hidroliza i kondenzacija	14
2.2.2. Reakcije organski modificiranih alkoksida	17
2.2.3. Poliedarski oligomerni silseskvioksani	20
2.3. Epoksidna smola	21
2.3.1. Povijest i primjena epoksidnih smola	22
2.3.2. Mehanizam očvršćivanja epoksidnih smola	23
2.3.3. Degradacija epoksidnih smola	26
2.4. 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan	29
2.4.1. Reakcije GLYMO-a	30
2.4.2. Hibridni materijali iz GLYMO-a	32
2.5. Hibridi na osnovi epoksidne smole	36
2.5.1. Hibridi iz tetraetoksisilana i srodnih spojeva	36
2.5.2. Hibridi iz aminosilana	39
2.5.3. Hibridi iz GLYMO-a i srodnih spojeva	40
2.5.4. Hibridi iz DGEBA-premoštenih polisilseskvioksana	41
2.5.5. Hibridi iz poliedarskih oligomernih silseskvioksana	42
2.5.6. O hibridima na osnovi epoksidne smole – sažetak	44
2.6. Metode karakterizacije materijala	45
2.6.1. Metode toplinske analize	45
2.6.1.1. Termogravimetrijska analiza	45
2.6.1.2. Diferencijalna toplinska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija	45

2.6.1.3. Dinamička mehanička analiza	49
2.6.2. Određivanje tvrdoće	53
2.6.2.1. Klasične metode određivanja tvrdoće	55
2.6.2.2. Kontinuirano određivanje tvrdoće utiskivanjem	58
2.6.2.3. Problemi pri mjerenuju tvrdoće	62
2.6.3. Elektronska mikroskopija	63
2.6.3.1. Transmisijski elektronski mikroskop	65
2.6.3.2. Skenirajući elektronski mikroskop	66
2.6.3.3. Izvedba elektronskog mikroskopa	67
2.6.3.4. Analiza sastava uzorka elektronskom mikroskopijom	70
2.6.4. Spektroskopija u infracrvenom području	70
2.7. Izokonverzijeske metode u kinetici	72
2.7.1. Određivanje kinetike toplinskim metodama	72
2.7.2. Izokonverzijeske metode	74
2.7.2.1. Friedmanova metoda	76
2.7.2.2. Flynn-Wall-Ozawina metoda	77
2.7.2.3. Kissinger-Akahira-Sunoseova metoda	77
2.7.2.4. Nelinearne numeričke metode	78
3. EKSPERIMENTALNI DIO	80
3.1. Priprava hibridnih materijala	80
3.1.1. Uzorci s različitom količinom umreživala	80
3.1.2. Uzorci s prethodno hidroliziranim GLYMO-m	81
3.2. Karakterizacija	83
3.2.1. Ispitivanje utjecaja količine umreživala na umreživanje i svojstva hibridnih materijala	83
3.2.2. Ispitivanje kinetike umreživanja i degradacije neizotermnim toplinskim metodama	85
3.2.3. Ispitivanje utjecaja prethodne hidrolize na umreživanje i svojstva hibridnih materijala	85
4. REZULTATI I RASPRAVA	87
4.1. Utjecaj količine umreživala	87
4.1.1. Toplina reakcije	87
4.1.2. Morfologija	90

4.1.3. Staklišta i mehanička svojstva	91
4.1.4. Izvlačenje hibridnih prevlaka	96
4.1.5. Toplinska postojanost	99
4.1.5.1. Razgradnja u inertnoj atmosferi	99
4.1.5.2. Razgradnja u oksidacijskoj atmosferi	106
4.1.6. Modeliranje kinetike izokonverzijskim metodama	113
4.1.6.1. Kinetika umreživanja epoksidno-aminske matrice – utjecaj GLYMO-a	113
4.1.6.2. Kinetika umreživanja epoksidno-aminske matrice – utjecaj Jeffamina	115
4.1.6.3. Kinetika raspada materijala u inertnoj atmosferi	116
4.1.6.4. Modeliranje kinetike degradacije	117
4.2. Utjecaj prethodne hidrolize	120
4.2.1. Hidroliza GLYMO-a	120
4.2.2. Umreživanje hidroliziranog GLYMO-a	126
4.2.3. Hibridni materijali iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a	132
5. ZAKLJUČCI	139
6. LITERATURA	141
7. POPIS OZNAKA	156

1. UVOD

Potreba za novim materijalima, lakšima, boljima i ekološki prihvativima, svrnula je posljednjih desetljeća zanimanje na nanostruktурне materijale, većinom kompozite u kojima je jedna od faza nanometarske veličine, tzv. nanokompozite. Takvi se materijali zbog velike dodirne površine među fazama mogu ponašati kao jednofazni materijali novih, sinergijskih svojstava. No upitno je koliko njih doista jest nanostruktorno, pogotovo što se u posljednje vrijeme prefiks «nano», samo zato što je moderan, pripisuje sustavima koji nikako ne pripadaju u tu kategoriju.¹

Prvotno oduševljenje mogućnostima nanostruktornih materijala brzo je ustuknulo pred neumoljivom praksom da poboljšanje jednog svojstva povlači za sobom pogoršanje nekoliko drugih. Stoga jednostavna modifikacija nije dovoljna da bi se pripravili uporabni novi materijali, i nužno je doznati kako međudjelovanje faza utječe na svojstva. Radi toga potrebno je sustavno ispitivati utjecaje parametara priprave nanostruktornih materijala na njihovu konačnu građu i svojstva, uz tumačenje i modeliranje nađenih ovisnosti radi optimiranja sastava i uvjeta priprave.

Hibridni organsko-anorganski materijali, kod kojih se anorganska faza tvori sol-gel postupkom, obećavajuća su klasa nanostruktornih materijala. No posebno su osjetljivi na neujednačenost u uvjetima i postupku priprave, pa je potrebno potanko poznavanje kemije, termodinamike i kinetike koje određuju konačnu građu hibrida. U ovom radu određivan je utjecaj uvjeta priprave na mehanička i toplinska svojstva hibrida na osnovi epoksidno-aminske smole sa silicij-oksidnom anorganskom fazom, a također se nastojalo naći vezu između morfologije i svojstava hibrida.

2. OPĆI DIO

2.1. ORGANSKO-ANORGANSKI HIBRIDNI MATERIJALI

2.1.1. Nanokompoziti

Radi poboljšanja primjenskih svojstava materijala od davnina se kombiniraju različiti materijali u kompozitne materijale koji sjedaju prednosti polaznih materijala. U novije doba intenzivno se radi na pripravi takozvanih nanokompozita,^{2,3} materijala u kojima je barem jedna faza nanometarskih dimenzija. Zbog iznimno velike međufazne površine takvih kompozita očekuje se da imaju znatno drukčija mehanička, elektromagnetska ili optička svojstva od klasičnih kompozita koji imaju mikrometarsku ruginu miješanja.⁴ Nanokompoziti s polimernom maticom obično se pripravljaju na isti način kao i klasični polimerni kompoziti, umješivanjem punila nanometarskih dimenzija, kraće nanopunila, u gotovu polimernu maticu ili u još neumreženi monomer.⁵ Nanopunila mogu imati samo jednu, dvije ili sve tri dimenzije ispod 100 nm duljine.¹ Prema tome se i dijele na tri skupine:

1. listići alumosilikatnih glina ili sintetskih anorganskih spojeva (aluminata, fosfata, i sl.) debljine oko nanometra;^{6,7}
2. nanocjevčice od ugljika ili anorganskih oksida promjera od nekoliko do nekoliko desetaka nanometara;^{8,9}
3. nanoprašci CaCO_3 , SiO_2 i drugih anorganskih materijala promjera ispod 100 nm.^{10,11}

Glavni je problem u takvoj pripravi nanokompozita postignuti dobro raspršenje nanopunila u polimernoj matici. Stoga se punila modificiraju na različite svojstvene načine: gline ugradnjom izmjenjivih organskih kationa, većinom amina, između slojeva,^{12,13} ugljikove nanocjevčice modifikacijom površine reaktivnom plazmom,⁸ a nanoprašci miješanjem s površinski aktivnim tvarima (kompatibilizatorima).¹⁴⁻¹⁶ To su molekule koje se jednim dijelom vežu na površinu anorganskih čestica dok im je drugi dio mješljiv s polimernom maticom ili barem mijenja vrstu međudjelovanja između nanočestica: jače ionske sile zamjenjuju se slabijim van der Wallsovim, pa se nakupine čestica punila lakše razbijaju.¹⁷ Usprkos tome, nanopunila teže stvaranju nakupina mikrometarskih dimenzija, tvoreći zapravo klasične kompozite mjesto istinskih nanokompozita.^{18,19}

Stoga je možda bolje pripravljati nanokompozite nastajanjem anorganske faze *in situ*, anorganskom polimerizacijom unutar polimerne maticе ili usporedo s njome. Tako pripravljeni materijali nazivaju se organsko-anorganskim hibridnim materijalima, kraće hibridima, jer je kod njih moguće postignuti međufazno miješanje na praktički molekulnoj razini, čime dolazi do sinergijskog djelovanja među fazama.^{20,21} To omogućuje ne samo kombiniranje svojstava obiju faza nego i stvaranje novih materijala s istinski jedinstvenim svojstvima.²² Pripravom organsko-anorganskih hibrida s polimernom maticom tako se nastoji kombinirati elastičnost i žilavost organskih polimera s tvrdoćom i toplinskog postojanošću keramičkih materijala. Hibridi mogu varirati od gipkih i mekih do krtih i tvrdih, ovisno o kemijskoj strukturi organske komponente i ukupnom omjeru organske faze prema anorganskoj.²³ Osim hibrida s polimernom maticom tako postoje i organsko-anorganski hibridi kojima je glavna faza anorganska,²⁴ a organski modifikatori služe poboljšanju mehaničkih (fleksibilnost monolita ili prevlaka)²⁵, površinskih (hidrofobnost organskih skupina na površini pora)²⁶ i optičkih (bojila postojano vezana uz anorgansku maticu)²⁷ svojstava.

Istraživanje na hibridnim materijalima s polimernom maticom počelo je 1985. radom Wilkesove grupe na modifikaciji djelomice anorganskog polimera poli(dimetilsilosana) (PDMS), (-Si(CH₃)₂O-)_n, jer se pretpostavilo da će sličnost građe njegovog glavnog Si-O-Si lanca onoj SiO₂ gela olakšati povezivanje dviju faza. Time se postiglo usporedno punjenje i «vulkanizacija», tj. umreživanje tog elastomera, uz znatno poboljšanje mehaničkih svojstava.^{21,23} Otad se istraživanje proširilo na praktički sve vrste polimera, od elastomera preko plastomera do duromera, s cijelom lepezom anorganskih modifikatora. Zahvaljujući brojnim mogućnostima kombiniranja organskih i anorganskih polaznih tvari i reakcija, može se pripraviti materijale najrazličitijih struktura, što je vrlo privlačno područje istraživanja. No u praksi je teško naći put do korisnog primjenskog materijala, a trošak potreban za ostvarenje poželjnih svojstava često prijeći ostvarenje zanimljivih potencijala.²⁸

Hibridi nisu u termodinamički ravnotežnom stanju i svoju postojanost zahvaljuju isključivo kinetičkim efektima.²⁹ Nemješljivost različitih faza uzrokuje mikrofazno razdvajanje tijekom nastajanja materijala tvoreći dvofazni materijal. No, kako je razina razdvojenosti faza vrlo malena a doticaj među njima kvalitetan, materijal se ponaša kao jednofazni, što je i glavna karakteristika hibridnog

materijala.³⁰ Stupanj faznog razdvajanja ovisi o više faktora: velika molekulna masa organske komponente smanjuje međusobnu mješljivost a time i mjesta doticaja između dviju faza; različita brzina nastajanja organske i anorganske faze može dovesti do izdvajanja brže nastajuće faze; iste posljedice može izazvati i pojava faznog prijelaza u jednoj od faza. Da bi se fazno razdvajanje ublažilo, potrebno je poboljšati mješljivost sustava bilo stvaranjem kemijskih veza, bilo poboljšanjem fizikalnih međudjelovanja faza.^{2,31}

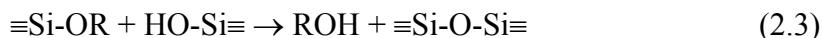
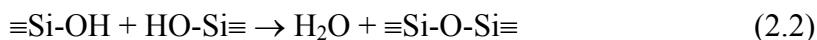
2.1.2. Sol-gel postupak

Za pripravu organsko-anorganskih hibridnih materijala rabi se sol-gel postupak, koji je vrlo prikladan zbog svoje prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama (u pravilu ispod 100 °C), čime se izbjegava raspad osjetljivijih organskih sastojaka.³² Sol-gel postupak u užem smislu obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida, pri čemu nastaje neprekinuta trodimenzijska metaloksidna mreža. Iako je ta pojava bila poznata odavno, a prva sol-gel sinteza silicijskog oksida opisana već 1844.,³³ razvoj tog postupka počinje tek nakon Drugog svjetskog rata. Jedan od najranijih radova o sol-gel postupku objavio je Blodgett 1935., a Geffcken i Berger iz *Jenaer Glaswerk Schotta* patentiraju 1943., usred rata, oksidne prevlake pripravljene sol-gel postupkom. Zamisao je do 1953. komercijalizirana, no tek 1959. počinje masovnija proizvodnja sol-gel prevlaka, konkretno TiO₂-SiO₂ prevlaka za automobilske retrovizore. Pun razvoj te tehnologije počinje tek 1980-ih, kad je primjenjena u sintezi supervodiča, izradi prevlaka za optičke medije i sl.³⁴ Zaobilaženje reakcija pri visokim temperaturama omogućilo je pripravu neravnotežnih materijala velike aktivne površine koji se primjenjuju kao nosači za katalizatore, te nanoporoznih filtera, membrana ili aerogela, materijala vrlo niske gustoće.⁴

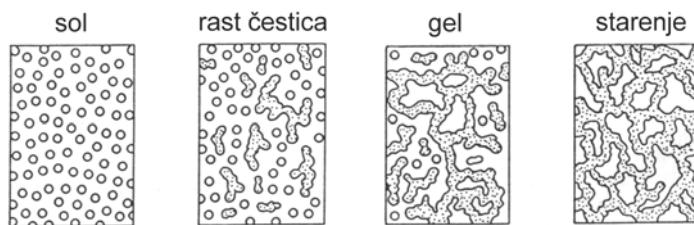
U sol-gel sintezi najčešće se rabe komercijalno dostupni alkoksidi silicija, aluminija, cirkonija i titana.³⁵ Osim alkoksida, mogu se rabiti i drugi spojevi koji hidroliziraju, kao što su halidi, sulfidi ili nitridi,²⁹ ali su alkoksidi uvjerljivo najrašireniji. Kemijska reaktivnost alkoksida ovisi o metalu i veličini alkoxidne skupine.²⁰ Silicijski alkoksidi, kraće alkoxsilani, najčešće su upotrebljavane polazne tvari za sol-gel postupak zbog svoje postojanosti, razmjerno jednostavnog rukovanja i dostupnosti (poznati su već više od stoljeća i pol).³⁶ Stoga će se ovaj pregled sol-gel

postupka ograničiti na silicijske alkoksиде, Si(OR)_4 , gdje je R alifatski lanac, obično $-\text{CH}_3$ (tetrametoksisilan, TMOS) ili $-\text{C}_2\text{H}_5$ (tetraetoksisilan, TEOS).

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



Jednom kad reakcija hidrolize započne, sve tri reakcije teku usporedo do konačnog nastanka gela, kontinuirane silicij-oksidne mreže kroz cijeli volumen otopine.²³ Nastankom gela ne prekida se sol-gel proces, jer gel nastavlja stariti i granati se daljnjim stvaranjem Si-O-Si veza, kako je shematski prikazano na slici 2.1.³⁷



Slika 2.1. Shematski prikaz nastajanja gela³⁸

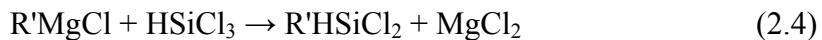
Kako su građa i svojstva konačnog materijala određeni reakcijskim uvjetima, potrebno je proučiti njihov utjecaj da bi se mogli pripraviti hibridni materijali koji odgovaraju primjenskim zahtjevima. Glavni utjecaj na svojstva hibridnih materijala ima postojanje kovalentnih veza između dviju faza. Takvi hibridni materijali privukli su posebnu pozornost, jer jaka međudjelovanja kao što su kovalentne ili vodikove veze smanjuju termodinamičku težnju za razdvajanjem faza i osiguravaju pripravu prozirnih hibrida dobrih svojstava.^{39,40} Da bi se pripravili hibridni materijali s jakim kovalentnim vezama među komponentama, najčešće se rabe organski modificirani silicijski alkoksidi, $\text{R}'\text{Si(OR)}_3$, s organskom skupinom (supstituentom) vezanom postojanom Si-C vezom. Naime, zbog svoje niske polarnosti⁴¹ kovalentna Si-C veza otporna je na hidrolizu prilikom sol-gel postupka,³² kao i na oksidaciju.²⁹ Prvu općenito prihvaćenu podjelu hibridnih materijala predložio je Sanchez,²⁰ koji je hibride svrstao s obzirom na postojanje kovalentne veze među fazama u I. skupinu ako je ne posjeduju i u II. skupinu ako je posjeduju. Ta podjela ipak zanemaruje primjetan utjecaj vodikovih veza na homogenost i svojstva hibrida.^{21,42} U novije doba

naglim širenjem istraživanja svih vrsta nanokompozita uvriježio se taj naziv, pa se hibridni materijali kojima su organska i anorganska faza nedjeljivo povezane nazivaju hibridnim nanostrukturnim materijalima, dok se u hibridne nanokompozite svrstavaju oni kojima anorganska faza nastaje unutar matrice, a od nje se može razdvojiti na klasičan način.^{29,43}

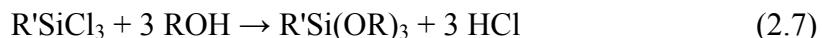
Usprkos brojnim prednostima, sol-gel postupak u primjeni pokazuje i nedostatke. Kemijske reakcije hidrolize i kondenzacije mnogo su složenije nego što se u prvi mah čini, tako da je građa nastalog materijala vrlo osjetljiva na uvjete priprave. Uz postojanje kovalentnih veza među fazama, na svojstva organsko-anorganskih hibridnih materijala utječu brojni vrlo različiti parametri: vrsta katalizatora, koncentracija reaktanata, vrsta alkoksidnih skupina i organskog supstituenta, otapalo, temperatura, pa čak i način i vrsta miješanja smjese. Da bi postupak priprave hibridnih materijala bio ponovljiv, sve te parametre (uključujući čistoću kemikalija) treba držati striktno nepromijenjenima, a predviđanje svojstava iz poznatih parametara priprave bez prethodnih pokusa praktički je nemoguće.^{29,36}

2.1.3. Vrste organski modificiranih silicijskih alkoksida

Organski modificirani alkoksidi pripravljaju se ili uz pomoć Grignardovih reagensa (jed. 2.4 i 2.5) ili hidrosiliranjem alkena (jed. 2.6), pri čemu se silicij većinom veže na manje supstituirani ugljikov atom:⁴⁴



Tako pripravljeni silicijski kloridi zatim se alkoholiziraju u alkokside:⁴¹



Kod organski modificiranih alkoksida organska skupina izravno vezana na silicijev atom može biti reaktivna. Tada sama polimerizira ili reagira s polimernom maticom, a u suprotnom slučaju samo poboljšava kompatibilnost anorganske faze s polimernom. Ako modificirani alkoksid sadržava reaktivnu skupinu koja može polimerizirati, reakcije takve molekule obično se provode u dva stupnja: prvo nastaje silikatna mreža hidrolizom i polikondenzacijom alkoksidnih skupina, a u drugom stupnju aktivne organske skupine reagiraju stvarajući polimernu mrežu.⁴⁵ Pritom obje komponente djeluju kao mrežotvorci stvarajući isprepletene organsko-anorganske

mreže međusobno povezane kovalentnim Si-C vezama. Jednostupanjska priprava dviju tako različitih mreža kao što su polimerna i anorganska nije jednostavna. U većini slučajeva reakcija gotovo od samog početka teče u matici jedne od mreža, jer čak i u slučaju simultanih reakcija različite komponente reagiraju različitim mehanizmima i brzinama tako da se jedna od mreža razvija prije i služi kao medij za nastanak one druge.³¹ Tako, zbog steričkih smetnji nastajućih mreža, sve slobodne reaktivne skupine ne uspiju uvijek reagirati.⁴¹ Građa i svojstva te vrste hibridnih materijala mogu se nadzirati mijenjanjem omjera organske i anorganske komponente dodavanjem silicijskog alkoksida, odnosno odgovarajućeg organskog monomera, ali i alkoxsidima drugih metala, silicijskim alkoxsidima modificiranim drugim supstituentima, i različitim organskim monomerima, čime se može postignuti iznimna raznolikost svojstava gotovog materijala.⁴⁶

Ako supstituent nije reaktivan, često je riječ o organskoj molekuli koja sadržava neka poželjna optička ili električna svojstva i koja se tako veže uz materijal da je ne bi uklonilo ispiranje ili starenje.²⁴ Vjerojatno su najstariji hibridni materijali u primjeni organski modificirani monolitni anorganski kserogeli (ormogeli) pripravljeni iz TEOS-a i R'-Si(OR)₃,²⁷ gdje je R' nereaktivna metilna, etilna ili fenilna skupina koja se dodaje da bi se ublažio problem pucanja gela prilikom sušenja i priskrbila hidrofobna površina. Ostale primjene uključuju modifikaciju površina prevlaka ili čestica,⁴⁴ koroziju zaštitu,⁴⁷ izradu matica za optički aktivne molekule,³¹ pripravu membrana i kromatografskih podloga⁴⁸ i sl.⁴⁶

Bifunkcionalni modificirani alkoksidi, R'R"Si(OR)₂, ne mogu sami biti mrežotvorci, jer hidrolizom i kondenzacijom daju isključivo cikličke strukture ili eventualno lance, koji geliraju tek dodavanjem alkoksida s tri ili četiri aktivne alkoxsidsne skupine. Sklonost stvaranju lanaca rabi se za poboljšanje fleksibilnosti oksidne mreže, što se izražava omjerom alkoxsidsnih skupina i silicija: ako je on manji od 2,3 nastaju viskozne kapljevine koje nikad ne geliraju, za omjer 2,3-2,8 nastaju fleksibilni gelovi, a za veće omjere krți.³¹

Još jedna vrsta modificiranih alkoksida su tzv. premošteni polisilseskvioxansi (engl. *bridged polysilsesquioxanes*),⁴⁹ (OR)₃Si-R'-Si(OR)₃, nazvani još polifunkcionalnim alkoxsilanima, u kojima kraći organski lanci različitih duljina, krutosti i funkcionalnosti²² povezuju dvije ili tri silicij-alkoxsidsne skupine.⁵⁰ Njihovom kondenzacijom nastaju porozni hibridni materijali, čija su građa i svojstva određeni

vrstom organskog mosta koji postaje sastavnim dijelom građe. Most može biti optički ili katalitički aktivna skupina, sadržavati metalne atome i sl. Takvi alkoksilsilani poznati su od 1944., otkad se primjenjuju za modifikaciju površina ili kao veziva polimernih prevlaka za anorganske supstrate, jednako kao i monofunkcionalni alkoksilsilani. Osim Grignardovim reakcijama ili hidrosiliranjem, premošteni polisilseskvioksani mogu se pripraviti i reakcijom bifunkcionalne organske molekule s organski modificiranim alkoksilsilanom koji posjeduje reaktivnu organsku skupinu. Također se rabe polimeri na čijim su krajevima nacijsjepljene silicij-alkoksidne skupine,^{29,31} koji tvore hibride većinom polikondenzacijom s TMOS-om ili TEOS-om. Kako je reaktivnost istovrsnih alkoksidnih skupina usporediva, dolazi do slučajne kondenzacije koja daje hibridne materijale s dobro raspršenim fazama.²³ Ovdje se još mogu ubrojiti tzv. zvjezdasti alkoksilsilani, dendritične molekule s alkoksidnim skupinama na vrhovima fleksibilnih radikalnih ogranačaka. Zahvaljujući velikom broju reaktivnih alkoksidnih skupina, sami vrlo brzo geliraju i čak i u malim količinama znatno ubrzavaju geliranje klasičnih sol-gel sustava. Zbog veličine molekule dolazi i do intramolekulne kondenzacije. Jezgra tog dendrimera može biti atom (najčešće silicijev), te linearna ili ciklička struktura (silicij-oksidna ili aromatska).⁵¹

2.1.4. Nanošenje prevlaka sol-gel postupkom

Prevlake se rabe za poboljšanje površinskih svojstava podloge te njezinu zaštitu od mehaničkih i kemijskih utjecaja. Izvorna primjena organski modificiranih alkoksilsilana bila je upravo modifikacija površinskih svojstava podloga, ponajprije kvašenja, tj. površinske energije metala i stakla. Anorganski dio modificiranih alkoksilsilana može se vezati na hidroksilne skupine koje se nalaze na površini stakla i metala, dok organska komponenta na sebe veže polimerni premaz ili boju.⁴⁴

Sol-gel postupak pokazao se prikladnom tehnikom za izradu prevlaka, jer se ne moraju nanositi u posebnim uvjetima kao što su vakuum ili visoke temperature, već se mogu nanijeti i jednostavnim uranjanjem bez obzira na veličinu i oblik podloge, što ne zahtijeva skupu opremu. Tako sol-gel postupak omogućuje prevlačenje velikih površina kao što su prozorska stakla te osjetljivih podloga poput poluvodiča i električkih sklopova. Nanošenjem prevlaka sol-gel postupkom mogu se dobiti iznimno tanki slojevi, čak monomolekulni, i u pravilu prozirni zbog male veličine čestica.^{52,53}

Glavne su metode nanošenja sol-gel prevlaka uranjanje (engl. *dip-coating*), vrtnja (engl. *spin-coating*) i naprskivanje, a rabi se i više drugih metoda, uključujući i nanošenje kistom, pa se način nanošenja može prilagoditi podlozi i željenim svojstvima prevlake.⁵² Uranjanje i vrtnja znatno se razlikuju u brzini nanošenja prevlake i naprezanjima kojima je izložen nanošeni sloj. Vrtnjom se prevlaka osuši u dinamičkim uvjetima za nekoliko sekundi dajući prilično hrapavu površinu, dok je uranjanje polagano (mjeri se u cm/min) čime je omogućeno orijentiranje prevlake u povoljniju, zgusnutiju građu. Prevlake nanesene jednim od tih postupaka gušće su uz podlogu i pokazuju gradijent gustoće i indeksa loma u prvih 50-ak nm sloja. Tako se i sami uvjeti nanošenja sol-gel prevlaka mogu rabiti za modificiranje njihovih svojstava.⁴ Glavni je nedostatak nanošenja prevlaka uranjanjem i vrtnjom otežano postizanje jednolike debljine na složenijim podlogama.⁵⁴

Debljina prevlake, d , koja se nanosi uranjanjem može se empirijski odrediti prema:⁵⁵

$$d = K \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^\alpha \quad (2.8)$$

gdje je η viskoznost sola, ρ njegova gustoća, v brzina izvlačenja prevlake, g gravitacijsko ubrzanje, a K konstanta. Vrijednost eksponenta α različiti istraživači navode bilo kao 1/2, bilo kao 2/3. Taj se izraz također može povezati sa sljedećim koji su teorijski izveli Landau i Levich:

$$d = \left(\frac{\eta v}{\sigma} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

gdje je σ površinska napetost sola. Potanki pregled utjecaja parametara izvlačenja prevlaka na njihovu debljinu izradili su Strawbridge i sur.⁵⁶ Viskoznost, površinska napetost i udio čvrste tvari u solu mogu se namještati razmjerno jednostavno, a za dobro izvlačenje prevlaka važno je odabrati i odgovarajuće otapalo.⁵²

Glavni su nedostatci nanošenja prevlaka iz sola ograničena debljina prevlake koja se može postignuti i njezina poroznost.⁵² Debljina kod koje dolazi do pucanja nanesenih prevlaka izravno je povezana s njihovom gustoćom, tako da se mogu pripraviti porozne prevlake znatne debljine, koje se žarenjem stisnu na istu debljinu kao i neporozne prevlake, maksimalno $\sim 0,5 \mu\text{m}$.⁴ Svježe nanesena sol-gel prevlaka brzo gelira isparivanjem otapala tijekom sušenja, a fleksibilni gel se skuplja djelovanjem kapilarnih sila dok otapalo isparuje. Prevlaka postupno postaje kruća jer

skupljanjem dolazi do dodatnog umreživanja, i konačno je toliko kruta da se više ne može skupljati, pa se otapalo počinje povlačiti u porama gela.⁵² Pucanje prevlaka uzrokovano je unutarnjim naprezanjima koja nastaju zbog razlike udjela otapala u porama prevlake, jer se veće pore lakše prazne i kapilarni tlak iz susjednih užih pora izaziva naprezanja koja napislijetu dovode do stvaranja pukotine. Pritom na području uz pukotinu dolazi do ograničenog odvajanja prevlake od podloge,⁵⁴ koje je izraženije ako su kohezivne sile unutar prevlake jače od adhezivnih sila između prevlake i podloge.⁵³ Kako je međudjelovanje otapala sa slobodnim –OH skupinama na stijenkama pora jedan od glavnih uzroka jakih kapilarnih sila, poželjno ih je zamijeniti nepolarnim skupinama koje neće stvarati vodikove veze s otapalom. To se postiže dodavanjem organski modificiranih alkoksilana, koji uz to pridonose fleksibilnosti prevlake smanjenjem stupnja anorganske umreženosti u prevlaci²⁸ čime je olakšano opuštanje naprezanja. Tako se postiže kompromis između dobrih mehaničkih svojstava prevlake i njezine otpornosti na pucanje i dobrog prijanjanja uz podlogu.⁵⁷ Modifikacijom se sprečava pucanje prevlake praćeno odvajanjem od podloge, uzrokovano plastičnom deformacijom kod udara tvrdih predmeta ili prilikom savijanja supstrata.⁵⁴ Primjena organski modificiranih prevlaka ograničena je toplinskom postojanošću i mehaničkim svojstvima koja su slabija nego kod keramičkih prevlaka. Drugi je način smanjenja međudjelovanja otapala i stijenki povišenjem temperature, jer međudjelovanja potpuno nestaju u kritičnim uvjetima visokog tlaka i temperature, iznad trojne točke otapala. Tada otapalo više nije u kapljevitom stanju, pa nema ni kapilarnih sila, i sušenjem u tim uvjetima u materijalu je sačuvana potpuna poroznost mokrog gela – nastaje tzv. aerogel.⁵⁸

Hibridne organsko-anorganske prevlake najčešće se pripravljaju iz smjese alkoksida silicija ili drugih metala s modificiranim alkoksilanima. No debljina takve prevlake i dalje je zbog pucanja ograničena na najviše 1-2 μm. Kako je stezanje sol-gel prevlake izravno vezano uz udio čvrste tvari, da bi se udio čvrste tvari u solu povećao u hibridnu maticu dodaju se već kondenzirane nanočestice. Nanočestice također povoljno utječu na stupanj kondenzacije alkoksida, jer djeluju kao neka vrst nukleatora.²⁸ Nanočestice znatno povećavaju otpornost prevlake na trošenje, a zbog svojih malih dimenzija ne raspršuju svjetlost, pa prevlake ostaju prozirne.⁵⁹ Pucanje prilikom sušenja također se može ukloniti povećanjem udjela polimera u prevlakama. Polimeri kao plastične ili viskoelastične krutine lako opuštaju naprezanja, pa se mogu

pripraviti deblje prevlake čak i ako se organska komponenta poslije ukloni žarenjem.⁵² Posebno je pogodna kombinacija hibridne matice većinom polimernog sastava s anorganskim nanopunilom, čime se mogu pripraviti i više mikrometara debele prevlake s vrlo dobrom mehaničkim i zaštitnim svojstvima.¹¹ Organska faza također «zapunjava» pore poboljšavajući barijerna svojstva prevlaka.⁴⁷ Anorganska faza pak uklanja glavne nedostatke polimernih prevlaka: slabu toplinsku postojanost, visok stupanj bubrenja i propusnosti za vodu, ione i zrak, te slabo kvašenje nekih vrsta podloga.⁶⁰

Svojstva prevlaka potrebno je uskladiti s podlogom, u čemu mnogo pomaže prilagodljivost priprave hibridnih prevlaka. Ako se na elastičnu podlogu nanosi prevlaka različite čvrstoće i modula elastičnosti, veza između podloge i prevlake mora biti jača od maksimalnog očekivanog naprezanja, uzrokovanoj primjerice nejednakim koeficijentima toplinskog rastezanja. Stoga je za predviđanje stabilnosti prevlaka nužno osnovno poznavanje njihove građe.⁶¹

2.1.5. Primjene sol-gel prevlaka

Sol-gel prevlake nanose se na sve vrste podloga. Na metalima većinom služe kao zaštita od oksidacije i kemijske korozije, i gotovo su uvijek barijerne, dakle sprečavaju difuziju reaktivnih tvari do podloge. Barijerna su svojstva to bolja što je sloj deblji, do granice kada u prevlaci nastaju pukotine. Čelik se tako štiti prevlakama od amorfног SiO₂ i ZrO₂. SiO₂ ima odlična barijerna svojstva, no kako mu koeficijent toplinskog rastezanja ne odgovara čeliku, češće se rabi ZrO₂ usprkos tome što prilično dobro provodi kisik na visokim temperaturama. ZrO₂ pruža bolju zaštitu od kisele korozije, pa se stoga kombiniraju svojstva obaju oksida uz dodatak organski modificiranih silana čiji organski supstituenti zapunjavaju pore prevlaka poboljšavajući im zaštitna svojstva.⁵⁴ Dodatna zaštita od korozije postiže se poboljšanjem međufaze metalne površine i prevlake stvaranjem kovalentnih veza među njima.⁵⁹ Oksidne prevlake nanose se također kao zaštita od oksidacije na neoksidnu keramiku⁶² i s ponešto ograničenim uspjehom na ugljik-ugljik kompozite,⁶³ u kojima preslabo međudjelovanje prevlake s ugljikom uzrokuje njezino pucanje. U svim tim slučajevima mogućnost nanošenja prevlaka pri niskim temperaturama pogoduje postojanosti podloge.

Sol-gel prevlake na staklu znatno mu poboljšavaju otpornost na pucanje, i to bez obzira na debljinu prevlake. Pretpostavlja se da mehanizam ojačavanja uključuje priječenje prodora vlage, nastajanje tlačnog naprezanja na površini te prodiranje u manje pukotine (< 35 nm) na površini stakla i njihovo djelomično zacjeljivanje. Tlačno naprezanje nastaje kad prevlaka ima manji koeficijent toplinskog rastezanja od podloge, pa stezanjem sprečava rast pukotine.^{36,53}

Tvrde sol-gel anorganske prevlake na polimerima također su korisne, pogotovo za zaštitu meke površine polimera od ogrebotina, a i kao zaštita od ultraljubičastog svjetla.^{55,61} Zbog slabe adhezije i razlike u koeficijentima toplinskog rastezanja polimera i anorganske prevlake dolazi do pucanja i odvajanja takvih prevlaka, pa se radi poboljšanja međudjelovanja s podlogom i tu rabe hibridni materijali.²³ Polimerne površine za razliku od metala i stakla nemaju prikladne hidroksilne skupine na koje bi se vezale sol-gel prevlake. Stoga je dobro da prevlaka sadržava skupinu koja je mješljiva ili može reagirati s polimerom, kako bi se izbjegla uporaba modifikatora površine ili obrada površine polimera plazmom. Time se na površini polimera stvara sloj radikala koji reagirajući sa zrakom i vodom stvaraju polarne karbonilne skupine ujedno poboljšavajući kvašenje polimerne površine i pranje prevlaka.⁶¹ Prednost je hibridnih prevlaka i mogućnost prilagođavanja modula elastičnosti onome podloge, pogotovo što otpornost na trošenje koja se postiže dodatkom nanopunila ne ovisi znatnije o modulu.³⁶

Dok je u prevlakama za zaštitu od mehaničkih i kemijskih oštećenja važna debljina, za promjenu površinskih svojstava podloge dovoljan je vrlo tanak sloj, čak i monomolekulan. Od jednostavne promjene površinske energije podloge hidrofobnim organskim skupinama došlo se do pravog krojenja njezinih svojstava smjesama reaktivnih organski modificiranih alkoksilsilana. Prilikom priprave tankih prevlaka težnja molekula postizanju najniže energije vodi samoorganizaciji. Tako se organski modificirani alkoksilsilani supstituirani duljim alifatskim lancima spontano usmjeruju supstituentima prema zraku ili nepolarnom otapalu (većinom toluen) kad ih se nanosi na polarne podloge kao što su staklo ili plazmom aktivirani polimeri. Prevlake koje sadržavaju modificirani alkoxsid s fluoriranim alkilnim lancem imaju tako malenu površinsku energiju da «odbijaju» vodu razlijevaju po površini u tanak proziran film.⁵⁹

Tanke prevlake mnogo se primjenjuju i za promjenu optičkih svojstava površine počevši od osnovne primjene reguliranja koeficijenta apsorpcije za različite valne duljine, čime se osim vrlo kvalitetnog obojenja postiže i zaštita podloge od ultraljubičaste svjetlosti. U hibridnim prevlakama može se vrlo precizno odrediti koncentracija bojila, pa time i intenzitet i točna nijansa boje, što ih u sprezi s ostalim modifikacijama površinskih svojstava čini vrlo prikladnima za ukrasne i zaštitne prevlake na staklenom posuđu, postojane na pranje u perilici.⁶⁴ Reflektirajuće prevlake na prozorskim staklima smanjuju toplinske gubitke zimi i održavaju prostor hladnim ljeti, a antireflektirajuće prevlake spriječavaju gubitke u svjetlovodima te raspršenje laserskog zračenja u optičkim sustavima i time njihovo oštećenje. Zatim su tu elektrooptičke, elektrokromatske, nelinearno optičke i fluorescentne prevlake, s optički aktivnim molekulama ili grupama unutar anorganske ili hibridne matic. Sol-gel prevlake odgovarajućih keramičkih sastava mogu imati feroelektrička ili piezoelektrička svojstva i pokazivati elektronsku ili ionsku vodljivost.⁵³

2.2. KEMIZAM I KINETIKA SOL-GEL POSTUPKA

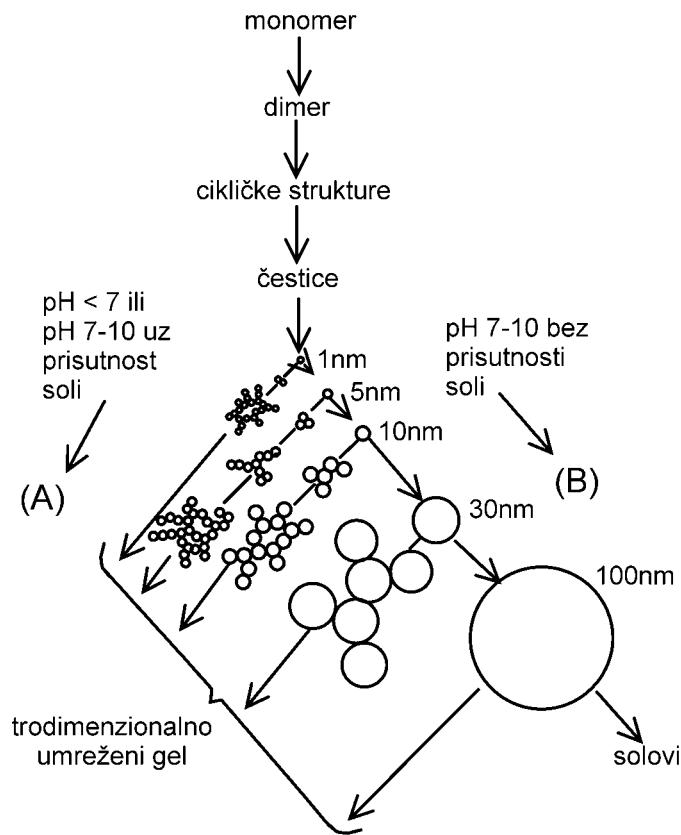
Usprkos opsežnim istraživanjima naizgled jednostavnih reakcija hidrolize i kondenzacije Si(OR)_4 i napretka u instrumentalnim metodama koje se za to rabe, reakcije nije moguće od početka do kraja pratiti na molekulnoj razini. Razlog tome je što reakcije, jednom kad hidroliza počne, nije moguće prekinuti čak ni uklanjanjem vode. Stoga se za potrebe priprave materijala sol-gel postupkom većinom ispituje samo ograničena varijacija sintetskih parametara, pri čemu se nastoji odrediti koji su parametri bitni za postizanje željenih svojstava.⁵⁷ Iako je razvoj ^{13}C - i $^{29}\text{Si-NMR}$ (nuklearne magnetske rezonancije) omogućio potanje praćenje reakcija hidrolize i kondenzacije silicijskih alkoksida, potpuna kinetička analiza tih procesa vrlo je složena. Zato se pribjegava različitim pojednostavljenjima uz ne sasvim opravdane pretpostavke: neovisnost reaktivnosti silanolnih i alkoxidnih skupina bez obzira na supstituiranost Si atoma na koji su vezane, ireverzibilnost reakcija hidrolize i kondenzacije, pojava isključivo kondenzacije uz izdvajanje vode (jed. 2.2) pri određenim reakcijskim uvjetima i sl. Stoga se najposlijе većina istraživanja svodi na praćenje trendova pri promjeni reakcijskih uvjeta.⁶⁵

2.2.1. Hidroliza i kondenzacija

Kondenzacija hidroliziranih alkoksida naizgled sliči kondenzacijskoj polimerizaciji, no u zbilji se odvija na posve drukčiji način. Prema Ileru³⁸ kondenzacija se odvija u tri stupnja, što je potvrđeno i nuklearnom magnetskom rezonancijom. Kondenzacijom monomera u prvom stupnju nastaju cikličke strukture na koje se vežu monomeri tvoreći trodimenzijske čestice koje u drugom stupnju rastu, a u trećem se povezuju u lance čime nastaje neprekinuta trodimenzijska mreža, tj. gel. Kemijske osnove na kojima počiva sol-gel postupak počele su se istraživati tek nakon opsežnih radova o utjecaju uvjeta priprave na svojstva materijala.⁵⁷

Istraživanja kisele hidrolize i kondenzacije TEOS-a⁶⁶ pokazala su da nastajanje cikličkih struktura (ciklizacija) nije slučajno, već da redovito nastaju pravilni poliedri koji dalnjim povezivanjem daju konačni gel. Naime, do geliranja otopine TEOS-a u svim reakcijskim uvjetima dolazi tek kad konverzija silanolnih skupina u Si-O-Si mostove premaši 80 %, što nije u suglasju s Floryjevom⁶⁷ teorijom slučajnog grananja koja je razvijena za duromere. Prema njoj bi tijekom reakcije uvijek trebao biti najbrojniji monomer, dok se brojnost ostalih molekulnih vrsta monotono smanjuje s njihovom veličinom. No monomeri TEOS-a troše se brže od oligomera, što se tumači preferiranom ciklizacijom na samom početku reakcije. Tako nastali ciklički prijelazni spojevi uzeti su kao početni monomeri za slučajno grananje. Time je prilikom geliranja dobiveno poklapanje teorijske konverzije s eksperimentalnom za vrlo kompaktne prizmaste (poliedarske) šestero- do dvanaesteročlane prijelazne strukture, kakve su zapažene i mikroskopijom.

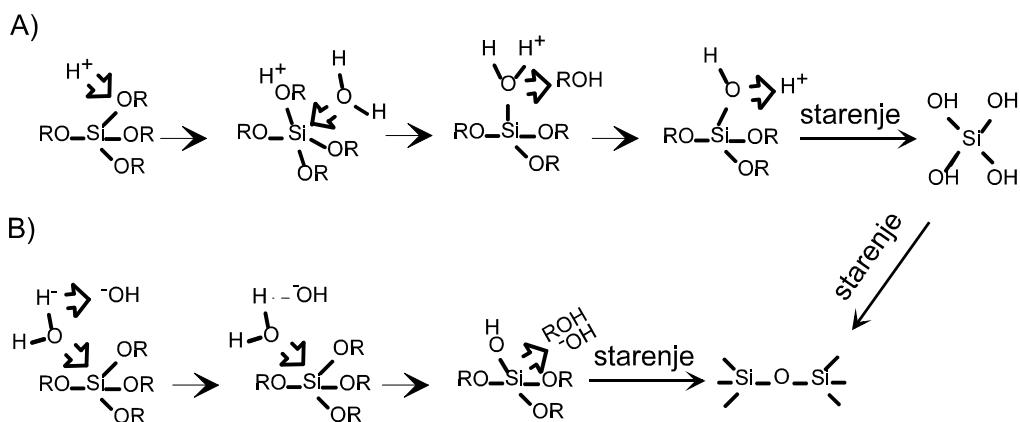
Nastale trodimenzijske čestice služe kao klice dalnjeg rasta, pri čemu se broj čestica smanjuje budući da se sitnije, lakše topljive čestice otapaju i ponovo talože na krupnijim, teže topljivim česticama. Rast čestica prestaje kada razlika u topljivosti između najsitnijih i najkrupnijih čestica postane zanemariva. Pri višim temperaturama, posebno iznad pH 7, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice. Slika 2.2 shematski prikazuje polimerizaciju monosilicijske kiseline, $\text{Si}(\text{OH})_4$, u vodenom mediju, koja odgovara kondenzaciji hidroliziranog TEOS-a.



Slika 2.2. Shema polimerizacije monosilicijske kiseline u vodenom mediju³⁸

Silanolne Si-OH skupine po prirodi su vrlo nepostojane i rado kondenziraju, pogotovo kad je više njih vezano na isti silicijev atom. Stoga se kondenzacija odvija tako da nastane maksimalan broj Si-O-Si veza, tj. da se što više smanji broj rubnih silanolnih skupina. Polikondenzacija je vrlo složen proces, u kojem se sve do nastanka koloidnih čestica međusobno natječe reakcije stvaranja i otvaranja cikličkih struktura i njihove pregradnje. Stoga kinetički detalji procesa kondenzacije nisu poznati i jedini pouzdani podatci odnose se na nekoliko prvih koraka reakcije, što onemogućuje predviđanje svojstava konačno nastale krutine.²⁹

Građa i morfologija nastalih makromolekulnih mreža ovisi o omjeru brzina reakcija hidrolize i kondenzacije. Konačna građa a time i svojstva produkta sol-gel postupka mogu se ciljano oblikovati reguliranjem prirode međuprodukata reakcijskim uvjetima. Glavni su parametri reaktivnost silicijskog alkoksida, omjer vode i alkoksida, otapalo, temperatura reakcije te uporaba kompleksirajućih agensa ili katalizatora.²⁰



Slika 2.3. Shema sol-gel postupka kataliziranog A) kiselinom, B) bazom⁶⁸

Mehanizam reakcija hidrolize i početne kondenzacije silicijskog alkoksida prikazan je na slici 2.3. Kako reakcija hidrolize može biti katalizirana kiselinom ili bazom, mehanizam je ovisan o kiselosti sredine, što znatno utječe i na građu gela. U kiselim uvjetima hidroliza alkoxsilana inicirana je brzim protoniranjem alkoksidne skupine, čime nastaje alkohol koji se lako odvaja od silicijeva atoma i uklanja, što ubrzava hidrolizu.³¹ Zatim slijedi nukleofilni napad molekule vode pri čemu silicijev atom u prijelaznom stanju dijeli 5 veza s kisikovim atomima i sam je pozitivno nabijen.^{69,70} Kako vodikovi ioni izravno sudjeluju u reakciji, očekivana je ovisnost brzine reakcije hidrolize o kiselosti⁷⁰ i količini vode, barem na samom početku reakcije.⁶⁶ Kiselo katalizirana hidroliza alkoksida mnogo je brža od polikondenzacije i vrlo malo ovisi o stupnju kondenzacije silicija,⁶⁶ tako da u prvoj fazi hidrolize reagiraju svi monomeri i nastaju cikličke strukture koje se postupno kondenziraju tvoreći otvorenu, slabo razgranatu strukturu. Hidroliza je također to brža što je alkoksidna skupina koja se oslobađa manja, jer inače dolazi do steričkih smetnji.²³ Sustav gelira sporo, mnogo sporije nego pri baznoj katalizi, tek nakon potpune konverzije alkoksidnih skupina. Kondenzacija je otežana, a kisela sredina pogoduje nastajanju protoniranih silanolnih skupina, pogotovo onih najbazičnijih u monomerima i slabo razgranatim oligomerima.³¹ Takvi protonirani silanoli mogu kondenzirati samo s neutralnim, pa krajevi lanaca rastu brže nego grane, što pridonosi rahlosti građe nastaloga gela.³⁰

U baznim uvjetima povoljni su uvjeti za obje reakcije, no hidroliza je nešto sporija od polikondenzacije. Kod kondenzacije dolazi do vezanja deprotoniranog silanola, SiO⁻, na alkoksidne skupine. Kako se kiselost silanolne skupine povećava

supstituiranjem s drugim SiO- skupinama zbog manje elektronske gustoće na atomu silicija, dolazi do preferirane reakcije alkoksidnih monomera s kondenziranim cikličkim strukturama koje sadržavaju silanolne skupine.³¹ Tako do geliranja dolazi dok se još sve alkoksidne skupine nisu hidrolizirale. Variranje reakcijskog medija iz kiselog u bazni ubrzava polikondenzaciju, te se cikličke strukture nastale u kiseloj sredini odmah povezuju i sustav brzo gelira.⁷¹ Kako se sol-gel postupak uglavnom provodi u alkoholnim otapalima, kiselost otopine nije pogodno opisivati pH vrijednošću koja je namijenjena isključivo vodenim otopinama.²⁹

Temperatura također utječe na omjer brzina hidrolize i kondenzacije. Na sobnoj temperaturi najveću brzinu ima reakcija kondenzacije, što znači da je hidroliza stupanj koji određuje brzinu reakcije. Međutim, pri povišenim temperaturama brzina hidrolize veća je od brzine barem jedne od mogućih kondenzacija, vjerojatno od brzine kondenzacije uz izdvajanje vode.⁷²

Količina vode veća od stehiometrijske pogoduje potpunoj hidrolizi i nepovoljno djeluje na kondenzaciju, jer je riječ o povratnoj reakciji: u suvišku vode dolazi do hidrolize Si-O-Si veza i ponovnog nastajanja silanolnih skupina. Utjecaj je tako sličan onome kisele katalize, pa nastaje razgranatija i rahljija anorganska struktura nižeg staklišta i tvrdoće.⁷³ Substehiometrijska količina vode onemogućuje potpunu hidrolizu alkoksidnih molekula, a kondenzacija je gotovo isključivo kondenzacija uz izdvajanje alkohola (jed. 2.3).⁷⁴

2.2.2. Reakcije organski modificiranih alkoksida

Većina istraživanja reakcija hidrolize i kondenzacije organski modificiranih silicijskih alkoksida rađena je na smjesama s nemodificiranim alkoxidima, ponajprije radi postizanja homogenih ormogela. Kad dvije vrste alkoksida međusobno kondenziraju, građa konačnog kserogela ili ormogela ovisi o tome je li preferirana slučajna kondenzacija koja daje homogeni gel, ili pak homokondenzacija pojedinih vrsta alkoksida koja vodi razdvajaju faza. Istraživanja su također većinom rađena u uvjetima kisele katalize tako da je većina alkoksida u potpunosti hidrolizirana prije daljnje reakcije.⁶⁹

Hidrofobnost organskog supstituenta također znatno utječe na reaktivnost alkoksida i njegovu kondenzaciju, jer utječe na topljivost u vodenoj smjesi koja se rabi za hidrolizu. Stoga se sol-gel reakcije u otopini provode u zajedničkom otapalu za

sve alkoksida i njihove oligomere.⁶⁹ I vrsta kiseline može imati utjecaja, što je posebno izraženo kod alkoksida s vrlo nepolarnim supstituentima kao što su dulji alifatski lanci. Takvi lanci teže stvaranju «micela» s kojima se anorganske kiseline ne miješaju tako dobro kao organske. Omjer konstanti brzine reakcije kod katalize organskim i anorganskim kiselinama raste gotovo linearno s duljinom alifatskog lanca supstituenta.⁷⁰

Skupina Rankina i McCormicka⁶⁵ proučavala je utjecaj etilnih supstituenata na reakcije kondenzacije TEOS-a, uz pretpostavku pseudoravnotežne hidrolize. Tu pretpostavku su dokazali istraživanjem na modelnom spolu $(\text{CH}_3)_3\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ s jednom alkoxidnom skupinom kod kojeg se supstituiranost silicija ne mijenja tijekom reakcije pa time ne utječe na reakciju hidrolize.⁷⁵ Pokazalo se da pojačana supstitucija čini hidrolizu termodinamički povoljnijom. Stoga je hidroliza alkilno monosupstituiranih alkoksida i za red veličine brža od nemodificiranih i dodatno se ubrzava dalnjom modifikacijom. No brzina se kondenzacije modificiranih alkoksida smanjuje, slijedeći prethodno utvrđeni trend da ono što pogoduje hidrolizi ne pogoduje kondenzaciji. Ta pojava tumači se induksijskim učinkom određenih vrsta skupina na silicijev atom. Tako su alkilne skupine donori elektrona i smanjuju pozitivni naboј silicijevog atoma stabilizirajući time pozitivno nabijeno prijelazno stanje pri hidrolizi, ali istodobno otežavajući nukleofilnu supstituciju pri kondenzaciji.^{27,57,69,76} Elektronegativne skupine kao što su -OR, -OH i -OSi pojačavaju pozitivni naboј na siliciju (-OSi > -OH > -OR) i imaju suprotno djelovanje. Uz to, alkoxidne skupine zbog steričkih smetnji to sporije hidroliziraju što su veće.^{44,70} Mendez-Vivar i sur.⁷⁷ pak nalaze da hidrofobnost organskog supstituenta može negativno utjecati na hidrolizu, no kod njih je riječ bila o fenilnoj skupini koja može djelovati kao elektronegativni akceptor elektrona. Međutim, većina istraživača pripisuje smanjenu brzinu hidrolize za takve supstituente jednostavnom steričkom faktoru krupnijih skupina i njihovoј hidrofobnosti.^{69,70} Hidrofilniji/polarniji supstituenti olakšavaju hidrolizu modificiranih alkoksida, no nije do kraja razjašnjeno je li riječ samo o njihovoј boljoj topljivosti, ili utječe i funkcionalnost takvih skupina.⁷⁰

Dok hidroliza alkoxidnih skupina teče lakše ako su susjedne alkoxidne skupine već hidrolizirale (što je izraženje u baznim uvjetima),^{72,78} na kondenzaciju ne utječe toliko stupanj hidrolize koliko stupanj kondenzacije alkoksida, tj. prisutnost

Si-O-Si veza u neposrednoj blizini. To se dijelom može povezati s već navedenim induktivnim djelovanjem tih skupina, no za kondenzaciju je mnogo bitniji utjecaj steričkog efekta zaklanjanja velikim skupinama. Efekt je najizrazitiji upravo za -OSi skupine, a uočen je i za veće organske supstituente kao što je fenilna skupina.⁶⁹ Kod takvih organski modificiranih alkoksilsana kondenzacija, ako nije iznimno dobro katalizirana, zbog steričkih smetnji može stati na prilično malim oligomerima.⁴¹ Veći stupanj supstituiranosti, pogotovo ako je riječ o većim skupinama, zbog steričkih smetnji i manje mogućnosti stvaranja veza rezultira stabilnim monomernim silanolima.⁴⁴ Ormogeli modificirani fleksibilnijim ili manjim supstituentima pokazuju pak viši stupanj kondenzacije od nemodificiranih gelova iz TEOS-a.^{79,80} To se tumači fleksibilnjom građom cjelokupnog gela koja olakšava međusobni doticaj i kondenzaciju silanolnih skupina, dok hidrofobne organske skupine možda olakšavaju uklanjanje nastale vode čime se onemogućuje reverzna reakcija hidrolize siloksanske veze. Slično povoljno djelovanje na brzinu kondenzacije pokazuje i HSi(OCH₃)₃ zbog sprege manjka steričkog efekta i elektronegativnog djelovanja vodikovog atoma.³¹ Ako je alkoksilsan slabo topljiv u otapalu, stupanj je kondenzacije visok.

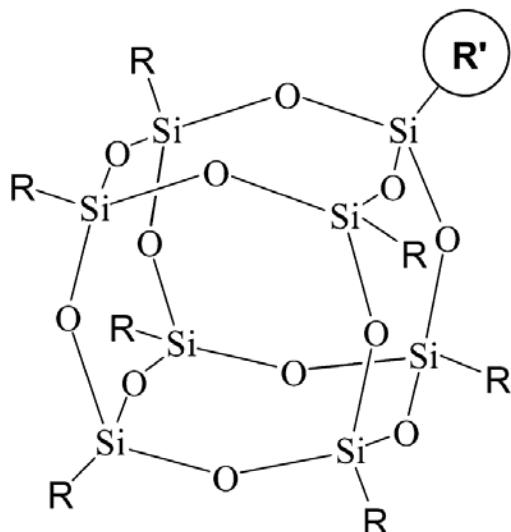
Kod reakcija modificiranih alkoksida s nemodificiranimi isprva se prepostavljalo da dolazi do slučajne kondenzacije, no različita reaktivnost modificiranih alkoksida ukazuje da je to prije iznimka. Primjer su hibridni aerogeli pripravljeni iz smjese RSi(OCH₃)₃ i TMOS-a, pri čemu prvo nastaje silicij-oksidna mreža na koju se zatim vezuju modificirani alkoksidi dajući željena površinska svojstva. Prema tome, različita reaktivnost i nehomogena kondenzacija ne moraju biti nedostatak, a ponekad je heterogenost na nanorazini upravo ono što se traži za razvoj materijala. No da bi se ta heterogenost nadzirala potrebno je temeljito poznavati kemizam i međusobni utjecaj polaznih tvari.⁴¹

Kod premoštenih polisilseskvioksana²² brzina geliranja pak ovisi i o građi premošćujućih skupina: ako su kratke i krute ili duge i fleksibilne, nisu sterička smetnja doticaju alkoxidnih skupina, pa je geliranje brzo. Kod srednje dugih lanaca pak dolazi do ciklizacije među molekulama, čime se smanjuje stupanj umreženja i usporava geliranje. U slučaju premošćujućih skupina -(CH₂)_n-, gdje je n = 3 ili 4, uglavnom prevladava intramolekulna ciklizacija u šestero i sedmeročlane prstenove pa ne dolazi do geliranja. Na građu nastalih gelova veliki utjecaj imaju ostali

parametri, pogotovo vrsta katalizatora i otapala.³¹ Reakcije te skupine organski modificiranih alkoksida detaljno su pratili Corriu i sur.⁸¹

2.2.3. Poliedarski oligomerni silseskvioksan^{43,82}

Hidrolizom i kondenzacijom silicijskih trialkoksida ili triklorida u odgovarajućim uvjetima nastaju gotovo kubične strukture, jedinične formule $RSiO_{3/2}$, gdje R najčešće predstavlja alkilne ili arilne skupine, no može biti i vodik. Ti spojevi nazivaju se poliedarskim oligomernim silseskvioksanima, POSS.³³ Ako je R funkcionalna skupina koja je kadra reagirati, nazivaju se još i funkcionalnim silseskvioksanima. Iako su već dugo poznati, primjena im je bila ograničena zbog dugotrajne priprave koja je tek nedavno poboljšana, te se danas POSS-i pripravljaju kondenzacijom. Kako se funkcionalnim skupinama mogu vezati za polimernu maticu, počeli su se primjenjivati za pripravu hibridnih materijala koji odgovaraju punjenim polimerima, dakle nanokompositima, a ipak su prividno jednofazni kao hibridni nanostrukturni materijali.



R = nereaktivni alkilni supstituent
 R' = reaktivna skupina

Slika 2.4. Kubični silseskvioksan s reaktivnim supstituentom¹

Prvi dobro definirani POSS, $(C_6H_{11}SiO_{3/2})_n$, pripravili su 1930. Palmer i Kipping, a poslije je patentiran kao nova vrsta termoplastičnog materijala. Redovita priprava kubičnih silseskvioksana počela je 1946. kad je $(CH_3SiO_{3/2})_8$ pripravljen hidrolizom CH_3SiCl_3 . Danas se silseskvioksan pripravljaju iz sustava općenitog sastava $XSiY_3$, a konačna im građa ovisi o reakcijskim uvjetima. Mogu se pripraviti i

heterosupstituirani silseskvioksani, najčešće hidrolitičkom kondenzacijom tetrasupstituiranih ciklotetrasilosana, ali i kondenzacijom različitih modificiranih silana s ciklotetrasilosanima. Kod hidrolize i kondenzacije organski modificiranih alkoxsilana POSS-i preferirano nastaju baznom katalizom u suvišku vode, pod uvjetom da su organski supstituenti voluminozni čime štite silicij-oksidnu jezgru od reakcije s dodatnim molekulama.⁸³ POSS-i su također postali komercijalno dostupni i uglavnom se pripravljuju s jednom reaktivnom skupinom koja može polimerizirati, dok su ostalih sedam inertne (slika 2.4).¹

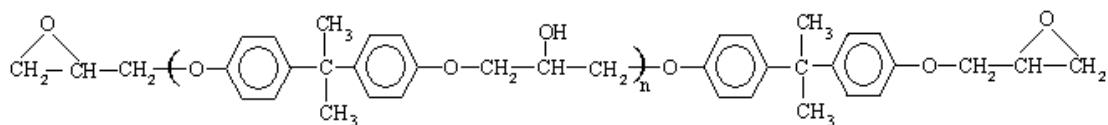
2.3. EPOKSIDNA SMOLA

Epoksidne smole vrsta su duromernih smola za koje je karakteristična oksiranska (epoksidna) funkcionalna skupina. U razmjerno širokoj su uporabi zahvaljujući izvanrednim toplinskim, kemijskim i mehaničkim svojstvima, kemijskoj postojanosti te dobroj prionjivosti (adheziji). Dobri su električni izolatori u širokom temperaturnom rasponu, a ističu se i lakoćom obrade i izrade krajnjih proizvoda.⁸⁴ Zbog razmjerno visoke cijene i nemogućnosti recikliranja rabe se tamo gdje su nužna posebna primjenska svojstva.^{85,86}

Neke od glavnih prednosti epoksidnih smola pred drugim vrstama polimera jesu:^{84,87}

- polarnost kojoj zahvaljuju odličnu prionjivost na različita punila i podloge stvaranjem vodikovih veza s njima,
- razmjerno malo stezanje tijekom očvršćivanja što olakšava pripravu precizno dimenzioniranih pripravaka,
- očvršćivanje tijekom kojega ne nastaju hlapljivi nusprodukti koji bi stvarali neželjene mjehuriće ili šupljine u materijalu,
- umrežena građa zaslužna za iznimnu postojanost u korozivnom okolišu (vlaga, slana voda, organska otapala, kiseline i lužine),
- fleksibilnost formulacija kojima se zadovoljavaju različiti zahtjevi obrade i konačnih svojstava, čemu zahvaljuju svoju široku primjenu.

U komercijalnoj primjeni najzastupljenija je vrsta epoksidne smole diglicidileter bisfenola A, DGEBA, općenite formule:



Ovisno o stupnju polikondenzacije epiklorhidrina i bisfenola A dobivaju se smole različitih molekulnih masa, od kapljevitih do čvrstih proizvoda. Molekulne mase komercijalnih epoksidnih smola variraju od 340 do 4000 g/mol, što odgovara vrijednostima n od 0 do 12. Smole prosječne molekulne mase manje od 400 g/mol viskozne su kapljevine pri sobnoj temperaturi, dok su smole prosječne molekulne mase veće od 450 g/mol krutine pri sobnoj temperaturi, s talištem u temperaturnom području 40-150 °C.⁸⁵

2.3.1. Povijest i primjena epoksidnih smola

Epoksidne smole prvi su 1930-ih pripravili P. Castan u Švicarskoj i S. O. Greenlee u SAD kao smolaste produkte reakcije bisfenola A i epiklorhidrina s epoksidnim skupinama. Prije Drugog svjetskog rata cijena monomera za te smole bila je previšoka, pa komercijalna proizvodnja počinje tek 1947. poboljšanjem sinteze monomera i procesa polimerizacije. U početku su glavni proizvođači tvrtke Ciba (vlasnik Castanovih patenata) i Shell Chemical, a smole su rabljene gotovo isključivo za prevlake. Nove vrste epoksidnih smola počele su se javljati 1950-ih, a do kraja 1960-ih razvijeno je preko 25 različitih tipova.^{84,88,89}

Epoksidne smole izvanredne su za izradu prevlaka zahvaljujući visokoj prionjivosti koja im daje otpornost na trošenje, starenje, vlažnost i udarce. Stoga se najviše primjenjuju u protukorozijskoj zaštiti za vrlo žilave i otporne prevlake na metalima te kao vrlo kvalitetna ljepila za najrazličitije metale, staklo, keramiku, drvo i plastiku. Dobra mehanička i kemijska svojstva posljedica su poglavito visokog stupnja umreženosti očvrsnute smole, no stoga su epoksidne prevlake manje fleksibilne od poliuretanskih ili silikonskih, što vodi do jačeg stezanja, povećane krtosti i slabog opuštanja naprezanja. Krutost se može smanjiti fleksibilnim umreživalom ili plastifikatorom, no time se nepovoljno djeluje na druga ključna svojstva kao što su električna otpornost ili otpornost na vlagu. Radi toga je potrebno naći optimalan sastav.⁸⁴

Oko polovice svjetske proizvodnje epoksidnih smola završava u prevlakama, a ostatak je podjednako podijeljen između elektronike, građevinarstva i ostalih

primjena. Enkapsulacija (oblaganje) elektroničnih komponenti proširenje je primjene plastičnih materijala kao izolatora. Elektroničke komponente oblažu se smolom izlivenom u blok. Ona mora dobro kvasiti i impregnirati komponente, stoga treba biti niske viskoznosti. Kako se enkapsulacija često provodi pod vakuumom, mješavina ne smije sadržavati hlapljive sastojke, a da se enkapsulirane komponente ne bi oštetile, stezanje smole i toplina oslobođena tijekom očvršćivanja moraju biti kontrolirani.⁸⁹

2.3.2. Mehanizam očvršćivanja epoksidnih smola

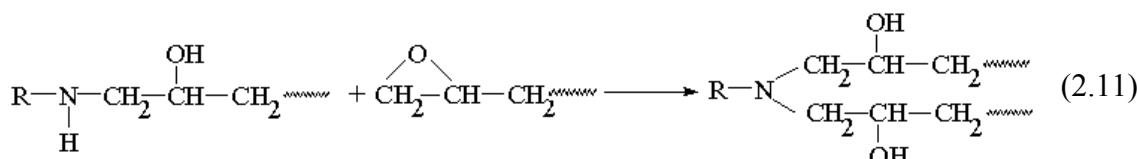
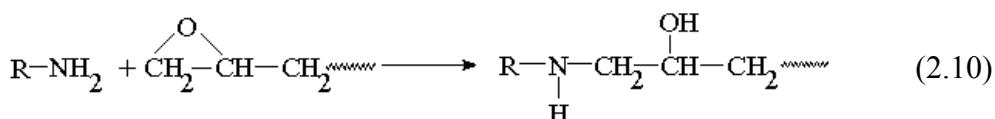
Tijek polimerizacije duromernih smola od kapljevitih niskomolekulnih monomera ili oligomera do čvrstog umreženog polimera još se naziva očvršćivanje.⁹⁰ Svojstva očvrsnutih epoksidnih smola najviše ovise o reaktivnosti epoksidnih skupina koja opet ovisi o njihovom položaju u molekuli (krajnje skupine reaktivnije su od onih u lancu). Očvršćivanje epoksidnih smola odvija se na tri načina: reakcijom epoksidnih skupina s umreživalom (heteropolimerizacija), homopolimerizacijom epoksidnih skupina pomoću katalizatora te reakcijom hidroksilnih skupina ili dvostrukih veza.

Za očvršćivanje epoksidnih smola rabe se spojevi s aktivnim vodikovim atomima (monomeri ili polimeri na temelju amina, fenola, alkohola, karboksilnih kiselina ili tiospojeva), anhidridi karboksilnih kiselina te tercijarni amini kao katalizatori homopolimerizacije. Rabe se i latentna umreživala, spojevi koji sami ne reagiraju s epoksidnim skupinama, ali raspadom pri povišenim temperaturama daju aktivne amine. Pri primjeni kationskih fotokatalizatora očvršćivanje se provodi ultraljubičastim svjetлом mjesto zagrijavanjem. Očvršćavanje se nastavlja i nakon uklanjanja izvora ultraljubičaste svjetlosti, pa se stoga često preporučuje kratko zagrijavanje da bi se ubrzalo postizanje konačnih svojstava i očvrsnuli dijelovi koji su slučajno bili zasjenjeni.⁸⁴ Za sniženje viskoznosti neumrežene smole mogu se upotrijebiti reaktivna razrjeđivala, kapljevine niske viskoznosti koje posjeduju jednu ili rijede dvije epoksidne skupine, tako da očvršćivanjem smole postaju sastavnim dijelom umrežene građe.⁸⁷

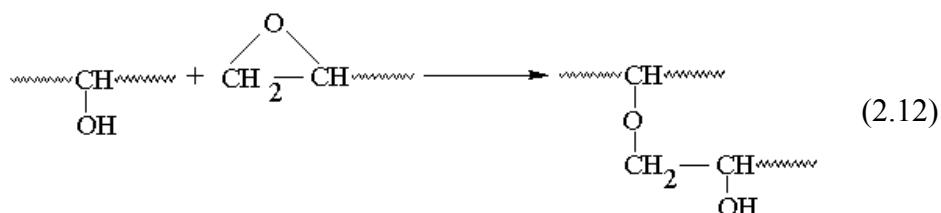
Izbor umreživala ili katalizatora određuje brzinu i temperaturno područje reakcije te svojstva očvrsnutog materijala.⁸⁴ Amini pretežno reagiraju pri sobnoj, a kiselinski anhidridi pri povišenim temperaturama. Aminska umreživala prikladna su poglavito zbog brzih reakcija očvršćivanja te izvrsnog kvašenja i prionjivosti

epoksidno-aminskih smjesa. No brzo očvršćivanje skraćuje vrijeme u kojemu se pripravljene smjese mogu nanijeti ili izliti, te zahtijeva pozorno rukovanje. Reakcije amina s epoksidnim skupinama također su izrazito egzotermne, pa ih je teže nadzirati. Dio tih nedostataka uklanja se zamjenom amina poliamidima bez utjecaja na dobra svojstva očvrsnute smole. Epoksidne smole umreživane kiselinskim anhidridima pokazuju višu toplinsku postojanost, viša staklišta i bolja električna svojstva. Reakcija je umreživanja spora, pa se radi ubrzanja rutinski dodaju male količine tercijarnih amina kao katalizatora. Ako smola sadržava više hidroksilnih nego epoksidnih skupina, kao što je slučaj kod krutih oligomera na osnovi bisfenola A, one su same kadre inicirati reakciju bez dodavanja katalizatora.⁸⁴ Prednost anhidridnih umreživala pred aminskima je niža toplina oslobođena prilikom očvršćivanja te manja nadražljivost i štetnost.⁸⁹

Kako je u ovom radu rabljeno aminske umreživo, potanje će biti riječi o njegovim reakcijama s epoksidnim skupinama. Primarna aminska skupina može reagirati s jednim ili oba svoja vodikova atoma:

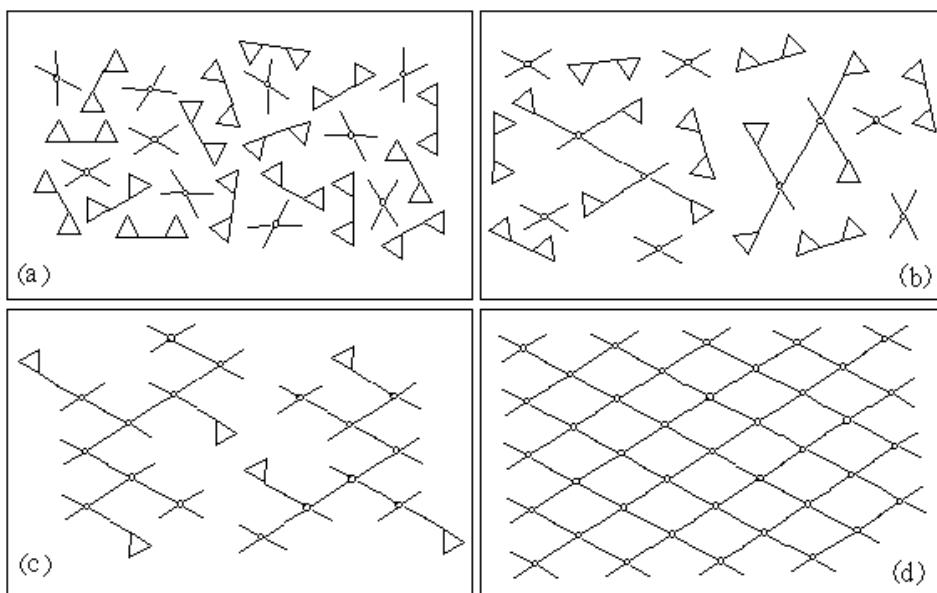


Hidroksilne skupine nastale otvaranjem epoksidnog prstena ili već od prije prisutne u smoli kataliziraju reakcije otvaranja epoksidnog prstena aminom (jed. 2.10, 2.11),⁹¹ a također reagiraju s epoksidnim skupinama u reakciji eterifikacije:



Do te reakcije najčešće dolazi ako su aminskе skupine prisutne u količini manjoj od stohiometrijske, i to na temperaturama iznad temperature očvršćivanja.⁹² I ta reakcija može biti katalizirana prisutnim hidroksilnim skupinama.⁹³

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.⁶⁷ Izotermno očvršćivanje obično karakteriziraju dvije pojave: geliranje i prijelaz u staklasto stanje. U točki geliranja stvara se beskonačna mreža polimernih molekula, ali kako često većina reaktivnih skupina još nije reagirala, očvršćivanje se nastavlja. Dalnjim reakcijama gustoća umreženja raste do nastajanja građe potpuno očvrstnutog duromera. Slika 2.5 shematski prikazuje očvršćivanje epoksidnih smola.



*Slika 2.5. 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 umreživanje⁹⁴*

U normalnim uvjetima ne dolazi do potpunog umreživanja epoksidnih smola zbog steričkih i topoloških smetnji polimerne maticice, pa se konverzija više ne mijenja ni produljenjem vremena niti povišenjem temperature očvršćivanja.⁹⁵ Može doći i do drugih usporednih reakcija, npr. degradacije, koje onemogućuju postizanje potpunog očvršćivanja.⁹⁶ Umreživanjem se volumen smole neznatno mijenja, jer se ne oslobođaju hlapljivi sastojci.⁸⁵

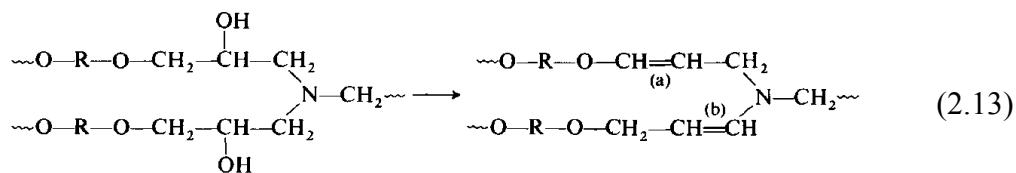
U točki geliranja dolazi i do prijelaza iz kapljevitog u gumasto stanje, karakterizirano beskonačnom smičnom viskoznošću i beskonačnim masenim prosjekom molekulnih masa. Točka geliranja važna je za preradu duromera, jer nakon nje materijal više nije tečljiv. Prema Floryevoj teoriji geliranja,⁶⁷ pod uvjetom da 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. staklišta reakcijskog sustava. Kad staklište dosegne temperaturu na kojoj se reakcija odvija, dolazi do prijelaza iz gumastog ili kapljevitog u staklasto stanje.⁹⁶ To često vodi gašenju reakcije, jer je pokretljivost molekula u staklastom stanju vrlo mala, pa je i brzina reakcije određena brzinom difuzije.⁹³ Kod izoternog očvršćivanja pri temperaturama iznad staklišta potpuno umrežene smole reakcija završava nesmetano, no rijetko se postiže 100 %-tua konverzija.

2.3.3. Degradacija epoksidnih smola

Vrsta rabljenog umreživala uvelike utječe na postojanost smola, pri čemu su smole očvršćivane aminima nepostojanje od onih očvršćivanih anhidridima zbog jake nukleofilnosti aminskih skupina vezanih u mreži. Kovalentne C-N veze nastale reakcijom epoksidnih prstenova s aminima kemijski su otporne, ali njihova toplinska postojanost uvelike ovisi o susjednim dijelovima molekula. Kad se kao umreživala rabe alifatski amini koji su mnogo jače baze od aromatskih, reakcija umreživanja teče već na sobnoj temperaturi, no očvrstute smole imaju razmjerno niska staklišta i nisu toplinski postojane. Aromatski amini reagiraju pri višim temperaturama i stoga daju toplinski postojanje produkte s visokim staklištima. Alifatski amini također mogu pridonijeti žućenju epoksidnih materijala prilikom izlaganja ultraljubičastoj (sunčevoj) svjetlosti. Očito je da smanjena bazičnost amina povoljnije djeluje na postojanost smola, ali primjena vrlo slabo bazičnih amina ograničena je njihovom slabom reaktivnosti, kojom bi se umreživanje pomaknulo na neprihvatljivo visoke temperature.^{87,97}

Postojanost umreženih epoksidnih smola, osim o gradi smole i vrsti umreživala, ovisi i o udjelu klora zaostalog iz proizvodnje. Štetno djelovanje klora posebno je naglašeno kod smola s aminskim umreživalom, jer se kloridni ioni mogu vezati na aminske skupine kao hidrokloridi i tako lakše zadržati u umreženoj smoli. Zagrijavanjem se hidrokloridi raspadaju oslobađajući klorovodik, koji može inicirati cijepanje epoksidnih smola, posebice onih na osnovi bisfenola A. Na postojanost umreženih smola utječe i režim očvršćivanja, tj. stupanj umreženja i mogući početak degradacije tijekom same reakcije umreživanja.⁹⁸

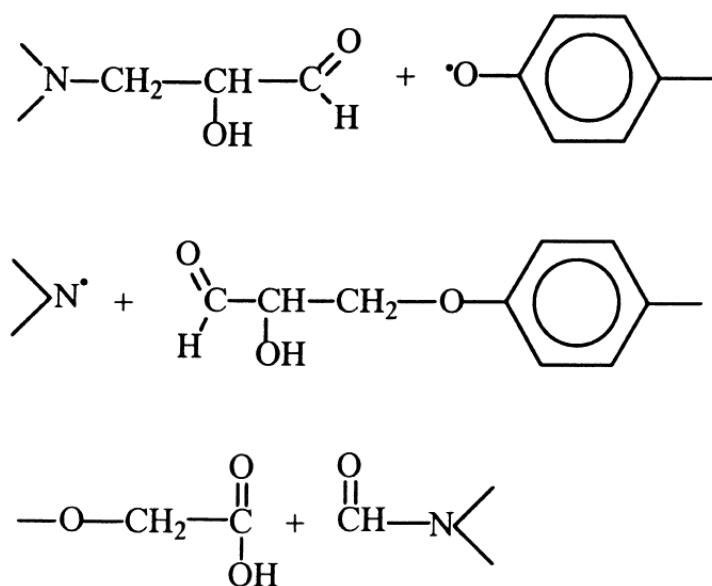


Mehanizam degradacije smole vrlo je složen i sastoji se od velikog broja usporednih reakcija kojima nastaju različiti plinoviti i kruti produkti. Mali gubitak mase na početku degradacije smola, do 300 °C, pripisuje se isparivanju eventualno zaostalog otapala i adsorbirane vlage.⁹⁹ Usporedo teku reakcije niskotemperaturne degradacije pri čemu ne dolazi do primjetnog gubitka mase, ali se homolitičkim cijepanjem veza unutar umrežene smole mijenja kemijski sastav epoksidne matice i njezina svojstva, što je primjetno već pri 240 °C a prilično uznapredovalo do 290 °C. Dolazi i do rekombinacije radikala nastalih degradacijom, pa se smola ponovno umrežuje, ali građa joj postaje sve nepravilnija.^{97,100} Gledajući samo energiju veza, C-N i O-CH₂ veze trebale bi biti najosjetljivije na degradaciju, ali vodikove veze s hidroksilnim skupinama unutar smole pogoduju reakciji dehidratacije, oslobađanju molekula vode. Tako raspad umreženih epoksidnih smola uz primjetan gubitak mase redovito počinje dehidratacijom pri 300 do 350 °C, pri čemu nastaju nezasićene veze (jed. 2.13), s tim da je produkt kod kojeg je nezasićena veza na položaju (a) vjerojatniji od onog kod kojeg je na položaju (b). Tome je uzrok jači negativni induktivni efekt kisikovog atoma, koji bolje stabilizira nastalu dvostruku vezu od dušikovog. Usporedo i slijedno s dehidratacijom traje cijepanje CH-CH₂ i O-CH₂ veza.^{99,100} Nastali produkti zatim Claisenovim pregrađivanjem daju nezasićeno supstituirane fenole koji se mogu polimerizirati u čađu ili se pak oslobađaju kao plinoviti produkti.⁹⁸ Tu postaje vrlo teško odrediti mehanizam degradacije, jer je sve ovisniji o građi smole i prethodnim reakcijama. Pritom uz vodu i fenolne spojeve nastaju benzofurani, anilini, alifatski spojevi u tragovima, a čađa sadržava i stabilne slobodne radikale.^{97,99}

Smole s aminskim umreživalima sadržavaju više hidroksilnih skupina koje lako i brzo podliježu dehidrataciji, što je vjerojatno jedan od uzroka veće nepostojanosti tih smola.⁹⁸ Suvišak neizreagiranih funkcionalnih skupina u pravilu nepovoljno djeluje na postojanost, jer mogu djelovati kao centri cijepanja polimernih lanaca.¹⁰¹ Smole pripravljene s udjelom amina većim od stehiometrijskog pokazuju slabiju toplinsku postojanost od onih sa stehiometrijskim ili manjim udjelom, a toplinska

postojanost se u pravilu poboljšava sa stupnjem umreženja. Pomalo neočekivano, neizreagirane epoksidne skupine ne moraju nepovoljno utjecati na postojanost smola, jer na povišenim temperaturama homopolimeriziraju (jed. 2.12) i time čak pridonose postojanosti umrežene smole.¹⁰²

Pojavu egzoternih maksimuma pri degradaciji nepotpuno umreženih epoksidnih smola u inertnoj atmosferi pokušalo se, osim eterifikacijom, protumačiti izomeriziranjem slobodnih epoksidnih skupina u aldehidne, što nije eksperimentalno potvrđeno.^{98,100} Da je riječ o eterifikaciji ukazuje i nastajanje prilične količine vode degradacijom neumreženog DGEBA pri 350 °C, što je vjerojatno posljedica dehidratacije nastalih eterskih veza.⁹⁸



Slika 2.6. Proizvodi hiperoksidnog cijepanja lanca kod termooksidativne degradacije epoksidne smole¹⁰⁵

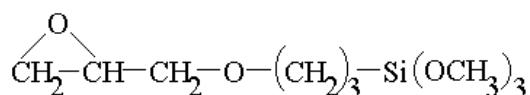
Kod degradacije u oksidativnoj atmosferi, tzv. termooksidativne degradacije, nije lako razdvojiti posljedice oksidacije od neoksidativnog raspada, pogotovo kad je smola prethodno očvršćivana u zraku pri čemu može doći do djelomične oksidacije. I tu je prva glavna reakcija dehidratacija,¹⁰³ a brojnost fenolnih produkata ukazuje da za tim ponovno slijedi homolitičko cijepanje C_{ar}-O-C_{al} veze između kisika i alifatskog ugljika,¹⁰⁴ a dolazi i do cijepanja C-N veze. Cijepanje može biti uzrokovano i hiperoksidnim degradacijskim reakcijama, tj. adicijom kisika uza stvaranje polarnih karbonilnih i amidnih skupina, kako je prikazano na slici 2.6.¹⁰⁵ Čini se da pri temperaturama ispod 310 °C mehanizam degradacije ne ovisi o atmosferi,¹⁰³ iako ima

indikacija o vezivanju kisika u peroksidne strukture i pri nižim temperaturama, između 160 i 250 °C.¹⁰⁰ Uz poliaromate u čađi se javljaju i oksidirane aromatske strukture. Manji gubitak mase između 250 i 500 °C u oksidativnoj atmosferi nego u dušiku ukazuje na moguće vezanje kisika na smolu i privremeno poboljšanje toplinske postojanosti tijekom termooksidativne degradacije.¹⁰³ Pojava endoternih reakcija nakon 360 °C pripisuje se isparivanju težih produkata degradacije.⁹⁹

U posljednje se vrijeme nastoji zamijeniti klasične toksične dodatke za smanjenje zapaljivosti smola na osnovi halogenida novim, ekološki prihvatljivijim alternativama. Pritom se bromirani spojevi najčešće zamjenjuju spojevima fosfora i silicija. Radi se i na pripravi smola i umreživala koji već sadržavaju te atome unutar molekule, tako da je sama umrežena smola postojanija na toplinu. Pritom je utvrđeno sinergijsko djelovanje tih dvaju elemenata u smoli, a raspad umrežene smole pomiče se na više temperature. Tijekom degradacije silicij migrira na površinu materijala i stvara zaštitni sloj koji sprečava termooksidativnu degradaciju smole.¹⁰⁶

2.4. 3-GLICIDILOKSIPROPILTRIMETOKSISILAN

Organski modificirani metoksisilan koji mjesto jedne metoksidne skupine posjeduje organski supstituent s reaktivnom epoksidnom skupinom, formule:

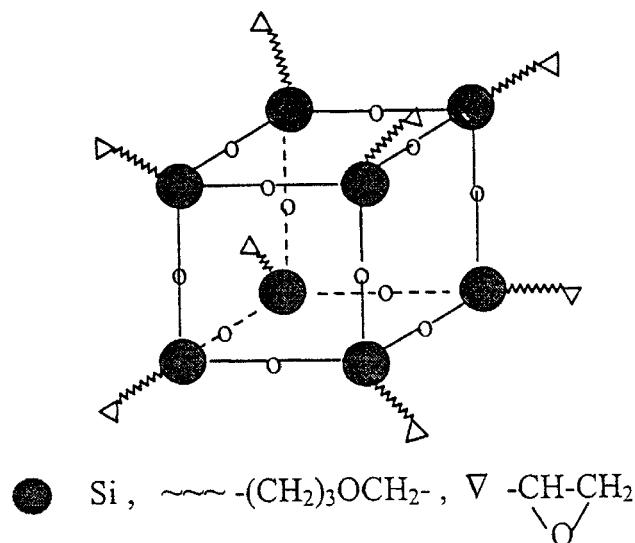


naziva se 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan, što se krati u GLYMO, a u literaturi se navodi još pod kraticama GPTMS ili GTMS, GOPTS ili GOPS te GOTMS.

GLYMO je podložan reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksidičnih skupina s jedne strane i otvaranju epoksidnog prstena s druge strane, pa može poslužiti kao polazna tvar za hibridne materijale s kovalentnim vezama između organske i anorganske faze. No izvorna je primjena GLYMO-a, kao i drugih organski modificiranih alkoksidičana, modifikacija metalne površine radi boljeg prianjanja zaštitnog sloja epoksidne ili poliuretanske smole,^{83,107,108} pa se u literaturi vezanoj uz adheziju može naći pod oznakom A187. Često se nakon adsorpcije monosloja epoksidni prsten GLYMO-a hidrolizira u suvišku vode radi priprave dvostrukih

hidroksilnih skupina, diola, i time vrlo hidrofilne površine, što se rabi primjerice u kromatografskim kolonama.⁴⁸

2.4.1. Reakcije GLYMO-a



Slika 2.7. Potpuno kondenzirani kubični oktamer GLYMO-a⁸³

Nekataliziranim hidrolizom GLYMO-a polako nastaju razmjerno mali oligomeri, a na stupanj oligomerizacije utječe i količina vode kojom se hidrolizira.⁴¹ Kako je spomenuto u poglavlju 2.2.2, krupni organski supstituent predstavlja steričku smetnju čime se usporava hidroliza alkoksidne skupine GLYMO-a.¹⁰⁹ U razrijeđenim vodenim otopinama reakcija hidrolize je pseudo-prvog reda zbog velikog suviška vode, a konstanta brzine reakcije je minimalna u neutralnoj sredini uza strmi porast povećanjem kiselosti ili bazičnosti otopine.¹¹⁰ Usprkos tome, u slučaju suviška vode hidroliza u neutralnoj sredini je i na sobnoj temperaturi vrlo brza tako da je za potpunu reakciju potrebno manje od sata.¹¹¹ U slučaju kisele hidrolize nastaje smjesa oligomera, dobrim dijelom cikličkih tetramera,⁴¹ koji se zatim spajaju u razgranati polisilseskvioksanski lanac, analogno reakciji nesupstituiranih alkoksida.⁸³ Hidrolizom i kondenzacijom GLYMO-a u neutralnim ili baznim uvjetima mogu nastati karakteristične oktamerne strukture (slika 2.7) različitih stupnjeva kondenzacije, tj. POSS-i u kojima su atomi silicija smješteni na vrhovima kocke, dok organske skupine strše iz njih.^{45,83} Kako potpuno kondenzirani oktameri ne posjeduju aktivne alkoksidne ili silanolne skupine, do umreživanja može doći jedino preko epoksidnih

skupina.⁸³ Do toga dolazi u baznim uvjetima kad nastaje najveći udio potpuno kondenziranih oktamera.¹¹² Amini dodani kao umreživalo za epoksidne skupine također djeluju kao bazni katalizator kondenzacije, dajući visoko kondenzirane strukture.¹¹³

Za pripravu POSS-a iz GLYMO-a prikladnom se pokazala i reakcija u DGEBA kao reaktivnom otapalu.^{114,115} Pritom se GLYMO prethodno hidrolizira u otopini tetrahidrofurana dodatkom stehiometrijske količine vode s mravljom kiselinom kao katalizatorom, a zatim se dodaje DGEBA koji solvatizira epoksidne skupine GLYMO-a. Smjesa se zatim zagrijava da bi se tetrahidrofuran uklonio destilacijom i potaknula kondenzacija GLYMO-a u oligomere. Kao produkti nastaju većinom nepotpuno kondenzirani hepta- do dodekameri, koji djelomice međusobno kondenziraju dajući produkte druge i viših generacija, čiji je udio izraženiji pri višim temperaturama reakcije. Ta smjesa epoksidno supstituiranih POSS-a u DGEBA se zatim vrlo jednostavno može otvrdnuti dodatkom odgovarajućeg umreživala tvoreći hibridni materijal.⁴⁵

Određivanjem slobodne vode na kraju reakcije utvrđeno je da se za hidrolizu alkoksidičnih skupina po molu GLYMO-a troši samo 1,5 mol vode, dakle polovica stehiometrijske količine vode potrebne za potpunu hidrolizu.^{112,116,117} Stoga je dominantna reakcija kondenzacija uz izdvajanje alkohola (jed. 2.3). Prevlake pripravljene s 3 mola vode po molu GLYMO-a pokazuju i znatno slabija mehanička svojstva i slabije prianjaju uz podlogu od onih s 1,5 mola vode.¹¹⁶

GLYMO je među rijetkim modificiranim alkoxsilanima kojima se redovito ispituje postojanost reaktivne skupine na organskom supstituentu tijekom sol-gel postupka. U neutralnim uvjetima epoksidna skupina je savršeno postojana,⁸³ ali homopolimerizacija epoksidnih skupina može se katalizirati alkoxsilima metala (Zr, Ti, Al), klorovodičnom kiselinom, 1-metilimidazolom ili borskim fluoridom. Svi ti katalizatori povećavaju i stupanj anorganskog umreženja,¹¹⁷ pa su te dvije reakcije konkurentne, a prebrza reakcija kondenzacije anorganske faze može sterički ometati nastajanje duljih polimernih lanaca.¹¹⁸ Na niskim temperaturama znatno se usporavaju reakcije otvaranja epoksidnog prstena¹¹⁹ a nešto manje ona hidrolize, dok su reakcije kondenzacije prilično neosjetljive na promjenu temperature.⁷²

Epoksidna skupina, osim homopolimerizacije u kiselim uvjetima, reagira s vodom dajući diole, ali ta se reakcija uvijek odvija usporedno s homopolimerizacijom. Stoga je teško provesti selektivnu hidrolizu svih epoksidnih skupina GLYMO-a bez obzira na uvjete reakcije, pogotovo što povišenje temperature povoljno djeluje na brzinu obje reakcije.⁴⁸ Utvrđeno je da do nastajanja diola dolazi u suvišku vode u kiselim uvjetima ako su katalizatori kiseline koje sadržavaju kisik, kao što su HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 ili H_3PO_4 .^{41,120} Kod pH 5,5 (CO_2 otopljen u vodi) otvaranje je epoksidnog prstena zanemarivo bez obzira na količinu vode, ali i sama je hidroliza alkoksidnih skupina vrlo spora.¹¹⁶ Ako je hidroliza u diol dovoljno sporija od hidrolize alkoksidnih skupina, kao pri sobnoj temperaturi,⁸³ moguće je pripraviti hibridni materijal prethodnom hidrolizom i nastajanjem anorganske mreže, s naknadnom reakcijom epoksidnih skupina radi stvaranja organske faze.⁴¹ Ako je pak hidroliza epoksidnih skupina prebrza, dolazi do kondenzacije između tako nastalih alkoholnih i silanolnih skupina i nastajanja Si-O-C veza. Ako silanolnih skupina ima u većoj koncentraciji, mogu reagirati i s neizreagiranim epoksidnim prstenom. Brzina te reakcije usporediva je s brzinom hidrolize epoksidne skupine, a nastale Si-O-C₂H₄-veze postojanje su na hidrolizu od alkoksidnih skupina zbog steričkog efekta.¹⁰⁷ U nedostatku vode pak moguća je reakcija alkoholize epoksidnog prstena metanolom ili drugim alkoholnim otapalom.^{118,121}

U baznim je uvjetima epoksidna skupina prilično postojana, a brzina hidrolize u diolne skupine mnogo je sporija od polikondenzacije alkoksidnih, tj. silanolnih skupina. Neki istraživači¹¹⁶ pak navode da je hidroliza epoksidne skupine vrlo brza i u baznom mediju, tako da očito, uz pH, katalitički utječu i druga svojstva molekula katalizatora. U baznoj katalizi aminom, čak i u suvišku vode, reakcija otvaranja epoksidnog prstena aminom je dominantna, uz male doprinose nastajanja diola i homopolimerizacije.⁴¹

2.4.2. Hibridni materijali iz GLYMO-a

Daniels i sur.^{122,123} među prvima su primijenili GLYMO za izradu hibridnih prevlaka s koloidnim SiO_2 vezavši prvo GLYMO na koloid, a zatim umrežujući epoksidne skupine dodatkom aminskog umreživala. Kisela hidroliza pokazala se povoljnijom za uspješno vezanje na koloidne čestice, jer u lužnatim uvjetima GLYMO homokondenzira mjesto da se veže na njih. Optimalni maseni omjer GLYMO-a i SiO_2 za pripravu neporoznih i po volji debelih prevlaka bio je 0,4. Za

manje omjere dobivaju se porozne i krte prevlake, a povećanjem udjela organske faze smanjuje se tvrdoća prevlaka.

GLYMO je čest sastojak zaštitnih prevlaka. Prevlake za zaštitu aluminija¹²⁴ pripravljene su iz GLYMO-a i TEOS-a te nanošene uranjanjem ili prskanjem. Najbolja zaštita postignuta je s većim udjelom GLYMO-a i najviše dvostrukom stehiometrijskom količinom vode za hidrolizu, jer kod većih udjela dolazi do stvaranja diola i krupnijih čestica SiO₂. Nanošenje prskanjem povlači probleme optimiranja sastava smjese koja će dobro prianjati i stvarati neprobojne prevlake. Zaštitne prevlake za aluminijske slitine^{125,126} pripravljene su iz kiselo hidroliziranog GLYMO-a umreženog bisfenolom A, čije rubne hidroksilne skupine reagiraju s epoksidnom skupinom GLYMO-a. Veći udio organske faze smanjuje krtost i poroznost prevlake i poboljšava joj zaštitna svojstva, dok dodavanje TMOS-a negativno djeluje. Prevlake za zaštitu staklastih podloga od ogrebotina^{113,127} pripravljene su na osnovi prethodno hidroliziranih GLYMO-a i 3-glicidiloksipropilmetildietoksisisilana (GMDES, derivat GLYMO-a kojemu je jedna alkoksidna skupina zamijenjena nereaktivnom metilnom) s dodatkom koloidnog SiO₂ i Jeffamina D230, D400 i T403 kao umreživala. Najbolja mehanička svojstva imaju hibridi umreživani stehiometrijskom količinom amina i s malim udjelom GMDES-a, čime se postiže najviši stupanj umreženosti, te s dodatkom SiO₂ koji posebno povoljno djeluje na otpornost na ogrebotine, dok mijenjanje vrste amina i udjela GMDES-a omogućuje fino ugađanje mehaničkih svojstava hibrida.

Hibridi na osnovi GLYMO-a i aminosilana¹²⁸ imaju potencijal za zaštitnu impregnaciju fasada, jer se mogu nanijeti kao slabo viskozna otopina koja lako prodire duboko u kamen ili žbuku, a sušenjem i vezivanjem vlage iz zraka polimerizira se u otpornu prevlaku. Atkinson i sur.¹²⁹ razvili su prevlake iz GLYMO-a prethodno hidroliziranog stehiometrijskom količinom vode i umreženog dietilentriaminom (DETA). Kako je DETA vrlo reaktivna na sobnoj temperaturi, organsko umreživanje i anorganska kondenzacija odvijaju se istodobno, pa za veće udjele DETA organska matica sprečava rast anorganske mreže. Prethodno hidrolizirani GLYMO služi također kao prevlaka za pamučna vlakna¹³⁰ da se spriječi stalno oslobođanje formaldehida iz sredstva protiv gužvanja kojim su impregnirana. Hibridne prevlake uz to poboljšavaju i mehanička svojstva tkanine. Pamučna vlakna

prevlače se i hidrofobnim prevlakama¹³¹ pripravljenima iz GLYMO-a, TEOS-a i heksadeciltrimetoksisilana.

Innocenzi i sur.^{132,133} radili su na pripravi organski modificiranih prevlaka i kserogela većinom za optičku primjenu. GLYMO je dodavan TEOS-u i alkoksidima drugih metala, uglavnom titana i cirkonija, da bi se poboljšala njihova mehanička svojstva. Alkoksidi su hidrolizirani stehiometrijskom količinom vode za potpunu hidrolizu, uz klorovodičnu kiselinu kao katalizator. Slična istraživanja provodila je i Zhangova skupina,¹³⁴ i utvrdila da neizreagirane skupine GLYMO-a povećavaju žilavost SiO₂ gela. Egzotičnija je primjena GLYMO-a u ukrasnim purpurnim prevlakama koje još sadržavaju TEOS i metakril-alkoksilan kao maticu za nanonakupine zlata koje djeluju kao bojilo.¹³⁵ Hibridi iz GLYMO-a i TEOS-a uz katalizirano otvaranje epoksidnog prstena rabljeni su kao matice za koloidne CdSe/ZnS poluvodičke kristale u pripravi luminiscentnih prevlaka.¹³⁶

Polimerni elektroliti materijali su velikog potencijala, a glavni im je nedostatak usko temperaturno područje u kojemu su primjenjivi, pa je potrebno postignuti bolju mehaničku postojanost na temperaturama iznad 100 °C. I tu se GLYMO pokazao kao prikladan polazni materijal, jer s jedne strane anorganska faza pridonosi toplinskoj i mehaničkoj postojanosti, a homopolimerizacijom epoksidnih skupina nastaju etilen-oksidni lanci. Oni odgovaraju polimeru polietilenoksidu (PEO), klasičnoj matici koju se dopira odgovarajućim solima da bi se dobili vodljivi polimeri. GLYMO-u se dodaje LiClO₄ koji istodobno služi kao katalizator homopolimerizacije epoksidnih skupina i prisrbljuje vodljive Li⁺ ione.¹³⁷ Vodljive čestice mogu biti i H⁺ ioni, pa se pripravljaju hibridni materijali dopirani fosfornom kiselinom, koja istodobno može služiti kao kiseli katalizator sol-gel reakcija. Ispitivani su većinski anorganski hibridi iz GLYMO-a i TMOS-a,¹³⁸ kod kojih Si-O-P veze postoje tek u tragovima, kao i hibridi iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a i poli(alilamina),¹³⁹ kod kojih se mehanička postojanost postiže uz anorgansko i epoksidno-aminskim umreživanjem.

Piroлизом hibrida pripravljenog iz GLYMO-a i novolačne epoksidne smole nastaje tzv. «crno staklo»,¹⁴⁰ u kojem je dio kisika iz SiO₂ zamijenjen ugljikom čime se, u usporedbi s običnim stakлом, poboljšavaju mehanička svojstva kao i toplinska i električna vodljivost. Dopiranjem litijem dobiva se dobro vodljivi materijal za elektrode. Prilikom priprave uočeno je da dolazi do gubitka GLYMO-a isparivanjem.

Velik dio istraživanja na GLYMO-u obavilo je nekoliko skupina u Njemačkoj, čiji je trud urođio patentiranjem više vrsta hibridnih prevlaka za posebne namjene. Tako su pripravljene prevlake za zaštitu od korozije na osnovi organski umreženih epoksisilana s dodatkom propiltrimetoksisilana,⁵⁹ koje pokazuju i otpornost na ogrebotine, te su dovoljno fleksibilne da se savijaju sa supstratom. Sol-gel reakcije katalizirane su F^- ionima, koji zbog sličnosti s OH^- ionima djeluju kao bazni katalizator. Prozirne tvrde prevlake za polikarbonate pripravljene su iz GLYMO-a i cirkonijskih, titanijskih ili aluminijskih alkoksida,⁴¹ koji istodobno služe kao katalizatori epoksidne homopolimerizacije, uz dodatak nanočestica ZrO_2 , TiO_2 i Al_2O_3 ili bemita radi poboljšanja tvrdoće. Prekrtim prevlakama dodavani su i epoksidni monomeri s inicijatorom da bi se povećao udio fleksibilne polimerne faze. Komercijalne prevlake za zaštitu mjeri i stakla⁴¹ od mehaničkih i kemijskih oštećenja sastoje se od GLYMO-a kao polazne tvari za polimernu fazu, aluminijskog alkoksida za postizanje tvrdoće te alkil-metoksisilana koji povećava fleksibilnost anorganske mreže i smanjuje krtost prevlake. Postojane zaštitne prevlake za broncu,⁴⁶ poglavito spomenike, koje se po potrebi mogu lako ukloniti bez oštećenja podloge, temelje se na GLYMO-u i difenilalkoksisilanu. Razvijene su i komercijalne hibridne prevlake za ukrašavanje i bojenje stakla raznovrsnim jarkim bojama^{64,141} na osnovi GLYMO-a, aminosilana koji reakcijom s GLYMO-m daje polimernu fazu, aluminijskog alkoksida i feniltrimetoksisilana. Te prevlake ujedno štite staklo od oštećenja u perilici i olakšavaju recikliranje, jer se za razliku od anorganskih organska bojila uništavaju prilikom pretaljivanja stakla. Barijerne hibridne prevlake na osnovi GLYMO-a, aminosilana te silicijskog i cirkonijskog ili aluminijskog alkoksida mogu poslužiti za prevlačenje ambalaže za namirnice,¹⁴² smanjujući potrebnu količinu slojeva u tim kompozitnim materijalima i tako olakšavajući njihovo recikliranje. GLYMO se rabi i kao sastojak u smjesama za enkapsulaciju elektronike i njezino pasiviranje, za zaštitne prevlake na tankoslojnim kondenzatorima ili u fotolitografskim sol-gel prevlakama za njihovo konačno umreženje nakon razvijanja otiska.⁴¹

GLYMO se također često rabi kao kompatibilizator između polimerne matice i anorganskih punila, bilo dodanih,¹⁴³ bilo stvaranih *in situ*.¹⁴⁴ Također svojom epoksidnom skupinom može vezati molekule koje sadržavaju zanimljive funkcionalne skupine, da bi ih se zatim moglo vezati uz SiO_2 nosač.¹⁴⁵

2.5. HIBRIDI NA OSNOVI EPOKSIDNE SMOLE

U literaturi se može naći nekoliko pristupa pripravi hibrida na osnovi epoksidne smole, a ovdje su podijeljeni po polaznoj tvari za anorgansku fazu.

2.5.1. Hibridi iz tetraetoksisilana i srodnih spojeva

Matějka i sur.^{2,71,146} istraživali su utjecaj načina priprave (uvjeti hidrolize i redoslijed reakcija) na morfologiju organsko-anorganskih hibrida u kojima se gumasta organska faza sastoji od DGEBA i stehiometrijske količine Jeffamina D2000, a anorganski prekursor prethodno je hidrolizirani TEOS. Morfologija je proučavana rendgenskom difrakcijom pri malim kutovima (SAXS), koja kao i druge metode temeljene na raspršivanju zračenja (neutronska difrakcija i dinamičko raspršivanje svjetlosti) daje fraktalne dimenzije struktura, a slučajni procesi polimerizacije ili nakupljanja većinom daju fraktalne objekte. Dugi polioksipropilenski lanac Jeffamina D2000 daje matici kompatibilnost sa SiO₂ fazom te nastaju prozirni gelovi, a Jeffamine djeluje i kao bazni katalizator sol-gel procesa. Stoga kod jednostupanjske sinteze izravnim miješanjem svih reaktanata anorganska faza nastaje brže od epoksidne, a na njezinu građu ne utječe prisutnost organske faze, pa nastaju velike i kompaktne SiO₂ čestice dimenzija 100-300 nm. Hibridi su priređivani i višestupanjskom sintezom pri kojoj prvo nastaje jedna faza da bi se u nju potom dodala druga, a više pozornosti posvećeno je prethodnoj hidrolizi TEOS-a uz naknadno dodavanje i polimerizaciju DGEBA. U slučaju kisele hidrolize TEOS-a dolazi do kondenziranja silanola i C-OH skupine nastale epoksidno-aminskom reakcijom, što je dokazano i modelnim sustavom. Dodavanjem DGEBA i D2000 ubrzava se polimerizacija anorganske faze, a taloženje SiO₂ sprečava se geliranjem anorganske faze, što djelomice gasi reakciju. Time prestaje daljnje razdvajanje faza, a nastale čestice su razvedenije i promjera 50-100 nm. Također je utvrđeno da prisutnost epoksidnih skupina ne utječe na kinetiku sol-gel procesa. Višestupanjska sinteza s prethodnim nastajanjem epoksidne mreže koja zatim bubri u hidroliziranom TEOS-u rezultira hibridima u kojima je rast anorganske faze ograničen postojećom polimernom maticom, pa nastale SiO₂ čestice ne prelaze 20 nm. Nađeno je da toplinskom obradom pri 90 °C dolazi do cijepljenja između faza, jer se anorganska faza više ne može ekstrahirati. Hibridi najboljih mehaničkih svojstava, s volumnim udjelom SiO₂ ispod 10 %, pripravljeni su višestupanjskim sintezama, no u slučaju hidrolize TEOS-a u otopini nastale su mreže manje guste i pokazuju slabija mehanička svojstva.

Dinamička mehanička analiza uzoraka očvršćivanih pri sobnoj temperaturi pokazuje pojavu novog staklišta pri višim temperaturama, koje se ne može pripisati čistoj anorganskoj fazi, pa se pretpostavlja da je riječ o organskim lancima imobiliziranim anorganskom fazom. Jače međudjelovanje faza rezultira većim udjelom imobiliziranih lanaca i višim modulom elastičnosti. Kako je to drugo staklište više od sobne temperature, međufaza pridonosi ojačanju gumaste maticе, a hibridni materijal se ponaša kao interpenetrirana organsko-anorganska mreža a ne kao nanokompozit s čestičnim punilom, što je dokazano modeliranjem dinamičko-mehaničkih svojstava i iz rezultata SAXS-a.

Bauer i sur.¹⁴⁷ pripravili su hibride iz TEOS-a uz dodatak vode i DGEBA umreživanog Jeffaminima D2000, D420 i D230, jednostupanjskom sintezom te višestupanjskom sintezom, bubrenjem već umrežene epoksidne smole TEOS-om i vodom. Smole pripravljene iz Jeffamina veće mase (D2000) imaju manju gustoću umreženja, pa sporije postižu ravnotežni stupanj bubreњa i u njih se ugrađuje najviše SiO₂. Kod jednostupanjske priprave udio ugrađenog SiO₂ znatno je manji od teorijski izračunatog iz količine dodanog TEOS-a, što autori pripisuju hlapljenju TEOS-a pri temperaturi priprave od 60 °C. Hibridi pripravljeni jednostupanjski ne pokazuju izraženu morfologiju, a ni rendgenska difrakcija pri malim kutovima (SAXS) ne ukazuje na razdvajanje faza. Višestupanjski hibridi imaju jasno vidljive vrlo sitne SiO₂ čestice promjera oko 10 nm raspršene u cijelom volumenu, što potvrđuje i SAXS. Hibridi pripravljeni na oba načina pokazuju znatno bolja toplinska svojstva od klasičnih hibrida smole punjene sa SiO₂. Ostatci nakon degradacije su SiO₂ kserogeli oblika i dimenzija koji odgovaraju izvornim ispitcima, što ukazuje na postojanje kontinuirane anorganske faze kroz cijeli volumen usprkos njezinom razmjerno niskom volumnom udjelu (4 %). Anorganska faza otežava degradaciju sprečavajući oslobađanje plinovitih produkata.

Ivanković i sur.^{148,149} istraživali su utjecaj SiO₂ faze nastale hidrolizom i kondenzacijom TEOS-a na kinetiku naknadnog očvršćivanja epoksidne smole na osnovi DGEBA s Jeffaminom D230 kao umreživalom. Hibridi su pripravljeni jednostupanjskim i višestupanjskim postupkom. Utvrđeno je da anorganska faza utječe na kinetiku polimerizacije epoksidne smole pomicući reakcije umreženja i raspada prema višim temperaturama. Nema dokaza o nastajanju veza između dviju

mreža, a anorganska faza ne utječe znatnije na staklište umrežene epoksidne smole. Hibridni materijali također jače bubre u metil-etyl-ketonu od čiste smole.

Qi i sur.¹⁵⁰ radili su tribološke prevlake za zaštitu od trošenja od DGEBA umreživanog diaminom i TEOS-a s dodatkom do 5 % GLYMO-a kao kompatibilizatora. TEOS je prethodno hidroliziran klorovodičnom kiselinom, a prevlake su pripravljene i nanošene u otopini tetrahidrofurana. Veličina nastalih SiO₂ čestica varira s dodatkom TEOS-a od 10 do 150 nm (30 % udjela TEOS-a). Tribološka svojstva poboljšavaju se porastom udjela SiO₂, dok udio GLYMO-a ne igra veću ulogu.

Chen i sur.¹⁵¹ pripravili su toplinski otporne hibride u organskoj otopini iz homopolimeriziranog DGEBA i prethodno kiselo (klorovodična kiselina) i lužnato (natrijska lužina) hidroliziranog TEOS-a, s dodatkom GMDES-a kao kompatibilizatora među fazama. Utvrđeno je da je kiselo hidrolizirani hibrid toplinski otporniji, što se tumači morfološkom razlikom nastalih anorganskih faza. Dodatak GMDES-a (optimalno 5 %) također poboljšava toplinska svojstva, kao i stupanj umreženja pri višim temperaturama. Povećani udio anorganske faze povećava staklište i toplinsku postojanost hibrida.

Lu i sur.¹⁵² pripravili su hibride iz DGEBA, modificiranog aminosilanom i umreženog diaminom, i polisilicijske kiseline, pripravljene iz natrijskog metasilikata. Ona služi kao meka ojačavajuća faza radi povećanja žilavosti bez nezgodnih popratnih pojava sniženja staklišta i modula elastičnosti kao u slučaju ojačavanja gumom. Optimalan udio SiO₂ je 3 %, za koji se postižu maksimalne vrijednosti modula i čvrstoće na istezanje i savijanje, kao i udarne čvrstoće te staklišta. Veći udio anorganske faze očekivano poboljšava toplinsku postojanost hibrida.

Fu i sur.¹⁵³ pripravili su kriogeničke hibride u otopini acetona iz diglicidil etera bisfenola F (s fluorom) umreženog aminom i TEOS-a hidroliziranog vodenom otopinom amonijaka radi povećanja žilavosti pri vrlo niskim temperaturama. Nastale SiO₂ čestice uske su razdiobe i veličine 100-200 nm ovisno o udjelu SiO₂ u matici. Anorganska faza slabo utječe na vrijednost modula elastičnosti pri sobnoj temperaturi, ali pri 77 K utjecaj je znatan zahvaljujući tlačnom naprezanju nastalom zbog različitih koeficijenata toplinskog rastezanja dviju faza. Hibridi s više SiO₂ pokazuju manji koeficijent toplinskog rastezanja i više staklište.

Jeng i sur.¹⁵⁴ su za enkapsulaciju elektronike razvili homogene hibride bez izražene građe iz novolačne smole i do 70 % TEOS-a. Hibridi pokazuju nejasne staklaste prijelaze, niže koeficijente toplinskog rastezanja i dobru toplinsku postojanost, ali nisu toliko efikasni kao oni koji sadržavaju fosfor.

Liu i sur.¹⁵⁵ pripravili su toplinski otporni hibrid na osnovi DGEBA očvršćivanog aminom, miješanog s kiselo hidroliziranim alkoksilsilanom koji sadržava fosforni atom u svojem supstituentu. Usprkos nepostojanju kovalentnih veza među fazama, nastali hibridi pokazuju porast staklišta, vjerojatno zbog krutosti supstituenta koji sadržava fosfor pa stoga ne djeluje kao plastifikator. Prisutnost silana snizuje temperaturu početka degradacije zbog toplinske osjetljivosti supstituenta s fosforom i nastavka kondenzacije alkoksilsilana, no naposljetu nastaje mnogo više čade, čak i u slučaju termooksidativne razgradnje. Hsie i sur.¹⁵⁶ pristupili su istom problemu pripravom epoksidnog monomera koji u sebi sadržava fosfor i pripravili hibride iz DGEBA, fosforne smole i TEOS-a, uz umreživanje aminom. I ti hibridi pokazuju sinergijsko djelovanje fosfora i silicija u poboljšanju toplinske postojanosti smole.

2.5.2. Hibridi iz aminosilana

Serier i sur.^{91,157} proučavali su kinetiku reakcije DGEBA sa stohiometrijskom količinom γ -aminopropiltretoksisilana koji je ujedno i polazna tvar za anorgansku fazu. Reaktivnost epoksidnih i aminskih skupina uspoređena je s reaktivnošću u modelnim sustavima i postavljen je kinetički model. Utvrđeno je da je pri 40 °C konverzija epoksidnih skupina završena prije početka hidrolize alkoksida, te je stoga pri modeliranju kinetike zanemarena sol-gel polimerizacija. Nađeno je da anorganska faza ne utječe na toplinu reakcije a ni na reaktivnost epoksidnih skupina. Reakcije hidrolize i kondenzacije proučavane su na modelnom tercijarnom aminu dobivenom adicijom aminosilana na fenilglicidil eter. Dodatkom vode nastaju stabilni nereaktivni ciklički tetramer, dok se u nedostatku vode alkoksidske skupine kondenziraju s C-OH skupinama nastalim otvaranjem epoksidnog prstena tvoreći složene strukture koje najposlije i geliraju. Kod visokih konverzija dolazi do pregrađivanja i ponovno nastaje ciklički tetramer, ali manje molekulne mase, tj. kraćih organskih supstituenata.

Kordas i sur.¹⁵⁸ ispitivali su djelovanje hibridnih prevlaka na osnovi epoksidne smole s aminskim umreživalom i hidroliziranim silanom (kemijski sastav nije naveden) na ojačavanje staklenih supstrata. Pritom su proučavali utjecaj razrjeđenja,

debljine prevlake, vremena i temperature očvršćivanja na čvrstoću stakla te određivali stupanj umreženja prevlake spektroskopijom u infracrvenom području. Nađeni su optimalni uvjeti očvršćivanja prevlaka i utvrđeno je da debljina prevlake ne utječe na konačnu čvrstoću supstrata. Iz toga se zaključuje da je na djelu mehanizam zacjeljivanja pukotina a ne stvaranja tlačnog sloja na površini. Hand i sur.¹⁵⁹ pripravili su sličan sustav iz DGEBA te aminskog umreživala i aminosilana u različitim omjerima, ali uvijek u stehiometrijskoj količini prema epoksidnim skupinama. Silan je hidroliziran polovicom stehiometrijske količine vode. Maksimalno ojačanje stakla dobiveno je za hibrid s 7,2 % silana (1/4 ukupnog amina), a za više udjele dolazi do naglog opadanja čvrstoće stakla. Modul čvrstoće i staklište hibrida uvek su niži nego kod nemodificirane smole i također naglo padaju za viši udio anorganske faze. Čvrstoća prevučenog stakla raste starenjem prevlake pri 90 °C dodatnim kondenziranjem silana unutar maticе i s podlogom. Usprkos tomu, bolja čvrstoća stakla i dalje se postiže klasičnim pristupom sekvensijalnog nanošenja aminosilana pa tek onda nemodificirane smole na staklo.

Yang i sur.¹⁶⁰ pripravili su Zubni cement boljih svojstava od komercijalnog reagirajući DGEBA s γ -aminopropiltetoksilatom i zatim hidrolizirajući tako dobiveni spoj s TEOS-om da bi se dobio hibridni materijal s udjelom anorganske faze od 50 %.

2.5.3. Hibridi iz GLYMO-a i srodnih spojeva

Ochi i sur.^{161,162} istraživali su građu i svojstva hibridnih materijala pripravljenih iz DGEBA i GLYMO-a ili TMOS-a s alifatskim aminom kao umreživalom i uz dodatak male količine vode za hidrolizu alkoksida. Hibridi su homogeni i pokazuju znatno povišenje modula elastičnosti u viskoelastičnom području i porast staklišta, sve do potpunog nestanka jasnog staklastog prijelaza u sustavima s udjelom SiO₂ većim od 10 %. Autori to pripisuju ograničenju slobodnog gibanja polimernog lanca hibridizacijom sa silicij-oksidnom mrežom, te kovalentnim vezama među fazama. Kovalentne veze su ili postojeće Si-C veze ako je GLYMO polazna tvar, ili Si-O-C veze nastale kondenzacijom silanolnih grupa hidroliziranog TMOS-a s hidroksilnima koje su produkt otvaranja epoksidnog prstena aminom. Ako je homopolimerizacija DGEBA katalizirana tercijarnim aminom pri čemu ne nastaju hidroksilne skupine, mehanička svojstva hibrida pripravljenih iz TMOS-a znatno su slabija i vrlo se malo razlikuju od nemodificirane smole. Suprotno očekivanjima čak ni dodatak GLYMO-a

ne pridonosi znatnije njihovom poboljšanju. Uzorci pripravljeni s GLYMO-m bolje prianjaju uz silikonsku gumu zahvaljujući afinitetu i koncentriranju GLYMO-a uza supstrat. Također su pripravljeni hibridi iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a i DGEBA uz aminsko umreživalo.¹⁶³ Utvrđeno je da hidrolizirani GLYMO ima linearnu građu i stvara homogenu fazu s DGEBA, uz izdvajanje čestica dimenzija ispod 5 nm kod hibrida s 50 % GLYMO-a. Porastom udjela anorganske faze hibridi pokazuju više staklište, viši modul elastičnosti u viskoelastičnom području, kao i manji koeficijent toplinske rastezljivosti nakon staklišta. To se pripisuje jakom ograničenju gibanja polimernih lanaca anorganskom fazom, koja pokazuje jako međudjelovanje s maticom. No stupanj toplinskog rastezanja pri sobnoj temperaturi nešto je viši kod hibrida, što se pripisuje većem slobodnom volumenu zbog mjestimične nekompatibilnosti faza. Poboljšana je i toplinska postojanost.

McKnight i sur.¹⁶⁴ pripremili su epoksidno-silosidnu interpenetriranu mrežu miješajući već kondenzirani praškasti GLYMO sa smjesom DGEBA i aminskog umreživala radi modeliranja ponašanja međufaze smole i staklenih vlakana u kompozitima za lagane balističke oklope. Modul elastičnosti i staklište takve interpenetrirane mreže niži su od onog nemodificirane smole.

2.5.4. Hibridi iz DGEBA-premoštenih polisilseskvioksana

Mascia i sur.¹⁶⁵ priređivali su hibridne materijale iz oligomera DGEBA funkcionaliziranog aminosilanima. Kao umreživala za epoksid rabljeni su anhidrid ili amin, a alkoksidsne skupine hidrolizirane su u otopini tetrahidrofurana klorovodičnom kiselinom i stehiometrijskom količinom vode. Površinska energija konačnog materijala smanjena je dodavanjem perfluoreterskog oligomera funkcionaliziranog cijepljenjem s GLYMO-m. Homogeniji hibridi dobiveni su iz oligomera veće molekulne mase, vjerojatno zbog veće mogućnosti nastajanja vodikovih veza između faza. Nađeno je da produkti sol-gel procesa djeluju kao plastifikatori, pa se staklište hibrida snizuje s porastom udjela anorganske faze. Perfluoreterski aditiv znatno djeluje na površinsku energiju i u malim koncentracijama (1 %), jer migrira na površinu materijala prije geliranja. Priredeni su i hibridi iz DGEBA funkcionaliziranog organski modificiranim alkoksilsanima i TEOS-a, s dodatkom GLYMO-a kao kompatibilizatora, i proučavana su njihova barijerna svojstva bubrenjem u tetrahidofuranu i metanolu.¹⁶⁶ Hibridi pokazuju bolju toplinsku postojanost, više staklište, sporije bubre i postižu manju ravnotežnu adsorpciju razmjerno udjelu anorganske

faze. Ispitivan je utjecaj vrste alkoksilana kojim je modificiran DGEBA na svojstva hibrida i određeno je da su aminosilani najprikladniji za dobivanje homogenih hibrida.¹⁶⁷

Landry i sur.¹⁶⁸ određivali su morfologiju hibrida pripravljenih iz polimera DGEBA molekulne mase 47 000 g mol⁻¹ na čijim krajevima su cijepljeni aminosilani, koji su kondenzirani s TEOS-om u blago baznim uvjetima. Morfologija tih hibrida određena je SAXS-om i usporedbom rezultata s teorijskim modelima za pojedine morfologije. Utvrđeno je da anorganska faza stvara čestice dimenzija ispod 25 nm, a na većim razdaljinama organska i anorganska faza ponašaju se kao interpenetrirana mreža.

2.5.5. Hibridi iz poliedarskih oligomernih silseskvioksana

Matějkina skupina pripravila je i DGEBA-D2000 maticu punjenu POSS-ima različitog stupnja supstituiranosti epoksidnim skupinama.^{169,170} Ovisno o količini reaktivnih epoksidnih skupina na POSS oktamerima, pripravljeni su hibridi u kojima su POSS-i privjesci na polimernoj fazi (1 reaktivna skupina), dodatni centri umreženja (2 i više reaktivnih skupina) ili puko punilo unutar matice (bez reaktivnih skupina). Kristalnost POSS-a s 1 reaktivnom skupinom sačuvana je u hibridima gdje im je udio iznad 25 %, ali se mijenja vrsta kristalne rešetke, jer ih molekule DGEBA razdvajaju na veće udaljenosti. Kristalične nakupine u obliku lamela i čestica djeluju kao ojačanje polimerne faze, pod uvjetom da se nije smanjila opća umreženost matice. Najbolja mehanička i toplinska svojstva stoga pokazuju hibridi iz POSS-a supstituiranog reaktivnom DGEBA-skupinom na kraju fleksibilnog lanca, ali kristaličnost i ojačavajuće djelovanje nestaju pri višim temperaturama (iznad 175 °C). Stvaranje kristalnih nakupina oko 3 nm u promjeru (~7 POSS-a po nakupini), koje nastaju već u neumreženoj smjesi i na koje umreživanje nimalo ne utječe, upućuje na slabu kompatibilnost s maticom. Nastajanje nakupina smanjuje se porastom funkcionalnosti POSS-a zbog steričkih smetnji molekula D2000 koje se vežu na POSS-e, ali pri tom nastaje uređenost dugog doseg. Višefunkcionalni POSS-i uklopljeni u mrežu također povećavaju modul u viskoelastičnom području, većinom povećanjem stupnja umreženja za 4 i 8 funkcionalne POSS-e, ali dolazi do sniženja staklišta zbog fleksibilnih veza epoksidnih skupina sa SiO_{3/2} kavezom POSS-a i prisutnosti nereaktivnih supstituenata. Dodatak POSS-a uglavnom poboljšava toplinsku postojanost na zraku, ali početna degradacija zna biti izraženija zbog sniženog

staklišta i time veće mobilnosti lanaca. Tako, uza stupanj supstituiranosti reaktivnim skupinama, fleksibilnost lanaca koji vežu tu skupinu na POSS te nereaktivni supstituenti imaju znatan utjecaj na mehanička i toplinska svojstva hibrida.

Mauri i sur.^{45,171} pripravili su hibride iz GLYMO silseskvioksana, većinom oktamera i njihovih kondenzata pripravljenih u DGEBA kao reaktivnom otapalu, očvršćivanjem s kiselinskim anhidridom, primarnim aminom i tercijarnim aminom kao katalizatorom homopolimerizacije. Anorganska faza ne utječe na konverziju epoksidnih skupina niti na temperaturu degradacije materijala, ali se staklište znatno snizuje, što se pripisuje plastifikatorskom djelovanju manjih silseskvioksanskih struktura. Staklište raste dodavanjem TEOS-a GLYMO-u, no fleksibilnije manje silseskvioksanske strukture omogućuju bolje slaganje i daju gušće materijale. Anorganska faza ne utječe znatnije na modul elastičnosti materijala u staklastom području kad je očvršćivalo anhidrid, ali u druga dva slučaja modul se snizuje s porastom udjela anorganske faze. S druge strane, modul u viskoelastičnom području raste u sva tri slučaja zbog jače umreženosti. Anorganska faza donekle snizuje mikrotvrdotoču, ali znatno povećava otpornost na trošenje zbog povećanja energije potrebne za veće deformacije. Pripravljene su i prevlake za poboljšanje otpornosti stakla na trošenje¹⁷² iz kopolimera GLYMO-a, fenil-glicidil etera i kiselinskog anhidrida, koji je zatim hidroliziran u tetrahidrofurantu i DGEBA na već spomenuti način. Hibridi su pripravljeni umreživanjem stehiometrijskom količinom anhidrida, s jednakim utjecajem anorganske faze na svojstva kao kod gore navedenih hibrida.

Lee i sur.¹⁷³ pripravili su hibrid od POSS-a s jednom reaktivnom epoksidnom skupinom u matici DGEBA i stehiometrijske količine Jeffamina D230. Hibridi su pokazivali više, ali razvučenije staklište od nemodificirane smole, te vrlo malu promjenu u modulu elastičnosti bez obzira na udio POSS-a.

He i sur.¹⁷⁴ ispitivali su kako dodatak POSS-a s 8 epoksidnih supstituenata djeluje na svojstva komercijalne mješavine epoksidnih smola s dvije i četiri epoksidne skupine, očvršćivane diaminom. Dodatak POSS-a smanjuje viskoznost smjese i povećava toplinsku postojanost hibrida. Dolazi i do porasta modula elastičnosti, pogotovo u viskoelastičnom području gdje modul raste razmjerno udjelu anorganske faze. U hibridu pripravljenom iz samog POSS-a umreženog diaminom umreženje je nepotpuno, vjerojatno zbog krutosti sustava i nemogućnosti sekundarnog amina da reagira s epoksidnom skupinom.

Zheng i sur.¹⁷⁵ pripravili su hibride iz DGEBA i diamina punjenih s do 20 % nereaktivnih POSS-a. Građa hibrida uvelike ovisi o supstituentima na POSS-u, jer je u slučaju nekompatibilnog nitrofenilnog supstituenta došlo do razdvajanja faza koje nije zamijećeno u slučaju aminofenilnog supstituenta. Prisutnost POSS-a vodi do sniženja staklišta, koje je praktički neovisno o udjelu POSS-a u hibridu, i povišenja modula, pogotovo u staklastom, a za aminski supstituirane POSS-e i u viskoelastičnom stanju, te rezultira boljom toplinskom postojanošću hibrida. Sve te pojave izraženije su za aminski supstituirane POSS-e. Utjecaj POSS-a na staklište kombinacija je dvaju suprotstavljenih trendova: povišenja zbog ograničenja slobodnog gibanja polimernih lanaca i sniženja uslijed povećanog slobodnog volumena ugradnjom krupnih POSS-skupina.

Barral i sur.¹⁷⁶ pripravili su toplinski otpornu smolu iz DGEBA umreženog aminom, uz dodatak izobutilnog POSS-a s jednom reaktivnom GLYMO-skupinom.

2.5.6. O hibridima na osnovi epoksidne smole – sažetak

Morfologija anorganske faze ovisi o uvjetima hidrolize polaznih alkoksida i prisutnosti dobro umrežene polimerne faze, a većinom nastaje interpenetrirana mreža s polimerom. Kisela je hidroliza češća i povoljnija, većinom zbog nastajanja vodikovih ili Si-O-C veza među fazama. Neumrežena organska faza ne utječe na sol-gel reakcije anorganske faze, a nehidrolizirani alkoksidi na reakcije epoksidnih skupina. Postojanje kovalentnih Si-C ili Si-O-C veza među fazama poboljšava mehanička svojstva hibrida, jer anorganska faza tada imobilizira slobodno kretanje polimernih lanaca. Svi hibridi pokazuju povećanu toplinsku postojanost u usporedbi s odgovarajućom epoksidnom smolom, a kad postoje veze među fazama i manji koeficijent toplinskog rastezanja. Porast udjela anorganske faze iznad optimalnog ne utječe ili čak pogoršava mehanička svojstva hibrida. U hibridima bez veza među fazama dolazi do povećanja slobodnog volumena, stupnja bubrenja i toplinskog rastezanja te sniženja staklišta. To je posljedica smanjenja umreženja polimerne faze zbog steričkih smetnji anorganske faze te zbog plastifikatorskog djelovanja anorganske faze i produkata sol-gel reakcija.

2.6. METODE KARAKTERIZACIJE MATERIJALA

2.6.1. Metode toplinske analize

Metode određivanja fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivane tvari u ovisnosti o temperaturi nazivaju se metodama toplinske analize. Pritom se mjerena mogu provoditi izotermno, praćenjem ponašanja ispitivane tvari ovisno o vremenu izlaganja stalnoj temperaturi, ili dinamički, zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka u pravilu stalnom brzinom do konačne temperature. Neke su od najčešćih metoda toplinske analize termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC, iz engl. *differential scanning calorimetry*) te dinamička mehanička analiza (DMA).¹⁷⁷

2.6.1.1. Termogravimetrijska analiza

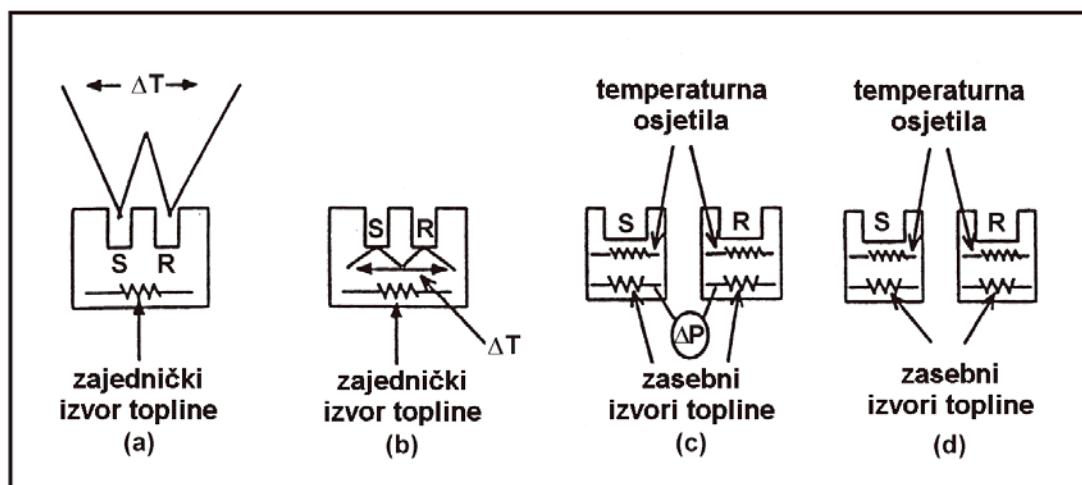
Termogravimetrijom se prati promjena mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, a uređaj kojim se ta promjena prati naziva se termovagom. Tom metodom mogu se dobiti informacije o toplinskoj razgradnji istraživanog sustava (temperaturi početka toplinske razgradnje i gubitku mase tijekom razgradnje) u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi,¹⁷⁷ te o oksidaciji metala, udjelu vlage u uzorku i sl. Također se iz nesagorjelog ostatka može odrediti udio anorganskog punila u kompozitnim materijalima.¹⁶²

2.6.1.2. Diferencijalna toplinska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija¹⁷⁸

Diferencijalna toplinska analiza mjeri razliku temperature između ispitivanog uzorka i inertnog referencijskog uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Iz DTA signala, dT/dt , mogu se odrediti fizikalne i kemijske transformacije u ispitivanom uzorku. Česti su instrumenti za simultanu DTA-TGA analizu.¹⁷⁷

Diferencijalnu toplinsku analizu razvio je 1899. Roberts-Austen spajajući dva termopara u paralelu i zatim na galvanometar. Jedan termopar bio je stavljen u referencijski uzorak (Cu-Al slitina ili alumosilikatna glina), a drugi u čelični uzorak istog oblika i dimenzija kao referencijski. Svrha pokusa bila je odrediti fazni dijagram čelika koji se rabio za željezničke pruge. Današnji DTA instrumenti malo se razlikuju od Roberts-Austenove zamisli, a glavna su poboljšanja u primjeni elektronike i računala za kontrolu temperature i obradu podataka. Oko 50 godina nakon otkrića DTA tehnika je napokon primijenjena i za kvantitativnu analizu materijala Boersminom modifikacijom Roberts-Austenova postava. Boersma je predložio da

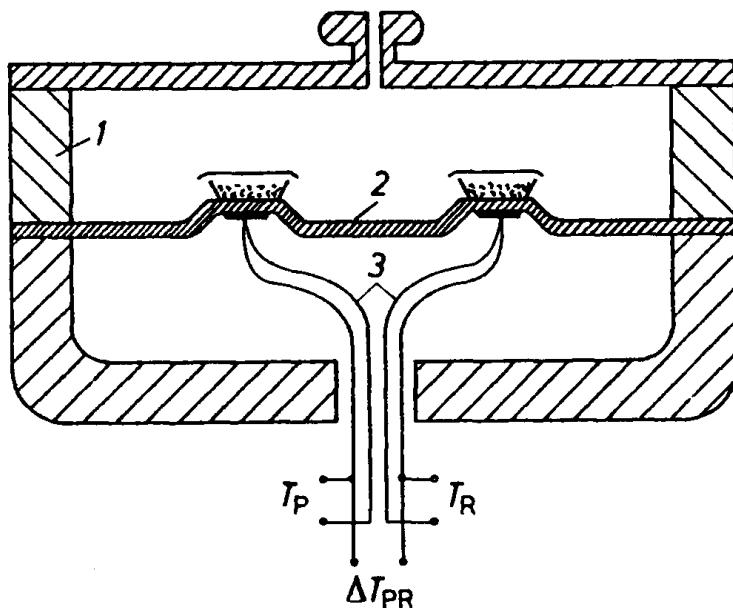
termoparovi, mjesto da se stavljuju u uzorke, budu postavljeni na lončiće u koje će se stavljati uzorci. Tako više nije potrebno razrjeđivati ispitivani uzorak referencijskim, i smanjio se utjecaj veličine uzorka. Velika većina današnjih DTA instrumenata zasniva se na Boersminu postavu tako da su im samo lončići u dodiru s termoparom. Boersmin postav neki drže poveznicom između DTA i DSC metoda, a ponekad čak i DSC instrumentom. Stoga su česte nejasnoće oko razlike tih dviju metoda, pogotovo što se DSC ponekad jednostavno definira kao kvantitativna DTA pomoću koje je moguće odrediti toplinu reakcije. No ključna je razlika između DSC i DTA metoda to što u DSC metodi ispitivani i referencijski uzorak imaju svaki svoj grijач i temperaturno osjetilo, dok u DTA metodi oba imaju zajednički grijач. David je 1964. razvio DTA kalorimetar koji se ponekad naziva i DSC-om. Riječ je o DTA instrumentu, jer se izravno mjeri razlika temperature, i određuje se samo jedan kalibracijski koeficijent za cijelo mjerno područje. No, za razliku od klasičnog DTA, mjerena se provode u kvazi-ravnotežnim uvjetima, tj. s manje od 10 mg uzorka i sporom promjenom temperature. Tako se dobivaju kvantitativni podatci, no to po definiciji ostaje DTA instrument. Slika 2.8 ilustrira razliku između DTA i DSC instrumenata.



Slika 2.8. Shema instrumenata kojima se određuju toplinski efekti u uzorku:
 (a) klasični DTA, (b) Boersmin DTA, (c) DSC na principu kompenzacije snage i
 (d) DSC na principu toplinskog toka; S = ispitni uzorak, R = referencijski uzorak¹⁷⁸

Diferencijalna pretražna kalorimetrija jedna je od glavnih metoda za toplinsko ispitivanje polimernih materijala. Pritom se izravno mjeri diferencijalna toplina, dH/dt , potrebna da se razlika temperatura između ispitivanog i referencijskog uzorka svede na nulu. Dvije vrste DSC instrumenata razlikuju se po načinu rada: na principu

toplinskog toka (engl. *heat flux DSC*) i na principu kompenzacije snage (engl. *power compensation DSC*). Kod prvih se pomoću toplinskog otpornika mjeri toplinski tok između uzoraka koji se javlja zbog temperaturne razlike među njima uzrokovane reakcijom, dok se kod drugih izravno mjeri razlika snaga grijачa koji održavaju uzorke na jednakim temperaturama.^{92,177,178} Na slici 2.9 shematski je prikazana mjerna čelija DSC instrumenta na principu toplinskog toka, koji je upotrebljavan pri izradi ovog rada. Za razliku od konvencionalnog DTA instrumenta, termoparovi u DSC instrumentima nisu u izravnom dodiru s uzorcima, a mase su uzoraka obično ispod 10 mg.



Slika 2.9. Shematski prikaz čelije DSC instrumenta na principu toplinskog toka: 1 – peć, 2 – postolje za posudice s ispitivanim i referencijskim uzorkom, 3 – termoparovi; T_P – temperatura ispitivanog uzorka, T_R – temperatura referencijskog uzorka, ΔT_{PR} – razlika temperature ispitnog i referencijskog uzorka¹⁷⁷

Obje vrste DSC instrumenata zasnovane su na metodi koju je razvio Sykes sredinom 1930-ih. Sykesova aparatura bila je zamišljena tako da temperatura metalnog bloka u kojem se nalazio uzorak bude nešto niža od temperature samoga uzorka, i uzorku se dovodi energija da bi se održavao na istoj temperaturi kao i blok. Glavni je nedostatak te aparature potreba za korekcijskim faktorom koji bi uzimao u obzir prijenos topline između bloka i okoline. U DSC instrumentima taj nedostatak uklonjen je mjerenjem razlike između dvaju uzoraka. Prvi komercijalni DSC instrument složili su 1964. Watson i suradnici u Perkin-Elmeru (model DSC-1, na principu kompenzacije snage), i upravo su oni tu vrstu instrumenta nazvali diferenci-

jalnim pretražnim kalorimetrom. DSC na principu toplinskog toka zasniva se uglavnom na Tian-Calvetovu kalorimetru. Calvet je 1962. modificirao Tianov izvorni kalorimetar, koji se sastojao od jedne mjerne posude, u dvostruki, tj. diferencijalni kalorimetar.

Obje vrste DSC instrumenata imaju svojih prednosti i mana, ali naponslijetku daju istu informaciju. Prednosti su instrumenata na principu toplinskog toka mogućnost rada s većim uzorcima, visoka osjetljivost i mogućnost rada na temperaturama iznad 800 °C, no oni, s druge strane, nisu upotrebljivi pri velikim brzinama zagrijavanja. Glavne su prednosti instrumenata na principu kompenzacije snage što ne zahtijevaju kalibraciju, jer se toplina može odrediti izravno iz električne energije dovedene mjernom ili referencijskom uzorku, te što mogu raditi s velikim brzinama zagrijavanja. Mane su im nužnost vrlo osjetljive elektronike (koja sprečava primjenu pri temperaturama iznad 800 °C) i iznimna osjetljivost na promjene u okolišu.

Kalibracija DSC, pa i DTA, instrumenata ključna je ponajprije radi određivanja temperature, a zatim i topline reakcije, pogotovo stoga što intenzitet signala ovisi i o brzini zagrijavanja. Iz toga slijedi da je točnost mjerjenja u pravilu slabija od ponovljivosti. Postoje različite metode kalibracije DSC instrumenata, a najpopularnije su one pomoću Jouleova efekta i toplina taljenja. Jouleov efekt oslobađanja topline razmjerne struji kroz otpornik omogućuje jednostavan način kalibracije pomoću električnih grijajućih postavljenih u lončice za mjerni i referencijski uzorak koji šalju signal određenog intenziteta i trajanja. Usprkos mogućem gubitku topline u žicama grijajuća, točnost je te kalibracije bolja od 0,2 %. Taljenje vrlo čistih tvari pak omogućuje usporednu kalibraciju temperature i toplinskog toka, jer se rabe tvari koje se tale pri dobro definiranim temperaturama i imaju poznatu toplinu taljenja. Preporučljivo je kalibrirati s nekoliko tvari i uz nekoliko različitih brzina zagrijavanja, jer osjetljivost instrumenta osim o temperaturi ovisi i o brzini zagrijavanja. Kako toplinska vodljivost može utjecati na odziv instrumenta, poželjno je da masa tvari koja se rabi za kalibraciju bude što bliža masi uzorka. Glavni je nedostatak toga postupka potreba korištenja više standardnih tvari kod kalibracije širih temperturnih područja. Još je jedan način kalibracije uporaba radioaktivnih tvari (najčešće plutonija) koje radioaktivnim raspadom oslobađaju stalnu toplinu neovisno o temperaturi.

DSC se u istraživanju polimera primjenjuje za proučavanje kinetike polimerizacije te za praćenje toplinske, oksidacijske i radijacijske degradacije i fizikalno-kemijskih promjena u polimernim sustavima. Staklasti prijelaz (promjena toplinskog kapaciteta) amorfnih polimera registrira se kao skok na termogramu, a kao temperatura staklastog prijelaza uzima se obično točka infleksije krivulje. DSC ispitivanja kompozitnih materijala pomažu u interpretaciji međudjelovanja polimera i punila.¹⁷⁷

2.6.1.3. Dinamička mehanička analiza¹⁷⁹

Dinamičkom mehaničkom analizom prati se odziv materijala na cikličku deformaciju, pri čemu se deformacija i naprezanje mijenjaju sinusoidalno s vremenom. Brzina deformacije definira se frekvencijom, f , ili kutnom frekvencijom, $\omega = 2\pi f$, a deformacija, ε , izražava se jednadžbom koja odgovara onoj za jednostavno harmonijsko gibanje:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2.14)$$

gdje je ε_0 maksimalna vrijednost deformacije, tj. amplituda deformacije. Kod idealno elastičnog materijala naprezanje, σ , izravno je ovisno o deformaciji, pa će se također mijenjati po sinusoidalnoj funkciji:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.15)$$

odnosno:

$$\sigma = E\varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2.16)$$

gdje je E Youngov modul elastičnosti. Iz jednadžbi (2.15) i (2.16) vidljivo je da su kod idealno elastičnog tijela naprezanje i deformacija u fazi. Mehanička energija dovedena idealno elastičnom tijelu naprezzanjem akumulirat će se u materijalu, a pritom nastaje povratna deformacija.

Kod idealno viskoznih tijela koja slijede Newtonov zakon naprezanje će u slučaju cikličkog deformiranja biti razmjerno viskoznosti, η , te brzini deformiranja, $d\varepsilon/dt$:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.17)$$

Kod idealno viskoznih materijala mehanička energija dovedena naprezzanjem u potpunosti se troši na svladavanje trenja pri tečenju, pa je nastala deformacija nepovratna. Kad se viskozni materijal izloži cikličkom naprezanju, deformacija i

naprezanje nisu u fazi, jer se naprezanje troši na svladavanje trenja i «kasni» za deformacijom. Za idealno viskozne materijale deformacija se mijenja po:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (2.18)$$

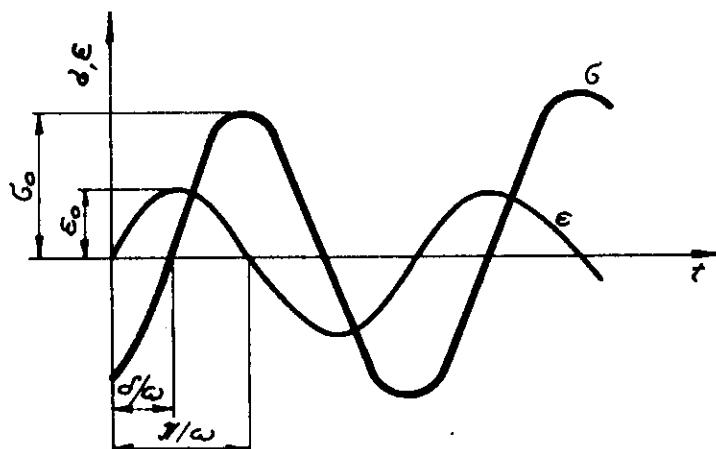
pa je otuda naprezanje:

$$\sigma = \eta \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (2.19)$$

Realne polimerne materijale može se opisati kombinacijom svojstava idealno viskoznih i idealno elastičnih materijala, te se stoga i nazivaju viskoelastičnim materijalima. Za linearne viskoelastične materijale naprezanje se mijenja po sinusoidalnoj funkciji uz fazni pomak, odnosno kut kašnjenja $0^\circ < \delta < 90^\circ$ ovisno o udjelima elastične i viskozne komponente.

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.20)$$

gdje je δ kut kašnjenja naprezanja za deformacijom. Ta ovisnost prikazana je i na slici 2.10.



Slika 2.10. Ciklička promjena naprezanja i deformacije tijekom DMA mjerena na realnom materijalu

Jednadžba (2.20) može se napisati i ovako:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \quad (2.21)$$

Iz gornje jednadžbe vidljivo je da se naprezanje sastoji od elastične komponente (naprezanje i deformacija su u fazi, $\sigma_0 \cos \delta$) i viskozne komponente (deformacija kasni za naprezanjem za 90° , $\sigma_0 \sin \delta$).

Ako se jednadžba (2.21) podijeli s deformacijom, mogu se razdvojiti dvije komponente modula elastičnosti: realna komponenta (modul pohrane), E' , koja je u fazi s naprezanjem i vezana uz elastična svojstva viskoelastičnog materijala, i imaginarna komponenta (modul gubitka), E'' , koja je od naprezanja pomaknuta u fazi

za 90° i razmjerana je izgubljenoj mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji pretvara u toplinu zbog unutrašnjeg trenja u materijalu:

$$\sigma = \varepsilon_0(E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t) \quad (2.22)$$

gdje je:

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta \quad (2.23)$$

i

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta \quad (2.24)$$

DMA tako razdvaja viskoelastični odziv materijala na dvije komponente modula, čime se opisuju dva neovisna procesa unutar materijala: elastičnost (pohranjena energija) i viskoznost (energija izgubljena na unutrašnja trenja). To i jest osnovna značajka dinamičke mehaničke analize, po kojoj se ona razlikuje od ostalih mjernih tehnika za ispitivanje mehaničkih svojstava materijala.

Kut faznog pomaka, $\tan \delta$, dan je omjerom modula gubitka i modula pohrane:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.25)$$

Kut faznog pomaka naziva se još i tangensom gubitka ili unutrašnjim trenjem (engl. *damping*) i omjer je energije izgubljene zbog trenja i maksimalne potencijalne energije očuvane u ispitivanom materijalu. Kod idealno elastičnih materijala (primjerice metala) taj kut je jednak 0, dok kod polimera, naročito u području prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje, može dostignuti i 30° . Razlika u kutu faznog pomaka rabi se za eksperimentalno određivanje temperature staklišta te nekih drugih relaksacijskih prijelaza kod polimera.

Modul pohrane i kut faznog pomaka vrlo su osjetljivi na gibanja molekula i njihovih segmenata. Ovisnost kuta pomaka o temperaturi još se naziva krivuljom prigušenja i relaksacijski je spektar materijala. Kod polimernih materijala javlja se nekoliko maksimuma različitog intenziteta, vezanih uz relaksacijske procese pojedinih kinetičkih jedinica u polimernom materijalu. Naime, različitim vrstama kinetičkih jedinica potrebno je različito vrijeme da bi se reorganizirale zbog termičkih kretanja, odnosno reorganiziranje se odvija različitim frekvencijama. Pokretljivost kinetičkih jedinica ovisi o njihovoj veličini. Prema tome dijele se u četiri grupe: alkilne skupine (najkraće kinetičke jedinice), kinetičke jedinice s 4-6 ugljikovih

atoma, kinetičke jedinice s više od 6 ugljikovih atoma te cijele molekule, odnosno cijeli polimerni sustav.

Frekvencija je kinetičke jedinice to manja što je kinetička jedinica veća. Kada na materijal djeluje cikličko naprezanje koje također ima određenu frekvenciju, kod poklapanja frekvencija naprezanja i frekvencija kinetičkih jedinica dolazi do ubrzanog gibanja kinetičke jedinice i nastanka maksimuma na relaksacijskom spektru, koji je to veći što je kinetička jedinica veća. Relaksacijski proces u blizini staklišta vezan je uz pokretanje cijelog sustava i rezultira najvećim, tzv. α maksimumom. Sekundarni relaksacijski prijelazi redom se označuju s β , γ , itd. kako se ide k nižim temperaturama, a vezani su uz gibanje manjih kinetičkih jedinica te su manje intenzivni od α maksimuma. β prijelaz obično se pripisuje kretanjima grupa polimernog lanca (osciliranje u ravnini ili uvijanje), a kod amorfnih je polimera širok i može se pojaviti kao rame α maksimumu.

Ako veličine E' , E'' i $\tan\delta$ ne ovise o apsolutnom iznosu amplitude deformiranja, ε_0 , govorimo o linearном viskoelastičnom ponašanju. Da bi mjereni materijali pokazali linearno viskoelastično ponašanje, kod dinamičko mehaničkih mjerjenja najčešće se radi s malim amplitudama. Prilikom izlaganja materijala oscilacijama visokih frekvencija i amplituda također može doći do njegovog zagrijavanja zbog vibracija molekula, pa se i stoga prilikom DMA mjerjenja rabe niske frekvencije i amplitude deformacija. Pri velikim amplitudama dolazi i do trajne deformacije materijala, stvaranjem mikroskopskih pukotina ili popuštanjem uslijed zamora materijala.¹⁷⁸

DMA instrumentima može se mjeriti modul elastičnosti na vlak, tlak, smicanje i savijanje. Krti materijali koji lako pucaju prilikom ispitivanja na vlak (npr. duromeri) mjere se deformacijom savijanjem. Pritom je dio materijala podvrgnut tlačnom, a dio vlačnom naprezanju.¹⁸⁰ Instrument iz mehaničkog odziva ispitivanog materijala određuje smični modul G , iz kojeg se onda uz prepostavljenu vrijednost Poissonova broja, ν , izračunava modul elastičnosti prema:

$$E = 2(1 + \nu)G \quad (2.26)$$

Sila kojom se ispitak steže u mjernim čeljustima utječe na izmjerene vrijednosti modula. Stoga je vrlo teško dobiti apsolutne vrijednosti modula elastičnosti iz DMA mjerjenja, no uz pažljivi rad rezultati na istom instrumentu bit će usporedivi. S druge strane, temperature prijelaza mogu se rutinski odrediti s

velikom točnosti, no mora se navesti odabrana metoda (maksimum modula gubitka ili kuta faznog pomaka), jer utječe na dobivenu vrijednost. Kako izbor metode ne utječe na trend promjene vrijednosti temperature prijelaza, svejedno je kojom će se služiti tijekom istraživanja.¹⁷⁸ Oblik i veličina ispitka također utječe na određivane vrijednosti. Pri ispitivanju razmjerno čvrstih materijala, kao što su kompozitni ili duromerni materijali, tipičan je ispitak u obliku duge i tanke pločice kod koje je omjer duljine i debljine veći od deset. Za takav tip ispitka pogreška u izračunavanju modula elastičnosti manja je od 5 % i smanjuje se porastom vrijednosti omjera da bi za omjer duljine i debljine 20 pala na 1 %. Kod tog omjera dimenzija uzorak trpi samo deformaciju na savijanje, dok je deformacija smicanjem zanemariva.

Dinamička mehanička analiza od velikog je značenja za karakterizaciju polimernih materijala, a posebice je pogodna za praćenje prijelaza polimera iz elastičnog u viskoelastično stanje. U staklastom području ne dolazi do promjene konfiguracije makromolekula, već deformaciju uzrokuje lokalno gibanje pojedinih dijelova makromolekula. Modul pohrane mnogo je veći od modula gubitka, pa se znatno više energije pohrani nego što se izgubi periodičnim deformiranjem. U prijelaznom području (područje maksimuma modula gubitka) djelovanjem cikličkog opterećenja dijelovi makromolekula postaju sve pokretljiviji, pa se velik dio energije gubi u obliku topline na svladavanje trenja. Modul gubitka raste dok istodobno modul pohrane naglo opada. Temperatura prijelaza naziva se staklištem. Područje platoa, odnosno gumasto područje na krivulji modula pohrane vezano je uz ograničenja gibanja, a porastom temperature ili smanjenjem frekvencije period oscilacije postaje dovoljno dug i omogućuje konfiguracijske promjene uz velike deformacije (tečenje), što je karakteristično za plastomere. Kod polimernih materijala umrežene građe, duromera i elastomera, krivulja modula pohrane u viskoelastičnom području usporedna je s temperaturnom osi.

2.6.2. Određivanje tvrdoće^{181,182}

Tvrdoća je mehaničko svojstvo materijala koje se definira kao otpor prodiranju drugog materijala kroz površinu. Riječ je o složenom svojstvu koje je vezano uz čvrstoću i postojanost na trošenje, pa se viša tvrdoća obično veže uz veću čvrstoću, jer su obje posljedice građe materijala. Tvrdoća se također definira kao otpornost materijala na lokaliziranu deformaciju, što uz utiskivanje uključuje i grebanje, rezanje i čak savijanje. Kod metala, keramike i većine polimera riječ je o

plastičnoj deformaciji površine, dok se za elastomere i neke druge vrste polimera tvrdoća definira kao otpor elastičnoj deformaciji površine. U mineralogiji se pak primjenjuje praktična definicija tvrdoće kao otpornosti materijala na grebanje nekim drugim materijalom, koja je u osnovi Mohsove skale tvrdoće. Nepostojanje temeljne definicije ukazuje da tvrdoća nije osnovno svojstvo materijala, već rezultanta doprinosa radnog otvrdnjivanja, vlačne čvrstoće, modula elastičnosti i drugih faktora. Mjerenje tvrdoće u širokoj je primjeni jednostavno stoga što je to vrlo jednostavan način karakteriziranja materijala i gotovih proizvoda koji daje bitnu informaciju o njihovim primjenskim svojstvima, i to većinom bez razaranja.

Postoje tri opća tipa mjerenja tvrdoće, ovisno o načinu na koji se test izvodi: tvrdoća (otpornost) na grebanje, tvrdoća na utiskivanje (indentaciju) te tvrdoća na odbijanje, poznatija kao dinamička tvrdoća. Dok tvrdoće na grebanje i utiskivanje isključivo mjeri otpornost na plastičnu deformaciju, dinamičkim testovima mjeri se i elastično ponašanje. No najčešće se pod tvrdoćom podrazumijeva isključivo tvrdoća na utiskivanje, pa će u dalnjem tekstu biti riječ samo o njoj.

Sve metode ispitivanja tvrdoće zasnivaju se na sličnom principu – utiskivanju indentora, tj. utisnog tijela definirane geometrije, poznatom silom u površinu ispitka i određivanju dubine prodiranja. Ovisno o obliku i materijalu iz kojeg je izrađeno utisno tijelo te načinu na koji se računa tvrdoća, postoji nekoliko razina određivanja tvrdoće:¹⁸³

- makro razina – sile veće od 2 N (i manje od 30 kN);
- mikro razina – sile manje od 2 N i dubine otiska veće od 200 nm;
- nano razina – dubine otiska manje od 200 nm.

Izbor razine ovisi o materijalu koji se ispituje. Primjerice, kad je riječ o prevlakama ili karakterizaciji površine materijala, makrotvrdoća bi mjesto svojstava površine izražavala svojstva materijala u masi. Makrotvrdoća bi bila vrlo neujednačena i za materijale fine mikrostrukture, te one koji su višefazni, nehomogeni ili skloni pucanju, i ne bi pokazivala svojstva pojedine faze. U tim slučajevima prikladna su mjerenja mikrotvrdoće, no tada za mjerenje površine otiska treba rabiti mikroskop.

Osnovna jednadžba koja definira tvrdoću jest:

$$H = \frac{F}{A} \quad (2.27)$$

gdje je H tvrdoća, F primjenjena sila i A projicirana dodirna površina kod tog opterećenja. Ta tvrdoća naziva se još i indentacijskom tvrdoćom (engl. *indentation hardness*). Definira se i Martensova ili univerzalna tvrdoća:

$$HM = \frac{F}{A_r} \quad (2.28)$$

gdje je A_r stvarna dodirna površina. Ta tvrdoća može se definirati za geometriju utisnog tijela po Vickersu ili Berkovichu, ali ne i za kuglice ili tijelo po Knoopu.¹⁸³

2.6.2.1. Klasične metode određivanja tvrdoće

Metoda po Brinellu

To je najstarija metoda za određivanje tvrdoće utiskivanjem. Izumio ju je 1900. Švedanin J. A. Brinell. Sastoji se od utiskivanja kuglice određenog polumjera u površinu materijala, a tvrdoća po Brinellu definira se omjerom opterećenja u kilogramima i površine otiska u mm^2 . Ona mjeri razmjerno veliku površinu, pa je utjecaj građe na mjerenu tvrdoću manji nego kod drugih metoda. Stoga se rabi za krupnozrnate materijale, i najprikladnija je za određivanje tvrdoće «u masi», tj. makrotvrdoće. Može se rabiti za karakterizaciju vrlo širokog raspona materijala jednostavnim mijenjanjem radnog opterećenja te veličine i materijala kuglice. Drži se da je tvrdoća po Brinellu neovisna o primjenjenoj sili sve dok je omjer veličine kuglice i primjenjene sile jednak. Računa se prema:

$$HB = \frac{F}{\pi D h} = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.29)$$

gdje je F primjenjena sila, D promjer kuglice, d promjer otiska, a h dubina otiska. Ako nije moguće držati omjer F/D^2 stalnim, što eksperimentalno i nije uvijek praktično, HB će ovisiti o primjenjenoj sili. Stoga su radi usporedivosti ti omjeri standardizirani za različite materijale (uglavnom klase metala i slitina).

Metoda po Meyeru

Meyer je predložio racionalniju definiciju tvrdoće od Brinellove, uzimajući projiciranu površinu otiska. Srednji tlak površine utisnog tijela na ispitivanu površinu jednak je omjeru sile opterećenja i projicirane površine otiska, pa bi ga se po Meyeru trebalo uzeti kao mjeru tvrdoće. Tvrdoća po Meyeru manje je osjetljiva na silu opterećenja od one po Brinellu. Stoga je temeljnija mjera tvrdoće, ali se ipak rijetko

koristi u praksi. Računa se prema empirijskom Meyerovu zakonu koji povezuje opterećenje i veličinu otiska:

$$F = kd^n \quad (2.30)$$

gdje je F sila, d promjer otiska, a k i n' empirijski parametri.

Metoda po Rockwellu

Ta je metoda određivanja tvrdoće najraširenija, jer je brza, slabo osjetljiva na pogreške u rukovanju, omogućuje određivanje malih razlika u tvrdoći i ne ostavlja izrazit trag, pa ne oštećuje ispitak. Razvio ju je S. P. Rockwell, metalurg u proizvodnji kugličnih ležajeva. Kao utisno tijelo rabi se čelična kuglica promjera 1/16 colla, ili za tvrde materijale dijamantni stožac s vršnim kutom od 120° . Od metode po Brinellu razlikuje se po tome što se mjesto površine otiska određuje dubina prodiranja utisnog tijela, pa nije potrebno računati tvrdoću iz mjerene dimenzije otiska, već ju se izravno može očitati s kalibriranog instrumenta. Prije mjerena ispitak se predoptereti manjom silom da bi se uklonile površinske nepravilnosti, i tvrdoća se određuje iz razlike dubine prodiranja nakon punog radnog opterećenja i one nakon predopterećenja. Pritom se mjeri plastična dubina prodiranja, tj. ona koja zaostaje pod manjom silom predopterećenja nakon uklanjanja radnog opterećenja. Računa se iz izraza:

$$HR = E - e \quad (2.31)$$

gdje je E konstanta, a e plastična dubina prodiranja utisnog tijela u μm .

Tvrdoća utiskivanjem kuglice

Ta metoda inačica je metode po Rockwellu i raširena je u Europi. Definira se kao omjer primjenjene sile i površine otiska. Kao utisno tijelo rabi se čelična kuglica promjera 5 mm, a izravno se mjeri dubina otiska iz koje se zatim izračunava tvrdoća.

Metoda po Shoreu (durometarska tvrdoća)

Metoda po Shoreu u uporabi je od 1907. za određivanje tvrdoće guma i meke plastike. Stoga se instrumenti za njezino određivanje često nazivaju durometrima, a sama tvrdoća durometarskom tvrdoćom. Kao utisno tijelo rabi se krnji stožac, a opterećenje mjesto utega prenosi opruga. Metoda po Shoreu određuje tvrdoću iz dubine otiska, tj. pomaka utisnog tijela pod opterećenjem, što ju čini vrlo fleksibilnom, pa se stoga široko primjenjuje. Radi karakterizacije različitih materijala razvijeno je 12 skala s različitim geometrijama utisnog tijela te oprugama. No kako

različiti materijali nemaju jednake odzive na različitim Shoreovim skalamama, ne postoji korelacija među njima.

Metoda po Barcolu

Ta metoda rabi se za ispitivanje tvrdoće krtih plastičnih materijala i kompozita iz koje se određuje stupanj umreženja smola. Drži se da su one dovoljno umrežene kad tvrdoća po Barcolu postigne barem 90 % površinske vrijednosti tvrdoće. Slično kao u metodi po Shoreu, tvrdoća po Barcolu izravno se određuje iz maksimalne dubine prodiranja čeličnog krnjeg stošca (čiji je vršni kut oštřiji no što je slučaj kod metode po Shoreu) na koji opruga prenosi jednoliko opterećenje.

Metoda po Vickersu

Kao još jedna modifikacija metode po Brinellu, metoda po Vickersu rabi se za mjerjenje tvrdoće tankih prevlaka ili kaljenih površina. Razvili su je inženjeri tvrtke Vickers Ltd. u Ujedinjenom Kraljevstvu 1925. Izvorno je bila poznata kao tvrdoća utiskivanjem dijamantne piramide (engl. *diamond pyramid hardness*, DPH). Sastoji se u utiskivanju četverokutne dijamantne piramide pod vrlo malim opterećenjima tako da se može držati metodom za određivanje mikrotvrdoće. Može se rabiti za vrlo tvrde materijale, ali treba imati na umu da mjeri tvrdoću na vrlo malim površinama. Kut između suprotnih stranica piramide iznosi 136° , što aproksimira najpoželjniji omjer promjera otiska prema promjeru utisne kuglice u metodi po Brinellu. Za bolje mjerjenje površine otiska većinom je potrebno raditi na poliranoj površini, u kojem slučaju nije riječ o metodi bez razaranja. Mjeri se duljina dijagonala, a tvrdoća se računa prema izrazu:

$$HV = \text{konst} \frac{F}{d^2} \quad (2.32)$$

gdje je F primijenjena sila, a d srednja duljina dijagonala otiska, dok je konstanta funkcija geometrijskog oblika utisnog tijela i jedinica u kojima su izražene sila i duljina dijagonala. Pri uporabi SI jedinica $\text{konst} = 2\sin\frac{\theta}{2}$, gdje je $\theta = 136^\circ$.

Velika je prednost te metode što različite postavke opterećenja daju praktički identične vrijednosti tvrdoće za homogene materijale, a to je velik napredak u usporedbi sa slučajnim promjenama skala u drugih metoda. Metoda je također vrlo precizna i služi se istom vrstom utisnog tijela za sve vrste materijala i površinskih

obrada. Mikrotvrdoća po Vickersu također se rabi za praćenje starenja plastičnih materijala.

Metoda po Knoopu

Razlika metoda po Knoopu i po Vickersu samo je u obliku utisnog tijela, pa se i ona primjenjuje za određivanje mikrotvrdoće. Kako četverokutna piramida po Vickersu može uzrokovati pucanje površine prilikom određivanja tvrdoće krtih materijala, metoda po Knoopu rabi romboidalnu piramidu, omjera dijagonala 7,114 : 1, koja daje otprilike triput dulje ali za oko polovicu pliće otiske. Metoda po Knoopu osjetljivija je na strukturu površine od one po Vickersu, ali je manje podložna mjernim pogreškama. Metodu su 1939. razvili F. Knoop i kolege iz američkog Nacionalnog ureda za standarde (*National Bureau of Standards*, danas NIST – *National Institute of Standards and Technology*). Kao i u metodi po Vickersu, tvrdoća se računa iz dijagonale otiska, no dok se u metodi po Vickersu rabi prosječna vrijednost obiju dijagonalala, u onoj po Knoopu mjeri se samo dulja dijagonala. Računa se prema:

$$HK = \text{konst} \frac{F}{d^2} \quad (2.33)$$

gdje je F primjenjena sila, a d dulja dijagonala otiska, dok konstanta povezuje projiciranu površinu otiska s kvadratom duljine dulje dijagonale.

Tvrdoće po Vickersu i po Knoopu ponešto se razlikuju, no za tvrde materijale ta je razlika reda veličine eksperimentalne pogreške. Metoda po Vickersu bolja je za ispitivanja manjih simetričnih područja površine, dok je ona po Knoopu bolja za izduljena područja, vrlo tvrde i krte materijale te vrlo tanke presjeke.

Ultrazvučno mjerjenje mikrotvrdoće (UCI postupak)

Ultrazvučna metoda ne oslanja se na mjerjenje veličine otiska, već mjeri tvrdoću iz promjene rezonantne frekvencije mjernog tijela, obično metalne šipke s piramidom po Vickersu na vrhu. Promjena frekvencije izravno ovisi o veličini nastalog otiska i može se preračunati u tvrdoću.

2.6.2.2. Kontinuirano određivanje tvrdoće utiskivanjem¹⁸⁴

Metode koje kontinuirano mjeru dubinu prodiranja utisnog tijela u ovisnosti o sili opterećenja razvijene su razmjerno nedavno za potrebe određivanja nanotvrdoće i korjenito se razlikuju od klasičnih metoda, znatno im proširujući mogućnosti

primjene. Ovisnost pomaka o primijenjenoj sili mjeri se ne samo pri opterećenju već i pri rasterećenju. Zahvaljujući tome, osim tvrdoće može se izravno određivati Youngov modul elastičnosti iz elastičnog oporavka materijala pri rasterećenju. Razvijaju se i metode za procjenu granice razvlačenja i otvrđnjivanja deformacijom metala, modula gubitka i pohrane polimernih materijala te parametara puzanja. Primjenjivane su i za procjenu lomne žilavosti krtih materijala optičkim određivanjem duljina pukotina koje nastaju na kutovima otiska. Tim metodama može se mjeriti ili barem procijeniti gotovo svako svojstvo koje se može određivati vlačnim ili tlačnim naprezanjem. Velika im je prednost i to što se ta svojstva mogu određivati iz ovisnosti pomaka o sili a da se ne mijere otisci na površini, što olakšava mjerjenje pri vrlo malim opterećenjima i otiscima. Pozornim radom svojstva se mogu određivati iz otiska dubine samo nekoliko nanometara. Premda su ti principi i tehnike razvijeni za rad s malim pomacima, nema razloga da ih se ne primijeni i na većoj skali.

Vrste utisnih tijela

Treba znati da se pri mjerjenjima tvrdoće utisnim tijelom istodobno mjeri i elastičnost mjernog instrumenta. Stoga se najčešće rabe utisna tijela od dijamanta, vrlo tvrdog i elastičnog materijala, čime se minimizira doprinos utisnog tijela mjerrenom pomaku. Utisna tijela mogu se izrađivati i od elastičnijih materijala poput safira, volframskog karbida ili kaljenog čelika, ali je tada potrebno umjerivanjem uzeti u obzir njihov doprinos tijekom mjerjenja koji se, kao i doprinos samog instrumenta, oduzima od ukupne dubine otiska.

Za mjerjenje nanotvrdoće najčešće se rabi utisno tijelo po Berkovichu, trostrana piramida koja ostavlja otisk istog omjera dubine i površine kao četverostrana piramida po Vickersu. Odabrana je trostrana piramida stoga što je četverostranu piramidu mnogo teže izraditi da ima savršeno oštar vrh, što je kod malih otiska vrlo bitno. Postoje dvije inačice piramide po Berkovichu: dok standardno Berkovichevo tijelo ima isti omjer stvarne površine otiska i dubine otiska kao Vickersovo, modificirano Berkovichevo tijelo ima isti omjer projicirane površine otiska i dubine.¹⁸³ Rabe se i kuglice čiji doticaj s materijalom razvija sasvim drugačiju naprezanja od «oštih» piramide po Vickersu ili Berkovichu. Pri uporabi kuglica ta naprezanja su u početku malena i uzrokuju samo elastičnu deformaciju, koja postupno, kako kuglica dublje prodire u ispitivanu površinu, prelazi u plastičnu. Teorijski se tako može ispitivati popuštanje i otvrđnjivanje i iz jednog mjerjenja

reproducirati cjelokupnu krivulju ovisnosti vlačnog naprezanja o istezanju. Najčešće se rabe kuglice razmjerno velikog promjera, jer smanjenjem na mikrometarske dimenzije rastu poteškoće u proizvodnji kvalitetnih kuglica od tvrdih materijala. To je još jedan razlog prevlasti utisnih tijela po Berkovichu, iako se ona ne mogu rabiti za praćenje prijelaza elastično-plastično. Postoje i utisna tijela geometrije kuta kocke, trostrane piramide oštrijeg vršnog kuta (kut između okomice na bazu i bočne plohe je $34,3^\circ$, dok je kod Berkovicheve piramide $65,3^\circ$), koja se rabe za stvaranje dobro definiranih sitnih pukotina u krtim materijalima. Najposlijе, rabe se i stožasta utisna tijela koja su prikladna za modeliranje međudjelovanja s površinom. Većina modela kojima se računaju fizikalna svojstva iz kontinuiranih mjerena utiskivanjem zasnivaju se na stožastoj geometriji utisnog tijela. No, u praksi se vrlo malo mjerena provodi stožastim tijelima, ponajprije jer je teško proizvesti dijamantne stošce oštrih vrhova.

Karakteristična deformacija koje proizvode oštra utisna tijela, kao što su npr. stošci ili piramide, konstantna je bez obzira na radno opterećenje i iznosi:

$$\varepsilon = 0,2 \cot(\psi) \quad (2.34)$$

gdje je ψ polukut u stožaca, ili ekvivalentnog stošca (istim omjer površine i dubine otiska) u piramida. Dakle, što je oštriji vrh, veća je deformacija. Za kuglasta tijela deformacija se kontinuirano mijenja prema:

$$\varepsilon = 0,2 \frac{a}{D} \quad (2.35)$$

gdje je a dodirni promjer, a D promjer kuglice.

Određivanje tvrdoće i modula elastičnosti

Kontinuiranim instrumentalnim mjeranjem ovisnosti pomaka o opterećenju najčešće se određuju tvrdoća i modul elastičnosti. Određivanje je vrlo jednostavno za materijale koji ne pokazuju vremensku ovisnost deformacije, tj. puzanje. Za tvrde materijale tvrdoća i modul mogu se odrediti s pogreškom manjom od 10 %. Rasterećenjem i povlačenjem utisnog tijela elastični dio deformacije nestaje ostavljajući plastični, što omogućuje određivanje elastičnih i plastičnih svojstava materijala.

Tvrdoća se određuje prema jednadžbi (2.28), za razliku od tradicionalnije definicije dane jednadžbom (2.27), jer je projicirana dodirna površina zaostalog otiska mjerljiva veličina. Stvarna i projicirana dodirna površina ne razlikuju se mnogo ako dominiraju plastični procesi i tijekom utiskivanja nastaje potpuno plastična

deformacija, no kod pretežno elastične deformacije na taj bi se način dobile beskonačne tvrdoće. Ta je razlika posebno bitna za kuglasta utisna tijela kod kojih se često javljaju čisto elastične deformacije i za zašiljena tijela pri vrlo malim dubinama prodiranja, gdje iste posljedice izaziva učinak zaobljenog vrha (engl. *tip rounding effect*). Stoga se u takvim metodama i očitava dubina prodiranja mjesto površine otiska. Ako se pak utiskivanjem kuglice želi postignuti potpuno plastična deformacija, treba je utisnuti razmjerno duboko, i to dublje što je promjer kuglice veći. Iz tog se razloga za plitka utiskivanja radije rabe zašiljena tijela, jer im zbog spomenutog efekta vrhovi odgovaraju kuglicama promjera manjeg od 100 nm, pa se potpuno plastična deformacija postiže za vrlo male otiske.

Modul elastičnosti određuje se iz:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2.36)$$

gdje je E_r reducirani modul elastičnosti, S dodirna žilavost materijala, a β konstanta koja ovisi o geometriji utisnog tijela (1 za osnosimetrični, tj. kružni otisak). Reduciranim modulom uzima se u obzir doprinos elastične deformacije utisnog tijela. Modul elastičnosti ispitivanog materijala se onda računa preko:

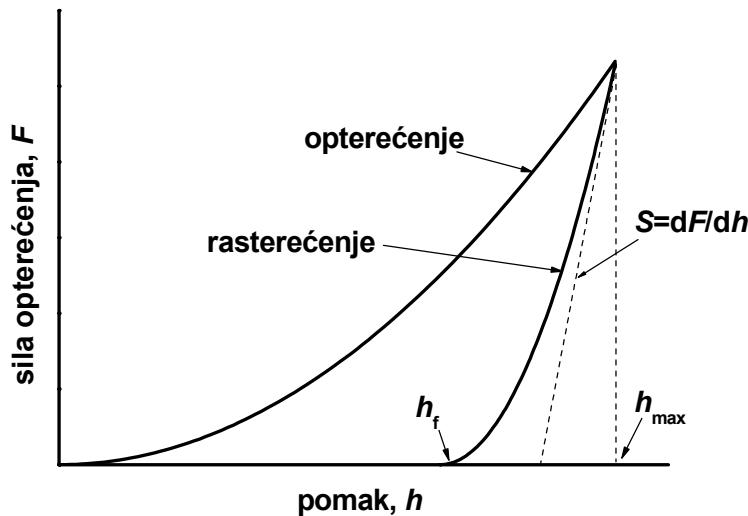
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2.37)$$

gdje su E i ν modul i Poissonov koeficijent ispitivanog materijala, a E_i i ν_i utisnog tijela. Poissonov koeficijent za ispitivani materijal može se i grubo procijeniti bez znatnijeg utjecaja na točnost izračunatog modula elastičnosti. Modul se može procijeniti i iz tangente krivulje rasterećenja na samom njezinom početku. Dodirna površina se također izvodi iz krivulja opterećenje–pomak (slika 2.11), točnije iz krivulje rasterećenja prema metodi Olivera i Pharra:

$$F = BA(h - h_f)^m \quad (2.38)$$

gdje su B i m empirijski parametri, h dubina prodiranja utisnog tijela u materijal, tj. njegov pomak, a h_f krajnja dubina otiska nakon rasterećenja. Dodirna žilavost računa se iz nagiba krivulje rasterećenja za maksimalnu dubinu prodiranja, h_{\max} :

$$S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{h=h_{\max}} = Bm(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (2.39)$$



Slika 2.11. Ovisnost pomaka o opterećenju pri kontinuiranim mjeranjima tvrdoće

Kad je deformacija pri utiskivanju i plastična i elastična, mogu se javiti značajne pojave koje se ne mogu protumačiti samo elastičnim modelima. U slučaju nakupljanja materijala na rubovima otiska stvarna dodirna površina je veća od teorijske, što može dovesti do precjenjivanja tvrdoće do 60 %, a modula elastičnosti do 30 %. Tada stvarnu površinu treba odrediti optičkim metodama.

2.6.2.3. Problemi pri mjerenuju tvrdoće¹⁸⁵

Glavna je mana metoda kojima se tvrdoća određuje iz dimenzija otiska potreba da se te dimenzije određuju optički, što je izvor pogreške, pogotovo pri određivanju mikrotvrdoća. Priličan je nedostatak i nepostojanje korelacije između različitih metoda određivanja tvrdoće, pa čak i unutar jedne metode. Neke se korelacije mogu izvesti, no većinom su empirijske i nisu poduprte dovoljnom količinom eksperimentalnih podataka.

Vrlo velik utjecaj na očitane ili izračunate vrijednosti tvrdoće ima geometrija ispitaka: tanji ispitci daju veću prividnu tvrdoću, dok mjerene blizu ruba daje manju (utjecaj ruba, engl. *edge effect*). Glavno je da površina na kojoj se određuje tvrdoća bude ravna i neoštećena, a i mjerena i donja površina moraju biti čiste da bi se izbjegnulo klizanje po podlozi. Grube površine uzrokuju veliko rasipanje mjerenih vrijednosti, pogotovo ako su neravnine istih dimenzija kao dodirni promjer, što dolazi do izražaja prilikom određivanja nanotvrdoće. Za homogene materijale glatke površine rasipanje mjerenja na različitim dijelovima površine trebalo bi biti unutar nekoliko postotaka.¹⁸⁴

Za polimere moraju se uzeti u obzir viskoelastična svojstva, koja rezultiraju promjenom mjereneih svojstava, tj. puzanjem tijekom izlaganja stalnom opterećenju, kao što je slučaj pri mjerenu tvrdoće. Zato je za polimere bitno naznačiti vrijeme nakon kojega je očitana tvrdoća, a ne smije se zaboraviti ni utjecaj temperature pri kojoj je mjerena. Ovisnost rezultata o vremenu i temperaturi postoji i za druge vrste materijala, ali nije toliko izražena. Za keramiku i metale puzanje je važna pojava pri povišenim temperaturama.¹⁸⁴ Iz promjene dubine otiska dok je mjerna sila stalna može se odrediti indentacijsko puzanje, C_I :

$$C_I = 100 \frac{(h_2 - h_1)}{h_1} \quad (2.40)$$

gdje je h_1 početna dubina, h_2 dubina nakon danog vremena, a dobiveno puzanje je relativno i izražava se u postotcima.

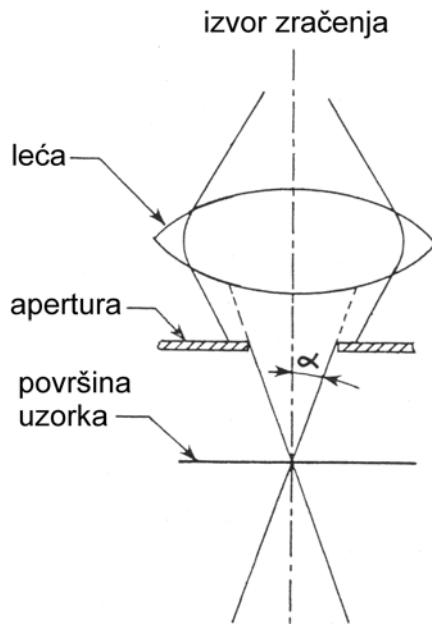
Treba uzeti u obzir i pogreške uzrokovane instrumentom ili pogrešnim rukovanjem. Tako deformacija utisnog tijela (otupljeni vrh piramide ili sploštenost kuglice) daje pogrešno visoke vrijednosti tvrdoće. Pomicanje nedovoljno učvršćenih ili krivo postavljenih ispitaka tijekom mjerjenja također daje pogrešne vrijednosti tvrdoće. Prljavština u mehanizmu ili vanjske vibracije mogu izazvati pomicanje ispitka i umjetno niske vrijednosti tvrdoća. Prilikom osjetljivih mjerena nanotvrdoće čak i promjene sobne temperature mogu znatno utjecati na rezultate.

2.6.3. Elektronska mikroskopija^{186,187}

Cilj je svake mikroskopije dobiti povećane slike predmeta sa što većom razlučivosti, koja se definira kao razmak između detalja koji se još mogu razlikovati, tj. razlučiti. Povećanje slike tako nije jedini čimbenik u mikroskopiji, jer ako visoko povećanje nije praćeno izrazitom razlučivošću slike će biti bezvrijedne. Razlučivost svjetlosnih mikroskopa ograničena je valnom duljinom svjetlosti, i definirana je Abbeovom jednadžbom:

$$d = \frac{0,612\lambda}{n \sin \alpha} \quad (2.41)$$

gdje je d razlučivost (to bolja što joj je vrijednost niža), 0,612 empirijski utvrđen faktor, λ valna duljina, n indeks loma medija (za vakuum i zrak 1), a α apturni kut, kako je prikazano na slici 2.12. U optičkoj mikroskopiji apturni kut može se namjestiti tako da $\sin \alpha$ bude jednak jedinici, pa razlučivost tada ovisi isključivo o valnoj duljini svjetlosti, i bolja je što je valna duljina manja.



Slika 2.12. Apturni kut u mikroskopiji¹⁸⁸

H. Busch je 1920-ih otkrio da osnosimetrično nehomogeno magnetsko polje može djelovati kao leća za elektronsko zračenje, analogno staklenoj leći za svjetlost. To se otkriće poklopilo s de Broglieovim opisom valne prirode tvari (1924), kojom je definirana valna duljina elektrona:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.42)$$

gdje je λ valna duljina elektrona, m njegova masa, v brzina, a h Planckova konstanta. Prema tome, valna duljina elektrona vrlo je mala i obratno proporcionalna njegovoj brzini. Elektroni se ubrzavaju prolaznjem kroz električno polje razlike potencijala U i tako postižu kinetičku energiju, E_k :

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = Ue \quad (2.43)$$

gdje je e naboj elektrona, pa se valna duljina elektrona može povezati s tzv. naponom ubrzanja sljedećim izrazom:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mUe}} \quad (2.44)$$

Primjerice, za napon od 80 kV valna duljina elektrona je 4,2 pm, a za 200 kV 2,5 pm. Primjenom elektrona mjesto svjetlosti razlučivost mikroskopa se tako poboljšala do razine desetine nanometra, drugim riječima do razine atoma. Teorijski bi razlučivost mogla biti i 100 puta bolja, no zbog većih optičkih pogrešaka elektromagnetskih leća mora se rabiti manja apertura čime se dobiva slabija razlučivost. Optičke pogreške

zajedničke su optičkim i elektromagnetskim lećama, ali se ne mogu kompenzirati na isti način u oba slučaja.

Astigmatizam (deformacija simetrije točke izduživanjem u jednom smjeru) elektromagnetskih leća posljedica je nemogućnosti savršeno simetrične izrade zavojnica elektromagneta leće, ali ga je lako potpuno kompenzirati dodatnim zavojnicama – stigmatorima.

Kromatska aberacija (različiti indeksi loma za različite valne duljine) također se može kompenzirati ustaljivanjem visokog napona, čime se postiže «monokromatsko» zračenje, tj. elektroni iste brzine pa time i valne duljine.

Sferna aberacija (različita žarišna duljina ovisno o području leće) ne može se kompenzirati rasipnom lećom kao u optičkih mikroskopa, jer takve elektromagnetske leće ne postoje. Tako je sferna aberacija praktična granica razlučivosti elektronske mikroskopije.

Prema tome stvaraju li sliku elektroni koji prolaze kroz uzorak ili pak oni koji se odbijaju od njegove površine, razlikuju se transmisijski i skenirajući elektronski mikroskopi (TEM i SEM).

2.6.3.1. Transmisijski elektronski mikroskop

Zamisao da se zahvaljujući valnoj prirodi tvari mogu dobiti povećane slike pomoću elektrona provedena je u djelu 1932. u Berlinu, gdje su dvije skupine neovisno razvile dva tipa elektronskog mikroskopa. M. Knoll i E. Ruska (TH Berlin) razvili su magnetski tip s elektromagnetskim lećama, a E. Brüche i H. Johannson (AEG-Forschungsinstitut Berlin) kao elektrostatske leće upotrijebili su električno nabijene zaslone koji zakreću elektrone na sličan način kao elektromagneti. Danas se većinom rabe elektromagnetske leće. Nekoliko godina kasnije F. Krauseu je uspjelo nadmašiti razlučivost svjetlosnog mikroskopa, a prvi komercijalni TEM napravili su 1939. B. von Borries i E. Ruska. Razvojem elektronske mikroskopije postignuta je masovna proizvodnja elektronskih mikroskopa 1950-ih, otkada se radi na povećanju razlučivosti i radnih napona. TEM daje sliku unutarnje građe materijala, ali kako se radi na vrlo tankim uzorcima ne može se dobiti dubinska slika.¹⁸⁹ Primjena elektronske mikroskopije u proučavanju materijala napokon je omogućila izravno promatranje pojava koje su dotad bile samo teorijski opisane ili neizravno dokazivane: defekata rešetke, uklopaka druge faze, granica zrna i sl.

Klasični TEM omogućuje povećanja od oko 200 000 puta. Razlučivost koja se može postići ovisi o kontrastu, a viša je kad se razlučuju dvije usporedne linije nego dvije točke, što omogućuje izravno promatranje ekvidistantnih ploha kristalnih rešetaka. Kontrast se pak ne dobiva većinom apsorpcijom kako je slučaj u svjetlosnoj mikroskopiji, već zbog raspršenja elektrona na atomima uzorka. Kako atomi više atomske mase jače raspršuju elektrone, manje njih prolazi kroz otvor zaslona, pa su ta područja slike tamnija. Tako se uporabom užih objektnih zaslona postiže bolji kontrast, ali istodobno cijela slika postaje tamnija, jer se propušta manje ukupne «svjetlosti». Isti utjecaj na kontrast i ukupno osvjetljenje slike ima i smanjivanje napona ubrzanja pri radu. Kontrast na slici uzrokuje i različita debljina uzorka, jer se elektroni znatnije raspršuju ako moraju prolaziti kroz deblji sloj.¹⁸⁹

Elektroni se difraktiraju na kristaličnim uzorcima na isti način kao rendgensko zračenje, što omogućuje difrakcijsku analizu na potpuno istim postavkama. U kristaličnim uzorcima kontrast između različitih zrna mijenja se zakretanjem uzorka, kako im se kut zakrenutosti poklapa s pozitivnom interferencijom difraktiranih elektrona. Kako su kutovi difrakcije zbog male valne duljine elektrona vrlo mali, dovoljno je zakrenuti uzorak za nekoliko stupnjeva. Ta pojava omogućuje i snimanje uzorka u tamnom polju kada se na difrakcijskoj slici odabere i centriira difrakcijski maksimum koji odgovara određenoj orijentaciji kristala. Tada se na slici kao svijetli vide samo kristali koji su te orijentacije, tj. na kojima nastaje pozitivna interferencija upadnog elektronskog snopa.

Priprava je uzoraka za TEM ključna, jer da bi elektroni mogli proći kroz njega uzorak ne smije biti deblji od 200 nm, što je vjerojatno najsloženiji dio postupka u elektronskoj mikroskopiji. Tako kvalitetni mikroskopi često stoje neiskorišteni ili ne mogu raditi kako valja zbog neadekvatne opreme za pripravu uzorka ili manjka kvalificirane radne snage, jer je priprava uzorka vremenski vjerojatno najzahtjevniji dio rada s TEM-om. Priprava uzorka za TEM stalno je razvojno i složeno područje znanosti i prakse, i ne može ga se sažeto izložiti.¹⁸⁹

2.6.3.2. *Skenirajući elektronski mikroskop*

Već kasnih 1920-ih počelo se razmišljati o korištenju međudjelovanja elektronskog snopa s površinom uzorka da bi se dobile slike površine visoke razlučivosti. H. Stintzing zamislio je 1929. sustav rada SEM-a, a M. Knoll je dokazao

1935. da je on funkcionalan. Prvi SEM konstruirao je M. von Ardenne već 1938., no razvoj je bio spor i prvi komercijalni mikroskopi pojavili su se tek na početku 1960-ih. Razvojem SEM-a poboljšana je razlučivost, no vjerojatno nikad neće biti bolja od 1 nm. Zbog toga se danas nastoji razviti specijalizirane tipove SEM-a, npr. nevakuumirani (engl. *environmental*) SEM koji zahvaljujući diferencijalnom vakuumiranju omogućuje promatranje osjetljivih uzoraka, kao što su biološki ili oni koje sadržavaju vodu, pri atmosferskom tlaku.¹⁸⁸

SEM rabi fokusirani snop elektrona visoke energije koji sustavno prelazi preko površine uzorka. Pritom međudjelovanjem s uzorkom nastaju sekundarni elektroni nižih energija koji se detektiraju i prikazuju na ekranu koji radi poput televizora. Isrtavanje slike na katodnoj cijevi ekrana sinkronizirano je s prelaženjem snopa preko uzorka, pa povećanje ovisi o površini uzorka koja se skenira. Elektroni s dijela uzorka koji je okrenut od detektoru djelomično su zaklonjeni samim uzorkom, tako da je ta površina tamnija od one okrenute detektoru. Kako su sekundarni elektroni nižih energija, materijal lako resorbira sve osim onih koji dolaze s površine, pa SEM daje izvrsnu sliku površine, ali isključivo nje. Obratno od TEM-a, kod SEM-a atomi veće atomske mase daju više sekundarnih elektrona pa time i svjetliju sliku. Kontrast dodatno pojačava izraženija emisija elektrona s vrhova i rubova uzorka te s kosih površina koje daju razmjerno više elektrona. Osim vrlo dobre razlučivosti, prednost je SEM-a velika dubina polja pri svim povećanjima, koja je zahvaljujući malom aperturnom kutu nekoliko puta veća nego u optičkoj mikroskopiji.

Za stvaranje slike u SEM-u također se mogu rabiti elastično odbijeni elektroni (engl. *backscattered electrons*), koji izgube samo manji dio svoje izvorne energije međudjelovanjem s uzorkom. Takvi elektroni mogu «pobjeći» i iz većih dubina uzorka i detektiraju se ako su usmjereni prema detektoru, pa time daju kontrast koji ovisi o atomskoj masi i obliku uzorka. Da se istodobno ne bi registrirali i sekundarni elektroni, s detektora se uklanja pozitivni naboj koji ih privlači.

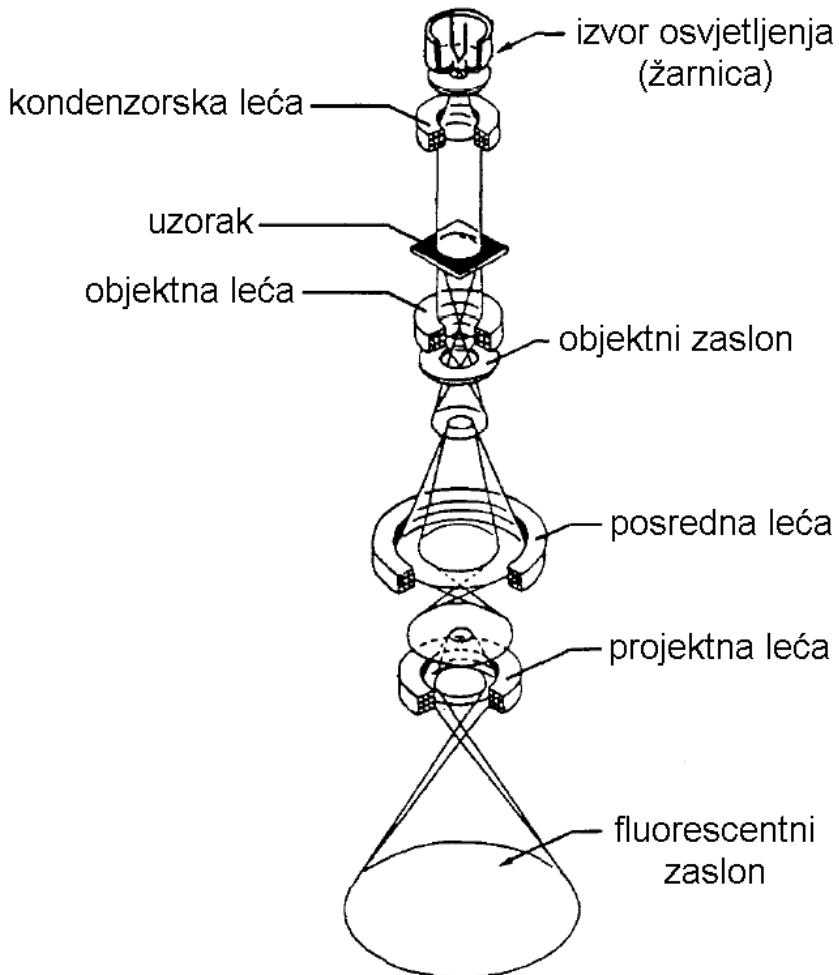
2.6.3.3. Izvedba elektronskog mikroskopa

Izvor je elektronskog snopa u mikroskopu žarnica, katoda od volframa, koja se nalazi na vrhu kolone mikroskopa. Kad se na katodu narine napon ubrzanja, oslobođaju se elektroni čija je brzina, pa time i valna duljina, određena tim naponom. Povećanjem struje koja teče kroz katodu povećat će se i količina emitiranih elektrona,

no samo do određene granice, struje zasićenja pri kojoj se dobiva optimalan omjer količine elektrona prema struji. Dok je za TEM poželjan što veći napon da bi elektroni lakše prolazili kroz uzorak, za SEM preveliki napon šteti razlučivanju površine upravo zbog prejakog prodiranja u dubinu uzorka i stoga se rabe manji naponi od 1 do 50 kV. Da bi se postiglo bolje i usredotočenije osvjetljenje te manja kromatska aberacija, rabe se katode od lantanskog heksaborida, LaB₆. Te katode traže vrlo visoki vakuum koji se postiže tek ionskim pumpama, a ni izrada monokristala LaB₆ nije jednostavna. I volfram i LaB₆ termionski su izvori iz kojih se elektroni oslobođaju zagrijavanjem, a postoje još i «hladni» izvori emisijom polja, kod kojih se elektroni oslobođaju iz precizno orijentiranog kristala volframa pomoću električnog polja. Ti izvori emitiraju s još manjeg područja, pa se time postiže bolja razlučivost i dubina polja kod SEM-a.

Optički sustav u TEM-u (slika 2.13) odgovara onom klasičnih mikroskopa i sastoji se od tri glavne leće: kondenzorske kojom se regulira širina pa time i intenzitet snopa, objektne kojom se fokusira snop na uzorak i projektne kojom se dobiva konačno povećanje slike. Moderni TEM obično ima dvije kondenzorske leće, od kojih jedna služi za ograničenje područja uzorka koje snop osvjetljuje da bi se smanjio utjecaj snopa na uzorak i moguća oštećenja. Objektna leća obuhvaća uzorak i najvažnija je od svih leća, jer njezina sferna aberacija određuje granice razlučivosti instrumenta. Kako je riječ o elektromagnetskoj leći, magnetsko polje u blizini uzorka prilično je jako, što ograničava primjenjivost TEM-a u proučavanju magnetskih materijala, posebno ako je potrebna visoka razlučivost. Sklop projektnih leća koje se nalaze ispod uzorka služi isključivo postizanju različitih stupnjeva povećanja.¹⁸⁹ U SEM-u nije potrebna projektna leća, jer slika nastaje od odbijenih elektrona.

Zasloni se također dijele na kondenzorske, objektne i projektne te služe za ograničavanje snopa elektrona, povećanje kontrasta i dubine vidnog polja, tj. područja u kojem je predmet u fokusu, a objektni zasloni u SEM-u služe za smanjenje sferne aberacije. Manji otvor zaslona daju bolji kontrast i dubinu polja, ali smanjuju osvjetljenje uzorka. Dubina polja u SEM-u može se poboljšati i udaljivanjem uzorka od objektne leće, ali time se smanjuje razlučivost.

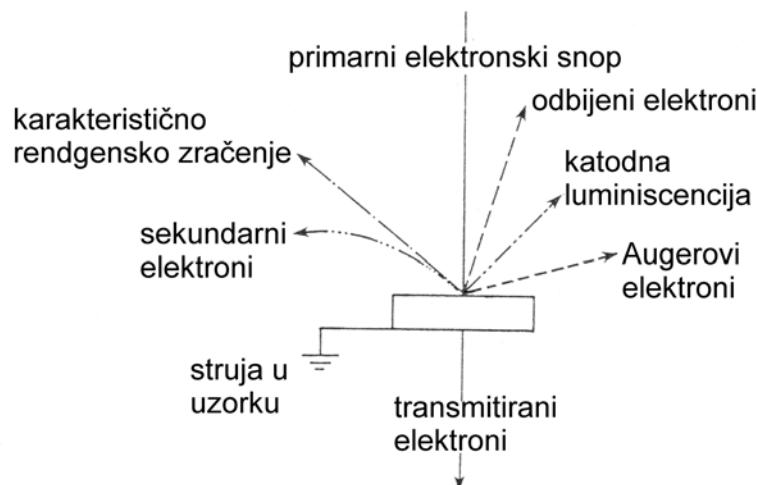


Slika 2.13. Optički sustav transmisijskog elektronskog mikroskopa¹⁹⁰

Obje vrste elektronskih mikroskopa moraju raditi u vakuumu, da ne bi izgorjela vrela žarnica i da elektroni mogu slobodno prolaziti kroz kolonu mikroskopa, jer bi se raspršivali sudaranjem s molekulama zraka, pa bi im prosječni slobodni put bio kraći od duljine kolone. Vakuum također pomaže održavanju čistoće kolone, a time i dobre fokusiranosti snopa, jer vлага može izazvati koroziju, a eventualna prašina može blokirati snop ili se nabiti pa ga svojim utjecajem otklanjati. Vakuum se postiže spregom mehaničkih rotacijskih pumpi s difuzijskim pumpama. Rotacijske pumpe spuštaju tlak zraka do niskog vakuma na kojemu mogu raditi difuzijske pumpe, koje onda stvaraju pravi vakuum. Ako je potreban još veći vakuum, rabe se ionske pumpe.

2.6.3.4. Analiza sastava uzorka elektronskom mikroskopijom

Pri udaru primarnog snopa na uzorak, osim transmitiranih i sekundarnih te odbijenih elektrona, kao posljedica vraćanja pobuđenih elektrona u ravnotežno stanje ili popunjavanja šupljina koje su ostavili sekundarni elektroni elektronima iz viših ljeski, nastaje rendgensko zračenje karakteristično za sastav uzorka i Augerovi elektroni koji se oslobođaju sa same površine pokazujući time njezin sastav. Augerovi elektroni lakše se i u većem broju oslobođaju iz laksih atoma i tako nadopunjaju rendgensko zračenje koje je intenzivnije iz težih atoma. Rendgensko zračenje također prodire iz većih dubina i stoga ima slabiju površinsku razlučivost, a ne može nastati zračenje energije više od one upadnog snopa. Da bi bila primjenjiva, Augerova elektronska mikroskopija (AES) traži viši vakuum oko uzorka, jer se inače na njegovoj površini taloži monosloj rezidualnih tvari u komori, pa Augerovi elektroni daju sastav onečišćenja, a ne uzorka.



Slika 2.14. Vrste signala u elektronskoj mikroskopiji¹⁸⁸

Neke vrste materijala višak energije od udara snopa oslobođaju tzv. katodnom luminiscencijom (engl. *cathodoluminiscence*), emisijom fotona od ultraljubičastog do infracrvenog područja, koji se također mogu primijeniti za analizu uzorka.

2.6.4. Spektroskopija u infracrvenom području^{191,192}

Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s tvarima. Molekule apsorbiraju infracrvenu svjetlost određenih valnih duljina i tu energiju pretvaraju u vibracijsku energiju kemijskih veza, specifičnu za vrstu veze i kemijske skupine koje vibriraju. Osjetljivost na različite

veze i kemijske skupine varira od nikakve (C-S veze) do dovoljno jake da se mogu određivati tragovi reda veličine 10^{13} veza / cm³ (Si-O veze). Oblik i intenzitet apsorpcijskih linija također ovise o lokalnim utjecajima u krutinama, kao što su naprezanje, istezanje i defekti.

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 podatci o kemijskoj prirodi i molekulnoj građi ispitivane tvari. Infracrveni spektar može se podijeliti na područje grupnih frekvenciјa, u kojemu 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, pa se ta metoda često rabi u kombinaciji s drugima. Razvitak moderne instrumentacije omogućio je primjenu spektroskopije u infracrvenom području u istraživanju osnovnih svojstava molekula i 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 Fourierovom transformacijom preračunati u klasični infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije, tj. valnog broja. Kako su Fourierove transformacije računski zahtjevne, FTIR instrumenti moraju biti vezani uza snažno računalo, što je, iako je razvijena već 1970-ih, usporavalo širu primjenu te metode sve do 1990-ih. 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.

2.7. IZOKONVERZIJSKE METODE U KINETICI

2.7.1. Određivanje kinetike toplinskim metodama

Kinetički modeli opisuju ovisnost brzine reakcije, r_A , o reakcijskim parametrima, što su u homogenim sustavima gotovo isključivo temperatura i koncentracije reaktanata. Uvriježilo se odvajanje temperaturne zavisnosti od koncentracijske, pa se kinetički modeli općenito mogu prikazati sljedećom jednadžbom:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = K(T)f(C_A) \quad (2.45)$$

gdje je $K(T)$ konstanta brzine reakcije ovisna o temperaturi, a $f(C_A)$ funkcija koncentracija reaktanata.¹⁹³ Ako se brzina reakcije prikazuje preko konverzije, α , kako je u literaturi uobičajeno, dobiva se jednadžba:

$$r_A = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.46)$$

gdje je $k(T)$ prividna konstanta brzine reakcije, koja odgovara $K(T)$ samo za reakcije prvog reda.⁹² Radi jednostavnosti, u dalnjem tekstu $k(T)$ nazivat će se kraće samo konstantom brzine reakcije. Ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi dana je Arrheniusovom jednadžbom:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.47)$$

gdje je k_0 predeksponencijski (Arrheniusov) faktor, E_a energija aktivacije, T termodinamička temperatura i R univerzalna plinska konstanta. Arrhenius je izveo tu jednadžbu iz teorijske Maxwell-Boltzmannove razdiobe energija molekula za reakcije u plinskom ili barem homogenom mediju, pa je upitno koliko je opravdana njezina primjena za opisivanje toplinske ovisnosti brzine kemijskih reakcija u drugim sustavima. No pokazalo se da Arrheniusova jednadžba također uspješno opisuje toplinsku ovisnost različitih fizikalnih procesa kao što su nukleacija i rast kristala ili difuzija.¹⁹⁴ Također, Fermi-Diracova i Bose-Einsteinova razdioba energijskih stanja elektrona i fonona (kvanta vibracijske energije atoma i iona u kristalima) aproksimiraju Arrheniusovoj jednadžbi pri visokim energijama potrebnim za kemijsku reakciju,¹⁹⁵ čime je teorijski opravdana njezina uporaba i za reakcije u čvrstom stanju.

Ako je mehanizam reakcije poznat, koncentracijska ovisnost može se prepostaviti i zatim eksperimentalno testirati. Takvi kinetički modeli nazivaju se mehanističkim, za razliku od empirijskih kinetičkih modela kojima se opisuju reakcije nepoznatog mehanizma. Parametri tih modela nemaju fizikalno značenje.¹⁹³

Zbog svoje brzine i razmjerne jednostavnosti, toplinske metode (poglavitno DSC i TGA) postale su vrlo popularne za proučavanje kinetike, pri čemu je osnovna prepostavka da je brzina oslobođanja topline (DSC) ili gubitka mase (TGA) razmjerna brzini reakcije. Također se prepostavlja da su temperaturni gradijenti unutar uzorka zanemarivi, što zahtijeva pozoran izbor veličine i vrste uzorka te mjernih parametara.¹⁷⁷ Nužno je držati masu uzorka jednakom tijekom svih mjerjenja na jednom sustavu ili na nizu sustava, jer ona utječe na pouzdanost rezultata.¹⁹⁶ Glavni je problem primjene toplinskih metoda u kinetici nemogućnost razdvajanja elementarnih reakcija. Naime, dobiva se globalna mjera brzine ili napredovanja procesa koji se obično sastoji od nekoliko koraka različitih energija aktivacije i toplina reakcije, odnosno gubitaka mase. Stoga se dobivene vrijednosti Arrheniusovih parametara mogu uzeti samo kao efektivne vrijednosti, osim ako dodatni podatci potvrđuju prepostavljeni mehanizam.¹⁹⁴

Kinetička određivanja mogu se provoditi u izotermnim uvjetima pri stalnoj temperaturi ili u dinamičkim uvjetima uz određenu brzinu zagrijavanja, β . U izotermnim uvjetima temperatura je stalna pa se kinetička jednadžba (2.46) lako integrira u:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt = k_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.48)$$

gdje je $G(\alpha)$ integralni oblik kinetičkog modela $f(\alpha)$. U neizotermnim uvjetima eksponencijalni faktor koji određuje temperaturnu zavisnost brzine reakcije nije konstantan, te se integracijom jednadžbe:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.49)$$

uza zamjenu vremena temperaturom prema:

$$T = \beta t \quad \rightarrow \quad t = \frac{T}{\beta} \quad (2.50)$$

dobiva sljedeća jednadžba:

$$G(\alpha) = \left(\frac{k_0}{\beta} \right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) dT = \frac{k_0}{\beta} p(x) \quad (2.51)$$

gdje je $p(x)$, $x = E_a/RT$, oznaka za temperaturni integral koji nije eksplisitno rješiv, pa se obično rabe različite aproksimacije koje nose određenu pogrešku.¹⁹⁷

Klasični pristup kinetičke analize DSC ili TGA krivulja polazi od prepostavljenog matematičkog oblika kinetičkog modela, $f(\alpha)$, da bi se odredile vrijednosti parametara i konstante brzine reakcije te konačno energija aktivacije iz toplinske ovisnosti konstante. Pritom se u DSC uvriježeno provode izotermna ispitivanja, jer je temperatura u izotermnim mjerenjima definirana, pa se funkcione ovisnosti $k(T)$ i $f(\alpha)$ (jed. 2.46) lako mogu razdvojiti.¹⁹⁴ Stoga se mehanizam reakcije može naslutiti iz oblika krivulje, a čak i pogrešan izbor modela ne utječe previše na izračunatu energiju aktivacije.¹⁹⁸ No izotermna mjerena zbog instrumentalnih ograničenja u pravilu ne pokrivaju više od desetak postotaka temperaturnog raspona reakcije, pa je rezultate kinetičkog modeliranja iz izoternih krivulja nužno ispitati na dinamičkim krivuljama koje pokrivaju cijelo područje reakcije.¹⁹⁹ U TGA kinetički se model tradicionalno određiva linearizacijom jedne krivulje uz prepostavljanje različitih empirijskih i mehanističkih modela, a zatim bi se odabralo model koji daje najbolju linearnost. No, takav je pristup vrlo nesiguran, jer bi za određenu krivulju i nekoliko modela moglo dati vrlo dobru linearnost, s posve različitim vrijednostima energija aktivacija i predeksponencijskog faktora. Razlog tome je što se obje funkcione ovisnosti, $k(T)$ i $f(\alpha)$, određuju istodobno, pa se moguća pogreška u izboru matematičkog oblika kinetičkog modela kompenzira promjenom vrijednosti Arrheniusovih parametara. To umnogome ograničava klasični pristup kinetičke analize iz dinamičkih mjerena.¹⁹⁴ S razvojem i većom dostupnosti računala sve je manje potrebno pribjegavati pojednostavnjivanju i linearizaciji pri modeliranju kinetike reakcija.²⁰⁰ No, i dalje je izbor najprikladnijeg modela osnovni problem, posebice pri dinamičkim mjerenjima. Malek i sur.^{201,202} predložili su izvođenje master krivulja iz nekoliko izoternih ili dinamičkih mjerena i kriterije pomoću kojih se iz tih krivulja može odrediti najprikladniji kinetički model, ali za izradu master krivulje iz dinamičkih mjerena potrebno je prethodno poznavati energiju aktivacije.

2.7.2. Izokonverzijske metode

Za razliku od klasičnih metoda, izokonverzijske kinetičke metode izravno računaju energiju aktivacije uz pretpostavku da je mehanizam reakcije pri danoj

konverziji isti bez obzira na toplinsku prošlost uzorka. Prethodnik izokonverzijskim metodama je Kissingerova metoda²⁰³ određivanja energije aktivacije iz pomaka maksimuma DTA krivulje povećanjem brzine zagrijavanja, pri čemu se maksimum uvek postiže kod iste konverzije za reakciju prvog reda. Iako je pokazano da ta postavka ne vrijedi za sve kinetičke modele i mehanizme,²⁰⁴ Kissingerova metoda je zbog svoje jednostavnosti i razmjerno malih pogrešaka u određivanju energije aktivacije postala popularna. Poslije je njezina postavka proširena na bilo koju konverziju radi dobivanja dodatnih informacija o mehanizmu u slučaju složenih reakcija te zamjene razmjerno dugotrajnih i ponekad nepraktičnih izotermnih mjerjenja dinamičkim. No izokonverzijske metode uglavnom ne rješavaju problem određivanja kinetičkoga trojstva: kinetičkog modela, energije aktivacije i predeksponecijskog faktora, koje je potrebno poznavati da se u potpunosti opiše brzina reakcije u ovisnosti o vremenu ili temperaturi.²⁰⁰

Izokonverzijskom metodom često se dobiva funkcionalna ovisnost energije aktivacije o konverziji, a iz složenosti te ovisnosti može se odrediti složenost mehanizma reakcije.^{194,205,206} Ta složenost može biti posljedica usporednih, suslijednih ili povratnih reakcija, ali i fizikalnih utjecaja poput difuzije. U izokonverzijskim metodama složenost mehanizma nije ključna ako je zadovoljena prepostavka da je za određenu konverziju reaktanta mehanizam reakcije jednak bez obzira na uvjete odvijanja reakcije i toplinsku prošlost uzorka. To, naravno, ne vrijedi za sve složenije slučajeve, recimo za neke usporedne reakcije, tako da E_a koja se dobije izokonverzijskom metodom ne mora odgovarati stvarnoj energiji aktivacije reakcije. Kad se E_a ne mijenja znatnije s konverzijom, opravdano je prepostaviti da je riječ o jednoj, jednostavnoj reakciji i tada izokonverzijska E_a odgovara stvarnoj. No analizom simuliranih reakcija pokazano je da i povratna reakcija može dati E_a koja se gotovo ne mijenja s konverzijom i čija je vrijednost između stvarnih vrijednosti E_a dviju reakcija.²⁰⁶

Ovisnost E_a o α ne mora biti ista pri izotermnim i dinamičkim mjerjenjima ako je riječ o više usporednih reakcija, jer tada postignuta konverzija nije neovisna o toplinskoj prošlosti. Globalna konverzija α tako ne određuje jednoznačno sastav uzorka, koji je određen konverzijama pojedinih reakcija, α_1 i α_2 . Iz istog razloga mogu se dobiti različite vrijednosti ovisnosti E_a o α ovisno o rasponu brzina zagrijavanja, pa time i temperatura iz kojih se određuje energija aktivacije, jer su dobivene ovisnosti

zapravo prosječne vrijednosti za dani temperaturni interval.¹⁹⁴ Do razlika između izotermnih i dinamičkih mjerena također može doći ako na ovisnost E_a utječe pojava difuzije.²⁰⁵

Izokonverzijske metode se prema obliku kinetičke jednadžbe iz koje su izvedene obično dijele na diferencijalne i integralne, izvedene redom iz jednadžbi (2.49) i (2.51). Najpoznatija diferencijalna metoda je Friedmanova metoda,²⁰⁷ dok su od integralnih metoda poznate Flynn-Wall-Ozawina (FWO)^{208,209} i Kissinger-Akahira-Sunoseova (KAS)^{203,210} metoda. Diferencijalne metode nisu najprikladnije za TGA podatke zbog potrebe numeričkog deriviranja eksperimentalnih podataka, što unosi dodatnu pogrešku,¹⁹⁸ a u DSC analizi vrlo su osjetljive na šum. S druge strane, manja je integralnih metoda što su većinom izvedene pod pretpostavkom da se energija aktivacije ne mijenja s konverzijom, pa daju dobre rezultate samo za jednostavne reakcije.²¹¹ Također, kako integralne metode daju prosjek cijele reakcije do zadane konverzije, energija aktivacije dobivena na taj način može biti manja od stvarne kada E_a pokazuje tendenciju rasta ili veća kada pada.²¹² U integralnim metodama javlja se i problem postavljanja graničnih uvjeta koji su nepotrebni u diferencijalnim metodama, pa napredak u računalnoj obradi podataka smanjuje nedostatke diferencijalnih metoda u usporedbi s integralnim.²¹³

2.7.2.1. Friedmanova metoda

Friedman je logaritmirao diferencijalnu kinetičku jednadžbu (2.49) da bi dobio jednadžbu pravca:

$$\ln(d\alpha/dt) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln[k_0 f(\alpha)] \quad (2.52)$$

Uzimajući vrijednosti brzine reakcije, $d\alpha/dt$, pri konstantnoj konverziji α pri različitim brzinama zagrijavanja, β , te temperature pri kojoj je ta konverzija postignuta, mogu se dobiti pravci iz čijih se nagiba izravno izračunava E_a . Ako je E_a konstantna, što upućuje da je riječ o jednoj reakciji, mehanizam reakcije može se odrediti iz odsječka dobivenih pravaca, jer je ovisnost $k_0 f(\alpha)$ o α ekvivalentna ovisnosti $f(\alpha)$ o α kada je k_0 konstantan. Tako se iz oblika krivulje može odrediti mehanizam, a zatim i k_0 čime se potpuno definira kinetički model.²¹⁴ Za reakcije n-tog reda i srodne (iznimke su autokatalitičke reakcije) Flynn je razvio matematički pristup pomoću kojeg se iz ovisnosti vrijednosti Friedmanova odsječka o $\ln(1-\alpha)$ mogu odrediti predeksponečijski koeficijent i eksponent n . Flynn također napominje da je

Friedmanova jednadžba primjenjiva ne samo na niz dinamičkih mjerena nego i na bilo koju kombinaciju temperaturnih programa.²¹³

2.7.2.2. Flynn-Wall-Ozawina metoda

Ozawa te istraživači Flynn i Wall neovisno su izveli sljedeću jednadžbu:

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{0,0048 k_0 E_a}{R G(\alpha)} \right] - 1,0516 \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.53)$$

rabeći Doyleovu aproksimaciju temperaturnog integrala:

$$p(x) = 0,0048 \exp(-1,0516x) \quad (2.54)$$

Doyleova aproksimacija ne vrijedi za šire raspone energije aktivacije, pa je Zvetkov izveo dodatne korekcijske faktore za područje nižih omjera $x = E_a / RT$ ($E_a < 70$ kJ/mol).²¹⁵

Prednost je FWO metode ekvivalentnost omjera $\ln \left[\frac{k_0}{G(\alpha)} \right]$ s onim u izotermnoj izokonverzijskoj jednadžbi izvedenoj iz integralnog oblika kinetičke jednadžbe (2.48):

$$\ln t = \ln \left[\frac{k_0}{G(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.55)$$

Stoga se iz ovisnosti E_a i $\ln \left[\frac{k_0}{G(\alpha)} \right]$ o α dobivene FWO metodom može izravno simulirati izotermna krivulja iz dinamičkih mjerena, a da se ne treba poznavati preostale kinetičke parametre, predeksponencijski koeficijent i mehanizam reakcije.²¹⁶ To je posebno korisno pri modeliranju sustava koji slijede složeni mehanizam nekoliko slijednih ili usporednih reakcija.

2.7.2.3. Kissinger-Akahira-Sunoseova metoda

Kissinger je u integralni oblik kinetičke jednadžbe dobiven korištenjem aproksimacije po Murrayu i Whiteu:

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (2.56)$$

uvrstio izraz za brzinu reakcije u maksimumu dobiven izjednačivanjem derivacije jednadžbe (2.49) s nulom. Konačno se dobije sljedeća ovisnost:

$$\frac{d(\ln \beta / T_{\max}^2)}{d(1/T_{\max})} = -\frac{E_a}{R} \quad (2.57)$$

Iako je izvorno izvedena za slučaj kinetičke reakcije n-tog reda, Criado i Ortega pokazali su da je Kissingerova metoda primjenjiva i na druge poznate mehanizme reakcija uza zanemarive pogreške,²¹⁷ dok su Akahira i Sunose proširili Kissingerovu metodu maksimuma u potpunu izokonverzijsku metodu dokazavši da izraz:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \left[\ln(k_0 R / E_a) - \ln G(\alpha)\right] - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.58)$$

vrijedi za bilo koju konstantnu konverziju. KAS metoda po načinu izvođenja možda nije čista integralna metoda, ali je matematički ekvivalentna FWO metodi,²¹⁸ a točnija je od nje za mnogo širi interval vrijednosti energija aktivacije.¹⁹⁶ Stoga je za izokonverzijsko određivanje E_a iz TGA u ovom radu odabранa ta metoda.

2.7.2.4. Nelinearne numeričke metode

Vyazovkin je razvio za potrebe Mettler-Toleda integralnu numeričku izokonverzijsku metodu koja se ne oslanja na aproksimacije, već numerički računa temperaturni integral.^{205,219} Kao E_a određuje se ona za koju je postignut minimum funkcije:

$$\Phi(E_a) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_a, T_i(t_\alpha)]}{J[E_a, T_j(t_\alpha)]} \quad (2.59)$$

gdje je:

$$J[E_a, T_i(t_\alpha)] = \int_0^{t_\alpha} \exp\left[-\frac{E_a}{RT_i(t)}\right] dt, \quad (2.60)$$

zapravo temperaturni integral, a t_α vrijeme kod kojega se postiže određena konverzija α . Izotermne krivulje mogu se izravno odrediti iz funkcijске ovisnosti E_a o α izjednačivanjem izraza za $G(\alpha)$ za danu konverziju u izoternim i dinamičkim uvjetima. Ostali kinetički parametri mogu se procijeniti samo ako se prepostavi kinetički mehanizam. U izvođenju gornje metode također je prepostavljeno da se E_a i k_0 ne mijenjaju s konverzijom, pa je izvedena i modifikacija koja prepostavlja konstantnost samo za intervale $\Delta\alpha \rightarrow 0$. Budrugeac²¹² je pokazao da u tom slučaju jednadžba (2.59) postaje ekvivalentna njegovoј predloženoј diferencijalnoj numeričkoj jednadžbi koja postiže minimum za stvarne vrijednosti E_a :

$$\Phi(E_a)_{dif} = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_i \left[\exp \left(\frac{E_a}{RT_i(t_\alpha)} \right) \right]}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_j \left[\exp \left(\frac{E_a}{RT_j(t_\alpha)} \right) \right]} \quad (2.61)$$

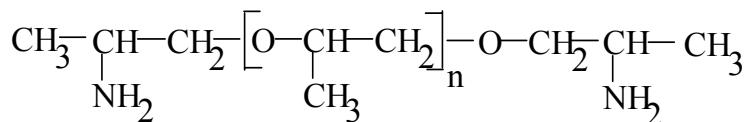
Iz navedenoga je očito da izokonverzijske metode, baš kao i klasične, bez obzira na matematičku rafiniranost najbolje rezultate daju za jednostavne reakcije, jer su izvedene iz kinetičke jednadžbe za jednu kemijsku reakciju. Da bi se modeliralo izotermno ponašanje iz dinamičkog, mjesto modela $f(\alpha)$ pretpostavlja se funkcionalna ovisnost $E_a(\alpha)$, što povlači slične probleme kao u klasičnim kinetičkim metodama.

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; $\eta(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = 12\text{-}14$ Pa s, ekvivalentna molekulna masa po epoksidnoj skupini $E_E = 190$ g/mol
- umreživalo, poli(oksipropilen)diamin: α -(2-aminopropil)- ω -(2-aminopropoksi)-polioksipropilen, Jeffamine D230, Huntsman Corporation; ekvivalentna molekulna masa po N-H vezi $E_{NH} = 57,5$ g/mol



- modificirani silan, 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan (GLYMO), 98 %, Aldrich Chemicals; molekulna masa $M = 236,34$ g/mol

Također su rabljene kemikalije:

- klorovodična kiselina, p.a., 37 %,
- amonijska lužina, p.a., 30 %
- demineralizirana voda

3.1.1. Uzorci s različitom količinom umreživala

Hibridni materijali pripravljeni su miješanjem GLYMO-a i DGEBA u masenim omjerima 1 : 2, 1 : 1 te 2 : 1. DGEBA i GLYMO homogenizirani su 90 minuta pri sobnoj temperaturi, a nakon dodatka Jeffamina smjesa je homogenizirana još 60 minuta. Sam DGEBA i sam GLYMO homogenizirani su s Jeffaminom 90 minuta pri sobnoj temperaturi. Jeffamine je dodavan u stehiometrijskom masenom omjeru prema sadržaju DGEBA (DGEBA : Jeffamine = 1 : 0,30) te u stehiometrijskom i dvostrukom stehiometrijskom masenom omjeru prema sadržaju GLYMO-a (GLYMO : Jeffamine = 1 : 0,24 i 1 : 0,48). Sastavi i oznake hibridnih smjesa navedeni su u tablici 3.1. Homogenizirane smjese izlivene su u teflonske kalupe i ostavljene da se očvršćuju pri sobnoj temperaturi tijekom 24 sata kako bi se omogućila hidroliza alkoxidnih skupina GLYMO-a vlagom iz zraka uz baznu katalizu Jeffaminom. Reakcija umreživanja epoksidno-aminske matice dovršena je reakcijom pri 120 °C tijekom daljnja 24 sata.

Tablica 3.1: Sastav i oznake pripravljenih hibridnih sustava

Oznaka sustava	Maseni omjer GLYMO : DGEBA	Dodani Jeffamine
Epoxy	0 : 1	$0,30 \cdot m$ (DGEBA)
G1E2 G1E2J2	1 : 2	$0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,24 \cdot m$ (GLYMO) $0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,48 \cdot m$ (GLYMO)
G1E1 G1E1J2	1 : 1	$0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,24 \cdot m$ (GLYMO) $0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,48 \cdot m$ (GLYMO)
G2E1 G2E1J2	2 : 1	$0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,24 \cdot m$ (GLYMO) $0,30 \cdot m$ (DGEBA) + $0,48 \cdot m$ (GLYMO)
G1E0 G1E0J2	1 : 0	$0,24 \cdot m$ (GLYMO) $0,48 \cdot m$ (GLYMO)

Za izvlačenje probnih prevlaka izabran je sustav G1E2J2. Prevlake na čeličnim supstratima dimenzija $50,42 \text{ mm} \times 15,22 \text{ mm} \times 1,50 \text{ mm}$ izvlačene su brzinom od $0,58 \text{ cm/min}$ strojem kućne izrade. Da bi se dobole deblje prevlake, postupak izvlačenja ponovljen je i 2 ili 3 puta, uz 10 minuta očvršćivanja pri 120°C između izvlačenja. Prevlake su konačno očvršćivane 24 sata pri 120°C , a debljina im je određivana gravimetrijski, iz poznate prevučene površine i gustoće hibrida od $1,12 \text{ g/cm}^3$.

3.1.2. Uzorci s prethodno hidroliziranim GLYMO-m

Tablica 3.2: Sastavi (u molovima sastojaka na mol GLYMO-a) otopina rabljenih za hidrolizu GLYMO-a te njihove eksperimentalne i teorijske pH vrijednosti

Voda	HCl	NH ₄ OH	oznaka	pH	pH(teor.)
0,5	0,0092		a1-05	$0,04 \pm 0,02$	0,00
1,5	0,0009	--	a01-15	$1,60 \pm 0,02$	1,48
1,5	0,0092	--	a1-15	$0,53 \pm 0,01$	0,47
3,0	0,0092		a1-30	$0,87 \pm 0,02$	0,77
0,5		0,0095	b1-05	$12,37 \pm 0,03$	11,62
1,5		0,0009	b01-15	$10,84 \pm 0,01$	10,84
1,5	--	0,0095	b1-15	$11,54 \pm 0,04$	11,39
3,0		0,0095	b1-30	$11,58 \pm 0,04$	11,24
1,5	--	--	a0-15		
3,0	--	--	a0-30		

Kao katalizatori za hidrolizu GLYMO-a odabrane su klorovodična kiselina i amonijska lužina, jer je riječ o lakohlapljivim tvarima koje se iz matice mogu ukloniti isparivanjem prije ili tijekom umreživanja. GLYMO je hidroliziran vodenim otopinama klorovodične kiseline kao kiselog katalizatora ili amonijske lužine kao baznog katalizatora, pri čemu je molarni omjer GLYMO-a i vode bio 1 : 0,5; 1 : 1,5

(stehiometrijski omjer za potpunu kondenzaciju alkoxsidnih skupina) te 1 : 3 (stehiometrijski omjer za potpunu hidrolizu alkoxsidnih skupina). Hidroliza je također provedena i samom demineraliziranim vodom bez dodatka katalizatora. U tablici 3.2 navedeni su sastavi i količine otopina rabljenih za hidrolizu GLYMO-a te njihove pH vrijednosti određene iz pet mjeranja pH-metrom Orion 420A plus baždarenim puferima pH 4, 7 i 10.

Tablica 3.3: Sastavi (molovi na mol GLYMO-a) hibridnih sustava iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a te uvjeti hidrolize i očvršćivanja

DGEBA	Jeffamine	katalizator	voda	Vrijeme hidrolize pri 60 °C	Vrijeme i temperatura očvršćivanja	oznaka
0	0,5	HCl: 0,0092	1,5	3 h 24 h	tjedan dana RT + 24 h / 120 °C	a15-3h a15-24h
				3 h	24 h / 120 °C	AA15
		NH ₄ OH: 0,0095	3,0	3 h 24 h	tjedan dana RT + 24 h / 120 °C	a30-3h a30-24h
				3 h	tjedan dana RT + 24 h / 120 °C	b15
			1,5	3 h	24 h / 120 °C	BB15
			3,0	3 h	tjedan dana RT + 24 h / 120 °C	b30
	0,5 + 0,32	HCl: 0,0092	1,5	24 h	24 h / RT + 24 h / 120 °C	G1E1J2-a15-RT
					1 h / 60 °C + 24 h / 120 °C	G1E1J2-a15-60
		NH ₄ OH: 0,0095	1,5	3 h	24 h / RT + 24 h / 120 °C	G1E1J2-b15-RT
					1 h / 60 °C + 24 h / 120 °C	G1E1J2-b15-60

Napredovanje hidrolize i kondenzacije pri sobnoj temperaturi i 60 °C praćeno je spektroskopijom u infracrvenom području (FTIR) na aparatu JASCO 615 FTIR s DLATGS detektorom. Uzorci su snimani kao namazi na silicijevim pločicama u području od 4000 do 400 cm⁻¹ uz razlučivost 4 cm⁻¹ i 16 snimaka. Prema rezultatima odabrani su najpovoljniji uvjeti hidrolize GLYMO-a i na već opisani način priređeni hibridni sustavi iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a i Jeffamina, koji je dodan u dvostrukom stehiometrijskom masenom omjeru (nehidrolizirani GLYMO : Jeffamine = 1 : 0,476) da bi se omogućila potpuna reakcija epoksidnih skupina. Sastavi i načini očvršćivanja te oznake tih hibridnih sustava navedeni su u tablici 3.3. Nakon što su karakterizirani, procijenjeno je s kojim uvjetima hidrolize GLYMO-a te očvršćivanja

uzoraka valja pripraviti hibridne sustave sastava G1E1J2, za koje su uvjeti priprave također navedeni u tablici 3.3. Za pripravu hibridnih materijala izabran je razmjerno visok udio GLYMO-a da bi utjecaj hidrolize na svojstva materijala bio izraženiji, a da ipak udio polimerne matice bude znatan.

Također je ispitana mogućnost isparivanja katalizatora, suviška vode, te organskih produkata hidrolize i kondenzacije iz hidroliziranog GLYMO-a držanjem reaktora otvorenim pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ tijekom daljnja 3 sata. No, utvrđeno je da pritom dolazi do gubitka samog GLYMO-a, jer je gubitak mase isparivanjem kod tri uzorka viši od teorijskog udjela svih drugih sastojaka, kako je dano u tablici 3.4, a uzorak b30 gelirao je nakon 60 minuta i time postao neprikladan za pripravu hibridnih materijala. Stoga je u njihovoj pripravi preskočen taj korak.

Tablica 3.4: Gubitak mase isparivanjem pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ kroz 3 sata

Uzorak	Gubitak mase		Gubitak GLYMO-a
	Teorijski	izmjereni	
a15	18,6 %	24,9 %	7,7 %
a30	32,2 %	36,7 %	6,6 %
b15	17,4 %	21,4 %	4,8 %
b30	33,0 %	29,0 %	--

3.2. KARAKTERIZACIJA

3.2.1. Ispitivanje utjecaja količine umreživala na umreživanje i svojstva hibridnih materijala

Očvršćivanje svih hibridnih materijala kao i epoksidne smole praćeno je DSC analizom na aparatu Netzsch DSC 200 opremljenim jedinicom za hlađenje kapljevitim dušikom. Smjese su karakterizirane odmah nakon zamješavanja zagrijavanjem do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom od 10 K/min . Uzorci mase $5\text{-}20\text{ mg}$, vagani s točnošću $\pm 0,05\text{ mg}$, stavljeni su u aluminijске posudice i nehermetički zatvarani.

Staklišta svih ispitivanih materijala također su određena DSC-om na potpuno očvrnutim uzorcima zagrijavanjem ispitnog uzorka brzinom od 10 K/min od sobne temperature do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ radi brisanja njegove toplinske prošlosti, hlađenjem brzinom od 10 K/min do $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ponovnim zagrijavanjem do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Morfologija pripravljenih hibridnih materijala ispitivana je transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) JEOL JEM-200CX s radnim naponom od 120 kV ,

na ispitcima debljine 80-110 nm rezanima brzinom od 1-2 mm/s na ultratomu Leica Ultracut R sa staklenim nožem.

Mehanička svojstva svih ispitivanih materijala, osim G1E0 i G1E0J2 koji su se pokazali prekrta za izradu ispitaka, određivana su dinamičkom mehaničkom analizom (DMA) na aparatu TA Instruments DMA 983 uz deformaciju uzorka savijanjem amplitudom od 0,2 mm i stalnom frekvencijom od 1 Hz te uz brzinu zagrijavanja od 5 K/min u temperaturnom rasponu od -100 °C do 200 °C. Ispitci su izrađeni u dimenzijama 60 mm × 10 mm × 2 mm, a ispitna duljina je bila između 20 i 30 mm. Mjerenja su izvedena u Laboratoriju za termičku analizu Brodarskog instituta d.o.o.

Određivana je i tvrdoća nemodificirane epoksidne smole i hibridnih materijala, osim prekrta G1E0 i G1E0J2, na aparatu Zwick 3106 za određivanje tvrdoće utiskivanjem kuglice promjera 5 mm izvedenom prema DIN 51224 (sad ISO 2039-1), uz opterećenje od 358 N osim za uzroke G1E1J2 i nemodificirane epoksidne smole (opterećenje od 132 N) te G2E1J2 (opterećenje od 49,5 N). Mjerenja su izvedena u Laboratoriju za nemetale Zavoda za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Tvrdoća je računata iz pomaka kuglice (srednja vrijednost 5 mjerenja) nakon 10, 30 i 60 sekundi, prema jednadžbi:

$$H = \frac{1}{D\pi} \frac{F}{(h - h_{kor})} \quad (3.1)$$

gdje je H tvrdoća u MPa, D promjer kuglice u mm, F opterećenje u N, h vertikalni pomak kuglice u mm, a h_{kor} standardna korekcija pomaka ovisna o sili opterećenja, kako je dano u tablici 3.5.

Tablica 3.5: Ovisnost korekcije pomaka kuglice, h_{kor} , o rabljenoj sili opterećenja, F

F / N	49,5	132	358
h_{kor} / mm	0,010	0,015	0,020

Toplinska postojanost ispitivana je simultanom diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA-TGA) u inertnoj dušikovoj atmosferi i u oksidacijskoj atmosferi zraka na aparatu Seiko SII Exstar 6000. Uzorci mase 14-19 mg, vagani s točnošću $\pm 0,01$ mg, zagrijavani su u otvorenim platinskim lončićima brzinom od 10 K/min do 1000 °C, uz protok plina (dušika ili zraka) od 250 mL/min.

Prevlake su optički karakterizirane svjetlosnim mikroskopom Olympus BH-2 u reflektiranom svjetlu i skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) Vega Tescan s radnim naponom od 30 kV i detektorom sekundarnih elektrona. Mjerenja su izvedena u Laboratoriju za materijalografiju Zavoda za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

3.2.2. Ispitivanje kinetike umreživanja i degradacije neizotermnim toplinskim metodama

Kinetika očvršćivanja epoksidno-aminske mreže sustava G1E0, G1E0J2, G1E1 i G1E2 te nemodificirane smole istraživana je DSC analizom na aparatu Netzsch DSC 200 neposredno nakon homogeniziranja. Mjerenja su provedena na uzorcima mase 10-25 mg u neizotermnim uvjetima s različitim stalnim brzinama zagrijavanja od 1, 3, 5 i 10 K/min u temperaturnom rasponu 25-250 °C.

Kinetika razgradnje potpuno očvrnsutih hibridnih sustava G1E2, G1E1, G2E1, G1E0 te nemodificirane smole istraživana je TGA analizom u inertnoj atmosferi dušika na Perkin-Elmer termovagi TGS-2. Uzorci mase 9-11 mg, vagani s točnošću $\pm 0,01$ mg, zagrijavani su u otvorenim platinskim lončićima brzinama 5-25 K/min do 1000 °C, uz protok dušika od 150 mL/min.

Neizotermna kinetika degradacije modelirana je pomoću programa Wolfram Mathematica 5.0 prepostavljajući Arrheniusovu zavisnost konstante brzine reakcije o temperaturi te testirajući eksperimentalne podatke na empirijskim modelima.

3.2.3. Ispitivanje utjecaja prethodne hidrolize na umreživanje i svojstva hibridnih materijala

Hapljenje otapala i produkata hidrolize GLYMO-a te reakcije hidroliziranog GLYMO-a s Jeffaminom praćeni su DSC analizom na aparatu Perkin-Elmer Pyris 1 opremljenom jedinicom za hlađenje *intercooler*. Pri praćenju hapljenja uzorci su uzimani 3 sata nakon početka hidrolize (kad je reaktor otvoren da bi došlo do hapljenja) i nakon 2 sata hapljenja, vagani s točnošću $\pm 0,01$ mg, stavljeni u nehermetički zatvorene aluminijске posudice te karakterizirani zagrijavanjem do 150 °C brzinom od 5 K/min. Prilikom praćenja reakcije s Jeffaminom, uzorci su vagani kako je opisano nakon homogenizacije s Jeffaminom i karakterizirani zagrijavanjem do 250 °C brzinom od 10 K/min odmah i nakon 24 h otvrđnjivanja na sobnoj temperaturi. Promjene su usporedo praćene i spektroskopijom u infracrvenom

području na prethodno opisani način. U hibridnim sustavima osnovnog sastava G1E1J2 praćena je samo reakcija s Jeffaminom neposredno nakon zamješavanja u navedenim uvjetima.

Staklišta hibridnih materijala oba osnovna sastava (G1E0J2 i G1E1J2) s različitom prethodnom hidrolizom također su određena DSC-om, na potpuno očvrnutim uzorcima, zagrijavanjem ispitnog uzorka brzinom od 10 K/min od sobne temperature do 150 °C radi brisanja njegove toplinske prošlosti, hlađenjem brzinom od 10 K/min do -50 °C i ponovnim zagrijavanjem do 150 °C.

Morfologija hibridnih materijala osnovnog sastava G1E1J2 ispitivana je transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) JEOL JEM-200CX s radnim naponom od 200 kV, uz već opisan način priprave ispitaka.

Mehanička svojstva hibridnih materijala osnovnog sastava G1E0J2 zbog njihove krtosti određivana su nanoindenterom Micromaterials NanoTest u obliku samostojećeg filma, pod maksimalnim opterećenjem od 20 mN i s brzinom promjene opterećenja 0,02 mN/s od početnog opterećenja od 0,01 mN. Tvrdoća i modul elastičnosti izračunati su na način opisan u poglavlju 2.6.2.2. Kod hibrida osnovnog sastava G1E1J2 modul elastičnosti određivan je dinamičkom mehaničkom analizom (DMA) na aparatu Rheometric Scientific Ares uz deformaciju uzorka savijanjem relativnom deformacijom od 0,15 % i stalnom frekvencijom od 1 Hz, i uz brzinu zagrijavanja od 5 K/min u temperaturnom rasponu od 0 °C do 200 °C. Ispitci su izrađeni u dimenzijama 60 mm × 8,5 mm × 3 mm, a ispitna duljina bila je približno 30 mm. Sva mjerena izvedena su u Laboratoriju za znanost i tehnologiju materijala Fakulteta inženjerstva u Terniju, Italija. Također je određivana tvrdoća svih pripravljenih hibrida G1E1J2 sastava na aparatu Zwick 3106 na već opisan način, uz opterećenje od 132 N.

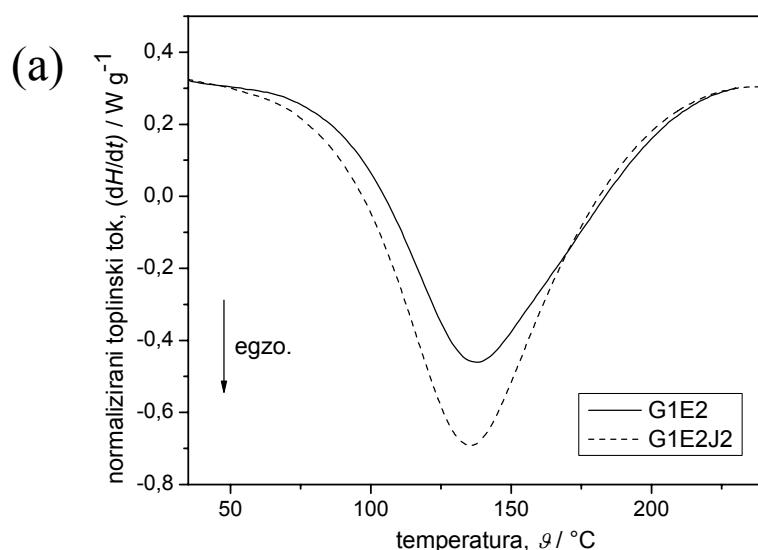
Toplinska postojanost hibridnih materijala oba osnovna sastava (G1E0J2 i G1E1J2) s različitom prethodnom hidrolizom i toplinskom obradom ispitivana je simultanom diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA-TGA) u inertnoj dušikovoj atmosferi na aparatu Seiko SII Exstar 6000. Uzorci mase 14-19 mg, vagani s točnošću $\pm 0,01$ mg, zagrijavani su u otvorenim platinskim lončićima brzinom od 10 K/min do 1000 °C, uz protok dušika od 250 mL/min.

4. REZULTATI I RASPRAVA

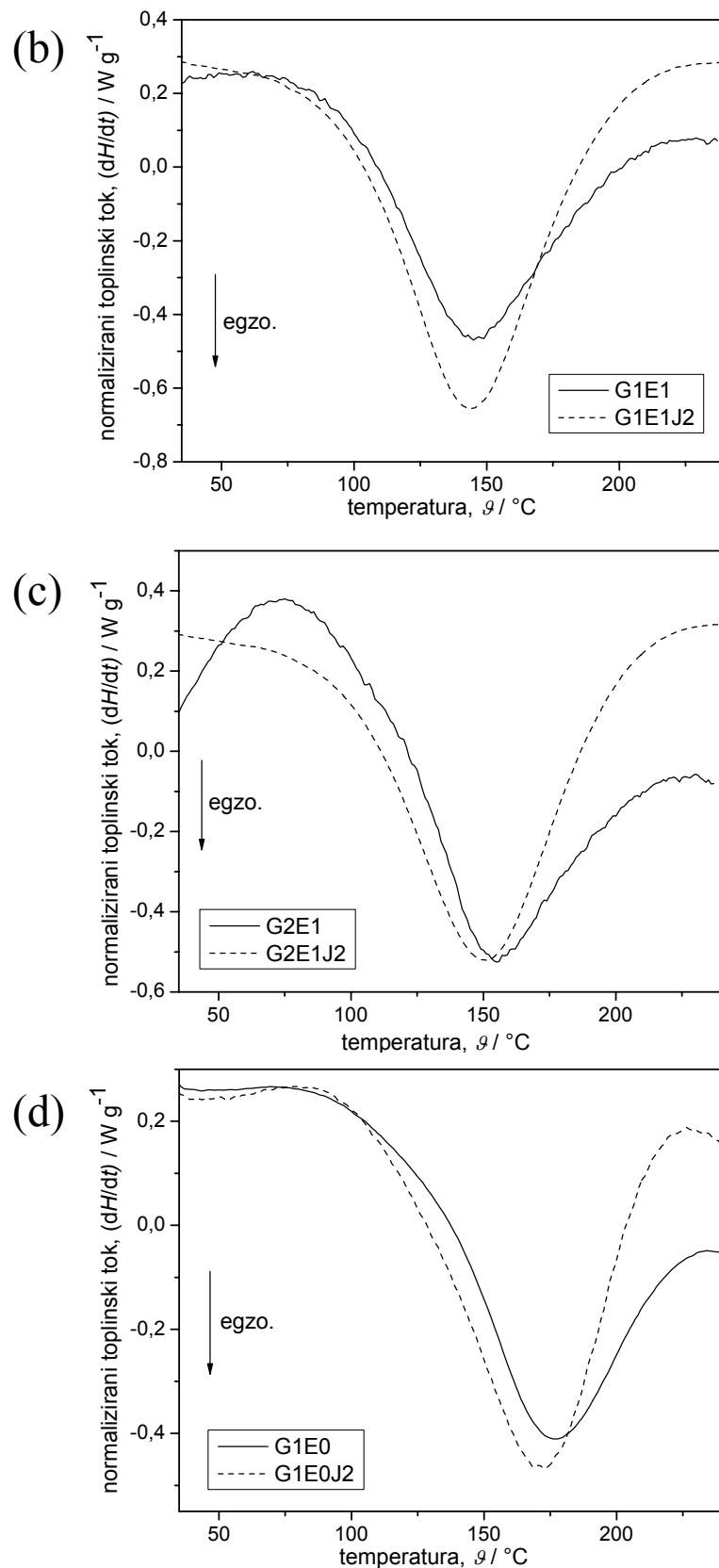
4.1. UTJECAJ KOLIČINE UMREŽIVALA

4.1.1. Toplina reakcije

Utjecaj količine Jeffamina na reakciju otvaranja epoksidne skupine aminskom prikazan je u tablici 4.1 i na slici 4.1. Ako se oslobođena toplina umreživanja nemodificirane smole preračuna na mol epoksidnih skupina, dobiva se vrijednost od 110,6 kJ/mol, što je u suglasju s literurnim podatcima⁹² i potvrđuje da je funkcionalnost Jeffamina uistinu 4, tj. da u reakciji sudjeluju i primarne i sekundarne aaminske skupine. U procjenjivanju topline reakcije epoksidne skupine s aminom za hibridne sustave, pretpostavljen je da je za svježe pripravljeni uzorak toplina sol-gel reakcija zanemariva, što su pokazali Serier i sur.,⁹¹ pa da se ukupna toplina reakcije za te sustave može poistovjetiti s toplinom otvaranja epoksidnog prstena. Dobivena je vrijednost za sustav G1E0 52,7 kJ/mol, što je manje od polovice teorijske vrijednosti za tu reakciju. Stoga je pretpostavljen da u reakciji Jeffamina s GLYMO-m sudjeluju uglavnom primarne aaminske skupine, što je potvrđeno i infracrvenom spektroskopijom.²²⁰ I ostali hibridni sustavi sa stehiometrijskom količinom Jeffamina pokazuju nepotpunu reakciju epoksidnih skupina, zbog čega je i ispitivan utjecaj dodavanja Jeffamina u dvostrukom stehiometrijskom omjeru prema epoksidnim skupinama GLYMO-a.



Slika 4.1. DSC krivulje reakcije otvaranja epoksidnih prstenova za sustave
(a) G1E2 i G1E2J2, (b) G1E1 i G1E1J2, (c) G2E1 i G2E1J2 i (d) G1E0 i G1E0J2



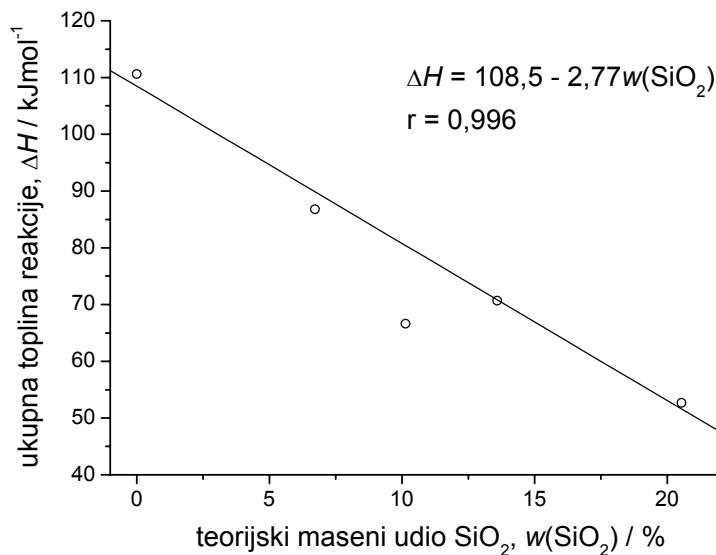
Slika 4.I. nastavak

Tablica 4.1: Temperatura najveće brzine reakcije, ϑ_{\max} , i ukupna toplina reakcije, ΔH , preračunata na mol epoksidne skupine

Sustav	$\vartheta_{\max} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
Epoxy	127	110,6
G1E2 / G1E2J2	138 / 135	86,8 / 114,7
G1E1 / G1E1J2	145 / 144	66,6 / 107,6
G2E1 / G2E1J2	155 / 151	70,7 / 104,8
G1E0 / G1E0J2	177 / 173	52,7 / 86,8

Toplina reakcije otvaranja epoksidnih skupina kod sustava s povećanim sadržajem Jeffamina očekivano se približava teorijskoj vrijednosti od $\sim 110 \text{ kJ/mol}$, što ukazuje da je došlo do potpune reakcije. Iznimka je sustav G1E0J2, za kojeg se može pretpostaviti da gusta anorganska faza imobilizira organske lance i tako djeluje kao sterička zapreka njihovom potpunom umreženju. Veći udio aminskih skupina također olakšava tijek reakcije, pa najveća brzina reakcije raste i pomiče se prema nešto nižim temperaturama, što je očito iz slike 4.1 i tablice 4.1.

Kod sustava sa stehiometrijskim udjelom amina toplina reakcije gotovo linearno ovisi o teorijskom udjelu anorganske faze, SiO_2 , tj. GLYMO-a (slika 4.2). Vidljivo odstupanje sustava G1E1 (s oko 10 % teorijskog udjela SiO_2) pripisano je međusobnim steričkim smetnjama dviju faza, što je najizraženije kod sustava u kojemu ni jedna faza ne prevladava.²²¹

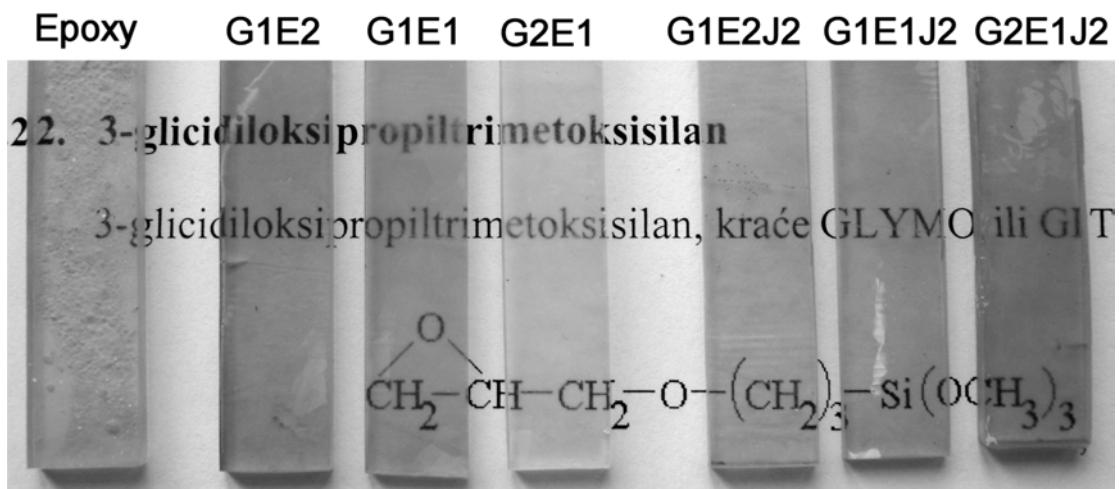


Slika 4.2. Linearna ovisnost ukupne topline reakcije o udjelu anorganske faze za sustave sa stehiometrijskim udjelom amina

Može se zaključiti da povećanje udjela amina povoljno djeluje na reakciju otvaranja epoksidnih prstenova. No valja ispitati kako povećani udio gibljivih

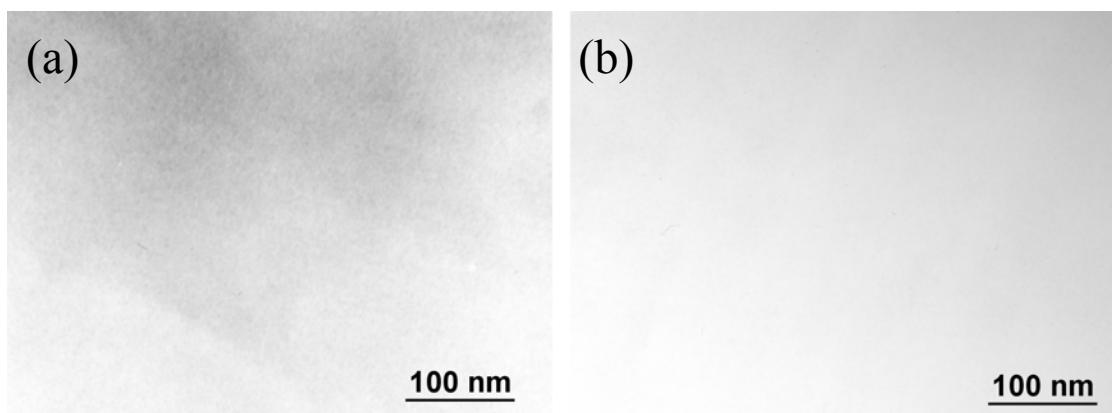
polioksipropilenskih lanaca i slobodnih neizreagiranih aminskih skupina utječe na krajnja svojstva tih hibridnih materijala.

4.1.2. Morfologija



Slika 4.3. Pločice debljine 2 mm izrađene od navedenih materijala

Svi pripravljeni hibridni materijali potpuno su prozirni, kako je prikazano na slici 4.3. U literaturi^{17,40} prozirnost uzoraka često se navodi kao potvrda nastanka istinskih hibridnih materijala ili nanokompozita, s veličinom čestica anorganske faze manjom od valne duljine vidljive svjetlosti. Da bi se to potvrdilo, sustavi G1E1 i G1E1J2 karakterizirani su transmisijskom elektronском mikroskopijom (TEM, slika 4.4). Nijedan sustav ne pokazuju vidljivu anorgansku strukturu, što je karakteristično za istinske hibridne materijale, s anorganskom fazom homogeno razdijeljenom u cijelom volumenu materijala.



Slika 4.4. TEM slike hibrida (a) G1E1 i (b) G1E1J2, snimljene u svijetlom polju

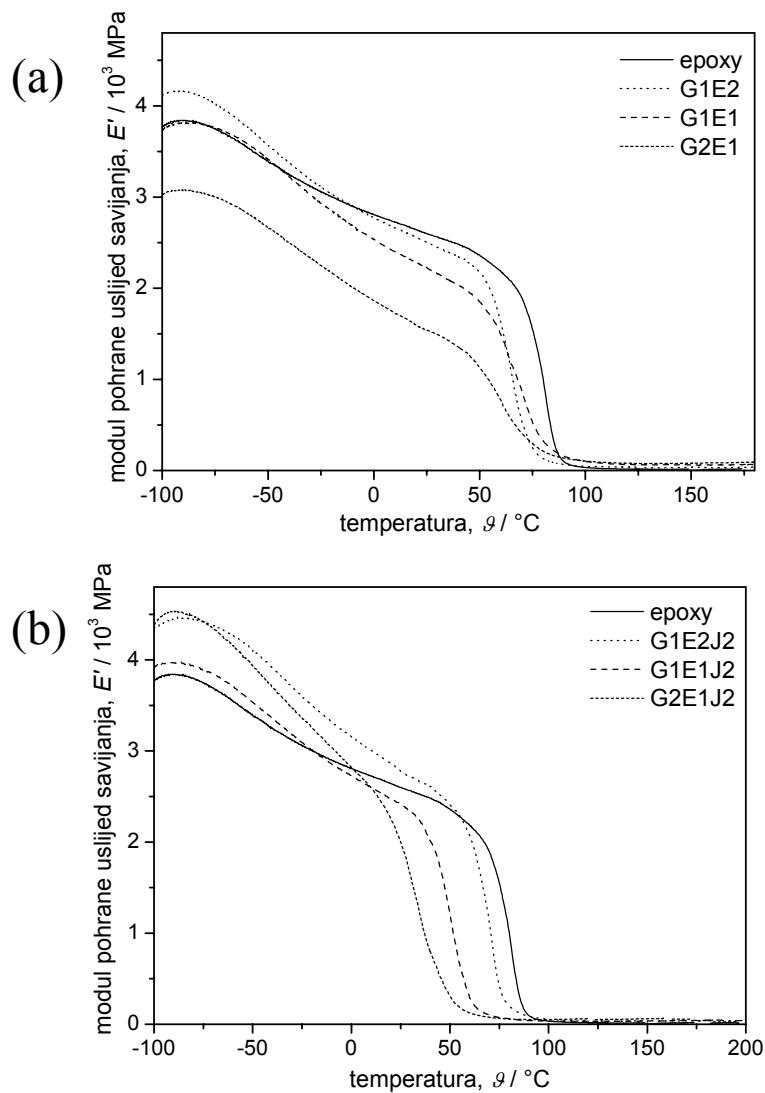
4.1.3. Staklišta i mehanička svojstva

Veći udio organske faze kod hibrida s dvostrukim udjelom Jeffamina i njezina bolja umreženost djeluju na povišenje elastičnog modula pohrane zbog savijanja, E' , kao što je prikazano na slici 4.5. Vrijednosti E' pri $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (maksimalna vrijednost), $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (radna temperatura) i $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (viskoelastično područje, nakon staklišta) dane su u tablici 4.2. U hibridima sastava G1E1J2 te G1E2J2 postiže se vrijednost E' usporediva ili bolja od one nemodificirane smole, a kako je povećanje udjela amina razmjerno veće u hibridnim materijalima s većim udjelom GLYMO-a, i utjecaj na modul elastičnosti je izraženiji. Kako je udio anorganske faze u svim ispitivanim sustavima ispod teorijske granice prožimanja (perkolacije) od 20 %,²²² modul elastičnosti vezan je poglavito uz «meku», polimernu fazu. Konačne vrijednosti modula u viskoelastičnom području primjetno su više za sve hibride u usporedbi s nemodificiranom smolom zahvaljujući ojačavajućem djelovanju anorganske faze i ograničenoj pokretljivosti organskih lanaca. Taj je utjecaj smanjen u hibridima s višim udjelom amina zbog kombiniranog djelovanja povećanog udjela gibljivih polioksipropilenskih lanaca Jeffamina i smanjenog udjela krute anorganske mreže. Za sve hibride modul blago raste nakon $150\text{ }^{\circ}\text{C}$: kako su ispitci umreživani pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, moguće je da se pri višim temperaturama nastavlja očvršćivanje materijala.

Tablica 4.2: Vrijednosti modula pohrane uslijed savijanja, E' , za navedene sustave pri navedenim temperaturama

Sustav	$E' / \text{MPa}, -90\text{ }^{\circ}\text{C}$	$E' / \text{MPa}, 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$E' / \text{MPa}, 150\text{ }^{\circ}\text{C}$
Epoxy	3840	2599	14
G1E2	4160	2501	34
G1E1	3812	2229	65
G2E1	3073	1542	84
G1E2J2	4449	2774	38
G1E1J2	3968	2413	37
G2E1J2	4540	2001	50

Staklasti prijelazi, određeni iz maksimuma krivulje modula gubitka uslijed savijanja, postaju izraženiji povećanjem udjela amina, ali se u pravilu pomiču na niže temperature (slika 4.6 i tablica 4.3) zbog plastificirajućeg djelovanja polioksipropilen-skih lanaca Jeffamina. U oba slučaja nađen je jedan staklasti prijelaz što potvrđuje istinsku homogenost hibridnih materijala. Staklišta su uspoređena s vrijednostima dobivenima DSC metodom. Dok DMA prati promjenu pokretljivosti molekula i njihovih segmenata kod vibracije određenom frekvencijom, DSC je statička metoda u

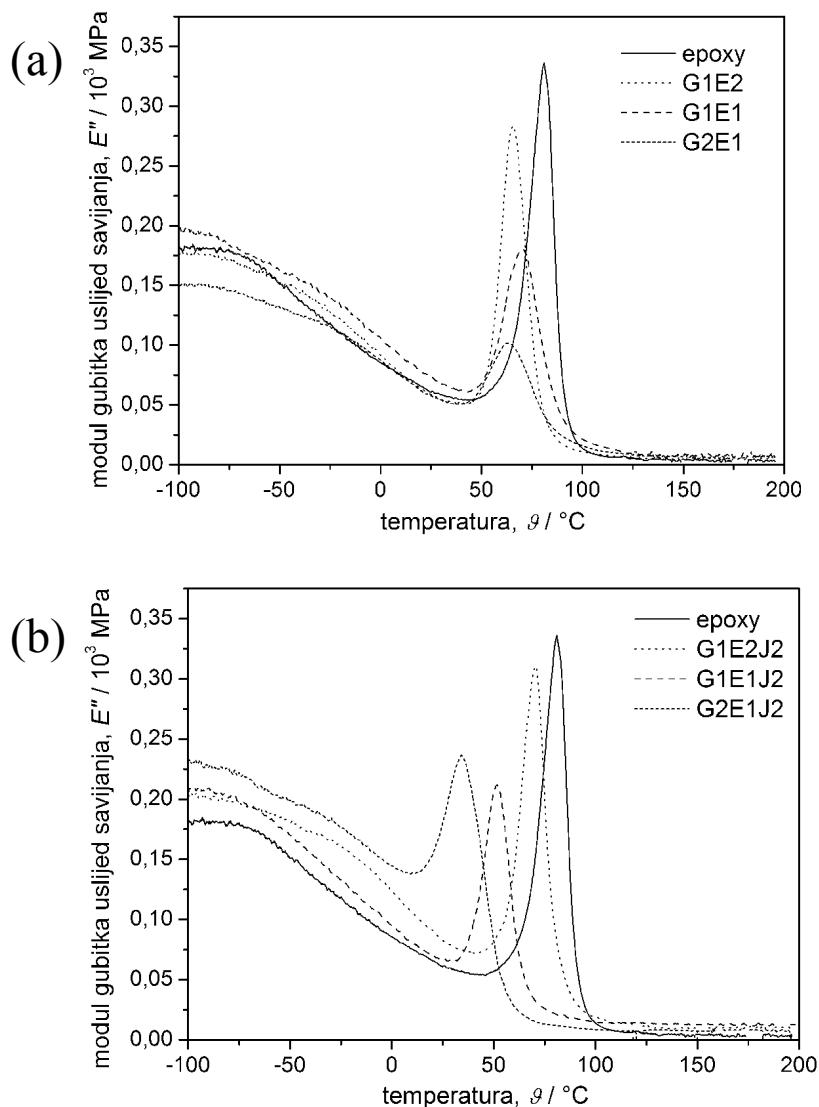


Slika 4.5. DMA krivulje ovisnosti modula pohrane uslijed savijanja o temperaturi za sustave sa (a) stehiometrijskim i (b) dvostrukim udjelom Jeffamina

kojoj se staklište određuje iz promjene toplinskog kapaciteta materijala. Stoga je razlika u temperaturama staklastih prijelaza možda uzrokovana većom osjetljivošću DMA na pokretljivost kraćih segmenata, kao što su neumreženi epoksidni prstenovi.¹⁷⁸

Tablica 4.3: Staklišta navedenih materijala određena DSC i DMA metodama, $\vartheta_{g,\text{DSC}}$ i $\vartheta_{g,\text{DMA}}$

Sustav	$\vartheta_{g,\text{DSC}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{g,\text{DMA}} / ^\circ\text{C}$
Epoxy	89	81
G1E2 / G1E2J2	85 / 75	66 / 71
G1E1 / G1E1J2	82 / 59	70 / 51
G2E1 / G2E1J2	72 / 51	60 / 34
G1E0 / G1E0J2	-- / 24	-- / --



Slika 4.6. DMA krivulje ovisnosti modula gubitka uslijed savijanja o temperaturi za sustave sa (a) stehiometrijskim i (b) dvostrukim udjelom Jeffamina

Maksimum kuta faznog pomaka naprezanja za deformacijom, $\tan\delta$, primjetno je niži za hibridne materijale nego za nemodificirane smole, kako je prikazano u tablici 4.4. U literaturi se sniženje intenziteta $\tan\delta$ za umrežene polimerne kompozite povezuje s porastom gustoće umreženja, odnosno manjom udaljenosti točaka umreženja dodatkom punila, dok je širina maksimuma pokazatelj homogenosti mreže.^{223,224}

Tablica 4.4: Maksimalne vrijednosti kuta faznog pomaka, $\tan\delta$, i temperature pri kojima su postignute

Sustav	Maksimum $\tan\delta$	Temperatura maksimuma
Epoxy	0,826	88 °C
G1E2	0,450	74 °C
G1E1	0,310	79 °C
G2E1	0,221	74 °C
G1E2J2	0,485	77 °C
G1E1J2	0,340	63 °C
G2E1J2	0,273	46 °C

Za nanokompozite to se sniženje može povezati s udjelom polimerne faze ograničene pokretljivosti zbog međudjelovanja s nanopunilom velike aktivne površine ili izravnog utjecaja nanopunila na gibanja molekula polimera.²²⁵ Prema Nielsonovu izrazu za klasične kompozite, vrijedi:²²⁶

$$\tan \delta(kompozit) = \tan \delta(matica)(1 - B\varphi) \quad (4.1)$$

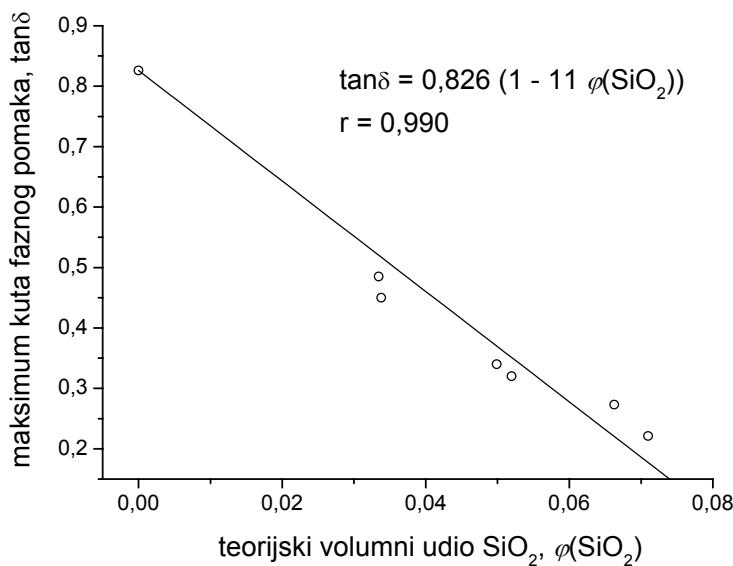
gdje je φ volumni udio punila u kompozitu, a B korekcijski faktor koji izražava udio međufaze u kompozitu:

$$B = 1 + \frac{\Delta R}{R} \quad (4.2)$$

U toj jednadžbi R je promjer čestice punila, a ΔR efektivna debljina međufaze. Za ispitivane hibridne materijale postoji nezanemariva linearna ovisnost maksimuma kuta faznog pomaka o teorijskom volumnom udjelu anorganske faze izražene kao SiO_2 , kako je prikazano na slici 4.7. Teorijski maseni udio SiO_2 izračunat je iz količine GLYMO-a i zatim preračunat u volumni udio prema sljedećem izrazu:

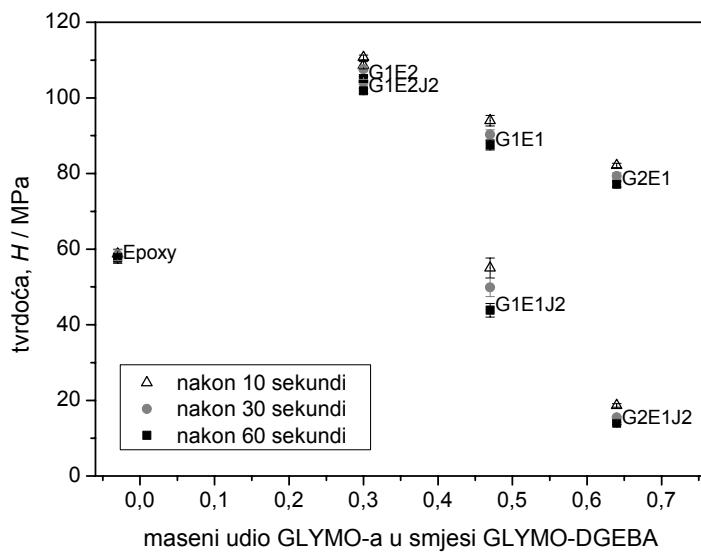
$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{\rho(\text{SiO}_2)}{\rho(epoxy)} \left(\frac{1}{w} - 1 \right)} \quad (4.3)$$

Pritom je rabljena eksperimentalno određena vrijednost gustoće epoksidno-aminske maticе od $1,12 \text{ g/cm}^3$ i teorijska vrijednost gustoće silicijskog dioksida od $2,3 \text{ g/cm}^3$.²²⁷ Izračunata vrijednost B je 11, odnosno prema izrazu (4.2) efektivna debljina međufaze deset je puta veća od promjera čestice, što implicira da se cijeli volumen hibrida ponaša kao međufaza. Iako u hibridnim materijalima nije riječ o klasičnom punilu, ipak se uporabom Nielsonova izraza može dobiti općenit pojam o utjecaju anorganske faze na pokretljivost polimerne faze, dok sama linearnost ovisnosti $\tan\delta$ kompozita o volumnom udjelu SiO_2 bez obzira na udio Jeffamina ukazuje da se morfologija hibrida tako ne mijenja.



Slika 4.7. Linearna ovisnost maksimuma kuta faznog pomaka o udjelu anorganske faze u hibridnom materijalu

Hibridni materijali sa stehiometrijskim udjelom Jeffamina sukladno očekivanjima pokazuju veću tvrdoću od nemodificirane smole (slika 4.8), ali tvrdoća se neočekivano smanjuje porastom udjela anorganske faze, što je vjerojatno uzrokovano nepotpunijim umreženjem epoksidno-aminske maticе. Usprkos potpunjem umreženju, smanjenje tvrdoće još je izraženije u hibridima s dvostrukim udjelom amina, zbog povećanog udjela meke, alifatske faze, tako da sustavi G1E1J2 i G2E1J2 pokazuju nižu tvrdoću od nemodificirane smole.



Slika 4.8. Ovisnost tvrdoće navedenih hibridnih materijala očitane nakon 10, 30 i 60 sekundi o udjelu GLYMO-a u početnoj smjesi

Svi ispitivani materijali pokazuju i smanjenje tvrdoće duljim opterećenjem nepromijenjenom silom, tj. pojavu puzanja karakterističnu za polimere izložene stalnom opterećenju. Relativno puzanje za sve ispitivane uzorke određeno je nakon 30 i 60 sekundi prema jednadžbi (2.40) uvezši stanje nakon 10 sekundi kao početno. Iz tih vrijednosti, danih u tablici 4.5, vidljivo je da hibridni materijali pokazuju znatnije puzanje od nemodificirane smole, i to znatno izraženije za hibride s povećanim udjelom amina. Puzanje hibrida sa stehiometrijskim udjelom amina ne varira previše sa sastavom, a najizraženije je za sustav G1E1 koji i inače pokazuje najslabije relativno umreženje.

Tablica 4.5: Relativno indentacijsko puzanje, C_I , za ispitivane materijale, nakon navedenog vremena

Sustav	C_I (30 s), %	C_I (60 s), %
Epoxy	0,62	2,04
G1E2	2,90	5,32
G1E1	4,10	7,38
G2E1	3,55	6,43
G1E2J2	4,28	6,65
G1E1J2	10,25	25,52
G2E1J2	20,66	34,21

Iz navedenih rezultata očito je da potpuna reakcija epoksidnih skupina GLYMO-a ne osigurava bolja svojstva hibridnim materijalima. Stoga je radi poboljšanja mehaničkih svojstava tih hibrida morfologija anorganske faze unutar polimerne matici mijenjana prethodnom kontroliranom hidrolizom GLYMO-a, što je obrađeno u poglavlju 4.2.

4.1.4. Izvlačenje hibridnih prevlaka

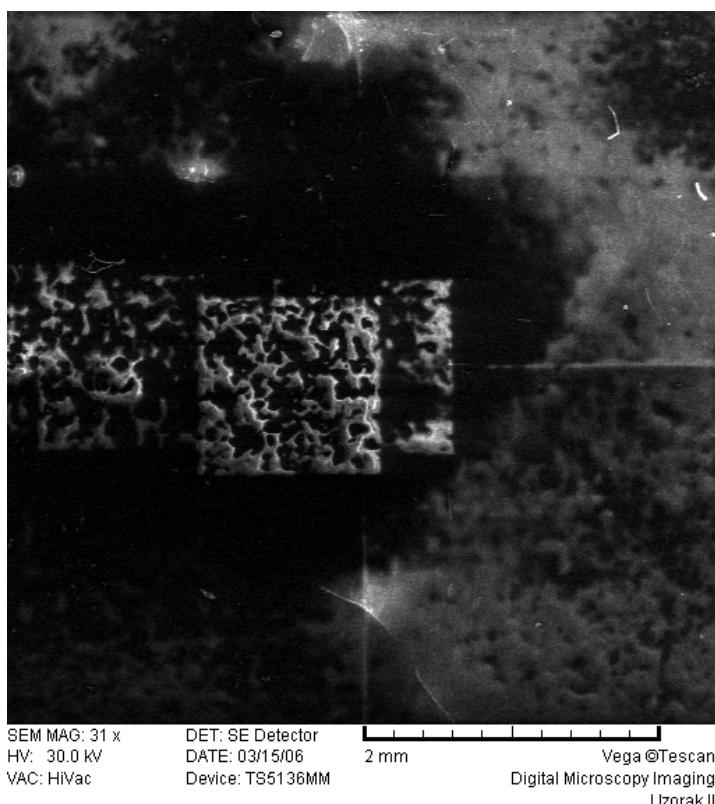
Zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava i dovoljno niske viskoznosti, usprkos razmjerno velikom udjelu DGEBA, za izvlačenje probnih prevlaka izabran je sustav G1E2J2. Debljine izvučenih prevlaka navedene su u tablici 4.6. Kako je čelična podloga dosta neravna, prvi sloj je znatno deblji od idućih, pa prosječni doprinos debljinu prevlake pada s brojem izvlačenja. Izvlačenjem prevlake iz smjese koja je stajala 150 min na sobnoj temperaturi ne mijenja se znatnije njezina debljina, stoga se može pretpostaviti da u tom vremenu ne dolazi do reakcija organskog ili anorganskog umreživanja koje bi povećale viskoznost smjese.

Tablica 4.6: Ukupna debljina prevlaka nanesenih izvlačenjem, debljina posljednjeg sloja i prosječna debljina sloja nanesenog jednim izvlačenjem, određene gravimetrijskom metodom

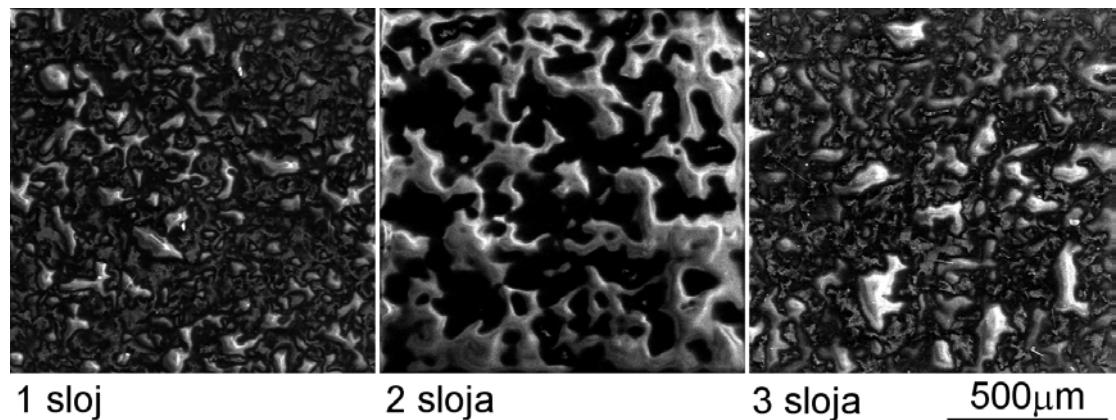
Broj izvlačenja	Ukupna debljina, μm	Debljina zadnjim izvlačenjem, μm	Prosječna debljina jednog sloja, μm
1	39	39	39
2	55	16	28
3	69	14	23
1*	32	32	32

* Izvlačena iz smjese koja je stajala 150 min

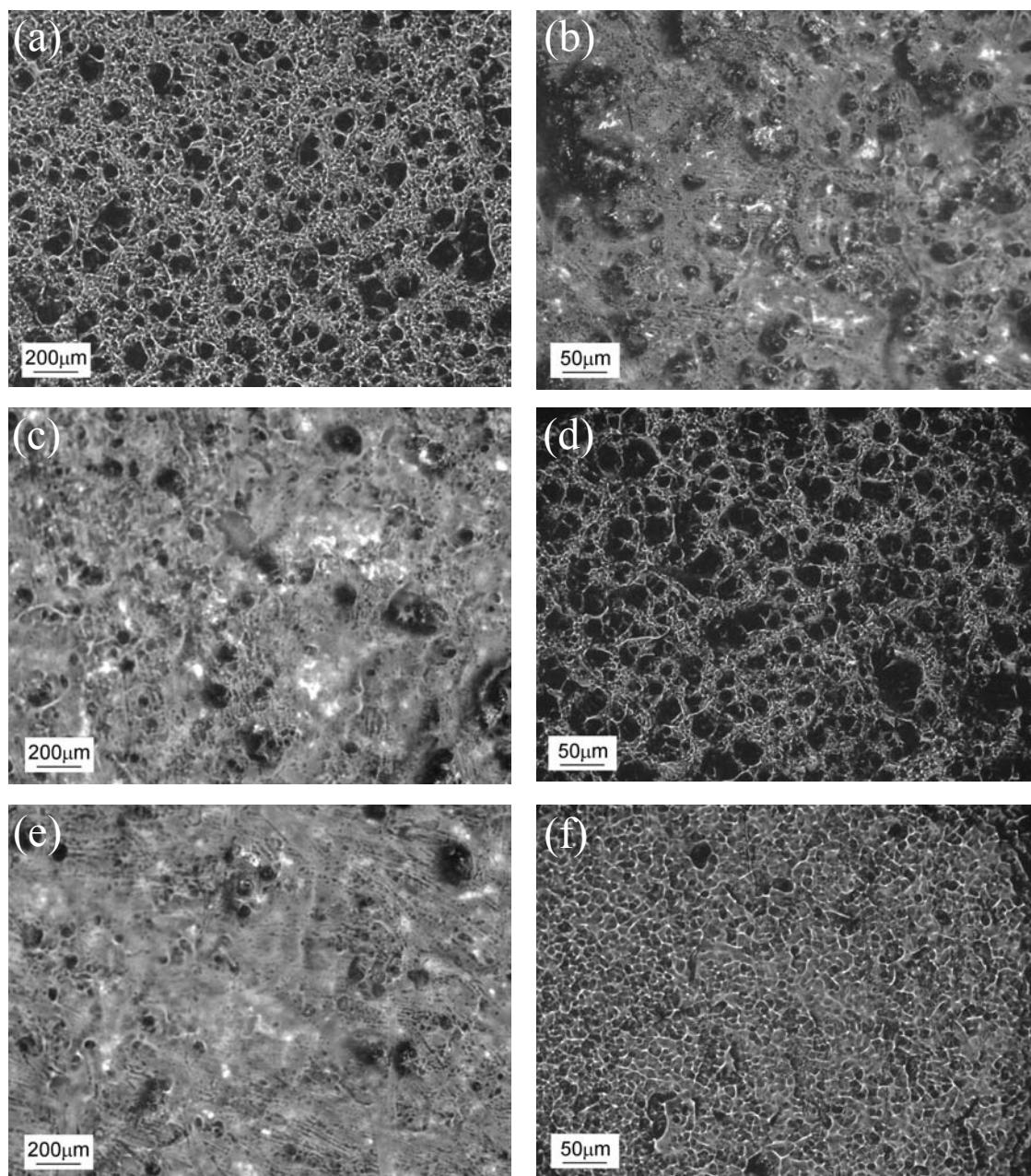
Snimanje površine prevlaka skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) izaziva degradaciju polimerne matice pod udarom elektronskog snopa, kako se može vidjeti na slici 4.9. Stoga SEM snimke ne pokazuju morfologiju površine prevlake nego razdiobu anorganske faze unutar prevlake nakon uklanjanja polimerne matice. Gustoća anorganske faze raste s debljinom prevlake, što se vidi na slici 4.10, i pruža se gotovo kontinuirano kroz njezin volumen, pa se može zaključiti da nanošenje hibrida u obliku prevlake ne mijenja znatnije njegovu unutarnju građu.



Slika 4.9. SEM snimka na kojoj se vidi degradacija površine prevlake snimane pod većim povećanjem, izazvana fokusiranijim elektronskim snopom

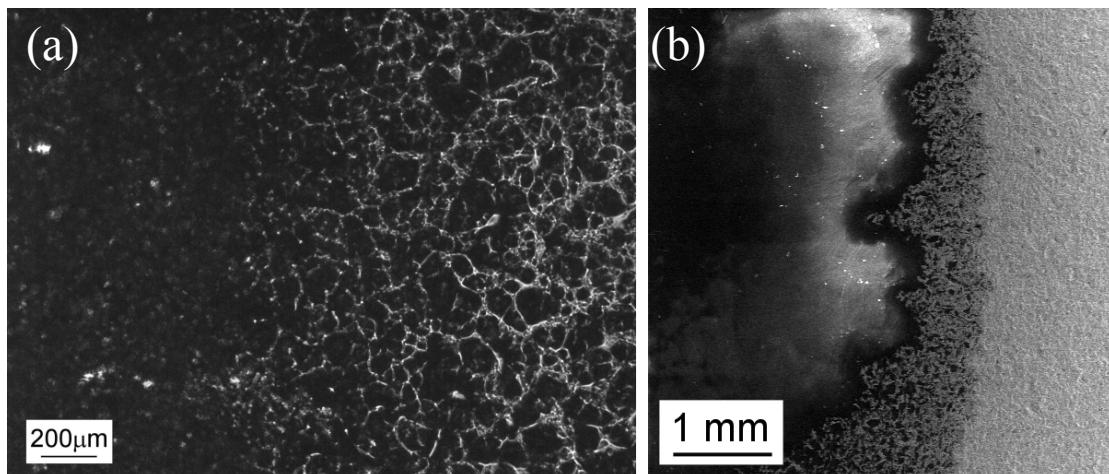


Slika 4.10. SEM snimke anorganskog udjela prevlaka različite debljine



Slika 4.11. Površine prevlaka nanesenih jednim (a, b), dva (c, d) i tri (e, f) izvlačenja, snimljene optičkim mikroskopom

Nanesene su prevlake porozne usprkos velikom udjelu polimerne faze (slika 4.11), i iako se poroznost smanjuje s debjinom prevlake zamjetna je i kod prevlake nanesene s 3 izvlačenja. Da se poroznost prostire sve do podloge, vidljivo je na granici između prevučene i gole podloge (slika 4.12), gdje se prevlaka postupno stanjuje zadržavajući do kraja poroznu strukturu. Stoga je potrebno dodatno prilagoditi smjesu i uvjete nanošenja da bi se postignule prevlake s dobrim barijernim svojstvima.

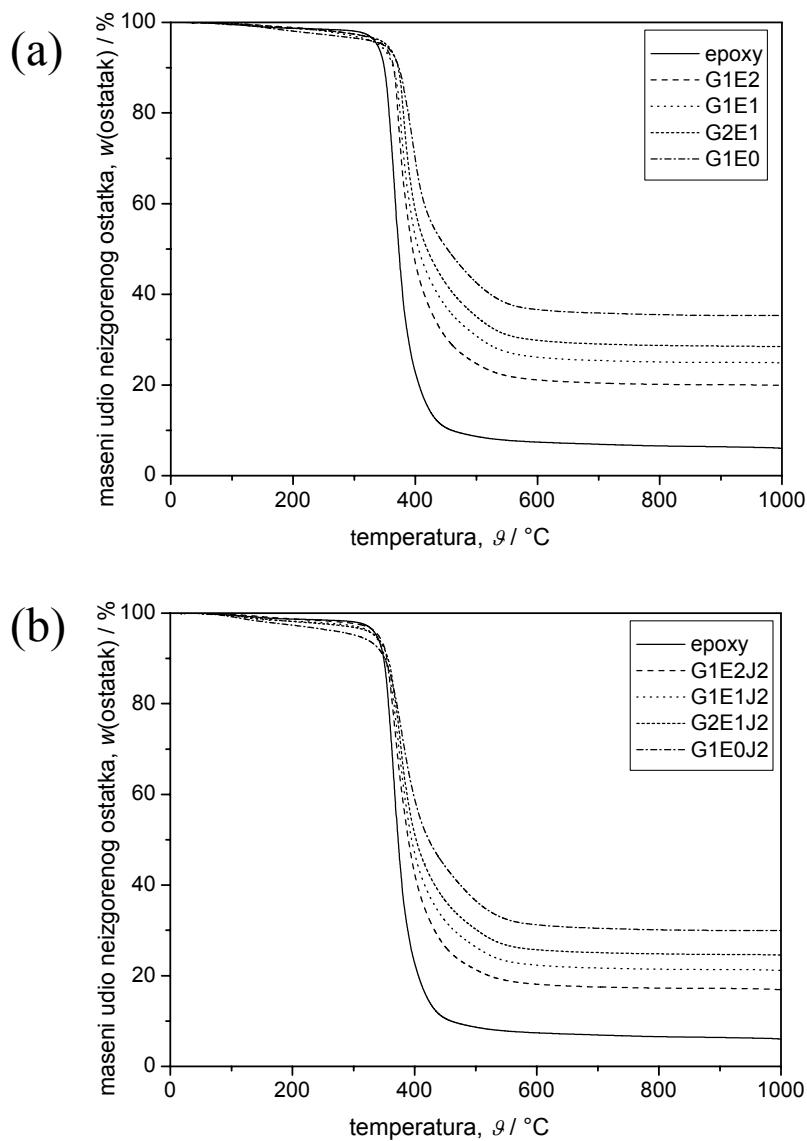


Slika 4.12. Granica prevučenog i golog dijela podloge snimljena (a) optičkim mikroskopom i (b) SEM-om

4.1.5. Toplinska postojanost

4.1.5.1. Razgradnja u inertnoj atmosferi

Iz termograma raspada epoksidne smole i hibridnih materijala sa stehiometrijskom i dvostrukom količinom Jeffamina u inertnoj atmosferi dušika (slika 4.13) očito je da s porastom udjela GLYMO-a u hibridnom materijalu raste i neizgoreni ostatak pri 1000 °C. Temperatura početka reakcije raspada također se pomici naviše, ali samo u hibridima sa stehiometrijskom količinom amina (tablica 4.7), dok u hibridima s povećanim udjelom amina reakcija počinje pri istoj temperaturi kao i u nemodificiranoj smoli. Uzrok tome najvjerojatnije su slobodne aminske skupine te povećana koncentracija polioksipropilenskih lanaca koji su podložniji razgradnji od epoksidnog i anorganskog dijela maticice.²²⁸



Slika 4.13. Termogravimetrijske krivulje uzoraka sa (a) stehiometrijskom i
(b) dvostrukom količinom Jeffamina

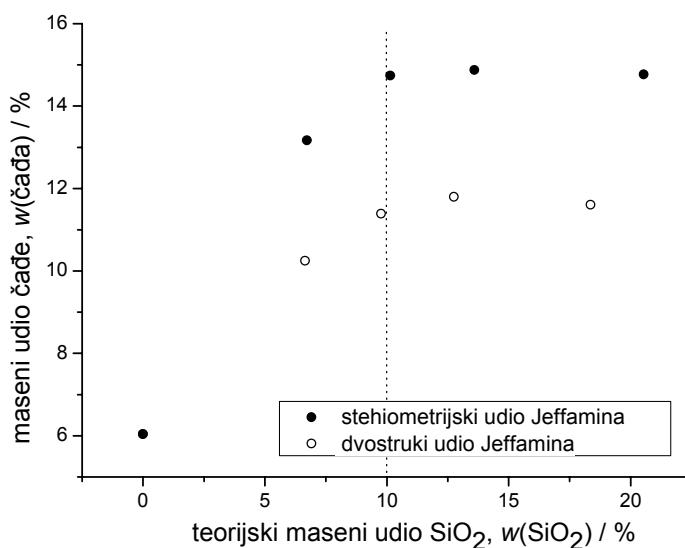
Tablica 4.7: Temperatura početka reakcije, ϑ_0 , maseni udio pepela pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$ određen TGA metodom, $w(\text{ostatak})$, teorijski udio SiO_2 , $w(\text{SiO}_2)$, i udio ugljikove čađe izračunat prema jednadžbi (4.4), $w(\text{čađa})$, te razlika udjela ugljikove čađe između sustava sa stehiometrijskim i povećanim udjelom amina, $\Delta w(C)$

Sustav	$\vartheta_0, \text{ }^\circ\text{C}$	$w(\text{ostatak}), \%$	$w(\text{SiO}_2), \%$	$w(\text{čađa}), \%$	$\Delta w(C), \%$
epoxy	313	6,04	0,00	6,04	--
G1E2	323	19,89	6,72	13,17	
G1E2J2	316	16,90	6,65	10,25	2,92
G1E1	318	24,88	10,14	14,74	
G1E1J2	312	21,15	9,76	11,39	3,35
G2E1	330	28,47	13,59	14,88	
G2E1J2	315	24,55	12,75	11,80	3,08
G1E0	336	35,31	20,54	14,77	
G1E0J2	314	29,97	18,36	11,61	3,16

Zbog nižeg udjela anorganske faze i gustoća je anorganske mreže u takvim hibridima manja, čime je olakšana difuzija plinovitih produkata razgradnje polimerne faze iz materijala. To se očituje smanjenjem udjela ugljikove čađe, koji je izračunat kao razlika eksperimentalno dobivenog neizgorenog ostatka pri 1000 °C i teorijskog udjela SiO₂ u hibridnom materijalu, prema sljedećoj jednadžbi:

$$w(\text{čađa}) = w(\text{ostatak}) - w(\text{SiO}_2) \quad (4.4)$$

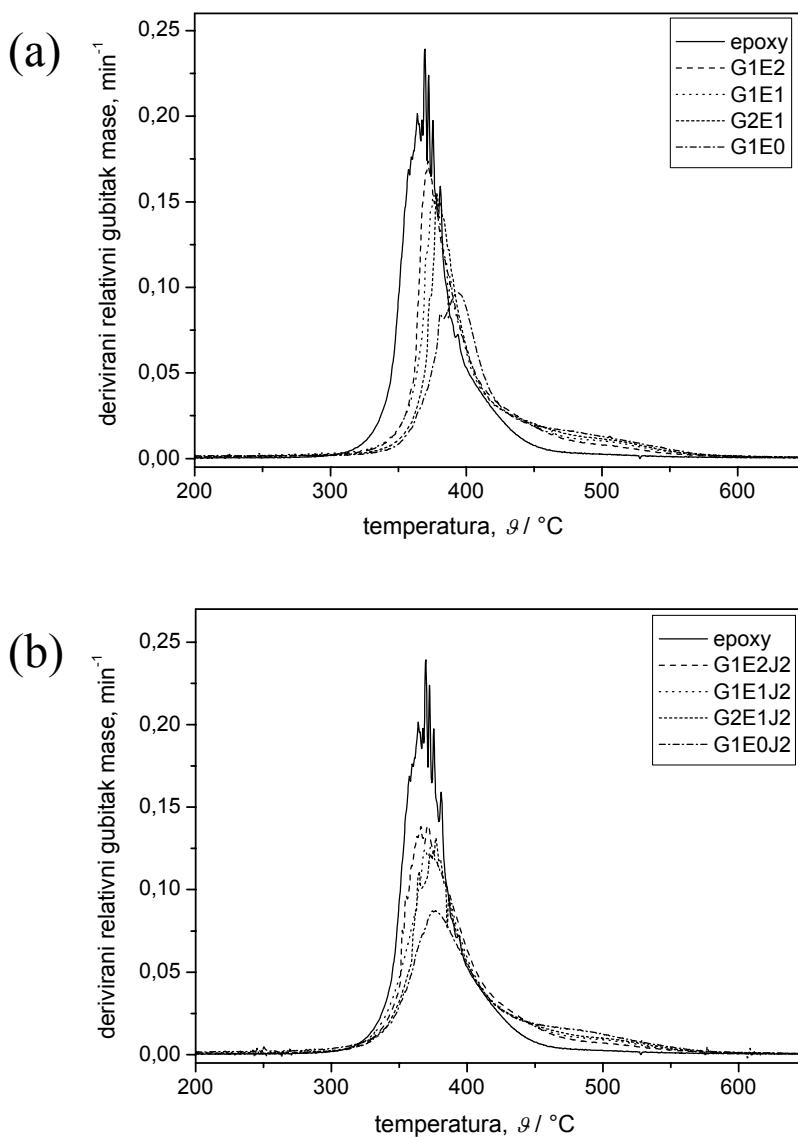
Udio čađe i razlika tog udjela za hibride istog omjera GLYMO i DGEBA s različitim sadržajem amina dani su u tablici 4.7. Tako je udio ugljikove čađe za približno 3 % niži za hibride s povećanim udjelom Jeffamina. Na slici 4.14 prikazana je ovisnost udjela čađe o udjelu anorganske faze, koja povoljno djeluje na stvaranje čađe do udjela SiO₂ od otprilike 10 %, nakon čega ne nastaje dodatna čađa usprkos povišenju udjela anorganske faze. Kako pepeo i čađa priječe difuziju produkata degradacije, smanjenje njihove ukupne količine negativno djeluje na toplinsku postojanost hibridnih materijala. Uza sniženje temperature početka razgradnje, smanjeno nastajanje čađe ukazuje da povećani dodatak amina poništava pozitivan utjecaj anorganske faze na toplinsku postojanost.



Slika 4.14. Ovisnost udjela čađe u hibridnim materijalima o teorijskom udjelu SiO₂ te sadržaju amina

Na slici 4.15 prikazane su derivirane krivulje gubitka mase koje daju osnovne informacije o mehanizmu reakcije degradacije. Dok se nemodificirana epoksidna smola raspada gubeći masu u jednom jasnom koraku, svi hibridni materijali pokazuju dodatne stupnjeve raspada pri višim temperaturama (400-600 °C), iako je gubitak mase vezan uz njih razmjerno malen (otprilike 1 %, tablica 4.8). Također je jasnije

vidljiv učinak povećanja količine amina: dok kod stehiometrijskog udjela amina dolazi do vidljivog pomaka maksima reakcije prema višim temperaturama, kod dvostrukih količina amina glavni maksimi gubitka mase većinom se preklapaju s onim za nemodificiranu smolu.



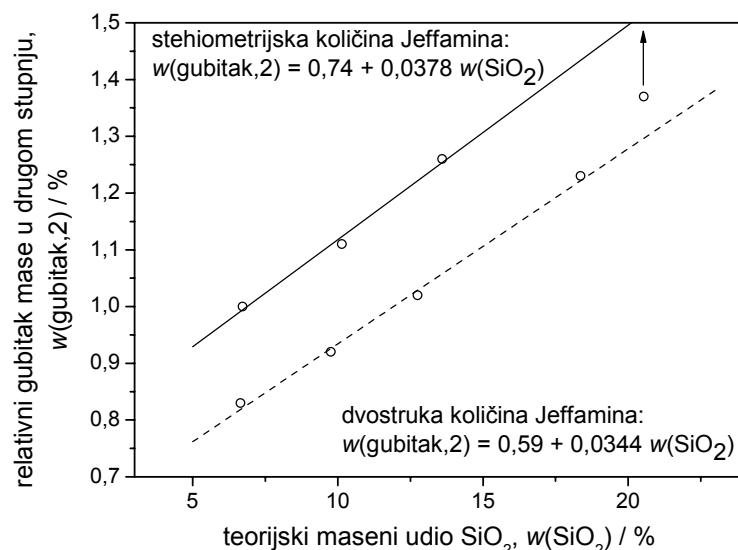
Slika 4.15. Derivirane termogravimetrijske krivulje uzoraka sa (a) stehiometrijskom i (b) dvostrukom količinom Jeffamina

Gubitak mase u drugom koraku linearno ovisi o teorijskom udjelu SiO_2 , kako je prikazano na slici 4.16. U sustavima sa stehiometrijskom količinom Jeffamina gubitak u prvom stupnju je manji i ta razlika također izravno ovisi o teorijskom udjelu SiO_2 . Iz toga se može pretpostaviti da je organski zaostatak koji se razgrađuje u drugom stupnju vezan za anorgansku fazu, najvjerojatnije kovalentnom Si-C vezom, i da se pri stehiometrijskom udjelu amina otežano razgrađuje, jer gušća anorganska

faza sprečava difuziju plinovitih produkata. Stoga je zbog povećane koncentracije organskog zaostatka u tim sustavima izraženiji drugi stupanj raspada, a G1E0 primjetno odstupa od linearne zavisnosti upravo zbog vrlo gусте anorganske faze.

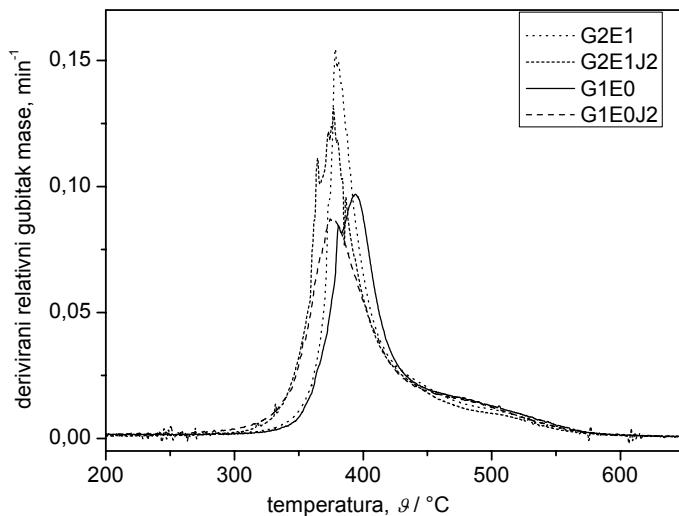
Tablica 4.8: Temperature maksimalne brzine reakcije za prvi i drugi korak razgradnje određene iz DTG krivulja, ϑ_{\max} , i odgovarajući relativni gubitci mase, w (gubitak)

Sustav	Prvi stupanj		Drugi stupanj	
	ϑ_{\max} , °C	w (gubitak), %	ϑ_{\max} , °C	w (gubitak), %
epoxy	369	93,96	--	--
G1E2	372	79,11	440	1,00
G1E1	377	74,01	464	1,11
G2E1	378	70,27	452	1,26
G1E0	394	63,32	464	1,37
G1E2J2	366	82,27	442	0,83
G1E1J2	373	77,93	452	0,92
G2E1J2	377	74,43	450	1,02
G1E0J2	374	68,80	462	1,23



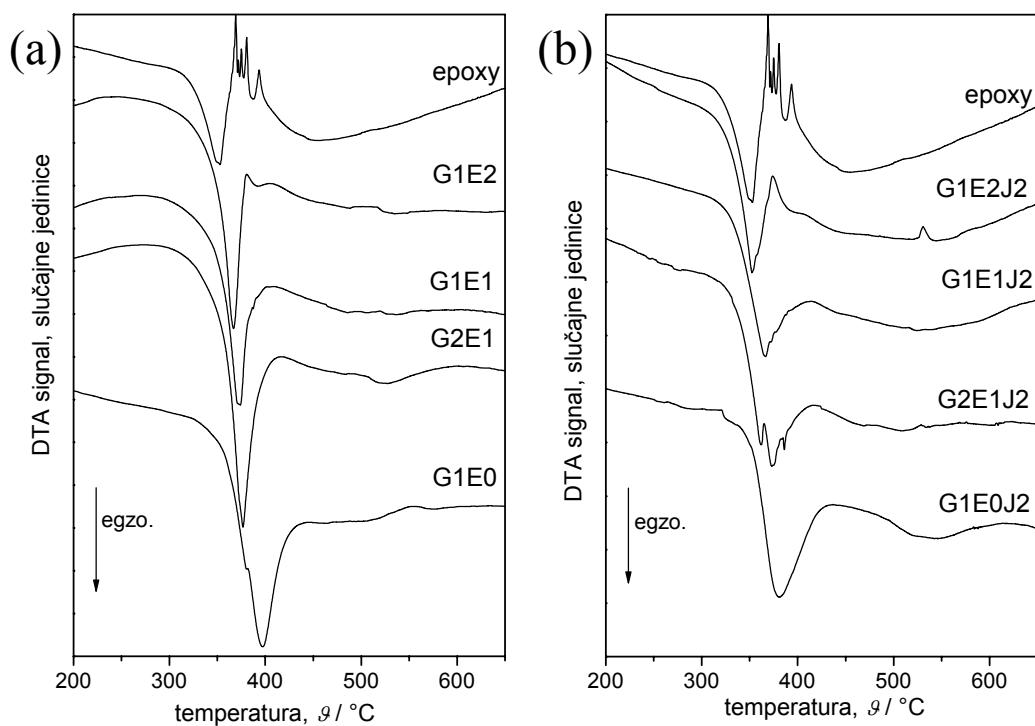
Slika 4.16. Ovisnost gubitka mase u drugom stupnju o teorijskom udjelu SiO_2 za hibride sa stehiometrijskom (puna linija) i dvostrukom (crtkana linija) količinom Jeffamina

Usprkos pomaku prema nižim temperaturama, s dodatkom Jeffamina nema očite promjene u izgledu maksimuma, kako je prikazano na slici 4.17 na primjeru hibridnih sustava G1E2 i G1E2J2 te G1E0 i G1E0J2. Stoga se vjerojatno ni mehanizam degradacije ne mijenja znatnije.

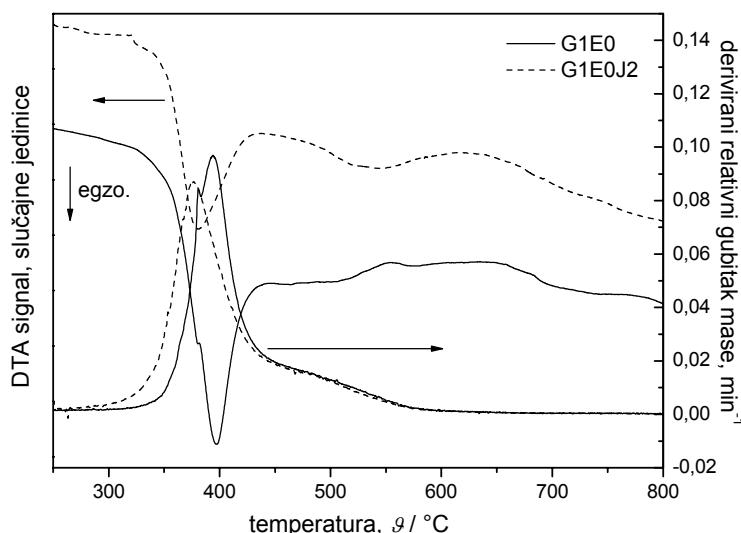


Slika 4.17. Usporedba deriviranog relativnog gubitka mase za hibridne sustave sa stehiometrijskim i dvostrukim udjelom Jeffamina

Iz DTA krivulja (slika 4.18) mogu se procijeniti topline raspada organske faze. Reakcija degradacije u inertnoj atmosferi je egzotermna i jedino nemodificirana epoksidna smola pokazuje složeni niz endoternih reakcija između dvaju egzoternih stupnjeva. Egzotermni maksimumi prilično dobro odgovaraju stupnjevima gubitka mase, kako je ilustrirano na primjeru hibrida G1E0 i G1E0J2 (slika 4.19).



Slika 4.18. DTA krivulje za uzorke sa (a) stehiometrijskom i (b) dvostrukom količinom Jeffamina

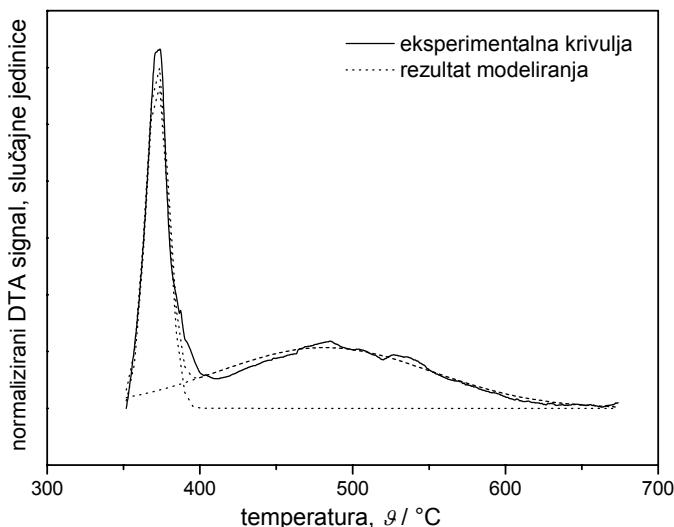


Slika 4.19. Usporedba DTA krivulja i deriviranih krivulja gubitka mase za navedene sustave

Površina ispod DTA maksimuma razmjerna je toplini reakcije degradacije vezane uz taj korak. Normalizirane DTA krivulje aproksimirane su sumi Gaussova krivulja u nastojanju da se odredi udio svakog od dva stupnja u ukupnoj toplini reakcije, kako je ilustrirano na slici 4.20 za sustav G1E1. Rezultati su sumirani u tablici 4.9. Ukupna toplina reakcije po gramu uzorka ne ovisi o samom udjelu organske komponente, već raste u uzorcima pripravljenim sa stehiometrijskom količinom Jeffamina, a pada kod onih s dvostrukom količinom. To nepravilno ponašanje vjerojatno je posljedica preklapanja egzotermnih reakcija s endoternmima, pa je teško više zaključiti bez dodatnih istraživanja koraka degradacije, primjerice analizom nastalih plinovitih produkata te izotermnim mjeranjima pri odgovarajućim temperaturama.

Tablica 4.9: Površina pod DTA krivuljom, A_{DTA} , te temperature maksimalne brzine reakcije za prvi i drugi korak reakcije određene iz DTA krivulja, ϑ_{\max} , i odgovarajuće relativne površine, A_{rel}

Sustav	A_{DTA} , s.j./g	Prvi stupanj		Drugi stupanj	
		ϑ_{\max} , °C	A_{rel} , %	ϑ_{\max} , °C	A_{rel} , %
epoxy	224,7	353	13,77	455	86,23
G1E2	193,8	367	19,16	458	80,84
G1E1	207,8	374	21,90	462	78,10
G2E1	237,7	377	27,15	458	72,85
G1E0	245,4	397	35,61	466	64,39
G1E2J2	248,0	352	8,80	475	91,20
G1E1J2	233,9	367	18,70	482	81,30
G2E1J2	212,1	373	23,76	470	76,24
G1E0J2	203,9	381	38,76	489	61,24



Slika 4.20. Razdvajanje normaliziranog DTA signala za sustav G1E1 na pojedinačne maksimume uz pretpostavku da ih se može opisati Gaussovom jednadžbom

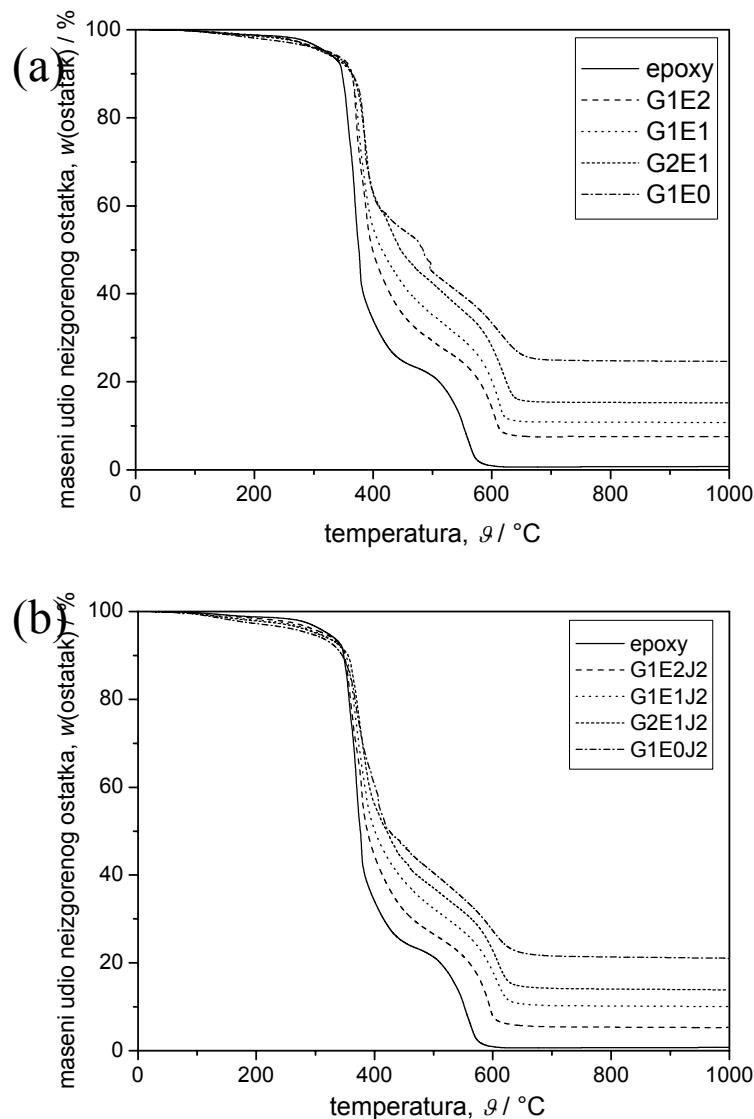
Razdvajanjem DTA signala na dva maksimuma primijećeno je da je riječ o dvije usporedne reakcije, od kojih je prva brža ali manje pridonosi ukupnoj toplini reakcije, dok druga sporija pokriva cijelo područje gubitka mase. Znatniji gubitak mase povezan je s manjom relativnom toplinom egzotermne reakcije, dok najveći dio topline odgovara vrlo malom gubitku mase. Iz toga se može pretpostaviti da u području većeg gubitka mase dolazi do preklapanja egzoternog efekta s endoternim efektima reakcija kao što su cijepanje polimernih lanaca i isparivanje nastalih plinovitih produkata (poglavlje 2.3.3).

4.1.5.2. Razgradnja u oksidacijskoj atmosferi

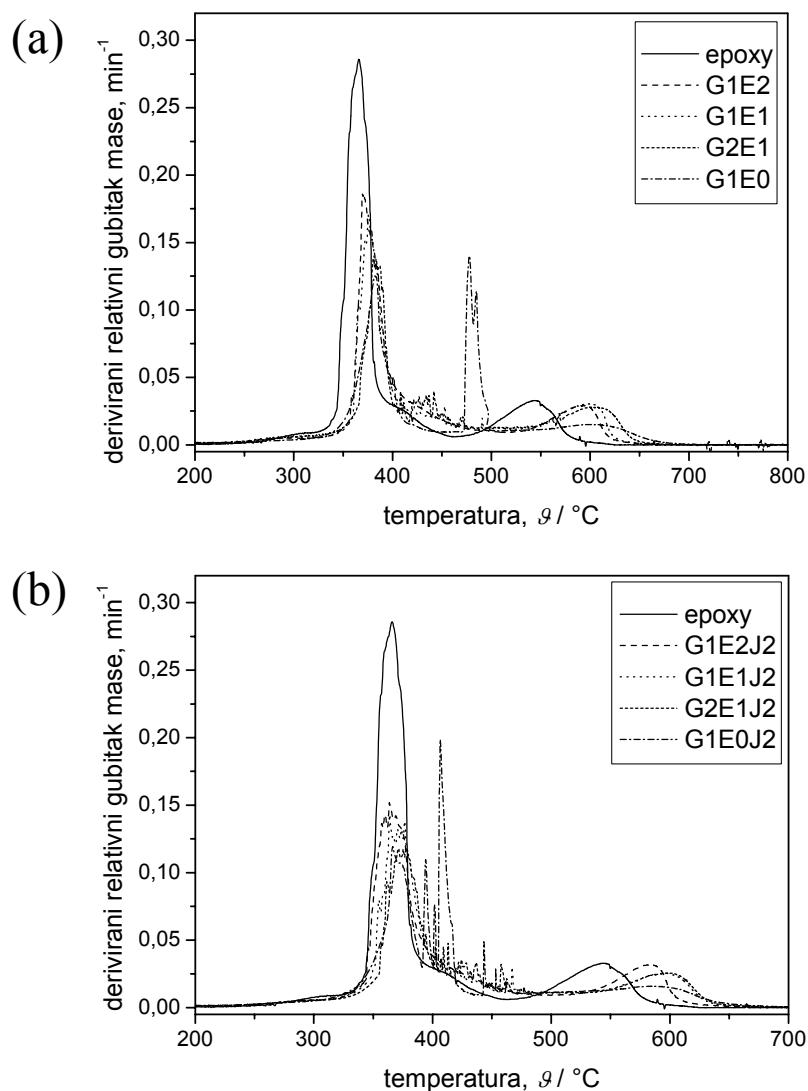
Mehanizam degradacije epoksidne smole i hibridnih materijala u oksidacijskoj atmosferi sintetskog zraka prilično je složen, kako se vidi iz slika 4.21 i 4.22, no može se pojednostaviti na dva stupnja: primarnu degradaciju i izgaranje nastale čade u zraku. Gubitci mase kao i temperature početka i maksimalne brzine reakcije za sve ispitivane materijale dani su u tablici 4.10. Iz navedenih podataka isprva se čini da prvi stupanj nije istovjetan s degradacijom u inertnoj atmosferi, jer je temperatura početka prvog stupnja preko 50 °C niža, a količina zaostalog materijala zamjetno viša (usp. tablicu 4.7). No usporedba DTG krivulja snimljenih u inertnoj i oksidacijskoj atmosferi (slika 4.23) pokazuje da se najizrazitiji gubitak mase u inertnoj atmosferi u potpunosti preklapa s prvim većim gubitkom mase u oksidacijskoj atmosferi, ne samo po položaju već i po intenzitetu, i to za sve ispitivane materijale. Stoga je opravdano

Tablica 4.10: Maseni udio pepela pri $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{ostatak})$, i nakon prvog stupnja razgradnje, $w(\text{ostatak},1)$, određeni TGA metodom, kao i temperature početka reakcije, ϑ_0 , te temperature maksimalne brzine reakcije, ϑ_{\max} , za prvi i drugi stupanj reakcije degradacije određene iz DTG krivulja

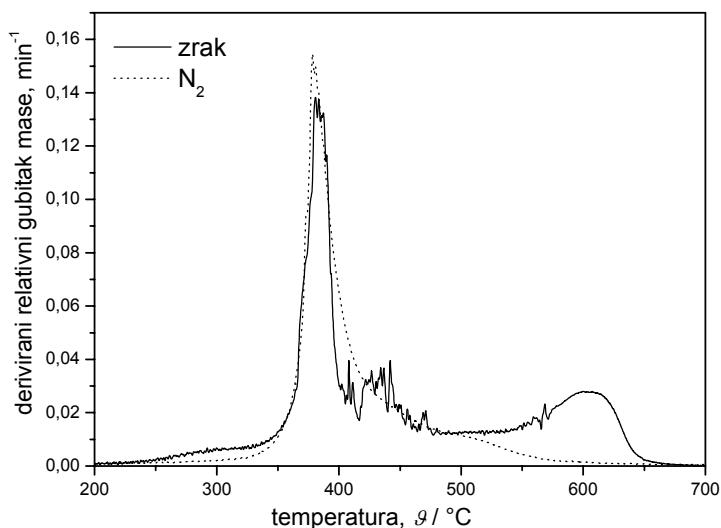
Sustav	$w(\text{ostatak}), \%$	$\vartheta_0(1), ^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_{\max}(1), ^{\circ}\text{C}$	$w(\text{ostatak},1), \%$	$\vartheta_0(2), ^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_{\max}(2), ^{\circ}\text{C}$
Epoxy	0,73	268	366	23,86	462	543
G1E2	7,52	257	371	27,22	522	594
G1E1	10,75	252	376	33,44	516	599
G2E1	15,20	256	381	41,73	506	608
G1E0	24,65	278	382	44,40	505	604
G1E2J2	5,30	260	364	26,55	500	585
G1E1J2	10,05	258	370	29,99	524	598
G2E1J2	13,88	260	375	34,00	528	598
G1E0J2	21,03	259	366	41,91	487	585



Slika 4.21. Termogravimetrijske krivulje uzoraka sa (a) stehiometrijskom i (b) dvostrukom količinom Jeffamina



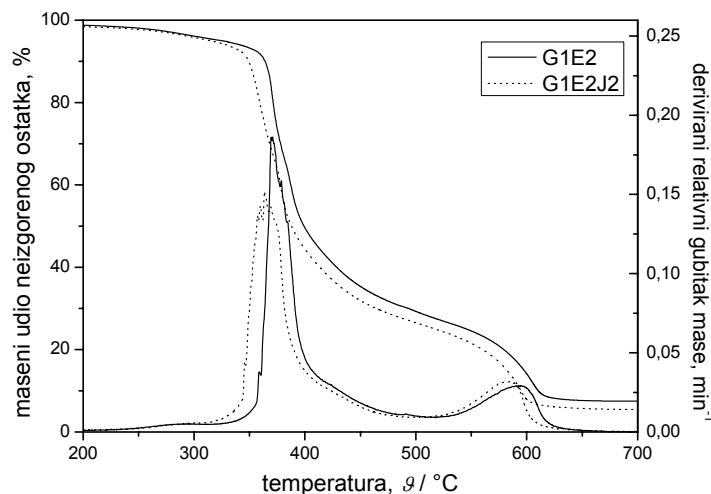
Slika 4.22. Derivirane termogravimetrijske krivulje uzoraka sa (a) stehiometrijskom i (b) dvostrukom količinom Jeffamina



Slika 4.23. Usporedba deriviranih termogravimetrijskih krivulja degradacije u atmosferi zraka i dušika za sustav G2E1

prepostaviti da taj stupanj degradacije slijedi isti mehanizam bez obzira na atmosferu, kao i u epoksidnim smolama,¹⁰³ što je također potvrđeno za hibride pripravljene iz GLYMO-a i aminosilana.¹²⁸ Ta se pojava tumači odvijanjem degradacije u vlastitoj atmosferi unutar materijala zbog prespore difuzije kisika iz okoline.⁵⁷ Na mehanizam glavnog stupnja degradacije ne utječe ni početna reakcija s kisikom koja rezultira malenim gubitkom mase ispod 300 °C, a temperature početka te reakcije praktički su neovisne o sastavu hibrida, uz jedino zamjetno odstupanje naviše u sustavu G1E0.

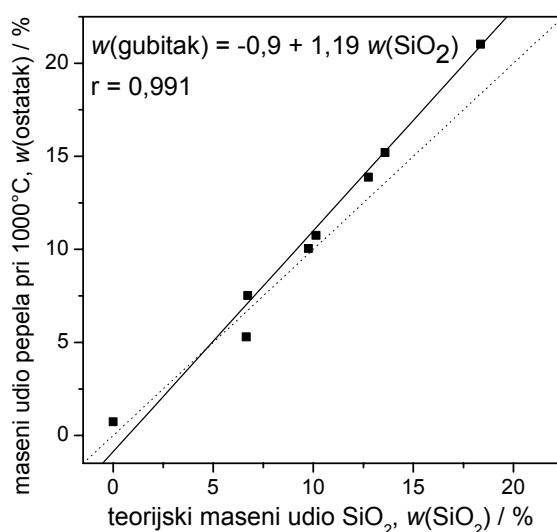
Drugi stupanj degradacije, tj. izgaranje produkata prvog stupnja, mnogo je teže precizno definirati, jer se u hibridima s većim udjelom GLYMO-a sastoji od nekoliko preklapajućih pojava što se vrlo dobro vidi na DTG krivuljama (slika 4.22). Stoga je temperatura početka reakcije vrlo nesigurna i prilično varira sa sastavom, pa su kao mjerodavne uzete temperature maksimalne brzine degradacije. One su međusobno usporedive za hibridne materijale i oko 50 °C više od odgovarajuće temperature za nemodificiranu epoksidnu smolu zahvaljujući inhibitorskom djelovanju anorganske faze.¹⁰⁶ I u oksidacijskoj atmosferi povećanje udjela Jeffamina pomiče početak degradacije prema nižim temperaturama, i to ne samo prvog već i drugog stupnja degradacije, što se može vidjeti na slici 4.24.



Slika 4.24. Usporedba termogravimetrijskih i deriviranih termogravimetrijskih krivulja sustava G1E2 i G1E2J2

Neizgoreni ostatak pri 1000 °C linearno ovisi o teorijskom udjelu SiO₂ u materijalu (slika 4.25). Pretpostavlja se da nakon degradacije u oksidacijskoj atmosferi kao pepeo zaostaje isključivo anorganska komponenta (SiO₂), no poklapanje nije potpuno: teorijski nagib linearne ovisnosti bio bi 1 a odsječak 0.

Razlika eksperimentalno određenog ostataka od teorijskog udjela SiO_2 dana je u tablici 4.11. Povećano odstupanje za sustave s većim udjelom GLYMO-a (G2E1 i G2E1J2, a posebice G1E0 i G1E0J2) očekivano je i čak jasno prati porast teorijskog udjela anorganske faze. U tim hibridima anorganska mreža prijeći difuziju kisika i time štiti čađu od izgaranja. Zanimljiva je iznimka sustav G1E2J2 koji pokazuje negativno odstupanje od teorije, preveliko da se pripše eksperimentalnoj pogrešci. Može se pretpostaviti da je riječ o nepotpunoj oksidaciji silicijskog oksida zbog nedovoljne kondenziranosti anorganske mreže.⁴

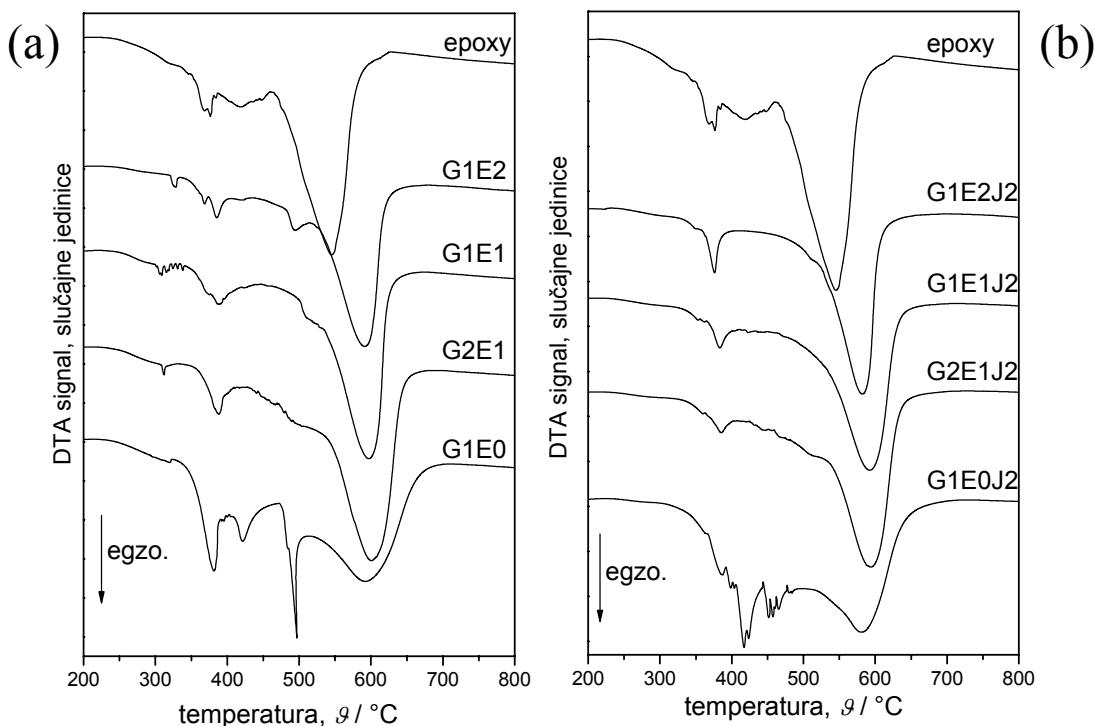


Slika 4.25. Linearna ovisnost udjela neizgorenog pepela o teorijskom masenom udjelu SiO_2 (puna linija) i teorijska ovisnost (crtkana linija)

Tablica 4.11: Teorijski udio SiO_2 u materijalima, $w(\text{SiO}_2)$, razlika eksperimentalno određenog neizgorenog ostatka pri 1000°C i teorijskog udjela SiO_2 , $\Delta w(\text{SiO}_2)$, kao i udio čađe nakon prvog koraka degradacije izračunat prema jednadžbi (4.4), $w(\text{čađa},1)$

Sustav	$w(\text{SiO}_2)$, %	$\Delta w(\text{SiO}_2)$, %	$w(\text{čађа},1)$, %
Epoxy	0,00	0,73	23,86
G1E2	6,72	0,80	20,50
G1E1	10,14	0,61	23,30
G2E1	13,59	1,61	28,14
G1E0	20,54	4,11	23,86
G1E2J2	6,65	-1,35	19,90
G1E1J2	9,76	0,29	20,23
G2E1J2	12,75	1,13	21,25
G1E0J2	18,36	2,67	23,55

Udio čađe nakon prvog stupnja degradacije računat je kao i slučaju degradacije u inertnoj atmosferi i ne ovisi znatnije o sastavu hibridnih sustava varirajući oko 23 % kao i kod nemodificirane smole.

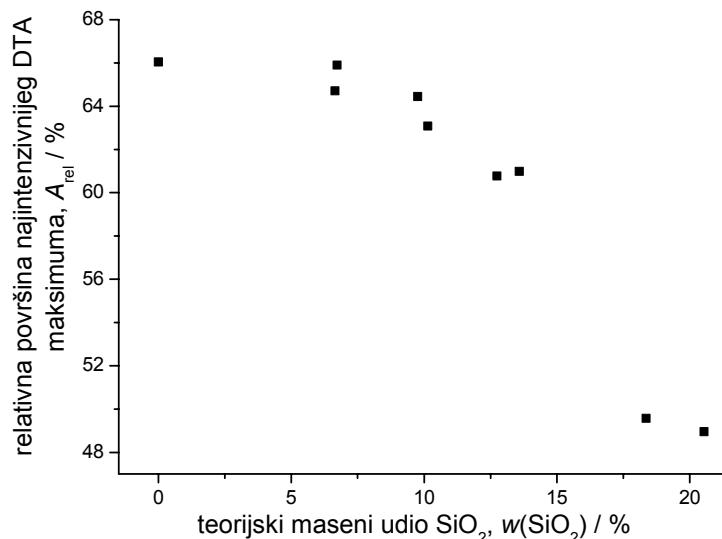


Slika 4.26. DTA krivulje za uzorke sa (a) stehiometrijskom i (b) dvostrukom količinom Jeffamina

Topline reakcije određene su iz DTA krivulja (slika 4.26) na već spomenuti način i izrazito su više od onih u inertnoj atmosferi. Ukupna površina, položaj i relativni doprinos najintenzivnijeg maksimuma dani su u tablici 4.12. Ponovno je očit manjak pravilnosti u ukupnoj toplini reakcije, koja je u hibridima to manja što je veći udio gorive organske komponente te sustiže toplinu degradacije nemodificirane epoksidne smole tek za sustave G2E1 i G1E0 s visokim udjelom anorganske komponente. Doprinos se najintenzivnijeg maksimuma pak pravilno smanjuje s porastom udjela anorganske faze i pomicanje na više temperature (slika 4.27), kako je

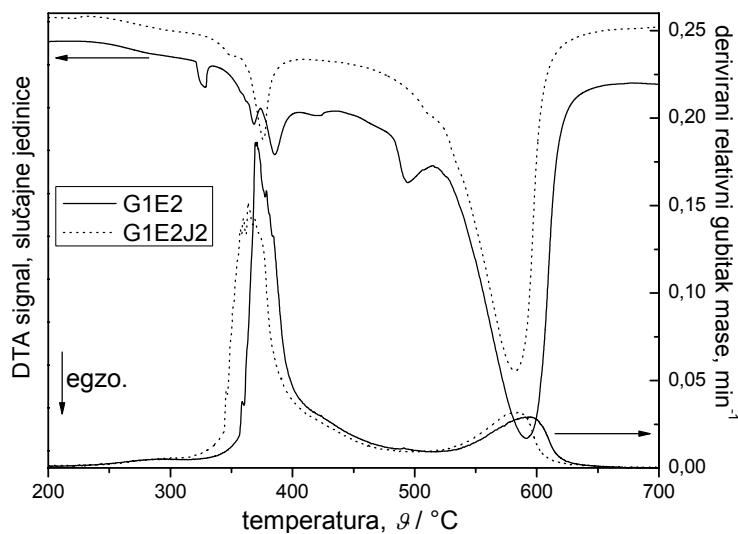
Tablica 4.12: Površina pod DTA krivuljom, A_{DTA} , te temperatura maksimalne brzine reakcije, ϑ_{max} , i odgovarajuća relativna površina, A_{rel} , za drugi korak reakcije određeni iz DTA krivulja

Sustav	A_{DTA} , s.j./g	ϑ_{max} , °C	A_{rel} , %
Epoxy	3400,9	545	66,05
G1E2	2610,4	591	65,90
G1E1	2975,1	597	63,08
G2E1	3444,2	601	60,99
G1E0	3844,9	592	48,96
G1E2J2	2459,8	582	64,71
G1E1J2	2638,5	592	64,45
G2E1J2	2788,7	594	60,77
G1E0J2	3312,7	580	49,57



Slika 4.27. Ovisnost relativne površine najintenzivnijeg DTA maksimuma o teorijskom udjelu SiO_2 u materijalu

očekivano zbog inhibitorskog utjecaja anorganske faze. Najintenzivniji toplinski efekt preklapa se s drugim stupnjem gubitka mase (slika 4.28) pripisanim izgaranju ostataka organske maticе, što je logično s obzirom da je reakcija nastajanja CO_2 izgaranjem ugljika vrlo egzotermna ($\sim 410 \text{ kJ/mol}$).²²⁹



Slika 4.28. Usporedba DTA signala i deriviranih krivulja gubitka mase za navedene sustave

4.1.6. Modeliranje kinetike izokonverzijskim metodama

4.1.6.1. Kinetika umreživanja epoksidno-aminske matrice – utjecaj GLYMO-a

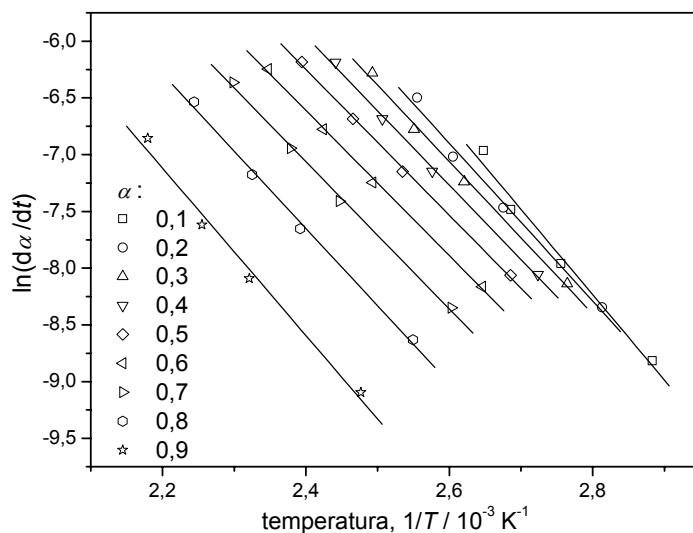
Kinetika umreživanja hibridnih materijala G1E2 i G1E1 prethodno je praćena izotermnom DSC analizom, koja omogućuje određivanje mehanizma reakcije iz oblika krivulje oslobođanja topline s vremenom.²³⁰ Reakcija se pokazala znatno složenijom nego u nemodificiranoj smoli, pa u sustavu G1E2 nije bilo moguće opisati cijelovitu reakciju iz izoternih mjerena. Stoga vrijedi odrediti energije aktivacije iz dinamičkih mjerena koja pokrivaju cijelo područje reakcije. Konverzija se računa iz brzine oslobođanja topline, dH/dt , i ukupne topline oslobođene reakcijom, ΔH , prema:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \frac{dH}{dt} \quad (4.5)$$

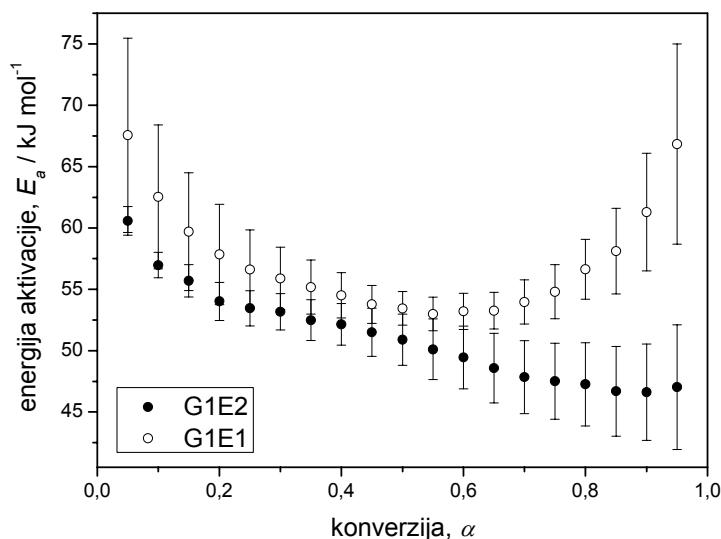
Pritom se kao ukupna toplina reakcije uzima ukupna površina egzoternog maksimuma. Parcijalnom integracijom $d\alpha/dt - t$ krivulja dobiva se konverzija, α , kao funkcija vremena:

$$\alpha(t) = \frac{1}{\Delta H} \int_0^t \frac{dH}{dt} \quad (4.6)$$

Energije aktivacije određene su Friedmanovom metodom (jed. 2.52) za vrijednosti $\alpha = 0,05 - 0,95$, kako je prikazano na slici 4.29 za sustav G1E1.



Slika 4.29. Linearna ovisnost $\ln(d\alpha/dt)$ o temperaturi u sustavu G1E1, za određivanje energije aktivacije Friedmanovom metodom za navedene konverzije, α



Slika 4.30. Ovisnost energija aktivacije izračunatih Friedmanovom metodom o konverziji za navedene sustave

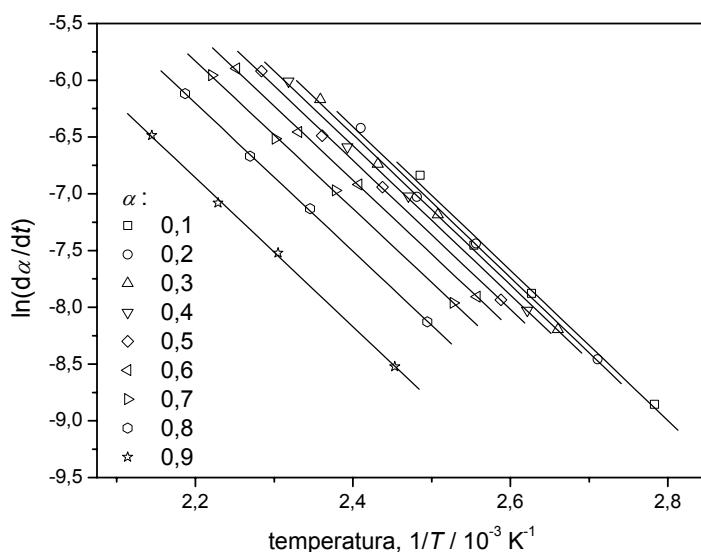
Ovisnost energije aktivacije, E_a , o konverziji za oba ispitivana sustava dana je na slici 4.30. Prethodnim izotermnim mjeranjima određene su E_a za početni stupanj reakcije do konverzije 0,3-0,4 (47 kJ/mol za G1E2 i 166 kJ/mol za G1E1) i glavni autokatalitički stupanj umreživanja (69 kJ/mol za G1E2 i 54 kJ/mol za G1E1).²³⁰ Izokonverzijske vrijednosti E_a za sustav G1E2 ukazuju na početnu reakciju s E_a preko 60 kJ/mol koja teče usporedno s kasnije prevladavajućom reakcijom kojoj je E_a prosječno 52 kJ/mol ($\alpha = 0,2 - 0,5$). To se donekle poklapa s vrijednostima dobivenim izoternom analizom, ali mijenja redoslijed reakcija. Također je vidljivo postojanje još jedne reakcije pri najvišim konverzijama ($\alpha > 0,8$) s E_a od 47 kJ/mol. Toliko variranje vrijednosti E_a s konverzijom potvrđuje pretpostavljenu složenost reakcije i poteškoće u modeliranju i određivanju stvarnog mehanizma reakcije i kinetičkih parametara iz nekoliko DSC krivulja bez obzira koja se metoda primjenjuje. Kod sustava G1E1 situacija je nešto jasnija i bolje odgovara izotermnim rezultatima. Početna reakcija visoke E_a prelazi u glavnu reakciju prosječne E_a od 54 kJ/mol ($\alpha = 0,25 - 0,75$) s ponovnim porastom koji se pri umreživanju smola obično povezuje s nastupom difuzijskog režima. Može se zaključiti da je izokonverzijska metoda korisna za stjecanje općenite predodžbe o složenosti mehanizma reakcije i planiranje dalnjih kinetičkih ispitivanja, ali sama po sebi nema znatnije prednosti nad klasičnom metodom.

4.1.6.2. Kinetika umreživanja epoksidno-aminske matrice – utjecaj Jeffamina

Tablica 4.13: Ukupne topline reakcije otvaranja epoksidnog prstena GLYMO-a Jeffaminom za sustave G1E0 i G1E0J2 pri navedenim brzinama zagrijavanja, β

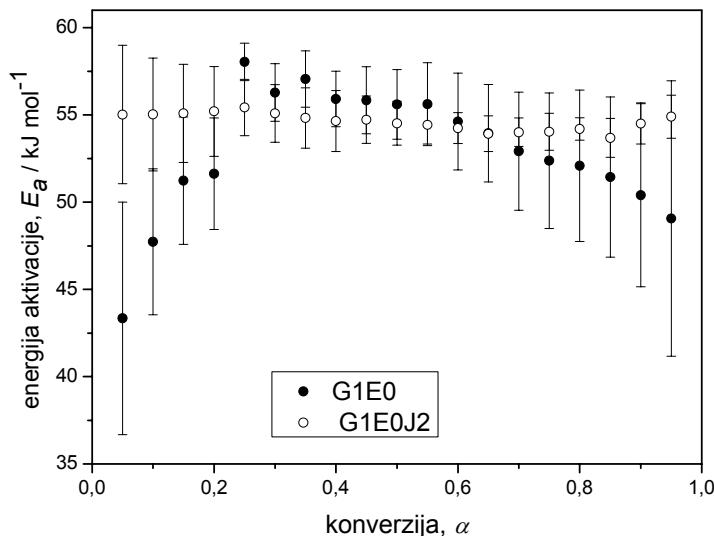
$\beta / \text{K min}^{-1}$	$\Delta H / \text{J g}^{-1}$	
	G1E0	G1E0J2
1	-130	-268
3	-163	-253
5	-145	-242
10	-144	-254

Da bi se utvrdilo kako povećani udio Jeffamina utječe na kinetiku umreživanja polimerne matrice, napravljen je niz dinamičkih mjerjenja na sustavima G1E0 i G1E0J2, a tako određene topline reakcija dane su u tablici 4.13. Konverzije i energije aktivacije određene su na prethodno opisan način, a rezultati prikazani na slikama 4.31 i 4.32.



Slika 4.31. Linearna ovisnost $\ln(d\alpha/dt)$ o temperaturi kod sustava G1E0J2, za određivanje energije aktivacije Friedmanovom metodom kod navedenih konverzija α

Dva se sustava ponašaju sasvim različito. Sustav G1E0J2 ima praktički konstantnu E_a od 54-55 kJ/mol koja odgovara glavnoj reakciji umreživanja kod hibridnih materijala, pa bi se cijelo područje reakcije moglo opisati jednostavnim kinetičkim modelom. U sustavu G1E0 intenzivno variranje energije aktivacije s konverzijom ukazuje na složen mehanizam s barem tri slijedne reakcije. Prvu je teško pripisati određenoj reakciji, druga po vrijednostima E_a odgovara reakciji umreživanja u sustavu G1E0J2 i pripisuje se otvaranju epoksidnog prstena Jeffaminom, a treća je možda reakcija eterifikacije preostalih neizreagiranih epoksidnih prstenova.

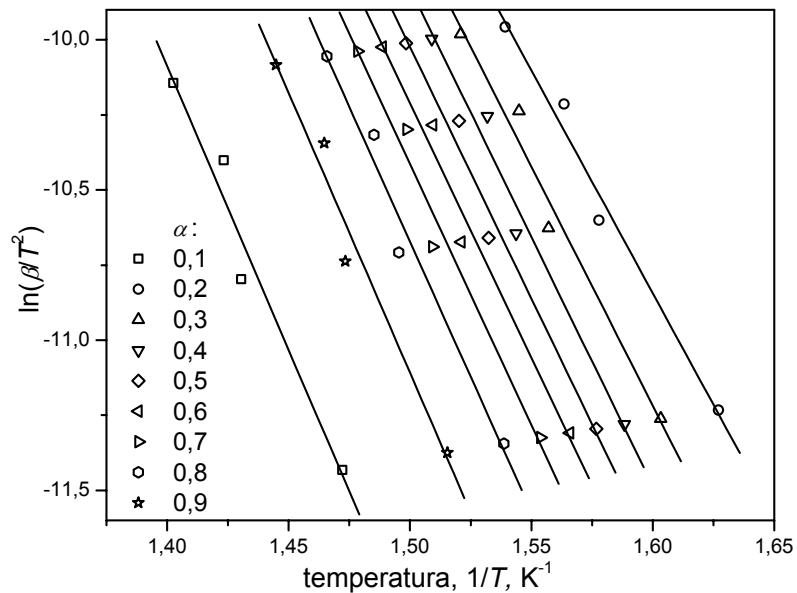


Slika 4.32. Ovisnost energija aktivacije izračunatih Friedmanovom metodom o konverziji za navedene sustave

4.1.6.3. Kinetika raspada materijala u inertnoj atmosferi

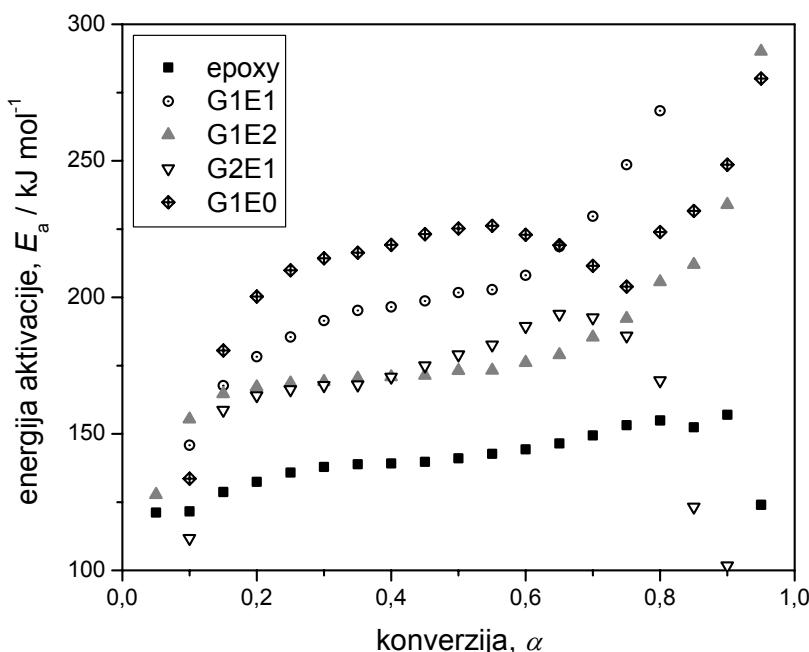
Konverzija reaktanata reakcije kojoj se kinetika prati iz TGA krivulja računata je prema izrazu (4.7), u kojemu je m_0 početna, a m_∞ konačna masa uzorka, pri čemu je zanemaren maleni početni gubitak mase pri temperaturama nižim od 300 °C koji je pripisan isparivanju adsorbirane vlage:

$$\alpha(T) = \frac{m_0 - m(T)}{m_0 - m_\infty} \quad (4.7)$$



Slika 4.33. Linearna ovisnost $\ln(\beta/T^2)$ o temperaturi kod nemodificirane epoksidne smole, za određivanje energije aktivacije KAS metodom za navedene konverzije, α

Energije aktivacije izračunate su Kissinger-Akahira-Sunoseovom (KAS) izokonverzijskom metodom (jed. 2.58) za vrijednosti $\alpha = 0,05 - 0,95$, kako je prikazano na slici 4.33 za nemodificiranu smolu. Pravci za različite konverzije međusobno su gotovo paralelni, što pokazuje da se energija aktivacije ne mijenja znatno.



Slika 4.34. Ovisnost energija aktivacije određenih KAS metodom o konverziji za navedene sustave

Iz slike 4.34 na kojoj je prikazana ovisnost E_a o konverziji za sve ispitivane sustave, vidljivo je da se za nemodificiranu epoksidnu smolu njezina vrijednost praktički ne mijenja s konverzijom. U hibridnim sustavima vrijednosti E_a rastu nakon $\alpha = 0,6$, što ukazuje na složeniji mehanizam reakcije, a može biti uzrokovano nastupom difuzije produkata kroz anorgansku mrežu kao najsporijeg stupnja procesa. Iznimka je sustav G2E1 u kojemu E_a počinje padati iz zasad neutvrđenih razloga. Vrijednosti E_a u svim slučajevima leže između onih za homolitičko kidanje veza i dehidrataciju epoksidno-aminske smole.¹⁰¹ Neujednačeno povećanje E_a s porastom udjela anorganske faze moglo bi se pripisati prisutnosti neizreagiranih epoksidnih i aminskih skupina, koje mogu djelovati kao centri degradacije i time sniziti njezinu E_a .

4.1.6.4. Modeliranje kinetike degradacije

Ako energija aktivacije ne varira previše s konverzijom, cjeloviti interval reakcije moguće je opisati jednim kinetičkim modelom. Iako jednostavnii empirički modeli ne mogu opisati svu složenost reakcije degradacije epoksidne smole, a kamoli

hibridnih materijala, takav pojednostavljeni pristup može biti opravdan kad se degradacija materijala proučava da bi se odredili uvjeti priprave i primjene materijala.²³¹ Za opis kinetike degradacije ispitivanih sustava primjenjeni su jednostavni model reakcije n-tog reda (4.8) i Šestak-Berggrenov²³² autokatalitički model (4.9):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (4.8)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (4.9)$$

gdje su m i n empirijski kinetički eksponenti bez posebnog fizikalno-kemijskog značenja.

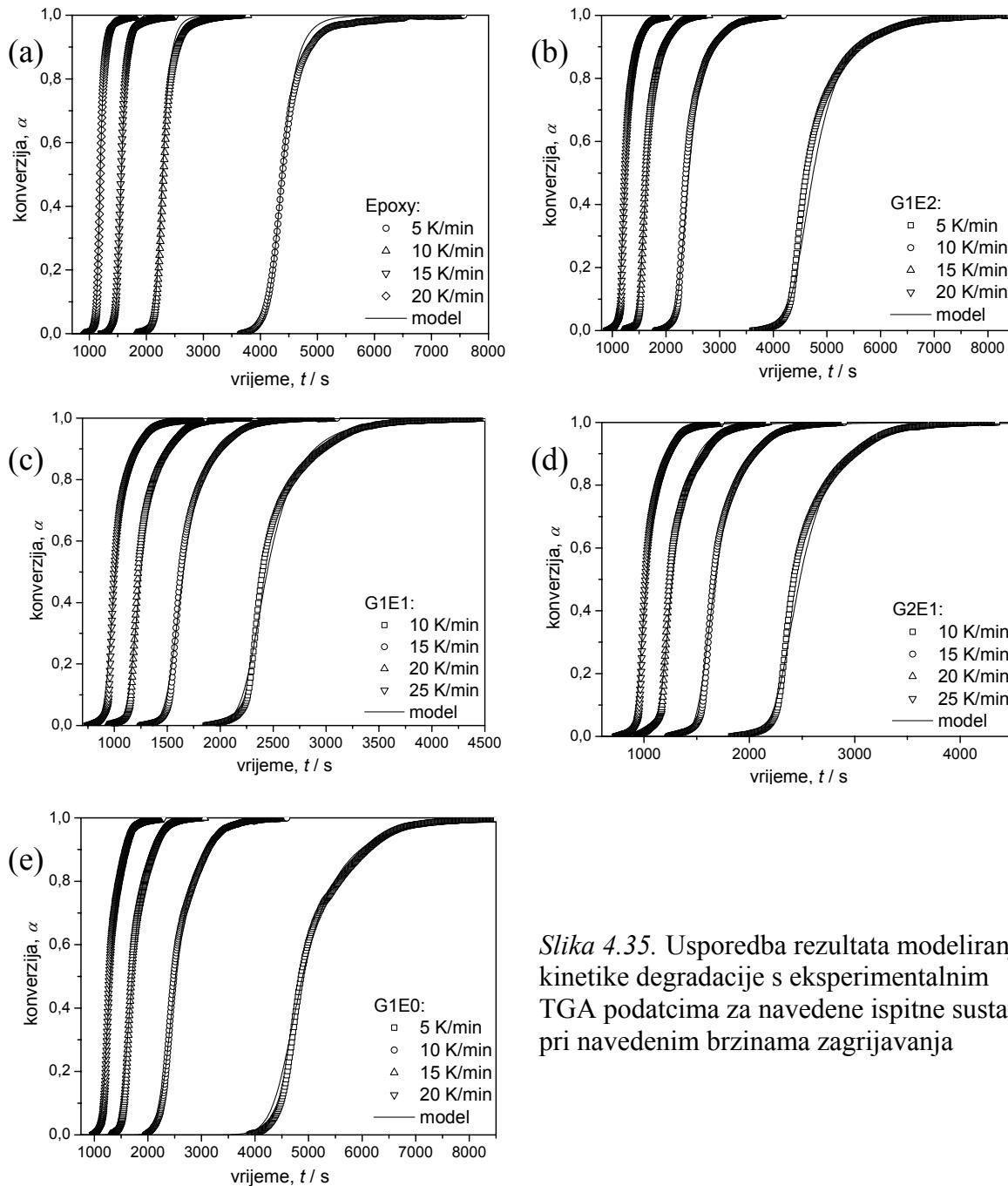
Osim osnovnih parametara modela (k_0 , m i n za autokatalitički, odnosno k_0 i n za model reakcije n-tog reda), kao podesivi parametar po potrebi je uzimana i energija aktivacije, pri čemu su kao početne vrijednosti korištene prosječne energije aktivacije dobivene KAS metodom u intervalu $\alpha = 0,2 - 0,8$. Rezultati modeliranja dani su u tablici 4.14 i uspoređeni s eksperimentalnim krivuljama na slici 4.35.

Tablica 4.14: Energije aktivacije, E_a , za koje je dobiveno najbolje preklapanje modela s eksperimentalnim podatcima (rač) u usporedbi s onima određenim izokonverzijskom metodom (KAS), predeksponecijalni faktori, k_0 i empirijski eksponenti m i n za proučavane sustave i navedene modele

Sustav	E_a , kJ/mol		k_0 / s^{-1}	m	n	model
	rač	KAS				
Epoxy	143	143	$\exp(22,3)$	0,6	1,84	jed. (4.9)
G1E2	276	177	$\exp(45,4)$	--	3,90	jed. (4.8)
G1E1	263	209	$\exp(42,8)$	--	3,90	jed. (4.8)
G2E1	271	177	$\exp(44,1)$	--	4,20	jed. (4.8)
G1E0	217	217	$\exp(33,8)$	--	3,84	jed. (4.8)

Iz tablice je vidljivo da je jedino za nemodificiranu epoksidnu smolu i sustav G1E0, koji i pokazuju najmanju promjenu vrijednosti E_a s konverzijom, moguće postignuti zadovoljavajuću podudarnost modela s eksperimentalnom krivuljom bez promjene vrijednosti E_a dobivene KAS metodom. Hibridni sustavi slijede znatno drukčiju kinetiku degradacije od nemodificirane epoksidne smole, što ukazuje da anorganska mreža mijenja mehanizam degradacije. Za hibridne sustave G1E2, G1E1 i G2E1 vrijednost E_a (rač) dobivena modeliranjem primjetno je viša od početne

vrijednosti E_a (KAS), pa nije opravdano opisivati složeni mehanizam degradacije tih materijala samo jednim stupnjem. Usprkos tome, sličnost kinetičkih parametara za ta tri sustava podupire pretpostavku da slijede vrlo slične mehanizme degradacije usprkos velikim razlikama u udjelu anorganske faze.



Slika 4.35. Usporedba rezultata modeliranja kinetike degradacije s eksperimentalnim TGA podatcima za navedene ispitne sustave pri navedenim brzinama zagrijavanja

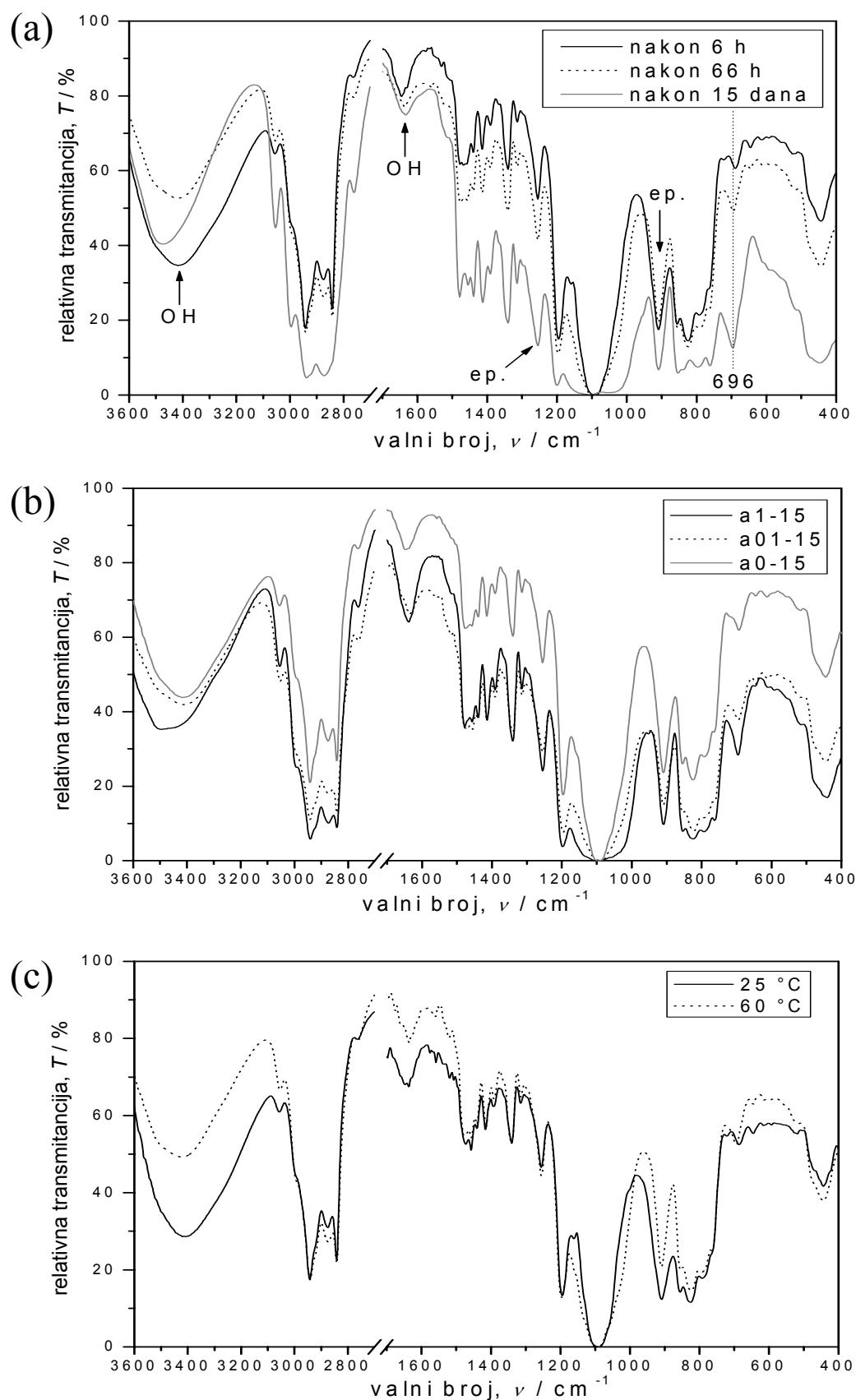
U praksi je vrlo teško uspoređivati toplinsku postojanost ispitivanih hibrida samo iz rezultata dobivenih modeliranjem kinetike iz termogravimetrijskih krivulja. Da bi se dobro opisala kinetika degradacije, reakciju je potrebno pratiti dodatnim metodama koje mogu pomoći razdvajanju svih pojava tijekom degradacije.

4.2. UTJECAJ PRETHODNE HIDROLIZE

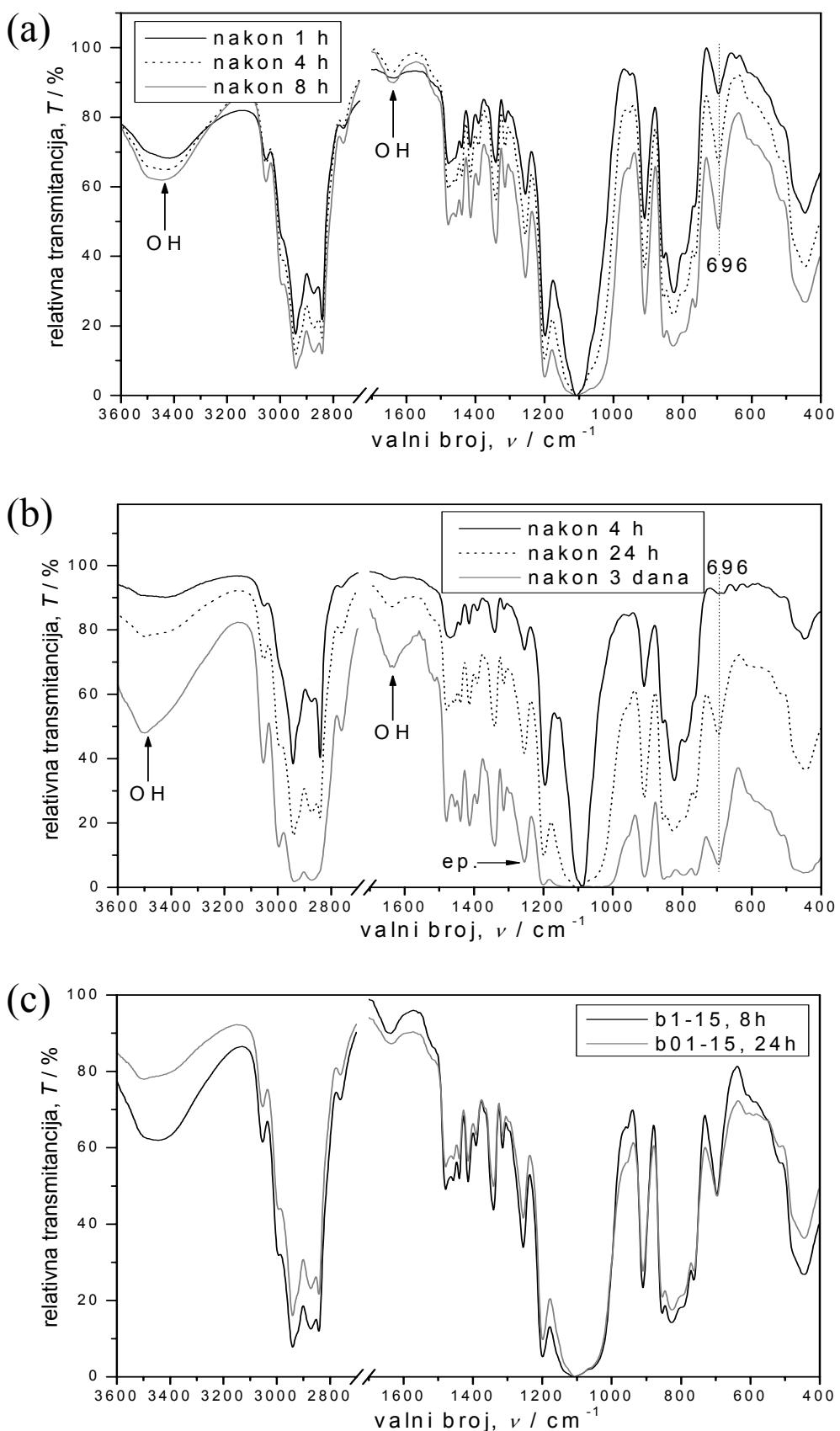
4.2.1. Hidroliza GLYMO-a

Tijek hidrolize GLYMO-a u kiselim i baznim vodenim otopinama praćen je infracrvenom spektroskopijom da bi se utvrdila postojanost epoksidne skupine tijekom postupka. Hidroliza organski modificiranih alkoksilsana prati se FTIR-om već desetljećima,²³³⁻²³⁵ no asignacije vibracija Si-O i Si-C veza nisu jednoznačne, a kod GLYMO-a posebno je nezgodno preklapanje vrpcu epoksidnog prstena s onima Si-OH veze ($\sim 910 \text{ cm}^{-1}$) i Si-C veze ($\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$). Hidrolizom GLYMO-a vrpce pripisane epoksidnim skupinama postaju izraženije, ali nema naznaka reakcija homopolimerizacije ili stvaranja diola, tako da se promjene mogu pripisati utjecaju vodikovih veza na epoksidni prsten. Asignacije vrpcu GLYMO-a preuzete su iz literature.^{40,76,79,111,117,236}

Kiselom hidrolizom GLYMO-a (sustav a1-15, slika 4.36 (a)) odmah nastaju silanolne skupine, što se očituje javljanjem vrpcu pripisanih -OH skupinama kod $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$, a zatim i postupnim snizivanjem vrpcu C-H veza na 2943 i 2842 cm^{-1} u usporedbi sa središnjom vrpcom na 2873 cm^{-1} . To sniženje se pripisuje -CH₃ skupini metoksida koji se uklanja hidrolizom. Vrpce epoksidnih skupina ne nestaju niti se mijenjaju tijekom hidrolize. Dvije pojave ukazuju na nastajanje anorganske mreže u ovim uvjetima: širenje vrpcu oko 1100 cm^{-1} i postupno pomicanje neasignirane vrpce s 683 na konačnih 696 cm^{-1} . Područje oko 1100 cm^{-1} vezano je uz istezanje Si-O veza, poglavito Si-O-C i Si-O-Si mostova, no zbog preklapanja velikog broja vrpcu teško je odrediti koje veze nastaju a koje nestaju. Sustavi hidrolizirani uz manje katalizatora, a01-15, i bez katalizatora, a0-15, pokazuju jednak tijek reakcije. Jedina je promjena u brzini reakcije (slika 4.36 (b)), u sustavu a01-15 reakcija je sporija nego u sustavu a1-15 oko jedan i pol put, dok nekatalizirani sustav a0-15 jedva da pokazuje ikakvu promjenu u tom vremenu. Daljom hidrolizom sustava a0-15 nastale silanolne skupine djeluju autokatalitički, ponešto ubrzavajući hidrolizu.



Slika 4.36. FTIR spektri (a) sustava a1-15 hidroliziranog pri 60 °C navedeno vrijeme, (b) sustava hidroliziranih s 1,5 mol vode nakon 5 dana pri 60 °C, (c) sustava a1-15 hidroliziranog 4 sata pri navedenim temperaturama



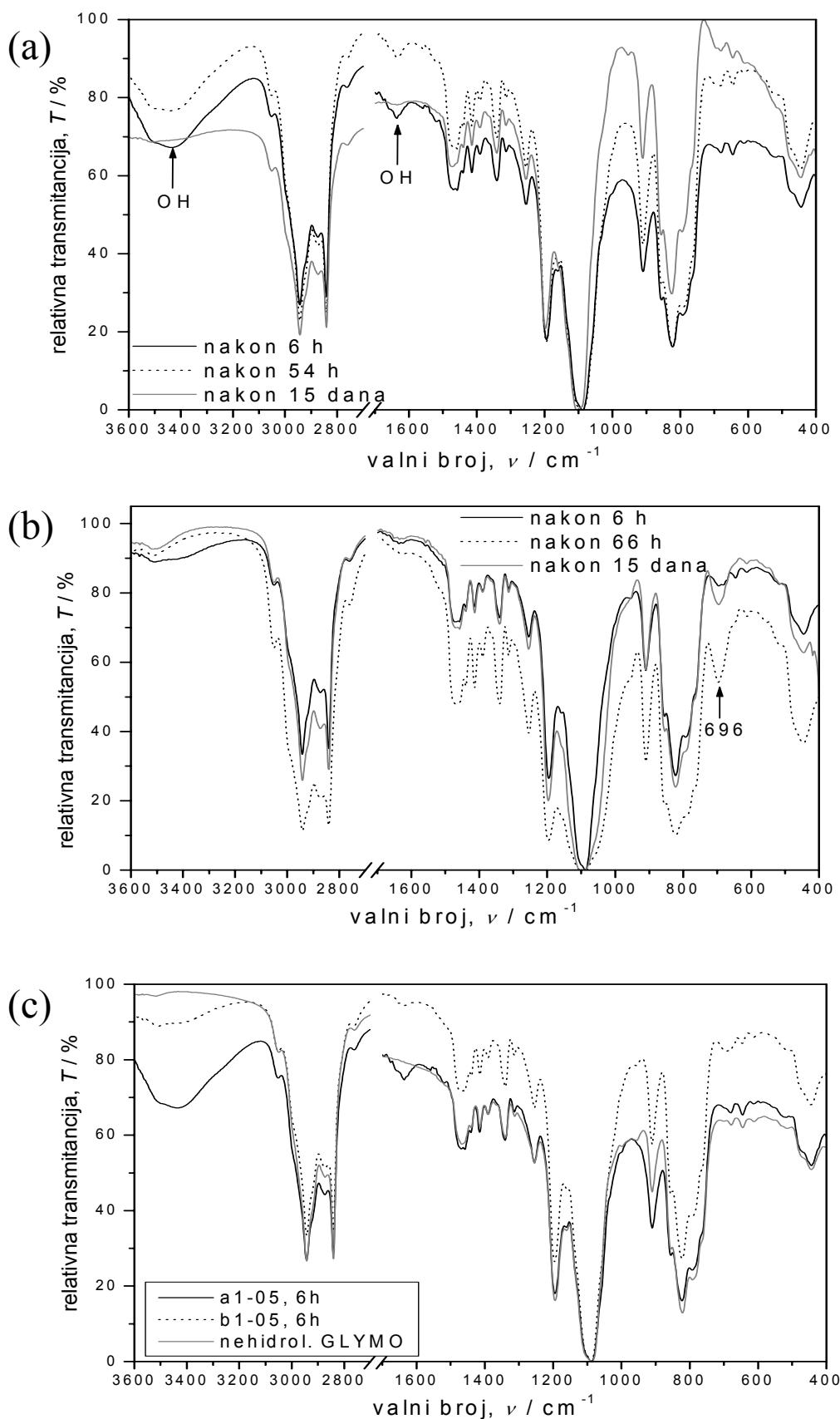
Slika 4.37. FTIR spektri (a) sustava b1-15 (b) sustava b01-15, (c) usporedba sustava hidroliziranih s 1,5 mol vode; svi sustavi hidrolizirani pri 60 °C navedeno vrijeme

Promjena temperature utječe na brzinu reakcije (slika 4.36 (c)), ali ne mijenja njezin mehanizam niti djeluje na postojanost epoksidne skupine. Stoga je većina ispitivanja rađena pri 60 °C.

Kod bazno hidroliziranog sustava b1-15 (slika 4.37 (a)) hidroliza i kondenzacija teku usporedno, što se vidi iz istovremene pojave vrpci -OH skupina i vrpce na 696 cm⁻¹. Pojava te vrpce, za koju se asignacija ne navodi u literaturi i koja nastaje odmah kod bazne katalize a postupno se pomiče prema 696 cm⁻¹ kod kisele katalize, može se pripisati Si-O-Si vezama koje nastaju kondenzacijom silanolnih skupina GLYMO-a. Sustav b1-15 u potpunosti gelira tijekom 24 h, iako je ohlađen s 60 °C na sobnu temperaturu nakon 8 sati reakcije. Sustav b01-15 (slika 4.37 (b)) reagira sporije, ali prati jednak mehanizam usporedne hidrolize i kondenzacije. Razlika brzine jasno je vidljiva na slici 4.37 (c), a reakcija je oko 3 puta brža u sustavu b1-15. Kod bazno hidroliziranih sustava konverzija metoksidnih skupina GLYMO-a (smanjenje vrpci na 2943 i 2842 cm⁻¹) izraženija je nakon 6 sati nego kod kiselo hidroliziranih sustava. No kiselo hidrolizirani sustavi postojaniji su i ostaju tekući mjesecima pri sobnoj temperaturi ako su pohranjeni u dobro zatvorene posude iz kojih ne mogu hlapiti voda ni produkti hidrolize, dok bazno katalizirani sustavi geliraju najkasnije nakon nekoliko dana bez obzira na uvjete skladištenja.

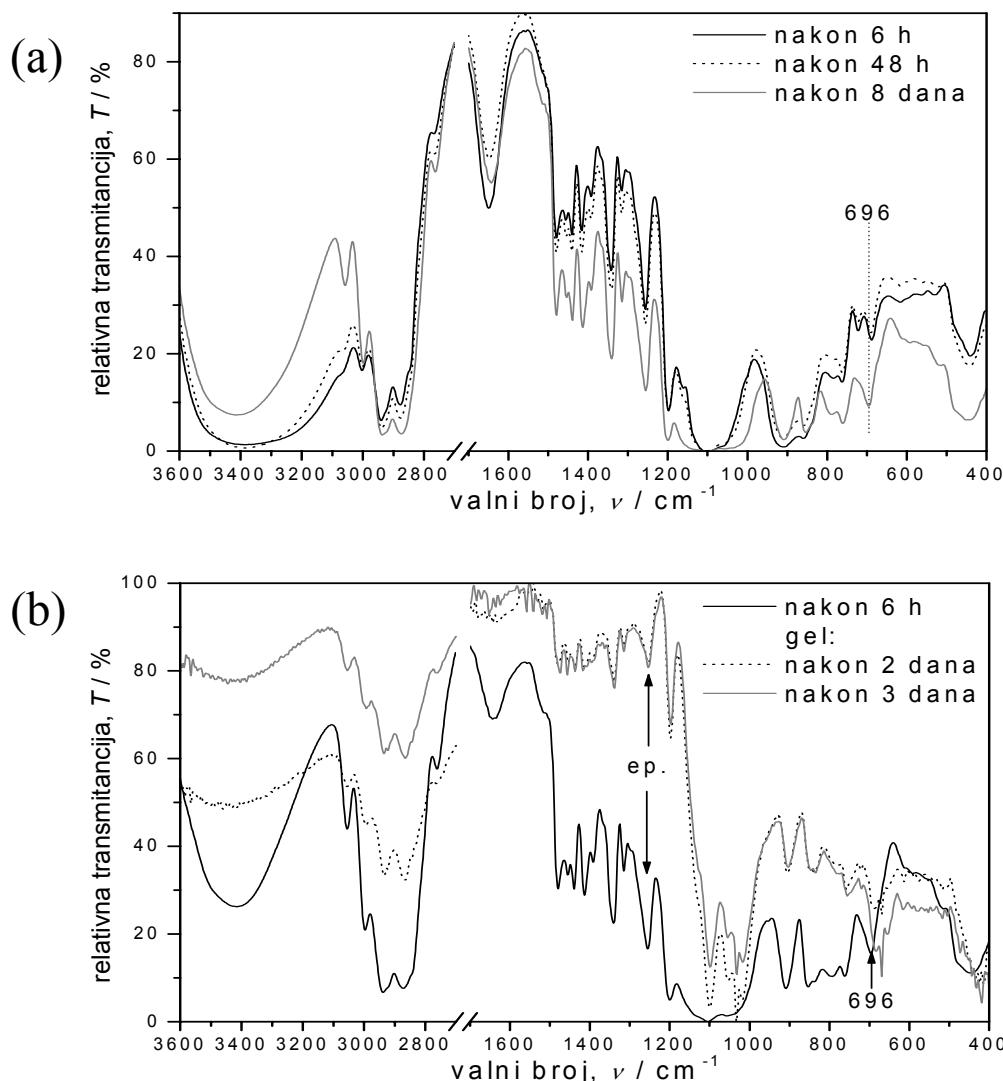
Sustavi hidrolizirani s 0,5 mol vode, a1-05 i b1-05, pokazuju vrlo malu promjenu u usporedbi s nehidroliziranim GLYMO-m, kako je prikazano na slici 4.38. I za malu količinu vode očita je razlika između kiselo i bazno katalizirane hidrolize, jer sustav a1-05 pokazuje karakteristične vrpce silanolnih skupina nastalih hidrolizom GLYMO-a, dok se u sustavu b1-05 javlja vrpca na 696 cm⁻¹ povezana sa Si-O-Si vezama nastalima kondenzacijom.

Spektri sustava hidroliziranih s 3 mol vode (slika 4.39) znatno se međusobno razlikuju. Sustav a1-30 pokazuje iznimno jake OH vrpce i gotovo potpun gubitak -CH₃ vrpci na 2943 i 2842 cm⁻¹, što ukazuje na brzu i potpunu hidrolizu većom količinom vode. S vremenom dolazi do kondenzacije, što se očituje sniženjem silanolnih vrpci i pomakom Si-O-Si vrpce prema 696 cm⁻¹ s nižih vrijednosti, što se povezuje s većim stupnjem kondenzacije. U baznim sustavima hidroliza je također izražena, za razliku od sustava hidroliziranih manjom količinom vode. Sustav brzo gelira, a konsolidiranjem gela smanjuje se vrpca na 696 cm⁻¹ i počinje se pomicati na



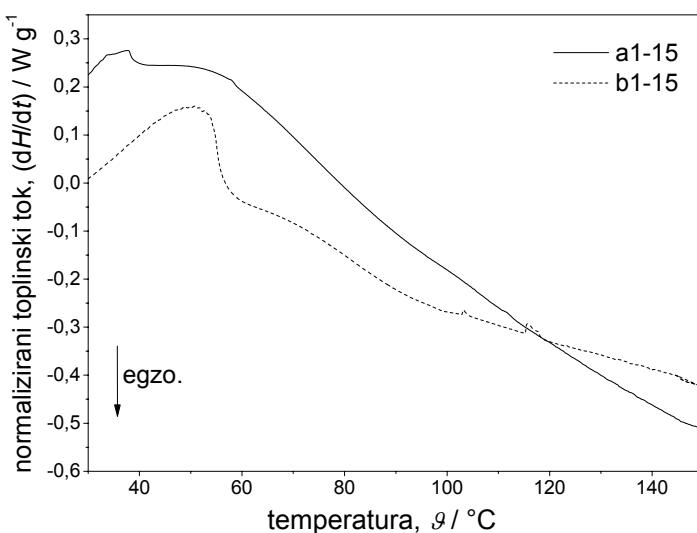
Slika 4.38. FTIR spektri sustava (a) a1-05 i (b) b1-05, hidroliziranih pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ navedeno vrijeme, (c) usporedba navedenih sustava s nehidroliziranim GLYMO-m

niže valne duljine gdje se javlja nova vrpca na 669 cm^{-1} , karakteristična za silicij-oksidni gel. Intenzitet vrpci epoksidnih skupina smanjuje se smanjenjem slobodnih silanolnih skupina s kojima mogu tvoriti vodikove veze. No najočitije promjene javljaju se u području Si-O veza, $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, gdje se izdvajaju oštре karakteristične Si-O-Si vrpce na 1100 i 1030 cm^{-1} .



Slika 4.39. FTIR spektri sustava (a) a1-30 i (b) b1-30, hidroliziranih pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ navedeno vrijeme

DSC krivulje GLYMO-a hidroliziranog kiselinom (a1-15) i bazom (b1-15) nakon 3 sata reakcije pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dane su na slici 4.40. Hlapljenje alkohola oslobođenog hidrolizom, vode i katalizatora uglavnom je završeno do $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, ali traje sve do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Širi endotermni maksimum hlapljenja kod kiselo hidroliziranog GLYMO-a može se pripisati i djelomičnom hlapljenju samog GLYMO-a, kako je navedeno u poglavljju 3.1.2. DSC krivulje hlapljenih uzoraka ne pokazuju nikakve pojave i stoga nisu prikazane.

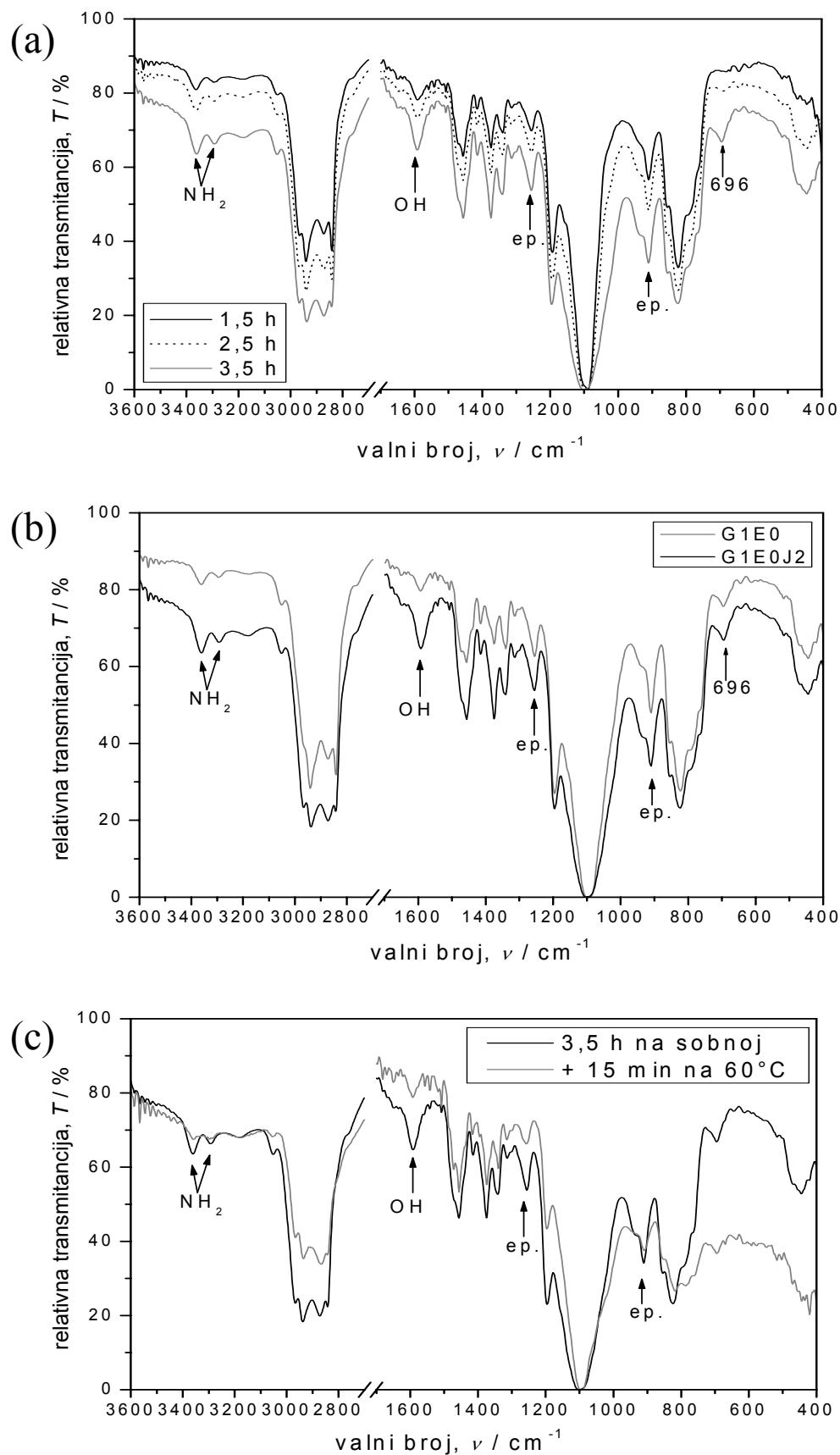


Slika 4.40. DSC krivulje hlapljenja niskomolekulnih komponenata iz GLYMO-a hidroliziranog u kiselim i baznim uvjetima 3 h pri 60 °C

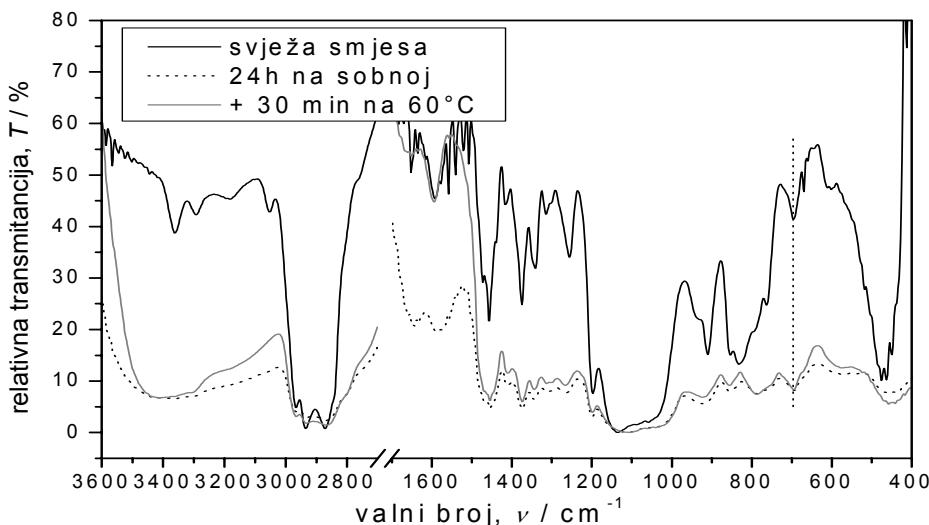
4.2.2. Umreživanje hidroliziranog GLYMO-a

Reakcija GLYMO-a s Jeffaminom praćena je FTIR-om. Prvo je proučavano ponašanje nehidroliziranog GLYMO-a tijekom homogenizacije i reakcije s aminom (sustav G1E0J2, slika 4.41 (a)). Vidljivo je da tijekom homogenizacije ne dolazi do znatnije promjene u vrpcama amina i epoksidne skupine, ali dolazi do polagane hidrolize i kondenzacije alkoksidičnih skupina vlagom iz zraka, katalizirane aminom, što se očituju pojavom vrpce na 696 cm^{-1} pripisane Si-O-Si umreženju, i vrpce na $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ pripisane silanolnim skupinama. Ista pojava javlja se i u sustavu G1E0 (slika 4.41 (b)), samo nešto slabije izražena zbog manje koncentracije amina. No pojava hidrolize i kondenzacije zanemariva je za vrijeme homogenizacije kraće od 90 minuta kakvo je primjenjivano u pripravi hibrida.

Zagrijavanjem iznad sobne temperature ubrzava se reakcija epoksidne skupine s aminom i počinju se smanjivati vrpce amina i epoksidne skupine, ali također i silanolna vrpca na $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$, vjerojatno kondenzacijom silanola. Reakcija s Jeffaminom praćena je i na sustavu a15-3h, koji je prvo očvršćivan 24 h pri sobnoj temperaturi, a zatim dodatno očvršćivan pri 60 °C (slika 4.42). Očit je potpun nestanak aminskih i epoksidnih vrpci već pri sobnoj temperaturi i opstanak vrpce na 696 cm^{-1} vezane uz anorgansku mrežu. U očvrsnutom hibridu dolazi do naglog

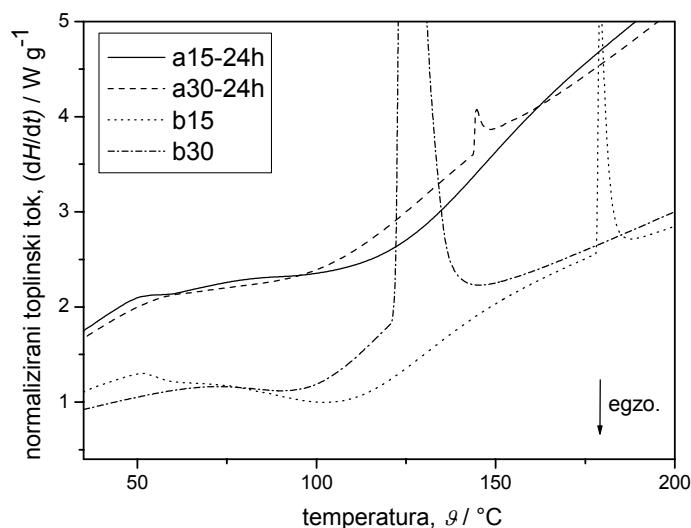


Slika 4.41. FTIR spektri (a) sustava G1E0J2 homogeniziranog navedeno vrijeme pri sobnoj temperaturi, (b) usporedba G1E0J2 sa sustavom G1E0 nakon 3,5 sata homogenizacije pri sobnoj temperaturi, (c) reakcija umreživanja pri 60 °C



Slika 4.42. Spektri sustava a15-3h očvršćivanog navedeno vrijeme pri navedenim temperaturama

smanjenja ukupne transmitancije i «zbijanja» spektra, tako da je teško pratiti promjene u intenzitetu vrpcu. Stoga umreživanje drugih sustava i nije praćeno FTIR-om.



Slika 4.43. DSC krivulje navedenih sustava, karakteriziranih brzinom zagrijavanja 10 K/min

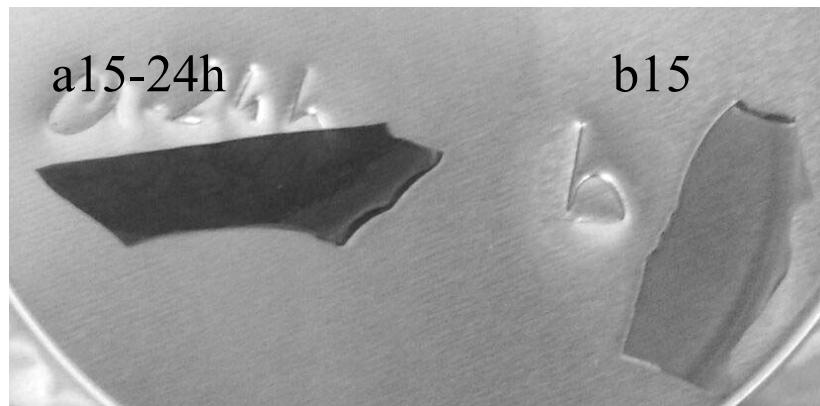
Topline reakcije epoksidno-aminskog umreživanja svih sustava određene su DSC-om i dane u tablici 4.15 i na slici 4.43. U bazno kataliziranim sustavima javljaju se izraženi endotermni maksimumi pri temperaturama iznad 100 °C, koji se mogu pripisati naglom hlapljenju vode, katalizatora, i nusprodukta hidrolize GLYMO-a zarobljenih u sustavu koji je prethodno gelirao tijekom mjerena. Kako kiselo-katalizirani sustavi sporije geliraju, u njima je ta pojava mnogo manja, i izražena je samo u

sustavima hidroliziranim većom količinom vode. Stoga su ukupne topline reakcije odmah nakon zamješavanja posljedica preklapanja nekoliko toplinskih pojava: egzotermne reakcije otvaranja epoksidnih prstenova, eventualne egzotermne reakcije degradacije te endotermne reakcije isparivanja.

Tablica 4.15: Ukupne topline reakcije, ΔH , svježe zamješanih sustava i sustava očvršćivanih pri sobnoj temperaturi 24 h, temperature staklišta potpuno umreženih sustava, ϑ_g , te njihov modul elastičnosti, E , i tvrdoča, H , određeni nanoindentacijom

Sustav	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$		$\vartheta_g / ^\circ\text{C}$	E / MPa	H / MPa
	0h	24h			
G1E0J2	-103,8	--	17	263 ± 7	62 ± 2
a15-3h	-89,1	-23,5	10	228 ± 5	55 ± 2
a15-24h	-125,1	-20,3	18	305 ± 6	50 ± 1
AA15	--	--	13	552 ± 6	70 ± 1
a30-3h	-101,8	-39,5	6	141 ± 3	37 ± 1
a30-24h	-100,2	-40,3	3	152 ± 3	43 ± 3
b15	-105,6	-3,0	14	157 ± 2	46 ± 2
BB15	--	--	24	230 ± 6	52 ± 2
b30	-43,2	-3,3	9	-- -- --	-- -- --

U bazno kataliziranim sustavima isparivanje se odvija u odvojenom stupnju, a nema ni dokaza o degradaciji, pa se cijelokupna toplina može pripisati reakciji epoksidno-aminskog umreživanja. Epoksidne skupine sustava b15 tako u potpunosti reagiraju s aminom usprkos geliranju, dok je u sustavu b30 do geliranja došlo već prilikom zamješavanja, pa više od polovice epoksidnih skupina ostaje zarobljeno u gelu i ne reagira. U kiselo kataliziranim sustavima isparivanje teče usporedno s reakcijom umreživanja, pa se ukupna toplina reakcije ne može pripisati samo epoksidno-aminskom umreživanju. Iako bi očekivano sumarna toplina tih dviju reakcija bila niža od one u nehidroliziranom sustavu, većinom je jednaka ili čak viša. Primijećeno je da su ti sustavi nakon umreživanja pri 120°C znatno tamniji od bazno hidroliziranih (slika 4.44) i da mjesto svijetložute postaju smeđkastocrvene boje. To se može protumačiti ranijim nastupanjem degradacije u sustavima koji sadržavaju kloridne ione,⁹⁸ a potvrđeno je ispitivanjem utjecaja vodene otopine HCl kakva je korištena za hidrolizu GLYMO-a na toplinu degradacije samog Jeffamina (tablica 4.16), čije su C-O-C veze posebice osjetljive.²²⁸ Povećanje količine HCl pojačava degradaciju do 40 %. Nakon 24 h očvršćivanja pri sobnoj temperaturi svi su sustavi kruti, ali kiselo hidrolizirani sustavi pokazuju zaostalu reaktivnost zahvaljujući većoj fleksibilnosti manje kondenzirane anorganske mreže.



Slika 4.44. Utjecaj kiselog katalizatora HCl na tamnjenje uzorka naknadnim očvršćivanjem pri 120 °C, na primjeru a15-24h u usporedbi s b15

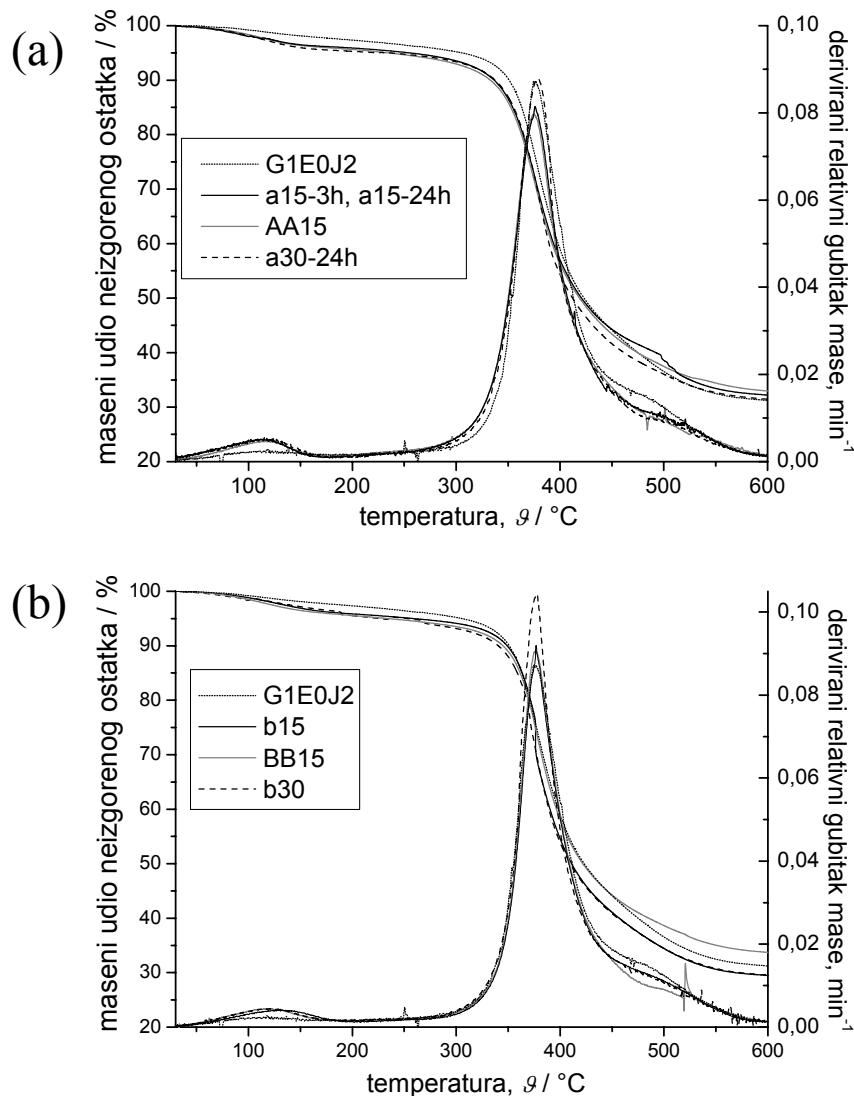
Tablica 4.16: Topline degradacije smjesa navedenih sastava po gramu Jeffamina, ΔH , i omjer prema toplini degradacije čistog Jeffamina

Jeffamine	Voda	Kiselina	$\Delta H / J g^{-1}$	omjer ΔH
2 mol	0,0 mol	0,0 mol	63,1	1,00
	0,5 mol		70,8	1,12
	1,5 mol	0,0092 mol	88,2	1,40
	3,0 mol		90,4	1,43

Mehanička svojstva svih ispitivanih sustava također su dana u tablici 4.15 i niža su od vrijednosti za tvrde prevlake izradene iz hidroliziranog GLYMO-a i TEOS-a ($H = 150 \text{ MPa}$, $E = 900 \text{ MPa}$)²³⁷ zbog prisutnosti «mekih» polimernih lanaca Jeffamina. Staklišta sustava hidroliziranih s 1,5 mol vode donekle odgovaraju nemodificiranom sustavu, jer se plastificirajući utjecaj eventualno zaostalih malih molekula vode i produkta hidrolize (metanola) kompenzira nastajanjem anorganske mreže. Sustavi hidrolizirani s 3 mol vode po svemu su slabiji od nehidroliziranog sustava, jer voda i metanol ostaju zarobljeni u hibridnoj matici. Kiselo hidrolizirani sustavi pokazuju više module i tvrdoću od odgovarajućih bazno hidroliziranih sustava, a sustavi izravno očvršćivani pri 120 °C (AA15 i BB15) od onih očvršćivanih na sobnoj temperaturi. U oba slučaja vjerojatno je riječ o boljem povezivanju polimerne faze unutar hibrida, koja u tim uvjetima raste brže od anorganske.

Krivulje degradacije potpuno umreženih sustava dane su na slici 4.45, a važnije temperature i gubitci mase navedeni su u tablici 4.17. Očito je koliko prisutnost klorida ubrzava početak degradacije u kiselo hidroliziranim sustavima. Usprkos različitim temperaturama početka, svi sustavi postižu maksimalnu brzinu degradacije pri sličnim temperaturama. Konačni ostatak varira ovisno o uvjetima hidrolize i očvršćivanja, a dva su očita trenda manji ostatak u bazno hidroliziranim

sustavima b15 i b30, u kojima voda i metanol ostaju zarobljeni u anorganskoj mreži, te veći ostatak za sustave AA15 i BB15 koji su odmah očvršćivani pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, čime je donekle olakšano isparivanje vode i alkohola iz hibridne matice. Za sustav a30-3h nije se moglo odrediti konačni zaostatak, jer je uzorak zbog naprezanja nastalih degradacijom redovito iskakao iz lončića tijekom mjerena.



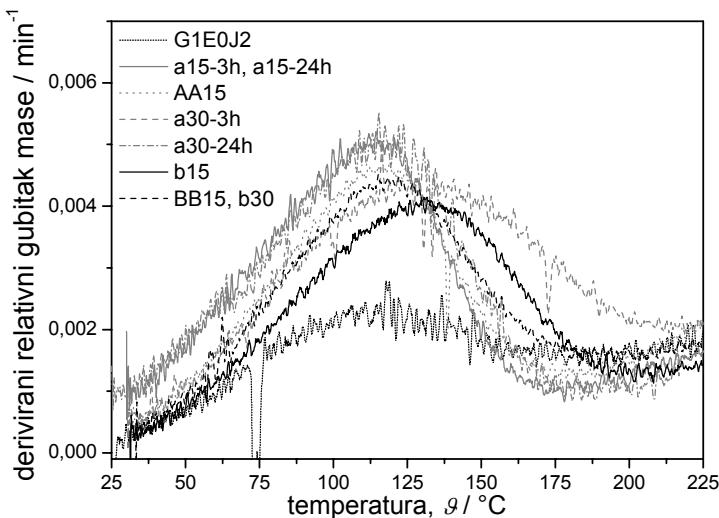
Slika 4.45. Krivulje gubitka mase i deriviranog gubitka mase za sustave iz (a) kiselo i (b) bazno hidrolizirano GLYMO-a

Hlapljenje alkohola i vode u prethodno hidroliziranim sustavima očituje se u izraženijem gubitku mase do $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (slika 4.46), koji je također naveden u tablici 4.17. Nema velike razlike između sustava hidroliziranih različitom količinom vode, pa je vjerojatno riječ o adsorbiranoj vodi koja je prisutnija u hidroliziranim sustavima čija je površina polarnija zbog silanolnih skupina. Sustavi hidrolizirani s 3 mola vode pokazuju oko 0,5 % veći gubitak od ekvivalentnih sustava hidroliziranih s 1,5 mola

vode, a sustavi odmah očvršćivani pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ imaju oko 0,3 % veći gubitak od onih očvršćivanih na sobnoj temperaturi.

Tablica 4.17: Temperatura početka glavnog stupnja degradacije, ϑ_0 , i maksimalne brzine degradacije, ϑ_{\max} , neizgoreni ostatak pri $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{ostatak})$, te gubitak mase do $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{gubitak})$

Sustav	$\vartheta_0 / ^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_{\max} / ^{\circ}\text{C}$	$w(\text{ostatak}) / \%$	$w(\text{gubitak}) / \%$
G1E0J2	303	374	29,97	2,99
a15-3h	279	376	27,64	5,47
a15-24h	288	376	30,18	4,37
AA15	286	375	31,14	4,70
a30-3h	293	374	-- --	5,93
a30-24h	292	378	29,96	4,94
b15	308	376	27,87	4,40
BB15	305	376	32,21	4,76
b30	300	378	27,41	4,86

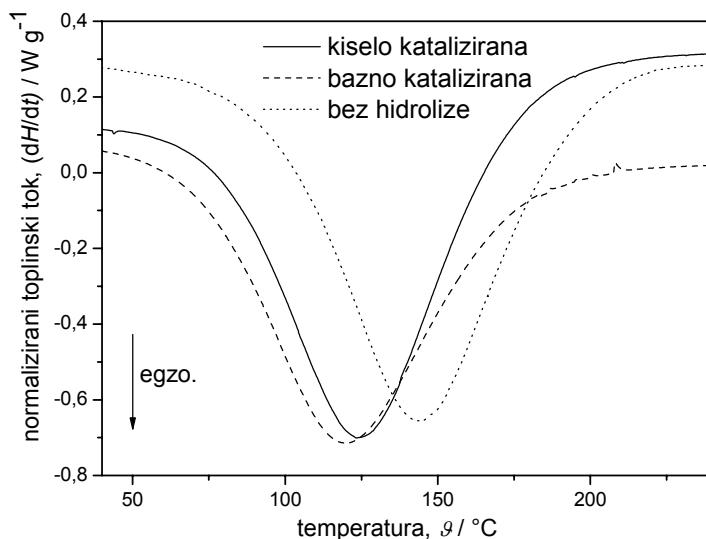


Slika 4.46. Maksimumi gubitka mase zbog hlapljenja vode i alkohola za navedene sustave

4.2.3. Hibridni materijali iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a

Reakcija umreživanja hibridnih materijala iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a pomaknuta je prema nižim temperaturama zbog katalitičkog djelovanja silanolnih $-\text{OH}$ skupina (slika 4.47). Uz to prethodna hidroliza utječe i na ukupnu toplinu reakcije, kako je navedeno u tablici 4.18. Dok toplina reakcije za kiselo katalizirani sustav G1E1J2-a15 otprilike odgovara onoj bez prethodne hidrolize, u bazno kataliziranom sustavu G1E1J2-b15 ukupna toplina je primjetno niža, što se može pripisati pojačanim steričkim smetnjama anorganske mreže koja je posebice

gusta zbog preferirane kondenzacije silanolnih skupina GLYMO-a u tim uvjetima. U tom je slučaju epoksidnim skupinama otežano kretanje i reakcija s aminskim skupinama.

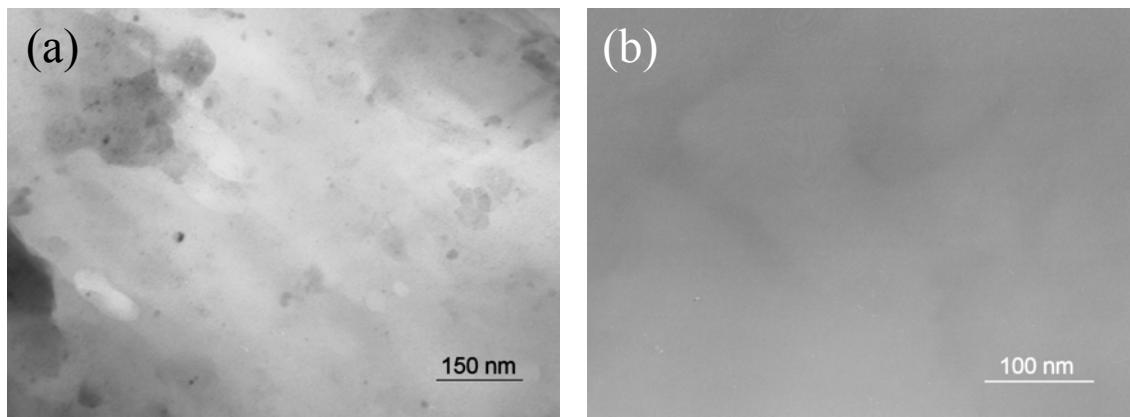


Slika 4.47. Utjecaj uvjeta prethodne hidrolize GLYMO-a na reakciju epoksidnih skupina s aminskima određivanju DSC-om, u hibridima osnovnog sastava G1E1J2

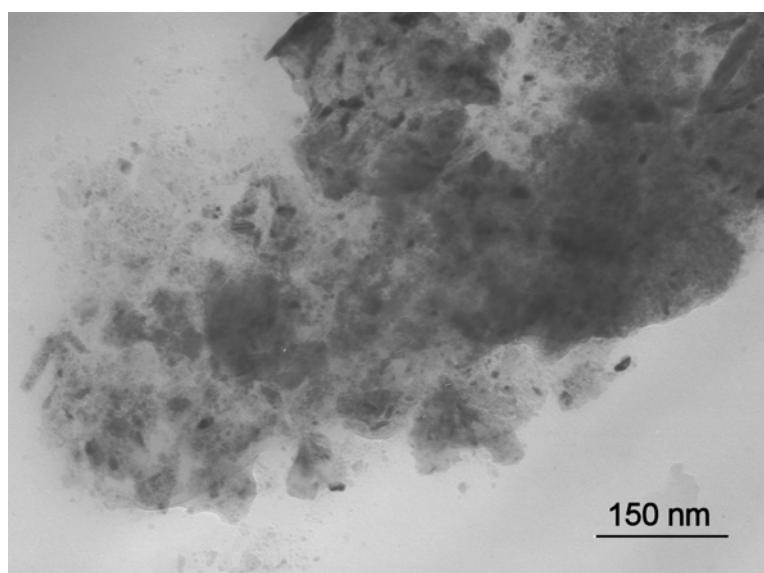
Tablica 4.18: Temperatura najveće brzine reakcije, ϑ_{\max} , i ukupna toplina reakcije, ΔH , preračunata na mol epoksidne skupine za navedene hibridne sustave

Sustav	$\vartheta_{\max} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
G1E1J2	144	107,6
G1E1J2-a15	123	103,5
G1E1J2-b15	120	93,1

Pojačana kondenzacija anorganske faze kod bazne katalize potvrđena je elektronskom mikroskopijom. Slika 4.48 prikazuje morfologiju hibrida G1E1J2-a15 očvršćivanih pri sobnoj temperaturi i pri 60°C . Viša temperatura umreživanja ubrzava nastajanje polimerne faze čime se anorganska kondenzacija zaustavlja u ranom stupnju.¹⁹ Stoga hibrid G1E1J2-a15-60 ne pokazuje posebnu morfologiju, a anorganska faza jednoliko je raspoređena kroz volumen kao u nehidroliziranom sustavu (slika 4.4). Pri sobnoj temperaturi reakcija kondenzacije, dodatno katalizirana prisutnošću Jeffamina, daje fine i jednoliko raspršene čestice promjera ispod 15 nm. U hibridnoj se matici mjestimice mogu naći i veće nakupine *in situ* nastalih nanočestica, što je vjerojatno posljedica nesavršenog miješanja tijekom priprave hibridnog materijala (slika 4.49).

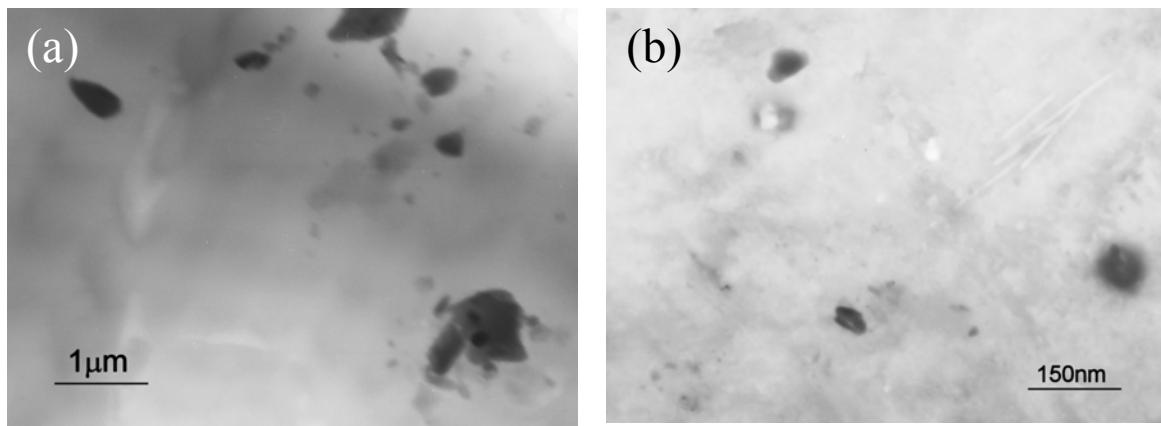


Slika 4.48. Morfologija hibrida (a) G1E1J2-a15-RT i (b) G1E1J2-a15-60 određena TEM-om u svijetlom polju

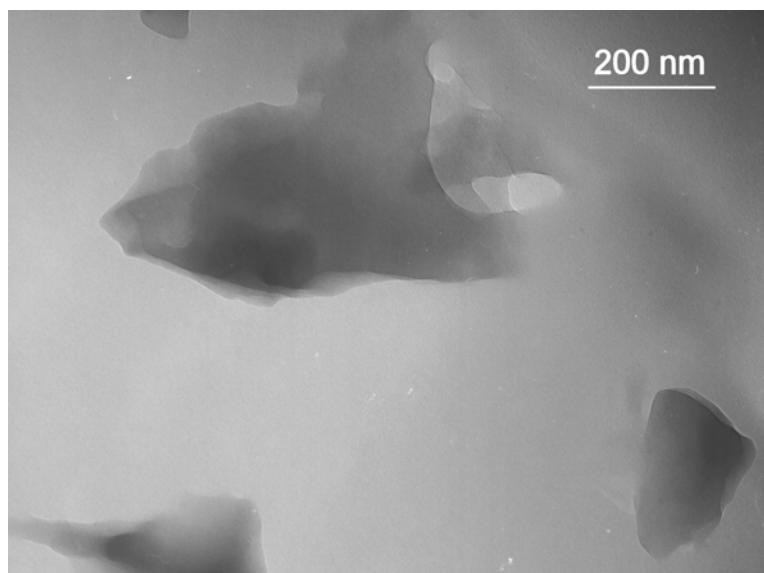


*Slika 4.49. Nakupina *in situ* nastalih nanočestica kod hibridnog materijala G1E1J2-a15-RT, snimljena u svijetlom polju*

Morfologija hibrida G1E1J2-b15 očvršćivanih pri sobnoj temperaturi i pri 60 °C prikazana je na slici 4.50. Kod bazne katalize čestice nastaju dovoljno brzo i očvršćivanjem pri 60 °C tako da su čestice manje od 50 nm raspoređene u matici koja vjerojatno također sadržava kontinuiranu anorgansku fazu. Neometana kondenzacija pri sobnoj temperaturi rezultira krupnim nepravilnim česticama između kojih se nalaze velika prividno prazna područja. Nepravilni rubovi tih anorganskih nakupina (slika 4.51) navode na pomisao da barem dio njih sadržava uklopljene polimerne lance.¹⁹ Dobro međudjelovanje faza u svim hibridima potvrđeno je nepostojanjem defekata na granici faza koji mogu nastati rezanjem uzoraka za mikroskopiju.



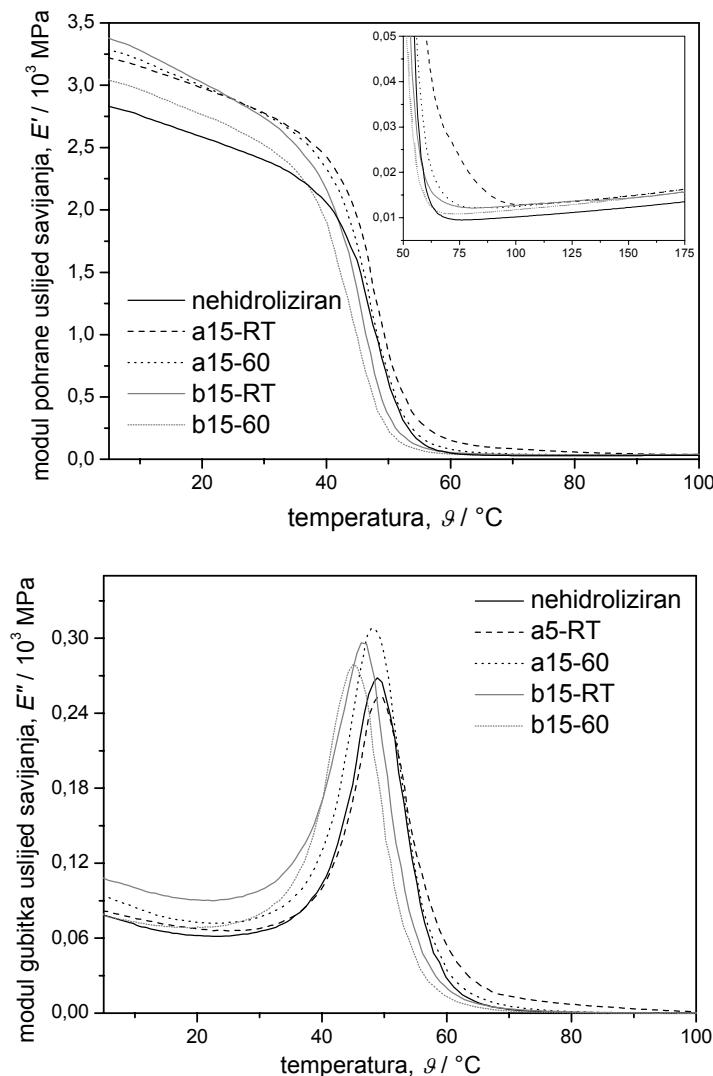
Slika 4.50. Morfologija hibrida (a) G1E1J2-b15-RT i (b) G1E1J2-b15-60 odredena TEM-om u svijetlom polju



Slika 4.51. Anorganske nakupine u sustavu G1E1J2-b15-RT, snimljene u svijetlom polju

Tablica 4.19: Vrijednosti modula pohrane uslijed savijanja, E' , pri navedenim temperaturama te temperature staklišta određene DSC i DMA metodama, $\vartheta_{g,DSC}$ i $\vartheta_{g,DMA}$, za navedene hibridne sustave

Sustav	$E' / \text{MPa}, 25^\circ\text{C}$	$E' / \text{MPa}, 150^\circ\text{C}$	$\vartheta_{g,DSC} / {}^\circ\text{C}$	$\vartheta_{g,DMA} / {}^\circ\text{C}$
G1E1J2	2492	37	44	49
G1E1J2-a15-RT	2889	44	55	49
G1E1J2-a15-60	2885	44	62	48
G1E1J2-b15-RT	2888	43	52	46
G1E1J2-b15-60	2660	43	52	45



Slika 4.52. Ovisnosti (a) modula pohrane i (b) modula gubitka za navedene G1E1J2 sustave o temperaturi. Umetak na slici (a) povećano prikazuje viskoelastično područje

Moduli elastičnosti hibridnih materijala dani su u tablici 4.19 i na slici 4.52. Svi hibridi pripravljeni iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a imaju primjetno viši modul nego sustav bez prethodne hidrolize, a međusobne razlike su male usprkos različitim uvjetima hidrolize i vrlo različitoj morfologiji. Porast modula elastičnosti posljedica je stvaranja izraženije anorganske strukture, što se odražava i u porastu temperatura staklišta određenih DSC metodom. Staklišta određena iz maksimuma modula gubitka ne ovise znatnije o hidrolizi, te se čini da DMA za razliku od DSC ne detektira utjecaj anorganske faze. Prethodna hidroliza GLYMO-a ne djeluje povoljno na tvrdoču ispitivanog sustava (tablica 4.20), ali ojačavajući učinak anorganske faze izražen je u smanjenom relativnom indentacijskom puzanju, koje pokazuje istu tendenciju kao i modul pohrane.

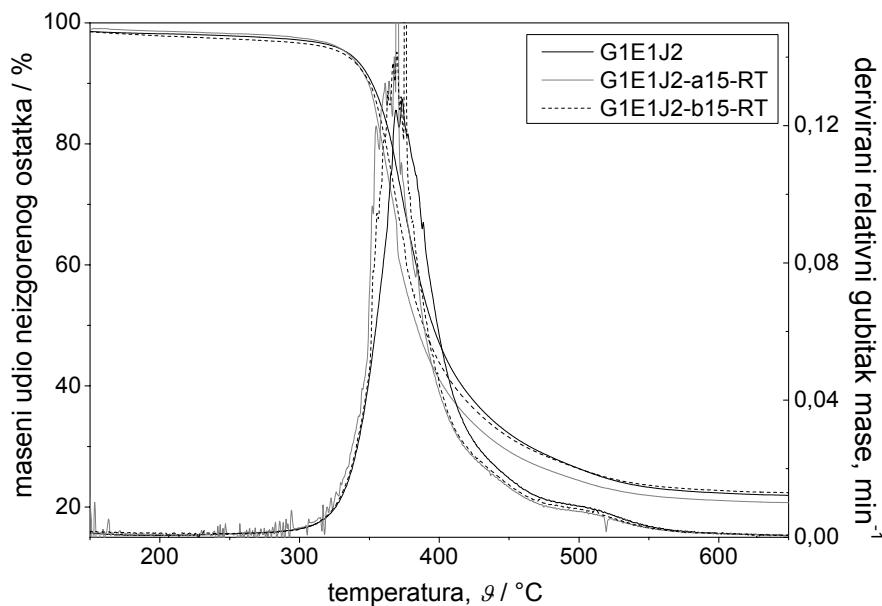
Tablica 4.20: Tvrdoća, H , i indentacijsko puzanje, C_1 , za ispitivane materijale

Sustav	$H / \text{N mm}^{-2}$			$C_1 / \%$	
	10 s	30 s	60 s	30 s	60 s
G1E1J2	55 ± 3	50 ± 2	44 ± 2	10,25	25,52
G1E1J2-a15-RT	39 ± 1	38 ± 1	38 ± 1	2,32	3,15
G1E1J2-a15-60	51 ± 2	50 ± 2	49 ± 1	3,05	4,86
G1E1J2-b15-RT	56 ± 4	55 ± 4	54 ± 3	2,49	4,24
G1E1J2-b15-60	36 ± 1	35 ± 1	33 ± 1	5,24	9,96

Hibrid G1E1J2-a15-60, usprkos nepostojanju izrazite anorganske strukture, pokazuje najizrazitije ukupno poboljšanje mehaničkih svojstava, koja su u svemu bolja ili ekvivalentna onima nehidroliziranog hibrida. To se može protumačiti prisutnošću silanolnih mjesto alkoksidnih skupina u GLYMO-u, koje mogu stvarati vodikove veze s epoksidnom maticom i dodatno poboljšati međudjelovanje faza dajući istinski jednofazan hibridni materijal. Usprkos naizgled vrlo sličnoj morfologiji, sustavi G1E1J2-b15-60 i G1E1J2-a15-RT pokazuju različita svojstva. Usprkos nastajanju nanočestica *in situ*, ta dva sustava pokazuju smanjenje tvrdoće u usporedbi s nehidroliziranim sustavom, iako se u praksi tvrdoća hibridnih materijala poboljšava dodavanjem nanočestica. Sustav G1E1J2-b15-60 po svemu je najslabiji od hibrida iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a, a mnogo bolja svojstva sustava G1E1J2-b15-RT mogu se pripisati različitim uvjetima kondenzacije. Očvršćivanjem pri 60°C u epoksidnoj matici zarobljena izolirana anorganska faza bez većeg broja silanolnih skupina na površini koje bi mogle poboljšati međudjelovanje s maticom. S druge strane, pri sobnoj temperaturi rastuća anorganska mreža zarobljava polimerne lance, čime u polimernoj matici nastaju lokalizirana područja sa svojstvima interpenetrirane organsko-anorganske mreže koja mogu imati ojačavajuće djelovanje.

Tablica 4.21: Temperature početka reakcije, ϑ_0 , i maksimalne brzine reakcije, ϑ_{\max} , te maseni ostatak pri 1000°C , w , za navedene sustave

Sustav	$\vartheta_0 / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\max} / ^\circ\text{C}$	$w / \%$
G1E1J2	312	373	21,16
G1E1J2-a15-RT	306	364	19,80
G1E1J2-a15-60	310	365	22,09
G1E1J2-b15-RT	312	370	21,33
G1E1J2-b15-60	314	371	20,63



Slika 4.53. Termogravimetrijske i derivirane termogravimetrijske krivulje za navedene hibridne sustave u atmosferi dušika

Prethodna hidroliza GLYMO-a vrlo malo utječe na degradaciju hibridnih materijala osnovnog sastava G1E1J2, kako je prikazano na slici 4.53 i u tablici 4.21. Bazno katalizirani sustavi imaju samo nešto nižu temperaturu maksimalne brzine degradacije, a i ostatak na 1000 °C približno odgovara onome nehidroliziranog sustava. Prisutnost klorida u kiselo kataliziranim sustavima primjetno pomiče degradaciju na niže temperature, i to posebno kod sustava očvršćivanog pri sobnoj temperaturi pri čemu manje HCl hlapi iz smjese. Razlike u masenom zaostatku sustava G1E1J2-a15 također se mogu pripisati manjem udjelu hlapljivih sastojaka u sustavu očvršćivanom pri višim temperaturama, što nije izraženo kod G1E1J2-b15 sustava koji su viskozniji tijekom priprave što otežava hlapljenje.

5. ZAKLJUČCI

Pripravljeni su organsko-anorganski hibridni materijali simultanom polimerizacijom epoksidne smole na osnovi diglicidil etera bisfenola A (DGEBA) s organski modificiranim silicijskim alkoksidom 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilanom (GLYMO), uz poli(oksipropilen)diamin Jeffamine D230 kao umreživalo. Proučavan je utjecaj omjera Jeffamina i uvjeta prethodne hidrolize GLYMO-a na reakciju umreživanja i konačna svojstva hibridnih materijala. Može se zaključiti sljedeće:

- Hibridi pripravljeni iz nehidroliziranog GLYMO-a nemaju posebnu izraženu strukturu anorganske faze, no praktički cijeli volumen hibrida ponaša se kao međufaza, u kojoj je pokretljivost polimernih lanaca ograničena prisutnošću anorganske faze. Morfologija hibrida ne ovisi o udjelu anorganske faze.
- Hibridi pokazuju poboljšana mehanička i toplinska svojstva u usporedbi s nemodificiranom smolom, no poboljšanje je razmjerno najveće za manje udjele anorganske faze, ispod 10 % masenog udjela SiO₂.
- Povećani udio Jeffamina omogućuje potpuno umreženje epoksidnih skupina GLYMO-a, ali negativno utječe na tvrdoću, staklište i toplinsku postojanost hibrida.
- Prethodna hidroliza GLYMO-a ne ometa reakciju epoksidne skupine s umreživalom, ali hidroliza većom količinom vode (3 mola po molu GLYMO-a) negativno djeluje na mehanička svojstva hibrida. Kod kiselo katalizirane hidrolize zaostali kloridi narušavaju toplinsku postojanost hibrida, a bazno hidrolizirani GLYMO brzo gelira čime je otežana priprava homogenih hibridnih materijala.
- Morfologija hibridnih materijala pripravljenih iz prethodno hidroliziranog GLYMO-a može se regulirati uvjetima hidrolize i umreženja čime se postižu bolja mehanička svojstva.
- Određena je kinetika degradacije hibridnih materijala koja se primjetno razlikuje od one nemodificirane smole, ali malo ovisi o udjelu anorganske faze. Također je utvrđeno da mehanizam umreživanja hibridnih materijala ovisi o udjelu anorganske faze i količini Jeffamina.

- Hibridne smjese pogodne su za izvlačenje prevlaka, ali nastale prevlake pokazuju znatnu poroznost, pa je nužna daljnja modifikacija sustava za prevlačenje.

Da bi se pripravili kvalitetni hibridni materijali znatno poboljšanih mehaničkih i toplinskih svojstava, poželjno je raditi s manjim udjelima GLYMO-a i u blažim uvjetima hidrolize: bilo s manjom količinom vode, bilo uz nižu koncentraciju katalizatora.

6. LITERATURA

1. G. Kickelbick: *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale*, Progress in Polymer Science **28** (2003) 83-114
2. L. Matějka, O. Dukh, J. Kolařík: *Reinforcement of crosslinked rubbery epoxies by in-situ formed silica*, Polymer **41** (2000) 1449-1459
3. G. Schmidt, M. M. Malwitz: *Properties of polymer-nanoparticle composites*, Current Opinion in Colloid & Interface Science **8** (2003) 103-108
4. B. E. Yoldas: *Technological significance of sol-gel process and process-induced variations in sol-gel materials and coatings*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **1** (1993) 65-77
5. N. Salahuddin, A. Moet, A. Hiltner, E. Baer: *Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite*, European Polymer Journal **38** (2002) 1477-1482
6. M. Alexandre, P. Dubois: *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, Materials Science & Engineering R **28** (2000) 1-63
7. S. S. Ray, M. Okamoto: *Polymer / layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science **28** (2003) 1539-1641
8. D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny: *Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy*, Diamond Related Materials **12** (2003) 827-832
9. H. L. Frisch, J. E. Mark: *Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silica nanotubes*, Chemistry of Materials **8** (1996) 1735-1738
10. D. Deffar, G. Teng, M. D. Soucek: *Comparison of titanium-oxo-clusters derived from sol-gel precursors with TiO₂ nanoparticles in drying oil based ceramer coatings*, Macromolecular Materials & Engineering **286** (2001) 204-215
11. Y. F. Chen, L. M. Jin, Y. S. Xie: *Sol-gel processing of organic-inorganic nanocomposite protective coatings*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **13** (1998) 735-738
12. A. Gultek, T. Seckin, Y. Onal, M. G. Icduygu: *Poly(methacrylic) acid and γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane / clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization*, Turkish Journal of Chemistry **26** (2002) 925-937
13. J. Ahenach, P. Cool, R. E. N. Impens, E. F. Vansant: *Silica-pillared clay derivatives using aminopropyltriethoxysilane*, Journal of Porous Materials **7** (2000) 475-481
14. D. K. Hwang, J. H. Moon, Y. G. Shul, K. T. Jung, D. H. Kim, D. W. Lee: *Scratch resistant and transparent UV-protective coating on polycarbonate*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **26** (2003) 783-787
15. V. Kovačević, M. Leskovac, S. Lučić Blagojević, D. Vrsaljko: *Complex adhesion effects of inorganic nanofillers vs microfillers in polymer composites*, Macromolecular Symposia **221** (2005) 11-22
16. H. Y. Li, Y. F. Chen, C. X. Ruan, W. M. Gao, Y. S. Xie: *Preparation of organic-inorganic multifunctional nanocomposite coating via sol-gel routes*, Journal of Nanoparticle Research **3** (2001) 157-160

17. H. K. Schmidt: *Organically modified silicates and ceramics as two-phasic systems: synthesis and processing*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **8** (1997) 557-565
18. R. Gangopadhyay, A. De: *Conducting polymer nanocomposites: a brief overview*, Chemistry of Materials **12** (2000) 608-622
19. K. Haraguchi, Y. Usami, K. Yamamura, S. Matsumoto: *Morphological investigation of hybrid materials composed of phenolic resin and silica prepared by in situ polymerization*, Polymer **39** (1998) 6243-6250
20. P. Judeinstein, C. Sanchez: *Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinarity*, Journal of Materials Chemistry **6** (1996) 511-525
21. Y. Chujo, T. Saegusa: *Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of the sol-gel method*, Advances in Polymer Science **100** (1992) 12-29
22. K. J. Shea, D. A. Loy: *A mechanistic investigation of gelation. The sol-gel polymerization of precursors to bridged polysilsesquioxanes*, Accounts of Chemical Research **34** (2001) 707-716
23. J. Y. Wen, G. L. Wilkes: *Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach*, Chemistry of Materials **8** (1996) 1667-1681
24. J. D. Mackenzie, E. P. Bescher: *Structures, properties and potential applications of Ormosils*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **13** (1998) 371-377
25. F. del Monte, P. Cheben, C. P. Grover, J. D. MacKenzie: *Preparation and optical characterization of thick-film zirconia and titania Ormosils*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **15** (1999) 73-85
26. M. Mager, L. Schmalstieg, M. Mechtel, H. Kraus: *Organic-inorganic hybrid coatings based on polyfunctional silanols as new monomers in sol-gel processing*, Macromolecular Materials & Engineering **286** (2001) 682-684
27. Z. Olejniczak, M. Leczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita, W. Mozgawa: *²⁹Si MAS NMR and FTIR study of inorganic-organic hybrid gels*, Journal of Molecular Structure **744** (2005) 465-471
28. H. Schmidt: *Sol-gel derived nanoparticles as inorganic phases in polymer type matrices*, Macromolecular Symposia **159** (2000) 43-55
29. R. J. P. Corriu: *Ceramics and nanostructures from molecular precursors*, Angewandte Chemie - International Edition **39** (2000) 1377-1398
30. I. A. David, G. W. Scherer: *An organic/inorganic single-phase composite*, Chemistry of Materials **7** (1995) 1957-1967
31. C. Sanchez, F. Ribot: *Design of hybrid organic-inorganic materials synthesised via sol-gel chemistry*, New Journal of Chemistry **18** (1994) 1007-1047
32. A. B. Wojcik, L. C. Klein: *Organic-inorganic gels based on silica and multifunctional acrylates*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **2** (1994) 115-120
33. J. Livage: *Sol-gel processes*, Current Opinion in Solid State & Materials Science **2** (1997) 132-138
34. R. W. Jones: *Fundamental principles of sol-gel technology*, The Institute of Metals, London, 1989

35. R. C. Mehrotra: *Present status and future potential of the sol-gel process, u Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses*, Ur: R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1992
36. H. Schmidt: *Thin films, the chemical processing up to gelation, u Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses*, Ur: R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1992
37. J. Fricke, A. Emmerling: *Aerogels – preparation, properties, applications, u Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses*, Ur: R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1992
38. R. K. Iler: *The chemistry of silica*, Wiley, New York, 1979
39. A. B. Wojcik, L. C. Klein: *Transparent inorganic/organic copolymers by the sol-gel process: thermal behavior of copolymers of tetraethyl ortosilicate (TEOS), vinyl triethoxysilane (VTES) and (meth)acrylate monomers*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **5** (1995) 77-82
40. C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, J. A. Wesson, N. Zumbulyadis, J. L. Lippert: *In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions*, Polymer **33** (1992) 1496-1506
41. U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz: *Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides*, Chemistry of Materials **7** (1995) 2010-2027
42. T. Saegusa: *Organic/inorganic polymer hybrids*, Macromolecular Symposia **98** (1995) 719-729
43. A. Purkayastha, J. B. Baruah: *Synthetic methodologies in siloxanes*, Applied Organometallic Chemistry **18** (2004) 166-175
44. B. Arkles: *Tailoring surfaces with silanes*, CHEMTECH **6** (1977) 766-778
45. A. N. Mauri, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams: *Neat and silica-enriched polysilsesquioxanes in dispersed media*, Macromolecular Symposia **151** (2000) 331-340
46. M. Pilz, H. Römic: *Sol-gel derived coatings for outdoor bronze conservation*, Journal of Sol-Gel Science & Techology **8** (1997) 1071-1075
47. T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen, G. Z. Cao: *Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection*, Journal of Non-Crystalline Solids **290** (2001) 153-162
48. B. Porsch: *Epoxy- and diol-modified silica: optimization of surface bonding reaction*, Journal of Chromatography A **653** (1993) 1-7
49. K. J. Shea, D. A. Loy: *Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials*, Chemistry of Materials **13** (2001) 3306-3319
50. F. Surivet, T. M. Lam, J.-P. Pascault, C. Mai: *Organic-inorganic hybrid materials. 2. Compared structure of polydimethylsiloxane and hydrogenated polybutadiene based ceramers*, Macromolecules **25** (1992) 5742-5751
51. K. G. Sharp, M. J. Michalczyk: *Star gels: new hybrid network materials from polyfunctional single component precursors*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **8** (1997) 541-546

52. G. Yi, M. Sayer: *Sol-gel processing of complex oxide films*, Ceramic Bulletin **70** (1991) 1173-1179
53. S. Sakka, T. Yoko: *Sol-gel-derived coating films and applications*, u *Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses*, Ur: R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1992
54. M. Guglielmi: *Sol-gel coatings on metals*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **8** (1997) 443-449
55. R. Mizutani, Y. Oono, J. Matsuoka, H. Nasu, K. Kamiya: *Coating of polymethylmethacrylate with transparent SiO₂ thin films by a sol-gel method*, Journal of Materials Science **29** (1994) 5773-5778
56. I. Strawbridge, P. F. James: *The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping*, Journal of Non-Crystalline Solids **86** (1986) 381-393
57. H. Schmidt: *Chemistry of material preparation by the sol-gel process*, Journal of Non-Crystalline Solids **100** (1988) 51-64
58. N. Hüsing, U. Schubert: *Aerogels – airy materials: chemistry, structure, and properties*, Angewandte Chemie - International Edition **37** (1998) 22-45
59. R. Kasemann, H. Schmidt: *Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites*, New Journal of Chemistry **18** (1994) 1117-1123
60. G. P. Bierwagen: *Reflections on corrosion control by organic coatings*, Progress in Organic Coatings **28** (1996) 43-48
61. J. D. MacKenzie, E. Bescher: *Some factors governing the coating of organic polymers by sol-gel derived hybrid materials*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **27** (2003) 7-14
62. S. Parola, M. Verdenelli, C. Sigala, J. P. Scharff, K. Velez, C. Veytizou, J. F. Quinson: *Sol-gel coatings on non-oxide planar substrates and fibers: a protection barrier against oxidation and corrosion*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **26** (2003) 803-806
63. J. N. Stuecker, D. A. Hirschfeld, D. S. Martin: *Oxidation protection of carbon-carbon composites by sol-gel ceramic coatings*, Journal of Materials Science **34** (1999) 5443-5447
64. J. Kron, G. Schottner, K. J. Deichmann: *Glass design via hybrid sol-gel materials*, Thin Solid Films **392** (2001) 236-242
65. J. Sanchez, S. E. Rankin, A. V. McCormick: ²⁹*Si NMR kinetic study of tetraethoxysilane and ethyl-substituted ethoxysilane polymerization in acidic conditions*, Industrial & Engineering Chemistry Research **35** (1996) 117-129
66. L. V. Ng, P. Thompson, J. Sanchez, C. W. Macosko, A. V. McCormick: *Formation of cagelike intermediates from nonrandom cyclization during acid-catalyzed sol-gel polymerization of tetraethyl orthosilicate*, Macromolecules **28** (1995) 6471-6476
67. P. J. Flory: *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953
68. A. Yasumori et al. u *Ultrastructure processing of advanced ceramics*, Ur: J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York, 1988

69. Y. Sugahara, T. Inoue, K. Kuroda: *²⁹Si NMR study on co-hydrolysis processes in Si(OEt)₄-RSi(OEt)₃-EtOH-water-HCl systems (R=Me,Ph) – effect of R groups*, Journal of Materials Chemistry **7** (1997) 53-59
70. M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, J. Schram: *NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Hydrolyse von funktionellen Trialkoxysilanen*, Zeitschrift für Naturforschung **54b** (1999) 155-164
71. L. Matějka, J. Pleštil, K. Dušek: *Structure evolution in epoxy-silica hybrids: sol-gel process*, Journal of Non-Crystalline Solids **226** (1998) 114-121
72. B. Riegel, S. Blittersdorf, W. Kiefer, S. Hofacker, M. Müller, G. Schottner: *Kinetic investigations of hydrolysis and condensation of the glycidoxypropyl-trimethoxysilane/aminopropyltriethoxy-silane system by means of FT-Raman spectroscopy I.*, Journal of Non-Crystalline Solids **226** (1998) 76-84
73. E. O. Oh, K. Chakrabarti, H. Y. Jung, C. M. Whang: *Microstructures and mechanical properties of organically modified silicate prepared under various process conditions*, Materials Science & Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology **90** (2002) 60-66
74. L. Lan, A. Montenero, G. Gnappi, E. Dradi: *²⁹Si NMR study of the hydrolysis and condensation of EPOXS sol-gel solution*, Gazzetta Chimica Italiana **127** (1997) 505-507
75. S. E. Rankin, A. V. McCormick: *Hydrolysis pseudoequilibrium: challenges and opportunities to sol-gel silicate kinetics*, Chemical Engineering Science **55** (2000) 1955-1967
76. A. Jitianu, A. Britchi, C. Deleanu, V. Badescu, M. Zaharescu: *Comparative study of the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides*, Journal of Non-Crystalline Solids **319** (2003) 263-279
77. J. Mendez-Vivar, A. Mendoza-Bandala: *Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS-RSi(OR')₃ sols*, Journal of Non-Crystalline Solids **261** (2000) 127-136
78. G. E. Kozerski, R. H. Gallavan, M. J. Ziemelis: *Investigation of trialkoxysilane hydrolysis kinetics using liquid chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection and non-linear regression modeling*, Analitica Chimica Acta **489** (2003) 103-114
79. A. Kioul, L. Mascia: *Compatibility of polyimide-silicate ceramers induced by alkoxysilane silane coupling agents*, Journal of Non-Crystalline Solids **175** (1994) 169-186
80. M. P. J. Peeters, W. J. J. Wakelkamp, A. P. M. Kentgens: *A ²⁹Si solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of TEOS-based hybrid materials*, Journal of Non-Crystalline Solids **189** (1995) 77-89
81. G. Cerveau, R. J. P. Corriu, E. Framery: *Nanostructured organic-inorganic hybrid materials: kinetic control of the texture*, Chemistry of Materials **13** (2001) 3373-3388
82. A. Provatas, J. G. Matisons: *Silsequioxanes: synthesys and applications*, Trends in Polymer Science **5** (1997) 327-332

83. L. Matějka, O. Dukh, J. Brus, W. J. Simonsick Jr, B. Meissner: *Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidyloxypropyltrimethoxysilane*, Journal of Non-Crystalline Solids **270** (2000) 34-47
84. J. J. Licari: *Coating materials for electronic applications: polymers, processes, reliability, testing*, Noyes Publications / William Andrew, Inc., Norwich (SAD), 2003
85. Z. Janović: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997
86. E. Post, E. Kaiserberger, S. Knappe, W.-D. Emmerich: *An epoxy resin tells its life story: thermal analysis as a constant companion from development to disposal*, Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, **57** (1999) 265-273
87. L. S. Penn, H. Wang: *Epoxy resins*, u *Handbook of composites* (2nd edition), Ur: S. T. Peters, Chapman & Hall, London, 1998
88. S. H. Goodman: *Epoxy resins*, u *Handbook of thermoset plastics* (2nd edition), Ur: S. H. Goodman, Noyes Publications, Westwood (SAD), 1998.
89. J. A. Brydson: *Plastics materials* (7th edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999
90. M. Opalički: *Kemoreologija duromera*, Polimeri, **17** (1996) 75-86
91. A. Serier, J. P. Pascault, T. M. Lam: *Reactions in aminosilane-epoxy prepolymer systems. I. Kinetics of epoxy-amine reactions*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **29** (1991) 209-218
92. J. M. Barton: *The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions*, u *Epoxy resins and composites I*, Ur: K. Dusek, Advances in Polymer Science vol. 72, Springer-Verlag, Berlin, 1985
93. K. C. Cole, J.-J. Hechler, D. Noël: *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) 3098-3110
94. M. Ivanković, osobna komunikacija
95. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe: *Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines*, Journal of Polymer Science A-1, **8** (1970) 1357-1372
96. J. B. Enns, J. K. Gillham: *Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: modeling the cure behavior of thermosets*, Journal of Applied Polymer Science, **28** (1983) 2567-2591
97. J. C. Paterson-Jones: *The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidyl ether-type epoxide resins*, Journal of Applied Polymer Science **19** (1975) 1539-1547
98. L.-H. Lee: *Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. II. Thermal stability and degradation schemes of epoxy resins*, Journal of Polymer Science A **3** (1965) 859-882
99. N. Grassie, M. I. Guy, N. H. Tennent: *Degradation of epoxy polymers: Part 4 – Thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine*, Polymer Degradation & Stability **14** (1986) 125-137

100. J. C. Patterson-Jones, D. A. Smith: *The thermal degradation of an amine-cured epoxide resin at temperatures between 200 °C and 310 °C*, Journal of Applied Polymer Science **12** (1968) 1601-1620
101. V. P. Zakordonskiy, S. Y. Hnatyshin, M. M. Soltys: *Thermal degradation of epoxy polymers. Method of the evaluation of kinetic parameters on the base of thermogravimetric data*, Polish Journal of Chemistry **72** (1998) 2610-2620
102. T. Dyakonov, P. J. Mann, Y. Chen, W. T. K. Stevenson: *Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems – II: Residues of degradation*, Polymer Degradation & Stability **54** (1996) 67-83
103. N. Rose, M. Le Bras, R. Delobel, B. Costes, Y. Henry: *Thermal oxidative degradation of an epoxy resin*, Polymer Degradation & Stability **42** (1993) 307-316
104. L.-H. Lee: *Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. III. Cleavage of phenolic segments during the thermal degradation of uncured epoxy resins*, Journal of Applied Polymer Science **9** (1965) 1981-1989
105. C. Damian, E. Espuche, M. Escoubes: *Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy–amine networks*, Polymer Degradation & Stability **72** (2001) 447–458
106. C. S. Wu, Y. L. Liu, Y. C. Chiu, Y. S. Chiu: *Thermal stability of epoxy resins containing flame retardant components: an evaluation with thermogravimetric analysis*, Polymer Degradation & Stability **78** (2002) 41-48
107. G. Xue, H. Ishida, J. L. Koenig: *Chemical reactions in the bulk of the epoxy-functional silane hydrolyzate*, Angewandte Makromolekulare Chemie **140** (1986) 127-134
108. B. B. Johnsen, K. Olafsen, A. Stori, K. Vinje: *Silanisation of adhesively bonded aluminium alloy AA6060 with γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane. I. Durability investigation*, Journal of Adhesion Science & Technology **16** (2002) 1931-1948
109. Y. G. Hsu, J. H. Huang: *Model reaction of epoxy-containing siloxane*, Journal of Non-Crystalline Solids **208** (1996) 259-266
110. A. V. Cunliffe, S. Evans, D. A. Tod, S. A. Torry, P. Wylie: *Optimum preparation of silanes for steel pre-treatment*, International Journal of Adhesion & Adhesives **21** (2001) 287-296
111. C. M. Bertelsen, F. J. Boerio: *Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure: an analytical study of γ -GPS solutions and films*, Progress in Organic Coatings **41** (2001) 239-246
112. K. Piana, U. Schubert: *Catalyst influence on the molar mass distribution of hydrolyzed (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane and (3-methacryloxypropyl)-trimethoxysilane*, Chemistry of Materials **6** (1994) 1504-1508
113. M. Špírková, J. Brus, D. Hlavatá, H. Kamišová, L. Matějka, A. Strachota: *Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic epoxide-based films and coatings prepared by the sol-gel process*, Journal of Applied Polymer Science **92** (2004) 937-950
114. P. Eisenberg, R. Erra-Balsells, Y. Ishikawa, J. C. Lucas, A. N. Mauri, H. Nonami, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams: *Cagelike precursors of high-molar-*

- mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilanes, Macromolecules **33** (2000) 1940-1947
115. R. J. J. Williams, R. Erra-Balsells, Y. Ishikawa, H. Nonami, A. N. Mauri, C. C. Riccardi: *UV-MALDI-TOF and ESI-TOF mass spectrometry characterization of silsesquioxanes obtained by the hydrolytic condensation of (3-glycidoxypropyl)-trimethoxysilane in an epoxidized solvent*, Macromolecular Chemistry & Physics **202** (2001) 2425-2433
116. R. Nass, E. Arpac, W. Glaubitt, H. Schmidt: *Modelling of ORMOCER coatings by processing*, Journal of Non-Crystalline Solids **121** (1990) 370-374
117. P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Bertani: *New synthetic route to (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane – based hybrid organic - inorganic materials*, Chemistry of Materials **11** (1999) 1672-1679
118. P. Innocenzi, G. Brusatin, F. Babonneau: *Competitive polymerization between organic and inorganic networks in hybrid materials*, Chemistry of Materials **12** (2000) 3726-3732
119. U. Posset, M. Lankers, W. Kiefer, H. Steins, G. Schottner: *Polarized Raman spectra from some sol-gel precursors and micro-Raman study of one selected copolymer*, Applied Spectroscopy **47** (1993) 1600-1603
120. D. Bersani, P. P. Lottici, M. Casalboni, P. Prospisito: *Structural changes induced by the catalyst in hybrid sol-gel films: a micro-Raman investigation*, Materials Letters **51** (2001) 208-212
121. B. Riegel, W. Kiefer, S. Hofacker, G. Schottner: *Investigations on the organic crosslinking in ormocers by means of Raman spectroscopy*, Berichte der Bunsengesellschaft **102** (1998) 1573-1576
122. L. Chu, M. W. Daniels, L. F. Francis: *Use of (glycidoxypropyl)trimethoxy-silane as a binder in colloidal silica coatings*, Chemistry of Materials **9** (1997) 2577-2582
123. M. W. Daniels, L. F. Francis: *Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypropyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings*, Journal of Colloid & Interface Science **205** (1998) 191-200
124. T. L. Metroke, O. Kachurina, E. T. Knobbe: *Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition*, Progress in Organic Coatings **44** (2002) 295-305
125. R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi, A. Rahimi: *Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection*, Progress in Organic Coatings **53** (2005) 286-291
126. R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi, A. Rahimi: *Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy*, Journal of Non-Crystalline Solids **351** (2005) 1307-1311
127. M. Špírková, J. Brus, D. Hlavatá, H. Kamišová, L. Matějka, A. Strachota: *Preparation and characterisation of hybrid organic/inorganic coatings and films*, Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions **86** (2003) 187-193
128. P. Cardiano, S. Sergi, M. Lazzari, P. Piraino: *Epoxy-silica polymers as restoration materials*, Polymer **43** (2002) 6635-6640

129. S. R. Davis, A. R. Brough, A. Atkinson: *Formation of silica/epoxy hybrid network polymers*, Journal of Non-Crystalline Solids **315** (2003) 197-205
130. C. Schramm, B. Rinderer, W. H. Binder, R. Tessadri, H. Duelli: *Treatment of 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyimidazolidine-2-one finished cellulosic material with tetraethoxysilane or glycidyloxypropyl-trimethoxysilane solutions*, Journal of Materials Science **40** (2005) 1883-1891
131. W. A. Daoud, J. H. Xin, X. M. Tao: *Superhydrophobic silica nanocomposite coating by a low-temperature process*, Journal of the American Ceramic Society **7** (2004) 1782-1784
132. P. Innocenzi, M. Esposto, A. Maddalena: *Mechanical properties of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane based hybrid organic-inorganic materials*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **20** (2001) 293-301
133. P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Signorini, R. Bozio, M. Maggini: *3-(glycidoxypropyl)-trimethoxysilane-TiO₂ hybrid organic-inorganic materials for optical limiting*, Journal of Non-Crystalline Solids **265** (2000) 68-74
134. Y. Zhang, M. Q. Wang: *Mechanical characterization and optical properties analysis of organically modified silicates*, Journal of Non-Crystalline Solids **271** (2000) 88-93
135. G. De, D. Kundu: *Gold-nanocluster-doped inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate and isolation of shaped gold microcrystals from the coating sol*, Chemistry of Materials **13** (2001) 4239-4246
136. M. Epifani, G. Leo, M. Lomascolo, L. Vasanelli, L. Manna: *Sol-gel synthesis of hybrid organic-inorganic monoliths doped with colloidal CdSe/ZnS core-shell nanocrystals*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **26** (2003) 441-446
137. W. J. Liang, P. L. Kuo: *Solid polymer electrolytes. VI. Microstructure of organic-inorganic hybrid networks composed of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and LiClO₄ and affected by different synthetic routes*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **42** (2004) 151-161
138. K. Tadanaga, H. Yoshida, A. Matsuda, T. Minami, M. Tatsumisago: *Medium temperature operation of fuel cells using inorganic-organic hybrid films from 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and orthophosphoric acid*, Electrochimica Acta **50** (2004) 705-708
139. P. L. Kuo, W. F. Chen, W. J. Liang: *Proton transportation in an organic-inorganic hybrid polymer electrolyte based on a polysiloxane/poly(allylamine) network*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **43** (2005) 3359-3367
140. J. S. Xue, K. Myrtle, J. R. Dahn: *An epoxy-silane approach to prepare anode materials for rechargeable lithium ion batteries*, Journal of Electrochemical Society **142** (1995) 2927-2935
141. G. Schottner, J. Kron, A. Deichmann: *Industrial application of hybrid sol-gel coatings for the decoration of crystal glassware*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **13** (1998) 183-187
142. S. Amberg-Schwab, M. Hoffmann, H. Bader, M. Gessler: *Inorganic-organic polymers with barrier properties for water vapor, oxygen and flavors*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **13** (1998) 141-146

143. Y. G. Hsu, L. F. Chang, C. P. Wang: *Organic-inorganic hybrid materials based on the incorporation of nanoparticles of polysilicic acid (nPSA) with organic polymers 2. Curing of unsaturated poly(amide-ester) resin in the presence of nPSA*, Materials Science & Engineering A **367** (2004) 205-217
144. Z. H. Huang, J. H. Dong, K. Y. Qiu, Y. Wei: *New hybrid materials incorporating tetrabutyl titanate and tetraethoxysilane with functional SEBS elastomer via the sol-gel process: synthesis and characterization*, Journal of Applied Polymer Science **66** (1997) 853-860
145. H. J. Hoorn, P. Dejoode, W. L. Driessens, J. Reedijk: *Metal-binding affinity of a series of ω -amino-alkylbenzimidazoles immobilized on silica*, Reactive & Functional Polymers **27** (1995) 223-235
146. L. Matějka, K. Dušek, J. Pleštil, J. Kříž, F. Lednický: *Formation and structure of the epoxy-silica hybrids*, Polymer **40** (1999) 171-181
147. J. B. Bauer, D.-W. Liu, C. L. Jackson, J. D. Barnes: *Epoxy/SiO₂ interpenetrating polymer networks*, Polymers for Advanced Technologies **7** (1996) 333-339
148. M. Ivanković, H. Ivanković, H. J. Mencer: *Priprava i karakterizacija epoksi-aminskih i SiO₂ interpenetriranih mreža*, Polimeri **20** (1999) 210-216
149. M. Ivanković, J. Macan, H. Ivanković, H. J. Mencer: *Priprava organsko-anorganskih hibrida epoksid/SiO₂ sol-gel procesom*, Polimeri **23** (2002) 5-9
150. C. Z. Qi, H. Gao, F. Y. Yan, W. M. Liu, G. Q. Bao, X. D. Sun, J. M. Chen, X. M. Zheng: *Study on preparation and tribological properties of epoxy resin/SiO₂ hybrid thin film*, Journal of Applied Polymer Science **97** (2005) 38-43
151. W. H. Weng, H. Chen, S. P. Tsai, J. C. Wu: *Thermal property of epoxy/SiO₂ hybrid material synthesized by the sol-gel process*, Journal of Applied Polymer Science **91** (2004) 532-537
152. S. R. Lu, H. L. Zhang, C. X. Zhao, W. Y. Wang: *Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process*, Journal of Materials Science **40** (2005) 1079-1085
153. C. J. Huang, S. Y. Fu, Y. H. Zhang, B. Lauke, L. F. Li, L. Ye: *Cryogenic properties of SiO₂/epoxy nanocomposites*, Cryogenics **45** (2005) 450-454
154. Y. L. Liu, Y. L. Lin, C. P. Chen, R. J. Jeng: *Preparation of epoxy resin/silica hybrid composites for epoxy molding compounds*, Journal of Applied Polymer Science **90** (2003) 4047-4053
155. Y. L. Liu, C. S. Wu, Y. S. Chiu, W. H. Ho: *Preparation, thermal properties, and flame retardance of epoxy-silica hybrid resins*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **41** (2003) 2354-2367
156. G. H. Hsieue, Y. L. Liu, H. H. Liao: *Flame-retardant epoxy resins: an approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **39** (2001) 986-996
157. A. Serier, J. P. Pascault, T. M. Lam: *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
158. V. Verganelakis, P. D. Nicolaou, C. Trapalis, G. Kordas: *Evaluation of the critical processing parameters of Ormosil coatings on the increase of the strength of glass*, Journal of Non-Crystalline Solids **265** (2000) 265-275

159. R. J. Hand, F. H. Wang, B. Ellis, A. B. Seddon: *Glass strengthening using Ormosil polymeric coatings*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **13** (1998) 695-699
160. J. M. Yang, C. H. Shih, C. N. Chang, F. H. Lin, J. M. Jiang, Y. G. Hsu, W. Y. Su, L. C. See: *Preparation of epoxy-SiO₂ hybrid sol-gel material for bone cement*, Journal of Biomedical Materials Research A **64** (2003) 138-146
161. M. Ochi, R. Takahashi, A. Terauchi: *Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids*, Polymer **42** (2001) 5151-5158
162. M. Ochi, R. Takahashi: *Phase structure and thermomechanical properties of primary and tertiary amine-cured epoxy/silica hybrids*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **39** (2001) 1071-1084
163. M. Ochi, T. Matsumura: *Thermomechanical properties and phase structure of epoxy/silica nano-hybrid materials constructed from a linear silicone oligomer*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **43** (2005) 1631-1639
164. R. E. Jensen, G. R. Palmese, S. H. McKnight: *Viscoelastic properties of alkoxy silane-epoxy interpenetrating networks*, International Journal of Adhesion & Adhesives **26** (2006) 103-115
165. L. Mascia, T. Tang: *Ceramers based on crosslinked epoxy resins-silica hybrids: low surface energy systems*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **13** (1998) 405-408
166. L. Mascia, L. Prezzi, M. Lavorgna: *Peculiarities in the solvent absorption characteristics of epoxy-siloxane hybrids*, Polymer Engineering & Science **45** (2005) 1039-1048
167. L. Prezzi, L. Mascia: *Network density control in epoxy-silica hybrids by selective silane functionalization of precursors*, Advances in Polymer Technology **24** (2005) 91-102
168. M. R. Landry, B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly: *Structural models for homogeneous organic-inorganic hybrid materials: simulations of small-angle X-ray scattering profiles*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **33** (1995) 637-655
169. L. Matějka, A. Strachota, J. Pleštil, P. Whelan, M. Steinhart, M. Šlouf: *Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). Structure and morphology*, Macromolecules **37** (2004) 9449-9456
170. A. Strachota, I. Kroutilová, J. Kovářová, L. Matějka: *Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). Thermomechanical properties*, Macromolecules **37** (2004) 9457-9464
171. A. N. Mauri, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams: *Epoxy networks based on solutions of silsesquioxanes functionalized with 3-glycidoxypropyl groups in diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)*, Polymer Bulletin **45** (2001) 523-530
172. A. N. Mauri, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams: *Epoxy/anhydride networks modified by epoxy/anhydride oligomers containing SiOH groups*, Journal of Applied Polymer Science **75** (2000) 1365-1370
173. A. Lee, J. D. Lichtenhan: *Thermal and viscoelastic property of epoxy-clay and hybrid inorganic-organic epoxy nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science **73** (1999) 1993-2001

174. K. Y. Mya, C. B. He, J. C. Huang, Y. Xiao, J. Dai, Y. P. Siow: *Preparation and thermomechanical properties of epoxy resins modified by octafunctional cubic silsesquioxane epoxides*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **42** (2004) 3490-3503
175. Y. Ni, S. X. Zheng, K. M. Nie: *Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, Polymer **45** (2004) 5557-5568
176. L. Barral, F. J. Diez, S. Garcia-Garabal, J. Lopez, B. Montero, R. Montes, C. Ramirez, M. Rico: *Thermodegradation kinetics of a hybrid inorganic-organic epoxy system*, European Polymer Journal **41** (2005) 1662-1666
177. W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 1989
178. V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin, A. H. Delgado: *Handbook of thermal analysis of construction materials*, Noyes Publications / William Andrew Publishing, Norwich (SAD), 2002
179. S. Matečić Mušanić: *Termička razgradnja dvobaznih raketnih baruta i njen utjecaj na viskoelastična svojstva*, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005
180. A. Ram: *Fundamentals of polymer engineering*, Plenum Press, New York, 1997
181. S. Hawley: *Hardness testing of polymers*, Homing in on Hardness for Engineers Meeting, Force & Hardness Club, National Physical Laboratory, http://www.npl.co.uk/mechclubs/fhclub/feb04/fhclub_meeting_programme_feb04.pdf
182. Nepoznati autor: *Hardness u NDT course materials*, NDT Resource Center, <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Mechanical/Hardness.htm>
183. Nepoznati autor: *Overview of mechanical testing standards*, CSM Instruments Application Bulletin **18** (2002)
184. J. L. Hay, G. M. Pharr: *Instrumented indentation testing*, u *ASM handbook volume 8: mechanical testing and evaluation*, Ur: H. Kuhn i D. Medlin, ASM International, Materials Park (SAD), 2000.
185. D. B. McGhee: *Common problems in Rockwell hardness testing*, Heat Treating Progress, may/june 2004, 23-25
186. M. von Heimendahl: *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Friedr. Vieweg + Sohn GmbH, Braunschweig, 1970
187. M. T. Postek, K. S. Howard, A. H. Johnson, K. L. McMichael: *Scanning electron microscopy – a student's handbook*, Ladd Research Industries Inc, 1980
188. J. B. Bindell: *SEM: scanning electron microscopy*, u *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, Ur: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1992
189. K. E. Sickafus: *TEM: transmission electron microscopy*, u *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, Ur: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1992
190. N. P. Cheremisinoff: *Polymer characterization: laboratory techniques and analysis*, Noyes Publications, Westwood (SAD), 1996

191. J. D. Ingle, S. R. Crouch: *Spectrochemical analysis*, Prentice-Hall International, Englewood Cliffs (SAD), 1988
192. J. N. Cox: *FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy*, u *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, Ur: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1992
193. Z. Gomzi: *Kemijski reaktori*, HINUS, Zagreb, 1998
194. S. Vyazovkin, C. A. Wight: *Isothermal and nonisothermal reaction kinetics in solids: in search of ways toward consensus*, Journal of Physical Chemistry **101** (1997) 8279-8284
195. A. K. Galwey, M. E. Brown: *A theoretical justification for the application of the Arrhenius equation to kinetics of solid state reactions (mainly ionic crystals)*, Proceedings of the Royal Society of London Section A: Mathematical & Physical Sciences **450** (1995) 501-512
196. Z. M. Gao, M. Nakada, I. Amasaki: *A consideration of errors and accuracy in the isoconversional methods*, Thermochimica Acta **369** (2001) 137-142
197. J. H. Flynn: *The 'temperature integral' - its use and abuse*, Thermochimica Acta **300** (1997) 83-92
198. S. Vyazovkin, C. A. Wight: *Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids*, International Reviews in Physical Chemistry **17** (1998) 407-433
199. J.-M. Vergnaud, J. Bouzon: *Cure of thermosetting resins: modelling and experiments*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 1992
200. M. Maciejewski: *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
201. F. J. Gotor, J. M. Criado, J. Malek, N. Koga: *Kinetic analysis of solid-state reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments*, Journal of Physical Chemistry A **104** (2000) 10777-10782
202. J. Malek: *The kinetic analysis of non-isothermal data*, Thermochimica Acta **200** (1992) 257-269
203. H. E. Kissinger: *Reaction kinetics in differential thermal analysis*, Analytical Chemistry **29** (1957) 1702-1706
204. T. B. Tang, M. M. Chaudhri: *Analysis of dynamic kinetic data from solid-state reactions*, Journal of Thermal Analysis **18** (1980) 247-261
205. N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin: *Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data*, Thermochimica Acta **388** (2002) 289-298
206. S. Vyazovkin, W. Linert: *Kinetic analysis of reversible thermal decomposition of solids*, International Journal of Chemical Kinetics **27** (1995) 73-84
207. H. L. Friedman: *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*, Journal of Polymer Science C **6** (1964) 183-195

208. J. H. Flynn, L. A. Wall: *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data*, Journal of Polymer Science: Polymer Letters **4** (1966) 323-328
209. T. Ozawa: *A new method of analyzing thermogravimetric data*, Bulletin of Chemical Society of Japan **38** (1965) 1881-1886
210. T. Akahira, T. Sunose, Research Report of Chiba Institute of Technology **(16)** (1971) 22-31
211. S. Vyazovkin: *Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project - the light at the end of the tunnel?* Thermochimica Acta **355** (2000) 155-163
212. P. Budrugar: *Differential non-linear isoconversional procedure for evaluating the activation energy of non-isothermal reactions*, Journal of Thermal Analysis **68** (2002) 131-139
213. J. H. Flynn: *A general differential technique for the determination of parameters for $d(a)/dt = f(a) A \exp(-E/RT)$: energy of activation, pre-exponential factor and order of reaction (when applicable)*, Journal of Thermal Analysis **37** (1991) 293-305
214. J. P. Elder: *The E- $\ln(A)$ - $f(a)$ triplet in non-isothermal reaction kinetics analysis*, Thermochimica Acta **318** (1998) 229-238
215. V. L. Zvetkov: *Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine*, Polymer **42** (2001) 6687-6697
216. X. Ramis, J. M. Salla: *Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **35** (1997) 371-388
217. J. M. Criado, A. Ortega: *Non-isothermal transformation kinetics: remarks on the Kissinger method*, Journal of Non-Crystalline Solids **87** (1986) 302-311
218. J. W. Graydon, S. J. Thorpe, D. W. Kirk: *Interpretation of activation energies calculated from non-isothermal transformations of amorphous metals*, Acta Metallurgica & Materialia **42** (1994) 3163-3166
219. S. Vyazovkin: *A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data*, International Journal of Chemical Kinetics **28** (1996) 95-101
220. J. Macan, H. Ivanković, M. Ivanković, H. J. Mencer: *Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane*, Journal of Applied Polymer Science **92** (2004) 498-505
221. J. Macan: *Organsko-anorganski hibridi dobiveni sol-gel procesom: kinetika očvršćivanja i svojstva*, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2002
222. P. Etienne, J. Phalippou, R. Sempere: *Mechanical properties of nanocomposite organosilicate films*, Journal of Materials Science **33** (1998) 3999-4005
223. K. Mukhopadhyay, D. K. Tipathy, S. K. De: *Dynamic mechanical properties of silica-filled ethylene vinyl acetate rubber*, Journal of Applied Polymer Science **48** (1993) 1089-1103

224. F. F. de Nograro, R. Llano-Ponte, I. Mondragon: *Dynamic and mechanical properties of epoxy networks obtained with PPO based amines/MPDA mixed curing agents*, Polymer **37** (1996) 1589-1600
225. D. Maton, I. Sutherland, D. L. Harrison: *Filler surface characterisation and its relation to mechanical properties of polymer composites*, u *Fundamental and applied aspects of chemically modified surfaces*, Ur: J. B. Blitz, C. B. Little, RSC Publications, Ujedinjeno Kraljevstvo, 1999
226. L. E. Nielson: *Polymer rheology*, Marcel Dekker, New York, 1977
227. *Mineralogy Database*, <http://www.webmineral.com/>
228. J. Pospíšil, S. Nešpurek, *Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance*, Progress in Polymer Science **25** (2000) 1261-1335
229. D. Kolbah, *Priručnik za kemičare* (2. izdanje), Tehnička knjiga, Zagreb, 1961
230. J. Macan, H. Ivanković, M. Ivanković, H. J. Mencer: *Study of cure kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials*, Thermochimica Acta **414** (2004) 219-225
231. L. Torre, J. M. Kenny, A. M. Maffezzoli: *Degradation behaviour of a composite material for thermal protection systems. Part I - Experimental characterization*, Journal of Materials Science **33** (1998) 3137-3143
232. J. Šestak, G. Berggren: *Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures*, Thermochimica Acta **3** (1971) 1-12
233. J. F. Brown, L. H. Vogt: *The polycondensation of cyclohexylsilanetriol*, Journal of American Chemical Society **84** (1965) 4313-4317
234. C. H. Chiang, H. Ishida, J. L. Koenig: *The structure of γ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces*, Journal of Colloid & Interface Science **74** (1980) 396-404
235. H. Ishida, J. L. Koenig: *Vibrational assignments of organosilanetriols. I. Vinylsilanetriol and vinylsilanetriol-d3 in aqueous solutions*, Applied Spectroscopy **32** (1978) 462-469
236. R. M. Almeida, C. G. Pantano: *Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy*, Journal of Applied Physics **68** (1990) 4225-4232
237. B. A. Latella, M. Ignat, C. J. Barbe, D. J. Cassidy, J. R. Bartlett: *Adhesion behaviour of organically-modified silicate coatings on stainless steel*, Journal of Sol-Gel Science & Technology **26** (2003) 765-770

7. POPIS OZNAKA

Kratice:

- a0-15 GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a
- a0-30 GLYMO hidroliziran s 3 mol vode po molu GLYMO-a
- a01-15 GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a, hidroliza katalizirana s $9 \cdot 10^{-4}$ mol HCl
- a1-05 GLYMO hidroliziran s 0,5 mol vode po molu GLYMO-a, hidroliza katalizirana s $9,2 \cdot 10^{-3}$ mol HCl
- a1-15 GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a, hidroliza katalizirana s $9,2 \cdot 10^{-3}$ mol HCl
- a1-30 GLYMO hidroliziran s 3 mol vode po molu GLYMO-a, hidroliza katalizirana s $9,2 \cdot 10^{-3}$ mol HCl
- a15-24h sustav Jeffamine / GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a 24 h pri 60 °C, hidroliza katalizirana s $9,2 \cdot 10^{-3}$ mol HCl, prethodno očvršćivan pri sobnoj temperaturi
- a15-3h sustav Jeffamine / GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a 3 h pri 60 °C, hidroliza katalizirana s $9,2 \cdot 10^{-3}$ mol HCl, prethodno očvršćivan pri sobnoj temperaturi
- a30-24h sustav Jeffamine / GLYMO hidroliziran s 3 mol vode po molu GLYMO-a 24 h pri 60 °C, hidroliza katalizirana s $9,2 \cdot 10^{-3}$ mol HCl, prethodno očvršćivan pri sobnoj temperaturi
- a30-3h sustav Jeffamine / GLYMO hidroliziran s 3 mol vode po molu GLYMO-a 3 h pri 60 °C, hidroliza katalizirana s $9,2 \cdot 10^{-3}$ mol HCl, prethodno očvršćivan pri sobnoj temperaturi
- AA15 sustav Jeffamine / GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a 3 h pri 60 °C, hidroliza katalizirana s $9,2 \cdot 10^{-3}$ mol HCl, izravno očvršćivan pri 120 °C
- b01-15 GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a, hidroliza katalizirana s $9 \cdot 10^{-4}$ mol NH₄OH
- b1-05 GLYMO hidroliziran s 0,5 mol vode po molu GLYMO-a, hidroliza katalizirana s $9,5 \cdot 10^{-3}$ mol NH₄OH
- b1-15 GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a, hidroliza katalizirana s $9,5 \cdot 10^{-3}$ mol NH₄OH
- b1-30 GLYMO hidroliziran s 3 mol vode po molu GLYMO-a, hidroliza katalizirana s $9,5 \cdot 10^{-3}$ mol NH₄OH
- b15 sustav Jeffamine / GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a 3 h pri 60 °C, hidroliza katalizirana s $9,5 \cdot 10^{-3}$ mol NH₄OH, prethodno očvršćivan pri sobnoj temperaturi
- b30 sustav Jeffamine / GLYMO hidroliziran s 3 mol vode po molu GLYMO-a 3 h pri 60 °C, hidroliza katalizirana s $9,5 \cdot 10^{-3}$ mol NH₄OH, prethodno očvršćivan pri sobnoj temperaturi
- BB15 sustav Jeffamine / GLYMO hidroliziran s 1,5 mol vode po molu GLYMO-a 3 h pri 60 °C, hidroliza katalizirana s $9,5 \cdot 10^{-3}$ mol NH₄OH, izravno očvršćivan pri 120 °C
- D2000 Jeffamine prosječne molekulne mase 2000 g/mol, s dvije aminske skupine

D230	Jeffamine prosječne molekulne mase 230 g/mol, s dvije aminske skupine
D400	Jeffamine prosječne molekulne mase 400 g/mol, s dvije aminske skupine
DETA	dietilenamin
DGEBA	diglicidileter bisfenola A
DMA	dinamička mehanička analiza
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
DTA	diferencijalna topljinska analiza
DTG	derivirana termogravimetrijska krivulja
FTIR	spektroskopija u infracrvenom području s Fourierovim transformacijama
FWO	Flynn-Wall-Ozawina izokonverzija metoda
G1E0	sustav GLYMO/Jeffamine D230, stehiometrijski omjer -NH ₂ skupina Jeffamina i epoksidne skupine GLYMO-a
G1E0J2	sustav GLYMO/Jeffamine D230, dvostruki stehiometrijski omjer -NH ₂ skupina Jeffamina i epoksidne skupine GLYMO-a
G1E1	sustav DGEBA/GLYMO/Jeffamine D230, omjer GLYMO : DGEBA 1 : 1, stehiometrijski omjer -NH ₂ skupina Jeffamina i epoksidne skupine GLYMO-a
G1E1J2	sustav DGEBA/GLYMO/Jeffamine D230, omjer GLYMO : DGEBA 1 : 1, dvostruki stehiometrijski omjer -NH ₂ skupina Jeffamina i epoksidne skupine GLYMO-a
G1E2	sustav DGEBA/GLYMO/Jeffamine D230, omjer GLYMO : DGEBA 1 : 2, stehiometrijski omjer -NH ₂ skupina Jeffamina i epoksidne skupine GLYMO-a
G1E2J2	sustav DGEBA/GLYMO/Jeffamine D230, omjer GLYMO : DGEBA 1 : 2, dvostruki stehiometrijski omjer -NH ₂ skupina Jeffamina i epoksidne skupine GLYMO-a
G1E1J2-a15-60	sustav G1E1J2, GLYMO hidroliziran kao u sustavu a15-24h, prethodno očvršćivan 1 h pri 60 °C
G1E1J2-a15-RT	sustav G1E1J2, GLYMO hidroliziran kao u sustavu a15-24h, prethodno očvršćivan 24 h pri sobnoj temperaturi
G1E1J2-b15-60	sustav G1E1J2, GLYMO hidroliziran kao u sustavu b15, prethodno očvršćivan 1 h pri 60 °C
G1E1J2-b15-RT	sustav G1E1J2, GLYMO hidroliziran kao u sustavu b15, prethodno očvršćivan 24 h pri sobnoj temperaturi
G2E1	sustav DGEBA/GLYMO/Jeffamine D230, omjer GLYMO : DGEBA 2 : 1, stehiometrijski omjer -NH ₂ skupina Jeffamina i epoksidne skupine GLYMO-a
G2E1J2	sustav DGEBA/GLYMO/Jeffamine D230, omjer GLYMO : DGEBA 2 : 1, dvostruki stehiometrijski omjer -NH ₂ skupina Jeffamina i epoksidne skupine GLYMO-a
GLYMO	3-glicidiloksipropiltrimetoksilsilan, C ₂ H ₃ OCH ₂ OC ₃ H ₆ Si(OCH ₃) ₃

GMDES	3-glicidiloksipropilmetildietoksisilan, $C_2H_3OCH_2OC_3H_6SiCH_3(OC_2H_5)_2$
GOPS	3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan, $C_2H_3OCH_2OC_3H_6Si(OCH_3)_3$
GOPTS	3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan, $C_2H_3OCH_2OC_3H_6Si(OCH_3)_3$
GOTMS	3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan, $C_2H_3OCH_2OC_3H_6Si(OCH_3)_3$
GPTMS	3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan, $C_2H_3OCH_2OC_3H_6Si(OCH_3)_3$
GTMS	3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan, $C_2H_3OCH_2OC_3H_6Si(OCH_3)_3$
IC	infracrveno područje
KAS	Kissinger-Akahira-Sunoseova izokonverzijska metoda
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
PDMS	poli(dimetilsilosan)
POSS	poliedarski oligomerni silseskvioksan
R, R', R''	alifatski lanac i drugi organski supstituenti
SAXS	rendgenska difracija pri malim kutovima
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija / mikroskop
T403	Jeffamine prosječne molekulne mase 403 g/mol, s tri aminske skupine
TEM	transmisijska elektronska mikroskopija / mikroskop
TEOS	tetraetoksilan, $Si(OC_2H_5)_4$
TGA	termogravimetrijska analiza
TMOS	tetrametoksilan, $Si(OCH_3)_4$

Oznake:

A	projicirana dodirna površina, m^2
A_{DTA}	površina ispod DTA krivulje, s.j.
A_r	stvarna dodirna površina, m^2
A_{rel}	relativna površina, %
a	dodirni promjer kuglice (jed. 2.35), m
B	empirijski parametar Olivera i Pharra (jed. 2.38)
B	Nielsonov korekcijski parametar (jed. 4.2)
C_A	koncentracija sastojka A, mol dm^{-3}
C_I	indentacijsko puzanje (jed. 2.40), %
D	promjer kuglice, m
d	promjer ili duljina dijagonale otiska utisnog tijela, m
d	debljina sol-gel prevlake (jed. 2.8), m
d	razlučivost (jed. 2.41), m
E	ekvivalentna molekulna masa, g mol^{-1}
E	Youngov modul elastičnosti, Pa
E	Rockwellova konstanta (jed. 2.31), μm
E'	modul pohrane, Pa
E''	modul gubitka, Pa
E_a	energija aktivacije, J mol^{-1}
E_k	kinetička energija, J
E_r	reducirani modul elastičnosti, Pa
e	plastična dubina prodiranja utisnog tijela po Rockwellu (jed. 2.31), μm
e	naboj elektrona, $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
F	sila, N
$f(\alpha)$	diferencijalni oblik kinetičkog modela brzine reakcije
G	smični modul, Pa
$G(\alpha)$	integralni oblik kinetičkog modela brzine reakcije
g	gravitacijsko ubrzanje, $9,81 \text{ m s}^{-2}$
H	tvrdoća, Pa
HB	tvrdoća po Brinellu (jed. 2.29), Pa
HK	tvrdoća po Knoopu (jed. 2.33), Pa
HM	Martensova ili univerzalna tvrdoća (jed. 2.28), Pa
HR	tvrdoća po Rockwellu (jed. 2.31), μm
HV	tvrdoća po Vickersu (jed. 2.32), Pa
h	dubina otiska, m
h	Planckova konstanta, $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
h_f	krajnja dubina otiska nakon rasterećenja, m
h_{kor}	standardna korekcija pomaka (jed. 3.1), m
h_{\max}	maksimalna dubina prodiranja, m
dH/dt	normalizirani toplinski tok, W g^{-1}
ΔH	toplina (entalpija) reakcije, J mol^{-1} ili J g^{-1}
K	konstanta (jed. 2.8)
k	empirijska Meyerova konstanta (jed. 2.30)
k	prividna konstanta brzine reakcije, s^{-1}
k_0	predeksponencijski (Arrheniusov) faktor, s^{-1}
M	molekulna masa, g mol^{-1}
m	parametar empirijskih kinetičkih modela
m	empirijski parametar Olivera i Pharra (jed. 2.38)

m	masa, kg
m_0	početna masa, kg
m_∞	konačna masa, kg
n	parametar empirijskih kinetičkih modela
n	indeks loma (jed. 2.41)
n'	empirijski Meyerov parametar
$p(x)$	temperaturni integral
R	promjer čestice punila (jed. 4.2), m
R	univerzalna plinska konstanta, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ΔR	efektivna debljina međufaze (jed. 4.2), m
r_A	brzina kemijske reakcije, s^{-1}
S	dodirna žilavost materijala, N m^{-1}
T	termodinamička temperatura, K
T	relativna transmitancija, %
t	vrijeme, s
U	razlika potencijala, V
v	brzina, m s^{-1}
w	maseni udio, %
α	konverzija
α	aperturni kut (jed. 2.41), °
α	empirijski parametar (jed. 2.8)
$d\alpha/dt$	brzina kemijske reakcije, s^{-1}
β	brzina zagrijavanja u toplinskim metodama, K min^{-1}
β	konstanta ovisna o geometriji utisnog tijela (jed. 2.36)
δ	kut faznog pomaka
ε	deformacija, m
ε_0	maksimalna deformacija, amplituda deformacije, m
η	viskoznost, Pa s
ϑ	temperatura, °C
ϑ_g	temperatura staklišta, °C
ϑ_{\max}	temperatura maksimalne brzine reakcije, °C
ϑ_0	temperatura početka reakcije, °C
λ	valna duljina, m
ν	Poissonov broj
ν	valni broj, cm^{-1}
ρ	gustoća, kg m^{-3}
σ	naprezanje, N m^{-1}
σ	površinska napetost, N m^{-1}
φ	volumni udio, %
ψ	polukut stošca ili ekvivalentnog stošca, °
ω	kutna frekvencija, $2\pi f, \text{s}^{-1}$

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 21. srpnja 1977. u Zagrebu, gdje sam završila osnovno i gimnazijsko školovanje. Diplomirala sam na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu u travnju 2000. s radom "Priprava i karakterizacija organsko-anorganskih interpenetrirajućih polimernih mreža". Magistarski rad pod naslovom "Organsko-anorganski hibridi dobiveni sol-gel procesom: kinetika očvršćivanja i svojstva" obranila sam u prosincu 2002. U akademskoj godini 2005/06. bila sam na jednogodišnjem usavršavanju na Facoltà di Ingegneria (Università degli studi di Perugia), Terni, Italija.

Od 2000. radim na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije kao znanstvena novakinja na projektu 0125-019 "Novi materijali za posebne namjene", a od 2004. kao asistent na Zavodu za fizikalnu kemiju. Sudjelujem u izvođenju vježbi kolegija "Fizikalna kemija", "Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala" i "Vježbe iz inženjerstva materijala".

Objavljeno mi je 7 radova, od toga 5 u časopisima citiranim u CC indeksu. Sudjelovala sam na brojnim stručnim skupovima s nekoliko usmenih izlaganja., dvaput s usmenim izlaganjima, te na dva skupa u inozemstvu.