



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
INŽENJERSTVO MATERIJALA

Strukturiranje i određivanje kinetike reakcija
nastajanja funkcionalnih hibridnih materijala
na osnovu epoksidnih smola

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:

Prof. dr Mirjana Jovičić

Kandidat:

dipl. inž. – mast. Vesna Teofilović

Novi Sad, 2019. godine

Zahvalnica

Najveću zahvalnost na tome što je ova doktorska disertacija ugledala svetlost dana dugujem svojoj mentorki prof. dr Mirjani Jovičić. Hvala joj što je bila strpljiva i čekala da u meni sazri naučnik sposoban da razume suštinu teorija nastajanja polimernih mreža i procesa koji se odvijaju u toku njihovog formiranja. Njena posvećenost i ljubav prema svetu polimera, inspirisali su me u toku ovog putovanja kroz oblast epoksidnih smola. Osim naučne, želim još da joj se zahvalim i na velikoj moralnoj podršci koju mi je pružala u toku procesa pisanja ove doktorske disertacije. Njeni saveti i sugestije pomogli su mi da pronađem izlaz iz lavirinta naučnih rezultata.

Veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Radmili Radičević, sa kojom sam započela to putovanje po lavirintu umreženih materijala i koja me je svojim savetima vodila na početku mojih lutanja u oblasti nauke o materijalima.

Zahvaljujem se članovima komisije, prof. dr Oskaru Beri, prof. dr Jeleni Pavličević i prof. dr Sebastianu Balošu, što su svojim korisnim sugestijama i dragocnim savetima doprineli da ova doktorska disertacija dobije svoj konačni oblik.

Posebno se zahvaljujem dr Mileni Špirkovoj i dr Rafalu Porebi sa Instituta za hemiju makromolekula Češke Akademije nauka u Pragu, na pomoći oko dinamičko-mehaničke analize i mikroskopije atomskih sila, kao i prof. dr Katalin Mézáros Szécsényi sa Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći oko termogravimetrijskih merenja.

Veliko hvala i Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, koje je finansijski podržalo izradu ove doktorske disertacije kroz projekat III45022 i omogućilo da se intenzivno posvetim potrazi za naučnim rezultatima.

Katarini Gagović na tehničkoj i Krstijani Pantić, na logističkoj podršci. Svim prijateljima, kolegama, dragim osobama, kao i onima koji su mi na bilo koji način olakšali konstruktivan rad na izradi disertacije.

I na kraju, zahvaljujem se porodici na bezgraničnoj podršci, ljubavi i razumevanju. Mami i tati što su me uveli u svet posvećenosti nauci. Sestri, što me je uvek terala da budem bolja nego što jesam, kao i na velikom trudu koji je uložila u jezičko doterivanje ovog rada. Svekrui i svekrvi, za beskrajnu pomoć i nadljudski napor koji su uložili kako bih pisanje doktorske disertacije privela kraju. Suprugu što je moj životni oslonac, što me podržava u svemu i voli takvu kakva jesam. I sinovima, zato što su mi svojom dobrotom, razumevanjem i ljubavlju pomogli da postanem kreativan naučnik u oblasti inženjerstva materijala.

HVALA VAM OD SRCA!

Vesna Teofilović

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Vesna Teofilović
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Mirjana Jovičić, vanredni profesor
Naslov rada: NR	Strukturiranje i određivanje kinetike reakcija nastajanja funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2019.
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	7 poglavlja /163 stranica / 84 slike / 30 tabela / 200 referenci
Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Epoksidne smole, hibridni materijali, montmorilonit, termoplastični poliuretani, kinetika reakcije umrežavanja
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	<p>U ovoj doktorskoj disertaciji je ispitan uticaj montmorilonita i termoplastičnih segmentiranih poliuretana na kinetiku reakcija umrežavanja, strukturu i svojstva funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola. Pripremljene su dve serije uzoraka hibridnih materijala: prva na osnovu epoksidne smole sa različitim sadržajem organski modifikovanog montmorilonita (0, 1, 3, 5 i 10 mas.%) umrežene sa umreživačem <i>Jeffamine</i> D-230; druga serija je sintetisana na osnovu epoksidne smole, sa različitim sadržajem (10, 15 i 20 mas.%) termoplastičnog poliuretanskog elastomera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata (20, 25 i 30 mas.%) sintetisanih na osnovu alifatičnog polikarbonatnog diola i heksametilendiizocijanata i produživača lanca butandiola, kao i katalizatora dibutiltin dilaurata; kao i bez dodatog elastomera umrežene sa diaminom <i>Jeffamine</i> D-2000. Umrežavanje reaktivnih sistema sa projektovanim sirovinskim sastavom je praćeno diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Modeli izokonverzije primenjeni su da se ustanovi da li dodatak punila utiče na reakciju umrežavanja hibridnih materijala. Sintetisani materijali su analizirani dinamičko-mehaničkom analizom (DMA), mikroskopijom atomskih sila (AFM), kao i TG-DSC i TG-MS metodama i određena su mehanička svojstva (zatezna čvrstoća, prekidno izduženje i tvrdoća po Šoru A). Epoksidni materijal sa 10 mas.% organski modifikovanog montmorilonita ima značajno niže vrednosti energija aktivacije za definisane stepene reagovanja, čime je potvrđen katalitički efekat gline sa slojevitom strukturom kada je prisutna u reakcionoj smeši u dovoljnoj količini. Uticaj otežane difuzije pri kraju reakcije je izraženiji u prisustvu montmorilonita, čime je pokazano da njegovo prisustvo utiče na ceo mehanizam umrežavanja. Utvrđeno je da na vrednosti G', pored udela montmorilonita, utiče i stepen dispergovanja čestica unutar polimerne matrice. Zaključeno je da dodatak punila do 3 mas. % utiče povoljno na ispitana mehanička</p>

	<p>svojstva, dok pri sadržaju od 5 i 10 mas. % dolazi do aglomeracije čestica punila, što negativno utiče na ispitana svojstva, osim tvrdoće, koja se povećava linearno sa dodatkom punila montmorilonita. Na osnovu rezultata TG analize zaključeno je da je sa porastom udela montmorilonita u epoksidnoj matrici termička stabilnost uzoraka ispitivanih u atmosferi vazduha neznatno poboljšana, dok u inertnoj atmosferi nema uticaja na termičku stabilnost, niti na mehanizam raspada hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelima montmorilonita. Kod sistema kod kojih je dodavan termoplastični poliuretanski elastomer, zaključeno je da pri većem sadržaju segmentiranih poliuretana u epoksidnoj matrici (10 i 15 mas.%) proces umrežavanja započinje na nižim temperaturama i maksimalna brzina se ostvaruje na nižim temperaturama, a najveća vrednost promena ukupne entalpije reakcije umrežavanja je određena za hibridni materijal sa poliuretanom koji u svojoj strukturi ima 30 mas.% tvrdih segmenata. Zatezna čvrstoća hibridnih materijala raste sa porastom udela tvrdih segmenata u strukturi poliuretana, kao i sa porastom masenog udela poliuretanskog elastomera u epoksidnoj matrici. Dodatkom termoplastičnih segmentiranih poliuretana značajno je povećano prekidno izduženje epoksidnih smola. Sa porastom udela tvrdih segmenata kod poliuretana dodatih u istom masenom procentu u epoksidnu matricu, tvrdoća raste. Ustanovljeno je da na konačna svojstva hibridnih materijala utiče izbor polaznih komponenti, način umešavanja punila u matricu i uslovi pri kojima se vrši umrežavanje. Zaključeno je da je dobro poznavanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja važno za pravilan odabir optimalnih uslova za proizvodnju i preradu hibridnih materijala u industrijskim uslovima.</p>
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	13.04.2017.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: (ime i prezime/titula/ zvanje/naziv organizacije / status) KO	<p>dr Oskar Bera, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, predsednik komisije</p> <p>dr Jelena Pavličević, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, član</p> <p>dr Mirjana Jovičić, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, mentor-član</p> <p>dr Sebastian Baloš, vanredni profesor Fakultet tehničkih nauka Novi Sad, član</p>

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY NOVI SAD

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD. Thesis
Author: AU	Vesna Teofilović
Mentor: MN	Dr Mirjana Jovičić, Associate Professor
Title: TI	Structure design and determination of curing kinetics for epoxy based functional hybrid materials
Language of text: LT	Serbian (Roman)
Language of abstract: LA	Serbian (Roman) / English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2019
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad Serbia Bulevar cara Lazara 1

Physical description: PD	7 chapters; 163 pages; 200 references; 84 pictures; 30 tables
Scientific field SF	Technology Engineering
Scientific discipline SD	Materials Engineering
Subject, Key words SKW	Epoxy resins, hybrid materials, montmorillonite, thermoplastic polyurethanes, curing kinetics
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Novi Sad Bul. Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Note: N	No notes
Abstract: AB	<p>In this thesis the influence of clay fillers and thermoplastic segmented polyurethanes on the curing kinetics, structure and properties of functional hybrid materials based on epoxy resins was assessed. Two sets of hybrid material samples were prepared. First type of samples was based on epoxy resin with a different content of organically modified montmorillonite (0, 1, 3, 5 and 10 wt. %) and crosslinking with hardener <i>Jeffamine D-230</i>. Second type of samples was based on epoxy resin, having different content (10, 15 and 20 wt. %) of thermoplastic segmented polyurethane with different content of hard segments (20, 25 and 30 wt. %) based on aliphatic polycarbonate macrodiols and hexamethylene diisocyanate, with chain extender 1,4-butanediol and the catalyst, dibutyltin dilaurate, and also a sample without added elastomeric polyurethane and crosslinking with hardener <i>Jeffamine D-2000</i>. The curing of the hybrid materials based on epoxy resins systems were investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC). The kinetic study by isoconversion models has been carried out using data from DSC. The synthesized materials were analyzed by dynamic-mechanical analysis (DMA), atomic force microscopy (AFM) as well as TG-DSC and TG-MS methods and mechanical properties (tensile strength, elongation and hardness at Shore A) were determined. Epoxy based hybrid material with 10 wt. % of the organically modified montmorillonite has significantly lower activation energy values for the defined reaction rates, thereby confirming the catalytic effect of the clay with the layered structure when present in the reaction mixture in sufficient quantity. The diffusion effects at the end of the reaction are more pronounced in the presence of montmorillonite, which indicates that its presence affects the entire curing mechanism. It was found that G', along with montmorillonite content, is affected by the degree of particle dispersion inside the polymer matrix. It was concluded that the addition of montmorillonite up to 3 wt. % improves</p>

	<p>investigated mechanical properties, while the samples with 5 and 10 wt. % of montmorillonite resulted in agglomeration of the filler particles, which negatively influenced the investigated properties, except for the hardness which increases linearly with the addition of montmorillonite. TG analysis shows that the increase of montmorillonite content in the epoxy matrix slightly improves the thermal stability in the air, while in the inert atmosphere there is no influence on the thermal stability nor on the mechanism of the decomposition of epoxy based hybrid materials. In the system with a thermoplastic polyurethane filler, it was concluded that hybrid materials with a higher content of segmented polyurethane (10 and 15 wt. %), curing process starts at lower temperatures and the maximum speed is achieved at lower temperatures and the highest value of changes in total enthalpy of the crosslinking reaction is determined for the epoxy hybrid material with polyurethanes containing 30 wt. % of hard segments. Tensile strength of hybrid materials increases with the increase of hard segments content in the polyurethane elastomer as well as with the increase of polyurethane content in the epoxy matrix. The addition of thermoplastic segmented polyurethanes significantly increased the elongation at break of prepared epoxy resins hybrid materials. The increase of the hard segments content in polyurethane, in the same ratio, improves hardness of epoxy based hybrid material. It was concluded that the final properties of hybrid materials are influenced by the selection of initial compounds, methods of processing and the curing conditions. It was concluded, as well that knowing the kinetic parameters of curing reaction is important for the proper selection of optimal parameters for production and processing of hybrid materials in industrial conditions.</p>
Accepted on Senate on: AS	13.04.2017.
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<p>Dr Oskar Bera, Associate Professor, Faculty of Technology Novi Sad, President</p> <p>Dr Jelena Pavličević, Associate Professor, Faculty of Technology Novi Sad, member</p> <p>Dr Mirjana Jovičić, Associate Professor Faculty of Technology Novi Sad, member/mentor</p> <p>Dr Sebastian Baloš, Associate Professor, Faculty of Technology Novi Sad, member</p>

Spisak slika

- Slika 2.1 Strukture a) epoksidnog prstena i b) 3D epoksidne mreže [6]
- Slika 2.2 Hemijske strukture a) diglicidiletra bisfenola A (DGEBA) i b) smole na osnovu DGEBA, uglavnom $n = 0,2$
- Slika 2.3 Reaktivne grupe u lancu epoksidnog prepolimera a) epoksidna grupa, b) hidroksilna grupa
- Slika 2.4 Formiranje polimernog lanca epoksida
- Slika 2.5 Međusobno povezivanje epoksidnih lanaca i formiranje 3D mreže
- Slika 2.6 Naknadno umrežavanje neproreagovanih epoksidnih grupa pod uticajem sunčeve svetlosti
- Slika 2.7 Šematski prikaz hemijske reakcije epoksida i amina. Konstante k_1 i k_2 su konstante za nekatalizovane reakcije dodavanja prvog (k_1) i sekundarnog (k_2) amina. Konstante k'_1 i k'_2 odgovaraju katalizovanim procesima.
- Slika 2.8 Šematski prikaz gustine umreženosti epoksida u zavisnosti od epoksidne ekvivalentne mase, odnosno molekulske mase između epoksidnih grupa u lancu
- Slika 2.9 Uticaj rasta molekulske mase na neka od najvažnijih svojstava umreženih materijala na osnovu epoksidne smole
- Slika 2.10 Tipičan oblik DSC krive umrežavanja epoksidnih smola
- Slika 2.11 Šematski prikaz strukture montmorilonita [41]
- Slika 2.12 Prikaz različitih postupaka modifikacije slojevitih silikata [43]
- Slika 2.13 Reakcija izmene katjona tokom organske modifikacije gline [43]
- Slika 2.14 Šematski prikaz strukture nanokompozita u odnosu na stepen dispergovanja čestica
- Slika 2.15 Šematski prikaz sinteze nanokompozita gde se prvo slojevi glina razdvoje (delaminiraju), a potom vrši umrežavanje prepolimera, pri čemu se dobija eksfolirana struktura [51]
- Slika 2.16 Šematski prikaz sinteze poliamid-6/glina nanokompozita *in situ* postupkom u rastopu kaprolaktama [52]
- Slika 2.17 Šematski prikaz procesa interkalacije rastopa polimera i organski modifikovanog slojevitog silikata [53]
- Slika 2.18 a) Zavisnost relativnog modula elastičnosti od sadržaja punila kod nanokompozita kome je punilo montmorilonit i konvencionalnog termoplastičnog poliolefina (TPO) kome je punilo talk [114] b) Poređenje modula ojačanja (u odnosu na polimernu matricu) povećava se za nanokompozite sa montmorilonitom (MMT) nasuprot staklenim vlaknima (odnos ~ 20) za matricu na osnovu poliamida 6 [115]
- Slika 2.19 Prikaz alternativnih putanji reagovanja R izocijanatne grupe u proizvodnji poliuretanskih materijala [119]
- Slika 2.20 Struktura termoplastičnih poliuretana sa naznačenim tvrdim i mekim segmentima [120]
- Slika 2.21 Struktura alifatičnog linearnog poliuretanskog elastomera sintetisanog primenom polikarbonatnog diola [122]
- Slika 2.22 Udeo pojedinih grana industrije epoksida u raspodeli svetskog tržišta epoksidnih smola za 2009. godinu [144]
- Slika 3.1 Strukturna formula diglicidiletra bisfenola A (DGEBA)

- Slika 3.2 Strukturna formula poli(oksipropilen)diamina, gde je $x \approx 2,5$ za *Jeffamine D-230*, a $x \approx 33$ za *Jeffamine D-2000*
- Slika 3.3 Šematski prikaz pripreme hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa montmorilonitom, trenutak u kom je uziman uzorak i metode koje su korišćene za analizu
- Slika 3.4 Šematski prikaz pripreme hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa segmentiranim poliuretanom, trenutak u kom je uziman uzorak i metode koje su korišćene za analizu
- Slika 3.5 Diferencijalni skenirajući kalorimetar model *DSC Q20, TA Instruments*
- Slika 3.6 Kidalica *Instron Universal Testing Machine*, model 3365
- Slika 3.7 Durometar marke *Zwick 3100*
- Slika 3.8 Pregled skala za određivanje tvrdoće materijala pomoću durometra
- Slika 3.9 Mikroskop atomskih sila, *MultiMode Digital Instruments NanoScope™ Dimension IIIa* [148]
- Slika 3.10 a) Instrument za istovremenu TG i DSC analizu, model *SDT Q600 Simultaneous TGA/DSC* proizvođača *TA Instruments* [149] i b) maseni detektor *Hiden Analytical HPR-20/QIC*, koji je spregnut sa termovagom [150]
- Slika 4.1 DSC termogrami reakcije umrežavanja materijala na osnovu epoksidne smole i diamina *Jeffamine D-230*, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.2 DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 1 mas.% montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230*, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.3 DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 3 mas.% montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230*, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.4 DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 5 mas.% montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230*, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.5 DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 10 mas.% montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230*, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.6. DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa 0, 1, 3, 5 i 10 mas.% montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230* dobijeni pri brzini zagrevanja 10 °C/min
- Slika 4.7. Zavisnost stepena reagovanja od temperature za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230* pri različitim brzinama zagrevanja
- Slika 4.8. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Ozawa-Flynn-Wall*-ovog integralnog modela izokonverzije
- Slika 4.9. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%)

umreženih diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Kissinger-Akahira-Sunose*-ovog integralnog modela izokonverzije

- Slika 4.10. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Starink*-ovog integralnog modela izokonverzije
- Slika 4.11. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Vyazovkin*-ovog numeričkog modela izokonverzije
- Slika 4.12. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Friedman*-ovog modela izokonverzije
- Slika 4.13 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 3 mas. % montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom svih pet modela izokonverzije
- Slika 4.14 Temperature prelaska u staklasto stanje umreženih filmova hibridnih materijala na osnovu epoksidnih pretpolimera sa različitim udelom montmorilonita umreženih umreženih diaminom *Jeffamine D-230* određene DSC metodom pri drugom zagrevanju brzinom od 10 °C/min
- Slika 4.15. Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i umreživača *Jeffamine D-230*
- Slika 4.16 Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i 1 mas. % montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230*
- Slika 4.17 Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i 3 mas. % montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230*
- Slika 4.18 Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i 5 mas. % montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230*
- Slika 4.19 Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i 10 mas. % montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230*
- Slika 4.20 Pretpostavljena raspodela montmorilonita u epoksidnoj matrici na osnovu 3D AFM topografskih prikaza, kao i 3D AFM faznih prikaza poprečnog preseka umreženih hibridnih materijala sa različitim udelom montmorilonita a) 0 mas.% b) 1 mas.% c) 3 mas. % d) 5 mas.% i e) 10 mas.% (dimenzija površine koja se skenira 10x10 μm^2)

- Slika 4.21 Rezultati TG/DTG-DSC analize montmorilonita korišćenog za ojačanje epoksidne matrice u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od 20 °C/min
- Slika 4.22 Rezultati TG/DTG-DSC analize montmorilonita korišćenog za ojačanje epoksidne matrice u atmosferi vazduha pri brzini zagrevanja od 20 °C/min
- Slika 4.23 TG, DTG i DSC krive za materijal na osnovu epoksidnog prepolimera i umreživača *Jeffamine D-230* snimljene u vazduhu
- Slika 4.24 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 1 mas.% montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230* snimljene u vazduhu
- Slika 4.25 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 3 mas.% montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230* snimljene u vazduhu
- Slika 4.26 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 5 mas.% montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230* snimljene u vazduhu
- Slika 4.27 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 10 mas.% montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230* snimljene u vazduhu
- Slika 4.28 Šematski prikaz pretpostavljenog uticaja raspodele montmorilonita u epoksidnoj matrici na proces termičke razgradnje hibridnih materijala sa različitim udelom montmorilonita
- Slika 4.29 TG, DTG i DSC krive za materijal na osnovu epoksidne smole i umreživača *Jeffamine D-230* snimljene u atmosferi azota
- Slika 4.30 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 1 mas.% montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230* snimljene u atmosferi azota
- Slika 4.31 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 3 mas.% montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230* snimljene u atmosferi azota
- Slika 4.32 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 5 mas.% montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230* snimljene u atmosferi azota
- Slika 4.33 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 10 mas.% montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230* snimljene u atmosferi azota
- Slika 4.34 Poređenje vrednosti ukupne promene entalpije reakcije termičke razgradnje hibridnih materijala na osnovu epoksidnog prepolimera sa različitim udelom montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230* u atmosferi vazduha i azota
- Slika 4.35 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za hibridni materijal na osnovu epoksidnog prepolimera sa 10 mas.% montmorilonita umrežen diaminom *Jeffamine D-230* u vazduhu
- Slika 4.36 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za hibridni materijal na osnovu epoksidnog prepolimera sa 10 mas.% montmorilonita umrežen diaminom *Jeffamine D-230* u azotu
- Slika 4.37 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za materijal na osnovu epoksidnog prepolimera i umreživača *Jeffamine D-230* u vazduhu
- Slika 4.38 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za materijal na osnovu epoksidnog prepolimera i umreživača *Jeffamine D-230* u azotu
- Slika 4.39 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za čist montmorilonit u atmosferi
a) vazduha i b) azota

- Slika 4.40 DSC krive reakcija umrežavanja epoksidne smole i diamina *Jeffamine D-2000* pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.41 DSC krive reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom poliuretana sa 20 mas. % tvrdih segmenata (PU20) a) 5 b) 10 i c) 15 mas.% i diamina *Jeffamine D-2000*
- Slika 4.42 DSC krive reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom poliuretana sa 25 mas. % tvrdih segmenata (PU25) a) 5 b) 10 i c) 15 mas.% i diamina *Jeffamine D-2000*
- Slika 4.43 DSC krive reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom poliuretana sa 30 mas. % tvrdih segmenata (PU30) a) 5, b) 10 i c) 15 mas.% i diamina *Jeffamine D-2000*
- Slika 4.44 DSC krive umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola koji sadrže a) 5, b) 10 i c) 15 mas. % poliuretana koji sadrže 20, 25 i 30 mas. % tvrdih segmenata. Brzina zagrevanja je 10 °C/min
- Slika 4.45 Zavisnost stepena reagovanja od temperature pri različitim brzinama zagrevanja za hibridne materijale: a) DGEBA/*Jeffamine D-2000*; b) DGEBA - 5 mas. % PU20 - *Jeffamine D-2000*; c) DGEBA - 10 mas. % PU20 - *Jeffamine D-2000* i d) DGEBA - 15 mas. % PU20 - *Jeffamine D-2000*
- Slika 4.46 Zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja od stepena reagovanja izračunata primenom *Ozawa-Flynn-Wall*-ovog, *Kissinger-Akahira-Sunose*-ovog, *Friedman*-ovog, *Starink*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije, za hibridni materijal na osnovu epoksidnih smola koji sadrži poliuretanski elastomer sa 20 mas. % tvrdih segmenta čiji je udeo: a) 5; b) 10 i c) 15 mas. %
- Slika 4.47 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas.%) tvrdih segmenata
- Slika 4.48 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (a) 5, b) 10 i c) 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (20, 25 i 30 mas. %) tvrdih segmenata
- Slika 7.1 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom *Ozawa-Flynn-Wall*-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas. %) tvrdih segmenata
- Slika 7.2 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom *Kissinger-Akahira-Sunose*-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas. %) tvrdih segmenata

Slika 7.3 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom *Starink*-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas. % tvrdih segmenata

Slika 7.4 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom *Friedman*-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas. % tvrdih segmenata

Spisak tabela

- Tabela 2.1 Hemijske formule, kapacitet katjonske izmene (CEC) i dužina čestica za različite vrste slojevitih silikata iz grupe smektita [40]
- Tabela 2.2 Primeri komercijalne upotrebe nanokompozitnih polimernih materijala [113]
- Tabela 3.1 Fizička svojstva diglicidiletra bisfenola A (DGEBA, *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*)
- Tabela 3.2 Svojstva poli(oksipropilen)diamina *Jeffamine D-230* i *Jeffamine D-2000* proizvođača *Huntsman International LLC*
- Tabela 3.3 Svojstva organski modifikovanog montmorilonita *Cloisite 15A* proizvođača *Nanoclay*
- Tabela 3.4 Šifre i sastav uzoraka hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa različitim udelom organski modifikovanog montmorilonita
- Tabela 3.5 Šifre i sastav uzoraka hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana
- Tabela 4.1 Temperature na kojima je postignuta maksimalna brzina umrežavanja pri svim ispitivanim brzinama zagrevanja za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230*
- Tabela 4.2 Izračunate vrednosti promena entalpije reakcija umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230*, pri različitim brzinama zagrevanja
- Tabela 4.3. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje i modula sačuvane energije na 40 °C hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230*
- Tabela 4.4 Gustine umreženosti i molske mase između čvorova nastalih mreža filmova hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230* određene na osnovu minimalne vrednost modula sačuvane energije u platu gumolikog ponašanja
- Tabela 4.5 Vrednosti zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja i tvrdoće merene po Šoru A za filmove hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230*
- Tabela 4.6 Vrednosti ukupne promene entalpije tokom procesa termičke razgradnje hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230* u atmosferi vazduha i azota
- Tabela 4.7 Vrednosti promena entalpije reakcija umrežavanja čistih epoksidnih smola, kao i hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola koji sadrže 5, 10 i 15 mas. % poliuretana sa 20, 25 i 30 mas. % tvrdih segmenata, pri različitim brzinama zagrevanja
- Tabela 4.8 Vrednosti zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja i tvrdoće merene po Šoru A za filmove hibridnih materijala na osnovu epoksidnih pretpolimera sa različitim masenim udelom segmentiranih poliuretana
- Tabela 7.1 Kinetički parametri reakcije umrežavanja materijala na osnovu epoksidnih smola umreženih diaminom *Jeffamine D-230*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni

na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog, *Kissinger–Akahira–Sunose*-ovog, *Starink*-ovog, *Friedman*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije

- Tabela 7.2 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 1 mas.% montmorilonita i diamina *Jeffamine D-230*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog, *Kissinger– Akahira–Sunose*-ovog, *Starink*-ovog, *Friedman*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije
- Tabela 7.3 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 3 mas.% montmorilonita i diamina *Jeffamine D-230*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog, *Kissinger– Akahira–Sunose*-ovog, *Starink*-ovog, *Friedman*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije
- Tabela 7.4 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 5 mas.% montmorilonita i diamina *Jeffamine D-230*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog, *Kissinger– Akahira–Sunose*-ovog, *Starink*-ovog, *Friedman*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije
- Tabela 7.5 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 10 mas.% montmorilonita i diamina *Jeffamine D-230*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog, *Kissinger–Akahira–Sunose*-ovog, *Starink*-ovog, *Friedman*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije
- Tabela 7.6 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole umrežene diaminom *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog, *Kissinger–Akahira–Sunose*-ovog, *Starink*-ovog, *Friedman*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije
- Tabela 7.7 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 5 mas. % poliuretana sa 20 mas. % tvrdih segmenata i diamina *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog, *Kissinger– Akahira–Sunose*-ovog, *Starink*-ovog, *Friedman*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije
- Tabela 7.8 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 10 mas. % poliuretana sa 20 mas. % tvrdih segmenata i diamina *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog, *Kissinger– Akahira–Sunose*-ovog, *Starink*-ovog, *Friedman*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije
- Tabela 7.9 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 15 mas. % poliuretana sa 20 mas. % tvrdih segmenata i diamina *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog, *Kissinger– Akahira–Sunose*-ovog, *Starink*-ovog, *Friedman*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije
- Tabela 7.10 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 5 mas. % poliuretana sa 25 mas. % tvrdih segmenata i diamina *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall*-ovog,

Kissinger– Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

- Tabela 7.11 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 10 mas. % poliuretana sa 25 mas. % tvrdih segmenata i diamina *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger– Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije*
- Tabela 7.12 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 15 mas. % poliuretana sa 25 mas. % tvrdih segmenata i diamina *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger– Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije*
- Tabela 7.13 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 5 mas. % poliuretana sa 30 mas. % tvrdih segmenata i diamina *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger– Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije*
- Tabela 7.14 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 10 mas. % poliuretana sa 30 mas. % tvrdih segmenata i diamina *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger– Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije*
- Tabela 7.15 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 15 mas. % poliuretana sa 30 mas. % tvrdih segmenata i diamina *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu *Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger– Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije*

SADRŽAJ

1. UVOD I CILJ RADA	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1 STRUKTURIRANJE EPOKSIDNIH MATERIJALA	3
2.1.1 Mehanizam umrežavanja epoksida	6
2.1.2 Uticaj molekulske mase epoksidnih prepolimera na ključna svojstva materijala na osnovu epoksidnih smola	10
2.1.3 Određivanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja materijala na osnovu epoksidnih smola	11
2.2 STRUKTURA NANOKOMPOZITA I HIBRIDNIH MATERIJALA	16
2.2.1 Struktura slojevitih silikata	18
2.2.2 Dobijanje nanokompozita dodavanjem slojevitih silikata	22
2.2.3 Hibridni materijali na osnovu epoksidnih smola i slojevitih silikata	25
2.2.4 Struktura poliuretana	28
2.2.5 Hibridni materijali na osnovu epoksidnih smola i poliuretana	32
2.2.6 Hibridni materijali na osnovu epoksidnih smola za multifunkcionalne primene	35
3. EKSPERIMENTALNI DEO	40
3.1 Materijali i sirovine	40
3.1.1 Epoksidni prepolimer	40
3.1.2 Umreživači	41
3.1.3 Punila	42
3.1.3.1 Organski modifikovan montmorilonit	42
3.1.3.2 Termoplastični poliuretani sa različitim udelom tvrdih segmenata	43
3.2 Priprema hibridnih materijala	43
3.2.1 Priprema hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa različitim udelom montmorilonita	43
3.2.2 Priprema hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa različitim udelom segmentiranih poliuretana	44
3.3. Određivanje svojstava hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola	45
3.3.1. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)	47

3.4.1.1. Praćenje reakcije umrežavanja DSC metodom	48
3.4.1.2. Određivanje toplotnih svojstava DSC	48
3.3.2. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)	49
3.3.3. Mehanička svojstva	49
3.3.4. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	51
3.3.5. Istovremena termogravimetrijska i diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska analiza (TG-DSC)	52
3.3.6. Istovremena termogravimetrijska i masena analiza (TG-MS)	52
4. REZULTATI I DISKUSIJA	54
4.1 HIBRIDNI MATERIJALI NA OSNOVU EPOKSIDNIH SMOLA SA RAZLIČITIM UDELOM MONTMORILONITA	54
4.1.1 Praćenje reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita DSC metodom	55
4.1.2 Određivanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita	62
4.1.3 Određivanje toplotnih svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita DSC metodom	69
4.1.4 Dinamičko-mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita	70
4.1.5 Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita	77
4.1.6 Svojstva površine hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita određena mikroskopijom atomskih sila	80
4.1.7 Termička stabilnost hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita	83
4.1.8 Određivanje mehanizma reakcije termičkog raspada hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita pomoću istovremene termogravimetrijske i masene analiza (TG-MS)	94
4.2 HIBRIDNI MATERIJALI NA OSNOVU EPOKSIDNIH SMOLA SA RAZLIČITIM UDELOM SEGMENTIRANIH POLIURETANA	101
4.2.1 Praćenje reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana DSC metodom	102

4.2.2	Određivanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana	109
4.2.2.1	Uticaj primenjene metode na dobijene rezultate	110
4.2.2.2	Uticaj udela segmentiranih poliuretana na kinetiku reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa dodatkom poliuretanskog punila i aminskog umreživača	112
4.2.3	Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana	117
5.	ZAKLJUČCI	119
6.	LITERATURA	126
7.	PRILOG	143
7.1	KINETIČKI PARAMETRI REAKCIJA UMREŽAVANJA HIBRIDNIH MATERIJALA NA OSNOVU EPOKSIDNIH SMOLA I RAZLIČITOG UDELA MONTMORILONITA	143
7.2	KINETIČKI PARAMETRI REAKCIJA UMREŽAVANJA HIBRIDNIH MATERIJALA NA OSNOVU EPOKSIDNIH SMOLA I RAZLIČITOG UDELA SEGMENTIRANIH POLIURETANA	148

1. UVOD I CILJ RADA

Razvijanje novih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola je izuzetno proučavana oblast i od velikog je značaja za industriju. Epoksidne smole spadaju u termoočvršćavajuće materijale koji se koriste kao adhezivi, premazi ili matrice za polimerne kompozite, zbog lake preradljivosti i dobre otpornosti na hemikalije, čak i pri visokim temperaturama. Veoma aktivno se istražuju epoksidne smole ojačane česticama gline nanometarskih dimenzija, u cilju poboljšanja svojstva materijala od epoksida i proširenja primene. Dostupan je veliki broj naučnih i stručnih radova u oblasti epoksidnih hibridnih materijala ojačanih montmorilonitom, nanosilicijum-dioksidom, ugljeničnim nanocevima, grafenom i njegovim derivatima. Intenzivno se proučava uticaj glina i njihovih hemijskih modifikacija na strukturu i svojstva epoksidnih materijala. Detaljno su analizirani mehanizmi interkalacije i eksfolijacije slojeva gline u epoksidnu matricu. Ustanovljeno je da je zbog hidrofilne prirode slojevitih silikata, kao i izrazite sklonosti ka stvaranju aglomerata, jako teško postići uniformnu raspodelu nanočestica gline u epoksidnoj matrici. Modifikacijom površine slojeva gline organskim modifikatorima značajno se poboljšava kompatibilnost između epoksidne matrice i organski modifikovane gline, te se tako dobijaju ojačani materijali sa uniformnom raspodelom nanočestica gline. Osim toga, poznato je da na krajnja svojstva epoksidnih hibridnih materijala pored izbora polaznih komponenti, utiče i način umešavanja reaktivnih komponenti i organski modifikovane gline, kao i uslovi pri kojima se vrši umrežavanje pripremljene reakcione smeše, pa je u skladu sa tim definisan predmet istraživanja.

Cilj ove doktorske disertacije je bio da se ispita na koji način variranje masenog udela različitih punila u epoksidnoj matrici utiče na različita svojstva dobijenih hibridnih materijala. Fokus istraživanja je bio na strukturiranju i određivanju kinetike reakcija nastajanja dve klase funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola: prve, sa različitim masenim udelom modifikovanog montmorilonita i druge, sa različitim udelom segmentiranih poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola i heksametilendiizocijanata.

Svi hibridni materijali su sintetisani tako što je u prepolimer epoksidne smole, u definisanim udelima dodat organski modifikovan montmorilonit ili termoplastični

segmentirani poliuretani. Homogenizacija reaktivnog sistema je ostvarena na magnetnoj mešalici i sonifikacijom. Nakon toga, dodat je diaminski umreživač, i izvršena dodatna homogenizacija. Materijali su oblikovani formiranjem filmova, odnosno izlivanjem u kalupe, i zatim umreženi na povišenoj temperaturi. Ispitan je uticaj masenog udela organski modifikovanog montmorilonita ili udela segmentiranih poliuretana sa različitim sadržajem tvrdih segmenata na kinetiku reakcije umrežavanja, kako bi se razumeo složeni mehanizam umrežavanja, uključujući hemijske i difuzno kontrolisane procese. Nakon toga, ispitan je uticaj udela punila montmorilonita u matrici na površinska, dinamičko-mehanička, mehanička, i toplotna svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim masenim udelom modifikovanog montmorilonita, kao i na mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim masenim udelom segmentiranih poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola i heksametilendiizocijanata, sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Na ovaj način, u potpunosti je razjašnjen uticaj variranja udela punila u matrici na mehanizam nastajanja funkcionalnih epoksidnih mreža, kao i na različita fizičko-hemijska svojstva dobijenih materijala. Ovakva ispitivanja su od izuzetnog značaja, jer se samo dobrim poznavanjem kinetičkih parametara reakcija umrežavanja, kao i uticaja punila na krajnja svojstva materijala, mogu odabrati optimalni parametri za proizvodnju i preradu u industrijskim uslovima, a što je neophodno za dobijanje materijala tačno definisanih svojstava za primenu u odgovarajućim oblastima.

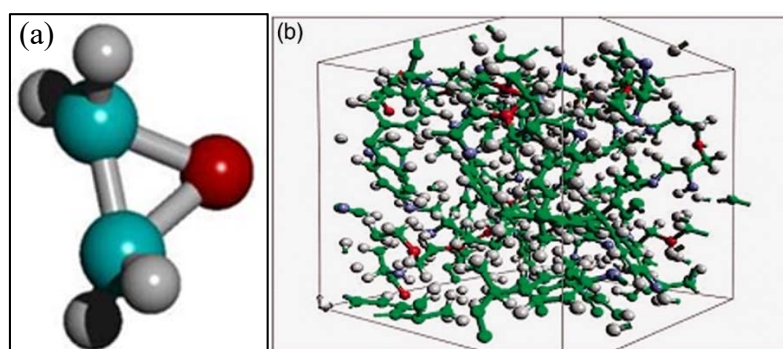
2. TEORIJSKI DEO

2.1 STRUKTURIRANJE EPOKSIDNIH MATERIJALA

Epoksid je uobičajeni termin koji se koristi i za osnovnu komponentu (prepolimer) i za umreženi proizvod od epoksidnih smola. Ove termoreaktivne smole su klasa reaktivnih polimera koji sadrže epoksidne grupe sposobne za reakciju umrežavanja ili sa samim sobom kroz katalitičku homopolimerizaciju ili sa različitim koreaktantima koji se obično nazivaju sredstva za otvrdnjavanje ili umrežavanje. Reakcija umrežavanja epoksida sa polifunkcionalnim sredstvima, na primer sa polifunkcionalnim aminima, kiselinama i anhidridima kiselina, fenolima ili tiolima, daje smolu koja ima izuzetne mehaničke, toplotne i hemijske karakteristike [1]. Epoksidi imaju mnogobrojne primene, uključujući prevlake za metale, elektroniku, električne komponente, svetleće diode (LED), električne izolatore za visoki napon, plastiku ojačanu vlaknima, podove, zaštitne premaze i strukturne adhezive i matrice za polimerne kompozite i hibridne materijale. Koliko je to dobar materijal, govori i činjenica da su uzorci epoksidnih smola ispitani u atmosferi koja simulira uslove u svemiru, kako bi se proučilo njihovo ponašanje u konstrukcijama koje se koriste na mesecu [2–4]. Kovalentna umrežena struktura određuje svojstva termoočvršćavajućih polimera. Za razliku od termoplastičnih materijala, ova vrsta polimera se ne topi, i kada je mreža formirana, materijal se više ne može prerađivati. Možda je jedna od glavnih prednosti epoksidnih smola, to što se polazni monomeri mogu lako dovesti u stanje kada imaju malu viskoznost, pa se željena kompleksna geometrija može lako oblikovati i fiksirati u toku umrežavanja. Stoga je nastajanje umrežene stukture usled hemijskih reakcija kod kojih nastaju trajni čvorovi mreže ključno za svojstva i primenu ove vrste materijala [5].

Projektovanje strukture epoksidnih sistema je veoma složeno. Iako postoje različiti mehanizmi umrežavanja koji uključuju ili hemijsku reakciju između jedne vrste monomera (homopolimerizacija) ili dve vrste monomera sa različitim funkcionalnim grupama, u oba slučaja, konstituent je isti: epoksidni monomer. Glavna odlika epoksidnog monomera je epoksidna funkcionalna grupa, tročlani prsten formiran između dva atoma ugljenika i jednog atoma kiseonika (slika 2.1a). Ovakvim

rasporedom atoma dolazi do visokog naboja između njih, pa epoksid ispoljava veću reaktivnost u poređenju sa drugim etrima. Zbog razlike u elektronegativnosti između ugljenika i kiseonika, atomi ugljenika u prstenu su elektrofilni. Stoga epoksidi mogu da ostvare reakcije otvaranja prstena prema nukleofilima. U poređenju sa drugim termoreaktivnim smolama, primarna prednost epoksidnih smola je u tome što mogu reagovati sa reaktivnim funkcionalnim grupama agenasa za umrežavanje bez izdvajanja bilo kojih isparljivih produkata. Umreženi epoksidi imaju odlična termomehanička i hemijska svojstva. Njihove jedinstvene karakteristike potiču od umreženih 3D struktura i prisustva visoko stabilnih epoksidnih grupa (slika 2.1b).



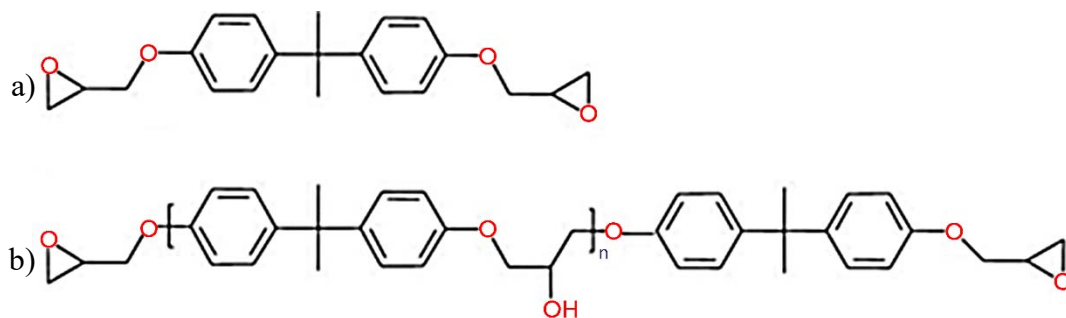
Slika 2.1 Strukture a) epoksidnog prstena i b) 3D epoksidne mreže [6]

Umrežavanje termoreaktivne smole je složen proces u koji je uključeno nekoliko etapa i različitih reakcionih procesa. Kao rezultat celokupnog procesa, oslobađa se toplota koja prati umrežavanje. Pod pretpostavkom da je reakcija umrežavanja jedini toplotni događaj, napredovanje reakcije je direktno proporcionalno brzini generisanja toplote, a krajnja granica konverzije je proporcionalna ukupnoj toploti koju sistem može osloboditi, što se može određivati DSC metodom.

Postoje dve osnovne grupe epoksidnih smola: glicidil epoksidi i neglicidil epoksidi (poznati i kao alifatični ili cikloalifatični epoksidi). Zbog odsustva aromatičnih prstenova, alifatični epoksidi su male viskoznosti, otporni na UV zračenje, i samim tim pogodni za spoljašnju upotrebu. Najčešće korišćeni epoksidni monomer je diglicidiletar bisfenola A (DGEBA), i njegova struktura je prikazana na slici 2.2. Osim glicidil epoksida, koriste se još i cikloalifatični epoksidi, koji u svojoj molekularnoj strukturi na kojoj se nalazi oksiran prsten sadrže jedan ili više alifatičnih prstenova [7]. Ovi materijali se odlikuju visokim sadržajem epoksidnih grupa i odsustvom hlora, što rezultira niskom viskoznošću, a nakon umrežavanja, odlikuju se malim dielektričnim

konstantama, visokom temperaturom prelaska u staklasto stanje i dobrom otpornošću na atmosferalije.

Alifatične epoksidne smole na sobnoj temperaturi reaguju polako, tako da su neophodne i veće temperature i primena pogodnih umreživača. Kako imaju manju elektronsku gustinu u odnosu na aromatične, slabije reaguju sa nukleofilima u odnosu na bisfenol A (koje poseduju aromatične etarske grupe). Samim tim konvencionalni nukleofilni umreživači kao što su amini nisu pogodni za ovakav tip reakcija, pa se cikloalifatični epoksidi najčešće homopolimerizuju termički ili iniciranjem sa UV zracima u elektrofilnoj ili katjonskoj reakciji. Oligomeri DGEBA (slika 2.2b) uglavnom sadrže određenu količinu hidroksilnih grupa, koje imaju važnu ulogu u kinetici reakcije umrežavanja. Osim toga, svaka od njih ima bar dve epoksidne funkcionalne grupe, koje na kraju učestvuju u formiranju 3D mreže.



Slika 2.2 Hemijske strukture a) diglicidiletra bisfenola A (DGEBA) i b) smole na osnovu DGEBA, uglavnom $n = 0, 2$

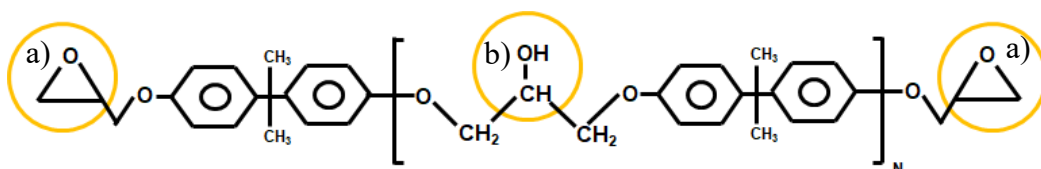
Priroda i funkcionalnost epoksidnih monomera određuju reaktivnost polaznih komponenti, ali i svojstva krajnjeg materijala. Uprkos istovetnoj glavnoj funkcionalnoj grupi, zbog različite strukture molekula, reaktivnost obe epoksidne grupe je potpuno drugačija. Veza između aromatičnih prstenova i kiseonika kod DGEBA ima jak efekat privlačenja elektrona, što čini epoksidnu grupu veoma reaktivnom sa nukleofilnim jedinjenjima (kao što su amini), za razliku od cikloheksil grupe kod alifatičnih epoksida koja je reaktivna sa Luisovim kiselinama kao što su anhidridi. Hemijska reaktivnost epoksida omogućava korišćenje različitih tipova umreživača u zavisnosti od postupka umrežavanja i željenih svojstava. Najčešće korišćeni umreživači su: amini, poliamini, poliamidi, fenolne smole, anhidridi, izocijanati i polimerkaptani. Izbor smole i umreživača zavisi od primene, izabranog procesa i željenih svojstava. Mehanizam reakcije, kinetika umrežavanja i temperatura prelaska u staklasto stanje (T_g) krajnjeg

materijala zavise i od strukture umreživača. Za epokside na osnovu diglicidil etra najčešće se koriste amini. Alifatični diamini kao što je m-ksililendiamin ili 1,2-trans-cikloheksildiamin, imaju T_g na temperaturi malo višoj od sobne, pa se mogu koristiti za umrežavanje na sobnoj i blago povišenim temperaturama. Za materijale sa visokim T_g , neophodni su aromatični amini kao što su 4,4'-metilen-bis(-hloro-2,6-dietilanilin) ili 4,4'-diaminodifenil sulfon, ali i visoke temperature.

2.1.1 Mehanizam umrežavanja epoksida

Do formiranja 3D mreže kod epoksidnih smola, najčešće dolazi reakcijom sa još jednom komponentom, tzv. umreživačem, uz koji je ponekad neophodno dodavanje i ubrzivača. U toku reakcije umrežavanja epoksidna smola iz početnog stanja, pogodnog za lako oblikovanje (praškastog, viskoznog, tečnog ili rastvorenog), prelazi u konačni oblik, sastavljen iz beskonačne mreže međusobno povezanih molekula. Nakon umrežavanja smola se više ne može vratiti u prvobitno stanje.

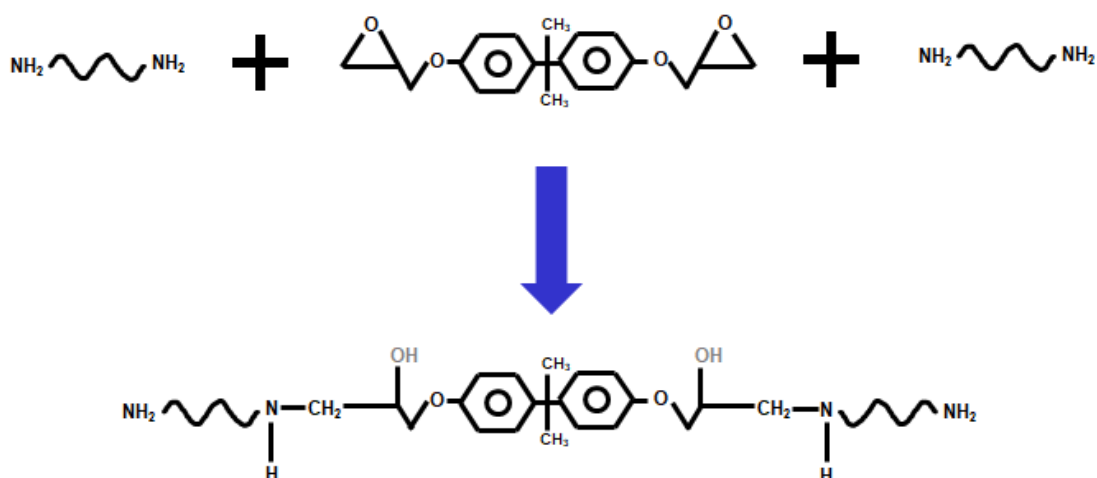
U strukturnoj formuli lanca epoksidnih pretpolimera mogu se uočiti dve hemijski aktivne funkcionalne grupe: epoksidna i hidroksilna (slika 2.3). Hidroksilne grupe (slika 2.3b) mogu reagovati sa fenol-, urea-, i melamin-formaldehidnim smolama pri povišenim temperaturama, dok su pri sobnoj temperaturi moguće reakcije sa izocijanatima. Epoksidna grupa (slika 2.3a) je veoma reaktivna, i može da reaguje sa velikim brojem hemijskih jedinjenja.



Slika 2.3 Reaktivne grupe u lancu epoksidnog pretpolimera a) epoksidna grupa, b) hidroksilna grupa

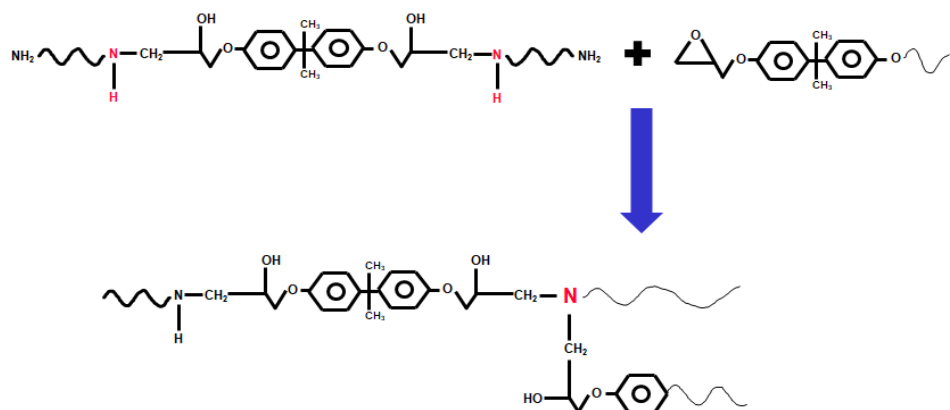
Za primenu kod praškastih premaza se uglavnom koriste fenolni umreživači, dok se kod epoksidnih kompozita koriste anhidridni umreživači. Za umrežavanje na sobnoj i blago povišenim temperaturama, najčešće se koriste amini umreživači. Reakcija umrežavanja epoksidnih smola započinje tako što epoksidna grupa iz epoksidnog pretpolimera reaguje sa jednim aktivnim vodonikom amino grupe. Prilikom svakog otvaranja epoksidnog prstena, nastaje -OH grupa čime se proces polimerizacije ubrzava. Početnom hemijskom reakcijom nastaje polimerni lanac, čijim

produžavanjem dolazi do postepenog povećanja molekulske mase i viskoznosti (slika 2.4).



Slika 2.4 Formiranje polimernog lanca epoksida

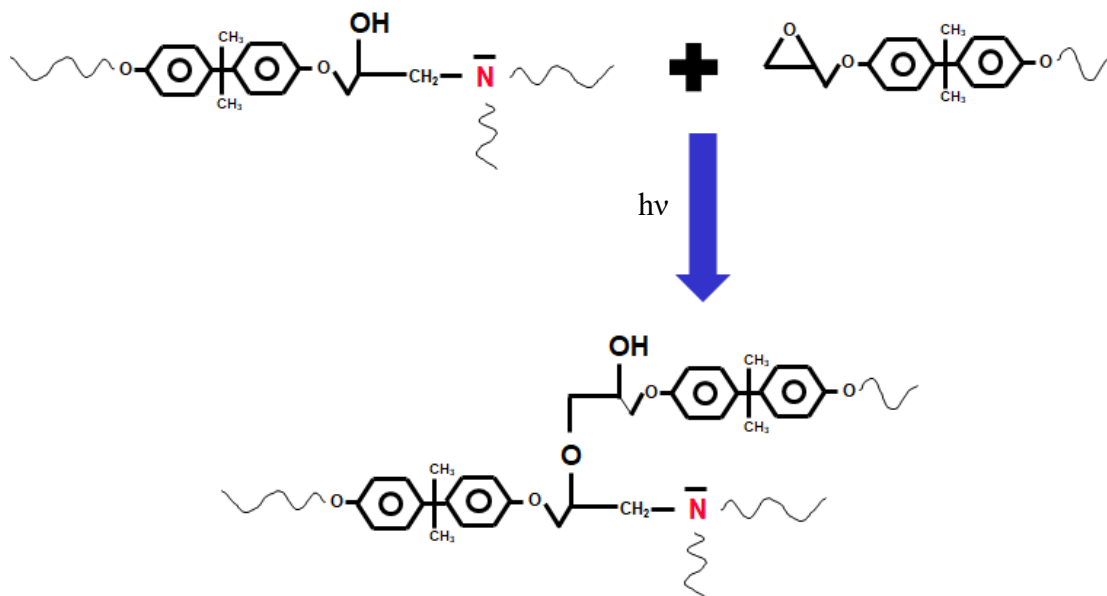
Sledeći korak je međusobno povezivanje lanaca, odnosno umrežavanje (slika 2.5). Kako bi došlo formiranja 3D mreže, neophodno je da svaka amino grupa ima više od dva aktivna vodonika. Međusobnim povezivanjem velikih molekulskih lanaca dolazi do ubrzanog povećanja viskoznosti. Usled pojave sternih smetnji, može doći do nepotpune konverzije reaktivnih grupa, što se može prevazići naknadnim umrežavanjem ili upotrebom plastifikatora.



Slika 2.5 Međusobno povezivanje epoksidnih lanaca i formiranje 3D mreže

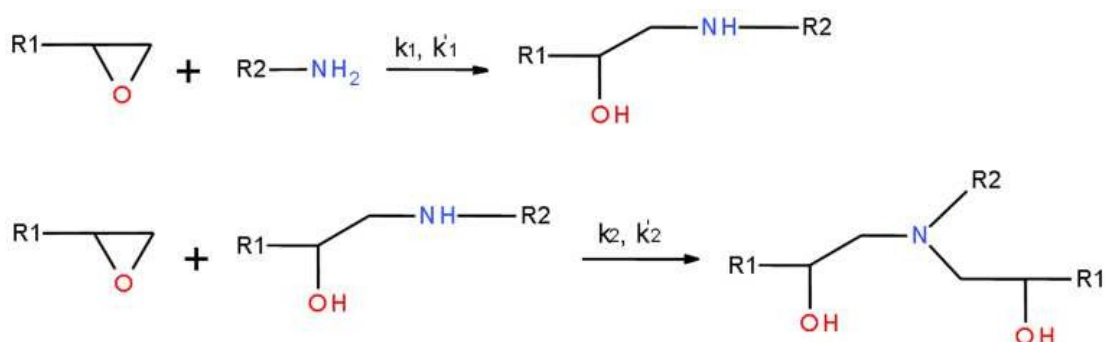
Neporeagovane epoksidne grupe, koje su nastale projektovanim nestehiometrijskim odnosom epoksida i umreživača ili slučajnim nepotpunim umrežavanjem, mogu se umrežiti u potpunosti u reakciji sa hidroksilnim grupama, tzv.

„hidroksilnim umrežavanjem“, sa tercijarnim aminima na povišenoj temperaturi ili dejstvom svetlosti (slika 2.6). Reaktivni oligomeri povećavaju molekulsku masu i na kraju se formira jaka trodimenzionalna struktura. Nakon nastanka kovalentno umrežene i termički stabilne mreže, termoreaktivni materijali podležu trajnoj promeni, čime nastaju proizvodi odličnih hemijskih i mehaničkih svojstava [1].



Slika 2.6 Naknadno umrežavanje neproreagovanih epoksidnih grupa pod uticajem sunčeve svetlosti

Proces umrežavanja, se sastoji iz niza hemijskih reakcija koje vode ka formiranju umrežene strukture, i sumiran je na slici 2.7.



Slika 2.7 Šematski prikaz hemijske reakcije epoksida i amina. Konstante k_1 i k_2 su konstante za nekatalizovane reakcije dodavanja prvog (k_1) i sekundarnog (k_2) amina. Konstante k'_1 i k'_2 odgovaraju katalizovanim procesima

Tok procesa umrežavanja na nekoj temperaturi najčešće opisuju dve pojave: stvaranje gela i prelaz u staklasto stanje. U toku prve faze, primarne amino grupe se sekvencijalno transformišu u sekundarne i tercijarne amino grupe. Ukoliko R1 i R2 blokovi sadrže sekundarne reaktivne grupe (epoksi (R1) i amino (R2)), dodavanje novih molekula se nastavlja na krajevima razgranatog molekula, kao i sa novim monomerima, (slika 2.7). Stoga, u toku hemijske, reakcije molekulska masa i polidisperznost se povećavaju sve dok se ne formira jedan makromolekul. U tom trenutku, ukoliko je temperatura dovoljno visoka, ponašanje sistema se nepovratno menja iz tečnog u gumoliko: reaktivni sistem postaje gel. Prema Flori-Stokmajerovoj teoriji želiranja [8], stepen reagovanja u ovoj tački može se odrediti korišćenjem sledećeg izraza:

$$\alpha_{gel} \cdot \beta_{gel} = \frac{1}{(f_e - 1)(f_a - 1)} \quad (2.1)$$

gde su α_{gel} i β_{gel} stepeni konverzije epoksida i amina pri tački gela, a f_e i f_a funkcionalnost epoksidne ($f_e=2$) i amino ($f_a = 4$) grupe, tako da je pri stehiometrijskim uslovima reaktanata tačka gela uglavnom pri konverzijama $\alpha_{gel}=\beta_{gel}=0,57$. Tačka gela je definisana kao stepen konverzije pri kome se odvija nepovratna transformacija od viskozne tečnosti do elastičnog gela (umrežene strukture). U toku ovog procesa, diamini relativno male zapremine molekula postaju čvorovi mreže zato što svaki diamin ima četiri aktivna atoma vodonika, mogu se vizuelizovati kao tačke u prostoru iz kojih nastaju lanci. U tački nastanka gela, stvara se beskonačna mreža, ali većina funkcionalnih grupa nije proreagovala, tako da se proces umrežavanja nastavlja i nakon tačke formiranja gela.

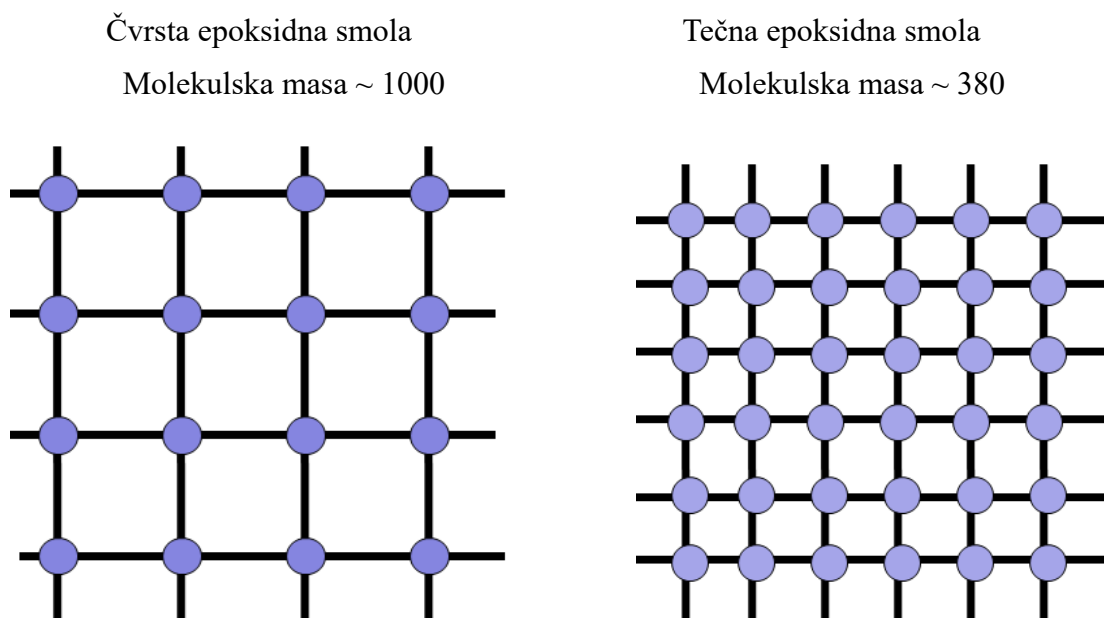
Želiranje ne utiče na brzinu hemijske reakcije umrežavanja i reakcija se nastavlja nakon tačke gela kako bi se završilo formiranje mreže. Daljim umrežavanjem, gustina mreže raste. Poznavanje tačke gela je veoma značajno za prerađivanje epoksidnih materijala, jer dolazi do naglog porasta viskoznosti sistema i otežanog oblikovanja u željeni proizvod. Iznad tačke gela, povećava se viskoznost smeše, a neinhibirana reakcija polimerizacije usmerena je ka formiranju konačne mreže oblika reakcione posude i definisane gustine umreženja, kao i temperature staklastog prelaza (T_g).

Kod tih procesa, ukoliko temperatura umrežavanja nije veoma visoka, T_g reaktivne smeše može dostići temperaturu umrežavanja, a onda dolazi do ograničavanja molekulske mobilnosti, pa difuzija reaktanata kontroliše kinetiku, a brzina reakcije značajno opada [9]. U tom trenutku, dolazi skoro do zaustavljanja reakcije, a svojstva

materijala na sobnoj temperaturi zavise od postignutog stepena umrežavanja. U polimernoj matrici ostaje poneka zarobljena neproreagovana funkcionalna grupa ili dolazi do drugih sporednih reakcija (najčešće degradacije) te se ne može postići potpuna konverzija svih funkcionalnih grupa [10]. Za razliku od želiranja, ostakljivanje je reverzibilan proces, pa ukoliko je temperatura reakcije iznad T_g , postižu se veći stepeni konverzije. Proces post-umrežavanja, koji su projektovani kako bi došlo do opuštanja unutrašnjih napona, imaju koristi od ove hemijske reaktivacije i značajan uticaj na mehanička svojstva ovih sistema. Konačna struktura materijala zavisi pre svega od uslova pod kojim se izvodi umrežavanje i kinetike umrežavanja [11–14].

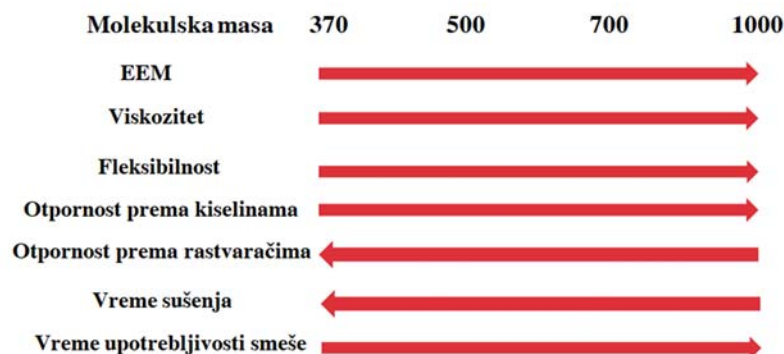
2.1.2 Uticaj molekulske mase epoksidnih prepolimera na ključna svojstva materijala na osnovu epoksidnih smola

Što je veći razmak između epoksidnih grupa (veća molekulska i epoksidna ekvivalentna masa), manja je gustina umreženosti [15], kao što je šematski prikazano na slici 2.8. Ako je manja gustina umreženosti, veća je fleksibilnost materijala (otpornost na udar), dok je otpornost ka rastvaračima smanjena. Pod pretpostavkom da su epoksidni molekuli dvofunkcionalni, a molekuli umreživača tetrafunkcionalni, nastala mreža je uvek trodimenzionalna.



Slika 2.8 Šematski prikaz gustine umreženosti epoksida u zavisnosti od epoksidne ekvivalentne mase, odnosno molekulske mase između epoksidnih grupa u lancu

Molekulska masa ili epoksidna ekvivalentna masa, izuzetno je važan parametar za epoksidne smole na osnovu bisfenola A i utiče na mnoga fizička svojstva materijala [15]. Na slici 2.9 je šematski prikazan uticaj rasta molekulske mase na neka od najvažnijih svojstava umreženih materijala na osnovu epoksidne smole.



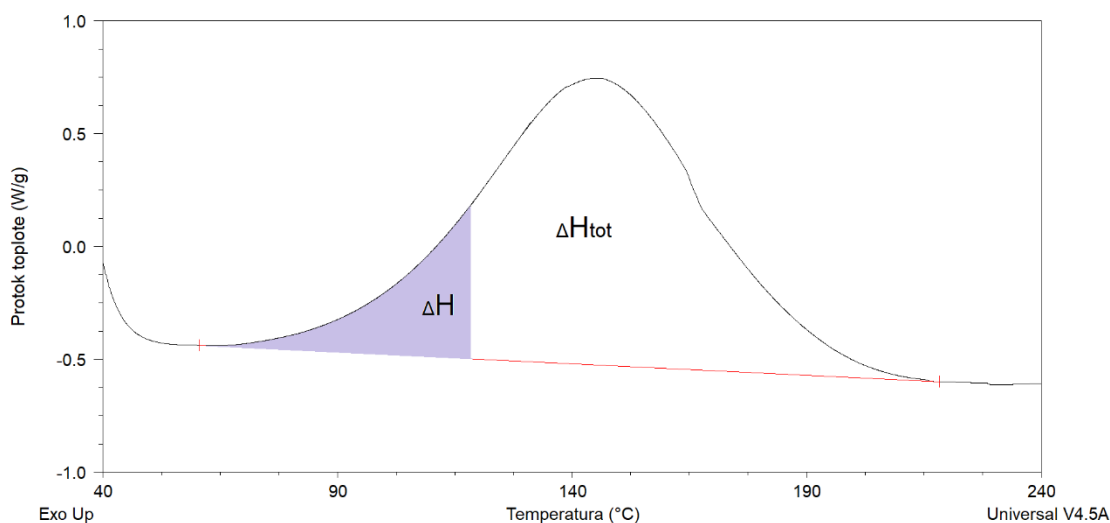
Slika 2.9 Uticaj rasta molekulske mase na neka od najvažnijih svojstava umreženih materijala na osnovu epoksidne smole [15]

Kao i kod epoksidnih smola, i kod umreživača je neophodno poznavati koliko ima dostupnih ekvivalenata aktivnog vodonika amino grupe. Slično kao i za epokside, koristi se broj koji se naziva ekvivalentna masa aktivnog vodonika (EMAV). Ekvivalentna masa aktivnog vodonika predstavlja masu umreživača koja sadrži jedan mol aktivnih vodonika amino grupe. Iz ovog broja, može se izračunati odnos delova na sto delova smole (ESDS) (poznavanjem epoksidne ekvivalentne mase (EEM)) i sadržaja amina. Izuzetak je aaminski broj, kojim se izražava broj molova aktivnih vodonika amino grupe sadržan u 100 g umreživača. Pošto analitičko određivanje EMAV, nije jednostavno, aaminski broj se veoma često koristi kao potvrda kvaliteta amino umreživača.

2.1.3 Određivanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja materijala na osnovu epoksidnih smola

Termoanalitičke metode kao što su termogravimetrija (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) primenjuju se pri izučavanju hemijskih reakcija karakterističnih za polimerne materijale. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija omogućava proučavanje svih fizičkih ili hemijskih transformacija koje su vezane sa toplotnim efektima. DSC metoda se može koristiti za merenje toplotnog kapaciteta, određivanje termodinamičkih veličina:

temperature prelaza (topljenja, kristalizacije, staklastog stanja) i toplote hemijskih reakcija (polimerizacije, oksidacije, razgradnje i reakcija kod kojih nastaju umrežene strukture); kao i određivanje kinetičkih parametara reakcije (energije aktivacije, konstanti brzina reakcije i reda reakcije). Metoda je brza, a za rad su potrebne miligramske količine uzorka (oko 10 mg). Metoda se zasniva na merenju razlike sadržaja toplote u uzorku i referenci u zavisnosti od temperature (dinamički režim rada) ili vremena (izotermni režim rada). Na slici 2.10 je prikazan tipičan oblik DSC krive reakcije umrežavanja epoksidnih smola.



Slika 2.10 Tipičan oblik DSC krive umrežavanja epoksidnih smola

Površina ispod DSC krive direktno je srazmerna promeni toplote ΔH , a odsečak na ordinati direktno je srazmeran diferencijalnom priraštaju entalpije sa vremenom, $h = dH/dt$, odnosno brzini reakcije $d\alpha/dt$. Stoga, postoji mogućnost dobijanja kinetičkih parametara reakcije umrežavanja na osnovu analize podataka dobijenih DSC analizom. Brzina reakcije se može opisati jednačinom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \left(\frac{dH}{dt} \right) \quad (2.2)$$

Ukupna toplota reakcije ΔH_{tot} jednaka je:

$$\Delta H_{tot} = \int \frac{dH}{dt} dt \quad (2.3)$$

Parcijalna toplota ΔH koja se oslobodi do nekog trenutka t povezana je sa stepenom konverzije (α), tako da je:

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}} \quad (2.4)$$

Modeli za izučavanje kinetike umrežavanja termoreaktivnih materijala u neizotermnim uslovima polaze od sledeće opšte jednačine:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.5)$$

gde je α stepen reagovanja, t je vreme (s), $k(T)$ konstanta brzine, a $f(\alpha)$ je različit oblik funkcije stepena reagovanja koji zavisi od predloženog modela. Zavisnost konstante brzine od temperature opisuje se Arenijusovom jednačinom:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.6)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta i ima vrednost od 8,314 J/Kmol, k_0 je predeksponencijalni faktor, E_a je energija aktivacije (J/mol), T je temperatura (K). Arenijusova teorija zasniva se na teoriji sudara po kojoj će sudar biti efikasan samo ako se odigra kada su čestice reaktanata u odgovarajućoj orijentaciji i sa dovoljnom kinetičkom energijom. Kada se reaktanti (molekuli) sudare, dolazi do odgovarajućih interakcija koje dovode do raskidanja postojećih i/ili uspostavljanja novih veza između reaktanata. Minimalna energija koju treba da ima jedan mol reaktanata da bi sudar bio uspešan, odnosno da bi došlo do hemijske reakcije, predstavlja energiju aktivacije (E_a). Što je energija aktivacije veća, broj reaktanata koji je poseduju je manji, a samim tim manji je i broj uspešnih sudara u jedinici vremena, pa je manja i brzina hemijske reakcije. Kod složenijih reakcija u vrednosti energija aktivacije sadržani su i doprinosi svih reakcije koje se istovremeno dešavaju u reakcionom sistemu. Kod reakcija umrežavanja termoreaktivnih sistema vrednosti energija aktivacije zavise od stepena reagovanja i mogu se izraziti kao $E_a(\alpha)$ [16].

Kada je mehanizam reakcije poznat, model reakcije ($f(\alpha)$) može biti izveden i izražen u zavisnosti od koncentracije komponenata koje učestvuju u reakciji [17]. U zavisnosti od vrste mehanizma reakcije, u literaturi su opisani brojni reakcioni modeli [18]. Kod složenih hemijskih reakcija, kao što su reakcije umrežavanja, često reakcioni model nije poznat, ili pretpostavljeni mehanizam može biti pogrešan, i u tom slučaju za određivanje kinetičkih parametara reakcije treba koristiti matematičke modele koji ne zahtevaju poznavanje modela reakcije ($f(\alpha)$). Matematički modeli koji ne zahtevaju poznavanje modela reakcije ($f(\alpha)$) zasnivaju se na principu izokonverzije [19]. Broj metoda za izučavanje kinetičkih parametara u neizotermnoj kinetici je veoma velik, a uobičajeno je da metode dobijaju imena prema autorima koji su ih razvili ili usavršili.

U okviru ove doktorske disertacije odabrane su metode koje se najčešće koriste za izučavanje kinetike umrežavanja termoreaktivnih materijala u neizotermkim uslovima, a koje su razvili: Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink, Friedman i Vyazovkin.

Uzimajući u obzir da opšta jednačina za izučavanje kinetike umrežavanja termoreaktivnih materijala u izotermkim uslovima važi i za umrežavanje u dinamičkom režimu i da je $da/dt = \beta(da/dT)$, gde je β brzina zagrevanja (K/min), jednačina 2.5 se može napisati kao:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 e^{(-Ea/RT)} f(\alpha) \quad (2.7)$$

Polazne jednačine integralnih i diferencijalnih metoda za izračunavanje kinetičkih parametara su:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{(-Ea/RT)} dT \quad (2.8)$$

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (2.9)$$

Na osnovu toga od koje jednačine je izveden model, neizotemske metode mogu biti integralne metode, polaze od jednačine 2.8, ili diferencijalne metode, polaze od jednačine 2.9.

Ozawa-Flynn-Wall model izokonverzije [20] je opisan sledećom jednačinom:

$$\log \beta = A' - 0.4567 \frac{Ea}{RT} \quad (2.10)$$

gde se A' može izraziti kao:

$$A' = \log \left[\frac{k_0 Ea}{Rg(\alpha)} \right] - 2.315 \quad (2.11)$$

gde je $g(\alpha)$ integralni oblik modela reakcije:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} dt = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} t \quad (2.12)$$

Ozawa-Flynn-Wall model izokonverzije (OFW model) se zasniva na pretpostavci da brzina reakcije pri definisanom stepenu reagovanja zavisi samo od temperature. Stoga se na osnovu *Ozawa-Flynn-Wall* modela izokonverzije za različite brzine zagrevanja, pri konstantnom stepenu reagovanja, dobija linerana zavisnost $\log \beta$

od recipročne vrednosti temperature. Iz nagiba prave se određuje energija aktivacije reakcionog sistema pri datom stepenu reagovanja.

Drugi model izokonverzije predložen od strane *Kissinger-Akahira-Sunose*-a (KAS model) [21] zasnovan na *Coats-Redfern*-ovoj aproksimaciji [22] opisuje se jednačinom:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{R \cdot A}{Ea \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (2.13)$$

Na osnovu *Kissinger-Akahira-Sunose*-ovog modela izokonverzije za različite brzine zagrevanja, pri konstantnom stepenu reagovanja, dobija se linearna zavisnosti $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature. Iz nagiba prave se može odrediti vrednost energije aktivacije reakcije umrežavanja ($-Ea/R$) za definisan stepen reagovanja.

Starink model izokonverzije [23] je opisan sledećom jednačinom:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = \ln\left(\frac{R \cdot A}{Ea \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (2.14)$$

Na osnovu *Starink*-ovog modela izokonverzije za različite brzine zagrevanja, pri konstantnom stepenu reagovanja, dobija se linearna zavisnosti $\ln(\beta/T^{1,92})$ od recipročne vrednosti temperature. Iz nagiba prave se može odrediti vrednost energije aktivacije ($-Ea/R$) za definisan stepen reagovanja. Određivanje vrednosti energije aktivacije pomoću izokonverzionih modela koji su razvili *Ozawa-Flynn-Wall*, *Kissinger-Akahira-Sunose* i *Starink* se zasniva na linearnoj regresionoj analizi. Dobija se linearna zavisnost leve strane jednačine (2.10, 2.13 i 2.14) od recipročne vrednosti temperature iz čijeg nagiba se određuje vrednost energije aktivacije za definisan stepen reagovanja. Kod izokonverzionih modela koji su razvili *Ozawa-Flynn-Wall*, *Kissinger-Akahira-Sunose* i *Starink* uvedena je pretpostavka da je vrednost energije aktivacije konstantna u celom intervalu integracije jednačine 2.12 čime se uvodi sistemski greška za izračunate vrednosti energije aktivacije [24]. Izračunato je da ove greške mogu da iznose i do 20 % od dobijene vrednosti za energije aktivacija [12].

Diferencijalni metod izokonverzije predložen od strane *Friedman*-a [25] se odnosi na logaritamsku zavisnost brzine reakcije od temperature za dati stepen reagovanja, metod se zasniva na jednačini:

$$\ln \beta \frac{d\alpha}{dT} = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{Ea}{RT} \quad (2.15)$$

I kod diferencijalnog *Friedman*-ovog modela određivanje vrednosti energije aktivacije se zasniva na linearnoj regresionoj analizi. Za konstantno α iz grafika $\ln(\beta d\alpha/dT)$ u

zavisnosti od recipročne vrednosti temperature za nekoliko različitih brzina zagrevanja dobije se prava linija iz čijeg nagiba se određuje energija aktivacije za definisan stepen reagovanja.

Da bi se povećala preciznost integralnih metoda, temperaturni integral, za svaki definisani stepen reagovanja, može biti rešen numerički kako je to i predloženo u radu *Vyazovkin*-a i *Dollimore*-a [26]. Za određivanje energije aktivacije pri definisanom stepenu konverzije u ovoj doktorskoj disertaciji korišćen je model koji je razvio *Vyazovkin* [18,27,28] koji se rešava numerički. Za svaku vrednost stepena reagovanja (α) energija aktivacije $E_a(\alpha)$ se određuju minimalizacijom sledeće funkcije:

$$f(E_a(\alpha)) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I[E_a(\alpha), T]_i \beta_j}{I[E_a(\alpha), T]_j \beta_i} \quad (2.16)$$

i numeričkim rešavanjem sledećeg temperaturnog integrala:

$$I[E_a(\alpha), T] = \int_0^T e^{-\frac{E_a(\alpha)}{RT}} dT \quad (2.17)$$

U ovoj doktorskoj disertaciji, za sve uzorke DSC snimanja su rađena sa tri različite brzine zagrevanja (5, 10 i 20 °C/min), tako da vrednost n u jednačini 2.16 iznosi 3, i jednačina se može napisati kao:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I[E_a(\alpha), T]_i \beta_j}{I[E_a(\alpha), T]_j \beta_i} = 6 \quad (2.18)$$

Eksperimentalno određene kinetičke parametre je prikladno nazivati prividnim, kako bismo naglasili činjenicu da su u pitanju sistemi u kojima se odigravaju različite hemijske reakcije sa sumarnom brzinom [28]. Iako se pretpostavlja da nijedan drugi proces tokom umrežavanja nema značajan uticaj na kinetičke proračune [29], u ovom radu, termin prividan je korišćen da opiše kinetičke parametre: stepen umrežavanja i energiju aktivacije. Prividna energija aktivacije zadržava niz svojih karakterističnih osobina kao kinetički parametar, a poprima i određena svojstva koja nisu karakteristična za energiju aktivacije elementarnog akta [30].

2.2 STRUKTURA NANOKOMPOZITA I HIBRIDNIH MATERIJALA

Od prve definicije „hibridnih materijala” koju su sedamdesetih godina prošlog veka postavili francuski hemičari, ovi materijali su se razvili u materijale kompleksne hijerarhijski organizovane strukture i unapređene kontrole hemijskih veza [31]. Uočava

se napredovanje u kreiranju i kontrolisanoj sintezi različitih tipova hibridnih materijala i oblast se proširila van granica čiste hemije i povezala se sa biologijom, fizikom, elektronikom i medicinom [31]. Zbog multidisciplinarnosti i kombinovanja različitih pristupa, dobijeni su novi materijali jedinstvenih hemijskih, fizičkih ili bioloških svojstava. Na primer, ubacivanjem organskih ili organometalnih čestica u kristalnu neorgansku ili polimernu matricu, dobijaju se potpuno nove organsko-neorganske, neorgansko-neorganske ili bio-neorganske funkcionalne heterostrukture, znatno poboljšane funkcionalnosti u odnosu na polazne komponente, sa novim, i veoma često jedinstvenim svojstvima [31].

Veliki izazov je proširivanje mogućnosti primene nanokompozitnih materijala. Neophodno je zadržati postojeća dobra svojstva, a poboljšati nezadovoljavajuća. Jedan od načina za postizanje tog cilja jeste modifikovanje polimera dodavanjem različitih punila. Polimernoj matrici se obično u cilju ojačavanja dodaju neorganska vlakna ili čestice. Dispergovanje neorganskih punila u polimerne mreže daje mogućnost stvaranja novih materijala, sa poboljšanim toplotnim i mehaničkim svojstvima. Među tako nastalim polimernim kompozitima posebno se ističu nanokompoziti. Motivacija industrije i nauke je vođena željom za razvojem novih kompozitnih materijala koji poseduju jedinstvene mehaničke, termičke, termo-mehaničke, električne i termo-električne osobine sa mogućnošću da pomognu u rešavanju problema okoline, kao što su problem sa prostorom, sa automobilima, elektronici i infrastrukturi, i naravno, oni će biti budući izazov u nauci o materijalima i inženjerskoj industriji.

Zbog strukturne organizacije komponenti na različitim dimenzionim skalama, od nanometara do centimetara, i zbog sinergističkih efekata, kod hibridnih materijala se mogu pojaviti nova svojstva, usled kojih se oni ponašaju kao multimaterijali tj. kao materijali koji su projektovani da ostvare različite funkcije [31]. Kontrola mehanizama koji utiču na svojstva novoorganizovane hijerarhijske strukture, ima centralnu ulogu u poboljšanju interakcije između organskih i neorganskih konstituenata, formiranih mreža i funkcionalnih komponenti bilo kog hibridnog materijala [31].

Iako se pojmovi „nanomaterijal“ i „nanokompozit“ koriste za oblast nauke o materijalima, koja se intenzivno proučava tek poslednjih par decenija, takvi materijali se zapravo koriste vekovima i oduvek postoje u prirodi [32]. Međutim, tek nedavno su razvijeni uređaji koji imaju mogućnost karakterizacije i ispitivanja strukture na nanonivou [32]. Nanokompozit je definisan kao kompozitni materijal, kod koga je

najmanje jedna dimenzija jednog od njenih konstituentata na nanoskali. Pojam obično podrazumeva kombinaciju dva (ili više) različitih materijala, kao što su na primer keramika i polimer, a ne spontano fazno-odvojene strukture. Istraživači koji se bave razvojem nanokompozita, teže da pronađu načine za stvaranje makroskopskih komponenti koje imaju koristi od jedinstvenih fizičkih i mehaničkih svojstava veoma malih čestica unutar njih. Prirodni materijali kao što su kosti, zubi, i sedef su veoma dobri primeri uspešne primene ovog koncepta strukturiranja, oni imaju izuzetna mehanička svojstva u odnosu na materijale od kojih su sastavljeni. Takvi kompoziti zapravo prikazuju dobro organizovane nivoe hijerarhijske strukture od makroskopskih do mikroskopskih razmera.

U suštini, upotreba nanomaterijala omogućava pristup maksimalnoj teorijskoj jačini materijala, jer nedostaci koji sprečavaju ostvarenje povoljnih mehaničkih svojstava ne dolaze do izražaja na nanoskali. Na nanonivou, punila visoke kristalnosti se koriste svuda gde se svi atomski defekti, osim onih najmanjih, mogu eliminisati. Jasno je da se veliki odnos između dužine i prečnika mora održavati kako bi se obezbedio odgovarajući prenos opterećenja. Ovaj opšti koncept svojstava nanomaterijala nije ograničen samo na mehanička svojstva materijala, jer širok spektar fizičkih svojstava zavisi i od koncentracije defekata. Pored toga, na nanonivou mogu nastati specifični efekti kroz, na primer, kvantna ograničenja, ili kroz izražen porast u međufaznoj oblasti. Koncept kreiranja i strukturnih i funkcionalnih višefaznih nanokompozita sa poboljšanim performansama je trenutno u fazi intenzivnog istraživanja na različitim metalnim, keramičkim i polimernim matricama. Slično tome, čestice punila mogu biti organske ili neorganske, sa širokim spektrom sastava i struktura materijala. Dobijeni kompoziti, u principu, pokazuju brojna poboljšana svojstva, tako da materijal ne može lako da se klasifikuje kao strukturni ili funkcionalni kompozit [33].

2.2.1 Struktura slojevitih silikata

Kao veoma često korišćena punila u savremenim istraživanjima, koriste se gline koje karakteriše slojevita struktura. Slojeviti silikati sastavljeni su iz veoma tankih slojeva spojenih relativno slabim elektrostatičkim silama. Taj prostor između slojeva, u kome deluju *Van der Waals*-ove sile, naziva se međusloj ili galerija [34]. Dimenzije međusloja iznose između 1 i 4 nm i zavise od kristalne strukture gline [35]. Debljina

tih slojeva je oko 1 nm, a dužina varira između 30 nm i nekoliko mikrona, pa čak i više, u zavisnosti od vrste i porekla gline, kao i načina pripreme [35]. Ovakav raspored dimenzija je ono što slojevite silikate čini idealnim punilom za ojačavanje polimernih materijala. Vrednosti odnosa dužine i debljine ovih slojeva su izuzetno velike, preko 1000 [36–37]. Kako bi došlo do poboljšanja svojstava hibridnih materijala u odnosu na polazne materijale, neophodno je da punila budu veoma malih dimenzija, pa čak i da dostižu atomski ili molekularni nivo. Ipak, sa smanjenjem dimenzija i porastom odnosa između dužine i prečnika čestica, raste specifična površina i tendencija ka aglomerizaciji, koja se negativno odražava na krajnja svojstva novoformiranih kompozitnih materijala [38].

Osnovne jedinice iz kojih su izgrađeni slojevi glina su tetraedarski slojevi, u kojima je atom silicijuma okružen sa četiri atoma kiseonika, i oktaedarski slojevi, u kojima je atom metala (najčešće aluminijum) okružen sa osam atoma kiseonika. Postoje dve grupe slojevitih silikata:

1. trioktaedarski slojeviti silikati, kod kojih je svaki O^{2-} ili OH^- jon okružen sa 3 dvovalentna katjona, kao što su Mg^{+2} ili Fe^{+2}
2. dioktaedarski slojeviti silikati, kod kojih je svaki O^{2-} ili OH^- jon okružen sa 2 trovalentna katjona, uglavnom Al^{+3} .

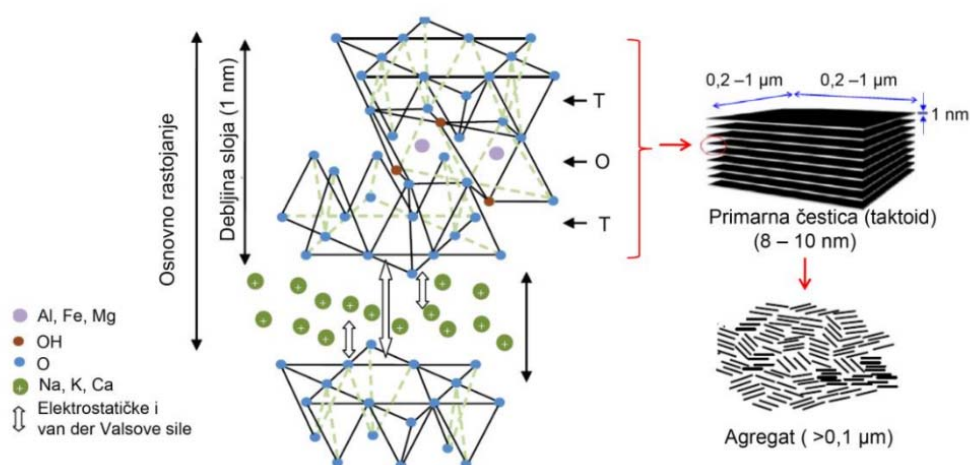
Pirofiliti su minerali, koji u svojoj strukturi sa 2:1 vrstom slojeva, imaju atom silicijuma u tetraedarskim slojevima i aluminijuma u oktaedarskim slojevima, bez ikakve njihove zamene. Međutim, kod nekih glina postoji određeni stepen izomorfne zamene, na primer kod smektita. Kod smektita su tetraedarski ili oktaedarski katjoni zamenjeni katjonima nižeg oksidacionog broja zbog čega dolazi do promene naelektrisanja koje se neutrališe katjonima metala smeštenim na površini ili u prostoru između slojeva. Broj katjona potrebnih za neutralisanje naelektrisanja zavisi od ukupnog naelektrisanja sloja koje je određeno količinom izomorfne zamene, kao i time da li se odvija na tetraedarskim i oktaedarskim slojevima, i naziva se kapacitet razmene katjona (CEC). Zbog relativno slabih sila, koje vladaju između slojeva, voda i drugi polarni molekuli mogu da uđu između jedinica slojeva izazivajući širenje kristalne rešetke [39]. Katjoni kojima se neutrališe negativno naelektrisanje mogu se u potpunosti zameniti drugim neorganskim, kao i velikim brojem organskih katjona. Zbog izražene sposobnosti razmene katjona sa različitim organskim komponentama u

međuslojnom prostoru, montmorilonit pored saponita i hektorita spada u grupu najčešće korišćenih smektita za dobijanje nanokompozita (tabela 2.1).

Tabela 2.1 Hemijske formule, kapacitet katjonske izmene (CEC) i dužina čestica za različite vrste slojevitih silikata iz grupe smektita [40]

Materijal	Hemijska formula	CEC (mequiv/100g)	Dužina čestica (nm)
Montmorilonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hektorit	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50-60

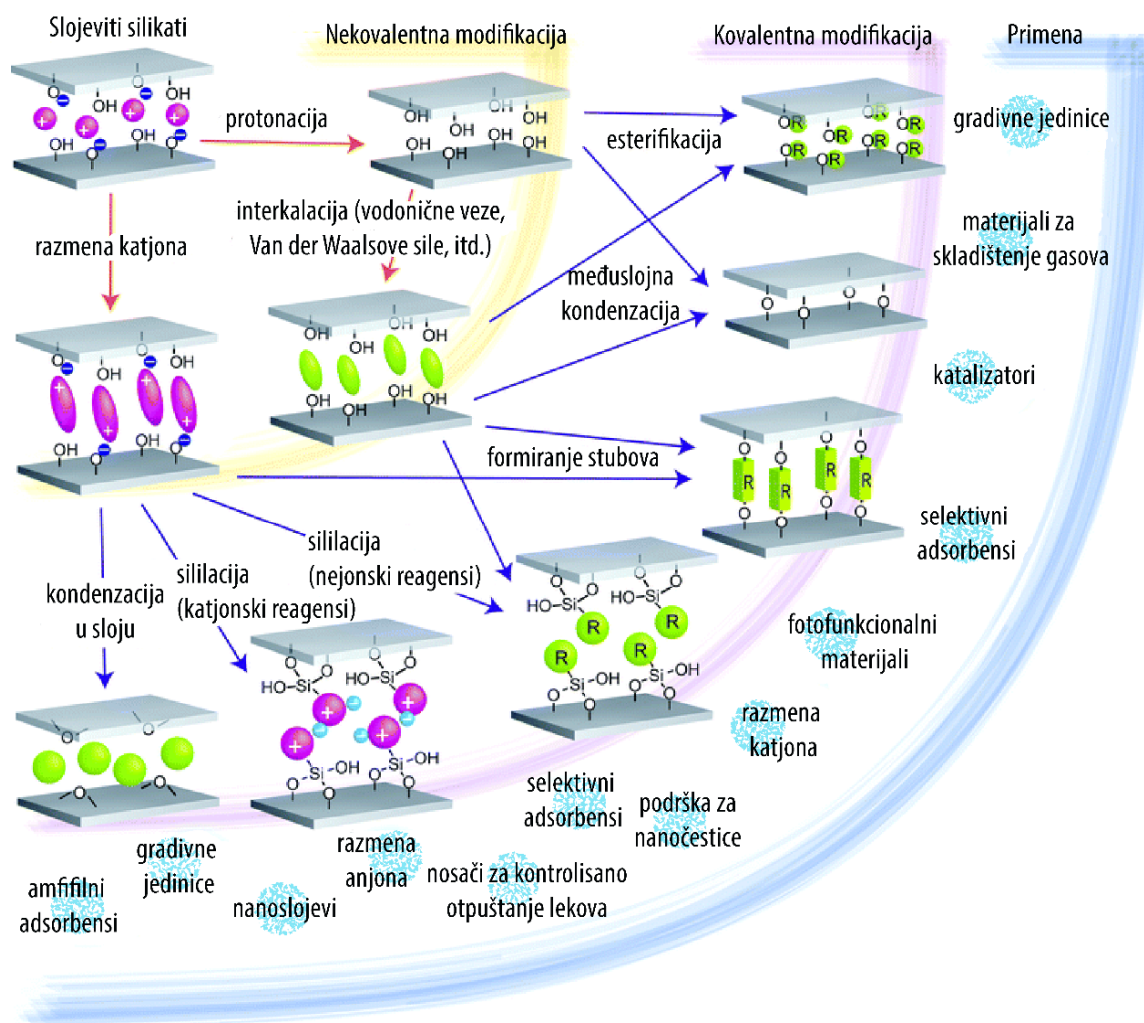
Montmorilonit nastaje kada se trovalentni aluminijumov katjon, u oktaedarskom sloju originalne strukture pirofilita, zameni dvovalentnim katjonom magnezijuma, čime nastaje elektronegativni naboj između slojeva gline, slojevi se odvajaju, a u taj međuprostor ulaze drugi katjoni kao što su K^{+1} , Ca^{+2} ili Na^{+1} . Struktura montmorilonita prikazana je na slici 2.11.



Slika 2.11 Šematski prikaz strukture montmorilonita [41]

Zbog sklonosti ka formiranju aglomerisanih taktoida, glinu sa slojevitom strukturom nije lako rasporediti u polimernu matricu, pri čemu nastaju mikrokompoziti [42]. Disperzija u pojedinačne monoslojeve je onemogućena i unutrašnjom nekompatibilnošću hidrofilnih silikata sa slojevitom strukturom i hidrofobne polimerne matrice. U cilju povećanja kompatibilnosti i mešanja glina ove vrste sa različitim polimerima, i dobijanja hibridnih materijala, neophodno je izvršiti modifikaciju

površine slojeva punila organskim jedinjenjima (tzv. organska modifikacija). Organska modifikacija gline može se izvršiti na brojne načine kao što je prikazano na slici 2.12, čime nastaje organogлина pogodna za različite primene. Za površinski tretman čestica za ojačanje polimerne matrice, najčešće se koriste površinski aktivni alkilamonijum joni. Površinski aktivni alkilamonijum joni sastavljeni su iz „glave“ (polarna grupa), i jednog ili više alkilnih „repova“ (nepolarna grupa), kao i drugih nepolarnih (metil) ili polarnih (hidroksietil) funkcionalnih grupa [38].

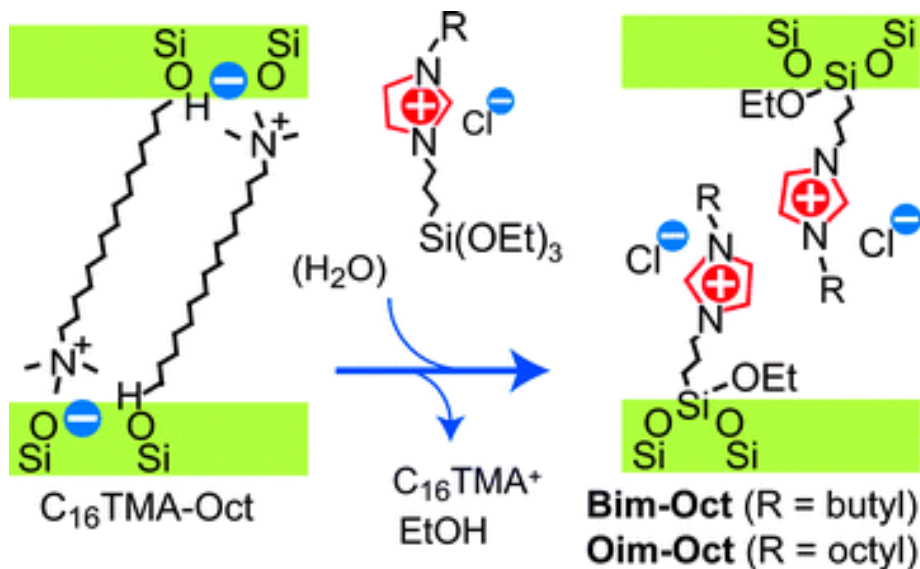


Slika 2.12 Prikaz različitih postupaka modifikacije slojevitih silikata [43]

Ubacivanjem alkilamonijum jona između slojeva gline dolazi do reakcije izmene katjona. S obzirom da negativno naelektrisanje potiče od silikatnih slojeva, polarna „glava“ površinski aktivnog katjona ostaje na površini sloja, dok se „repovi“ uspešno smeštaju u prostor između slojeva (slika 2.13). Do jonske zamene postojećih neorganskih katjona sa površinski aktivnim primarnim, sekundarnim, tercijarnim i

kvatenernim alkilamonijumovim ili alkilfosfonijumovim katjonima dolazi na površini slojeva slojevitih silikata i na taj način se obezbeđuje površinska kompatibilizacija čestica gline i hidrofobne polimerne matrice [44].

Osim toga, organskim katjonima snižava se površinska energija neorganskih čestica, poboljšava kvašenje sa polimernom matricom i rastojanje između međuslojeva [45,46], usled čega dolazi do odvajanja pojedinih slojeva i do difuzije lanaca polimerne matrice u međusloj gline [38].



Slika 2.13 Reakcija izmene katjona tokom organske modifikacije gline [43]

Povećanje razmaka između međuslojeva galerije zavisi od molske mase i zapremine koju je zauzeo jon, kao i od ukupnog naelektrisanja sloja ili kapaciteta razmene katjona. Organski katjoni obezbeđuju funkcionalne grupe koje mogu reagovati sa polimernom matricom, pa čak u nekim slučajevima, i inicirati polimerizaciju monomera, čime se povećava jačina veze na graničnoj površini između punila i polimerne matrice [38].

2.2.2 Dobijanje nanokompozita dodavanjem slojevitih silikata

Iako su značajni pomaci učinjeni u poslednjih nekoliko godina da se prevaziđu poteškoće u proizvodnji polimernih nanokompozita, prerada je i dalje ključni izazov kako bi se u potpunosti iskoristila svojstva nanoojačanja. Primarni problem je postizanje dobre disperzije nanopunila u kompozitu, nezavisno od oblika punila i odnosa njegovih dimenzija. Bez pravilne disperzije, aglomerati punila imaju tendenciju

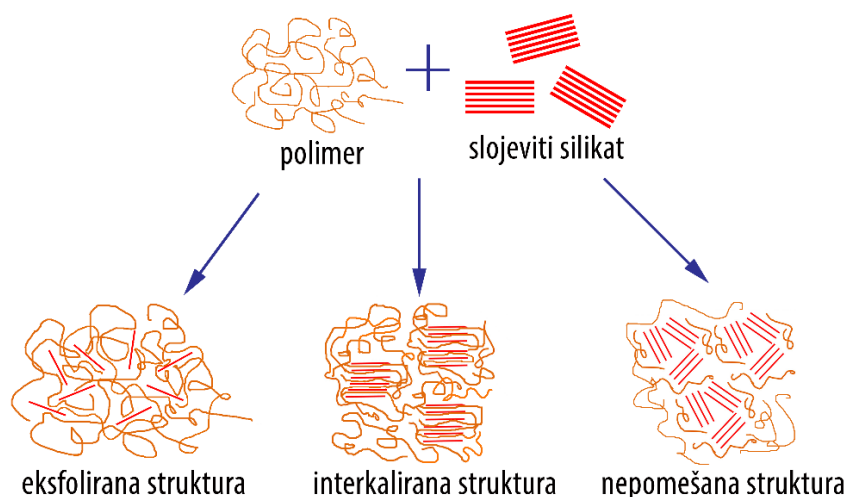
da se ponašaju kao oštećena mesta, i samim tim ograničavaju mehaničke performanse kompozita. Aglomerati, takođe, negativno utiču i na fizička svojstva kompozita.

U slučaju kada čestice dimenzija ispod 1 μ m disperguju u matricu niskog viskoziteta, procesi difuzije i interakcije čestica-čestica i čestica-matrica imaju važnu ulogu. Specifična površina čestice ima mnogo veći uticaj na proces disperzije nego apsolutna veličina čestice. Stvarna zapremina međufazne oblasti zavisi od disperzije i distribucije čestica punila, kao i njihove specifične površine. Kod tradicionalnih kompozita sa vlaknima, međufazna oblast se definiše kao zapremina u kojoj osobine odstupaju od onih u matrici ili punilu [47]. Međutim, jednostavnije je, u slučaju malih čestica, razmotriti jednostavni proračun [48] rastojanja između čestica (s):

$$s = d \cdot \left[\left(\frac{\pi}{6\phi_V} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (2.19)$$

gde je d prečnik, a ϕ_V je zapreminski udeo sfernih čestica ujednačenih dimenzija, na rešetki. Na primer, dodavanje 15 zapr. % čestica prečnika 10 nm dovodi do rastojanja između čestica od samo 5 nm. Ova brojka, koja je slična poluprečniku rotacije tipičnog molekula polimera, pokazuje da se u suštini cela polimerna matrica u nanokompozitu može ponašati kao da je deo međufazne oblasti. Drugim rečima, svojstva cele matrice mogu se razlikovati od čistog polimera u smislu stepena umrežavanja, pokretljivosti lanaca, konformacije lanaca, i stepena uređenosti lanaca ili kristalnosti. Ovi efekti mogu uticati kako na preradu, tako i na krajnja svojstva polimerne faze. Pored toga, jak uticaj međufaznih interakcija tokom prerade može da promeni mikrostrukturu matrice, posebno u slučaju polukristalnih polimera, što može značajno da utiče na mehaničko ponašanje nanokompozita, nezavisno od matrice.

Kod strukturiranja nanokompozita, osnovni cilj je u najvećem broju željenih primena, potpuna eksfolijacija primarnih čestica gline tj. razdvajanje primarnih čestica i individualno dispergovanje u željenu polimernu matricu [49]. Međutim, idealnu morfologiju često nije moguće postići, te su uobičajeni različiti stepeni dispergovanja. Opšte su prihvaćena tri stepena dispergovanja: eksfoliran (pomešan), interkaliran i nepomešan (konvencionalan ili mikrokompozit) (slika 2.14) [50].



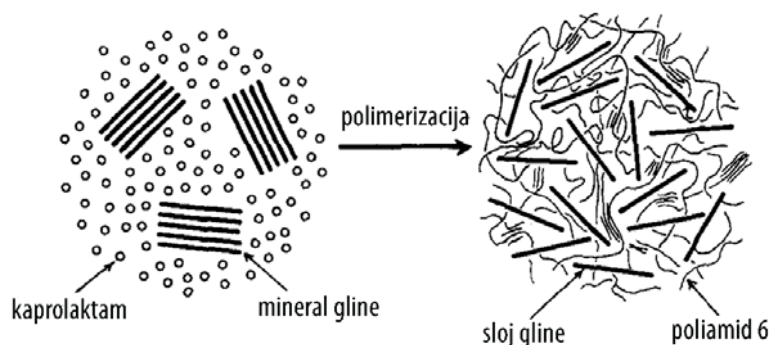
Slika 2.14 Šematski prikaz strukture nanokompozita u odnosu na stepen dispergovanja čestica

Eksfolijacija/adsorpcija: u ovom postupku, prvo se slojevita glina eksfolira u rastvaraču u kome je rastvorljiv polimer. Polimer se adsorbuje na jednoslojnu površinu i nakon isparavanja rastvarača ili procesa precipitacije, pojedinačni slojevi se ponovo slažu zarobljavajući polimer i hidratizane/rastvorene jone (slika 2.15) [50].



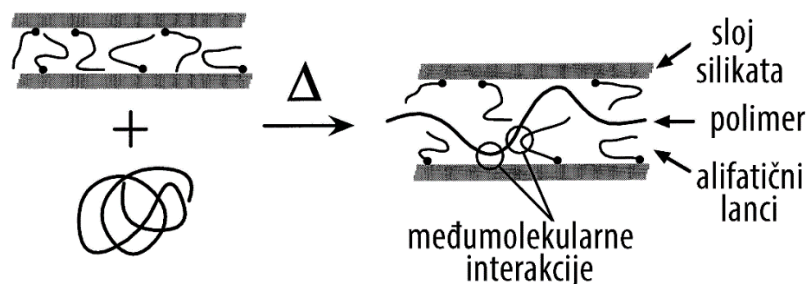
Slika 2.15 Šematski prikaz sinteze nanokompozita gde se prvo slojevi glina razdvoje (delaminiraju), a potom vrši umrežavanje pretpolimera, pri čemu se dobija eksfolirana struktura [51]

In situ interkalativna polimerizacija: Slojevita glina u tečnom monomeru ili rastvoru monomera bubri i raslojava se, molekuli monomera migriraju u galerije slojevitih silikata, a reakcija polimerizacije se inicira zagrevanjem, radijacijom. Rast makromolekula dovodi do dodatnog raslojavanja minerala gline i stvaranja neuređene strukture. Ovaj način dobijanja nanokompozita je prvi put opisan za pripremu nanokompozita poliamid 6/glina polazeći od kaprolaktona (slika 2.16) [50].



Slika 2.16 Šematski prikaz sinteze poliamid-6/glina nanokompozita „in situ“ postupkom u rastopu kaprolaktama [52]

Interkalacija u rastopu, kada kao reakciona sredina služi sam monomer, bez upotrebe rastvarača, je ekološki prihvatljiva, i koristi se za sve vrste polimera. Dodatna prednost je to što ovakav način dobijanja nanokompozita omogućava industrijsku preradu, na primer procesom brizganja. U ovoj metodi, polimeri i slojevita glina se zagrevaju iznad tačke omekšavanja polimera (slika 2.17) [50].



Slika 2.17 Šematski prikaz procesa interkalacije rastopa polimera i organski modifikovanog slojevitog silikata [53]

Interkalacija prepolimera iz rastvora: Slojevita glina bubri u rastvaraču (voda, toluen, itd), a nakon toga se meša sa polimerom ili prepolimerom, gde se lanci polimera interkaliraju prilikom izlaska rastvarača korišćenih za bubrenje. Kada se ukloni sav rastvarač, nastaje polimerni slojeviti nanokompozit [40,54,55].

2.2.3 Hibridni materijali na osnovu epoksidnih smola i slojevitih silikata

Veliki broj istraživanja posvećen je modifikovanju epoksidnih smola radi poboljšanja njihovih mehaničkih i toplotnih svojstava. Rezultati ovih istraživanja pokazuju da mehanička i toplotna svojstva, kao i adhezija smole, mogu biti poboljšane dodatkom različitih neorganskih nanočestica [45,56], modifikacijom epoksidne smole neorganskim punilima mikro dimenzija [57], različitim vrstama guma [58], kao i

modifikacijom termoplastičnim polimerima kao punilima [59–63]. Promene u sastavu materijala, kontrola i preraspodela atomske arhitekture, čistoća materijala i integracija nanoelemenata na atomskoj skali u tradicionalnim kompozitnim materijalima ukazuju na mogućnost poboljšana svojstava. Polimeri, nanočestice, kao i nanokompozitni materijali predstavljaju vrlo interesantno područje istraživanja na polju materijala. Istraživanja se pretežno fokusiraju na vezu između strukture i svojstava nanokompozitnih materijala. Jedinstvene karakteristike ovih materijala zavise od prirode samog materijala, veličine primarnih čestica, veličine kristalita, kao i od uslova okoline kao što su temperatura i pritisak. Karakterizacija strukture i mogućnost manipulacije u toku dobijanja nanokompozita predstavljaju velike izazove sa eksperimentalne tačke gledišta. Istraživanje ovih materijala je uglavnom empirijsko i krajnji stepen kontrole svojstava nije još u potpunosti ostvariv.

Među brojnim nanopunilima, za poboljšanje fizičkih, mehaničkih i toplotnih svojstava polimernih materijala, najčešće se koriste čestice gline, čađi, silicijum dioksida, karbonske nanocevi, kao i čestice slojevitih silikata. Jake interakcije između polimera i gline sa slojevitom strukturom dovode do stvaranja faza koje se disperguju na nanometarskoj skali. Svojstva hibridnih materijala, dobijenih pomoću silikata sa slojevitom strukturom, najviše zavise od stepena raslojenosti gline koji je određen prirodom korišćenih komponenti, vrstom polimerne matrice i organogline, kao i načinom dobijanja. Sprovedena su opsežna istraživanja o uticaju glina i njihove hemijske modifikacije na strukturu i svojstva epoksidnih hibrida [41,64–83].

Postoji veliko interesovanje za disperziju montmorilonita (MMT) u epoksid/amin sisteme [14,84], jer se dodatkom organski modifikovanog MMT postiže očuvanje toplotne stabilnosti [85], mehaničkih svojstava [86,87] i temperature prelaska u staklasto stanje [88,89]. Modifikacija montmorilonita sa različitim alkilamonijum katjonima ima uticaj na mehanizam umrežavanja [90] i samim tim na konačna svojstva materijala. Mogu se dobiti nanokompoziti različite strukture u zavisnosti od temperature na kojoj se vrši umrežavanje i prirode organskog katjona. U radu Alzina i saradnika [14] ispitan je uticaj prirode jona na umrežavanje epoksid/amin i konačna svojstva dobijenih nanokompozita. U zavisnosti od prirode organskih jona umetnutih u međuprostor, modifikovani MMT može da katalizuje reakcije ili reaguje sa pretpolimerom ili umreživačem [14]. Organski modifikovan montmorilonit može katalizovati polimerizaciju diglicidiletra bisfenola A (DGEBA), što dovodi do

nastajanja umreženih polietara. U zavisnosti od uslova pod kojima se vrši umrežavanje, homopolikondenzacija epoksida može teći paralelno sa drugim reakcijama tokom umrežavanja epoksid/amin sistema [14]. Wang i Pinnavaia [78] su naglasili da homopolikondenzacija DGEBA započinje na 220°C u prisustvu 5 mas.% modifikovanog montmorilonita, dok reakcija čistog DGEBA započinje na 300 °C.

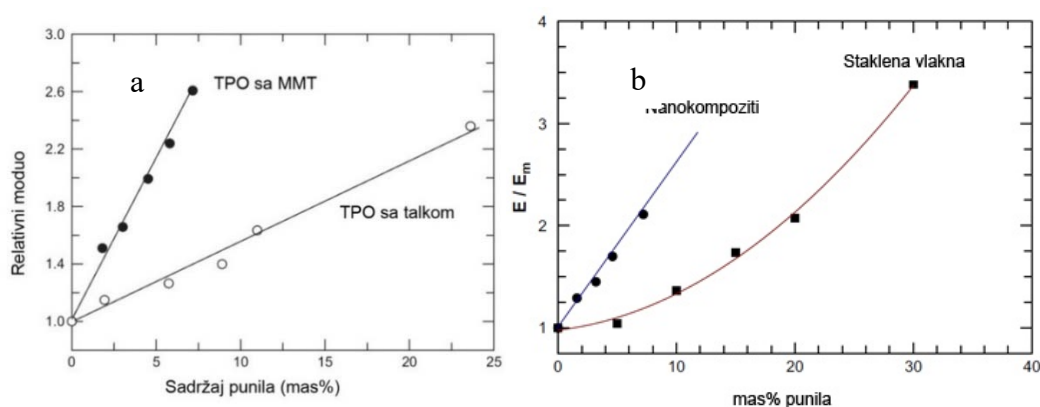
Uobičajen razlog za dodavanje punila u polimere je povećanje modula elastičnosti preko mehanizama ojačavanja opisanih u teorijama kompozita [91–112], ali postoji veliki broj drugih svojstava koja se mogu poboljšati dodavanjem različitih nanočestica. U tabeli 2.2 su prikazani neki od primera komercijalne upotrebe nanokompozitnih polimernih materijala, sa naznačenom matricom koja je korišćena, punilom, svojstvom koje je poboljšano, primenom, kao i proizvođačem koji ga koristi.

Tabela 2.2 Primeri komercijalne upotrebe nanokompozitnih polimernih materijala [113]

Matrica	Nanočestica	Svojstva koja su poboljšana	Primena	Proizvođač ili trgovački naziv
poliamid 6	slojevite gline	tvrdća	automobilski zaštitini pojasevi	Toyota / Ube
termoplastični poliolefini	slojevite gline	tvrdća/jačina	eksterijer	General Motors
epoksidi	ugljenične nanocevi	tvrdća/jačina	teniski reket	Baholat
epoksidi	ugljenične nanocevi	tvrdća/jačina	štap za hokej	Montreal: Nitro Hybtonite
poliizobutilen	slojevite gline	barijerna svojstva	teniske i fudbalske lopte, pneumatici	In Mat LLC
sbr, prirodni kaučuk, polibutadien	čad (20-100 nm)	jačina, abrazija	pneumatici	Različite
različite	ugljenične nanocevi	električna	elektrostatički disipatori	Hyperion
različite	srebro	antimikrobnost	zavoji, bandažeri	Curad
poliamid mxđ6.pp	slojevite gline	barijerna svojstva	ambalaža	Imperum, nanocor
stiren butadienski kaučuk (sbr)	različiti tipovi aktivnih punila	poboljšana svojstva u zimskim uslovima	zimske gume	Pirelli
prirodni kaučuk (nr)	srebro	antimikrobnost	lateksne rukavice	
poliamidni poliamid 6, 66, 12	slojevite gline	barijerna svojstva	sistem za napajanje benzinom	Ube

U radovima [114,115] je pokazan uticaj veličine čestica neorganskih punila na svojstva polimernih materijala, objašnjeno je na koji način slaganje eksfoliranih slojeva gline utiče na mehanička i barijerna svojstva dobijenih nanokompozita, i upoređena su

svojstva sa svojstvima kompozita sa staklenom vunom i talkom. Na primer, povećanje relativnog modula elastičnosti sa 1 na 2, zahteva 3 puta veću količinu talka (slika 2.18a), a 4 puta veću količinu staklenih vlakana (slika 2.18b) u odnosu na količinu potrebnih čestica montmorilonita. Osim toga, u radu [116] je zaključeno da ravnomerno dispergovane i poravnate primarne čestice gline imaju veoma izražen pozitivan efekat na povećanje modula elastičnosti. Ako su primarne čestice iznivelisane u ravni uzorka, isto ojačanje se može primetiti u svim pravcima u okviru ravni, dok se kod ojačavanja staklenim vlaknima ojačava samo u pravcu njihovog poravnanja [92]. Površinska svojstva nanokompozita su mnogo bolja u poređenju sa površinskim svojstvima kompozita sa staklenim vlaknima.



Slika 2.18 a) Zavisnost relativnog modula elastičnosti od sadržaja punila kod nanokompozita kome je punilo montmorilonit i konvencionalnog termoplastičnog poliolefina (TPO) kome je punilo talk [114] b) Poređenje modula ojačanja (u odnosu na polimernu matricu) povećava se za nanokompozite sa montmorilonitom (MMT) nasuprot staklenim vlaknima (odnos ~20) za matricu na osnovu poliamida 6 [115]

U literaturi [117] su opisani i nanogelovi za pripremu epoksidnih samoobnavljajućih organskih premaza za čelik. Prikazana je upotreba nanogela kao zaptivnog materijala protiv dejstva soli i vlage i za popunjavanje mikro i nanono pukotina do kojih dolazi u toku umrežavanja epoksidnog prepolimera. Do samoobnavljanja epoksidnih mreža, u koje su dodate čestice nanogela, dolazi zbog međusobnog povezivanja nanogelova i epoksida. Pod dejstvom napona, dolazi do formiranja novih, preuređenih struktura koje sprečavaju mehanička oštećenja, čime nastaju materijali velike čvrstoće

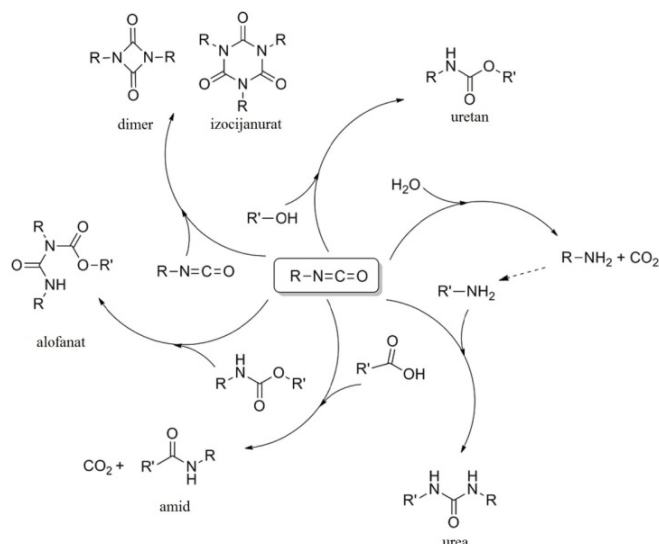
2.2.4 Struktura poliuretana

Poliuretani su polimeri sastavljeni od organskih jedinica spojenih karbonatnim (uretanskim) vezama. Poliuretani se sintetišu reakcijom izocijanata, koji sadrži dve ili

više izocijanatnih grupa po molekulu, sa polioliima (polietarskim i poliestarskim), koji mogu da sadrže dve ili više OH grupa po molekulu, uz upotrebu katalizatora ili izlaganjem reakcionog sistema ultraljubičastoj svetlosti. Kako poliuretani sadrže dva tipa monomera, klasifikuju se kao naizmenični (alternirajući) kopolimeri. Na svojstva poliuretana u velikoj meri utiču tipovi reaktivnih komponenti koji se koriste za njihovo dobijanje. Dugi fleksibilni lanci polaznih polioličnih komponenti i ostvarena mala gustina umreženosti uslovljavaju da sintetisani poliuretanski materijal može dostići visok nivo istezanja, dok kratki lanci sa velikom gustinom čvorova mreže daju čvrsti polimer [38].

Dok su većina poliuretana termoreaktivni materijali koji se ne tope kada se zagrevaju, proizvodi se i specifična druga klasa poliuretanskih materijala, termoplastični segmentirani poliuretani, kod kojih se specifičnim izborom reaktanata ostvaruju fizički čvorovi mreža. Mogućnost velikog izbora izocijanatnih i polioličnih komponenti pored drugih aditiva i uslova prerade, omogućavaju da ovi materijali imaju velike mogućnosti projektovanja svojstava. Istraživanja su pokazala da je odnos između strukture i svojstava ovih materijala u velikoj meri određen selekcijom polaznih reaktanata, ali i metodom sinteze, stepenom razdvajanja faza, morfologijom, stepenom kristalnosti i nastajanjem vodoničnih veza [118].

Poliuretanski materijali se mogu koristiti u različitim oblicima: kao pene, elastomeri, lepkovi, boje, vlakna (spandeks), pa sve do specijalnih prevlaka. Hemijske reakcije izocijanata, koje su osnove dobijanja poliuretana, veoma su raznovrsne. Razlog toga je izuzetna reaktivnost izocijanatne grupe koja lako stupa u reakciju sa jedinjenjima koja sadrže aktivan proton (dioli, alkoholi, voda, amini, kiseline). Specifičnost izocijanata ogleda se u tome što mogu reagovati međusobno formirajući dimere ili trimere, a mogu i da se polimerizuju gradeći poliizocijanate. Kod sinteze poliuretanskih materijala, izocijanatna grupa može da reaguje sa prethodno nastalim uretanskim grupama, pri čemu se grade alifatične grupe. Izocijanat reagovanjem sa karbonilnom grupom daje biuretan. Mehanizmi mogućih reakcija izocijanata sa jedinjenjima koje sadrže OH grupu prikazani su na slici 2.19.

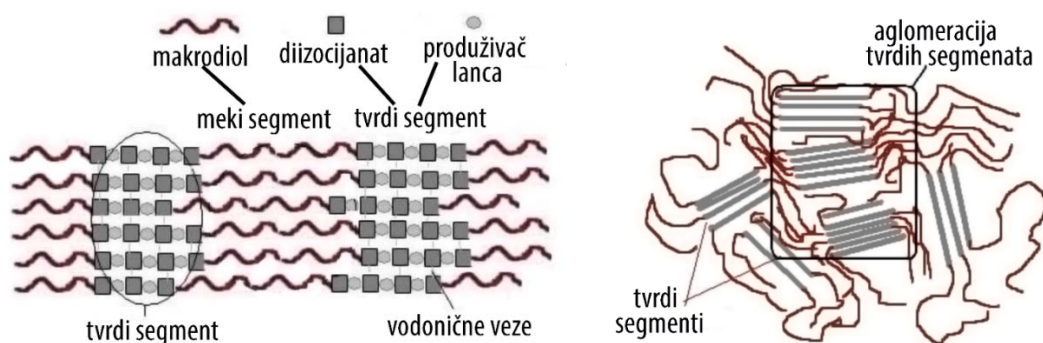


Slika 2.19 Prikaz alternativnih putanji reagovanja R izocijanatne grupe u proizvodnji poliuretanskih materijala [119]

Izuzetna reaktivnost izocijanatne grupe je razlog za veoma česte, poželjne ili nepoželjne, sporedne reakcije u toku ili nakon sinteze poliuretana, koje uključuju i reakcije sa vodom i reakcije nastalih proizvoda. Reakcijom uretana sa izocijanatom obrazuje se trofunkcionalna alofanatna grupa, a druga trofunkcionalna grupa nastaje ciklotrimerizacijom dajući izocijanurat. Obrazovanje trofunkcionalnih grupa omogućava želiranje i porast gustine umreženja. Tragovi vode su često prisutni u polioliima, naročito u industrijskim proizvodima. Kako je molska masa vode mala u odnosu na polioli, neznatni maseni udeli postaju znatni na molskoj skali. Nakon izdvajanja CO₂ stvara se amin koji reaguje sa izocijanatom i daje dvofunkcionalnu urea grupu, što znači produžavanje lanaca. Nastajanje trofunkcionalne grupe iz uree i izocijanatne grupe takođe omogućava umrežavanje.

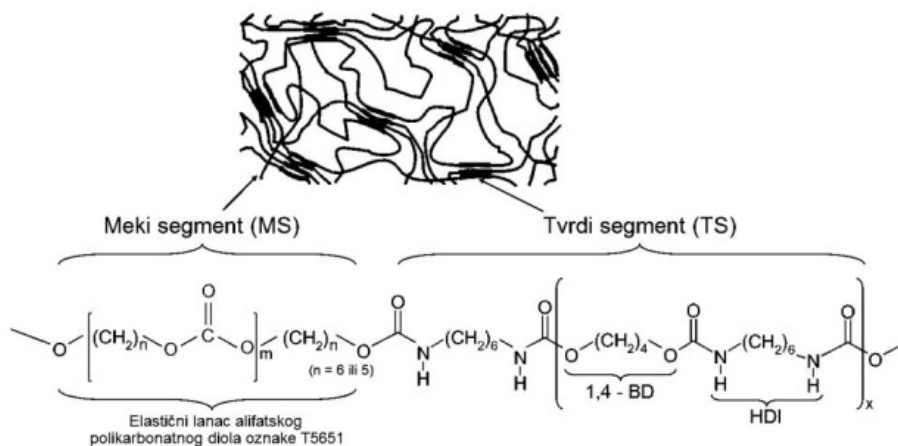
Segmentirani poliuretanski elastomeri se sintetišu reakcijom između aromatičnog ili alifatičnog izocijanata, polimernog diola i produživača lanca male molekulske mase, koji je po hemijskom sastavu diol ili diamin. Dobijeni kopolimeri se sastoje od dva tipa lančastih segmenata, koji se veoma razlikuju po hemijskim i fizičkim svojstvima. Termodinamička nekompatibilnost, odnosno nemešljivost dve vrste segmenata, dovodi do fazne segregacije u materijalu i stvaranja dvofazne mikrostrukture, pri čemu meki segmenti grade amorfnu matricu, dok su tvrdi segmenti međusobno povezani sekundarnim vezama i predstavljaju fizičku umreženost. To su termoplastični elastomeri sa fizičkim čvorovima mreža, koji imaju svojstva elastomera

na temperaturi primene, a na povišenim temperaturama se ponašaju kao termoplastični polimeri (slika 2.20).



Slika 2.20 Struktura termoplastičnih poliuretana sa naznačenim tvrdim i mekim segmentima [120]

Meke fleksibilne segmente čine polieterski ili poliestarski polioli, dok tvrde segmente čine diizocijanatna komponenta i produživač lanca. Usled toga što hemijski spojeni tvrdi i meki segmentni deluju zajedno i utiču na morfologiju, stepen razdvajanja faza, mogućnost kristalizacije i nastajanja vodikovih veza. U poslednje vreme velika pažnja je posvećena postupcima sinteze termoplastičnih poliuretanskih elastomera dobijenih na osnovu alifatičnih polikarbonatnih diola [38, 121], koji su skuplji, ali imaju znatno poboljšana mehanička, toplotna, degradaciona i hidroizolaciona svojstva u odnosu na tradicionalne poliuretanske materijale na osnovu poliestarskih ili polietarskih komponent. Na slici 2.21 je prikazana struktura alifatičnog linearnog poliuretanskog elastomera sintetisanog iz polikarbonatnog diola.



Slika 2.21 Struktura alifatičnog linearnog poliuretanskog elastomera sintetisanog primenom polikarbonatnog diola [122]

2.2.5 Hibridni materijali na osnovu epoksidnih smola i poliuretana

Mala otpornost na lom i krtost ograničavaju upotrebu epoksidnih smola u mnogim oblastima. Kako bi se prevazišli ti nedostaci, pažnja istraživača je usmerena na modifikaciju lomljivih epoksidnih smola mešanjem sa elastomerima, termoplastikom, blok kopolimerima, itd [123]. Mešanje lomljivih epoksidnih smola sa odgovarajućim termoplastima koji imaju visok modul elastičnosti i visoke temperature prelaska u staklasto stanje (T_g), sa ciljem da se poveća njihova žilavost i toplotna otpornost, važna je tema u istraživanju savremenih hibridnih epoksidnih materijala. Visoka žilavost strukturnih kompozita je rezultat njihove hijerarhijske strukture koja dovodi do rasipanja energije pri različitim skalama tokom deformacije. Važni faktori koji kontrolišu termomehaničko ponašanje i morfologiju hibridnih materijala na osnovu epoksida i termoplastičnih materijala su struktura osnovnog lanca i molekulska masa. Kontrolom navedenih parametara, mogu se strukturirati materijali specifičnih svojstava za primenu kao što su inženjerski materijali za vazduhoplovnu, elektronsku, građevinsku i automobilsku industriju.

Radi poboljšanja mehaničkih svojstava, *Wang i Chen* [124] su modifikovali epoksidnu smolu sa poliuretanim čiji je pretpolimer imao krajnje aromatične aminske grupe, kao i krajnje fenolne hidroksilne grupe. Rezultati ovog načina modifikacije su pokazali da epoksidne smole modifikovane poliuretanim čiji pretpolimer sadrži fenolne hidroksilne grupe imaju poboljšana mehanička svojstva u odnosu na smole modifikovane pretpolimerima sa amino grupama na krajevima. Poliuretanski lanci se mogu ugraditi u epoksidni materijal preko fizičkih i hemijskih veza, obrazujući interpenetrirajuću (prožimajuću) strukturu. *Hsieh i Hanh* [125] su ispitivali mehanička svojstva epoksidnih smola modifikovanih poliuretanim na osnovu diola različitih dužina. *Harani i saradnici* [126] su dokazali da dodatak poliuretana poboljšava mehaničke karakteristike epoksidnih materijala. Reakcija produživača lanca sa poliuretanskim pretpolimerom koji sadrži krajnje izocijanatne grupe uticala je na značajno povećanje otpornosti na udar modifikovanih epoksidnih materijala u odnosu na nemodifikovane. *Park i Jin* [127] su ispitivali termomehanička svojstva, kao i slobodnu površinsku energiju smeše epoksid/poliuretan. Uočeno je da slobodna površinska energija polarnih komponenti znatno zavisi od dodatka poliuretana, koji je izazvao povećanje otpornosti na udar pri niskim temperaturama. Poboljšanje mehaničkih svojstava je nastalo kao rezultat ostvarenih vodoničnih veza između

epoksidne smole i uretanskih grupa u poliuretanu. Istraživan je uticaj dodatka poliuretana sa različitim izocijanatnim indeksom na mehanička i toplotna svojstva epoksidnih smola [128]. Najveće poboljšanje mehaničkih svojstava modifikovanih epoksida je postignuto dodavanjem poliuretana koji je sintetisan sa viškom izocijanatnih grupa u odnosu na OH grupe, što je omogućilo reakciju kalemljenja modifikatora i epoksidne matrice, i na taj način uticalo na dobijanje epoksidnog hibridnog materijala sa boljim mehaničkim karakteristikama.

Jedan od načina poboljšanja mehaničkih svojstava epoksidnih smola jeste modifikacija termoplastičnim poliuretanskim elastomerima dobijenim na osnovu polikarbonatnog diola, dobrih elastičnih svojstava. Zbog biodegradabilnosti, biokompatibilnosti i jedinstvenog hemijskog sastava, kao i dobrih mehaničkih karakteristika [121] u širokom opsegu temperatura i deformacije, ovi poliuretani služe za specijalne namene, a njihova najznačajnija primena je u oblasti medicine [129–133]. Izražena elastičnost poliuretanskih materijala potiče od termodinamičke nekompatibilnosti segmenata, a mehanička svojstva veoma zavise od stepena mikrofaznog razdvajanja, koji ne zavisi samo od sposobnosti tvrdih segmenata da obrazuju vodonične veze, nego i od hemijske strukture i sastava poliuretanskih materijala [134,135]. Poznato je da fizička svojstva umreženih epoksidnih smola zavise od stepena umreženosti [136], uslova umrežavanja [137,138], kao i vremena i temperature umrežavanja [139]. Iz tog razloga, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) [140] je našla široku primenu za ispitivanje veze između procesa umrežavanja i krajnjih svojstava nemodifikovanih i modifikovanih epoksidnih smola, u cilju dobijanja materijala visokih performansi [141–143].

Epoksidni polimeri obično imaju dobru termičku postojanost i visok modul elastičnosti, a to su poželjna svojstva za njihovu upotrebu kao adheziva ili kao matrice za kompozitne strukturirane materijale sa vlaknima. Međutim, epoksidni materijali imaju tendenciju da budu kruti i mnogo istraživanja je fokusirano na to kako povećati njihovu žilavost loma i energiju loma, a da pritom ne ugroze njihov modul elastičnosti i termičku postojanost. Na primer, elastomeri su korišćeni u mnogim istraživanjima kako bi se povećala energija loma termoreaktivnih polimera. Pokazalo se, međutim, da elastomerni materijali smanjuju toplotnu stabilnost i modul elastičnosti, što je neprihvatljivo za neke aplikacije kompozita sa vlaknima. Alternativni put je da se koriste termoplastični elastomeri (kod kojih su čvorovi mreže privremeni) i nađeno je

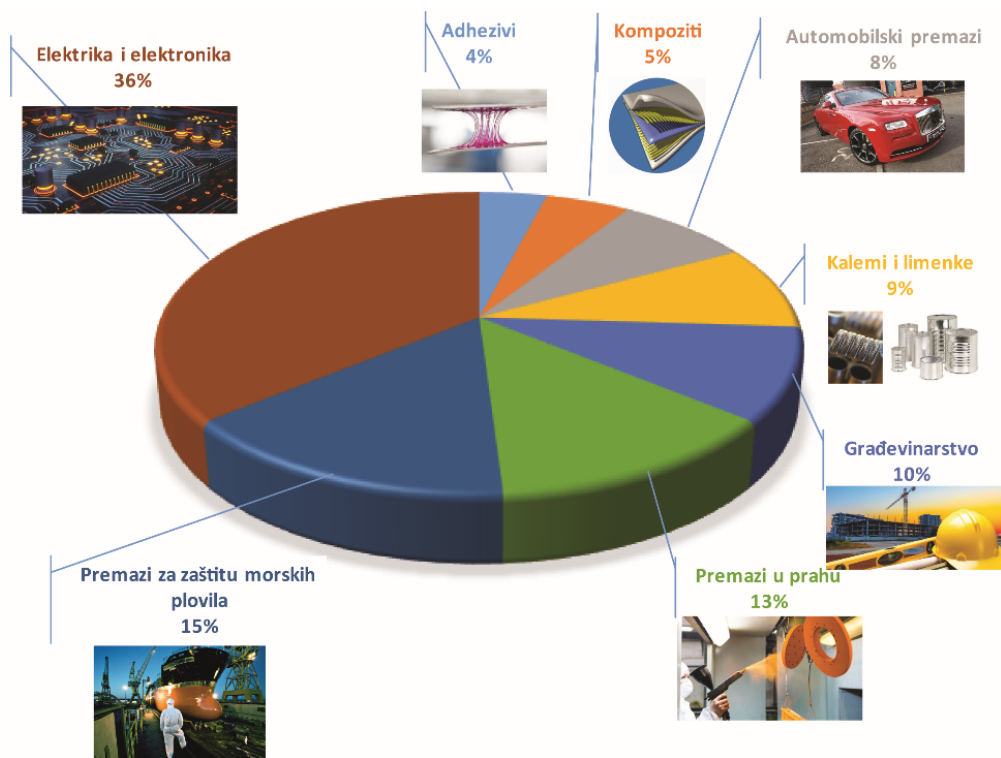
da oni povećavaju svojstva loma epoksidnih materijala, a da istovremeno daju bolju termičku postojanost i rezultiraju manjim smanjenjem modula elastičnosti nego kada bi se koristili klasični elastomeri koji imaju trajne čvorove mreža. Iako imaju visok stepen hemijskog, umrežavanja epoksidne smole su veoma krhke (lomljive) što je jedan od njihovih glavnih nedostataka. Ovi hibridni materijali nastaju procesom faznog razdvajanja indukovanom reakcijom, koja je određena uslovima umrežavanja, sirovinskim sastavom, prirodom modifikatora, molekulskim masama i raspodelom molekulske masa.

Pravac istraživanja u proteklim decenijama je bilo mešanje epoksidnih smola sa odgovarajućim termoplastima, koji imaju visok modul elastičnosti i visoku temperaturu staklastog prelaza (T_g), sa ciljem povećanja udarne žilavosti i toplotne otpornosti. Ovi hibridni materijali su generalno pogodni za smanjenje ciklusa prerade, a time i za mogućnost proizvodnje većih zapremina zbog prirode termoplastične matrice u slučajevima kada se ne zahteva hemijska reakcija (umrežavanje) tokom obrade. Kod postupka impregnacije viskoznost matrice se smanjuje zagrevanjem, što omogućava povoljniju impregnaciju, uz naknadno uklanjanje toplote u toku konsolidacije nakon impregnacije. Prenos toplote tako čini osnovni granični uslov za takve materijale. Na primer, injekciono livenje kompozitnog reaktivnog sistema zahteva zagrevanje peleta pre nego što se rastopljeni materijal unese u hladni alat, u kome se prenos toplote brzo odvija, što dovodi do kraćeg vremenskog ciklusa. Termoplastični kompoziti takođe nude povećanu mogućnost recikliranja, jer se mogu naknadno formirati i/ili ponovo obraditi primenom toplote i pritiska

Svojstvo dinamičkog prigušenja kod kompozita i hibridnih materijala je važan parametar koji se odnosi na dinamičko ponašanje materijala i može se koristiti kao izvor saznanja o njihovoj strukturi i stanju. Viskoelastičnost polimera je glavni razlog korišćenja tih materijala za prigušivanje vibracija. Mehanizmi prigušenja kompozitnih sistema obuhvataju ne samo ponašanje viskoelastičnog polimera, već i unutrašnje prigušivanje punila, granično klizanje punila, međufazno klizanje između matrice i punila ili oštećenja kompozitnih sistema. Tip čestica, veličina, oblik, površina i zapreminski udeo punila mogu doprineti kapacitetu prigušenja kompozitnih sistema. Parametri materijala kao tvrdoća ili krutost mogu takođe uticati na unutrašnje prigušenje sistema. Pored toga, uslovi testiranja, uključujući temperaturu, frekvenciju i amplitudu oscilacija mogu uticati i na ponašanje prigušenja kompozitnih sistema.

2.2.6 Hibridni materijali na osnovu epoksidnih smola za multifunkcionalne primene

Epoksidne smole se na svetskom tržištu nalaze još od sredine dvadesetog veka, i koriste se u mnogim oblastima, kao što su boje, adhezivi, premazi i matrice za različite vrste kompozita (slika 2.22) [144]. Prema izveštaju o kretanjima na svetskom tržištu epoksidne smole za period 2014-2022 [145], svetsko tržište epoksidnih smola u 2015. godini je vredelo 6,826 miliona američkih dolara, a očekuje se da će stopom rasta od 6,2% do 2022. godine dostići 10,264 miliona dolara. Najbrži rast se predviđa za epoksidne kompozite, i to po stopi rasta od 7,1%. Na takav rast utiče povećanje broja krajnjih korisnika, povećanja potrebe za laganim materijalima kao i intenzivna istraživanja u ovoj oblasti [145]. Osim toga, predviđa se da će proizvodnja epoksidnih smola iz obnovljivih izvora otvoriti nove mogućnosti primene epoksidnih smola na svetskom tržištu [145]. Tako široku rasprostranjenost, epoksidi mogu zahvaliti odličnim inženjerskim svojstvima, kao što su termička stabilnost, otpornost na puzanje, i odlična adhezivna svojstva [146], ali i velikom broju različitih epoksidnih smola, kao i umreživačima, čijim se mnogobrojnim kombinacijama dobijaju materijali za najrazličitije primene.



Slika 2.22 Udeo pojedinih grana industrije epoksida u raspodeli svetskog tržišta epoksidnih smola za 2009. godinu [144].

Upotreba epoksidnih smola kao matrice za kompozitne materijale ili strukturne lepkove je široko rasprostranjena u vazduhoplovnoj i automobilskoj industriji. U tim poljima, reakcija umrežavanja termoreaktivne matrice odvija se u kontrolisanim uslovima (temperatura, vreme). U građevinskoj industriji, gde su strukture često postavljene na otvorenom, izložene različitim uslovima temperature i vlažnosti, strukturni lepak se koristi za popravku oštećenog betona ili za vezivanje sa laminatnim kompozitnim materijalima [147].

Takvi adhezivi se generalno zasnivaju na epoksidnim smolama koje su u stanju da polimerizuju na sobnoj temperaturi (takozvana „hladna polimerizacija“) u prisustvu pogodnih agenasa tj. alifatičnih ili cikloalifatičnih amina. Kao posledica procesa hladnog očvršćavanja, epoksidni materijal tada ima nekoliko nedostataka kao što su: dugi periodi umrežavanja (očvršćavanja) koji su potrebni da bi se dobila zadovoljavajuća mehanička svojstva, zatim nepotpuna polimerizacija, kao i veća temperatura prelaska u staklasto stanje (T_g) od nekoliko stepeni (10-20 °C) u odnosu na uobičajenu ambijentalnu temperaturu. Dodatno, T_g hladno polimerizovanih epoksidnih materijala može da se smanji usled pojave plastifikacije. Kada su smole izložene kiši ili vlažnim uslovima okoline, navedeni nedostaci čine nesigurnim postojanost hladno polimerizovanih matrica za kompozite polimera ojačanih vlaknima, naročito ukoliko se koriste u spoljašnjoj primeni.

Nanotehnologija obezbeđuje mogućnosti za poboljšanje performansi materijala i razvoj novih polimernih materijala sa odličnim mehaničkim, toplotnim i funkcionalnim svojstvima. Svaki od ova tri aspekta utiče na termomehanička svojstva na jedinstven način. Kako se molekulska masa epoksida povećava, separacija faza će biti izazvana i postepeno se smanjuje i konačno prestaju kako se nivo umrežavanja povećava. Stoga, reakcija umrežavanja i razdvajanje faza igraju kritičnu ulogu u razvoju strukture i morfologije konačnog hibridnog materijala na osnovu ovih komponenti. Tako formirani epoksidni hibridni materijal se koriste kao inženjerski materijali za vazduhoplovstvo, elektroniku i automobilske primene, gde se koriste modifikovane epoksidne smole sa poli(etersulfonom) (PES), poli(eterimidom) (PEI), poli(propilenoksidom) (PPO) itd.).

Jedna od najčešćih primena epoksidnih smola je i kod polimera ojačanih vlaknima (eng. fibre reinforced plastic – FRP). Jedan od glavnih aspekata koji trenutno ograničava primenu kompozita FRP je njihova relativno visoka cena u odnosu na

sirovine, proizvodnju i montažu. Posebno su troškovi spajanja kompozitnih komponenti jedan od glavnih faktora troškova, zbog različitih karakteristika FRP kompozita u odnosu na tradicionalne metalne materijale. Shodno tome, efikasno spajanje kompozitnih konstrukcija je kritičan korak za ekonomičnu proizvodnju savremenih komponenti za avione.

Uspesne primene naprednih tehnologija spajanja omogućice uštedu u proizvodnji, kao i postizanje novih nivoa fleksibilnosti u montaži, popravci i zameni kompozitnih komponenti, pa čak i u demontaži konstrukcija na kraju veka trajanja. Kako raste upotreba kompozitnih materijala, tako raste i potreba za pouzdanim metodama spajanja i popravljanja polimernih kompozitnih materijala ojačanih vlaknima. Postoje tri glavne tehnologije spajanja kompozitnih struktura u vazduhoplovstvu: mehaničko pričvršćivanje, lepljenje i zavarivanje (spajanje fuzijom). Mehaničko pričvršćivanje pomoću vijaka, zakovica, vijaka i sl. ima neke nedostatke u spajanju polimernih kompozitnih delova ojačanih vlaknima zbog skupog pronalaženja rupa, bušenja, šiminga i montaže vijaka, kao i problema u vezi sa koncentracijama naprezanja i lomljenja vlakana zbog rupe bušenje, iako se neke kompozitne komponente još uvek sklapaju pomoću mehaničkih pričvršćivača.

Spajanje lepkovima na osnovu epoksidnih smola, je još jedna tehnika za sastavljanje kompozitnih delova, koja ima neke prednosti u odnosu na mehaničko pričvršćivanje, ali je vremenski zahtevna, jer je neophodna priprema površine i dugo vreme sušenja, kao i povišene temperature za umrežavanje ako se koriste termoreaktivni lepkovi. Ova tehnologija spajanja, koristi se već dugi niz godina za spajanje metala ili termoplastike, a zavarivanje ili fuziono spajanje se vrši kroz koalescenciju materijala koji se spajaju. Pomoću pritiska i toplote, zavarivanje se često vrši topljenjem radnog komada ili dodavanjem punila, kako bi se formirao bazen rastopljenog materijala (zavareni bazen) čijim hlađenjem nastaje jak spoj. Kompozitno zavarivanje, korišćenje termoplasta kao termoplastičnih lepkova sa minimalnom ili malom predobradom, veoma je efikasan postupak za spajanje FRP kompozitnih komponenti, sposobnih za proizvodnju spojeva visokih performansi, koji su ekvivalentni ili bolji nego adhezivni ili mehanički spojevi.

U našoj okolini ima mnogo prirodnih materijala sa specifičnom strukturom i odličnim performansama kao što su paukova svila, školjke i tako dalje. Projektovanjem materijala koji oponašaju strukturu paukove svile do nanonivoa postižu se odlična

svojstva kao što su visoka tvrdoća i žilavost [5]. Mikrostruktura ovih biomaterijala određuje njene odlične performanse i pruža kreativnu inspiraciju naučnicima, kako bi kreirali napredne materijale. Ovaj pravac je privukao pažnju mnogih naučnika.

Zahvaljujući odličnim svojstvima, poliuretani i epoksidna smola se naširoko koriste u oblasti mikroelektronike, transporta, arhitekture i vazduhoplovstva itd. Poliuretani zbog povoljne gustine umrežavanja, a epoksidna smola zbog dobre čvrstoće i tvrdoće. Ipak, nedostaci ova dva materijala, kao što su mala žilavost i sposobnost recikliranja, ograničavaju njihovu upotrebu. Mešanje lomljivih epoksidnih smola sa odgovarajućim termoplastima koji imaju visok modul elastičnosti i visoke temperature prelaska u staklasto stanje (T_g), sa ciljem da se poveća njihova žilavost i toplotna otpornost je relevantnan pravac u trenutnom istraživačkom scenariju hibridnih epoksidnih materijala. Dobrim uređenjem hijerarhijske strukture materijala, moguće je obezbediti željeno svojstvo za specifične namene, a to je žilavost. U odsustvu plastičnosti, visoka žilavost strukturnih kompozita je takođe rezultat njihove hijerarhijske strukture koja dovodi do rasipanja energije pri različitim skalama tokom deformacije. Takvo ponašanje je takođe primećeno u strukturnim biomaterijalima, koji imaju visoku čvrstoću usled prisutnih složenih hijerarhijskih ansambala. Važni faktori koji kontrolišu termomehaničko ponašanje i morfologiju hibridnih materijala na osnovu epoksida i termoplastičnih materijala jesu struktura osnovnog lanca i molekulska masa. Promišljenim odabirom polaznih komponenti, kao i načina formiranja kompozita i hibridnih materijala, ostvarena je mogućnost primene u oblastima kao što su inženjerski materijali za vazduhoplovnu, elektronsku, građevinsku i automobilsku industriju.

Smanjenje zapaljivosti termoreaktivnih materijala dodavanjem halogenih jedinjenja ili uključivanjem u strukturu polimera hemijski vezanog halogena prekida se postepeno iz ekoloških razloga. Ova jedinjenja, iako su veoma efikasna u smanjenju zapaljivosti termoreaktivnih materijala i pokazuju povoljan sinergistički efekat u sistemu halogen-antimon, karakterišu se emisijom toksičnih produkata sagorevanja, uglavnom hlorovodonika i bromvodonika. Njihovo jako korozivno i iritirajuće dejstvo, koje je rezultat upotrebe aromatičnih bromnih jedinjenja, razlog je za ograničavanje primene ove metode i traženje alternativnih rešenja. Iz tog razloga, pojavio se interes za ispitivanje uticaja nanokomponenti na promenu svojstava polimernih materijala, kao što su termička stabilnost i otpornost na požar. Velika međupovršina i nanometarske dimenzije čestica modifikatora od presudnog su značaja za poboljšanje različitih

svojstava nanokompozita u odnosu na tradicionalne kompozite. Nanokompoziti prevazilaze nedostatke konvencionalnih sistema za usporavanje gorenja. Takođe se ispoljava efektivno smanjenje zapaljivosti nanokompozitnih materijala.

Nanostrukturni materijali imaju veliki potencijal za primenu u elektronici, hemijskoj i mašinskoj industriji, kao i u tehnologijama unutar njih, uključujući različite disperzije i prevlake, strukturne materijale, materijale u konsolidovanom obliku i posebno, funkcionalne materijale kao što su superprovodnici, katalizatori, senzori, magneti za različite namene.

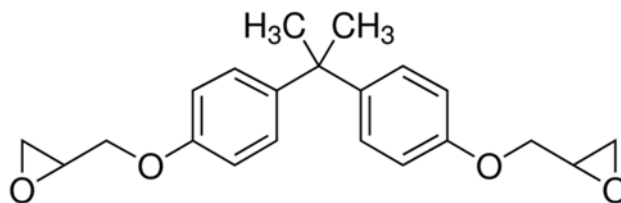
3. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je strukturiranje i određivanje kinetike reakcija nastajanja dve klase funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola. Prvu grupu funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole čine uzorci sa različitim masenim udelom modifikovanog montmorilonita. Drugu grupu čine uzorci modifikovani segmentiranim poliuretanim na osnovu polikarbonatnog diola sa različitim sadržajem tvrdih segmenata. Ispitan je uticaj masenog udela organski modifikovanog montmorilonita ili masenog udela segmentiranih poliuretana sa različitim sadržajem tvrdih segmenata, na kinetiku umrežavanja funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola kako bi se razumeo složeni mehanizam umrežavanja, koji uključuje hemijske i difuzno kontrolisane procese. Razumevanje mehanizma nastajanja funkcionalnih epoksidnih mreža je izuzetno značajno, jer se poznavanjem kinetičkih parametara reakcija umrežavanja mogu odabrati optimalni uslovi preradljivosti u industrijskim uslovima i dobiti materijali željenih svojstava za određene primene. U ovoj doktorskoj disertaciji, proučavan je i uticaj masenog udela organski modifikovanog montmorilonita na strukturna, dinamičko-mehanička, mehanička i toplotna svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole. Ispitana je termička razgradnja uzoraka istovremenom termogravimetrijskom i diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom u struji vazduha i azota, sa ciljem razjašnjenja različitog mehanizma termičkog razlaganja, termovaga je bila spregnuta sa masenim spektrometrom, kako bi se uradila identifikacija produkata termičkog raspadanja.

3.1 Materijali i sirovine

3.1.1 Epoksidni pretpolimer

Za sve hibridne materijale, kao pretpolimer epoksidne smole, korišćen je dvofunkcionalni diglicidiletar bisfenola A (DGEBA, Sigma-Aldrich Chemie GmbH). Strukturna formula diglicidiletra bisfenola A prikazana je na slici 3.1. Fizička svojstva diglicidiletra bisfenola A navedena su u tabeli 3.1.



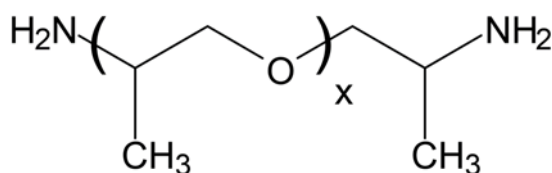
Slika 3.1 Strukturna formula diglicidiletra bisfenola A (DGEBA)

Tabela 3.1 Fizička svojstva diglicidiletra bisfenola A (DGEBA, Sigma-Aldrich Chemie GmbH)

Svojstvo	DGEBA
Ekvivalentna molarna masa po epoksidnoj grupi (g/mol)	174
Epoksidni broj (mol/kg)	5,8
Molarna masa (g/mol)	340,41
Viskoznost (25 °C) (Pa s)	14
Gustina (g/cm ³)	1,17

3.1.2 Umreživači

Kao umreživači, korišćeni su primarni alifatični polietarski diamini. Za hibridne materijale sa dodatkom montmorilonita, kao umreživač korišćen je poli(oksipropilen)diamin srednje molske mase 230 (*Jeffamine D-230*), a za hibridne materijale sa dodatkom poliuretana korišćen je poli(oksipropilen)diamin srednje molske mase 2000 (*Jeffamine D-2000*), proizvođača *Huntsman International LLC*. Strukturna formula poli(oksipropilen)diamina prikazana je na slici 3.2.



Slika 3.2 Strukturna formula poli(oksipropilen)diamina, gde je $x \approx 2,5$ za *Jeffamine D-230*, a $x \approx 33$ za *Jeffamine D-2000*

Poli(oksipropilen)diamini (*Jeffamine D-230* i *Jeffamine D-2000*) su dvovalentni primarni amini sastavljeni iz ponavljajućih jedinica oksipropilena. Primarne amino grupe se nalaze na sekundarnom atomu ugljenika na krajevima alifatičnog polietarskog lanca. Zbog svoje jedinstvene strukture, veoma često se koriste kao umreživači kod

epoksida, pri čemu nastaju premazi, odlivci i adhezivi, različite otpornosti na udarce u zavisnosti od broja jedinica oksipropilena u lancu diamina. Fizička svojstva poli(oksipropilen)diamina *Jeffamine D-230* i *Jeffamine D-2000* data su u tabeli 3.2.

Tabela 3.2 Svojstva poli(oksipropilen)diamina *Jeffamine D-230* i *Jeffamine D-2000*, proizvođača *Huntsman International LLC*

Svojstvo	<i>Jeffamine D-230</i>	<i>Jeffamine D-2000</i>
Broj jedinica oksipropilena u lancu	~2,5	~33
Molska masa	230	2000
Ekvivalentna molska masa po N-H vezi (g/eq)	60	514
Dinamički viskozitet na 25 °C (cP)	9	247
Gustina na 25 °C (g/ml)	0,948	0,991
Indeks prelamanja, n ²⁰	1,4466	1,4514
Primarni amini (min.%)	97	97
Ukupni amini (Meq/g)	8,1-8,7 (8,4)	0,98-1,05 (1)
Ukupni acetilati (Meq/g)	8,3-9,1 (8,7)	0,98-1,1 (1,05)
Napon pare (mmHg/°C)	1/101	0,93/235
Izgled	Blago zamućen, bezbojan do blago žut	Blago zamućen, svetlo žut

3.1.3 Punila

3.1.3.1 Organski modifikovan montmorilonit

Za modifikaciju svojstava epoksidne smole korišćen je organski modifikovan montmorilonit (MMT), komercijalnog naziva Cloisite 15A, proizvođača Nanoclay, Southern Clay Products, Inc., Teksas, čija su svojstva data u tabeli 3.3.

Tabela 3.3 Svojstva organski modifikovanog montmorilonita *Cloisite 15A*, proizvođača *Nanoclay*

Svojstvo	<i>MMT, Cloisite 15A</i>
Specifična težina	1,66 g/cc
Raspodela dimenzije čestica ($\leq 2 \mu\text{m}$)	10%
($\leq 6 \mu\text{m}$)	50%
($\leq 13 \mu\text{m}$)	90%
Koncentracija modifikatora	125 meq/ 100g gline
d ₀₀₁ -razmak	3,15 nm

3.1.3.2 Termoplastični poliuretani sa različitim udelom tvrdih segmenata

Kao elastomerno punilo, korišćeni su termoplastični poliuretanski filmovi sa različitim udelom tvrdih segmenata (20, 25 i 30 mas. %) koji su određeni kao odnos zbiru mase heksametilendiizocijanata i produživača lanca prema ukupnoj masi smeše. Sve polazne sirovine za sintezu segmentiranih poliuretana su alifatske. Polikarbonatni diol (komercijalne oznake 5651, proizvođača Korporacija *Asahi Kasei*), sadrži isti broj heksanskih i pentanskih jedinica i ima sledeća svojstva: molska masa oko 1000, hidroksilni broj = 111,4 mg KOH/g; sadržaj vode = 0,0052 mas. %, viskoznost na 5 °C = 1619 Pas. Kao produživač lanca korišćen je 1,4-butandiol, proizvođača *Fluka*. Kao izocijanatna komponenta korišćen je heksametilendiizocijanata, proizvođača *Fluka*. Reakcija je katalizovana pomoću dibutylkalajdilaurat, proizvođača *Fluka*. Detaljan opis jednostepenog postupka sinteze segmentiranih poliuretana sa udelom tvrdih segmenata od 20, 25 i 30 mas. %, kao i njihova svojstva, prikazani su u radu [121].

3.2 Priprema hibridnih materijala

3.2.1 Priprema hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa različitim udelom montmorilonita

Hibridni materijali sa epoksidnom matricom i sa različitim udelom organski modifikovanog montmorilonita pripremljeni su *in situ* postupkom tako što je prvo montmorilonit umešavan u tečni DGEBA na temperaturi od 45 °C pola sata na magnetnoj mešalici, a zatim 2 puta po 10 minuta u ultrazvučnom kupatilu, da bi se dobila homogena smeša. Nakon homogenizacije dodat je umreživač *Jeffamine D-230* u stehiometrijskom odnosu prema DGEBA. Pripremljeni su uzorci sa 0, 1, 3, 5 i 10 mas.% montmorilonita u odnosu na ukupnu masu sistema DGEBA/*Jeffamine D-230*. Šifre pripremljenih uzoraka, kao i njihov sastav, dati su u tabeli 3.4.

U cilju dobijanja umreženih hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa montmorilonitom u obliku filmova, na teflonske pločice izlivena je homogenizovana smeša, a zatim umrežavana u sušnici na temperaturi od 120 °C u trajanju od pola sata. U zavisnosti od metode uzorci su potom isecani. Za određivanje mehaničkih svojstava smeša je izlivena u kalupe u obliku epruveta prema standardu SRPS G. S2. 612. Nakon 24 h na sobnoj temperaturi, kalupi su stavljeni u sušnicu, gde je proces umrežavanja trajao dodatnih 4 h na temperaturi od 120 °C.

Tabela 3.4 Šifre i sastav uzoraka hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana

Šifra uzorka	Korišćena smola	Umreživač	Udeo MMT (mas.%)
DGEBA- <i>Jeffamine</i> D230	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-230	0
DGEBA-1 % MMT- <i>Jeffamine</i> D230	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-230	1
DGEBA-3 % MMT- <i>Jeffamine</i> D230	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-230	3
DGEBA-5 % MMT- <i>Jeffamine</i> D230	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-230	5
DGEBA-10 % MMT- <i>Jeffamine</i> D230	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-230	10

3.2.2 Priprema hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa različitim udelom segmentiranih poliuretana

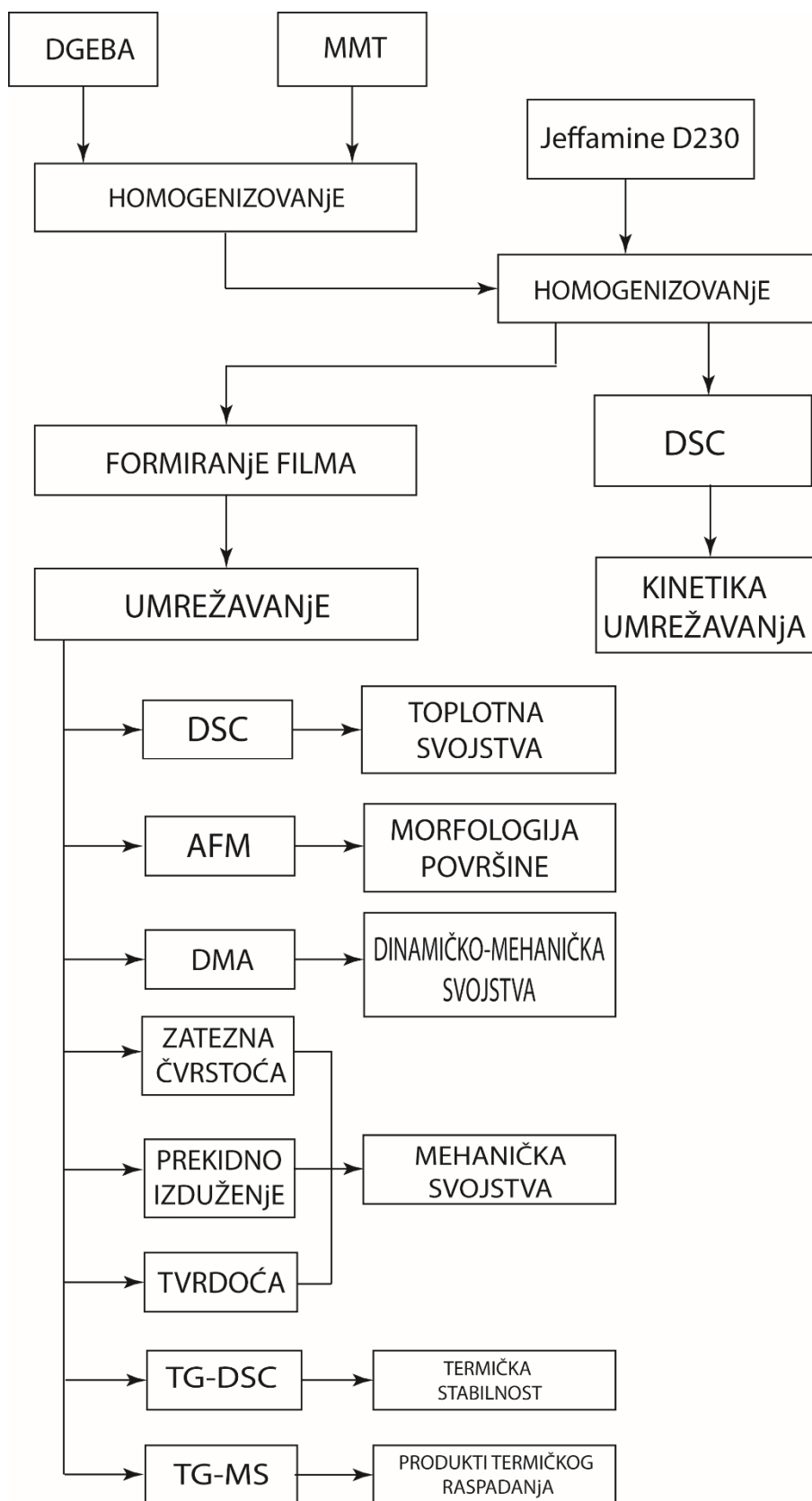
Za modifikaciju epoksidnih smola, korišćeni su termoplastični segmentirani poliuretanski materijali sa različitim udelom tvrdih segmenata: 20, 25 i 30 mas. % tvrdih segmenata u strukturi. Segmentirani poliuretani u stanju rastopa, zagrejeni na temperaturu od 110 °C, dodavani su u epoksidnu matricu u različitim masenim udelima u odnosu na smolu: 5, 10 i 15 mas. %. Smeša poliuretana i epoksida je homogenizovana mešanjem pomoću magnetne mešalice dva sata na 40 °C, a zatim još 20 min u ultrazvučnom kupatilu na temperaturi od 40 °C. U homogenizovanu dvokomponentnu smešu dodat je umreživač *Jeffamine* D-2000. Homogenizovana smeša je zatim ostavljena 1 sat u vakuum sušnicu radi otklanjanja zaostalih mehurova zarobljenog vazduha nastalih intenzivnim mešanjem. U cilju dobijanja umreženih hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole modifikovane segmentiranim poliuretanima u obliku standardnih epruveta za ispitivanje mehaničkih svojstava, reakciona smeša je izlivena u kalupe (SRPS G. S2. 612 standard). Nakon 24 h na sobnoj temperaturi, kalupi su stavljeni u sušnicu, gde je proces umrežavanja trajao dodatnih 4 h na temperaturi od 140 °C. Šifre pripremljenih uzoraka, kao i njihov sastav, dati su u tabeli 3.5.

Tabela 3.5 Šifre i sastav uzoraka hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana

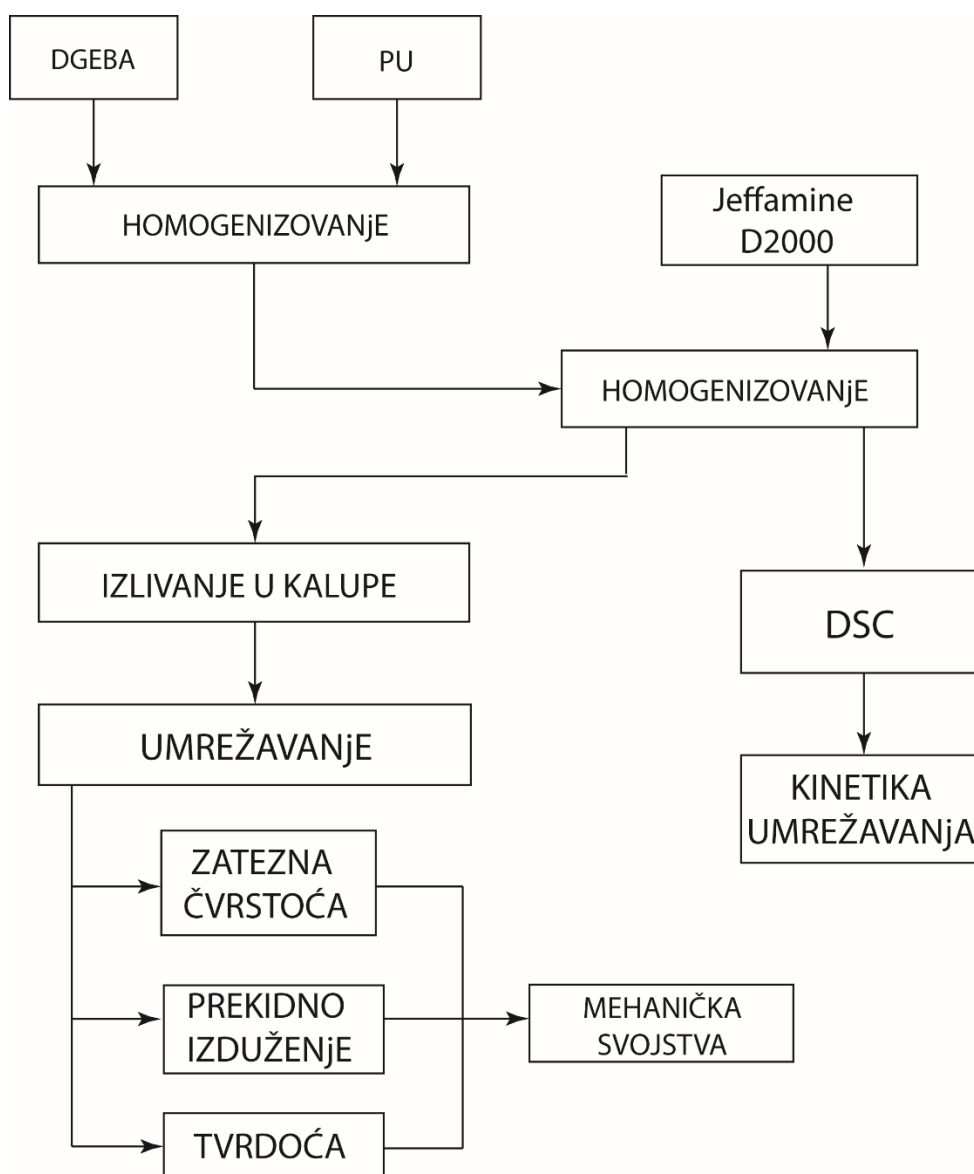
Šifra uzorka	Korišćena smola	Umreživač	Udeo PU (mas.%)	Udeo tvrdih segmenata (mas.%)
DGEBA- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	0	-
DGEBA-5%PU20- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	5	20
DGEBA-0%PU20- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	10	20
DGEBA-15%PU20- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	15	20
DGEBA-5%PU25- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	5	25
DGEBA-10%PU25- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	10	25
DGEBA-15%PU25- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	15	25
DGEBA-5%PU30- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	5	30
DGEBA-10%PU30- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	10	30
DGEBA-15%PU30- <i>Jeffamine</i> D2000	DGEBA	<i>Jeffamine</i> D-2000	15	30

3.3. Određivanje svojstava hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola

Na slici 3.3 je dat šematski prikaz pripreme hibrida sa epoksidnim pretpolimerom i sa različitim masenim udelom montmorilonita, trenutak u kom je uziman uzorak i metode koje su korišćene za analizu, dok je na slici 3.4 dat šematski prikaz pripreme hibrida sa epoksidnim pretpolimerom i sa različitim masenim udelom segmentiranih poliuretana, trenutak u kom je uziman uzorak i metode koje su korišćene za analizu.



Slika 3.3 Šematski prikaz pripreme hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa montmorilonitom, trenutak u kom je uziman uzorak i metode koje su korišćene za analizu



Slika 3.4 Šematski prikaz pripreme hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa segmentiranim poliuretanom, trenutak u kom je uziman uzorak i metode koje su korišćene za analizu

3.3.1. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija je metoda koja omogućava praćenje svih promena koje se dešavaju sa programiranim zagrevanjem ili hlađenjem uzorka u odnosu na referentni čunić koji je prazan. U ovoj doktorskoj disertaciji, DSC metoda je korišćena za praćenje procesa umrežavanja ispitivanih hibridnih materijala, ali i za određivanje toplotnih svojstava umreženih hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole. Podaci dobijeni DSC analizom koji opisuju proces umrežavanja korišćeni su za određivanje kinetike umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola.

3.4.1.1. Praćenje reakcije umrežavanja DSC metodom

Proces umrežavanje hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole praćen je pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije na instrumentu proizvođača *TA Instruments*, model DSC Q20 (slika 3.5) sa programiranim zagrevanjem i hlađenjem (do $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Uzorci, mase oko 15 mg, hermetički su zatvarani u aluminijumskim posudicama, a potom je vršeno programirano zagrevanje od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa tri različite brzine: 5, 10 i $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Osetljivost instrumenta je $10\text{ mV}/\text{cm}$, a bazna linija je određena standardnom kalibracijom pomoću indijuma čija temperatura topljenja iznosi $156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 3.5 Diferencijalni skenirajući kalorimetar model DSC Q20, TA Instruments

3.4.1.2. Određivanje toplotnih svojstava DSC metodom

Na DSC Q20 instrumentu određena su toplotna svojstva umreženih hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole tako što je oko 7 mg umreženog hibridnog materijala stavljeno u DSC posudicu i hermetički zatvoreno. Svi ispitivani uzorci su zagrevani dva puta, prvi put od sobne temperature do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, na temperaturi od $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ su držani 10 minuta, a potom programirano hlađeni na temperaturu od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, na taj način je obezbeđeno da se reakcija umrežavanja završi i da se dno DSC posudice u potpunosti ispuni uzorkom. Nakon toga uzorci su ponovo programirano zagrejani do temperature od $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Brzina zagrevanja je bila $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperature prelaska iz staklastog stanja (T_g) određene su na osnovu DSC krivih dobijenih pri drugom zagrevanju kao sredina intervala u kom se odigrava fazni prelaz drugog reda. Za obradu dobijenih podataka korišćen je softver *TA Instruments Universal Analysis 2000 v3.9A*.

3.3.2. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Određena su dinamičko-mehanička svojstva umreženih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih sa *Jeffamine D-230 in situ* postupkom na temperaturi od 120 °C u trajanju od pola sata na instrumentu *Rheometrics Scientific System IV*. Ispitivanje je rađeno dinamičkim uvijanjem filmova dimenzija: 20x10x1 mm pri frekvenciji od 1 Hz u temperaturnom opsegu od 25 do 150 °C, pri čemu je brzina zagrevanja iznosila 3 °C/min. Određeni su sledeći reološki parametri: modul sačuvane energije (G'), modul izgubljene energije (G'') i tangens ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) koji su korišćeni u za tumačenje odnosa strukture i svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa dodatkom modifikovanog montmorilonita.

3.3.3. Mehanička svojstva

U cilju praćenja uticaja dodatka montmorilonita na mehanička svojstva umreženih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih prepolimera sa različitim udelom montmorilonita umreženih sa diaminom *Jeffamine D-230* određena su sledeća mehanička svojstva: zatezna čvrstoća, prekidno izduženje i tvrdoća po Šoru na A skali.

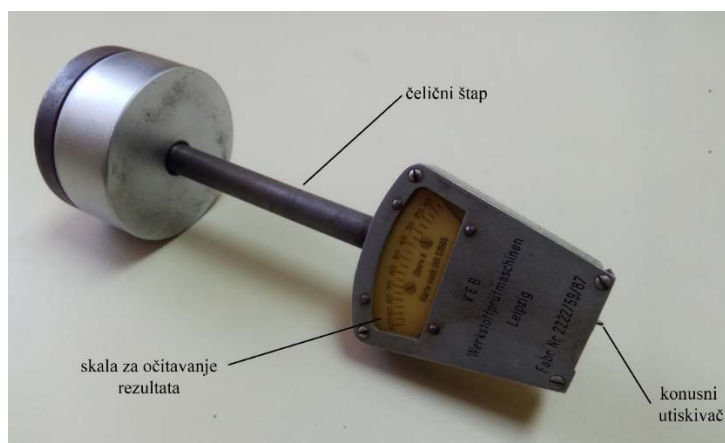
Zatezna čvrstoća i prekidno izduženje su određeni na instrumentu *Instron Universal Testing Machine*, model 3365 prema SRPS G. S2. 612 standardu (ASTM D882) (slika 3.6).



Slika 3.6 Kidalica Instron Universal Testing Machine, model 3365

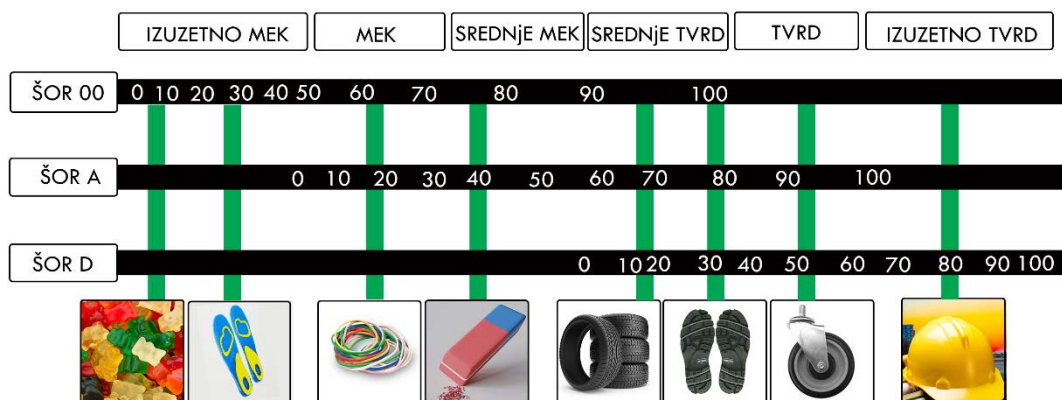
Veličina uzorka je merena mikrometrom, a brzina pri istezanju je iznosila 100 mm/min. Svi eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi. Dobijene vrednosti predstavljaju srednje vrednosti pet merenja. Relativne greške merenja su se kretale u granicama od 2 do 5 %.

Tvrdoća po Šoru je mera kojom se određuje relativna tvrdoća mekših materijala, uglavnom guma, elastomera i polimera. Testom se određuje penetracija specijalno dizajniranog utiskivača u materijal pri utvrđenim uslovima sile i vremena. Uređaj kojim se određuje tvrdoća po Šoru naziva se durometar. Uređaj se sastoji od štapa od ojačanog čelika, sa utiskivačem u obliku tupog konusa. Čelični štap je zategnut oprugom, koja je povezana sa kazaljkom skale između 1 i 100 (slika 3.7).



Slika 3.7 Durometar marke Zwick 3100

Vrednosti tvrdoće mogu se meriti skalama tvrdoće Šor 00, za veoma meke materijale, Šor A, za meke materijale i Šor D, za tvrde materijale (slika 3.8).



Slika 3.8 Pregled skala za određivanje tvrdoće materijala pomoću durometra

Testiranja su sprovedena na umreženom hibridnom materijalu prema standardu SRPS ISO 48-4:2019. Sva merenja urađena su korišćenjem durometra po skali Šor A marke Zwick 3100. Na ovoj skali, veći brojevi ukazuju na bolju otpornost na utiskivanje, i samim tim na veću tvrdoću, odnosno, što se uzorak manje deformiše, veća je tvrdoća materijala.

3.3.4. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

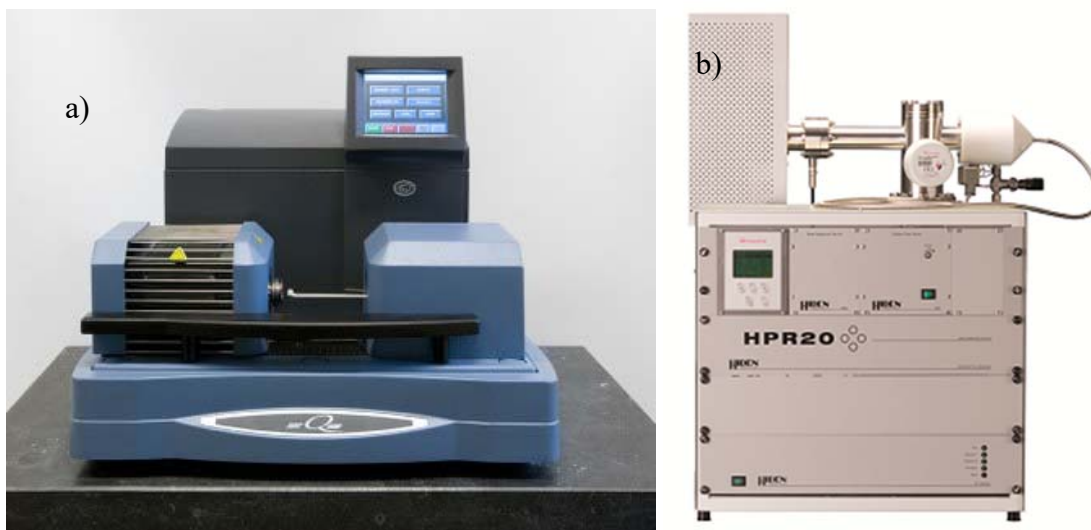
Ispitivanje uticaja montmorilonita na svojstva površine hibridnih epoksidnih materijala, u obliku ploča, izvedeno je pomoću mikroskopa atomskih sila *MultiMode Digital Instruments NanoScopeTM Dimension IIIa* (slika 3.9). Korišćen uređaj ima konstantu opruge od 41 N/m, dok je rezonantna učestalost oko 150 kHz. Merenja su izvedena u sobnim uslovima, u prekidajućem režimu rada. Slike površine su određene u oblasti od 1 do 50 μm . Površine poprečnih preseka umreženih hibridnih materijala su pripremljene za snimanje pod mikroskopom atomskih sila tako što su obrađene tečnim azotom i presovane na temperaturi tečnog azota. AFM snimci hibridnih materijala koji sadrže različite masene udele montmorilonita prikazani su u vidu topografskog i faznog prikaza, a na osnovu AFM topografskih snimaka, šematski je prikazana pretpostavljena distribucija montmorilonita u epoksidnoj matrici ispitivanih hibridnih materijala.



Slika 3.9 Mikroskop atomskih sila, *MultiMode Digital Instruments NanoScopeTM Dimension IIIa* [148]

3.3.5. Istovremena termogravimetrijska i diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska analiza (TG-DSC)

Termička stabilnost i proces termičke razgradnje hibridnih materijala na osnovu epoksidnog prepolimera sa različitim masenim udelom montmorilonita je ispitivana istovremenom termogravimetrijskom i diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom (TG-DSC metodom) na instrumentu *SDT Q600 Simultaneous TGA/DSC* proizvođača *TA Instruments* (slika 3.10a). Uzorak mase oko 5 mg je stavljan na otvorenu posudicu od korunda, a kao referenca za DSC analizu služila je odgovarajuća prazna posudica. Merenja su izvedena u struji azota, kao i u struji vazduha pri protoku od 100 cm³/min, a brzina zagrevanja je iznosila 20 °C/min. Za obradu dobijenih podataka korišćen je softver *TA Instruments Universal Analysis 2000 v3.9A*.



Slika 3.10 a) Instrument za istovremenu TG i DSC analizu, model *SDT Q600 Simultaneous TGA/DSC* proizvođača *TA Instruments* [149] i b) maseni detektor *Hiden Analytical HPR-20/QIC*, koji je spregnut sa termovagom [150].

3.3.6. Istovremena termogravimetrijska i masena analiza (TG-MS)

Da bi se ispitaio sam mehanizam reakcije termičkog raspada hibridnih materijala na osnovu epoksidnog prepolimera sa različitim masenim udelom montmorilonita umreženog sa diaminom *D-230*, gasovi koji su nastali raspadanjem uzoraka su uvedeni u maseni detektor *Hiden Analytical HPR-20/QIC* (slika 3.10b) koji je spregnut sa termovagom. Urađena je istovremena TG-MS analiza materijala bez montmorilonita i hibridnog materijala sa 10 mas.% montmorilonita u atmosferi vazduha i azota. Merenja

su rađena u temperaturnom opsegu od sobne do 800 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min. Masa uzorka je bila oko 6 mg. Masena detekcija vršena je u tzv. MID (Multiple Ion Detection) modu, koristeći SEM (Secondary Electron Multiplier) i faradejski detektor.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Dodavanjem neorganskih ili elastomernih punila u epoksidnu smolu, nastaju hibridni materijali. Hibridni materijali ispoljavaju dobre mehaničke i toplotne performanse i potencijalno mogu ponuditi širok spektar funkcionalnih svojstava [151]. Iz tog razloga, za efikasan proces razvojnog inženjeringa, neophodno je ispitati svojstva pripremljenih funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole. Uopšteno, kombinacija strukturnih i energetskih funkcija može se postići korišćenjem različitih punila. Ovaj način projektovanja epoksidnih materijala daje veliki prostor za razvoj novih materijala i intenzivna su istraživanja kako da se poveća funkcionalnost osnovnog materijala kako bi postigli sveukupno poboljšane performanse hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola. Ovaj rad je fokusiran na strukturiranje i određivanje kinetike umrežavanja dve klase funkcionalnih epoksidnih kompozita nastalih dodavanjem organski modifikovanog montmorilonita ili termoplastičnih poliuretanskih elastomera.

4.1 HIBRIDNI MATERIJALI NA OSNOVU EPOKSIDNIH SMOLA SA RAZLIČITIM UDELOM MONTMORILONITA

Poznavanje kinetike umrežavanja ključno je za projektovanje savremenih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola. Određivanje kinetike umrežavanja epoksidnih smola ne obuhvata samo merenje brzina reakcija epoksidnih grupa sa umreživačem, već se na osnovu dobijenih podataka može odrediti zavisnost stepena reagovanja, odnosno prividne umreženosti sistema, od temperature, kao i zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja materijala od stepena reagovanja. Za razjašnjenje mehanizama hemijske reakcije umrežavanja, neophodno je proučiti početne brzine reakcija i analizirati stepen reagovanja između epoksidnih smola i reaktivnih grupa umreživača [152]. Za obradu DSC podataka, snimljenih pri tri različite brzine zagrevanja, primenjeni su različiti modeli izokonverzije da se razjasni da li prisustvo montmorilonita ima uticaja na složeni mehanizam reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola.

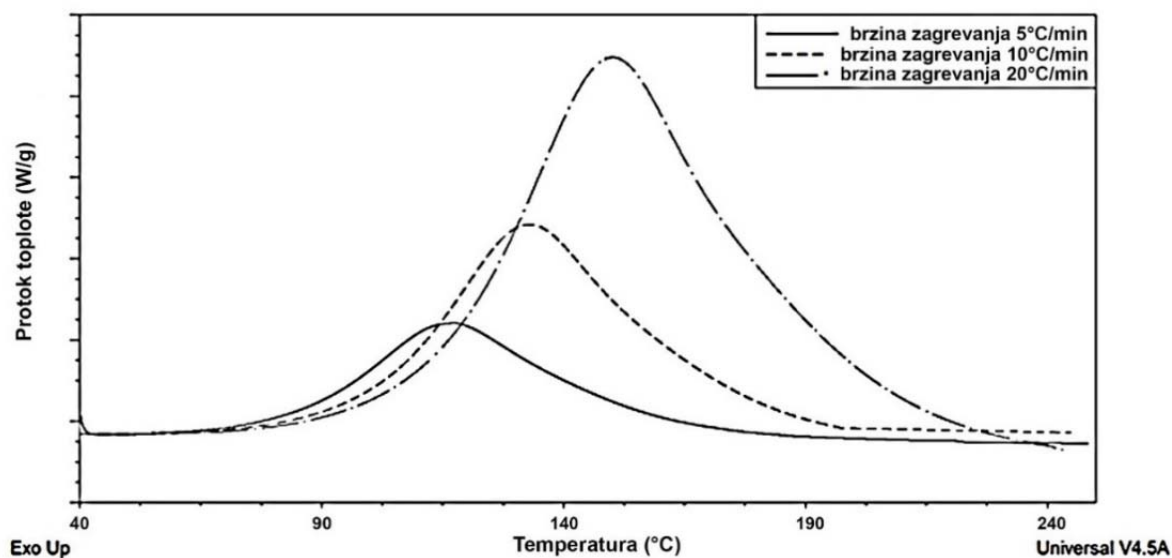
Iako su se epoksidne smole, zbog izražene sposobnosti prijanjanja na metalne podloge, odlične otpornosti na hemikalije, kao i relativno visoke mehaničke i udarne čvrstoće, u dosadašnjoj praksi pokazale kao izvrsni materijali za različite namene,

postoje oblasti u kojima su neophodna dodatna poboljšanja. Poslednjih 20 godina se u tu svrhu sprovode intenzivna istraživanja koja ispituju uticaj različitih vrsta nanočestica na poboljšanje različitih svojstava kao što su: mehanička svojstva, termička stabilnost i barijerna svojstva. Jedno od punila koje se veoma često koristi u te svrhe je i montmorilonit, koji zbog svoje strukture ima značajan uticaj na poboljšanje fizičko-hemijskih svojstava dobijenih materijala u poređenju sa čistim polimerom, kao što su poboljšana termička svojstva (npr. termička stabilnost, samogasivost, toplotna provodljivost), mehanička svojstva (npr. mehanička čvrstoća, tvrdoća, otpornost na abraziju), svojstva propustljivosti (npr. barijerna svojstva, pervaporacija) i antikorozivna svojstva. Da bi došlo do interakcije između polimerne matrice i neorganskog punila, površina gline mora biti modifikovana, kako bi postala kompatibilna sa polimernom matricom i poboljšala disperzivnost u polimernoj mreži. Stoga je kao punilo za epoksidne mreže umrežene diaminom *Jeffamine D-230*, izabran organski modifikovani montmorilonit, komercijalnog naziva Cloisite 15-D, čijim se dodavanjem u epoksidnu matricu očekuje poboljšanje toplotnih i mehaničkih svojstava, što je ispitano metodama diferencijalne skenirajuće kalorimetrije i dinamičko-mehaničke analize. Ugrađivanje montmorilonita u polimernu matricu dokazano je metodom mikroskopije atomskih sila. Problem kod organske modifikacije montmorilonita je to što organski modifikator, zbog organske komponente, koja je termički nestabilna, može negativno da utiče na termičku stabilnost celog materijala. Prilikom izrade ove doktorske disertacije veliki deo pažnje je posvećen termičkoj stabilnosti dobijenih materijala. Termička stabilnost je ispitana primenom termogravimetrijske metode, a metodom masene spektroskopije, koja je povezana sa termovagom, utvrđeni su i produkti koji nastaju prilikom termičkog raspadanja ispitivanih hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole.

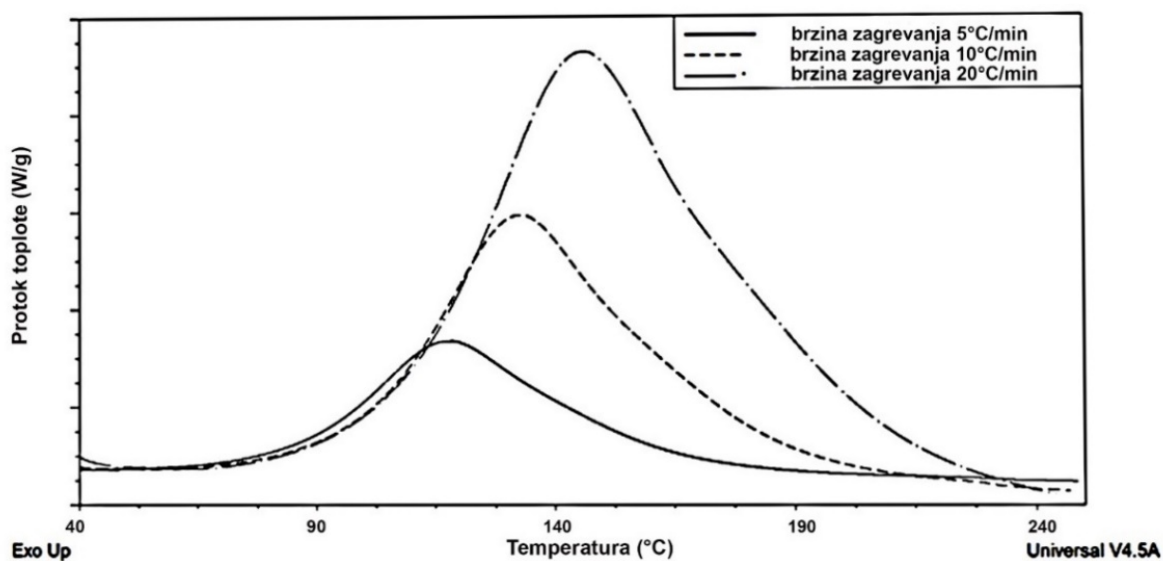
4.1.1 Praćenje reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita DSC metodom

Umrežavanje pripremljenih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i aaminskog umreživača je veoma složeno i može da obuhvata nekoliko različitih hemijskih reakcija, mada se može pretpostaviti da se proces umrežavanja prvenstveno odigrava reakcijom između amino grupe diamina i epoksidne grupe DGEBA. Reakcija između DGEBA i diamina *D-230* može da započne na sobnoj temperaturi, a značajna

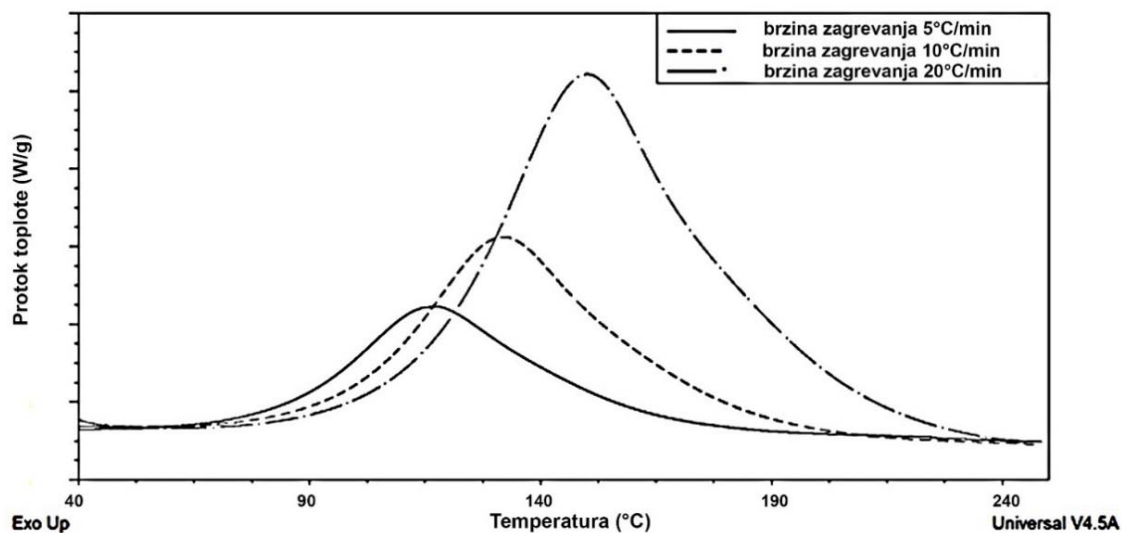
je od 60 °C, a zatim slede reakcije homopolikondenzacije koje se javljaju na višim temperaturama iznad 150 °C [153].



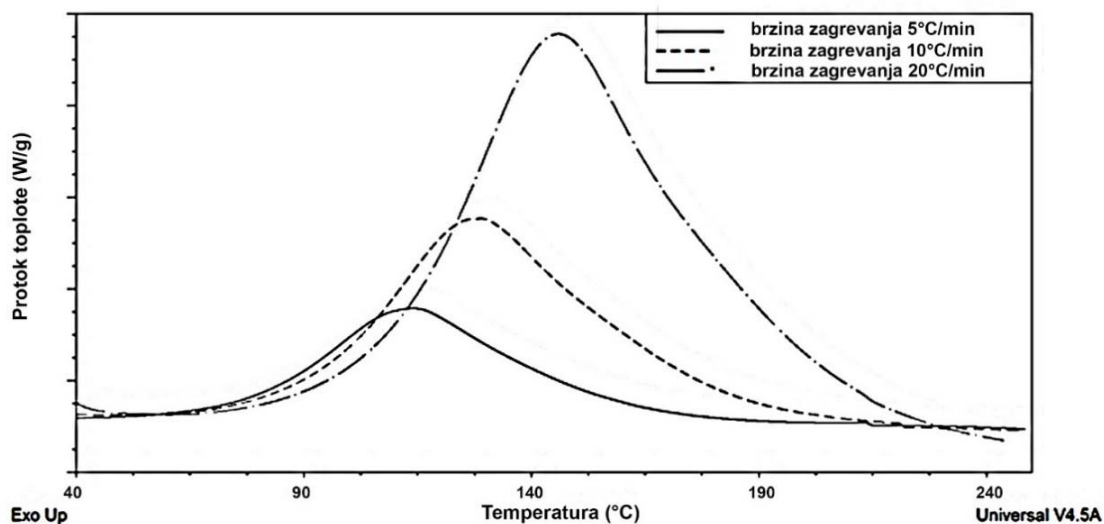
Slika 4.1 DSC termogrami reakcije umrežavanja materijala na osnovu epoksidne smole i diamina Jeffamine D-230, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min



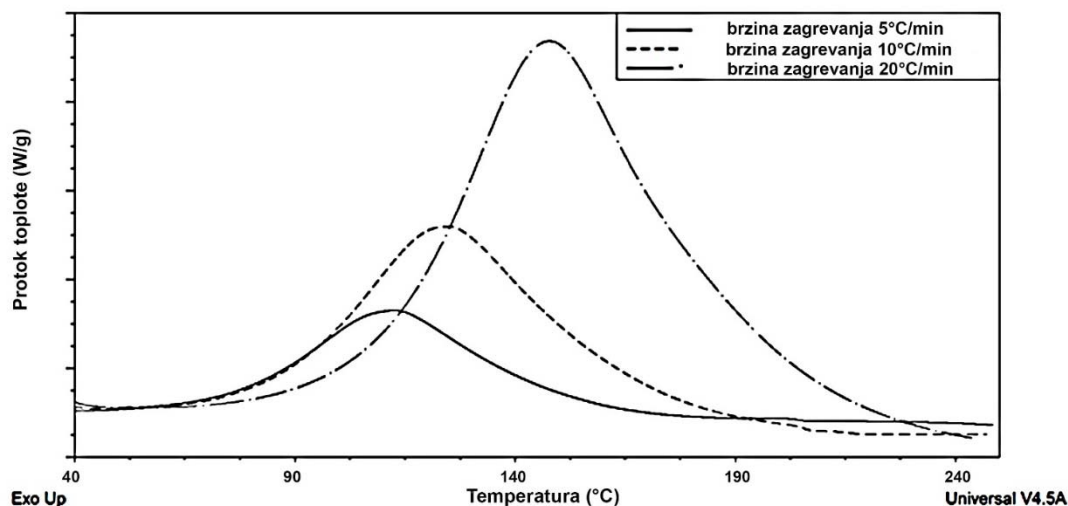
Slika 4.2 DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 1 mas.% montmorilonita umrežene diaminom Jeffamine D-230, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min



Slika 4.3 DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 3 mas.% montmorilonita umrežene diaminom Jeffamine D-230, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min



Slika 4.4 DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 5 mas.% montmorilonita umrežene diaminom Jeffamine D-230, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min



Slika 4.5 DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 10 mas.% montmorilonita umrežene diaminom Jeffamine D-230, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min

DSC termogrami umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa 0, 1, 3, 5 i 10 mas.% montmorilonita, sa diaminom *Jeffamine D-230* (slike 4.1 - 4.5), pri svim brzinama zagrevanja imaju jedan pik koji predstavlja egzotermnu reakciju umrežavanja. Kod uzorka na osnovu pretpolimera epoksida i diamina *Jeffamine D-230* bez dodatka montmorilonita, maksimalna brzina umrežavanja je postignuta na temperaturi od 117,4 °C, pri brzini zagrevanja od 5 °C/min, 133,2 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min i 150,1 °C, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min.

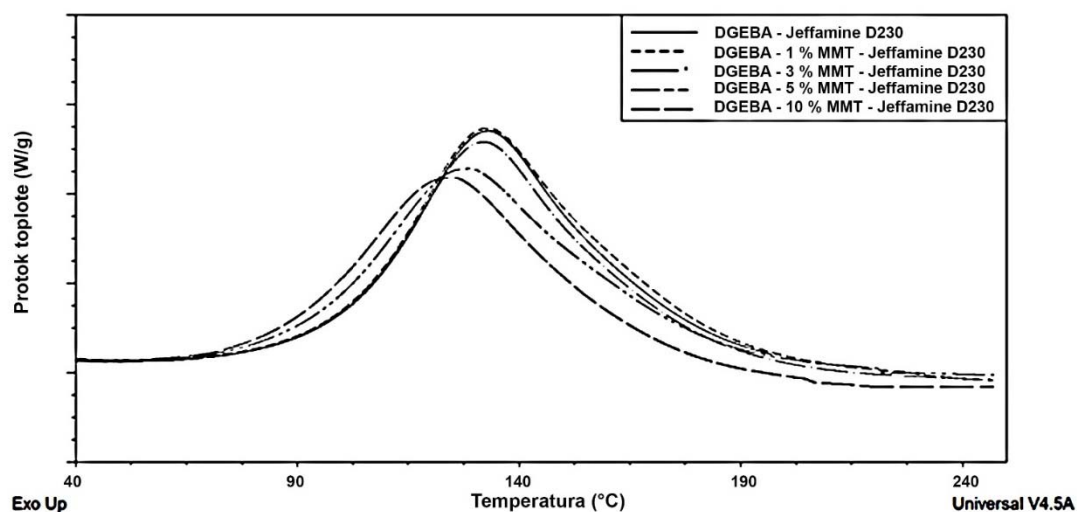
Tabela 4.1 Temperature na kojima je postignuta maksimalna brzina umrežavanja pri svim ispitivanim brzinama zagrevanja za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230*

Brzina zagrevanja [°C/min]	Temperatura maksimuma pika umrežavanja [°C]				
	DGEBA	DGEBA	DGEBA	DGEBA	DGEBA
	<i>Jeffamine D-230</i>	1% MMT <i>Jeffamine D-230</i>	3% MMT <i>Jeffamine D-230</i>	5% MMT <i>Jeffamine D-230</i>	10% MMT <i>Jeffamine D-230</i>
5	117,4	118,5	117,5	114,2	112,5
10	133,2	133,3	132,3	129,0	125,2
20	150,1	146,2	150,0	146,0	147,8

U tabeli 4.1 su date vrednosti temperatura pri kojima se dostiže maksimalna brzina umrežavanja za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola sa 0, 1, 3, 5 i 10 mas.% montmorilonita umrežene pomoću diamina *Jeffamine D-230*. Na osnovu

očitanih maksimuma pika umrežavanja, može se zaključiti da dodatkom montmorilonita dolazi do pomeranja položaja maksimuma pika, odnosno da montmorilonit dodat u ispitivanim udelima utiče na reakciju umrežavanja.

Položaj maksimuma pika na DSC krivim, koji predstavlja najveću brzinu umrežavanja, zavisi od udela montmorilonita u reakcionoj smeši. Na slici 4.6 su prikazani DSC termogrami snimljeni pri brzini zagrevanja od 10 °C/min za hibride koji sadrže 1, 3, 5 i 10 mas.% montmorilonita u odnosu na ukupnu masu DGEBA/Jeffamine D-230, kao i DSC termogram materijala DGEBA/Jeffamine D-230 bez montmorilonita.



Slika 4.6. DSC termogrami reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa 0, 1, 3, 5 i 10 mas.% montmorilonita umreženih diaminom Jeffamine D-230 dobijeni pri brzini zagrevanja 10 °C/min

Na osnovu dobijenih DSC krivih prikazanih na slici 4.6, uočava se da se sa porastom udela montmorilonita u reakcionoj smeši reakcija pomera ka nižim temperaturama. Hibridni materijal na osnovu epoksidne smole sa 10 mas.% montmorilonita ima najnižu temperaturu maksimalne brzine umrežavanja pri brzini zagrevanja od 10 °C/min i ona iznosi 125 °C, dok je temperatura maksimalne brzine umrežavanja smeše DGEBA/Jeffamine D-230 bez gline sa slojevitom strukturom 133 °C. Ovaj uticaj MMT na reakciju umrežavanja je uočen u istraživanju *Alzina* i saradnika [14], a sam efekat je pripisan povećanju efikasnosti sudara. Komercijalni MMT se često koristi kao kiseli katalizator, jer sadrži deficite u strukturi [154]. Između slojeva gline vladaju relativno slabe sile, pa voda i drugi polarni molekuli mogu da uđu između jedinica slojeva izazivajući širenje kristalne rešetke [39]. Molekuli vode prisutni u slojevima gline mogu reagovati sa epoksidnim grupama, pri čemu nastaju

oksonijum joni koji katalizuju reakciju umrežavanja [14]. Upotrebljeni modifikovani MMT ne sadrži vodu, jer je proces zamene katjona sa alkilamonijum jonima praćen intenzivnim sušenjem [14], pa se njegov katalitički efekat može pripisati prisustvu hidroksilne grupe u slojevima gline, koja katalizuje reakciju između DGEBA i amina [155–157].

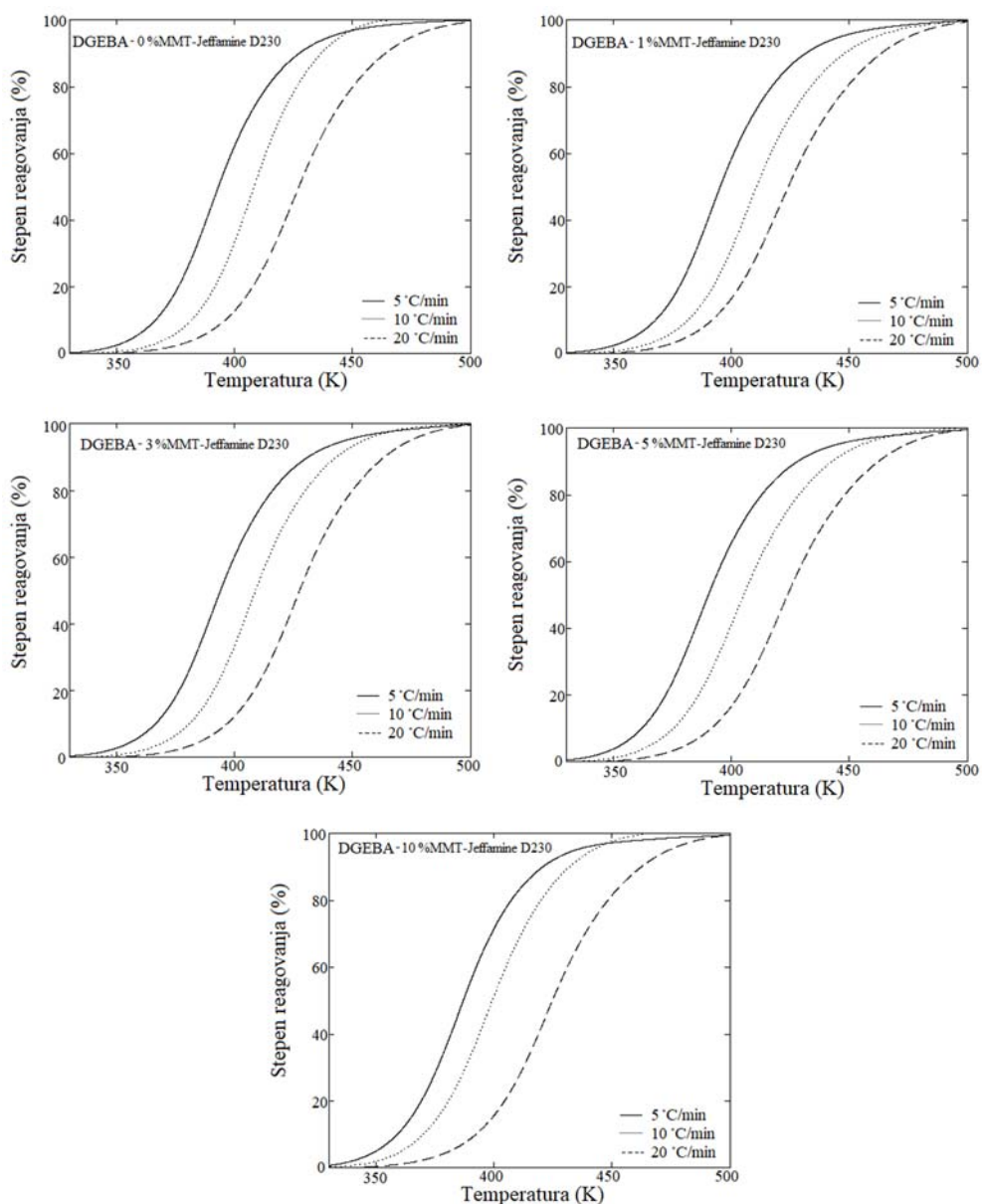
Tabela 4.2 Izračunate vrednosti promena entalpije reakcija umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom Jeffamine D-230, pri različitim brzinama zagrevanja

Brzina zagrevanja [°C/min]	Entalpija, ΔH [J/g]				
	DGEBA <i>Jeffamine</i> <i>D-230</i>	DGEBA 1% MMT <i>Jeffamine</i> <i>D-230</i>	DGEBA 3% MMT <i>Jeffamine</i> <i>D-230</i>	DGEBA 5% MMT <i>Jeffamine</i> <i>D-230</i>	DGEBA 10% MMT <i>Jeffamine</i> <i>D-230</i>
5	417	398	431	408	373
10	399	409	402	385	356
20	408	405	404	390	384

Na osnovu DSC krivih umrežavanja uzoraka pri brzini zagrevanja 10 °C/min (slika 4.6), može se uočiti da pored toga što se sa porastom udela montmorilonita (od 0 do 10 mas.%) u reakcionoj smeši početak reakcije pomera na niže temperature, menja se i oblik DSC krivih, na osnovu čega se može pretpostaviti da se menjaju i kinetički parametri, tj. sam mehanizam umrežavanja [153]. Nagib prvog dela krive umrežavanja, koji je proporcionalan brzini reakcije i samim tim utiče na celu kinetiku umrežavanja, smanjuje se sa povećanjem sadržaja MMT. To znači da u prisustvu MMT, reakcija započinje ranije, ali traje duže, jer je brzina reakcije manja. Promena oblika krive izazvana je dodatkom MMT čime je potvrđena hipoteza da se menja mehanizam reakcije, jer je olakšano otvaranje epoksidnog prstena [14]. Ovakav uticaj MMT na kinetiku polimerizacije je uočen i kod drugih sistema [158,159] gde je pokazano da reakcija započinje ranije u slučaju nanokompozita u odnosu na sisteme bez nanočestica.

U odsustvu umreživača *Jeffamine D-230*, epoksidni prepolimer može da reaguje sa montmorilonitom, čime je potvrđeno da alkilamonijum katjon može da reaguje sa epoksidnom grupom [14], ali na znatno višim temperaturama koje su bliske temperaturama na kojima može doći i do termičkog raspada. Prisustvo hidroksilnih grupa u montmorilonitu može da katalizuje i reakcije raspadanja epoksidnog prepolimera [160].

Izračunate su vrednosti promene entalpije reakcije umrežavanja hibridnih materijala, ΔH , od udela montmorilonita i prikazane u tabeli 4.2. Na osnovu podataka iz tabele 4.2 može se uočiti mala zavisnost vrednosti promene entalpije reakcije umrežavanja, ΔH , od udela montmorilonita. Pri svim brzinama zagrevanja zapaža se da sa porastom udela montmorilonita opadaju vrednosti entalpija reakcija umrežavanja što je potvrđeno i u radu P. Butzloff-a i saradnika [161], gde je zaključeno da sa porastom udela montmorilonita iznad 2,5 mas.% opadaju vrednosti entalpije epoksidnih hibridnih materijala što se pripisalo obrazovanju micela pri većim koncentracijama gline [161].



Slika 4.7. Zavisnost stepena reagovanja od temperature za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom Jeffamine D-230 pri različitim brzinama zagrevanja

Na osnovu dobijenih DSC termograma izračunata je zavisnost stepena reagovanja, koji predstavlja prividni stepen umrežavanja [140], od temperature (slika 4.7) za sve brzine zagrevanja. Ovi podaci su potrebni za određivanje kinetike umrežavanja. Eksperimentalno određene kinetičke parametre je prikladno nazivati prividnim, kako bi naglasili činjenicu da su u pitanju sistemi u kojima se odigravaju različite hemijske reakcije sa sumarnom brzinom [28]. Iako se pretpostavlja da nijedan drugi proces tokom umrežavanja nema značajan uticaj na kinetičke proračune [29], u ovoj doktorskoj disertaciji termin prividan je korišćen da opiše od kinetičkih parametara stepen umrežavanja i energiju aktivacije. Ova prividna energija aktivacije zadržava niz svojih karakterističnih svojstava kao kinetički parametar, a poprima i određena svojstva koja nisu karakteristična za energiju aktivacije elementarnog akta [30].

4.1.2 Određivanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita

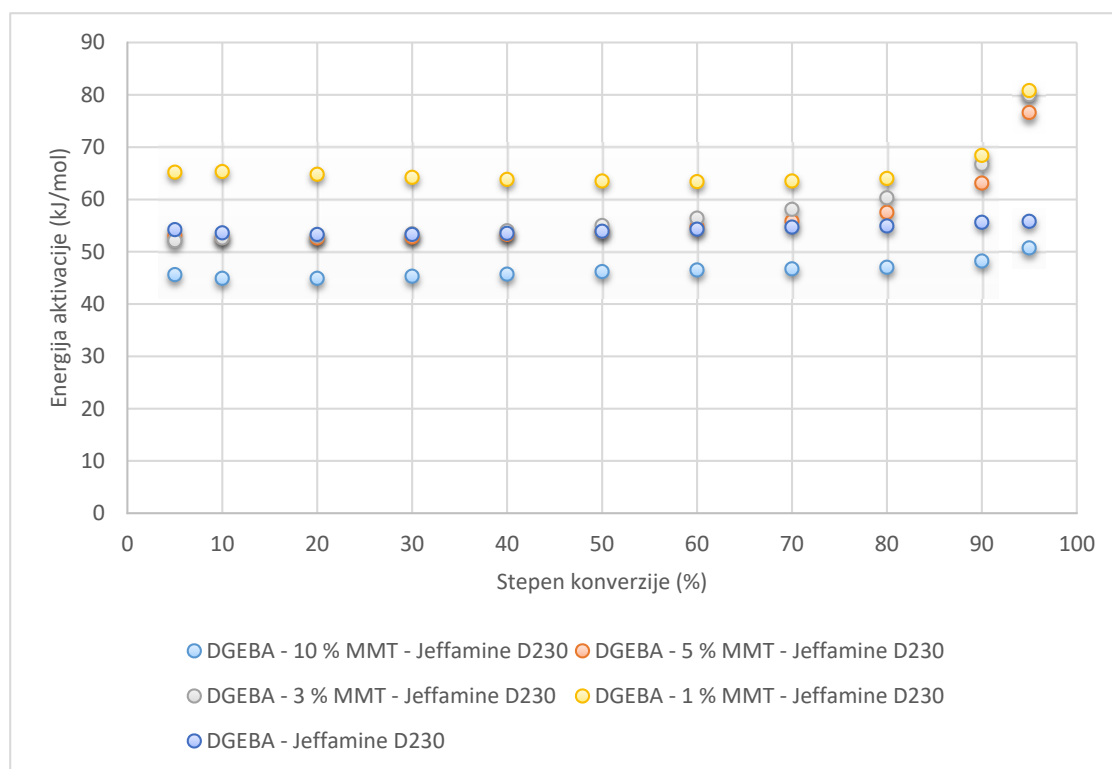
Modeli izokonverzije su primenjeni da se ustanovi da li prisustvo montmorilonita utiče na mehanizam složene reakcije umrežavanja epoksidnog pretpolimera sa različitim udelom montmorilonita pomoću diamina prosečne molekulske mase 230 (*Jeffamine D-230*). Podaci su obrađeni primenom 5 modela izokonverzije:

1. *Ozawa-Flynn-Wall*-ov integralni model izokonverzije (OFW model)
2. *Kissinger-Akahira-Sunose*-ov integralni model izokonverzije (KAS model)
3. *Starink*-ov integralni model izokonverzije
4. *Friedman*-ov diferencijalni model izokonverzije
5. *Vyazovkin*-ov numerički model izokonverzije.

Dostupan je veliki broj naučnih radova u kojima se pomoću integralnih izokonverzionih modela koji su razvili *Ozawa-Flynn-Wall*, *Kissinger-Akahira-Sunose* i *Starink* određuju kinetički parametri reakcije umrežavanja različitih termoreaktivnih materijala [16,23,29,140,162,163]. Ovi integralni izokonverzioni modeli se zasnivaju na linearnoj regresionoj analizi uz pretpostavku da je vrednost energije aktivacije konstantna u celom intervalu integracije čime se uvodi systemska greška za izračunate vrednosti energije aktivacije [24]. Izračunato je da ove greške mogu da iznose i do 20 % od dobijene vrednosti za energiju aktivacija [12]. Postoje određene sumnje i u tačnost podataka dobijenih primenom *Friedman*-ovog modela, jer prilikom rešavanja

diferencijalne jednačine dolazi do velikog rasipanja rezultata, što za posledicu ima promene u trendu zavisnosti energije aktivacije od stepena reagovanja. Utvrđeno je da su vrednosti E_a dobijene primenom *Friedman*-ovog diferencijalnog modela izokonverzije podložne sistemskim greškama, naročito kada postoje velike razlike u brzinama zagrevanja [162]. Da bi se povećala preciznost integralnih metoda, temperaturni integral, za svaki definisani stepen reagovanja, može biti rešen numerički, kako je to i predloženo u radu *Vyazovkin* i *Dollimore* [26]. Zato je za određivanje energije aktivacije pri definisanom stepenu konverzije u ovoj doktorskoj disertaciji korišćen i model koji je razvio *Vyazovkin* [18,27,28], koji se rešava numerički.

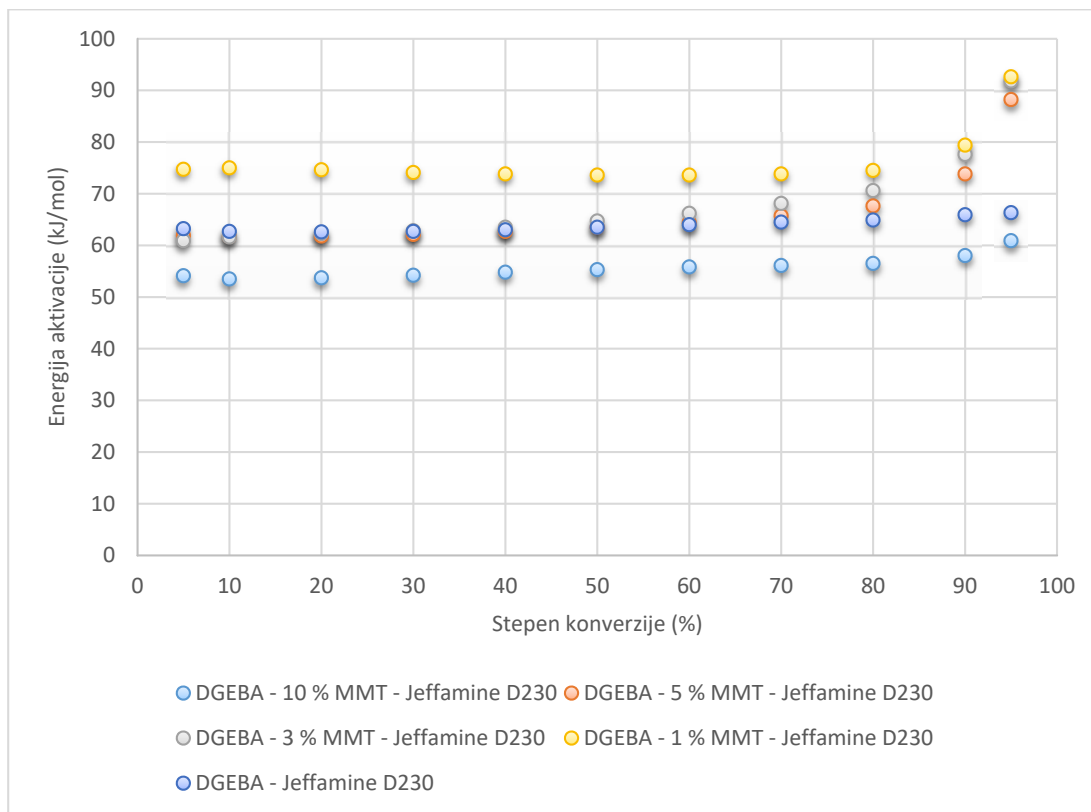
Ozawa-Flynn-Wall-ov model izokonverzije (OFW model) se zasniva na pretpostavci da brzina reakcije pri definisanom stepenu reagovanja zavisi samo od temperature. Stoga se na osnovu *Ozawa-Flynn-Wall*-ovog modela izokonverzije za različite brzine zagrevanja, pri konstantnom stepenu reagovanja, dobija linerana zavisnost $\log\beta$ od recipročne vrednosti temperature. Iz nagiba prave se određuje energija aktivacije reakcionog sistema pri datom stepenu reagovanja.



Slika 4.8. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom Jeffamine D-230 izračunate primenom *Ozawa-Flynn-Wall*-ovog integralnog modela izokonverzije

Primenom OFW modela izračunati su kinetički parametri umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i različitog udela montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* u opsegu stepena reagovanja od 5 do 95 %, a zavisnost prividne energije aktivacije od stepena reagovanja je prikazana na slici 4.8 Brojne vrednosti izračunatih kinetičkih parametara su prikazane u Prilogu 7.1 ove doktorske disertacije (tabele 7.1 - 7.5)

Kod *Kissinger-Akahira-Sunose*-ovog integralnog modela izokonverzije (KAS model) crtanjem zavisnosti $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature za svaki definisani stepen reagovanja dobija se niz izokonverzionih pravih, iz čijih nagiba se određuje prividna energija aktivacije reakcije umrežavanja za definisan stepen reagovanja.

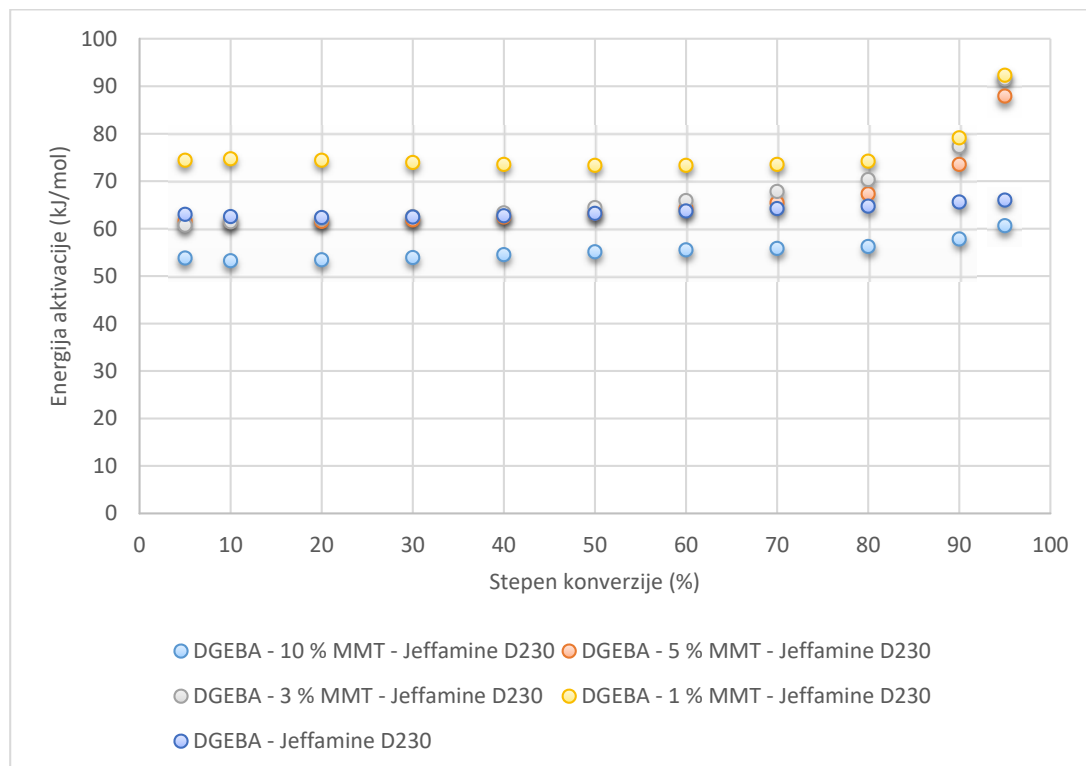


Slika 4.9. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Kissinger-Akahira-Sunose*-ovog integralnog modela izokonverzije

Primenom KAS modela izračunati su kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i različitog udela montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) sa umreživačem *Jeffamine D-230* u opsegu stepena reagovanja od

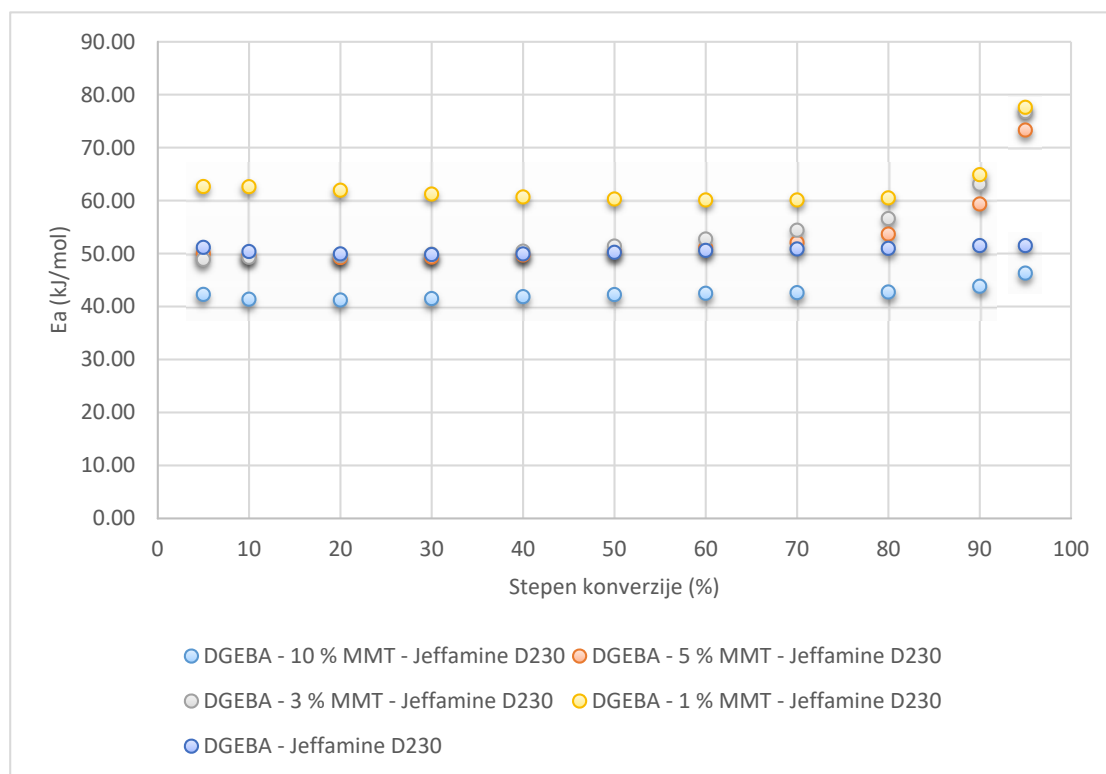
5 do 95 % i dobijeni podaci su prikazani u Prilogu 7.1 ove doktorske disertacije (tabele 7.1 - 7.5). Na slici 4.9 su prikazane zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) sa umreživačem *Jeffamine D-230*, izračunate primenom KAS modela izokonverzije.

Na osnovu *Starink*-ovog integralnog modela izokonverzije za različite brzine zagrevanja, pri konstantnom stepenu reagovanja, dobija se linearna zavisnosti $\ln(\beta/T^{1,92})$ od recipročne vrednosti temperature. Iz nagiba dobijenih pravih, izračunate su vrednosti prividne energije aktivacije hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i različitog udela montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* u opsegu stepena reagovanja od 5 do 95 % i dobijeni podaci su prikazani u prilogu ove doktorske disertacije (tabele 7.1 - 7.5). Na slici 4.16 su prikazane zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230*, izračunate primenom *Starink*-ovog integralnog modela izokonverzije.



Slika 4.10. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Starink*-ovog integralnog modela izokonverzije

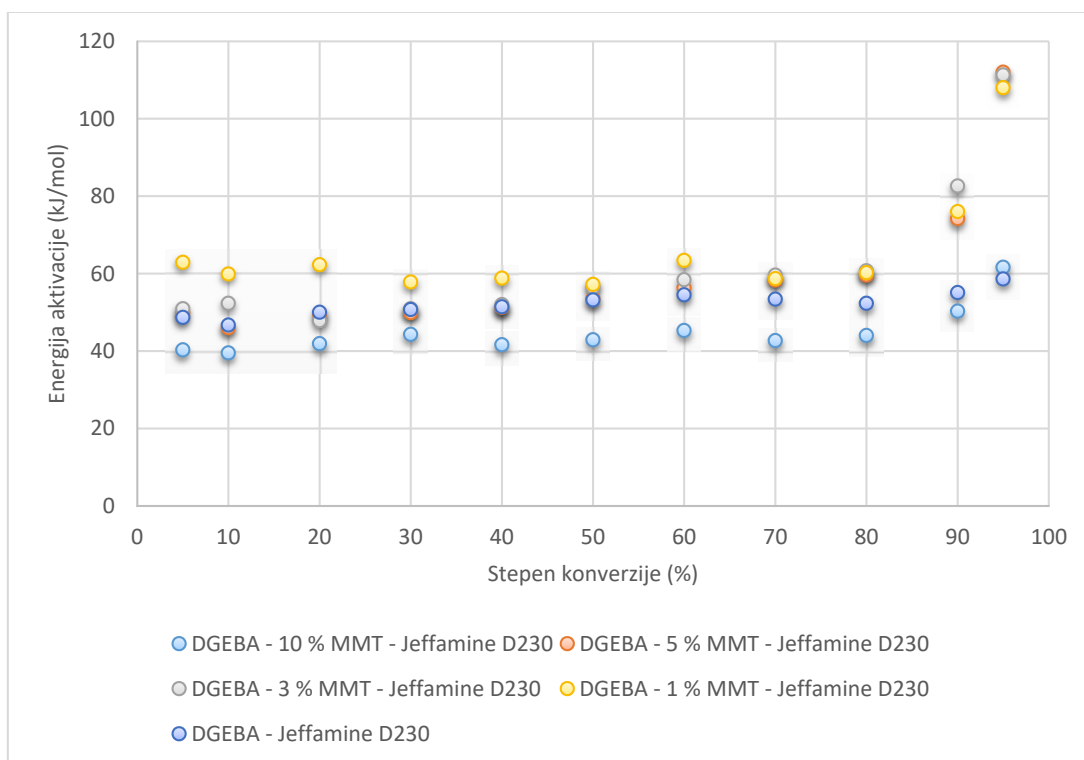
Da bi se povećala preciznost integralnih metoda, temperaturni integral, za svaki definisani stepen reagovanja, može biti rešen numerički, kako je to i predloženo u radu *Vyazovkin* i *Dollimore*-a [26]. Za određivanje energije aktivacije pri definisanom stepenu reagovanja, u ovoj doktorskoj disertaciji, korišćen je model koji je razvio *Vyazovkin* [18,27,28], a koji se rešava numerički. Za svaku vrednost stepena reagovanja (α) energija aktivacije $E_a(\alpha)$ se određuju minimalizacijom funkcije koju je predložio *Vyazovkin* [27], a dobijeni podaci su prikazani u Prilogu 7.1 ove doktorske disertacije (tabele 7.1 - 7.5). Na slici 4.11 su prikazane zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) sa umreživačem *Jeffamine D-230*, izračunate primenom *Vyazovkin*-ovog numeričkog modela izokonverzije.



Slika 4.11. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Vyazovkin*-ovog numeričkog modela izokonverzije

Radi provere dobijenih vrednosti kinetičkih parametara integralnim metodama svi DSC podaci su obrađeni i primenom diferencijalnog modela izokonverzije koji je predložen od strane *Friedman*-a. Za definisan stepen reagovanja iz grafika zavisnosti $\ln(\beta d\alpha/dT)$ od recipročne vrednosti temperature, za tri različite brzine zagrevanja,

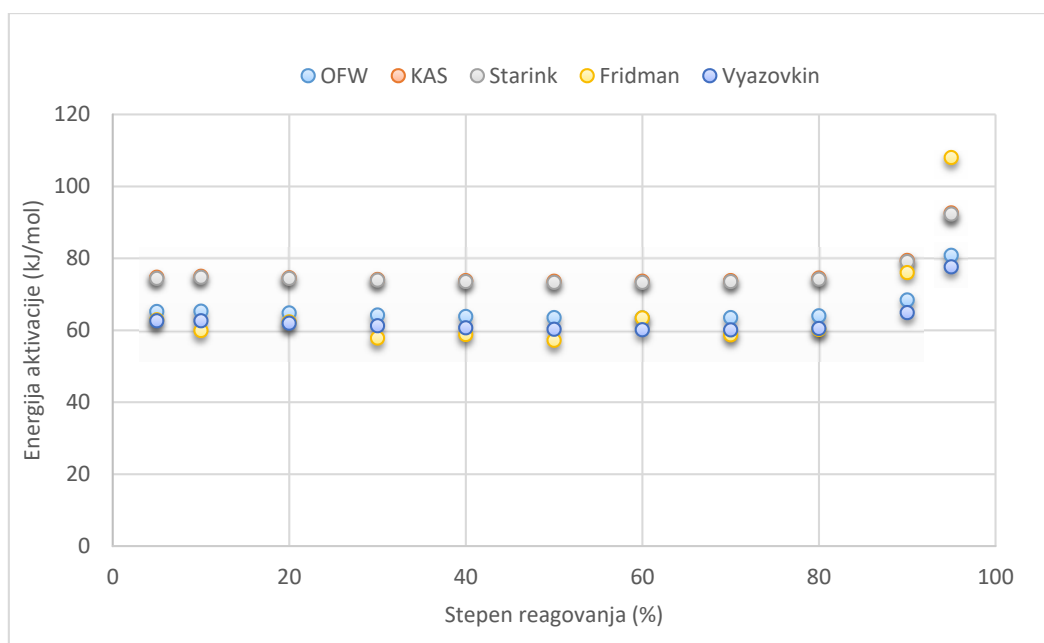
dobijene su prave linije iz čijih nagiba su određene vrednosti prividnih energija aktivacije za definisan stepen reagovanja. U prilogu 7.1 u tabelama 7.1 - 7.5 date su vrednosti izračunatih kinetičkih parametara reakcija umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) sa umreživačem *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Friedman*-ovog modela izokonverzije. Na slici 4.12 su prikazane zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) sa umreživačem *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Friedman*-ovog modela izokonverzije.



Slika 4.12. Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) umreženih diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom *Friedman*-ovog modela izokonverzije

Na slici 4.13 prikazane su zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i 3 mas. % montmorilonita sa umreživačem *Jeffamine D-230*, izračunate primenom svih pet modela izokonverzije. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da kod svih primenjenih modela izokonverzije zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i

montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) sa umreživačem *Jeffamine D-230* pokazuju isti trend. Energije aktivacije određene pomoću KAS i *Starink* integralnih modela izokonverzije imaju bliske vrednosti, što je posledica veoma male razlike u matematičkim modelima, ali su nešto više u odnosu na vrednosti izračunate primenom ostalih modela, gde, na primer, kod umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i 3 mas. % montmorilonita sa umreživačem *Jeffamine D-230*, vrednosti prividne energije aktivacije određene pri stepenu reagovanja od 50 % iznose 64,7 kJ/mol (KAS model), 64, 4 kJ/mol (*Starink*-ov model), 55 kJ/mol (OFW model), 56,5 kJ/mol (Friedman) i 51,4 kJ/mol (*Vyazovkin*-ov numerički model izokonverzije), isti trend je dobijen i pri drugim udelima montmorilonita u sistemu.



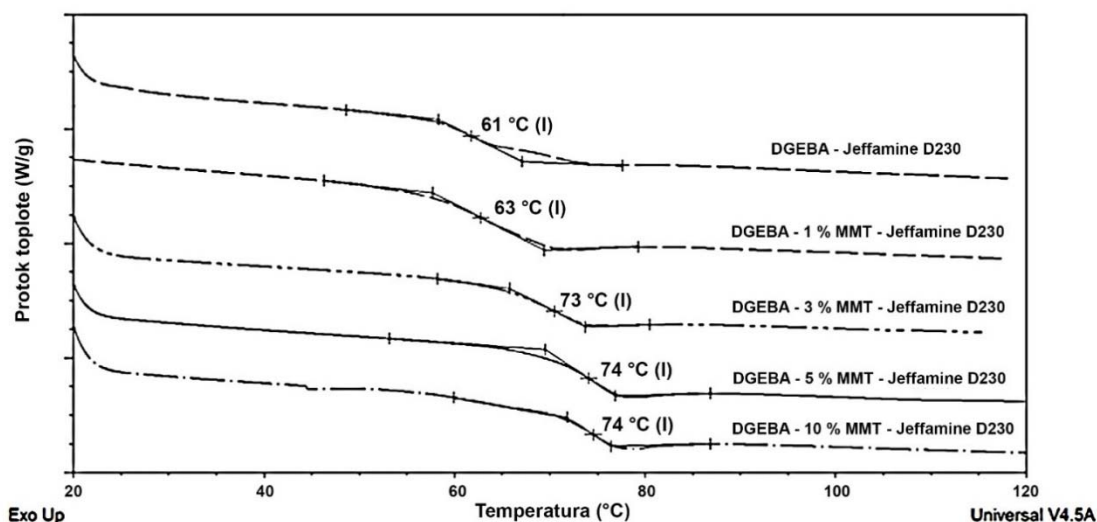
Slika 4.13 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja, odnosno stepena umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 3 mas. % montmorilonita umrežene diaminom *Jeffamine D-230* izračunate primenom svih pet modela izokonverzije

Na osnovu dobijenih kinetičkih podataka može se zaključiti da dodatak montmorilonita ima veliki uticaj na vrednosti energija aktivacije reakcije umrežavanja. Najveća promena u vrednostima prividne energije aktivacije je dobijena za uzorak sa 1 mas. % montmorilonita, što je uočeno primenom svih matematičkih modela i dobijene su najveće vrednosti E_a za sve definisane stepene reagovanja. Na osnovu dobijenih rezultata (slike 4.8 - 4.12), uočava se da su vrednosti E_a za definisane stepene reagovanja kod hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa 3 i 5 mas.% MMT na početku reakcije za $\alpha < 0,6$ veoma bliske vrednostima energija aktivacije dobijenih

za DGEBA/*Jeffamine D-230* bez montmorilonita. Hibridni materijal na osnovu epoksidne smole sa 10 mas.% MMT ima značajno niže vrednosti energija aktivacije za definisane stepene reagovanja, kod svih pet modela izokonverzije, čime je potvrđen katalitički efekat montmorilonita kada je prisutan u reakcionoj smeši u dovoljnoj količini. Značajne razlike su uočene u drugom delu reakcije, za stepene reagovanja iznad 80 %. Prividne energije aktivacije značajno rastu sa porastom stepena reagovanja, jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše reakcija umrežavanja usporena i otežano je kretanje reaktanata. Kinetičkom analizom je utvrđeno da je uticaj otežane difuzije izraženiji u prisustvu montmorilonita, čime je pokazano da prisustvo montmorilonita utiče na ceo mehanizam umrežavanja [14].

4.1.3 Određivanje toplotnih svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita DSC metodom

Pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije određene su temperature prelaska u staklasto stanje umreženih filmova hibridnih materijala na osnovu epoksidnih prepolimera sa različitim udelom montmorilonita umreženih sa umreživačem *Jeffamine D-230*. DSC termogrami dobijeni pri drugom zagrevanju su prikazani na slici 4.14.



Slika 4.14 Temperature prelaska u staklasto stanje umreženih filmova hibridnih materijala na osnovu epoksidnih prepolimera sa različitim udelom montmorilonita umreženih umreženih diaminom *Jeffamine D-230* određene DSC metodom pri drugom zagrevanju brzinom od 10 °C/min

Na osnovu DSC termograma prikazanih na slici 4.14 određene su temperature prelaska u staklasto stanje umreženih hibrida kao sredina intervala u kom se dešava fazni prelaz, odnosno kao prevojna tačka na DSC krivoj. Najniža temperatura faznog prelaza (61 °C) javlja se kod umreženog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i diamina *Jeffamine D-230*. Dodatkom 1 mas. % montmorilonita prevojna tačka je pomerena na temperaturu od 63 °C. Značajnije pomeranje temperature prelaska u staklasto stanje se javlja pri udelu montmorilonita od 3 mas. %, prevojna tačka je na temperaturi od 70 °C. Kod hibridnih materijala sa 5 i 10 mas. % montmorilonita prelazak iz staklastog stanja se javlja na istoj temperaturi od 74 °C. Povećanjem udela montmorilonita smanjuje se pokretljivost lanaca koji se nalaze između slojeva montmorilonita te se prelaz iz staklastog stanja pomera na više temperature [164], a eksfolirani slojevi montmorilonita u umreženim hibridnim materijalima doprinose smanjenju slobodne zapremine i samim tim pomeranju T_g prelaza na više temperature.

4.1.4 Dinamičko-mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita

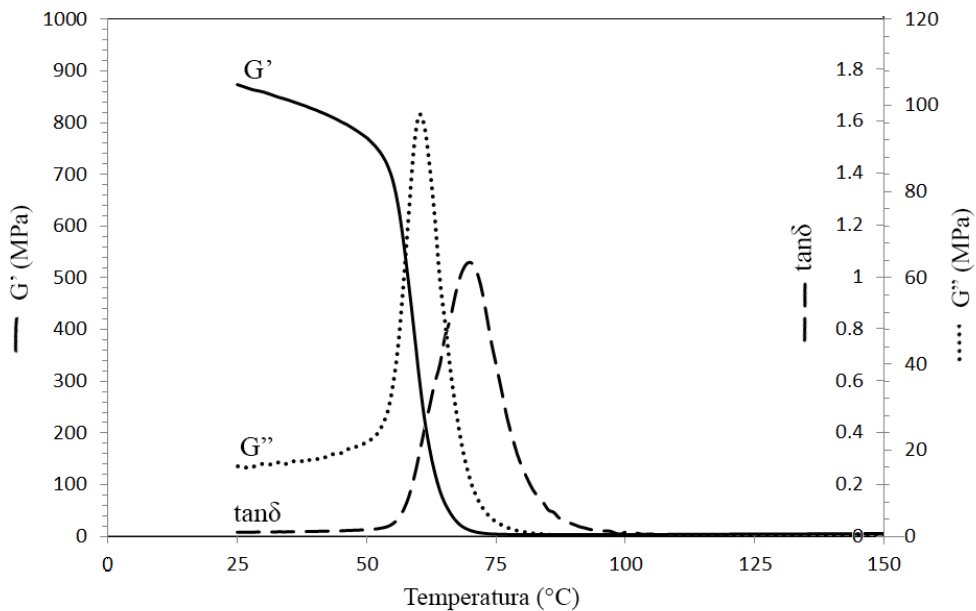
U cilju razumevanja odnosa strukture i svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa dodatkom organski modifikovanog montmorilonita, primenjena je dinamičko-mehanička analiza. Da bi se procenilo ponašanje dobijenih kompozitnih materijala u uslovima primene pri dinamičkim deformacijama dinamičko-mehaničkom analizom, određena su mehanička svojstva ovih materijala koja proističu iz njihove fizičke i hemijske strukture. Tangens ugla mehaničkih gubitaka ($\tan \delta$), koji se definiše kao količnik modula izgubljene energije (G'') i modula sačuvane energije (G'), može se koristiti kao kvantitativna mera prigušenja materijala i zadržavanja deformacione (vibracione) energije.

Najopštije rečeno, poželjno je da materijal za prigušenje ima velik i konstantan $\tan \delta$ u širokim opsezima temperature i frekvencije. Mehanizmi prigušenja kompozitnih sistema uključuju ne samo ponašanje viskoelastičnog polimera već i unutrašnje prigušivanje punila, granično proklizavanje punila, međufazno proklizavanje matrice i punila ili oštećenje kompozitnih sistema. Tip čestica, veličina, oblik, površina i zapreminski udeo punila mogu uticati na dinamičko-mehaničko ponašanje kompozitnih sistema. Svojstva materijala kao što su tvrdoća ili čvrstoća mogu, takođe, imati uticaja. Pored toga, uslovi pri kojima se vrši testiranje, uključujući temperaturu, frekvenciju i

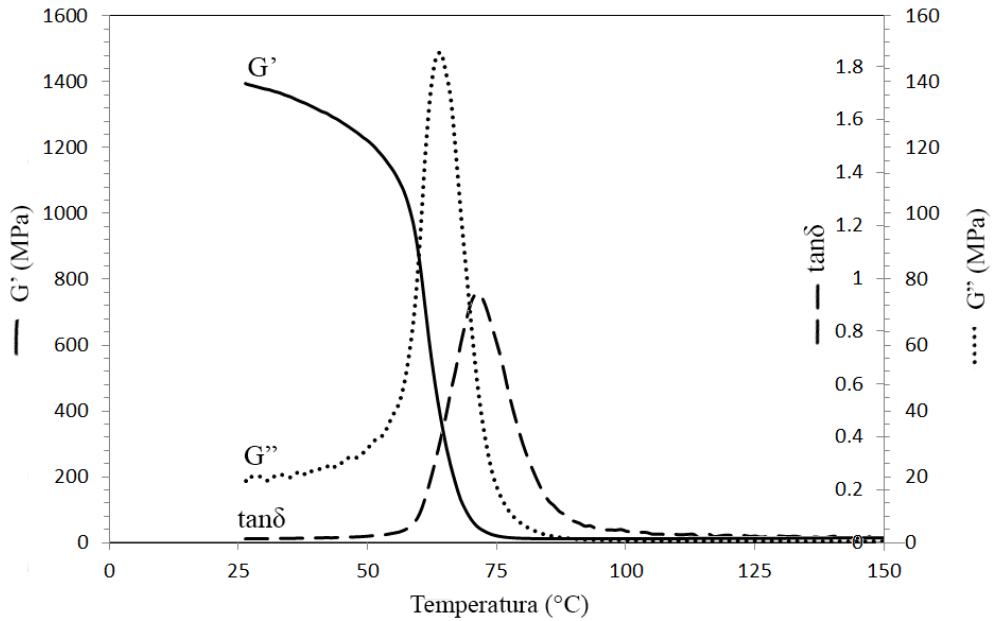
amplitudu oscilacije mogu uticati na dinamičko-mehaničko ponašanje prigušenja kompozitnih sistema.

Iz eksperimentalnih podataka koji se dobijaju dinamičko-mehaničkom analizom, veličina maksimuma tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) u naučnoj i stručnoj literaturi [165] obično se označava kao kapacitet prigušenja (eng. damping capacity). To tumačenje se sada posmatra kritički, te je od mnogih autora prihvaćen i alternativni metod integraljenja površine ispod krive na dijagramu zavisnosti modula izgubljene energije (G'') od temperature, jer je mehanički modul izgubljene energije srazmeran oslobođenoj toploti po ciklusu dinamičko-mehaničke deformacije [166].

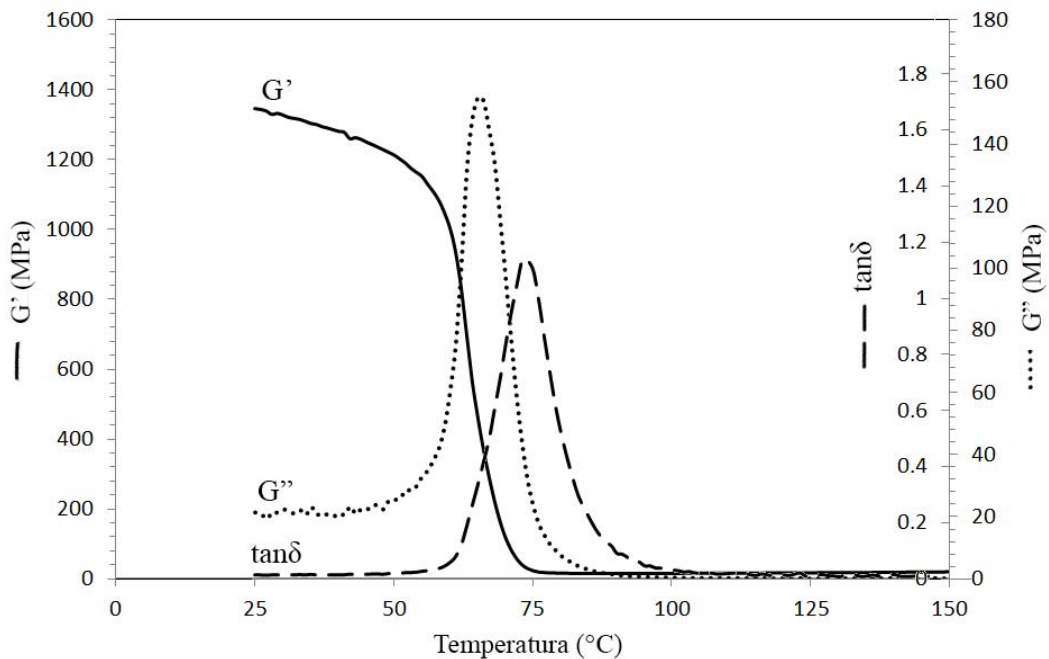
Na slikama 4.15 - 4.19 su prikazane zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature za sve umrežene hibridne materijale na osnovu epoksidnog prepolimera i montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) sa umreživačem *Jeffamine D-230*. Na osnovu podataka dobijenih dinamičko-mehaničkom analizom, može se uočiti da su merenja urađena u temperaturnoj oblasti koja pokriva sve oblasti reološkog ponašanja ispitivanih umreženih hibrida: oblast staklastog stanja (levi deo krive, temperature ispod 50 °C), oblast prelaska iz staklastog stanja u gumoliko stanje, kao i oblast gumolikog ponašanja (desni deo krive, temperature iznad 75 °C) koje se međusobno razlikuju prema pokretljivosti segmenata lanaca makromolekula.



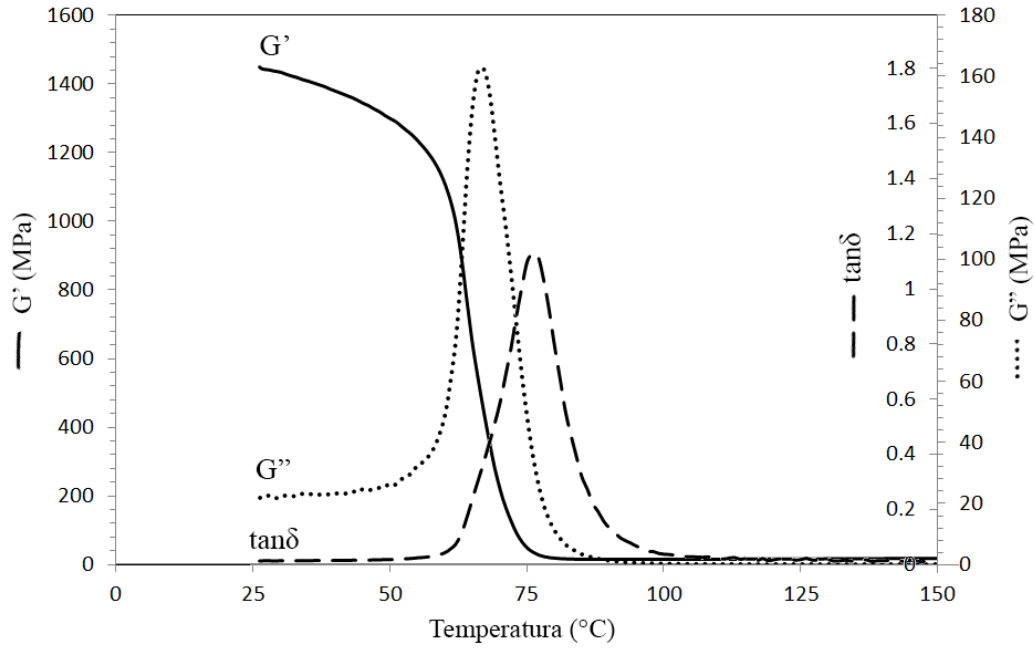
Slika 4.15. Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i umreživača *Jeffamine D-230*



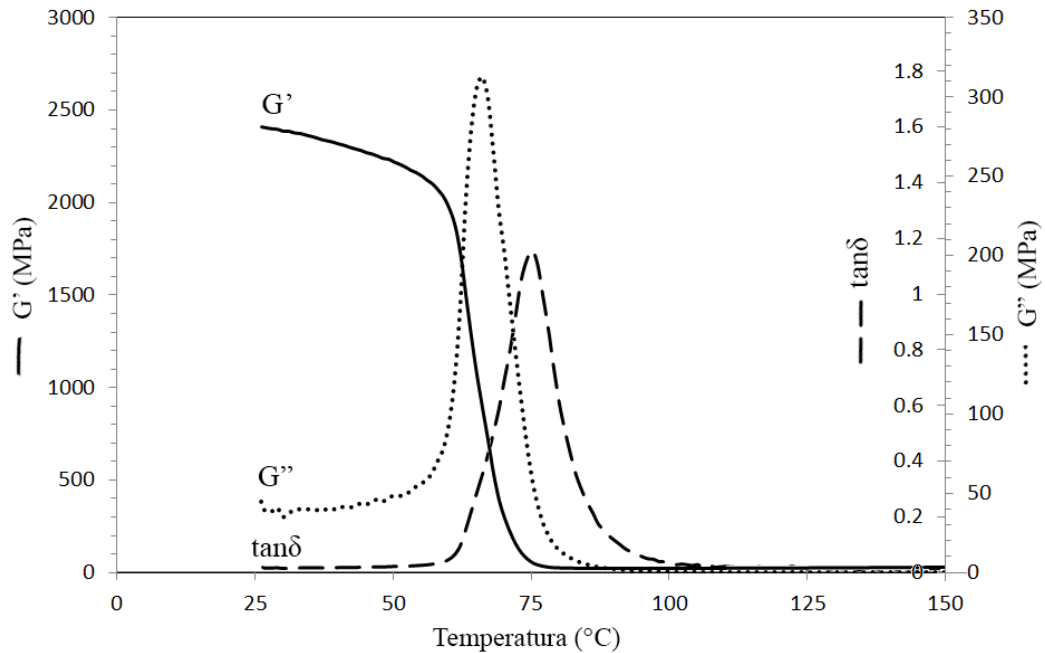
Slika 4.16 Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 1 mas. % montmorilonita umreženog diaminom Jeffamine D-230



Slika 4.17 Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 3 mas. % montmorilonita umreženog diaminom Jeffamine D-230



Slika 4.18 Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i 5 mas. % montmorilonita umreženog diaminom Jeffamine D-230



Slika 4.19 Zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) umreženog hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera i 10 mas. % montmorilonita umreženog diaminom Jeffamine D-230

Iz dobijenih zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz, za sve umrežene hibridne materijale određene su temperature prelaska u staklasto stanje (T_g), kao temperature koje odgovaraju maksimumu krivih G'' i $\tan\delta$, kao i modul sačuvane energije na 40 °C, $G'_{40^\circ\text{C}}$, a podaci su sumirani u tabeli 4.3. Na osnovu vrednosti modula sačuvane energije, koji je mera elastičnog ponašanja materijala, u oblasti staklastog stanja zaključeno je da su svi uzorci veoma kruti u staklastom stanju i da udeo montmorilonita ima uticaja na vrednosti G' . Sa porastom udela montmorilonita povećava se vrednost modula sačuvane energije, za materijal bez montmorilonita na temperaturi od 40 °C modul sačuvane energije iznosi $0,82 \cdot 10^9$ Pa, dok je kod umreženog hibrida sa 5 mas. % montmorilonita povećan na $1,38 \cdot 10^9$ Pa, što je povećanje od 67 %.

Tabela 4.3. Rezultati dinamičko-mehaničke analize hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom Jeffamine D-230

	T_g (°C)		$G'_{40^\circ\text{C}}$ (Pa)
	G''_{max} (Mpa)	$\tan\delta_{max}$	
DGEBA – 0 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	60	70	$0,82 \cdot 10^9$
DGEBA – 1 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	64	71	$1,31 \cdot 10^9$
DGEBA – 3 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	65	73	$1,28 \cdot 10^9$
DGEBA – 5 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	67	76	$1,38 \cdot 10^9$
DGEBA – 10 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	66	75	$2,32 \cdot 10^9$

Uticaj dodatka montmorilonita na vrednosti modula sačuvane energije je još izraženiji u oblasti gumolikog ponašanja. U tabeli 4.6 su date vrednosti G'_e određene na 110 °C, čime je dokazano da dodatak montmorilonita utiče na ojačanje hibridnih materijala na osnovu epoksida. Najveći procenat rasta G'_e dešava se pri povećanju udela montmorilonita od 1 mas.%, daljim povećanjem udela montmorilonita G'_e ima veće vrednosti, ali nije više toliki intenzitet rasta, što znači da na vrednosti G' pored udela montmorilonita utiče i stepen dispergovanja čestica unutar polimerne matrice. Ista pojava je uočena i u doktorskoj disertaciji M. Tomića [41], gde je zaključeno da prisustvo aglomerata montmorilonita ima mali doprinos ojačanju polimerne matrice jer se nastali aglomerati ponašaju kao mikropunila u epoksidnoj matrici.

Dinamičko-mehaničkom analizom mogu se odrediti temperature prelaska u staklasto stanje umreženih filmova iz maksimuma modula izgubljene energije (G''), kao

i iz tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$). Vrednosti T_g određene iz maksimuma G'' su od 60 do 66 °C, a vrednosti određene iz maksimuma $\tan\delta$ od 70 do 75 °C. Na osnovu dobijenih vrednosti može se zaključiti da sa porastom udela montmorilonita u sistemu dolazi i do porasta temperature na kojoj se dešava prelazak iz staklastog stanja. Ugrađivanje gline dovodi do značajnog povećanja modula sačuvane energije i malog povećanja T_g nanokompozita na osnovu epoksidnih smola [167]. Uočeno je da se ugrađivanjem 7 mas. % montmorilonita u epoksidnu smolu umreženu p, p'-diaminodifenil sulfonom, dinamički modul sačuvane energije povećava 60%, a temperatura prelaska iz staklastog stanja se povećava za 14 °C [168].

U literaturi je opisano da su vrednosti T_g određene iz maksimuma krive modula izgubljene energije mnogo bliže vrednostima T_g određenim DSC metodom, u poređenju sa vrednostima T_g određenim iz maksimuma krive $\tan\delta$ [169,170]. Oblik krive zavisnosti tangensa ugla mehaničkih gubitaka od temperature govori o strukturi hibridnih materijala na osnovu epoksidnog prepolimera sa različitim udelom montmorilonita umreženih sa diaminom Jeffamine D-230. Široki pikovi krivih $\tan\delta-T$, slike 4.15 - 4.19, mogu biti posledica nehomogenosti dobijenih polimernih mreža [169,170].

Prema klasičnoj teoriji gumolike elastičnosti, postoji zavisnost između modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja i gustine umreženosti materijala ν_e , odnosno broja molova elastično aktivnih lanaca u zapremini uzorka, koja se može izraziti kao [171]:

$$\nu_e = \frac{G'_{min}}{RT} = \frac{E'_{min}}{3RT} \quad (4.1)$$

gde je ν_e gustina umreženosti koja predstavlja broj molova segmenata između čvorova mreže u jednom kubnom metru uzorka (mol/m^3), G'_{min} je minimalna vrednost modula sačuvane energije pri deformaciji uvijanjem u platou gumolikog ponašanja (Pa), E'_{min} je minimalna vrednost modula sačuvane energije pri deformaciji istezanjem u platou gumolikog ponašanja (Pa), T je temperatura (K) koja odgovara G'_{min} ili E'_{min} , R je univerzalna gasna konstanta ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$). Klasična teorija gumolike elastičnosti može se primeniti za umrežene materijale pod uslovom da su DMA merenja rađena pri malim deformacijama, zato su u ovoj doktorskoj disertaciji svi uzorci uvijani pri frekvenciji od 1 Hz. Pri velikim deformacijama zavisnost gustine umreženosti i modula

sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja je složena [172]. Molska masa između čvorova nastalih mreža umreženih materijala može da se izračuna pomoću jednačine:

$$M_c = \frac{\rho}{v_e} \quad (4.2)$$

gde je ρ gustina ispitivanog umreženog uzorka. Vrednosti gustina umreženih uzoraka su određene eksperimentalno i kreću se u opsegu od 1,01 do 1,11 g/cm³ za sve umrežene filmove. U tabeli 4.4 su prikazane vrednosti gustine umreženosti ispitivanih uzoraka, koje su dobijene na osnovu minimalne vrednosti modula sačuvane energije pri deformaciji uvijanjem u platou gumolikog ponašanja na temperaturi 110 °C.

Tabela 4.4 Gustine umreženosti i molske mase između čvorova nastalih mreža filmova hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom Jeffamine D-230 određene na osnovu minimalne vrednosti modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja

	G'_e (Pa) (na 110 °C)	v_e (mol/m ³)	M_c (g/mol)
DGEBA – 0 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	$4,59 \cdot 10^6$	1480	710
DGEBA – 1 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	$13,0 \cdot 10^6$	4082	260
DGEBA – 3 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	$14,4 \cdot 10^6$	4522	230
DGEBA – 5 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	$16,8 \cdot 10^6$	5276	200
DGEBA – 10 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	$21,8 \cdot 10^6$	6852	180

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 4.4 može se zaključiti da sa porastom udela montmorilonita u sistemu dolazi i do povećanja gustine umreženosti. Gustina umreženosti za sistem bez montmorilonita iznosi 1480 mol/m³, dok hibrid sa 10 mas.% montmorilonita ima gustinu umreženosti od 6852 mol/m³ što se može pripisati blokiranju polimernih lanaca kao rezultat interkalacije u međuprostor gline sa slojevitom strukturom [167] ili interakciji epoksidne matrice sa montmorilonitom [70]. Na ovaj način je još jednom potvrđeno da dodatak montmorilonita utiče na mehanizam reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i montmorilonita umreženog diaminom *Jeffamine D-230*.

4.1.5 Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita

U cilju praćenja uticaja dodatka montmorilonita na mehanička svojstva umreženih filmova hibridnih materijala na osnovu epoksidnih pretpolimera sa različitim udelom montmorilonita umreženih sa diaminom *Jeffamine D-230*, određena su sledeća svojstva: zatezna čvrstoća, prekidno izduženje i tvrdoća po Šoru na A skali. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.5. Za ispitivanje zatezne čvrstoće (σ) i prekidnog izduženja (ε), filmovi premaza su dobijeni tako što je smeša izlivena u kalupe u obliku epruveta prema standardu SRPS G. S2. 612. Nakon 24 h na sobnoj temperaturi, kalupi su stavljeni u sušnicu, gde je proces umrežavanja trajao dodatnih 4 h na temperaturi od 120 °C. Vrednosti su izračunate primenom jednačina 4.3 i 4.4:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon [\%] = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad (4.4)$$

gde je: F - sila izmerena kod kidanja (N); A_0 - površina poprečnog preseka (mm²); Δl - promena dužine (mm); l_0 – početna dužina uzorka pre istežanja (mm).

Na osnovu dobijenih vrednosti za zateznu čvrstoću može se zaključiti da sa porastom udela do 3 mas. % montmorilonita dolazi do povećanja vrednosti zatezne čvrstoće, a da daljim povećanjem udela montmorilonita (5 i 10 mas. %) opada vrednost zatezne čvrstoće.

Tabela 4.5 Vrednosti zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja i tvrdoće merene po Šoru A za filmove hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230*

	Zatezna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Šor A)
DGEBA – <i>Jeffamine D-230</i>	65,0 ± 2	6,0 ± 0,4	73 ± 2
DGEBA – 1 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	66,4 ± 2	6,4 ± 0,4	74 ± 2
DGEBA – 3 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	69,2 ± 2	6,5 ± 0,4	74 ± 2
DGEBA – 5 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	67,1 ± 2	6,3 ± 0,4	78 ± 2
DGEBA – 10 mas. % MMT – <i>Jeffamine D-230</i>	67,1 ± 2	6,2 ± 0,4	79 ± 2

Umreženi materijal bez montmorilonita ima zateznu čvrstoću od prosečno 65 MPa, dok hibridni materijal na osnovu epoksidnog pretpolimera i 3 mas. % montmorilonita ima 69,2 MPa. Porast zatezne čvrstoće sa dodatkom udela montmorilonita do 3 mas. % primećen je pri ispitivanju umreženih hibridnih materijala na osnovu DGEBA i montmorilonita koji su umreženi poliaminoamid u radu *Kusmono-a* i saradnika [173], što je objašnjeno uniformnom raspodelom montmorilonita u polimernoj matrici do udela od 3 mas.%, dok je u radu [174] uočeno da zatezna čvrstoća raste do 4 mas. % gline. Pretpostavljeno je da do porasta zatezne čvrstoće pri malim udelima gline dolazi usled povećanja površine kontakta nanopunila sa polimernom matricom. Veliki broj pločica nanogline u polimernoj matrici deluju kao efikasni agensi za prenos napona u dobijenim hibridnim materijalima, pa prenošenjem plastične deformacije na polimernu matricu, povećavaju zateznu čvrstoću [175]. Osim toga, smatra se da do smanjenja zatezne čvrstoće dolazi usled aglomeracije čestica gline, koje se javljaju kod hibridnih epoksidnih materijala sa visokim sadržajem gline (iznad 3 mas. %). Kod takve aglomerisane strukture dolazi do smanjenog odnosa glinenih pločica i male specifične površine, što rezultira slabom adhezijom između polimerne matrice i gline, pa se smanjuje i zatezna čvrstoća. Pored toga, ovo ponašanje može biti i posledica interakcije punilo-punilo, što dovodi do pojave aglomerata, lokalnog koncentrisanja napona i rezultujućeg smanjenja zatezne čvrstoće dobijenih hibridnih materijala. Do sličnih rezultata došlo je i nekoliko drugih istraživača. *Zhang* i saradnici [176] navode da je zatezna čvrstoća povećana 20,1 % dodavanjem punila do 3 mas. %, međutim dodavanjem više od 3 mas. % gline u nanokompozite epoksid/glina, zatezna čvrstoća se smanjila. *Wang* i saradnici [177] utvrdili su da je zatezna čvrstoća povećana za 25 % dodatkom 2 mas. % gline, ali je opadala sa daljim povećanjem udela gline u nanokompozitu epoksid/glina.

Na osnovu vrednosti dobijenih za prekidno izduženje, koje raste od 6 % za uzorke epoksidnih materijala bez dodatog MMT, preko 6,4 % za uzorke sa 1 mas. % MMT, pa sve do 6,5 % za uzorke sa 3 mas. % MMT, a potom pri udelu od 5 i 10 mas.% MMT opada na 6,3 odnosno, 6,2 %, i poređenjem sa rezultatima za zateznu čvrstoću i strukturom površine (slika 4.20), može se zaključiti da disperzija punila u matricu ima uticaja i na prekidno izduženje, i to na taj način što se pri dobroj interkalaciji ili eksfolijaciji punila u polimernu matricu, pločice nanogline ravnomerno raspoređuju u polimernoj matrici i efikasno prenose napon na polimernu matricu, čime dolazi do

povećanja prekidnog izduženja. Pri daljem dodatku MMT, javlja se aglomeracija čestica gline, kao i obrazovanje taktoida, koji ne mogu dobro da prenose opterećenje u matricu, pa se napon koncentriše u formiranim taktoidima, što negativno utiče na prekidno izduženje.

Sličnu situaciju su opisali i *Salehiyan* i sar. [178] i *Chen* i *Evans* [179]. Oni su proučavali uticaj sadržaja MMT na mehanička svojstva nanokompozita polikaprolakton/glina, i došli do sličnih zaključaka da se sa povećanjem sadržaja MMT do 2 phr [178], odnosno 10 mas.% [179], prekidno izduženje drastično povećava, međutim, daljim povećanjem sadržaja MMT ono se smanjuje, što su objasnili dobrom interkalacijom odnosno eksfolijacijom MMT u nanokompozitnu matricu pri manjem sadržaju punila. *Xu* i saradnici [180], koji su ispitivali uticaj organski modifikovanog montmorilonita na mehanička svojstva polietilenkovinilacetata (PKVA), uočili su da je pri sadržaju od 2 phr MMT, prekidno izduženje veoma poboljšano u odnosu na materijal bez MMT, dok se pri daljem dodavanju MMT prekidno izduženje blago povećava, i dostiže maksimalnu vrednost pri 4 phr. Objasnjeno je da pri sadržaju od 2 phr, željena disperzija MMT rezultuje većom površinom međufaza, što omogućava osnovne uslove za stvaranje dobre interakcije između MMT i polimernih lanaca, koji omogućuju efikasno ojačanje. Sa povećanjem sadržaja MMT, može doći do povećanja apsolutne površine međufaza, ali trend se smanjuje zbog lošije disperzije čestica punila. Stoga, prekidno izduženje se blago povećava, ali efikasnost ojačanja se smanjuje. Kada je sadržaj MMT veći od 4 phr, disperzija čestica punila je lošija i dolazi do pojave agregata. Autori pretpostavljaju da do značajnog opadanja prekidnog izduženja dolazi usled smanjenja površine međufaza, pre nego zbog slabijih veza između MMT i lanaca PKVA [180]. U navedenom istraživanju, promena trenda prekidnog izduženja u funkciji udela MMT je u skladu sa disperzijom MMT u matrici, kao što je slučaj i sa materijalima koji su predmet ove doktorske disertacije (slika 4.20).

Vrednosti tvrdoće po Šoru A za umrežene hibridne materijale na osnovu epoksidnih prepolimera sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom *Jeffamine D-230* prikazane su u tabeli 4.5. Na osnovu dobijenih vrednosti za tvrdoću po Šoru A, koje iznose od 73 Šor A (uzorak bez montmorilonita) do 79 Šor A (uzorak sa 10 mas. % montmorilonita) može se zaključiti da sa povećanjem udela montmorilonita u sistemu dolazi i do rasta vrednosti tvrdoće, što je posledica veće

gustine umreženosti uzoraka, ali i stvaranja aglomerata i agregata montmorilonita kod hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa većim udelom montmorilonita.

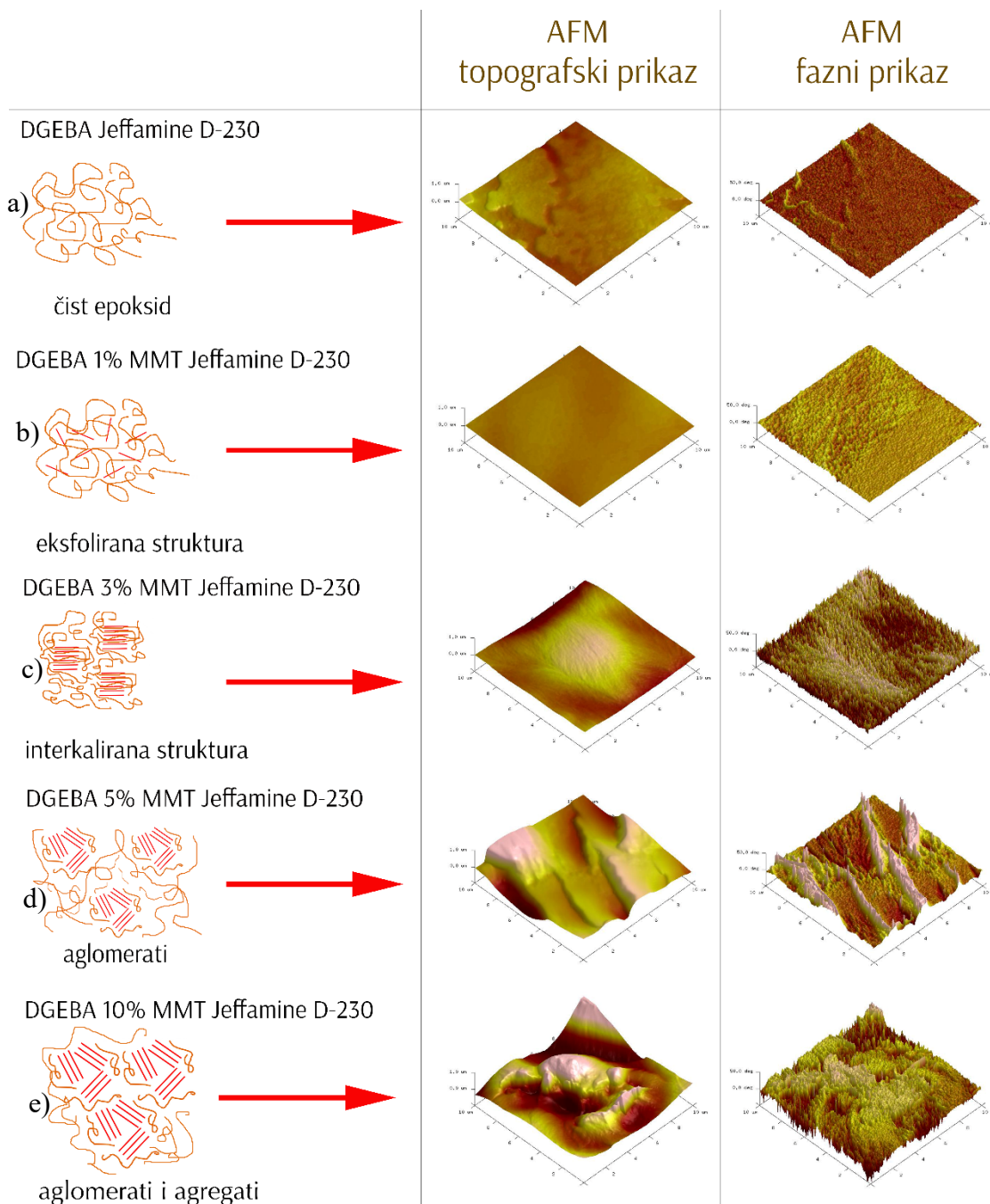
4.1.6 Svojstva površine hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita određena mikroskopijom atomskih sila

Poslednjih godina mikroskopija atomskih sila dobila je na značaju kao metoda za ispitivanje svojstava površine epoksidnih materijala [181–183], sa posebnim akcentom na prekidajući (tapping) način rada [185]. Ovaj način rada se pokazao kao izuzetno značajan za ispitivanje mekših materijala [186] kod kojih prilikom kontaktnog načina rada usled međudejstva sonde i uzorka, može doći do razaranja uzorka i pogrešnih rezultata. Kod prekidajućeg načina rada, bočne sile su smanjene, jer dolazi do prekidanja kontakta, usled oscilovanja sonde koja se veoma kratko vreme nalazi u dodiru sa površinom uzorka [187]. Ovom metodom moguće je istovremeno dobiti podatke o visini i fazama materijala, čime se dobija uvid u topografiju i tvrdoću na nanonivou snimljenog dela uzorka. Ovom metodom moguće je dobiti tri vrste snimka: po amplitudi, fazi i rezonantnoj učestalosti kojom sonda osciluje.

AFM snimci hibridnih materijala koji sadrže različite masene udele montmorilonita, prikazani su na slici 4.20 u vidu topografskog i faznog prikaza. Na osnovu tumačenja mikrografa dobijenih AFM metodom, na slici 4.20 šematski je prikazana pretpostavljena distribucija montmorilonita u epoksidnoj matrici.

Na osnovu AFM topografskih snimaka ispitivanih hibridnih materijala (slika 4.20), može se uočiti da sa povećanjem udela montmorilonita u epoksidnoj matrici, dolazi do značajnih promena u morfologiji površine ispitanih materijala. Na topografskom prikazu hibridnih materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera umreženog diaminom *Jeffamine D-230* bez dodatka montmorilonita, uočava se glatka površina preseka, sa neznatno izraženim neravninama (slika 4.20a). Pri udelu montmorilonita od 1 mas.% (slika 4.20b), površina je u potpunosti glatka, što ukazuje na potpunu disperziju punila u matrici, i poboljšanje površinskih svojstava. Pri udelu montmorilonita od 3 mas.% (slika 4.20c) u epoksidnoj matrici, dolazi do blagih promena u topografiji snimljenog uzorka, što ukazuje na to da pri udelu od 3 mas.% montmorilonita, struktura materijala više nije eksfolirana. Dodatkom 5 mas.% montmorilonita u epoksidnu matricu, uočavaju se promene u manjim oblastima površinskih i faznih snimaka uzoraka, što ukazuje na pojavu aglomeracije nanočestica

gline. Povećanjem udela montmorilonita na 10 mas.% (slika 4.20e) montmorilonita u epoksidnu matricu, dolazi do znatnog povećanja hrapavosti površine, što ukazuje na formiranje agregata aglomerisanih nanočestica montmorilonita usled jakih međusobnih interakcija.



Slika 4.20 Pretpostavljena raspodela montmorilonita u epoksidnoj matrici na osnovu 3D AFM topografskih prikaza, kao i 3D AFM faznih prikaza poprečnog preseka umreženih hibridnih materijala sa različitim udelom montmorilonita a) 0 mas.% b) 1 mas.% c) 3 mas. % d) 5 mas.% i e) 10 mas.% (dimenzija površine koja se skenira $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

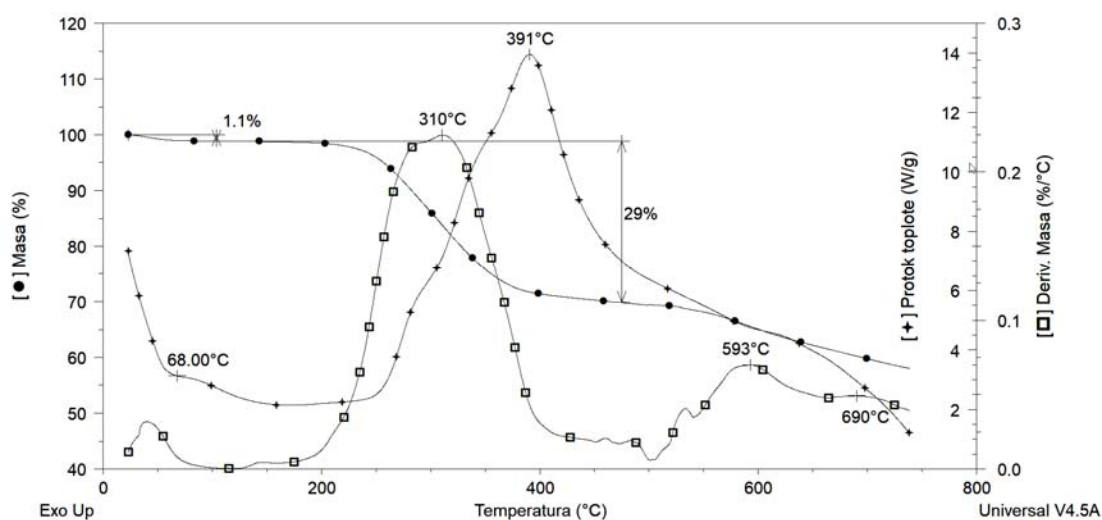
Na slici 4.20 su dati i AFM fazni prikazi ispitivanih hibridnih materijala. Iako se na topografskom prikazu uočava slab kontrast, na faznom prikazu se jasno uočavaju regioni različitog modula elastičnosti [188]. Na AFM faznim slikama svetlije oblasti predstavljaju tvrde faze, a tamnije meke faze [189] odnosno, u ispitivanim sistemima tamnije oblasti predstavljaju kontinuiranu polimernu matricu, a svetlije montmorilonit. Sa porastom udela montmorilonita raste udeo svetlije oblasti na AFM faznim prikazima. Distribucija i veličina svetle oblasti pokazuje kako su čestice dispergovane u ispitivanom sistemu [190]. Kao što se može videti na slikama AFM faznih prikaza, uzorak bez montmorilonita (slika 4.20a), kao i uzorak sa 1 mas. % montmorilonita (slika 4.20b), ima jednu fazu, što znači da je kod uzorka sa 1 mas. % došlo do eksfolijacije slojeva gline u epoksidnu matricu. Pri sadržaju montmorilonita do 3 mas.% (slika 4.20c), razlike u fazama nisu toliko izražene, već su regioni tvrde faze relativno ravnomerno raspoređeni u mekšoj fazi, odnosno montmorilonit je ravnomerno raspoređen u epoksidnoj matrici. Pri povećanju udela montmorilonita na 5 mas.% (slika 4.20d) počinje da dominira tvrda faza, iz čega se može zaključiti da pri dodatku montmorilonita iznad 5 mas.% dolazi do stvaranja aglomerata montmorilonita u epoksidnoj matrici, pa je raspodela svetlijih oblasti na AFM slici faznog pika neravnomerna. Kod uzorka sa 10 mas. % montmorilonita (slika 4.20e), zbog velike mase montmorilonita prisutne u sistemu, dolazi do njihove akumulacije i stvaranja čitavih agregata, što se jasno uočava sa snimljene površine uzorka [191].

Pretpostavljena raspodela različitog masenog udela montmorilonita u epoksidnoj matrici je u potpunosti u saglasnosti i sa rezultatima mehaničke analize uzoraka gde je utvrđeno, na osnovu vrednosti zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja, da uzorci do 3 mas.% montmorilonita imaju uniformnu raspodelu montmorilonita u polimernoj matrici. Povećanjem udela montmorilonita u polimernoj matrici dolazi do stvaranja interkalirane strukture, a potom i aglomeracije čestica gline, koja se javlja kod hibridnih epoksidnih materijala sa visokim sadržajem gline (5 mas. %). Kod hibridnog materijala sa 10 mas. % montmorilonita dolazi do dodatnog spajanja čestica gline pri čemu nastaju agregati montmorilonita, kao što je i prikazano na slici 4.20.

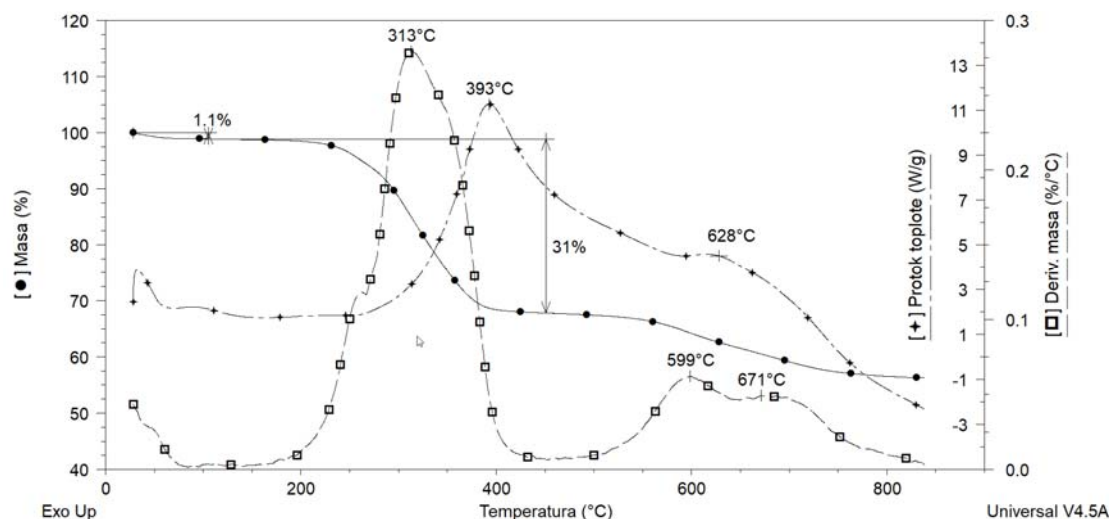
4.1.7 Termička stabilnost hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita

Uticaj dodatka montmorilonita u epoksidnu matricu umreženu diaminom srednje molekulske mase 230 (*Jeffamine D-230*) na termička svojstva pripremljenih hibridnih materijala je ispitan termogravimetrijskom analizom koja je kuplovana sa diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom tako da se istovremeno prate i toplotne promene do kojih dolazi pri termičkoj razgradnji uzorka. U ovoj doktorskoj disertaciji korišćen je montmorilonit koji je modifikovan dodatkom organskog dela kako bi se poboljšala kompatibilnost gline sa polimernom matricom.

Na osnovu podataka iz literature, montmorilonit koji nije organski modifikovan, termički je stabilan do temperature od oko 600 °C i na TG krivoj ne bi trebalo da se dešava nikakva promena, osim gubitka vode [30]. Međutim, nakon uvođenja organske komponente u strukturu montmorilonita, može se očekivati da će ranije doći do termičkog raspada. Da bi se proverio uticaj atmosfere u kojoj se dešava termički raspad montmorilonita, ispitivanja su rađena u atmosferi azota i vazduha, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min. Na slikama 4.21 i 4.22 su prikazani dobijeni podaci: krive promene mase uzorka (TG), diferencijalne krive promene mase uzorka (DTG) i krive promene toplotnog protoka (DSC) sa temperaturom, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min.



Slika 4.21 Rezultati TG/DTG-DSC analize montmorilonita korišćenog za ojačanje epoksidne matrice u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od 20 °C/min

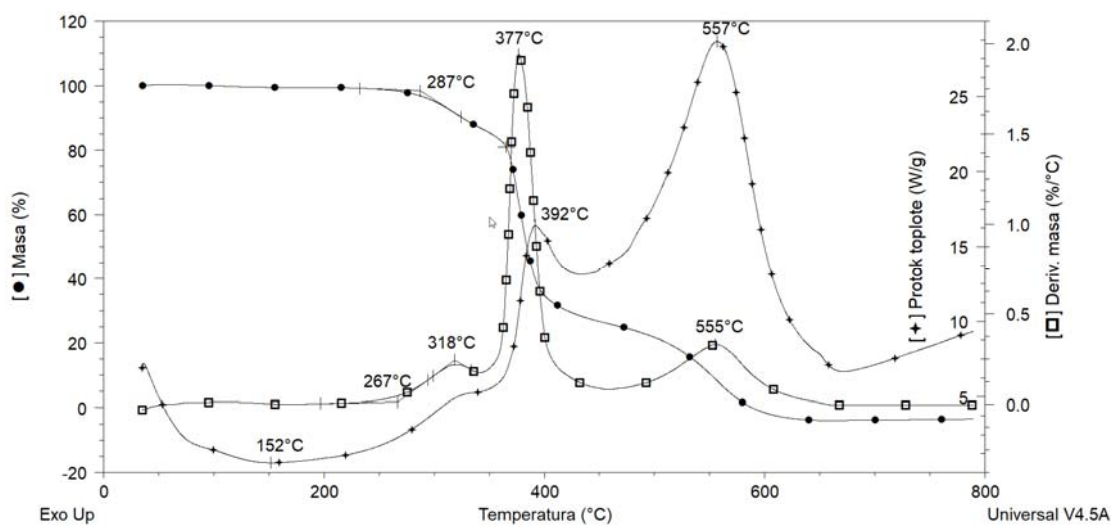


Slika 4.22 Rezultati TG/DTG-DSC analize montmorilonita korišćenog za ojačanje epoksidne matrice u atmosferi vazduha pri brzini zagrevanja od 20 °C/min

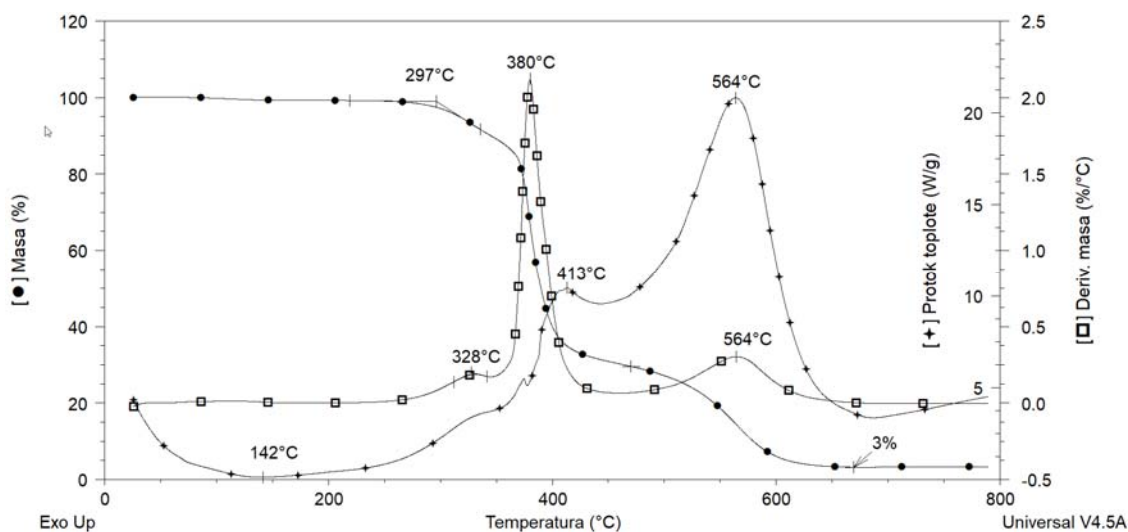
Na osnovu rezultata TG/DTG-DSC analize, prikazane na slikama 4.21 i 4.22, može se zaključiti da na termičku razgradnju montmorilonita korišćenog za ojačanje epoksidne matrice, u ovoj doktorskoj disertaciji, nema uticaj atmosfera u kojoj se vrši termička razgradnja. Voda koju je apsorbovao montmorilonit isparava već na sobnoj temperaturi, a termički raspad organskog dela ugrađenog u strukturu montmorilonita se završava na oko 450 °C. Na osnovu procenta mase koja je izgubljena do ove temperature, 29 % u atmosferi azota i 31 % u atmosferi vazduha, može se zaključiti da oko 30 mas.% montmorilonita korišćenog za ojačanje epoksidne matrice čini organski deo. Glina je termički stabilna sve do 500 °C. U temperaturnoj oblasti od 500 °C do 800 °C dolazi do gubitka mase od oko 10 %, pretpostavlja se da je ovaj gubitak posledica isparavanja vode zarobljene u strukturi gline. Maseni ostatak na oko 800 °C iznosi 56%.

Na DSC krivim prikazanim na slikama 4.21 i 4.22 mogu se uočiti vrlo mali endotermni pikovi na temperaturi od oko 68 °C koji pripadaju isparavanju vode, i izraziti egzotermni pik sa maksimumom na temperaturi od oko 391 °C u atmosferi azota, odnosno 393 °C u atmosferi vazduha, koji predstavlja toplotu oslobođenu raspadanjem organskog dela modifikovanog montmorilonita. Da bi se ispitala termička stabilnost umreženih hibridnih materijala na osnovu epoksida sa različitim sadržajem montmorilonita izvršena su merenja u atmosferi azota i vazduha. Na slikama 4.23-4.27 su prikazani dobijeni podaci: krive promene mase uzorka (TG), diferencijalne krive

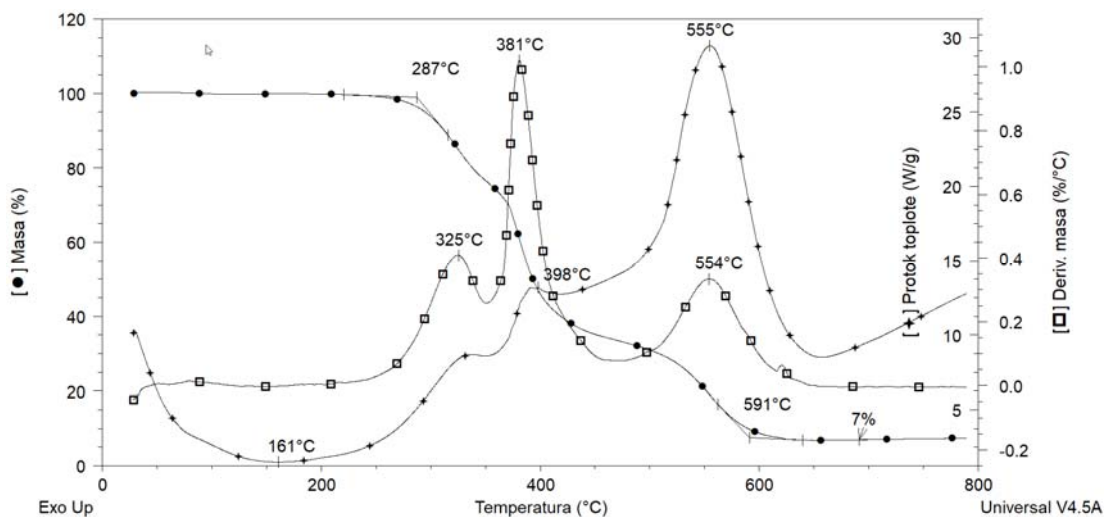
promene mase uzorka (DTG) i krive promene protoka toplote (DSC) uzorka sa zagrevanjem u atmosferi vazduha.



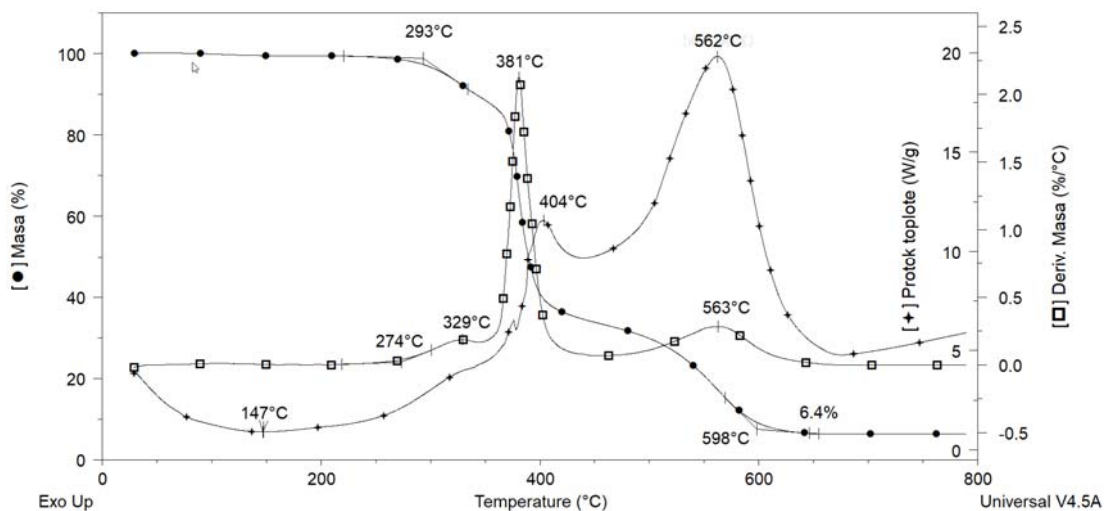
Slika 4.23 TG, DTG i DSC krive za materijal na osnovu epoksidnog prepolimera i umreživača Jeffamine D-230 snimljene u vazduhu



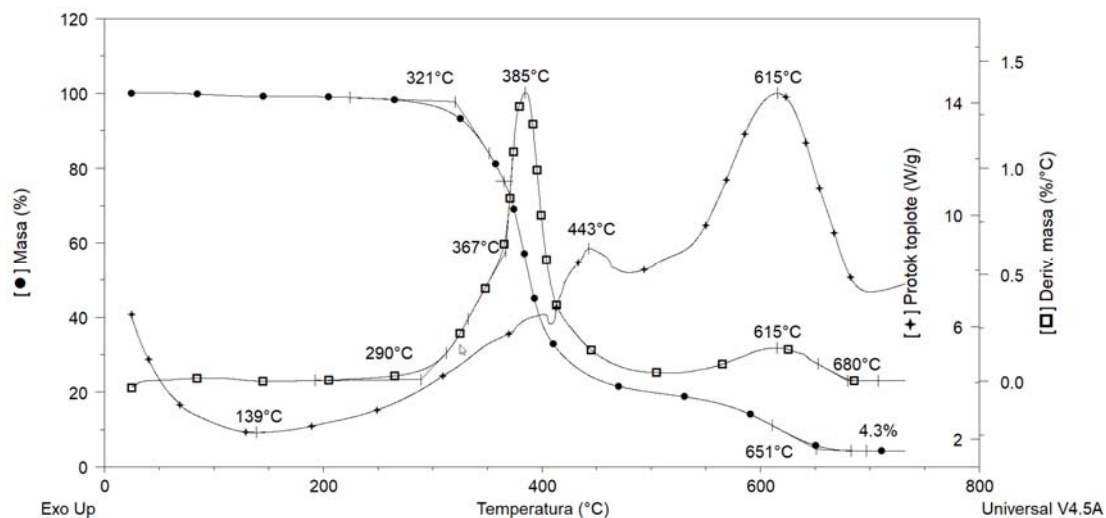
Slika 4.24 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 1 mas.% montmorilonita umreženog diaminom Jeffamine D-230 snimljene u vazduhu



Slika 4.25 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 3 mas.% montmorilonita umreženog diaminom Jeffamine D-230 snimljene u vazduhu



Slika 4.26 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 5 mas.% montmorilonita umreženog diaminom Jeffamine D-230 snimljene u vazduhu



Slika 4.27 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i 10 mas.% montmorilonita umreženog diaminom Jeffamine D-230 snimljene u vazduhu

Dobijene krive za sve udele montmorilonita su vrlo sličnog oblika, pa se može pretpostaviti da je i sam mehanizam procesa termičke razgradnje sličan. Temperature na kojima dolazi do početka razgradnje se pomeraju sa porastom udela montmorilonita u sistemu. Temperatura početka razgradnje za uzorak bez montmorilonita iznosi 287 °C, dok je za uzorak sa 10 mas.% montmorilonita početna temperatura razgradnje pomerena na 321 °C. Sa povećanjem sadržaja montmorilonita u sistemu pomera se i temperatura završetka razgradnje prema višim vrednostima. Termička razgradnja uzorka bez montmorilonita je završena na temperaturi od 590 °C, a kod hibridnih materijala na osnovu epoksidnog prepolimera sa 1, 3 i 5 mas.% montmorilonita temperatura završetka razgradnje je u opsegu temperatura 594 ± 4 °C, dok je za hibridni materijal sa 10 mas.% montmorilonita temperatura završetka razgradnje oko 650 °C.

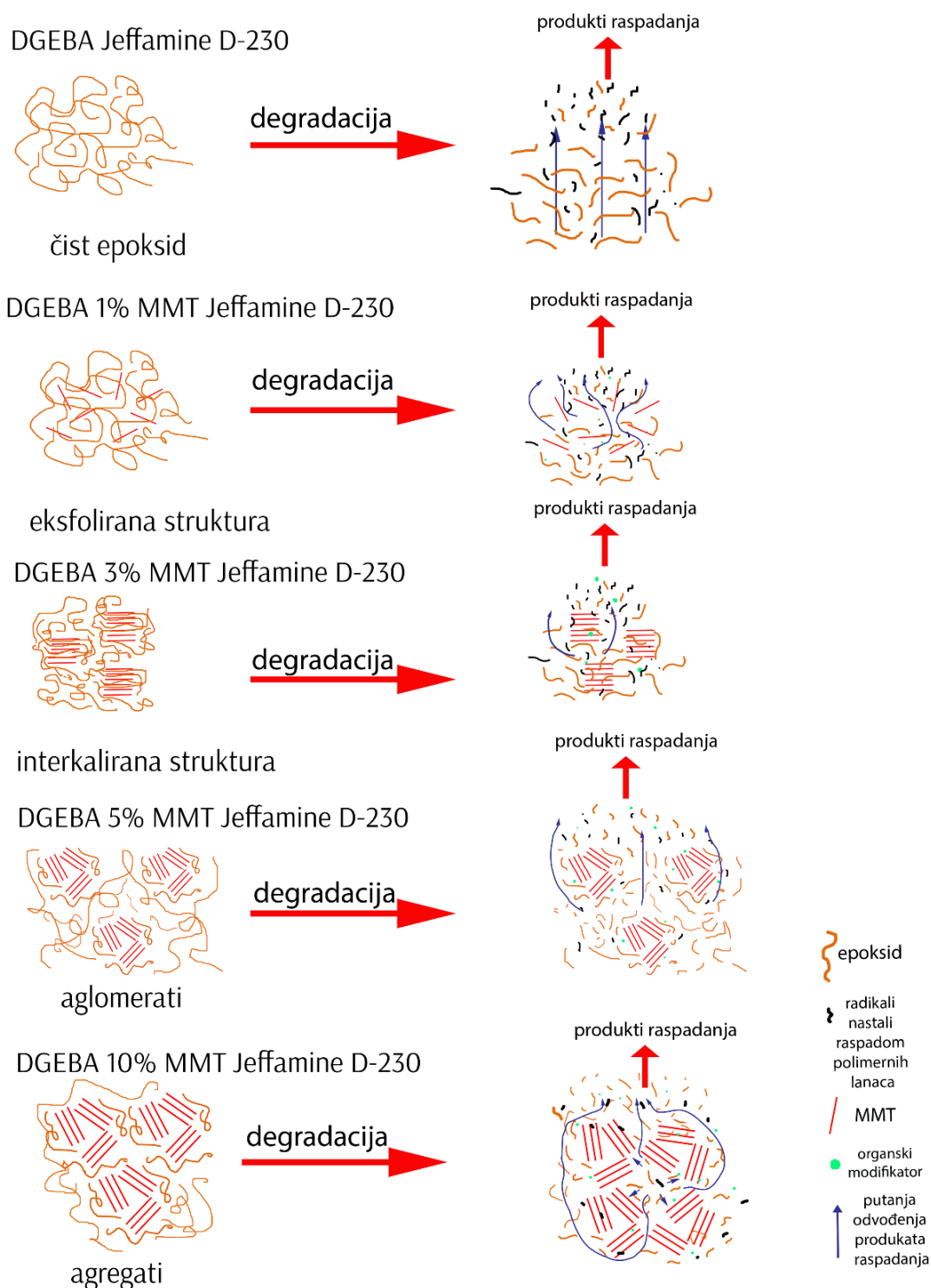
Termička razgradnja je praćena do temperature od 800 °C, tako da je na kraju analize, organski deo u potpunosti raspadnut i masa ostatka bi trebalo da bude jednaka masi neisparljivog, termički stabilnog dela modifikovanog montmorilonita. Uzorak bez montmorilonita je u potpunosti degradiran i nema ostatka mase na temperaturi iznad 600 °C. Pri termičkoj analizi samog montmorilonita, slike 4.21 i 4.22, utvrđeno je da organski deo, koji se raspada na temperaturama ispod 450 °C, iznosi oko 30 mas. % modifikovanog montmorilonita, tako da bi teorijski trebalo da je ostatak nakon termičke razgradnje za svaki ispitivani uzorak jednak 70 % mase montmorilonita dodatog u sistem. Mase ostatka nakon završene analize su nešto manje od teorijski očekivanih, što se pretpostavlja da je posledica izrazito egzotermne reakcije termičke razgradnje i da je

deo mase odnesen u struji vazduha.

Iz krivih diferencijalne termičke razgradnje (DTG) može da se analizira mehanizam termičke razgradnje ispitivanih uzoraka. Na osnovu DTG krivih može se zaključiti da se mehanizam termičke razgradnje hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole odigrava u tri stupnja. Prva dva stupnja se javljaju u opsegu temperatura od 270 °C do 450 °C i predstavljaju razlaganje organskog dela hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole. Pretpostavlja se da prvi pik koji je male površine na DTG krivoj predstavlja raskidanje veza neumreženog dela epoksidnog prepolimera, dok drugi DTG pik, koji predstavlja dominantni deo procesa termičke razgradnje hibridnih materijala, nastaje usled razgradnje umreženog dela ispitivanih hibridnih materijala [192].

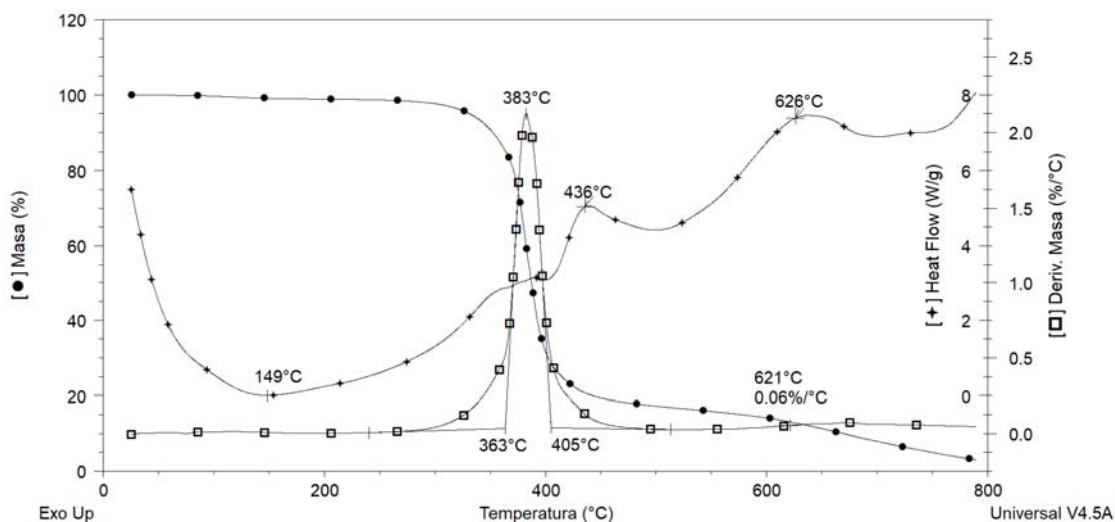
Proces termičke razgradnje počinje sa relativno sporim gubitkom mase sa pikom male površine na 325 ± 5 °C za sve hibridne materijale, izuzev hibridnog materijala sa 10 mas.% montmorilonita. Kod hibridnog materijala sa 10 mas.% montmorilonita, umesto pika javlja se rame na temperaturi od 367 °C na krivoj diferencijalne termičke razgradnje. To je i očekivano, s obzirom da je na osnovu dinamičko-mehaničke analize utvrđeno da hibridni materijal sa 10 mas.% montmorilonita ima najveću gustinu umreženja, odnosno najmanji deo neumreženog epoksidnog prepolimera. Temperature maksimalne brzine razgradnje, koje odgovaraju maksimumu pika DTG krive, pomeraju se na više vrednosti sa porastom udela montmorilonita u sistemu. Za uzorak bez montmorilonita, temperatura na kojoj je maksimalna brzina razgradnje iznosi 377 °C, za hibridni materijal sa 1 mas.% montmorilonita 380 °C, a kod hibridnog materijala sa 10 mas.% montmorilonita maksimum DTG pika je na 385 °C. Na temperaturama iznad 450 °C, brzina reakcije raspadanja hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole se značajno smanjuje. Na DTG krivim se uočava još jedan mali pik na temperaturama od oko 559 ± 5 °C, koji je kod uzorka sa 10 mas.% montmorilonita manje izražen, ali pomeren na višu temperaturu, maksimum je na 615 °C. Na osnovu ovih podataka može se zaključiti da je sa porastom udela montmorilonita u epoksidnoj matrici termička stabilnost u atmosferi vazduha ispitivanih uzoraka neznatno poboljšana. Poboljšanje termičke stabilnosti sa porastom udela montmorilonita se javlja kao posledica smanjenja difuznosti produkata raspadanja prema površini materijala usled barijera koje stvaraju slojevi montmorilonita u hibridnim materijalima na osnovu epoksidnih smola [162,

193–196]. Na slici 4.28 šematski je prikazan uticaj raspodele montmorilonita u epoksidnoj matrici na proces termičke razgradnje hibridnih materijala sa različitim udelom montmorilonita.

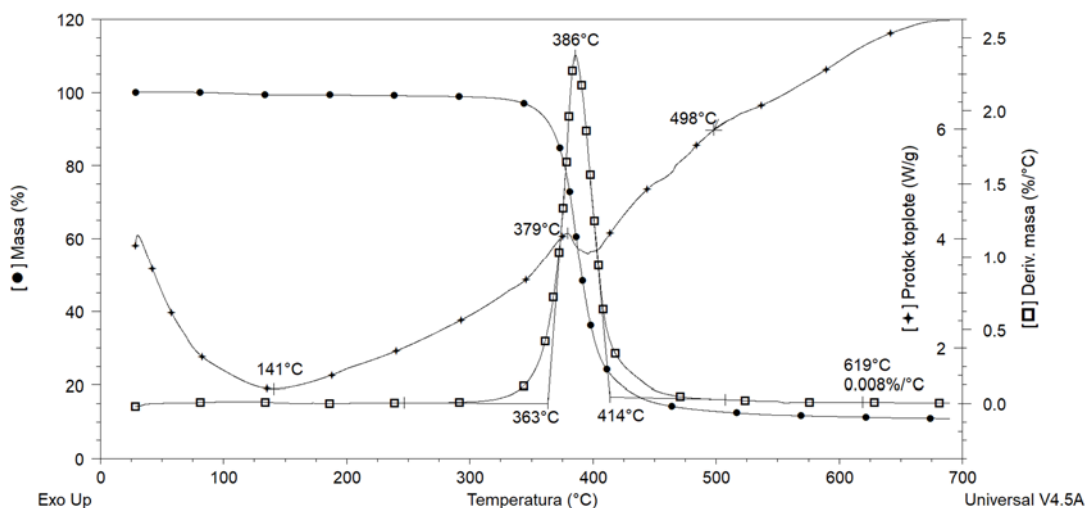


Slika 4.28 Šematski prikaz pretpostavljenog uticaja raspodele montmorilonita u epoksidnoj matrici na proces termičke razgradnje hibridnih materijala sa različitim udelom montmorilonita

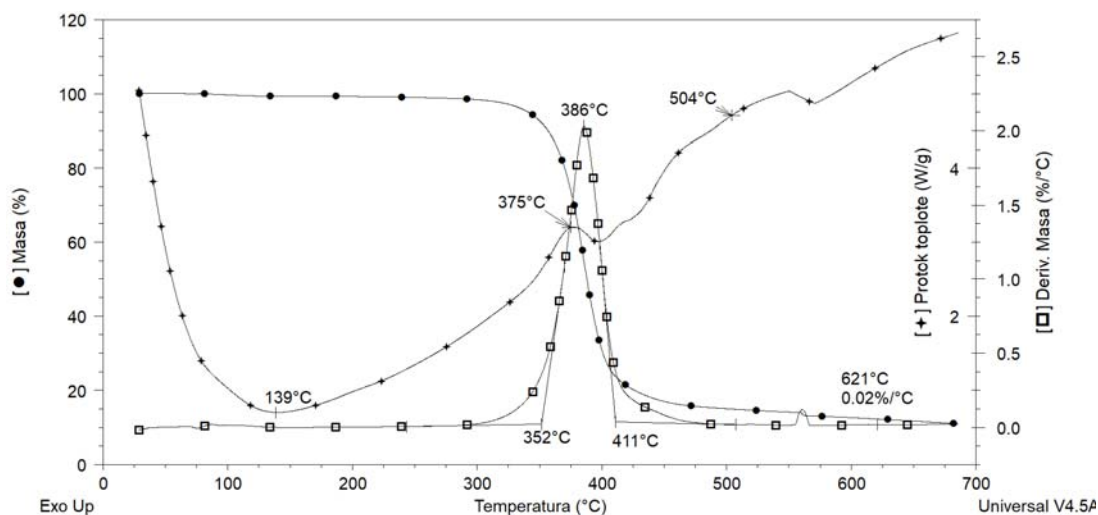
Iako su hibridni materijali na osnovu epoksidne smole koji su predmet ove doktorske disertacije prvenstveno predviđeni za korišćenje u atmosferi vazduha, urađena su i ispitivanja njihove termičke stabilnosti u atmosferi azota, kako bi se moglo predvideti njihovo ponašanje u inertoj atmosferi. Na slikama 4.29-4.33 su prikazani dobijeni podaci: krive promene mase uzorka (TG), diferencijalne krive promene mase uzorka (DTG) i krive promene toplotnog protoka (DSC) uzorka sa zagrevanjem u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min.



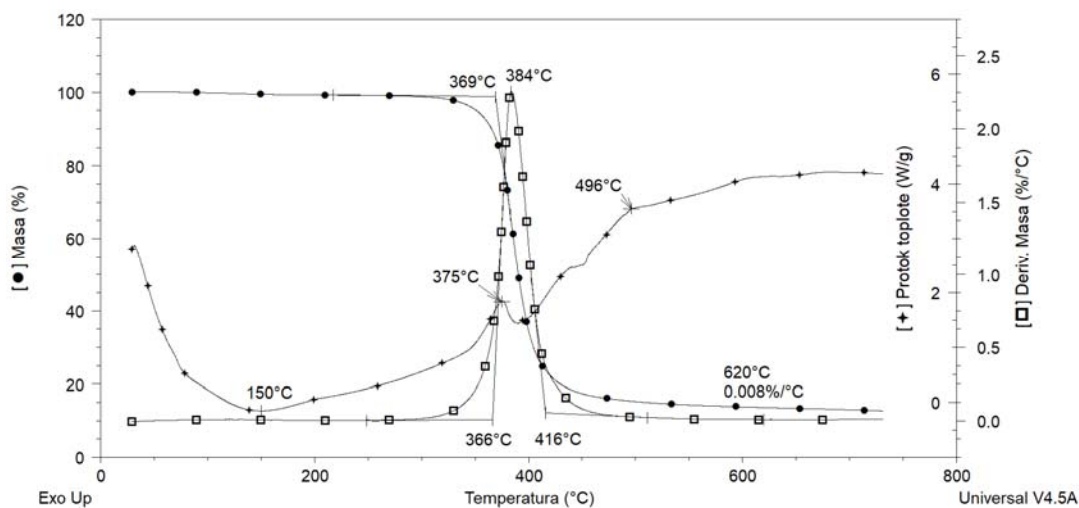
Slika 4.29 TG, DTG i DSC krive za materijal na osnovu epoksidne smole i umreživača Jeffamine D-230 snimljene u atmosferi azota



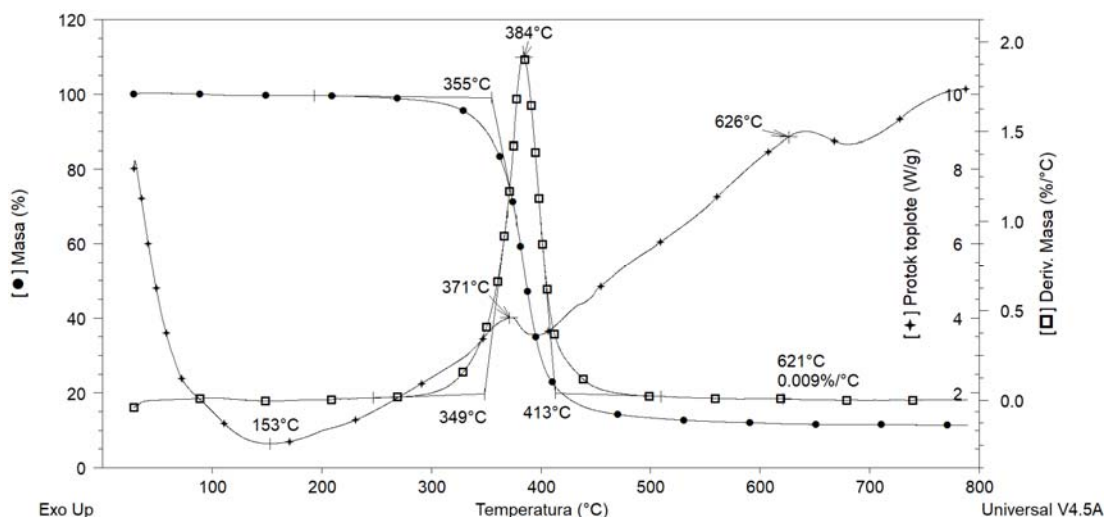
Slika 4.30 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 1 mas.% montmorilonita umrežene diaminom Jeffamine D-230 snimljene u atmosferi azota



Slika 4.31 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 3 mas.% montmorilonita umrežene diaminom Jeffamine D-230 snimljene u atmosferi azota



Slika 4.32 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 5 mas.% montmorilonita umrežene diaminom Jeffamine D-230 snimljene u atmosferi azota



Slika 4.33 TG, DTG i DSC krive hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i 10 mas.% montmorilonita umrežene diaminom Jeffamine D-230 snimljene u atmosferi azota

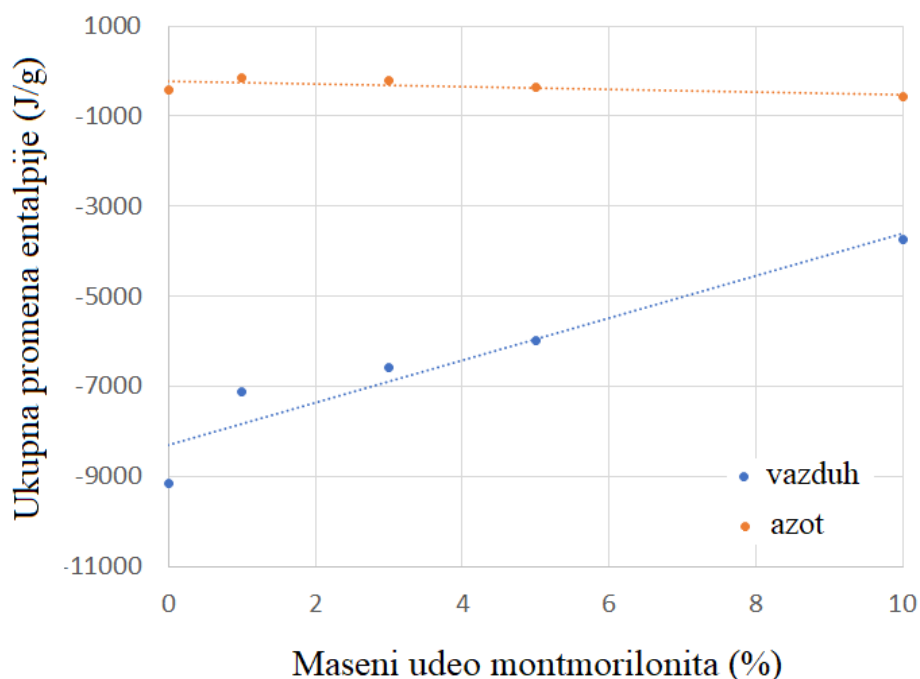
Dobijene TG/DTG krive za sve udele montmorilonita su veoma sličnog oblika, pa se može pretpostaviti da je i sam mehanizam procesa razgradnje u inertnoj atmosferi isti. Proces termičkog raspada se odigrava u jednom koraku u intervalu temperatura od 355 °C do 406 °C. Razlika između temperatura početka degradacije, određene iz termogravimetrijskih krivih, iznosi svega 14 °C, a ceo proces termičkog raspadanja se završava na temperaturi od oko 620 °C, pri kojoj je ostatak mase uzorka oko 11 %. Maksimalna brzina termičkog raspadanja, koja predstavlja maksimum na DTG krivim, kod svih uzoraka se javlja u bliskoj temperaturnoj oblasti (od 383 °C do 386 °C). Na osnovu dobijenih rezultata o termičkoj stabilnosti, može se zaključiti da maseni udeo organski modifikovanog montmorilonita nema uticaja na termičku stabilnost, kao ni na mehanizam termičkog razlaganja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelima montmorilonita u atmosferi azota.

Iako se na osnovu TG i DTG krivih može zaključiti da se termičko razlaganje hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelima montmorilonita u atmosferi azota pri zagrevanju odigrava kao jednostepeni proces, na osnovu dobijenih DSC podataka jasno se uočavaju tri egzotermne oblasti (slike 4.29 - 4.33) koje su registrovane i na DSC krivim u atmosferi vazduha (slike 4.23 - 4.27). Endotermne promene koje se kod DSC krivih uočavaju na temperaturama od 139 °C do 161 °C u atmosferi vazduha, odnosno na temperaturama od 139 °C do 153 °C u atmosferi azota, posledica su reorganizacije strukture hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola. Sve ostale promene koje se uočavaju na DSC krivim su egzotermni procesi. Vrednosti

ukupne promene entalpije tokom procesa termičke razgradnje hibridnih materijala u atmosferi vazduha i azota su date u tabeli 4.6. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 4.6 može se zaključiti da se vrednosti ukupne promene entalpije smanjuju sa porastom masenog udela montmorilonita u hibridnim materijalima čija je termička postojanost praćena u atmosferi vazduha.

Tabela 4.6 Vrednosti ukupne promene entalpije tokom procesa termičke razgradnje hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita umreženih diaminom Jeffamine D-230 u atmosferi vazduha i azota

	ΔH [J/g]			
	vazduh	azot		ukupno
		I DTG pik	II DTG pik	
DGEBA – Jeffamine D-230	-9140	-357	-428	-785
DGEBA – 1 mas.% MMT – Jeffamine D-230	-7128	-49,4	-146	-195,4
DGEBA – 3 mas.% MMT – Jeffamine D-230	-6580	-57,7	-212	-269,7
DGEBA – 5 mas.% MMT – Jeffamine D-230	-5990	-31,8	-372	-403,8
DGEBA – 10 mas.% MMT – Jeffamine D-230	-3750	-107	-579	-686,0



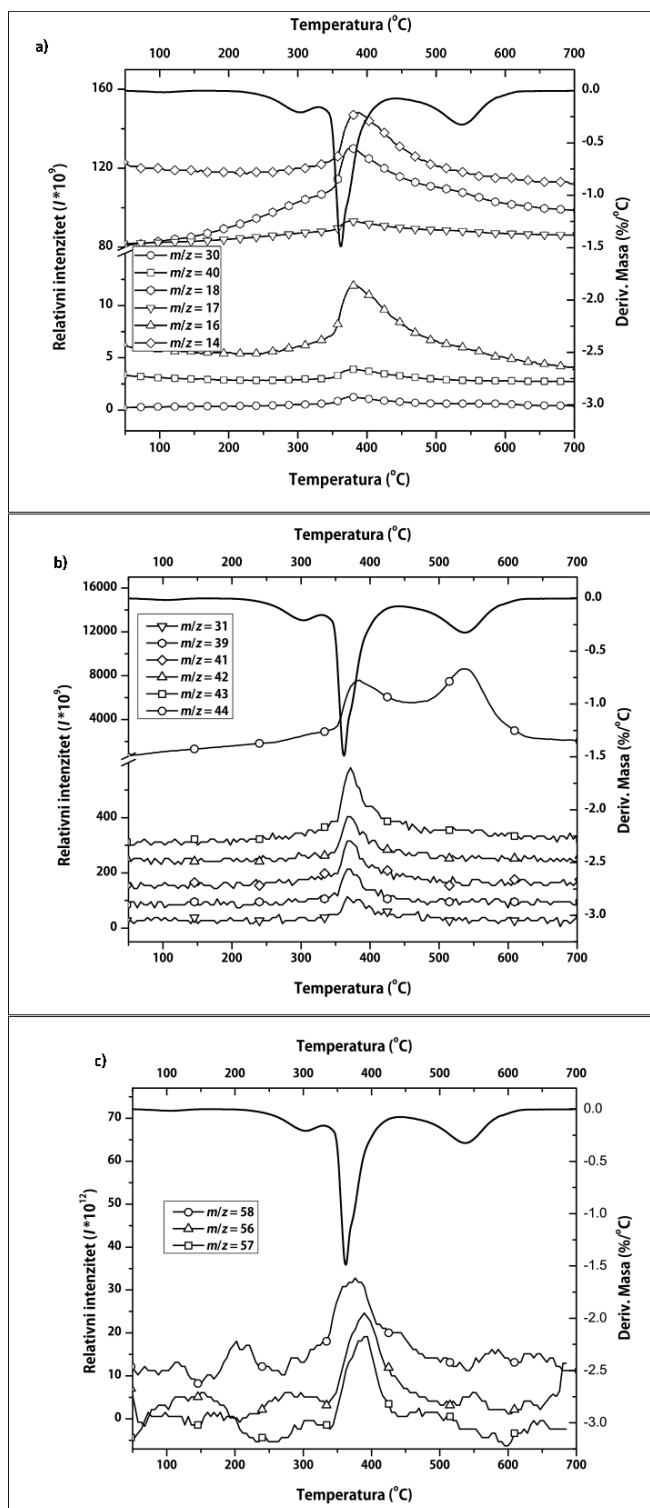
Slika 4.34 Poređenje vrednosti ukupne promene entalpije reakcije termičke razgradnje hibridnih materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera sa različitim udelom montmorilonita umreženog diaminom Jeffamine D-230 u atmosferi vazduha i azota

Na osnovu slike 4.34 može se zaključiti da vrednosti ukupne promene entalpije reakcije termičke razgradnje hibridnih materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera u vazduhu linearno opadaju sa povećanjem masenog udela montmorilonita u epoksidnoj matrici, dok na vrednosti ukupne promene entalpije u inertoj atmosferi azota ne utiče sadržaj montmorilonita (tabela 4.6)

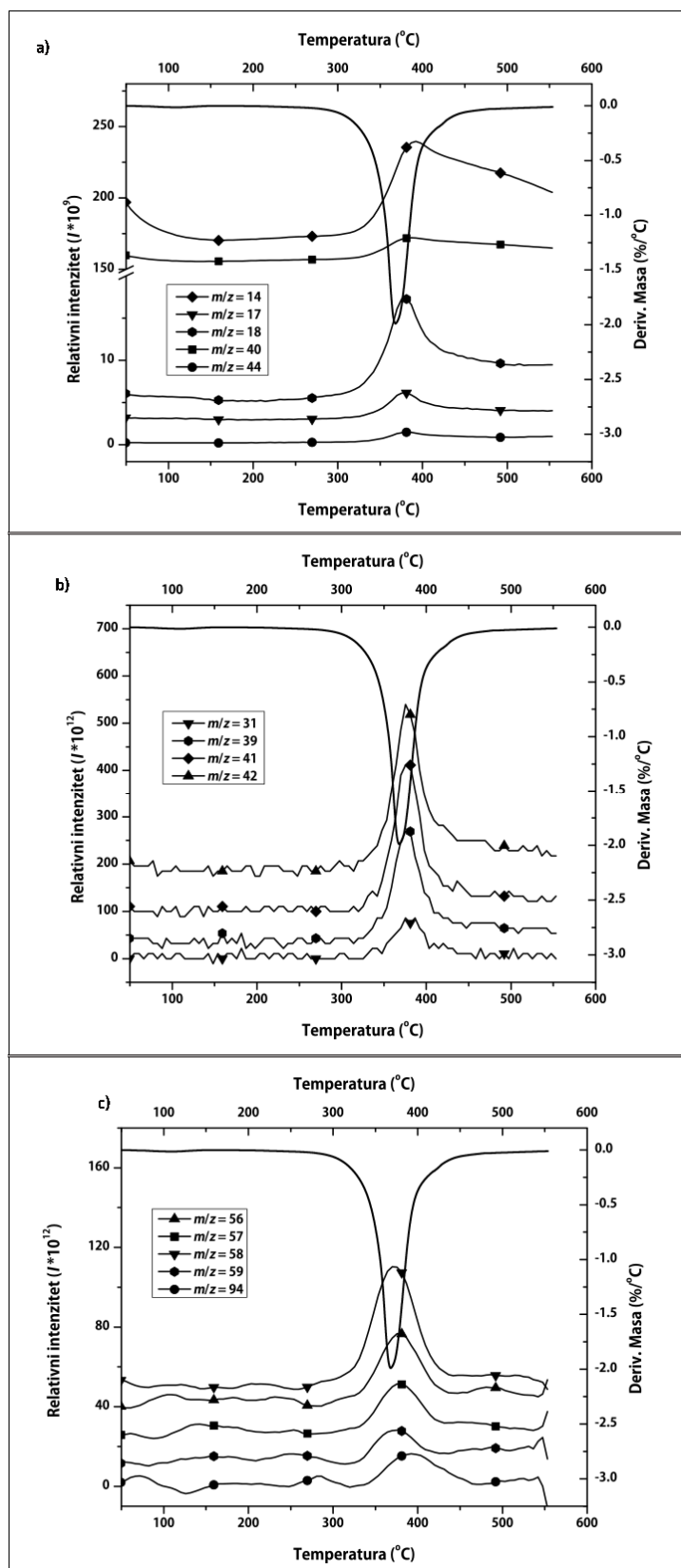
Samo na osnovu TG/DTG-DSC analize teško je objasniti ulogu organski modifikovanog montmorilonita u procesu termičkog raspada hibridnih uzoraka u vazduhu. Može se pretpostaviti da do smanjenje egzoternosti reakcije sa porastom sadržaja montmorilonita dolazi zbog promena u oksidacionim procesima do kojih dolazi usled reakcije sa kiseonikom iz vazduha, dok se u atmosferi azota oksidacija odigrava zbog strukturnog kiseonika. Da bi se ispitaio sam mehanizam reakcije termičkog raspada hibridnih materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera sa različitim masenim udelom montmorilonita umreženog sa umreživačem *Jeffamine-D230*, gasovi koji su nastali termičkim razlaganjem uzoraka su uvedeni u maseni detektor, odnosno urađena su TG-MS analiza materijala bez montmorilonita i hibridnog materijala sa 10 mas.% montmorilonita, u atmosferi vazduha i azota.

4.1.8 Određivanje mehanizma reakcije termičkog raspada hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom montmorilonita pomoću istovremene termogravimetrijske i masene analiza (TG-MS)

Da bi se ispitaio uticaj dodatka montmorilonita u epoksidnu matricu na mehanizam reakcije termičkog raspada hibridnih materijala, gasovi koji su nastali raspadanjem uzoraka pri termogravimetrijskoj analizi su uvedeni u maseni detektor, odnosno urađene su istovremena termogravimetrijska i masena analiza (TG-MS analiza) materijala bez montmorilonita i hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera sa 10 mas.% montmorilonita umreženih diaminom u atmosferi vazduha i azota, masa uzorka je iznosila oko 6 mg. Za analizu dobijenih podataka korišćeni su spektri masene spektroskopije polaznih sirovina iz baze podataka NIST. Na slici 4.35 su prikazani fragmenti koji se javljaju pri termičkom raspadu hibridnog materijala na osnovu epoksidnog pretpolimera sa 10 mas.% montmorilonita i umreživačem *Jeffamine D-230* u vazduhu, a na slici 4.36 su prikazani fragmenti koji se javljaju pri analizi tog uzorka u atmosferi azota.



Slika 4.35 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za hibridni materijal na osnovu epoksidnog prepolimera sa 10 mas.% montmorilonita umrežen diaminom Jeffamine D-230 u vazduhu

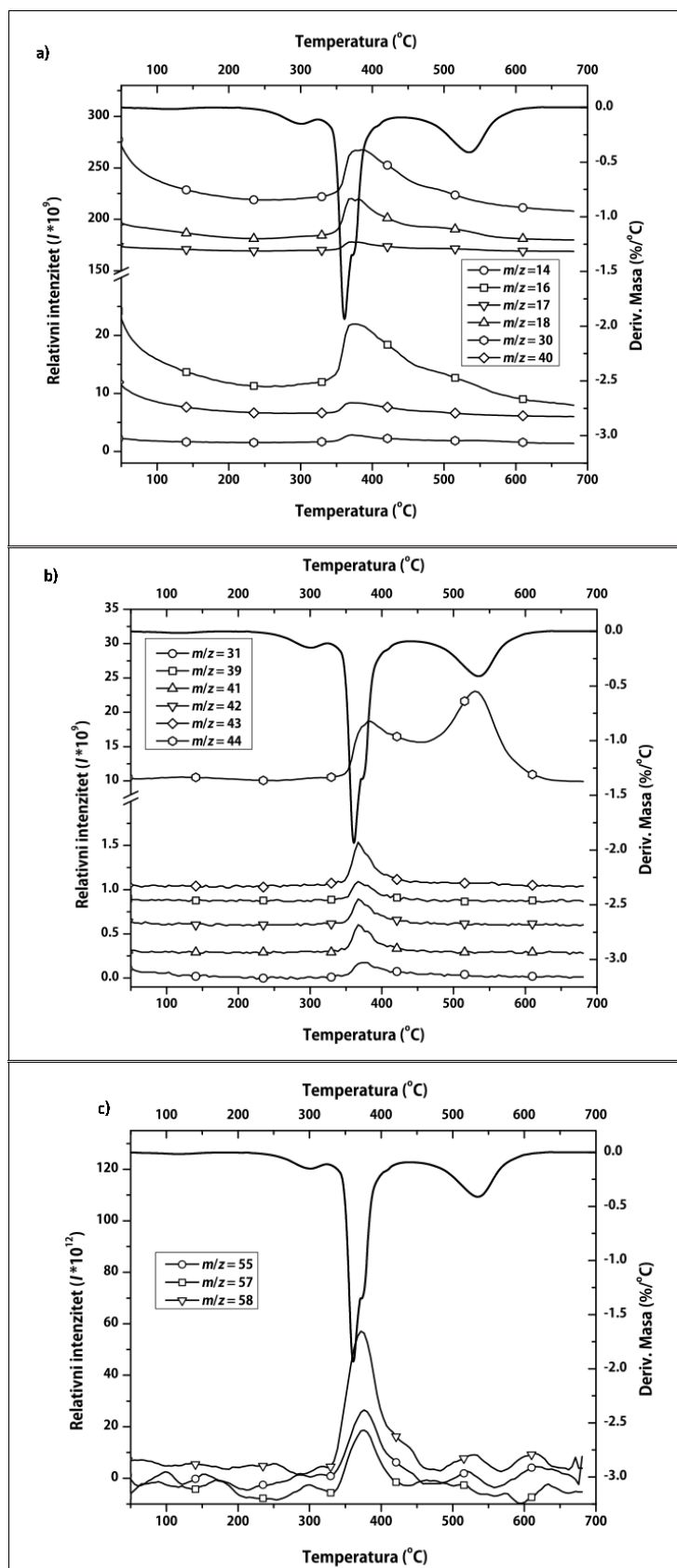


Slika 4.36 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za hibridni materijal na osnovu epoksidnog pretpolimera sa 10 mas.% montmorilonita umrežen diaminom Jeffamine D-230 u azotu

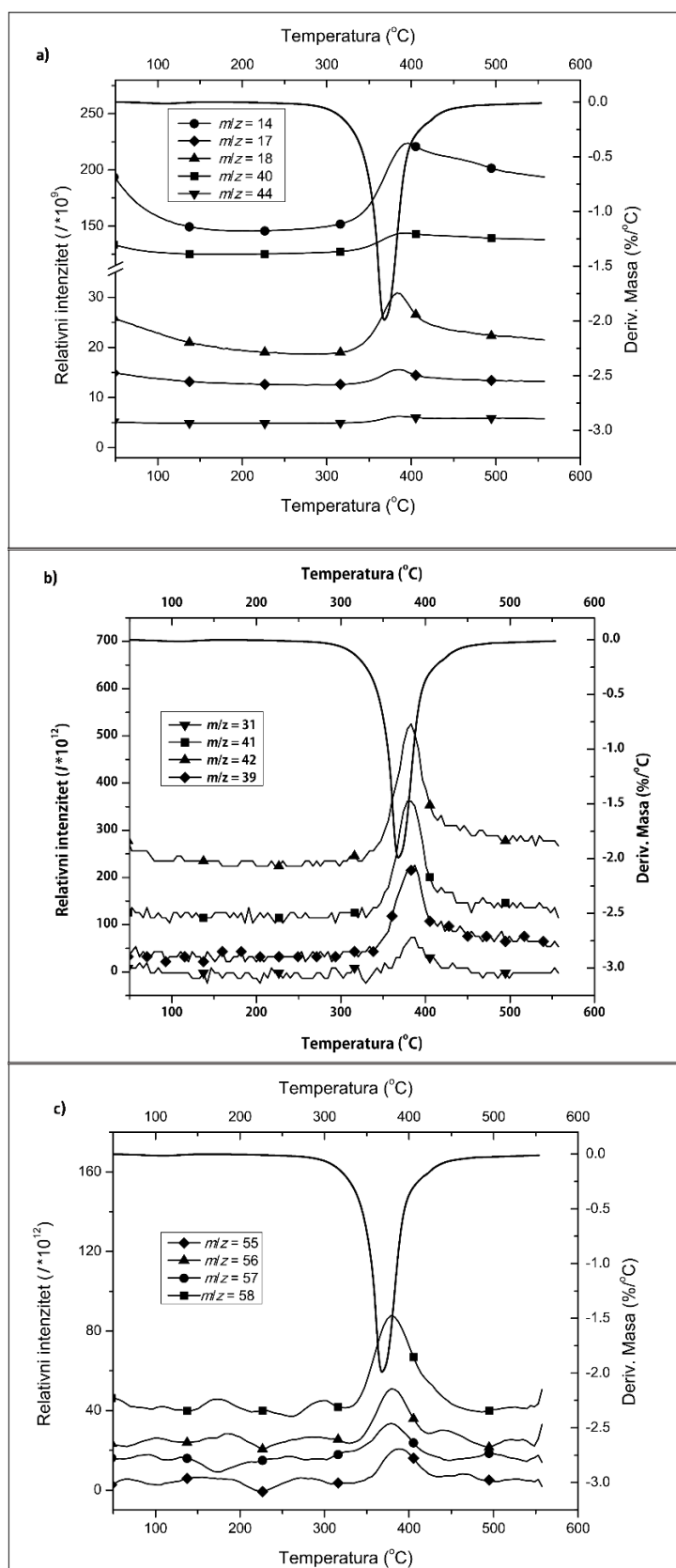
Intenzitet pikova za oksidacione produkte raspada hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 10 mas. % montmorilonita, kao što je i očekivano, intenzivniji je kada se termički raspad vrši u atmosferi vazduha. Na primer, intenzitet fragmenta za H₂O (*m/z* 18 i 17) je četiri puta veći u atmosferi vazduha u poređenju sa raspadom u atmosferi azota. Značajna razlika se uočava i kod intenziteta fragmenta *m/z* 44, koji je značajno intenzivniji za merenja u struji vazduha, a koji najverovatnije potiče od CO₂ (produkt oksidacije organskog dela uzorka), s obzirom na to da se termička razgradnja dešava na temperaturi iznad 300 °C, ali teorijski može da predstavlja i C₂H₆N⁺ ili CH⁺. U intenzitetu fragmenata u oblasti *m/z* 30 - 45 nisu uočene značajne razlike. U oblasti *m/z* 55 - 60 intenzitet fragmenata nastalih termičkim raspadom je daleko manji, dok je za *m/z* iznad 60 samo u atmosferi azota detektovan jedan fragment pri *m/z* 94 koji je teorijski karakterističan za fenol. Intenzitet pikova u ovoj oblasti je veći pri analizi u struji azota, što je i očekivano, jer u inertnoj atmosferi produkti oksidacije nastaju samo u reakciji sa strukturnim kiseonikom.

Da bi se analizirao uticaj dodatka montmorilonita u epoksidnu matricu na mehanizam termičkog raspada analizirani su masenom spektroskopijom gasovi koji su nastali raspadanjem uzoraka pri termogravimetrijskoj analizi, odnosno urađene su istovremena termogravimetrijska i masena analiza (TG-MS analiza) epoksidne smole sa umreživačem *Jeffamine D-230* bez montmorilonita.

Uticaj montmorilonita na mehanizam termičkog raspada materijala na osnovu epoksidne smole može se videti na osnovu poređenja intenziteta signala fragmentacije u oblasti *m/z* od 14 do 40, za uzorak bez montmorilonita (slika 4.37) i uzorak sa 10 mas.% montmorilonita (slika 4.35a). Može se zaključiti da je u oblasti *m/z* od 14 do 40 signal duplo intenzivniji pri ispitivanju uzorka bez montmorilonita. Temperatura na kojoj dolazi do početka razgradnje očitana sa termogravimetrijske krive za uzorak sa 10 mas. % montmorilonita je za oko 30 °C viša od temperature početka razgradnje uzorka bez montmorilonita (slike 4.35 i 4.37), ali je promena mase do tačke preloma na termogravimetrijskoj krivoj skoro ista i javlja se na približno istoj temperaturi. U oblasti fragmenata *m/z* od 30 do 40, pri nešto višim temperaturama intenzitet pika je značajno veći pri termičkom raspadu hibridnog materijala sa 10 mas.% montmorilonita. Dok je u oblasti u kojoj se izdvajaju fragmenti kao što su npr. C₃H₅N, C₄H₈, C₃H₄O, C₄H₁₀, C₃H₆O, C₃H₉N, C₆H₅OH (*m/z* iznad 45) koji nastaju raspadom polimera, intenzitet signala veći nekoliko puta za epoksidni materijal bez montmorilonita.

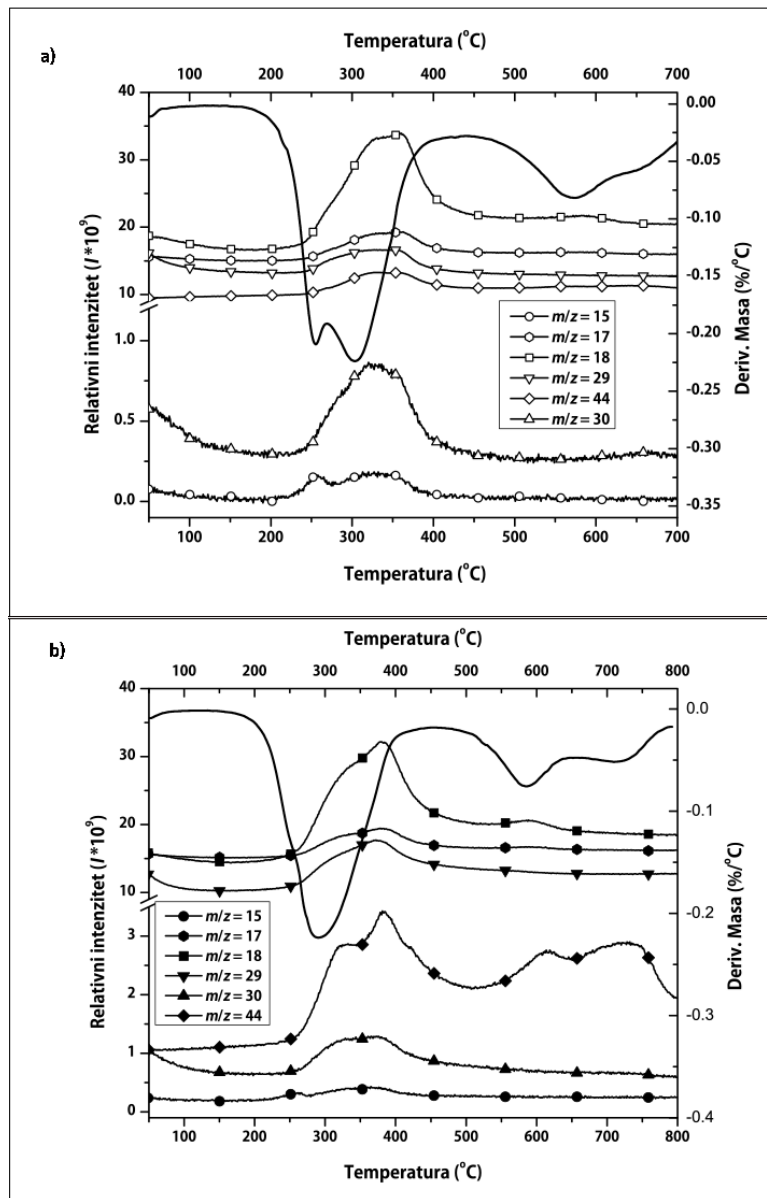


Slika 4.37 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za materijal na osnovu epoksidnog prepolimera i umreživača Jeffamine D-230 u vazduhu



Slika 4.38 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za materijal na osnovu epoksidnog pretpolimera i umreživača Jeffamine D-230 u azotu

Na osnovu podataka dobijenih masenom spektroskopijom može se zaključiti da mehanizam termičke razgradnje u obe atmosfere započinje otcepljivanjem malih ugljovodoničnih fragmenata pri čemu se izdvajaju molekuli kao što su CH_4 i C_2H_4 , a po intenzitetu signala m/z 28 može se zaključiti da najveći deo predstavlja jon C_2H_4^+ .



Slika 4.39 Fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za čist montmorilonit u atmosferi a) vazduha i b) azota

Na slici 4.39 je prikazana fragmentacija pri termičkom raspadu i DTG kriva za čist montmorilonit u vazduhu. Termička razgradnja čistog montmorilonita započinje otcepljivanjem metil grupa, što se može videti na slici 4.39 za m/z 15. U masenom spektru raspadanja čistog montmorilonita, snimljenog u obe atmosfere, uočava se da su manji fragmenti dominantni, ali njihov uticaj nije dominantan u hibridnom materijalu

na osnovu epoksidnog pretpolimera sa 10 mas.% montmorilonita jer od 10 mas.% organski modifikovanog montmorilonita samo 30 % čini organski deo.

Razlike u termičkoj postojanosti hibridnog materijala sa montmorilonitom u odnosu na materijale na osnovu epoksidne smole bez montmorilonita ili sa njegovim manjim sadržajem mogle bi da budu posledica povećanih interakcija između čestica montmorilonita i atoma kiseonika ili azota iz polimerne matrice pri većem udelu montmorilonita u sistemu. Termička stabilnost materijala na osnovu epoksidnih smola u vazduhu je relativno mala usled posledica oksidacionih reakcija, a dodatkom montmorilonita u epoksidnu matricu dolazi do povećanja termičke stabilnosti hibridnih materijala u atmosferi vazduha kao posledica barijernih efekata slojeva montmorilonita i polarnih interakcija punilo-polimer. Nakon izdvajanja manjih CH frakcija, interakcije između polimerne matrice i montmorilonita postaju izraženije, te je pri višim temperaturama otežana fragmentacija. To rezultira smanjenjem brzine raspada i pomeranjem temperature završetka raspada na višu temperaturu za 50 °C kod hibridnog materijala sa 10 mas.% montmorilonita u odnosu na epoksid bez montmorilonita umrežen sa istim umreživačem pri istim uslovima.

Pri termičkom raspadu hibridnih materijala na osnovu epoksida u struji azota izostaju reakcije oksidacije, a na masenom spektrometru se uočava fragmentacija organskih molekula. Pri ovom procesu uticaj montmorilonita je zanemarljiv, i kod svih uzoraka proces razgradnje se odigrava u jednom koraku u opsegu temperatura od 350 °C do 420 °C.

Da prisustvo montmorilonita povećava termičku stabilnost hibridnih materijala, pre svega sprečavanjem oksidacionih reakcija sa kiseonikom iz vazduha, može se zaključiti i na osnovu smanjenja egzoternosti reakcija termičkog raspada sa porastom masenog udela montmorilonita.

4.2 HIBRIDNI MATERIJALI NA OSNOVU EPOKSIDNIH SMOLA SA RAZLIČITIM UDELOM SEGMENTIRANIH POLIURETANA

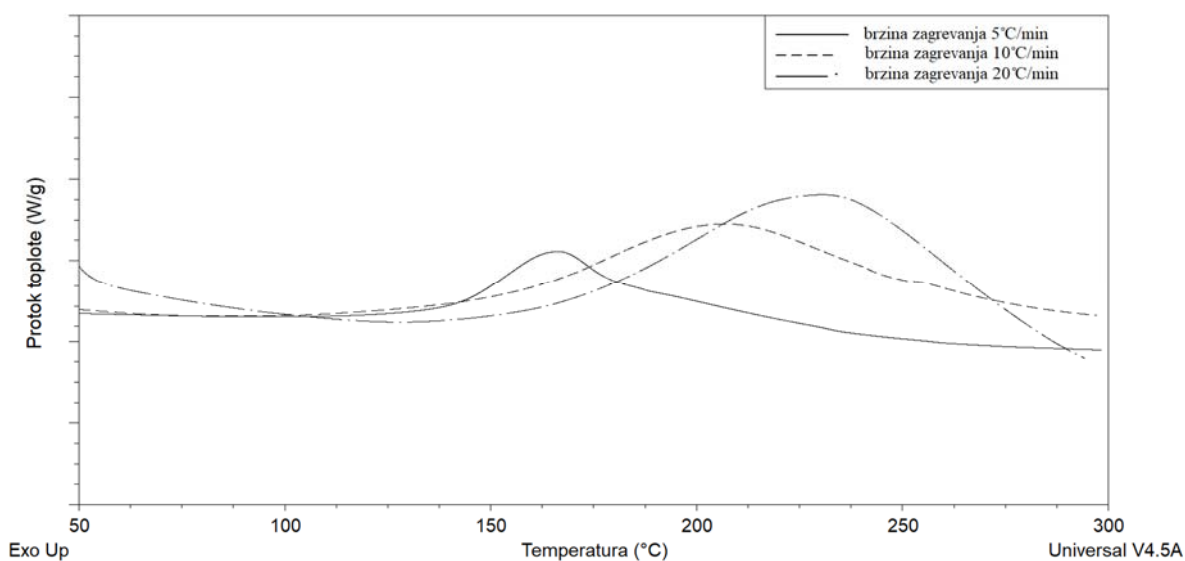
Uprkos mnoštvu izvanrednih svojstava kao što su odlično prijanjanje na različite podloge, visoka mehanička čvrstoća, otpornost na hemijsku koroziju, elektrootpornost, zbog svoje krtosti, primena u oblastima u kojima je neophodna jaka udarna i lomna žilavost im je ograničena [197]. Kako bi se prevazišao problem krtosti epoksidnih

mreža, a zadržala dobra preradljivost materijala, materijalima na osnovu epoksidnih smola sve češće se dodaju termoplasti [198].

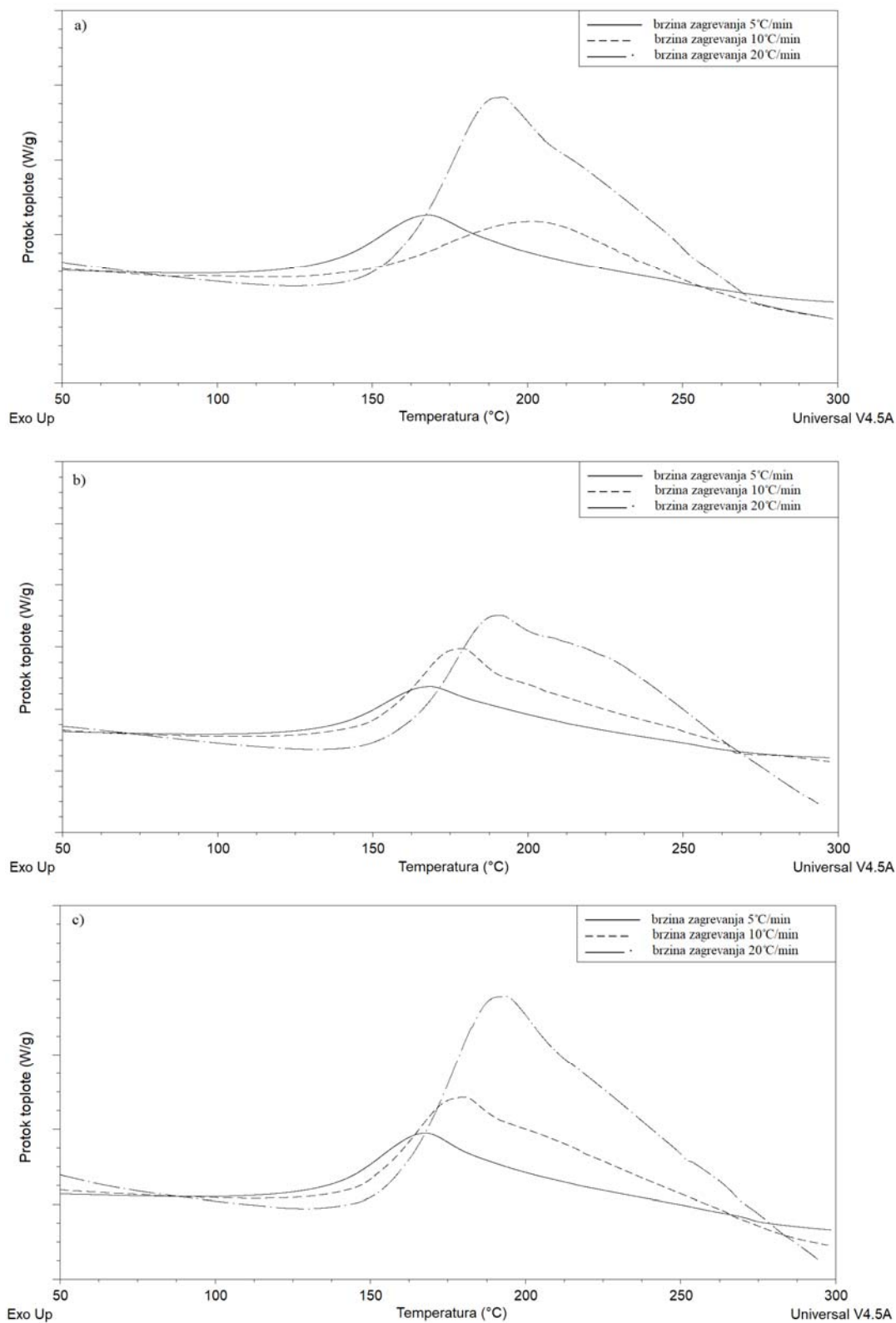
Iako epoksidni materijali imaju brojne prednosti, primena ovih materijala je veoma često ograničena neadekvatnim mehaničkim svojstvima. Jedan od načina za prevazilaženje tog problema je modifikacija elastomerima. Do sada nema mnogo podataka o uticaju dodatka termoplastičnih poliuretana na proces umrežavanja modifikovanih epoksidnih smola. Pretpostavlja se da dolazi do stvaranja fizičkih veza, odnosno, vodoničnih veza između atoma kiseonika iz OH grupa umrežene epoksidne smole i atoma vodonika iz NH grupa tvrdih segmenata termoplastičnih poliuretanskih elastomera.

4.2.1 Praćenje reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana DSC metodom

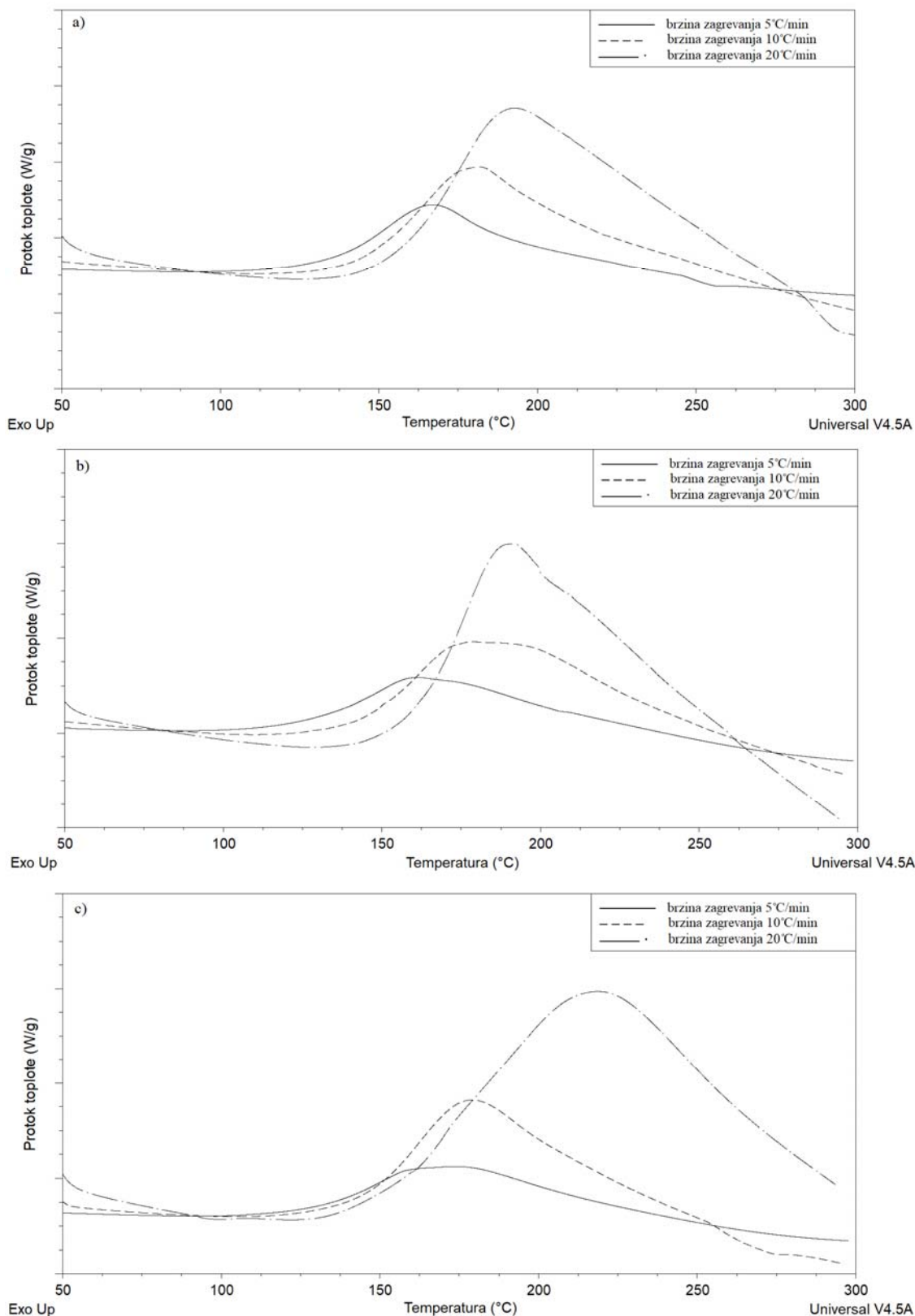
Na slici 4.39 su dati DSC termogrami reakcije umrežavanja materijala dobijenog umrežavanjem DEGBA sa diaminom *Jeffamine D-2000* bez dodatka poliuretana, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min, dok su na slikama 4.41 - 4.43 prikazane DSC krive reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min. Ovi podaci su bili potrebni za određivanje kinetike reakcije umrežavanja pomoću modela izokonverzije.



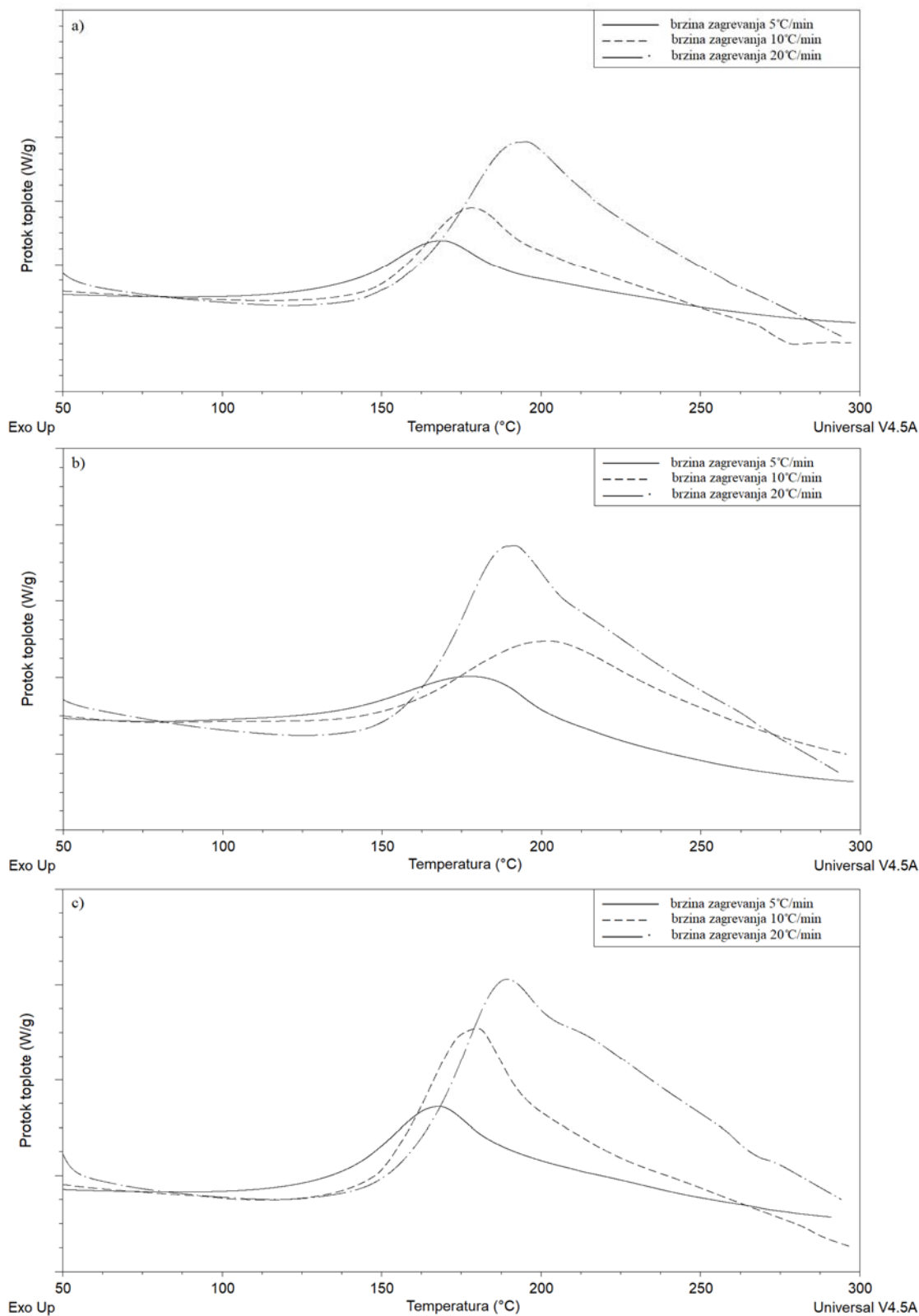
Slika 4.40 DSC krive reakcija umrežavanja epoksidne smole i diamina *Jeffamine D-2000* pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min



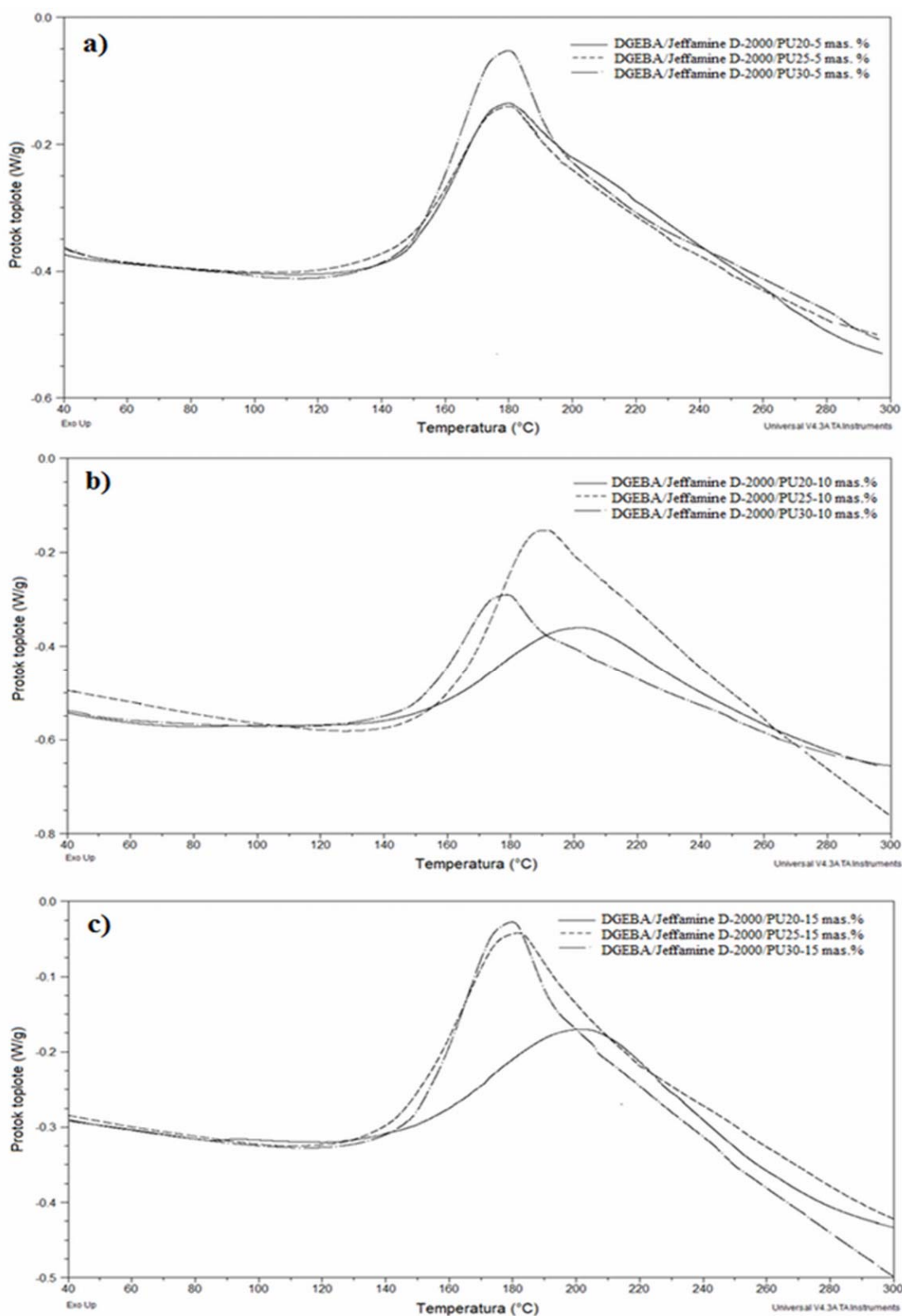
Slika 4.41 DSC krive reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom poliuretana sa 20 mas. % tvrdih segmenata (PU20) a) 5, b) 10 i c) 15 mas.% i diamina Jeffamine D-2000



Slika 4.42 DSC krive reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom poliuretana sa 25 mas. % tvrdih segmenata (PU25) a) 5, b) 10 i c) 15 mas.% i diamina Jeffamine D-2000



Slika 4.43 DSC krive reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom poliuretana sa 30 mas. % tvrdih segmenata (PU30) a) 5, b) 10 i c) 15 mas.% i diamina Jeffamine D-2000



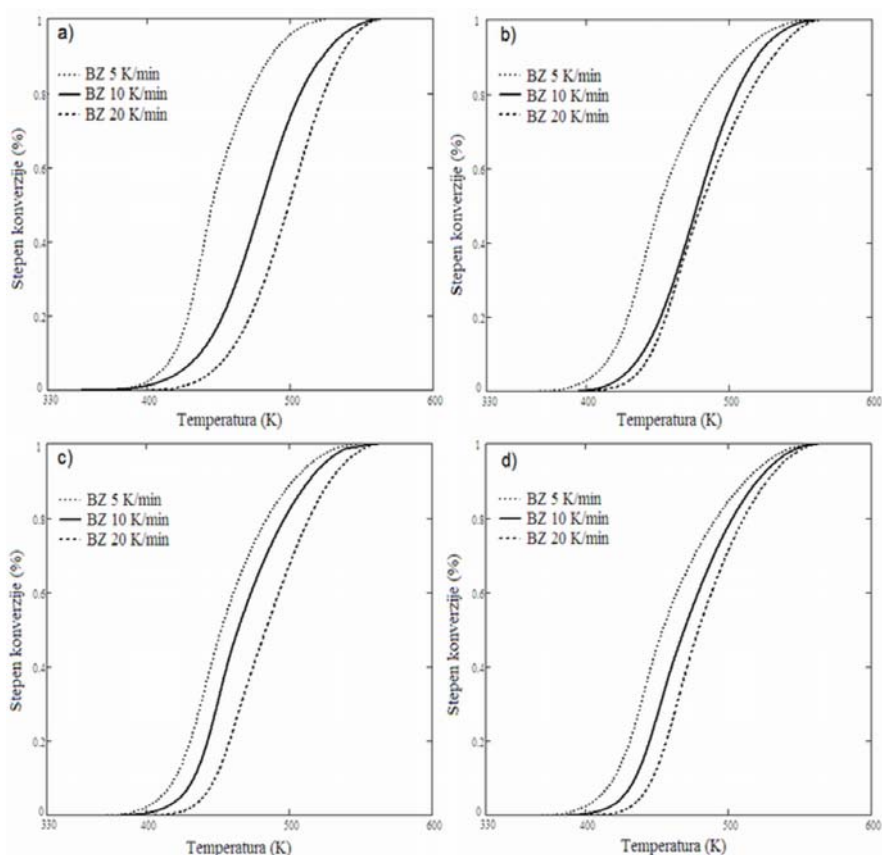
Slika 4.44 DSC krive umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola koji sadrže a) 5, b) 10 i c) 15 mas. % poliuretana koji sadrže 20, 25 i 30 mas. % tvrdih segmenata. Brzina zagrevanja je 10 °C/min

Umrežavanje epoksidnog prepolimera (DGEBA) sa diaminom *Jeffamine D-2000*, koji je po hemijskom sastavu poli(oksipropilen)diamin molekulske mase od 2000, veoma je složeno i tokom procesa umrežavanja istovremeno se odigrava nekoliko različitih hemijskih reakcija, ali imajući u vidu reaktivnost komponenata, može se pretpostaviti da se umrežavanje u najvećoj meri odigrava reakcijom između epoksidne grupe DGEBA i amino grupe diamina *Jeffamine D-2000* [199]. U literaturi nema mnogo dostupnih podataka o uticaju dodatka termoplastičnih segmentiranih poliuretana, sintetisanih na osnovu polikarbonantnog diola, na proces umrežavanja hibridnih epoksidnih materijala. Pretpostavlja se da tokom procesa umrežavanja dolazi i do stvaranja vodoničnih, odnosno fizičkih veza, između atoma kiseonika iz hidroksilne grupe umrežene epoksidne smole i atoma vodonika iz amino grupa tvrdih segmenata poliuretana [199].

Za sve ispitane hibridne materijale na osnovu epoksidne smole modifikovane poliuretanim dobijen je jedan širok pik na DSC krivoj, koji je posledica egzotermnog procesa i predstavlja reakciju umrežavanja. Sa porastom brzine zagrevanja (5, 10 i 20 °C/min) pikovi se pomeraju prema višim temperaturama, a i površina pika značajno raste, što je uobičajeno za proces umrežavanja svih termoreaktivnih sistema. Na osnovu DSC krivih prikazanih na slikama 4.41 - 4.43, može se uočiti da dodavanje elastomernih punila utiče na reakciju umrežavanja hibridnih epoksidnih materijala, i to na taj način što se pikovi pomeraju ka nižim temperaturama, odnosno na nižim temperaturama započinje proces umrežavanja i na nižoj temperaturi se postižu maksimalne brzine umrežavanja.

Da bi se mogao lakše uočiti uticaj sadržaja i strukture, odnosno udela tvrdih segmenata poliuretana na reakciju umrežavanja, na slici 4.44 su uporedo prikazane DSC krive umrežavanja snimljene pri brzini od 10 °C/min za hibridne materijale na osnovu epoksidne smole sa različitim udelima segmentiranih poliuretana: a) 5 mas. % PU, b) 10 mas. % PU i c) 15 mas. % PU koji sadrže 20, 25 i 30 mas. % tvrdih segmenata, redom. Na osnovu slike 4.44 može se zaključiti da sa porastom udela poliuretana dolazi do pomeranja DSC krivih umrežavanja na niže temperature. Kod hibridnih materijala sa 5 mas. % poliuretana udeo tvrdih segmenata u strukturi poliuretana nema uticaja na položaj pikova, i za sve hibridne materijale sa 5 mas. % poliuretana najveća brzina umrežavanja je postignuta na temperaturi od 179 °C, Slika 4.44a.

Pri većoj masi segmentiranih poliuretana u epoksidnoj matrici (10 i 15 mas. %) proces umrežavanja započinje na nižim temperaturama i maksimalna brzina se ostvaruje na nižim temperaturama. Pretpostavlja se da je to posledica stvaranja vodoničnih veza između epoksidne grupe i uretanskih grupa [127]. Posmatranjem oblika DSC krivih može se uočiti da se menja i oblik krivih, što znači da se sa porastom udela tvrdih segmenata u strukturi poliuretana (20, 25 i 30 mas. % tvrdih segmenata u odnosu na ukupnu masu poliuretana) menja mehanizam reakcije umrežavanja, kao i kinetički parametri reakcije umrežavanja. Na osnovu nagiba prvog dela pika umrežavanja koji je proporcionalan brzini umrežavanja, može se zaključiti da sa povećanjem masenog udela tvrdih segmenata u strukturi poliuretana, raste brzina reakcije umrežavanja. Kod hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole i poliuretana sa najmanjim sadržajem tvrdih segmenata (PU20), reakcija umrežavanja počinje na nižim temperaturama, ali traje duže, odnosno detektovani su veoma široki pikovi, što je posledica manje brzine umrežavanja.



Slika 4.45 Zavisnost stepena reagovanja od temperature pri različitim brzinama zagrevanja za hibridne materijale: a) DGEBA/Jeffamine D-2000; b) DGEBA - 5 mas. % PU20 - Jeffamine D-2000; c) DGEBA - 10 mas. % PU20 - Jeffamine D-2000 i d) DGEBA - 15 mas. % PU20 - Jeffamine D-2000

Na osnovu dobijenih DSC termograma izračunata je zavisnost stepena reagovanja od temperature (slika 4.45) [140] za sve tri brzine zagrevanja, koja je potrebna za određivanje kinetičkih parametara umrežavanja.

U tabeli 4.7 su date vrednosti promena ukupne entalpije (ΔH) reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom (5, 10 i 15 mas. %) segmentiranih poliuretana sa različitim udelom (20, 25 i 30 mas. %) tvrdih segmenata, pri različitim brzinama zagrevanja. Na osnovu vrednosti promena ukupne entalpije reakcije umrežavanja, ΔH , za sve ispitivane serije, zaključeno je da sa povećanjem brzine zagrevanja raste i vrednost ΔH . Nije utvrđena zavisnost ΔH od masenog udela segmentiranog poliuretana (5, 10 i 15 mas. %), a najveća vrednost promene ukupne entalpije reakcije umrežavanja je određena za hibridni materijal sa poliuretanom koji u svojoj strukturi ima 30 mas. % tvrdih segmenata.

Tabela 4.7 Vrednosti promena entalpije reakcija umrežavanja čistih epoksidnih smola, kao i hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola koji sadrže 5, 10 i 15 mas. % poliuretana sa 20, 25 i 30 mas. % tvrdih segmenata, pri različitim brzinama zagrevanja

		Entalpija, ΔH (J/g)								
Brzina zagrevanja, (°C/min)		5			10			15		
DGEBA/ Jeffamine D-2000		80,4			105,5			103,1		
Udeo PU (mas. %)		5	10	15	5	10	15	5	10	15
DGEBA/PU20/ Jeffamine D-2000		106,8	109,8	107,1	111,6	123,1	115,3	117,8	135,1	119,4
DGEBA/PU25 /Jeffamine D-2000		111,2	114,6	117,8	119,7	127,0	143,2	124,5	148,0	152,7
DGEBA/PU30/ Jeffamine D-2000		128,7	115,8	119,3	140,4	129,1	149,9	167,7	161,4	168,3

4.2.2 Određivanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana

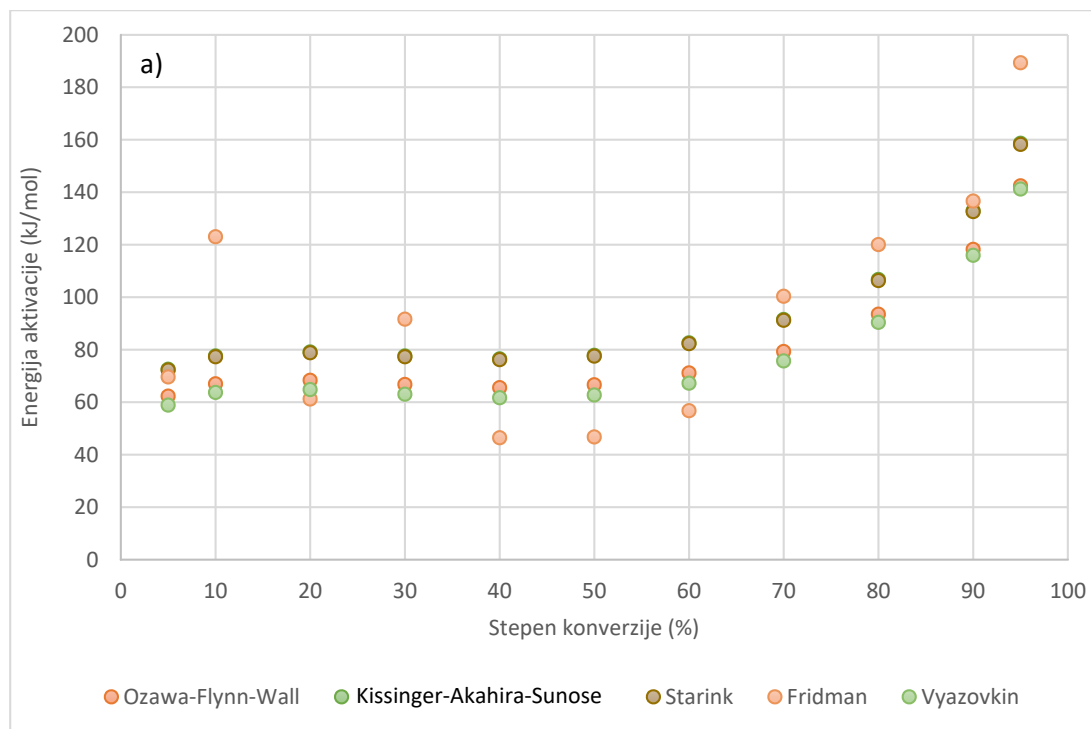
Za određivanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole sa različitim udelom segmentiranih poliuretana diaminom *Jeffamine D-2000*, korišćeni su isti modeli izokonverzije koji su primenjeni i za

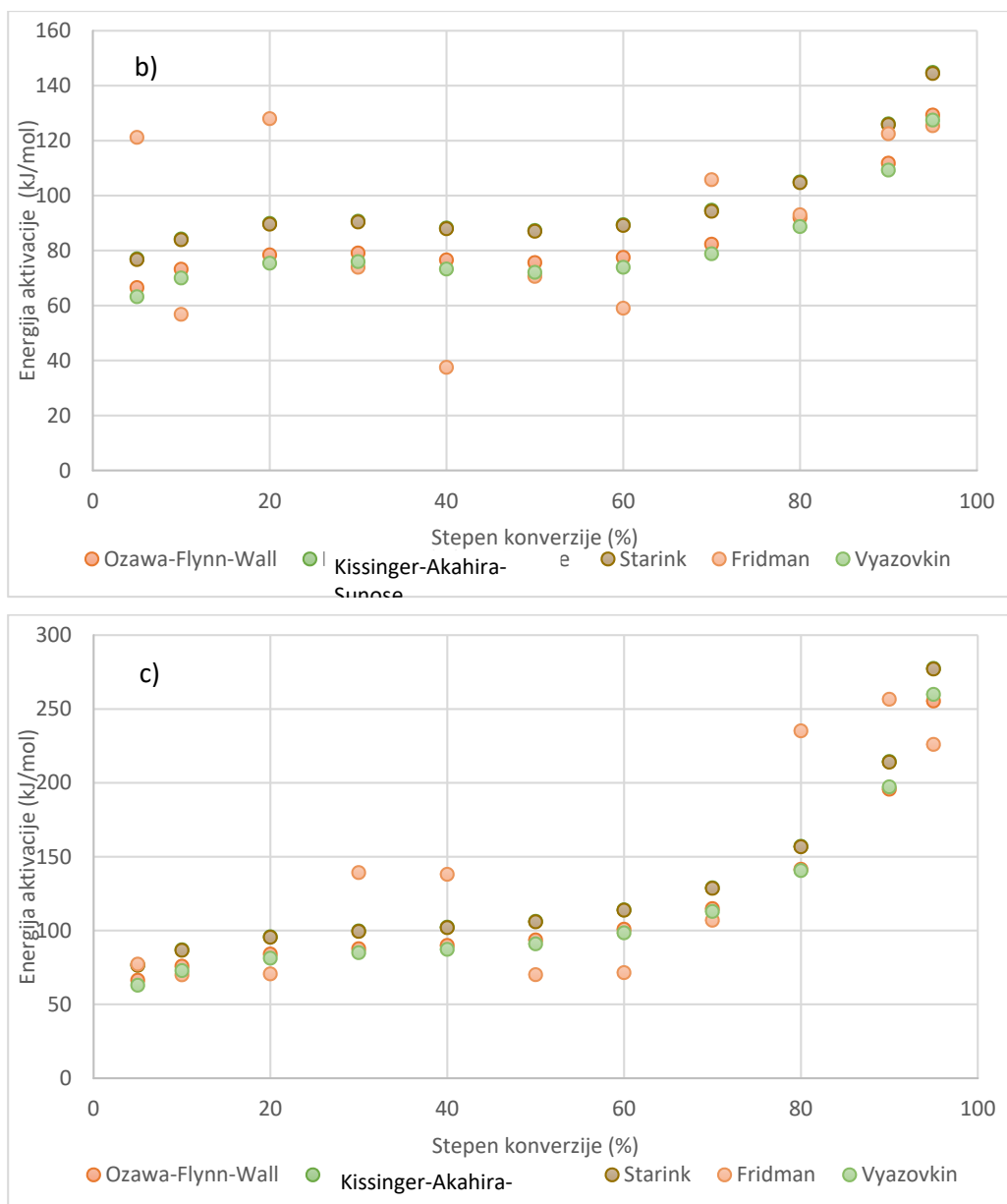
hibridne materijale sa montmorilonitom. Podaci očitani sa DSC krivih umrežavanja su obrađeni sa 5 modela izokonverzije:

1. *Ozawa-Flynn-Wall*-ov integralni model izokonverzije (OFW model)
2. *Kissinger-Akahira-Sunose*-ov integralni model izokonverzije (KAS model)
3. *Starink*-ov integralni model izokonverzije
4. *Friedman*-ov diferencijalni model izokonverzije
5. *Vyazovkin*-ov numerički model izokonverzije.

4.2.2.1 Uticaj primenjene metode na dobijene rezultate

Na graficima prikazanim na slici 4.45, pokazan je uticaj modela na dobijene rezultate zavisnosti prividne energije aktivacije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola od stepena reagovanja dobijene primenom *Ozawa-Flynn-Wall*-ovog, *Kissinger-Akahira-Sunose*-ovog, *Friedman*-ovog, *Starink*-ovog i *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije, za hibridni materijal na osnovu epoksidnih smola koji sadrži poliuretanski elastomer sa 20 mas. % tvrdih segmenta čiji je udeo: a) 5 mas. % b) 10 mas. % i c) 15 mas. %.





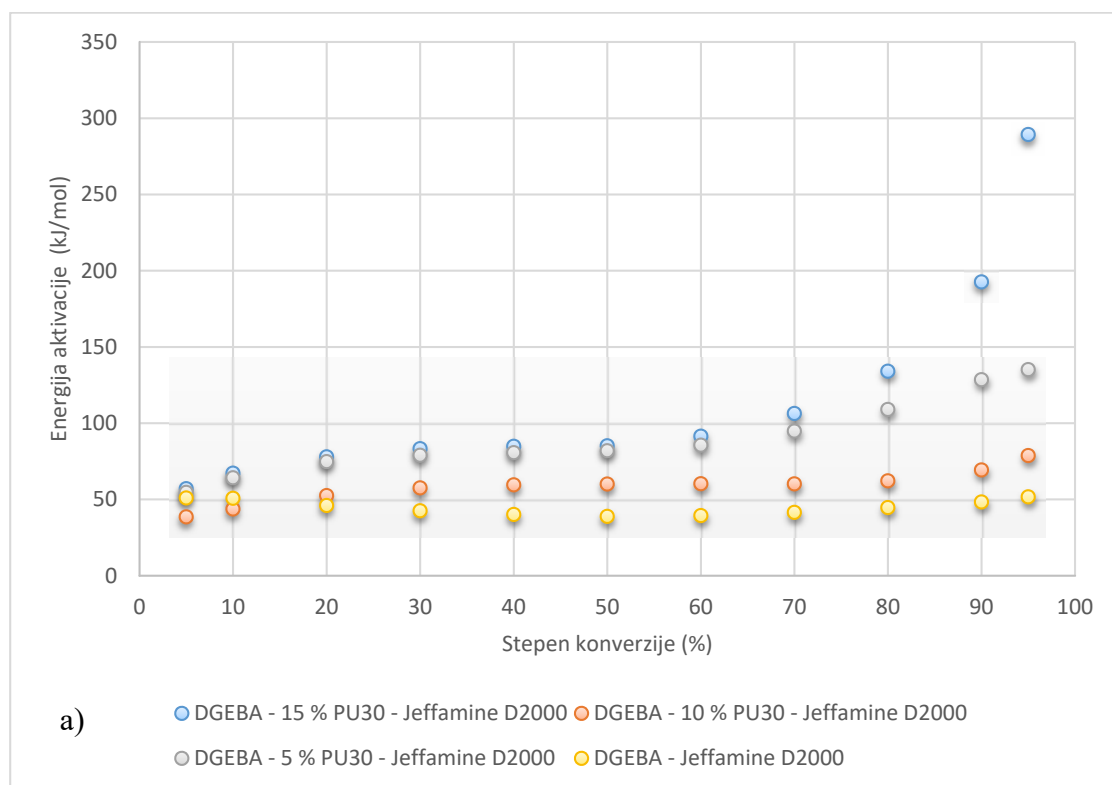
Slika 4.46 Zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja od stepena reagovanja izračunata primenom Ozawa-Flynn-Wall-ovog, Kissinger-Akahira-Sunose-ovog, Friedman-ovog, Starink-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije, za hibridni materijal na osnovu epoksidnih smola koji sadrži poliuretanski elastomer sa 20 mas. % tvrdih segmenta čiji je udeo: a) 5; b) 10 i c) 15 mas. %

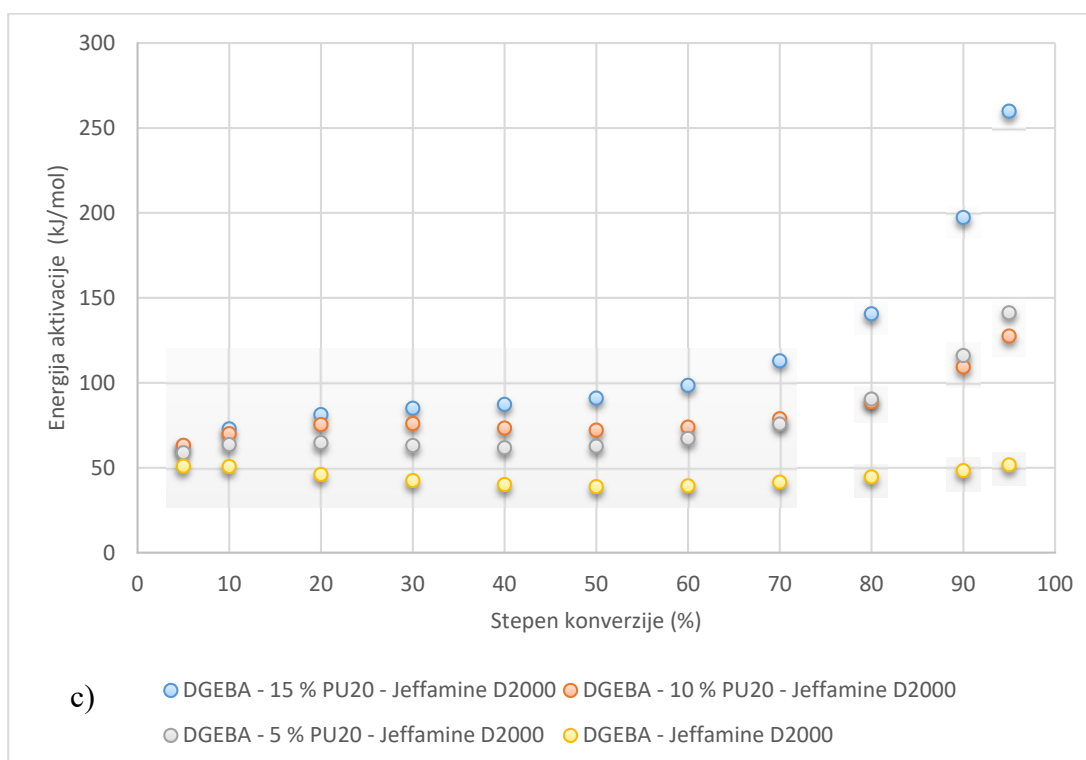
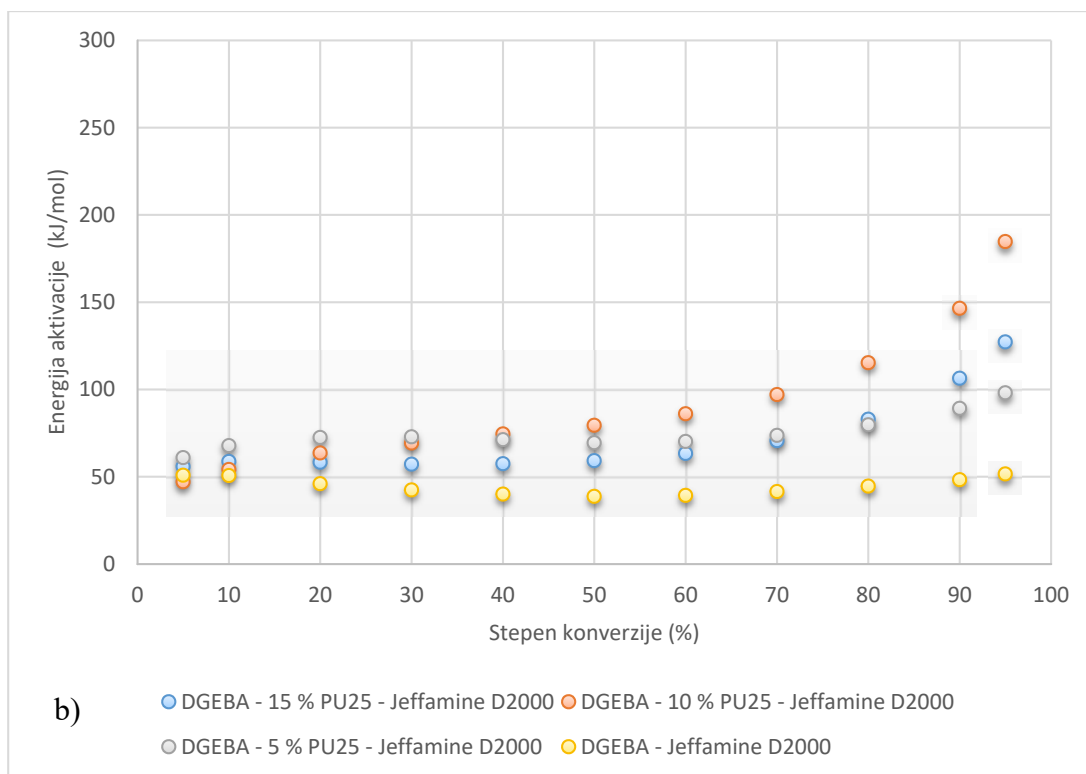
Na osnovu poređenja izračunatih vrednosti za energije aktivacije prikazanih na slici 4.46, može se uočiti da se rezultati dobijeni primenom Kissinger-Akahira-Sunose-ovog i Starink-ovog modela skoro preklapaju, dok Ozawa-Flynn-Wall-ov i Vyazovkin-ov model opisuje sličan trend promene energije aktivacije umrežavanja smola sa stepenom reagovanja. Kod izračunatih vrednosti za energije aktivacije primenom Friedman-ovog modela dolazi do odstupanja vrednosti

energije aktivacije u odnosu na one dobijene primenom ostalih modela izokonverzije, što je posledica velikog rasipanja rezultata zbog rešavanja diferencijalne jednačine, i u literaturi je opisano da su vrednosti E_a dobijene primenom *Friedman*-ovog diferencijalnog modela izokonverzije podložne sistemskim greškama [162]. Da bi se povećala preciznost integralnih metoda, temperaturni integral, za svaki definisani stepen reagovanja, može biti rešen numerički, kako je to i predloženo u radu *Vyazovkin*-a i *Dollimore*-a [26]. U daljoj diskusiji komentarišaće se samo rezultati dobijeni tom metodom, dok su rezultati dobijeni primenom ostalih modela prikazani u prilogu 7.2 (slike 7.1 - 7.4).

4.2.2.2 Uticaj udela segmentiranih poliuretana na kinetiku reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa dodatkom poliuretanskog punila i aminskog umreživača

U Prilogu 7.2 su u tabelama 7.6 - 7.15 date vrednosti izračunatih kinetičkih parametara reakcija umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i različitog udela (5, 10 i 15 mas.%) poliuretana sa različitim sadržajem (20, 25 i 30 mas.%) tvrdih segmenata umreženih diaminom *Jeffamine D-2000*, pri različitim stepenima reagovanja (α), izračunate primenom svih pet modela izokonverzije.





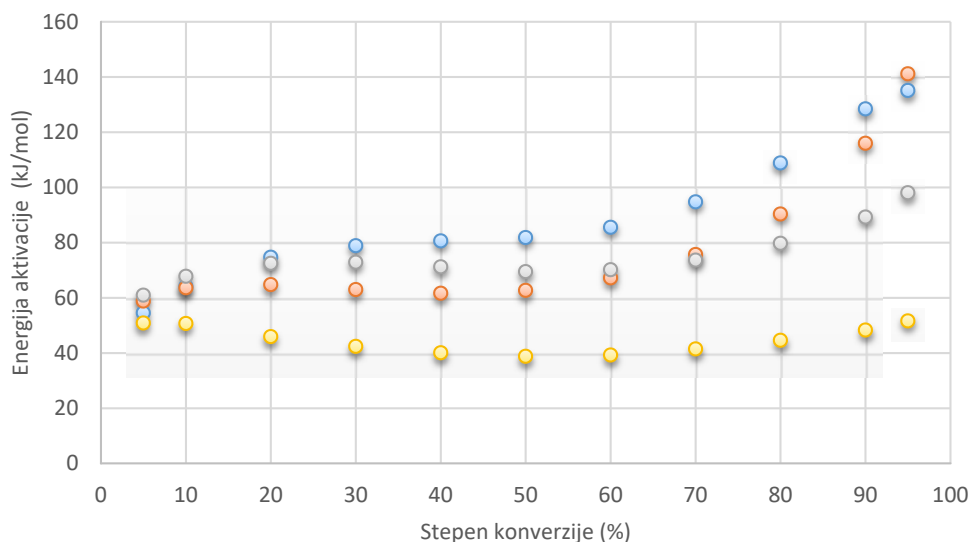
Slika 4.47 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom Vyazovkin-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas.%) tvrdih segmenata

Na slici 4.47 su prikazane zavisnosti energije aktivacije E_a od stepena reagovanja, izračunate primenom Vyazovkin modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidnih smola, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim sadržajem (20, 25 i 30 mas. %) tvrdih segmenata. Kao što se može videti sa slike 4.47a, kod hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i poliuretanskog punila sa 30 mas. % tvrdih segmenata, najveće vrednosti prividne energije aktivacije se javljaju kod uzoraka sa 15 mas.% poliuretanskog punila, iako su do stepena reagovanja od 60%, te vrednosti približne uzorcima sa 5 mas.% poliuretanskog punila. Nešto niže vrednosti prividne energije aktivacije se javljaju kod uzoraka sa 10 mas.% poliuretanskog punila, dok se kod materijala bez poliuretanskog punila učitavaju najniže vrednosti energije aktivacije.

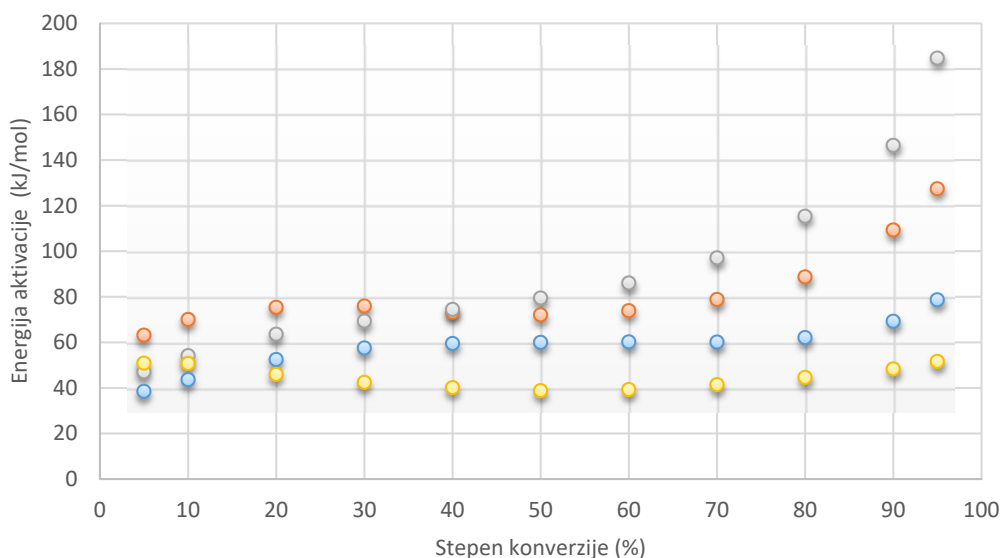
Sa slike 4.47b, može se uočiti da su vrednosti prividne energije aktivacije kod hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i poliuretanskog punila sa 25 mas. % tvrdih segmenata, do stepena reagovanja od 30% najveće za uzorak sa 5 mas.%, dok od stepena reagovanja 40%, energija aktivacije je najveća kod uzorka sa 10 mas.% poliuretanskog punila i iznosi 74,48 kJ/mol. Pri stepenu konverzije od 80%, energija aktivacije uzorka sa 15 mas % poliuretanskog punila sa 25 mas.% tvrdih segmenata raste u odnosu na uzorak sa 10 mas. % poliuretanskog punila sa 25 mas.% tvrdih segmenata, i iznosi 82,99 kJ/mol. Kod uzorka hibridnog materijala na osnovu epoksidnog prepolimera i poliuretanskog punila sa 25 mas. % tvrdih segmenata, uočeno je da je za sve stepene reagovanja prividna energija aktivacije najveća kod uzorka sa 15 mas. % poliuretanskog punila sa 20 mas.% tvrdih segmenata. Već pri stepenu reagovanja od 60%, prividna energija aktivacije iznosi 98,44 kJ/mol i mnogo je veća u odnosu na vrednosti za uzorke sa 5 i 10 mas.% poliuretanskih punila sa 20 mas.% tvrdih segmenata, koje iznose 67,22 kJ/mol i 73,88 kJ/mol, redom.

Na osnovu svega utvrđenog, može se zaključiti da udeo punila ima veliki uticaj na umrežavanje hibridnih materijala sa različitim udelom poliuretanskih punila sa različitim udelom tvrdih segmenata, i taj uticaj dolazi do izražaja pri stepenu konverzije većem od 60%, jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše reakcija umrežavanja usporena i otežano je kretanje reaktanata. Kinetičkom analizom je utvrđeno da je uticaj otežane difuzije izraženiji u prisustvu poliuretanskih punila, čime je pokazano da prisustvo poliuretanskih punila utiče na ceo mehanizam umrežavanja.

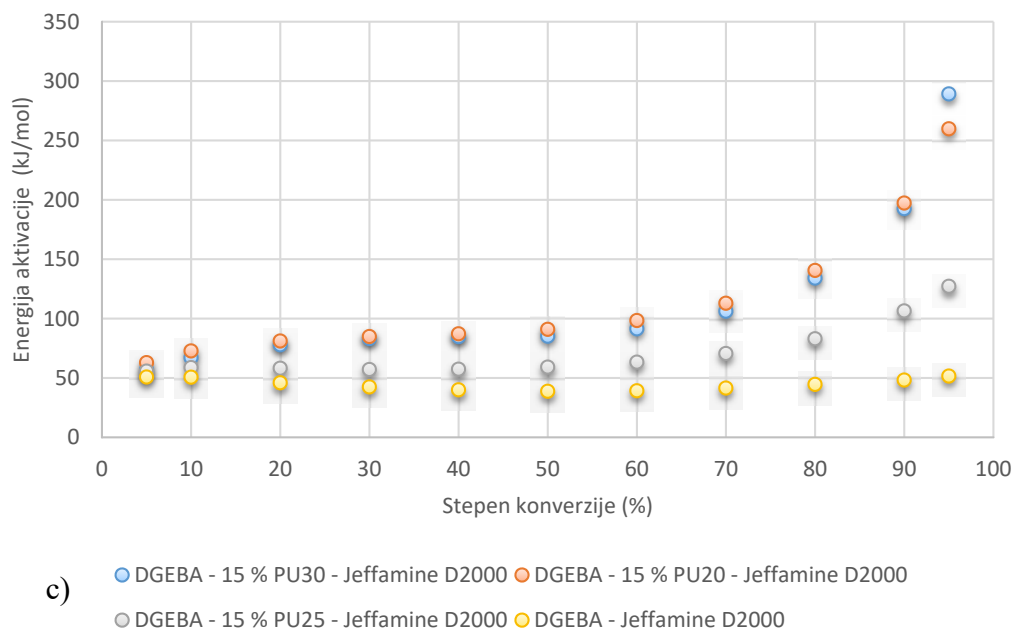
Na slici 4.48, prikazane su zavisnosti energije aktivacije E_a od stepena reagovanja izračunate primenom *Vyazovkin*-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole bez punila, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretana sa različitim udelom tvrdih segmenata (20, 25 i 30 mas. %).



a) ● DGEBA - 5 % PU30 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 5 % PU20 - Jeffamine D2000
● DGEBA - 5 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000



b) ● DGEBA - 10 % PU30 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 10 % PU20 - Jeffamine D2000
● DGEBA - 10 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000



Slika 4.48 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom Vyazovkin-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (a) 5, b) 10 i c) 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (20, 25 i 30 mas. %) tvrdih segmenata

Na osnovu podataka za vrednosti prividne energija aktivacije, može se uočiti da sa dodatkom segmentiranog poliuretana u epoksidnu matricu dolazi do povećanja vrednosti prividne energije aktivacije za definisane stepene reagovanja pri svim masenim udelima segmentiranih poliuretana u epoksidnoj matrici. Sa slike 4.48, može se uočiti da uticaj dodatka segmentiranog poliuretana na vrednosti E_a postaje izraženiji sa porastom stepena umreženosti, odnosno pri stepenima reagovanja većim od 60% kada je izraženiji uticaj otežane difuzije zbog porasta viskoznosti sistema. Najviše vrednosti prividne energije aktivacije kod uzoraka sa 5 mas.% poliuretana dobijaju se kod hibridnih materijala sa 30 mas.% tvrdih segmenata, slika 4.47a. U slučaju uzoraka sa 10 mas.% poliuretana sa različitim udelima tvrdih segmenata (slika 4.47b), najveće vrednosti prividne energije aktivacije dobijene su za uzorak sa poliuretanom sa 25 mas.% tvrdih segmenata, dok su vrednosti prividne energije aktivacije za uzorke sa 30 mas.% tvrdih segmenata u poliuretanskom punilu malo više od energija aktivacija umrežavanja epoksidnog pretpolimera i aaminskog umreživača bez poliuretanskog punila. Kod uzoraka sa 15 mas.% poliuretanskih punila sa različitim udelima tvrdih segmenata (slika 4.47c), vrednosti prividne energije aktivacije za uzorak sa 20 i 30 mas.% tvrdih segmenata u poliuretanskom punilu su približne, dok su vrednosti

prividne energije aktivacije za uzorke sa poliuretanom sa 25 mas.% tvrdih segmenata nešto manje. Na osnovu dobijenih vrednosti za energije aktivacije reakcije umrežavanja, može se zaključiti da prisustvo poliuretanskog punila utiče na brzinu hemijske reakcije umrežavanja hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa poliuretanskim punilom. Dobijeni kinetički parametri su pokazali da je uticaj otežane difuzije izraženiji u prisustvu segmentiranih poliuretana, pa je zaključeno da prisustvo poliuretanskih punila sa različitim udelom tvrdih segmenata utiče na ceo mehanizam umrežavanja.

4.2.3 Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelom segmentiranih poliuretana

U cilju praćenja uticaja dodatka poliuretana sa različitim udelom tvrdih segmenata (20, 25 i 30 mas. %), kao i uticaja masenog udela poliuretana (5, 10 i 15 mas.%) u odnosu na čist epoksid, određena su mehanička svojstva (vrednosti zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja i tvrdoće po Šoru A) odabranih uzoraka i rezultati su prikazani u tabeli 4.8. Na osnovu rezultata datih u tabeli 4.8 može se uočiti da zatezna čvrstoća epoksidnih uzoraka hibridnih materijala raste sa porastom udela tvrdih segmenata u strukturi poliuretana, kao i sa porastom masenog udela poliuretana u odnosu na čist epoksid. Najveća vrednost zatezne čvrstoće (0,59 MPa) je dobijena za uzorak modifikovan sa 15 mas. % poliuretana koji sadrži 30 mas. % tvrdih segmenata. Modifikacijom segmentiranim poliuretanim na osnovu polikarbonatnog diola značajno je povećano prekidno izduženje epoksidnih smola što je i očekivano zbog fleksibilnosti mekih segmenata elastomera. Epoksidi modifikovani sa najmanjim udelom tvrdih segmenata (najvećim udelom mekih segmenata), kao i epoksidi modifikovani sa najmanjim masenim udelom pri istom sadržaju tvrdih segmenata poliuretana od 25 mas. %, imaju najveće vrednosti prekidnog izduženja (227 i 232 %, redom) u odnosu na epoksid bez poliuretana čija vrednost za ε iznosi 36 %. Dobijeni rezultati su u skladu sa vrednostima pronađenim u literaturi za slične epoksidne sisteme [200]. Dodatkom čestica poliuretanskih elastomera tvrdoća po Šoru A se smanjuje (za epoksidni materijal bez dodatog poliuretana iznosi 75 Šor A). Sa porastom udela tvrdih segmenata kod poliuretanskih elastomera dodatih u istom masenom procentu u epoksidnu matricu, tvrdoća raste. Takođe, porast tvrdoće modifikovanih epoksida je

uočen i dodatkom većeg masenog sadržaja poliuretana pri istom udelu tvrdih segmenata, tabela 4.8.

Tabela 4.8 Vrednosti zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja i tvrdoće merene po Šoru A za filmove hibridnih materijala na osnovu epoksidnih pretpolimera sa različitim masenim udelom segmentiranih poliuretana

Oznaka uzorka	Zatezna čvrstoća σ (MPa)	Prekidno izduženje ε (%)	Tvrdoća (Šor A)
DGEBA – Jeffamine D-2000	0,41	36	75
DGEBA - 5 mas.% PU20 - Jeffamine D-2000	0,40	239	48
DGEBA - 10 mas.% PU20 - Jeffamine D-2000	0,42	232	50
DGEBA - 15 mas.% PU20 - Jeffamine D-2000	0,44	227	51
DGEBA - 5 mas.% PU25 - Jeffamine D-2000	0,43	232	50
DGEBA - 10 mas.% PU25 - Jeffamine D-2000	0,45	229	53
DGEBA - 15 mas.% PU25 - Jeffamine D-2000	0,56	107	56
DGEBA - 5 mas.% PU30 - Jeffamine D-2000	0,45	214	52
DGEBA - 10 mas.% PU30 - Jeffamine D-2000	0,48	201	58
DGEBA - 15 mas.% PU30 - Jeffamine D-2000	0,59	102	63

5. ZAKLJUČCI

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je strukturiranje i određivanje kinetike reakcija nastajanja dve klase funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola. Prvu grupu čine uzorci sa različitim masenim udelom modifikovanog montmorilonita, a drugu grupu čine uzorci sa različitim masenim udelom segmentiranih poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola i heksametilendiizocijanata, sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Na osnovu urađenih analiza za hibridne materijale sa različitim udelom montmorilonita (0, 1, 3, 5 ili 10 mas.%) u epoksidnoj matrici, umrežene sa poli(oksipropilen)diaminom srednje molekulske mase 230 (*Jeffamine D-230*), zaključeno je sledeće:

- Poređenjem DSC termograma umrežavanja, uočeno je da sa porastom udela montmorilonita u epoksidnoj matrici, reakcija umrežavanja započinje na nižim temperaturama. Komercijalni modifikovani montmorilonit (*Cloisite 15A*) korišćen u ovoj disertaciji ne sadrži vodu, jer je proces zamene katjona pri modifikaciji sa alkilamonijum jonima praćen intenzivnim sušenjem, pa se katalitički efekat može pripisati prisustvu hidroksilne grupe u slojevima montmorilonita, koja može da katalizuje reakciju između epoksidne grupe i amino grupe umreživača, koja je dominantna reakcija pri umrežavanju ovih sistema.
- Pri malim udelima montmorilonita (1 i 3 mas.%), promene entalpije reakcije umrežavanja, određene iz DSC krivih umrežavanja, rastu, a pri većim udelima (5 i 10 mas.%) opadaju, pretpostavlja se da je to posledica obrazovanja agregata i aglomerata montmorilonita u epoksidnoj matrici pri većim koncentracijama montmorilonita.
- Na osnovu rezultata kinetičke analize DSC podataka obrađenih sa pet modela izokonverzije, može se zaključiti da dodatak montmorilonita ima veliki uticaj na vrednosti prividnih energija aktivacija reakcije umrežavanja. Najveća promena u vrednostima prividne energije aktivacije je dobijena za uzorak sa 1 mas.% montmorilonita, što je uočeno primenom svih matematičkih modela izokonverzije. Hibridni materijal na osnovu epoksidne smole sa 10 mas.% montmorilonita ima značajno niže vrednosti prividne energije aktivacije za definisane stepene reagovanja, čime je potvrđen katalitički efekat montmorilonita kada je prisutan u

reakcionoj smeši u dovoljnoj količini. Prividne energije aktivacije značajno rastu sa porastom stepena reagovanja. Značajne razlike su uočene za stepene reagovanja iznad 80 %, jer je tada, zbog velike viskoznosti reakcione smeše, otežano kretanje reaktanata, te je reakcija usporena. Kinetičkom analizom je utvrđeno da je kretanje reaktanata pri višim stepenima reagovanja usporenije u prisustvu montmorilonita.

- Na osnovu određivanja toplotnih svojstava umreženih hibridnih materijala DSC metodom, ustanovljeno je da se sa porastom udela montmorilonita prelazak iz staklastog stanja pomera na više temperature. Povećanjem udela montmorilonita smanjuje se pokretljivost lanaca koji se nalaze između slojeva montmorilonita, te se prelaz iz staklastog stanja pomera na više temperature, dodatno eksfolirani slojevi montmorilonita u umreženim hibridnim materijalima doprinose smanjenju slobodne zapremine i samim tim pomeranju T_g prelaza na više temperature.
- Na osnovu dinamičko-mehaničke analize može se zaključiti da temperaturni opseg od 25 do 150 °C uključuje sve oblasti reološkog ponašanja ispitivanih umreženih hibrida: oblast staklastog stanja, oblast prelaska iz staklastog stanja u gumoliko stanje, kao i oblast gumolikog ponašanja. Na osnovu vrednosti modula sačuvane energije, G' , koji je mera elastičnog ponašanja materijala, zaključeno je da su svi uzorci veoma krti u staklastom stanju. Sa porastom udela montmorilonita povećava se vrednost G' , za materijal bez montmorilonita na temperaturi od 40 °C modul sačuvane energije iznosi $0,82 \cdot 10^9$ Pa, dok je kod umreženog hibrida sa 5 mas.% montmorilonita povećan na $1,38 \cdot 10^9$ Pa, što predstavlja povećanje od 67 %. Uticaj dodatka montmorilonita na vrednosti G' je još izraženiji u oblasti gumolikog ponašanja. Najveći procenat rasta G'_e dešava se pri povećanju udela montmorilonita od 1 mas.%, daljim povećanjem udela montmorilonita, G'_e ima veće vrednosti, ali nije više toliki intenzitet rasta, što znači da na vrednosti G' pored udela montmorilonita, utiče i stepen dispergovanja čestica unutar polimerne matrice. Prisustvo aglomerata montmorilonita ima mali doprinos ojačanju polimerne matrice, jer se nastali aglomerati ponašaju kao mikropunila u epoksidnoj matrici.
- Vrednosti T_g određene iz maksimuma modula izgubljene energije, G'' su od 60 do 66 °C, a vrednosti određene iz maksimuma $\tan\delta$ od 70 do 75 °C. Trend rasta temperature prelaska u staklasto stanje sa povećanjem udela montmorilonita je u potpunosti u saglasnosti sa podacima dobijenim DSC metodom.

- Na osnovu podataka dobijenih DMA analizom može se zaključiti da sa porastom udela montmorilonita u sistemu, dolazi i do povećanja gustine umreženosti. Prema klasičnoj teoriji gumolike elastičnosti izračunata je gustina umreženosti, i za sistem bez montmorilonita iznosi 1480 mol/m^3 , dok gustina umreženosti hibrida sa 10 mas.% montmorilonita ima vrednost 6852 mol/m^3 , što se može pripisati blokiranju polimernih lanaca koji se javljaju kao rezultat interkalacije u međuprostoru gline sa slojevitom strukturom ili interakcije epoksidne matrice sa montmorilonitom.
- Na osnovu dobijenih vrednosti za zateznu čvrstoću, može se zaključiti da sa porastom udela do 3 mas.% montmorilonita dolazi do povećanja vrednosti zatezne čvrstoće, a da daljim povećanjem udela montmorilonita (5 i 10 mas.%) dolazi do pada vrednosti zatezne čvrstoće. Zaključeno je da do porasta zatezne čvrstoće pri malim udelima montmorilonita dolazi usled povećanja površine kontakta nanopunila sa polimernom matricom. Veliki broj pločica nanogline u polimernoj matrici deluju kao efikasni agensi za prenos napona u dobijenim hibridnim materijalima, pa prenošenjem plastične deformacije na polimernu matricu, dolazi do povećanja zatezne čvrstoće. Kod hibridnih epoksidnih materijala sa visokim sadržajem gline (iznad 3 mas.%) dolazi do aglomeracije čestica gline. Kod takve aglomerisane strukture dolazi do smanjenja specifične površine, što rezultira slabom adhezijom između polimerne matrice i gline, dolazi do lokalnog koncentrisanja napona, a zatezna čvrstoća dobijenih hibridnih materijala opada.
- Disperzija montmorilonita u epoksidnoj matrici ima uticaja i na prekidno izduženje, i to na taj način što se pri dobroj interkalaciji ili eksfolijaciji punila u polimernu matricu, pločice nanogline ravnomerno raspoređuju i efikasno prenose napon na polimernu matricu, što za posledicu ima povećanje prekidnog izduženja. Pri daljem dodatku MMT, dolazi do aglomeracije čestica gline, formiranja taktoida, koji ne mogu dobro da prenose opterećenje, pa se napon koncentriše u formiranim taktoidima, što negativno utiče na prekidno izduženje.
- Sa povećanjem udela montmorilonita u epoksidnoj matrici, dolazi do rasta vrednosti tvrdoće, što je posledica veće gustine umreženosti uzoraka, ali i stvaranja aglomerata i agregata montmorilonita kod hibridnih materijala sa većim udelom montmorilonita.
- Mikroskopijom atomskih sila ispitana je površina poprečnih preseka umreženih hibrida. Dodavanjem montmorilonita u epoksidnu matricu dolazi do značajnih

promene u morfologiji površine umreženih hibrida. Na slikama AFM faznih prikaza uzorak bez montmorilonita, kao i uzorak sa 1 mas.% montmorilonita ima jednu fazu, što znači da je kod uzorka sa 1 mas.% homogena raspodela montmorilonita. Pri sadržaju montmorilonita od 3 mas.%, razlike u fazama nisu toliko izražene, već su regioni tvrde faze relativno ravnomerno raspoređeni u mekšoj fazi, odnosno montmorilonit je ravnomerno raspoređen u epoksidnoj matrici. Pri povećanju udela montmorilonita na 5 mas.%, počinje da dominira tvrda faza, na osnovu čega se može zaključiti da pri dodatku montmorilonita iznad 5 mas.% dolazi do stvaranja aglomerata montmorilonita u epoksidnoj matrici, pa je raspodela svetlijih oblasti na AFM slici faznog pika neravnomerna. Kod uzorka sa 10 mas.% montmorilonita, zbog velike mase montmorilonita prisutne u sistemu, dolazi do njihove akumulacije i do stvaranja čitavih agregata. Na osnovu ovih zaključaka, šematski je prikazana pretpostavljena distribucija montmorilonita u epoksidnoj matrici.

- Ustanovljeno je da na termičku razgradnju montmorilonita korišćenog za ojačanje epoksidne matrice u ovoj doktorskoj disertaciji nema uticaj atmosfera u kojoj su rađena termogravimetrijska ispitivanja. Voda koju je apsorbovao montmorilonit isparava već na sobnoj temperaturi, a termički raspad organskog dela ugrađenog u strukturu montmorilonita se završava na oko 450 °C. Na osnovu procenta mase koja je izgubljena do ove temperature, zaključeno je da oko 30 mas.% montmorilonita čini organski deo. Glina je termički stabilna do 500 °C. U temperaturnoj oblasti od 500 do 800 °C dolazi do gubitka mase od oko 10 %. Pretpostavlja se da je ovaj gubitak posledica isparavanja vode zarobljene u strukturi gline.
- Na osnovu rezultata termogravimetrijske analize, može se zaključiti da je sa porastom udela montmorilonita u epoksidnoj matrici termička stabilnost u atmosferi vazduha ispitivanih uzoraka neznatno poboljšana. Poboljšanje termičke stabilnosti sa porastom udela montmorilonita može da se javlja kao posledica smanjenja difuznosti produkata raspadanja prema površini materijala usled barijera koje stvaraju slojevi montmorilonita u hibridnim materijalima na osnovu epoksidnih smola ili usled polarnih interakcija punilo-polimer.
- Na osnovu DTG krivih može se zaključiti da se mehanizam termičke razgradnje hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole odigrava u tri stupnja. Prva dva stupnja se javljaju u opsegu temperatura od 270 do 450 °C i predstavljaju razlaganje organskog dela hibridnih materijala na osnovu epoksidne smole. Pretpostavlja se da

prvi pik, koji je male površine na DTG krivih, predstavlja raskidanje veza neumreženog dela epoksidnog prepolimera, dok drugi pik, koji predstavlja dominantni deo procesa termičke razgradnje hibridnih materijala, nastaje usled razgradnje umreženog dela ispitivanih hibridnih materijala.

- Razlike u termičkoj stabilnosti hibridnog materijala sa 10 mas.% montmorilonita u odnosu na materijale na osnovu epoksidne smole bez montmorilonita ili sa njegovim manjim sadržajem moglo bi da bude posledica povećanih interakcija između čestica montmorilonita i atoma kiseonika ili azota iz polimerne matrice pri većem udelu montmorilonita u sistemu. Nakon izdvajanja manjih ugljovodoničnih frakcija, interakcije između epoksidne matrice i montmorilonita postaju izraženije, te je pri višim temperaturama otežano izdvajanje, što za posledicu ima smanjenje brzine raspada i pomeranje temperature završetka raspada na višu temperaturu za 50 °C kod hibridnog materijala sa 10 mas.% montmorilonita u odnosu na materijal bez montmorilonita.
- Na osnovu rezultata termičke stabilnosti u inertnoj atmosferi može se zaključiti da montmorilonit nema uticaja na termičku stabilnost, niti na mehanizam raspada hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola sa različitim udelima montmorilonita u atmosferi azota. Kod svih uzoraka proces razgradnje se odigrava u jednom koraku u opsegu temperatura od 350 do 420 °C. Pri termičkom raspadu hibridnih materijala na osnovu epoksida, u inertnoj atmosferi izostaju reakcije oksidacije, a na masenom spektrometru se dobijaju fragmenti organskih molekula.
- Vrednosti ukupne promene entalpije reakcije termičke razgradnje hibridnih materijala na osnovu epoksidnog prepolimera određene DSC metodom u vazduhu linearno opadaju sa povećanjem masenog udela montmorilonita u epoksidnoj matrici, dok na vrednosti ukupne promene entalpije u inertnoj atmosferi azota ne utiče sadržaj montmorilonita.

Na osnovu urađenih analiza za hibridne materijale sa različitim udelom poliuretana na osnovu potpuno alifatičnog polikarbonatnog diola i heksametilendiizocijanata (5, 10 i 15 mas.% u odnosu na epoksidni prepolimer), kao i različitim udelom tvrdih segmenata u dodatom poliuretanu (20, 25 i 30 mas.%) doneti su sledeći zaključci:

- Umrežavanje epoksidnog prepolimera sa Jeffaminom D-2000, koji je po hemijskom sastavu poli(oksipropilen)diamin molekulske mase od 2000, veoma je

složeno i tokom procesa umrežavanja istovremeno se odigrava nekoliko različitih hemijskih reakcija, ali imajući u vidu reaktivnost komponenata, može se pretpostaviti da je najdominantnija reakcija između epoksidne i amino grupe.

- Na osnovu DSC termograma može se uočiti da dodavanje segmentiranih poliuretana utiče na reakciju umrežavanja hibridnih epoksidnih materijala. Pri većoj masi segmentiranih poliuretana u epoksidnoj matrici (10 i 15 mas.%) proces umrežavanja započinje na nižim temperaturama i maksimalna brzina se ostvaruje na nižim temperaturama. Pretpostavlja se da je to posledica stvaranja vodoničnih veza između epoksidnih i uretanskih grupa.
- Na osnovu vrednosti promena ukupne entalpije reakcije umrežavanja, ΔH , za sve ispitivane serije, zaključeno je da sa povećanjem brzine zagrevanja raste i vrednost ΔH . Nije utvrđena zavisnost ΔH od masenog udela segmentiranog poliuretana (5, 10 i 15 mas.%), a najveća vrednost promena ukupne entalpije reakcije umrežavanja je određena za hibridni materijal sa poliuretanom koji u svojoj strukturi ima 30 mas.% tvrdih segmenata.
- Kinetičkom analizom DSC krivih umrežavanja utvrđeno je da dodatak segmentiranog poliuretana u epoksidnu matricu ima veliki uticaj na reakciju umrežavanja. Ovaj uticaj je naročito izražen pri stepenu umreženosti većem od 60 %, jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše otežano kretanje reaktanata, pa je reakcija umrežavanja usporena. Kinetičkom analizom je utvrđeno da je uticaj otežane difuzije izraženiji u prisustvu segmentiranih poliuretana.
- Na osnovu merenja urađenih na instrumentima za određivanje mehaničkih svojstava, ustanovljeno je da zatezna čvrstoća hibridnih materijala raste sa porastom udela tvrdih segmenata u strukturi dodatog poliuretana, kao i sa porastom masenog udela poliuretana u epoksidnoj matrici. Dodatkom termoplastičnih segmentiranih poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola i heksametilendiizocijanata značajno je povećano prekidno izduženje epoksidnih smola, usled velike fleksibilnosti mekih segmenata elastomera. Sa porastom udela tvrdih segmenata kod poliuretana dodatih u istom masenom procentu u epoksidnu matricu, tvrdoća raste.
- Na osnovu merenja urađenih na instrumentima za određivanje mehaničkih svojstava je ustanovljeno da zatezna čvrstoća hibridnih materijala raste sa porastom udela tvrdih segmenata u strukturi dodatog poliuretana, kao i sa porastom masenog udela poliuretana. Dodatkom termoplastičnih segmentiranih poliuretana na osnovu

polikarbonatnog diola i heksametilendiizocijanata značajno je povećano prekidno izduženje epoksidnih smola, usled velike fleksibilnosti mekih segmenata elastomera. Sa porastom udela tvrdih segmenata u poliuretanu dodatom u istom masenom procentu u epoksidnu matricu, tvrdoća raste.

Na osnovu fundamentalnog razmatranja i tumačenja dobijenih eksperimentalnih podataka u potpunosti je razjašnjen uticaj variranja udela punila u matrici na mehanizam nastajanja funkcionalnih epoksidnih mreža, kao i na različita fizičko-hemijska svojstva dobijenih materijala. Ovakva ispitivanja su od izuzetnog značaja, jer se samo dobrim poznavanjem kinetičkih parametara reakcija umrežavanja, kao i uticaja punila na krajnja svojstva materijala, mogu odabrati optimalni parametri za proizvodnju i preradu u industrijskim uslovima, a što je neophodno za dobijanje materijala tačno definisanih svojstava za primenu u odgovarajućim oblastima. Strukturiranjem hibridnih materijala na osnovu epoksidnih smola i različitih punila postignut je, osim naučnog doprinosa, i praktičan značaj rada za razvoj novih funkcionalnih materijala na osnovu epoksidnih smola.

6. LITERATURA

- [1] Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, Ithaca; 1953.
- [2] Kondyurin A. Curing of Composite Materials for an Inflatable Construction on the Moon. In: *Moon*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2012:503-518.
- [3] Kondyurin A. Direct Curing of Polymer Construction Material in Simulated Earth's Moon Surface Environment. *J Spacecr Rockets*. 2011;48(2):378-384.
- [4] Kondyurina I, Kondyurin A, Lauke B, Figiel Ł, Vogel R, Reuter U. Polymerisation of composite materials in space environment for development of a Moon base. *Adv Sp Res*. 2006;37(1):109-115.
- [5] González MG, Cabanelas JC, Baselga J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. In: *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech; 2012.
- [6] Saba N, Jawaid M, Alothman OY, Paridah M, Hassan A. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications. *J Reinf Plast Compos*. 2016;35(6):447-470.
- [7] Hamerton I, Rapra Technology Limited. *Recent Developments in Epoxy Resins*. Rapra Technology Ltd; 1996.
- [8] Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press; 1953.
- [9] Cole KC, Hechler J-J, Noël D. A New Approach to Modeling the Cure kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins. 2. Application to a Typical system Based on Bis[4-(diglycidylamino)phenyl]methane and Bis(4-aminophenyl) Sulfone. *Macromolecules*. 1991;24:3098-3110.
- [10] Enns JB, Gillham JK. Time-Temperature-transformation (TTT) CureDiagram: Modeling the Cure Behavior of Thermosets. *J Appl Polym Sci*. 1983;28:2567-2591.
- [11] Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *J Comput Chem*. 1997;18(3):393-402.
- [12] Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for

- variation in the activation energy. *J Comput Chem*. 2001;22(2):178-183..
- [13] Jovičić M. Projektovanje strukture premaza na bazi klasičnih i hiperrazgranatih alkidnih smola (doktorska disertacija). 2011.
- [14] Alzina C, Mija A, Vincent L, Sbirrazzuoli N. Effects of Incorporation of Organically Modified Montmorillonite on the Reaction Mechanism of Epoxy/Amine Cure. *J Phys Chem B*. 2012;116(19):5786-5794.
- [15] Weinell CE, Sørensen PA, Kiil S, Dam-Johansen K, Weinell CE. Anticorrosive coatings for industrial use – A review. *Artic J Coatings Technol Res*. 2009.
- [16] Kandelbauer A, Wuzella G, Mahendran A, Taudes I, Widsten P. Model-free kinetic analysis of melamine–formaldehyde resin cure. *Chem Eng J*. 2009;152(2-3):556-565.
- [17] Brown ME, Dollimore D, Galwey AK. *Reactions in the Solid State, Comprehensive Chemical Kinetics*. 22nd ed. Amsterdam: Elsevier; 1980.
- [18] Vyazovkin S, Wight CA. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochim Acta*. 1999;340-341:53-68.
- [19] Brown ME. GPK, ed. Isoconversional kinetics. In: *The Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry*. 5th ed. Elsevier; 2008:503–538.
- [20] Flynn JH, Wall LA. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem*. 1966;70A(6):487.
- [21] Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal Chem*. 1957;29(11):1702-1706.
- [22] Coats AW, Redfern JP. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*. 1964;201(4914):68-69.
- [23] Starink M. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim Acta*. 2003;404(1-2):163-176.
- [24] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromol Rapid Commun*. 2006;27(18):1515-1532.
- [25] Friedman HL. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J Polym Sci Part C Polym Symp*. 1964;6(1):183-195.

- [26] Vyazovkin S, Dollimore D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. *J Chem Inf Comput Sci*. 1996;36(1):42-45.
- [27] Vyazovkin S. *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer International Publishing; 2006.
- [28] Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim Acta*. 2011;520(1-2):1-19.
- [29] Jovičić M, Radičević R, Pavličević J, Bera O. Isoconversional kinetic analysis of the alkyd/melamine resins curing. *Chem Ind Chem Eng Q*. 2013;19(2).
- [30] Antić M, Čolović N. *Kinetika Heterogenih Hemijskih Reakcija*. Niš: Institut za dokumentaciju zaštite na radu Edvard Kardelj; 1983.
- [31] Buehler MJ, Rabu P, Taubert A. Advanced Hybrid Materials: Design and Applications. *Eur J Inorg Chem*. 2012;2012(32):5092-5093.
- [32] Ajayan PM, Redlich P, Rühle M. Structure of carbon nanotube-based nanocomposites. *J Microsc*. 1997;185(2):275-282.
- [33] Shaffer MSP, Sandler JKW. Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites. In: *Processing and Properties of Nanocomposites*. Vol 1. World Scientific; 2006:1-59.
- [34] Moon S-Y, Kim J-K, Nah C, Lee Y-S. Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders. *Eur Polym J*. 2004;40(8):1615-1621.
- [35] Reynolds JG, Johnston CT, Agnew SF. A Molality-Based Bet Equation for Modeling the Activity of Water Sorbed on Clay Minerals. *Clays Clay Miner*. 2012;60(6):599-609.
- [36] Solomon MJ, Almusallam AS, Seefeldt KF, Somwangthanaroj A, Varadan P. Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials. *Macromolecules*. 2001;34(6):1864-1872.
- [37] McNally T, Raymond Murphy W, Lew CY, Turner RJ, Brennan GP. Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending. *Polymer*. 2003;44(9):2761-2772.
- [38] Pavličević J. Strukturiranje poliuretanskih materijala primenom različitih

- prekursora mreža (doktorska disertacija). 2010.
- [39] Chin I-J, Thurn-Albrecht T, Kim H-C, Russell TP, Wang J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer*. 2001;42(13):5947-5952.
- [40] Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci*. 2003;28(11):1539-1641.
- [41] Tomić MD. Uticaj hemijske modifikacije glina na strukturu i svojstva njihovih epoksidnih nanokompozita (doktorska disertacija). 2017.
- [42] Gangopadhyay R, De A. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. *Chem Mater*. 2000;12(3):608-622.
- [43] Takahashi N, Kuroda K. Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces. *J Mater Chem*. 2011;21(38):14336.
- [44] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl Clay Sci*. 1999;15(1):11-29.
- [45] Kornmann X, Lindberg H, Berglund LA. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer*. 2001;42(10):4493-4499.
- [46] Kim G-M, Lee D-H, Hoffmann B, Kressler J, Stöppelmann G. Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites. *Polymer*. 2001;42(3):1095-1100.
- [47] Drzal LT, Rich MJ, Koenig MF, Lloyd PF. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: II. The Effect of Fiber Finish. *J Adhes*. 1983;16(2):133-152.
- [48] Wu S. A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness. *J Appl Polym Sci*. 1988;35(2):549-561.
- [49] Paul DR, Robeson LM. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. 2008;49(15):3187-3204.
- [50] Gacitua W, Ballerini A, Zhang J. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Maderas Cienc y Tecnol*. 2005;7(3):159-178.
- [51] Burnside SD, Giannelis EP. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem Mater*. 1995;7(9):1597-1600.
- [52] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res*. 1993;8(5):1179-1184.
- [53] Vaia RA, Giannelis EP. Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in

- Organically-Modified Layered Silicates. *Macromolecules*. 1997;30(25):7990-7999.
- [54] Wypych F, Satyanarayana KG. Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties. *J Colloid Interface Sci*. 2005;285(2):532-543.
- [55] Ku B-C, Kumar J, Blumstein A, Wook Kim D, Samuelson L. Barrier Properties of Ordered Multilayer Polymer Nanocomposites. In: *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Second Edition - Six Volume Set*. CRC Press; 2004.
- [56] Basara C, Yilmazer U, Bayram G. Synthesis and characterization of epoxy based nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 2005;98(3):1081-1086.
- [57] Fellahi S, Chikhi N, Bakar M. Modification of epoxy resin with kaolin as a toughening agent. *J Appl Polym Sci*. 2001;82(4):861-878.
- [58] Chikhi N, Fellahi S, Bakar M. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *Eur Polym J*. 2002;38(2):251-264.
- [59] Hedrick J., Yilgor I, Jurek M, Hedrick J., Wilkes G., McGrath J. Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics: 1. Synthesis, morphology, physical behaviour and toughening mechanisms of poly(arylene ether sulphone) modified epoxy networks. *Polymer*. 1991;32(11):2020-2032.
- [60] Frigione M, Acierno D, Mascia L. Miscibilization of low molecular weight functionalized polyethylenes in epoxy resins: Part 2. Effects of curing on morphological features and mechanical properties. *Adv Polym Technol*. 1999;18(3):237-253.
- [61] Hourston DJ, Lane JM, Macbeath NA. Toughening of epoxy resins with thermoplastics. Ii. Tetrafunctional epoxy resin-polyetherimide blends. *Polym Int*. 1991;26(1):17-21.
- [62] Rong M, Zeng H. Polycarbonate-epoxy semi-interpenetrating polymer network: 2. Phase separation and morphology. *Polymer*. 1997;38(2):269-277.
- [63] Bakar M, Wojtania I, Legocka I, Gospodarczyk J. Property enhancement of epoxy resins by using a combination of polyamide and montmorillonite. *Adv Polym Technol*. 2007;26(4):223-231.
- [64] Lan T, Kaviratna PD, Pinnavaia TJ. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in

- Epoxy-Clay Nanocomposites. *Chem Mater.* 1995;7(11):2144-2150.
- [65] Gârea S-A, Iovu H, Voicu G. The influence of some new montmorillonite modifier agents on the epoxy–montmorillonite nanocomposites structure. *Appl Clay Sci.* 2010;50(4):469-475.
- [66] Jagtap SB, Rao VS, Barman S, Ratna D. Nanocomposites based on epoxy resin and organoclay functionalized with a reactive modifier having structural similarity with the curing agent. *Polymer.* 2015;63:41-51.
- [67] Xu Y, Peng H, Wang X, Su S. Comparative study of different polymerically-modified clays on curing reaction and thermal properties of epoxy resin. *Thermochim Acta.* 2011;516(1-2):13-18.
- [68] Zaman I, Nor FM, Manshoor B, Khalid A, Araby S. Influence of Interface on epoxy/clay Nanocomposites: 1. Morphology Structure. *Procedia Manuf.* 2015;2:17-22.
- [69] Ianchis R, Rosca ID, Ghiurea M, Spataru CI, Nicolae CA, Gabor R, Raditoiu V, Preda S, Fierascu RC, Donescu D. Synthesis and properties of new epoxy-organolayered silicate nanocomposites. *Appl Clay Sci.* 2015;103:28-33.
- [70] Xidas PI, Triantafyllidis KS. Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy–clay nanocomposites. *Eur Polym J.* 2010;46(3):404-417.
- [71] Zabihi O, Ahmadi M, Nikafshar S, Chandrakumar Preyeswary K, Naebe M. A technical review on epoxy-clay nanocomposites: Structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites. *Compos Part B Eng.* 2018;135:1-24.
- [72] Tomić M, Dunjić B, Nikolić MS, Trifković K, Stanković N, Pavlović VB, Bajat J, Djonlagić J. Polyamidoamine as a clay modifier and curing agent in preparation of epoxy nanocomposites. *Prog Org Coatings.* 2019;131:311-321.
- [73] Triantafyllidis CS, LeBaron PC, Pinnavaia TJ. Thermoset Epoxy–Clay Nanocomposites: The Dual Role of α,ω -Diamines as Clay Surface Modifiers and Polymer Curing Agents. *J Solid State Chem.* 2002;167(2):354-362.
- [74] Shi H, Lan T, Pinnavaia TJ. Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymer–Organoclay Nanocomposites. *Chem Mater.* 1996;8(8):1584-1587.
- [75] Tomić M, Dunjić B, Nikolić MS, Maletaškić J, Pavlović VB, Bajat J, Djonlagić J. Dispersion efficiency of montmorillonites in epoxy nanocomposites using solution intercalation and direct mixing methods. *Appl Clay Sci.* 2018;154:52-

63.

- [76] Triantafillidis CS, LeBaron PC, Pinnavaia TJ. Homostructured Mixed Inorganic–Organic Ion Clays: A New Approach to Epoxy Polymer–Exfoliated Clay Nanocomposites with a Reduced Organic Modifier Content. *Chem Mater.* 2002;14(10):4088-4095.
- [77] Lan T, Kaviratna PD, Pinnavaia TJ. Epoxy self-polymerization in smectite clays. *J Phys Chem Solids.* 1996;57(6-8):1005-1010.
- [78] Wang MS, Pinnavaia TJ. Clay-Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin. *Chem Mater.* 1994;6(4):468-474.
- [79] Ying Z, Xianggao L, Bin C, Fei C, Jing F. Highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites: Mechanism of exfoliation and thermal/mechanical properties. *Compos Struct.* 2015;132:44-49.
- [80] Liu J (Daniel), Thompson ZJ, Sue H-J, Bates FS, Hillmyer MA, Dettloff M, Jacob G, Verghese N, Pham H. Toughening of Epoxies with Block Copolymer Micelles of Wormlike Morphology. *Macromolecules.* 2010;43(17):7238-7243.
- [81] Shokrieh MM, Kefayati AR, Chitsazzadeh M. Fabrication and mechanical properties of clay/epoxy nanocomposite and its polymer concrete. *Mater Des.* 2012;40:443-452.
- [82] Wang M, Fan X, Thitsartarn W, He C. Rheological and mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites with enhanced tensile and fracture toughnesses. *Polymer.* 2015;58:43-52.
- [83] Chiu C-W, Huang T-K, Wang Y-C, Alamani BG, Lin J-J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Prog Polym Sci.* 2014;39(3):443-485.
- [84] de Paiva LB, Morales AR, Valenzuela Díaz FR. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl Clay Sci.* 2008;42(1-2):8-24.
- [85] Salahuddin NA. Layered silicate/epoxy nanocomposites: synthesis, characterization and properties. *Polym Adv Technol.* 2004;15(5):251-259.
- [86] Lan T, Pinnavaia TJ. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. *Chem Mater.* 1994;6(12):2216-2219.
- [87] Ngo T -D., Ton-That M -T., Hoa S V, Cole KC. Reinforcing effect of organoclay in rubbery and glassy epoxy resins, part 1: Dispersion and properties. *J Appl Polym Sci.* 2008;107(2):1154-1162.

- [88] Messersmith PB, Giannelis EP. Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites. *Chem Mater*. 1994;6(10):1719-1725.
- [89] Kaya E, Tanoğlu M, Okur S. Layered clay/epoxy nanocomposites: Thermomechanical, flame retardancy, and optical properties. *J Appl Polym Sci*. 2008;109(2):834-840.
- [90] Román F, Montserrat S, Hutchinson JM. On the effect of montmorillonite in the curing reaction of epoxy nanocomposites. *J Therm Anal Calorim*. 2007;87(1):113-118.
- [91] Fornes TD, Paul DR. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*. 2003;44(17):4993-5013.
- [92] Lee KY, Paul DR. A model for composites containing three-dimensional ellipsoidal inclusions. *Polymer*. 2005;46(21):9064-9080.
- [93] van Es MA, Xiqiao F, van Turnhout J, van der Giessen E. Comparing polymer-clay nanocomposites with conventional composites using composite modeling. In: Al-Malaika S, Golovoy A, Wilkie CA, eds. *Speciality Polymer Additives - Principles and Applications*. Blackwell science; 2001:391-413.
- [94] Brune DA, Bicerano J. Micromechanics of nanocomposites: comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus. *Polymer*. 2002;43(2):369-387.
- [95] Luo J-J, Daniel IM. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Compos Sci Technol*. 2003;63(11):1607-1616.
- [96] Zhu L, Narh KA. Numerical simulation of the tensile modulus of nanoclay-filled polymer composites. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2004;42(12):2391-2406.
- [97] Tsai J, Sun CT. Effect of Platelet Dispersion on the Load Transfer Efficiency in Nanoclay Composites. *J Compos Mater*. 2004;38(7):567-579.
- [98] Sharaf MA, Mark JE. Monte Carlo simulations on the effects of nanoparticles on chain deformations and reinforcement in amorphous polyethylene networks. *Polymer*. 2004;45(11):3943-3952.
- [99] Wang J, Pyrz R. Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites—part II: analyses. *Compos Sci Technol*. 2004;64(7):935-944.
- [100] Wang J, Pyrz R. Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites—part I: basic theory and formulas. *Compos Sci Technol*. 2004;64(7):925-934.

- [101] Maine FW, Shepherd PD. Mica reinforced plastics: a review. *Composites*. 1974;5(5):193-200.
- [102] Sheng N, Boyce MC, Parks DM, Rutledge GC, Abes JI, Cohen RE. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*. 2004;45(2):487-506.
- [103] Lee KY, Kim KH, Jeoung SK, Ju SI, Shim JH, Kim NH, Lee SG, Lee SM, Lee JK, Paul DR. Thermal expansion behavior of composites based on axisymmetric ellipsoidal particles. *Polymer*. 2007;48(14):4174-4183.
- [104] Hbaieb K, Wang QX, Chia YHJ, Cotterell B. Modelling stiffness of polymer/clay nanocomposites. *Polymer*. 2007;48(3):901-909.
- [105] Sen S, Thomin JD, Kumar SK, Koblinski P. Molecular Underpinnings of the Mechanical Reinforcement in Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*. 2007;40(11):4059-4067.
- [106] Mori T, Tanaka K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall*. 1973;21(5):571-574.
- [107] Halpin JC, Kardos JL. The Halpin-Tsai equations: A review. *Polym Eng Sci*. 1976;16(5):344-352.
- [108] Chow TS. Effect of particle shape at finite concentration on thermal expansion of filled polymers. *J Polym Sci Polym Phys Ed*. 1978;16(6):967-970.
- [109] Chow TS. Effect of particle shape at finite concentration on the elastic moduli of filled polymers. *J Polym Sci Polym Phys Ed*. 1978;16(6):959-965.
- [110] Chow TS. The effect of particle shape on the mechanical properties of filled polymers. *J Mater Sci*. 1980;15(8):1873-1888.
- [111] Hine PJ, Rudolf Lusti H, Gusev AA. Numerical simulation of the effects of volume fraction, aspect ratio and fibre length distribution on the elastic and thermoelastic properties of short fibre composites. *Compos Sci Technol*. 2002;62(10):1445-1453.
- [112] Lusti HR, Hine PJ, Gusev AA. Direct numerical predictions for the elastic and thermoelastic properties of short fibre composites. *Compos Sci Technol*. 2002;62(15):1927-1934.
- [113] Koo J. Opportunities, Trends, and Challenges for Polymer Nanocomposites. In: *Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites*. Cambridge: Cambridge University Press; 2016:648-692.

- [114] Lee H, Fasulo PD, Rodgers WR, Paul DR. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties. *Polymer*. 2005;46(25):11673-11689.
- [115] Lee H, Fasulo PD, Rodgers WR, Paul DR. TPO based nanocomposites. Part 2. Thermal expansion behavior. *Polymer*. 2006;47(10):3528-3539.
- [116] Fornes T., Yoon P., Hunter D., Keskkula H, Paul D. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*. 2002;43(22):5915-5933.
- [117] Atta AM, Al-Lohedan HA, El-Saeed AM, Al-Shafey HI, Wahby M. Salt-controlled self-healing nanogel composite embedded with epoxy as environmentally friendly organic coating. *J Coatings Technol Res*. 2017;14(5):1225-1236.
- [118] Seymour RB, Kauffman GB. Polyurethanes: A class of modern versatile materials. *J Chem Educ*. 1992;69(11):909.
- [119] Budinski-Simendić J, Bjelović Z, Tanasić L, Erceg T, Pavličević J, Aleksić V, Mičić V. Thermal properties of polyurethanes based on renewable polyol component. In: “*Ecological Truth*” *ECO-IST*. ; 2016:117-123.
- [120] Ryszkowska J, Waśniewski B. Quantitative description of the morphology of polyurethane nanocomposites for medical applications. In: *WIT Transactions on Engineering Sciences*. Vol 72. WIT Press; 2011:377-386.
- [121] Špírková M, Pavličević J, Strachota A, Poreba R, Bera O, Kaprálková L, Baldrian J, Šlouf M, Lazić N, Budinski-Simendić J. Novel polycarbonate-based polyurethane elastomers: Composition–property relationship. *Eur Polym J*. 2011;47(5):959-972.
- [122] Pavličević J, Špírková M, Budinski-Simendić J, Jovičić M, Bera O, Ristić I. Uticaj masenog udela tvrdih segmenata na mehanička i termička svojstva poliuretanskih materijala na osnovu alifatskog polikarbonatnog diola. *Hem Ind*. 2012;66(6):853-862.
- [123] Deng S, Djukic L, Paton R, Ye L. Thermoplastic–epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures – A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2015;68:121-132.
- [124] Wang H-H, Chen J-C. Modification and compatibility of epoxy resin with hydroxyl-terminated or amine-terminated polyurethanes. *Polym Eng Sci*. 1995;35(18):1468-1475.

- [125] Hsieh KH, Han JL. Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy. I. mechanical behavior. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 1990;28(5):623-630.
- [126] Harani H, Fellahi S, Bakar M. Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters. *J Appl Polym Sci*. 1998;70(13):2603-2618.
- [127] Park S-J, Jin J-S. Energetic studies on epoxy-polyurethane interpenetrating polymer networks. *J Appl Polym Sci*. 2001;82(3):775-780.
- [128] Bakar M, Duk R, Przybyłek M, Kostrzewa M. Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Modified with Polyurethane. *J Reinf Plast Compos*. 2009;28(17):2107-2118.
- [129] Boretos JW, Pierce WS. Segmented polyurethane: a new elastomer for biomedical applications. *Science*. 1967;158(3807):1481-2.
- [130] Christenson EM, Anderson JM, Hiltner A. Biodegradation mechanisms of polyurethane elastomers. *Corros Eng Sci Technol*. 2007;42(4):312-323.
- [131] Andrews KD, Feugier P, Black RA, Hunt JA. Vascular prostheses: performance related to cell-shear responses. *J Surg Res*. 2008;149(1):39-46.
- [132] Urbano J, Manzarbetia F, Caramelo C. Cholesterol embolism evaluated by polarized light microscopy after primary renal artery stent placement with filter protection. *J Vasc Interv Radiol*. 2008;19(2 Pt 1):189-94.
- [133] Chandran KB, Kim SH, Han G. Stress distribution on the cusps of a polyurethane trileaflet heart valve prosthesis in the closed position. *J Biomech*. 1991;24(6):385-95.
- [134] Kim Y-S, Lee J-S, Ji Q, McGrath JE. Surface properties of fluorinated oxetane polyol modified polyurethane block copolymers. *Polymer*. 2002;43(25):7161-7170.
- [135] Velankar S, Cooper SL. Microphase Separation and Rheological Properties of Polyurethane Melts. 1. Effect of Block Length. *Macromolecules*. 1998;31(26):9181-9192.
- [136] Montserrat S, Málek J. A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. *Thermochim Acta*. 1993;228:47-60.
- [137] Montserrat S. Calorimetric measurement of the maximum glass transition temperature in a thermosetting resin. *J Therm Anal*. 1993;40(2):553-563.

- [138] Roșu D, Mustață F, Cașcaval C. Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry. *Thermochim Acta*. 2001;370(1):105-110.
- [139] Cașcaval CN, Roșu D, Stoleriu A. Curing of some epoxy-acrylate glycidyl ethers based on para-alkyl substituted phenols. *Polym Degrad Stab*. 1997;55(3):281-285.
- [140] Jovičić MC, Bera OJ, Pavličević JM, Simendić VB, Radičević RŽ. The influence of montmorillonite content on the kinetics of curing of epoxy nanocomposites. *Hem Ind*. 2012;66(6):863-870.
- [141] Bera O, Pilić B, Pavličević J, Jovičić M, Holló B, Szécsényi KM, Špirkova M. Preparation and thermal properties of polystyrene/silica nanocomposites. *Thermochim Acta*. 2011;515(1):1-5.
- [142] Roșu D, Cașcaval C., Mustață F, Ciobanu C. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochim Acta*. 2002;383(1):119-127.
- [143] Thiagarajan R, Reddy P V., Sridhar S, Ratra MC. Determination of cure schedules of epoxies by differential scanning calorimetry. *J Therm Anal*. 1990;36(1):277-287.
- [144] Marouf BT, Bagheri R. Applications of Epoxy/Rubber Blends. In: *Handbook of Epoxy Blends*. Cham: Springer International Publishing; 2017:399-426.
- [145] “Epoxy Resin Market Analysis and Industry Forecast 2022.” [Online]. Dostupno na: <https://www.alliedmarketresearch.com/epoxy-resins-market>. [Pristupljeno: 25. 05. 2019].
- [146] Kinloch A, Lee JH, Taylor AC, Egan D, Eger C, Sprenger S. Nanokleben: Schlagzäh und hochfest. *adhäsion Kleb Dicht*. 47(3):12-16.
- [147] Lionetto F, Timo A, Frigione M, Lionetto F, Timo A, Frigione M. Cold-Cured Epoxy-Based Organic–Inorganic Hybrid Resins Containing Deep Eutectic Solvents. *Polymers (Basel)*. 2018;11(1):14.
- [148] “Veeco Multimode Nanoscope III SPM | Materials Research Facility.” [Online]. Dostupno na: <https://mrf.research.unt.edu/veeco-multimode-nanoscope-iii-spm>. [Pristupljeno: 25. 05. 2019].
- [149] “SDT (Simultaneous DSC and TGA) Q600 T.A Instruments – Departement Materiaalkunde.” [Online]. Dostupno na: https://www.mtm.kuleuven.be/equipment/dsc_and_tga/dsc_and_tga. [Pristupljeno: 22. 05. 2019].

- [150] “images_HPR-20 QIC RD_Large_White Background_no pump_250px - Hidden Analytical.” [Online]. Dostupno na: https://www.hiddenanalytical.com/images_hpr-20-qic-rd_large_white-background_no-pump_250px/. [Pristupljeno: 22. 05. 2019].
- [151] Wong CP, Bollampally RS. Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging. *J Appl Polym Sci*. 1999;74(14):3396-3403.
- [152] Ellis B. The kinetics of cure and network formation. In: *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Dordrecht: Springer Netherlands; 1993:72-116.
- [153] Alzina C, Sbirrazzuoli N, Mija A. Hybrid Nanocomposites: Advanced Nonlinear Method for Calculating Key Kinetic Parameters of Complex Cure Kinetics. *J Phys Chem B*. 2010;114(39):12480-12487.
- [154] Soriente A, Arienzo R, Rosa M De, Spinella A, Scettri A, Palombi L, Ranu BC. K10 montmorillonite catalysis. *Green Chem*. 1999;1(3):157-162.
- [155] Shechter L, Wynstra J, Kurkcy RP. Glycidyl Ether Reactions with Amines. *Ind Eng Chem*. 1956;48(1):94-97.
- [156] Gough LJ, Smith IT. A gel point method for the estimation of overall apparent activation energies of polymerization. *J Appl Polym Sci*. 1960;3(9):362-364.
- [157] Smith IT. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer*. 1961;2:95-108.
- [158] Nikolaidis AK, Achilias DS, Karayannidis GP. Synthesis and Characterization of PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization. *Ind Eng Chem Res*. 2011;50(2):571-579.
- [159] Nikolaidis AK, Achilias DS, Karayannidis GP. Effect of the type of organic modifier on the polymerization kinetics and the properties of poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. *Eur Polym J*. 2012;48(2):240-251.
- [160] Fornes TD, Yoon PJ, Paul DR. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*. 2003;44(24):7545-7556.
- [161] Butzloff P, D’Souza NA, Golden TD, Garrett D. Epoxy + montmorillonite nanocomposite: Effect of composition on reaction kinetics. *Polym Eng Sci*. 2001;41(10):1794-1802.

- [162] Paran SMR, Vahabi H, Jouyandeh M, Ducos F, Formela K, Saeb MR. Thermal decomposition kinetics of dynamically vulcanized polyamide 6-acrylonitrile butadiene rubber-halloysite nanotube nanocomposites. *J Appl Polym Sci.* 2019;136(20):47483.
- [163] Mustata F, Tudorachi N, Bicu I. The kinetic study and thermal characterization of epoxy resins crosslinked with amino carboxylic acids. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2015;112:180-191.
- [164] Yeh J-M, Huang H-Y, Chen C-L, Su W-F, Yu Y-H. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach. *Surf Coatings Technol.* 2006;200(8):2753-2763.
- [165] Banika I, Bhowmicka AK. Influence of electron beam irradiation on the mechanical properties and crosslinking of fluorocarbon elastomer. *Radiat Phys Chem.* 1999;54(2):135-142.
- [166] Dietrich D. Recent developments. In: *Polyurethane Handbook*. Carl Hanser Publishers; 1985:24-30.
- [167] Ratna D, Manoj N, Varley R, Singh Raman R, Simon G. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Polym Int.* 2003;52(9):1403-1407.
- [168] Messersmith PB, Giannelis EP. Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites. *Chem Mater.* 1994;6(10):1719-1725.
- [169] Simić S, Dunjić B, Tasić S, Božić B, Jovanović D, Popović I. Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with hyperbranched polymers through thermal-UV dual curing. *Prog Org Coatings.* 2008;63(1):43-48.
- [170] Zlatanić A, Lava C, Zhang W, Petrović ZS. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2004;42(5):809-819.
- [171] Hill LW. Calculation of crosslink density in short chain networks. *Prog Org Coatings.* 1997;31(3):235-243.
- [172] Hill LW. Paint and coating testing manual : 15th edition of the Gardner-Sward handbook. In: Koleske J V., ed. *Paint and Coating Testing Manual : Fourteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook; Paint Testing Manual*. 15th ed. West Conshohocken: ASTM International; 2012:624-636.

- [173] Kusmono, Wildan MW, Mohd Ishak ZA. Preparation and Properties of Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. *Int J Polym Sci.* 2013;2013:1-7.
- [174] Ngo T-D, Ton-That M-T, Hoa SV, Cole KC. Preparation and properties of epoxy nanocomposites. Part 2: The effect of dispersion and intercalation/exfoliation of organoclay on mechanical properties. *Polym Eng Sci.* 2012;52(3):607-614.
- [175] Parija S, Nayak SK, Verma SK, Tripathy SS. Studies on physico-mechanical properties and thermal characteristics of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Polym Compos.* 2004;25(6):646-652.
- [176] Zhang K, Wang L, Wang F, Wang G, Li Z. Preparation and characterization of modified-clay-reinforced and toughened epoxy-resin nanocomposites. *J Appl Polym Sci.* 2004;91(4):2649-2652.
- [177] Wang L, Wang K, Chen L, Zhang Y, He C. Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2006.
- [178] Salehiyan R, Yussuf AA, Hanani NF, Hassan A, Akbari A. Polylactic acid/polycaprolactone nanocomposite. *J Elastomers Plast.* 2015;47(1):69-87.
- [179] Chen B, Evans JRG. Poly(ϵ -caprolactone)–Clay Nanocomposites: Structure and Mechanical Properties. *Macromolecules.* 2006;39(2):747-754.
- [180] Xu ZR, Park HY, Kim HY, Seo KH. Effects of Modified MMT on Mechanical Properties of EVA/MMT Nanocomposites and Their Foams. *Macromol Symp.* 2008;264(1):18-25.
- [181] Morsch S, Liu Y, Greensmith P, Lyon SB, Gibbon SR. Molecularly controlled epoxy network nanostructures. *Polymer.* 2017;108:146-153.
- [182] Haba D, Brunner AJ, Teichert C. Atomic-Force Microscopy Investigations on Fracture Surfaces of Inorganic, Fullerene-Like WS₂ (IF-WS₂)-epoxy Nanocomposites. *Macromol Symp.* 2017;373(1):1600127.
- [183] Haba D, Kaufmann J, Brunner AJ, Resch K, Teichert C. Observation of elastic modulus inhomogeneities in thermosetting epoxies using AFM – Discerning facts and artifacts. *Polymer.* 2014;55(16):4032-4040.
- [184] Thomas S, Sinturel C, Thomas R. *Micro- and Nanostructured Epoxy/Rubber Blends.* (Thomas S, Sinturel C, Thomas R, eds.). Wiley-VCH; 2014.
- [185] Capiel G, Miccio LA, Montemartini PE, Schwartz GA. Water diffusion and hydrolysis effect on the structure and dynamics of epoxy-anhydride networks.

- Polym Degrad Stab.* 2017;143:57-63.
- [186] Bar G, Brandsch R, Whangbo M-H. Effect of Viscoelastic Properties of Polymers on the Phase Shift in Tapping Mode Atomic Force Microscopy. 1998.
- [187] Wang Y, Song R, Li Y, Shen J. Understanding tapping-mode atomic force microscopy data on the surface of soft block copolymers. *Surf Sci.* 2003;530(3):136-148.
- [188] Dazzi A, Prater CB, Hu Q, Chase DB, Rabolt JF, Marcott C. AFM-IR: Combining Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy for Nanoscale Chemical Characterization. *Appl Spectrosc.* 2012;66(12):1365-1384.
- [189] Berzina A, Tupureina V, Klemenoks I, Knite M. A Method for Dispersion Degree Characterization Using Electro Conductive Mode of Atomic Force Microscopy. *Procedia Comput Sci.* 2017;104:338-345.
- [190] Ozhukil Kollath V, Arjmand M, Egberts P, Sundararaj U, Karan K. Quantitative analysis of nanoscale electrical properties of CNT/PVDF nanocomposites by current sensing AFM. *RSC Adv.* 2017;7(52):32564-32573.
- [191] Shirkavand Hadavand B, Pishvaei M, Hosseiniasari M. The role of nanoclay on surface roughness and characteristics of epoxy polysulfide nanocomposite. *Prog Org Coatings.* 2019;131:60-66.
- [192] Jin F-L, Park S-J. Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites. *Polym Degrad Stab.* 2012;97(11):2148-2153.
- [193] Saad GR, Abd Elhamid EE, Elmenyawy SA. Dynamic cure kinetics and thermal degradation of brominated epoxy resin-organoclay based nanocomposites. *Thermochim Acta.* 2011;524(1-2):186-193.
- [194] Gilman JW. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl Clay Sci.* 1999;15(1-2):31-49.
- [195] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng R Reports.* 2000;28(1):1-63.
- [196] Kotsilkova R, Petkova V, Pelovski Y. Thermal Analysis of Polymer-silicate Nanocomposites. *J Therm Anal Calorim.* 2001;64(2):591-598.
- [197] Morgan RJ. Structure-property relations of epoxies used as composite matrices. In: *Epoxy Resins and Composites I.* Springer, Berlin, Heidelberg; 1985:1-43.
- [198] Vijayan P P, Puglia D, Ali S.A.Al-Maadeeda M, Kenny JM, Thomas S.

- Elastomer/thermoplastic modified epoxy nanocomposites: The hybrid effect of ‘micro’ and ‘nano’ scale. *Mater Sci Eng R Reports*. 2017;116:1-29.
- [199] Pavličević J, Jovičić M, Simendić V, Bera O, Radičević R, Špírková M. Modification of epoxy resins with thermoplastic segmented polycarbonate-based polyurethanes. *Hem Ind*. 2014;68(6):755-765.
- [200] Liu L, Wagner HD. Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes. *Compos Sci Technol*. 2005;65(11-12):1861-1868.

7. PRILOG

7.1 KINETIČKI PARAMETRI REAKCIJA UMREŽAVANJA HIBRIDNIH MATERIJALA NA OSNOVU EPOKSIDNIH SMOLA I RAZLIČITOG UDELA MONTMORILONITA

Tabela 7.1 Kinetički parametri reakcije umrežavanja materijala na osnovu epoksidnih smola umreženih diaminom Jeffamine D-230, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa-Flynn-Wall-ovog, Kissinger-Akahira-Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonzervije

α [%]	Ozawa-Flynn-Wall		Kissinger-Akahira-Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	54,2	9,016	63,2	0,996	63	0,996	48,7	0,999	51,17	0,998
10	53,6	8,731	62,7	0,999	62,5	0,999	46,7	1	50,38	0,999
20	53,3	8,484	62,6	1	62,3	1	50	0,997	49,90	1,000
30	53,3	8,355	62,7	1	62,4	1	50,7	0,992	49,79	1,000
40	53,5	8,28	63	1	62,7	1	51,4	0,985	49,92	1,000
50	53,9	8,234	63,5	0,999	63,2	0,999	53,2	0,966	50,20	0,999
60	54,3	8,195	64	0,996	63,7	0,996	54,5	0,951	50,56	0,998
70	54,7	8,131	64,5	0,991	64,2	0,991	53,4	0,923	50,84	0,995
80	54,9	8,023	64,9	0,981	64,7	0,98	52,3	0,891	50,97	0,988
90	55,6	7,907	65,9	0,948	65,6	0,948	55,1	0,746	51,47	0,969
95	55,8	7,763	66,3	0,873	66	0,872	58,6	0,528	51,50	0,929
sr	54,28	8,28	63,94	0,98	63,66	0,98	52,24	0,91	50,61	0,99
sd	0,881	0,360	1,309	0,039	1,303	0,039	3,276	0,146	0,624	0,022

Tabela 7.2 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 1 mas.% montmorilonita i diamina Jeffamine D-230, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger–Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall			Kissinger–Akahira–Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	65,2	10,663	0,989	74,7	0,99	74,4	0,99	62,9	0,986	62,64	0,995
10	65,3	10,436	0,99	75	0,991	74,7	0,991	59,9	0,992	62,62	0,995
20	64,8	10,105	0,992	74,6	0,993	74,4	0,993	62,3	0,997	61,93	0,996
30	64,2	9,863	0,994	74,1	0,995	73,9	0,995	57,8	0,991	61,22	0,997
40	63,8	9,673	0,995	73,8	0,996	73,5	0,996	58,8	0,997	60,67	0,998
50	63,5	9,513	0,997	73,6	0,997	73,3	0,997	57,2	0,999	60,27	0,998
60	63,4	9,378	0,997	73,6	0,998	73,3	0,998	63,4	1	60,11	0,999
70	63,5	9,242	0,998	73,8	0,998	73,5	0,998	58,7	0,999	60,09	0,999
80	64	9,124	0,998	74,5	0,999	74,2	0,998	60,2	0,998	60,48	0,999
90	68,4	9,404	0,999	79,4	0,999	79,1	0,999	76	0,999	64,88	0,999
95	80,8	10,629	0,999	92,6	0,999	92,3	0,999	108	0,998	77,60	1,000
sr	66,08	9,82	1,00	76,34	1,00	76,05	1,00	65,93	1,00	62,95	1,00
sd	5,086	0,560	0,004	5,635	0,003	5,629	0,003	14,882	0,004	5,071	0,002

Tabela 7.3 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 3 mas.% montmorilonita i diamina Jeffamine D-230, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger–Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonzervacije

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall			Kissinger–Akahira–Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	52,1	8,702	1	60,9	1	60,7	1	50,9	0,997	48,89	1,000
10	52,6	8,582	1	61,6	1	61,4	1	52,3	0,995	49,28	1,000
20	53	8,438	1	62,3	1	62	1	47,8	0,999	49,58	1,000
30	53,4	8,358	0,999	62,8	0,999	62,5	0,999	50,9	0,996	49,86	1,000
40	54	8,339	0,999	63,5	0,999	63,3	0,999	52	0,994	50,43	0,999
50	55	8,376	0,998	64,7	0,999	64,4	0,999	56,5	0,994	51,38	0,999
60	56,4	8,454	0,997	66,2	0,998	65,9	0,998	58,4	0,993	52,73	0,999
70	58,1	8,549	0,996	68,1	0,997	67,8	0,997	59,6	0,983	54,37	0,998
80	60,3	8,676	0,993	70,6	0,995	70,3	0,995	60,7	0,979	56,59	0,997
90	66,7	9,226	0,983	77,6	0,987	77,3	0,987	82,6	0,96	63,09	0,992
95	80	10,582	0,943	91,8	0,952	91,5	0,952	111,3	0,867	76,78	0,973
sr	58,33	8,75	0,99	68,19	0,99	67,92	0,99	62,09	0,98	54,82	1,00
sd	8,376	0,656	0,017	9,221	0,014	9,201	0,014	18,835	0,039	8,410	0,008

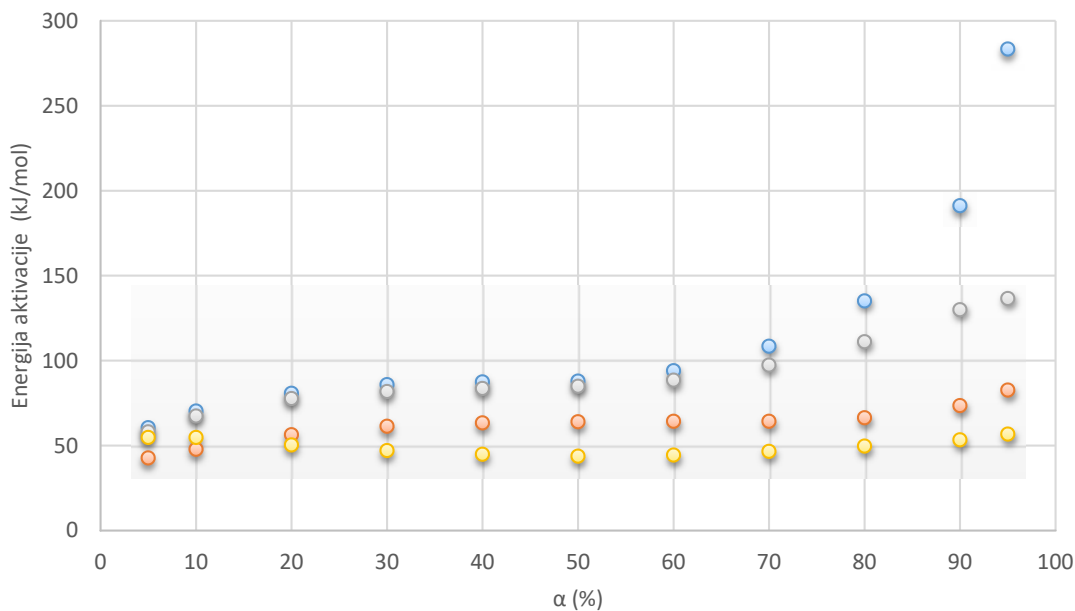
Tabela 7.4 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 5 mas.% montmorilonita i diamina Jeffamine D-230, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger–Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall			Kissinger–Akahira–Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	53,1	8,954	0,999	61,9	1	61,6	1	49,9	0,998	50,00	1,000
10	52,7	8,707	0,999	61,7	0,999	61,5	0,999	46	0,997	49,52	1,000
20	52,6	8,472	0,999	61,8	0,999	61,5	0,999	49,5	1	49,22	0,999
30	52,8	8,36	0,998	62,1	0,999	61,8	0,999	49,9	0,997	49,30	0,999
40	53,3	8,314	0,998	62,7	0,999	62,4	0,999	51,3	0,998	49,72	0,999
50	53,9	8,297	0,998	63,5	0,999	63,2	0,999	53,5	0,998	50,31	0,999
60	54,7	8,296	0,999	64,4	0,999	64,2	0,999	56,3	0,998	51,07	0,999
70	55,8	8,302	0,999	65,7	0,999	65,4	0,999	58,3	0,997	52,05	0,999
80	57,5	8,352	0,999	67,6	0,999	67,3	0,999	59,6	0,999	53,66	0,999
90	63,1	8,809	0,996	73,8	0,997	73,5	0,997	74,2	0,995	59,34	0,998
95	76,6	10,201	0,982	88,2	0,985	87,9	0,985	112	0,952	73,29	0,991
sr	56,92	8,64	1,00	66,67	1,00	66,39	1,00	60,05	0,99	53,41	1,00
sd	7,227	0,567	0,005	7,995	0,004	7,986	0,004	18,843	0,014	7,227	0,002

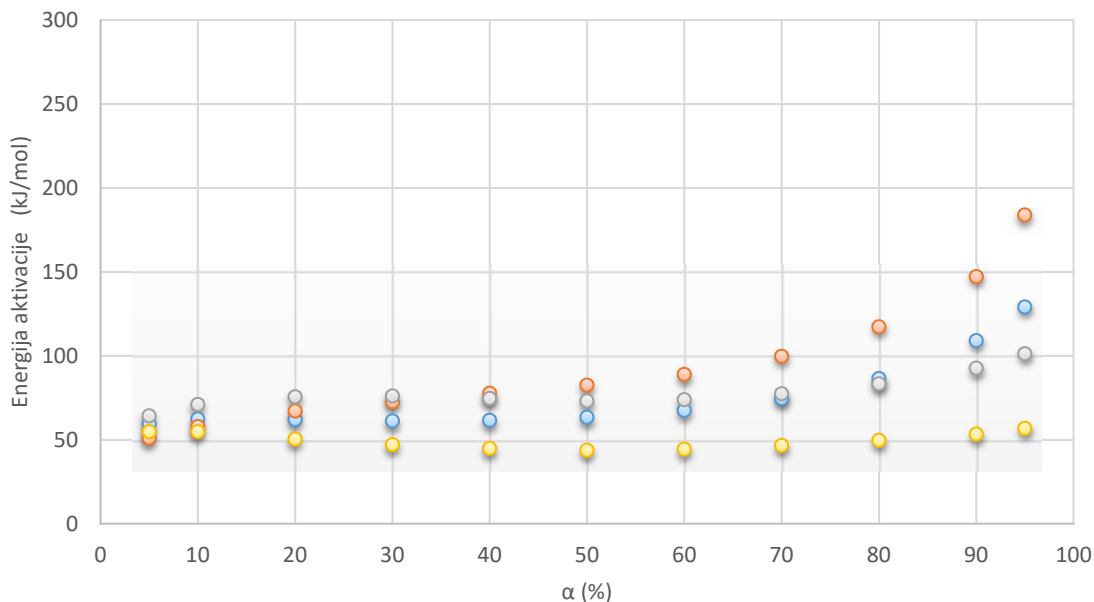
Tabela 7.5 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 10 mas.% montmorilonita i diamina Jeffamine D-230, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger–Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonzervacije

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall			Kissinger–Akahira–Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	45,6	7,896	0,976	54,1	0,981	53,8	0,981	40,3	0,929	42,27	0,988
10	44,9	7,61	0,971	53,5	0,977	53,2	0,977	39,5	0,981	41,35	0,986
20	44,9	7,425	0,969	53,7	0,976	53,4	0,976	41,9	0,966	41,21	0,985
30	45,3	7,356	0,969	54,2	0,976	53,9	0,976	44,3	0,959	41,47	0,985
40	45,7	7,322	0,969	54,8	0,977	54,5	0,976	41,6	0,981	41,85	0,985
50	46,2	7,296	0,97	55,3	0,977	55,1	0,977	42,9	0,96	42,24	0,985
60	46,5	7,249	0,969	55,8	0,976	55,5	0,976	45,3	0,944	42,48	0,985
70	46,7	7,174	0,967	56,1	0,975	55,8	0,975	42,7	0,942	42,60	0,984
80	47	7,077	0,962	56,5	0,971	56,2	0,971	44	0,928	42,71	0,982
90	48,2	7,051	0,944	58	0,957	57,8	0,957	50,3	0,865	43,82	0,973
95	50,7	7,201	0,891	60,9	0,914	60,6	0,913	61,6	0,666	46,27	0,949
sr	46,52	7,33	0,96	55,72	0,97	55,44	0,97	44,95	0,92	42,57	0,98
sd	1,700	0,245	0,024	2,185	0,019	2,194	0,019	6,232	0,090	1,435	0,011

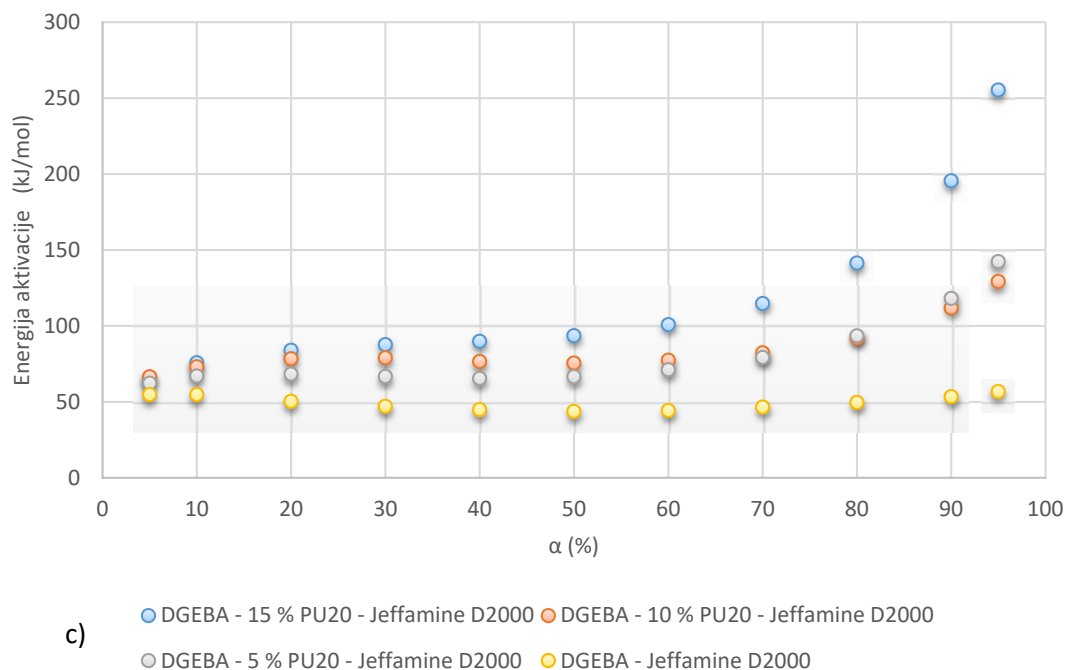
7.2 KINETIČKI PARAMETRI REAKCIJA UMREŽAVANJA HIBRIDNIH MATERIJALA NA OSNOVU EPOKSIDNIH SMOLA I RAZLIČITOG UDELA SEGMENTIRANIH POLIURETANA



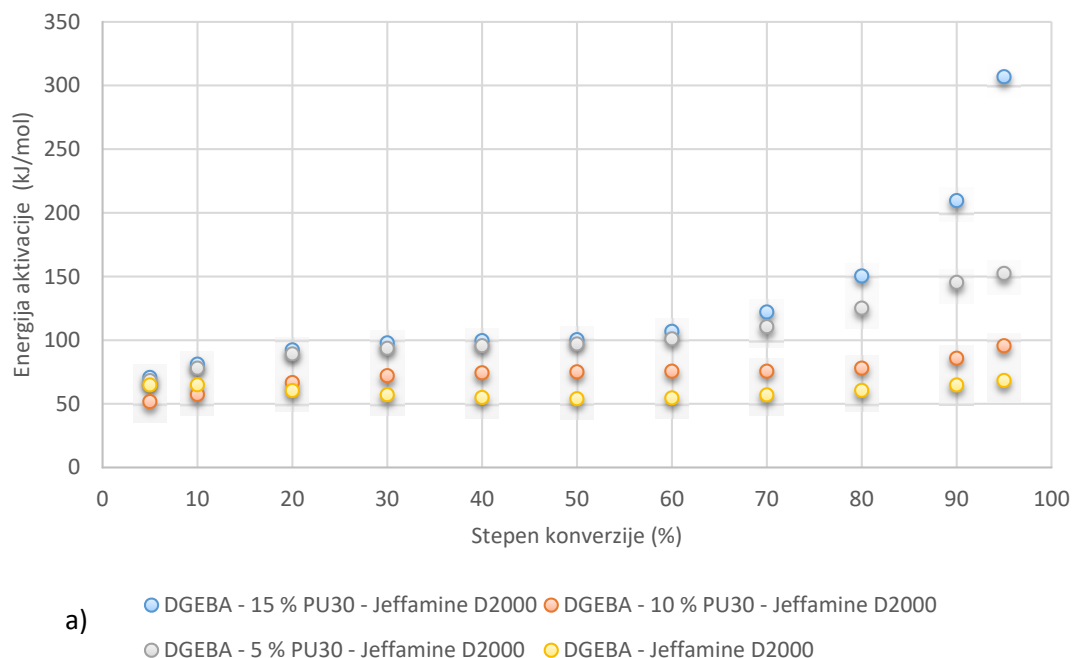
a) ● DGEBA - 15 % PU30 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 10 % PU30 - Jeffamine D2000
● DGEBA - 5 % PU30 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000

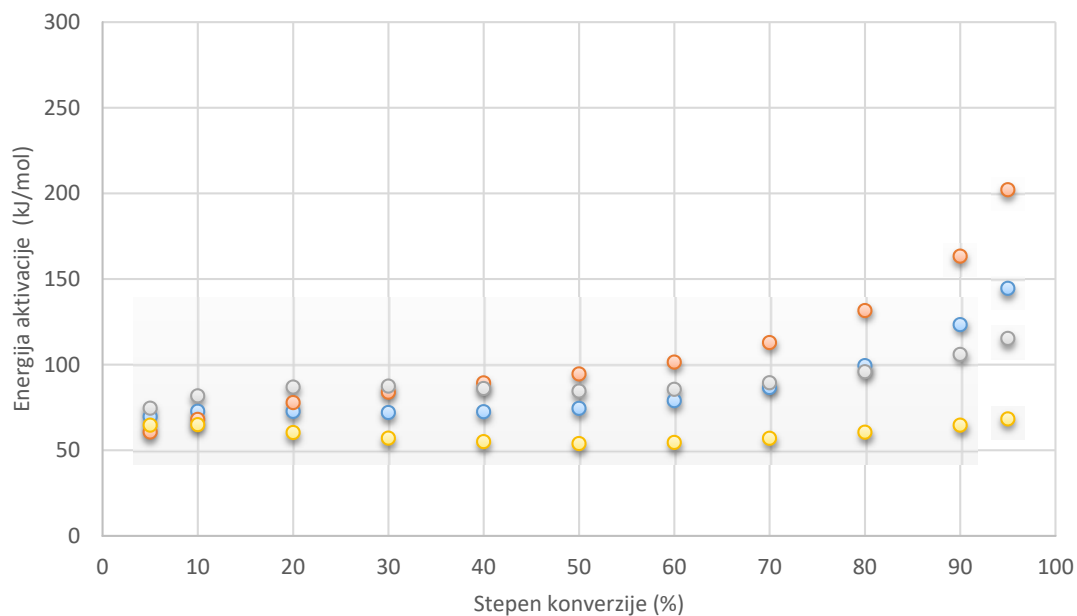


b) ● DGEBA - 15 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 10 % PU25 - Jeffamine D2000
● DGEBA - 5 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000

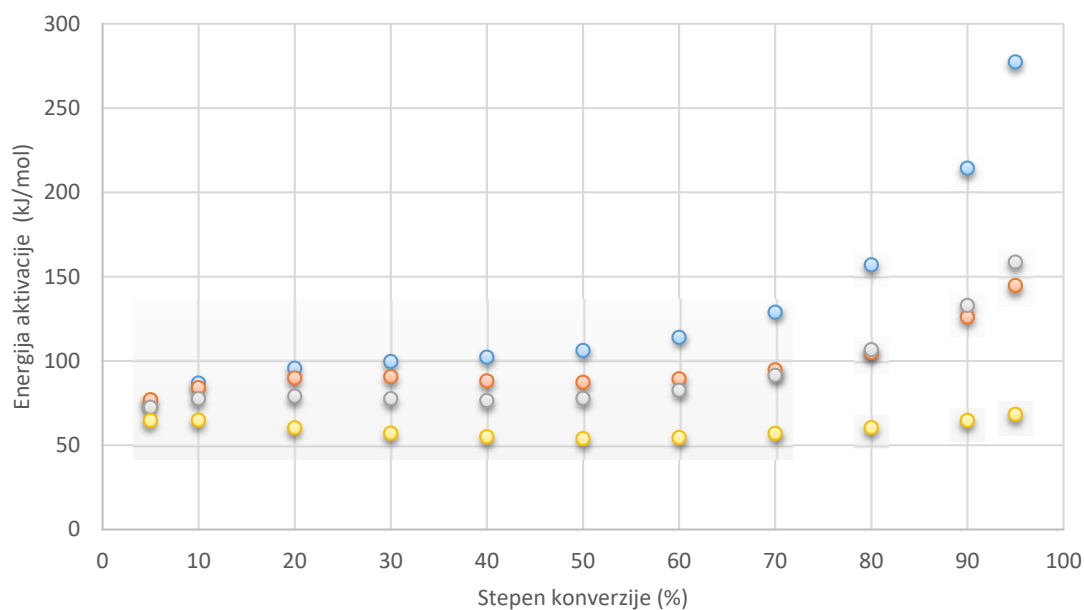


Slika 7.1 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom Ozawa-Flynn-Wall-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas. %) tvrdih segmenata



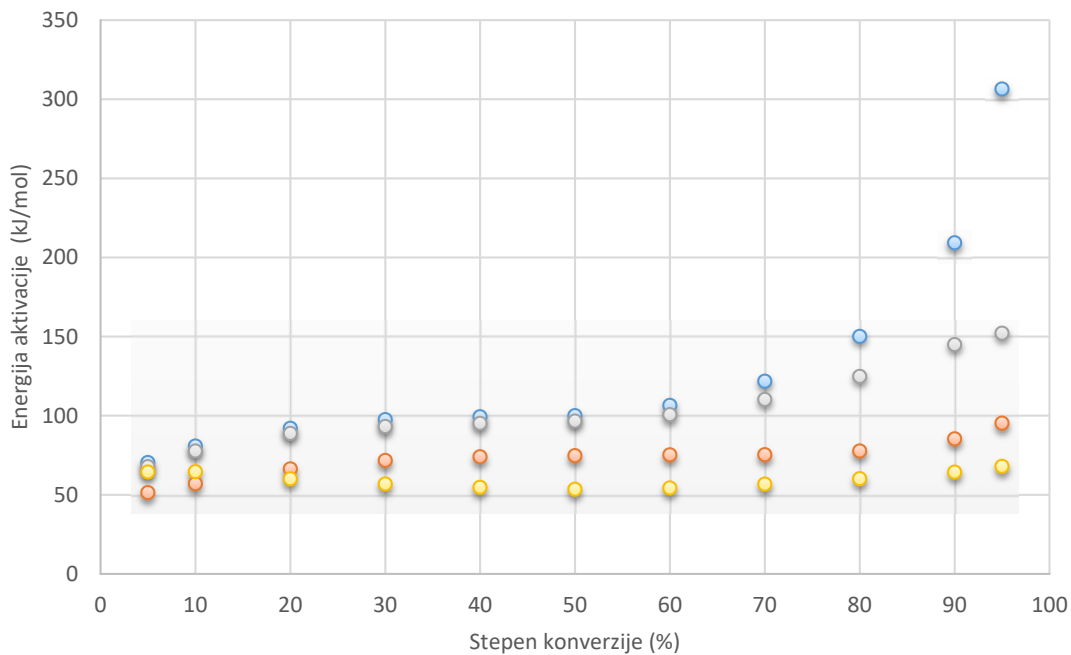


b) ● DGEBA - 15 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 10 % PU25 - Jeffamine D2000
● DGEBA - 5 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000

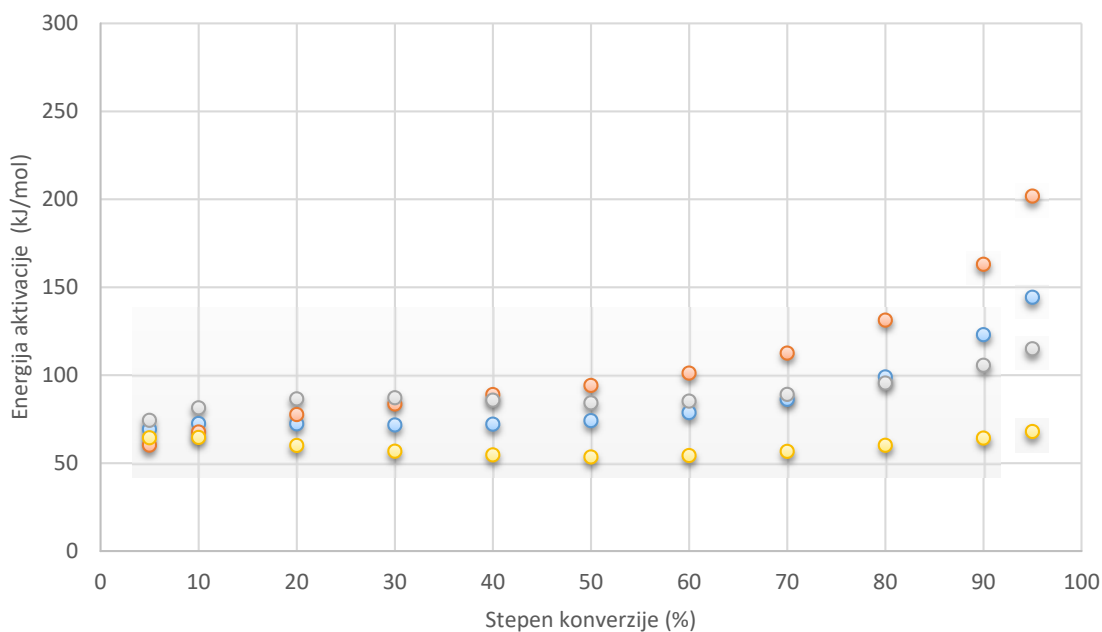


c) ● DGEBA - 15 % PU20 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 10 % PU20 - Jeffamine D2000
● DGEBA - 5 % PU20 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000

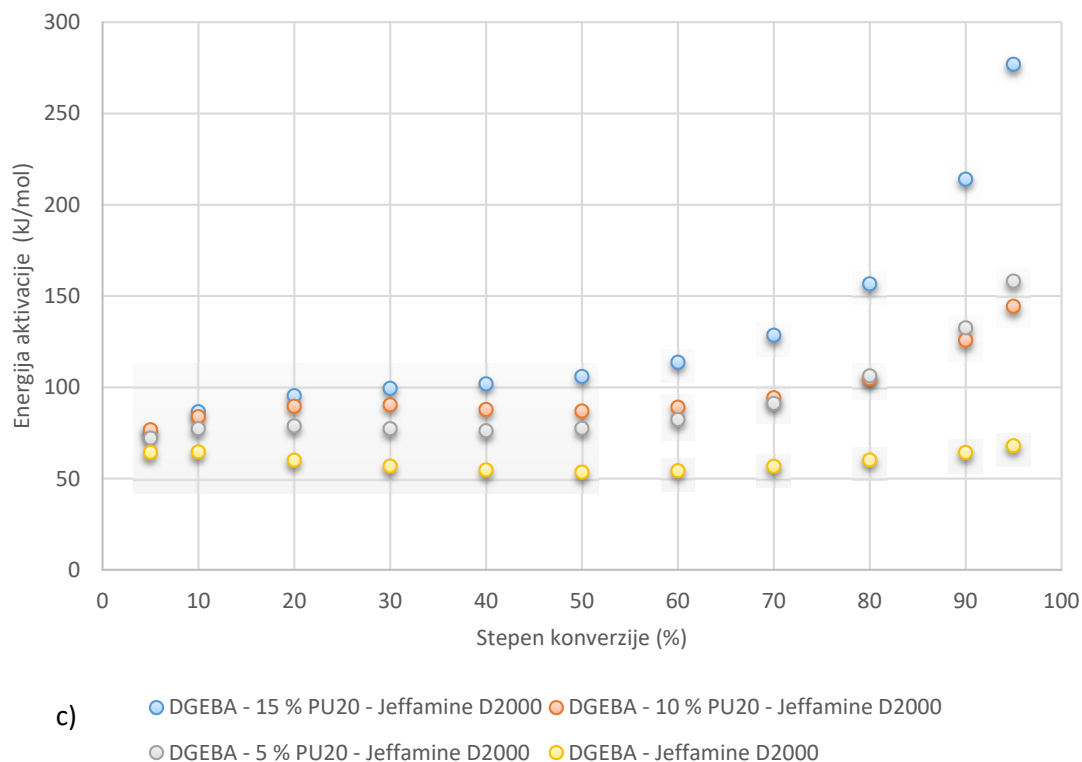
Slika 7.2 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom Kissinger-Akahira-Sunose-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas. % tvrdih segmenata



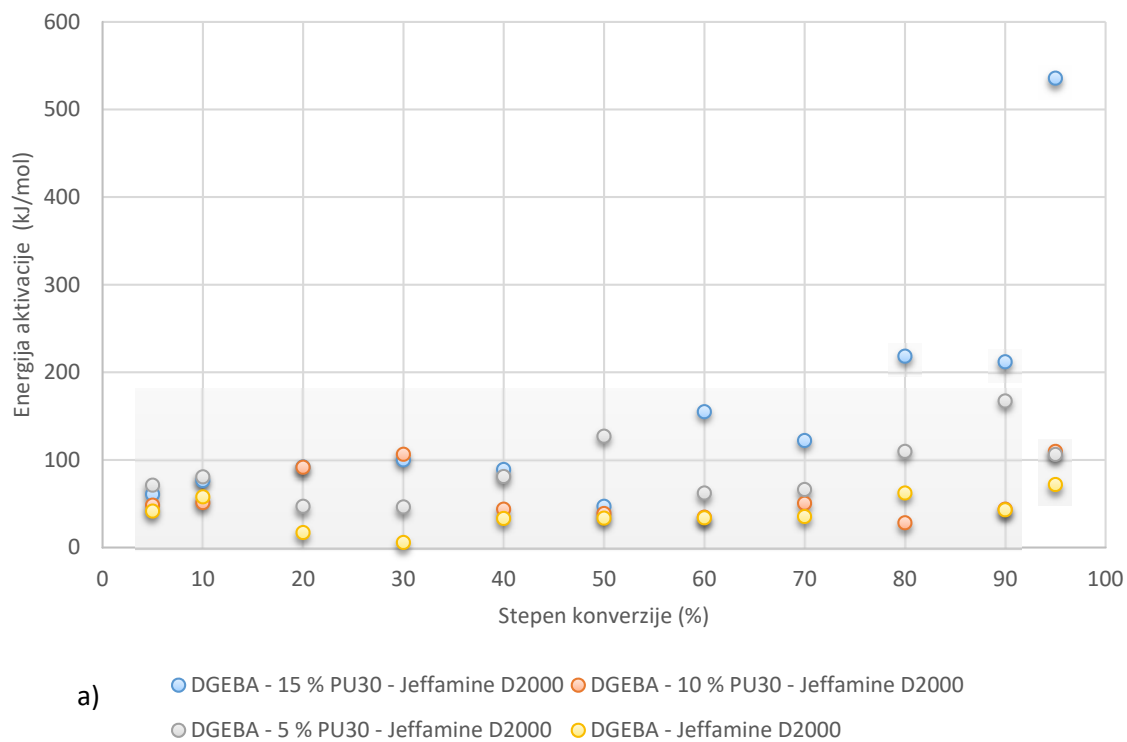
a) ● DGEBA - 15 % PU30 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 10 % PU30 - Jeffamine D2000
● DGEBA - 5 % PU30 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000

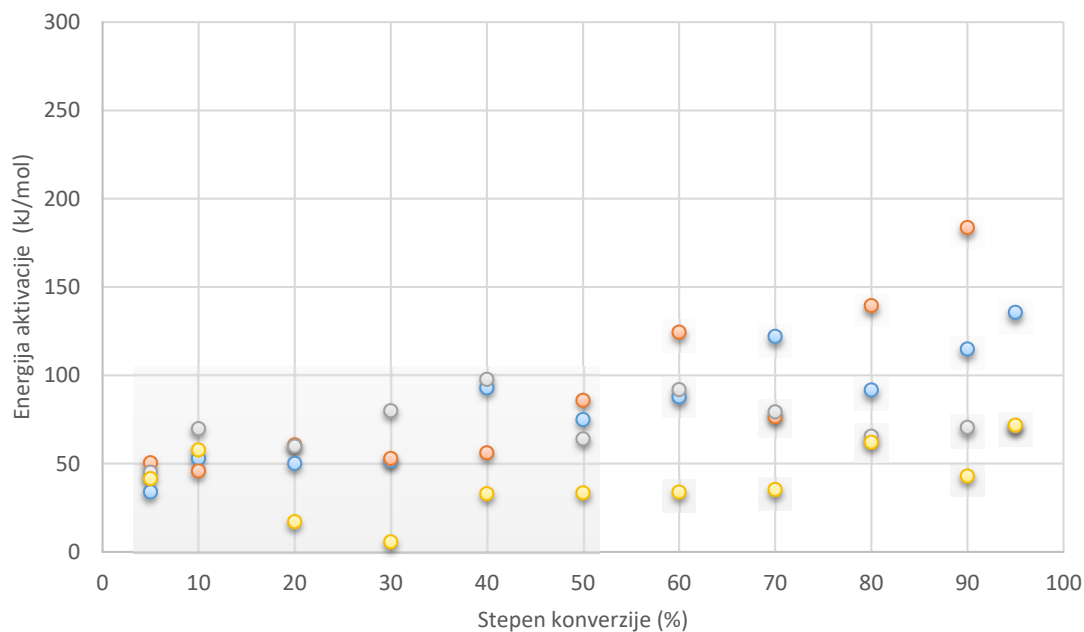


b) ● DGEBA - 15 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 10 % PU25 - Jeffamine D2000
● DGEBA - 5 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000

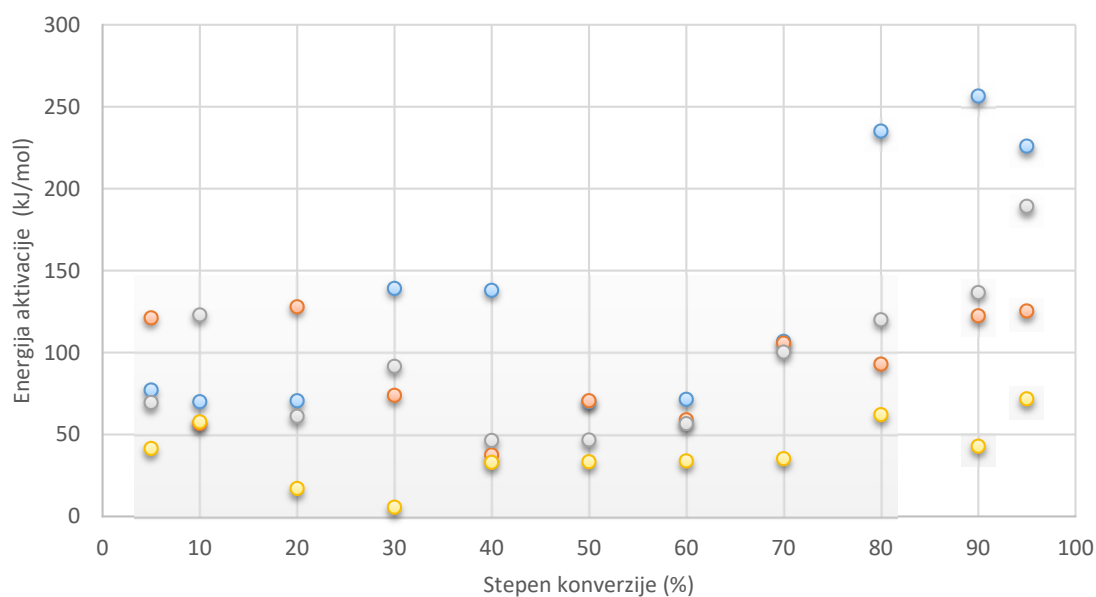


Slika 7.3 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom Starink-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas. % tvrdih segmenata





b) ● DGEBA - 15 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 10 % PU25 - Jeffamine D2000
 ● DGEBA - 5 % PU25 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000



c) ● DGEBA - 15 % PU20 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - 10 % PU20 - Jeffamine D2000
 ● DGEBA - 5 % PU20 - Jeffamine D2000 ● DGEBA - Jeffamine D2000

Slika 7.4 Zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena reagovanja izračunate primenom Friedman-ovog modela izokonverzije, za materijal na osnovu epoksidne smole, i za hibridne materijale na osnovu epoksidnih smola koji sadrže različite udele (5, 10 i 15 mas.%) poliuretanskog elastomera sa različitim udelom (a) 30, b) 25 i c) 20 mas. %) tvrdih segmenata

Tabela 7.6 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole umrežene diaminom Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger–Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall			Kissinger–Akahira–Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	54,8	8,072	0,987	64,7	0,99	64,4	0,99	41,5	0,739	50,87	0,994
10	54,8	7,879	1	64,9	1	64,6	1	57,7	0,994	50,73	1,000
20	50,4	7,141	0,991	60,4	0,993	60,1	0,993	17,1	0,409	45,97	0,996
30	47,1	6,63	0,981	57,1	0,985	56,8	0,985	5,7	0,037	42,44	0,991
40	44,9	6,286	0,972	55	0,979	54,7	0,978	33	0,896	40,09	0,987
50	43,8	6,075	0,965	53,9	0,974	53,5	0,973	33,4	0,829	38,81	0,984
60	44,4	6,06	0,961	54,6	0,971	54,3	0,97	33,9	0,839	39,29	0,982
70	46,6	6,221	0,957	57	0,967	56,7	0,967	35,3	0,586	41,48	0,980
80	49,7	6,457	0,947	60,5	0,96	60,2	0,959	62,1	0,966	44,59	0,976
90	53,4	6,706	0,912	64,7	0,932	64,3	0,931	42,9	0,487	48,30	0,959
95	56,8	6,94	0,884	68,3	0,908	68	0,907	71,8	0,668	51,61	0,947
sr	49,70	6,77	0,96	60,10	0,97	59,78	0,97	39,49	0,68	44,93	0,98
sd	4,679	0,688	0,035	4,961	0,027	4,965	0,028	19,166	0,285	4,868	0,016

Tabela 7.7 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 5 mas. % poliuretana sa 20 mas. % tvrdih segmenata i diamina Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa-Flynn-Wall-ovog, Kissinger-Akahira-Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa-Flynn-Wall			Kissinger-Akahira-Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	62,3	9,078	0,931	72,5	0,943	72,2	0,942	69,6	0,756	58,84	0,968
10	67	9,49	0,904	77,6	0,919	77,3	0,918	123	0,963	63,65	0,955
20	68,3	9,417	0,847	79,1	0,87	78,8	0,87	61,2	0,64	64,78	0,931
30	66,7	9,069	0,806	77,6	0,836	77,3	0,835	91,6	0,859	63,01	0,913
40	65,5	8,799	0,795	76,5	0,827	76,2	0,826	46,4	0,798	61,69	0,908
50	66,6	8,792	0,819	77,8	0,848	77,5	0,847	46,7	0,572	62,70	0,919
60	71,1	9,158	0,862	82,6	0,884	82,3	0,883	56,7	0,885	67,22	0,937
70	79,3	9,915	0,91	91,5	0,924	91,2	0,923	100,3	0,996	75,71	0,958
80	93,5	11,246	0,958	106,7	0,964	106,3	0,964	120	0,989	90,38	0,980
90	118,2	13,521	0,996	132,9	0,996	132,6	0,996	136,6	0,996	115,96	0,998
95	142,4	15,733	1	158,6	1	158,2	1	189,3	0,995	141,16	1,000
sr	81,90	10,38	0,89	93,95	0,91	93,63	0,91	94,67	0,86	78,65	0,95
sd	26,002	2,261	0,073	27,883	0,062	27,855	0,062	44,744	0,151	26,782	0,033

Tabela 7.8 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 10 mas. % poliuretana sa 20 mas. % tvrdih segmenata i diamina Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger–Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall			Kissinger–Akahira–Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	66,5	9,603	1	77	1	76,7	1	121,2	0,998	63,18	1,000
10	73,2	10,269	1	84,2	1	83,9	1	56,8	0,874	70,03	1,000
20	78,4	10,707	0,997	89,9	0,998	89,6	0,998	128	0,946	75,38	0,999
30	79,1	10,625	0,993	90,7	0,994	90,4	0,994	73,9	0,9	75,94	0,996
40	76,6	10,182	0,986	88,2	0,989	87,9	0,988	37,5	0,794	73,28	0,993
50	75,6	9,905	0,985	87,3	0,988	87	0,988	70,6	0,92	72,10	0,993
60	77,5	9,948	0,988	89,4	0,99	89,1	0,99	59	0,985	73,88	0,994
70	82,3	10,305	0,991	94,7	0,993	94,3	0,993	105,8	0,997	78,80	0,996
80	92	11,136	0,994	105	0,995	104,7	0,995	93	0,93	88,72	0,997
90	111,8	12,924	0,995	126,1	0,996	125,8	0,996	122,5	0,978	109,28	0,998
95	129,3	14,479	0,99	144,8	0,991	144,4	0,991	125,4	0,998	127,47	0,995
sr	85,66	10,92	0,99	97,94	0,99	97,62	0,99	90,34	0,94	82,55	1,00
sd	18,728	1,480	0,005	20,185	0,004	20,164	0,004	32,310	0,064	19,187	0,003

Tabela 7.9 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 15 mas. % poliuretana sa 20 mas. % tvrdih segmenata i diamina Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa-Flynn-Wal-ovog, Kissinger-Akahira-Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa-Flynn-Wall			Kissinger-Akahira-Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	<i>Ea</i> [kJ/mol]	<i>A</i>	<i>R</i> ²	<i>Ea</i> [kJ/mol]	<i>R</i> ²	<i>Ea</i> [kJ/mol]	<i>R</i> ²	<i>Ea</i> [kJ/mol]	<i>R</i> ²	<i>Ea</i> [kJ/mol]	<i>R</i> ²
5	66,3	9,57	0,991	76,7	0,992	76,5	0,992	77,2	0,996	62,97	0,996
10	75,8	10,597	0,994	86,9	0,995	86,6	0,995	70	1	72,81	0,997
20	84	11,385	0,996	95,7	0,996	95,4	0,996	70,6	0,838	81,21	0,998
30	87,7	11,661	0,995	99,7	0,996	99,4	0,995	139,2	0,962	84,98	0,998
40	89,9	11,759	0,99	102,2	0,992	101,9	0,992	138	0,996	87,23	0,995
50	93,6	11,998	0,982	106,2	0,984	105,9	0,984	70,1	0,858	90,95	0,991
60	100,9	12,613	0,978	114	0,981	113,7	0,981	71,5	0,977	98,44	0,990
70	114,8	13,919	0,981	128,9	0,983	128,5	0,983	106,9	0,86	112,92	0,991
80	141,4	16,475	0,987	157	0,988	156,7	0,988	235,2	0,994	140,59	0,994
90	195,6	21,665	0,996	214,4	0,997	214	0,997	256,6	0,97	197,28	0,998
95	255,4	27,332	0,999	277,4	0,999	277	0,999	226	0,881	259,83	0,999
sr	118,67	14,45	0,99	132,65	0,99	132,33	0,99	132,85	0,94	117,20	1,00
sd	58,016	5,430	0,007	61,556	0,006	61,511	0,006	73,369	0,065	60,420	0,003

Tabela 7.10 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 5 mas. % poliuretana sa 25 mas. % tvrdih segmenata i diamina Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa-Flynn-Wall-ovog, Kissinger-Akahira-Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa-Flynn-Wall			Kissinger-Akahira-Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	64,3	9,367	0,988	74,6	0,99	74,4	0,989	45,1	0,998	60,97	0,994
10	71	10,031	0,993	81,8	0,994	81,5	0,994	69,8	0,837	67,79	0,997
20	75,6	10,388	0,996	86,9	0,997	86,6	0,997	59,9	0,774	72,51	0,998
30	76,1	10,284	0,997	87,5	0,997	87,2	0,997	79,9	0,981	72,90	0,998
40	74,7	9,96	0,996	86,1	0,997	85,8	0,997	97,7	0,98	71,25	0,998
50	73,1	9,621	0,995	84,6	0,996	84,3	0,996	64	0,999	69,47	0,998
60	73,9	9,547	0,992	85,6	0,993	85,3	0,993	91,9	0,972	70,19	0,996
70	77,4	9,743	0,986	89,4	0,989	89,1	0,988	79,3	1	73,66	0,994
80	83,3	10,157	0,973	95,9	0,977	95,6	0,977	65,5	0,919	79,73	0,987
90	92,7	10,823	0,948	106	0,956	105,7	0,956	70,5	0,553	89,23	0,976
95	101,3	11,472	0,92	115,3	0,931	115	0,931	71,3	0,785	98,10	0,963
sr	78,49	10,13	0,98	90,34	0,98	90,05	0,98	72,26	0,89	75,07	0,99
sd	10,405	0,612	0,025	11,463	0,021	11,449	0,021	14,681	0,142	10,428	0,011

Tabela 7.11 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 10 mas. % poliuretana sa 25 mas. % tvrdih segmenata i diamina Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa-Flynn-Wall-ovog, Kissinger-Akahira-Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa-Flynn-Wall			Kissinger-Akahira-Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	51	7,673	0,98	60,6	0,984	60,3	0,984	50,5	0,999	47,10	0,991
10	57,9	8,401	0,982	68	0,986	67,7	0,985	45,8	0,909	54,13	0,992
20	67,1	9,352	0,981	77,8	0,984	77,6	0,984	60,6	0,876	63,58	0,991
30	72,7	9,879	0,973	83,9	0,977	83,6	0,977	52,9	0,773	69,32	0,987
40	77,7	10,325	0,961	89,3	0,967	89	0,967	56,1	0,537	74,48	0,982
50	82,6	10,726	0,958	94,6	0,964	94,2	0,964	85,8	0,916	79,44	0,980
60	89	11,281	0,961	101,5	0,966	101,2	0,966	124,4	0,993	86,07	0,982
70	99,7	12,257	0,964	112,9	0,969	112,6	0,969	76,6	0,713	97,08	0,983
80	117,3	13,886	0,965	131,6	0,969	131,3	0,969	139,5	0,998	115,32	0,983
90	147,2	16,608	0,952	163,4	0,956	163,1	0,956	183,7	0,962	146,45	0,977
95	183,9	20,002	0,929	202,2	0,935	201,8	0,935	302,7	0,999	184,74	0,967
sr	95,10	11,85	0,96	107,80	0,97	107,49	0,97	107,15	0,88	92,52	0,98
sd	40,280	3,698	0,015	42,935	0,015	42,909	0,015	78,436	0,149	41,719	0,007

Tabela 7.12 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 15 mas. % poliuretana sa 25 mas. % tvrdih segmenata i diamina Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa-Flynn-Wall-ovog, Kissinger-Akahira-Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa-Flynn-Wall			Kissinger-Akahira-Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	59,4	8,735	0,994	69,6	0,995	69,3	0,995	34	0,99	55,83	0,997
10	62,4	8,924	0,991	72,8	0,993	72,5	0,993	52,9	0,992	58,72	0,996
20	62,1	8,679	0,977	72,7	0,982	72,4	0,982	50,1	0,881	58,27	0,989
30	61,2	8,423	0,957	72	0,965	71,7	0,965	51,6	0,998	57,21	0,979
40	61,6	8,343	0,933	72,5	0,946	72,2	0,946	92,9	0,755	57,50	0,968
50	63,4	8,421	0,919	74,5	0,934	74,2	0,934	74,9	0,981	59,17	0,962
60	67,5	8,764	0,919	79	0,934	78,7	0,933	87,8	0,894	63,38	0,962
70	74,6	9,406	0,921	86,6	0,934	86,3	0,934	122,1	0,961	70,64	0,963
80	86,5	10,518	0,918	99,4	0,931	99	0,931	91,7	0,989	82,99	0,962
90	109,1	12,617	0,903	123,4	0,915	123	0,915	114,9	0,959	106,43	0,955
95	129,1	14,43	0,85	144,6	0,866	144,3	0,865	135,7	0,871	127,22	0,932
sr	76,08	9,75	0,93	87,92	0,95	87,60	0,94	82,60	0,93	72,49	0,97
sd	23,105	2,004	0,043	24,803	0,038	24,784	0,038	33,105	0,076	23,767	0,019

Tabela 7.13 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 5 mas. % poliuretana sa 30 mas. % tvrdih segmenata i diamina Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa-Flynn-Wall-ovog, Kissinger-Akahira-Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa-Flynn-Wall			Kissinger-Akahira-Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	58,1	8,579	0,95	68,1	0,959	67,8	0,959	71,1	1	54,53	0,977
10	67,4	9,592	0,974	78	0,978	77,7	0,978	80,6	0,988	64,07	0,988
20	77,7	10,667	0,995	89,1	0,996	88,8	0,996	47	0,799	74,73	0,998
30	81,8	11,007	0,999	93,5	1	93,2	1	46,3	0,999	78,89	1,000
40	83,6	11,071	1	95,5	1	95,2	1	81	0,996	80,60	1,000
50	84,9	11,071	1	96,9	1	96,6	1	127	0,933	81,86	1,000
60	88,5	11,312	1	100,9	1	100,6	1	62,2	0,999	85,55	1,000
70	97,4	12,101	1	110,5	1	110,2	1	66,1	0,914	94,74	1,000
80	111,1	13,323	0,995	125,1	0,995	124,8	0,995	109,6	0,976	108,88	0,997
90	130	14,926	0,952	145,3	0,958	145	0,957	167,1	0,833	128,44	0,977
95	136,6	15,273	0,838	152,4	0,853	152,1	0,853	106,1	0,641	135,11	0,926
sr	92,46	11,72	0,97	105,03	0,98	104,73	0,98	87,65	0,92	89,76	0,99
sd	24,537	2,065	0,049	26,369	0,044	26,369	0,044	36,776	0,115	25,205	0,022

Tabela 7.14 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 10 mas. % poliuretana sa 30 mas. % tvrdih segmenata i diamina Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa-Flynn-Wall-ovog, Kissinger-Akahira-Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa-Flynn-Wall			Kissinger-Akahira-Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	42,7	6,67	0,975	51,7	0,98	51,4	0,98	48,3	0,6	38,50	0,988
10	47,8	7,15	0,907	57,3	0,927	57	0,926	51,2	0,677	43,65	0,957
20	56,4	8,022	0,817	66,6	0,849	66,3	0,848	91,6	0,857	52,49	0,918
30	61,4	8,476	0,741	72	0,781	71,7	0,78	106,4	0,792	57,54	0,886
40	63,4	8,586	0,679	74,3	0,724	74	0,723	43,7	0,438	59,51	0,862
50	64	8,529	0,646	75	0,694	74,7	0,692	38,7	0,41	59,98	0,849
60	64,3	8,441	0,654	75,5	0,702	75,2	0,701	34,5	0,298	60,22	0,852
70	64,3	8,299	0,687	75,6	0,733	75,3	0,732	50,4	0,538	60,10	0,865
80	66,4	8,359	0,719	78	0,761	77,7	0,76	28,2	0,196	62,13	0,877
90	73,5	8,871	0,746	85,7	0,783	85,4	0,782	43,6	0,744	69,24	0,888
95	82,7	9,637	0,76	95,6	0,793	95,3	0,791	109,6	0,765	78,66	0,894
sr	62,45	8,28	0,76	73,39	0,79	73,09	0,79	58,75	0,57	58,36	0,89
sd	10,956	0,797	0,105	12,067	0,092	12,067	0,092	29,242	0,217	10,960	0,044

Tabela 7.15 Kinetički parametri reakcije umrežavanja hibridnog materijala na osnovu epoksidne smole sa 15 mas. % poliuretana sa 30 mas. % tvrdih segmenata i diamina Jeffamine D-2000, pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall-ovog, Kissinger–Akahira–Sunose-ovog, Starink-ovog, Friedman-ovog i Vyazovkin-ovog modela izokonverzije

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall			Kissinger–Akahira–Sunose		Starink		Friedman		Vyazovkin	
	E_a [kJ/mol]	A	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	60,5	8,863	0,967	70,6	0,973	70,4	0,973	60,7	0,972	57,00	0,985
10	70,3	9,942	0,984	81,1	0,987	80,8	0,987	76,3	0,98	67,12	0,993
20	80,8	11,03	0,996	92,3	0,997	92	0,997	91,9	0,968	77,89	0,998
30	85,9	11,498	0,999	97,8	0,999	97,5	0,999	100	0,948	83,18	1,000
40	87,5	11,535	1	99,6	1	99,3	1	88,9	0,936	84,75	1,000
50	88	11,415	0,999	100,3	0,999	100	0,999	46,9	0,929	85,13	1,000
60	94,1	11,912	1	106,8	1	106,5	1	155	0,932	91,37	1,000
70	108,5	13,277	1	122,1	1	121,8	1	122,1	0,995	106,26	1,000
80	135,2	15,856	0,993	150,4	0,994	150,1	0,994	218,4	1	134,07	0,997
90	191,2	21,224	0,943	209,6	0,948	209,3	0,947	211,9	0,897	192,58	0,973
95	283,4	30,185	0,864	306,9	0,871	306,5	0,871	535,6	0,926	289,31	0,938
sr	116,85	14,25	0,98	130,68	0,98	130,38	0,98	155,25	0,95	115,33	0,99
sd	65,943	6,265	0,042	69,875	0,039	69,841	0,039	138,327	0,032	68,741	0,019