

Jelena MACAN
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Epoksidno-silicijoksidni organsko-anorganski hibridni materijali

ISSN 0351-1871

UDK 678.686

Pregledni rad / Review article

Primljeno / Received: 4. 5. 2007.

Prihvaćeno / Accepted: 17. 12. 2007.

Sažetak

Organsko-anorganski hibridni materijali nova su vrsta nanostrukturiranih materijala koji ujedinjuju svojstva objiju faza od kojih se sastojaju. Hibridni materijali s polimernom maticom* mogu se nazvati i nanokompozitima kod kojih punilo nastaje unutar matice, što omogućuje mnogo bolji doticaj među fazama. U ovom radu dan je pregled hibridnih materijala na osnovi epoksidne smole, sa silicijoksidnim punilom nastalim *in situ* sol-gel postupkom. Morfologija anorganske faze ovisi o uvjetima hidrolize polaznih alkoksida i prisutnosti dobro umrežene polimerne faze, a većinom nastaje interpenetrirana mreža anorganske i polimerne faze. Neumrežena organska faza ne utječe na nastajanje anorganske faze sol-gel postupkom, a nehidrolizirani alkoksidi nemaju utjecaja na reakcije epoksidnih skupina. Svojstva hibrida poboljšavaju se stvaranjem kovalentnih veza među fazama, dok svi hibridi pokazuju povećanu toplinsku postojanost u usporedbi s nemodificiranom epoksidnom smolom. Porast udjela anorganske faze iznad optimalnog ne poboljšava, ili čak pogoršava mehanička svojstva hibridnih materijala.

KLJUČNE RIJEČI:

epoksidna smola
nanokompoziti
organsko-anorganski hibridni materijali
sol-gel postupak

KEY WORDS:

epoxy resin
nanocomposites
organic-inorganic hybrid materials
sol-gel process

Epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials

Summary

Organic-inorganic hybrid materials are a new class of nanostructured materials, which unite the properties of both their constitutive phases. The polymer matrix hybrid materials can also be considered as nanocomposites where filler is formed inside the matrix, which significantly improves the interphase contact. This paper gives an overview of the hybrid materials based on epoxy resin with silica

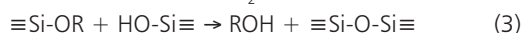
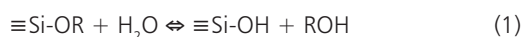
filler formed by *in situ* sol-gel process. The morphology of the inorganic phase depends on hydrolysis of alkoxides and the presence of crosslinked polymeric phase, and in most cases an interpenetrated organic-inorganic network is formed. Uncrosslinked organic phase does not influence sol-gel reaction of the inorganic phase, and unhydrolysed alkoxides do not influence the reactions of epoxy groups. The presence of covalent bonding between the phases improves the properties of hybrid materials, and all hybrids show improved thermal stability in comparison with unmodified resin. The increase of inorganic phase content above the optimal one does not improve, or even deteriorates the mechanical properties of the hybrids.

Organsko-anorganski hibridni materijali / Organic-inorganic hybrid materials

Nanostrukturirani materijali, u kojima su faze u međusobnom dodiru na nanometarskoj razini, pojačano se istražuju posljednjih desetljeća.^{1,2} Zbog iznimno velike međufazne površine takvih materijala očekuje se da imaju znatno drukčija mehanička, elektromagnetska ili optička svojstva od klasičnih kompozita mikrometerske razine miješanja.³ Polimerni materijali s punilom nanometarskih dimenzija nazivaju se nanokompoziti i obično se pripremaju na isti način kao i klasični polimerni kompoziti.⁴ Pri tome teškoće stvara postizanje dobrog raspršenja nanopunila u polimernoj matrici. Nanopunila zbog svoje velike specifične površine teže stvaranju nakupina mikrometerskih dimenzija, tvoreći zapravo klasične kompozite umjesto istinskih nanokompozita.^{5,6} To se može izbjeći pripremljanjem punila *in situ*, anorganskom polimerizacijom unutar polimerne matrice ili usporedno s njome. Tako pripremljeni materijali nazivaju se organsko-anorganskim hibridnim materijalima, kraće hibridima, jer je kod njih moguće postići međufazno miješanje na gotovo molekularnoj razini, čime dolazi do sinergijskog djelovanja među fazama.^{7,8} To omogućuje ne samo kombiniranje svojstava objiju faza nego i stvaranje novih materijala s istinski jedinstvenim svojstvima.⁹ U slučaju organsko-anorganskih hibrida s polimernom maticom tako se nastoji kombinirati elastičnost i žilavost organskih polimera s tvrdoćom i toplinskom postojanošću keramičkih materijala.

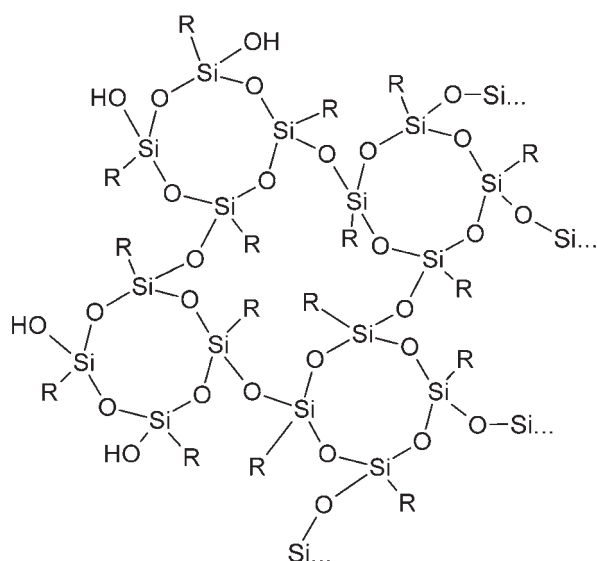
Za pripremu organsko-anorganskih hibridnih materijala primjenjuje se sol-gel postupak, koji je vrlo prikladan zbog svoje prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama (u pravilu ispod 100 °C), čime se izbjegava raspad osjetljivijih organskih sastojaka.¹⁰ Sol-gel postupak u užem smislu obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida (većinom silicija), pri čemu nastaje neprekinuta trodimenzijska metaloksidna mreža. Kako se u pripremi hibridnih materijala većinom rabe silicijevi alkoksidi, postupak će se razložiti na njihovu primjeru. Prvi je korak sol-gel postupka hidroliza SiO-R veze (1), gdje je R alifatski lanac, obično $-\text{CH}_3$ ili $-\text{C}_2\text{H}_5$. Slijedi kondenzacija uz izdvajanje vode (2) ili alkohola (3):

Autorica kao prijevod engleske riječi *matrix* rabi izraz *matrica* umjesto proširenoga naziva *matrica*. U jednom od idućih brojeva bit će razmotrena tri moguća prijevoda riječi *matrix*: matrica, matica i matriks.



Jednom kad reakcija hidrolize započne, sve tri reakcije teku usporedno do konačnog nastanka gela, neprekidne silicijoksidne mreže kroz cijeli volumen otopine.¹¹ Reakcije hidrolize i kondenzacije mogu biti kiselo ili bazno katalizirane.

Hibridi nisu u termodinamički ravnotežnom stanju,¹² a nemješljivost različitih faza uzrok je mikrofaznog razdvajanja tijekom nastajanja materijala, što daje dvofazni materijal. No ako je razina razdvojenosti faza vrlo malena a doticaj među njima dobar, materijal se ponaša kao jednofazni, što je i glavna karakteristika hibridnog materijala.¹³ Stupanj faznog razdvajanja ovisi o više faktora: velika molekularna 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 fizikalnog međudjelovanja faza,^{1,14} čime se dobivaju dobra konačna svojstva hibridnih materijala.^{15,16} Prisutnost kovalentnih veza između dviju faza najznatnije utječe na svojstva hibridnih materijala, a za pripremu takvih hibridnih materijala najčešće se rabe organski modificirani silicijevi alkoksidi, $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$, s organskom skupinom (supstituentom), R' , vezanom sa silicijevim atomom Si-C vezom. Zbog svoje niske polarnosti kovalentna Si-C veza otporna je na hidrolizu prilikom sol-gel postupka.^{10,17} Hidrolizom i kondenzacijom organski modificiranih silicijevih alkoksida nastaju polisilsekskvioksidne strukture, općenite formule $(\text{R}'\text{SiO}_{3/2})_n$, kako je prikazano na slici 1.

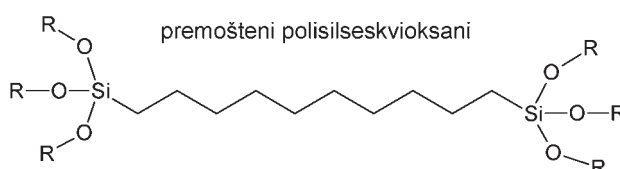
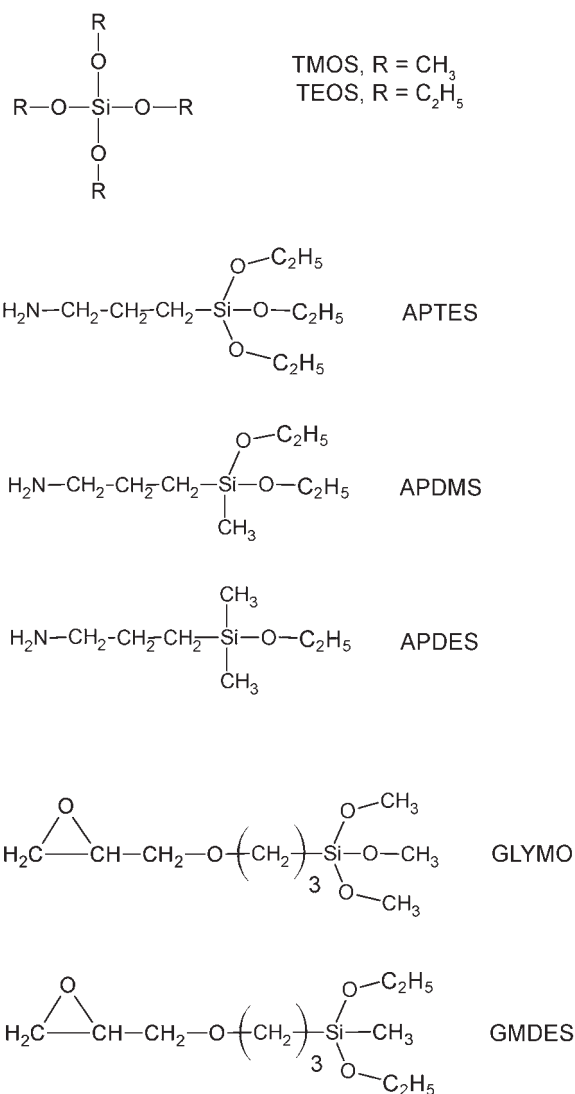


SLIKA 1. Shema nastajanja polisilsekskvioksidnih struktura hidrolizom i kondenzacijom organski modificiranih silicijevih alkoksida
FIGURE 1. Schematic representation of formation of polysilsekskvioksidne structures by hydrolysis and condensation of organically modified silicon alkoxides

Epoksidno-silicijoksidni hibridni materijali / Epoxy-silica hybrid materials

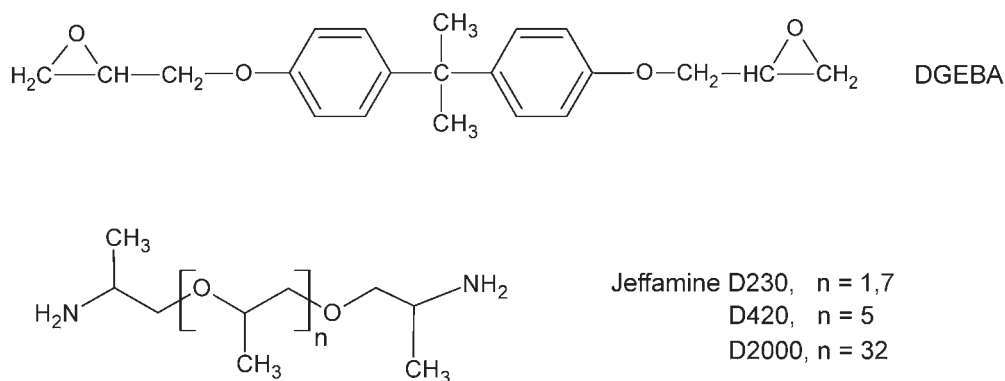
Epoksidne smole polimerni su materijali izvrsnih svojstava i široke primjene. Stoga se uvelike istražuju hibridni materijali s epoksidnom maticom. U literaturi se može naći nekoliko pristupa pripremi hibrida na osnovi epoksidne smole, a u ovom radu podijeljeni su prema polaznoj tvari iz koje nastaje anorganska faza. Tetraetoksilan (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, najčešće je upotrebljavani silicijev alkoxid za

pripremu hibridnih materijala. Ne očekuje se stvaranje kovalentnih veza s epoksidnom maticom, ali nakon hidrolize može stvarati vodikove veze koje također pridonose mješljivosti faza. Aminossilani su skupina organski modificiranih alkoksilana koji sadržavaju reaktivnu aminsku skupinu, dok je 3-glicidiloksi-propiltrimetoksilan (GLYMO) alkoksilan s reaktivnom epoksidnom skupinom. U oba slučaja nastaju hibridni materijali s kovalentnom vezom između faza. Premošteni polisilsekskvioksani¹⁸ još su jedna vrsta organski modificiranih alkoksilana, općenite formule $(\text{OR})_3\text{Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$, koji sadržavaju organske lance različitih duljina i funkcionalnosti između dvije ili tri silicijalkoksidne skupine.^{9,19} Formule i nazivi najčešće upotrebljivanih polaznih tvari za anorgansku fazu prikazani su na slici 2. Formule i nazivi čestih polaznih tvari za organsku fazu prikazani su na slici 3.



SLIKA 2. Kemijske formule, nazivi i kratice polaznih tvari za stvaranje anorganske faze u epoksidno-silicijoksidnim hibridnim materijalima

FIGURE 2. Chemical formulas, names and abbreviations of precursors used to form inorganic phase in epoxy-silica hybrid materials



SLIKA 3. Kemijske formule, nazivi i kratice polaznih tvari za stvaranje organske faze u epoksidno-silicijoksidnim hibridnim materijalima
 FIGURE 3. Chemical formulas, names and abbreviations of precursors used to form organic phase in epoxy-silica hybrid materials

Hibridi pripravljeni od tetraetoksisilana i srodnih spojeva / Hybrids prepared from tetraethoxysilane and related compounds

Matějka i sur.^{1,20,21} istraživali su utjecaj uvjeta hidrolize i redosljednica reakcija na morfologiju organsko-anorganskih hibrida od prethodno hidroliziranog TEOS-a, u kojima se gumasta organska faza sastoji od diglicidil etera bisfenola A (DGEBA) i stehiometrijske količine poli(oksipropilen)diamina (precizniji naziv α -(2-aminopropil)- ω -(2-aminopropoksi)polioksipropilen) visoke molekularne mase, Jeffamina D2000 (slika 3). Morfologija je proučavana rendgenskom difrakcijom pri malim kutovima (SAXS), koja daje fraktalne dimenzije struktura koje nastaju slučajnim procesima polimerizacije ili nakupljanja. Dugi polioksipropilenski lanac Jeffamina D2000 daje matici kompatibilnost sa SiO_2 fazom te nastaje proziran materijal, a Jeffamine djeluje i kao bazni katalizator sol-gel reakcija. Stoga kod jednostupanjske sinteze izravnim miješanjem svih reaktanata anorganska faza nastaje brže od epoksidne i prisutnost organske faze ne utječe na njezinu građu pa nastaju velike i kompaktne SiO_2 čestice dimenzija 100 - 300 nm. Hibridi su priređivani i višestupanjskom sintezom, pri kojoj najprije nastaje jedna faza, da bi se u nju zatim 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 tako nastalih Si-OH s C-OH skupinama nastalima epoksidno-aminomskom reakcijom i stvaranja kovalentne veze među fazama, što je dokazano i modelnim sustavom. Dodavanjem DGEBA s D2000 ubrzava se polimerizacija anorganske faze zbog povećanja pH, a taloženje SiO_2 sprječava se geliranjem organske faze, što djelomice gasi reakciju. Time prestaje daljnje razdvajanje faza, a nastale čestice manje su kompaktne 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 SiO_2 čestice ne prelaze 20 nm. Nađeno je da toplinskom obradom pri 90 °C dolazi do cijepjenja između faza, jer se anorganska faza više ne može ekstrahirati. Hibridi najboljih mehaničkih svojstava, s volumnim udjelom SiO_2 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 (DMA) 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 matice, a hibridni se materijal 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.²² pripravili su hibride od TEOS-a uz dodatak vode i DGEBA umreživanog Jeffaminima D2000, D420 i D230, jednostupanjskom sintezom te bubrenjem već umrežene epoksidne smole TEOS-om i vodom. Smole pripravljene od Jeffamina veće mase (D2000) imaju manju gustoću umreženja pa sporije postižu ravnotežni stupanj bubrenja i u njih se ugrađuje najviše SiO_2 . Kod jednostupanjske pripreme udio ugrađenog SiO_2 znatno je manji od teorijski izračunanog iz količine dodanog TEOS-a, što autori pripisuju hlapljenju TEOS-a pri temperaturi pripreme od 60 °C. Kod jednostupanjski pripravljenih hibrida ne dolazi do razdvajanja faza. Hibridi pripravljeni bubrenjem imaju jasno vidljive vrlo sitne SiO_2 čestice promjera oko 10 nm, raspršene u cijelom volumenu. Svi hibridi pokazuju znatno bolja toplinska svojstva od klasičnih hibrida smole punjene sa SiO_2 . Ostaci nakon degradacije su šupljikava SiO_2 tijela oblika i dimenzija koji odgovaraju izvornim ispitcima, što upućuje na postojanje neprekinute anorganske faze kroz cijeli volumen usprkos njezinu razmjerno niskom volumnom udjelu (4 %). Anorganska faza otežava degradaciju sprječavajući oslobađanje plinovitih produkata.

Ivanković i sur.^{23,24} istraživali su utjecaj SiO_2 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 pomičući 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 2-butanolu od čiste smole.

Qi i sur.²⁵ 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 SiO_2 čestica varira s dodatkom TEOS-a od 10 do 150 nm (kod 30 % udjela TEOS-a). Tribološka svojstva poboljšavaju se porastom udjela SiO_2 , dok udio GLYMO-a ne igra veću ulogu.

Chen i sur.²⁶ pripravili su toplinski otporne hibride u organskoj otopini od homopolimeriziranog DGEBA i prethodno kiselo (klorovodična kiselina) i lužnato (natrijeva lužina) hidroliziranog TEOS-a, s dodatkom 3-glicidiloksipropilmetildietoksisilana (GMDES) 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.²⁷ cijepili su molekule TEOS-a na hidroksilne skupine DGEBA bez otvaranja epoksidnog prstena, što omogućuje kasnije organsko umreživanje klasičnim aminskim umreživalom. Reakcija cijepjenja katalizirana je titanijevim alkoksidom pa nakon hidrolize uz suvišak TEOS-a nastaje hibrid sa $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ anorganskom fazom. Iako ne postoje izravni dokazi očuvanosti kovalentne veze između TEOS-a i DGEBA nakon hidrolize i kondenzacije, izraženo međudjelovanje faza očito je iz poboljšanja mehaničkih svojstava hibrida i porasta staklišta. Staklasti prijelazi postaju manje izraženi, što upućuje na imobilizirajuće djelovanje anorganske faze na gibljivost polimernih lanaca. Hibridi također degradiraju pri višim temperaturama u usporedbi s nemodificiranom smolom.

Fu i sur.²⁸ pripravili su kriogeničke hibride u otopini acetona od diglicidil etera bisfenola F (s fluorom) umreženog aminom i TEOS-a hidroliziranog vodenom otopinom amonijaka radi povećanja žilavosti pri vrlo niskim temperaturama. Nastale SiO_2 čestice homogenih su veličina u rasponu 100 – 200 nm ovisno o udjelu SiO_2 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 SiO_2 pokazuju manji koeficijent toplinskog rastezanja i više staklište.

Jeng i sur.²⁹ su za enkapsulaciju elektronike razvili homogene hibride bez izražene građe od novolacne smole i do 70 % TEOS-a. Hibridi pokazuju nejasne staklaste prijelaze, niže koeficijente toplinskog rastezanja i dobru toplinsku postojanost.

Liu i sur.³⁰ pripravili su toplinski otporan hibrid na osnovi DGEBA očvršćivanog aminom, miješanog s kiselo hidroliziranim alkoksilonom 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 snižava temperaturu početka degradacije zbog toplinske osjetljivosti supstituenta s fosforom i nastavka kondenzacije alkoksilana, no naposljetku nastaje mnogo više čađe, čak i u slučaju termooksidativne razgradnje. Hsue i sur.³¹ pristupili su istom problemu pripremom epoksidnog monomera koji sadržava fosfor i pripravili hibride od DGEBA, fosforne smole i TEOS-a, uz umreživanje aminom. I ti hibridi pokazuju sinergijsko djelovanje fosfora i silicija u poboljšanju toplinske postojanosti smole.

Hibridi pripremljeni od aminosilana / Hybrids prepared from aminosilanes

Serier i sur.^{32,33} proučavali su kinetiku reakcije DGEBA sa stehiometrijskom količinom 3-aminopropiltrioksilana (APTES), koji je ujedno 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 su stoga pri modeliranju kinetike zanemarene sol-gel reakcije. Nađeno je da anorganska faza ne utječe na toplinu reakcije, niti 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 tetrameri, dok se u nedostatku vode alkoksidne skupine kondenziraju s C-OH skupinama nastalima otvaranjem epoksidnog prstena tvoreći složene strukture koje naposljetku i geliraju. Kod visokih konverzija dolazi do pregrađivanja i ponovno nastaje ciklički tetramer, ali manje molekularne mase, tj. kraćih organskih supstituenata.

Ma i sur.³⁴ pripravili su hibride od DGEBA i aminosilana s tri (APTES), dvije (3-aminopropilmetildietoksilan, APDMS) i jednom (3-amino-

propildimetiletoksilan, APDES) alkoksidnom skupinom, nastojeći izbjeći sol-gel postupak zbog teškoća u postizanju ponovljivih uvjeta pripreme. Proučavali su utjecaj katalizatora na umreživanje epoksidnih skupina rabeći diaminopropan kao modelni spoj umjesto aminosilana. Ustanovili su da prisutnost katalizatora ima to manji utjecaj što aminosilan ima manje alkoksidnih skupina, iako alkoksidne skupine ne reagiraju s epoksidima. Autori zanemaruju mogućnost da vlaga iz zraka reagira s alkoksidima, što bi objasnilo zašto hibridi pripremljeni od APTES-a imaju najveću umreženost, a oni od APDES-a, kod kojih se ne može postići umreženje anorganske faze, pokazuju veoma loša toplinska svojstva. Nepostojanje izraženog staklišta kod hibrida pripremljenih od APTES-a i APDMS-a također upućuje na nastajanje interpenetrirane organsko-anorganske mreže reakcijom s vlagom iz zraka.

Kordas i sur.³⁵ 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.³⁶ pripravili su sličan sustav od 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 sa 7,2 % silana (1/4 ukupnog amina), a za više udjele dolazi do naglog opadanja čvrstoće stakla. Modul čvrstoće i staklište hibrida uvijek su niži nego kod nemodificirane smole i također naglo padaju za viši udio anorganske faze. Čvrstoća prevučene stakla raste starenjem prevlake pri 90 °C dodatnim kondenziranjem silana unutar matice i s podlogom. Usprkos tomu, bolja čvrstoća stakla i dalje se postiže klasičnim pristupom sekvencijskog nanošenja aminosilana pa tek onda nemodificirane smole na staklo.

Yang i sur.³⁷ pripravili su zubni cement boljih svojstava od komercijalnoga reagirajući DGEBA s APTES-om i zatim hidrolizirajući tako dobiveni spoj s TEOS-om da bi se dobio hibridni materijal s udjelom anorganske faze od 50 %.

Hibridi pripremljeni od GLYMO-a i srodnih spojeva / Hybrids prepared from GLYMO and related compounds

Ochi i sur.^{38,39} istraživali su građu i svojstva hibridnih materijala pripremljenih od DGEBA i GLYMO-a ili tetrametoksilana (TMOS) 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 SiO_2 većim od 10 %. Autori to pripisuju ograničenju slobodnoga gibanja polimernog lanca hibridizacijom sa silicijoksidnom 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 Si-OH skupina hidroliziranog TMOS-a s hidroksilima koje su produkt otvaranja epoksidnog prstena aminom. Ako je homopolimerizacija DGEBA katalizirana tercijarnim aminom, pri čemu ne nastaju hidroksilne skupine, mehanička svojstva hibrida pripremljenih od TMOS-a znatno su slabija i vrlo se malo razlikuju od nemodificirane smole. Suprotno očekivanjima, čak ni dodatak GLYMO-a ne pridonosi znatnije njihovu poboljšanju. Uzorci pripremljeni s GLYMO-m bolje prijanaju uz silikonsku gumu zahvaljujući afinitetu i koncentriranju GLYMO-a uza supstrat. Također su pripravili hibridi od prethodno hidroliziranog GLYMO-a i DGEBA uz aminsko umreživalo.⁴⁰ 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 te 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.⁴¹ pripremili su epoksidno-silicijoksidnu interpenetriranu mrežu miješajući već kondenzirani praškasti GLYMO sa smjesom DGEBA i aaminskog 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 onih nemodificirane smole.

Mauri i sur.^{42,43} pripremili su hibride od GLYMO polisilsekvioksana, većinom oktamera i njihovih kondenzata pripremljenih 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 snižava, što se pripisuje plastifikatorskom djelovanju manjih silsekvioksanskih struktura. Staklište raste dodavanjem TEOS-a GLYMO-u, no fleksibilnije manje silsekvioksanske strukture omogućuju bolje slaganje i daju gušće materijale. Anorganska faza ne utječe znatnije na modul elastičnosti materijala u staklastom području kad je umreživalo anhidrid, ali u druga dva slučaja modul se snižava s porastom udjela anorganske faze. S druge strane, modul u viskoelastičnom području raste u sva tri slučaja zbog jače umreženosti. Anorganska faza donekle snižava mikrovrdoću, ali znatno povećava otpornost na trošenje zbog povećanja energije potrebne za veće deformacije. Pripravljene su i prevlake za poboljšanje otpornosti stakla na trošenje⁴⁴ od kopolimera GLYMO-a, fenil-glicidil etera i kiselinskog anhidrida, koji je zatim hidroliziran u tetrahidrofuranu i DGEBA na već spomenuti način. Hibridi su pripremljeni umreživanjem stehiometrijskom količinom anhidrida, s jednakim utjecajem anorganske faze na svojstva kao kod spomenutih hibrida.

Mätejka i sur.⁴⁵ istraživali su utjecaj polaznih tvari i uvjeta hidrolize na konačnu strukturu hibrida, priredivši ih od premoštenih polisilsekvioksana te od polisilsekvioksanskih struktura dobivenih hidrolizom GLYMO-a stehiometrijskom količinom vode uz razne katalizatore. Premošteni polisilsekvioksani pripremljeni su cijepljenjem polikaprolaktana i polioksipropilena s krajnjim aaminskim (Jeffamine) ili hidroksilnim skupinama organski modificiranim alkoxisilanom s izocijanatnom skupinom. Anorgansko umreživanje premoštenih polisilsekvioksana pratili su ²⁹Si nuklearnom magnetskom rezonancijom, a geliranje DMA, i ustanovili da najprije nastaju cikličke strukture koje se zatim povezuju u kavezaste polisilsekvioksanske strukture, baš kao organski modificirani silicijevi alkoksidi u istim uvjetima. Polisilsekvioksanske GLYMO strukture nastavljaju rasti tijekom umreživanja s aminom, pogotovo ako su pripravljene uz kiselu hidrolizu, jer je pri sobnoj temperaturi sol-gel kondenzacija brža od epoksidno-aminskog umreživanja. Međusobno povezivanje GLYMO struktura vrlo je izraženo u slučaju podstehiometrijske količine amina, ali u slučaju stehiometrijskog odnosa nastala epoksidno-aminska faza predstavlja steričku smetnju njihovu povezivanje, pogotovo ako je riječ o aminima s dugačkim lancima. Dominantna mreža u obje vrste hibrida tako može biti anorganska, a SAXS analiza pokazuje nastajanje uređenih struktura tijekom umreživanja koje ostaju zamrznute geliranjem.

Macan i sur.⁴⁶⁻⁴⁹ pripravili su hibride od DGEBA i GLYMO-a u nekoliko masenih omjera, uz D230 kao umreživalo zbog njegove kompatibilnosti s anorganskom fazom, kako su pokazali Matejka i sur.^{1,21} Ispitivana je kinetika organskog umreživanja bez prethodne reakcije alkoksidnih skupina kao i degradacije umreženih materijala te je ustanovljeno da hibridi slijede drukčiji mehanizam umreživanja i degradacije od nemodificirane smole. Pokazano je da anorganska

faza i bez prethodne hidrolize kod svih sastava ostaje nedjeljivo vezana u materijalu, jer vezuje vlagu iz zraka. Hibridi pokazuju kompleksnu reakciju umreživanja koja se zbiva u dva stupnja, pri čemu se pretpostavlja da pri višim temperaturama reagiraju epoksidne skupine čija je pokretljivost smanjena zbog međudjelovanja s anorganskom fazom.^{27,40} Iako GLYMO nije prethodno hidroliziran, nastajanje anorganske faze ne može se zanemariti prilikom modeliranja kinetike kao što su učinili Serier i sur.,^{32,33} a kako je već pokazano i na sustavima u kojima je anorganska faza nastala od TEOS-a.^{23,24} To je vjerojatno posljedica praćenja kinetike u masi, a ne u otopini, pa do izražaja dolazi i utjecaj pokretljivosti lanaca te prijenosa tvari i energije. To rezultira nepotpunim umreženjem organske faze, što bi moglo olakšati degradaciju hibridnih materijala, no prisutnost anorganske faze poništava taj utjecaj. Usprkos znatnom rasponu sastava hibridnih materijala, svi imaju sličan mehanizam degradacije. Određen je utjecaj količine amina na svojstva hibrida i pokazano da epoksidne skupine GLYMO-a reagiraju samo s primarnim aminom D230, vjerojatno zbog steričkih smetnji uzrokovanih nastankom krute anorganske faze, pa hibridi iz nehidroliziranoga GLYMO-a imaju niže staklište od nemodificirane smole. Hibridi s dvostrukom količinom amina prema epoksidnim skupinama GLYMO-a stoga pokazuju bolja mehanička svojstva zbog višeg stupnja umreženja, ali imaju slabiju toplinsku otpornost zbog većeg udjela osjetljivih polioksipropilenskih lanaca D230. Poboljšanje svojstva u usporedbi s nemodificiranom smolom razmjerno je najveće za udjele anorganske faze ispod 10 %, što je u skladu s rezultatima za slične sustave.^{22,36} Morfologija hibrida prividno je jednofazna i ne ovisi o udjelu anorganske faze i amina. Ispitivan je i utjecaj uvjeta hidrolize i kondenzacije na morfologiju i svojstva hibrida. Kisela hidroliza koja daje istinski hibridni materijal očekivano se pokazala najpogodnijom,²⁶ dajući hibride s poboljšanim mehaničkim i toplinskim svojstvima u usporedbi s onima od nehidroliziranoga GLYMO-a. Prisutnost silanolnih skupina nastalih hidrolizom pomaže poboljšanom miješanju faza zbog nastajanja dodatnih vodikovih veza među njima. No zaostala kiselina koja je korištena kao katalizator nepovoljno djeluje na toplinsku stabilnost takvih hibrida, jer može djelovati kao centar cijepanja polimernih lanaca. Bazna hidroliza pak potiče kondenzaciju pa može doći do ranoga geliranja GLYMO-a koje onemogućuje pripremu hibridnog materijala. Silanolne skupine koje nastaju hidrolizom GLYMO-a djeluju katalitički na reakciju umreživanja epoksidnih skupina.³³ Morfologija hibridnih materijala nastalih od prethodno hidroliziranoga GLYMO-a može se regulirati uvjetima hidrolize i umreženja. Buduća ispitivanja bit će usmjerena određivanju uvjeta hidrolize i kondenzacije radi pripreve dobro definirane anorganske faze^{42,43,45} i razvoju optimalnog sastava u svrhu pripreve zaštitnih prevlaka na različitim supstratima.

Hibridi pripremljeni od DGEBA-premoštenih polisilsekvioksana / Hybrids prepared from DGEBA-bridged polysilsequioxanes

Mascia i sur.⁵⁰ priređivali su hibridne materijale od oligomera DGEBA funkcionaliziranog aminosilanima. Kao umreživala za epoksid rabljeni su anhidrid ili amin, a alkoksidne skupine hidrolizirane su u otopini tetrahidrofurana klorovodičnom kiselinom i stehiometrijskom količinom vode. Površinska energija konačnog materijala smanjena je dodavanjem perfluoreterskog oligomera funkcionaliziranoga cijepljenjem s GLYMO-m. Homogeniji hibridi dobiveni su od oligomera veće molekularne mase, vjerojatno zbog veće mogućnosti nastajanja vodikovih veza između faza. Nađeno je da produkti sol-gel procesa djeluju kao plastifikatori pa se staklište hibrida snižava s porastom udjela anorganske faze. Perfluoreterski aditiv znatno djeluje na površinsku energiju i u malim koncentracijama (1 %) jer migrira na površinu materijala prije geliranja. Priređeni su i hibridi od DGEBA funkcionaliziranoga organski modificiranim alkoxisilanima i TEOS-a, s dodatkom GLYMO-a kao kompatibilizatora, i proučavana su njihova barijerna svojstva bubrenjem u tetrahidrofuranu i metanolu.⁵¹ 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 s dvije alkoksidne skupine najprikladniji za dobivanje homogenih hibrida. Osim većeg broja alkoksidnih skupina, aminosilani su prikladniji i zbog slabije interakcije sulfidnih skupina nastalih umreženjem merkaptosilana sa smolom jer su slabiji proton akceptori od amina.^{52,53} Dodatne alkoksidne skupine aminosilana djeluju plastificirajuće, snižavajući modul elastičnosti u viskoelastičnom području, a veća bazičnost pogoduje umreživanju silana i vodi povišenju staklišta. Dokazano je da hibridi imaju morfologiju interpenetriranih mreža, a klasični nanokompoziti pripremljeni dodavanjem nanometarskih SiO₂ čestica umjesto TEOS-a ne pokazuju znatnije poboljšanje svojstava u usporedbi s nemodificiranom smolom, iako su anorganske čestice dobro homogenizirane u matici i kemijski povezane s njome.⁵³

Mascia i sur. također su radili na prevlakama za zaštitu od korozije od DGEBA-premoštenih silana umrežvanih GLYMO-m i TEOS-om, koje polako otpuštaju molibdatne ione, MoO₄²⁻.⁵⁴ Molibdatni ioni ostaju vezani na površinske Si-OH skupine nastale sol-gel reakcijama i pridonose homogenosti interpenetrirane mreže. Takvi hibridi imaju više staklišta i bolja mehanička svojstva, pogotovo kad su pripremljeni od aminosilana.

Landry i sur.⁵⁵ određivali su morfologiju hibrida pripremljenih od polimera DGEBA molekulne mase 47 000 g mol⁻¹ na čijim su krajevima 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 interpenetrirane mreže.

Zaključak / Conclusion

Razmjerno se malo istraživačkih skupina (ponajprije one Matějke i Mascie) sustavno bavi istraživanjem utjecaja morfologije na primjenska svojstva hibridnih materijala na osnovi epoksidne smole. Kako je sol-gel postupak veoma osjetljiv na uvjete pripreme, morfologija tako nastale anorganske faze može se mijenjati u širokom rasponu, što izravno utječe na svojstva hibridnih materijala.

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.

Zahvala / Acknowledgement

Rad je dio istraživanja koje financira Ministarstvo znanosti i tehnologije Republike Hrvatske u sklopu projekta Biokeramički, polimerni i kompozitni nanostrukturirani materijali, 125-1252970-3005. Autorica zahvaljuje Ministarstvu na novčanoj potpori projektu.

LITERATURA / REFERENCES

1. Matějka, L., Dukh, O., Kolařík, J.: *Reinforcement of crosslinked rubbery epoxies by in-situ formed silica*, Polymer 41(2000), 1449-1459.

- Schmidt, G., Malwitz, M. M.: *Properties of polymer-nanoparticle composites*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 8(2003), 103-108.
- Yoldas, B. E.: *Technological significance of sol-gel process and process-induced variations in sol-gel materials and coatings*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1(1993), 65-77.
- Salahuddin, N., Moet, A., Hiltner, A., Baer, E.: *Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite*, Eur. Polym. J. 38(2002), 1477-1482.
- Gangopadhyay, R., De, A.: *Conducting polymer nanocomposites: a brief overview*, Chem. Mater. 12(2000), 608-622.
- Haraguchi, K., Usami, Y., Yamamura, K., Matsumoto, S.: *Morphological investigation of hybrid materials composed of phenolic resin and silica prepared by in situ polymerization*, Polymer 39(1998), 6243-6250.
- Judeinstein, P., Sanchez, C.: *Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary*, J. Mater. Chem. 6(1996), 511-525.
- Chujo, Y., Saegusa, T.: *Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of the sol-gel method*, Adv. Polym. Sci. 100(1992), 12-29.
- Shea, K. J., Loy, D. A.: *A mechanistic investigation of gelation. The sol-gel polymerization of precursors to bridged polysilsesquioxanes*, Accounts Chem. Res. 34(2001), 707-716.
- Wojcik, A. B., Klein, L. C.: *Organic-inorganic gels based on silica and multifunctional acrylates*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 2(1994), 115-120.
- Wen, J. Y., Wilkes, G. L.: *Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach*, Chem. Mater. 8(1996), 1667-1681.
- Corriu, R. J. P.: *Ceramics and nanostructures from molecular precursors*, Angew. Chem. Int. Edit. 39(2000), 1377-1398.
- David, I. A., Scherer, G. W.: *An organic/inorganic single-phase composite*, Chem. Mater. 7(1995), 1957-1967.
- Sanchez, C., Ribot, F.: *Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*, New J. Chem. 18(1994), 1007-1047.
- Wojcik, A. B., Klein, L. C.: *Transparent inorganic/organic copolymers by the sol-gel process: thermal behavior of copolymers of tetraethyl ortosilicate (TEOS), vinyl triethoxysilane (VTES) and (meth)acrylate monomers*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 5(1995), 77-82.
- Landry, C. J. T., Coltrain, B. K., Wesson, J. A., Zumbulyadis, N., Lippert, J. L.: *In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions*, Polymer 33(1992), 1496-1506.
- Schubert, U., Hüsing, N., Lorenz, A.: *Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides*, Chem. Mater. 7(1995), 2010-2027.
- Shea, K. J., Loy, D. A.: *Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials*, Chem. Mater. 13(2001), 3306-3319.
- Survet, F., Lam, T. M., Pascault, J.-P., Mai, C.: *Organic-inorganic hybrid materials. 2. Compared structure of polydimethylsiloxane and hydrogenated polybutadiene based ceramics*, Macromolecules 25(1992), 5742-5751.
- Matějka, L., Pleštil, J., Dušek, K.: *Structure evolution in epoxy-silica hybrids: sol-gel process*, J. Non-Cryst. Solids 226(1998), 114-121.
- Matějka, L., Dušek, K., Pleštil, J., Kříž, J., Lednický, F.: *Formation and structure of the epoxy-silica hybrids*, Polymer 40(1999), 171-181.
- Bauer, J. B., Liu, D.-W., Jackson, C. L., Barnes, J. D.: *Epoxy/SiO₂ interpenetrating polymer networks*, Polym. Adv. Technol. 7(1996), 333-339.
- Ivanković, M., Ivanković, H., Mencer, H. J.: *Priprava i karakterizacija epoksi-aminskih i SiO₂ interpenetriranih mreža*, Polimeri 20(1999), 210-216.
- Ivanković, M., Macan, J., Ivanković, H., Mencer, H. J.: *Priprava organsko-anorganskih hibrida epoksid/SiO₂ sol-gel procesom*, Polimeri 23(2002), 5-9.
- Qi, C. Z., Gao, H., Yan, F. Y., Liu, W. M., Bao, G. Q., Sun, X. D., Chen, J. M., Zheng, X. M.: *Study on preparation and tribological properties of epoxy resin/SiO₂ hybrid thin film*, J. Appl. Polym. Sci. 97(2005), 38-43.
- Weng, W. H., Chen, H., Tsai, S. P., Wu, J. C.: *Thermal property of epoxy/SiO₂ hybrid material synthesized by the sol-gel process*, J. Appl. Polym. Sci. 91(2004), 532-537.
- Lu, S. R., Zhang, H. L., Zhao, C. X., Wang, X. Y.: *New epoxy/silica-titania hybrid materials prepared by the sol-gel process*, J. Appl. Polymer Sci. 101(2006), 1075-1081.
- Huang, C. J., Fu, S. Y., Zhang, Y. H., Lauke, B., Li, L. F., Ye, L.: *Cryogenic properties of SiO₂/epoxy nanocomposites*, Cryogenics 45(2005), 450-454.
- Liu, Y. L., Lin, Y. L., Chen, C. P., Jeng, R. J.: *Preparation of epoxy resin/silica hybrid composites for epoxy molding compounds*, J. Appl. Polym. Sci. 90(2003), 4047-4053.
- Liu, Y. L., Wu, C. S., Chiu, Y. S., Ho, W. H.: *Preparation, thermal properties, and flame retardance of epoxy-silica hybrid resins*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 41(2003), 2354-2367.
- Hsieh, G. H., Liu, Y. L., Liao, H. H.: *Flame-retardant epoxy resins: an approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 39(2001), 986-996.
- Serier, A., Pascault, J. P., Lam, T. M.: *Reactions in aminosilane-epoxy pre-polymer systems. I. Kinetics of epoxy-amine reactions*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 29(1991), 209-218.
- Serier, A., Pascault, J. P., Lam, T. M.: *Reactions in aminosilane-epoxy pre-polymer systems. II. Reactions of alkoxysilane groups with or without the presence of water*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 29(1991), 1125-1131.
- Lee, T.-M., Ma, C.-C. M., Hsu, C.-W., Wu, H.-L.: *Syntheses of Epoxy-Bridged Polyorganosiloxanes and the Effects of Terminated Alkoxysilanes on Cured*

- Thermal Properties*, J. Appl. Polym. Sci. 99(2006), 3491-3499.
35. Verganelakis, V., Nicolaou, P. D., Trapalis, C., Kordas, G.: *Evaluation of the critical processing parameters of Ormosil coatings on the increase of the strength of glass*, J. Non-Cryst. Solids 265(2000), 265-275.
 36. Hand, R. J., Wang, F. H., Ellis, B., Seddon, A. B.: *Glass strengthening using Ormosil polymeric coatings*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 13(1998), 695-699.
 37. Yang, J. M., Shih, C. H., Chang, C. N., Lin, F. H., Jiang, J. M., Hsu, Y. G., Su, W. Y., See, L. C.: *Preparation of epoxy-SiO₂ hybrid sol-gel material for bone cement*, J. Biomed. Mater. Res. A 64(2003), 138-146.
 38. Ochi, M., Takahashi, R., Terauchi, A.: *Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids*, Polymer 42(2001), 5151-5158.
 39. Ochi, M., Takahashi, R.: *Phase structure and thermomechanical properties of primary and tertiary amine-cured epoxy/silica hybrids*, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 39(2001), 1071-1084.
 40. Ochi, M., Matsumura, T.: *Thermomechanical properties and phase structure of epoxy/silica nano-hybrid materials constructed from a linear silicone oligomer*, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 43(2005), 1631-1639.
 41. Jensen, R. E., Palmese, G. R., McKnight, S. H.: *Viscoelastic properties of alkoxy silane-epoxy interpenetrating networks*, Int. J. Adhes. Adhes. 26(2006), 103-115.
 42. Mauri, A. N., Riccardi, C. C., Williams, R. J. J.: *Neat and silica-enriched polysilsesquioxanes in dispersed media*, Macromol. Symp. 151(2000), 331-340.
 43. Mauri, A. N., Riccardi, C. C., Williams, R. J. J.: *Epoxy networks based on solutions of silsesquioxanes functionalized with 3-glycidoxypropyl groups in diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)*, Polym. Bull. 45(2001), 523-530.
 44. Mauri, A. N., Riccardi, C. C., Williams, R. J. J.: *Epoxy/anhydride networks modified by epoxy/anhydride oligomers containing SiOH groups*, J. Appl. Polym. Sci. 75(2000), 1365-1370.
 45. Matějka, L., Dukh, O., Meissner, B., Hlavatá, D., Brus, J., Strachota, A.: *Block copolymer organic-inorganic networks. Formation and structure ordering*, Macromolecules 36(2003), 7977-7985.
 46. Macan, J., Ivanković, H., Ivanković, M., Mencer, H. J.: *Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane*, J. Appl. Polym. Sci. 92(2004), 498-505.
 47. Macan, J., Ivanković, H., Ivanković, M., Mencer, H. J.: *Study of cure kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials*, Thermochim. Acta 414(2004), 219-225.
 48. Macan, J., Brnardić, I., Orlić, S., Ivanković, H., Ivanković, M.: *Thermal degradation of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials*, Polymer Degrad. Stabil. 91(2006), 122-127.
 49. Macan, J.: *Priprava hibridnih materijala za prevlake sol-gel procesom*, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006.
 50. Mascia, L., Tang, T.: *Ceramers based on crosslinked epoxy resins-silica hybrids: low surface energy systems*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 13(1998), 405-408.
 51. Mascia, L., Prezzi, L., Lavorgna, M.: *Peculiarities in the solvent absorption characteristics of epoxy-siloxane hybrids*, Polym. Eng. Sci. 45(2005), 1039-1048.
 52. Prezzi, L., Mascia, L.: *Network density control in epoxy-silica hybrids by selective silane functionalization of precursors*, Adv. Polym. Techn. 24(2005), 91-102.
 53. Mascia, L., Prezzi, L., Haworth, B.: *Substantiating the role of phase bicontinuity and interfacial bonding in epoxy-silica nanocomposites*, J. Mater. Sci. 41(2006), 1145-1155.
 54. Mascia, L., Prezzi, L., Wilcox, G. D., Lavorgna, M.: *Molybdate doping of networks in epoxy-silica hybrids: Domain structuring and corrosion inhibition*, Progr. Org. Coating 56(2006), 13-22.
 55. Landry, M. R., Coltrain, B. K., Landry, C. J. T., O'Reilly, J. M.: *Structural models for homogeneous organic-inorganic hybrid materials: simulations of small-angle X-ray scattering profiles*, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 33(1995), 637-655.

DOPISIVANJE / CONTACT

Dr. sc. Jelena Macan
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, p.p. 177
HR- 10001 Zagreb, Hrvatska / Croatia
Tel.: +385-1-45-97-226, faks: 385-1-45-97-250
E-mail: jmacan@pierre.fkit.hr

15. obljetnica hrvatske normizacije, mjeriteljstva i akreditacije

Ove se godine navršava 15. godišnjica normizacije, mjeriteljstva i akreditacije u Republici Hrvatskoj, povezanih i međusobno zavisnih djelatnosti, koje su od 1992. godine bile vezane uz *Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo (DZNM)*. Danas se te djelatnosti obavljaju u sklopu triju samostalnih ustanova: *Hrvatskoga zavoda za norme (HZN)*, *Hrvatske akreditacijske agencije (HAA)* i *Državnog zavoda za mjeriteljstvo (DZM)*. Svečana proslava ove obljetnice bila je 14. prosinca 2007.

Protetklih petnaest godina ostat će zauvijek obilježeno donošenjem važnih zakona i pravilnika, izdavanjem prvih hrvatskih normi, otvaranjem prvih nacionalnih laboratorija, proglašavanjem državnih etalona, dodjelom prvih ovlasnica (potvrda o akreditaciji), homologacijom vozila, stvaranjem norme, okupljanjem uglednih hrvatskih znanstvenika i stručnjaka, povezivanjem s

međunarodnim i europskim institucijama i mnogim drugim aktivnostima. Tvrtkama i državnoj upravi normizacija, mjeriteljstvo, ocjena sukladnosti i akreditacija služe kako bi poboljšale proizvodnju, zdravlje, zaštitu potrošača, okoliš, sigurnost i kvalitetu. Njihovom djelotvornom primjenom podupire se održivi razvoj i napredak hrvatskoga društva u cjelini te olakšava međunarodna trgovina.

Upravo radi lakšega uključivanja u međunarodne tokove robe i usluga, raste svijest o potrebi razvoja specifične, organizirane službene infrastrukture kojom se može ravnopravno sudjelovati u globalnom poslovanju. To je zadatak normizacije, mjeriteljstva, ocjena sukladnosti i akreditacija koji se javljaju kao čvrsto povezani i međusobno zavisni stupovi znanja za razvoj tehničke infrastrukture, a time i za održivi razvoj i puno sudjelovanje u međunarodnoj trgovini.

Mjeriteljstvo i etaloni osiguravaju osnovu za točna mjerenja, čija se prihvaćena tehnička svojstva zatim mogu zapisati u međunarodnim normama, a one se pak mogu upotrebljavati kao osnova za ocjenu sukladnosti i akreditaciju kao nezavisnu ocjenu i potvrdu stručno-tehničke osposobljenosti.

Hrvatski zavod za norme, Hrvatska akreditacijska agencija i *Državni zavod za mjeriteljstvo* kao dijelovi organizirane službene infrastrukture surađuju na zajedničkim temama i projektima i nakon što su formalno razdvojeni. Ovo zajedničko obilježavanje 15. obljetnice svojevrsan je poziv na suradnju dosadašnjim stručnim suradnicima i svim stručnim osobama i institucijama koje mogu pridonijeti njihovu daljnjem radu, podizanju znanja i informiranosti na dobrobit struke i cijeloga društva.

Gordana BARIĆ