

Znanstveni projekt *Biokeramički, polimerni i kompozitni nanostrukturirani materijali*

Priredila: Jelena MACAN

Uvod

Istraživanjem polimernih materijala bavi se nekoliko skupina na *Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu*. Jedna od njih smještena je u *Zavodu za fizikalnu kemiju* i razvila se od proučavanja fizikalne kemije polimernih otopina koje je započeo prof. Branko Kunst još 1960-ih godina, a nastavila njegova suradnica prof. Helena Jasna Mencer. Pod vodstvom prof. Mencer posljednjih desetak godina istraživanja su se provodila u sklopu znanstvenog projekta *Novi materijali za posebne namjene*. Uz istraživanja polimernih otopina i smjesa, proučavana je i kinetika reakcija polimerizacije i kemoreologija duromernih matrica kompozitnih materijala. Danas se područje istraživanja proširilo na pripravu i karakterizaciju polimernih nanokompozita i hibridnih materijala. Istraživanja se trenutačno provode u sklopu znanstvenog projekta *Biokeramički, polimerni i kompozitni nanostrukturirani materijali*, pod vodstvom prof. dr. sc. Hrvoja Ivankovića i u suradnji s istraživačkom skupinom prof. dr. sc. Majde Žigon s *Kemijskog instituta* u Ljubljani. Radi se na trenutačno najzanimljivijim temama znanosti i inženjerstva materijala – biokompatibilnim i nanostrukturiranim materijalima.

Pregled istraživanja

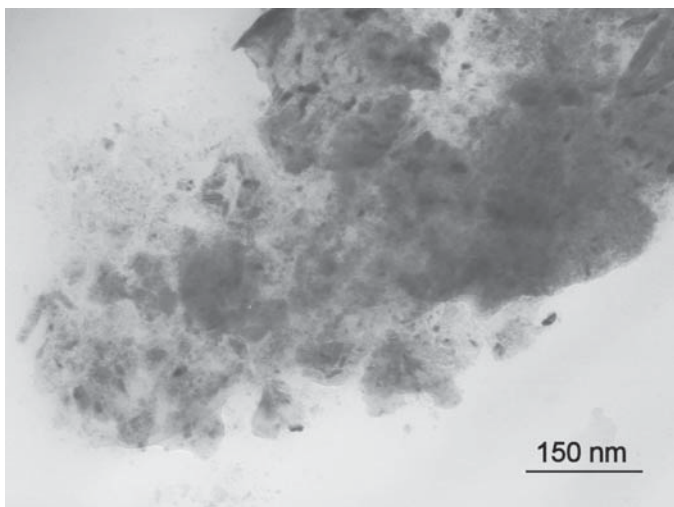
Prof. dr. sc. Marko Rogošić sa suradnicima, mr. sc. Zvonimirom Matusinovićem i mr. sc. Petrom Grškovićem, radi na vodotopljivim polimerima i polimerima koji bubre u vodi, kao što su polivinilalkohol, polietilenglikol i poli(hidroksietilmetakrilat). Takvi polimeri imaju široku primjenu u medicini i biotehnologiji, primjerice za meke kontaktne leće i biokompatibilne usatke, kao podloge za uzgoj stanica i tkiva *in vitro*, kao sustavi za kontrolirano doziranje lijekova ili separaciju proizvoda biotehnoloških procesa itd. Ispituje se utjecaj sastava polimera na svojstva proučavanjem topljivosti polimera u odabranim otapalima i njihovim smjesama te mješljivosti polimernih smjesa. Proučavanje mješljivosti i međudjelovanja u višekomponentnim vodenim otopinama polimera pridonosi i fundamentalnom razumijevanju termodinamike takvih sustava. Tako stečena znanja ključna su u razvijanju sličnih sustava u području biotehnologije. Osim vodotopljivih polimera proučavane su i smjese širokoprimjenjivih polimera kao što su polistiren, poli(alkil-metakrilati) i poliolefini. Modelirani su postupci pripreme homopolimera i kopolimera stirena i alkil-metakrilata polimerizacijom u otopini. Dio tih istraživanja zbiva se komplementarno i u suradnji s doc. dr. sc. Antom Jukićem iz *Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju* u sklopu projekta *Optimiranje svojstava kopolimera u procesima usmjerenih radikalnih polimerizacija*. U nastavku istraživanja planira se priprava homopolimera i kopolimera metilmetakrilata i hidroksietilmetakrilata različitog sastava te njihova karakterizacija. Također će se istraživati njihova kopolimerizacijska kinetika, kao i uzajamna mješljivost kopolimera u čvrstoj fazi i odabranim otopinama te u ternarnim sustavima s drugim vodotopljivim polimerima. Vodotopljivi polimeri (polivinilalkohol, polietilenglikol) ispitivat će se i ultrazvučnom metodom. S pomoću nje se mogu odrediti termodinamičke veličine višekomponentnih polimernih otopina (gustoća, eksces volumen) određujući ovisnost brzine zvuka u vodenim otopinama o koncentraciji otopine i molekularnoj masi polimera.

Iz dobivenih podataka može se zaključivati o međudjelovanjima komponenata i strukturiranosti polimernih otopina.

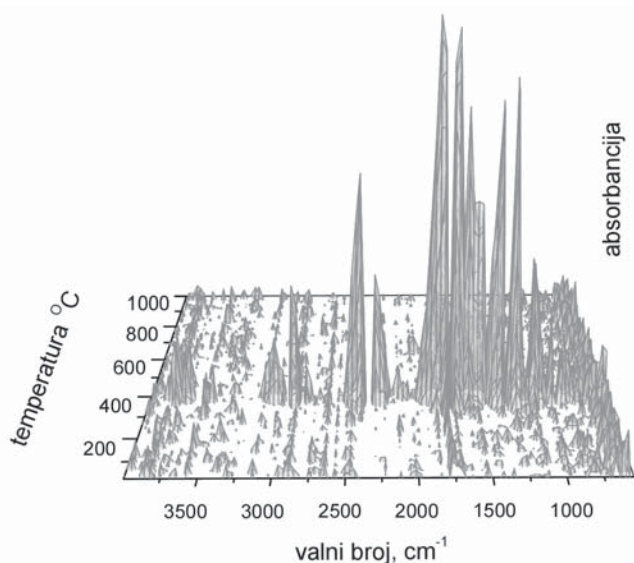
Prof. dr. sc. Marica Ivanković sa suradnicima radi na pripravi polimernih nanokompozita punjenih lističavim anorganskim mineralima, čime se poboljšava toplinska postojanost i smanjuje propusnost za plinove. Da bi se pripravili nanokompoziti, polimer mora ući između slojeva punila i u potpunosti ih razdvojiti, pa se punilo najprije organski modificira izmjenom iona koji se nalaze između slojeva s organskim ionima koji su kompatibilni s polimerom. Proučavane su dvije osnovne vrste punila, montmorilonit s izmjenjivim kationima i tetrakalcijev aluminat hidrat s izmjenjivim anionima (pripravljen u suradnji s doc. dr. sc. Jurjem Šipušićem iz *Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju*, suradnikom na projektu *Razvoj modela procesa hidratacije*). Istraživanja na organski modificiranom montmorilonitu vodio je mr. sc. Ivan Brnardić, radi pripreme nanokompozita na osnovi epoksidno-aminske smole. Da bi se pripravili istinski nanokompoziti, neumrežena smola trebala se miješati s punilom pri povišenoj temperaturi (75 °C) uz pomoć ultrazvuka. Utvrđeni su najbolji uvjeti ionske izmjene za potpunu organsku modifikaciju punila, utjecaj vrste organskih kationa (amina) na raslojavanje punila prilikom pripreme nanokompozita, kao i utjecaj nanopunila na kinetiku očvršćivanja smole. U suradnji sa skupinom prof. dr. sc. M. Žigon, mr. sc. I. Brnardić također je radio na modificiranju montmorilonita kapljevitim kristalima radi pripreme nanokompozitnih materijala. Prof. dr. sc. M. Rogošić i mr. sc. Z. Matusinović radili su na organskoj modifikaciji tetrakalcijeva aluminata benzojevom kiselinom, radi pripreme nanokompozita polistirena, polimetilmetakrilata i njihovih kopolimera. Organski modificirano punilo nije moguće raslojiti pukim umješavanjem u otopinu polimera, nego je potrebno *in situ* provesti početnu polimerizaciju. Tako dobivena viskozna smjesa može se zatim prebaciti u kalupe, gdje se polimerizacija provodi do kraja. To omogućuje pripravu nanokompozitnih tijela različitih oblika, jednako kao kod nanokompozita s epoksidnom maticom. Buduća istraživanja usmjerena su na modificiranje tetrakalcijeva aluminata hidrata nezasićenim spojevima, koji bi zatim polimerizirali s monomerima stirena, metakrilata i njihovih smjesa.

Pod vodstvom prof. dr. sc. Hrvoja Ivankovića iz *Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale* započeo je rad na organsko-anorganskim hibridnim materijalima u kojima anorganska faza nastaje sol-gel postupkom. Tako nastaju interpenetrirajuće organsko-anorganske mreže u kojima su faze u vrlo dobrom doticaju, čime mogu nastati materijali novih svojstava. Mogućnosti primjene hibridnih materijala su mnogobrojne, a uključuju prevlake posebnih svojstava (npr. pri zaštiti metala od korozije, zaštiti stakla od pucanja i habanja, zaštiti polimera od ogrebotina), senzore, biomaterijale (npr. strukturne skelete u inženjerstvu tkiva), katalizatore i dr. Nakon početne pripreme hibridnih materijala bubrenjem umrežene epoksidno-aminske smole u otopini silicijeva alkoksida koji služi kao polazna tvar za pripravu anorganske faze, prešlo se na pripravu od organski modificiranog alkoksida koji sadržava epoksidnu skupinu i može stvarati kovalentne veze među fazama (slika 1). Tim se područjem bavi dr. sc. Jelena Macan. Nakon početnih određivanja uvjeta pripreme hibridnih materijala od epoksidno-aminske smole, proučena je kinetika umreživanja i degradacije epoksidno-silicijskih

hibridnih materijala s različitim udjelima anorganske faze. Sustavno je ispitan utjecaj količine aminskog umreživala i uvjeta prethodne hidrolize alkoksida na uporabna svojstva hibridnih materijala. Buduća istraživanja usmjerit će se na pripravu funkcionalnih prevlaka za različite vrste podloga kao i na točno definiranje uvjeta hidrolize radi dobivanja dobro definirane nanometarske anorganske faze. Mr. sc. I. Brnardić radi na cijepjenju organski modificiranog alkoksida na metil-metakrilat radi dobivanja hibrida s polimetil-metakrilatnom maticom (slika 2). Ustanovljeno je da dolazi do nastajanja kovalentne veze između faza, a dobiveni hibridni materijali karakterizirani su ispitivanjem mehaničkih, toplinskih i površinskih svojstava.



SLIKA 1. Struktura epoksidno-silicijskog hibridnog materijala određena transmisijom elektronskom mikroskopijom



SLIKA 2. Spektri u infracrvenom području simultanom analizom plina oslobođenog tijekom termogravimetrijske analize polimetil-metakrilata

U sklopu projekta istražuju se i novi putovi sinteze anorgansko-organskih strukturnih skeleta na osnovi bioaktivnog hidroksiapatita i biorazgradljivih polimera. Tim se istraživanjima bavi znanstveni novak Sebastijan Orlić, pod vodstvom prof. dr. sc. H. Ivankovića i prof. dr. sc. Emilije Tkalčec.

Znanstveno-istraživačka oprema

Istraživačka skupina raspolaže s više instrumentalnih metoda za karakterizaciju materijala. Diferencijalna pretražna kalorimetrija omogućuje praćenje reakcija polimera te određivanje i karakteriza-

ciju njihovih faznih prijelaza i staklišta. Kombinirana diferencijalna toplinska i termogravimetrijska analiza sa simultanom analizom oslobođenog plina omogućuje praćenje degradacije polimera bilježeći istodobno gubitak mase, toplinski efekt reakcije i plinove koji pri tome nastaju (slika 3). Spektroskopijom u infracrvenom području s Fourierovom transformacijom signala mogu se pratiti kemijske reakcije i analizirati pripremljeni materijali. Rendgenska difrakcijska analiza izvrsna je za karakterizaciju kristalinih uzoraka i rabi se za karakterizaciju organski modificiranih lističavih nanopunila i nastalih nanokompozita. Transmisijska elektronska mikroskopija omogućuje točno određivanje strukture nanokompozita i hibridnih materijala.



SLIKA 3. Mr. sc. I. Brnardić radi na instrumentu za kombiniranu diferencijalnu toplinsku i termogravimetrijsku analizu

Znanstvena usavršavanja

Vrijedno je spomenuti da se velik broj suradnika na projektu usavršavao u uglednim inozemnim institucijama (*Institut für Neue Materialien, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Njemačka; Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione, Università degli Studi di Napoli, Napulj, Italija; Facoltà di Ingegneria Università degli studi di Perugia, Terni, Italija; Technical University Eindhoven, Eindhoven, Nizozemska; Centro de Biomateriales, Universidad Politécnica de Valencia, Valencija, Španjolska*), što je svakako pridonijelo širenju znanstvenih interesa i kvaliteti istraživanja.

Ostale aktivnosti

Suradnici na projektu aktivno su uključeni u hrvatsko-slovenski projekt *Priprema nanokompozita iz polimera i slojevitih silikata modificiranih s polionima* pod vodstvom prof. M. Ivanković i dr. sc. Mije Huskića, na kojemu surađuju prof. M. Žigon, dr. sc. J. Macan i mr. sc. I. Brnardić. Za potrebe gospodarstva izrađuju istraživačke i stručne elaborate. Pozvani su recenzenti za mnogobrojne međunarodne i domaće časopise te aktivno sudjeluju u organizaciji znanstvenih i stručnih skupova. Članovi su stručnih društava: *Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa, Društva za plastiku i gumu, Hrvatskog društva za materijale i tribologiju, Društva diplomiranih inženjera i prijatelja kemijsko-tehnološkog studija Sveučilišta u Zagrebu te Sekcije za petrokemiju Znanstvenog vijeća za naftu HAZU.*

Popis radova

Radovi objavljeni u indeksiranim publikacijama

1. Jukić, A., Rogošić, M., Janović, Z.: *Optimization of alkyl methacrylate terpolymer properties as lubricating oil rheology modifier*, Industrial and Engineering Chemistry Research 46(2007)10, 3321-3327.

- Jukić, A., Rogošić, M., Vidović, E., Janović, Z.: *Terpolymerization kinetics of methyl methacrylate or styrene/dodecyl methacrylate/octadecyl methacrylate systems*, Polymer International 56(2007), 112-120.
- Jukić, A., Rogošić, M., Janović, Z.: *Miscibility and interactions of polystyrene/polyolefine and polystyrene/poly(n-alkyl methacrylate) mixtures in dilute xylene solutions*, European Polymer Journal 42(2006)5, 1105-1112.
- Brnardić, I., Ivanković, M., Ivanković, H., Mencer, H. J.: *Isothermal and non-isothermal cure kinetics of an epoxy / poly(oxypropylene) diamine / octadecylammonium modified montmorillonite system*, Journal of Applied Polymer Science 100(2006)3, 1765-1771.
- Ivanković, M., Brnardić, I., Ivanković, H., Mencer, H. J.: *DSC Study of the cure kinetics during nanocomposite formation: epoxy / poly(oxypropylene) diamine / organically modified montmorillonite system*, Journal of Applied Polymer Science 99(2006)2, 550-557.
- Macan, J., Brnardić, I., Orlić, S., Ivanković, H., Ivanković, M.: *Thermal degradation of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials*, Polymer Degradation and Stability 91(2006)1, 122-127.
- Ivanković, H., Gallego Ferrer, G., Tkalčec, E., Ivanković, M.: *Preparation of highly porous hydroxyapatite ceramics from cuttlefish bone*, Advances in Science and Technology 49(2006), 142-147.
- Tomić, T., Rogošić, M., Matusinović, Z., Šegudović, N.: *Dual Detection HPSEC System as an Aid in Copolymer Characterization u New Polymeric Materials*, ur. Korugić-Karasz, Lj., MacKnight, W. J., Martuscelli, E., ACS Symposium Volume 916, Oxford University Press, New York, 2005, 325-338.
- Macan, J., Brnardić, I., Ivanković, M., Mencer, H. J.: *DSC study of cure kinetics of DGEBA-based epoxy resin with poly(oxypropylene) diamine*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 81(2005)2, 369-373.
- Matusinović, Z., Rogošić, M., Mencer, H. J.: *A correlation of the limiting viscosity number, molecular mass and composition of statistical linear styrene-methyl methacrylate copolymers*, European Polymer Journal 41(2005)12, 2934-2944.
- Matusinović, Z., Tomić, T., Šegudović, N., Rogošić, M.: *Analysis of molecular weight distributions of styrene-methyl methacrylate copolymers using size exclusion chromatography data*, Journal of Separation Science 28(2005)13, 1493-1501.
- Jukić, A., Rogošić, M., Bolarić, I., Tomašek, Lj., Janović, Z.: *Viscometric study of miscibility and interactions of some polyolefin and poly(alkyl methacrylates) in dilute xylene solutions*, Journal of Molecular Liquids 112(2004)3, 161-169.
- Macan, J., Ivanković, H., Ivanković, M., Mencer, H. J.: *Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin and 3-glycidylxypropyltrimethoxysilane*, Journal of Applied Polymer Science 92(2004)1, 498-505.
- Macan, J., Ivanković, H., Ivanković, M., Mencer, H. J.: *Study of cure kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials*, Thermochimica Acta 414(2004)2, 219-225.
- Ivanković, M., Incarnato, L., Kenny, J. M., Nicolais, L.: *Curing kinetics and chemorheology of an epoxy/anhydride system*, Journal of Applied Polymer Science 90(2003)11, 3012-3019.
- Jukić, A., Rogošić, M., Sarić, K., Janović, Z.: *Optimizacija procesa terpolimerizacije i svojstva polimera na temelju alkil-metakrilata u otopini*, Kemija u industriji 52(2003)10, 473-481.
- Rogošić, M., Gusić, I., Pintarić, B., Mencer, H. J.: *The ellipsoidal model of the solubility volume*, Journal of Molecular Liquids 108(2003)1-3, 135-150.
- Ivanković, M., Džodan, N., Brnardić, I., Mencer, H. J.: *DSC Study on simultaneous interpenetrating polymer network formation of epoxy resin and unsaturated polyester*, Journal of Applied Polymer Science 83(2002)12, 2689-2698.
- Ivanković, M., Macan, J., Ivanković, H., Mencer, H. J.: *Priprava organsko-anorganskih hibrida epoksid/SiO₂ sol-gel procesom*, Polimeri 23(2002)1-2, 5-9.
- Ivanković, M., Ivanković, H., Mencer, H. J.: *Priprava i karakterizacija epoksidaminskih i SiO₂ interpenetriranih mreža*, Polimeri 20(1999), 210-216.

Radovi objavljeni u zbornicima

- Brnardić, I., Macan, J., Ivanković, M., Ivanković, H.: *Kinetics of the thermal degradation of an epoxy / poly(oxypropylene) diamine / octadecylammonium modified montmorillonite system*, Conference Proceedings, International Conference MATRIB 2006, Vela Luka, 22-24. 6. 2006., 15-20.
- Macan, J., Ivanković, H.: *Influence of hydrolysis conditions on curing and properties of an epoxy-silane based hybrid material*, Conference Proceedings, International Conference MATRIB 2006, Vela Luka, 22-24. 6. 2006., 99-104.
- Macan, J., Ivanković, M., Matečić Mušanić, S., Ivanković, H.: *Utjecaj količine umreživala na svojstva organsko-anorganskih hibridnih materijala*, Knjiga radova, Savjetovanje Polimerni materijali i dodatci polimerima, Zagreb, 17-18. 11. 2005., 24-28.
- Jukić, A., Rogošić, M., Janović, Z.: *Optimization of alkyl methacrylate solution terpolymerization process initiated by a bifunctional diperoxide*, Conference Proceedings, Jordan International Chemical Engineering Conference V - Chemical Engineering Science, Amman, Jordan, 12-15. 9. 2005., 1-6.
- Brnardić, I., Ivanković, M., Ivanković, H., Mencer, H. J.: *Preparation and characterization of thermoset epoxy-layered silicate nanocomposites*, Conference Proceedings, International Conference MATRIB 2003, Vela Luka, 26-28. 6. 2003., 21-26.

IZLOG KNJIGA

Debdatta Ratna

Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy

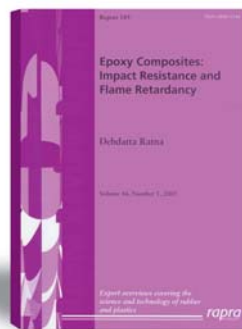
Rapra Technology Limited, Shrewsbury, 2005.

ISBN 978-1-84735-065-7, cijena 85€

Sadržaj: *Introduction; Thermosetting Composites; Epoxy Resins; Impact Resistant Epoxy Composites; Modification of Epoxy Matrix; Nanoreinforcement of Epoxy; Simultaneous Nanoreinforcement and Toughening; Fire Retardant Epoxy Composites; Fire Retardant Resin Composition; Summary and Outlook; List of Abbreviations and Acronyms; Additional References.*

Kompozitna se tvorevina sastoji od dva ili više materijala s različitim sučeljem. Najstariji poznati proizvedeni kompozit je beton, gdje je ojačavalo makroskopskih dimenzija. Današnji razvoj kompozita orijentiran je na mikroskopska ojačavala, pa čak i na ona nanoveličina.

Ovaj pregled namijenjen je svima koji se bave kompozitima: studentima na diplomskom i poslijediplomskom studiju strojarstva, kemijskog inženjerstva ili fizike, proizvođačima te korisnicima proizvoda načinjenih od kompozitnih materijala.



Kratki uvod daje osnovni pregled svih kompozitnih materijala, međutim naglasak je na kompozitnim materijalima s duromernom matricom na osnovi različitih epoksidnih smola. Kemijski prikaz epoksidnih smola dan je kao podloga razumijevanju ponašanja materijala pri očvršćivanju te njihovih toplinskih i mehaničkih svojstava. Epoksidni kompoziti predstavljani su u ovisnosti o ojačavateljima i proizvodnom postupku njihova stvaranja. Opisan je način ispitivanja kompozita, analize i poboljšavanja svojstava. Modificiranje epoksidne matrice radi

dobivanja željenih svojstava opisuje se vrlo informativno i detaljno.

Kompoziti ojačani nanočesticama omogućuju bolju kontrolu svojstava kao i mogućnost smanjenja dimenzija te se očekuje velika ekspanzija takvih kompozita na tržištu. U ovom poglavlju predstavljani su u prvom redu polimerni kompoziti ojačani nanočesticama gline i oni ojačani ugljikovim nanocjevčicama. Uz osnovne informacije o materijalu, dan je i pregled eksperimentalnih metoda laboratorijske analize.

Autor se osvrće i na problem zapaljivosti kompozitnih materijala predstavljajući metode ispitivanja zapaljivosti i dimljenja. Dodavanjem raznih dodataka i kemijskim modificiranjem osnovne smole moguće je smanjenje zapaljivosti polimernih kompozita.

Debdatta Ratna daje vrlo razumljiv i informativan pregled povezivanja strukture kompozita i njihovih svojstava, trendove razvoja i trenutačno stanje na tom području. Uvid u fizikalnu i kemijsku analizu daje ideju za interesiranim stručnjacima o mogućnostima utjecanja na uporabna svojstva epoksidnih kompozita. Pregled je stoga koristan i onima koji žele samo osnovnu informaciju i onima okrenutima istraživanju i razvoju. Popis literature uključuje i sažetke citiranih članaka.

Tatjana HARAMINA