

Priprema i karakterizacija polisiloksanskih gelova

Prišćan, Gabrijela

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:706706>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gabrijela Prišćan

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gabrijela Priščan

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA
POLISILOKSANSKIH GELOVA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Dr. sc. Irina Pucić, viša znanstvena suradnica

Prof. dr. sc. Emi Govorčin-Bajsić

Zagreb, rujan 2018.

*Ovaj završni rad je izrađen na Institutu Ruđer Bošković,
na Zavodu za kemiju materijala u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju.*

Zahvaljujem se neposrednoj voditeljici rada Ivani Cetina, dipl. ing. na uloženom vremenu, pomoći i strpljenju prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada i izrade završnog rada. Zahvaljujem se i mentorici izv. prof. dr. sc. Danijeli Ašperger te dr. sc. Irini Pucić, višoj znanstvenoj suradnici na pomoći i trudu prilikom izrade ovog rada. Veliko hvala mojim roditeljima na podršci i razumijevanju kroz čitavo vrijeme studiranja.

SADRŽAJ

SAŽETAK

ABSTRACT

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Siloksani i polisiloksani	4
2.1.1. Siloksani	4
2.1.2. Polisiloksani	6
2.2. Amini.....	7
2.2.1. Etilendiamin (EDA)	8
2.2.2. 1,3-diamino-2-propanol (DAP)	9
2.2.3. Dietilentriamin (DETA)	9
2.2.4. Trietilentetramin (TETA).....	10
2.3. Metode identifikacije i karakterizacije pripremljenih spojeva	10
2.3.1. ATR-FTIR spektroskopija.....	10
2.3.2. Ramanova spektroskopija	12
2.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. Materijali	15
3.2. Instrumenti, uređaji i pribor	15
3.2.1. Analitička vaga.....	15
3.2.2. Termostat-inkubator	15
3.2.3. Raman spektrometar.....	15
3.2.4. FTIR spektrometar	16
3.2.5. DSC	16
3.3. Priprava gelova.....	16
4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. Reakcija PDMS-DGE s odabranim aminima i svojstva dobivenih gelova.....	18
4.2. ATR-FTIR i Raman spektri.....	19
4.2.1. ATR-FTIR i Raman spektri reaktanata-čistih amina i PDMS-DGE.....	19
4.2.2. ATR-FTIR i Raman spektri priređenih gelova	26
4.3. DSC termogrami priređenih gelova	29
5. ZAKLJUČAK	31
6. LITERATURA.....	33
7. DODACI	37
7.1. Popis slika	38

7.2. Popis tablica	39
7.3. Popis kratica i simbola	39
8. ŽIVOTOPIS	40

SAŽETAK

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA POLISILOKSANSKIH GELOVA

Polisiloksani su svestrani materijali od kojih mnogi imaju izvrsna kemijska, fizička i električna svojstva. Cilj ovog rada bio je pripremiti i okarakterizirati neke polisiloksanske gelove. Gelovi su pripremljeni reakcijom poli(dimetil-siloksan) diglicidil etera s odabranim alifatskim diaminima: etilendiaminom (EDA), dietilentriaminom (DETA), triilentetraminom (TETA) i 1,3-diamino-2-propanolom (DAP). Svi diamini reagiraju s PDMS-DGE i tvore čvrste i fleksibilne prozirne bezbojne gelove. Svojstva dobivenih gelova ovise o strukturi diamina. Prividno najčvršći gel je dobiven u reakciji s DAP-om, a najmanju prividnu čvrstoću ima gel dobiven s EDA-om. Gelovi su bili karakterizirani ATR-FTIR spektroskopijom, Raman spektroskopijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Iz dobivenih ATR-FTIR spektara vidljivo je da broj izreagiranih amino skupina ovisi o korištenom diaminu - više diamina izreagiralo je u PDMS-DGE gelovima s DETA-om i TETA-om, nego u gelovima dobivenim u reakciji s EDA-om i DAP-om. Raman spektri pokazuju da u svim gelovima postoje neizreagirane epoksi skupine u koncentraciji koja ovisi o upotrijebljenom aminu.

Ključne riječi: polisiloksan, diamini, ATR-FTIR spektroskopija, Raman spektroskopija, diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYSILOXANE GELS

Polysiloxanes are versatile materials, many having excellent chemical, physical, and electrical properties. The aim of this study was to prepare and characterize some polysiloxane gels. Gels were prepared by reaction of diglycidyl ether terminated poly(dimethylsiloxane) with selected aliphatic diamines: ethylenediamine (EDA), diethylentriamine (DETA), triethylentetramine (TETA) and 1,3-diamino-2-propanol (DAP). All diamines reacted with PDMS-DGE and produced firm and flexible transparent colorless gels. The properties of gels depended on the structure of a particular diamine. The gel prepared with DAP was apparently the firmest and gel prepared with EDA was the softest. Gels were characterized using ATR-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). From the ATR-FTIR spectra it is apparent that the number of reacted amino groups depends of used diamine - more diamine reacted with PDMS-DGE in gels with DETA and TETA than in gels obtained by reaction with EDA and DAP. In all of the obtained gels Raman spectra revealed unreacted epoxy groups in concentration that depended on amine type.

Key words: polysiloxane, diamines ATR-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC)

1. UVOD

Polisiloksani su svestrani materijali od kojih mnogi imaju izvrsna kemijska, fizička i električna svojstva. Oni su biokompatibilni pa imaju široku primjenu od kontaktnih leća i medicinskih uređaja do elastomera. Također su prisutni kao dodatci u šamponima, hrani (sredstva protiv pjenjenja), brtvilima, mazivima i pločicama otpornim na toplinu. Važan primjer ove grupe polimera je poli(dimetil-siloksan). [1]

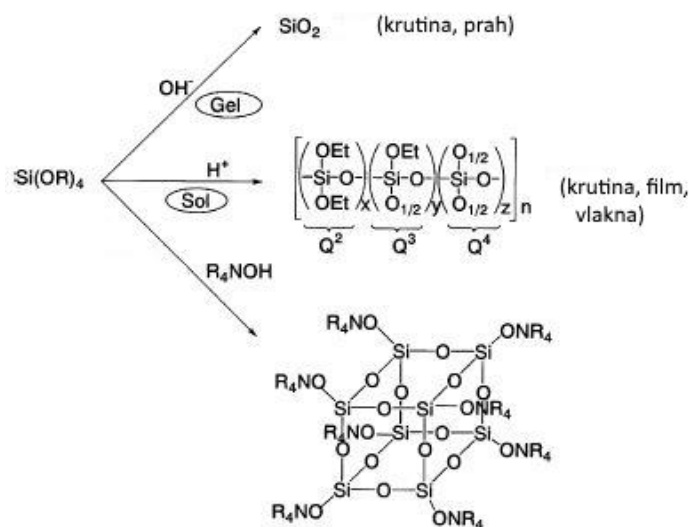
U ovom radu opisuje se postupak dobivanja gelova reakcijom umrežavanja oligomera poli(dimetil-siloksana) terminiranog s diglicidil eterskim skupinama (PDMS-DGE) s odabranim primarnim alifatskim aminima te postupak karakterizacije dobivenih gelova. Dobiveni gelovi ispituju se toplinskim i spektroskopskim metodama. Cilj rada je istražiti svojstva gelova u ovisnosti o korištenom diaminu, kako struktura i duljina lanca diamina utječu na čvrstoću gela. Također su analizirane karakteristične FTIR i Raman apsorpcije za amine i PDMS-DGE prije i nakon umrežavanja. Iz promjene intenziteta vrpce reaktivnih skupina može se zaključiti u kojoj su mjeri ostale neizreagirane.

2. OPĆI DIO

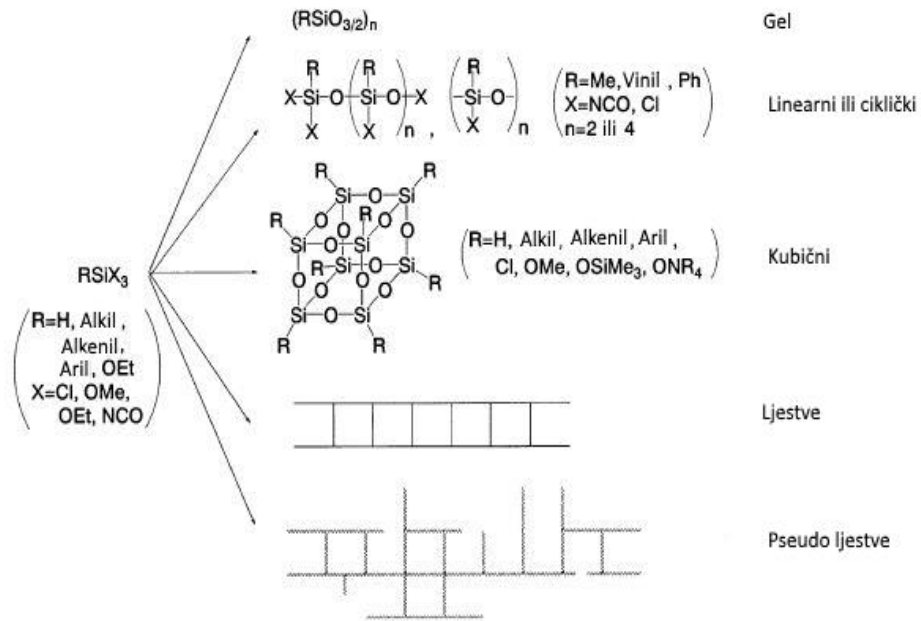
2.1. Siloksani i polisiloksani

2.1.1. Siloksani

Bifunkcionalni silani se koriste kao početni reagensi za pripremu linearnih i cikličkih oligosiloksana i polisiloksana. Kontrolirana kiselo-katalizirana hidroliza praćena polikondenzacijom silana, daje polisiloksane raznih oblika, uključujući cikličke, linearne, pseudo-ljestve i čak kubične strukture, kao što je prikazano na Slikama 1 i 2. Kiselo kataliziranim reakcijama dobivaju se pretežno linearni polimeri i razgranati polisiloksani, dok se bazično kataliziranim reakcijama dobivaju silseskvioksani koji imaju kubičnu i pseudo-ljestve strukturu. [1]

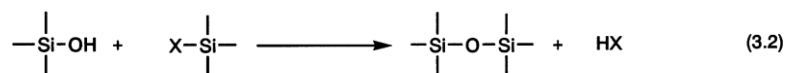
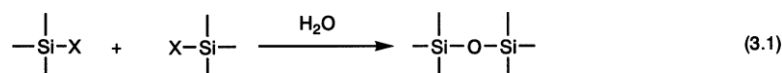


Slika 1. Strukturne formule siloksana dobiveni kontroliranom hidrolitičkom polikondenzacijom [1]

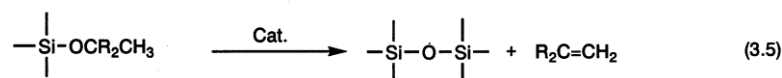
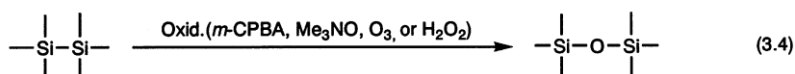
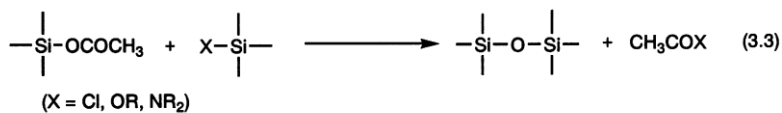


Slika 2. Strukturne formule siloksana dobivenih kontroliranom hidrolitičkom polikondenzacijom [1]

Reakcije stvaranja siloksana prikazane su na Slici 3. Samokondenzacije praćene hidrolizom silana sa silan-funkcionalnim skupinama (Slika 3.1) su neki od načina formiranja siloksanskih oligomera i polimera, naročito sa kloro i alkoksi skupinama. Reakcije prikazane na Slici 3.2 omogućuju stvaranje siloksana po mjeri kao što su blokovi velikih molekulskih masa, slučajni i izmjenični kopolisiloksani, kao i oligosiloksani. Druga vrsta hetero-funkcionalne kondenzacije ilustrirana je na Slici 3.3. Slično tome, kondenzacija silana s alkoksi i kloro skupinama može se odvijati u prisutnosti prikladnog katalizatora. Silicij-silicij veza može se oksidirati s peroksidima, nitrozoaminom, ozonom i vodikovim peroksidom da se dobiju siloksani (Slika 3.4). Na Slici 3.5 kondenzacija koju slijedi eliminacija odvija se u prisutnosti kiseline kao katalizatora te ako se kontrolira može se osigurati dobivanje polisiloksana sa ciljanim strukturama kao što su cikličke, linearne, pseudo-ljestve i kubične strukture. [1]



(X = Halogen, NR₂, OCOCH₃, NHCONR₂, NCO, OR, H, OCR=CR₂, ON=CR₂, ONR₂)

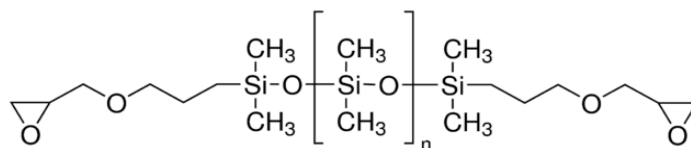


Slika 3. Shema reakcije stvaranja nekih siloksana [1]

2.1.2. Polisiloksani

Polisiloksani ili polimerizirani siloksani su polimeri sa Si-O vezom koja daje specifična svojstva ovoj grupi polimera. [2] Čvrstoća ove veze daje siloksanskim polimerima znatnu toplinsku stabilnost, što je vrlo važno za njihovu upotrebu pri visokim temperaturama (na primjer, kao agensi za prijenos topline i elastomeri visoke učinkovitosti). [3] Njihova kemijska formula je (R₂SiO)_n, gdje je R obično metilna skupina (-CH₃), iako može biti -H ili alkilna ili arilna skupina. [2] Priroda vezivanja i kemijska svojstva tipičnih bočnih skupina daju lancima vrlo nisku slobodnu površinsku energiju i, nadalje, vrlo neuobičajena i poželjna površinska svojstva. [3] Pokazuju izvrsnu otpornost na abraziju i koroziju te prljavštinu. Kemijski su inertni, savitljivi, propuštaju plinove, imaju nisku energiju površine, itd. Polisiloksani imaju veću otpornost na UV zračenje od organskih polimera koji sadrže C-C vezu. Ovisno o molekularnoj težini polisiloksani mogu biti ulja, masti, gume ili plastika. [2] Često se upotrebljavaju kao sredstvo za otpuštanje kalupa, vodootporni premazi i biomedicinski materijali. [3]

Struktura poli(dimetil-siloksana) terminiranog glicidil eterom (PDMS-DGE) prikazana je na Slici 4.

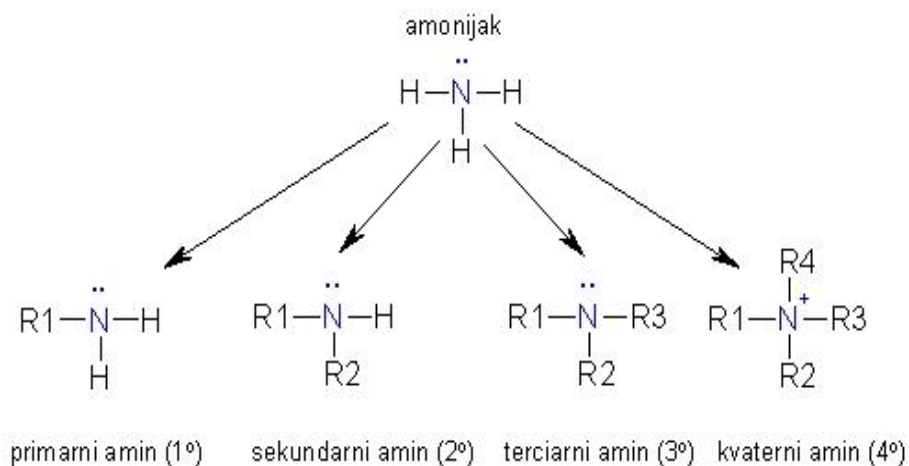


Slika 4. Strukturna formula poli(dimetil-siloksan) diglicidil etera [4]

Diglicidil eterom terminirani poli(dimetil-siloksan) sadrži dvije epoksi skupine. Epoksi skupine mogu reagirati s različitim sredstvima za umrežavanje ili same sa sobom (uz prisutnost katalizatora) kako bi nastali čvrsti umreženi materijali. Kao produkti tih reakcija nastaju čvrsti gelovi. Spojevi koji se mogu koristiti kao sredstva za umrežavanje su alifatski amini i modificirani alifatski amini, poliamidi, aromatski amini i modificirani aromatski amini, anhidridi, polisulfidi i merkaptani, katalitički i latentni umreživači. Najbolje sredstvo za umrežavanje epoksidnih skupina su amini. [5]

2.2. Amini

Amini pripadaju skupini organskih spojeva koji imaju najmanje jedan ili više dušikovih atoma u molekuli. Amini se smatraju derivatima amonijaka i strukturno mu slične. Jedan ili više vodikovih atoma zamijenjen je s jednom ili više alkilnih ili arilnih organskih skupina. S obzirom na broj atoma ugljika, koji su spojeni na dušik, postoje primarni, sekundarni i tercijski amini te kvaterni amonijev ion. [6] Podjela amina prikazana je na slici 5.



Slika 5. Podjela amina [7]

Amini se dijele i na alifatske, alicikličke i aromatske i svi su važni agensi za umrežavanje epoksidne skupine. [6]

Alifatski amini jako dobro reagiraju i na temperaturi nižoj od sobne i stvaraju trodimenzionalne umrežene strukture najčešće sa epoksi skupinama tipa DGEBA (epoksi skupina formirana reakcijom bisfenola A i epiklorhidrina).

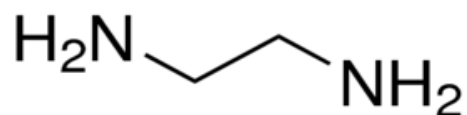
Aromatski amini su također dobra sredstva za umrežavanje, ali nedostatak im je što su na sobnoj temperaturi krutine pa je za njihovo umrežavanje potrebno dovesti toplinu. Time raste opasnost od iritacije kože i toksičnosti zbog otpuštanja iritirajućih para.

Najčešće korišteni aminski spojevi, koji se koriste kao sredstva za umrežavanje, su *n*-aminoetilpiperazin (AEP), dietilaminopropilamin (DEAPA), *n*-fenildiamin (MPDA), diaminodifenil sulfon (DDS), metilendianilin (MDA), 1,3-diamino-2-propanol (DAP), dietilentriamin (DETA), triilentetramin (TETA), etilendiamin (EDA), itd. [5]

U daljnjem tekstu detaljnije su obrađeni alifatski amini koji su korišteni u istraživanju.

2.2.1. Etilendiamin (EDA)

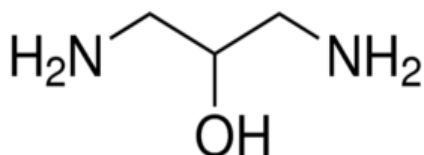
Etilendiamin (Slika 6) pripada klasi organskih spojeva poznatih kao monoalkilamini. To su organski spojevi koji sadrže primarnu alifatsku aminsku skupinu. 1,2-etandiamin je tekućina, topljiva u vodi i vrlo jaki bazični spoj (na temelju njegove pK_a vrijednosti). Etilendiamin je pronađen u ljudskim jetrenim i bubrežnim tkivima te je također detektiran u više biofluida, kao što su urin i krv. Nalazi se u citoplazmi i sudjeluje u brojnim enzimskim reakcijama. Može biti biosintetiziran iz etana. [9]



Slika 6. Formula etilendiamina [10]

2.2.2. 1,3-diamino-2-propanol (DAP)

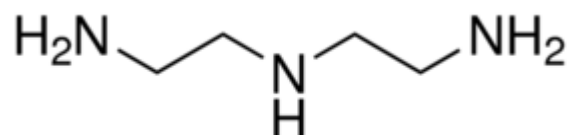
1,3-diamino-2-propanol (Slika 7) je na sobnoj temperaturi bijela krutina koja je dobro topljiva u vodi i alkoholima. Točka taljenja mu je oko 40-45 °C. To je najjednostavniji amino alkohol koji ima dvije primarne amino skupine i jednu sekundarnu alkoholnu skupinu. Vodene otopine tog diamina su alkalne. [11] DAP je tvar koja se koristi na industrijskim i proizvodnim pogonima. [12]



Slika 7. Formula 1,3-diamino-2-propanola [13]

2.2.3. Dietilentriamin (DETA)

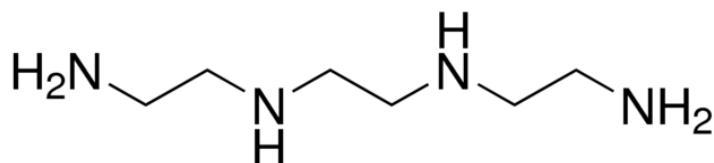
Dietilentriamin (Slika 8) je bezbojna higroskopna tekućina koja je topljiva u vodi i ugljikovodicima. [14] Pripada klasi organskih spojeva poznatih kao dialkilamini. To su organski spojevi koje karakteriziraju dvije alkilne skupine vezane na amino dušik. Dietilentriamin je analog dietilen glikola. Ima slično kemijsko ponašanje kao etilendiamin i primjena im je također slična. Slaba je baza, a njegova vodena otopina je alkalna. Koristi se u naftnoj industriji, kao otapalo za sumpor i ekstrakciju kiselog plina. [15]



Slika 8. Formula dietilentriamina [16]

2.2.4. Trietilentetramin (TETA)

Trietilentetramin (Slika 9) je bezbojna uljasta tekućina žućkaste boje. Žućkasta boja potječe od nečistoća koje nastaju oksidacijom sa zrakom. Topiv je u polarnim otapalima. [17] Trietilentetramin je derivat etilendiamina koji se koristi kao stabilizator za epoksi smole, kao amfolit za izoelektrično fokusiranje i kao agens za vezanje i uklanjanje bakra u tijelu za liječenje Wilsonove bolesti. U industriji služi kao sredstvo za ionsku izmjenu, regulator procesa, podešivač viskoznosti, intermedijer, itd. [18]



Slika 9. Formula trietilentetramina [19]

2.3. Metode identifikacije i karakterizacije pripremljenih spojeva

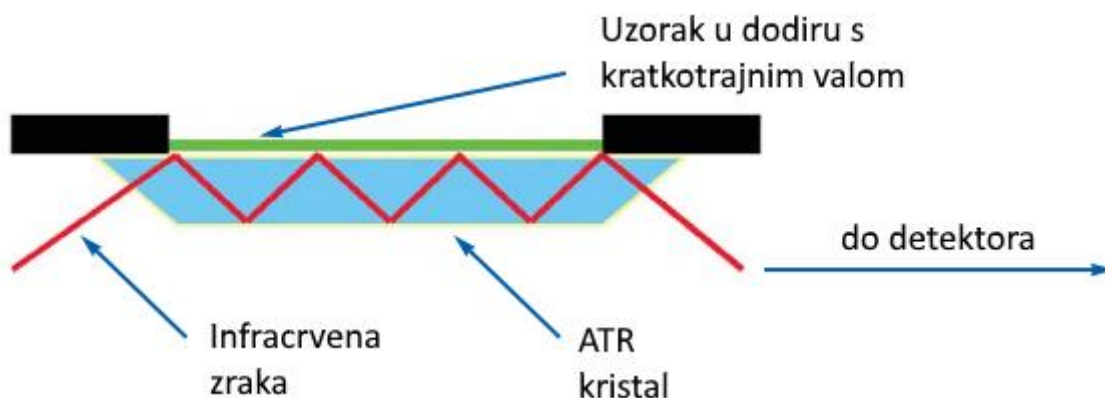
2.3.1. ATR-FTIR spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama molekula tvari, spojeva i materijala. Koristi se za identifikaciju i karakterizaciju. Postavi li se uzorak u IR spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina IR zračenja, uzorak će apsorbirati onaj dio IR zračenja koji energetski odgovara vibracijskoj energiji veza u molekuli. [20]

Kod uređaja s Fourieroviom transformacijom zračenje koje sadrži sve IR valne duljine (10000 – 10 cm⁻¹) podijeljeno je na dvije zrake. Jedan snop je fiksne duljine, a drugi promjenjive

duljine (pomično zrcalo). Različite udaljenosti između dviju duljina puta dovode do slijeda konstruktivnih i destruktivnih interferencija i otuda nastaju varijacije u intenzitetu - interferogram. Fourierova transformacija pretvara interferogram iz vremenske domene u jednu spektralnu točku poznatijeg oblika frekvencijske domene. U načelu, analiza jednog širokopojasnog prolaza zračenja kroz uzorak će dati potpuni IR spektar. [21] IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo zračenje čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Bilježe se područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Infracrveni spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj (cm^{-1}), a na ordinati apsorbancija (%). Područje od $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ naziva se područje "otiska prsta" ("finger print" region) prema kojem se sa potpunom sigurnošću može tvrditi radi li se o identičnoj molekuli ili ne uspoređujući dva infracrvena spektra. Svaki organski spoj ima karakterističan spektar u području "otiska prsta" koji ne pokazuje nijedna druga supstanca. [22]

Prigušena totalna refleksija (engl. **A**ttenuated **T**otal **R**eflectance, ATR) (Slika 10) je refleksijska metoda koja općenito omogućava kvalitativnu ili kvantitativnu analizu uzoraka s vrlo malo ili bez priprave uzorka što značajno ubrzava analizu. Refleksijska infracrvena spektroskopija površine može se provesti primjenom prigušene totalne refleksije (ATR) kada je uzorak relativno mekan materijal s niskim indeksom loma. Jednostavno stavljanje uzorka na ATR kristal i primjena tlaka generira rezultat visoke kvalitete spektra. Ukupno vrijeme analize za polimere veće gustoće sa ATR je manje od 1 minute. Kod ATR analize IR-zrake usmjerene su u kristal koji ima relativno velik indeks loma. IR-zrake reflektiraju se iz unutarnje površine kristala i stvaraju kratkotrajan val koji se širi okomito na uzorak koji je u bliskom dodiru s ATR kristalom. Neke energije apsorbira uzorak i reflektirano zračenje vraća se do detektora. [23]



Slika 10. Shematski prikaz refleksije IR zrake na ATR kristalu [24]

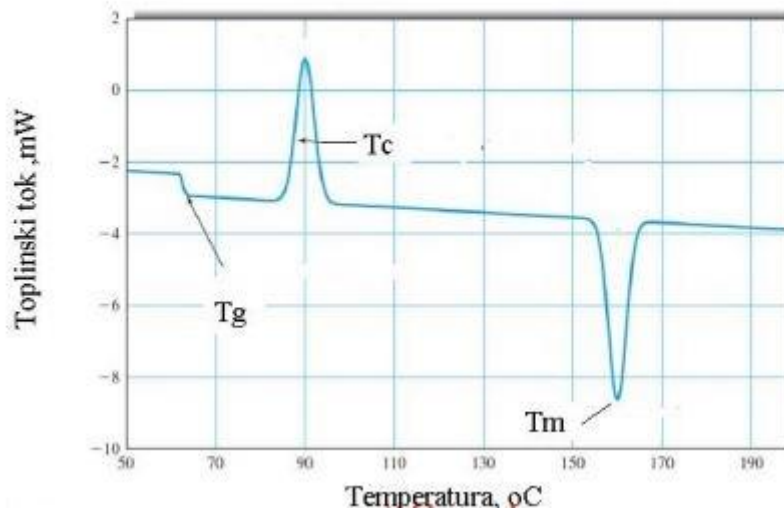
2.3.2. Ramanova spektroskopija

Ova metoda analize primjenjuje neelastično raspršenje svjetla, Ramanovo raspršenje, za prikupljanje spektroskopskih podataka. Elektromagnetsko zračenje koje se rasprši na molekuli sadrži dvije komponente koje potječu od vibracija ili rotacija molekula. Ramanovi spektrofotometri rabe izvor monokromatskog zračenja koje je usmjereno na uzorak. Zračenje raspršeno pod nekim kutem (obično 90°) vodi se na monokromator iz kojeg se propušta samo jedna valna duljina. Skeniranjem u području valnih duljina oko valne duljine izvora zračenja dobiva se spektar. Spektar se sastoji od jedne linije velikog intenziteta koja odgovara valnoj duljini upadnog zračenja (Rayleighovo raspršenje) te skupa vrpce i/ili linija pri većim valnim duljinama (antistokesovo raspršenje) i skupine vrpce i/ili linija pri manjim valnim duljinama (Stokesovo raspršenje) puno manjeg intenziteta. Te skupine linija odgovaraju vibracijskom i/ili rotacijskom spektru molekule. Energija spektroskopskog prijelaza se određuje razlikom energija iz Stokesove ili antistokesove vrpce i valne duljine upadnog, monokromatskog zračenja. Kako su Stokesove i antistokesove vrpce puno manjeg intenziteta od Rayleighovog raspršenog zračenja, potrebno je primijeniti izvor zračenja velikog intenziteta. Stokesovo i antistokesovo raspršenje ovise o promjeni polarizabilnosti molekula u vremenu pa Ramanov spektar pokazuju samo one vibracije i rotacije molekula koje mijenjaju polarizabilnost molekule. Zato u Ramanovom i infracrvenom spektru iste vrpce obično imaju različite intenzitete, a ponekad su u jednom od tih spektara potpuno nevidljive zbog čega se infracrvena i Ramanova spektroskopija smatraju komplementarnima. Ramanovi se spektri mogu snimati u vodenim otopinama što predstavlja veliku prednost ove metode nad infracrvenom spektroskopijom. [25]

2.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, često se naziva i razlikovna pretražna kalorimetrija, je toplinska metoda kojom se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Ova tehnika toplinske analize primjenjiva je za sve tipove materijala: polimernih, metalnih, keramičkih materijala, kompozita, itd. [26] DSC zapravo mjeri apsorbiranu, odnosno otpuštenu toplinu iz materijala kao funkciju temperature ili vremena (izotermno), tj. omogućuje određivanje važnih toplinskih karakteristika kao što su talište, vrelište i

kristalizacija te temperature drugih transformacija kao što je staklište. Također omogućava i neka kvantitativna mjerenja kao što su određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta, topline vaporizacije, polimerizacije ili kristalizacije. Danas se najviše proizvode dvije vrste DSC uređaja, uređaj s kompenzacijom snage i uređaj s toplinskim tokom. [27] Kao rezultat analize DSC uređajem, dobiva se termogram. Na Slici 11 prikazan je opći DSC termogram sa prikazanim temperaturama faznih prijelaza: talište, T_m , staklište, T_g , kristalište, T_c .



Slika 11. Primjer DSC termograma [28]

Važno je naglasiti da svi polimeri ne pokazuju sve transformacije koje su prikazane na Slici 11. Kristalizacija i temperatura taljenja se primjećuju samo kod kristaličnih polimernih materijala. Tako će čisto amorfni polimeri pokazivati samo staklasti prijelaz, međutim, većina kristaličnih polimera u svojoj strukturi sadrži i određeni postotak amornog te će također pokazivati staklasti prijelaz. Točne temperature pri kojima dolazi do navedenih prijelaza ovise isključivo o strukturi ispitivanog polimera. DSC tehnika je, osim za određivanje navedenih parametara, vrlo pogodna i za određivanje mješljivosti višefaznih polimernih sustava. Tako nemješljive polimerne mješavine pokazuju dvije odvojene temperature staklastog prijelaza, dok se kod potpuno mješljivih mješavina na DSC krivulji pojavljuje samo jedna temperatura staklastog prijelaza. [28]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Korištene kemikalije i neke njihove karakteristike navedene su u Tablici 1.

Tablica 1. Korištene kemikalije i neke njihove karakteristike

KEMIKLIJA	MOLNA MASA [g/mol]	PROIZVOĐAČ	ČISTOĆA
PDMS-DGE	~800	Aldrich Chemistry	p.a.
DAP	90,12	Alfa Aesar	97 %
EDA	60,10	Alfa Aesar	99 %
DETA	103,17	Alfa Aesar	99 %
TETA	146,23	Acros Organics	60 %

3.2. Instrumenti, uređaji i pribor

3.2.1. Analitička vaga

Uzorci su vagani na Mettler Toledo XA105 DualRange vagi. Vaga ima preciznost mjerenja 0,01 mg.

3.2.2. Termostat-inkubator

Uzorci su umrežavani u termostat-inkubatoru BTES-frigomat s točnošću mjerenja temperature od 0,1 °C.

3.2.3. Raman spektrometar

Raman spektri su snimljeni na Raman spektrometru Jobin Yvon T64000 s INNOVA 400 argonskim laserom od 532 nm. Uzorci priređenih gelova snimali su se na metalnom nosaču.

3.2.4. FTIR spektrometar

ATR-FTIR spektri su snimljeni na Bruker FTIR spektrometru TENSOR II s dijamantnom ATR jedinicom. Uzorci priređenih gelova stavljali su se direktno na ATR kristal.

3.2.5. DSC

DSC termogrami su snimljeni na Pyris Diamond DSC Perkin Elemer. Uzorci priređenih gelova su stavljeni u Al-posudice. Mjerenja su provedena u dušikovoj atmosferi uz brzinu grijanja/hlađenja od 20 °C/min.

3.3. Priprava gelova

U svim reakcijama umrežavanja PDMS-DGE s različitim aminima reaktanti su bili u stehiometrijskom omjeru 1:1.

Podaci o odvagama i volumenima amina i PDMS-DGE te trajanju reakcije nalaze se u Tablici 2.

Navedena količina amina i PDMS-DGE (Tablica 2) bila je stavljena u reagens bočicu te miješana magnetskom miješalicom pola sata na sobnoj temperaturi. Nakon toga reakcija se nastavila vrijeme navedeno u Tablici 2 u termostatu na temperaturi od 50 °C.

Tablica 2. Podaci o odvagama i volumenima amina i PDMS-DGE za pripremu gela

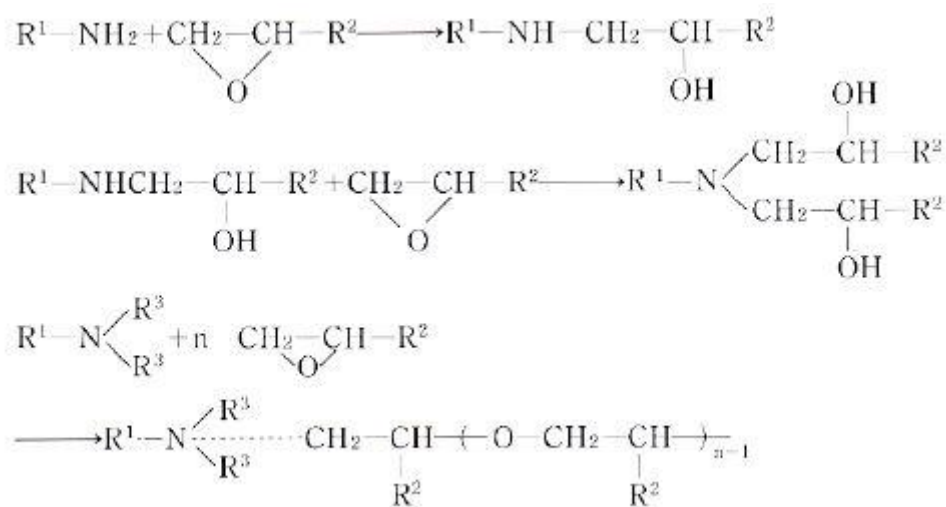
	EDA	DAP	DETA	TETA
količina amina	1 mL	1 g	1 mL	1 mL
odvaga PDMS-DGE/g	11,94	8,88	7,38	5,37
vrijeme reakcije/h	96	96	24	24

Pripravljene uzorci bili su vrlo čvrsti i fleksibilni prozirni bezbojni gelovi.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Reakcija PDMS-DGE s odabranim aminima i svojstva dobivenih gelova

Shema reakcije epoksi skupine s aminom prikazana je na slici 12. Aktivni vodik u primarnom aminu reagira s epoksi skupinom kako bi se formirao sekundarni amin. Nastali sekundarni amin reagira sa slijedećom epoksi skupinom pri čemu nastaje tercijarni amin. Navedenim procesom dolazi do reakcije polimerizacije jer nastaje duga polimerna molekula koja se trodimenzionalno povezuje sekundarnim interakcijama. [8]



Slika 12. Shema reakcije epoksi skupine s aminom [8]

Svojstva dobivenih gelova ovise o strukturi reagensa korištenog za umrežavanje, odnosno amina. Korišteni amini strukturno su vrlo slični, uz izuzetak DAP-a, koji dodatno ima i hidroksi skupinu. Iako su strukturno slični na svojstva gela utječe duljina lanca amina. Što je veća duljina lanca, to je dobiveni gel prividno čvršći.

Prividna čvrstoća gela je najmanja kod PDMS-DGE gela pripremljenog s EDA-om. Prividno najčvršći gel je dobiven u reakciji s DAP-om što se može objasniti dodatnim intermolekulskim i intramolekulskim vodikovim vezama s hidroksilnom skupinom DAP-a. Prividna čvrstoća gela pripremljenog s DETA-om i TETA-om je veća od one gelova dobivenih u reakciji s EDA-om, a manja od one gela pripremljenog s DAP-om, tj. prividna čvrstoća gelova raste u nizu EDA<DETA<TETA<DAP.

4.2. ATR-FTIR i Raman spektri

4.2.1. ATR-FTIR i Raman spektri reaktanata-čistih amina i PDMS-DGE

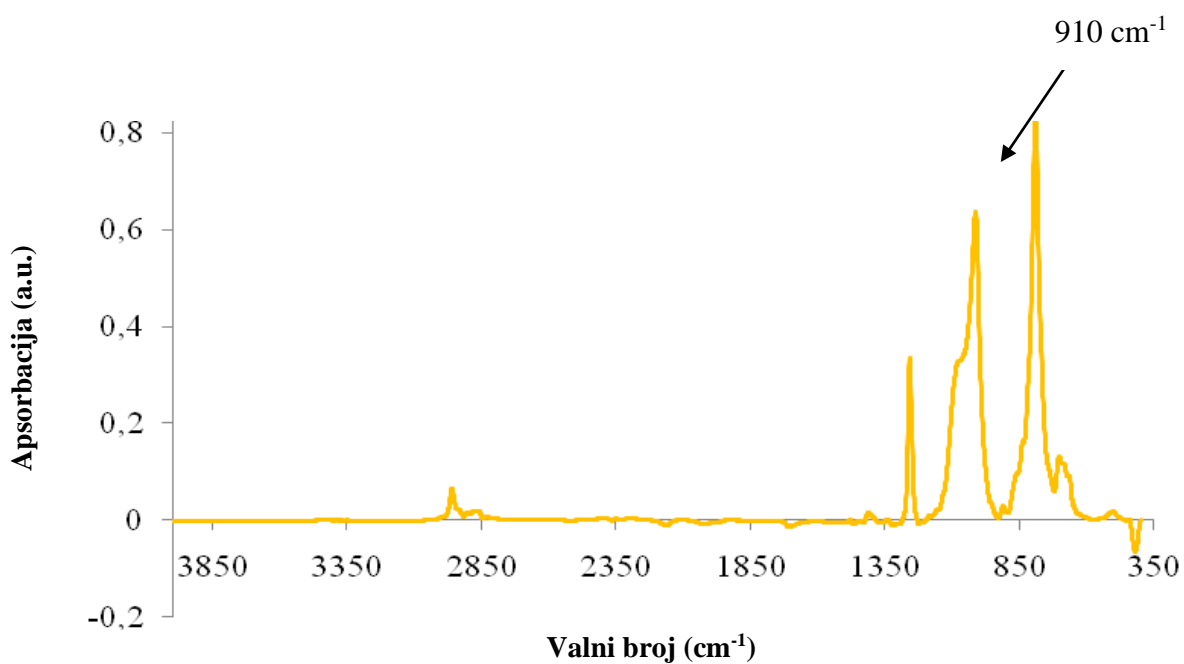
Svim reaktantima snimljeni su ATR-FTIR spektri (Slike 13-17) te su uočene karakteristične vrpce koje su navedene u Tablicama 3 i 4. Za amine su to apsorpcija na 3300 cm^{-1} koje potječu od simetričnog i nesimetričnog istežanja primarne NH_2 skupine (dublet) i na 1600 cm^{-1} koje potječu od savijanja primarne NH_2 skupine.

Tablica 3. Karakteristične FTIR i Raman apsorpcijske vrpce za PDMS-DGE [29, 30]

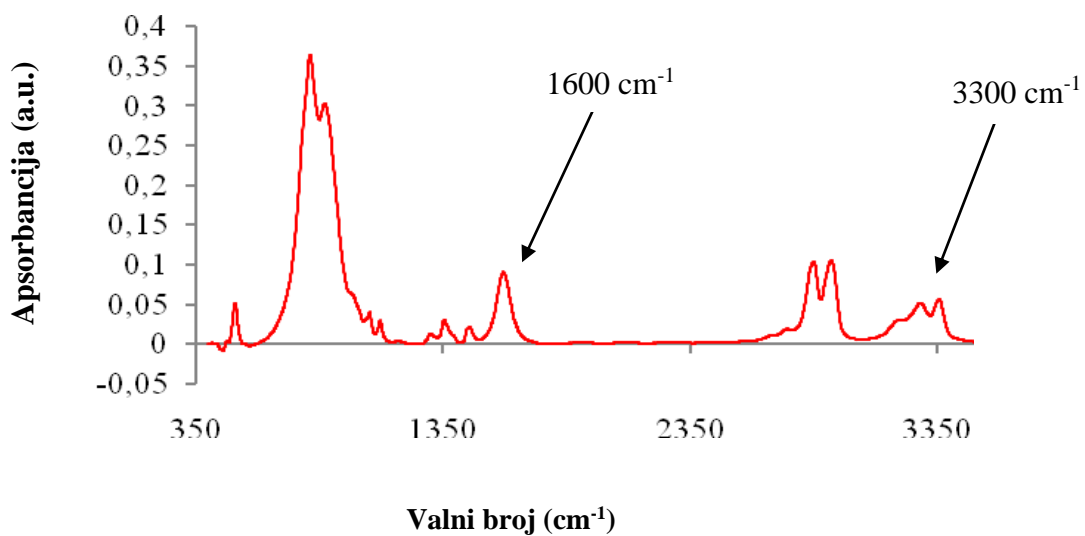
FTIR		Raman	
Valni broj/cm ⁻¹	Vibracija	Valni broj/cm ⁻¹	Vibracija
2965	C-H vibracija od metilenske skupine u epoksi prstenu	2970	simetrično CH ₃ istežanje
1255	CH ₃ simetrično savijanje	2910	asimetrično CH ₃ istežanje
1260	simetrična deformacija metilenske skupine Si-CH ₃ veze	1410	simetrično CH ₃ savijanje
1080	Si-O-Si asimetrična vibracija	1255	asimetrično CH ₃ savijanje
1015	Si-O-Si simetrična vibracija	1060*	Si-O-Si istežanje
910	C-O deformacija u epoksi prstenu	705	Si-C simetrično istežanje
790	Si-C vibracija	685	Si-CH ₃ simetrično ljuljanje
705	Si-CH ₃ vibracija	480	Si-O-Si istežanje

Tablica 4. Karakteristične FTIR i Raman apsorpcijske vrpce za amine [29, 30]

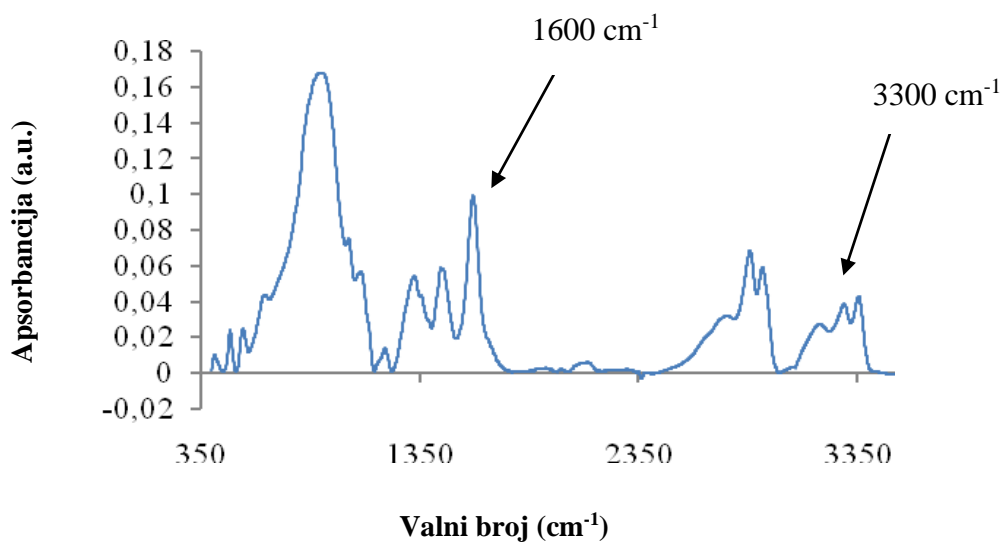
FTIR		Raman	
Valni broj/cm ⁻¹	Vibracija	Valni broj/cm ⁻¹	Vibracija
3300	simetrično i nesimetrično istezanje primarne NH ₂ skupine (dublet)	3365	nesimetrično istezanje primarne NH ₂ skupine
1600	deformacija, savijanje primarne NH ₂ skupine	3305	simetrično istezanje primarne NH ₂ skupine
		1600	savijanje primarne NH ₂ skupine



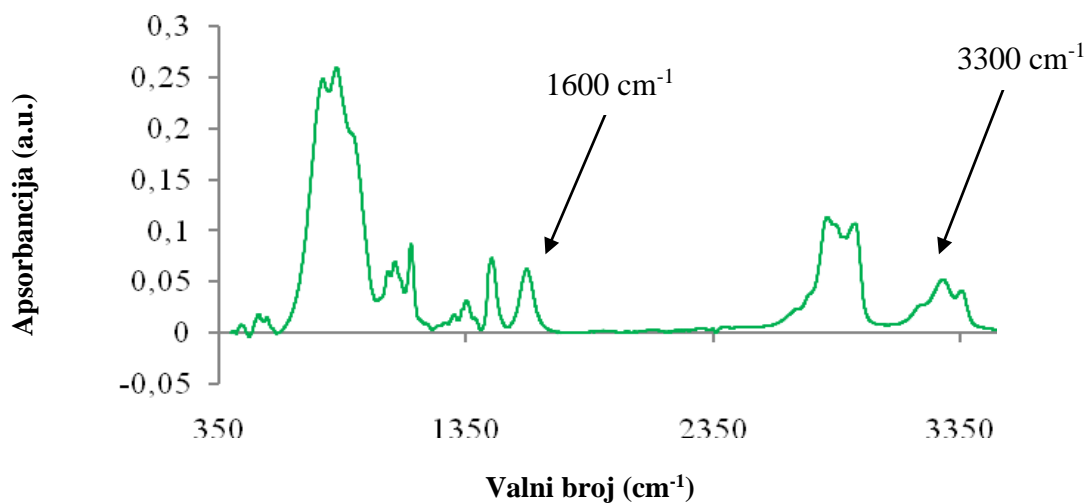
Slika 13. ATR-FTIR spektar čistog poli(dimetil-siloksan) diglicidil etera (PDMS-DGE)



Slika 14. ATR-FTIR spektar čistog etilendiamina (EDA)

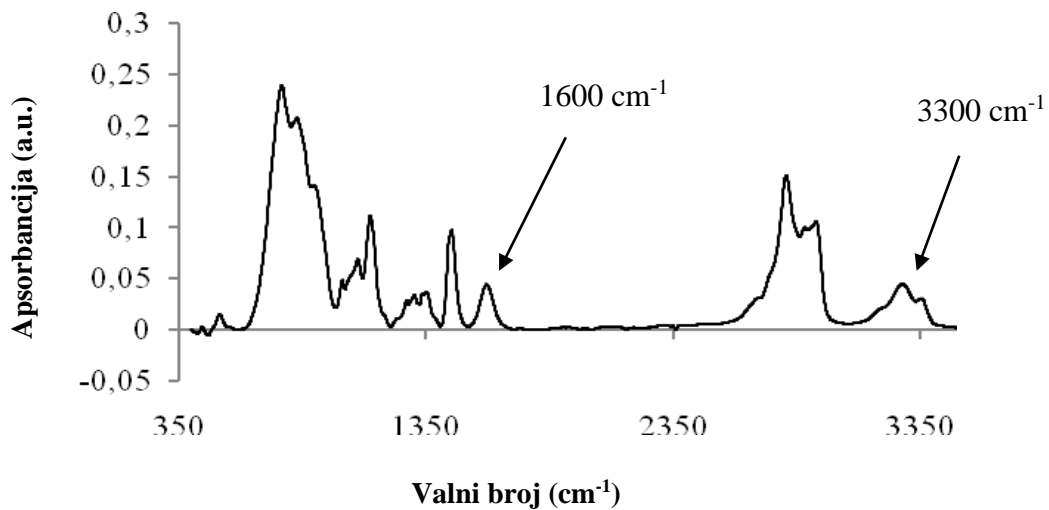


Slika 15. ATR-FTIR spektar čistog 1,3-diamino-2-propanola (DAP)



Slika 16. ATR-FTIR spektar čistog dietilentriamina (DETA)

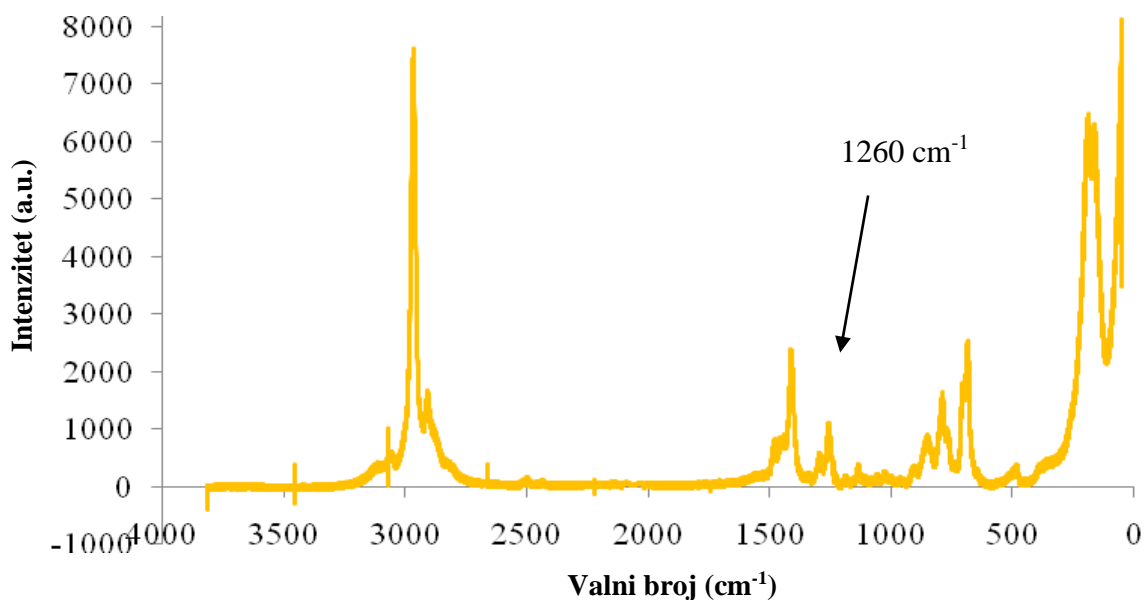
-



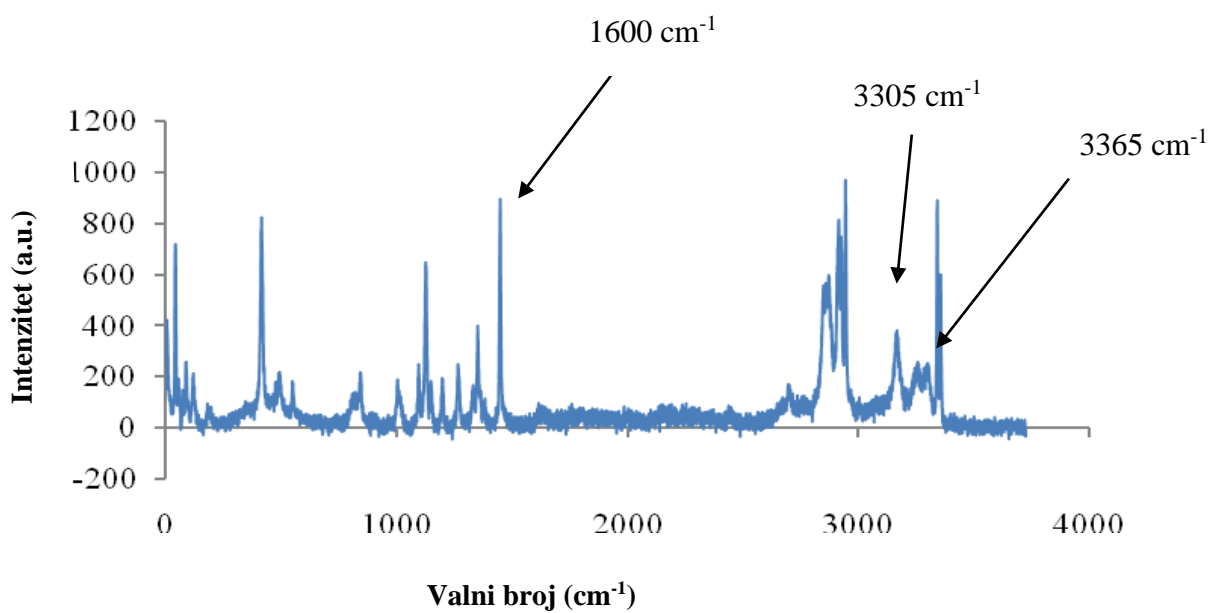
Slika 17. ATR-FTIR spektar čistog trietilentetramina (TETA)

Raman spektri su snimljeni svim aminima osim EDA koji fluorescira. Kao i FTIR spektri, Raman spektri svih amina (Slike 18-21) imaju dvije karakteristične vrpce. Jedna se sastoji od dubleta na 3365 cm^{-1} i 3305 cm^{-1} koji potječe od nesimetričnog odnosno simetričnog istežanja primarne NH_2 skupine, a druga na 1600 cm^{-1} potječe od savijanja veze primarne NH_2 skupine. Iako se nalaze na gotovo istim valnim brojevima kao u FTIR spektrima, vrpce amino skupina u Raman spektrima imaju puno veće intenzitete. Također u Raman spektrima vrpca na 1600 cm^{-1} ima puno veći intenzitet od one na 3300 cm^{-1} , dok su ATR-FTIR spektrima intenziteti vrpce podjednaki.

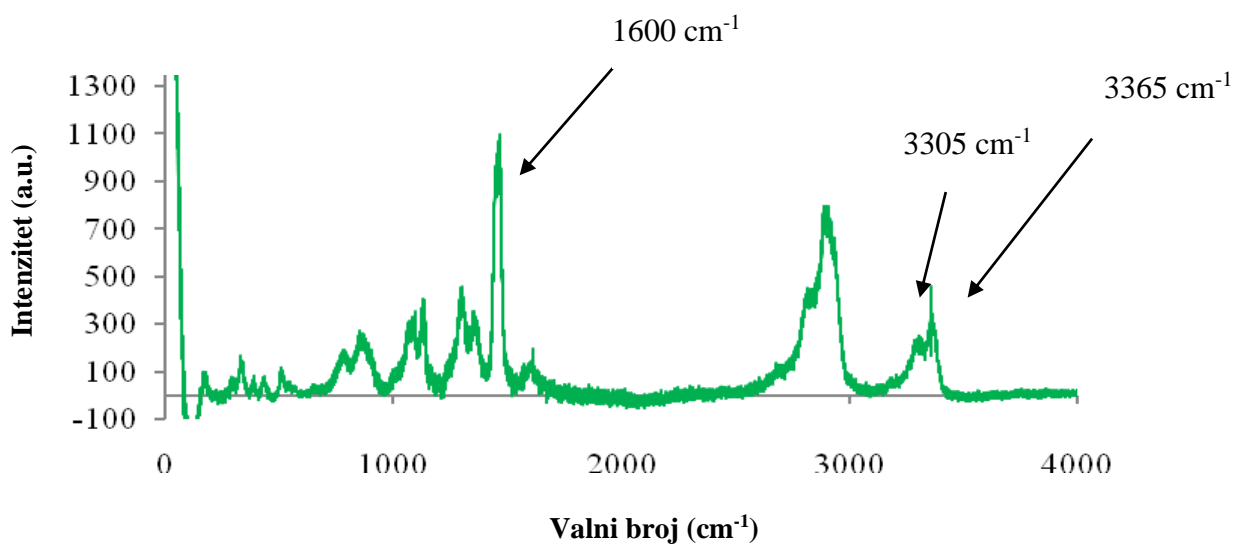
U Raman spektru PDMS-DGE karakteristična apsorpcija epoksi skupine je na 1260 cm^{-1} . Apsorpcije na 1060 cm^{-1} i 480 cm^{-1} potječu od Si-O-Si istežanja, a na 705 cm^{-1} Si-C od simetričnog istežanja. U ATR-FTIR spektrima apsorpcija na 1080 cm^{-1} potječe od Si-O-Si asimetrične vibracije, a na 1015 cm^{-1} od simetrične Si-O-Si vibracije. Apsorpcija na 790 cm^{-1} potječe od Si-C vibracije.



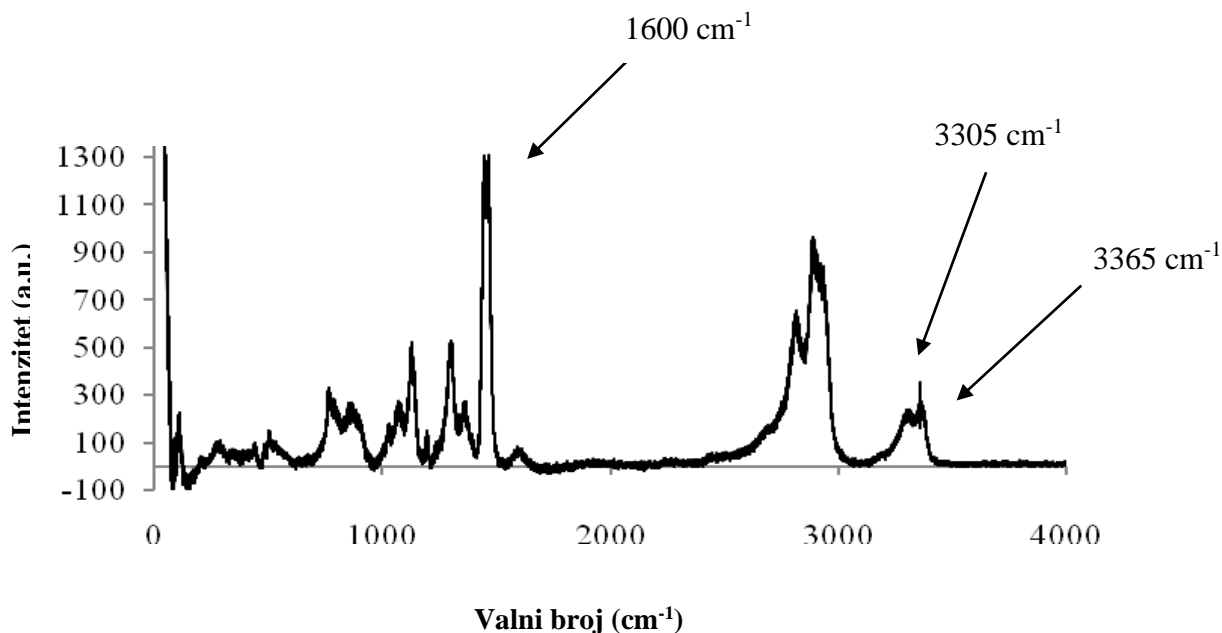
Slika 18. Raman spektar čistog poli(dimetil-siloksan) diglicidil etera (PDMS-DGE)



Slika 19. Raman spektar čistog 1,3-diamino-2-propanola (DAP)



Slika 20. Raman spektar čistog dietilentriamina (DETA)

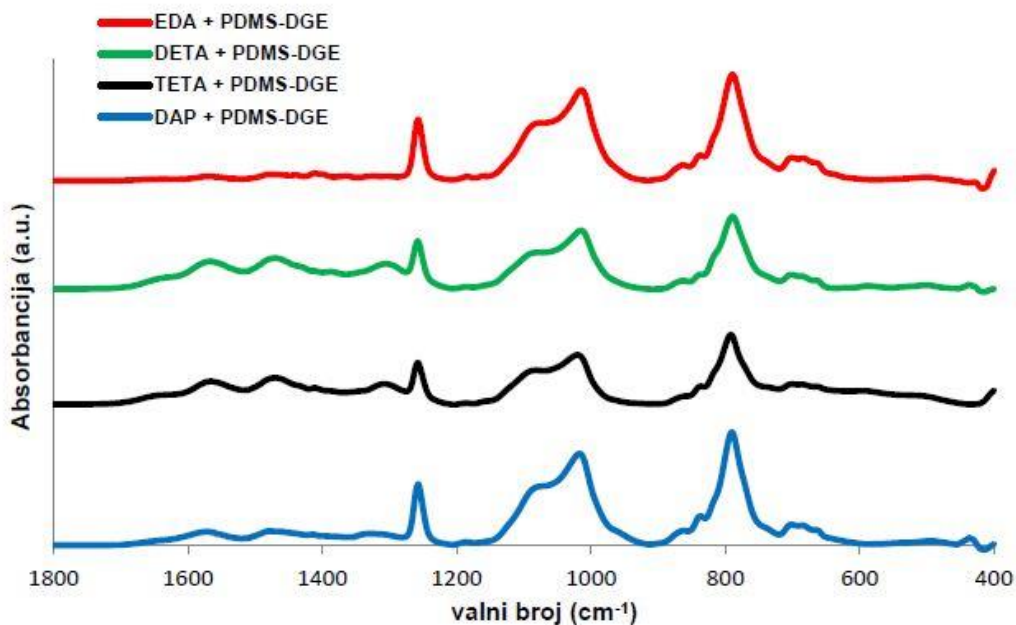


Slika 21. Raman spektar čistog trietilentetramina (TETA)

4.2.2. ATR-FTIR i Raman spektri priređenih gelova

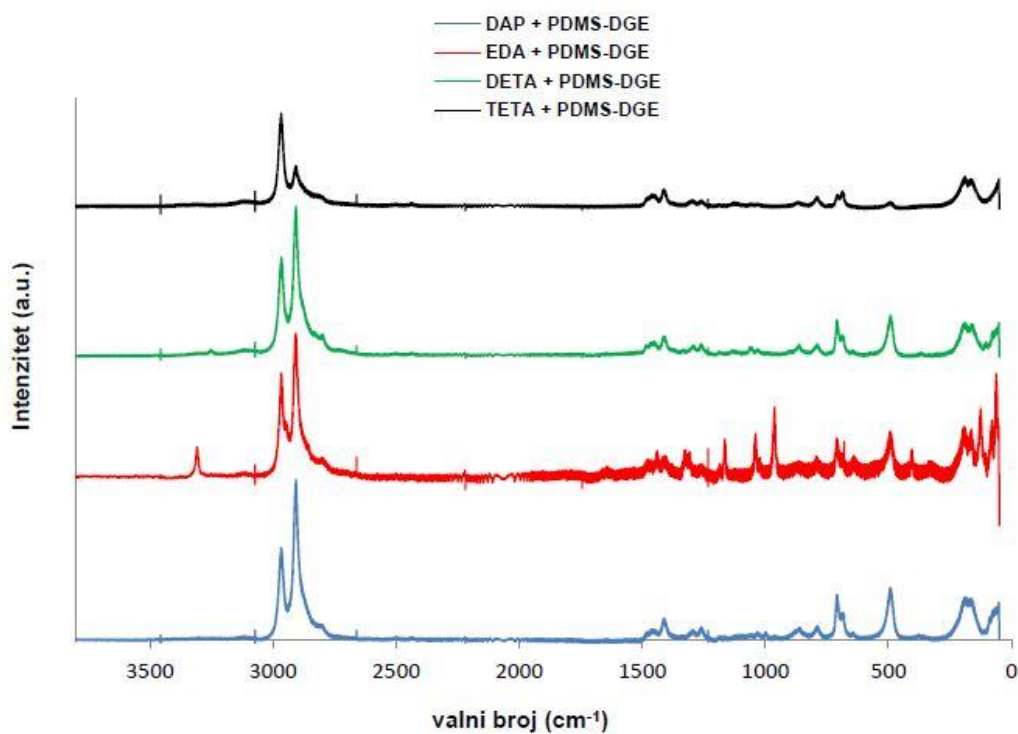
Umrežavanjem PDMS-DGE primarna NH_2 skupina amina prelazi u sekundarnu NH skupinu što možemo potvrditi praćenjem vrpce na 3300 cm^{-1} koja iz dubleta umrežavanjem prelazi u singlet.

U ATR-FTIR spektrima umreženih gelova vrpca epoksi skupine na 910 cm^{-1} koja je vidljiva kod čistog PDMS-DGE se ne vidi. ATR-FTIR spektar pokazuje da je više diamina izreagiralo kod PDMS-DGE gelova pripremljenih s DETA-om i TETA-om, nego kod gelova dobivenih u reakciji s EDA-om i DAP-om, što se vidi po manjem intenzitetu vrpce gelova pripremljenih s DETA-om i TETA-om. Hidroksilna skupina u DAP aminu pridonosi nastanku dodatnih vodikovih veza u gelu što je vidljivo iz blagog pomaka vrpce Si-O istezanja u usporedbi s spektrima ostalih gelova (Slika 22).



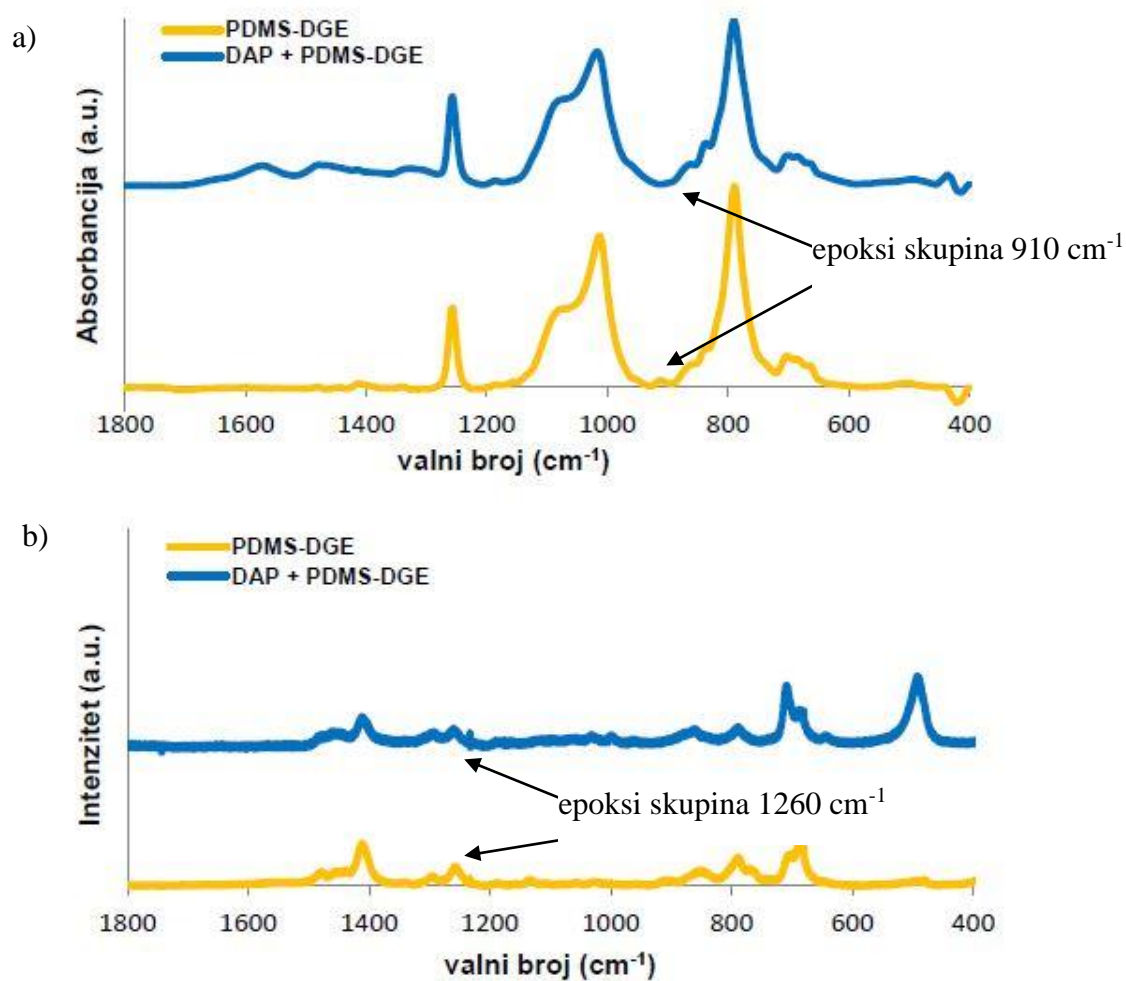
Slika 22. Područje „otiska prsta“ ATR-FTIR spektara PDMS-DGE gelova umreženih s EDA, DETA, TETA i DAP aminima

Iz Raman spektara umreženih gelova na Slici 23 vidljivo je da relativni intenzitet maksimuma epoksi skupine na 1260 cm^{-1} u pojedinom gelu ovisi o korištenom diaminu te raste u nizu TETA < DETA < EDA < DAP. Navedeno govori da broj epoksi skupina koje su izreagirale u reakciji ovisi o strukturi korištenog amina. Tako je kod manjih amina uočen manji intenzitet vrpce epoksi skupine, odnosno da je zbog manje steričkih smetnji izreagirao veći broj epoksi skupina.



Slika 23. Raman spektri PDMS-DGE gelova umreženih s EDA, DAP, DETA i TETA aminima

Na Slici 24 uspoređeni su dijelovi ATR-FTIR i Raman spektara čistog PDMS-DGE i gela koji je dobiven umrežavanjem s DAP-om. Infracrvena apsorpcija epoksi skupine koja se kod čistog PDMS-DGE nalazi na 910 cm^{-1} ne vidi se u ATR-FTIR spektru gela. S druge strane, u Raman spektru (Slika 24 b) gela vrpca epoksi skupine na 1260 cm^{-1} se uočava iako je bitno slabija što ukazuje da je u gelu zaostao značajan broj neizreagiranih epoksi skupina.



Slika 24. Područje „otiska prsta“ a) ATR-FTIR i b) Raman spektara čistog PDMS-DGE i gela dobivenog umrežavanjem s DAP aminom

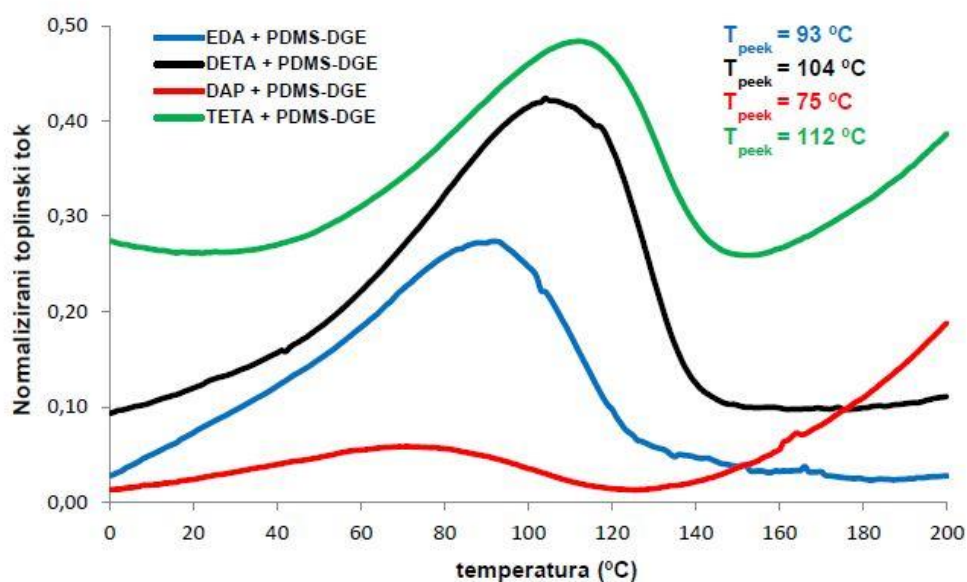
4.3. DSC termogrami priređenih gelova

U DSC termogramima PDMS-DGE gelova (Slika 25) uočen je endotermni proces koji pri hlađenju nema pripadajući egzotermni proces te se ne javlja pri neposredno ponovljenom zagrijavanju. Navedena pojava predstavlja najvjerojatnije relaksacijski proces koji se pojavljuje pri ponovljenom snimanju istog uzorka, ali tek nakon što je uzorak mirovao nekoliko dana. Vršna temperatura (Tablica 5) uočenog endotermnog procesa viša je kod gelova priređenih s diaminima duljeg lanca, tj. raste u nizu DAP<EDA<DETA<TETA. Iz Slike 25 se vidi i da je toplina endotermnog procesa najmanja kod gela pripremljenog

reakcijom s DAP-om jer dodatne vodikove veze smanjuju gibljivost polimerne mreže. Podaci o temperaturama endotermnog procesa navedeni su u Tablici 5.

Tablica 5. DSC-Temperature endotermnog procesa priređenih gelova

Priređeni gelovi	Temperatura endotermnog procesa /°C
EDA+PDMS-DGE	93
DAP+PDMS-DGE	75
DETA+PDMS-DGE	104
TETA+PDMS-DGE	112



Slika 25. DSC termogram PDMS-DGE gelova umrežene s EDA, DETA, TETA i DAP aminima

5. ZAKLJUČAK

Priređeni su gelovi reakcijom poli(dimetil-siloksan) diglicidil etera (PDMS-DGE) sa etilendiaminom (EDA), dietilentriaminom (DETA), trietilentetraminom (TETA) i 1,3-diamino-2-propanolom (DAP) te je provedena karakterizacija dobivenih polisiloksanskih gelova.

Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Svi amini reagiraju s PDMS-DGE na 50 °C i tvore čvrste gelove.
- Svojstva dobivenih gelova ovise o strukturi reagensa za umrežavanje, odnosno amina.
- Prividno najčvršći gel s najnižom temperaturom endoternog procesa dobiven je reakcijom s DAP-om. To je posljedica dodatnih interakcija hidroksilne skupine amina i hidroksilnih skupina otvaranjem epoksi prstena.
- Više diamina izreagiralo je kod PDMS- DGE gelova pripremljenih s DETA-om i TETA-om, nego kod gelovova dobivenih u reakciji s EDA-om i DAP-om, što se vidi iz ATR-FTIR spektara.
- U Raman spektrima pripremljenih gelova vidljiva je vrpca epoksi skupine slabog intenziteta što ukazuje da se i nakon provedene reakcije u gelu nalazi značajan broj neizreagiranih epoksi skupina. Intenzitet maksimuma za epoksi skupinu ovisi o veličini amina s kojim je priređen pojedini gel i raste u nizu TETA<DETA<EDA<DAP.

6. LITERATURA

- [1] Y. Abe, T. Gunji, *Oligo- and polysiloxanes*, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 149–182.
- [2] Polysiloxanes:
<https://www.corrosionpedia.com/definition/1842/polysiloxanes> (Preuzeto 27.8.2018.)
- [3] J. E. Mark, *Some interesting things about polysiloxanes*, Accounts of Chemical Research, 37 (2004) str. 946-953.
- [4] Poly(dimethylsiloxane), diglycidyl ether terminated:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/480282?lang=en®ion=HR>
(Preuzeto 10.7.2018.)
- [5] E. M. Petrie, *Epoxy adhesive formulations*, 1st edition, McGraw-Hill, New York, 2006., str. 85-97.
- [6] Amini:
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Amin> (Preuzeto 19.6.2018.)
- [7] Amini organska kemija:
https://www.google.hr/search?q=amini+organska+kemija&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjZ7P7cnp_cAhXMaVAKHUtKC9QQ_AUICigB&biw=1366&bih=645#imgrc=gCvwJMkFIHkscM: (Preuzeto 19.6.2018.)
- [8] *Curing Agents for Epoxy Resin*, Three Bond Tehnical News, Issued December 20 (1990) 1-3.
- [9] 1,2-Ethandiamine:
<http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0031225> (Preuzeto 7.6.2018.)
- [10] 1,2-Ethandiamine:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/ethylenediamine601010715311?lang=en®ion=HR> (Preuzeto 7.6.2018.)
- [11] 1,3-diamino-2-propanol:
<https://de.wikipedia.org/wiki/1,3-Diamino-2-propanol> (Preuzeto 7.6.2018.)
- [12] 1,3-diaminopropan-2-ol:
<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.009.523>
(Preuzeto 7.6.2018.)
- [13] 1,3-diamino-2-propanol:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d18609?lang=en®ion=HR>
(Preuzeto 7.6.2018.)
- [14] Diethylenetriamine:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diethylenetriamine#section=Top>
(Preuzeto 7.6.2018.)

- [15] Showing metabocard for Diethylenetriamine:
<http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0031413> (Preuzeto 7.6.2018.)
- [16] Diethylenetriamine:
https://www.google.hr/search?q=diethylenetriamine&hl=hr&source=lnms&tbn=isch&sa=X&sqi=2&ved=0ahUKEwjP3Pqyp5_cAhWLto8KHd0fCVYQ_AUICigB&biw=1366&bih=596#imgrc=TCIbjTGcEV12bM: (Preuzeto 7.6.2018.)
- [17] Triethylenetetramine:
<https://en.wikipedia.org/wiki/Triethylenetetramine> (Preuzeto 7.6.2018.)
- [18] Trientine:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5565#section=Top> (7.6.2018.)
- [19] Triethylenetetramine:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/triethylenetetramine1462311224311?lang=en®ion=HR> (7.6.2018.)
- [20] Z. Hrnjak-Murčić, *Karakterizacija materijala*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [21] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compound 7th ed.s*, Prog. Inf. Tech.
- [22] I. Škorić, *Molekulska spektroskopija*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017
- [23] P. Štefanec, *Struktura, svojstva i primjena silana i titanata*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [24] ATR-FTIR:
https://www.google.hr/search?q=atr+ftir&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjs49f0lZ_cAhXMaVAKHUtKC9QQ_AUICigB&biw=1366&bih=645#imgrc=D7iDLpoep0iwwM: (26.6.2018.)
- [25] M. Zeljko, *Utjecaj modifikacije višestijenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [26] T. Kovačić, , *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010., 202-210.
- [27] K. Lukas, P. K. LeMaire, *Differential Scanning Calorimetry: Fundamental Overview*, Department of Physics, Central Connecticut State University, New Britain (2009) 807-817.
- [28] E. Govorčin Bajsić, *Karakterizacija materijala*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [29] D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H. M. Heise, *Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer*

optical waveguide materials, Journal of Molecular Structure 976 (2010) 274–281.

[30] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley & Sons, 2004, str. 71-95.

7. DODACI

7.1. Popis slika

Slika 1. Strukturne formule siloksana dobiveni kontroliranom hidrolitičkom polikondenzacijom [1]

Slika 2. Strukturne formule siloksana dobivenih kontroliranom hidrolitičkom polikondenzacijom [1]

Slika 3. Shema reakcije stvaranja nekih siloksana [1]

Slika 4. Strukturna formula poli(dimetil-siloksan) diglicidil etera [4]

Slika 5. Podjela amina [7]

Slika 6. Formula etilendiamina [10]

Slika 7. Formula 1,3-diamino-2-propanola [13]

Slika 8. Formula dietilentriamina [16]

Slika 9. Formula triilentetramina [19]

Slika 10. Shematski prikaz refleksije IR zrake na ATR kristalu [24]

Slika 11. Primjer DSC termograma [28]

Slika 12. Shema reakcije epoksi skupine s aminom [8]

Slika 13. ATR-FTIR spektar čistog poli(dimetil-siloksan) diglicidil etera (PDMS-DGE)

Slika 14. ATR-FTIR spektar čistog etilendiamina (EDA)

Slika 15. ATR-FTIR spektar čistog 1,3-diamino-2-propanola (DAP)

Slika 16. ATR-FTIR spektar čistog dietilentriamina (DETA)

Slika 17. ATR-FTIR spektar čistog triilentetramina (TETA)

Slika 18. Raman spektar čistog poli(dimetil-siloksan) diglicidil etera (PDMS-DGE)

Slika 19. Raman spektar čistog 1,3-diamino-2-propanola (DAP)

Slika 20. Raman spektar čistog dietilentriamina (DETA)

Slika 21. Raman spektar čistog triilentetramina (TETA)

Slika 22. Područje „otiska prsta“ ATR-FTIR spektara PDMS-DGE gelova umreženih s EDA, DETA, TETA i DAP aminima

Slika 23. Raman spektri PDMS-DGE gelova umreženih s EDA, DAP, DETA i TETA aminima

Slika 24. Područje „otiska prsta“ a) ATR-FTIR i b) Raman spektara čistog PDMS-DGE i gela dobivenog umrežavanjem s DAP aminom

Slika 25. DSC termogram PDMS-DGE gelova umrežene s EDA, DETA, TETA i DAP aminima

7.2. Popis tablica

Tablica 1. Korištene kemikalije i neke njihove karakteristike

Tablica 2. Podaci o odvagama i volumenima amina i PDMS-DGE za pripremu gela

Tablica 3. Karakteristične FTIR i Raman apsorpcijske vrpce za PDMS-DGE [29, 30]

Tablica 4. Karakteristične FTIR i Raman apsorpcijske vrpce za amine [29, 30]

Tablica 5. DSC-Temperature endotermnog procesa priređenih gelova

7.3. Popis kratica i simbola

PDMS-DGE - diglicidil eterom terminirani poli(dimetil-siloksan)

DAP - 1,3-diamino-2-propanol

EDA - etilendiamin

DETA - dietilentriamin

TETA - trietilentetramin

T_m - talište

T_g - staklište

T_c - kristalište

8. ŽIVOTOPIS

