

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Miloš D. Tomić

**UTICAJ HEMIJSKE MODIFIKACIJE  
GLINA NA STRUKTURU I SVOJSTVA  
NJIHOVIH EPOKSIDNIH  
NANOKOMPOZITA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Miloš D. Tomić

**THE EFFECT OF CHEMICAL  
MODIFICATION OF CLAYS ON THE  
STRUCTURE AND PROPERTIES OF ITS  
EPOXY NANOCOMPOSITES**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2017.

Mentor:

---

Dr Jasna Đonlagić, redovni profesor u penziji,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

---

Dr Branko Dunjić, viši naučni saradnik,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Vesna Mišković-Stanković, redovni profesor,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Marija Nikolić, vanredni profesor,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Branko Matović, naučni savetnik,  
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča”

Datum odbrane:

---

## ZAHVALNICA

Doktorska disertacija je urađena na Katedri za Opštu i neorgansku hemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta (br.172062)-„Sinteza i karakterizacija novih funkcionalizovanih polimera i polimernih nanokompozita“, finansiran od strane Ministarstva obrazovanja, nauke i tehnološkog razvoja.

Ogromnu zahvalnost dugujem mom mentoru prof. dr Jasni Donlagić, koja mi je svojim znanjem, posvećenošću i pozitivnošću pomogla u istraživačkom radu i dala podsticaj za buduće profesionalne i životne planove.

Zahvaljujem dr Branku Dunjiću, višem naučnom saradniku Tehnološko-metalurškog fakulteta, koji je od početka usmeravao, pomagao i korisnim savetima (i humorom) olakšao izradu ove disertacije.

Zahvaljujem prof. dr Mariji Nikolić, sa Katedre za ONH, na pomoći, savetima i idejama.

Zahvaljujem članovima komisije za ocenu teze, prof. dr Vesni Mišković-Stanković sa Katedre za fizičku hemiju i elektrohemiju i dr Branku Matoviću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na sugestijama tokom pisanja disertacije.

Zahvaljujem firmi „Zvezda-Helios“ iz Gornjeg Milanovca gde je obavljen jedan deo istraživanja vezan za pripremu i karakterizaciju premaza. Zahvaljujem prof. dr Jeleni Bajat sa Katedre za fizičku hemiju i elektrohemiju koja me je upoznala sa spektroskopijom elektrohemijske impedancije. Koleginici dr Kati Trifković zahvaljujem na karakterizaciji velikog broja uzoraka ogleđima istezanja. Prof. dr Vladimiru Pavloviću i prof. dr Svetlani Antić-Mladenović, sa Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, zahvaljujem na karakterizaciji kompozita elektronskom mikroskopijom, odnosno glina plamenom fotometrijom. Dr. Jeleni Maletaškić, sa Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, zahvaljujem na karakterizaciji uzoraka rendgenskom difrakcijom. Zahvaljujem kolegama sa Katedre za ONH na podršci i pomoći.

Vreme provedeno na doktorskim studijama ne bi bilo isto bez koleginica Marijane Ponjavić i Jelene Dikić (ex Milenković), kojima se pre svega zahvaljujem na pozitivnoj energiji, prijateljstvu...i „informacijama“.

I na kraju, zahvaljujem supruzi Mileni, sinu Vukašinu, tati Danku, mami Mirjani i sestri Mariji na razumevanju, podršci i ljubavi koju su mi pružili tokom izrade ove doktorske disertacije, kao i tokom celokupnog školovanja. Posebno hvala Vukašinu, koji je sa osmehom pratio pisanje moje doktorske disertacije. Volim vas!

## UTICAJ HEMIJSKE MODIFIKACIJE GLINA NA STRUKTURU I SVOJSTVA NJIHOVIH EPOKSIDNIH NANOKOMPOZITA

### REZIME

Epoksidni nanokompoziti (NK) na bazi diglicidil-etra bisfenola A (DGEBA) pretpolimera i višefunkcionalnog poli(amidoamina) (PAA) kao umreživača su pripremljeni *in situ* polimerizacijom u prisustvu komercijalnih hemijski modificiranih montmorijonita (Cloisite<sup>®</sup>30B; Cloisite<sup>®</sup>15A) i onih sintetisanih reakcijom jonske izmene sa protonovanim heksadecilaminom (HDA-Mt) i umreživačem (PA-Mt). Pri pripremi NK, 0,5–10 mas.% montmorijonita (Mt) je direktno umešavano sa rastvorom DGEBA, odnosno prethodno dispergovano u pogodnom sistemu rastvarača.

TGA, plamenom fotometrijom, FTIR i XRD analizama konstatovano je da struktura i sadržaj modifikatora određuju njegovu konfiguraciju i gustina pakovanja između slojeva, kao i termičku stabilnost i osnovno rastojanje organoglina. Smeše ksilena i organskih rastvarača sa polarnim grupama (< 30 mas.%) predstavljaju efikasne sisteme za dispergovanje C30B, HDA-Mt i PA-Mt organoglina, pokazano ogledima bubrenja i analizom parametara rastvorljivosti i Flory-Huggins-ovog parametra interakcije.

Na osnovu porasta reoloških parametara suspenzija Mt/rastvarač i disperzija Mt/epoksidna smola i određenih perkolacionih sastava, konstatovano je da se reološka merenja mogu koristiti za procenu organizacije Mt čestica i optimizaciju njihovog sadržaja u umreženim NK.

Priprema epoksidnih NK je olakšana primenom suspenzija Mt/rastvarač, u odnosu na metodu direktnog mešanja. Strukturne analize (OM, SEM, XRD, TEM) su pokazale da je interkalacija epoksidne smole u Mt favorizovana pri malim sadržajima (1 mas.%) C30B i posebno HDA-Mt, prethodno dispergovanih u razređivaču za epoksidne premaze. Visok stepen raslojavanja Mt je potvrđen kod NK na bazi 0,5–1 mas.% Mt modificiranog sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  PAA, koji su pripremljeni u prisustvu smeše ksilen/dimetilformamid. Stepem poboljšanja mehaničkih (DMA, ogledi istezanja), termičkih (TGA), barijernih (apsorpcija vode, propustljivost vlage) svojstava i korozijske stabilnosti (SEI) NK je primarno određen stepenom dispergovanosti Mt i međupovršinskim interakcijama Mt-polimer, a pripisuje se barijernom efektu slojeva Mt. Korišćenje delimično protonovanog PAA modifikatora je obezbedilo značajan

porast dinamičko-mehaničkih, zateznih svojstava, korozione zaštite i homogeniju strukturu mreže NK, kao potvrdu dobre kompatibilnosti Mt i epoksidne matrice. Komercijalni epoksidni sistemi prevlaka su uspešno modifikovani ugradnjom 1–3 mas.% C30B u završnu prevlaku, čime je obezbeđena efikasnija zaštita čelika od korozije.

**Ključne reči:** glina; epoksidna smola; montmorijonit; nanokompoziti; organske prevlake; koroziona zaštita

**Naučna oblast:** Hemijske nauke

**Uža naučna oblast:** Hemija

**UDK broj:**

## THE EFFECT OF CHEMICAL MODIFICATION OF CLAYS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ITS EPOXY NANOCOMPOSITES

### ABSTRACT

Epoxy nanocomposites (CPN) based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) prepolymer and multifunctional poly(amidoamine) (PAA) curing agent were prepared by *in situ* polymerization in the presence of commercial chemically modified montmorillonites (Cloisite<sup>®</sup> 30B; Cloisite<sup>®</sup> 15A), as well as ones synthesized by ion exchange reaction with protonated hexadecylamine (HDA-Mt) and PAA (PA-Mt). The 0.5–10 wt.% of montmorillonite (Mt) was directly mixed with DGEBA solution or previously dispersed in a suitable solvent system.

TGA, flame photometry, FTIR and XRD analyses showed that structure and content of modifier determined its configuration and packing density between layers, and thermal stability and interlayer distance of organoclays. The swelling test results and analysis of solubility and Flory-Huggins interaction parameters showed that mixtures composed of xylene and organic solvents bearing polar groups (< 30 wt.%) were efficient dispersing agents for C30B, HDA-Mt and PA-Mt organoclays.

Based on the increase of rheological parameters for Mt/solvent suspensions and Mt/epoxy resin dispersions and calculated percolation thresholds, it was found that rheological measurements could be used as essential tool for characterization of Mt particles organization and correct choice of Mt content in cured CPN.

Preparation of epoxy CPN was facilitated when Mt/solvent suspensions were used, in comparison to direct mixing approach. Structural analyses (OM, SEM, XRD, TEM) revealed that intercalation of epoxy resin into Mt was favored at low loadings (1 wt.%) of C30B and especially HDA-Mt organoclays, previously dispersed in a thinner for epoxy coatings. High exfoliation degree of Mt was confirmed for CPN based on 0.5 wt.% of Mt modified with 1.75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  PAA, which were prepared by using xylene/dimethylformamide mixture. The improvement of mechanical (DMA, tensile test), thermal (TGA), barrier (water sorption test, water vapour permeability) properties and corrosion stability (EIS) of CPN was primarily determined by Mt dispersion degree

and interfacial interactions, and attributed to the barrier effect of exfoliated Mt layers. Application of partially protonated PAA modifier led to significant increase of dynamic-mechanical, tensile properties, corrosion protection and network structure homogeneity of CPN, due to the good compatibility between Mt and epoxy matrix. Commercial epoxy coatings were efficiently modified by incorporation of 1–3 wt.% of C30B in topcoat, which improved corrosion protection properties.

**Keywords:** clay; epoxy resin; montmorillonite; nanocomposites; organic coatings; corrosion protection

**Scientific field:** Chemistry

**Field of Academic Expertise:** Chemistry

**UDC number:**



**SADRŽAJ**

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DEO .....	4
2.1. EPOKSIDNA SMOLA .....	4
2.1.1. Prepolimeri epoksidne smole .....	4
2.1.2. Umrežavanje prepolimera epoksidne smole .....	6
2.1.2.1. Umreživači prepolimera epoksidne smole .....	7
2.1.3. Svojstva umreženih epoksidnih smola .....	11
2.2. POLIMERNI NANOKOMPOZITI (NK) .....	13
2.3. MINERALI GLINE .....	15
2.3.1. Struktura montmorijonita .....	17
2.3.2. Modifikacija minerala gline .....	19
2.4. PRIPREMA POLIMERNIH NANOKOMPOZITA .....	22
2.4.1. Priprema NK u suspenziji .....	22
2.4.2. <i>In situ</i> priprema NK .....	23
2.4.3. Priprema NK u masi .....	23
2.5. STRUKTURA NANOKOMPOZITA POLIMER/GLINA .....	24
2.5.1. Karakterisanje strukture NK .....	25
2.6. STRUKTURA NANOKOMPOZITA EPOKSIDNA SMOLA/GLINA .....	28
2.6.1. Uticaj tipa organogline na strukturu NK .....	29
2.6.2. Uticaj metode pripreme na strukturu NK .....	34
2.7. SVOJSTVA NANOKOMPOZITA EPOKSIDNA SMOLA/GLINA .....	36
2.7.1. Reološko ponašanje disperzija glina/epoksidna smola .....	36
2.7.2. Barijerna i zaštitna svojstva umreženih NK .....	41
2.7.3. Mehanička svojstva umreženih NK .....	45
2.7.4. Termička svojstva umreženih NK .....	47
2.7.5. Temperatura ostakljivanja umreženih NK .....	49
2.8. PRIMENA EPOKSIDNIH NK PRI PRIPREMI ZAŠTITNIH PREVLAKA .....	52
3. EKSPERIMENTALNI DEO .....	55

3.1. MATERIJALI .....	55
3.1.1. Diglicidil-etar bisfenola A (DGEBA) .....	55
3.1.2. Poli(amidoamin) (PAA) .....	55
3.1.3. Montmorijonit (Mt) .....	56
3.1.4. Heksadecilamin (HDA).....	57
3.1.5. Rastvarači .....	57
3.2. MODIFIKACIJA MONTMORIJONITA .....	57
3.3. PRIPREMA EPOKSIDNIH NANOKOMPOZITA .....	59
3.3.1. Priprema uzoraka nanokompozita pravougaonog oblika i tankih filmova.....	62
3.4. PRIPREMA OSNOVNE I ZAVRŠNE EPOKSIDNE PREVLAKE .....	62
3.4.1. Nanošenje premaza na čelične pločice .....	63
3.5. KARAKTERIZACIJA .....	63
3.5.1. FTIR spektroskopija .....	63
3.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	64
3.5.3. Parametar rastvorljivosti i Flory-Huggins-ovog parametar interakcije.....	64
3.5.4. Rendgenska difrakcija (XRD) .....	65
3.5.5. Ogledi bubrenja .....	66
3.5.6. Reološka merenja .....	66
3.5.7. Optička mikroskopija (OM) .....	67
3.5.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	67
3.5.9. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	67
3.5.10. Dinamičko-mehanička analiza (DMA) .....	68
3.5.11. Ogledi istezanja .....	68
3.5.12. Apsorpcija vode.....	69
3.5.13. Propustljivost vodene pare .....	70
3.5.14. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI) .....	71
3.5.15. Ispitivanje adhezivnih svojstava.....	72
3.5.16. Ispitivanje mehaničkih svojstava prevlaka na metalu .....	72
3.5.17. Test u slanoj komori.....	73
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	74

4.1. PRIMENA KOMERCIJALNIH ORGANOGLINA I MT MODIFIKOVANOG HEKSADECILAMINOM PRI PRIPREMI EPOKSIDNIH NK.....	74
4.1.1. Karakterizacija organoglina .....	74
4.1.2. Dispergovanje organoglina u organskim rastvaračima .....	78
4.1.3. Reološka svojstva suspenzija Mt/rastvarač .....	82
4.1.4. Uticaj sadržaja organogline na strukturu i svojstva epoksidnih NK .....	84
4.1.4.1. Reološka svojstva disperzija C30B/epoksidna smola .....	84
4.1.4.2. Struktura umreženih NK .....	89
4.1.4.3. Termička svojstva umreženih NK.....	92
4.1.4.4. Dinamičko-mehanička svojstva umreženih NK.....	93
4.1.4.5. Apsorpcija vode umreženih NK .....	95
4.1.4.6. Zaštitna svojstva umreženih NK .....	97
4.1.4.7. Osnovni zaključci poglavlja .....	104
4.1.5. Uticaj hemijske modifikacije Mt i metode pripreme na strukturu i svojstva epoksidnih NK .....	105
4.1.5.1. Reološka svojstva i struktura disperzija Mt/epoksidna smola.....	106
4.1.5.2. Struktura umreženih NK .....	109
4.1.5.3. Mehanička svojstva umreženih NK .....	113
4.1.5.4. Zaštitna svojstva umreženih NK .....	116
4.1.5.5. Osnovni zaključci poglavlja .....	120
4.2. PRIMENA POLI(AMIDOAMINA) KAO MODIFIKATORA PRI PRIPREMI EPOKSIDNIH NK .....	122
4.2.1. Karakterizacija Mt modifikovanog poli(amidoaminom) (PA-Mt).....	122
4.2.2. Dispergovanje PA-Mt organogline u organskim rastvaračima .....	126
4.2.3. Struktura i svojstva epoksidnih NK na bazi PA-Mt pripremani iz razređivača .....	129
4.2.3.1. Reološka svojstva i struktura disperzija PA-Mt/epoksidna smola .....	130
4.2.3.2. Struktura umreženih NK .....	133
4.2.3.3. Termička svojstva umreženih NK.....	134
4.2.3.4. Mehanička svojstva umreženih NK .....	135
4.2.3.5. Osnovni zaključci poglavlja .....	137
4.2.4. Struktura i svojstva epoksidnih NK na bazi PA-Mt organogline pripremani iz smeše ksilen/DMF .....	138
4.2.4.1. Struktura umreženih NK .....	138

4.2.4.2. Mehanička svojstva umreženih NK .....	142
4.2.4.3. Propustljivost vodene pare umreženih NK.....	146
4.2.4.4. Zaštitna svojstva umreženih NK .....	147
4.2.4.5. Osnovni zaključci poglavlja .....	149
4.3. PRIMENA ORGANOGLINA PRI PRIPREMI KOMERCIJALNIH EPOKSIDNIH PREVLAKA .....	151
4.3.1. Adhezivna i mehanička svojstva .....	152
4.3.2. Koroziona stabilnost.....	153
5. ZAKLJUČAK .....	157
6. LITERATURA.....	161
7. PRILOG .....	169

## 1. UVOD

Poslednjih godina polimerni nanokompoziti na bazi minerala gline kao punioca su privukli veliku pažnju akademske i industrijske javnosti pošto su dodavanjem malih količina ( $\leq 5$  mas.%) nanočestica minerala gline u polimernu matricu značajno poboljšana mehanička<sup>[1]</sup>, termička<sup>[2]</sup>, reološka<sup>[3]</sup>, a posebno barijerna<sup>[4]</sup> i zaštitna svojstva<sup>[5,6]</sup> polimera. Ovo se pripisuje pre svega, velikoj specifičnoj površini ( $750 \text{ m}^2/\text{g}$ ) minerala glina, kao i njihovim strukturnim karakteristikama.<sup>[7]</sup> Nanokompoziti na bazi epoksidne smole i minerala gline poseduju potencijalnu primenu u izradi premaza za zaštitu metalnih podloga budući da termoočvršćavajuće epoksidne smole pokazuju veliku hemijsku otpornost i adhezivnost prema metalnim podlogama, a dodatkom nanočestica minerala gline koroziona stabilnost i barijerna svojstva postaju još bolja.<sup>[8,9]</sup>

Dispergovanje minerala gline do nanometarskih dimenzija u epoksidnoj matrici je veoma teško postići usled njihove hidrofilne prirode i izraženog afiniteta da se aglomerišu na mikronivou. Modifikacija površine slojeva minerala gline, debljine 1 nm, organskim modifikatorima je jedan od načina da se kompatibilnost između epoksidne smole i neorganske gline podigne na željeni nivo i ostvari veliki stepen raslojavanja u epoksidnoj matrici.<sup>[10]</sup> Parametri kao što su fizičko-hemijska svojstva neorganskih minerala gline<sup>[11]</sup>, modifikatora<sup>[12,13]</sup>, prepolimera epoksidne smole<sup>[12]</sup> i umreživača<sup>[14]</sup>, način umešavanja prepolimera epoksidne smole i minerala gline<sup>[15,16]</sup>, režim umrežavanja (temperatura, vreme)<sup>[17]</sup> i viskoznost sistema u velikoj meri određuju stepen raslojavanja minerala gline u epoksidnoj matrici, a time i krajnja svojstva nanokompozita epoksidna smola/glina. Predmet ovog rada je izrada nanokompozita epoksidna smola/glina (NK) sa visokim stepenom dispergovanosti minerala gline i korišćenje tako dobijenog NK kao veziva u epoksidnim premazima. Iz tog razloga, za pripremu nanokompozita sa 0,5–10 mas.% montmorijonita (Mt), minerala gline, korišćeni su rastvori prepolimera komercijalne epoksidne smole (diglicidil-etar bisfenola A, DGEBA) i višefunkcionalnog umreživača poli(amidoamina) u ksilenu. Odabrana epoksidna smola i umreživač ujedno predstavljaju i komponente komercijalnih epoksidnih prevlaka (osnovna, završna) za zaštitu metalnih površina od korozije.

Jedan od ciljeva ovog istraživanja je postizanje visokog stepena raslojavanja montmorijonita u izabranoj epoksidnoj matrici, hemijskom modifikacijom slojeva organskim modifikatorima različite polarnosti, čime bi svojstva epoksidnih nanokompozita i komercijalnih prevlaka bila značajno poboljšana. Uloga modifikatora je da pospeši difuziju pretpolimera epoksidne smole i umreživača u prostor između slojeva i na taj način obezbedi jake interakcije sa komponentama polimerne matrice. Najčešće korišćeni modifikatori minerala glina pri izradi epoksidnih nanokompozita su protonovani alkilmonoamini sa različitim funkcionalnim grupama (hidroksilna, amino, karboksilna).<sup>[12]</sup> Broj reaktivnih amino grupa modifikatora ima veliki uticaj na dispergovanje minerala glina, a njihov porast povećava međupovršinske interakcije nanogline i epoksidne smole, čime se postiže raslojavanje.<sup>[13]</sup> Tipični primeri ovih modifikatora su diamini i triamini koji još služe kao umreživači pretpolimera epoksidnih smola. Stoga, u istraživanju su korišćene četiri vrste organo-modifikovanih montmorijonita (organoglina) koji su se razlikovali u pogledu sadržaja i strukture modifikatora. Dve komercijalne organogline su modifikovane kvaternernim metiltalovoulje-bis-2-hidroksietilamonijum-jonima (Cloisite<sup>®</sup>30B) i dimetildihidrogenovanotalovouljeamonijum-jonima (Cloisite<sup>®</sup>15A). Preostale dve organogline su sintetisane modifikacijom montmorijonita (Cloisite<sup>®</sup>Na<sup>+</sup>) sa primarnim heksadecilamonijum-jonima i protonovanim umreživačem epoksidne smole, poli(amidoaminom) (PAA). U cilju optimizacije količine modifikatora PAA na slojevima Mt, pri sintezi organogline korišćene su različite količine (1,10–1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$ ) modifikatora, prethodno protonovanog 75 % i 100 %.

Pored toga, u radu je posebna pažnja posvećena optimizaciji načina pripreme nanokompozita. Postupak izrade nanokompozita epoksidna smola/glina, obuhvata umešavanje pretpolimera epoksidne smole i organogline, a nakon dodatka umreživača *in situ* polimerizaciju.<sup>[15,16]</sup> Nanokompoziti su pripremljeni na dva načina: direktnim umešavanjem rastvora pretpolimera epoksidne smole i organoglina na magnetnoj mešalici i sonifikacijom (DM) i prethodnim dispergovanjem organoglina u pogodnom sistemu rastvarača (SM). Izbor pogodnog organskog medijuma za bubrenje modifikovanih montmorijonita je veoma značajan jer određuje strukturu nanokompozita, a time i njihova krajnja svojstva.<sup>[18]</sup>

Sadržaj Mt u nanokompozitu je optimizovan pripremom serije NK sa 1–10 mas.% komercijalnog montmorijonita C30B SM metodom, koristeći razređivač za komercijalne epoksidne premaze kao sredstvo za dispergovanje Mt. Dalje, da bi ispitali uticaj tipa hemijske modifikacije Mt i navedenih metoda pripreme na stepen dispergovanosti Mt i svojstva nanokompozita pripremljena je serija epoksidnih kompozita sa 1 mas.% organoglina HDA-Mt, C30B, C15A i nemodifikovanog Na-montmorijonita. Takođe, uticaj prisustva polarnih segmenata u strukturi modifikatora, sa amido i amino grupama, na pripremu NK je ispitan ugrađivanjem 0,5–5 mas.% montmorijonita modifikovanog poli(amidoaminom) u epoksidne NK, SM metodom iz razređivača i smeše ksilen/DMF(80:20).

Struktura, količina i konfiguracija modifikatora, rastojanje između slojeva organoglina i njihov stepen bubrenja u rastvaračima su ispitani infracrvenom spektroskopijom (FTIR), termogravimetrijskom analizom (TGA), plamenom fotometrijom, difrakcijom rendgenskih zraka (XRD) i ogledima bubrenja. Stepem dispergovanosti Mt u organskim rastvaračima i rastvoru epoksidne smole je ispitan oscilatornim i stacionarnim reološkim ogledima i optičkom mikroskopijom (OM), dok su parametri rastvorljivosti i Flory-Huggins-ov parametar interakcije korišćeni za analizu njihove međusobne kompatibilnosti.

Umreženi nanokompoziti epoksidna smola/glina (NK) su okarakterisani u pogledu strukture pomoću OM, XRD, skenirajuće (SEM) i transimione elektronske mikroskopije (TEM), zatim termičkih (TGA), dinamičko-mehaničkih (DMA), zateznih svojstava (ogledi istezanja), apsorpcije vode i propustljivosti vlage. Zaštitna svojstva epoksidnih nanokompozitnih lakova na čeliku su analizirana pomoću spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI). Takođe su izučavana adhezivna svojstva (unakrsno prosecanje, otkidanje („pull-off“ test)) i mehanička (tvrdoća, elastičnost, otpornost na udar) svojstva na čeličnim podlogama.

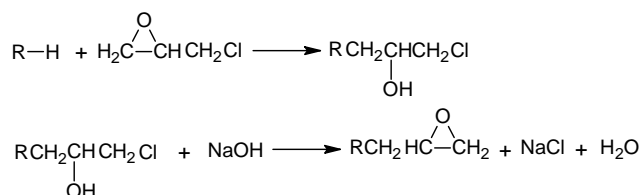
Nakon izrade osnovnih i završnih epoksidnih premaza korišćenjem nanokompozita kao veziva i nanošenjem premaza na čelik, zaštitna svojstva ovih modifikovanih prevlaka su ispitivana u pogledu korozione stabilnosti (test u slanoj komori), adhezivnih („pull-off“ test) i mehaničkih svojstava (tvrdoća, elastičnost i otpornost na udar).

## 2. Teorijski deo

### 2.1. Epoksidna smola

#### 2.1.1. Prepolimeri epoksidne smole

Epoksidne smole pripadaju klasi termoočvršćavajućih polimera, a prepolimeri epoksidne smole predstavljaju oligomere sa dve ili više završnih epoksidnih grupa po molekulu, dok se unutar molekula nalazi više hidroksilnih grupa. Prepolimeri epoksidne smole se najčešće dobijaju reakcijom između epihlorhidrina i jedinjenja koja sadrže aktivan vodonik, u prvom stupnju dolazi do otvaranja epoksidnog prstena, a u drugom stupnju dehidrohalogenovanjem ponovo nastaje epoksidni prsten (Slika 2.1). Jedinjenja sa hidroksilnom, karboksilnom i amino grupom (polifenoli, monoamini, diamini, aminofenoli, alifatski dioli i polioli) se često koriste kao reaktanti u ovoj reakciji.<sup>[19]</sup>



Slika 2.1. Sinteza prepolimera epoksidne smole reakcijom epihlorhidrina i jedinjenja koja sadrže aktivan vodonik.

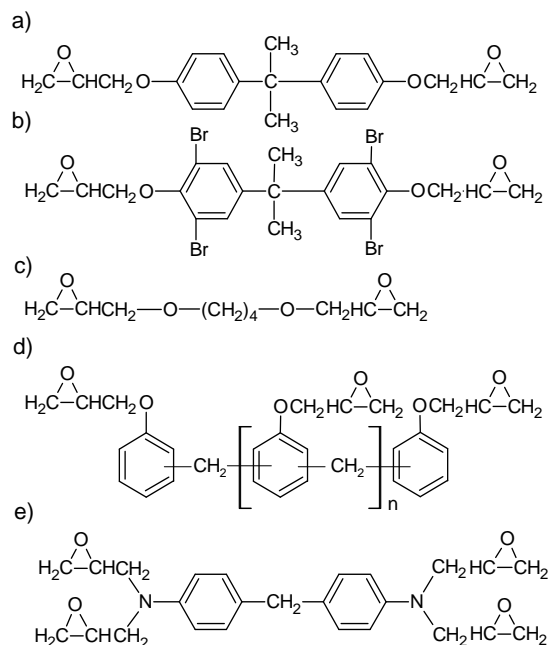
Sadržaj epoksidnih grupa u prepolimeru se može izraziti na dva načina: kao epoksidni broj ili kao epoksidna ekvivalentna masa (*EEW*). Epoksidni broj predstavlja broj molova epoksidnih grupa sadržan u 100 g prepolimera, a epoksidna ekvivalentna masa predstavlja masu prepolimera epoksidne smole u gramima koja sadrži jedan mol epoksidnih grupa. *EEW* se može izračunati deljenjem broja 100 sa epoksidnim brojem. Najčešće metode koje se koriste za određivanje sadržaja epoksidnih grupa su infracrvena spektroskopija i analitička metoda, zasnovana na reakciji epoksidnog prstena i halogenovodonika.

Preko 90 % svetske proizvodnje prepolimera epoksidnih smola se bazira na diglicidil-etri bisfenola A (DGEBA) (Slika 2.2a) koji poseduje aromatske segmente u strukturi, a nastaje reakcijom između bisfenola A i epihlorhidrina. Reakcija se izvodi u



prisustvu stehiometrijske količine NaOH i bisfenola A da bi se formirala natrijumova-so bisfenola A. Temperatura reakcione smeše se održava između 50 i 90 °C. Sporedne reakcije (hidroliza epihlorhidrina, reakcija epihlorhidrina sa hidroksilnim grupama polimera ili nečistoćama) kao i stehiometrijski odnos reaktanata moraju se kontrolisati da bi se dobio pretpolimer sa dve epoksidne grupe na krajevima. Molarna masa pretpolimera epoksidne smole se kontroliše molskim odnosom difunkcionalnih monomera. DGEBA oligomernih dimenzija je tečan i predstavlja smešu trimer (1 bisfenol i 2 epoksi ostatka) i viših oligomera, a ukoliko je broj osnovnih motiva od 3–30 DGEBA se nalazi u čvrstom stanju.

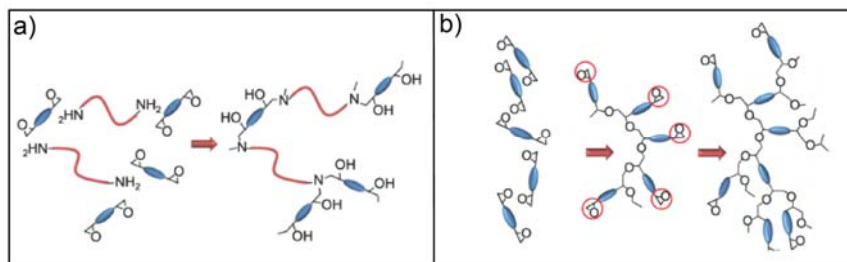
Jedan od načina sinteze pretpolimera epoksidne smole sa halogenim grupama u strukturi je korišćenjem bromovanog bisfenola A (tetrabromobisfenol A), gde u reakciji sa epihlorhidrinom nastaje diglicidil-etar tetrabromobisfenola A (Slika 2.2b). Tetrabromobisfenol A je još poznat kao agens za snižavanje zapaljivosti polimera (usporivač gorenja). Pretpolimeri epoksidne smole sa alifatskim segmentima u lancu se mogu sintetisati iz alkohola (Slika 2.2c), a prinos je manji nego kod DGEBA. Novolačne smole su pogodne za sintezu pretpolimera epihlorhidrinom jer sadrže 2–6 fenolnih grupa, a nastaju reakcijom između fenola ili supstituisanog fenola i formaldehida u kiseloj sredini. Komercijalni pretpolimeri epoksidne novolačne smole (Slika 2.2d) sadrže 3–5 epoksidnih grupa po molekulu i predstavljaju viskozne tečnosti. Alifatski i aromatski primarni i sekundarni amini su takođe pogodni za sintezu višefunkcionalnih pretpolimera epoksidne smole (Slika 2.2e), a u upotrebi su *m*-fenilendiamin i 4,4'-diaminodifenilmetan.<sup>[20]</sup>



Slika 2.2. Strukturne formule prepolimera epoksidne smole: diglicidil-etar bisfenola A (a), diglicidil-etar tetrabromobisfenola A (b), diglicidil-etar 1,4-butandiola (c), diglicidil-etar novolacne smole (d), diglicidil-etar 4,4'-diaminodifenilmetana (e).

### 2.1.2. Umrežavanje prepolimera epoksidne smole

Usled velike reaktivnosti epoksidne grupe umrežavanje prepolimera epoksidne smole može biti vođeno u prisustvu različitih višefunkcionalnih umreživača, reakcijom poliadicije, ili homopolimerizacijom uz dodatak katalizatora.<sup>[21]</sup> Rezultat odvijanja ovih reakcija je porast molarne mase prepolimera, kao i povezivanje makromolekulskih lanaca obrazovanjem novih kovalentnih hemijskih veza (Slika 2.3). Stvaranje trodimenzionalne polimerne mreže je praćeno transformacijom prepolimera iz tečnosti niskog viskoziteta u čvrst polimerni materijal koji se ponaša kao elastično telo.



Slika 2.3. Stvaranje trodimenzionalne mreže difunkcionalnog prepolimera epoksidne smole reakcijom poliadicije u prisustvu diamina (a) i homopolimerizacijom (b).<sup>[22]</sup>

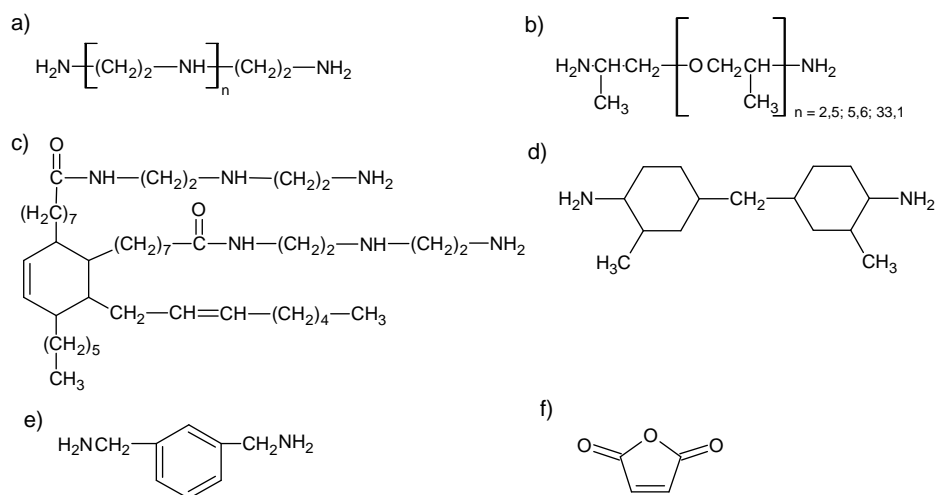
Razlikujemo dva kritična stupnja tokom odvijanja reakcije umrežavanja kao što su geliranje i ostakljivanje. Pri niskim stepenima konverzije oligomera epoksidne smole u polimer brzina reakcije je hemijski kontrolisana, a sa formiranjem razgranitijih molekula veće molarne mase dostiže se tačka geliranja, gde je formirana kontinualna mreža kroz celu zapreminu sistema. Proces geliranja obično ne inhibira reakciju, reakcija je dalje difuziono kontrolisana sve do tačke ostakljivanja, kada se reakcija zaustavlja. Pre dostizanja tačke geliranja polimer je sposoban da teče, a poznavanje kinetike umrežavanja nam omogućava da podešavanjem temperature i vremena zagrevanja obezbedimo maksimalnu konverziju pretpolimera, visoku temperaturu ostakljivanja i efikasnu primenu ovih termoočvršćavajućih sistema.

Temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) predstavlja temperaturu pri kojoj polimer velike molarne mase prelazi iz staklastog u gumoliko fizičko stanje tokom zagrevanja. U staklastom stanju pokretljivost makromolekula je svedena na vibraciono kretanje grupe atoma oko fiksiranih položaja, a pri dostizanju  $T_g$  pojavljuje se rotaciono i translatorno kretanje segmenata makromolekulskog lanca dužine 40–50 C atoma, velikog dometa ( $\alpha$ -relaksacija) koje omogućava sklupčavanje i rasklupčavanje makromolekulskog lanca.

Odvijanjem procesa umrežavanja smanjuje se broj neproreagovalih epoksidnih grupa, kao i pokretljivost segmenata makromolekulskog lanca između tačaka umreženja, što dovodi do porasta  $T_g$ . Ostakljivanje se definiše kao stanje sistema kada temperatura ostakljivanja formirane mreže postane jednaka temperaturi umrežavanja ( $T_c$ ). Pri dostizanju tačke geliranja reakcija umrežavanja postaje difuziono kontrolisana i odigrava se sporo usled značajno smanjene pokretljivosti makromolekulskih lanaca.

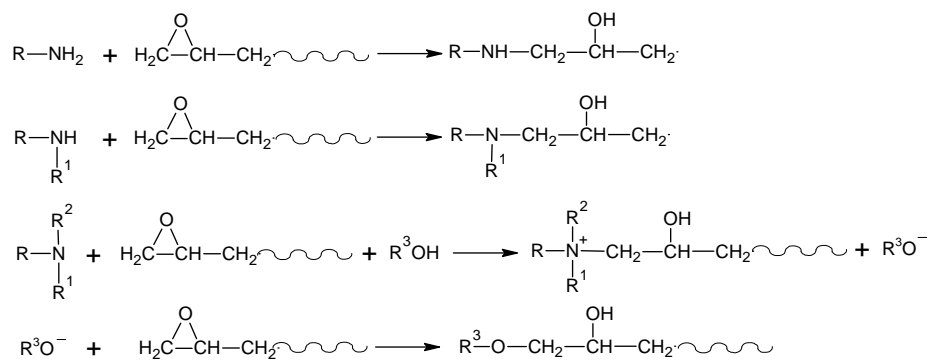
#### 2.1.2.1. Umreživači pretpolimera epoksidne smole

Umrežavanje pretpolimera epoksidnih smola reakcijom poliadicije se može voditi preko epoksidnih ili hidroksilnih grupa, a u upotrebi su alifatski, cikloalifatski i aromatski amini i poliamini, zatim poli(oksi-alkilen)amini, poli(amidoamini), politiol, diizocijanati, fenol-formaldehidne smole, amino-formaldehidne smole, anhidridi dikarboksilnih kiselina, sulfidi i merkaptani.<sup>[21]</sup> Na Slici 2.4 su prikazane strukturne formule pojedinih umreživača epoksidnih smola.



Slika 2.4. Strukturne formule umreživača epoksidnih smola: poliamini (a), poli(oksi-alkilen)amini (b), poli(amidoamini) (c), 3,3'-dimetilmetilen-di(cikloheksilamin) (d), *m*-ksilendiamin (e), anhidrid maleinske kiseline (f).

Višefunkcionalni alifatski, cikloalifatski i aromatski amini su najčešća umrežavajuća sredstva prepolimera epoksidnih smola, gde reaktivnost amina raste sa porastom nukleofilnog karaktera ovih jedinjenja: alifatski > cikloalifatski > aromatski amini. Primeri takvih jedinjenja su dietilentriamin (DETA), trietilentetraamin (TETA), *m*-ksilendiamin i diaminodifenilsulfon. Umrežavanje primarnim aminima se vrši adicijom amina na epoksidni prsten pri čemu se on otvara i nastaju sekundarni amini sa hidroksilnom grupom u strukturi (Slika 2.5). Sekundarne amino grupe sa jednim aktivnim vodonikom takođe reaguju sa epoksidnom grupom, a kao proizvod nastaje tercijarni amin. Obe reakcije su katalizovane hidroksilnim grupama. Tercijarni amini su sposobni da katalizuju reakciju između hidroksilne i epoksidne grupe, praćenu stvaranjem etarskih veza (homopolimerizacija), što takođe doprinosi međumolekulskom umrežavanju prepolimera. Pored tercijarnih amina i njihovih soli, kao katalizatori reakcije homopolimerizacije se još koriste bor-trifluorid kompleksi, imidazoli i 2-cijanogvanidin. Reakcija homopolimerizacije epoksidne smole je veoma spora na sobnoj temperaturi u prisustvu većine ovih katalizatora, pa je zato neophodna primena povišenih temperatura. Ovi katalizatori se još nazivaju latentni umreživači.



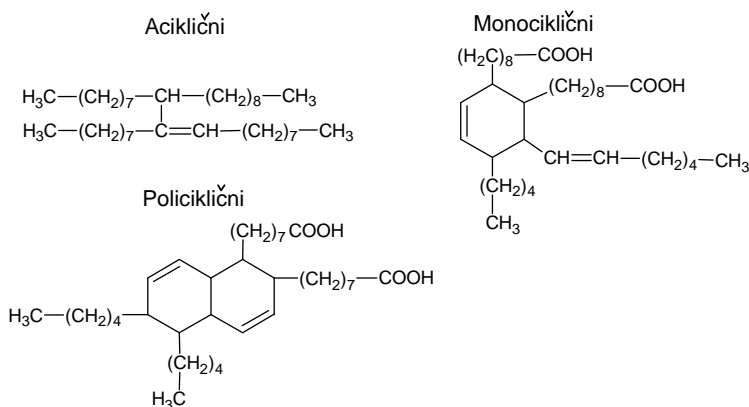
Slika 2.5. Reakcija umrežavanja prepolimera epoksidne smole u prisustvu amina.

Izračunavanje stehiometrijskog odnosa prepolimera i umreživača sa amino grupama u strukturi zahteva poznavanje njihove funkcionalnosti. Sadržaj amino grupa u umreživaču se izražava kao aminski broj ili ekvivalentna masa aktivnog vodonika. Aminski broj predstavlja broj molova aktivnih vodonika amino grupe sadržan u 100 g umreživača, a ekvivalentna masa aktivnog vodonika predstavlja masu umreživača koja sadrži jedan mol aktivnih vodonika amino grupe. Treba napomenuti da se kod poli(amidoamina) aminski broj najčešće izražava kao masa kalijum-hidroksida (KOH) u mg ekvivalentna amino grupama u jednom gramu uzorka umreživača.

Umrežavanje alifatskim aminima se uglavnom odvija na sobnoj temperaturi dok aromatski amini zahtevaju više temperature (120–150 °C). Primena alifatskih amina, kao što su DETA i TETA je ograničena usled naglašene toksičnosti. Takođe, reakcija alifatskih amina sa prepolimerom je veoma egzotermna, oslobađa se velika količina toplote, i brza što snižava vreme upotrebljivosti smeše („pot-life“).

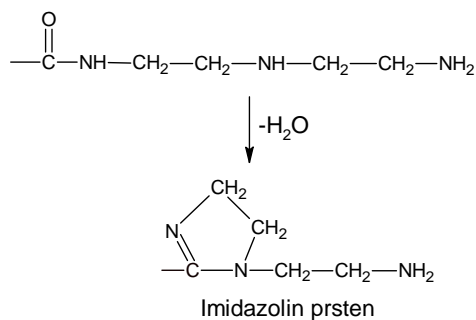
Korišćenje poli(oksi-alkilen)amina i poli(amidoamina) je veoma pogodno jer se umrežavanje može voditi na sobnoj temperaturi, pot-life je duži u odnosu na alifatske amine, a sistemi umreženi na ovaj način poseduju poboljšanu fleksibilnost i udarnu čvrstoću. Predstavnici poli(oksi-alkilen)amina su proizvodi kompanije Texaco Chemical Company, komercijalnog naziva *Jeffamines*. Poli(amidoamini) se najčešće dobijaju reakcijom kondenzacije između dimera nezasićenih C18 masnih kiselina (oleinska, linolna, linolenska kiselina), dobijenih iz biljnih ulja i masti životinjskog porekla, i alifatskih poliamina. Dimerizacijom monofunkcionalnih kiselina na povišenoj temperaturi i pritisku uz korišćenje gline kao katalizatora dolazi do porasta funkcionalnosti i stvaranja dikarboksilnih kiselina. Prisustvo konjugovanih dvostrukih

veza u linolnoj i linolenskoj kiselini omogućava stvaranje cikličnih struktura Diels-Adler-ovom reakcijom. Struktura dobijenih dimera kiselina može biti aciklična, monociklična i policiklična, u zavisnosti od položaja i broja dvostrukih veza u kiselinama, odnosno sastava polaznih ulja i masti (Slika 2.6).<sup>[23]</sup>



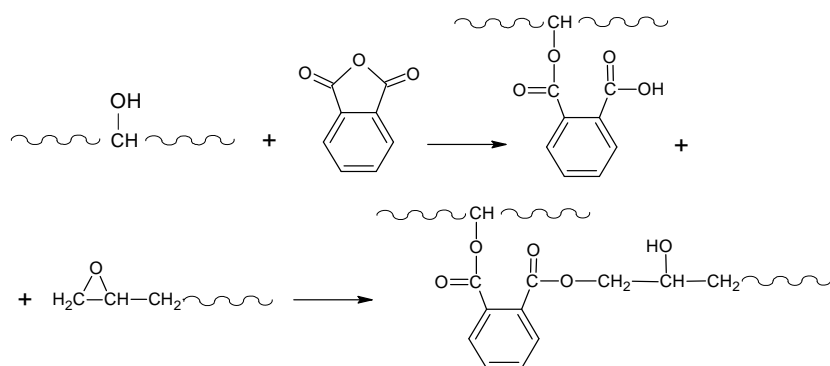
Slika 2.6. Strukturni izomeri dimera C18 masnih kiselina.

Umrežavanje pretpolimera epoksidne smole poli(amidoaminima) se odigrava reakcijom epoksidne i primarne i sekundarne amino grupe na sobnoj temperaturi, a pored ove reakcije odigrava se i sporedna reakcija u kojoj se stvara petočlani heterociklični prsten, poznat kao imidazolin prsten, uz izdvajanje vode (Slika 2.7). Prisustvo imidazolin prstena u strukturi umrežene epoksidne smole doprinosi krutosti materijala. Stepem ciklizacije se kontroliše u cilju poboljšanja rastvorljivosti, kompatibilnosti sa pretpolimerom i dužeg pot-life-a, a komercijalni poli(amidoamini) sadrže 35–80 % imidazolina. Aminski broj komercijalnih poliamida je u opsegu od 100 do 400 mgKOH/g uzorka.<sup>[23]</sup>



Slika 2.7. Stvaranje imidazolin prstena u strukturi poli(amidoamina).

Umrežavanje preko hidroksilne grupe se koristi za prepolimere sa niskim sadržajem epoksidnih grupa. Kao umreživač se najčešće koristi anhidrid ftalne kiseline (Slika 2.8), a u upotrebi je i anhidrid maleinske kiseline. Kao i kod umrežavanja aromatičnim aminima neophodna je primena visoke temperature (120–180 °C).<sup>[20]</sup>



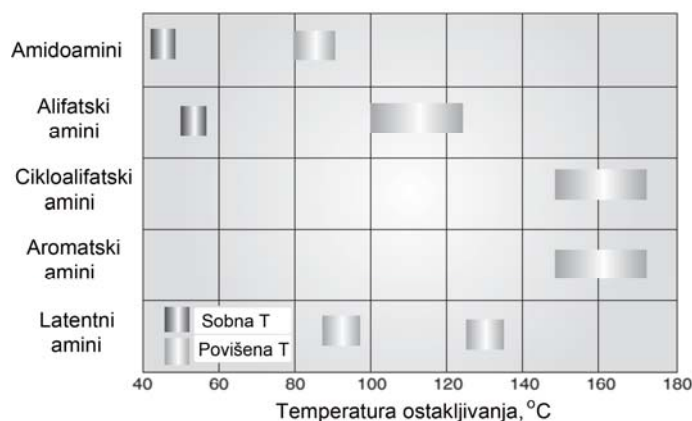
Slika 2.8. Reakcija umrežavanja prepolimera epoksidne smole u prisustvu anhidrida ftalne kiseline.

### 2.1.3. Svojstva umreženih epoksidnih smola

U odnosu na druge termoočvršćavajuće polimere, epoksidne smole ispoljavaju neke specijalne karakteristike kao što su izostanak sporednih proizvoda ili isparljivih supstanci tokom reakcije umrežavanja, nizak stepen skupljanja tokom umrežavanja, reakcija umrežavanja se može odigrati u širokom opsegu temperatura i moguće je kontrolisati stepen umreženosti. U umreženom stanju epoksidni sistemi se odlikuju dobrim mehaničkim i termičkim svojstvima, velikom hemijskom otpornošću i korozionom stabilnošću i dobrim adhezivnim svojstvima na metalnim podlogama.

Izbor prepolimera epoksidne smole i umreživača, odnosno njihova struktura, funkcionalnost i stehiometrijski odnos, i režim umrežavanja određuju strukturu, stepen umreženosti i svojstva epoksidnih sistema. Primena povišenih temperatura pri umrežavanju, rezultuje većem stepenu umreženosti i višim temperaturama ostakljivanja (Slika 2.9), u odnosu na sisteme umrežene na sobnoj temperaturi, usled veće pokretljivosti prepolimera epoksidne smole i umreživača. Takođe, korišćenje prepolimera i umreživača sa većom funkcionalnošću dovodi do porasta stepena umreženosti. Generalno, epoksidni sistemi sa visokim stepenom umreženosti se

odlikuju odličnim termičkim svojstvima, visokom krutošću i maloj propustljivosti prema vodenoj pari, gasovima i korozionim agensima. Na drugoj strani, žilavost, fleksibilnost i udarna čvrstoća kod ovih sistema je često niska što negativno utiče na njihovu primenu.



Slika 2.9. Temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) epoksidnih sistema umreženih na sobnoj i povišenim temperaturama.<sup>[21]</sup>

U Tabeli 2.1. su prikazana mehanička svojstva i temperatura ostakljivanja DGEBA epoksidne smole umrežene trietilentetraaminom (DGEBA/TETA) i anhidridom ftalne kiseline (DGEBA/AF).<sup>[20]</sup>

Tabela 2.1. Mehanička svojstva epoksidnih sistema.<sup>[20]</sup>

Veličina	DGEBA/TETA	DGEBA/AF
Zatezna čvrstoća, MPa	62	76
Izduženje pri kidanju, %	4,1	4,5
Otpornost na savijanje, MPa	117	175
Tvrdoća po Šoru	87	90
Temperatura ostakljivanja, °C	105	126

Temperaturno otporne, aromatske grupe, u strukturi epoksidnih smola su odgovorne za dobra termička svojstva. Iz tog razloga, veća zastupljenost alifatskih segmenata, podložnih termičkoj degradaciji, u strukturi pretpolimera i umreživača negativno utiču



na termička svojstva epoksidnih sistema. Uvođenje halogenih grupa (fluor, brom) u strukturu epoksidnih sistema snižava zapaljivost jer su jedinjenja sa ovim grupama (tetrabromobisfenol A) poznata kao usporivači gorenja.<sup>[24]</sup> Odlična adhezivna svojstva epoksidnih smola na metalnim podlogama potiču od uspostavljanja jakih interakcija (vodonične veze) hidroksilnih, etarskih i epoksidnih grupa sa oksidima metala u međupovršinskom sloju, dok su etarske veze odgovorne za dobru hemijsku stabilnost.<sup>[21]</sup> Zahvaljujući navedenim svojstvima epoksidne smole su našle primenu u proizvodnji premaza, lepila, kao i matrice za kompozite ojačane vlaknima.<sup>[20]</sup>

## 2.2. Polimerni nanokompoziti (NK)

Nanotehnologija trenutno predstavlja jedno od najpopularnijih polja istraživanja u svim tehničkim disciplinama, što uključuje i nauku o polimerima. Prisutnost nanotehnologije u nauci o polimerima nije novost, jer su se nanodimenzije kod polimera analizirale i ranije: fazno razdvojene polimerne blende često poseduju faze nanodimenzija; određeni domeni kod blok kopolimera su na nanonivou; nanošupljine su prisutne kod asimetričnih membrana; dimenzije čestica miniemulzije su ispod 100 nm. Iako nanokompoziti (NK) predstavljaju novo i atraktivno polje u nauci o materijalima i tehnologiji, nanokompoziti se nalaze u prirodi vekovima. Prirodni nanokompoziti kao što su kosti, školjke i drvo izgrađeni su od ugljenih hidrata, proteina i masti. U poslednje vreme, naučnici se intenzivno bave karakterizacijom i kontrolom svojstava na nanoskali proučavajući prirodne nanomaterijale i stečena saznanja proširuju na sintetske materijale. Tako, izrada i primena nanokompozita se pokazala kao odlična strategija za poboljšanje strukturnih i funkcionalnih svojstava sintetičkih i prirodnih polimera.

Polimerni nanokompozit se definiše kao materijal sastavljen od polimerne matrice i sintetičkog ili prirodnog punioca koji ima bar jednu nanometarsku dimenziju (< 100 nm). Nanopunioci mogu biti jednodimenzionalni (minerali gline, grafen), dvodimenzionalni (ugljenične nanotube, metalne nanožice, nanovlakna, celulozne iglice) i trodimenzionalni (sferične čestice metala i njihovih oksida) (Slika 2.10).



Slika. 2.10. Nanočestice punioca sa dimenzijama manjim od 100 nm.<sup>[25]</sup>

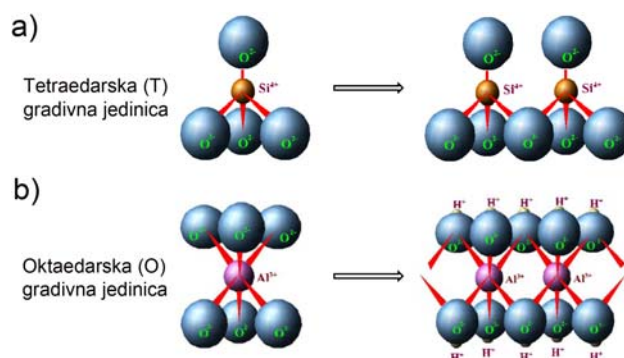
Pri malim sadržajima nanopunioca ( $\leq 5$  mas.%) u polimernom NK postiže se značajno poboljšanje mehaničkih, termičkih, barijernih svojstava, hemijske stabilnosti, optičkih i električnih svojstava, u odnosu na mikrokompozite i čiste polimere. Mikrokompoziti uglavnom zahtevaju velike količine ( $> 10$  mas.%) neorganskih punioca (talk, kalcijum-karbonat) da bi obezbedili željena svojstva, a suviše visoki sadržaji mikropunioca mogu uzrokovati i slabljenje svojstava usled međupovršinske nekompatibilnosti punioca i polimera. Takođe, prerađljivost se pogoršava sa porastom sadržaja punioca u kompozitu. Poboljšana svojstva nanokompozita se povezuju sa velikim međupovršinskim kontaktima polimera i punioca, nastali dispergovanjem čestica punioca do nanometrskih dimenzija, poznato kao nano-efekat.<sup>[24]</sup>

Prelazak mikročestica u nanočestice koje se odlikuju veoma velikom specifičnom površinom i velikim odnosom veće i manje dimenzije dovodi do značajnih promena fizičkih svojstava punioca. Pošto su fizičke i hemijske interakcije između polimera i punioca uslovljene površinom i svojstvima površine, nanostrukturni materijali imaju potpuno drugačija svojstva od mikrostrukturnih materijala.<sup>[26]</sup> Krajnja svojstva nanokompozita su uslovljena svojstvima komponenata, sastavom, dimenzijama i mikrostrukturom punioca i međupovršinskim interakcijama. Minerali gline su jedna od najčešće korišćenih vrsta nanopunioca za izradu nanokompozita. Prva istraživanja vezana za nanokompozite polimer/glina započeta radom Fukushima i saradnika<sup>[27]</sup> početkom devedesetih godina prošlog veka, su potvrdila značajno poboljšanje mehaničkih svojstava alifatskog poliamida (najlon-6) u prisustvu malih količina nanoglina.

### 2.3. Minerali gline

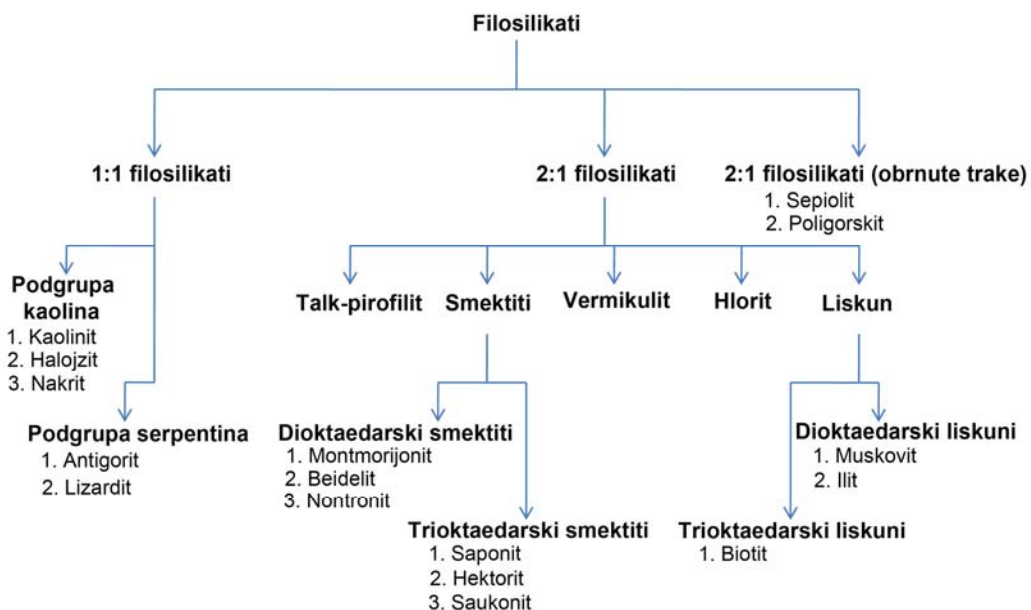
Minerali gline predstavljaju hidratizane aluminosilikate slojevite strukture (filosilikati) koji su u zemljištu i stenama prisutni u obliku fine frakcije čestica sa dimenzijama manjim od 2  $\mu\text{m}$ . Glina je prirodni materijal sastavljen od fino-zrnih minerala, uglavnom iz grupe filosilikata, koji takođe može sadržati određene količine drugih minerala kao što su kvarc, feldspati, karbonati, oksidi, hidroksidi gvožđa i drugi. Minerali gline se odlikuju velikom specifičnom površinom, a debljina slojeva iznosi 0,7–1 nm, zavisno od njihove strukture. Postoje različiti tipovi minerala gline koji se razlikuju po sastavu, strukturi i svojstvima uključujući bubrenje i sposobnost da se raslojavaju. Minerali gline čije je slojeve relativno lako moguće razdvojiti (eksfilirati) u prisustvu polimernih lanaca, ili monomera, upravo su pogodni za izradu nanokompozita. Individualni slojevi minerala gline poboljšavaju svojstva polimera zahvaljujući svojim strukturnim karakteristikama kao i sposobnosti da ostvare međupovršinske interakcije sa polimernom matricom.

Slojevi minerala gline nastaju povezivanjem listova izgrađenih od tetraedarskih (T), odnosno oktaedarskih (O) gradivnih jedinica preko rogljeva na kojima se nalaze atomi kiseonika (Slika 2.11). U središtu tetraedarskih gradivnih jedinica nalaze se atomi silicijuma, a u središtu oktaedarskih gradivnih jedinica nalaze se atomi aluminijuma, magnezijuma ili gvožđa. Povezivanjem oktaedarskih gradivnih jedinica sa Al ili Mg mogu nastati listovi gibsitnog (dioktaedarska),  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , ili brukitnog (trioktaedarska) tipa,  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ .



Slika 2.11. Tetraedarski (a) i oktaedarski (b) listovi nastali povezivanjem tetraedarskih i oktaedarskih gradivnih jedinica.<sup>[28]</sup>

Raspodela, broj i hemijski sastav tetraedarskih (T) i oktaedarskih (O) listova u slojevima određuju tip minerala gline, odnosno njihova fizička i hemijska svojstva. U zavisnosti od broja i raspodele tetraedarskih i oktaedarskih listova razlikujemo dva tipa strukture slojeva: tip 1:1 (1 T i 1 O) i tip 2:1 (2 T i 1 O). Stoga, glavna podela minerala gline je na 1:1 filosilikate, 2:1 filosilikate i 2:1 filosilikate u obliku obrnutih traka (Slika 2.12).<sup>[29]</sup> Filosilikati tipa 1:1 nastaju kombinovanjem listova preko atoma kiseonika tetraedarskog lista koji su ujedno i deo oktaedarskog lista, a uključuju podgrupu kaolina i podgrupu serpentina. Povezivanje 2 T i 1 O listova u slojeve kod filosilikata tipa 2:1 vrši se preko kiseonika tetraedarskih i hidroksilnih grupa oktaedarskih listova. Podgrupe filosilikata tipa 2:1 su talk-pirofilit, smektiti, vermikulit, hlorit i liskun. Filosilikati tipa 2:1 u obliku obrnutih traka imaju vlaknastu strukturu, za razliku od ostalih grupa čija je struktura slojevita. Predstavnici ove grupe nemaju kontinuirane oktaedarske listove, već se sastoje od traka sa strukturom tipa 2:1, pri čemu je svaka traka povezana sa sledećim inverznim SiO<sub>4</sub> tetraedrom preko niza Si-O veza. Razlike u hemijskom sastavu između minerala gline u okviru jedne podgrupe često mogu biti posledica zamene jona metala u slojevima, što dalje može dovesti do stvaranja pozitivnog ili negativnog naelektrisanja na površini slojeva. Proces izmene metala u tetraedarskim ili oktaedarskim gradivnim jedinicama katjonima slične veličine se naziva izomorfna substitucija.<sup>[30]</sup>



Slika 2.12. Podela slojevitih minerala gline prema strukturi slojeva sa odgovarajućim podgrupama.<sup>[29]</sup>

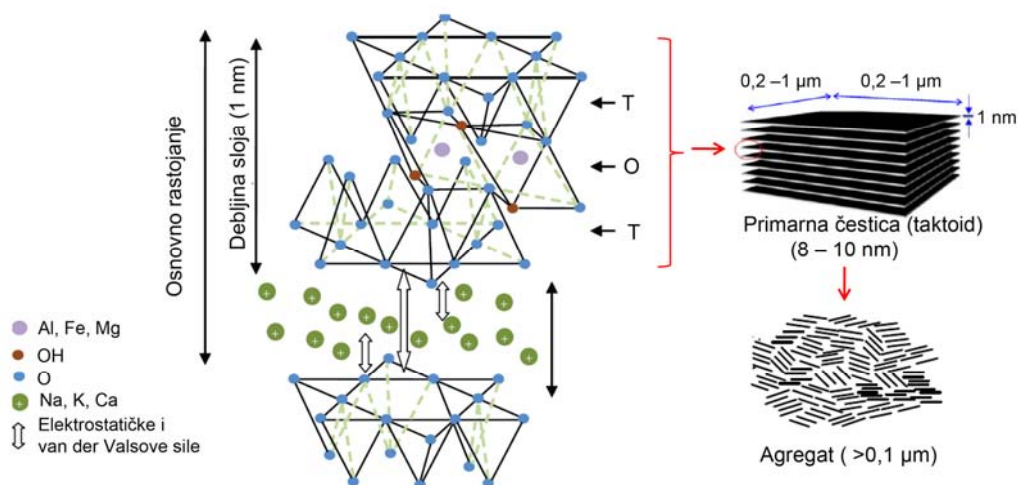
### 2.3.1. Struktura montmorijonita

Montmorijonit (Mt), hektorit i saponit pripadaju grupi smektik minerala gline i pored vermikulita se najčešće koriste u izradi polimernih nanokompozita. Hemijski sastav montmorijonita se može prikazati sledećom strukturnom formulom:  $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Sastav montmorijonita zavisi od geološkog porekla pa se između slojeva osim natrijuma i kalcijuma sreću i drugi katjoni (kalijum, gvožđe i dr.).

Struktura slojeva montmorijonita je 2:1 tipa, a usled delimične izmene tetraedarskog  $\text{Si}^{4+}$  ili oktaedarskog  $\text{Al}^{3+}$  katjonima manje valence javlja se permanentno negativno naelektrisanje na površina slojeva (Slika 2.13). Negativno naelektrisanje slojeva kompenzuju hidratisani joni različitih metala ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) koji se nalaze u prostoru između slojeva. Takođe, ukupno površinsko naelektrisanje Mt predstavlja i rezultat defekata na ivičnim mestima slojeva, gde postoji manjak metalnih jona u odnosu na druge delove slojeva. Promenljivo ivično naelektrisanje zavisi od fizičkih i hemijskih uslova kao što su pH i jonska jačina. Višak naelektrisanja se kompenzuje primanjem ili otpuštanjem protona uz formiranje hidroksilnih grupa na ivicama, odnosno silanol ( $\text{Si-OH}$ ) i aluminol ( $\text{Al-OH}$ ) grupa. Hidroksilne grupe na ivicama montmorijonita ponašaju se kao Brenštedovi kiseli centri (akceptori), a koordinaciono nezasićeni  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  joni na ivičnim mestima kao Luisovi kiseli centri (donori elektrona). Kapacitet katjonske izmene (*CEC*) predstavlja broj pozitivnog naelektrisanja (katjona) koje uravnotežava negativno naelektrisanje na površini slojeva i izražava se u meq/100g (miliekvivalent elementa na 100 g uzorka) ili mmol/100g (mmol elementa na 100 g uzorka). U slučaju smektita, izmenljivi katjoni doprinose sa oko 80 % ukupnoj vrednosti *CEC*-a, dok je doprinos ivičnih mesta oko 20 % i strogo zavisi od veličine i oblika čestica.

Elektrostatičke i van der Valsove sile koje održavaju slojeve montmorijonita na određenom rastojanju su relativno slabe, a rastojanje između slojeva zavisi od gustine naelektrisanja na površini slojeva, veličine katjona u prostoru između slojeva i sposobnosti katjona da budu hidratisani.<sup>[31]</sup> U dehidratisanom montmorijonitu, interakcije katjona i slojeva su relativno jake. U prisustvu vlage, molekuli vode zauzimaju prostor između slojeva što dovodi do bubrenja (tzv. ekspandirani

montmorijonit) i porasta osnovnog rastojanja ( $d_{001}$ -vrednost) koje predstavlja zbir debljine sloja i prostora između slojeva (međuprostor). Veliki adsorpcioni kapacitet u odnosu na vodu i različite jone su značajno svojstvo montmorijonita.



Slika 2.13. Struktura montmorijonita.<sup>[25]</sup>

Debljina 2:1 slojeva Mt je oko 1 nm, a bočna dimenzija iznosi od 0,2–1  $\mu\text{m}$ , u zavisnosti od geološkog procesa stvaranja minerala gline. Uz sposobnost raslojavanja ovo su vrlo važni parametri kada su u pitanju međupovršinske interakcije polimera i minerala gline. Nanometarski slojevi Mt imaju veliki uticaj na svojstva polimera. Međutim, u slučaju kada je postignut veliki stepen raslojavanja, povećana je mogućnost aglomeracije. Individualni slojevi se povezuju prvo u tzv. primarne čestice (taktoidi) debljine 10 nm, a zatim u agregate mikrometarskih dimenzija.<sup>[32]</sup>

Ono što čini montmorijonit atraktivnim za primenu kod polimernih NK, u odnosu na druge minerale gline, jeste velika specifična površina (700–800  $\text{m}^2/\text{g}$ ), veliki odnos veće i manje dimenzije (70–150), velika sposobnost raslojavanja (bubrenja) i lako je dostupan u velikim količinama pri relativno niskoj ceni (Tabela 2.2). Takođe, veliki kapacitet jonske izmene (80–150 meq/100 g uzorka) omogućava efikasnu modifikaciju hidrofилnih slojeva zamenom katjona metala u međuprostoru organskim modifikatorima.

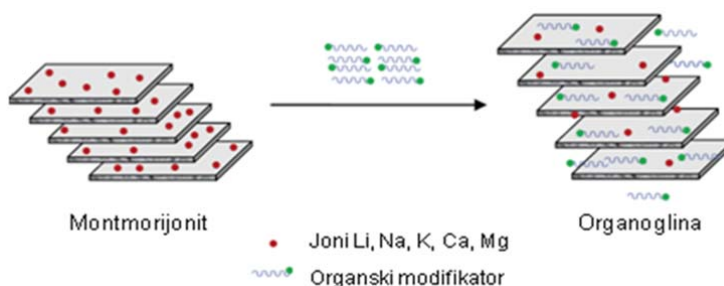
Tabela 2.2. Karakteristike pojedinih minerala gline.<sup>[30,33]</sup>

Mineral gline	Tip	Formula	CEC, meq/100 g	Specifična površina, m <sup>2</sup> /g	d <sub>001</sub> -vrednost, nm	Sposobnost raslojavanja
Kaolinit	1:1	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	3–15	5–20	0,72	Mala
Montmorijonit	2:1	(Na,Ca) <sub>0,33</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	80–150	700–800	0,98–1,80	Velika
Vermikulit	2:1	(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·XH <sub>2</sub> O	100–150	500–700	1,00–1,50	Velika
Ilit	2:1	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>	10–40	50–200	1,00	Mala

### 2.3.2. Modifikacija minerala gline

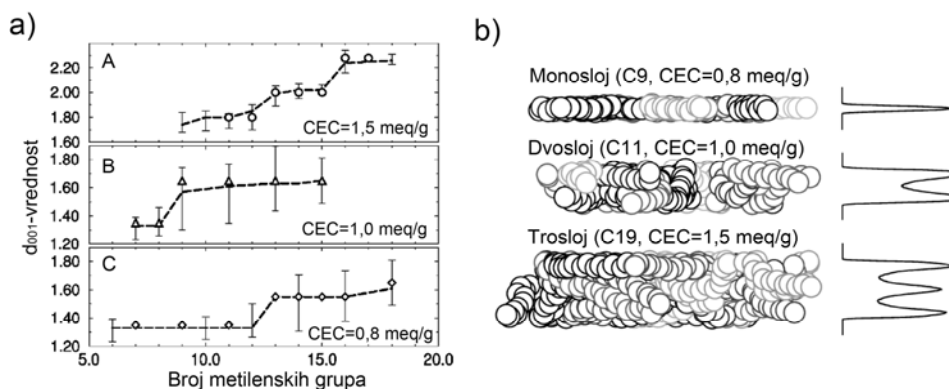
Priprema nanokompozita polimer/glina sa visokim stepenom dispergovanosti minerala gline u polimernoj matrici nije moguća njihovim fizičkim mešanjem. Razlog tome je nemogućnost raslojavanja minerala gline u većini polimera usled naglašene hidrofилnosti. Zbog toga je neophodno pre dispergovanja minerala gline u polimernoj matrici, izvršiti modifikaciju njegove površine, učiniti je hidrofobnom. Modifikacija minerala glina se može postići fizičkom adsorpcijom modifikatora na slojevima ili hemijskom modifikacijom, koja uključuje *graftovanje* funkcionalizovanih modifikatora na površini čestica putem kovalentnih veza, kao i reakciju jonske izmene koristeći organske katjone i anjone. Za razliku od prvog pristupa gde je modifikator ili polimer vezan slabim vezama za površinu čestica, hemijska modifikacija predstavlja efikasniju metodu funkcionalizacije minerala gline.<sup>[33]</sup>

Modifikacija površine montmorijonita se uglavnom postiže izmenom neorganskih katjona u prostoru između slojeva organskim modifikatorima koji najčešće predstavljaju alkilamonijum-jone, predstavljeno na Slici 2.14. Stepem izmene katjona u montmorijonitu najviše zavisi od CEC-a, odnosno od broja i naelektrisanja neorganskih katjona u prostoru između slojeva.



Slika 2.14. Šema modifikacije slojeva montmorijonita organskim modifikatorima.<sup>[32]</sup>

Zamena katjona metala alkilamonijum-jonima dovodi do ekspanzije slojeva Mt, a količina, struktura (broj i dužina alkil lanca) i gustina pakovanja modifikatora određuju rastojanje između slojeva organogline. Osim toga, na vrednost osnovnog rastojanja utiče i temperatura. Porast temperature dovodi do porasta pokretljivosti modifikatora i porasta osnovnog rastojanja.<sup>[31]</sup> Uticaj gustine naelektrisanja na površini minerala gline i dimenzije modifikatora na osnovno rastojanje prikazan je na Slici 2.15a. Sa Slike 2.15a se vidi da porast gustine naelektrisanja minerala gline, odnosno količine modifikatora, i dužine alkil lanca modifikatora dovodi do porasta rastojanja između slojeva.

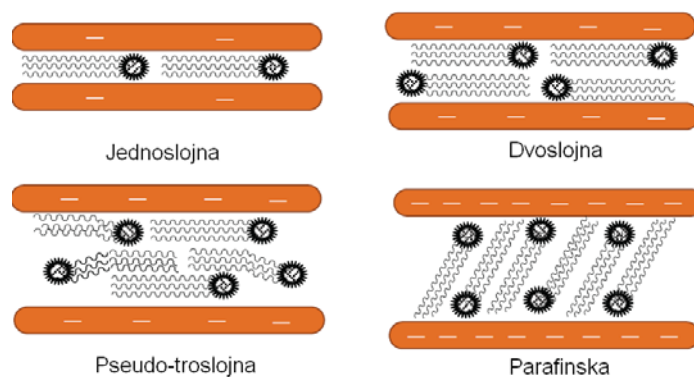


Slika 2.15. Eksperimentalne (isprekidane linije i vertikalni barovi) i simulirane (simboli) vrednosti osnovnog rastojanja minerala gline modifikovanih alkilamonijum-jonima za tri različite vrednosti *CEC*-a (A: SWy2 montmorijonit; B: AMS montmorijonit; C: fluorohektorit) (a); Konfiguracije modifikatora (b).<sup>[34,35]</sup>

Uzimajući u obzir da je debljina sloja montmorijonita 0,94–0,96 nm i debljina alkil lanca orijentisanog paralelno sa slojem 0,40–0,45 nm, Lagaly and Weiss<sup>[36]</sup> su na osnovu rezultata XRD analize predložili konfiguraciju alkilamonijum-jona u međuprostoru Mt (Slika 2.16). Pri  $d_{001} \sim 1,4$  nm pretpostavljeno je da se modifikator



orijentiše paralelno sa slojem minerala gline obrazujući jednoslojnu konfiguraciju, dok su veće vrednosti osnovnog rastojanja karakteristične za dvoslojnu ( $d_{001} \sim 1,8$  nm), pseudo-troslojnu ( $d_{001} \sim 2,2$  nm) ili parafinsku konfiguraciju ( $d_{001} > 2,2$  nm).<sup>[37-39]</sup> Do obrazovanja jednoslojne konfiguracije modifikatora u prostoru između slojeva dolazi kod minerala gline sa malom gustinom naelektrisanja. Sa povećanjem gustine naelektrisanja nastaju dvoslojne i pseudo-troslojne konfiguracije, kao i parafinska konfiguracija kod koje su slojevi montmorijonita najviše razmaknuti.



Slika 2.16. Konfiguracije organskih modifikatora u prostoru između slojeva montmorijonita.<sup>[32]</sup>

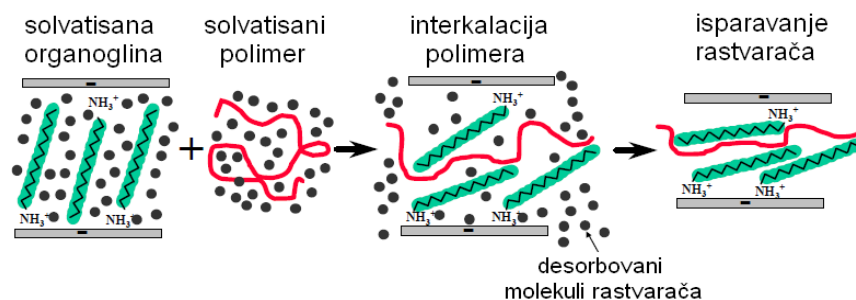
Orijentacija alkilamonijum-jona u međuprostoru Mt je analizirana i od strane Vaia i saradnika<sup>[40]</sup> koristeći FTIR analizu. Na osnovu promene frekvencije vibracija istezanja i savijanja C–H veze pokazano je da alkil lanci mogu zauzeti konfiguracije različitog stepena uredenosti, u zavisnosti od sadržaja trans i goš (*gauche*) konformera u ugljovodoničnom lancu. Dalje, Hacket i saradnici<sup>[35]</sup> i Heinz i saradnici<sup>[41]</sup> su koristeći simulacije molekulske dinamike potvrdili eksperimentalne rezultate dobijene XRD i FTIR analizama, za organogline na bazi primarnih i kvaternernih alkilamonijum-jona (Slika 2.15), a varirana je količina modifikatora i dužina alkil lanca. Treba napomenuti da autori nisu potvrdili postojanje parafinske konfiguracije modifikatora, kao što je to ranije predloženo.

Hemijska struktura organskih modifikatora i njihova količina u organoglini određuje stepen difuzije makromolekulskih lanaca u prostor između slojeva Mt, kao i međusobnu kompatibilnost. Stoga, izbor odgovarajućeg modifikatora i optimizacija njegove količine predstavljaju važne parametre pri postizanju visokog stepena raslojavanja montmorijonita u nanokompozitu.

## 2.4. Priprema polimernih nanokompozita

### 2.4.1. Priprema NK u suspenziji

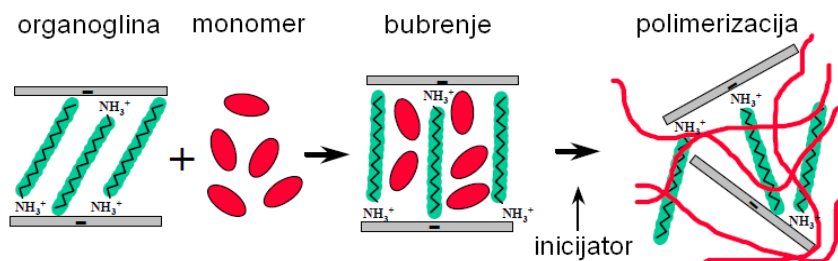
Kod postupka pripreme NK u suspenziji, polimer ili pretpolimer su rastvoreni u odgovarajućem rastvaraču, a mineral gline je dispergovan u istom ili različitom rastvaraču. Nakon bubrenja minerala gline, makromolekulski lanci difunduju iz rastvora u prostor između slojeva i adsorbuju se na tim slojevima, a molekuli rastvarača se istovremeno desorbuju sa polimernih lanaca i molekula modifikatora. Uklanjanjem rastvarača, isparavanjem ili taloženjem, formiraju se nanokompoziti (Slika 2.17). Sa termodinamičkog aspekta, priprema NK na ovaj način je moguća, odnosno promena Gibsove energije za proces difuzije makromolekulskih lanaca u međuprostor (interkalacija) i desorpcije molekula rastvarača ima negativnu vrednost. Pokretačka sila interkalacije makromolekulskih lanaca je porast neuređenosti (entropije) koji se stvara desorpcijom rastvarača, i koji kompenzuje smanjenu entropiju makromolekulskih lanaca blokiranih između slojeva. Koristeći navedenu metodu, vodorastvorni polimeri kao što su poli(etilen-oksid)<sup>[42]</sup>, poli(vinil-alkohol)<sup>[43]</sup>, poli(vinil-pirolidon)<sup>[44]</sup> i kopolimer etilena i vinil-alkohola<sup>[45]</sup> se lako interkaliraju u međuprostor minerala gline. Na drugoj strani, NK sa interkalarnom strukturom na bazi poli( $\epsilon$ -kaprolaktona)<sup>[46]</sup> i poli(mlečne kiseline)<sup>[47]</sup> su pripremljeni u prisustvu hloroforma, odnosno polietilena velike gustine (PEVG) u prisustvu ksilena i benzonitrila.<sup>[48]</sup> Sa komercijalnog gledišta ovaj postupak koristi velike količine organskih rastvarača, čije korišćenje nije ekološki preporučljivo i ekonomski isplativo.<sup>[49]</sup>



Slika 2.17. Šema pripreme nanokompozita u suspenziji.<sup>[50]</sup>

### 2.4.2. *In situ* priprema NK

Prilikom pripreme NK *in situ* postupkom organo-modifikovani mineral gline (organoglina) se raslojava (bubri) u tečnom monomeru ili rastvoru monomera gde monomeri difunduju u prostor između slojeva (Slika 2.18). Polimerizacija se inicira termički ili radijacijom, a molekuli inicijatora difunduju u prostor između slojeva ili mogu biti prisutni u organskom modifikatoru. Rast makromolekulskih lanaca dovodi do raslojavanja minerala gline do nanometarskih dimenzija i formiranja neuređene strukture. Stepenn difuzije i ravnotežna koncentracija monomera u prostoru između slojeva zavisi od polarosti montmorijonita i površine slojeva. Polimerizacija se odvija i na spoljašnjoj i unutrašnjoj površini minerala gline.



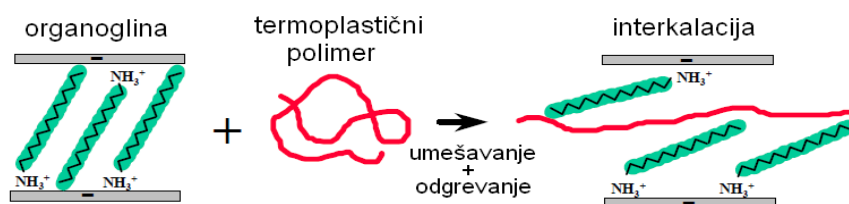
Slika 2.18. Šema pripreme nanokompozita *in situ* postupkom.<sup>[50]</sup>

Ovaj postupak pripreme nanokompozita prvi put je korišćen kod izrade NK najlon-6/glina koristeći  $\epsilon$ -kaprolaktam kao monomer<sup>[27]</sup>, a još je korišćen pri pripremi NK na bazi poliuretana<sup>[51]</sup>, poli(metil-metakrilata), polistirena<sup>[52]</sup> itd.

### 2.4.3. Priprema NK u masi

Priprema nanokompozita u masi se sastoji u zagrevanju smeše polimera i organoglina iznad temperature ostakljivanja polimera, statički ili pod dejstvom sila smicanja (Slika 2.19). Makromolekulski lanci difunduju iz rastopa polimera u prostor između slojeva i stvara se interkalarna ili eksfolirana struktura zavisno od stepena difuzije lanaca. Pokretačka sila je porast entropije koji se stvara raslojavanjem slojeva i nadoknađuje gubitak entropije polimernih lanaca ulaskom u međuprostor minerala gline. Priprema nanokompozita u masi ima veliku prednost nad *in situ* pripremom i

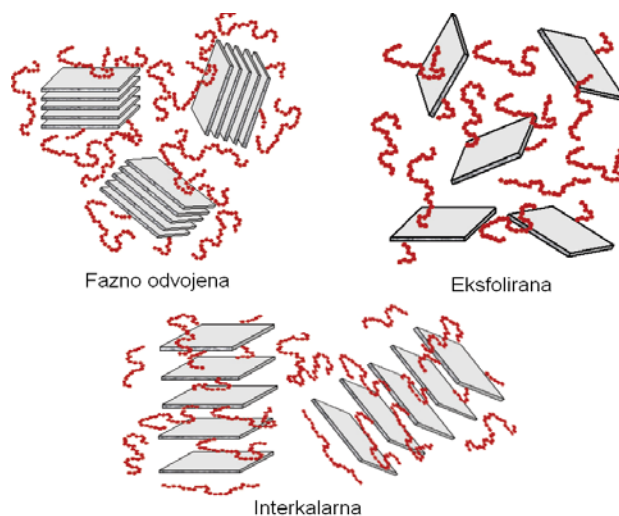
pripremom nanokompozita u suspenziji. Ova metoda je ekološki prihvatljiva, a i kompatibilna je sa industrijskim postupcima prerade termoplastičnih polimera kao što su ekstruzija i injekciono brizganje.<sup>[49]</sup>



Slika 2.19. Šema pripreme nanokompozita u masi.<sup>[50]</sup>

## 2.5. Struktura nanokompozita polimer/glina

Strukture nanokompozita polimer/glina su klasifikovane prema stepenu difuzije polimernih lanaca u prostor između slojeva minerala gline, odnosno prema stepenu interkalacije i eksfolijacije. Razni parametri kao što su priroda minerala gline, organski modifikator, polimerna matrica i metoda pripreme utiču na stepen interkalacije i eksfolijacije. Na Slici 2.20 prikazane su strukture polimernih nanokompozita.



Slika 2.20. Šematski prikaz strukture nanokompozita polimer/glina: fazno odvojena, interkalarna i eksfolirana.<sup>[32]</sup>

Fazno odvojena struktura se javlja kada je polimer umešan sa nemodifikovanim Mt ili sa modifikovanim Mt čiji modifikator uspostavlja slabe međupovršinske interakcije

sa polimernom matricom. Tada je onemogućena difuzija makromolekulskih lanaca u prostor između slojeva, a mineral gline se u polimernoj matrici nalazi u obliku agregata mikrometarskih dimenzija. Svojstva kompozita sa ovom strukturom su u rangu mikrokompozita.

Interkalarna struktura se javlja kada jedan ili više polimernih lanaca difunduju u prostor između slojeva minerala gline i na taj način povećaju rastojanje između slojeva (osnovno rastojanje), ali se pri tome ne narušava slojevita struktura. Rastojanje između slojeva kod NK sa interkalarnom strukturom je najčešće između 3,0 i 5,5 nm. Prisustvo makromolekulskih lanaca između slojeva minerala gline slabi elektrostatičke sile koje deluju između tih slojeva.

Eksfolirana struktura se dobija kada ulaskom makromolekulskih lanaca među slojeve minerala gline dođe do separacije odnosno mineral se raslojava do individualnih slojeva. U eksfoliranoj strukturi, mineral gline gubi svoju slojevitost kao rezultat delaminacije. Potpuno eksfolirana struktura je retko viđena u praksi i u realnosti struktura je mešavina interkalarne i eksfolirane strukture, a razlozi su velike bočne dimenzije slojeva, velika viskoznost rastvora i rastopa polimera i tendencija slojeva minerala gline da formiraju agregate. NK sa eksfoliranom strukturom su homogeniji od kompozita kod kojih je došlo do interkalacije.<sup>[53]</sup> Takođe, eksfolirana struktura je veoma poželjna jer ona dovodi do znatnog poboljšanja termičkih, mehaničkih, barijernih i zaštitnih svojstava nanokompozita. Da bi se postigao visok stepen eksfolijacije neophodno je optimizovati količinu modifikatora i dužinu njegovog alkil lanca, strukturu minerala gline, vrstu umreživača, uslove umrežavanja (temperatura i vreme), viskoznost, funkcionalnost pretpolimera ili polimera itd.

### 2.5.1. Karakterisanje strukture NK

Pri pripremi polimernih NK važno je znati stepen interkalacije i eksfolijacije odnosno njihov uticaj na svojstva nanokompozita. Drugim rečima, potrebno je analizirati strukturu pripremljenih nanokompozita. U realnosti, NK sadrži čestice gline na različitom nivou dispergovosti i više tehnika moraju simultano biti uključene prilikom analize njihove strukture u polimernoj matrici. Najčešće korišćene tehnike za karakterizaciju strukture NK, kao i za karakterizaciju nemodifikovanih glina i

organoglina su difrakcija X-zraka (XRD), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i optička mikroskopija (OM). Kao indirektna metoda za procenu stepena dispergovanosti koristi se još i analiza reoloških svojstava disperzija glina/polimer.<sup>[24]</sup>

### *Rendgenska difrakcija (XRD)*

Kao rezultat XRD analize čistog minerala gline i nanokompozita polimer/glina dobija se difraktogram na kome se zapaža pik karakterističan za slojevitou strukturu. Položaj pika koji potiče od refleksije X-zraka sa (001) ravni zavisi od osnovnog rastojanja ( $d_{001}$ -vrednost). Na osnovu položaja pika, difrakcionog ugla, osnovno rastojanje se izračunava koristeći Bragovu jednačinu:

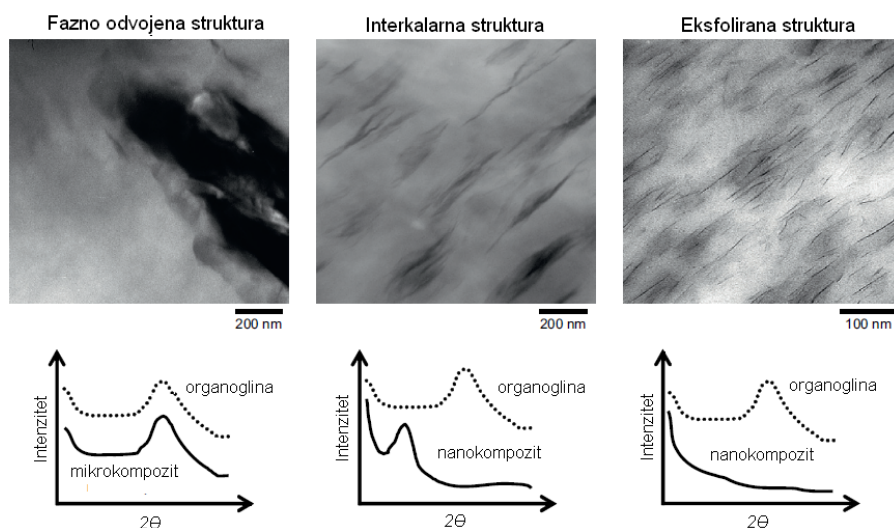
$$\sin \theta = n\lambda/2d \quad 2.1$$

gde je  $\lambda$  talasna dužina X-zraka,  $d$  je osnovno rastojanje jednako zbiru debljine sloja i rastojanja između slojeva,  $n$  je ceo broj, a  $\theta$  je izmereni difrakcioni ugao.

Promena  $d_{001}$ -vrednosti izaziva promenu položaja, širine i intenziteta karakterističnog pika u difraktogramu. Praćenjem položaja ( $2\theta$ ) i intenziteta pika može se odrediti stepen interkalacije i eksfolijacije. Prema Bragovom zakonu porast  $d_{001}$ -vrednosti izaziva širenje i pomeranje odgovarajućeg pika ka nižim vrednostima  $2\theta$  (Slika 2.21).<sup>[32]</sup> Iako se osnovno rastojanje povećava, privlačne sile između slojeva su još uvek prisutne. Odsustvo pika koji potiče od refleksije sa (001) ravni ukazuje da je formirana eksfolirana struktura. Međutim, odsustvo tog pika se ne može uzeti kao jedini dokaz da je došlo do eksfolijacije. Mala koncentracija minerala gline u nanokompozitu, širenje pika i preferentne orijentacije kristalita mogu da navedu do pogrešnih zaključaka pri tumačenju difraktograma. Dok mala koncentracija minerala gline i širenje difrakcionog pika mogu da budu razlog smanjenja intenziteta difrakcije i ukažu na eksfolijaciju, preferentna orijentacija može da bude razlog većeg intenziteta difrakcionog maksimuma i pogrešnog zaključka o izostanku eksfolijacije. Na drugoj strani, smanjenje uređenosti pakovanja slojeva širi pik i smanjuje intenzitet refleksije. Rendgenska difrakcija ne pruža informacije o prostornoj raspodeli minerala gline u polimernoj matrici jer se tokom analize dobija kao rezultat srednja vrednost osnovnog rastojanja po celoj zapremini uzorka.<sup>[53]</sup>

*Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)*

Direktan način vizuelnog posmatranja strukture polimernih nanokompozita može se postići transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM). TEM dopušta kvalitativno razmatranje unutrašnje strukture, eksfolijacije i prostorne raspodele slojeva u polimernoj matrici kao i njihove strukturne defekte. Na TEM mikrografima tamnije linije u svetlijoj matrici predstavljaju slojeve minerala gline zbog prisustva težih elemenata (Si, Al) u njegovim slojevima, za razliku od lakših elemenata (C, H, N) prisutnih u polimernoj matrici i prostoru između slojeva. Rastojanje između tamnijih linija određuje osnovno rastojanje i stepen raslojavanja. Na osnovu toga TEM-om se može utvrditi struktura nanokompozita koja uključuje interkalaciju, eksfolijaciju i defekte slojeva Mt.<sup>[32]</sup> Na Slici 2.21 su prikazani TEM mikrografi sistema sa fazno odvojenom, interkalarnom i eksfoliranom strukturom, uz odgovarajuće XRD difraktograme.



Slika 2.21. Rezultati TEM i XRD analize sistema sa različitim stepenom dispergovanosti minerala gline u polimernoj matrici.<sup>[24]</sup>

Iako je TEM veoma korisna metoda za kvalitativnu i kvantitativnu analizu strukture nanokompozita, ona može navesti na pogrešne zaključke. Jedan od razloga je mala zapremina uzoraka za TEM analizu (debljina  $\sim 50$  nm) što čini uzorak nereprezentativnim (mikrometarski agregati Mt su nevidljivi). Drugo, TEM projektuje 3D sliku na 2D ravan i to može dovesti do greške kod određivanja rastojanja između čestica. Takođe, sečenje na vrlo tanke uzorke dovodi do očigledne raspodele bočnih dimenzija čestica punioca što dalje stvara poteškoće kod izračunavanja odnosa veće i

manje dimenzije. Karakterisanje strukture nanokompozita polimer/glina zahteva temeljno analiziranje TEM slika dobijenih pri različitim uvećanjima i na različitim lokacijama.<sup>[31]</sup>

#### *Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)*

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) se može dobiti uvid u strukturu nanokompozita, analizirajući morfologiju površine loma.<sup>[7,54-57]</sup> Za razliku od transmisionog elektronskog mikroskopa gde se slika objekta dobija registrovanjem elektrona koji prođu kroz objekat, kod SEM-a se registruju rasuti elektroni (sekundarni elektroni i povratno rasuti elektroni). Ukoliko materijal nema dovoljno veliku električnu provodljivost da spreči naelektrisanje prouzrokovano udarima elektrona, uzorak mora biti presvučen tankim slojem elektroprovodnog materijala. Rezolucija većine skenirajućih elektronskih mikroskopa je oko 1 nm.<sup>[58]</sup>

#### *Optička mikroskopija (OP)*

Optička mikroskopija je još jedna od metoda za procenu stepena dispergovanosti minerala gline u disperzijama glina/polimer i umreženim uzorcima. Posmatrajući uzorak nanokompozita na optičkom mikroskopu čestice punioca sa dimenzijama manjim od 1  $\mu\text{m}$  su nevidljive jer je rezolucija optičkih mikroskopa ograničena talasnom dužinom vidljive svetlosti. Optička mikroskopija se najčešće koristi u kombinaciji sa TEM analizom usled nemogućnosti detekcije čestica minerala gline mikrometarskih dimenzija TEM metodom.<sup>[54,59-61]</sup>

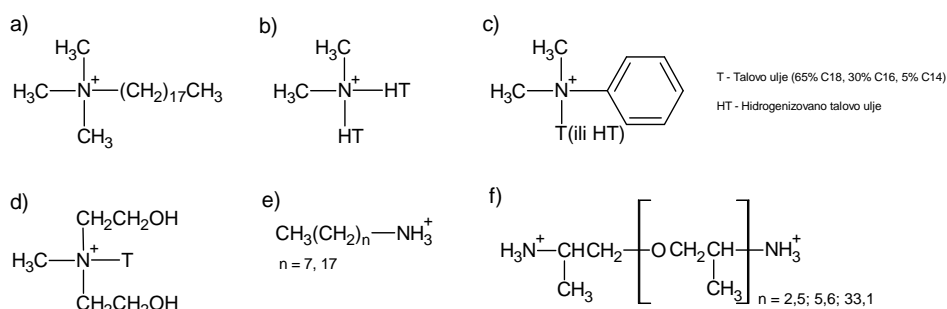
## 2.6. Struktura nanokompozita epoksidna smola/glina

Svojstva nanokompozita polimer/glina prvenstveno zavise od njihove strukture gde stepen dispergovanosti organogline u polimernoj matrici diktira stepen poboljšanja svojstava. Fizičko-hemijska svojstva prepolimera epoksidne smole, umreživača, organogline, stehiometrijski odnos prepolimer epoksidne smole/umreživač, postupak pripreme i viskoznost sistema su parametri koji u najvećoj meri utiču na strukturu nanokompozita.<sup>[10]</sup> U ovom odeljku je dat pregled literature koji se odnosi na uticaj pomenutih parametara na strukturu epoksidnih nanokompozita.



## 2.6.1. Uticaj tipa organogline na strukturu NK

Generalno, struktura NK drastično varira zavisno od količine i hemijske strukture modifikatora na površini slojeva organogline. Protonovani alkilmonoamini<sup>[3,4,11,12,62-64]</sup> sa različitim funkcionalnim grupama su najčešće korišćeni modifikatori montmorijonita kod epoksidnih NK, a još su u upotrebi protonovani diamini<sup>[13,65]</sup>, protonovani triamini<sup>[65]</sup>, alkilfosfonijum-joni<sup>[6,66]</sup>, kopolimeri stirena i akrilne kiseline<sup>[67]</sup> i silani<sup>[54,68]</sup>. Na Slici 2.22 su prikazane strukture modifikatora koji su korišćeni pri pripremi epoksidnih nanokompozita na bazi montmorijonita.



Slika 2.22. Strukturne formule modifikatora: a) trimetilstearylamonijum-jon; b) dimetildihidrogenizovanotalovouljeamonijum-jon; c) benzildimetitalovouljeamonijum-jon; d) metitalovoulje-bis-2-hidroksietilamonijum-jon; e) oktilamonijum-jon i oktadecilamonijum-jon; f) diprotonovani poli(oksi-propilen)amini.

Uloga modifikatora pri pripremi NK je da najpre stvori povoljnu okolinu za difuziju pretpolimera epoksidne smole i umreživača u prostor između slojeva i na taj način obezbedi jake međupovršinske interakcije Mt sa komponentama matrice. Ovaj korak pri pripremi nanokompozita uglavnom dovodi samo do porasta osnovnog rastojanja do određene vrednosti ( $d_{001} = 3,5-5,5$  nm), a eksfolijacija slojeva Mt najčešće izostaje. Pluart i saradnici<sup>[3]</sup> su demonstrirali da adekvatna kompatibilizacija montmorijonita sa pretpolimerom epoksidne smole i umreživačem kvaternim i primarnim alkilamonijum-jonima, praćena ekspanzijom slojeva montmorijonita, je neophodna za postizanje interkalarne ili eksfolirane strukture NK. U Tabeli 2.3 su prikazane  $d_{001}$ -vrednosti za disperzije oktilamonijum-Mt (OPTC8), oktadecilamonijum-Mt (OPTC18) i benzildimetitalovouljeamonijum-Mt (Tixogel) u pretpolimeru epoksidne smole (DGEBA) i umreživaču, poli(oksi-propilen)aminu (D2000). Disperzije su

pripremane ručnim mešanjem da bi se razdvojio mehanički efekat od efekta hemijskih interakcija na proces razbijanja uređene strukture Mt. Najizraženiji porast  $d_{001}$  Mt nakon umešavanja je primećen kada je korišćena organogлина OPTC18 kao posledica uspostavljanja jakih van der Valsovih veza dugog alkil lanca sa pretpolimerom epoksidne smole i umreživačem. Generalno, porast dužine alkil lanca u strukturi modifikatora poboljšava dispergovanost Mt u epoksidnoj smoli gde se struktura menja od interkalarne ka eksfoliranoj.<sup>[4,69,70]</sup> Takođe, jakim međupovršinskim interakcijama doprinose i dipolarne interakcije aromatskog jezgra sa komponentama matrice, što se posebno primećuje kod disperzija na bazi organogline Tixogel i umreživača.

Tabela 2.3.  $d_{001}$ -vrednost čistih organoglina i disperzija na bazi 5 mas.% organoglina u pretpolimeru epoksidne smole (DGEBA) i poli(oksi-propilen)aminu (D2000).<sup>[3]</sup>

Organogлина	$d_{001}$ organoglina, nm	$d_{001}$ DGEBA disperzije, nm	$d_{001}$ D2000 disperzije, nm
OPTC8	1,36	1,36	1,36
OPTC18	2,02	3,42	3,62
Tixogel	3,16	3,45	5,42

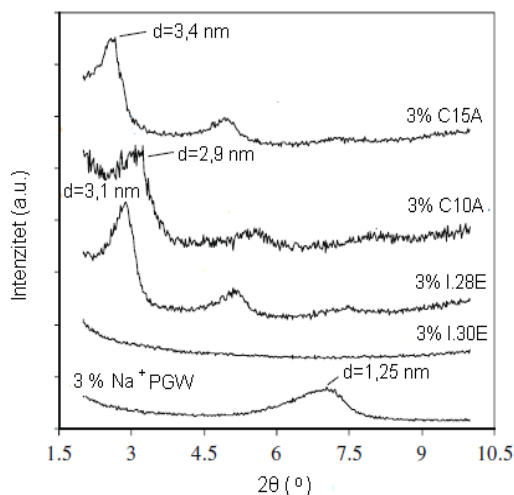
Upoređujući strukturu umreženih epoksidnih nanokompozita na bazi Mt modifikovanog kvaternim alkilamonijum- i fosfonijum-jonima Dai i saradnici<sup>[6]</sup> su primetili veću efikasnost fosfonijum-jona pri dispergovanju Mt. Pri sadržaju organogline sa fosfonijum-jonima kao modifikatorima od 7 mas.% NK je imao eksfoliranu strukturu, a interkalarna struktura ( $d_{001} = 3,3$  nm) je primećena kod nanokompozita na bazi amonijum-Mt. Iako je organska modifikacija neophodna da bi se ostvarila kompatibilnost epoksidne smole i montmorijonita, pojedini autori<sup>[11,70]</sup> su ukazali da porast količine modifikatora na površini slojeva Mt ne dovodi do poboljšanja dispergovanosti Mt u epoksidnoj matrici, već naprotiv može smanjiti difuziju pretpolimera epoksidne smole usled manje dostupnog prostora između slojeva. Kornman i saradnici<sup>[11]</sup> su koristili Mt sa različitim kapacitetom jonske izmene ( $CEC=140$  meq/100g i  $CEC=94$  meq/100g) za pripremu epoksidnih NK, a Mt modifikovali oktadecilamonijum-jonima. Na osnovu XRD analize utvrdili su da je nakon mešanja pretpolimera epoksidne smole i organoglina uređena struktura Mt i dalje prisutna ( $d_{001}=3,4$  nm) kod sistema na bazi Mt sa većim  $CEC$ -om, a na difraktogramu

sistema na bazi Mt sa manjim CEC-om pik koji potiče od (001) refleksije je izostao ( $d_{001} > 8,8$  nm).

Većina autora<sup>[13,17,63,70,71]</sup> smatra da se potpuna eksfolijacija minerala gline u epoksidnoj matrici jedino može ostvariti ukoliko se reakcija umrežavanja prepolimera epoksidne smole u prostoru između slojeva odigra dovoljno velikom brzinom, tj. uporediva je ili veća od brzine reakcije umrežavanja van slojeva ili ukoliko prepolimer homopolimerizuje na slojevima u odsustvu umreživača. Primarni i sekundarni alkilamonijum-joni su sposobni da katalizuju reakcije prepolimera epoksidne smole na slojevima Mt preko aktivnog vodonika ( $H^+$  jon) i na taj način pospeše dodatnu difuziju prepolimera epoksidne smole u prostor između slojeva Mt. Wang i saradnici<sup>[71]</sup> su pokazali da protonovani alkilmonoamini, alkildiamini i aminokarboksilne kiseline katalizuju otvaranje epoksidnog prstena na slojevima Mt u opsegu temperatura 200–280 °C pri čemu dolazi do dispergovanja čestica Mt do nanoslojeva, u odnosu na homopolimerizaciju samog prepolimera epoksidne smole koja se odigrala na 380 °C. Doprinos katalitičkog efekta primarnih alkilamonijum-jona na reakciju umrežavanja i dispergovanje Mt je prvi put ispitivan u radu Lan i saradnika.<sup>[70]</sup> Ubrzavanje reakcije između DGEBA i *m*-fenilendiamina u prostoru između slojeva Mt je dovelo do potpune eksfolijacije Mt u matrici. Za razliku od primarnih i sekundarnih alkilamonijum-jona koji su sposobni da katalizuju reakcije prepolimera epoksidne smole, tercijarni i kvaternerni alkilamonijum-joni nemaju katalitičko svojstvo usled niske kiselosti (male reaktivnosti  $H^+$  jona) i njihovo korišćenje favorizuje stvaranje interkalarnih struktura.<sup>[12,63]</sup>

Xidas i saradnici<sup>[12]</sup> su u epoksidnu matricu ugradili nemodifikovani Mt (Cloisite<sup>®</sup>Na<sup>+</sup>) i četiri vrste organo-modifikovanih Mt: oktadecilamonijum-Mt (Nanomer I.30E), trimetilstearilamonijum-Mt (Nanomer I.28E), dimetilbenzil hidrogenizovanotalovouljeamonijum-Mt (Cloisite<sup>®</sup>10A) i dimetildihidrogenizovano talovouljeamonijum-Mt (Cloisite<sup>®</sup>15A). Na Slici 2.23 su prikazani rendgenski difraktogrami umreženih epoksidnih nanokompozita sa 3 mas.% nemodifikovanog Mt (3 % Na<sup>+</sup>PGW) i organo-Mt (3% I.30E, I.28E, C10A, C15A). Za razliku od uzoraka sa Mt modifikovanim kvaternernim alkilamonijum-jonima kod kojih je prisutna uređena struktura Mt sa osnovnim rastojanjem od 2,9 do 3,4 nm, nanoslojevi Mt su eksfolirani kod nanokompozita sa Mt modifikovanim primarnim alkilamonijum-jonima. Takođe,

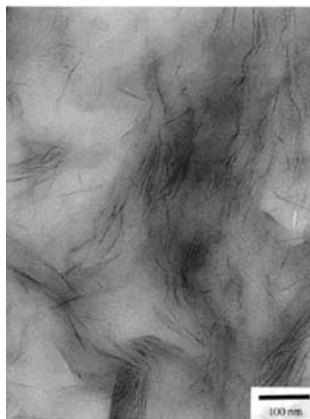
interkalacija prepolimera epoksidne smole i umreživača u prostor između slojeva nemodifikovanog Mt je izostala i osnovno rastojanje nanokompozita sa ovom Mt ima istu vrednost kao i čist nemodifikovani Mt ( $d_{001}=1,25$  nm).



Slika 2.23. Rendgenski difraktogram umreženih epoksidnih nanokompozita na bazi 3 mas.% nemodifikovanog Mt (3% Na<sup>+</sup> PGW) i organo-Mt (3% I.30E, I.28E, C10A, C15A).<sup>[12]</sup>

Brown i saradnici<sup>[63]</sup> smatraju da se uniformna disperzija Mt u epoksidnoj matrici može postići pre obrazovanja mreže (pre otpočinjanja reakcije umrežavanja) ili uporedo sa odvijanjem reakcije umrežavanja, a kada se dostigne tačka geliranja separacija slojeva Mt se zamrzava. Prvi proces dispergovanja Mt je praćen neželjenim porastom viskoziteta disperzije prepolimera epoksidne smole i organo-Mt, dok drugi način vođenja procesa dispergovanja Mt zahteva ubrzavanje reakcije prepolimera epoksidne smole u prostoru između slojeva. U radu je konstatovano da kvaternerna amonijum-so sa hidroksilnim grupama (OH) u strukturi (metiltalovoulje-bis-2-hidroksietilamonijum-jon (MT2EtOH)) ima ulogu kompatibilizatora i katalizatora reakcije umrežavanja epoksidnih NK poli(oksi-propilen)aminima. Za razliku od nanokompozita sa nefunkcionalizovanim kvaternernim alkilamonijum-jonima kao modifikatorima koji su imali interkalarnu strukturu, za NK na bazi MT2EtOH-Mt (komercijalni naziv: Cloisite<sup>®</sup>30B) je karakterističan veliki broj eksfoliranih slojeva, čak i pri sadržaju Mt od 10 mas.% (Slika 2.24). Eksfolirana struktura je posledica jakih vodoničnih veza modifikatora sa komponentama matrice i katalitičkog dejstva OH grupa na reakciju

umrežavanja koje je bilo prisutno čak i na temperaturi umešavanja nanokompozita sa umreživačem (75 °C).



Slika 2.24. TEM mikrograf epoksidnog nanokompozita na bazi 10 mas.% MT2EtOH-montmorijonita.<sup>[63]</sup>

Broj reaktivnih amino grupa modifikatora ima veliki uticaj na dispergovanje Mt, a njihov porast ima pozitivan efekat na eksfolijaciju Mt u nanokompozitu. Tipični primeri ovih modifikatora su diamini i triamini koji još služe kao umreživači prepolimera epoksidnih smola.<sup>[13,65]</sup> Triantafylidids i saradnici<sup>[13]</sup> su modifikovali montmorijonit i fluorohektorit minerale gline diprotonovanim poli(oksi-propilen)aminima različite molarne mase ( $n = 2,6$  (D230);  $5,6$  (D400);  $33,1$  (D2000))  $[\text{NH}_3\text{CHCH}_3\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_n\text{NH}_3]^{2+}$  i koristili ih za pripremu epoksidnih NK. Veliki stepen polimerizovanja u slojevima Mt je bio prisutan jedino kod sistema sa diaminom D2000 kao modifikatorom što je dalje vodilo do homogene disperzije nanoslojeva Mt u epoksidnoj matrici. Na drugoj strani, ograničena interkalacija slojeva Mt je bila prisutna kod epoksidnih sistema sa protonovanim diaminima manje molarne mase (D230, D400) što se povezuje sa elektrostatičkim interakcijama slobodne protonovane amino grupe modifikatora i susednog sloja Mt čime su sile koje drže slojeve na određenom rastojanju pojačane.

Xu i saradnici<sup>[72]</sup> su modifikovali Mt kopolimerima, a zatim pripremali epoksidne NK koristeći ove montmorijonite. Na osnovu XRD analize zaključili su da epoksidni nanokompoziti na bazi Mt modifikovanih kopolimerom stirena i akrilne kiseline imaju eksfoliranu strukturu zahvaljujući reakciji između epoksidnih grupa i karboksilnih grupa modifikatora u prostoru između slojeva Mt.

## 2.6.2. Uticaj metode pripreme na strukturu NK

Priprema nanokompozita epoksidna smola/glina podrazumeva umešavanje prepolimera epoksidne smole i minerala gline praćeno *in situ* polimerizacijom nakon dodatka umreživača. Proces umešavanja se može voditi na povišenoj temperaturi bez prisustva organskih rastvarača (u masi) ili u prisustvu lako isparljivih organskih rastvarača (u suspenziji) na niskim temperaturama. Rastvarači imaju ulogu organskog medijuma za dispergovanje minerala gline pre umešavanja sa prepolimerom epoksidne smole, a i snižavaju viskoznost reakcione smeše. Umešavanje u suspenziji (SM) ima prednost nad direktnim umešavanjem (DM) usled sposobnosti organskih rastvarača da ekspanduju slojeve Mt i na taj način olakšaju difuziju prepolimera epoksidne smole u prostor između slojeva.<sup>[15,16,56,73]</sup> Primena jakih sila smicanja tokom umešavanja organoglina i polimera je često neophodna da se razbije uređena struktura Mt. Zato se umešavanje prepolimera epoksidne smole i organoglina uglavnom vrši na uređajima koji mogu da proizvedu ove sile, kao što su mehaničke mešalice<sup>[74]</sup>, homogenizatori<sup>[75,76]</sup>, mešalice koje rade pri visokom pritisku<sup>[16]</sup>, centrifuge<sup>[77]</sup>, trovaljak<sup>[78]</sup>, kuglični mlinovi<sup>[79]</sup> i ultrazvučni sonifikatori i kupatila<sup>[56,80]</sup>.

Chen i saradnici<sup>[80]</sup> su pripremili potpuno eksfolirane epoksidne NK na bazi 3 mas.% oktadecilamonijum-montmorijonita SM metodom uz intenzivno mešanje i sonifikaciju pri čemu je organo-Mt dispergovan u acetonu. Kotsilkova i saradnici<sup>[15]</sup> su dispergovali različite organo-Mt u toluenu, a zatim ove disperzije umešavali sa prepolimerom epoksidne smole uz korišćenje magnetne mešalice i sonifikacije. Nanokompoziti pripremljeni SM metodom su imali eksfoliranu strukturu, a nanokompoziti pripremani DM metodom interkalarnu strukturu. Dean i saradnici<sup>[56]</sup> su takođe ukazali na prednosti korišćenja SM metode i sonifikacije pri pripremi NK epoksidna smola/glina.

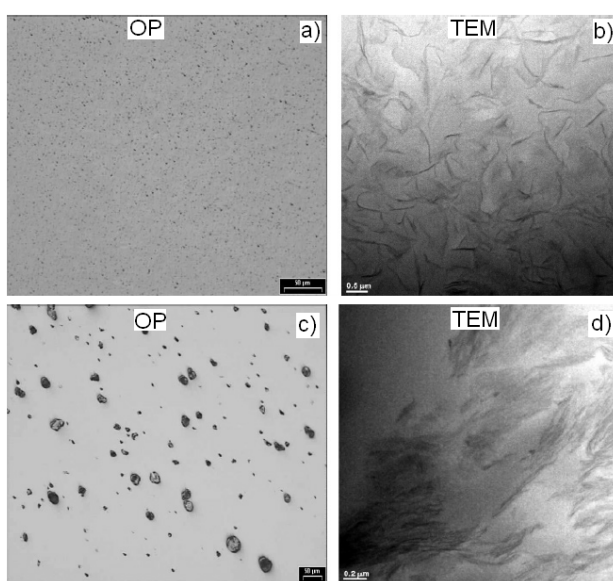
Zunjarrao i saradnici<sup>[76]</sup> su upoređujući strukturu epoksidnih nanokompozita sa 0,5–6 vol.% minerala gline konstatovali da priprema nanokompozita u homogenizatoru (UltraTurrax) pri velikim brzinama mešanja je efikasnija od pripreme sonifikacijom. Uticaj porasta temperature, brzine i vremena umešavanja prepolimera epoksidne smole i organogline u homogenizatoru na interkalaciju/eksfolijaciju minerala gline u NK je ispitan od strane Ngo i saradnika<sup>[75]</sup>. Iako ovi parametri nisu imali uticaj na interkalaciju organogline ( $d_{001}$ -vrednost) u nanokompozitima oni su pozitivno uticali na

dimenzije čestica Mt tako što su smanjili njihovu veličinu. Naročito je bio izražen uticaj brzine mešanja na strukturu NK. Saber-Samandari i saradnici<sup>[77]</sup> su umešavali pretpolimer epoksidne smole i organoglinu u centrifugi varirajući brzinu rotora (1500–4500 o/min), a zatim su analizirali stepen dispergovanosti minerala gline u umreženim nanokompozitima. Na osnovu TEM analize, oni su konstatovali da porast brzine rotora negativno utiče na stepen eksfolijacije Mt u ovim nanokompozitima, a da je pri brzinama većim od 3000 o/min osim grupisanja čestica gline prisutno i cepanje nanoslojeva Mt što umanjuje uticaj minerala gline kao punioca.

Yasmin i saradnici<sup>[1]</sup> su koristeći trovaljak za kratke vremenske periode pripremili epoksidne nanokompozite na bazi 1–10 mas.% organoglina sa visokim stepenom eksfolijacije. Spoljašnje sile smicanja koje su prisutne između valjaka su odgovorne za dispergovanje minerala gline do taktoida, a u kombinaciji sa difuzionim procesima one favorizuju difuziju pretpolimera epoksidne smole u prostor između slojeva minerala gline i odvajanje pojedinačnih slojeva. Ipak, autori ukazuju na mogućnost da primenom velikih sila smicanja može doći do cepanja nanoslojeve Mt čime se smanjuje njihov odnos veće i manje dimenzije. Lu i saradnici<sup>[79]</sup> su pri pripremi NK koristili homogenizator i kuglični mlin i na taj način primenili jake sile smicanja na aglomerisane čestice minerala gline što je rezultovalo visokim stepenom eksfolijacije Mt u nanokompozitima. Mlevenje u mlinu je vođeno u prisustvu ketona da bi se smanjila viskoznost sistema. Mešalica koja radi pri visokom pritisku (15000 psi) je korišćena za pripremu nanokompozita na bazi tetrafunkcionalnog pretpolimera epoksidne smole i oktadecilamonijum-Mt u radu Liu i saradnika<sup>[16]</sup>, a umešavanje je izvođeno u prisustvu acetona. Na osnovu optičke mikroskopije i XRD analize utvrđeno je da NK pripremani na ovaj način imaju manji broj čestica Mt u aglomerisanom stanju i veće rastojanje između nanoslojeva, u odnosu na nanokompozite pripremane DM metodom na magnetnim mešalicama.

Wang i saradnici<sup>[54]</sup> su koristili nov metod, nazvan *umešavanje iz paste*, za pripremu epoksidnih nanokompozita sa visokim stepenom eksfoliranosti Mt. Modifikacija Mt je najbitniji korak kod ovog načina pripreme i sastojala se iz tri stupnja. Prvi stupanj podrazumeva dispergovanje Mt u vodi čime se njena uređena struktura potpuno narušava, zatim se voda zamenjuje acetonom i na kraju dodaje modifikator (silan) disperziji Mt u acetonu uz intenzivno mešanje i sonifikaciju. Važna karakteristika ovog

načina pripreme je mala količina modifikatora (5 mas.%) potrebna za eksfolijaciju Mt u epoksidnoj matrici, u odnosu na komercijalne organogline koje normalno sadrže 25–50 mas.% modifikatora. Radi procene efikasnosti ove metode, uporedo su pripremljeni NK na bazi komercijalne organogline (Cloisite<sup>®</sup>93A) DM metodom na mehaničkoj mešalici, a rezultati optičke mikroskopije (OM) i transmisionne elektronske mikroskopije (TEM) nanokompozita su prikazani na Slici 2.25. Na Slici 2.25 se jasno vidi veća efikasnost metode *umešavanje iz paste* pri dispergovanju Mt nad DM metodom.



Slika 2.25. Rezultati optičke (OM) i transmisionne elektronske mikroskopije (TEM) za epoksidni NK pripreman metodom *umešavanje iz paste* (a,b) i za NK na bazi komercijalne organogline (Cloisite<sup>®</sup>93A) pripreman DM metodom (c,d).<sup>[54]</sup>

## 2.7. Svojstva nanokompozita epoksidna smola/glina

### 2.7.1. Reološko ponašanje disperzija glina/epoksidna smola

Poznato je da organogline imaju sposobnost da bubre u organskoj fazi (polimeri, organski rastvarači) gde se pri dovoljno visokim koncentracijama stvara fizička mreža čestica organogline (nanoslojevi, taktoidi, aglomerati) kroz celu zapreminu sistema.<sup>[3,15,18,81-85]</sup> Nakon primene napona na smicanje disperzije na bazi organogline počinju da teku kao posledica raskidanja fizičkih interakcija između čestica i njihove



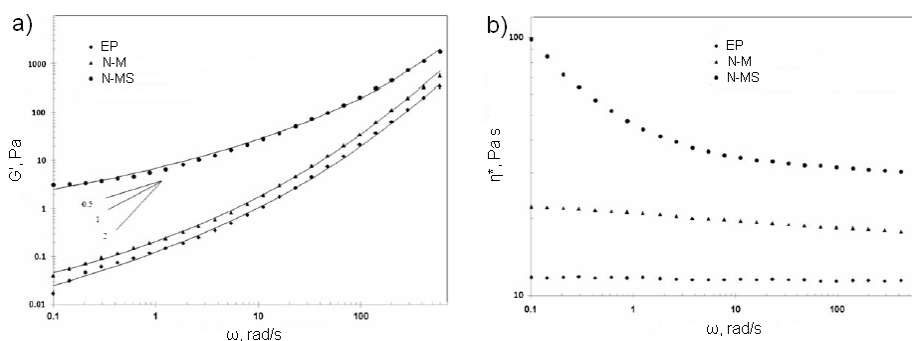
orijentacije u pravcu delovanja sile, a nakon prestanka delovanja sile gel struktura se ponovo stvara (tikotropno ponašanje). Bubrenje organoglina je kompleksan proces koji zavisi od fizičko-hemijskih svojstava neorganskih minerala gline (na primer *CEC*)<sup>[81,82]</sup> i modifikatora<sup>[15,82]</sup>, sadržaja minerala gline<sup>[3,15,82]</sup> i polarnosti organske faze.<sup>[18,83]</sup> Može se analizirati na nanometarskoj, mikrometarskoj i makroskopskoj skali koristeći različite tehnike. Za praćenje procesa bubrenja na mikrometarskoj i makroskopskoj skali se koriste reološka merenja i eksperimenti bubrenja, a porast rastojanja između slojeva minerala gline (nanometarsko bubrenje) se analizira pomoću XRD i TEM analiza (vidi poglavlje 2.5.1).

Polimeri, kao viskoelastične tečnosti, simultano ispoljavaju elastičan i viskozni odgovor na primenjenu deformaciju. Karakterizacija reoloških svojstava u širokom opsegu frekvencija (brzina smicanja) pruža viskoelastičan odgovor materijala u širokom opsegu vremena trajanja deformacije. Generalno, kada je vreme trajanja deformacije kratko (relativno visoke frekvencije) uzorak daje elastičan odgovor, a kada je deformacija primenjena tokom dugog vremena (relativno niske frekvencije) dominira viskozni odgovor. Dodatak organoglina polimeru stvara dodatan elastičan odgovor sistema na primenjenu deformaciju što se ogleda u poboljšanju reoloških svojstava polimera. Reološko ponašanje disperzija na bazi organoglina u regionu niskih frekvencija (brzina smicanja) je veoma uslovljeno organizacijom čestica minerala gline (mikrostruktura). Ako se fiksira sadržaj organogline glavni faktor koji utiče na reološka svojstva ovih disperzija je stepen dispergovanosti minerala gline, odnosno intenzitet međupovršinskih interakcija između polimera i modifikovane površine slojeva. Na taj način, oscilatorna i stacionarna reološka merenja mogu poslužiti kao indirektna metoda procene stepena dispergovanosti montmorijonita u disperzijama Mt/polimer i Mt/rastvarač. Pored toga, poznavanje reoloških svojstava je veoma važno pri pripremi nanokompozita, kao i njihovoj primeni.

Dosadašnji rezultati<sup>[15,82,84,86-88]</sup> ukazuju da disperzije u kojima je Mt u većoj meri eksfoliran (razvijeniya površina) će imati znatno bolja reološka svojstva u regionu niskih frekvencija (brzina smicanja). Osim intenzivnijih fizičkih interakcija između čestica Mt pri razvijenoj površini, odgovornost za takvo ponašanje ima i smanjena pokretljivost makromolekulskih lanaca u prostoru između nanoslojeva Mt (*efekat zarobljenosti*) gde je vreme njihove relaksacije produženo. Kao indikator poboljšane dispergovanosti Mt u

disperzijama je najčešće porast reoloških parametara, niže vrednosti nagiba zavisnosti modula sačuvane ( $G'$ ) i izgubljene energije ( $G''$ ) od frekvencije ( $\omega$ ) i intenzivnije pseudoplastično ponašanje disperzija (opadanje viskoznosti sa porastom frekvencije ili brzine smicanja) u regionu niskih frekvencija, odnosno brzina smicanja. Ovakav koncept je najpre primenjen kod disperzija na bazi termoplastičnih polimera<sup>[88]</sup> za koje je karakteristično da se u stanju rastopa nalaze u potpuno relaksiranom stanju, odnosno u regionu niskih frekvencija važe relacije  $G' \sim \omega^1$  i  $G'' \sim \omega^2$ .

Sodeifian i saradnici<sup>[86]</sup> su ispitivali uticaj načina pripreme na reološka svojstva disperzije pretpolimera epoksidne smole i 6 mas.% organogline, kao i na strukturu umreženog nanokompozita. XRD analiza je pokazala da umreženi nanokompozit pripreman mehaničkim mešanjem poseduje interkalarnu strukturu sa  $d_{001} = 2,65$  nm, a da je za nanokompozit pripreman mehaničkim mešanjem i sonifikacijom  $d_{001}$  dostiglo vrednost 3,9 nm. Intenzivnija difuzija pretpolimera epoksidne smole u prostor između slojeva organogline za nanokompozit pripreman sonifikacijom se odrazila i na dinamička reološka svojstva disperzija. Disperzija pripremana mehaničkim mešanjem i sonifikacijom je imala veće vrednosti  $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta^*$ , niže nagibe funkcija  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  i intenzivnije pseudoplastično ponašanje u regionu niskih frekvencija, u odnosu na disperziju pripremanu mehaničkim mešanjem i samog pretpolimera epoksidne smole. Na Slici 2.26 su prikazane funkcije  $G'(\omega)$  i  $\eta^*(\omega)$  za pretpolimer epoksidne smole i disperzije pripremane mehaničkim mešanjem i sonifikacijom. Na osnovu ovih rezultata očigledno je da energija koju uzorak prima tokom sonifikacije dodatno deaglomeriše čestice Mt i poboljšava elastična svojstva ovih disperzija.

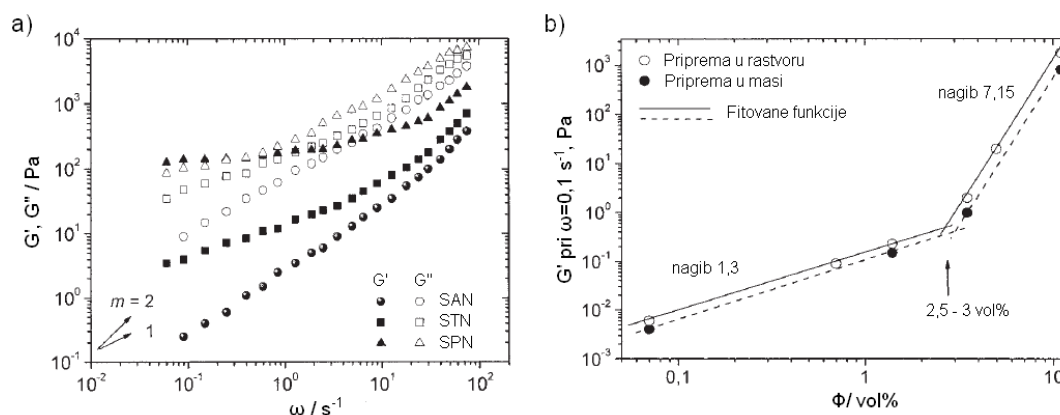


Slika 2.26. Zavisnost modula sačuvane energije ( $G'$ ) (a) i kompleksne viskoznosti ( $\eta^*$ ) (b) od frekvencije ( $\omega$ ) za pretpolimer epoksidne smole (EP) i disperzije na bazi 6 mas.% organogline pripremane samo mehaničkim mešanjem (N-M) i mehaničkim mešanjem i sonifikacijom (N-MS).<sup>[86]</sup>

Na sličan način, Kotsilkova<sup>[15]</sup> je ispitivala uticaj modifikacije površine minerala gline (heksadeciloktadecilamonijum-hlorid (SAN), trioktanmetilamonijum-hlorid (STN), oligo(oksi-propilen)dietilmetilamonijum-hlorid (SPN)), načina pripreme (direktno umešavanje (DM)/umešavanje u suspenziji (SM)) i sadržaja organogline (0,07–11,00 vol.%) na reološka svojstva disperzija pretpolimera epoksidne smole (DGEBA) i organoglina i strukturu umreženih nanokompozita. Na osnovu XRD i TEM analize umreženih nanokompozita, kao i reoloških merenja na disperzijama pokazano je da se SM metodom pripreme i SPN modifikacijom minerala gline uspostavljaju najjače međupovršinske interakcije između DGEBA i minerala gline što se ogleda u najboljim reološkim svojstvima ovih disperzija i najvećem stepenu eksfoliranosti minerala gline u epoksidnoj matrici. Funkcije  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  za disperzije na bazi 5 vol.% SAN-gline, STN-gline i SPN-gline (Slika 2.27a), pripremani DM metodom, pokazuju da moduli rastu, a nagibi funkcija  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  opadaju u oblasti niskih frekvencija po redosledu SPN-glina > STN-glina > SAN-glina.

Osim hemijske strukture modifikatora i načina pripreme, na reološka svojstva disperzija utiče i koncentracija organogline. Porast sadržaja organogline dovodi do poboljšanja reoloških svojstava disperzija zahvaljujući porastu intenziteta interakcija između čestica minerala gline. Praćenjem zavisnosti  $G'$  pri niskim frekvencijama od zapreminskog sadržaja STN-gline (Slika 2.27b) primećuje se da  $G'$  disperzija kontinualno raste sa porastom sadržaja minerala gline, a da se pri određenom sastavu reološka svojstva naglo poboljšavaju i nagib ove funkcije raste. Ova kritična koncentracija se u literaturi<sup>[88,89]</sup> povezuje sa prisustvom taktoida i naziva prvi perkolacioni sastav ( $\Phi^*$ ), a ispod  $\Phi^*$  se čestice organogline u disperzijama nalaze u obliku nanoslojeva. Dalji porast sadržaja gline dovodi do formiranja kontinualne fizičke mreže čestica gline i postiže se pri sastavu koji se naziva drugi perkolacioni sastav ( $\Phi^{**}$ ). Stvaranje ove strukture favorizuju interakcije između čestica gline kao što su ivica sloja-površina sloja i ivica sloja-ivica sloja.<sup>[18]</sup> Za disperzije sa sastavom  $\Phi \geq \Phi^{**}$  je karakteristično da pri niskim frekvencijama iskazuju elastično ponašanje, svojstvo gelova, tj. plato funkcije  $G'(\omega)$  i odnos  $G' > G''$ . Na Slici 2.27a se primećuje da je jedino disperzija na bazi SPN-gline dostigla  $\Phi^{**}$  pri sastavu 5 vol.%, a da je kod ostalih disperzija u celom opsegu frekvencija prisutno reološko ponašanje karakteristično za tečnosti ( $G'' > G'$ ). Prethodni rezultati<sup>[89]</sup> ukazuju da disperzija sa većim stepenom

dispergovanosti montmorijonita ima niže vrednosti perkolacionih sastava usled razvijenije površine i manjeg rastojanja između čestica gline, što je i potvrđeno na Slici 2.27b. Za disperzije pripremane u masi prvi perkolacioni sastav je postignut pri 3,0 vol.% sadržaju STN-gline, a pripremom u suspenziji pri 2,5 vol.%. U literaturi<sup>[90,91]</sup>, postoji model na osnovu kojeg se može izračunati broj nanoslojeva minerala gline po taktoidu ( $n_{per}$ ) i odnos veće i manje dimenzije ovih taktoida ( $A_f$ ) koristeći zapreminske i masene perkolacione sastave.

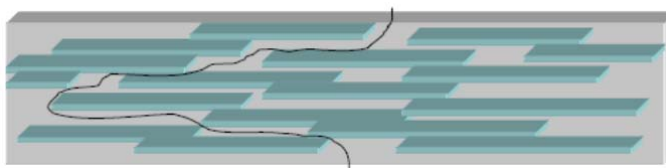


Slika 2.27. Zavisnost  $G'$  i  $G''$  od frekvencije za disperzije na bazi 5 vol.% minerala gline modifikovanog SAN, STN i SPN modifikatorom pripremljene u masi (a) i zavisnosti  $G'$  pri niskim frekvencijama disperzija od zapreminskog sadržaja STN-gline ( $\Phi$ )(b).<sup>[15]</sup>

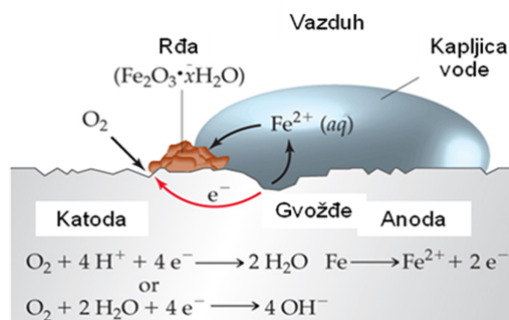
Iako je prethodno pokazano da jake međupovršinske interakcije između organogline i organske faze dovode do porasta osnovnog rastojanja (nanometarskog bubrenja), deaglomeracije organogline i poboljšanja reoloških svojstava (mikrometarsko bubrenje), nekoliko autora<sup>[3,18,81]</sup> su dokazali da ako organogлина bubri na mikrometarskoj i makroskopskoj skali to ne znači da je došlo i do porasta osnovnog rastojanja. Burgentzlé i saradnici<sup>[18]</sup> su konstatovali da makrogelovi nastaju perkolacijom taktoida koji ne moraju biti nabubrela u slojevima. Pluart i saradnici<sup>[3]</sup> su dokazali da difuzija pretpolimera epoksidne smole u prostor između slojeva rezultuje stvaranju slabih gelova, a da se jaki gelovi formiraju ako je organogлина ostala u aglomerisanom i flokulisanom stanju.

### 2.7.2. Barijerna i zaštitna svojstva umreženih NK

Jedan od najizraženijih uticaja minerala gline na svojstva polimera jeste poboljšanje njihovih barijernih i zaštitnih svojstava zahvaljujući barijernom efektu čestica gline.<sup>[4,6,8,60,92-95]</sup> Većina polimera pokazuje izvestan stepen propustljivosti posebno ako su dugo izloženi agresivnim korozionim vrstama (kiseonik, voda, joni), a minerali gline zbog svoje slojevite strukture i velike specifične površine smanjuju permeabilnost polimernog filma. Prirodno nepropustljivi nanometarski slojevi otežavaju difuziju gasova, rastvarača i korozionih vrsta kroz polimerni film gde putanja difuzije postaje krivudava i duža (Slika 2.28). Na taj način reakcija korozije na površini metala (Slika 2.29), ispod polimerne prevlake, je usporena. Stepenn poboljšanja barijernih svojstava i korozione stabilnosti polimernih prevlaka zavisi od toga koliko je produžen put koji moraju da prođu molekuli i joni kroz polimerni film, odnosno koliko je krivudav. Veći broj individualnih slojeva minerala gline odnosno veći stepen eksfolijacije, kao i porast bočne dimenzije slojeva, vodi ga boljim barijernim i zaštitnim svojstvima. Stoga, permeabilnost nanokompozita je funkcija odnosa veće i manje dimenzije čestica organogline, sadržaja organogline i orijentacije čestica. Kada su slojevi minerala gline orijentisani normalno na pravac difuzije gasova barijerni efekat je u potpunosti izražen.

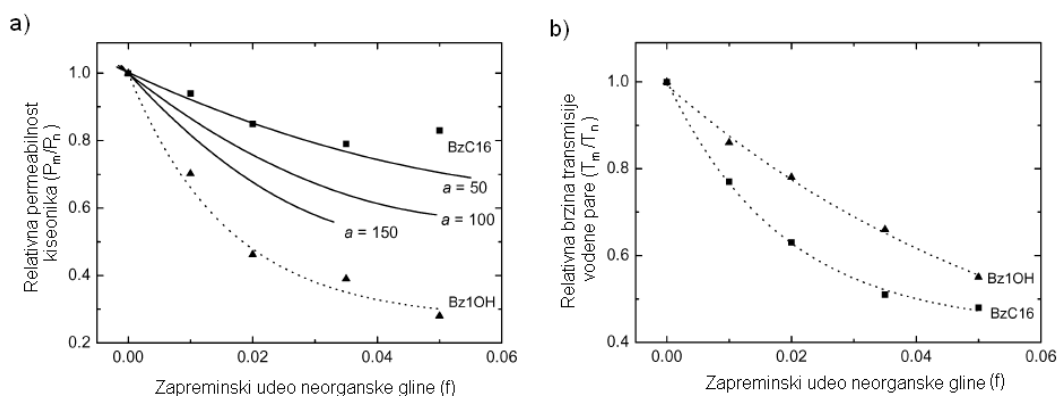


Slika 2.28. Šema mehanizma barijernog efekta minerala gline u kompozitima.<sup>[24]</sup>



Slika 2.29. Šematski prikaz odvijanja reakcije korozije.<sup>[96]</sup>

Yeh i saradnici<sup>[92]</sup> su primetili da dodatak 1 mas.% Mt modifikovanog tetradeciltrimetilamonijum-jonima epoksidnoj smoli snižava njenu permeabilnost prema kiseoniku za 36 % i prema azotu za 41 % što jasno odslikava pozitivan efekat čestica Mt na barijerna svojstva polimera. Takođe, epoksidni NK su imali znatno niži stepen apsorpcije vode u odnosu na samu epoksidnu smolu. Osman i saradnici<sup>[4]</sup> su potvrdili u svom radu da porast broja individualnih slojeva minerala gline smanjuje permeabilnost epoksidnog NK prema kiseoniku i vodenoj pari, kao i porast sadržaja organogline u kompozitu. Na Slici 2.30 je prikazana zavisnost relativne permeabilnosti prema kiseoniku i relativne brzine transmisije vodene pare od sadržaja organogline za epoksidne NK na bazi Mt modifikovanog benzilheksadecilamonijum-jonima (BzC16) i monoetilhidroksiamonijum-jonima (Bz1OH). Takođe, na Slici 2.30a su data i numerička predviđanja permeabilnosti uzoraka sa različitim odnosom veće i manje dimenzije ( $a = L/t$ ) slojeva Mt. Na osnovu ovih predviđanja primećuje se da je odnos veće i manje dimenzije čestica Mt kod sistema sa BzC16-Mt oko 50, a kod sistema sa Bz1OH-Mt znatno veći (250–300).

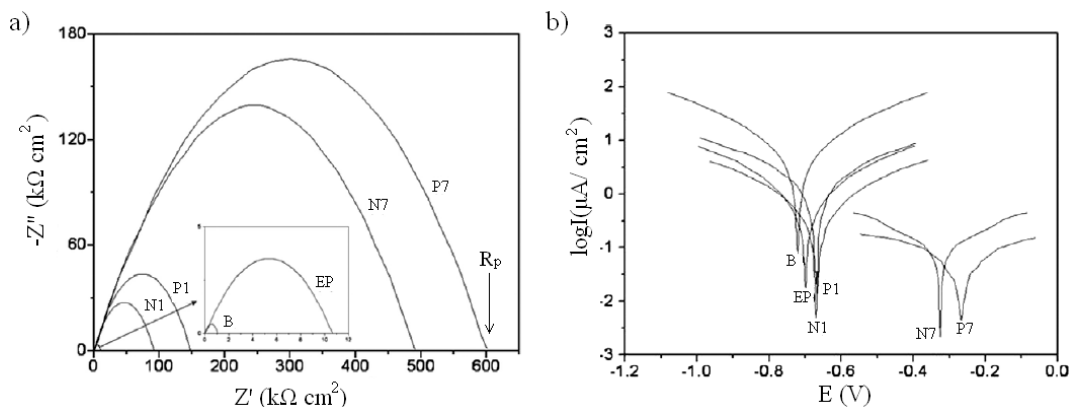


Slika 2.30. Relativna permeabilnost prema kiseoniku (a) i relativna brzina transmisije vodene pare (b) za epoksidne NK u funkciji sadržaja organogline Bz1OH-Mt i BzC16-Mt. Pune linije su numerička predviđanja pri različitim odnosima veće i manje dimenzije ( $a = 50; 100; 150$ ).<sup>[4]</sup>

Bagherzadeh i Mousavinejad<sup>[8]</sup> su u svojim radovima primetili poboljšanje barijernih i zaštitnih svojstava epoksidne smole u prisustvu organogline Cloisite<sup>®</sup> 30B, kao i pri porastu sadržaja organogline u NK. Nanokompozit sa 1 mas.% organogline je pokazao 70 % sniženu apsorpciju vode, a najbolja zaštitna svojstva su konstatovana za NK sa 3 i 5 mas.% organogline. Piazza i saradnici<sup>[93]</sup> su ispitivali efikasnost ubacivanja

malih količina (2–4 mas.%) nanopunioca (organoglina) i mikropunioca (barijum-sulfat) u epoksidnu smolu analizirajući korozionu stabilnost i adhezivna svojstva prevlaka na čeliku. NK na bazi organogline su ispoljili bolju korozionu stabilnost tokom testa u slanoj komori i adhezivna svojstva sa čelikom usled jačih međupovršinskih interakcija između polimera i organogline. Huttunen-Savirta i saradnici<sup>[94]</sup> su upoređivali adheziju i korozionu stabilnost epoksidnih NK na bazi minerala slojevite strukture (organo-modifikovani montmorijonit) i tubularne strukture (halozit). Iako su adhezivne interakcije između epoksidne matrice i metala blago pojačane u prisustvu oba tipa minerala gline to se ne može reći za korozionu stabilnost. Dok su male količine organo-Mt (0,5–1,0 mas.%) značajno poboljšale zaštitna svojstva epoksidne smole tokom 675 časova izlaganja rastvoru elektrolita, halozit je na drugoj strani pogoršao korozionu stabilnost epoksidne matrice. Ovo ukazuje da je velika specifična površina montmorijonita glavni razlog izraženog barijernog efekta ovih čestica u polimernoj matrici.

Koristeći spektroskopiju elektrohemijske impedancije (SEI) i metoda polarizacione krive i polarizacione otpornosti Dai i saradnici<sup>[6]</sup> su analizirali korozionu stabilnost sistema epoksidnih NK na bazi Mt modifikovanog kvaternernim alkilamonijum-jonima (TECN) i alkilfosfonijum-jonima (TECP) pri izlaganju 5 mas.% rastvoru natrijum-hlorida. SEI je nedestruktivna tehnika koja pruža mogućnost ispitivanja zaštitnih svojstava prevlaka sa visokom otpornošću prema delovanju korozivnih agenasa, a i ovom tehnikom je moguće detektovati početak reakcije korozije na metalu. Na Slici 2.31a je prikazana zavisnost imaginarnog dela impedancije ( $-Z''$ ) od realnog dela impedancije ( $Z'$ ) (Najkvistov dijagram) za nezaštićen čelik i čelik zaštićen epoksidnom smolom i NK sa 1 mas.% (TECN1, TECP1) i 7 mas.% organoglina (TECN7, TECP7). Na osnovu preseka krivih sa realnom osom pri visokim frekvencijama određena je otpornost elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ).



Slika 2.31. Najkvistov dijagram (a) i zavisnost gustine struje ( $I$ ) od elektrodnog potencijala ( $E$ ) (b) za nezaštićeni čelik (B), čelik zaštićen epoksidnom smolom (EP) i nanokompozitima TECN1 (N1), TECP1 (P1), TECN7 (N7) i TECP7 (P7).<sup>[6]</sup>

Veće vrednosti  $R_p$  za sisteme na bazi NK ukazuju da su zaštitna svojstva epoksidne prevlake poboljšana ugradnjom organoglina što se pripisuje blokiranju difuzije agresivnih vrsta kroz mikropore, prisutne u epoksidnoj matrici. Takođe, određen je korozioni potencijal ( $E_{\text{corr}}$ ), polarizaciona otpornost ( $R_{po}$ ) i gustina struje korozije ( $I_{\text{corr}}$ ) za sisteme sa čistom epoksidnom prevlakom i NK metodama polarizacione krive i polarizacione otpornosti. Na Slici 2.31b je data zavisnost gustine struje od elektrodnog potencijala. Dobijeni rezultati su ukazali da NK nanešeni na čelik pružaju veću otpornost prema koroziji u odnosu na epoksidnu smolu, na osnovu većih vrednosti  $E_{\text{corr}}$ ,  $R_{po}$  i manjih vrednosti  $I_{\text{corr}}$ . Ovakav trend je primećen i sa porastom sadržaja organogline u nanokompozitu. Ipak, stepen poboljšanja zaštitnih svojstava je bio veći za TECP sisteme usled veće sposobnosti fosfonijum-Mt da se disperguje u epoksidnoj matrici. Pored poboljšanja zaštitnih svojstava autori su potvrdili sniženu permeabilnost NK prema kiseoniku i vodenoj pari.<sup>[6]</sup>

Iako je primarna uloga modifikatora organogline da snize površinsku energiju slojeva i uspostave jake međupovršinske interakcije sa polimernom matricom oni mogu delovati i kao inhibitori korozije. Hang i saradnici<sup>[5,97,98]</sup> navode, na osnovu rezultata SEI merenja, da Mt modifikovani aminotris(metilenfosfonatnom kiselinom) (ATMP) i 3-indolbutanskom kiselinom (IBA) značajno poboljšavaju korozionu stabilnost epoksidne smole, povezano sa barijernim efektom čestica Mt i inhibitornim dejstvom ovih modifikatora.



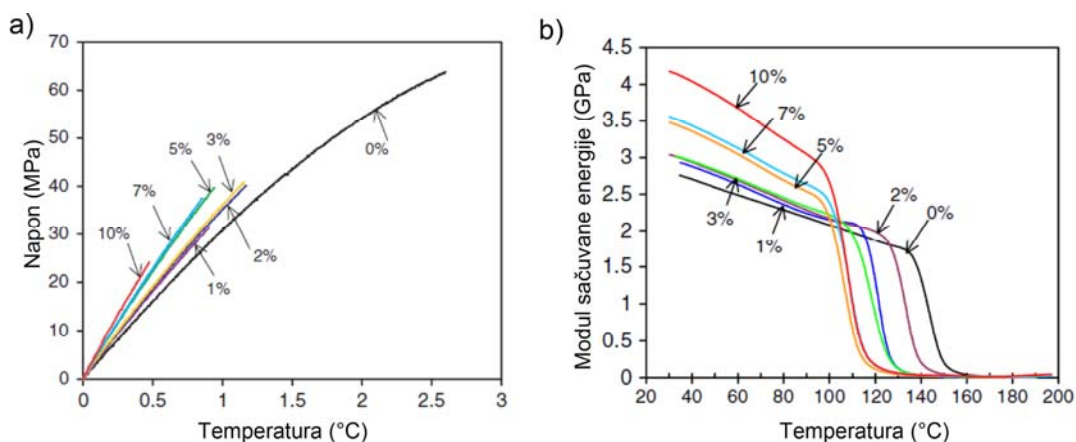
### 2.7.3. Mehanička svojstva umreženih NK

Ugradnja neorganskih punioca u polimere radi poboljšanja njihovih mehaničkih svojstava je u prošlosti bila vrlo čest slučaj, a punioci se iz tog razloga nazivaju još i ojačivači. Mehanizam ojačavanja se zasniva na većem otporu punioca prema deformaciji zbog njihovih velikih modula. Kada se punioc ugradi u polimernu matricu, on će nositi najveći deo primenjenog opterećenja na polimernu matricu, ako su međupovršinske interakcije između punioca i matrice zadovoljavajuće. Što je veća površina dodira punioca i polimerne matrice, a time i veće međupovršinske interakcije to će i mehanička svojstva NK biti bolja. Zahvaljujući velikim modulima (170 GPa)<sup>[78]</sup> i veoma razvijenoj površini dokazano je da su nanogline veoma efikasne u povećanju modula i ojačavanju polimerne matrice, pod uslovima dobre dispergovanosti njihovih čestica. Povećanje međupovršinskog kontakta površinskom modifikacijom minerala gline, koristeći pogodan organski modifikator, povećava stepen interkalacije i eksfolijacije, što dalje vodi boljem transferu napona. Stoga, mehanička svojstva nanokompozita polimer/glina su veoma osetljiva na promenu njihove mikrostrukture, odnosno na stepen dispergovanosti čestica minerala gline u polimernoj matrici.

Poboljšanje mehaničkih svojstava epoksidne smole u prisustvu nanoglina je najizraženije kod modula, iako je u nekim radovima zabeležen i porast zatezne čvrstoće, čvrstoće pri kompresiji i savijanju, udarne čvrstoće, žilavosti loma i tvrdoće.<sup>[7,16,55,56,78,99-102]</sup> Chan i saradnici<sup>[99]</sup> su zabeležili porast Jungovog modula od 34 % i porast zatezne čvrstoće od 25 % za epoksidne NK na bazi 5 mas.% nanogline, u odnosu na samu epoksidnu smolu. Liu i saradnici<sup>[100]</sup> su primetili porast modula sačuvane energije od 250 % u oblasti gumolikog ponašanja i od 10 % u oblasti staklastog stanja za NK sa 4 mas.% organogline, što ukazuje da stepen porasta modula osim strukture punioca zavisi i od fizičkog stanja u kom se nalazi polimerna matrica.

Basara i saradnici<sup>[101]</sup> u svom radu ukazuju na važnost organo-modifikacije minerala gline ispitujući mehanička svojstva NK na bazi komercijalne organogline Cloisite<sup>®</sup> 30B i nemodifikovanog Mt Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>. Ugradnja ovih montmorijonita je povećala vrednosti Jungov modula, zatezne čvrstoće, zatezne čvrstoće pri kidanju i udarne čvrstoće, ali se organoglina pokazala kao znatno bolji ojačivač usled bolje dispergovanosti i jačih međupovršinskih interakcija. NK sa 0,5–1 mas.% organogline su

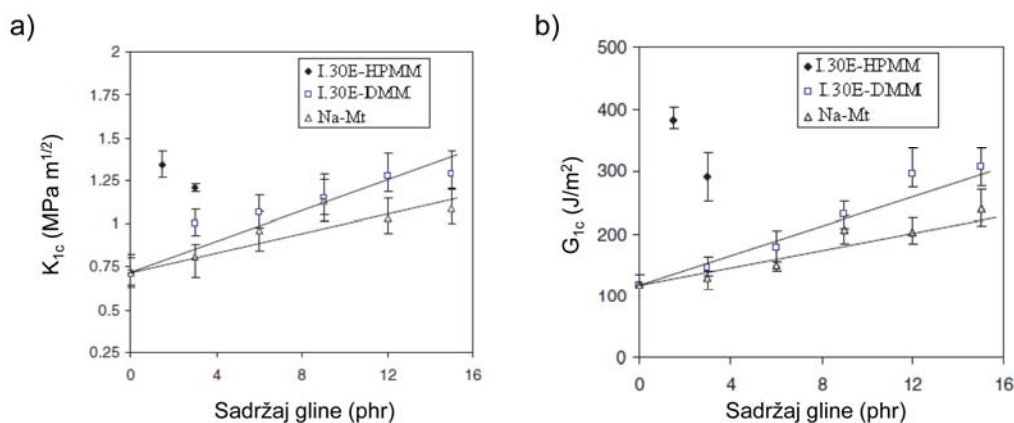
imali najveće vrednosti zatezne čvrstoće, a opadanje njihovih vrednosti sa daljim porastom sadržaja organogline je povezano sa agregacijom čestica i koncentrisanjem napona na njihovoj površini. Dalje, Yasmin i saradnici<sup>[1,78]</sup> su koristeći oglede istežanja i dinamičko-mehaničku analizu pokazali da Jungov modul i modul sačuvane energije epoksidnih NK na bazi dve vrste organogline (Cloisite<sup>®</sup>30B; Nanomer I.30E) rastu sa porastom njihovog sadržaja, a pri većim sadržajima organogline stepen poboljšanja se smanjuje. Takođe, zahvaljujući boljoj dispergovanosti organogline Cloisite<sup>®</sup>30B u NK, u odnosu na Nanomer I.30E (montmorijonit modifikovan oktadecilamonijum-jonima), ovi NK su imali veće module. Na Slici 2.32 su prikazane zavisnosti napon-deformacija i modul sačuvane energije-temperatura za nanokompozite epoksidna smola/Cloisite<sup>®</sup>30B. Na drugoj strani, primetno je opadanje zatezne čvrstoće pri kidanju i izduženja pri kidanju sa dodatkom ovih organogline epoksidnoj smoli, što je čest slučaj kod polimernih kompozita. Autori ovakav trend povezuju sa prevelikom viskoznošću sistema koja može stvoriti nano-šupljine, potencijalne inicijatore pukotina, usled odlaska vazduha i ukazuju na važnost degazacije pri pripremi uzoraka sa dobrim mehaničkim svojstvima.



Slika 2.32. Zavisnost napona od deformacije (a) i modula sačuvane energije od temperature (b) za epoksidne NK na bazi 1–10 mas.% organogline Cloisite<sup>®</sup>30B.<sup>[78]</sup>

Žilavost loma i mehanizam ojačavanja epoksidne smole u koju je ugrađen nemodifikovani montmorijonit (Na-Mt) i organogline (Nanomer I.30E) su ispitivani u radu Liu i saradnika.<sup>[16]</sup> Korišćena je trofunkcionalna epoksidna smola, a uzorci su pripremani postupcima mešanja koja daju dva različita stepena eksfolijacije čestica Mt:

priprema u mešalicama pri visokom pritisku uz prisustvo acetona (HPMM) i priprema na magnetnoj mešalici bez prisustva acetona (DMM). HPMM se pokazala kao znatno efikasniji postupak pripreme jer su na ovaj način pripremljeni uzorci imali veći stepen dispergovanja Mt. Vrednosti kritičnog faktora intenziteta napona,  $K_{1c}$ , i energije utrošene za lom po površini loma,  $G_{1c}$ , kompozita i nanokompozita u funkciji sadržaja Mt su prikazani na Slici 2.33. Dodatak 12 phr organogline epoksidnoj smoli je povećao  $K_{1c}$  i  $G_{1c}$  za 80 % i 125 %, odnosno za 45 % i 72 % kada je dodat nemodifikovani Mt. NK pripremljeni HPMM postupkom pokazuju znatno veću žilavost pri veoma malim sadržajima Mt u odnosu na NK pripremljene DDM metodom.



Slika 2.33. Kritični faktor intenziteta napona ( $K_{1c}$ ) i energija utrošena za lom po površini loma ( $G_{1c}$ ) nanokompozita (I30E-HPMM; I30E-DDM) i kompozita (Na-Mt).<sup>[16]</sup>

#### 2.7.4. Termička svojstva umreženih NK

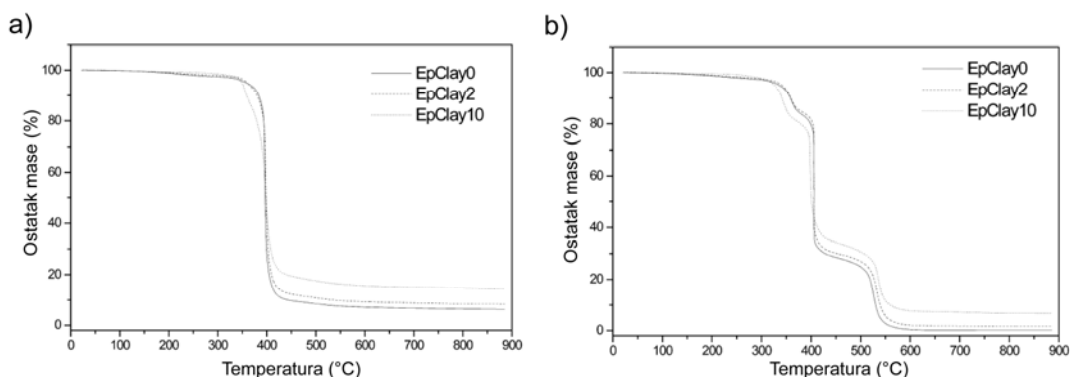
Nanokompoziti polimer/glina su poznati po visokoj termičkoj stabilnosti i smanjenoj zapaljivosti u odnosu na čist polimer. Poboljšana termička stabilnost se pripisuju nanoslojevima minerala gline koji se ponašaju kao toplotni izolatori. Čestice gline usporavaju difuziju isparljivih proizvoda degradacije iz matrice produžavanjem puta difuzije (barijerni efekat).<sup>[2,66,103-105]</sup> Takođe, nakon tretiranja nanokompozita plamenom čestice gline učestvuju u formiranju ostatka termičke degradacije sa strane uzorka koja je u kontaktu sa plamenom. Ovaj ostatak sa niskom permeabilnošću i visokom termičkom stabilnošću deluje kao zaštitni sloj koji smanjuje transfer toplote, apsorpciju kiseonika i odlazak isparljivih produkata termičke degradacije polimera. Na taj način,

formiranje ostatka sastavljenog od termički stabilne neorganske gline je najzaslužniji za smanjenu zapaljivost polimera u prisustvu minerala glina.<sup>[6,66,106,107]</sup>

Lakshmi i saradnici<sup>[2]</sup> su poredili termičku stabilnost nemodifikovanih i modifikovanih epoksidnih sistema na bazi četvorofunkcionalne i dvofunkcionalnih epoksidnih smola i 5 mas.% montmorijonita tretiranog heksadeciltrimetilamonijum-jonima (HDTMA) i heksadeciltrifenilfosfonijum-jonima (HDTTP). Termička stabilnost je analizirana poređenjem početne temperature degradacije ( $T_{5\%}$ ) koja se definiše kao temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5 % mase. Nanokompoziti su imali veće vrednosti  $T_{5\%}$  u odnosu na umreženu epoksidnu smolu, a najveću termičku stabilnost su imali NK na bazi diglicidil-etra bisfenola A (DGEBA). Ako poredimo organogline, porast  $T_{5\%}$  kod sistema DGEBA-HDTTP je bio izraženiji u odnosu na sistem DGEBA-HDTMA. Pored termički stabilnog neorganskog Mt, odgovornost za poboljšana termička svojstva imaju i temperaturno otporne fenil grupe prisutne u strukturi HDTTP modifikatora.

Gu i saradnici<sup>[103]</sup> su konstatovali da termička svojstva NK na bazi DGEBA i trietilamina kao umreživača zavise od sadržaja organogline, strukture organogline i atmosfere u kojoj se vrše ispitivanja. Na Slici 2.34 su prikazane TG krive umrežene epoksidne smole (EpClay0) i epoksidnih NK sa 2 mas.% (EpClay2) i 10 mas.% organogline (EpClay10), dobijene u atmosferi azota i vazduha. U atmosferi azota, termička degradacija uzoraka se odigrala u oblasti temperatura 350–420 °C, gde je kod uzoraka EpClay0 i EpClay2 prisutan jedan stupanj, a kod uzorka EpClay10 su prisutna dva stupnja. Degradacija epoksidnih smola u atmosferi azota započinje dehidratacijom (eliminacija OH grupa) i stvaranjem nezasićenih veza u lancu, a zatim dolazi do raskidanja termički osetljivih etarskih veza u  $\beta$ -položaju, u odnosu na nastale nezasićene grupe. Termička degradacija uzoraka u atmosferi vazduha je započeta na nižim temperaturama (320 °C) i odvijala se u tri koraka, a zasniva se na tri mehanizma: 1) oksidaciji metilenskih grupa, 2) oksidaciji kvaternernih C-atoma u alifatskom delu molekula, i 3) oksidaciji azota kod epoksidnih smola umreženih aminima.<sup>[108]</sup> Poređenjem  $T_{5\%}$  uzoraka konstatovano je da NK sa 2 mas.% organogline poseduje najveću termičku stabilnost zahvaljujući eksfoliranoj strukturi. Dodatak 10 mas.% organogline je smanjio termičku stabilnost kompozita, a povezuje se sa smanjenom reaktivnošću prepolimera u prisustvu agregata organogline i stvaranjem mreže sa

manjim stepenom umreženosti. Ostatak nakon termičke degradacije epoksidne smole je rastao sa dodatkom organogline.



Slika 2.34. TG krive umrežene epoksidne smole (EpClay0) i NK sa 2 (EpClay2) i 10 mas.% organogline (EpClay10) dobijene u atmosferi azota (a) i vazduha (b).<sup>[103]</sup>

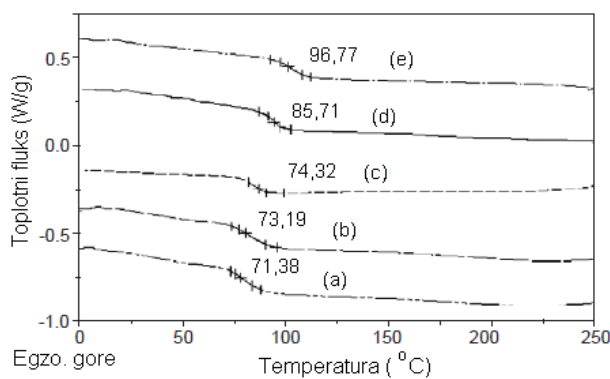
Zapaljivost nanokompozita epoksidna smola/glina na bazi montmorijonita modifikovanog fosfonijum-jonima i glicidiloksi propiltrimetoksisilanom (RPC) je u radu Wang i saradnika<sup>[66]</sup> analizirana određivanjem bezdimenzionalne veličine poznate kao kritični indeks kiseonika (LOI). LOI služi kao kvantitativna mera zapaljivosti materijala i proporcionalna je minimalnoj koncentraciji kiseonika koja je potrebna za održavanje plamena na materijalu tokom određenog vremenskog perioda. Autori su konstatovali da dodatak organoglina dovodi do porasta kritičnog indeksa kiseonika, a da veći broj eksfoliranih slojeva ima pozitivan uticaj na sniženje zapaljivosti. Porast LOI epoksidne smole od 11 jedinica je primećen nakon ubacivanja 5 mas.% RPC-a. Ovo je posledica stvaranja zaštitnog sloja na površini uzorka od strane nanoslojeva koji se odlikuju velikom otpornošću prema transportu mase i kiseonika. Kaya i saradnici<sup>[106]</sup> su pokazali da zapaljivost opada sa porastom sadržaja organogline u NK, gde je brzina gorivosti opala za 38 % kod sistema sa 10 mas.% nemodifikovanog Mt i za 58 % kod sistema sa 10 mas.% organogline.

### 2.7.5. Temperatura ostakljivanja umreženih NK

Uticaj organoglina na temperaturu ostakljivanja ( $T_g$ ) NK je intenzivno izučavan, ali još uvek postoje kontradiktornosti. Veliki broj autora<sup>[92,109]</sup> je zabeležio rast  $T_g$  epoksidne matrice sa dodatkom organogline, dok su neki autori<sup>[78,100,102,103,110]</sup> primetili

smanjenu  $T_g$  kod epoksidnih NK, kao posledica promena u strukturi mreže, odnosno pokretljivosti segmenata makromolekulskog lanca u blizini čestica organogline.

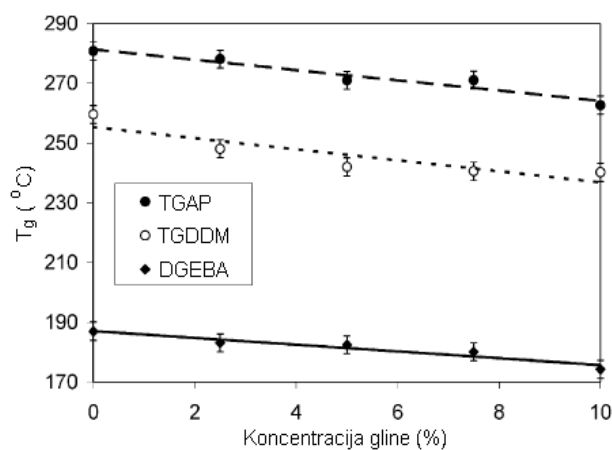
Porast  $T_g$  je povezan sa smanjenjem pokretljivosti segmenata makromolekulskog lanca polimera koji je fiksiran između slojeva minerala gline. Yeh i saradnici<sup>[92]</sup> su pripremali NK na bazi epoksidne smole modifikovane siloksanom i Mt modifikovanog kvaternim amonijum-jonima (tetradeciltrimetilamonijum-hlorid) i ispitivali  $T_g$  pripremljenih uzoraka diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Rezultati su pokazali da NK imaju interkalarnu strukturu, a da se dodatkom organogline  $T_g$  epoksidne smole pomera ka većim vrednostima (Slika 2.35).  $T_g$  je sa 71 °C za epoksidnu smolu porasla na 97 °C za NK sa 7 mas. % organogline. Miyagawa i saradnici<sup>[109]</sup> su takođe primetili porast vrednosti  $T_g$  epoksidnih NK na bazi organogline Cloisite<sup>®</sup>30B usled interkalacije epoksidne smole u prostor između slojeva Mt, u odnosu na čistu epoksidnu smolu.



Slika 2.35. DSC krive: epoksidne smole (a) i nanokompozita sa 1 mas. % (b), 3 mas.% (c), 5 mas.% (d) i 7 mas.% (e) organogline.<sup>[92]</sup>

Pri razmatranju uticaja modifikovanog montmorijonita na  $T_g$  mora se uzeti u obzir i sam modifikator. Smanjenje  $T_g$  se može pripisati modifikatorima koji su sposobni da katalizuju reakciju homopolimerizacije epoksidne smole i reakciju umrežavanja. Posledica odvijanja ovih reakcija je promenjena struktura polimerne mreže. Takođe, stehiometrijski odnos epoksidnih grupa i malih molekula umreživača je narušen, višak deluje kao plastifikator i zajedno sa homopolimerom smanjuje  $T_g$ . Postoji zavisnost između stepena interkalacije ili eksfolijacije Mt i smanjenja  $T_g$ . Usled velike kompatibilnosti organogline i epoksidne smole velike količine epoksidne smole ulaze u

prostor između slojeva i homolimerizacija se odigrava u velikoj meri. Veliki stepen homopolimerizacije vodi ka velikom stepenu eksfolijacije. NK u kome se eksfolijacija dogodila u najvećoj meri imaće najmanju vrednost  $T_g$ .<sup>[111]</sup> Becker i saradnici<sup>[102]</sup> su pripremali NK na bazi višefunkcionalnih epoksidnih smola i montmorijonita sa modifikatorom koji poseduje sposobnost da katalizuje reakcije epoksidne smole u prostoru između slojeva Mt (oktadecilamonijum-joni). Korišćeni su dvofunkcionalni (DGEBA), trofunkcionalni (TGDDM) i četvorofunkcionalni (TGAP) prepolimeri epoksidne smole. Na osnovu dinamičko-mehaničke analize (DMA) konstatovano je da sa porastom sadržaja organogline u epoksidnoj smoli  $T_g$  opada (Slika 2.36). NK na bazi četvorofunkcionalne smole zbog najvećeg stepena umreženosti imaju najviše vrednosti  $T_g$ . Yasmin i saradnici<sup>[78]</sup> su konstatovali da epoksidni NK na bazi komercijalnih organoglina Nanomer I.28E (trimetilstearylamonijum-montmorijonit) i Cloisite<sup>®</sup>30B imaju snižene  $T_g$  za oko 25 °C i 35 °C pri 5 mas.% organoglina kao posledica eksfolirane strukture Mt u nanokompozitu.



Slika 2.36. Promena  $T_g$  epoksidnih NK na bazi epoksidnih prepolimera različite funkcionalnosti sa promenom sadržaja organogline određene DMA-om.<sup>[102]</sup>

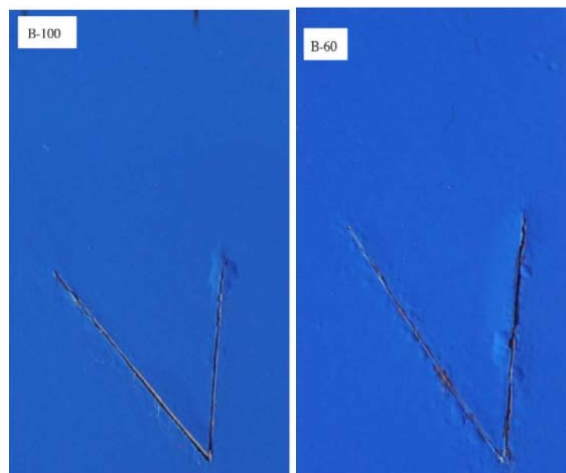
## 2.8. Primena epoksidnih NK pri pripremi zaštitnih prevlaka

Zaštita metala koji je u kontaktu sa agresivnim korozionim agensima je jedan od glavnih zadataka industrije organskih premaza. Svojstva kao što su odgovor na mehaničke napone, adhezija sa metalom i barijerni efekat prema korozionim agensima diktiraju zaštitna svojstva organskih prevlaka. Iako epoksidne smole poseduju dobra barijerna svojstva one su i dalje propustljive prema vodi, kiseoniku i jonima i predugi kontakt sa agresivnim agensima dovodi do korozije metala. Sposobnost polimera da spreči reakciju korozije na metalnoj površini se može uvećati dodatkom barijernog (glina,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>[60,112-114]</sup>, inhibitornog (fosfati, hromati, nitrati, borati)<sup>[115-117]</sup> ili žrtvujućeg (cink) punioca.<sup>[118-120]</sup> Barijerni punioci sprečavaju difuziju agresivnih vrsta (barijerni efekat), inhibitori formiraju pasivni sloj na međupovršini prevlaka/metal, a žrtvujući se može ponašati kao anoda (katodna zaštita). Do skoro, hromati su intenzivno korišćeni kao inhibitori korozije za epoksidne prevlake, ali su zbog svoje toksične i kancerogene prirode zamenjeni netoksičnim fosfatima.<sup>[115,116,121]</sup> Ipak, postoji jedna neprestana potreba da se poboljšaju zaštitna svojstva organskih prevlaka. Ekološki prihvatljive nanogline, sa velikom specifičnom površinom i izraženim barijernim efektom prema vodi, gasovima i jonima su postali idealni kandidati za modifikovanje komercijalnih epoksidnih premaza.

Iako su nanokompoziti epoksidna smola/glina često bili predmet istraživanja, broj radova<sup>[8,9,122,123]</sup> koji se bave modifikacijom epoksidnih premaza nanoglinama je mali. Bagherzadeh i Mousavinejad<sup>[8]</sup> su ugrađivali komercijalnu organoglinu Cloisite<sup>®</sup>30B u epoksidni premaz na bazi vodorastvornog umreživača, a na osnovu rezultata slane komore konstatovana je smanjena količina mehurova i korozionih proizvoda na površini modifikovane prevlake, u odnosu na nemonifikovanu prevlaku. Gârea i Horia<sup>[122]</sup> su modifikovali montmorijonit poli(oksi-alkilen)aminima sa različitim hidrofilno-lipofilnim (HLB) brojem (mera hidrofilnosti), a zatim pripremali sisteme sa belim i plavim epoksidnim prevlakama na bazi 0,5 mas.% ovih organoglina. Rezultati ispitivanja su ukazali na poboljšanje korozione stabilnosti, tvrdoće po Persozu, adhezije, elastičnosti i sjaja u prisustvu organoglina. Organoglina sa najhidrofobnijim modifikatorom (najniži HLB broj) se pokazala kao najkompatibilnija sa prevlakama i u najvećoj meri je poboljšala njihova svojstva. Na Slici 2.37 su prikazane površine plavih



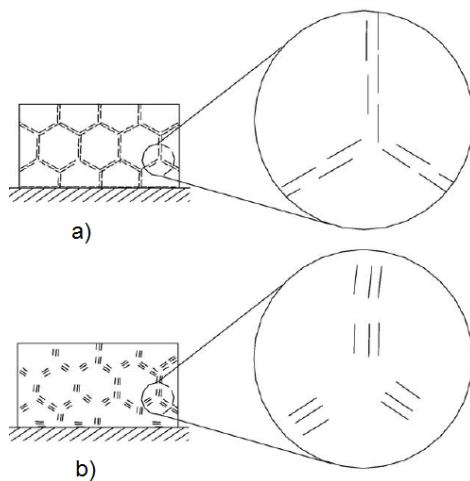
epoksidnih prevlaka sa modifikatorima koji imaju HLB broj 2 (B-60) i manji od 1 (B-100), nakon testa u slanoj komori tokom 1300 časova.



Slika 2.37. Površine plavih epoksidnih prevlaka na bazi modifikatora Mt sa HLB brojem 2 (B-60) i manjim od 1 (B-100), nakon testa u slanoj komori tokom 1300 časova.<sup>[122]</sup>

Kowalczyk i Spychaj<sup>[123]</sup> su modifikovali vodorazredive epoksidne premaze (osnovni, završni) direktnim ubacivanjem 1–5 mas.% organogline u premaze ili prethodnim dispergovanjem organogline u vodi koristeći perl mlin i disolver. Autori su konstatovali da apsorpcija vode, koroziona stabilnost, mehanička (tvrdoća, otpornost na abraziju) i adhezivna svojstva modifikovanih epoksidnih sistema zavise od vrste organogline, sadržaja organogline i načina ugradnje organogline u premaze. Najizraženije poboljšanje zaštitnih i mehaničkih svojstava je primećeno kod prevlake na bazi Mt modifikovanog amonijum-jonima sa polarnim OH grupama u strukturi, dok je dodatak ove organogline negativno uticao na adheziju osnovnih i završnih prevlaka. Na drugoj strani, prevlake na bazi Mt modifikovanog amonijum-jonima sa nepolarnim grupama u strukturi su ispoljile jače adhezivne interakcije sa metalom. Autori ovakve rezultate povezuju sa lokalizovanjem čestica organogline na međupovršini metal/prevlaka pri čemu dolazi do slabljenja adhezivnih interakcija i konstatuju da stepen dispergovanosti Mt određuje adhezivna svojstva epoksidnih prevlaka. Na Slici 2.38 je dat šematski prikaz organizacije čestica organogline u prevlaci i na međupovršini metal/prevlaka za sisteme sa većim (prevlaka na bazi organogline sa OH grupama u strukturi modifikatora) i manjim stepenom eksfolijacije Mt (prevlaka na bazi organogline sa

nepolarnim grupama u strukturi modifikatora). Lokalizovanje čestica Mt na međupovršini je izraženije kada je postignut veći stepen eksfolijacije, što je i bio slučaj kod prevlake na bazi organogline sa OH grupama u strukturi modifikatora.



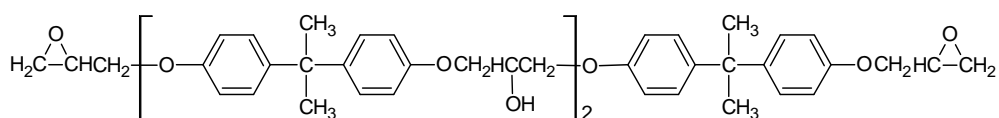
Slika 2.38. Šematski prikaz organizacije čestica Mt u prevlaci i međupovršini metal/prevlaka za prevlake sa većim (a) i manjim stepenom dispergovanosti Mt (b).<sup>[123]</sup>

### 3. Eksperimentalni deo

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Diglicidil-etar bisfenola A (DGEBA)

Kao pretpolimer epoksidne smole korišćen je dvofunkcionalni diglicidil-etar bisfenola A (DGEBA) (Slika 3.1), u obliku 75 mas.% rastvora u ksilenu. Komercijalni naziv pretpolimera epoksidne smole je CHS-EPOXY 210-X-75 (proizvod firme Spolchemie a.s.), a njegove karakteristike su date u Tabeli 3.1.



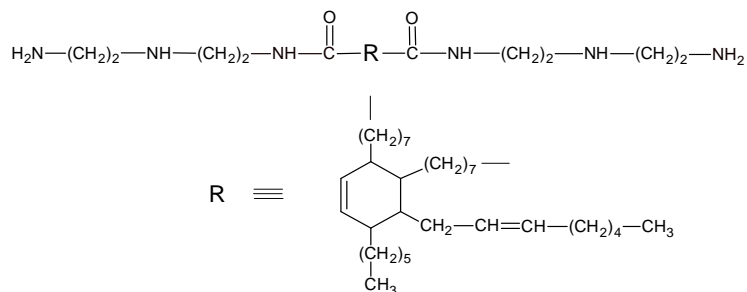
Slika 3.1. Struktura diglicidil-etra bisfenola A (DGEBA).

Tabela 3.1. Karakteristike epoksidne smole CHS-EPOXY 210-X-75 na bazi DGEBA.

Epoksidna ekvivalentna masa	445–500 g/mol
Epoksidni broj	2–2,5 mol/kg
Molarna masa DGEBA	900 g/mol
Viskoznost (25 °C)	5–12 Pa s
Gustina	1,0903 g/cm <sup>3</sup>

##### 3.1.2. Poli(amidoamin) (PAA)

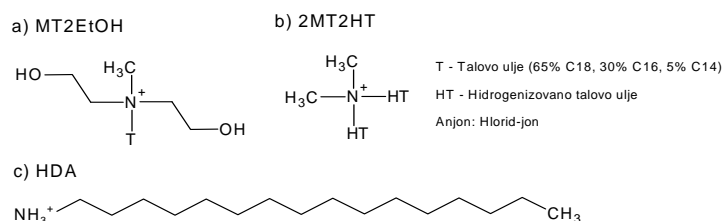
Kao umreživač pretpolimera epoksidne smole, a istovremeno i modifikator montmorijonita je korišćen poli(amidoamin) (PAA) na bazi dimera nezasićenih C18 masnih kiselina i alifatskih poliamina. Komercijalni naziv poli(amidoamina), u obliku 70 mas.% rastvora u ksilenu, je EPICURE 3115-X-70 (proizvod firme Momentive). Aaminski broj PAA je iznosio 230–246 mg KOH/g PAA, a ekvivalentna masa aktivnog vodonika 156 g PAA/eq. Na osnovu podataka dobijenih od proizvođača, kao i podataka dostupnih u naučnoj i stručnoj literaturi<sup>[21,124]</sup>, na Slici 3.2 je data pretpostavljena struktura PAA.



Slika 3.2. Aproximirana struktura poli(amidoamina) (EPICURE 3115-X-70) na bazi dimera nezasićenih C18 masnih kiselina i dietilentriamina (DETA).

### 3.1.3. Montmorijonit (Mt)

Minerali gline natrijum-montmorijonit (komercijalni naziv: Cloisite<sup>®</sup>Na<sup>+</sup>) i montmorijoniti modifikovani kvaternernim alkilamonijum-jonima (komercijalni naziv: Cloisite<sup>®</sup>30B; Cloisite<sup>®</sup>15A) su obezbeđeni od strane firme Southern clay products Inc. Komercijalni organo-Mt potiču od Cloisite<sup>®</sup>Na<sup>+</sup> čiji je kapacitet katjonske izmene (CEC) 92,6 meq/100g. Kao modifikatori organoglina Cloisite<sup>®</sup>30B (C30B) i Cloisite<sup>®</sup>15A (C15) su korišćeni metiltalovoulje-bis-2-hidroksietilamonijum-jon (MT2EtOH) i dimetildihidrogenovanotalovouljeamonijum-jon (2M2HT) (Slika 3.3). U talovom ulju su zastupljene sledeće masne kiseline: palmitinska (26 %), stearinska (14 %), miristinska (3 %), oleinska (47 %), palmitoleinska (3 %) i linolna (3 %). Karakteristike komercijalnih Mt, kao što su naziv i količina modifikatora (jona), sadržaj vode, ukupan gubitak mase i osnovno rastojanje ( $d_{001}$ -vrednost) su date u Tabeli 3.2. Korišćeni montmorijoniti se nisu razlikovali u raspodeli veličina čestica (10 % < 3  $\mu\text{m}$ ; 50 % < 6  $\mu\text{m}$ ; 90 % < 13  $\mu\text{m}$ ). Gustina C30B je iznosila 1,98 g/cm<sup>3</sup>.



Slika 3.3. Strukture modifikatora organo-Mt C30B, C15A i HDA-Mt.

Table 3.2. Karakteristike komercijalnih montmorijonita.

Montmorijonit	Modifikator (jon)	TGA		XRD	
	Naziv	Količina	Sadržaj vode, mas. %	Ukupan gubitak mase, mas. %	$d_{001}$ , nm
Na-Mt	Natrijum-jon ( $\text{Na}^+$ )	CEC	4–9	7,0	1,17
C30B	Metitalovoulje-bis-2-hidroksietilamonijum-jon (MT2EtOH)	0,97 CEC	< 2	30	1,85
C15A	Dimetildihidrogenovanotalovoulje amonijum-jon (2M2HT)	1,35 CEC	< 2	43	3,15

### 3.1.4. Heksadecilamin (HDA)

Heksadecilamin (HDA), korišćen kao modifikator Mt, je obezbeđen od strane Acros Organics (Slika 3.3c).

### 3.1.5. Rastvarači

Organski rastvarači, korišćeni za dispergovanje (bubrenje) organoglina i podešavanje viskoznosti disperzija Mt/epoksidna smola i premaza pri nanošenju na čelik (ksilen, *n*-butanol, metil-etil-eton (MEK), cikloheksan, aceton, metanol, etanol, acetonitril, dimetilsulfoksid (DMSO), dimetilformamid (DMF)) su obezbeđeni od strane firme Zorka Pharma, Lachema, Centrohem, Merck, Fluka-Garantie.

## 3.2. Modifikacija montmorijonita

Modifikacija montmorijonita (Na-Mt) je podrazumevala reakciju izmene jona  $\text{Na}^+$  u prostoru između slojeva protonovanim heksadecilaminom (HDA) i poli(amidoaminom) (PAA). Najpre je 5 g Na-Mt dispergovano u 500 ml dejonizovane vode mešanjem na mehaničkoj mešalici tokom 1 časa na 80 °C i pri brzini 700 o/min. Protonovanje modifikatora je vršeno u smeši voda/etanol uz dodatak rastvora hlorovodonične kiseline koncentracije 3 mol/dm<sup>3</sup>. Reakcija izmene jona se odigrala mešanjem rastvora protonovanog modifikatora i suspenzije Na-Mt/voda na mehaničkoj mešalici tokom

3 časa na 80 °C i pri 700 o/min. Modifikovani montmorijonit je profiltriran uz pomoć Bihnerovog levka i ispiran smešom voda/etanol (250 ml/250 ml) u cilju uklanjanja zaostalih hlorid-jona. Sintetisane organogline su sušene na 40 °C tokom 48 časova, a zatim mlevene u ahatnom avanu. Pre upotrebe organo-Mt su dodatno sušeni 24 časa u vakuum sušnici (3 mmHg) na 25 °C.

U Tabeli 3.3 su date mase i količine modifikatora korišćene pri modifikaciji montmorijonita, kao i teorijski sadržaj modifikatora u organoglinama. Količine modifikatora su izražene preko odnosa količine amino grupa modifikatora i Na<sup>+</sup> jona montmorijonita, odnosno kapaciteta jonske izmene ( $n(\text{NH})/\text{CEC}$ ). Pri proračunu potrebne količine poli(amidoamina) za modifikaciju Mt, korišćena je količina amino grupa u 1 g PAA ( $4,24 \cdot 10^{-3}$  mola), prethodno izračunata na osnovu aminskog broja (238 mg KOH/g) prema jednačini 3.1. Modifikatori su uzeti u višku u odnosu na izmenljive jone natrijuma u međuprostoru Mt, a njihove količine su iznosile 1,10  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  za HDA-Mt i 1,10, 1,30 i 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  za PA-Mt organogline. U cilju ispitivanja uticaja broja protonovanih amino grupa PAA na efikasnost modifikacije Mt i strukturu i svojstva nanokompozita, variran je stepen protonovanja PAA (75 %; 100 %), a teorijska količina protonovanih amino grupa ( $n(\text{NH}_3^+)/\text{CEC}$ ) je data u Tabeli 3.3.

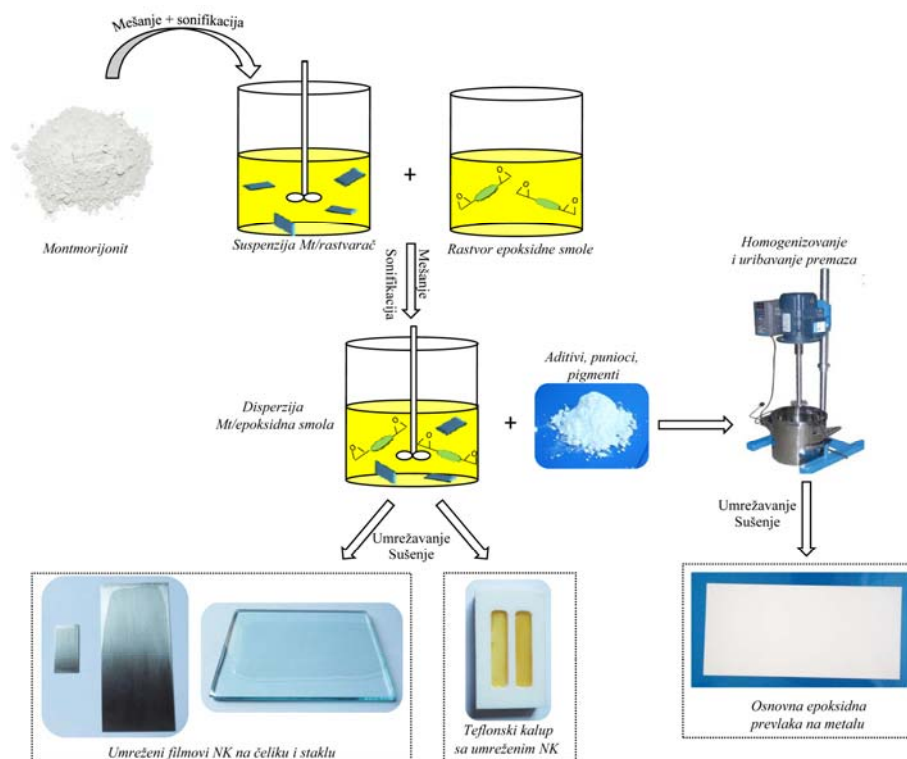
$$n(\text{NH}) = \frac{\text{Aminski broj}}{56100} \quad 3.1$$

Tabela 3.3. Sastav sintetisanih organo-montmorijonita (HDA-Mt; PA-Mt).

Šifra	Modifikator	Masa modifikatora, g	Sadržaj modifikatora, mas. %	Količina mod., $n(\text{NH})/\text{CEC}$	Stepen protonovanja, %	$n(\text{NH}_3^+)/\text{CEC}$
HDA-Mt	HDA	1,23	19,7	1,10	100	1,10
PA1(100%)-Mt	PAA	1,20	19,3	1,10	100	1,10
PA1(75%)-Mt	PAA	1,20	19,3	1,10	75	0,82
PA2(100%)-Mt	PAA	1,44	22,4	1,30	100	1,30
PA2(75%)-Mt	PAA	1,44	22,4	1,30	75	1,00
PA3(100%)-Mt	PAA	1,92	27,7	1,75	100	1,75
PA3(75%)-Mt	PAA	1,92	27,7	1,75	75	1,31

### 3.3. Priprema epoksidnih nanokompozita

U radu su pripremljene četiri serije epoksidnih nanokompozita na bazi montmorijonita *in situ* polimerizacijom diglicidil-etra bisfenola A (DGEBA) u prisustvu poli(amidoamina) kao umreživača, pri čemu je korišćena metoda pripreme iz suspenzije (SM) i metoda direktnog mešanja (DM). Takođe, kao referentni uzorak pripremljena je umrežena epoksidna smola (EP). Za razliku od DM metode gde su montmorijoniti direktno mešani sa rastvorom epoksidne smole, SM metod je podrazumevao prethodno dispergovanje organo-montmorijonita u organskim rastvaračima (Slika 3.4). Kao organski medijum za dispergovanje O-Mt korišćeni su razređivač (79 mas.% ksilen, 11 mas.% metil-etil-eton, 10 mas.% *n*-butanol) i smeša ksilen/dimetilformamid (maseni odnos 80:20). Dispergovanje organo-Mt u rastvaračima, kao i mešanje čistih Mt (DM metoda) i suspenzija Mt/rastvarač (SM metoda) sa rastvorom epoksidne smole je vođeno na magnetnoj mešalici uz sonifikaciju na ultrazvučnom kupatilu (Bandelin electronics; 35 kHz). Dobijenim disperzijama Mt/epoksidna smola je dodata stehiometrijska količina umreživača, pri molskom odnosu CHS EPOXY 210-X-75 : EPICURE 3115-X-75 = 5:1, uz odigravanje reakcije umrežavanja i isparavanje organskih rastvarača.



Slika 3.4. Šema pripreme nanokompozita epoksidna smola/glina i komercijalnih epoksidnih premaza metodom pripreme iz suspenzije.

Pri pripremi nanokompozita variran je sadržaj i tip organo-montmorijonita (struktura, količina i stepen protonovanja modifikatora), kao i metoda pripreme (DM/SM metoda). Šifre uzoraka, njihov sastav i metoda pripreme su prikazani u Tabeli 3.4. U cilju optimizacije sadržaja Mt u nanokompozitima prvo je pripremljena serija NK sa 1–10 mas.% komercijalnog montmorijonita C30B SM metodom, koristeći razređivač kao sredstvo za dispergovanje Mt (Serija I). Dalje, da bi se ispitaio uticaj strukture modifikatora i navedenih metoda pripreme na stepen dispergovanosti Mt i svojstva nanokompozita pripremljena je serija epoksidnih kompozita sa 1 mas.% HDA-Mt, C30B, C15A i Na-Mt, koristeći SM i DM metode (Serija II). Montmorijoniti modifikovani poli(amidoaminom) su ugrađeni u epoksidne NK SM metodom koristeći razređivač (Serija III) ili smešu ksilen/DMF (80:20) (Serija IVa i IVb) kao medijume za njihovo predispergovanje. Za razliku od Serije III i IVa gde je variran sadržaj PA-Mt u opsegu 0,5–5 mas.%, pri pripremi Serije IVb je variran sastav samih PA-Mt organoglina. Uslovi pri kojima su pripremane navedene serije kompozita su prikazani u Tabeli 3.5.



Tabela 3.4. Sastav i šifre uzoraka nanokompozita Serije I, II, III i IV.

Serija	Šifra	Montmorijonit		Metoda pripreme	Dispergovanje Mt u rastvaračima	
		Tip	Sadržaj <sup>a</sup> , mas. %		Rastvarač	Sadržaj <sup>b</sup> , mas. %
I	SI-N-1B	C30B	1	SM	Razređivač	10
	SI-N-3B		3			
	SI-N-5B		5			
	SI-N-8B		8			
	SI-N-10B		10			
II	SII-ND-1Na	Na-Mt	1	DM	-	-
	SII-ND-1H	HDA-Mt				
	SII-ND-1B	C30B				
	SII-ND-1A	C15A		SM	Razređivač	10
	SII-N-1H	HDA-Mt				
	SII-N-1B	C30B				
	SII-N-1A	C15A				
III	SIII-N-1PA3(75%)	PA3(75%)-Mt	1	SM	Razređivač	25
	SIII-N-3PA3(75%)		3			
	SIII-N-5PA3(75%)		5			
IVa	SIV-N-0,5PA3(75%)	PA3(75%)-Mt	0,5	SM	Ksilen/DMF (80:20)	15
	SIV-N-1PA3(75%)		1			
	SIV-N-3PA3(75%)		3			
IVb	SIV-N-0,5PA3(100%)	PA3(100%)-Mt	0,5	SM	Ksilen/DMF (80:20)	15
	SIV-N-0,5PA2(100%)	PA2(100%)-Mt				
	SIV-N-0,5PA2(75%)	PA2(75%)-Mt				
	SIV-N-0,5PA1(100%)	PA1(100%)-Mt				
	SIV-N-0,5PA1(75%)	PA1(75%)-Mt				

a) Odnosi se na sadržaj montmorijonita u umreženom kompozitu.

b) Odnosi se na sadržaj montmorijonita u suspenzijama Mt/rastvarač.

Tabela 3.5. Uslovi pripreme uzoraka nanokompozita Serije I, II, III i IV.

Serija	Metoda pripreme	Dispergovanje Mt u rastvaračima	Mešanje suspenzije Mt/rastvarač sa DGEBA	Režim umrežavanja
I	SM	25 °C: 1 č. pri 1000 o/min; 60 °C: 1,5 č. pri 1000 o/min; Sonifikacija 10 min. na 25 °C	25 °C: 30 min. pri 200 o/min; Sonifikacija 10 min. na 25 °C	Epruvete: 3 dana na 25 °C, 1 č. na 100 °C, 4 č. na 150 °C, 3 dana u vakuum sušnici (3 mmHg) na 60 °C
II	DM/SM	25 °C: 1 č. pri 1000 o/min; 60 °C: 1,5 č. pri 1000 o/min; Sonifikacija 10 min. na 25 °C	40–50 °C: 2 č. pri 200–300 o/min; Sonifikacija 10 min. na 25 °C	Epruvete: 3 dana na 25 °C, 1 č. na 100 °C, 19 č. na 150 °C; Filmovi: 20 č. na 25 °C, 1 č. na 100 °C
III	SM	25 °C: 30 min. pri 350 o/min; 60 °C: 75 min. pri 600 o/min; Sonifikacija 10 min. na 25 °C	40–50 °C: 2 č. pri 200–300 o/min; Sonifikacija 10 min. na 25 °C	Epruvete: 3 dana na 25 °C, 1 č. na 100 °C, 19 č. na 150 °C; Filmovi: 20 č. na 25 °C, 1 č. na 100 °C

### 3.3.1. Priprema uzoraka nanokompozita pravougaonog oblika i tankih filmova

U cilju pripreme umreženih uzoraka pravougaonog oblika (eprovete) i u obliku tankih filmova uzorci su izlivani u teflonske kalupe i nanošeni aplikatorom na staklo i hladno-valjane čelične pločice (Slika 3.4). Režimi umrežavanja epruveta i tankih filmova NK na staklenim i čeličnim pločicama su prikazani u Tabeli 3.5.

Nanošenje filmova nanokompozita na staklene i čelične pločice je vršeno spiralnim aplikatorom (model 358). Čelične pločice su prethodno očišćene brušenjem abrazivnim materijalom (P220, P400) i odmašćene u toluenu i dihlormetanu. Debljina suvog filma (*DFT*) nanokompozita na čeličnim pločicama je izmerena meračem debljine Fischer Dual Scope MPOR prema DIN EN ISO 2178. Odvajanje filmova NK sa staklenih pločica je vršeno držanjem pločica 48 časova u destilovanoj vodi, a njihova debljina je iznosila 60  $\mu\text{m}$ .

### 3.4. Priprema osnovne i završne epoksidne prevlake

Priprema epoksidne osnovne (EP0) i završne prevlake (ET0), kao i prevlaka sa 1 i 3 mas.% organogline Cloisite<sup>®</sup> 30B (EP1, EP3, ET1, ET3) se sastojala iz pripreme premaznih sredstava na bazi diglicidil-etra bisfenola A (DGEBA), zatim dodatka umreživača (EPICURE 3115-X-70) i nanošenja na čelične pločice.

Premazi su pripremljeni koristeći komercijalnu recepturu gde je kod premaza sa Mt korišćena disperzija C30B/epoksidna smola kao polazna komponenta, umesto rastvora epoksidne smole. C30B Mt, u obliku 10 mas.% suspenzije u razređivaču, je ugrađena u prevlake mešanjem sa rastvorom epoksidne smole na magnetnoj mešalici. Dispergovanje aditiva, punioca i pigmenata u rastvoru epoksidne smole (EP0, ET0) i disperzijama Mt/epoksidna smola (za EP1-3 i ET1-3) je vođeno u disolveru, a dobijene disperzije su dodatno uribavane na perl mlinu sve dok veličina crvenog pigmenta (gvožđe(III)-oksid) u osnovnom premazu i belog pigmenta (titanijum(IV)-oksid) u završnom premazu nije smanjena na 25  $\mu\text{m}$ , odnosno 15  $\mu\text{m}$  (Slika 3.4). Treba napomenuti da su osnovni premazi sadržali cink(II)-fosfat kao antikoroziivni pigment, a završni premazi ne. Na kraju, komercijalni umreživač EPICURE 3115-X-75 je dodat pripremljenim premazima. Maseni odnos CHS-EPOXY 210- X-75:EPICURE 3115-X-

75 u osnovnoj prevlaci je iznosio 3,1:1, a u završnoj prevlaci 2,4:1. Razređivač za epoksidne premaze (79 mas.% ksilena, 10 mas.% *n*-butanola, 11 mas.% MEK) je korišćen za podešavanje viskoznosti premaza smanjenjem sadržaja čvrstih materija na 70 mas.%.

### 3.4.1. Nanošenje premaza na čelične pločice

U cilju ispitivanja adhezivnih i mehaničkih svojstava prevlaka na čeliku vršeno je nanošenje pripremljenih osnovnih i završnih premaza aplikatorom na čelične pločice (70 mm x 150 mm), koje su prethodno očišćene prema ISO 1514. Nakon nanošenja prevlake su umrežene uz otparavanje rastvarača sušenjem na 60 °C tokom 30 min. u sušnici i 24 časa na 25 °C. Debljine osnovnih i završnih prevlaka su izmerene meračem debljine „Microtest F6” prema ISO 2808.

Nanošenjem osnovnog premaza kao prvog sloja i završnog premaza kao drugog sloja na čelične pločice pripremljeni su sistemi prevlaka koji su kasnije korišćeni za isitivanje korozione stabilnosti. Na taj način, kombinujući osnovne i završne prevlake bez Mt (EP0, ET0) i sa 1–3 mas.% C30B (EP1, EP3, ET1, ET3) pripremljeno je devet sistema prevlaka (EP0-ET0; EP0-ET1; EP0-ET3; EP1-ET0; EP3-ET0; EP1-ET3; EP3-ET1; EP1-ET1; EP3-ET3). Nanošenje premaza je vršeno pneumatskim raspršivanjem pri čemu su premazi prethodno dodatno razblaženi do 50 mas.% suve materije, tako da je viskoznost smanjena na 30 s DIN 4 na 20 °C. Svaki sloj je umrežavan 7 dana na vazduhu (temperatura: 25 °C; relativna vlažnost: 45 %), a ukupna debljina sistema prevlaka je iznosila  $130 \pm 5 \mu\text{m}$  ( $65 \pm 5 \mu\text{m}$  svaki sloj).

## 3.5. Karakterizacija

### 3.5.1. FTIR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je rađena snimanjem transmitance na FTIR BOMEN MB series Hartman & Broun spektrofotometru u srednjem IR regionu ( $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ ) sa korakom  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Priprema uzoraka za FTIR analizu je podrazumevala mešanje organoglina sa kalijum-bromidom

(KBr) pri odnosu 1,5 mg uzorka/150 mg KBr i pripremanjem pilula (prečnik: 13 mm; debljina: 1 mm). Pri snimanju FTIR spektra poli(amidoamina) prethodno je vršeno nanošenje tankog filma uzorka na KBr pilule.

### 3.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je rađena na uređaju „TA Instruments“ SDT Q600 u atmosferi azota u opsegu temperatura 30–800 °C, pri brzini zagrevanja 10 °C/min., i protoku azota 0,1 dm<sup>3</sup>/min. Masa uzorka za TGA je iznosila oko 7,0 mg.

### 3.5.3. Parametar rastvorljivosti i Flory-Huggins-ovog parametar interakcije

Stepen dispergovanosti Mt u organskim rastvaračima i DGEBA pretpolimeru epoksidne smole zavisi od njihove međusobne kompatibilnosti, koja se može proceniti na osnovu Hansenovih parametara rastvorljivosti i Flory-Huggins-ovog parametra interakcije. Parametar rastvorljivosti predstavlja meru kohezione energije supstance procenjene na osnovu energije isparavanja. Ukupan parametar rastvorljivosti ( $\delta$ ) uključuje doprinos tri vrste interakcija: disperzione ( $\delta_d$ ), dipolarne ( $\delta_p$ ) interakcije i vodonične veze ( $\delta_h$ ).<sup>[125]</sup> Slične vrednosti ukupnog parametra interakcije ( $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ ) komponenata smeše obezbeđuje mešljivost komponenata. Ukoliko je poznat hemijski sastav supstanci parcijalni parametri rastvorljivosti ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) se mogu predvideti koristeći metodu doprinosa grupa koju su predložili van Krevelen i Hoftyzer.<sup>[126]</sup> Po ovoj metodi  $\delta$  modifikatora i DGEBA epoksidne smole je izračunato na osnovu molarne kohezione energije ( $U$ ), molarne konstante privlačenja ( $F$ ) i molarne zapremine ( $V_m$ ) funkcionalnih grupa ili grupa atoma ( $z$ ) u molekulu:

$$\delta_d = \Sigma F_{d,z} / V_{m,z} \quad 3.2$$

$$\delta_p = \Sigma F_{p,z} / V_{m,z} \quad 3.3$$

$$\delta_h = (-\Sigma U_{h,z} / V_{m,z})^{1/2} \quad 3.4$$

U Tabeli 3.6. su prikazane vrednosti  $F_d$ ,  $F_p$ ,  $U_h$  i  $V_m$  funkcionalnih grupa i grupa atoma. Usled nedostatka podataka u tabelama citiranim od strane ovih autora za primarnu (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) i kvaternernu (R<sub>4</sub>-N<sup>+</sup>) amonijum grupe korišćeni su doprinosi primarne

(R-NH<sub>2</sub>) i tercijarne amino grupe (R<sub>3</sub>-N) kao aproksimacija. U literaturi<sup>[127,128]</sup>, autori su najčešće izostavljali doprinose amonijum-jona pri izračunavanju parametara rastvorljivosti. Dominantna alkil grupa u strukturi modifikatora i elektrostatičko vezivanje amonijum grupe za slojeve Mt delimično opravdavaju korišćenu aproksimaciju.

Tabela 3.6.  $F_d$ ,  $F_p$ ,  $U_h$  i  $V_m$  funkcionalnih grupa i grupa atoma na 25 °C.<sup>[126]</sup>

Grupa	$F_d$ , J <sup>1/2</sup> cm <sup>3/2</sup> mol <sup>-1</sup>	$F_p$ , J <sup>1/2</sup> cm <sup>3/2</sup> mol <sup>-1</sup>	$-U_h$ , J mol <sup>-1</sup>	$V_m$ , cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub>	420	0	0	33,5
CH <sub>2</sub>	270	0	0	16,1
=CH	200	0	0	13,5
-OH	210	500	20000	10
-NH <sub>2</sub>	280	610	8400	19,2
R <sub>3</sub> N	20	800	5000	-9

Flory-Huggins-ov parametar interakcije modifikator-rastvarač ( $\chi_{M/S}$ ) i DGEBA-modifikator ( $\chi_{DGEBA/M}$ ) je izračunat na osnovu sledećih relacija:

$$\chi_{M/S} = V_M/RT (\delta_M - \delta_S)^2 \quad 3.5$$

$$\chi_{DGEBA/M} = V_{DGEBA}/RT (\delta_{DGEBA} - \delta_M)^2 \quad 3.6$$

gde su  $\delta_M$ ,  $\delta_S$  i  $\delta_{DGEBA}$  ukupni parametri rastvorljivosti modifikatora, rastvarača i DGEBA epoksidne smole,  $V_M$  molarna zapremina modifikatora,  $V_{DGEBA}$  molarna zapremina DGEBA,  $T$  temperatura i  $R$  univerzalna gasna konstanta.

### 3.5.4. Rendgenska difrakcija (XRD)

Kristalna struktura praha organogлина, kao i umreženih nanokompozita (dimenzije: 19 mm x 12 mm x 1,4 mm) je analizirana pomoću difrakcije X-zraka (XRD) na Ultima IV Rigaku X-ray difraktometru. XRD analiza je izvedena na sobnoj temperaturi primenom CuK $\alpha$ 1,2 zračenja talasne dužine 1,5405 nm i korišćenjem Ni filtera. Pri merenjima je korišćen napon od 40 kV i jačina struje od 40 mA. Uzorci su snimani u intervalu  $2\theta$  od 2 ° do 30 °, sa korakom 0,02 ° i vremenskom konstantom 1 °/min.

Struktura nanokompozita Serije I i 10 mas.% suspenzije C30B/razređivač je analizirana koristeći difraktometar za prah ItalStructure APD2000 sa Bragg–Brentano geometrijom. Difraktogrami su snimani u opsegu  $2\theta$  od  $3^\circ$  do  $60^\circ$  na sobnoj temperaturi, primenom  $\text{CuK}\alpha$  zračenja talasne dužine 1,5418 nm sa korakom od  $0,02^\circ$  i vremenom zadržavanja od 0,5 s.

### 3.5.5. Ogledi bubrenja

Dispergovanje organoglina u organskim rastvaračima je analizirano ogledima bubrenja. Određena masa  $M_t$  (0,25 g) je stavljena u menzuru, a zatim je dodato 5 ml rastvarača bez mešanja. Nakon 24 časa na  $25^\circ\text{C}$  u smeši su se izdvojile dve faze: gel struktura u donjem sloju, sačinjena od organogline solvatisane molekulima rastvarača, i čist rastvarač u gornjem sloju. Zapremina nabubrele organogline ( $V$ ) i praha organogline ( $V_c$ ) je vizuelno određena (preciznost:  $\pm 0,1$  ml), a zatim je izračunat stepen bubrenja ( $S$ ) prema jednačini 3.7. Ogledi bubrenja su urađeni na po tri uzorka, a dobijene vrednosti  $S$  su usrednjene.

$$S = \frac{V - V_c}{V_c} \quad 3.7$$

### 3.5.6. Reološka merenja

Reološka svojstva suspenzija  $M_t$ /rastvarač i disperzija  $M_t$ /epoksidna smola su ispitana na reometru Discovery Hybrid Rheometer HR2 (TA Instruments), a izvođeni su stacionarni i dinamički oscilatorni reološki ogledi koristeći geometriju paralelnih ploča (prečnik: 25 mm; rastojanje između ploča: 500  $\mu\text{m}$ ).

Pre izvođenja dinamičkih reoloških oglada određen je opseg linearnosti viskoelastičnog ponašanja disperzija, odnosno opseg deformacije pri kojoj dinamički reološki parametri ne zavise od primenjene deformacije. Kao rezultat dinamičkih testova dobijene su vrednosti modula smicanja sačuvane energije ( $G'$ ), modula smicanja izgubljene energije ( $G''$ ) i kompleksna viskoznost ( $\eta^*$ ) u opsegu frekvencija 0,05–100 rad/s na konstantnoj temperaturi od  $22^\circ\text{C}$ . Stacionarna reološka merenja su

vršena u opsegu brzine smicanja 0,05–100 1/s na 22 °C. Sva reološka merenja su urađena na po tri uzorka radi provere reproduktivnosti dobijenih rezultata. U cilju eliminisanja uticaja koncentracije na reološka svojstva disperzija Mt/epoksidna smola, pre merenja je vršeno uparavanje disperzija pod vodenim vakuumom do 75 mas.% suvog ostatka.

Reološka merenja na disperzijama C30B/epoksidna smola (74 mas.% suvog ostatka) dobijenih tokom pripreme NK Serije I su izvođena na 25 °C, a kod dinamičkih oglada je korišćena deformacija 0,5 % i frekvencija 1 Hz.

### 3.5.7. Optička mikroskopija (OM)

Stepen dispergovanosti montmorijonita u disperzijama Mt/epoksidna smola i umreženim NK je analiziran na optičkom mikroskopu Carl Zeiss-Jena N2, koristeći transmitovanu svetlost, pri uvećanju od 150×. Disperzije Mt/epoksidna smola i umreženi nanokompoziti, u obliku filmova debljine 60 μm, su pri analizi stavljeni između dve staklene pločice.

### 3.5.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija površine loma umreženih nanokompozita je analizirana koristeći skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM) na Jeol JSM 6390 LV pri naponu od 15 kV i pod vakuumom. Uzorci su lomljeni i neparavani legurom zlata pomoću uređaja za neparavanje Baltec SCD 005 strujom od 30 mA tokom 100 s u cilju poboljšanja elektroprovodnosti.

SEM analiza uzoraka nanokompozita Serije I je vršena na Jeol JSM 5800 mikroskopu pri naponu od 10 kV i pritisku  $10^{-5}$  Pa.

### 3.5.9. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Konvencionalna transmisiona mikroskopija (CTEM) je korišćena za analizu strukture Mt u umreženim NK na AEM JEOL 200CX, pri naponu 200 kV. Ultra tanki

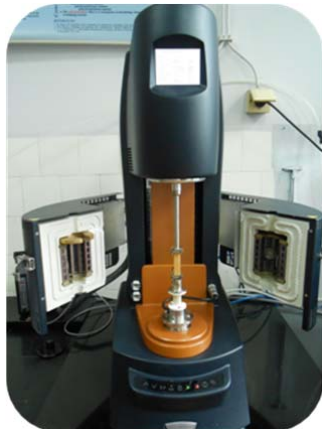
preseki uzoraka debljine 100 nm su sečeni na Leica UC6 Ultramicrotome-u (Leica Microsystems, Germany) i montirani na mrežice presvučene ugljenikom.

### 3.5.10. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Dinamičko-mehaničkom analizom su ispitivana mehanička svojstva i temperatura ostakljivanja umreženih nanokompozita. Ogledi uvijanja su vršeni na reometru Discovery Hybrid Rheometer HR2 (TA Instruments) (Slika 3.5) u opsegu temperatura 25 – 160 °C (korak 2,5 °C), pri deformaciji od 0,1 % i frekvenciji od 1 Hz. Dimenzije uzoraka pravougaone geometrije su bile sledeće: 58 mm × 12 mm × 2 mm (za Serije I, II, III); 58 mm × 12 mm × 1,45 mm (za Seriju IV).

DMA analiza uzoraka nanokompozita Serije I je izvođena na mehaničkom spektrometru RMS 605 (Rheometrics) u opsegu temperatura 30 – 220 °C, sa korakom od 5 °C i vremenom zadržavanja 0,5 min.

Sva merenja su urađena na najmanje dva uzorka, a zatim su rezultati usrednjeni.



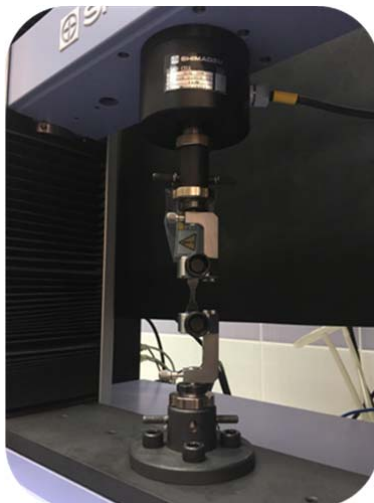
Slika 3.5. Reometar Discovery Hybrid Rheometer HR2 pri ogledima uvijanja.

### 3.5.11. Ogledi istezanja

Zatezna svojstva filmova nanokompozita (dužina: 63,5 mm, debljina: 60 μm, širina u suženom delu: 3,2 mm, širina na krajevima: 9,5 mm) su ispitana na kidalici Shimadzu Universal Testing Machine AG-Xplus (Shimadzu, Kyoto, Japan) (Slika 3.6) pri brzini



kretanja mosta od 5 mm/min i sili od 1000 N. Merenja su urađena na najmanje pet uzorka, a zatim su rezultati usrednjeni.



Slika 3.6. Kidalica Shimadzu Universal Testing Machine AG-Xplus pri ogledima istezanja.

### 3.5.12. Apsorpcija vode

Apsorpcija vode od strane NK i difuzija vode kroz uzorke (dimenzija: 20 mm × 12 mm × 2 mm) je ispitana gravimetrijski, potapanjem uzoraka u destilovanu vodu i držanjem tokom 73 dana na 25 °C u inkubatoru (model Incudigit 2001246). U određenim vremenskim intervalima uzorci su vađeni iz vode i nakon odstranjivanja viška vode sa površine merena je njihova masa na analitičkoj vagi (preciznost: 0,0001 g). Step en apsorpcije vode ( $W_t$ ) je izračunat koristeći sledeću jednačinu:

$$W_t = M_t - M_0 / M_0 \times 100 \quad 3.8$$

gde je  $M_t$  masa uzorka nakon vremena  $t$ , a  $M_0$  početna masa uzorka. Merenja su vršena do konstantne mase ( $M_\infty$ ), odnosno dok nije dostignut ravnotežni step en apsorpcije vode ( $W_\infty$ ). Dobijeni eksperimentalni rezultati predstavljaju srednju vrednost tri nezavisna merenja.

Jednodimenzionalna difuzija vode kroz uzorak polimera, definisane debljine  $h$ , se može predstaviti drugim Fikovim (Fick) zakonom, koji opisuje nestacionarnu difuziju supstance:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 3.9$$

gde je  $C$  koncentracija supstance koja difunduje,  $x$  pravac prenosa mase, a  $D$  predstavlja koeficijent difuzije i određuje brzinu prenosa mase kroz polimer. Rešenje jednačine 3.9, pri zadatim početnim i graničnim uslovima i za ravnu ploču, se može prikazati kao zavisnost mase apsorbovane vode od debljine i vremena izlaganja:

$$\frac{W_t}{W_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \times \exp \left[ - \frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right] \quad 3.10$$

Za kratka vremena izlaganja ili kada je  $W_t/W_\infty \leq 0,6$  dobijena zavisnost se može koristiti za izračunavanje  $D$ :

$$W_t/W_\infty = 4/h (D t/\pi)^{1/2} \quad 3.11$$

Za predviđanje sadržaja vode u uzorcima korišćena je sledeća relacija<sup>[129]</sup>:

$$W_t/W_\infty = 1 - \exp[ -7,3 (Dt/h^2)]^{0,75} \quad 3.12$$

### 3.5.13. Propustljivost vodene pare

Propustljivost vodene pare je ispitana prema D1653–03. Filmovi nanokompozita (debljina: 60  $\mu\text{m}$ ; prečnik: 56 mm) su najpre postavljeni na površinu aluminijumskog kalupa (Slika 3.7) u koji je prethodno dodato  $\sim 5,5$  g sredstva za sušenje kalcijum-hlorida ( $\text{CaCl}_2$ ). Kalupi su postavljeni u eksikator, iznad zasićenog rastvora kalijum-sulfata, a tokom 14 dana držanja na 25 °C je meren porast mase ( $M$ ). Brzina propuštanja vlage ( $T$ ) i permeabilnost ( $P$ ) kroz filmove uzoraka su izračunati koristeći sledeće relacije:

$$T = (M/\dot{t})/A \quad 3.13$$

$$P = T/S * (R_1 - R_2) \quad 3.14$$

gde  $t$  predstavlja vreme,  $A$  površinu uzorka ( $A = 0,0024618 \text{ m}^2$ ),  $S$  ravnotežni napon pare zasićenog rastvora  $\text{K}_2\text{SO}_4$  na ispitivanoj temperaturi ( $S = 23,17 \text{ mmHg}$ )<sup>[130]</sup>, a  $R_1$  i  $R_2$  relativnu vlažnost u eksikatoru van kalupa, odnosno u kalupu ( $R_1 = 96,9 \%$ ;  $R_2 = 0 \%$ ).<sup>[131]</sup>



Slika 3.7. Kalup sa sredstvom za sušenje i filmom nanokompozita pri merenju propustljivosti vodene pare.

#### 3.5.14. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)

Koroziona stabilnost prevlaka umrežene epoksidne smole i NK na čeličnim pločicama je ispitivana spektroskopijom elektrohemijske impedancije (SEI). Uzorci su bili izloženi 3 mas.% rastvoru NaCl u destilovanoj vodi u teflonskoj ćeliji tokom određenog perioda (147 dana: Serija I; 30 dana: Serija II; 45 dana: Serija IV), a površina koja je bila izložena dejstvu elektrolita je iznosila  $1 \text{ cm}^2$ . Eksperimentalna ćelija koja se nalazila u Faradejevom kavezu se sastojala od radne elektrode - pločica od čelika sa uzorkom na njoj, kontra elektrode-platina i referentne elektrode-zasićena kalomelova elektroda (ZKE). SEI merenja su izvedena na instrumentu Gamry, Reference 600 potentiostat/galvanostat/ZRA u opsegu frekvencija  $10^5$  do  $10^{-2}$  Hz, a primenjena amplituda sinusoidalnog napona je iznosila 10 mV (Serija I i II) i 15 mV (Serija IV), na potencijalu otvorenog kola merenom za svaki uzorak. Dobijeni SEI rezultati su fitovani odgovarajućim ekvivalentnim električnim kolima koristeći Gamry Instruments Echem Analyst 5.50.

### 3.5.15. Ispitivanje adhezivnih svojstava

Adhezivna svojstva epoksidnih prevlaka na čeliku su ispitana na dva načina: unakrsnim prosecanjem prema ISO 2409 i otkidanjem („pull-off“ test) prema ISO 4624.

Metoda ispitivanja adhezivnih svojstava prevlaka unakrsnim prosecanjem se sastoji od prosecanja prevlake nožem pod pravim uglom u obliku rešetke. Primenom adhezivne trake i laganim skidanjem uklonjen je deo prevlake koji je odvojen od metala u blizini proreza. Na osnovu stepena odvajanja prevlake u blizini proreza, u odnosu na površinu rešetke, kvantifikovani su rezultati na skali 0–5 (0 – nema odvajanja prevlake; 5 – prevlaka je potpuno odvojena od metala) koristeći slike etalone.

Kod ispitivanja adhezije otkidanjem merena je jačina na kidanje (odvajanje) prevlake pri brzini istezanja u pravcu normalnom na uzorak od 100 N/s, pomoću Erichsen Adhesionmaster 513 MC/525 MC. Prevlake su fino išmirglane brusnim papirom br. 1200 i odmašćene etanolom, a zatim su pečatnici prečnika 20 mm lepljeni za površinu prevlake lepkom „Loctite super bond“ na bazi cijanoakrilata. Nakon 24 časa vršena su merenja za svaki sistem na pet uzoraka. Takođe, vizuelno je analizirana površina odvojene prevlake izazvana raskidanjem adhezivnih interakcija prevlaka-metal (A/B), kao i kohezivnih interakcija u prevlaci (X) i adhezivu (Y).

### 3.5.16. Ispitivanje mehaničkih svojstava prevlaka na metalu

Mehanička svojstva uzoraka epoksidnih prevlaka na čeličnim pločicama ispitana su određivanjem površinske tvrdoće metodom klatna po Kenigu (König) i Persozu (Persoz), elastičnosti, savitljivosti i otpornosti na udar. Tvrdoća je ispitana prema ISO 1522 pri čemu je prilikom određivanja tvrdoće po Kenigu mereno vreme koje je potrebno da se oscilacije smanje sa 12 ° na 4 °, a po Persozu broj potrebnih oscilacija da se oscilacije smanje sa 6 ° na 3 °. Elastičnost je ispitana metodom dubokog izvlačenja po Eriksenu, prema ISO 1520:2006, gde je merena dubina deformacije (mm) pri kojoj dolazi do prve pukotine u uzorku kada se utiskuje telo definisanog oblika u pločicu sa uzorkom. Savijanjem pločica preko čeličnog trna konusnog oblika (model 312) prema ISO 1519:2011 ispitana je savitljivost, gde je definisan prečnik (mm) trna pri kom dolazi do prve pukotine u uzorku. Pomoću tega koji pada slobodnim padom na površinu

uzorka i identifikacijom visine sa koje uzorak može da izdrži udar (model 304 ECCA) ispitana je otpornost na udar. Energija udara je definisana proizvodom mase tege i najmanje visine sa koje je teg izazvao oštećenje prevlake.

### 3.5.17. Test u slanoj komori

Koroziona stabilnost epoksidnih sistema na čeličnim pločicama, sastavljenih od osnovne i završne prevlake, je ispitana testom u slanoj komori gde je analizirana otpornost prema raspršenom rastvoru neutralne soli (NaCl) koncentracije  $50 \text{ g/dm}^3$ , prema ISO 7253. Pre stavljanja uzoraka u slanu komoru, kroz prevlaku je napravljen urez X oblika do metalne podloge. Nakon 200 i 500 časova izlaganja slanoj komori analiziran je stepen mehuranja na osnovu veličine i količine (gustina) mehurova oko ureza. Prema ISO 4628–2, veličina ( $S$ ) i broj ( $d$ ) mehurova su kvantifikovani na skalama  $S0-5$  i  $d0-5$ , koristeći slike etalone. Najveći stepen mehuranja odgovara klasi  $S5/d5$ , a najmanji klasi  $S0/d0$ . Stepen zardalosti i odslojavanja su određeni merenjem degradacije filmova i pojave rđe u milimetrima, prema ISO 4628–8.

## 4. Rezultati i diskusija

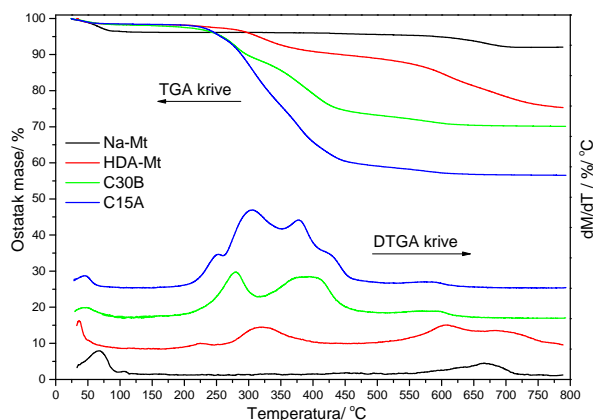
### 4.1. Primena komercijalnih organoglina i Mt modifikovanog heksadecilaminom pri pripremi epoksidnih NK

Komercijalne organogline C30B, C15A i montmorijonit modifikovan heksadecilaminom su ugrađene u epoksidne NK radi ispitivanja uticaja hemijske modifikacije Mt, odnosno sadržaja i strukture modifikatora, na pripremu i svojstva nanokompozita. Modifikatori organoglina su se razlikovali u pogledu funkcionalnosti (primarni prema kvaternim amonijum-jonima), hidrofobnosti (broj alkil lanaca) i polarosti (prisustvo OH grupa) (Slika 3.3).

#### 4.1.1. Karakterizacija organoglina

##### *Sadržaj modifikatora i termička stabilnost*

Sadržaj modifikatora i termička stabilnost nemodifikovanog montmorijonita (Na-Mt), heksadecilamonijum-Mt (HDA-Mt) i komercijalnih organo-Mt (C30B, C15A) su određeni termogravimetrijskom (TG) analizom u atmosferi azota, a na Slici 4.1 su prikazane njihove TG i diferencijalne TG (DTG) krive u opsegu temperatura 25–800 °C.



Slika 4.1. TG i DTG krive nemodifikovanog (Na-Mt) i modifikovanih montmorijonita (HDA-Mt, C30B, C15A).

Gubitak mase za Na-Mt u ispitivanom opsegu temperatura je iznosio 7,9 mas.% i odigrao se u dva koraka kao rezultat odlaska slobodne (30–150 °C) i strukturne vode (560–705 °C). Slobodna voda predstavlja vodu adsorbovanu na spoljašnoj površini Mt i u prostoru između slojeva vezana za jone Na<sup>+</sup>. Gubitak strukturne vode (dehidroksilacija) dovodi do promena u strukturi oktaedarskog sloja montmorijonita.<sup>[38,132]</sup>

Ponašanje organogлина je bilo znatno kompleksnije i dodatni stupnjevi gubitka mase su se pojavili pri degradaciji organskog modifikatora. Na DTG krivama HDA-Mt i C30B je prisutan jedan odnosno dva maksimuma u opsegu temperatura 200–450 °C, a na DTG krivi C15A je vidljivo nekoliko preklopljenih pikova. Kod HDA-Mt je zabeležen značajan gubitak mase na temperaturama većim od 550 °C što se povezuje sa odlaskom proizvoda reakcije degradacije i dehidroksilacijom Mt slojeva.<sup>[133]</sup>

Tabela 4.1. Rezultati TGA, FTIR i XRD analiza za Na-Mt, HDA-Mt, C30B i C15A Mt.

Mt	TGA			FTIR		XRD <sup>c</sup>		
	$T_{5\%}$ , °C	Sadržaj slobodne vode <sup>a</sup> , mas.%	Ukupan gubitak mase <sup>b</sup> , mas.%	Sadržaj mod., mas.%	Količina mod.	$A(v_{as}CH)/A_{ref}$	$A(v_sCH)/A_{ref}$	$d_{001}$ , nm
Na-Mt	593	3,80	7,90	-	-	-	-	1,20 (1,17)
HDA-Mt	315	1,65	24,7	19,0	1,1 CEC	0,39	0,28	1,80
C30B	259	1,20	29,9	24,6	0,97 CEC	0,27	0,16	1,90 (1,80)
C15A	257	1,29	43,5	38,1	1,4 CEC	0,56	0,41	3,35 (3,15)

<sup>a</sup> Određeno na 150 °C.

<sup>b</sup> Određeno na 790 °C.

<sup>c</sup> U zagradi su predstavljene  $d_{001}$ -vrednosti dobijene od proizvođača.

Temperatura pri kojoj gubitak mase iznosi 5 % ( $T_{5\%}$ ) je korišćena za procenu termičke stabilnosti organogлина (Tabela 4.1). Viša  $T_{5\%}$  za HDA-Mt ukazuje da je Mt modifikovan primarnim amonijum-jonima termički stabilniji u odnosu na Mt tretiran kvaternim amonijum-jonima (C30B, C15A). Literaturni podaci<sup>[134]</sup> ukazuju da na stepen dispergovanosti minerala gline u nanokompozitu može negativno uticati dekompozicija modifikatora na temperaturama pripreme NK. Značajno više temperature na kojima se odigrava reakcija degradacije kod korišćenih organo-Mt, u odnosu na temperature korišćene tokom umešavanja ( $T = 40–60$  °C) i umrežavanja nanokompozita ( $T = 150$  °C) čini ove Mt čestice primenljivim za pripremu epoksidnih nanokompozita.

Sadržaj slobodne vode, ukupan gubitak mase i sadržaj modifikatora za ispitane organogline su prikazani u Tabeli 4.1. Konverzija hidrofilne površine Mt u organofilnu je smanjila sadržaj slobodne vode i povećala ukupan gubitak mase. Uzimajući u obzir da su sve organo-Mt pripremljene polazeći od Na-Mt, koja sadrži 4,1 mas.% strukturne vode, izračunat je sadržaj modifikatora. Sadržaj modifikatora HDA-Mt je sličan teorijskoj vrednosti (19,7 mas.%) čime je potvrđena visoka efikasnost procesa modifikacije. Plamena fotometrija je potvrdila potpunu izmenu jona natrijuma, elektrostatički vezanih za površinu Mt, protonovanim heksadecilaminom. Sadržaj modifikatora komercijalnih organoglina je bio veći u odnosu na HDA-Mt, naročito za C15A Mt.

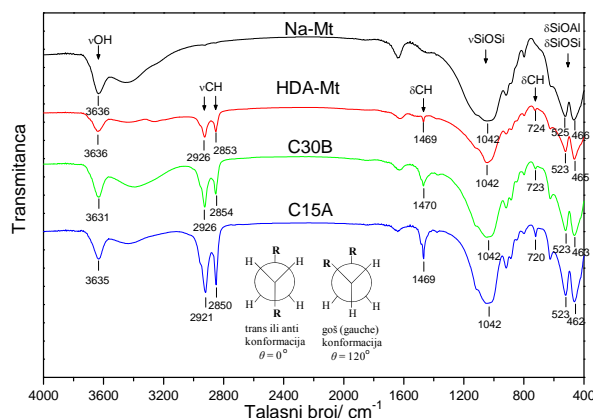
Dalje, maseni sadržaj modifikatora je korišćen za izračunavanje količine modifikatora u organoglinama. Treba napomenuti da je količina modifikatora za C15A 1,4 puta veća od CEC Na-Mt što ukazuje da vezivanje modifikatora za površinu Mt nije ograničeno na elektrostatičke interakcije. Osim elektrostatičkih interakcija sa negativno naelektrisanom površinom Mt, modifikator na površini Mt može biti adsorbovan kao jonski par u prostoru između slojeva uspostavljajući hidrofobne interakcije sa elektrostatički vezanim jonima, kao fizički adsorbovan molekul na spoljašnoj površini organogline preko van der Valsovih interakcija, i kao slobodni molekul na spoljašnjoj površini minerala gline.<sup>[135]</sup>

#### *FTIR spektar*

FTIR spektar nemodifikovanog Na-Mt (Slika 4.2) je sadržao trake koje potiču od sledećih vibracija: O–H istezanje ( $3448\text{ cm}^{-1}$ ) i savijanje ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ) u slobodnoj vodi i Al–OH istezanje ( $3636\text{ cm}^{-1}$ ), Si–O–Si istezanje ( $1042\text{ cm}^{-1}$ ), Al<sub>2</sub>–OH savijanje ( $918\text{ cm}^{-1}$ ), AlFe–OH savijanje ( $882\text{ cm}^{-1}$ ), AlMg–OH savijanje ( $798\text{ cm}^{-1}$ ), Si–O–Al savijanje ( $525\text{ cm}^{-1}$ ) i Si–O–Si savijanje ( $466\text{ cm}^{-1}$ ) u silikatnoj strukturi Mt.<sup>[136-139]</sup> Modifikacija površine Mt alkilamonijum-jonima nije promenila frekvenciju vibracije veza atomskih grupa u silikatnoj strukturi, dok su se pojavile trake koje potiču od vibracija C–H veza u strukturi modifikatora: asimetrično ( $2926\text{--}2921\text{ cm}^{-1}$ ) i simetrično istezanje C–H veze ( $2854\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ ) i simetrično ( $1470\text{ cm}^{-1}$ ) i asimetrično ( $724\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ ) savijanje C–H veze. Talasna dužina na kojoj se nalaze pomenute C–H trake je zavisila od tipa organogline, odnosno od količine i strukture modifikatora.



Prethodno<sup>[137]</sup> je pokazano da je položaj traka istezanja C–H veza veoma osetljiv na konformacione promene alkil grupa u ugljovodoničnom lancu. Oštre trake istezanja C–H veze na 2918 i 2850  $\text{cm}^{-1}$  su karakteristične za uređene trans (ili anti) konformere, a prisustvo neuređenih goš (*gauche*) konformera pomera trake ka većim frekvencijama.<sup>[140]</sup> Na osnovu pozicije C–H traka u FTIR spektru organogлина, konstatovano je da alkil lanci 2M2HT modifikatora (C15A Mt) imaju uređeniju strukturu između Mt slojeva, u odnosu na alkil grupe MT2EtOH (C30B Mt) i HDA modifikatora (HDA-Mt). Zauzimanje neuređenih konformacija alkil grupa modifikatora je dalje povezano sa nižom gustinom pakovanja modifikatora između slojeva Mt.

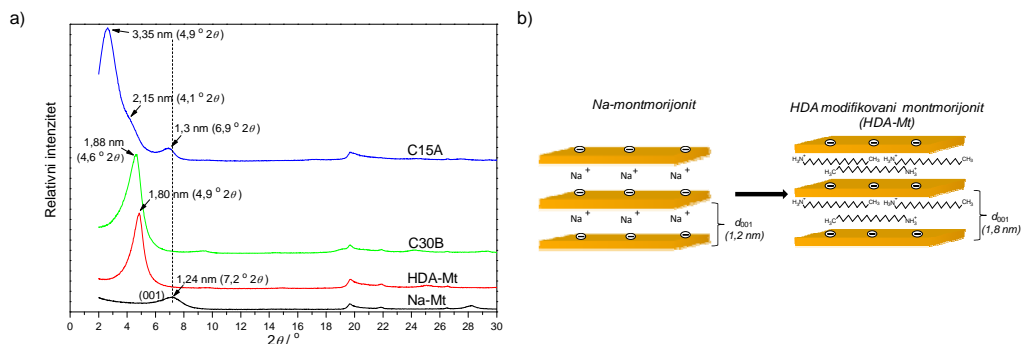


Slika 4.2. FTIR spektar nemodifikovanog (Na-Mt) i modifikovanih montmorijonita (HDA-Mt, C30B, C15A).

U Tabeli 4.1 su prikazani relativni intenziteti traka koje potiču od asimetričnih ( $A(\nu_{\text{as}}\text{CH})/A_{\text{ref}}$ ) i simetričnih ( $A(\nu_{\text{s}}\text{CH})/A_{\text{ref}}$ ) vibracija istezanja C–H veza, normalizovanih na traku Si–O–Si grupe na 466  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{\text{ref}}$ ). Kao što je i očekivano, odnos apsorbanci  $A(\nu_{\text{as}}\text{CH})/A_{\text{ref}}$  i  $A(\nu_{\text{s}}\text{CH})/A_{\text{ref}}$ , koji zavisi od broja metilenskih grupa, je opadao po redosledu C15A > HDA-Mt > C30B.

#### Osnovno rastojanje

Osnovno rastojanje ( $d_{001}$ -vrednost) nemodifikovanog (Na-Mt) i modifikovanih montmorijonita (HDA-Mt, C30B, C15A) je određeno XRD analizom na osnovu položaja pika koji potiče od refleksije X-zraka sa (001) ravni, koristeći Bragovu jednačinu.



Slika 4.3. Rendgenski difraktogram nemodifikovanog (Na-Mt) i modifikovanih montmorijonita (HDA-Mt, C30B, C15A) (a); Struktura Na- i HDA-montmorijonita (b).

Osnovno rastojanje nemodifikovanog Na-Mt je iznosilo 1,2 nm, a izmena jona natrijuma protonovanim heksadecilaminom u međuprostoru je dovela do porasta osnovnog rastojanja do 1,8 nm. Uzimajući u obzir debljinu sloja Mt (0,94–0,96 nm) i debljinu alkil lanca orijentisanog paralelno sa slojem (0,40–0,45 nm) zaključuje se da je HDA zauzeo dvoslojnu konfiguraciju između Mt slojeva.

Uprkos činjenici da C30B Mt ima niži molski sadržaj modifikatora, u odnosu na HDA-Mt (Tabela 4.1), rastojanje između slojeva za C30B je malo veće ( $d_{001}=1,9 \text{ nm}$ ). Ovakvi rezultati se mogu objasniti činjenicom da zbog niže gustine pakovanja i veće zapremine konfiguracija kvaternernih MT2EtOH jona u međuprostoru C30B je mešavina dvoslojne i pseudo-troslojne.

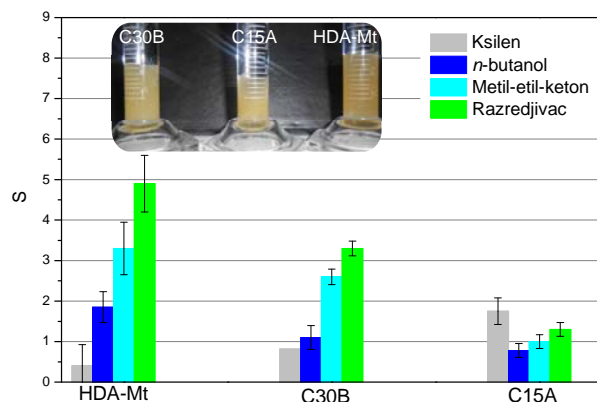
Veliki sadržaj 2M2HT modifikatora u C15A organoglini je značajno expandovao prostor između slojeva ( $d_{001}=3,35 \text{ nm}$ ), što je dovelo do obrazovanja parafinske konfiguracije normalne ili blago orijentisane u odnosu na površinu sloja. U dodatku, rame na  $4,1^\circ 2\theta$  ( $d_{001}=2,15 \text{ nm}$ ) i pik malog intenziteta na  $6,9^\circ 2\theta$  ( $d_{001}=1,30 \text{ nm}$ ) ukazuje na heterogenost strukture i neuniformnu raspodelu 2M2HT modifikatora na površini Mt.

#### 4.1.2. Dispergovanje organoglina u organskim rastvaračima

Sposobnost organskih rastvarača da disperguju organogline je procenjena bubrenjem Mt u razređivaču (ksilen, *n*-butanol, metal-etil-keton) i njegovim komponentama. U literaturi<sup>[83,135,141]</sup> je prihvaćeno da tokom bubrenja organoglina u rastvaračima dolazi do

deaglomeracije Mt i difuzije molekula rastvarača između taktoida i slojeva, odnosno ekspanzije slojeva. Step en bubrenja ( $S$ ) smeša Mt/rastvarač je izračunat na osnovu zapremine organogline u nabubrelom stanju, nakon 24 časa (jednačina 3.7), a njegove vrednosti su prikazane na Slici 4.4.

Modifikacija površine Mt čestica je značajno uticala na kapacitet bubrenja i step en dispergovanosti Mt čestica u izabranim rastvaračima. Među organoglinama, C15A Mt sa izraženim hidrofobnim karakterom je pokazao slaba svojstva bubrenja u razređivaču i njegovim komponentama. Ksilen se pokazao kao najbolji rastvarač za C15A Mt, verovatno kao posledica disperzivnih interakcija sa nepolarnim alkil grupama talovog ulja u strukturi 2M2HT modifikatora. Na drugoj strani, rastvarači sa polarnim i nepolarnim segmentima u svojoj strukturi (dualni karakter), kao što su *n*-butanol i MEK, su ispunili zahteve polarnosti modifikovane površine C30B i HDA-Mt organoglina što je dovelo do stvaranja većih zapremina gela. Obe organogline su imale veći step en bubrenja u MEK-u, u odnosu na *n*-butanol.



Slika 4.4. Step en bubrenja za HDA-Mt, C30B i C15A Mt u razređivaču i njegovim komponentama i prikaz organoglina nabubrelih u razređivaču.

Dalje, Slika 4.4 pokazuje da je formiranje C30B i HDA-Mt makrogela značajno olakšano u razređivaču, u odnosu na ksilen. Dobra kompatibilnost komponenata smeša C30B/razređivač i HDA-Mt/razređivač je rezultovala stepenom bubrenja 3,3 odnosno 4,9, koji su veći od  $S$  sistema na bazi individualnih rastvarača. Smeše Mt/razređivač, sastavljene od gel faze i rastvarača, su prikazane na isečku Slike 4.4. Najveći step en dispergovanosti Mt je zabeležen kod smeše HDA-Mt/razređivač, što se može objasniti

afinitetom rastvarača sa dualnim karakterom da solvatišu primarnu amonijum grupu HDA surfaktanta u blizini površine sloja, što je dalje olakšalo interakciju ksilena sa alkil grupama.<sup>[141]</sup>

#### *Kompatibilnost montmorijonita sa rastvaračima i pretpolimerom epoksidne smole*

Kompatibilnost modifikovanih Mt sa organskim rastvaračima i DGEBA pretpolimerom epoksidne smole je analizirana poređenjem parametara rastvorljivosti modifikatora, rastvarača i DGEBA, kao i parametara interakcije modifikator-rastvarač i modifikator-DGEBA.

Hansen-ovi parametri rastvorljivosti ( $\delta$ ,  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) rastvarača, modifikatora Mt i DGEBA pretpolimera epoksidne smole su prikazani u Tabeli 4.2. Veliki doprinos disperzione komponente  $\delta_d$  ukupnom parametru rastvorljivosti ksilena odslikava njegovu sposobnost da solvatiše nepolarne segmente modifikatora C15A Mt (2M2HT). Afinitet *n*-butanola da uspostavi dipolarne i jake vodonične interakcije, izraženo preko  $\delta_p$  i  $\delta_h$ , je posledica prisustva hidroksilne grupe u njegovoj strukturi, dok MEK sa karbonilnom grupom ima niže i više uravnotežene vrednosti  $\delta_p$  i  $\delta_h$ . Uzimajući u obzir da stepen bubrenja manje hidrofobnih organoglina HDA-Mt i C30B opada u nizu razređivač > MEK > *n*-butanol, može se zaključiti da sposobnost ka jakim vodoničnim interakcijama rastvarača negativno utiče na bubrenje organoglina, a uravnotežene vrednosti  $\delta_p$  i  $\delta_h$  su neophodne za deaglomeraciju Mt čestica.<sup>[142,143]</sup>

Izračunate molarne zapremine modifikatora (Tabela 4.2) su bile u saglasnosti sa XRD rezultatima, koji su prethodno pokazali da kvaternerni amonijum-joni zauzimaju veće zapremine između Mt slojeva. Parametri rastvorljivosti modifikatora, izračunati na osnovu aproksimirane strukture modifikatora sa primarnim (R-NH<sub>2</sub>) i tercijarnim amino grupama (R<sub>3</sub>-N), su slični onima u literaturi.<sup>[144,145]</sup> Alkil grupe u strukturi modifikatora su primarno odredile  $\delta$ , a poređenjem njihovih vrednosti (MT2EtOH > HDA > 2M2HT) čini se da je sposobnost da uspostave interakcije preko polarnih grupa odgovorna za razlike u  $\delta$ .

Table 4.2. Hansen-ovi parametri rastvorljivosti rastvarača, modifikatora Mt i DGEBA prepolimera epoksidne smole na 25 °C.

Rastvarač	$V_m$ cm <sup>3</sup> /mol	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_d$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_h$ (MPa <sup>1/2</sup> )
<i>o</i> -Ksilen <sup>a</sup>	121,2	18,0	17,8	1,0	3,1
<i>n</i> -butanol <sup>a</sup>	91,5	23,1	16,0	5,7	15,8
Metil-etil-keton <sup>a</sup>	90,1	19,0	16,0	9,0	5,1
Razređivač <sup>b</sup>	-	18,7	17,4	2,5	4,7
<b>Modifikator gline</b>					
HDA	294	17,1	16,1	2,1	5,3
MT2EtOH	398	20,2	16,6	4,5	10,6
2M2HT	647	16,5	16,2	1,2	2,8
<b>Epoksidna smola</b>					
DGEBA <sup>c</sup>	198	23,9	20,7	5,6	10,8

a) Preuzeto iz reference [126].

b) Parametri rastvorljivosti razređivača su izračunati koristeći jednačinu  $\delta = \sum x_i V_i \delta_i / \sum x_i V_i$ , gde  $x_i$  predstavlja molski udeo, a  $V_i$  molarnu zapreminu komponenata razređivača.

c) Izračunato za ponavljajuću jedinicu DGEBA prepolimera epoksidne smole.

Dalje, na osnovu vrednosti parametara rastvorljivosti izračunat je Flory-Huggins-ov parametar interakcije modifikatora sa rastvaračima ( $\chi_{M/S}$ ) i DGEBA prepolimerom epoksidne smole ( $\chi_{DGEBA/M}$ ) koristeći jednačine 3.5 i 3.6. Niske vrednosti parametra interakcije komponenata binarne smeše obezbeđuje mešanje na molekulskom nivou. Parametri interakcije modifikator/rastvarač ( $\chi_{M/S}$ ) i DGEBA/modifikator ( $\chi_{DGEBA/M}$ ), kao i stepen bubrenja za smeše Mt/rastvarač su prikazani u Tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Modifikator/rastvarač ( $\chi_{M/S}$ ) i DGEBA/modifikator ( $\chi_{DGEBA/M}$ ) parametri interakcije i stepen bubrenja ( $S$ ) za O-Mt/rastvarač smeše na 25 °C.

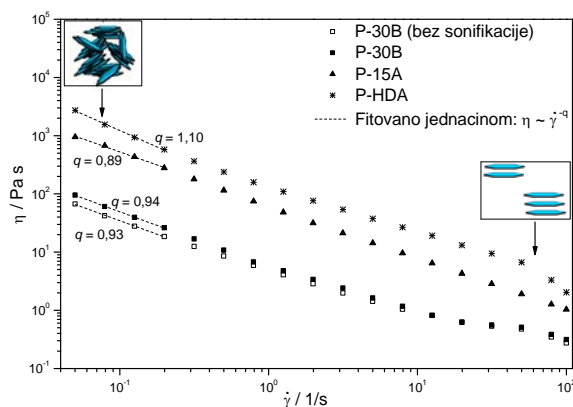
	HDA-Mt		C30B		C15A	
Rastvarač	$\chi_{M/S}$	$S^a$	$\chi_{M/S}$	$S^a$	$\chi_{M/S}$	$S^a$
<i>o</i> -Ksilen	0,1	0,4 ± 0,5	0,8	0,8 ± 0,0	0,6	1,8 ± 0,3
<i>n</i> -butanol	4,3	1,8 ± 0,4	1,4	1,1 ± 0,3	11,4	0,8 ± 0,2
Metil-etil-keton	0,4	3,3 ± 0,6	0,2	2,6 ± 0,2	1,6	1,0 ± 0,2
Razređivač	0,3	4,9 ± 0,7	0,4	3,3 ± 0,2	1,3	1,3 ± 0,2
	$\chi_{DGEBA/M}$		$\chi_{DGEBA/M}$		$\chi_{DGEBA/M}$	
DGEBA	3,7		1,1		4,4	

a) U tabeli su prikazane standardne devijacije izmerenih vrednosti  $S$ .

Najveći deo prikazanih rezultata je pokazao dobro slaganje  $\chi_{M/S}$  sa vrednostima stepena bubrenja, što ukazuje da organogline mogu značajno bubreti ukoliko je podešena polarnost modifikatora i sistema rastvarača. Niske vrednosti  $\chi_{M/S}$  za smeše HDA/razređivač ( $\chi_{M/S}=0,3$ ) i MT2EtOH/razređivač ( $\chi_{M/S}=0,4$ ) su praćene stvaranjem velikih zapremina gela. Kao što je primećeno ranije, ksilen se pokazao kao najefikasniji medijum za bubrenje C15A Mt, a  $\chi_{M/S}$  smeše 2M2HT/ksilen je bio niži u odnosu na druge sisteme na bazi 2M2HT modifikatora. Treba napomenuti da se  $\chi_{M/S}$  ne mogu korelisati sa rezultatima bubrenja C30B i HDA-Mt u ksilenu, kao i za HDA-Mt/*n*-butanol i C30B/MEK smeše. Drugim rečima, zadovoljavanje kriterijuma mešljivosti ne osigurava veliki stepen bubrenja organogline u rastvaraču. Svojstva bubrenja organogline zavise od polarnog karaktera rastvarača, kao i površinske energije same organogline.<sup>[144]</sup>

#### 4.1.3. Reološka svojstva suspenzija Mt/rastvarač

Uticaj strukture modifikatora Mt na reološka svojstva suspenzije organogline u razređivaču je analiziran poređenjem zavisnosti  $\eta(\dot{\gamma})$  u opsegu brzina smicanja 0,05–100 1/s (Slika 4.5). Suspenzije na bazi 10 mas.% C30B (P-30B), C15A (P-15A) i HDA-Mt (P-HDA) organogline su prethodno pripremljene mešanjem pri visokim brzinama i sonifikacijom. Takođe, poređenjem viskoznosti suspenzija P-30B pripremljenih sa i bez sonifikacije je ispitana efikasnost ove metode pri dispergovanju Mt u razređivaču.



Slika 4.5. Zavisnost  $\eta(\dot{\gamma})$  za suspenzije Mt/razređivač na 22 °C.

Suspenzije Mt u razređivaču predstavljaju nenjutnovske, pseudoplastične, fluide čija viskoznost opada sa porastom brzine smicanja usled rasturanja fizičke mreže čestica Mt i orijentacije čestica u smeru delovanja napona. Razlike u viskoznosti između suspenzija su primetne na niskim brzinama smicanja, a sa porastom brzine smicanja one se smanjuju. Korišćenje sonifikacije pri pripremi suspenzije P-30B je doveo do porasta viskoznosti pri niskim brzinama smicanja (0,05 1/s) sa 67 Pa s na 95 Pa s, a nagib krivih  $q$  je ostao nepromenjen. Rezultati pokazuju da je sonifikacija svojom velikom energijom dovela do dodatne de-aglomeracije čestica montmorijonita, odnosno stvaranja jače mreže usled izraženih vodoničnih veza, preko OH grupa na ivicama sloja (ivica sloja-ivica sloja; ivica sloja-površina sloja), između čestica Mt. Na drugoj strani, korišćeni razređivač ima veoma malu viskoznost ( $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  Pa s na 100 1/s) i ponaša se kao njutnovski fluid u polju smicanja (rezultati nisu prikazani), karakteristično za niskomolekulske organske rastvarače.

Reološka svojstva suspenzija Mt/razređivač su zavisila od tipa organogline. Poređenjem viskoznosti suspenzija organoglina sa sličnom količinom modifikatora (P-HDA, P-30B) primećuje se da na niskim brzinama smicanja P-HDA ima veće vrednosti  $\eta$  i izraženije pseudoplastično ponašanje, verovatno usled većeg stepena dispergovanosti i intenzivnijih interakcija između čestica Mt. Organoglina C15A, sa najvećom količinom modifikatora 2M2HT, formira jake fizičke gelove u razređivaču, što je verovatno povezano sa interakcijama modifikovane površine Mt i molekula rastvarača.

#### 4.1.4. Uticaj sadržaja organogline na strukturu i svojstva epoksidnih NK

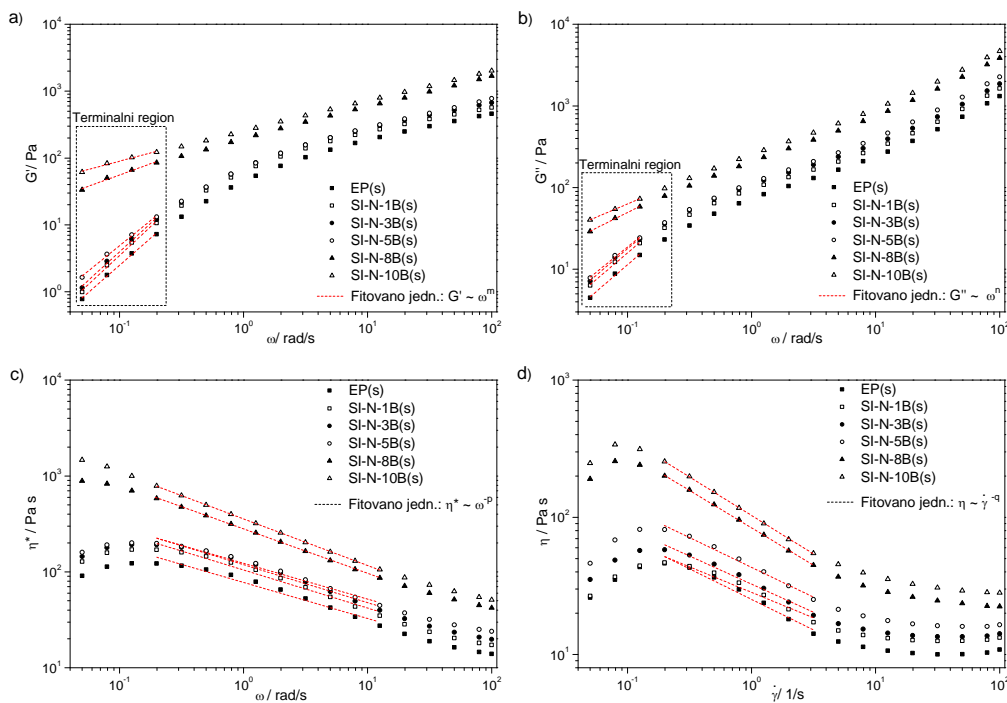
U cilju optimizacije sadržaja montmorijonita u epoksidnom nanokompozitu pripremljena je serija NK na bazi 1–10 mas.% komercijalne organogline Cloisite®30B. Organoglina je dispergovana u razređivaču i umešavana sa DGEBA pretpolimerom epoksidne smole na magnetnoj mešalici i sonifikacijom, praćeno *in situ* polimerizacijom u prisustvu umreživača poli(amidoamina). Prisustvo talovog ulja u strukturi modifikatora C30B obezbeđuje neophodnu hidrofobnost organogline, a sa druge strane hidroksilne grupe omogućavaju interakciju sa polarnim grupama epoksidne matrice.

Stepen dispergovanosti Mt u disperzijama C30B/epoksidna smola je analiziran na osnovu reoloških svojstava disperzija. Umreženi nanokompoziti su okarakterisani u pogledu strukture (XRD, SEM), termičkih (TGA)<sup>[146]</sup>, mehaničkih svojstava (DMA)<sup>[146]</sup>, apsorpcije vode, kao i zaštitnih svojstava nakon nanošenja na čelične podloge. Analiza zaštitnih svojstava nanokompozita je podrazumevala ispitivanje korozione stabilnosti (SEI), mehaničkih (tvrdoća, elastičnost, otpornost na udar) i adhezivnih svojstava (testovi unakrsnog prosecanja i otkidanja („pull-off“ test)).

##### 4.1.4.1. Reološka svojstva disperzija C30B/epoksidna smola

Reološka svojstva rastvora epoksidne smole EP(s) i disperzija C30B/epoksidna smola, koje predstavljaju trikomponentne sisteme sastavljene od DGEBA pretpolimera, organogline C30B i organskih rastvarača (sastavi su dati u Tabeli 4.4), su ispitana u dinamičkim i statičkim reološkim ogledima. Dinamički reološki parametri modul sačuvane energije ( $G'$ ), modul izgubljene energije ( $G''$ ) i kompleksna viskoznost ( $\eta^*$ ) su mereni u opsegu frekvencija 0,05–100 rad/s, a stacionarna reološka merenja su vršena merenjem viskoznosti ( $\eta$ ) u opsegu brzina smicanja 0,05–100 1/s. Zavisnosti  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$ ,  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  za rastvor epoksidne smole i disperzija su prikazane na Slici 4.6.





Slika 4.6. Zavisnosti  $G'(\omega)$ , a),  $G''(\omega)$ , b),  $\eta^*(\omega)$ , c), i  $\eta(\dot{\gamma})$ , d), za 74 mas.% rastvor epoksidne smole i disperzije C30B/epoksidna smola;  $m$  i  $n$  predstavljaju terminalne nagibe  $G'(\omega)$  i  $G''(\omega)$  krivih, a  $p$  i  $q$  nagibe  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  krivih.

Elastična ( $G'$ ) i viskozna ( $G''$ ) komponenta kompleksnog modula uzoraka su zavisile od frekvencije, uz trend porasta sa porastom frekvencije. Dodatak organo-Mt rastvoru epoksidne smole, kao i porast sadržaja organogлина u disperzijama, je doveo do porasta modula, a promene su bile izraženije na niskim frekvencijama. Značajan porast modula je konstatovan kod disperzija sa 6,9–8,7 mas.% C30B. Za EP(s) i disperzije sa niskim sadržajem Mt (1,0–4,4 mas.%) je u ispitivanom opsegu frekvencija važila relacija  $G'' > G'$ , odnosno bio je dominantan viskozni odgovor na primenjenu deformaciju. Na drugoj strani, kod SI-N-8B(s) i SI-N-10B(s) uzoraka je u oblasti niskih frekvencija (terminalni region)  $G'$  bio veći od  $G''$ . Relacija  $G' > G''$  ukazuje na dominantan elastičan odgovor, a presečna tačka  $G'(\omega)$  i  $G''(\omega)$  krivih ( $G'(\omega_{\text{crit}}) = G''(\omega_{\text{crit}})$ ) se naziva kritična frekvencija ( $\omega_{\text{crit}}$ ). Veća vrednost kritične frekvencije kod SI-N-10B(s) ( $\omega_{\text{crit}} = 1,00$  rad/s), u odnosu na uzorak SI-N-8B(s) ( $\omega_{\text{crit}} = 0,383$  rad/s), ukazuje da je fizička mreža čestica Mt u disperziji otpornija na primenjenu deformaciju. Takođe, u terminalnom regionu disperzije sa 4,4–8,7 mas.%

C30B su imale niže nagibe  $G'(\omega)$  i  $G''(\omega)$  krivih, u odnosu na rastvor epoksidne smole EP(s). Vrednosti modula na niskim frekvencijama ( $\omega=0,05$  rad/s),  $G'_{0,05}$ ,  $G''_{0,05}$ , kao i nagibi njihovih zavisnosti od frekvencije u terminalnom regionu (terminalni nagibi  $m$  i  $n$ ) su dati u Tabeli 4.4. Vrednost terminalnog nagiba  $m$  je bila smanjena sa 1,72 na 0,49, a  $n$  sa 1,29 na 0,64, sa porastom sadržaja C30B od 1 do 8,7 mas.% u disperzijama.

Dobijeni rezultati ukazuju da je relaksacija DGEBA oligomera u disperzijama usporena usled efekta ojačavanja dodatkom montmorijonita. Efekat ojačavanja u disperzijama Mt/polimer je posledica uspostavljanja Mt-Mt i DGEBA-Mt fizičkih interakcija, a prisustvo modifikatora na površini čestica je doprinelo dispergovanju Mt čestica i uspostavljanju navedenih interakcija.<sup>[15,86,87,147]</sup> Analiza  $G'(\omega)$  i  $G''(\omega)$  krivih je pokazala da se reološko ponašanje disperzija C30B/epoksidna smola značajno promenilo nakon dodatka 6,9 mas.% C30B. Pretpostavlja se da je pri ovom sadržaju Mt, prisutno povezivanje čestica Mt kroz celu zapreminu disperzije, odnosno došlo je do stvaranja kontinualne (perkolacione) mreže čestica Mt.<sup>[15,81,84,89]</sup> Uzorak SI-N-10B(s) je imao veće vrednosti  $G'$ ,  $G''$  i  $\omega_{crit}$ , i niže vrednosti terminalnih nagiba u odnosu na uzorak SI-N-8B(s), usled veće količine Mt i formiranja jačih fizičkih gelova. Male količine C30B (1,0–4,4 mas.%) su očigledno nedovoljne za formiranje prekolacione mreže u disperzijama i relaksaciono ponašanje oligomera epoksidne smole u rastvoru je primarno uticalo na reološko ponašanje ovih disperzija. Ipak porast modula kod ovih disperzija ukazuje na međupovršinske interakcije Mt-epoksidna smola i smanjenu pokretljivost oligomera, izazvanu dispergovanim česticama Mt.

Praćenjem zavisnosti  $\eta^*(\omega)$  konstatovano je sniženje  $\eta^*$  sa porastom frekvencije, odnosno rastvor epoksidne smole i disperzije C30B/epoksidna smola se ponašaju kao nenjutnovski, pseudoplastični, fluidi. Pored porasta viskoznosti disperzija dodatkom Mt, reološko ponašanje uzoraka SI-N-8B(s) i SI-N-10B(s) pri niskim frekvencijama se značajno razlikovalo od drugih uzoraka. Uzorci SI-N-8B(s) i SI-N-10B(s) su iskazali pseudoplastično ponašanje u celom opsegu frekvencija, a kod drugih uzoraka je prisutan pik na  $\eta^*(\omega)$  krivoj pri niskim frekvencijama. Takođe, zavisnost  $\eta(\dot{\gamma})$  dobijena statičkim reološkim ogledima za EP(s) i disperzije je imala isti trend kao i krive  $\eta^*(\omega)$  dobijene dinamičkim merenjima. Nagibi  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  krivih ( $p$ ,  $q$ ) predstavljaju meru pseudoplastičnog ponašanja fluida i teorijski mogu imati vrednosti od 0 do 1. Nagibi  $p$  i

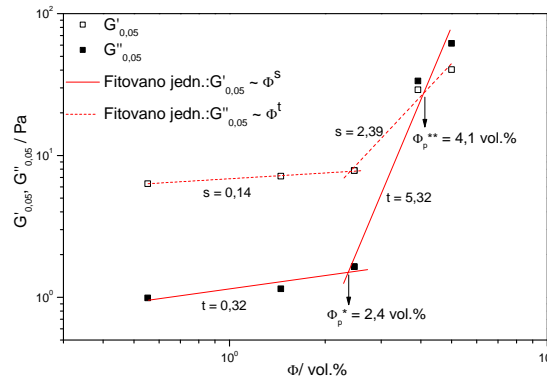
$q$  su blago povećani sa porastom sadržaja Mt usled porasta intenziteta interakcija Mt-Mt, naročito kod uzoraka SI-N-8B(s) i SI-N-10B(s) (Tabela 4.4).

Tabela 4.4. Rezultati reoloških merenja za 74 mas.% rastvor epoksidne smole i disperzije C30B/epoksidna smola sa različitim sadržajem organogлина na 25 °C.

Uzorak	Sadržaj C30B <sup>a</sup> , mas.%	$G'_{0,05}$ , Pa	$G'_{100}$ , Pa	$G''_{0,05}$ , Pa	$G''_{100}$ , 10 <sup>3</sup> Pa	$\eta^*_{0,05}$ , Pa s	$\eta^*_{100}$ , Pa s	$\eta_{0,05}$ , Pa s	$\eta_{100}$ , Pa s	$G' \approx \omega^m$ , $m$	$G'' \approx \omega^n$ , $n$	$\eta^* \approx \omega^{-p}$ , $p$	$\eta \approx \dot{\gamma}^{-q}$ , $q$
EP(s)	0	0,78	461	4,49	1,31	91	13,9	26,0	10,8	1,62	1,30	0,38	0,44
SI-N-1B(s)	1,0 (1,3)	0,99	570	6,32	1,64	128	17,3	26,7	13,3	1,72	1,29	0,40	0,37
SI-N-3B(s)	2,6 (3,5)	1,15	673	7,14	1,87	145	19,8	35,2	14,2	1,70	1,29	0,39	0,41
SI-N-5B(s)	4,4 (5,9)	1,64	776	7,83	2,27	160	24,0	46,2	16,5	1,50	1,23	0,37	0,44
SI-N-8B(s)	6,9 (9,3)	33,50	1690	29,0	3,87	887	42,2	190,0	22,4	0,67	0,76	0,46	0,55
SI-N-10B(s)	8,7 (11,8)	61,70	2020	40,3	4,69	1470	51,1	248,0	28,2	0,49	0,64	0,50	0,56

a) Prikazan sastav je izračunat u odnosu na čistu epoksidnu smolu i organske rastvarače; U zagradi je predstavljen sadržaj C30B u odnosu na čistu epoksidnu smolu.

Količina montmorijonita potrebna za stvaranje perkolacione mreže čestica Mt u organskom medijumu (perkolacioni sastav) se može odrediti na osnovu zavisnosti viskoelastičnih svojstava disperzija pri niskim frekvencijama od sadržaja Mt.<sup>[88,148]</sup> Kotsilkova<sup>[15,149]</sup> je uvela pojam kritičnih koncentracija, odnosno prvog i drugog perkolacionog sastava. Prvi perkolacioni sastav ( $\Phi_p^*$ ) je povezan sa prisustvom taktoida i fraktalnih flokula, a iznad drugog perkolacionog sastava ( $\Phi > \Phi_p^{**}$ ) prisutna je kontinualna mreža fraktalnih flokula. Slika 4.7 prikazuje zavisnost  $G'_{0,05}$  and  $G''_{0,05}$  od zapreminskog sadržaja ( $\Phi$ ) montmorijonita. Nakon fitovanja ovih zavisnosti prisutna su dva nagiba, jedan pri niskim, a drugi pri visokim sadržajima Mt. Veći nagibi zavisnosti  $G'_{0,05}(\Phi)$  potvrđuje veću osetljivost  $G'$  rastvora epoksidne smole pri dodatku Mt. Tačka promene nagiba  $G'_{0,05}(\Phi)$  krive predstavlja prvi perkolacioni sastav ( $\Phi_p^*$ ), a presečna tačka  $G'_{0,05}(\Phi)$  i  $G''_{0,05}(\Phi)$  pri visokim sadržajima C30B predstavlja drugi perkolacioni sastav ( $\Phi_p^{**}$ ). Na Slici 4.7 se vidi da je grupisanje nanoslojeva montmorijonita započeto pri 2,4 vol.% (4.2 mas.%), a stvaranje kontinualne mreže taktoida pri 4,1 vol.% (7,2 mas.%).



Slika 4.7. Zavisnost  $G'_{0,05}$  i  $G''_{0,05}$  disperzija C30B/epoksidna smola od zapreminskog udela ( $\Phi$ ) C30B.

Dalje, Ren i saradnici<sup>[90]</sup> su predstavili model za izračunavanje broja slojeva  $M_t$  po taktoidu ( $n_{per}$ ), koji određuje veličinu taktoida. Veličina taktoida se takođe može proceniti na osnovu odnosa veće i manje dimenzije ( $A_f$ ) koji je jednak jedinici za sferične čestice punilaca u kompozitu. Kod kompozita sa eksfoliranom strukturom,  $A_f$  dostiže maksimalnu vrednost, pri čemu zavisi od bočnih dimenzija slojeva  $M_t$ . Model uzima u obzir da hipotetička hidrodinamička sfera okružuje svaki taktoid i pretpostavlja uniformnu raspodelu taktoida identičnih veličina. Veza između  $n_{per}$ ,  $A_f$  i perkolacionih sastava je opisana sledećim jednačinama:

$$n_{per} = \frac{4}{3\Phi_{per}} \left[ \frac{W_p \rho_{EP}}{W_p \rho_{EP} + (1 - W_p) \rho_{Mt}} \right] \frac{R_h}{h_{Mt}} \quad 4.1$$

$$A_f = \frac{3 \Phi_{per}}{4 \Phi_p} \quad 4.2$$

gde je  $\Phi_{per}$  zapreminski perkolacioni sastav nasumično raspoređenih sfera (0,3)<sup>[150]</sup>;  $\Phi_p$  i  $W_p$  su zapreminski i maseni perkolacioni sastavi;  $\rho_{EP}$  i  $\rho_{Mt}$  su gustine rastvora epoksidne smole i  $M_t$  ( $\rho_{EP} = 1,0903 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{Mt} = 1,98 \text{ g/cm}^3$ );  $R_h$  je hidrodinamički prečnik (prečnik  $M_t$ ; aproksimirano sa  $0,25 \mu\text{m}$ ) i  $h_{Mt}$  je debljina sloja  $M_t$ .

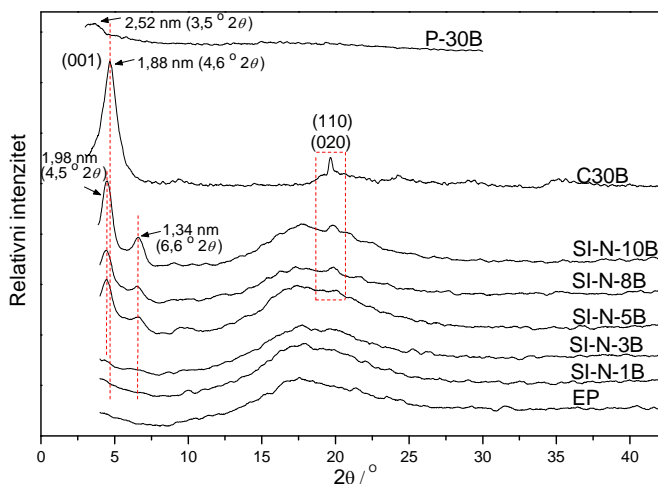
Koristeći navedene relacije konstatovano je da pri prvom perkolacionom sastavu (2,4 vol.%; 4,2 mas.%) disperzije su sadržale taktoide sastavljene od 26 slojeva, a  $A_f$  je iznosio 9,5. Pri drugom perkolacionom sastavu u disperzijama su bili prisutni taktoidi sa 45 slojeva i  $A_f$  je iznosio 5,5, usled prisustva veće količine C30B i nižeg stepena dispergovanosti.

Da zaključimo, reološka merenja na disperzijama C30B/epoksidna smola su pokazala da se mogu koristiti za procenu stepena dispergovanosti Mt u rastvoru epoksidne smole. Rastvor epoksidne smole i disperzije C30B/epoksidna smola se ponašaju kao nenjutnovski fluidi, a reološki parametri disperzija su povećani sa porastom sadržaja Mt. Zato, analiza reoloških svojstava disperzija može poslužiti kao metoda za odabir sadržaja Mt koji će osigurati visok stepen raslojavanja montmorijonita u cilju poboljšanja svojstava umreženih epoksidnih kompozita.

#### 4.1.4.2. Struktura umreženih NK

##### Rendgenska difrakcija (XRD)

Struktura epoksidnih NK sa 1–10 mas.% C30B je analizirana određivanjem rastojanja između slojeva Mt pomoću XRD analize. Slika 4.8 prikazuje rendgenski difraktogram čistog C30B Mt, 10 mas.% suspenzije C30B/razređivač (P-30B) i filmova umrežene epoksidne smole EP i nanokompozita na čeliku.



Slika 4.8. Rendgenski difraktogram C30B Mt, suspenzije C30B/razređivač (P-30B), umrežene epoksidne smole EP i filmova NK sa 1–10 mas.% C30B na čeliku ( $DFT = 75 \pm 5 \mu\text{m}$ ).

Osnovno rastojanje ( $d_{001}$ -vrednost) čiste C30B Mt, određeno na osnovu pozicije intenzivnog pika koji potiče od refleksije sa (001) ravni, je iznosilo 1,88 nm. Dispergovanje C30B u razređivaču (ksilen, *n*-butanol, MEK) uslovalo je pomeranje

(001) refleksije ka nižim difrakcionim uglovima, odnosno došlo je do porasta osnovnog rastojanja na 2,52 nm. Porast rastojanja ukazuje da su molekuli rastvarača difundovali između Mt slojeva i stvorili više prostora za interkalaciju DGEBA pretpolimera epoksidne smole.

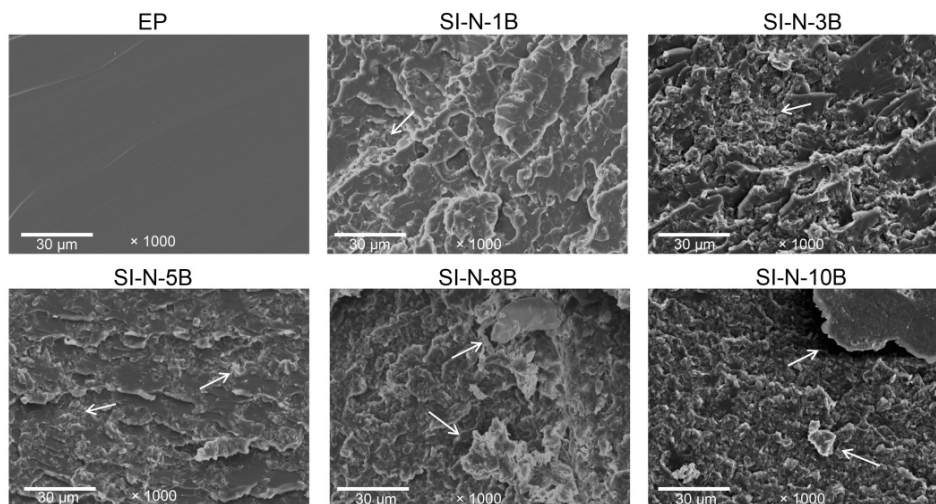
Odsustvo refleksije sa (001) ravni u difraktogramima uzoraka SI-N-1B i SI-N-3B ukazuje na dve mogućnosti: organo-Mt je dispergovan do individualnih slojeva u epoksidnoj matrici (eksfilirana struktura) ili struktura nanokompozita je interkalarna sa  $d_{001}$  većim od 2,94 nm (refleksija sa (001) ravni je na  $2\theta < 3^\circ$ ). Difraktogrami nanokompozita sa 5–10 mas.% Mt su potvrdili prisustvo dva pika na difrakcionim uglovima koji odgovaraju osnovnim rastojanjima 1,98 nm ( $4,5^\circ 2\theta$ ) i 1,34 nm ( $6,6^\circ 2\theta$ ). Prisustvo taktoida sa nižim  $d_{001}$  u NK sa visokim sadržajem C30B (5–10 mas.%), u odnosu na čistu C30B, je verovatno posledica migracije modifikatora sa slojeva Mt ili re-organizacije akil grupa modifikatora u međuprostoru tokom pripreme nanokompozita.<sup>[134,151,152]</sup> Intenziteti pikova su povećani sa porastom sadržaja C30B u nanokompozitima što ukazuje na veći broj čestica Mt sa navedenim  $d_{001}$ -vrednostima.

Prisustvo širokog i razvučenog pika na  $18^\circ 2\theta$  u difraktogramima referentnog uzorka EP i NK je povezano sa amorfnom strukturom umrežene epoksidne smole. Takođe, u difraktogramu NK sa 5–10 mas.% C30B su prisutni preklopljeni pikovi malog intenziteta na  $20^\circ 2\theta$ , koji potiču od kristalografskih (110) i (020) ravni Mt čestica. Položaj navedenih pikova ne zavisi od rastojanja između slojeva Mt, a intenzitet raste sa porastom sadržaja Mt u nanokompozitima. Prisustvo ovih pikova je veoma važno jer potvrđuje da je XRD analiza dovoljno osetljiva za detekciju čestica montmorijonita u pripremljenim kompozitima.<sup>[11]</sup>

Rezultati XRD analize na umreženim nanokompozitima su u saglasnosti sa reološkim ogledima na disperzijama C30B/epoksidna smola, koji su pokazali da je prvi perkolacioni sastav (4,2 mas.%) dostignut u disperziji korišćenoj za pripremu kompozita SI-N-5B, povezano sa grupisanjem nanoslojeva u taktoide. Dobijeni rezultati pokazuju da je visok stepen dispergovanosti Mt u disperzijama sa koncentracijom C30B ispod prvog perkolacionog sastava, prisutan i u umreženim NK (uzorci SI-N-1B i SI-N-3B).

*Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)*

Stepen dispergovanosti C30B Mt u epoksidnoj matrici je analiziran skenirajućom elektronskom mikroskopijom, a Slika 4.9 prikazuje morfologiju površine loma umrežene epoksidne smole EP i epoksidnih nanokompozita sa 1–10 mas.% C30B.

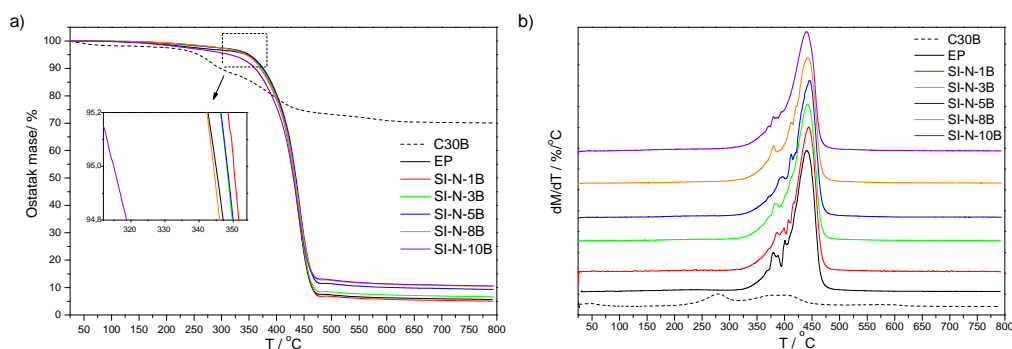


Slika 4.9. SEM mikrografi umrežene epoksidne smole EP i NK sa 1–10 mas.% C30B Mt pri uvećanju 1000 $\times$ ; Mt čestice su obeležene belim strelicama.

Glatka površina loma, karakteristična za krte materijale, je primećena kod umrežene epoksidne smole EP, a par paralelnih belih linija označava propagaciju pukotina u smeru delovanja napona. Dodatkom C30B Mt, površina loma nanokompozita postaje hrapavija kao posledica interakcije primarnih propagirajućih pukotina sa česticama Mt. Veliki broj sekundarnih, rasejanih, pukotina je karakteristično za površinu loma NK sa 1 mas.% C30B Mt što ukazuje na visok stepen dispergovanosti čestica Mt i razbijanje slojevite strukture montmorijonita. Dodatak većih količina Mt je doveo do porasta broja ravni pukotina na površini NK, smanjenja rastojanja između čestica Mt (bele strelice) i agregacije čestica čime se smanjio broj individualnih slojeva. Očigedno, deo čestica Mt u NK sa visokim sadržajem Mt (uzorci SI-N-8B i SI-N-10B) je mikrometarskih dimenzija, a agregati Mt su dostigli dimenzije 25  $\mu\text{m}$  i 60  $\mu\text{m}$ .

## 4.1.4.3. Termička svojstva umreženih NK

Utjecaj dodatka C30B montmorijonita i njegovog sadržaja na termička svojstva nanokompozita je ispitan termogravimetrijskom analizom (TGA). Na Slici 4.10 su prikazane TG (a) i DTG (b) krive umrežene epoksidne smole EP i nanokompozita sa 1–10 mas.% C30B, dobijene u opsegu temperatura 25–800 °C i atmosferi azota. Početna temperatura degradacije ( $T_{5\%}$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini degradacije ( $T_{max}$ ) i ostatak mase na 750 °C za ispitivane uzorke su date u Tabeli 4.5. Početna temperatura degradacije ( $T_{5\%}$ ), definisana kao temperatura pri gubitku 5 % mase, je korišćena za procenu termičke stabilnosti uzoraka.



Slika 4.10. TG (a) i DTG (b) krive za C30B Mt, umreženu epoksidnu smolu EP i NK sa 1–10 mas.% C30B u opsegu 25 – 800 °C i atmosferi azota.

Tabela 4.5. Rezultati TGA i DMA za umreženu epoksidnu smolu EP i NK sa 1–10 mas.% C30B.

Uzorak	Sadržaj Mt, mas.%	TGA					DMA						
		$T_{5\%}$ , °C	$T_{max}$ , °C	Ostatak mase, %	$G'_{25}$ , GPa	$G'_{150}$ , MPa	$G''_{25}$ , MPa	$G''_{150}$ , MPa	$T_g''$ , °C	$T_g'$ , °C	$T_g^{\tan\delta}$ , °C	$W$ , °C	
EP	0	345	441	5,6	0,75	6,9	28,3	0,25	54,3	54,4	80,2	26,6	
SI-N-1B	1	350	443,5	5,1	0,87	9,3	21,3	0,08	66,8	74,8	83,5	21,2	
SI-N-3B	3	348	442	6,6	0,94	11,2	26,4	0,50	61,3	60,6	82,8	25,2	
SI-N-5B	5	348	445	9,3	0,93	11,4	26,9	0,13	56,8	56,0	79,5	29,5	
SI-N-8B	8	344	442	10,5	1,0	14,8	29,7	0,42	52,5	48,0	78,4	33,0	
SI-N-10B	10	315	440	10,6	1,0	14,3	36,4	0,88	59,1	60,0	81,5	28,2	

Gubitak mase C30B organogline se pri zagrevanju odvijao u tri koraka, a dekompozicija modifikatora se odigrala u opsegu temperatura 200–750 °C. Na



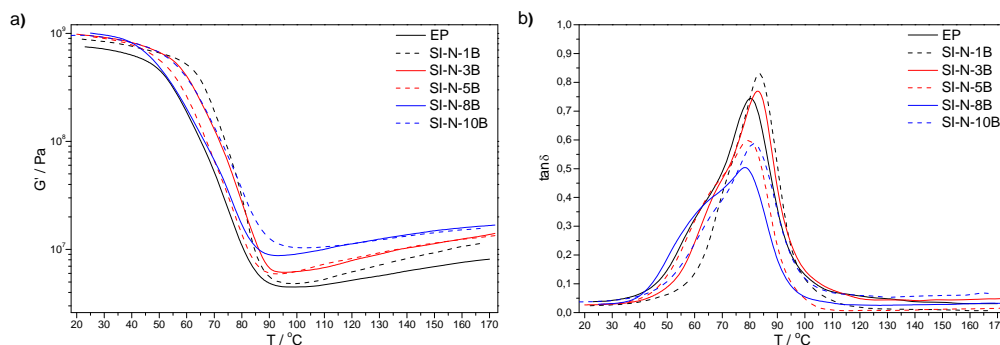
temperaturi od 800 °C modifikator je potpuno degradirao i preostalo je ~70 mas.% termički stabilnog montmorijonita.

Dekompozicija EP i nanokompozita se odigrala u opsegu temperatura 330–480 °C u dva stupnja, usled raskidanja hemijskih veza neumreženog (350–400 °C) i umreženog DGEBA prepolimera (400–480 °C).<sup>[153,154]</sup> Pri degradaciji umrežene epoksidne smole najpre se odigrava dehidratacija, odnosno eliminacija OH grupa i stvaranje nezasićenih veza, a potom dolazi do raskidanja hemijskih veza epoksidne mreže. Ostatak mase od 5,6 % za referentni uzorak EP ukazuje da nisu svi produkti degradacije isparili, a porast ostatka mase kod nanokompozita je povezan sa prisustvom neorganskog Mt. Nanokompozit sa 1 mas.% C30B je imao manji ostatak mase u odnosu na EP, verovatno zbog prisustva vlage u organoglini C30B (2 mas.%), kao i u uzorku (0,3 mas.%). Porast sadržaja Mt u nanokompozitima je doveo do porasta ostatka mase. Slika 4.10 i Tabela 4.5 pokazuju da je  $T_{5\%}$  nanokompozita sa sadržajem C30B manjim od 5 mas.% veća (~ 5 °C) u odnosu na  $T_{5\%}$  referentnog uzorka EP. Uzorak SI-N-1B je imao najveću  $T_{5\%}$ , što ukazuje da je on termički najstabilniji. Porast termičke stabilnosti je posledica prisustva fino dispergovanih čestica Mt, gde individualni slojevi imaju barijerni efekat prema isparljivim produktima degradacije.<sup>[57,66,103,104]</sup> Sa porastom sadržaja Mt  $T_{5\%}$  počinje da opada usled smanjenog broja ovih slojeva i smanjene međupovršine polimer-Mt. Porast stepena aglomeracije Mt dovodi do smanjenja termičke stabilnosti, što i pokazuju TG krive uzoraka SI-N-8B i SI-N-10B (Slika 4.10). Ovakvo ponašanje je naročito izraženo za uzorak SI-N-10B, koji je imao najmanju  $T_{5\%}$ . Treba napomenuti da je sličan trend primećen i kod temperature pri maksimalnoj brzini degradacije ( $T_{\max}$ ).

#### 4.1.4.4. Dinamičko-mehanička svojstva umreženih NK

Mehanička svojstva nanokompozita sa 1–10 mas.% C30B Mt su ispitana dinamičko-mehaničkom analizom (DMA). Modul smicanja sačuvane energije ( $G'$ ), mera elastičnog ponašanja materijala, i modul smicanja izgubljene energije ( $G''$ ), mera viskoznog ponašanja materijala, su mereni u opsegu temperatura 20–170 °C pri naprezanju uvijanjem. Zavisnosti  $G'$  i faktora prigušenja  $\tan\delta$  od temperature za umreženu epoksidnu smolu EP i nanokompozite (Slika 4.11) prikazuju prelazak uzoraka

iz staklastog ( $T < 35$  °C) u gumoliko fizičko stanje ( $T > 110$  °C) ( $\alpha$ -relaksacija), povezano sa pokretljivošću segmenata makromolekulskih lanaca.



Slika 4.11. Zavisnosti  $G'(T)$  i  $\tan\delta(T)$  za umreženu epoksidnu smolu EP i NK sa 1–10 mas.% C30B.

Vrednosti  $G'$  umrežene epoksidne smole EP u oblasti staklastog i gumolikog ponašanja su povećane dodatkom C30B Mt, a porast je bio naročito izražen u oblasti gumolikog ponašanja. Na drugoj strani, viskozni odgovor ( $G''$ ) je smanjen kod nanokompozita sa 1–5 mas.% C30B. Moduli uzoraka u oblasti staklastog, na 25 °C ( $G'_{25}$ ,  $G''_{25}$ ), i gumolikog ponašanja, na 150 °C ( $G'_{150}$ ,  $G''_{150}$ ), su dati u Tabeli 4.5. Porast  $G'_{150}$  od 35 % za nanokompozit sa 1 mas.% C30B, u odnosu na EP, jasno ukazuju na efekat ojačavanja epoksidne matrice od strane čestica montmorijonita, a  $G'$  uzoraka je rastao sa porastom sadržaja Mt. Pri visokom sadržaju C30B u nanokompozitu nije intenziviran efekat ojačavanja, a  $G'$  uzorka SI-N-10B je bio niži u odnosu na  $G'$  uzorka SI-N-8B. Dobijeni rezultati pokazuju da, osim sadržaja Mt, moduli nanokompozita zavise i od stepena dispergovanosti. Prisustvo aglomerata Mt ima mali doprinos ojačavanju polimerne matrice jer se ponašaju kao mikropunioci u polimernoj matrici. Porast  $G'$  nanokompozita se povezuje sa prisustvom fino dispergovanih čestica Mt sa velikom specifičnom površinom, koje deluju kao fizički umreživači u polimernoj matrici.

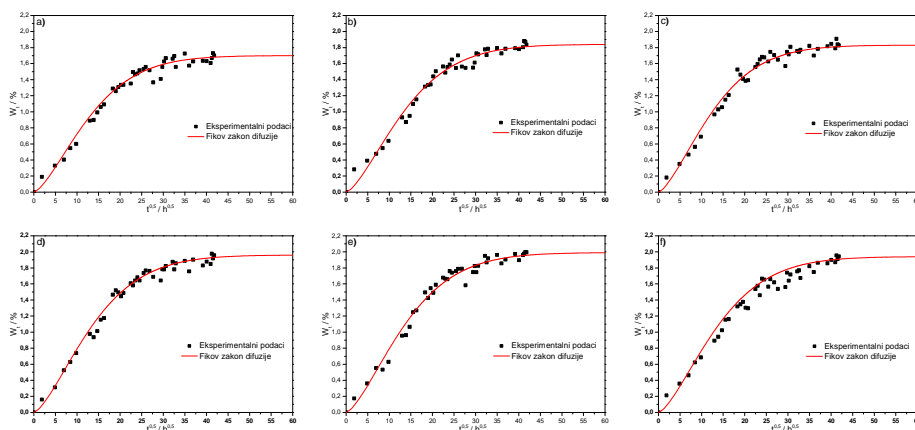
DMA takođe omogućava ispitivanje uticaja montmorijonita na homogenost mreže epoksidne matrice, na osnovu temperature ostakljivanja ( $T_g$ ) i širine pika  $\tan\delta(T)$  krive na polovi njegove visine ( $W$ ). U Tabeli 4.5 su date  $W$  i  $T_g$  uzoraka određene na tri načina, kao prevojna tačka  $G'(T)$  zavisnosti ( $T_g'$ ) i maksimum  $G''(T)$  i  $\tan\delta(T)$  krivih ( $T_g''$ ,  $T_g^{\tan\delta}$ ). Prisustvo malih količina montmorijonita (1–3 mas.%) je povećalo  $T_g$  i

homogenost mreže, a promene su bile najviše izražene kod uzorka SI-N-1B gde je  $T_g$  povećana za 3 °C. Generalno, porast  $T_g$  kod nanokompozita sa interkalarnom strukturom je povezan sa smanjenjem pokretljivosti segmenata makromolekulskog lanca polimera koji je fiksiran između slojeva Mt.<sup>[92,109]</sup> Takođe, eksfolirani slojevi Mt u nanokompozitu doprinose smanjenju slobodne zapremine epoksidne matrice i porastu  $T_g$ .

$T_g$  epoksidnih nanokompozita sa 5–10 mas.% C30B su manje ili slične vrednostima za EP, a pik na  $\tan\delta(T)$  krivoj je proširen ka nižim temperaturama usled promena u raspodeli relaksacionih vremena polimerne mreže. Pretpostavlja se da prisustvo agregata Mt u nanokompozitu sa visokim sadržajem Mt uslovljava niži stepen umreženja epoksidne smole na međupovršini epoksidne matrice i montmorijonita.

#### 4.1.4.5. Apsorpcija vode umreženih NK

Sposobnost umrežene epoksidne smole EP i nanokompozita sa 1–10 mas.% C30B da apsorbuju vodu je ispitana izlaganjem uzoraka vodi tokom 73 dana na 25 °C. Slika 4.12 pokazuje da se apsorpcija vode EP i nanokompozita sa 1–8 mas.% C30B može opisati drugim Fikovim zakonom difuzije (jednačina 3.12), gde pri malim periodima izlaganja apsorpcija linerano raste sa kvadratnim korenom vremena, a pri dužem izlaganju dolazi do zasićenja. Drugim rečima, transport vode kroz ove uzorke je kontrolisan difuzijom molekula vode. Apsorpcija vode za uzorak SI-N-10B je pokazala odstupanje od Fikove difuzije jer nije postignuto stanje ravnoteže, već je trend rasta mase vode sa vremenom bio prisutan i pri dugom izlaganju vodi. Ovakvo ponašanje epoksidnih nanokompozita je već primećeno u literaturi<sup>[155,156]</sup> kada su merenja rađena na povišenim temperaturama. Ravnotežni stepen apsorpcije ( $W_\infty$ ), vreme potrebno da se dostigne ravnotežni stepen apsorpcije ( $t_\infty$ ), kao i koeficijent difuzije ( $D$ ), izračunat prema jednačini 3.11, za EP i nanokompozite su dati u Tabeli 4.6.



Slika 4.12. Zavisnost stepena apsorpcije vode od vremena za umreženu epoksidnu smolu (a) i NK sa 1 (b), 3 (c), 5 (d), 8 (e) i 10 mas.% C30B (f).

Tabela 4.6. Rezultati apsorpcije vode i SEI za umreženu epoksidnu smolu EP i NK sa 1–10 mas.% C30B.

Uzorak	Apsorpcija vode					SEI		
	Sadržaj Mt, mas.%	$W_{\infty}$ , %	$t_{\infty}$ , h	$D$ , $10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$	$R_p^b$ , $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$	$C_c^c$ , $10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$	$\epsilon_r^c$	$R_{ct}^b$ , $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$
EP	0	$1,70 \pm 0,06$	942	$3,11 \pm 0,51$	1,9	3,23	8,76	15,6
SI-N-1B	1	$1,84 \pm 0,06$	1225	$2,61 \pm 0,36$	16,4	2,70	7,32	38,2
SI-N-3B	3	$1,83 \pm 0,06$	1225	$3,42 \pm 0,33$	7,3	2,91	7,89	35,6
SI-N-5B	5	$1,96 \pm 0,10$	1362	$2,74 \pm 0,16$	6,2	2,81	7,62	624,0
SI-N-8B	8	$1,99 \pm 0,20$	1537	$2,73 \pm 0,06$	-	-	-	-
SI-N-10B	10	$1,94 \pm 0,06^a$	-	$2,68 \pm 0,24$	-	-	-	-

a) Pri određivanju ravnotežnog stepena apsorpcije uzet je stepen apsorpcije nakon 73 dana.

b) Vrednosti su date za period od 104 dana izlaganja dejstvu 3 mas.% rastvora NaCl.

c) Vrednosti su date za period od 73 dana izlaganja dejstvu 3 mas.% rastvora NaCl.

Apsorpcija vode za umreženu epoksidnu smolu ( $W_{\infty}=1,70$  %) predstavlja rezultat interakcija molekula vode sa polarnim grupama (hidroksilna, amino) u njenoj strukturi i difuzije u mikropore, gde formiraju klustere.<sup>[157]</sup> Dodatak 1 mas.% organogline epoksidnoj smoli je povećao masu apsorbovane vode ( $W_{\infty}=1,84$  %) i vreme potrebno da se dostigne ravnotežno stanje, a njihove vrednosti su rastle sa porastom sadržaja Mt u nanokompozitima. Ipak, sadržaj C30B veći od 5 mas.% nije bitno uticao na  $W_{\infty}$  nanokompozita. Porast  $W_{\infty}$  nanokompozita je verovatno povezan sa činjenicom da je jedan deo površine modifikovanog, organofilnog, montmorijonita i dalje hidrofilan.<sup>[158-160]</sup> Stoga, vodonične veze između hidroksilnih grupa na ivicama sloja Mt

i onih u strukturi modifikatora favorizuju adsorpciju vode. Higroskopna priroda Cloisite®30B organogline je potvrđena TGA, koja je pokazala prisustvo 2 mas.% vlage.

Generalno, nanokompoziti su imali niže koeficijente difuzije u odnosu na čistu EP (Tabela 4.6.), a pretpostavlja se da postoje dva razloga za ovakav trend: smanjeni sadržaj epoksidne smole u nanokompozitima i barijerni efekat čestica Mt prema vodi koji produžava putanju difuzije.<sup>[155,161,162]</sup> Difuzija vode kroz nanokompozit sa 1 mas.% C30B je bila najsporija što se može povezati sa visokim stepen dispergovanosti Mt, odnosno velikom specifičnom površinom. Pri objašnjenju dobijenih rezultata mora se uzeti u obzir da slobodna zapremina, stepen umreženja i vreme relaksacije makromolekula u blizini čestica Mt mogu takođe uticati na svojstvo apsorpcije vlage epoksidnih nanokompozita.

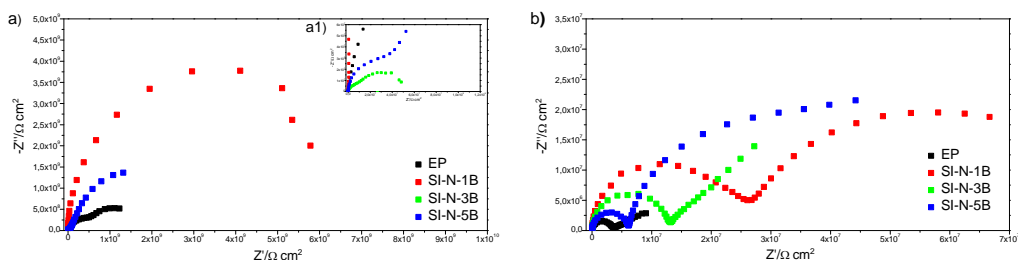
#### 4.1.4.6. Zaštitna svojstva umreženih NK

##### *Koroziona stabilnost*

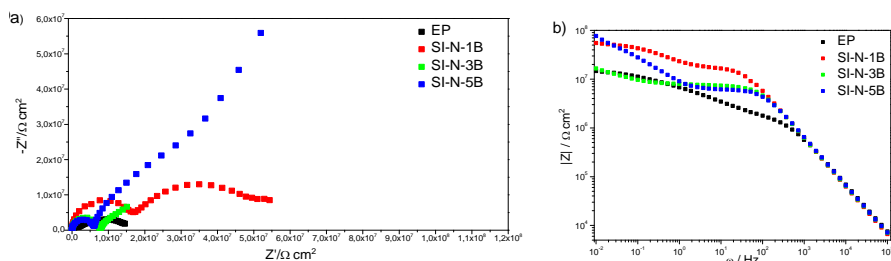
Koroziona stabilnost uzoraka umrežene epoksidne smole EP i nanokompozita sa 1–5 mas.% C30B Mt na čeličnoj podlozi je ispitana spektroskopijom elektrohemijske impedancije (SEI). Prevlake debljine  $24 \pm 1 \mu\text{m}$  su izlagane dejstvu 3 mas.% rastvora NaCl tokom 203 dana, pri čemu su vršena SEI merenja.

Impedancija ( $Z$ ) u kompleksnoj ravni (Najkvistov dijagram) sistema sa EP, SI-N-3B i SI-N-5B prevlakama nakon 1 časa izlaganja dejstvu elektrolita (Slika 4.13a) je predstavljena sa dva polukruga, na visokim i niskim frekvencijama. Ponašanje sistema pri visokim frekvencijama (levi polukrug) opisuje električna svojstva prevlake i transport jona kroz nju, a ponašanje sistema pri niskim frekvencijama (desni polukrug) opisuje korozione procese na površini metala ispod prevlake.<sup>[163]</sup> Pri istom vremenu izlaganja (1 čas), Najkvistov dijagram sistema sa NK sa 1 mas.% C30B je predstavljen samo jednim polukrugom što ukazuje na odsustvo odvijanja reakcija korozije, a vrednosti impedancije su bile značajno veće u odnosu na EP. Takođe, poboljšana efikasnost korozione zaštite metala dodatkom Mt u epoksidnu prevlaku je konstatovana i pri produženom delovanju korozionog agensa, nakon 20 (Slika 4.13b) i 104 dana (Slika 4.14), a modul impedancije ( $|Z|$ ) nanokompozita je opadao u oblasti visokih frekvencija sa porastom sadržaja Mt. Za sistem sa SI-N-5B prevlakom je nakon

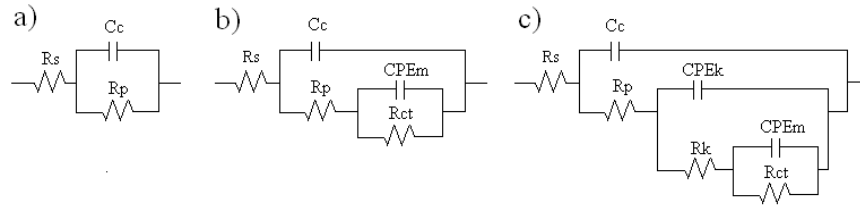
104 dana prisutan i treći polukrug, a pretpostavlja se da je razlog formiranje sloja od strane akumuliranih proizvoda reakcije korozije i čestica Mt, lokalizovanih na čeliku.<sup>[164,165]</sup> Stoga, dobijenim eksperimentalnim rezultatima SEI analize su odgovarale konfiguracije električnih kola prikazane na Slici 4.15a (za SI-N-1B nakon 1 časa), 4.15b (za EP, SI-N-3B i SI-N-5B nakon 1 časa) i 4.15c (za SI-N-5B nakon 104 dana). Polukrug na visokim frekvencijama omogućava izračunavanje otpornosti elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) i kapacitivnosti prevlake ( $C_c$ ), a polukrug na niskim frekvencijama omogućava određivanje otpornosti prenosa naelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit ( $R_{ct}$ ).<sup>[163]</sup>



Slika 4.13. Najkvistov dijagram prevlaka EP i NK sa 1–5 mas.% C30B na čeliku nakon 1 časa (a) i 20 dana (b) izlaganja rastvoru elektrolita; Najkvistov dijagram pri niskim vrednostima komponenta impedancije (a1).



Slika 4.14. Najkvistov (a) i Bodeov (b) dijagram prevlaka EP i NK sa 1–5 mas.% C30B na čeliku nakon 104 dana izlaganja rastvoru elektrolita.



Slika 4.15. Konfiguracije električnih kola koje odgovaraju rezultatima SEI analize: a) za SI-N-1B nakon 1 časa, b) za EP, SI-N-3B i SI-N-5B nakon 1 časa, c) za SI-N-5B nakon 104 dana;  $R_s$ , otpornost elektrolita;  $R_p$ , otpornost elektrolita u porama prevlake;  $C_c$ , kapacitivnost prevlake;  $R_{ct}$ , otpornost prenosa naelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit;  $CPE_m$ , element sa konstantnim faznim uglom koji predstavlja elektrohemijske fenomene na graničnoj površini metal-elektrolit (kapacitivnost električnog dvojnog sloja i difuzione procese);  $R_k$ ,  $CPE_k$ , otpornost i element sa konstantnim faznim uglom povezani sa formiranje sloja između metala i prevlake.

Otpornost elektrolita u porama prevlake je povezana sa transportom elektrolita kroz pore prevlake i predstavlja meru jonske provodljivosti prevlake u kontaktu sa elektrolitom.  $R_p$  je određena u Najkvistovom dijagramu na osnovu odečka polukruga na realnoj osi  $Z$  pri visokim frekvencijama, a Slika 4.16a prikazuje zavisnost  $\log R_p$  od vremena tokom 203 dana delovanja korozionog agensa. Kod ispitivanih uzoraka je prisutna linearna zavisnost  $\log R_p$  od vremena koja označava period zasićenja prevlaka elektrolitom nakon difuzije u pore. Nakon 147 dana  $R_p$  EP je naglo snižena do  $\sim 10^4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ , što ukazuje na degradaciju prevlake i njeno odvajanje od čelika. Na drugoj strani, vrednosti  $R_p$  epoksidnih NK se nisu bitno menjale sa vremenom usled dobrih zaštitnih svojstava, a povezuje se sa začepljenjem pora oko čestica Mt produktima korozije.<sup>[5]</sup> Na osnovu većih vrednosti  $R_p$  nanokompozita u odnosu na  $R_p$  EP, konstatovano je da dodatak čestica Mt poboljšava barijerna svojstva epoksidne prevlake.  $R_p$  uzoraka EP, SI-N-1B, SI-N-3B i SI-N-5B je nakon 104 dana redom iznosila  $1,9 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ ,  $16,4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ ,  $7,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  i  $6,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ .

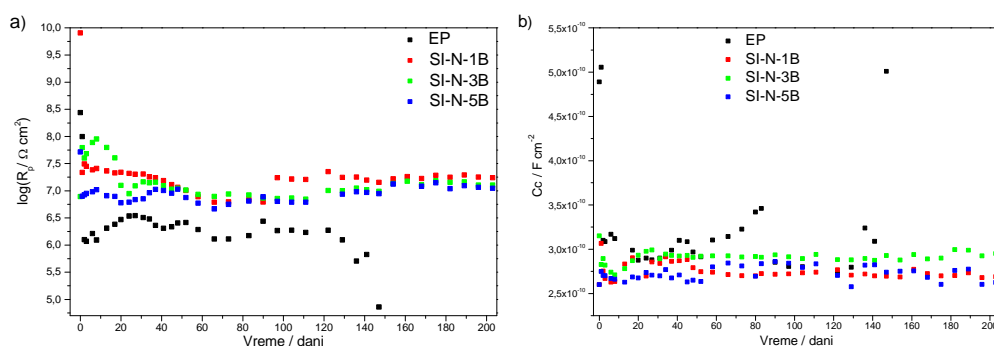
Na osnovu kapacitivnosti prevlake ( $C_c$ ) može se proceniti količina apsorbovanog rastvora elektrolita u prevlaci i odrediti relativna električna permitivnost ( $\epsilon_r$ )<sup>[163]</sup> prema jednačini:

$$\epsilon_r = C_c \delta / \epsilon_0 \quad 4.3$$

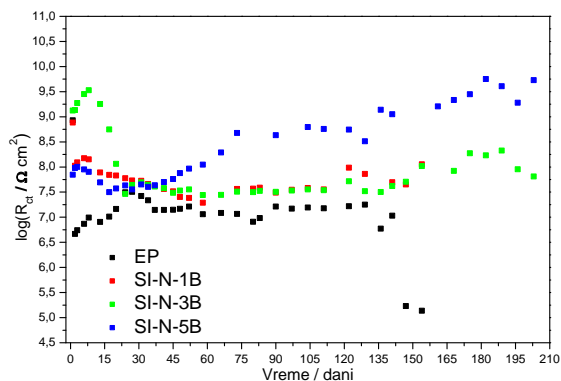
gde je  $\delta$  debljina prevlake, a  $\epsilon_0$  permitivnost vakuuma ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ). Vrednosti  $R_p$ ,  $C_c$  i  $\epsilon_r$  uzoraka nakon 104 dana su date u Tabeli 4.6. Slabljenje barijernih svojstava EP je praćeno naglim porastom  $C_c$  (Slika 4.16b), a u najvećem delu izlaganja dejstvu

elektrolita NK sa 1 mas.% C30B je pokazao najmanji afinitet ka apsorpciji vodenog rastvora NaCl, što se zaključuje i poređenjem električne permitivnosti prevlaka.

Uticaj prisustva organogline u epoksidnoj prevlaci na odvijanje elektrohemijskih reakcija na čeliku je praćeno poređenjem otpornosti prenosa naelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit ( $R_{ct}$ ) (Slika 4.17).  $R_{ct}$  je određena u Najkvistovom dijagramu na osnovu odsečka polukruga na realnoj osi  $Z$  pri niskim frekvencijama. Prisutvo velike količine elektrolita na čeliku zaštićenim umreženom epoksidnom smolom je uslovilo malu vrednost  $R_{ct}$  nakon 147 dana. Sistem sa SII-N-5B je pokazao najveću otpornost odvijanju reakcije korozije (Tabela 4.6), a  $R_{ct}$  je kontinualno rasla sa vremenom. Kao što je već ranije predloženo, formiranje pasivnog sloja između metala i prevlake od strane produkata korozije i čestica Mt može usloviti smanjenje količine korozionog agensa na čeliku, a time i korodirane površine.



Slika 4.16. Otpornost elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) (a) i kapacitivnost prevlake ( $C_c$ ) (b) EP i NK sa 1–5 mas.% C30B tokom 203 dana izlaganja rastvoru elektrolita.



Slika 4.17. Otpornost prenosa naelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit ( $R_{ct}$ ) EP i NK sa 1–5 mas.% C30B na čeliku tokom 203 dana izlaganja rastvoru elektrolita.



Rezultati SEI analize su pokazali da dodatak organogline C30B poboljšava korozionu stabilnost epoksidnih prevlaka na čeliku. Barijerni efekat čestica Mt prema korozionim vrstama (voda, kiseonik, joni), kojim se produžava staza difuzije i smanjuje slobodna zapremina polimerne matrice, je odgovoran za poboljšanje zaštitnih svojstava polimerne prevlake.<sup>[5,6,8,60]</sup> Efikasna zaštita čelika prevlakom u kojoj je postignut visok stepen dispergovanosti Mt (SI-N-1B) je potvrđena najvećim  $R_p$ , odnosno najmanjim vrednostima  $C_c$  i  $\varepsilon_r$ . Dobijeni rezultat je u skladu sa ogledima apsorpcije vode koji su predložili nizak koeficijent difuzije molekula vode kroz NK sa 1 mas.% C30B. Iako je kompozit sa 5 mas.% C30B iskazao slabija barijerna svojstva, velika vrednost  $R_{ct}$  ukazuje na sniženi stepen odvijanja korozionih procesa na čeliku, u odnosu na ostale sisteme.

#### *Adhezivna i mehanička svojstva*

Adhezija umrežene epoksidne smole EP i nanokompozita sa 1–10 mas.% C30B na čeličnim podlogama je ispitana testovima unakrsnog prosecanja i otkidanja („pull-off“ test). Rezultati unakrsnog prosecanja su predstavljeni kao stepen odvajanja prevlake u rešetki, a „pull-off“ testa kao jačina na kidanje i površina odvojene prevlake (Tabela 4.7). Umrežena epoksidna smola je pokazala dobra adhezivna svojstva prema čeliku, a pri prosecanju nije bilo oštećenja u rešetki (klasa adhezije 0). Jake adhezivne interakcije EP su potvrđene i „pull-off“ testom, gde nije bilo vidljivog oštećenja na međupovršini (0 % A/B) ili u samoj prevlaci (0 % X) i cijanoakrilatnom adhezivu (0 % Y), iako je instrument detektovao otkidanje. Svojstva međupovršine epoksidna smola-čelik se najčešće opisuju difuzijom adheziva u pore i šupljine hrapave metalne podloge i uspostavljanjem interakcija (vodonične veze) sa oksidima metala na međupovršini pri bliskom kontaktu adheziva i metala.

Na osnovu rezultata unakrsnog prosecanja, adhezivna svojstva nanokompozita sa 1–3 mas.% C30B su slična referentnom uzorku EP, a uzorci sa većim sadržajem Mt su ispoljili veoma slaba adhezivna svojstva. Uzorak SI-N-8B je imao najveći stepen odvajanja u rešetki (~ 65 %). „Pull-off“ test je potvrdio da su jake adhezivne interakcije epoksidne smole sa čelikom narušene čak i pri dodatku 1 mas.% C30B, uz primetno oštećenje (85% A/B) i malu jačinu na kidanje. Neslaganje rezultata testova za uzorak

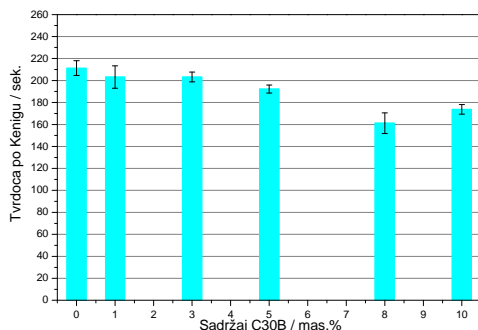
SI-N-1B se može objasniti većom osetljivošću „pull-off“ testa. Među nanokompozitima, najveću jačinu na kidanje je imao uzorak SI-N-3B.

Tabela 4.7. Rezultati ispitivanja adhezije testovima unakrsnog prosecanja i otkidanja („pull-off“ test) za EP i nanokompozite sa 1–10 mas.% C30B.

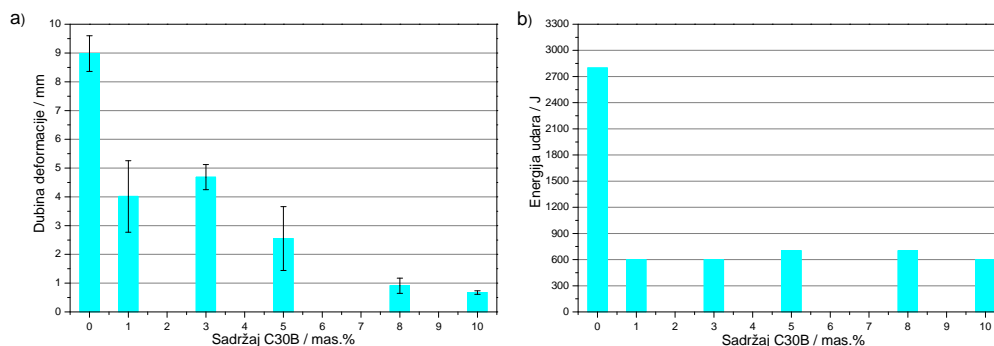
Uzorak	Unakrsno prosecanje ( $DFT=75\pm 5 \mu\text{m}$ )		„Pull-off“ test ( $DFT=24\pm 1 \mu\text{m}$ )	
	Klasa	Komentar	Jačina na kidanje, MPa	Tip oštećenja <sup>a</sup>
EP	0	Nijedan kvadrat u rešetki nije odvojen	$2,64 \pm 0,41$	0 % A/B; 0 % Y; 0 % X
SI-N-1B	0	Nijedan kvadrat u rešetki nije odvojen	$1,60 \pm 0,18$	85 % A/B; 15 % Y; 0 % X
SI-N-3B	1	Stepen odvajanja je iznosio 5 %	$2,35 \pm 0,26$	78 % A/B; 22 % Y; 0 % X
SI-N-5B	2	Stepen odvajanja je iznosio 15 %	$1,71 \pm 0,67$	84 % A/B; 16 % Y; 0 % X
SI-N-8B	4	Stepen odvajanja je iznosio 65 %	$0,84 \pm 0,44$	91 % A/B; 9 % Y; 0 % X
SI-N-10B	2–3	Stepen odvajanja je iznosio 15–35 %	$1,54 \pm 0,37$	83 % A/B; 17 % Y; 0 % X

a) A/B – oštećenje izazvano raskidanjem adhezivnih interakcija prevlaka-metal; Y – oštećenje izazvano raskidanjem kohezivnih interakcija u adhezivu; X – oštećenje izazvano raskidanjem kohezivnih interakcija u prevlaci.

Slabljenje adhezije nanokompozita je praćeno i pogoršanjem mehaničkih svojstava, kao što su smanjenje tvrdoće po Kenigu, elastičnosti i otpornosti na udar. Slika 4.18 pokazuje da je tvrdoća kontinualno opadala sa porastom sadržaja C30B u nanokompozitu, a uzorak SI-N-8B je imao najmanje vrednosti. Dubina deformacije (Slika 4.19a), mera elastičnosti, je smanjena sa 9 mm za EP na 4 mm za SI-N-1B i 4,75 mm za SI-N-3B. Negativan uticaj Mt na mehanička svojstva epoksidne smole je bio najprimetniji kod otpornosti na udar (Slika 4.19b), gde je energija potrebna da se izazove oštećenje na površini značajno smanjena. Sadržaj Mt u nanokompozitu nije bitno uticao na otpornost na udar, i ona je kod svih uzoraka bila oko 77 % manja u odnosu na EP.



Slika 4.18. Tvrdoća po Kenigu prevlaka EP i nanokompozita sa 1–10 mas.% C30B Mt na čeliku ( $DFT = 75 \pm 5 \mu\text{m}$ ).



Slika 4.19. Elastičnost ( $DFT = 75 \pm 5 \mu\text{m}$ ) (a) i otpornost na udar ( $DFT = 35 \pm 5 \mu\text{m}$ ) (b) prevlaka EP i nanokompozita sa 1–10 mas.% C30B Mt na čeliku.

Prema literaturi<sup>[67,122,124,166]</sup> slaba adhezivna i mehanička svojstva kompozita na bazi epoksidne smole i drugih termoumrežavajućih polimera se povezuju sa pojavom aglomerata čestica neorganskih punioca. Uzimajući u obzir da je za uzorke SI-N-1B i SI-N-3B karakterističan visok stepen dispergovanosti Mt, pretpostavlja se da migracija Mt čestica kroz nanokompozit i lokalizovanje na površini čelika tokom nanošenja prevlaka pogoršava adhezivna i mehanička svojstva. Prisustvo Mt čestica na međupovršni epoksidna smola-čelik je smanjilo intenzitet adhezivnih interakcija, a pojava čestica sa smanjenim rastojanjem između slojeva u nanokompozitima sa 5–10 mas.% C30B, sa hidrofilnijom prirodom, je intenziviralo migraciju. Svojstva su posebno pogoršana u uzorcima koji su pripremani koristeći disperzije u kojima je dostignut drugi perkolacioni sastav ( $\sim 7$  mas.% C30B) i gde je prisutno kontinualno povezivanje čestica Mt (SI-N-8B, SI-N-10B). Negativan efekat organogлина na mehanička svojstva epoksidnih kompozita je već pomenut u literaturi.<sup>[114,167]</sup> Sancar i Kuznicki<sup>[167]</sup> su pokazali da sa dodatkom velike količine organogлина u kompozit organski deo se ponaša kao plastifikator i smanjuje stepen umreženosti epoksidne smole.

## 4.1.4.7. Osnovni zaključci poglavlja

Komercijalna organogлина Cloisite®30B pri količinama 1–10 mas.% je ugrađena u epoksidne nanokompozite sa ciljem optimizacije sadržaja montmorijonita u kompozitu. Prisustvo kvaternernog amonijum-jona u organoglini C30B, sa talovim uljem i hidroksilnim grupama u strukturi, obezbeđuje neophodnu kompatibilnost montmorijonita sa epoksidnom matricom. Pri pripremi je korišćena metoda iz suspenzije koja uključuje dispergovanje organogline u razređivaču za epoksidne premaze (ksilen, *n*-butanol, MEK). Oglledi bubrenja su prethodno pokazali da razređivač predstavlja efikasno sredstvo za dispergovanje C30B, a na osnovu XRD je potvrđena interkalacija molekula rastvarača između slojeva Mt ( $\Delta d_{001}=0,64$  nm) u 10 mas.% suspenziji C30B/razređivač.

Oscilatorni i stacionarni reološki testovi su pokazali da su reološki parametri ( $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta^*$ ,  $\eta$ ) disperzija C30B/epoksidna smola povećani sa porastom sadržaja C30B, uz smanjenje stepena dispergovanosti montmorijonita. Analizom reoloških svojstava disperzija u oblasti niskih frekvencija konstatovano je da su kod disperzija ispod prvog perkolacionog sastava bili prisutni nanoslojevi Mt, a pri prvom perkolacionom sastavu (2,4 vol.%; 4,2 mas.%) taktoidi sačinjeni od 26 slojeva. Značajan porast reoloških parametara disperzija pri dostizanju drugog perkolacionog sastava (4,1 vol.%; 7,2 mas.%) je posledica formiranja kontinualne perkolacione mreže taktoida sastavljenih od 45 slojeva.

Rezultati XRD i SEM analiza umreženih epoksidnih NK su ukazale na postojanje interkalarne strukture kod nanokompozita sa 1–3 mas.% C30B, koji su pripremani iz disperzija C30B/epoksidna smola sa koncentracijom organogline ispod prvog perkolacionog sastava.

TG analizom je za NK sa 1–5 mas.% C30B potvrđen barijerni efekat Mt čestica prema toploti i isparljivim produktima degradacije, koji je doveo do porasta  $T_{5\%}$ , a NK sa 1 mas.% C30B je bio termički najstabilniji.

DMA je pokazala da dodatak C30B Mt epoksidnoj matrici povećava modul sačuvane energije ( $G'$ ) u staklastom i gumolikom stanju, a brzina porasta  $G'$  je bila snižena pri koncentracijama većim 5 mas.% C30B. Za NK sa 1 mas.% C30B je karakterističan blagi porast temperature ostakljivanja ( $T_g$ ) i homogenija struktura mreže.

SEI merenja su pokazala da prevlake NK sa 1–5 mas.% C30B na čeliku poseduju poboljšanu korozionu stabilnost tokom 203 dana izlaganja dejstvu elektrolita, u odnosu na čistu EP. Najveći porast otpornosti elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ), odnosno najniža kapacitivnost prevlake ( $C_c$ ) i relativna električna permitivnost ( $\epsilon_r$ ), za nanokompozit pri koncentraciji Mt od 1 mas.% se pripisuje barijernom efektu individualnih slojeva Mt, koji usporavaju difuziju vode i jona kroz epoksidnu prevlaku. Iako je sorpcionim merenjima za vodu konstatovan povećan stepen apsorpcije kod NK, koeficijent difuzije vode je pri sastavu od 1 mas.% C30B bio najniži, što je u saglasnosti sa SEI merenjima. Uzorak sa NK sa 5 mas.% C30B je imao najveću otpornost prenosa naelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit ( $R_{ct}$ ) usled formiranja pasivnog sloja na čeliku od strane proizvoda reakcije korozije i čestica Mt. Adhezija i tvrdoća prevlaka epoksidnih NK se nisu bitno menjala pri koncentracijama 1–3 mas.% C30B, dok su elastičnost i otpornost na udar sniženi.

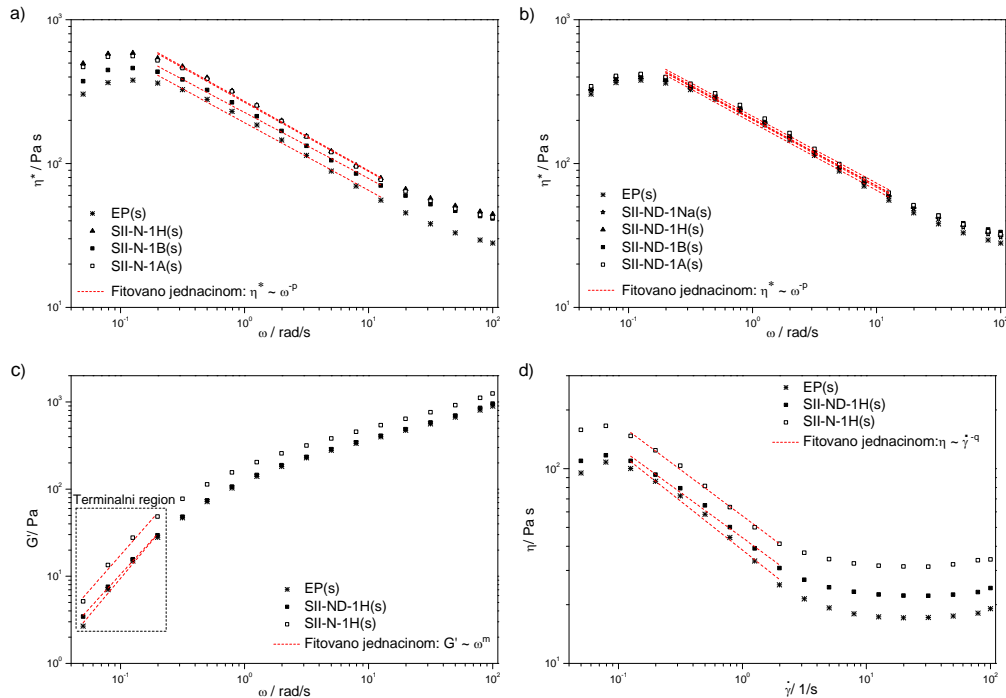
#### 4.1.5. Uticaj hemijske modifikacije Mt i metode pripreme na strukturu i svojstva epoksidnih NK

U cilju ispitivanja uticaja hemijske modifikacije montmorijonita na strukturu i svojstva epoksidnih kompozita pripremljena je serija kompozita na bazi 1 mas.% organo-montmorijonita (HDA-Mt, C30B, C15A) i natrijum-montmorijonita (Na-Mt) koristeći postupke direktnog mešanja (DM) i mešanja iz suspenzije u prisustvu razređivača (SM). Korišćeni montmorijoniti su se razlikovali u pogledu strukture, količine i konfiguracije modifikatora, rastojanja između slojeva (osnovno rastojanje) i stepena bubrenja u razređivaču (poglavlje 4.1.1 i 4.1.2).

Organizacija Mt čestica u disperzijama Mt/epoksidna smola je ispitana optičkom mikroskopijom (OM) i reološkim ogledima. Stepem dispergovanosti Mt u umreženim kompozitima je analiziran SEM, XRD i TEM analizama. Mehanička svojstva kompozita su ispitana dinamičko-mehaničkom analizom (DMA) i ogledima istezanja. Zaštitna svojstva kompozita su ispitana u pogledu korozione stabilnosti (SEI) i mehaničkih svojstava (tvrdoća, elastičnost) prevlaka na čeliku.

## 4.1.5.1. Reološka svojstva i struktura disperzija Mt/epoksidna smola

Reološka svojstva 75 mas.% rastvora epoksidne smole EP(s) i disperzija Mt/epoksidna smola, dobijenih direktnim mešanjem i mešanjem iz suspenzije, su analizirana merenjem dinamičkih reoloških parametara, kao što su modul smicanja sačuvane energije ( $G'$ ), modul smicanja izgubljene energije ( $G''$ ) i kompleksna viskoznost ( $\eta^*$ ) u opsegu frekvencija 0,05–100 rad/s. Takođe, urađeni su stacionarni reološki ogledi pri čemu je merena viskoznost ( $\eta$ ) u opsegu brzina smicanja 0,05–100 1/s. Na Slici 4.20 su prikazane zavisnosti  $\eta^*(\omega)$ ,  $G'(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  za EP(s) i disperzije Mt/epoksidna smola.



Slika 4.20. Zavisnosti  $\eta^*(\omega)$ ,  $G'(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  za EP(s) i 75 mas.% disperzije Mt/epoksidna smola na 22 °C;  $m$  predstavlja terminalni nagib  $G'(\omega)$  krive, a  $p$  i  $q$  nagibe  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  krivih.

Rastvor epoksidne smole u ksilenu je nenjutnovski fluid, gde  $\eta^*$  opada sa porastom frekvencije (pseudoplastično ponašanje) usled delimičnog raskidanja fizičkih interakcija između oligomera epoksidne smole i njihove orijentacije u smeru delovanja sila smicanja. Direktno mešanje 1 mas.% organo-Mt i Na-Mt sa rastvorom epoksidne smole

nije dovelo do bitne promene viskoznosti, dok je porast primećen kada su tokom pripreme korišćeni montmorijoniti nabubrela u razređivaču (Slika 4.20a i b). Porast reoloških parametara disperzija je povezan sa smanjenom pokretljivošću oligomera nakon uspostavljanja DGEBA-Mt i Mt-Mt fizičkih interakcija u disperzijama. Tabela 4.8 prikazuje reološke parametre uzete na niskim frekvencijama ( $\omega=0,05$  rad/s) i brzinama smicanja ( $\dot{\gamma}=0,05$  1/s) za EP(s) i disperzije. Reološki parametri disperzija na niskim frekvencijama i brzinama smicanja ( $G'_{0,05}$ ,  $G''_{0,05}$ ,  $\eta^*_{0,05}$ ,  $\eta_{0,05}$ ) su bili osetljiviji na prisustvo Mt, u odnosu na parametre u regionu visokih frekvencija i brzina smicanja ( $G'_{100}$ ,  $G''_{100}$ ,  $\eta^*_{100}$ ,  $\eta_{100}$ ).

Uticaj metode mešanja na reološke parametre disperzija je naročito izražen kada je korišćen montmorijonit modifikovan heksadecilaminom (Slika 4.20c i d), a porast  $G'_{0,05}$  uzoraka N-HDA(s) and NS-HDA(s) je iznosio 26 % i 93 %. Iako su disperzije organoglina imale povećane reološke parametre, promene u reološkom ponašanju nisu primećene, na osnovu analize terminalnih nagiba ( $m$ ,  $n$ ) na krivama  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  i nagiba  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  krivih ( $p$ ,  $q$ ) (Tabela 4.8). Pored metode pripreme, na reološke parametre disperzija je uticala i modifikacija površine montmorijonita. Poređenje viskoznosti disperzija sa HDA-Mt i C30B organoglinama, koje su sadržale približnu količinu modifikatora, ukazuje da veći stepen dispergovanosti čestica Mt u disperziji sa HDA-Mt dovodi do većeg porasta reoloških parametara. Značajan porast reoloških parametara kod disperzije sa C15A organoglinom je verovatno posledica velikog sadržaja modifikatora i uspostavljenih interakcija sa oligomerima i rastvaračima. Slično ponašanje ovih organoglina je primećeno i analizom reoloških svojstava njihovih suspenzija u razređivaču (odjeljak 4.1.3).

Tabela 4.8. Rezultati reoloških ogleda za EP(s) i 75 mas.% disperzije Mt/epoksidna smola na 22 °C.

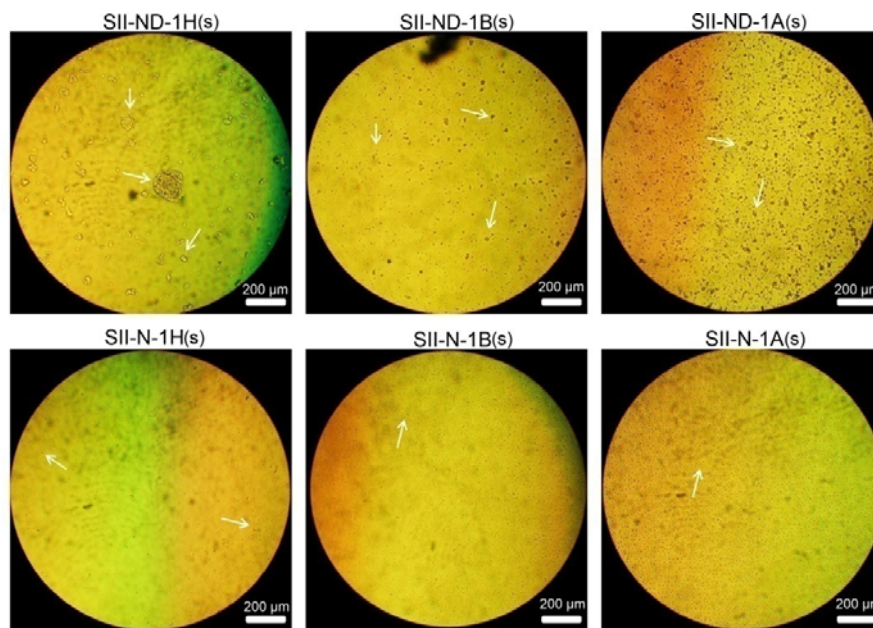
Uzorak <sup>a</sup>	$G'_{0,05}$ , Pa	$G''_{0,05}$ , Pa	$\eta^*_{0,05}$ , Pa s	$\eta_{0,05}$ , Pa s	$G' \approx \omega^m$ $m$	$G'' \approx \omega^n$ $n$	$\eta^* \approx \omega^{-p}$ $p$	$\eta \approx \dot{\gamma}^{-q}$ $q$
EP(s)	2,7 ± 0,1	15,0 ± 0,4	305 ± 9	95 ± 1	1,69	1,20	0,47	0,50
SII-ND-1Na(s)	2,9 ± 0,1	16,0 ± 0,5	324 ± 9	107 ± 6	1,68	1,19	0,47	0,50
SII-ND-1H(s)	3,4 ± 0,1	16,2 ± 0,9	331 ± 18	110 ± 8	1,56	1,16	0,46	0,46
SII-N-1H(s)	5,2 ± 0,6	24,3 ± 2,0	497 ± 43	158 ± 7	1,62	1,12	0,48	0,48
SII-ND-1B(s)	3,0 ± 0,2	16,3 ± 0,9	332 ± 16	110 ± 1	1,70	1,19	0,47	0,47
SII-N-1B(s)	3,3 ± 0,3	18,4 ± 1,3	374 ± 26	132 ± 6	1,69	1,18	0,46	0,45
SII-ND-1A(s)	3,2 ± 0,4	17,2 ± 1,8	344 ± 38	116 ± 9	1,66	1,18	0,46	0,52
SII-N-1A(s)	4,6 ± 0,5	23,0 ± 1,8	469 ± 37	139 ± 13	1,63	1,14	0,48	0,46

a) Sadržaj Mt u disperzijama je iznosio 1 mas.%, odnosno 1,3 mas.% u odnosu na čist DGEBA prepolimer epoksidne smole.

Na osnovu pregleda literature<sup>[15,87]</sup>, reološka svojstva disperzija Mt/polimer uglavnom zavise od stepena dispergovanosti Mt čestica na mikronivou. Manje dimenzije čestica u disperzijama poseduju veći odnos veće i manje dimenzije i razvijeniju površinu za međupovršinske interakcije sa polimerom, što dovodi do porasta reoloških parametara.

Dalje, struktura disperzija Mt/epoksidna smola je analizirana optičkom mikroskopijom (Slika 4.21). Na OM mikrografima disperzija pripremanih DM metodom prisutna je agregacija Mt čestica (označeno belim strelicama) usled jakih kohezivnih interakcija između čestica Mt. U uzorcima SII-ND-1Na(s) (prikazano u prilogu, Slika 7.7), SII-ND-1B(s) i SII-ND-1A(s) prisutan je veliki broj agregata sa dimenzijama 7–30 μm, a uzorak SII-ND-1H(s) je imao nekoliko agregata Mt dimenzije 180 μm, koji su nabubrela u rastvoru epoksidne smole. U odnosu na DM metodu, SM metoda je dovela do većeg stepena dispergovanosti Mt čestica (Slika 4.21, donji red). Uniformno dispergovani Mt taktoidi i slojevi u disperzijama koje su pripremane SM metodom su verovatno doprineli porastu reoloških parametara. Ipak, Mt čestice dimenzija ≤ 4 μm su vidljive na mikrografima ovih uzoraka. Uniformna raspodela Mt čestica tokom mešanja sa rastvorom epoksidne smole će omogućiti jake međupovršinske interakcije sa epoksidnom matricom i veliki stepen dispergovanosti nanočestica u umreženim kompozitima.





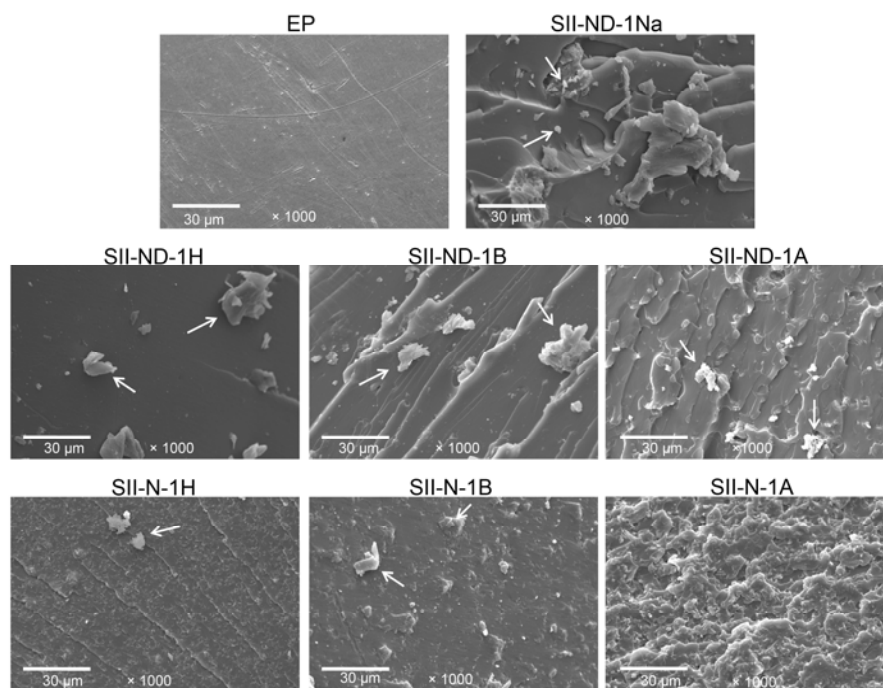
Slika 4.21. OM mikrografi disperzija Mt/epoksidna smola pripremljenih DM (gornji red) i SM metodama (donji red) pri uvećanju 150 $\times$ ; Mt čestice su obeležene belim strelicama.

#### 4.1.5.2. Struktura umreženih NK

##### *Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)*

Morfologija površine loma umrežene epoksidne smole EP i kompozita na bazi organoglina i Na-Mt, slikano na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM), je prikazana na Slici 4.22. U odnosu na glatku površinu loma EP, sa nekoliko propagirajućih pukotina (bele linije), čestice Mt u epoksidnim kompozitima su delovale kao koncentratori napona, i povećale hrapavost površine loma usled većeg broja ravni pukotina. Hrapavost površine loma polimernih kompozita na bazi minerala gline zavisi od veličine čestica i njihovih interakcija sa polimernom matricom.<sup>[16,59]</sup> Na SEM mikrografima kompozita dobijenih direktnim mešanjem Mt i epoksidne smole je bilo čestica veličine 4–30  $\mu\text{m}$ , odvojenih od matrice. Najverovatnije objašnjenje za ovaj fenomen su slabe međupovršinske interakcije Mt čestica sa epoksidnom matricom. Pri dispergovanju Mt čestica u nanokompozitima SM metodom, primarne pukotine su rasejane pri interakciji sa česticama Mt, što rezultira formiranjem manjih mikropukotina. Za NK sa montmorijonitom modifikovanim heksadecilaminom (SII-N-1H) je karakterističan najveći broj mikropukotina, gusto umreženih uniformno

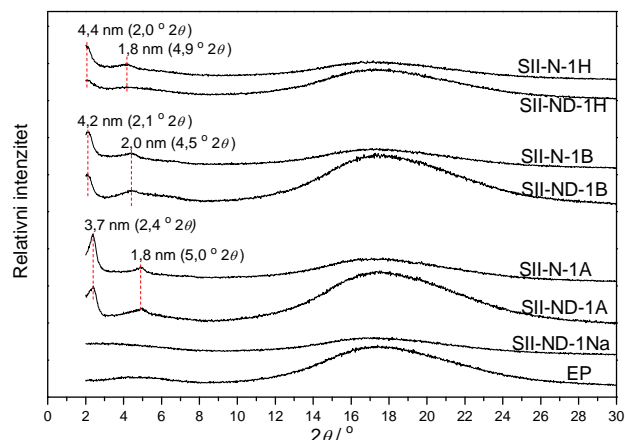
dispergovanim Mt česticama. Veliki broj ravni pukotina se može videti i kod uzorka SII-N-1A. Takođe, jake međupovršinske interakcije Mt čestica sa epoksidnom matricom su primećene kod uzorka SII-N-1B.



Slika 4.22. SEM mikrografi umrežene epoksidne smole EP i kompozita sa 1 mas.% Mt pripremljenih DM (gornji i srednji red) i SM metodama (donji red) pri uvećanju 1000×; Mt čestice su obeležene belim strelicama.

## Rendgenska difrakcija (XRD)

Osnovno rastojanje organoglina i Na-Mt u umreženim kompozitima je određeno rendgenskom difrakcijom (Slika 4.23).



Slika 4.23. Rendgenski difraktogram umrežene epoksidne smole EP i kompozita sa 1 mas.% Mt pripremljenih DM i SM metodama.

Na difraktogramu kompozita sa organoglinama prisutna je (001) refleksija na  $2-2,4^\circ 2\theta$ , što odgovara vrednostima osnovnog rastojanja 4,4–3,7 nm, veće od  $d_{001}$ -vrednosti čistih organoglina (Slika 4.3, Tabela 4.1). Tokom pripreme nanokompozita difuzija oligomera DGEBA između Mt slojeva je dovela do ekspanzije prostora između slojeva i stvaranja interkalarne strukture. Prema literaturi<sup>[70]</sup>, da bi optimizovali interakcije DGEBA oligomera između Mt slojeva, katjoni modifikatora se re-orijentišu iz njihovih početnih konfiguracija u vertikalni položaj. Porast osnovnog rastojanja ( $\Delta d_{001}$ ), koje predstavlja razliku  $d_{001}$  kompozita i čistog Mt, je izračunat i prikazan u Tabeli 4.9. Na osnovu  $\Delta d_{001}$  (0,35–2,60 nm), konstatovano je da su Mt modifikovani optimalnim količinama ( $\sim CEC$  Na-Mt) HDA i MT2EtOH amonijum-jona imali visok stepen dispergovanosti u epoksidnoj matrici. Iako metod pripreme nije uticao na  $\Delta d_{001}$  NK, (001) refleksije su intenzivnije za nanokompozite pripremane metodom iz suspenzije, što ukazuje na veći sadržaj interkaliranih Mt čestica.

Rezultati XRD analize su bili delimično u saglasnosti sa analizom kompatibilnosti modifikatora i DGEBA pretpolimera preko Flory-Huggins-ovih parametara interakcije (Tabela 4.3), koja je ukazala na nisku kompatibilnost HDA modifikatora sa DGEBA. Prema podacima iz literature<sup>[12,70]</sup>, visok stepen dispergovanosti Mt modifikovanog

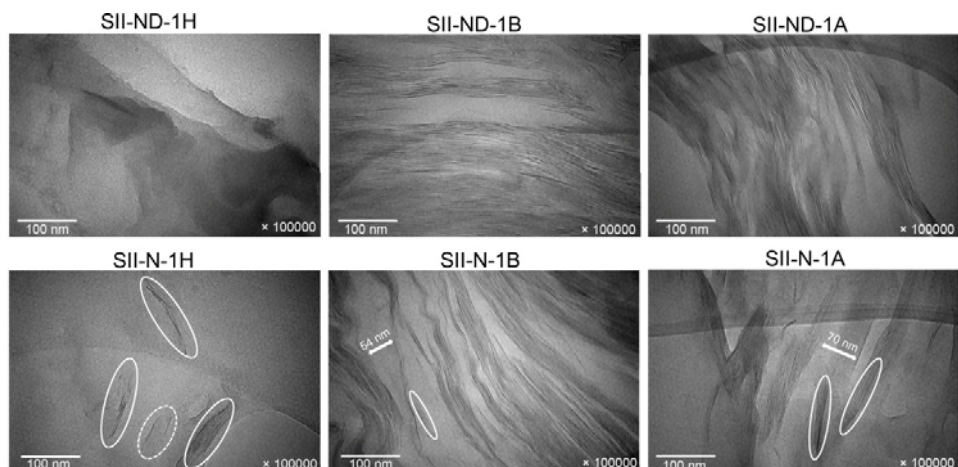
primarnim amonijum-jonima u epoksidnim NK potiče od sposobnosti protonovanih oblika alkilamonijum-jona da katalizuju reakcije DGEBA epoksidne smole na Mt slojevima, koja dalje favorizuje interkalaciju DGEBA u prostor između slojeva. Visoka vrednost parametra interakcije  $\chi_{DGEBA/M}$  za smešu DGEBA/2M2HT, kao i višak modifikatora i njegov uređen raspored u međuprostoru, je ograničilo difuziju DGEBA u prostor između slojeva C15A i može biti razlog za mali porast osnovnog rastojanja ( $\Delta d_{001} = 0,35$  nm).

XRD analiza umreženih kompozita je takođe ukazala na prisustvo Mt čestica sa osnovnim rastojanjem 2,0–1,8 nm, što ukazuje na heterogenost u njihovoj strukturi. Nanokompoziti sa C30B i HDA-Mt su sadržali Mt čestice sa osnovnim rastojanjima sličnim onima (1,9 nm i 1,8 nm) dobijenim za čiste montmorijonite. Prisustvo čestica C15A sa sniženim  $d_{001}$  (1,8 nm) u nanokompozitu je povezano sa migracijom modifikatora tokom pripreme nanokompozita i heterogene strukture C15A.<sup>[134]</sup> Pik koji potiče od refleksije sa (001) ravni nemodifikovanog Na-Mt je nakon ugradnje u epoksidnu matricu (uzorak SII-ND-1Na) izostao, usled limitiranosti XRD analize u pogledu osetljivosti.

#### *Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)*

Na Slici 4.24 su prikazani TEM mikrografi kompozita sa 1 mas.% organogлина, pripremljenih direktnom metodom (gornji red) i metodom iz suspenzije (donji red).

Slojevita struktura montmorijonita i intenzivno povezivanje slojeva preko bočnih ivica je jasno uočljivo na mikrografima DM pripremljenih kompozita. Različiti broj slojeva Mt po taktoidu (obeleženo punom linijom) i njihova raspodela ukazuju da su tip modifikacije i metoda pripreme uticali na stepen dispergovanosti montmorijonita u kompozitima. Za razliku od DM metode, korišćenje SM metode je smanjilo broj slojeva Mt po taktoidu i povećalo rastojanje između njih. Visok stepen raslojavanja Mt čestica je konstatovan kod uzorka SII-N-1H gde su vidljivi eksfolirani i paralelno orijentisani slojevi, razmaknuti ~20 nm (obeleženo isprekidanom linijom). Takođe, SII-N-1H je sadržao i taktoide sastavljene od 2–9 slojeva, a intenzivnije grupisanje slojeva kod nanokompozita sa C30B i C15A Mt je povećalo dimenzije taktoida. Rastojanje između taktoida C30B i C15A Mt u nanokompozitima dobijenim SM metodom je iznosilo 54 nm, odnosno 70 nm.

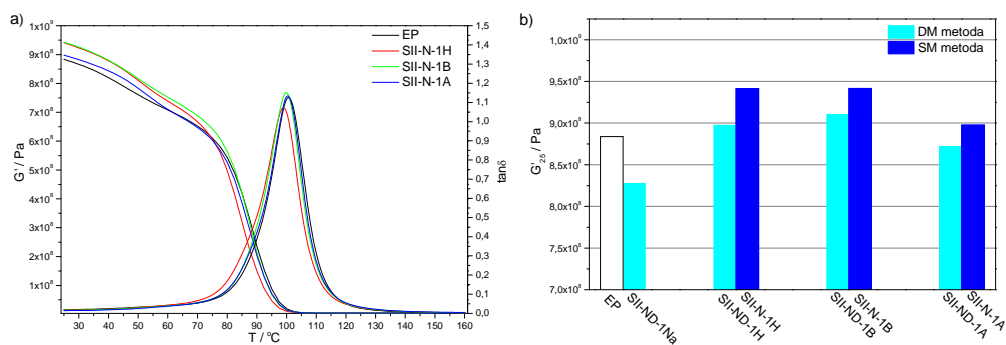


Slika 4.24. TEM mikrografi umreženih kompozita sa 1 mas.% Mt pripremljenih DM (gornji red) i SM metodama (donji red) pri uvećanju 100000 $\times$ .

#### 4.1.5.3. Mehanička svojstva umreženih NK

##### *Dinamičko-mehanička svojstva*

Dinamičko-mehanička analiza (DMA) pri ogledima uvijanja je rađena merenjem modula smicanja sačuvane energije ( $G'$ ) i modula smicanja izgubljene energije ( $G''$ ) u opsegu temperatura 25–160 °C, a zavisnosti  $G'(T)$  i  $\tan\delta(T)$  za umreženu epoksidnu smolu EP i kompozite su prikazane na Slici 4.25a. Uticaj modifikacije površine Mt i metode pripreme na dinamičko-mehanička svojstva kompozita je analiziran praćenjem modula u staklastom ( $T=25$  °C) i gumolikom fizičkom stanju ( $T=150$  °C) (Tabela 4.9).



Slika 4.25. Zavisnosti  $G'(T)$  i  $\tan\delta(T)$  (a) i  $G'_{25}$  (b) za umreženu epoksidnu smolu EP i kompozite sa 1 mas.% Mt pripremljene DM i SM metodama.

Generalno, ugradnjom modifikovanog montmorijonita u epoksidnu matricu povećani su  $G'_{25}$  i  $G''_{150}$ , a stepen porasta je zavisio od tipa modifikacije i metode pripreme kompozita. Takođe, prisustvo Mt u epoksidnoj matrici nije promenilo  $G'$  u oblasti gumolikog ponašanja. Prethodne studije<sup>[78,101]</sup> su ukazale da krute Mt čestice mogu ojačati polimernu matricu, pod uslovom jakih međupovršinskih interakcija sa polimerom. Slika 4.25b pokazuje da je efekat ojačavanja Mt izražen kod nanokompozita pripremanih SM metodom. Za uzorke SII-N-1B i SII-N-1H su konstatovane najveće vrednosti  $G'_{25}$ , koje su bile  $\sim 6,6$  % veće u odnosu vrednosti  $G'_{25}$  EP. Niže vrednosti modula  $G'_{25}$  za SII-ND-1Na i SII-ND-1A, u odnosu na EP, potvrđuje da su mehanička svojstva epoksidnih kompozita veoma osetljiva na prisustvo aglomerisanih čestica Mt i slabe interakcije sa epoksidnom matricom na međupovršini. Na drugoj strani, raslojavanje Mt čestica kod nanokompozita na bazi HDA-Mt i C30B (uzorci SII-N-1B i SII-N-1H) je doprinelo uspostavljanju međufazne površine i ojačanju epoksidne matrice.

Na osnovu zavisnosti  $\tan\delta(T)$  analiziran je efekat ugradnje Mt čestica na strukturu mreže epoksidne matrice. Određena je temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ), sa maksimuma pika  $\tan\delta(T)$  krive, i širina na polovini visine pika  $\tan\delta(T)$  krive ( $W$ ) (Tabela 4.9). Prisustvo 1 mas.% Mt u kompozitu nije značajno uticalo na  $T_g$ . Međutim, primećen je trend opadanja  $T_g$  sa dodatkom organogлина kod nanokompozita, a  $T_g$  uzorka SII-N-1H je bila  $\sim 2$  °C niža. Dalje, ovaj uzorak je imao najveću vrednost  $W$  ukazujući na obrazovanje manje homogene strukture mreže u odnosu na EP. Dobijeni rezultati su bili u skladu sa literaturom<sup>[78,168]</sup>, gde je sniženje  $T_g$  kod kompozita povezano sa formiranjem međufaze u blizini površine Mt, i zavisi od osnovnog rastojanja. Pretpostavlja se da je sposobnost primarnih alkilamonijum-jona da katalizuju reakcije polimerizacije epoksidne smole primarno odgovorna za promenu strukture mreže na površini čestica Mt. Takođe, sniženje  $T_g$  se može objasniti i mogućnošću da alkil lanci surfaktanta zauzimaju vertikalnu orijentaciju u odnosu na površinu montmorijonita i da deluju kao plastifikator.<sup>[169]</sup>

Tabela 4.9. Rezultati XRD, DMA i oglada istežanja za umreženu epoksidnu smolu EP i kompozite sa 1 mas.% Mt pripremljene DM i SM metodama.

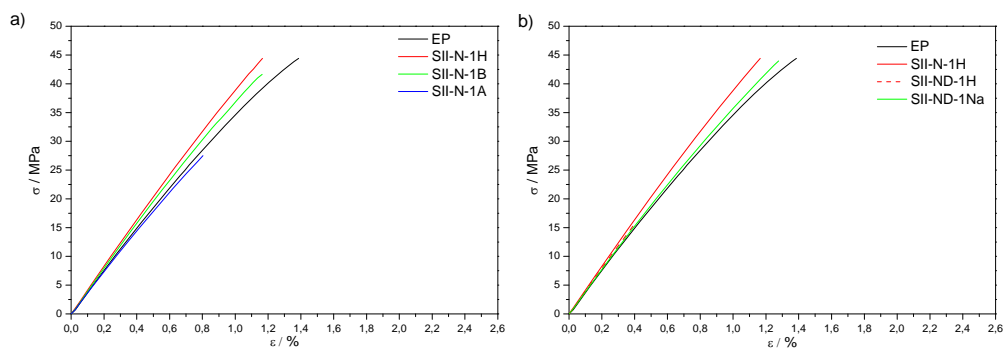
Uzorak	XRD		DMA					Ogledi istežanja		
	$Ad_{001}$ , nm	$G'_{25}$ , GPa	$G'_{150}$ , MPa	$G''_{25}$ , MPa	$G''_{150}$ , $10^4$ Pa	$T_g^a$ , °C	$W$ , °C	$\sigma_k$ , MPa	$\varepsilon_k$ , %	$E$ , GPa
EP	-	0,88	4,1	16,8	1,60	100,7	14,1	43,5±3,0	1,3±0,1	3,5±0,2
SII-ND-1Na	-	0,83	4,0	14,9	1,75	100,9	13,5	44,1±0,6	1,4±0,2	3,4±0,2
SII-ND-1H	2,6	0,90	4,2	12,4	2,03	99,8	13,8	21,3±6,4	0,5±0,2	2,4±0,1
SII-N-1H	2,6	0,94	4,2	15,9	2,32	99,1	14,5	39,3±8,4	1,1±0,2	3,9±0,2
SII-ND-1B	2,3	0,91	4,0	13,2	2,25	99,8	14,1	30,3±3,6	0,8±0,1	3,7±0,2
SII-N-1B	2,3	0,94	4,3	14,9	2,37	99,9	14,2	38,5±3,8	1,1±0,1	3,8±0,2
SII-ND-1A	0,35	0,87	4,0	12,8	2,16	100,2	13,8	42,4±5,6	1,2±0,2	3,7±0,2
SII-N-1A	0,35	0,90	4,0	12,7	2,58	100,4	13,8	26,2±7,7	0,7±0,2	3,6±0,2

a) Temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) je određena preko maksimuma  $\tan\delta(T)$ .

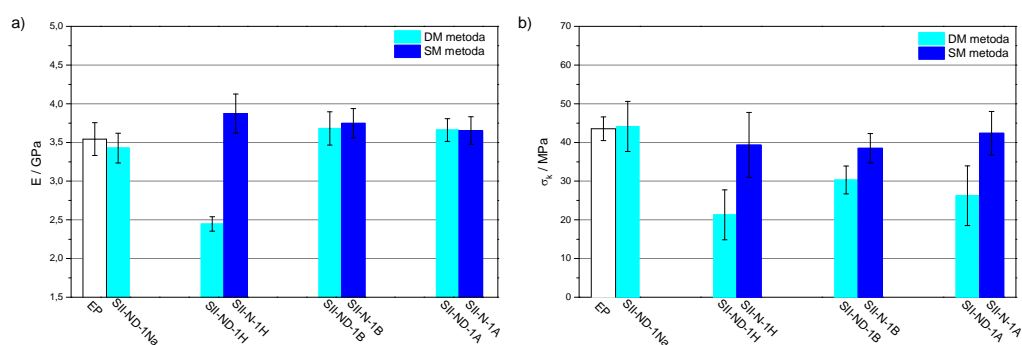
### Zatezna svojstva

Pri izlaganju filmova umrežene epoksidne smole EP i kompozita sa 1 mas.% Mt, pripremljenih DM i SM metodama, deformaciji pri istežanju (ogledi istežanja) dobijene su zavisnosti napona ( $\sigma$ ) od deformacije ( $\varepsilon$ ) (Slika 4.26). Na osnovu izgleda  $\sigma(\varepsilon)$  krivih, konstatovano je da EP i kompoziti iskazuju samo elastičnu deformaciju usled smanjene pokretljivosti makromolekulskih lanaca u staklastom stanju, karakterističnu za amorfne krte polimere.<sup>[58]</sup> Jungov modul ili modul elastičnosti ( $E$ ), mera otpora materijala deformaciji, je određen u početnom delu  $\sigma(\varepsilon)$  krive prema Hukovom zakonu ( $\sigma=E \cdot \varepsilon$ ) i pruža informacije o krutosti materijala. Zatezna čvrstoća pri kidanju ( $\sigma_k$ ) i izduženje pri kidanju ( $\varepsilon_k$ ), povezane sa žilavošću materijala, i modul elastičnosti ( $E$ ) uzoraka su prikazani u Tabeli 4.9 i na Slici 4.27.

Dobijeni rezultati pokazuju da je dodatak 1 mas.% organogлина u nanokompozitu povećao  $E$ . Nanokompoziti pripremani u prisustvu razređivača su imali veći modul elastičnosti, a promene su izražene kada su korišćene organogline HDA-Mt i C30B. Porast  $E$  uzoraka SII-N-1H i SII-N-1B, u odnosu na EP, je iznosio 9,3 %, odnosno 6,0 %. Na drugoj strani, negativan uticaj Mt na  $\sigma_k$  i  $\varepsilon_k$  kompozita se povezuje sa koncentrisanjem napona i iniciranjem loma oko mikrometarskih agregata Mt i šupljina u strukturi kompozita, potvrđeno SEM analizom. Intenzivnije međupovršinske interakcije i eliminisanje Mt agregata je imalo pozitivan uticaj na  $\sigma_k$  i  $\varepsilon_k$  pripremljenih kompozita.



Slika 4.26. Zavisnost napona ( $\sigma$ ) od deformacije ( $\epsilon$ ) za umreženu epoksidnu smolu EP i kompozite sa 1 mas.% Mt pripremljene SM (a) i DM metodama (b).



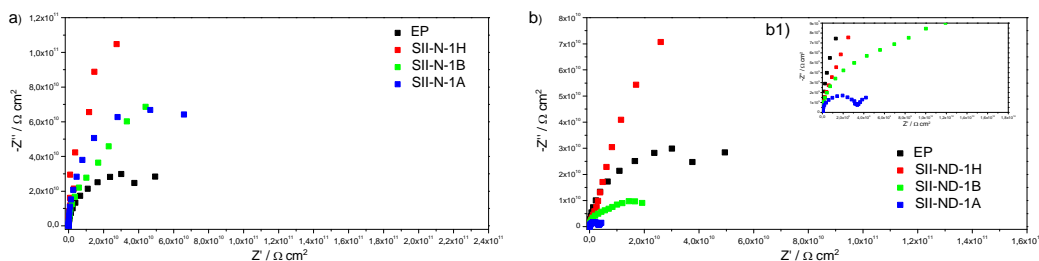
Slika 4.27. Modul elastičnosti ( $E$ ) (a) i zatezna čvrstoća pri kidanju ( $\sigma_k$ ) (b) za umreženu epoksidnu smolu EP i kompozite sa 1 mas.% Mt pripremljene DM i SM metodama.

#### 4.1.5.4. Zaštitna svojstva umreženih NK

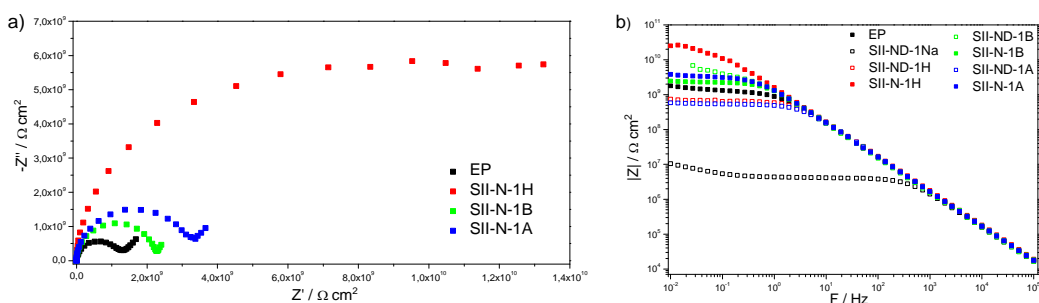
##### Koroziona stabilnost

Koroziona stabilnost čeličnih podloga zaštićenih umreženom epoksidnom smolom EP i kompozitima sa 1 mas.% Mt ( $DFT = 60 \pm 5 \mu\text{m}$ ), pripremljenih DM i SM metodama, je ispitana spektroskopijom elektrohemijske impedancije (SEI). SEI merenja su vršena tokom 13 dana izlaganja prevlaka dejstvu korozionog agensa, 3 mas.% rastvora NaCl. Impedancija predstavljena u kompleksnoj ravni (Najkvistov dijagram) i zavisnost modula impedancije od frekvencije (Bodeov dijagram) uzoraka nakon 1 i 13 dana dejstva elektrolita su prikazane na Slikama 4.28 i 4.29.





Slika 4.28. Najkvistov dijagram prevlaka EP i kompozita sa 1 mas.% Mt pripremljenih SM (a) i DM (b) metodama na čeliku nakon 1 dana izlaganja rastvoru elektrolita; Najkvistov dijagram pri niskim vrednostima komponenta impedancije (b1).

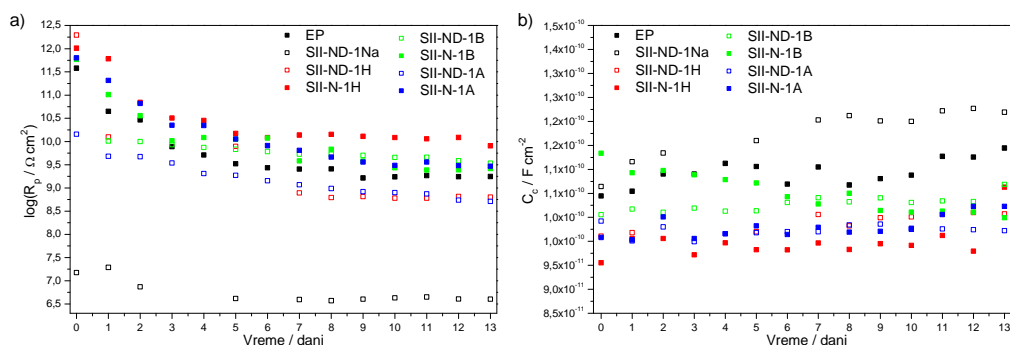


Slika 4.29. Najkvistov (a) i Bodeov (b) dijagram prevlaka EP i kompozita sa 1 mas.% Mt pripremljenih SM (a) i DM (b) metodama na čeliku nakon 13 dana izlaganja rastvoru elektrolita.

Najkvistov dijagram sistema sa EP i nanokompozitima dobijenim SM metodom nakon 1 dana dejstva elektrolita (Slika 4.28a) odgovara konfiguracija električnog kola na Slici 4.15a, karakteristično za sisteme prevlaka sa dobrim barijernim svojstvima prema korozionom agensu.<sup>[163,170]</sup> Niža koroziona stabilnost sistema sa epoksidnim prevlakama (kompozitima) koje su pripremljene DM metodom je povezana sa pojavom polukruga na niskim frekvencijama, koji opisuje korozione procese na metalu (električno kolo na Slici 4.15b). Za uzorke SII-N-1H, SII-N-1B i SII-N-1A su karakteristične veće vrednosti impedancije, u odnosu na EP, a poboljšanje korozione stabilnosti je bilo najizraženiji za uzorak sa HDA-Mt organoglinom. Sličan trend impedancije uzoraka je konstatovan i pri produženom dejstvu korozionog agensa, nakon 13 dana (Slika 4.29).

Barijerna i električna svojstva prevlaka su procenjena na osnovu otpornosti elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) i kapacitivnosti prevlake ( $C_c$ ). Takođe, na osnovu određenih vrednosti  $C_c$  izračunata je relativna električna permitivnost prevlake ( $\epsilon_r$ ), koristeći jednačinu 4.3. Ponašanje ispitivanih sistema pri niskim frekvencijama nije bilo

dobro definisano, što je dovelo do poteškoća pri određivanju parametara koji opisuju korozione procese na čeliku, kao što je otpornost prenosa naelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit ( $R_{ct}$ ). U literaturi<sup>[5,98]</sup> je prihvaćeno da je modul impedancije na niskim frekvencijama ( $\omega=0,01$  Hz),  $|Z|_{0,01}$ , povezan sa korozionim procesima na metalnoj površini ispod prevlake. Zavisnost  $\log R_p$  i  $C_c$  od vremena za EP i kompozite je prikazana na Slici 4.30, a vrednosti  $R_p$ ,  $C_c$ ,  $\varepsilon_r$  i  $|Z|_{0,01}$  nakon 12 dana izlaganja rastvoru elektrolita su date u Tabeli 4.10.



Slika 4.30. Otpornost elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) (a) i kapacitivnost prevlake ( $C_c$ ) (b) EP i kompozita sa 1 mas.% Mt pripremljenih DM i SM metodama na čeliku tokom 13 dana izlaganja rastvoru elektrolita.

Tabela 4.10. Rezultati SEI merenja i analize mehaničkih svojstava prevlaka umrežene epoksidne smole i kompozita na čeliku ( $DFT = 60 \pm 5 \mu\text{m}$ ).

Uzorak	SEI <sup>a</sup>				Mehanička svojstva	
	$R_p$ , GΩ cm <sup>2</sup>	$C_c$ , 10 <sup>-10</sup> F cm <sup>-2</sup>	$\varepsilon_r$	$ Z _{0,01}$ , GΩ cm <sup>2</sup>	Tvrdoća po Kenigu, sek.	Dubina deformacije, mm
EP	1,74	1,18	8,0	2,2	198,5 ± 2,9	7,7
SII-ND-1Na	0,0040	1,28	8,7	0,011	193,5 ± 1,9	5,1
SII-ND-1H	0,65	1,06	7,2	0,8	101,4 ± 12,5	1,5
SII-N-1H	12,20	0,98	6,6	27,5	198,2 ± 1,6	3,5
SII-ND-1B	3,41	1,08	7,3	10,2	185,2 ± 1,5	3,7
SII-N-1B	2,44	1,06	7,2	2,6	194,0 ± 4,2	3,6
SII-ND-1A	0,55	1,02	6,9	0,6	185,2 ± 3,3	3,6
SII-N-1A	3,03	1,07	7,2	4,0	195,0 ± 2,4	4,7

a) Vrednosti su date za period od 12 dana izlaganja dejstvu 3 mas.% rastvora NaCl.

Tokom prvih 4 dana izlaganja korozionom agensu prisutno je opadanje  $R_p$  uzoraka usled prodiranja elektrolita u pore prevlaka, a zatim su vrednosti postale konstantne odnosno došlo je do zasićenja prevlake rastvorom elektrolita.<sup>[163]</sup> Step

dispergovanosti Mt u pripremljenim kompozitima je značajno uticao na barijerna svojstva epoksidnih prevlaka. Generalno, nanokompoziti pripremani SM metodom su imali veće vrednosti  $R_p$  u odnosu na uzorke pripremljene DM metodom i EP. Nakon 12 dana izlaganja elektrolitu  $R_p$  uzorka SII-N-1H je bila 7 puta veća od  $R_p$  EP, a vrednosti su iznosile 12,2 i 1,7  $G\Omega\text{ cm}^2$ . Izražena barijerna svojstva ovog uzorka su potvrđena i najmanjom količinom apsorbiranog rastvora elektrolita među ispitivanim uzorcima koja je dovela do niskih vrednosti  $C_c$  i  $\varepsilon_r$ . Direktno umešavanje hidrofilnog Na-Mt i modifikovanih montmorijonita HDA-Mt i C15A sa epoksidnom smolom je dovelo do pogoršanja zaštitnih svojstava epoksidne prevlake, potvrđeno sniženim  $R_p$  i povećanim  $C_c$  i  $\varepsilon_r$  u odnosu na vrednosti date za EP. Treba napomenuti da se  $R_p$  uzorka SII-ND-1B tokom izlaganja rastvoru elektrolita nije menjala sa vremenom, čime je on posle 13 dana izlaganja dejstvu elektrolita zadržao veoma dobra zaštitna svojstva.

Otpornost pripremljenih epoksidnih kompozita prema difuziji rastvora elektrolita kroz pore je odredilo i stepen odvijanja reakcije korozije na čeliku. Upoređivanjem  $|Z|_{0,01}$  ispitivanih uzoraka, konstatovan je sličan trend kao i kod  $R_p$ . Umešavanje HDA-Mt, dispergovanog u razređivaču, sa epoksidnom smolom je rezultovalo najvećim vrednostima  $|Z|_{0,01}$ , što se povezuje sa najmanjom elektrohemijski aktivnom (korodiranom) površinom čelika ispod prevlake.<sup>[163]</sup>

SEI analiza je pokazala da stepen dispergovanosti i interakcije modifikovane površine montmorijonita sa epoksidnom matricom određuju korozionu stabilnost čelika zaštićenog nanokompozitom. Povećana  $R_p$  i snižene vrednosti  $C_c$  i  $\varepsilon_r$  kod NK pripremanih dispergovanjem organogлина u razređivaču su povezane sa izraženim barijernim efektom ovih uzoraka prema molekulima vode i jonima, odnosno blokiranjem pora u prevlakama od strane dispergovanih čestica Mt.<sup>[5,94,95]</sup> Raslojavanje montmorijonita u epoksidnoj matrici do individualnih slojeva sa velikom specifičnom površinom koristeći Mt modifikovan primarnim amonijum-jonima (heksadecilaminom) je odgovorno za najizraženije poboljšanje korozione stabilnosti epoksidne prevlake.

### *Mehanička svojstva*

Mehanička svojstva epoksidnih prevlaka (kompozita) sa 1 mas.% organogлина i Na-Mt, pripremljene DM i SM metodama i nanešene na čelične podloge, su ispitana određivanjem tvrdoće po Kenigu i elastičnosti, prikazane kao dubina deformacije

(Tabela 4.10). Kao što su i raniji rezultati ukazali, prisustvo malih količina Mt u kompozitima nema značajnog uticaja na tvrdoću, iako je detektovano blago smanjenje. Među pripremljenim kompozitima, uzorak sa SII-N-1H je imao najveću vrednost tvrdoće po Kenigu. Generalno, dubina deformacije za kompozite je primetno niža nego za referentni sistem.

#### 4.1.5.5. Osnovni zaključci poglavlja

Epoksidni kompoziti sa 1 mas.% Mt su pripremljeni postupkom direktnog mešanja i mešanja iz suspenzije, u prisustvu razređivača, pri čemu je variran tip organogline. Korišćeni su komercijalni hidrofilni Na-Mt i organogline C30B, C15A i HDA-Mt.

U odeljku 4.1.1 je prethodno konstatovano da su struktura i sadržaj modifikatora odredili termičku stabilnost, osnovno rastojanje organoglina i konfiguraciju i gustinu pakovanja (uređenost) modifikatora između slojeva. Na osnovu XRD analize je potvrđeno da je osnovno rastojanje organoglina HDA-Mt i C30B, sa  $\sim 1,0$  CEC Na-Mt modifikatora, iznosilo 1,8–1,9 nm, što ukazuje na stvaranje dvoslojne i pseudotroslojne konfiguracije modifikatora između slojeva. Takođe, pretpostavlja se da je alkilamonijum-jon na bazi talovog ulja u organoglini C15A (1,4 CEC Na-Mt), sa  $d_{001}$  od 3,35 nm, zauzeo parafinsku konfiguraciju. FTIR analiza je potvrdila veći broj uređenih trans konformera u strukturi alkil lanca (veća gustina pakovanja) modifikatora C15A. Organogline C30B i C15A organoglina, sa kvaternernim alkilamonijum-jonima, su posedovale nižu termičku stabilnost u odnosu na HDA-Mt, pokazano na osnovu TGA.

Rezultati testa bubrenja (odeljak 4.1.2) su pokazali da Mt modifikovan primarnim alkilamonijum-jonima (HDA-Mt) ili kvaternernim alkilamonijum-jonima sa hidroksilnim grupama u strukturi (C30B) ima veliku sposobnost da bubri u razređivaču (ksilen, *n*-butanol, MEK), za razliku od hidrofobnog C15A Mt koji je najveći stepen bubrenja imao u ksilenu. Organski rastvarači sa polarnim grupama (dualni karakter), *n*-butanol i metil-etil-keton, potpomažu geliranje organoglina. Analiza Hansen-ovih parametara rastvorljivosti je pokazala da je solvatacija polarnog i nepolarnog dela surfaktanta neophodna za postizanje visokog stepena bubrenja Mt u organskim rastvaračima, a sposobnost rastvarača da uspostavi jake vodonične veze je negativno uticala na stepen bubrenja. Svojstva bubrenja smeša organoglina/razređivač su uspešno korelisana sa Flory-Huggins-ovim parametrom interakcije modifikator/razređivač.

Oscilatorni i stacionarni reološki ogledi na disperzijama Mt/epoksidna smola su pokazali da je stepen porasta reoloških parametara ( $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta^*$ ,  $\eta$ ) određen raslojavanjem Mt čestica. Deaglomeracija montmorijonita u disperzijama pripremanim postupkom iz suspenzije, dokazano optičkom mikroskopijom, je dovela do porasta  $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta^*$ ,  $\eta$  pri niskim frekvencijama, odnosno brzinama smicanja, a porast je bio najveći kod disperzije na bazi HDA-Mt.

Strukturna analiza (SEM, XRD, TEM) umreženih kompozita je potvrdila stvaranje interkalarne strukture, a migracija molekula rastvarača između Mt slojeva je dovela do deaglomeracije Mt u epoksidnoj matrici i povećala broj interkaliranih čestica. Velika kompatibilnost Mt modifikovanog heksadecilaminom (HDA) sa razređivačem i epoksidnom matricom je dovela do većeg porasta rastojanja između slojeva ( $\Delta d_{001}=2,6$  nm), u odnosu na NK sa C30B ( $\Delta d_{001}=2,3$  nm) i C15A ( $\Delta d_{001}=0,35$  nm) organoglinama, a TEM analizom je detektovano i prisustvo individualnih slojeva Mt u kompozitu.

DMA-om i ogledima istezanja je pokazano da ugradnja organoglina u nanokompozit SM metodom dovodi do porasta modula smicanja sačuvane energije u staklastom stanju ( $G'_{25}$ ) i modula elastičnosti ( $E$ ). Najprimetniji porast modula kod nanokompozita sa HDA-Mt (7–9 %) je praćen blagim smanjenjem  $T_g$  i porastom homogenosti strukture mreže, povezano sa interakcijama na međupovršini. Hidrofilna Na-Mt i organogline C30B i C15A nisu bitno uticale na  $T_g$  kompozita. Dodatak montmorijonita je imao negativan uticaj na zatezna svojstva filmova kompozita, na osnovu smanjenja zatezne čvrstoće pri kidanju i izduženja pri kidanju, a promene su bile naročito izražene kod kompozita pripremanih DM metodom.

SEI analizom prevlaka umrežene epoksidne smole i NK na čeličnim podlogama, pri izlaganju rastvoru elektrolita tokom 13 dana, je potvrđeno da je NK sa Mt modifikovanim heksadecilaminom imao najveće vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) i modula impedancije na niskim frekvencijama ( $|Z|_{0,01}$ ), kao i najniže vrednosti kapacitivnosti ( $C_c$ ) i električne permitivnosti ( $\epsilon_r$ ), kao posledica barijernog efekta eksfoliranih slojeva prema korozionim vrstama. Poboljšana koroziona stabilnosti je konstatovana i kod SM pripremljenih NK sa C30B i C15A organoglinama.

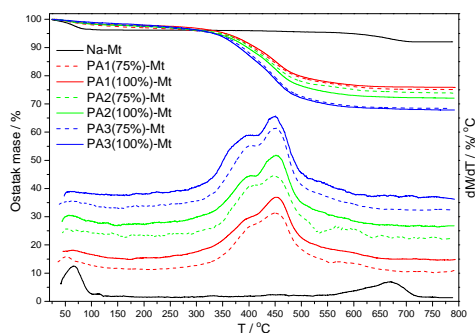
## 4.2. Primena poli(amidoamina) kao modifikatora pri pripremi epoksidnih NK

Višefunkcionalni umreživač za epoksidne smole, poli(amidoamin) (PAA), je primenjen kao modifikator montmorijonita pri pripremi epoksidnih NK. Izmena jona natrijuma u međuprostoru Mt sa protonovanim amino grupama u strukturi PAA omogućava elektrostatičko vezivanje PAA za površinu Mt. Takođe, prisustvo polarnih segmenata sa amido i amino grupama u strukturi PAA olakšava interakcije modifikovane površine Mt sa pretpolimerom epoksidne smole tokom pripreme NK. Ispitan je uticaj količine i stepena protonovanja modifikatora na dispergovanje Mt i svojstva NK. Modifikacija Mt je vršena u prisustvu različitih količina poli(amidoamina) (1,10–1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$ ), a pritom je variran i stepen protonovanja amino grupa modifikatora (75 %; 100 %).

### 4.2.1. Karakterizacija Mt modifikovanog poli(amidoaminom) (PA-Mt)

#### *Sadržaj modifikatora i termička stabilnost PA-Mt*

Sadržaj modifikatora i termička stabilnost montmorijonita modifikovanog poli(amidoaminom) (PA-Mt organogline) su određeni termogravimetrijskom analizom (TGA) u opsegu temperatura 30–800 °C i atmosferi azota. Na Slici 4.31 su prikazane TG i DTG krive nemodifikovanog Na-Mt i PA-Mt organoglina različitog sastava. Modifikacija Mt je podrazumevala reakciju jonske izmene sa različitim količinama (1,10 (PA1-Mt), 1,30 (PA2-Mt) i 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  (PA3-Mt)) poli(amidoamina) uz potpuno i delimično (75 %) protonovanje amino grupa.



Slika 4.31. TG i DTG krive Na-Mt i PA-Mt organoglina različitog sastava u opsegu temperatura 30–800 °C i atmosferi azota.

Dekompozicija poli(amidoamina) na površini Mt se odigrala u opsegu 300–510 °C, a DTG krive prikazuju pojavu dva maksimuma na bliskim temperaturama. Temperatura pri maksimalnoj brzini gubitka mase PA-Mt čestica je iznosila ~ 450 °C (Tabela 4.11) i nije bitno zavisila od sastava pripremljenih organoglina. Na drugoj strani, pomeranje početne temperature degradacije  $T_{5\%}$ , odnosno temperature pri gubitku 5 % mase, ka nižim temperaturama sa porastom sadržaja modifikatora u organoglini ukazuje na smanjenje termičke stabilnosti.

Takođe, modifikacija Mt poli(amidoaminom) je dovela do porasta ukupnog gubitka mase koji predstavlja rezultat odlaska slobodne i strukturne vode (4,1 mas.%) i degradacije modifikatora (Tabela 4.11). Lokalizovanje PAA na hidrofilnoj površini Mt je smanjilo sadržaj slobodne vode. Sadržaj modifikatora u PA-Mt organoglinama, određen TG analizom, je bio u opsegu 18,0–26,5 mas.% i niži je od teorijskog, što ukazuje da se nije celokupna količina modifikatora vezala za površinu Mt. Korišćenje većih količina PAA pri modifikaciji je povećalo sadržaj modifikatora u organoglini, a potpuno protonovanje amino grupa je favorizovalo njegovo vezivanje.

Tabela 4.11. Rezultati TGA i plamene fotometrije za Na-Mt i PA-Mt organogline različitog sastava.

Uzorak	TGA					Plamena fotometrija		
	$T_{5\%}$ , °C	$T_{max}$ , °C	Ukupan gubitak mase <sup>a</sup> , mas. %	Sadržaj slobodne vode <sup>b</sup> , mas. %	Sadržaj mod. <sup>c</sup> , mas. %	Količina mod. <sup>c</sup> , $n(\text{NH})/CEC$	$n(\text{NH}_3^+)_{teor}/CEC$	$n(\text{Na})_{izm}/CEC$
Na-Mt	593	67	7,9	3,8	-	-	-	-
PA1(75%)-Mt	340	451	24,9	2,6	18,2 (19,3)	1,04 (1,10)	0,82	-
PA1(100%)-Mt	355	452	24,1	2,0	18,0 (19,3)	1,02 (1,10)	1,10	0,78
PA2(75%)-Mt	347	448	26,0	2,1	19,8 (22,4)	1,15 (1,30)	1,00	0,80
PA2(100%)-Mt	336	452	27,9	2,1	21,7 (22,4)	1,26 (1,30)	1,30	0,74
PA3(75%)-Mt	332	451	31,5	1,9	25,5 (27,7)	1,61 (1,75)	1,31	0,83
PA3(100%)-Mt	333	448	32,1	1,5	26,5 (27,7)	1,67 (1,75)	1,75	1,00

a) Određeno na 750 °C.

b) Određeno na 150 °C.

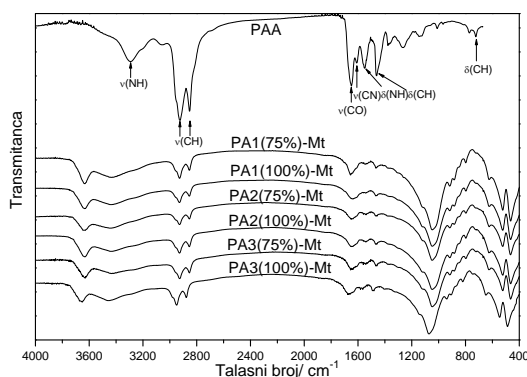
c) U zagradama su date teorijske vrednosti.

Efikasnost izmene jona  $\text{Na}^+$  protonovanim poli(amidoaminom) je analizirana određivanjem koncentracije Na u dobijenom filtratu nakon odigravanja reakcije izmene koristeći plamenu fotometriju. Treba napomenuti da je za pripremu PA-Mt organoglina uglavnom korišćen PAA sa količinom protonovanih amino grupa ( $\text{NH}_3^+$ ) većom od CEC Na-Mt (92,6 meq/100g) da bi osigurali potpunu izmenu jona (Tabela 4.11). Na

osnovu dobijenih količina izmenjenog natrijuma, konstatovano je da jedino korišćenje potpuno protonovanog PAA, pri količini od  $1,75 n(\text{NH})/\text{CEC}$ , dovodi do izmene celokupne količine  $\text{Na}^+$ , a kod preostalih PA-Mt organoglina efikasnost izmene je iznosila 74–83 %. Pretpostavlja se da je preostala količina modifikatora lokalizovana na spoljašnoj površini Mt, kao i između slojeva uspostavljajući hidrofobne interakcije sa elektrostatički vezanim modifikatorom. Takođe, vezivanje PAA na spoljašnjoj površini Mt može biti jedan od razloga smanjenja termičke stabilnosti PA-Mt sa porastom sadržaja modifikatora.

### FTIR spektar

FTIR spektar čistog poli(amidoamina) i PA-Mt organoglina različitog sastava je prikazan na Slici 4.32, a položaj karakterističnih traka u Tabeli 4.12.



Slika 4.32. FTIR spektar poli(amidoamina) (a) i PA-Mt organoglina različitog sastava.

Na osnovu pojave traka koje potiču od vibracija  $\text{C}=\text{O}$  (amidna traka I;  $1649 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{N}-\text{H}$  (amidna traka II;  $1551 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3294 \text{ cm}^{-1}$ ) i  $\text{C}-\text{H}$  veza ( $2924 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2853 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1462 \text{ cm}^{-1}$ ,  $723 \text{ cm}^{-1}$ ) u FTIR spektru čistog poli(amidoamina) potvrđeno je prisustvo amidne grupe i alifatskih segmenata u njegovoj strukturi. Takođe, traka karakteristična za vibracije istezanja  $\text{C}=\text{N}$  na  $1610 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na stvaranje heterocikličnog imidazolin prstena.<sup>[171,172]</sup> Na osnovu intenziteta apsorbanse traka  $\text{C}=\text{N}$  ( $A(\nu\text{CN})$ ) i  $\text{C}=\text{O}$  veza ( $A(\nu\text{CO})$ ) izračunat je molski sadržaj imidazolina u PAA (jednačina 4.4). Molski sadržaj imidazolina u PAA je iznosio 33 mol.%, što je u skladu sa literaturnim podacima.<sup>[23]</sup>

$$\text{Molski sadržaj imidazolina} = \frac{A(\nu\text{C}=\text{N})}{A(\nu\text{C}=\text{N}) + A(\nu\text{C}=\text{O})} \quad 4.4$$



Tabela 4.12. Rezultati FTIR analize poli(amidoamina), nemodifikovanog Na-Mt i PA-Mt organoglina različitog sastava.

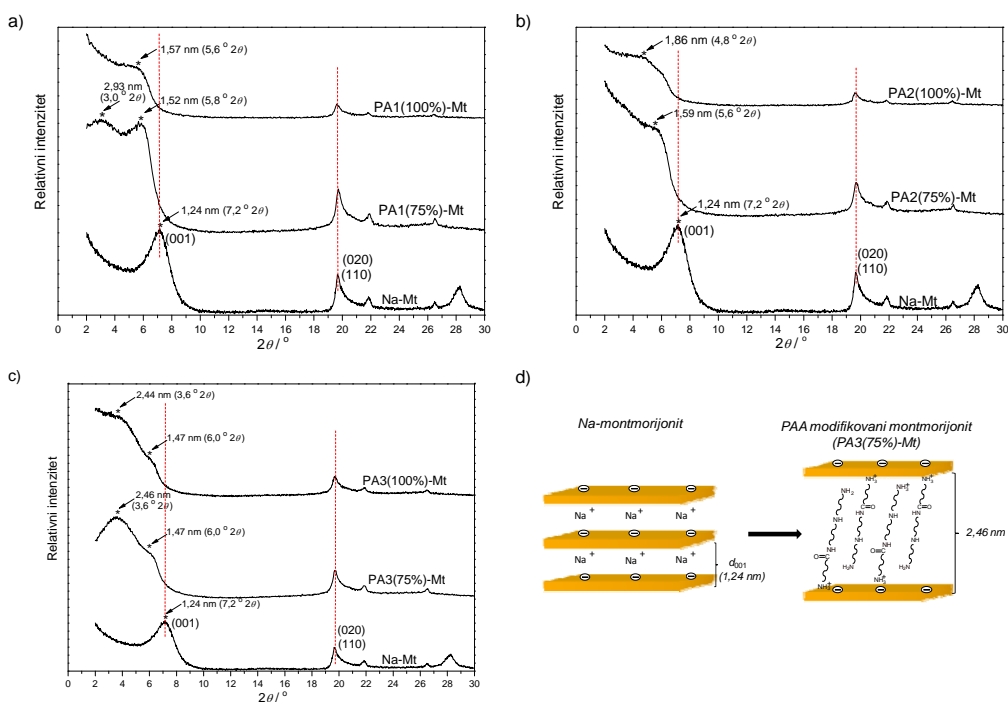
	$\nu_{as}CH,$ $cm^{-1}$	$\nu_{sm}CH,$ $cm^{-1}$	$\delta_{as}CH,$ $cm^{-1}$	$\delta_{sm}CH,$ $cm^{-1}$	$\nu NH,$ $cm^{-1}$	$\nu CO,$ $cm^{-1}$	$\delta NH,$ $cm^{-1}$	$\nu OH,$ $cm^{-1}$	$\delta OH,$ $cm^{-1}$	$\nu OH,$ $cm^{-1}$	$\nu SiOSi,$ $cm^{-1}$	$\delta SiOAl,$ $cm^{-1}$	$\delta SiOSi,$ $cm^{-1}$
PAA	2924	2853	723	1462	3294	1649	1551	-	-	-	-	-	-
Na-Mt	-	-	-	-	-	-	-	3448	1638	3636	1042	525	466
PA1(75%)-Mt	2928	2854	-	1466	-	-	-	3433	-	3634	1047	523	465
PA1(100%)-Mt	2928	2856	-	1466	-	-	-	3437	-	3634	1047	523	465
PA2(75%)-Mt	2928	2854	-	1463	-	-	-	3437	-	3638	1049	523	465
PA2(100%)-Mt	2928	2854	-	1466	-	-	-	3433	-	3634	1047	523	465
PA3(75%)-Mt	2928	2854	-	1463	-	-	-	3428	-	3634	1045	523	465
PA3(100%)-Mt	2949	2878	-	1487	-	-	-	3452	-	3653	1072	546	488

Pored traka koje potiču od O–H veze u slobodnoj vodi ( $3448\text{ cm}^{-1}$ ;  $1638\text{ cm}^{-1}$ ) i  $Al_2\text{-OH}$  ( $3636\text{ cm}^{-1}$ ;  $917\text{ cm}^{-1}$ ),  $AlFe\text{-OH}$  ( $882\text{ cm}^{-1}$ ),  $AlMg\text{-OH}$  ( $798\text{ cm}^{-1}$ ),  $Si\text{-O-Si}$  ( $1042\text{ cm}^{-1}$ ;  $466\text{ cm}^{-1}$ ),  $Si\text{-O-Al}$  ( $525\text{ cm}^{-1}$ ) grupa u silikatnoj strukturi, u FTIR spektru PA-Mt organoglina su prisutne i trake vibracija C–H grupa modifikatora. Pri lokalizovanju modifikatora na površini Mt, frekvencija vibracije istezanja C–H veze ( $\nu_{as}CH$ ) u strukturi PAA je povećana usled većeg sadržaja uređenih goš (*gauche*) konformera u strukturi alkil grupa, odnosno smanjene gustine pakovanja modifikatora između slojeva.<sup>[137]</sup> Takođe, frekvencija vibracije Si–O veze montmorijonita ( $\delta SiOSi$ ) nakon modifikacije ima veće vrednosti, a pretpostavlja se da je povezano sa interakcijama (vodonične veze) polarnih grupa na površini i ivicama slojeva Mt i amido grupa modifikatora.<sup>[173]</sup> Treba napomenuti da su sve trake koje potiču od atomskih grupa modifikatora i samog montmorijonita kod organogline PA3(100%)-Mt na većem talasnom broju, u odnosu na ostale organogline.

### Osnovno rastojanje

Rendgenski difraktogram nemodifikovanog Na-Mt i PA-Mt organoglina različitog sastava su prikazani na Slici 4.33a-c. Na osnovu položaja pika koji potiče od refleksije sa (001) ravni, osnovno rastojanje Na-Mt je iznosilo 1,24 nm, a izmena jona  $Na^+$  u međuprostoru Mt protonovanim PAA je dovela do porasta rastojanja između slojeva. Ekspanzija slojeva PA-Mt organogline predstavlja rezultat difuzije modifikatora u međuprostor montmorijonita tokom modifikacije. Difraktogram PA-Mt organoglina prikazuje pojavu više pikova sa širokom raspodelom difrakcionih uglova, što ukazuje da je postojalo više frakcija čestica sa različitim  $d_{001}$ -vrednostima. Pretpostavlja se da

postoji nekoliko razloga za heterogenu strukturu organoglina kao što su relativno velika molarna masa PAA u odnosu na alkilamonijum-jone kod organoglina HDA-Mt, C30B i C15A, heterogeni sastav smeše dimera C18 masnih kiselina korišćenih za sintezu PAA i stvaranje imidazolin prstena. Za većinu organoglina je karakteristična pojava frakcije čestica sa  $d_{001}$ -vrednostima u opsegu 1,5–1,6 nm. Takođe, kod PA3-Mt organoglina, sa najvećim sadržajem modifikatora, dominira frakcija čestica sa osnovnim rastojanjem 2,44–2,46 nm. Na osnovu navedenog osnovnog rastojanja i intenziteta (001) refleksije pretpostavlja se da kod pomenutih organoglina dominira parafinska konfiguracija modifikatora između slojeva (Slika 4.33d).



Slika 4.33. Rendgenski difraktogram nemodifikovanog Na-Mt i PA-Mt organoglina različitog sastava (a-c); Struktura Na-Mt i PAA-montmorijonita (d).

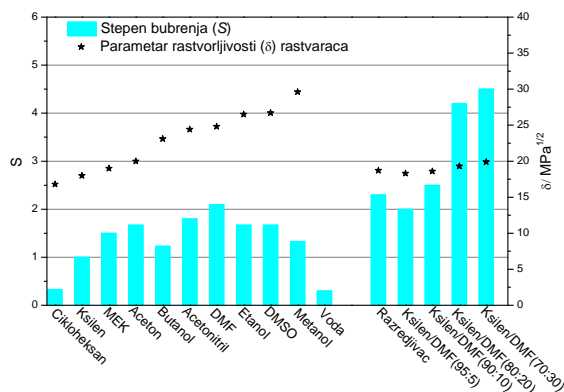
#### 4.2.2. Dispergovanje PA-Mt organogline u organskim rastvaračima

U cilju odabira pogodnog medijuma za dispergovanje montmorijonita modifikovanog poli(amidoaminom) analiziran je stepen bubrenja PA-Mt organoglina u različitim organskim rastvaračima i njihovim smešama. Korišćeni su rastvarači različite

polarnosti, od nepolarnih (cikloheksan, ksilen...) do veoma polarnih (metanol, voda...), a njihov parametar rastvorljivosti je bio u opsegu 16,8–47,8 MPa<sup>1/2</sup> (Tabela 4.13).

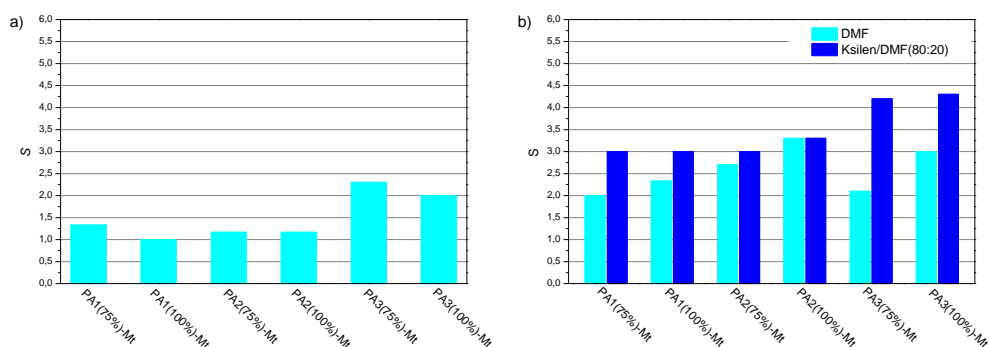
Ogledi bubrenja u nizu individualnih rastvarača su urađeni za organoglinu PA3(75%)-Mt, usled prisustva velike količine modifikatora, a stepen bubrenja ( $S$ ) je dat na Slici 4.34. Rastvarači kod kojih dominira disperzioni (nepolarni) karakter, kao i veoma polarni rastvarači nisu iskazali sposobnost da uspostave interakcije sa modifikovanom površinom montmorijonita što bi olakšalo bubrenje organogline. Na drugoj strani, bubrenje organogline je konstatovano u organskim rastvaračima sa  $\delta=19-26,7$  MPa<sup>1/2</sup>, koji u svojoj strukturi poseduju i nepolarne (alkil) i polarne grupe (dualni karakter). Stepen bubrenja organoglina u većini ovih rastvarača je bio u opsegu 1,5–1,8. Među ispitanim individualnim rastvaračima, najveću sposobnost da disperguje PA-Mt je iskazao dimetilformamid ( $S=2,1$ ), kao posledica interakcija amidnih grupa u njegovoj strukturi sa modifikatorom. Za DMF je karakteristično da ima visoke vrednosti Hansen-ovih parametara rastvorljivosti ( $\delta_d=17,4$  MPa<sup>1/2</sup>,  $\delta_p=13,7$  MPa<sup>1/2</sup>,  $\delta_h=11,3$  MPa<sup>1/2</sup>) i prilično uravnotežen afinitet ka uspostavljanju dipolarnih i vodoničnih interakcija.

U odnosu na individualne rastvarače, sistemi na bazi smeša ksilena i malih sadržaja rastvarača kao što su DMF, butanol i MEK (smeša ksilen/DMF; razređivač) su imali značajno veće stepene bubrenja (Slika 4.34). Najveće zapremine PA-Mt gela su zapažene u sistemima sa smešama ksilen/DMF koje su sadržale 20–30 mas.% DMF-a, a  $S$  je dostigao najveću vrednost od 4,5. Takođe, sa porastom udela DMF-a u smešama ukupan parametar rastvorljivosti je rastao, usled doprinosa  $\delta_h$  komponente. Dobijeni rezultati bubrenja organoglina u rastvaračima su još jednom pokazali da je solvatacija polarnih i nepolarnih grupa modifikatora neophodna za postizanje visokog stepena bubrenja.



Slika 4.34. Stepennost bubrenja PA3(75%)-Mt organogline u rastvaračima i njihovim smešama.

Dalje, uticaj količine i stepena protonovanja modifikatora na slojevima Mt na stepennost bubrenja je ispitan u razređivaču (Slika 4.35a), smeši ksilen/DMF(80:20) i čistom DMF-u (Slika 4.35b). Količina PAA u organoglinama je primarno odredila zapreminu gelova, dok stepennost protonovanja PAA nije imao bitnog uticaja. Među ispitanim organoglinama, najveći stepennost bubrenja u razređivaču je postignut kod PA3(75%)-Mt organogline. Sa porastom količine modifikatora stepennost bubrenja Mt u smeši ksilen/DMF(80:20) je rastao kao posledica intenzivnijih interakcija rastvarača sa modifikovanim slojevima Mt.



Slika 4.35. Uticaj količine i stepena protonovanja amino grupa PAA na stepennost bubrenja (S) PA-Mt u razređivaču (a), DMF-u i smeši ksilen/DMF(80:20) (b).

Tabela 4.13. Hansen-ovi parametri rastvorljivosti rastvarača na 25 °C.

Rastvarač	$V_m$ , cm <sup>3</sup> /mol	$\delta_s$ , MPa <sup>1/2</sup>	$\delta_d$ , MPa <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ , MPa <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ , MPa <sup>1/2</sup>
Cikloheksan <sup>a</sup>	108,7	16,8	16,8	0,0	0,2
<i>o</i> -Ksilen <sup>a</sup>	121,2	18,0	17,8	1,0	3,1
Metil-etil-keton <sup>a</sup>	90,1	19,0	16,0	9,0	5,1
Aceton <sup>a</sup>	74,0	20,0	15,5	10,4	7,0
<i>n</i> -butanol <sup>a</sup>	91,5	23,1	16,0	5,7	15,8
Acetonitril <sup>a</sup>	52,6	24,4	15,3	18,0	6,1
DMF <sup>a</sup>	77,0	24,8	17,4	13,7	11,3
Etanol <sup>a</sup>	58,5	26,5	15,8	8,8	19,4
DMSO <sup>a</sup>	71,3	26,7	18,4	16,4	10,2
Metanol <sup>a</sup>	40,7	29,6	15,1	12,3	22,3
Voda <sup>a</sup>	18,0	47,8	15,6	16,0	42,3
Razređivač <sup>b</sup>	-	18,7	17,4	2,5	4,7
Ksilen/DMF(95:5) <sup>b</sup>	-	18,3	17,8	1,60	3,5
Ksilen/DMF(90:10) <sup>b</sup>	-	18,6	17,8	2,18	3,86
Ksilen/DMF(80:20) <sup>b</sup>	-	19,3	17,7	3,4	4,65
Ksilen/DMF(70:30) <sup>b</sup>	-	19,9	17,7	4,6	5,18

a) Preuzeto iz reference [126].

b) Parametri rastvorljivosti smeša rastvarača su izračunati koristeći jednačinu  $\delta = \sum x_i V_i \delta_i / x_i V_i$ ,  
gde  $x_i$  predstavlja molски udeo, a  $V_i$  molarnu zapreminu komponenata smeše.

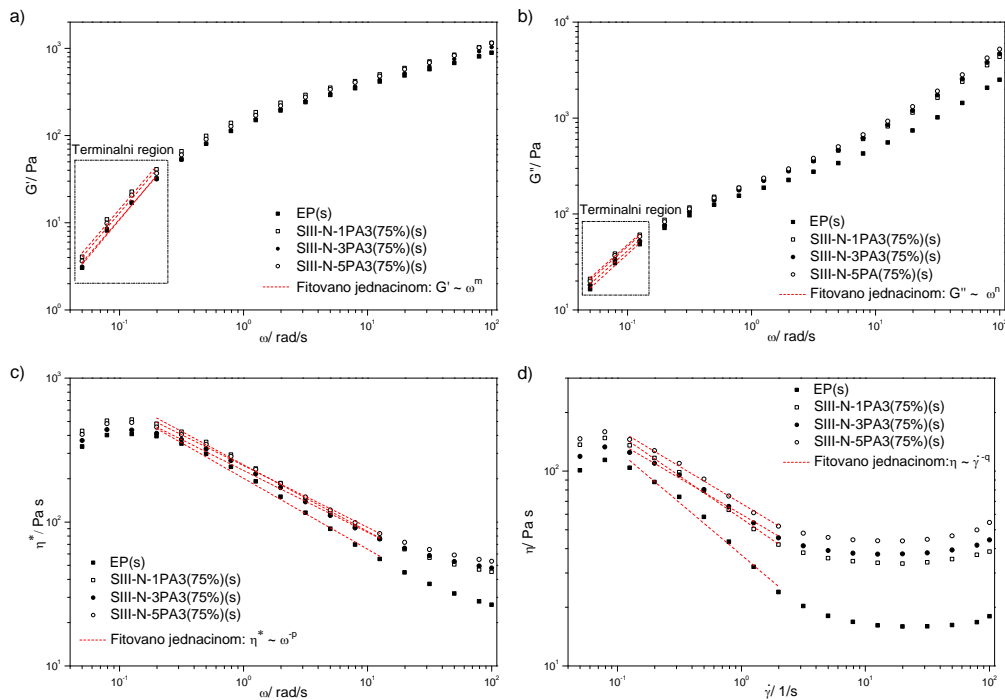
#### 4.2.3. Struktura i svojstva epoksidnih NK na bazi PA-Mt pripremani iz razređivača

Seriya epoksidnih NK na bazi 1–5 mas.% Mt modifikovanog sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  delimično protonovanog poli(amidoamina) (PA3(75%)-Mt organogline) je pripremljena metodom iz suspenzije, koristeći razređivač kao medijum za dispergovanje Mt.

Stepen dispergovanosti organogline u disperzijama PA-Mt/epoksidna smola je ispitan optičkom mikroskopijom i analizom reoloških svojstava. Takođe, analizirana su mehanička svojstva (DMA, ogledi istezanja), temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ), termička svojstva (TGA) i struktura (OM, XRD) umreženih epoksidnih kompozita.

## 4.2.3.1. Reološka svojstva i struktura disperzija PA-Mt/epoksidna smola

Reološka svojstva disperzija Mt/epoksidna smola sa 1,0–4,4 mas.% PA3(75%)-Mt organogline su ispitana dinamičkim oscilatornim i stacionarnim reološkim ogledima. Rezultati dinamičkih oglada su prikazani kao zavisnost modula smicanja sačuvane energije ( $G'$ ), modula smicanja izgubljene energije ( $G''$ ) i kompleksne viskoznosti ( $\eta^*$ ) od frekvencije u opsegu 0,05–100 rad/s, a stacionarnih oglada kao zavisnost viskoznosti ( $\eta$ ) od brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ ) u opsegu 0,05–100 1/s (Slika 4.36). Uticaj PA-Mt čestica na reološka svojstva disperzija na bazi epoksidne smole je analiziran na osnovu vrednosti reoloških parametara pri niskim ( $G'_{0,05}$ ,  $G''_{0,05}$ ,  $\eta^*_{0,05}$ ,  $\eta_{0,05}$ ) i visokim ( $G'_{100}$ ,  $G''_{100}$ ,  $\eta^*_{100}$ ,  $\eta_{100}$ ) frekvencijama i brzinama smicanja, kao i poređenjem terminalnih nagiba ( $m$ ,  $n$ ) i nagiba  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  krivih ( $p$ ,  $q$ ) (Tabela 4.14).



Slika 4.36. Zavisnosti  $G'(\omega)$ , a),  $G''(\omega)$ , b),  $\eta^*(\omega)$ , c), i  $\eta(\dot{\gamma})$ , d), za rastvor epoksidne smole EP(s) i 75 mas.% disperzije PA-Mt/epoksidna smola na 22 °C;  $m$  i  $n$  predstavljaju terminalne nagibe  $G'(\omega)$  i  $G''(\omega)$  krivih, a  $p$  i  $q$  nagibe  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  krivih.

U celom opsegu ispitivanih frekvencija disperzije Mt/epoksidna smola su imale veće vrednosti  $G''$  od  $G'$ , ukazujući na dominantno viskozno ponašanje i izostanak

kontinualnog povezivanja Mt čestica i perkolacione mreže pri koncentracijama 1,0–4,4 mas.%. Dodatkom PA3(75%)-Mt čestica u rastvor epoksidne smole reološki parametri disperzija su povećani. Pri visokim frekvencijama i brzinama smicanja, reološki parametri rastu sa porastom sadržaja Mt u disperzijama. Na drugoj strani, vrednosti dinamičkih reoloških parametara pri niskim frekvencijama su najveće kod disperzije sa 1 mas.% PA3(75%)-Mt. Na primer,  $\eta^*_{0,05}$  za EP(s) i disperzije sa 1,0, 2,7 i 4,4 mas.% Mt su redom iznosile 334 Pa s, 428 Pa s, 369 Pa s i 406 Pa s.

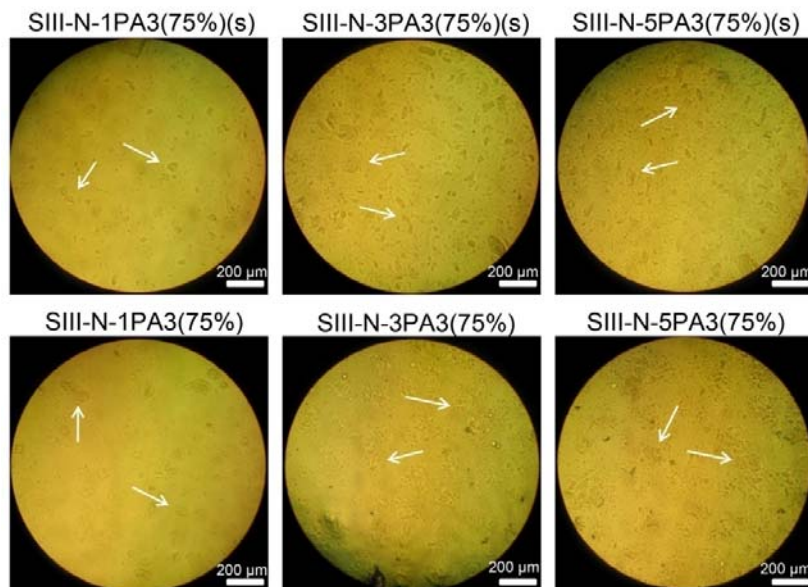
Analiza zavisnosti  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  disperzija Mt/epoksidna smola je pokazala da su nagibi ( $p$ ,  $q$ ) sniženi, u odnosu na rastvor epoksidne smole, odnosno disperzije su iskazale manje intenzivno pseudoplastično ponašanje. U literaturi<sup>[15,86,87]</sup> su često nagibi  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  krivih disperzija Mt/polimer povezivani sa stepenom dispergovanosti Mt čestica, odnosno interakcijama modifikovane površine organogline sa polimerom. Autori su konstatovali da je dodatak organoglina polimeru i porast stepena dispergovanosti Mt u disperzijama povećao nagibe krivih  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$ , što je u saglasnosti sa rezultatima reoloških merenja na disperzijama C30B/epoksidna smola sa 1–10 mas.% C30B. Pretpostavlja se da je veća otpornost disperzija na bazi PA3(75%)-Mt ka tečenju i sniženje nagiba  $p$  i  $q$ , u odnosu na EP(s), povezano sa prisustvom poli(amidoamina) na površini Mt koji je stupajući u interakciju sa DGEBA oligomerima smanjio njihovu pokretljivost.

Tabela 4.14. Rezultati reoloških merenja na 75 mas.% disperzijama Mt/epoksidna smola sa 1,0–4,4 mas.% PA3(75%)-Mt organogline na 22 °C.

Uzorak	Sadržaj Mt, mas.%	$G'_{0,05}$ , Pa	$G'_{100}$ , 10 <sup>3</sup> Pa	$G''_{0,05}$ , Pa	$G''_{100}$ , 10 <sup>3</sup> Pa	$\eta^*_{0,05}$ , Pa s	$\eta^*_{100}$ , Pa s	$\eta_{0,05}$ , Pa s	$\eta_{100}$ , Pa s	$G' \approx \omega^m$ $m$	$G'' \approx \omega^n$ $n$	$\eta^* \approx \omega^{-p}$ $p$	$\eta \approx \dot{\gamma}^{-q}$ $q$
EP(s)	0	3,04	0,89	16,4	2,51	334	26,6	100	18,0	1,70	1,17	0,49	0,54
SIII-N-1PA3(75%)(s)	1,0 (1,3)	4,06	1,15	21,1	4,37	429	45,4	136	38,6	1,66	1,15	0,46	0,44
SIII-N-3PA3(75%)(s)	2,7 (3,6)	3,14	1,03	18,2	4,68	369	47,9	119	44,4	1,64	1,14	0,43	0,37
SIII-N-5PA3(75%)(s)	4,4 (5,9)	3,64	1,15	20,0	5,22	406	53,4	146	54,5	1,67	1,16	0,43	0,38

Struktura disperzija Mt/epoksidna smola je analizirana optičkom mikroskopijom (OM), a OM mikrografi su prikazani na Slici 4.37. Na mikrografu disperzije sa 1,0 mas.% PA3(75%)-Mt vidljivi su aglomerati dimenzija 10–25  $\mu\text{m}$  što ukazuje da čestice organogline nisu u potpunosti dispergovane u rastvoru epoksidne smole. Sa porastom sadržaja organogline u disperzijama raste broj aglomerata kao i njihova

veličina. Uzimajući u obzir da čestice organogline manje od 1  $\mu\text{m}$  nisu vidljive na optičkom mikroskopu, pretpostavlja se da je osim agregata mikrometarskih dimenzija u uzorcima prisutan i određeni broj taktoida i individualnih slojeva Mt. Takođe, OM mikrografi umreženih kompozita (Slici 4.37) pokazuju da nakon reakcije umrežavanja i otparavanja rastvarača nije bitno promenjena mikrostruktura Mt.



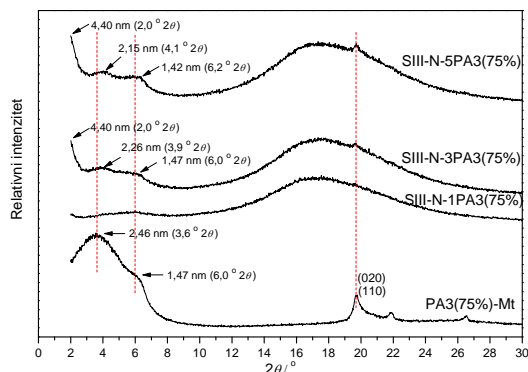
Slika 4.37. OM mikrografi disperzija Mt/epoksidna smola (gornji red) i umreženih NK (donji red) sa 1–5 mas.% PA3(75%)-Mt pri uvećanju od 150 $\times$ ; Mt čestice su obeležene belim strelicama.



## 4.2.3.2. Struktura umreženih NK

*Rendgenska difrakcija (XRD)*

Na Slici 4.38 je prikazan rendgenski difraktogram organogline PA3(75%)-Mt i umreženih epoksidnih kompozita sa 1, 3 i 5 mas.% PA3(75%)-Mt organogline.



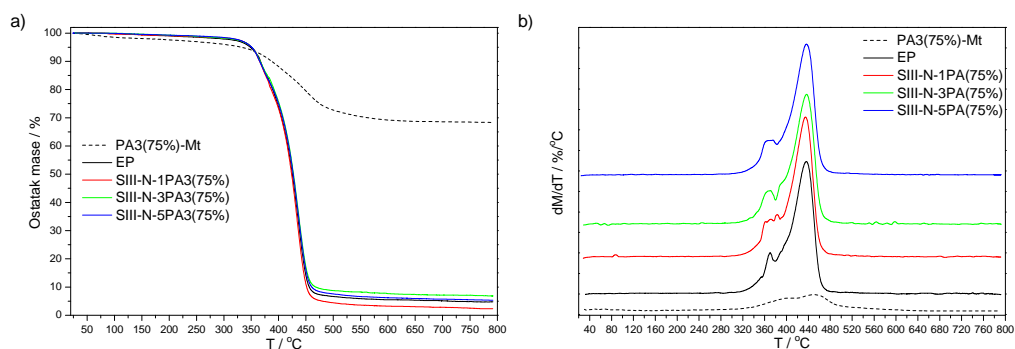
Slika 4.38. Rendgenski difraktogram organogline PA3(75%)-Mt i umreženih epoksidnih sa 1, 3 i 5 mas.% PA3(75%)-Mt.

Za organoglinu PA3(75%)-Mt je karakteristična pojava dva pika na  $6,0^\circ$  i  $3,6^\circ 2\theta$  koji potiču od refleksije sa (001) ravni, i odgovaraju  $d_{001}$ -vrednostima 1,47 i 2,46 nm.

Prisutvo više pikova na difraktogramu nanokompozita sa 3 i 5 mas.% organogline, koji odgovaraju osnovnom rastojanju 2,15–2,26 nm i 1,42–1,47 nm potvrđuje heterogenu strukturu čestica organogline u epoksidnim NK. Navedena osnovna rastojanja (2,15–2,26 nm) su niža u odnosu na čistu organoglinu, što ukazuje na migraciju modifikatora između slojeva tokom pripreme NK.<sup>[151,152]</sup> Takođe, na difraktogramima je pri  $2^\circ 2\theta$  ( $d_{001} = 4,4$  nm) vidljiv deo pika što znači da je došlo do porasta rastojanja između slojeva za oko 1,9 nm usled difuzije DGEBA u prostor između slojeva, čime je stvorena interkalarna struktura. Pikovi malog intenziteta na  $20^\circ 2\theta$  koji potiču od refleksije sa (110) i (020) ravni i služe za detekciju montmorijonita u nanokompozitima.<sup>[11]</sup> Odsustvo pikova karakterističnih za Mt u difraktogramu NK sa 1 mas.% PA3(75%)-Mt organogline je verovatno posledica male osetljivosti ove metode.

## 4.2.3.3. Termička svojstva umreženih NK

Termička stabilnost umrežene epoksidne smole EP i NK sa 1–5 mas.% PA3(75%)-Mt je ispitana termogravimetrijskom analizom (TGA) u opsegu temperatura 30 – 800 °C i u atmosferi azota (Slika 4.39). Početna temperatura degradacije odnosno temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5 % mase ( $T_{5\%}$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini degradacije ( $T_{\max}$ ) i ostatak mase posle degradacije na 750 °C su date u Tabeli 4.15.



Slika 4.39. TG (a) i DTG (b) krive za organoglinu PA3(75%)-Mt, umreženu epoksidnu smolu EP i NK sa 1–5 mas.% organogline.

Tabela 4.15. Rezultati TGA, DMA i oglada istežanja za epoksidnu smolu EP i NK sa 1–5 mas.% PA3(75%)-Mt.

Uzorak <sup>a)</sup>	Sadržaj Mt, mas. %	TGA			DMA						Test istežanja		
		$T_{5\%}$ , °C	$T_{\max}$ , °C	Ostatak, %	$G'_{25}$ , GPa	$G'_{150}$ , MPa	$G''_{25}$ , MPa	$G''_{150}$ , 10 <sup>4</sup> Pa	$T_g^a$ , °C	$W_c$ , °C	$\sigma_k$ , MPa	$\varepsilon_k$ , %	$E_c$ , GPa
EP	0	348	436	4,80	0,87	3,7	12,3	1,5	98,0	13,9	51,5±3,8	1,6±0,1	3,59±0,22
SIII-N-1PA(75%)	1	349	435	2,30	0,84	4,0	11,2	2,0	98,8	14,2	42,2±9,5	1,3±0,3	3,40±0,08
SIII-N-3PA(75%)	3	350	437	6,80	0,97	4,7	12,7	3,1	99,0	14,8	24,9±6,5	0,7±0,2	3,69±0,22
SIII-N-5PA(75%)	5	351	437	5,35	1,00	5,0	13,0	4,4	98,6	15,2	26,6±3,2	0,7±0,1	3,90±0,28

a) Temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) je određena preko maksimuma  $\tan\delta(T)$ .

Organoglina PA3(75%)-Mt, dobijena modifikacijom Mt sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  delimično protonovanog poli(amidoamina), je izgubila 31,5 % mase, usled degradacije modifikatora u opsegu temperatura 320–520 °C. Nakon ugradnje organogline u epoksidnu matricu, kao i pri porastu količine Mt,  $T_{5\%}$  raste. Kompozit sa 5 mas.% PA3(75%)-Mt je imao 3 °C veću  $T_{5\%}$ , u odnosu na EP, i pokazao najbolju termičku stabilnost među kompozitima usled velikog broja Mt čestica koje predstavljaju barijeru

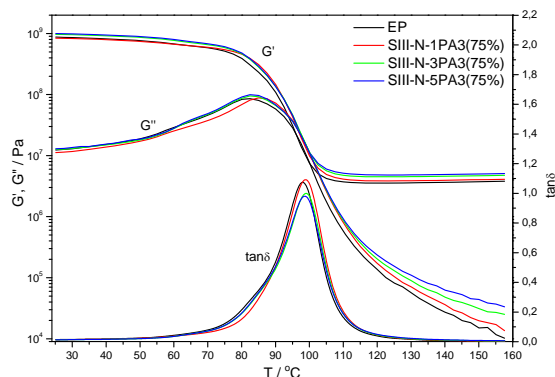
prema toploti i odlasku isparljivih produkata degradacije. Na drugoj strani,  $T_{\max}$  je blago snižena za NK sa 1 mas.% Mt odnosno blago povišena za NK sa 3 i 5 mas.% Mt.

Ostatak nakon degradacije na 750 °C kod umrežene epoksidne smole je iznosio 4,80 mas.%, dok je kod nanokompozita sa 3 mas.% bio najveći i iznosio 6,80 mas.% usled prisustva termički stabilnog montmorijonita. Kod nanokompozita sa 1 mas.% PA3(75%)-Mt ostatak je iznosi 2,31 mas.% i nešto je niži u odnosu na umreženu epoksidnu smolu. Dobijeni rezultat pokazuje da ukupni gubitak mase nanokompozita nije bio direktno proporcionalan količini dodate organogline.

#### 4.2.3.4. Mehanička svojstva umreženih NK

##### *Dinamičko-mehanička svojstva*

Dinamičko-mehaničkom analizom su ispitana mehanička svojstva umrežene epoksidne smole EP i NK sa 1–5 mas.% PA3(75%)-Mt u opsegu temperatura 25 – 160 °C i pri frekvenciji 1 Hz, na uzorcima pravougaonog oblika. Na Slici 4.40 je prikazana zavisnost modula smicanja sačuvane energije ( $G'$ ), modula smicanja izgubljene energije ( $G''$ ) i faktora prigušenja ( $\tan\delta$ ) od temperature. Vrednosti  $G'$  i  $G''$  u staklastom ( $T = 25$  °C) i gumolikom stanju ( $T = 150$  °C) uzoraka su date u Tabeli 4.15.



Slika 4.40. Zavisnosti  $G'(T)$ ,  $G''(T)$  i  $\tan\delta(T)$  za EP i NK sa 1–5 mas.% PA3(75%)-Mt.

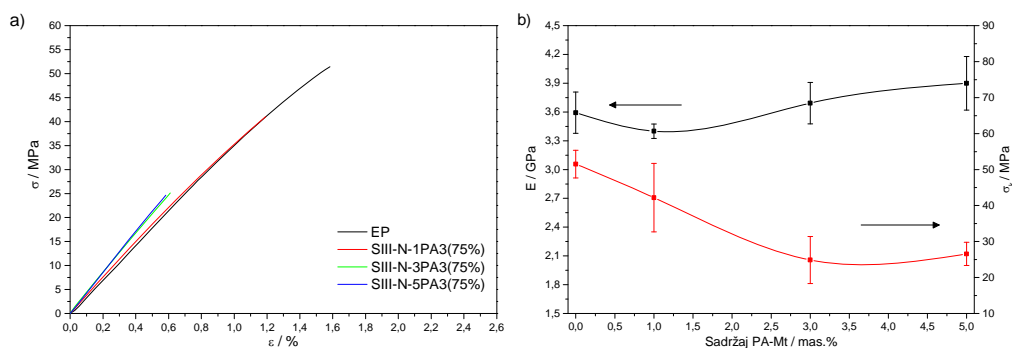
Ugradnja Mt modifikovanog poli(amidoaminom) u epoksidni nanokompozit i porast sadržaja Mt, je povećao vrednosti modula, a promene su izraženije u oblasti gumolikog ponašanja. Kod NK sa 5 mas.% PA3(75%)-Mt čestica je zabeležen porast  $G'_{150}$  od 34 %. Treba napomenuti da su pri koncentraciji 1 mas.% PA3(75%)-Mt u NK

moduli u staklastom stanju  $G'_{25}$  i  $G''_{25}$  sniženi, a da su pri većim sadržajima Mt moduli povećani. Poboljšanje mehaničkih svojstava polimera ugradnjom montmorijonita se pripisuje velikim modulima minerala gline ( $170 \text{ GPa}$ )<sup>[78]</sup>, kao i veoma razvijenoj površini nanopunioca.

Na osnovu zavisnosti  $\tan\delta(T)$  analiziran je efekat PA3(75%)-Mt na strukturu mreže epoksidne matrice. Određena je temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ), sa maksimuma pika  $\tan\delta(T)$  krive, i širina na polovini visine pika  $\tan\delta(T)$  krive ( $W$ ) (Tabela 4.15). Na osnovu vrednosti  $T_g$  prikazanih u Tabeli 4.15 vidi se da 1–5 mas.% PA3(75%)-Mt nije bitno uticao na temperaturu ostakljivanja epoksidne matrice ( $\sim 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), odnosno na stepen umrežavanja epoksidne smole i pokretljivost segmenata makromolekulskih lanaca. Ovaj rezultat potvrđuje da poboljšanje mehaničkih svojstava epoksidne smole nije posledica promenjene strukture polimerne mreže već prisustva čestica montmorijonita.

#### Zatezna svojstva

Zatezna svojstva filmova epoksidnih NK sa 1–5 mas.% PA3(75%)-Mt organogline su ispitana ogledima istežanja na sobnoj temperaturi, a dobijene zavisnosti napon-deformacija su prikazane na Slici 4.41a. Vrednosti modula elastičnosti ( $E$ ), zatezne čvrstoće pri kidanju ( $\sigma_k$ ) i izduženja pri kidanju ( $\varepsilon_k$ ) za EP i nanokompozite su date u Tabeli 4.15.



Slika 4.41. Zavisnost napona ( $\sigma$ ) od deformacije ( $\varepsilon$ ) za umreženu epoksidnu smolu EP i nanokompozite sa 1–5 mas.% PA3(75%)-Mt (a); Zavisnost modula elastičnosti ( $E$ ) i zatezne čvrstoće pri kidanju ( $\sigma_k$ ) kompozita od sadržaja Mt (b).

Ugradnja Mt modifikovanog poli(amidoaminom) u epoksidni nanokompozit je povećao  $E$  pri sadržajima 3–5 mas.% (Slika 4.41b), a najveći porast  $E$  ( $\sim 8,5 \%$ ) je

zabeležen za uzorak SIII-N-5PA3(75%). Kontinualno sniženje  $\sigma_k$  i  $\varepsilon_k$  nanokompozita sa porastom sadržaja Mt odslikava negativan uticaj agregata montmorijonita (Slika 4.37) na zatezna svojstva umrežene epoksidne smole, čak i pri malim sadržajima Mt. Prisustvo 1 mas.% PA3(75%)-Mt u epoksidnoj matrici je smanjilo  $\varepsilon_k$  sa 1,6 % na 0,7 %. Takođe, mehurovi nastali pri pripremi uzoraka mogu stvoriti šupljine u umreženim uzorcima, potencijalne inicijatore pukotina u uzorku.

#### 4.2.3.5. Osnovni zaključci poglavlja

Organoglina na bazi poli(amidoamina) kao modifikatora je ugrađena u epoksidne kompozite pri koncentracijama 1–5 mas.% postupkom dispergovanja u razređivaču i umešavanjem sa pretpolimerom epoksidne smole DGEBA (SM metoda).

Rezultati oscilatornih i stacionarnih reoloških merenja su pokazali da su reološki parametri disperzija PA-Mt/epoksidna smola povećani, u odnosu na rastvor epoksidne smole, a nagibi  $\eta^*(\omega)$  i  $\eta(\dot{\gamma})$  krivih sniženi kao posledica interakcija poli(amidoamina) na slojevima Mt sa DGEBA pretpolimerom. Za razliku od NK sa 1 mas.% HDA-Mt i C30B organoglinama kod kojih je primena razređivača pri pripremi vodila ka deaglomeraciji čestica Mt, a  $\Delta d_{001}$  iznosio 2,3–2,6 nm, strukturna analiza (OM, XRD) je pokazala da je nizak stepen bubrenja PA-Mt u razređivača učinio ovu metodu neefikasnom pri pripremi kompozita sa PA-Mt organoglinom. Veliki broj čestica Mt se u disperzijama i umreženim kompozitima nalazio u obliku agregata dimenzija 10–25  $\mu\text{m}$ , a njihov broj je rastao sa porastom sadržaja Mt. XRD difrakcija je pokazala da je struktura umreženih kompozita sa 3–5 mas.% PA-Mt interkalarna uz porast osnovnog rastojanja od  $\sim 1,9$  nm, a deo čestica je ostao u ne-ekspandovanom obliku. TGA, DMA i ogledi istezanja su pokazali da je kod kompozita sa 1 mas.% PA-Mt došlo do sniženja početne temperature degradacije, modula sačuvane i izgubljene energije u oblasti staklastog i gumolikom ponašanja i modula elastičnosti, usled nedovoljno razvijene površine čestica Mt. Ipak, pri koncentracijama Mt 3–5 mas.% u kompozitu zapažen je porast termičke stabilnosti i modula. Dodatak organoglina u epoksidnu matricu nije uticao na temperaturu ostakljivanja, dok su zatezna čvrtoća i izduženje pri kidanju sniženi.

#### 4.2.4. Struktura i svojstva epoksidnih NK na bazi PA-Mt organogline pripremani iz smeše ksilen/DMF

Smeša rastvarača na bazi ksilena i dimetilformamida (DMF) je primenjena pri pripremi serije epoksidnih nanokompozita na bazi Mt modifikovanog poli(amidoaminom) (PA-Mt organogline). Korišćene PA-Mt organogline su prethodno sintetisane reakcijom jonske izmene u prisustvu različitih količina poli(amidoamina) ( $1,10-1,75 n(\text{NH})/\text{CEC}$ ), a pritom je variran i stepen protonovanja amino grupa modifikatora (75 %; 100 %). U odnosu na razređivač, koji je u prethodnom poglavlju primenjen pri pripremi kompozita sa PA-Mt, smeša ksilen/DMF(80:20) se pokazala kao znatno efikasnije sredstvo za dispergovanje PA-Mt organoglina, što je pokazano ogledima bubrenja.

Analiziran je uticaj sastava PA-Mt organoglina i njihovog sadržaja (0,5–3,0 mas.%) na strukturu (SEM, TEM), dinamičko-mehanička (DMA), zatezna svojstva (ogledi istezanja), propustljivost vlage i zaštitna svojstva (koroziona stabilnost) prevlaka NK na čeliku.

##### 4.2.4.1. Struktura umreženih NK

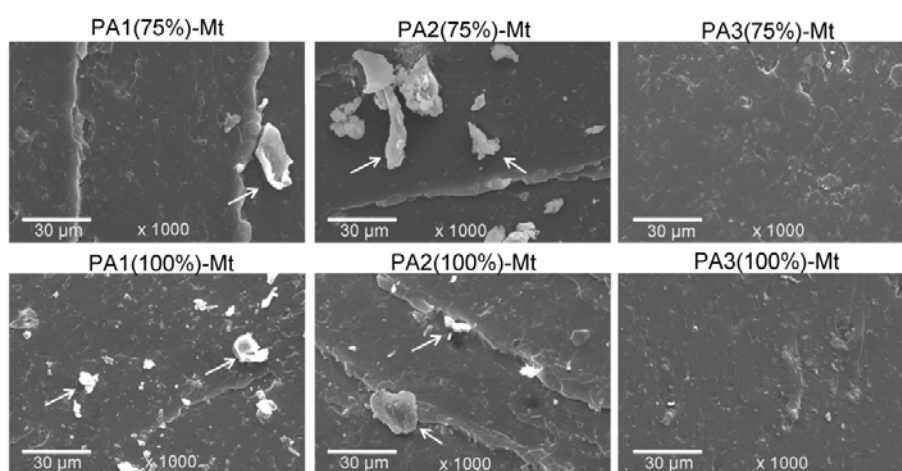
###### *Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)*

Veličina čestica Mt u nanokompozitima i interakcije sa polimernom matricom određuju morfologiju površine loma NK.<sup>[16,59]</sup> Uticaj sastava PA-Mt organoglina i njihovog sadržaja na morfologiju površine loma NK je prikazan na SEM mikrografima (Slike 4.42 i 4.43).

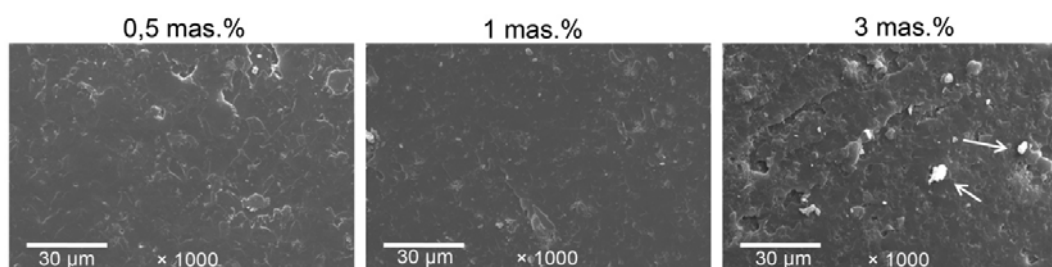
SEM analiza je pokazala da pri ugradnji 0,5 mas.% PA-Mt organoglina sa količinom modifikatora manjom od  $1,75 n(\text{NH})/\text{CEC}$  u epoksidni NK jedan deo čestica Mt je ostao u obliku agregata dimenzija 3–19  $\mu\text{m}$ , odvojenih od epoksidne matrice. Odsustvo velikih agregata Mt na SEM mikrografima NK sa PA3-Mt ukazuje na jake međupovršinske interakcije Mt sa epoksidnom matricom. Takođe, stepen protonovanja modifikatora nije bitno uticao na morfologiju površine loma pripremljenih kompozita. Sa porastom sadržaja PA3(75%)-Mt organogline u NK (0,5–3 mas.%) došlo je do promene morfologije površine loma, a pri 3 mas.% su pored mikronskih čestica vidljive

i šupljine. Ove šupljine označavaju slaba mesta u materijalu nastala izolovanjem čestica Mt pri naprezanju. Rezultati dobijeni SEM analizom su u saglasnosti sa rezultatima optičke mikroskopije koji su ukazali na prisustvo manjeg broja čestica PA-Mt dimenzija 5–25  $\mu\text{m}$  u pripremljenim kompozitima, kao i da je njihov broj povećana sa porastom sadržaja organogline (prikazano u prilogu, Slika 7.15).

Može se zaključiti da je SEM analiza potvrdila veliku efikasnost korišćenja smeše ksilen/DMF(80:20) pri pripremi NK sa PA3-Mt organoglinama, za razliku od razređivača, kada su kompoziti sadržali veliki broj agregata Mt (vidi odeljak 4.2.3).



Slika 4.42. SEM mikrografi nanokompozita na bazi 0,5 mas.% PA-Mt organoglina različitog sastava pri uvećanju  $1000\times$ ; Mt čestice su obeležene belim strelicama.



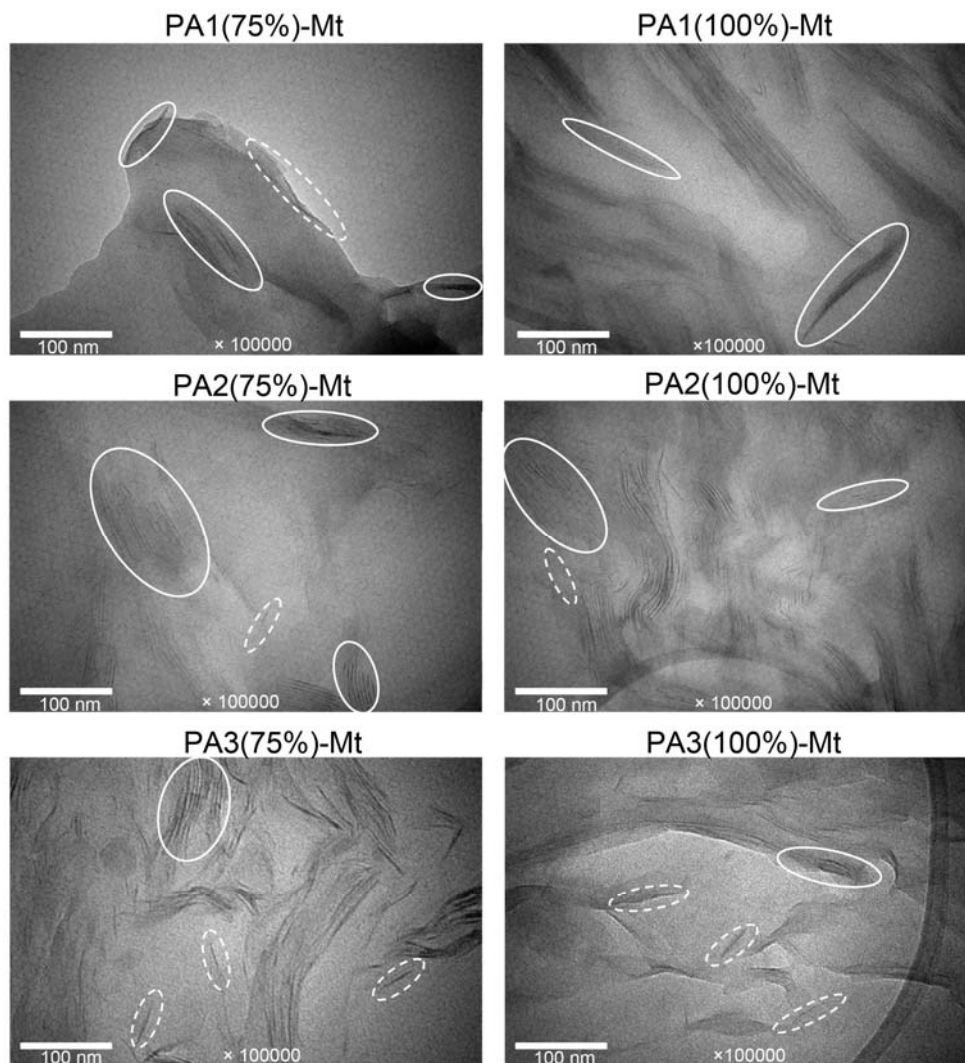
Slika 4.43. SEM mikrografi nanokompozita na bazi 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline pri uvećanju  $1000\times$ ; Mt čestice su obeležene belim strelicama.

*Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)*

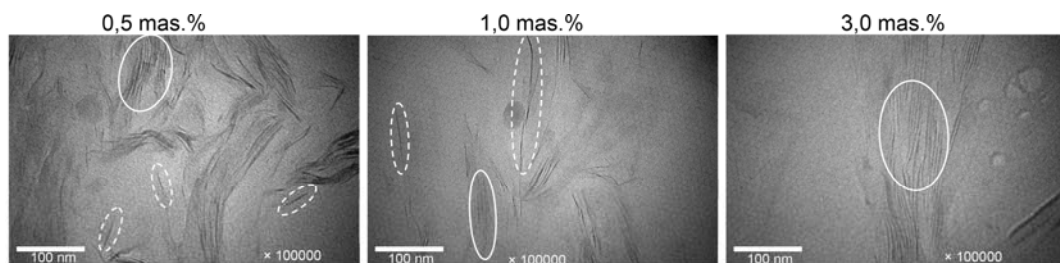
Raslojavanje čestica PA-Mt organoglina u epoksidnom kompozitu je ispitano TEM analizom. Na TEM mikrografima NK sa 0,5 mas.% PA-Mt organoglina različitog sastava (Slika 4.44) su zapaženi taktoidi (obeleženo punom linijom linijom) sastavljeni od paralelno orijentisanih slojeva Mt, kao i individualni slojevi (obeleženo isprekidanom linijom). S obzirom da su slojevi u većini taktoida bili razmaknuti u odnosu na čiste PA-Mt organogline, zaključeno je da struktura NK predstavlja mešavinu interkalarne i eksfolirane. Tabela 4.16 prikazuje rezultate TEM analize, kao što su veličina taktoida (broj slojeva), rastojanje između slojeva i prisustvo individualnih slojeva u NK. Kod NK sa Mt modifikovanim 1,1–1,3  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  poli(amidoamina) dominirala je interkalarna struktura, a taktoidi su bili sastavljeni od 7–14 slojeva, razmaknutih od 1,8 do 3,3 nm. Porast količine i delimično protonovanje PAA pri sintezi organoglina je favorizovalo interkalaciju epoksidne matrice između slojeva Mt, što je potvrđeno smanjenjem veličine taktoida i porastom rastojanja između slojeva.

Ugradnjom 0,5 mas.% Mt modifikovanog sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  PAA (PA3-Mt organogline) u kompozit veliki broj individualnih slojeva Mt je odvojen od taktoida, što ukazuje da je eksfolirana struktura postala dominantna u nanokompozitu. Rastojanje između slojeva u taktoidima je dostiglo vrednost od 5 nm kod NK sa PA3(75%)-Mt. Veliki stepen raslojavanja PA3(75%)-Mt u NK je zapažen i pri sadržaju od 1 mas.% (Slika 4.45), pri čemu su individualni slojevi izrazili afinitet da se povezuju preko ivica, vodoničnim vezama. Kod NK sa 3 mas.% PA3(75%)-Mt slojevi su bili razmaknuti oko 4,2 nm.





Slika 4.44. TEM mikrografi nanokompozita na bazi 0,5 mas.% PA-Mt organogлина različitog sastava pri uvećanju 100000 $\times$ .



Slika 4.45. TEM mikrografi nanokompozita na bazi 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline pri uvećanju 100000 $\times$ .

Tabela 4.16. TEM rezultati za NK sa 0,5–3 mas.% PA-Mt organogлина različitog sastava.

Organogлина	Sadržaj Mt u NK, mas. %	Broj slojeva po čestici Mt <sup>a</sup>	Rastojanje između slojeva <sup>a</sup> , nm	Prisustvo eksfoliranih slojeva	Komentar
PA1(100%)-Mt	0,5	14 ± 7 (3–26)	1,8 ± 0,6 (0,8–2,7)	-	Dominira interkalarna struktura.
PA1(75%)-Mt	0,5	9 ± 4 (3–15)	2,4 ± 1,1 (1,2–3,7)	+	Dominira interkalarna struktura.
PA2(100%)-Mt	0,5	9 ± 4 (3–20)	2,4 ± 1,0 (1–4,5)	+	Dominira interkalarna struktura.
PA2(75%)-Mt	0,5	7 ± 4 (4–16)	3,2 ± 1,0 (1,5–4,3)	+	Dominira interkalarna struktura.
PA3(100%)-Mt	0,5	4 ± 1 (3–7)	3,3 ± 0,4 (2,7–3,7)	+	Dominira eksfolirana struktura.
PA3(75%)-Mt	0,5	6 ± 3 (3–14)	5,0 ± 0,9 (3,8–7,0)	+	Dominira eksfolirana struktura.
PA3(75%)-Mt	1,0	4 ± 2 (2–8)	4,7 ± 0,7 (3,7–6,0)	+	Dominira eksfolirana struktura.
PA3(75%)-Mt	3,0	6 ± 3 (2–10)	4,2 ± 1,6 (1,2–6,0)	-	Dominira interkalarna struktura.

a) U tabeli su prikazane srednje vrednosti, standardne devijacije i opseg dobijenih vrednosti.

#### 4.2.4.2. Mehanička svojstva umreženih NK

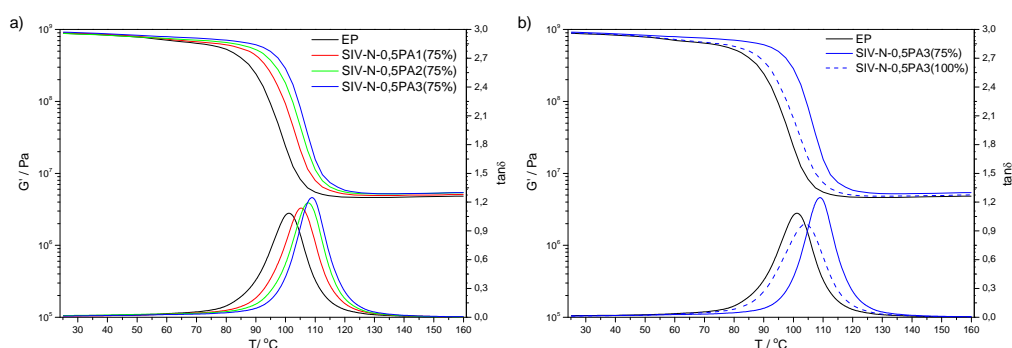
##### *Dinamičko-mehanička svojstva*

Dinamičko-mehanička svojstva epoksidnih nanokompozita na bazi Mt modifikovanog poli(amidoaminom) su analizirana praćenjem zavisnosti modula smicanja sačuvane energije ( $G'$ ), modula smicanja izgubljene energije ( $G''$ ) i faktora prigušenja ( $\tan\delta$ ) od temperature u opsegu 25–160 °C (Slike 4.46 i 4.47).

Ugradnja 0,5 mas.% PA-Mt čestica različitog sastava u epoksidnu matricu je dovela do značajnog porasta modula ( $G'$ ,  $G''$ ) u oblasti gumolikog ponašanja. Pretpostavlja se da je slabo izražen efekat ojačavanja epoksidne matrice od strane PA-Mt čestica u oblasti staklastog stanja posledica male pokretljivosti makromolekulskih lanaca koja je svedena na vibraciono kretanje segmenata glavnog lanca oko nekih fiksiranih položaja, kao i atoma iz bočnih grupa. Vrednosti modula EP i nanokompozita u oblasti staklastog, na 25 °C ( $G'_{25}$ ,  $G''_{25}$ ), i gumolikom ponašanja, na 150 °C ( $G'_{150}$ ,  $G''_{150}$ ), su date u Tabeli 4.17.

Uticao sastava PA-Mt organogлина (količina i stepen protonovanja modifikatora) na zavisnosti  $G'(T)$  i  $\tan\delta(T)$  nanokompozita je analiziran pri sadržaju PA-Mt od 0,5 mas.% (Slika 4.46). Dobijeni rezultati ukazuju da efekat ojačavanja nanokompozita primarno zavisi od uspostavljenih međupovršinskih interakcija modifikovane površine Mt sa

epoksidnom matricom. Sa porastom količine delimično protonovanog PAA u opsegu 1,10–1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  zabeležen je porast  $G'_{150}$  nanokompozita.  $G'_{150}$  za EP je iznosio 4,76 MPa, a za nanokompozit sa 0,5 mas.% PA3(75%)-Mt organoglinom 5,30 MPa. Takođe, Slika 4.46a pokazuje da je  $\alpha$ -relaksacija ovih NK pomerena ka višim temperaturama do 8 °C, odnosno temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) je povećana, uz smanjenje širine pika na polovini visine  $\tan\delta(T)$  krive ( $W$ ) (Tabela 4.17). Dobijeni rezultati ukazuju na smanjenu pokretljivost makromolekulskih lanaca u prisustvu PA(75%)-Mt čestica i stvaranje homogenije strukture mreže.



Slika 4.46. Zavisnosti  $G'(T)$  i  $\tan\delta(T)$  za EP i NK sa 0,5 mas.% PA-Mt pri različitim količinama (1,10–1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$ ) (a) i stepenu protonovanja (75 %;100 %) PAA (b).

Korišćenje Mt čestica modifikovanih potpuno protonovanim PAA pri pripremi NK, su vodile ka nižim vrednostima modula i temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) (Slika 4.46b). Stoga, pretpostavlja se da efekat ojačavanja epoksidne matrice i porast  $T_g$  delimično potiče i od sposobnosti slobodnih amino grupa PAA da stupe u hemijsku reakciju sa DGEBA na površini Mt i na taj način povećaju stepen umreženosti NK.

Variranjem sadržaja PA-Mt u epoksidnim NK u opsegu 0,5–3 mas.% (Slika 4.47) zapaženo je da su pri 1 mas.% organogline vrednosti  $G'_{150}$  i  $T_g$  bile najveće, što se povezuje sa aglomeracijom Mt čestica i smanjenjem dodirne površine kod NK sa 3 mas.% organogline.

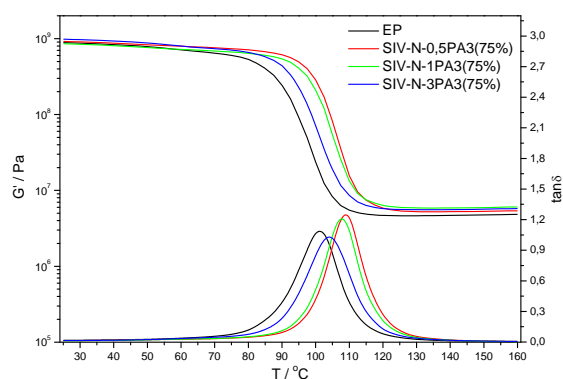
Slika 4.47. Zavisnosti  $G'(T)$  (a) i  $\tan\delta(T)$  (b) za EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt.

Tabela 4.17. Rezultati DMA za umreženu epoksidnu smolu EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA-Mt organogлина različitog sastava.

Uzorak	DMA					Ogledi istezanja			
	$G'_{25}$ , GPa	$G'_{150}$ , MPa	$G''_{25}$ , MPa	$G''_{150}$ , $10^4$ Pa	$T_g^a$ , °C	$W_g$ , °C	$\sigma_k$ , MPa	$\epsilon_k$ , %	$E$ , GPa
EP	0,88	4,76	14,8	3,27	101,2	15,4	48,3±6,0	1,4±0,1	3,8±0,2
SIV-N-0,5PA1(75%)	0,90	4,88	11,4	4,15	105,3	14,4	54,6±3,3	1,7±0,1	3,4±0,1
SIV-N-0,5PA1(100%)	0,86	5,00	10,2	4,21	106,7	13,6	53,2±4,4	1,5±0,2	3,8±0,3
SIV-N-0,5PA2(75%)	0,88	4,84	15,4	4,22	107,6	13,3	56,9±4,7	2,1±0,2	3,0±0,2
SIV-N-0,5PA2(100%)	0,85	5,28	14,2	3,26	102,6	15,0	54,8±3,0	2,0±0,3	3,1±0,1
SIV-N-0,5PA3(75%)	0,92	4,93	12,4	5,25	109,0	12,9	58,4±2,7	1,7±0,2	3,9±0,1
SIV-N-0,5PA3(100%)	0,89	5,30	12,3	3,89	103,4	17,1	64,9±3,9	1,9±0,1	4,0±0,1
SIV-N-1PA3(75%)	0,98	5,95	10,3	5,07	107,8	13,2	30,8±7,8	0,9±0,2	3,6±0,3
SIV-N-3PA3(75%)	0,86	5,65	13,6	5,42	104,0	16,0	38,2±2,1	1,1±0,1	4,0±0,1

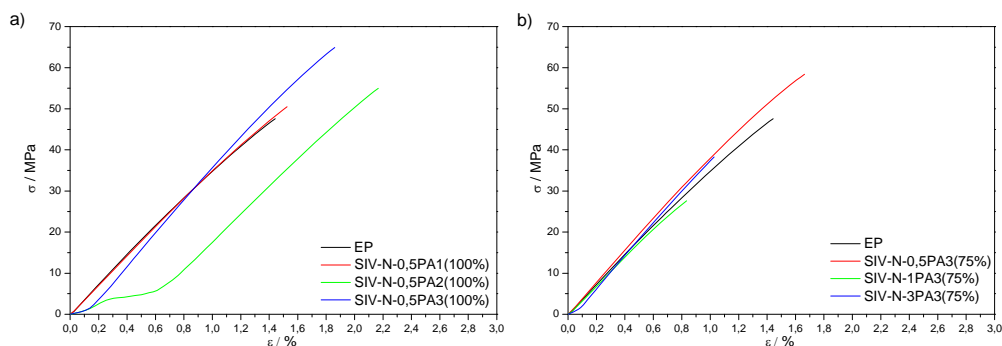
a) Temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) je određena preko maksimuma zavisnosti  $\tan\delta(T)$ .

### Zatezna svojstva

Zatezna svojstva filmova (debljina: 60  $\mu\text{m}$ ) epoksidnih nanokompozita na bazi 0,5–3 mas.% Mt modifikovanog poli(amidoaminom) su ispitana izlaganjem uzoraka deformaciji pri istezanju.

Slika 4.48a prikazuje zavisnost napona pri istezanju ( $\sigma$ ) od deformacije ( $\epsilon$ ) za NK sa 0,5 mas.% Mt modifikovanog različitim količinama potpuno protonovanog PAA. Na osnovu dobijene linearne zavisnosti napona od deformacije, umrežena epoksidna smola EP je iskazala elastičnu deformaciju, karakterističnu za amorfne krte polimerne materijale, a lom je nastupio pri deformaciji od 1,4 % i naponu 48 MPa. Kod NK

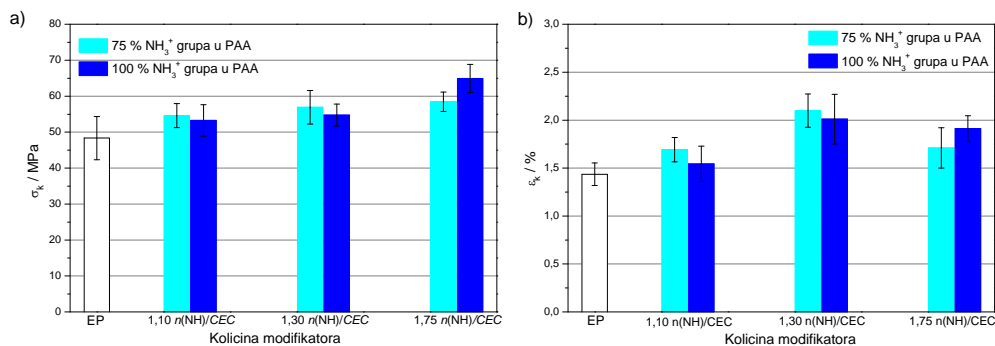
sa 0,5 mas.% PA2(100%)-Mt i PA3(100%)-Mt organoglinama vidljivo je početno razvlačenje pri niskim deformacijama, a zatim linearan porast napona sa porastom izduženja. Značajno veće vrednosti maksimalno primenjenog napona i izduženja za NK sa PA-Mt česticama, u odnosu na EP, ukazuje na poboljšanje zateznih svojstava. Vrednosti modula elastičnosti ( $E$ ), zatezne čvrstoće pri kidanju ( $\sigma_k$ ) i izduženja pri kidanju ( $\varepsilon_k$ ) za EP i nanokompozite su prikazane u Tabeli 4.17.



Slika 4.48. Zavisnost napona na istezanje ( $\sigma$ ) od deformacije ( $\varepsilon$ ) za umreženu epoksidnu smolu EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA-Mt organoglinama: a) uticaj količine modifikatora PAA, b) uticaj sadržaja PA-Mt.

Na  $\sigma_k$  i  $\varepsilon_k$  nanokompozita na bazi PA-Mt uticala je količina modifikatora na površini Mt i broj slobodnih amino grupa (Slika 4.49). Sa porastom sadržaja PAA u PA-Mt česticama zatezna čvrstoća pri kidanju nanokompozita je rasla, a prisustvo slobodnih amino grupa u njegovoj strukturi je dodatno povećalo vrednosti  $\sigma_k$ . Ipak, najveća  $\sigma_k$  je zabeležena za nanokompozit na bazi 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  potpuno protonovanog modifikatora Mt, a iznosila je  $\sim 65$  MPa. Na drugoj strani, izraženo razvlačenja pri malim deformacijama kod NK sa PA2-Mt organoglinama je uslovalo povećano izduženje pri kidanju, u odnosu na ostale uzorke. Pri većim sadržajima PA-Mt od 0,5 mas.% u NK prisutno je pogoršanje zateznih svojstava, povezano sa agregacijom Mt čestica (Slika 4.48b).

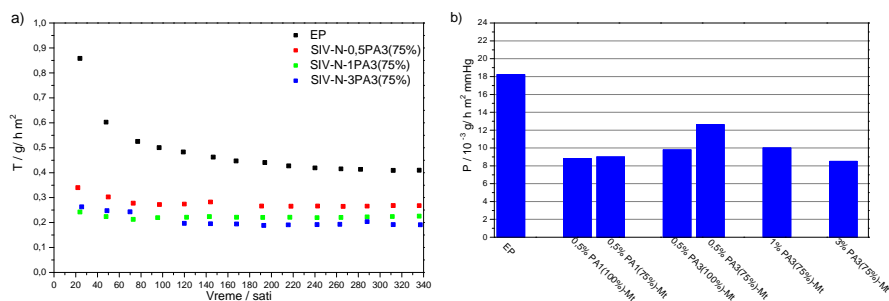
U saglasnosti sa rezultatima DMA analize dobijenim pri ogledima uvijanja, moduli elastičnosti pripremljenih NK su bili slični umreženoj epoksidnoj smoli, a korišćenje PA2-Mt organoglina je dovelo čak i do sniženja  $E$ .



Slika 4.49. Zatezna čvrstoća pri kidanju ( $\sigma_k$ ) (a) i izduženje pri kidanju ( $\epsilon_k$ ) za umreženu epoksidnu smolu EP i NK sa 0,5 mas.% PA-Mt sa različitim količinama potpuno i delimično protonovanog PAA.

#### 4.2.4.3. Propustljivost vodene pare umreženih NK

Barijerna svojstva EP i NK sa PA-Mt organoglinama su analizirana merenjem mase propuštene vlage ( $M$ ) kroz filmove uzoraka debljine 60  $\mu\text{m}$  iznad zasićenog rastvora kalijum-sulfata i izračunavanjem brzine propuštanja vlage ( $T$ ) i permeabilnosti ( $P$ ), koristeći jednačine 3.13 i 3.14. Na Slici 4.50 je prikazana brzina propuštanja vlage tokom 14 dana za EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline.



Slika 4.50. Zavisnost brzine propuštanja ( $T$ ) vlage od vremena (a) i permeabilnost ( $P$ ) nakon 14 dana (b) za filmove EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA-Mt organoglinama.

Za razliku od NK, za EP je karakteristična velika brzina propuštanja vlage tokom prvih dana i opadanje sa vremenom, da bi nakon 10 dana  $T$  postala konstantna. Prisustvo organogline u NK, kao i porast njihovog sadržaja, je smanjilo  $T$ , što se povezuje sa barijernim efektom čestica Mt koje usporavaju difuziju molekula vodene pare kroz polimerni film. Isti trend je primećen i analizom vrednosti  $M$  i  $P$  (Tabela 4.18). Pri ugradnji 3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline u NK permeabilnost je snižena za oko 50 %. Suprotno očekivanju, NK na bazi PA1-Mt su iskazali bolja

barijerna svojstva prema vlazi u odnosu na NK sa PA3-Mt organoglinama, što ukazuje da permeabilnost pripremljenih filmova nije uslovljena samo stepenom dispergovanosti Mt. Pretpostavlja se da brzina isparavanja rastvarača i pojava mehurova pri nanošenju filmova NK može bitno uticati na njihova barijerna svojstva.

Tabela 4.18. Rezultati merenja propustljivosti filmova prema vlazi i SEI analize prevlaka na čeliku ( $DFT = 60 \pm 5 \mu\text{m}$ ) za EP i NK sa PA-Mt organoglinama.

Uzorak	Propustljivost vlage <sup>a</sup>			SEI <sup>b</sup>		
	$M$ , g	$T$ , g/h m <sup>2</sup>	$P \cdot 10^3$ , g/h m <sup>2</sup> mmHg	$R_p$ , GΩ cm <sup>2</sup>	$C_c$ , 10 <sup>-10</sup> F cm <sup>-2</sup>	$\epsilon_r$
EP	0,34	0,41	18,2	2,40	1,13	7,66
SIV-N-0,5PA1(100%)	0,16	0,19	8,8	10,35	1,14	7,73
SIV-N-0,5PA1(75%)	0,17	0,20	9,0	0,64	1,21	8,20
SIV-N-0,5PA3(100%)	0,18	0,22	9,8	17,2	1,08	7,32
SIV-N-0,5PA3(75%)	0,23	0,28	12,6	34,33	1,15	7,80
SIV-N-1PA3(75%)	0,19	0,22	10,0	0,02	1,22	8,27
SIV-N-3PA3(75%)	0,16	0,19	8,5	0,22	1,36	9,22

a) Vrednosti su date za period od 14 dana.

b) Vrednosti su date za period od 45 dana izlaganja dejstvu 3 mas.% rastvora NaCl.

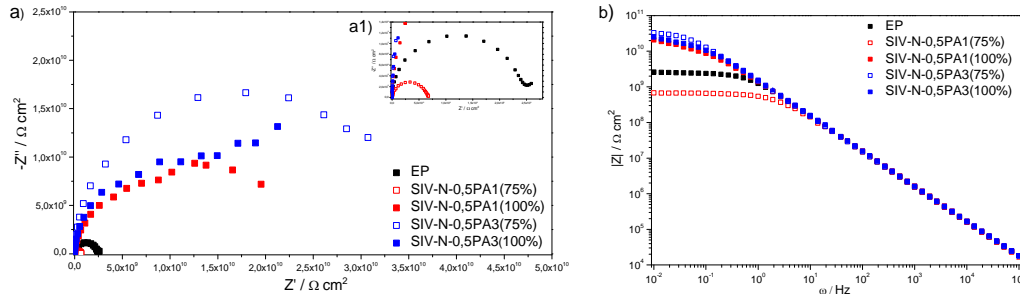
#### 4.2.4.4. Zaštitna svojstva umreženih NK

##### *Koroziona stabilnost*

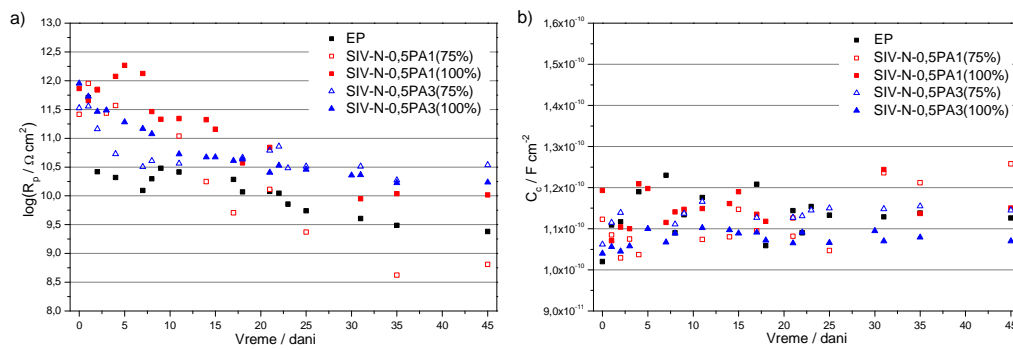
Koroziona stabilnost nanokompozita na bazi 0,5–3 mas.% PAA-montmorijonita je ispitana spektroskopijom elektrohemijske impedancije (SEI). Prevlake EP i nanokompozita na čeličnim podlogama ( $DFT=60 \pm 5 \mu\text{m}$ ) su izlagane dejstvu 3 mas.% rastvora NaCl tokom 45 dana, pri čemu su vršena SEI merenja.

Najkvistov i Bodeov dijagram uzoraka NK sa PA1-Mt i PA3-Mt organoglinama nakon 45 dana izlaganja korozionom agensu su prikazani na Slici 4.51. Na osnovu porasta modula impedancije ( $|Z|$ ), konstatovano je da se korišćenjem Mt sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  modifikatora (PA3-Mt organogline) pri pripremi nanokompozita povećava koroziona stabilnost i postiže efikasnija zaštita čelika od korozije, u odnosu na umreženu epoksidnu smolu. Takođe, prisustvo slobodnih amino grupa u strukturi modifikatora PAA je imalo pozitivan uticaj na korozionu stabilnost nanokompozita. Vrednost  $|Z|$  na frekvenciji 0,01 Hz za EP je iznosila 2,6 GΩ cm<sup>2</sup>, a za NK sa 0,5 mas.% PA3(75%)-Mt 33,0 GΩ cm<sup>2</sup>. Manja količina modifikatora na površini Mt je smanjila

impedanciju uzoraka NK, a promene su naročito primetne kod uzorka SIV-N-0,5PA1(75%).



Slika 4.51. Najkvistov (a) i Bodeov (b) dijagram prevlaka EP i nanokompozita sa 0,5 mas.% PA1-Mt i PA3-Mt organogлина na čeliku nakon 45 dana izlaganja rastvoru elektrolita; Najkvistov dijagram pri niskim vrednostima komponenata impedancije (a1).



Slika 4.52. Otpornost elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) (a) i kapacitivnost prevlake ( $C_p$ ) (b) EP i nanokompozita sa 0,5 mas.% PA1-Mt i PA3-Mt organogлина tokom 45 dana izlaganja rastvoru elektrolita.

Zavisnost otpornosti elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) i kapacitivnosti prevlake ( $C_p$ ), dobijene fitovanjem rezultata odgovarajućim električnim kolima (Slika 4.15a i b), od vremena izlaganja dejstvu rastvora NaCl za EP i nanokompozite je prikazana na Slici 4.52, a njihove vrednosti nakon 45 dana su date u Tabeli 4.18. Pri izlaganju uzorka dejstvu rastvora elektrolita  $R_p$  je opadala sa vremenom usled prodiranja elektrolita u pore prevlaka, a brzina opadanja  $R_p$  je bila primetna za referentni uzorak i nanokompozite sa PA1-Mt česticama.  $R_p$  nanokompozita na bazi PA3-Mt nije bitno zavisila od vremena u periodu 11–45 dana što odražava otpornost ovih prevlaka ka difuziji rastvora elektrolita.  $R_p$  NK sa PA3(75%)-Mt česticama je iznosila  $34,3 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$  nakon 45 dana, što je 14 puta više u odnosu na  $R_p$  same umrežene epoksidne smole.



Treba napomenuti da dodatak PA3-Mt čestica epoksidnoj prevlaci nije bitno uticao na kapacitivnost i relativnu električnu permitivnost prevlaka ( $\epsilon_r$ ), dok su povećane vrednosti konstatovane kod NK sa PA1(75%)-Mt organoglinom.

Dobijeni rezultati ukazuju da je visoka kompatibilnost epoksidne matrice i montmorijonita, postignuta pri optimalnoj količini ( $1,75 n(\text{NH})/\text{CEC}$ ) poli(amidoamina) sa slobodnim amino grupama, dovela do naglašenog barijernog efekta čestica Mt prema korozionim vrstama, odnosno visokog stepena korozione zaštite prevlaka. Negativan uticaj PA-Mt na korozionu stabilnost epoksidnih prevlaka pri sadržajima većim od 0,5 mas.% (Tabela 4.18) je verovatno posledica aglomeracije čestica Mt delovanjem jakih privlačnih sila i smanjene adhezivnosti usled lokalizovanja ovih čestica na čeliku.

#### 4.2.4.5. Osnovni zaključci poglavlja

Montmorijonit modifikovan različitim količinama ( $1,10-1,75 n(\text{NH})/\text{CEC}$ ) potpuno i delimično (75 %) protonovanog poli(amidoamina) (PA-Mt organogline) je ugrađen u epoksidne NK pri koncentracijama 0,5–3 mas.% postupkom iz suspenzije. Pri pripremi NK je korišćena smeša rastvarača ksilen/DMF(80:20) kao sredstvo za dispergovanje Mt.

Prethodno je u odeljku 4.2.1 TGA i FTIR analizama potvrđeno prisustvo modifikatora u pripremljenim PA-Mt organoglinama različitog sastava, kao i interakcija amido grupa poli(amidoamina) (PAA) sa slojevima Mt. Veći sadržaj modifikatora u organoglinama je smanjio njihovu termičku stabilnost. Takođe, plamena fotometrija i XRD analiza su pokazale da se najveći deo modifikatora elektrostatički vezao za slojeve izmenom jona natrijuma u međuprostoru (efikasnost izmene 74–83 %), što je uslovalo ekspanziju slojeva Mt. Organogline PA-Mt su se sastojale iz više frakcija čestica sa različitim  $d_{001}$ , a porast količine modifikatora u organoglinama je doveo do porasta osnovnog rastojanja, uz smanjenje heterogenosti u njihovoj strukturi. Organogline sa  $1,75 n(\text{NH})/\text{CEC}$  modifikatora su imale  $d_{001}$  u opsegu 2,44–2,46 nm, uz stvaranje parafinske konfiguracije PAA između slojeva. Pripremljene organogline su iskazale afinitet da bubre u organskim rastvaračima sa polarnim grupama u strukturi ( $\delta=19-26,7 \text{ MPa}^{1/2}$ ), a posebno u dimetilformamidu usled sličnosti njegove strukture sa strukturom modifikatora. Smeša ksilen/DMF(80:20) predstavlja efikasnije sredstvo za

dispergovanje PA-Mt u odnosu na razređivač i individualne rastvarače, a sa porastom sadržaja modifikatora u organoglinama interakcije modifikovane površine Mt i sistema rastvarača su bile intenzivnije i dovele do stvaranja većih zapremina gela.

Za razliku od razređivača, smeša ksilen/DMF(80:20) je olakšala dispergovanje Mt u epoksidnim nanokompozitima, što je dovelo do razvijenije površine Mt čestica i intenzivnijih interakcija poli(amidoamina) sa epoksidnom matricom. SEM analiza morfologije površine loma epoksidnih NK je potvrdila visok stepen dispergovanosti Mt modifikovanog sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  PAA, dok su manje količine modifikatora bile nedovoljne za postizanje odgovarajuće kompatibilnosti Mt i epoksidne matrice i dovele do pojave velikog broja agregata dimenzija 3–19  $\mu\text{m}$  u kompozitima. TEM analiza je dokazala stvaranje interkalarne/eksfolirane strukture u ovim NK, a broj individualnih slojeva i rastojanje između slojeva u taktoidima su povećani sa porastom sadržaja modifikatora i broja slobodnih amino grupa. Intenzivno grupisanje 7–14 slojeva, razmaknutih 1,8–3,2 nm, u taktoide kod NK na bazi Mt modifikovanog sa 1,1–1,3  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  PAA ukazuje da je dominirala interkalarna struktura. Korišćenje 0,5–1 mas.% Mt sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  PAA pri pripremi NK je vodilo ka stvaranju pretežno eksfolirane strukture, a rastojanje između slojeva u taktodima, sastavljenim od 4–6 slojeva, je dostiglo vrednost od 5 nm.

DMA analiza, ogledi istezanja, merenja propustljivosti vlage i SEI analiza su potvrdile da dodatak 0,5 mas.% PA-Mt čestica dovodi do značajnog poboljšanja dinamičko-mehaničkih, zateznih, barijernih i zaštitnih svojstava prevlaka na čeliku nanokompozita, a stepen poboljšanja je povećan korišćenjem većih količina modifikatora sa slobodnim amino grupama. Porast temperature ostakljivanja ( $T_g$ ), modula sačuvane energije ( $G'$ ) u oblasti gumolikog ponašanja i homogenija struktura mreže nanokompozita su povezani sa interakcijama modifikovane površine Mt i epoksidne matrice i moglo bi se objasniti porastom stepena umreženosti NK. Uvođenje polarnih segmenata sa amido i amino grupama u strukturu modifikatora, korišćenjem poli(amidoamina), je dovelo do značajnog porasta zatezne čvrstoće pri kidanju ( $\sigma_k$ ) i izduženja pri kidanju ( $\varepsilon_k$ ) epoksidnih NK, što nije bio slučaj kod NK sa HDA-Mt i C30B organoglinama. Zatezna čvrstoća pri kidanju ( $\sigma_k$ ) je kod NK na bazi Mt modifikovanog sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  potpuno protonovanog PAA imala najveću vrednost, a modul elastičnosti ( $E$ ) NK se nije značajno razlikovao od umrežene

epoksidne smole. Pri dodatku 0,5 mas.% PA-Mt čestica u epoksidnu prevlaku vrednosti impedancije ( $Z$ ) i otpornosti elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) su povećane, povezano sa barijernim efektom Mt prema korozionim vrstama. Generalno, dodatak većih količina PA-Mt (1–3 mas.%) u NK je pozitivno uticao na dinamičko-mehanička svojstva i barijerna svojstva filmova prema vlagi, a zatezna svojstva i koroziona stabilnost prevlaka su sniženi.

#### 4.3. Primena organoglina pri pripremi komercijalnih epoksidnih prevlaka

Ispitivanja korozione stabilnosti serije epoksidnih nanokompozita sa 1–5 mas.% organogline C30B tokom dugog vremenskog perioda (203 dana) izlaganja rastvoru elektrolita su pokazala da se otpornost umrežene epoksidne smole prema propuštanju korozionih agenasa može značajno povećati ugradnjom Mt, postupkom predispergovanja C30B u razređivaču (vidi odeljak 4.1.4). Barijerni efekat čestica Mt prema rastvoru elektrolita je bio najizraženiji kod NK sa 1 mas.% C30B. Iako nije uočeno poboljšanje mehaničkih i adhezivnih svojstava sistema nanokompozita na čeliku, uzorci sa 1–3 mas.% C30B su iskazali bolja svojstva u pogledu tvrdoće, elastičnosti i adhezije u odnosu na NK sa 5–10 mas.% C30B usled prisustva većeg broja eksfoliranih čestica Mt. Na osnovu reoloških merenja potvrđeno je da je sastav disperzija C30B/epoksidna smola, korišćenih za pripremu ovih nanokompozita, ispod prvog perkolacionog sastava (4,2 mas.%), što potvrđuje visok stepen dispergovanosti Mt u disperzijama.

Stoga, u cilju poboljšanja zaštitnih svojstava komercijalnih epoksidnih prevlaka, 1–3 mas.% organogline C30B je ugrađeno u epoksidna premazna sredstva po komercijalnoj recepturi, koja su zatim nanešena na čelične podloge (osnovna i završna epoksidna prevlaka). Adhezivna (unakrsno prosecanje) i mehanička svojstva (tvrdoća po Kenigu, otpornost na udar, elastičnost) prevlaka su ispitana na jednoslojnim sistemima koji su se sastojali iz jednog sloja osnovne ili završne prevlake sa 1–3 mas.% C30B na čeliku, dok su za ispitivanje korozione stabilnosti (test u slanoj komori) prevlaka pripremljeni dvoslojni epoksidni sistemi sačinjeni od osnovne prevlake, kao prvog sloja, i završne prevlake kao drugog sloja.

## 4.3.1. Adhezivna i mehanička svojstva

Adezivna svojstva osnovne (EP0) i završne epoksidne prevlake (ET0), kao i prevlaka sa 1 (EP1, ET1) i 3 mas.% (EP3, ET3) organogline C30B su ispitivana unakrsnim prosecanjem, gde je vizuelno analiziran stepen odvajanja prevlake u rešetki. Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4.19, prisustvo C30B u osnovnoj i završnoj epoksidnoj prevlaci nije imalo značajan uticaj na adhezivne interakcije između prevlake i čelične podloge. Za uzorke EP0 i EP1 nije bilo odvajanja u blizini proreza (stepen adhezije 0), a za uzorak EP3 stepen odvajanja je iznosio 0–5 %. Uzorci sa završnim prevlakama su imali identični stepen odvajanja (stepen adhezije 0–1).

Tabela 4.19. Rezultati ispitivanja adhezije unakrsnim prosecanjem za epoksidne prevlake ( $DFT = 40 \pm 5 \mu\text{m}$ ).

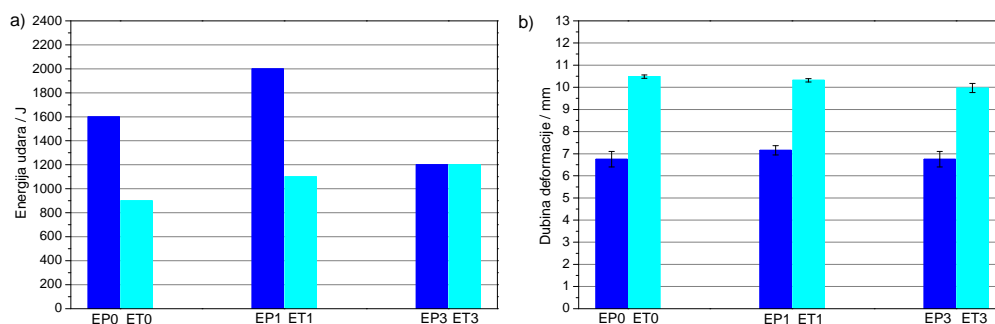
Uzorak	Šifra	Sadržaj organogline <sup>a</sup> , mas. %	Stepen	Komentar
Osnovna prevlaka	EP0	0	0	Nijedan kvadrat u rešetki nije odvojen
	EP1	1	0	Nijedan kvadrat u rešetki nije odvojen
	EP3	3	0–1	Stepen odvajanja je iznosio 0–5 %
Završna prevlaka	ET0	0	0–1	Stepen odvajanja je iznosio 0–5 %
	ET1	1	0–1	Stepen odvajanja je iznosio 0–5 %
	ET3	3	0–1	Stepen odvajanja je iznosio 0–5 %

a) Izračunato prema čistoj epoksidnoj smoli i umreživaču.

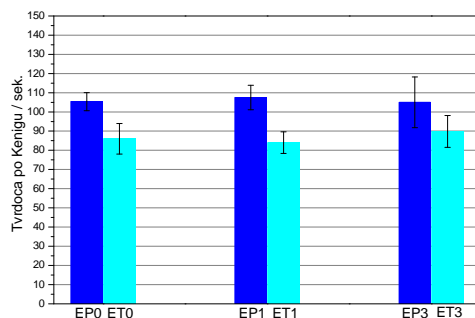
Mehanička svojstva epoksidnih prevlaka, nanešene na čelične pločice, su analizirana merenjem otpornosti na udar (Slika 4.53a), elastičnosti (Slika 4.53b) i tvrdoće po Kenigu (Slika 4.54). Ugradnja 1 mas.% C30B u osnovnu prevlaku (uzorak EP1) je povećala energiju udara za 25 %, a takođe je primećen i mali porast fleksibilnosti i tvrdoće. Porast sadržaja organogline (3 mas.%) u osnovnoj prevlaci je doveo do značajnog smanjenja otpornosti na udar, što se može pripisati slabljenju adhezivnih interakcija sa metalom. Zavisnost energije udara prevlaka od adhezivnih svojstava je potvrđen i poređenjem nemodifikovanih osnovnih i završnih prevlaka gde je EP0 imao veće vrednosti. Na drugoj strani, završne prevlake su imale značajno veću fleksibilnost u odnosu na osnovnu prevlaku usled većeg sadržaja epoksidne matrice.

Prisustvo organogline u završnoj prevlaci je uslovalo poboljšanje otpornosti na udar, naročito kod uzorka ET3 (porast energije udara za 33 %). Slično uzorcima sa osnovnom

prevlakom, modifikacija završnog premaza je neznatno uticala na fleksibilnost i tvrdoću prevlake. Dobijeni rezultati ukazuju da su epoksidne prevlake sa organoglinama jače vezane za metalnu površinu i iskazuju bolju zaštitu i mehanička svojstva u odnosu na nanokompozite pošto organoglina ima sinergistički efekat sa drugim puniocima u prevlaci.



Slika 4.53. Otpornost na udar (a) i elastičnost (b) osnovnih i završnih prevlaka sa 1–3 mas.% organogline C30B.



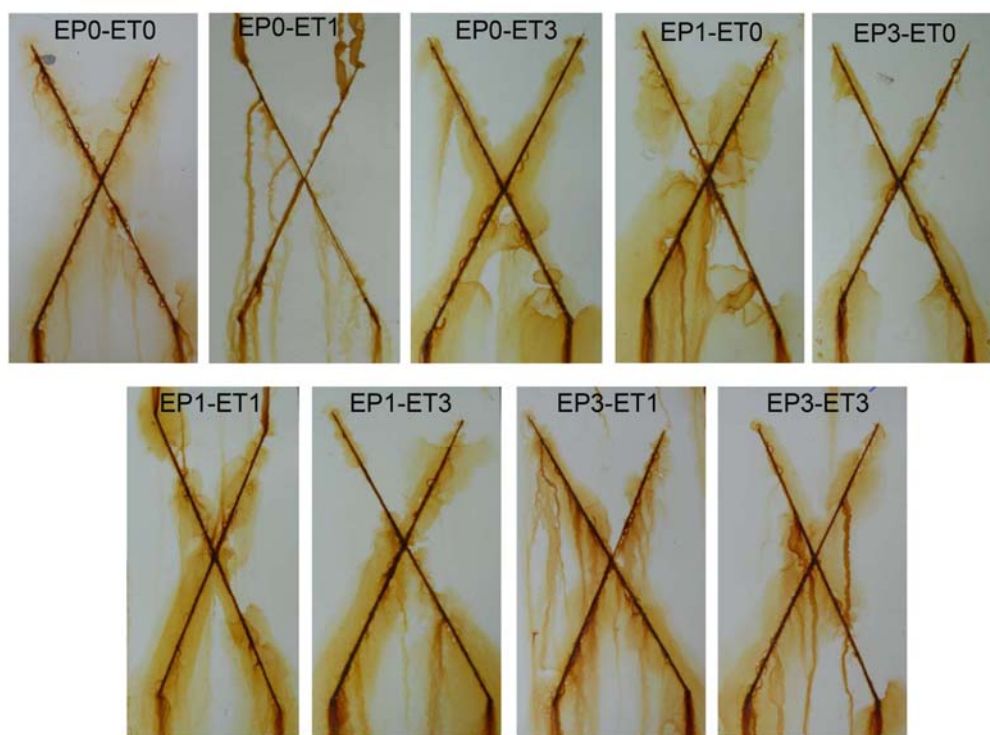
Slika 4.54. Tvrdoća po Kenigu osnovnih i završnih prevlaka sa 1–3 mas.% organogline C30B.

#### 4.3.2. Koroziona stabilnost

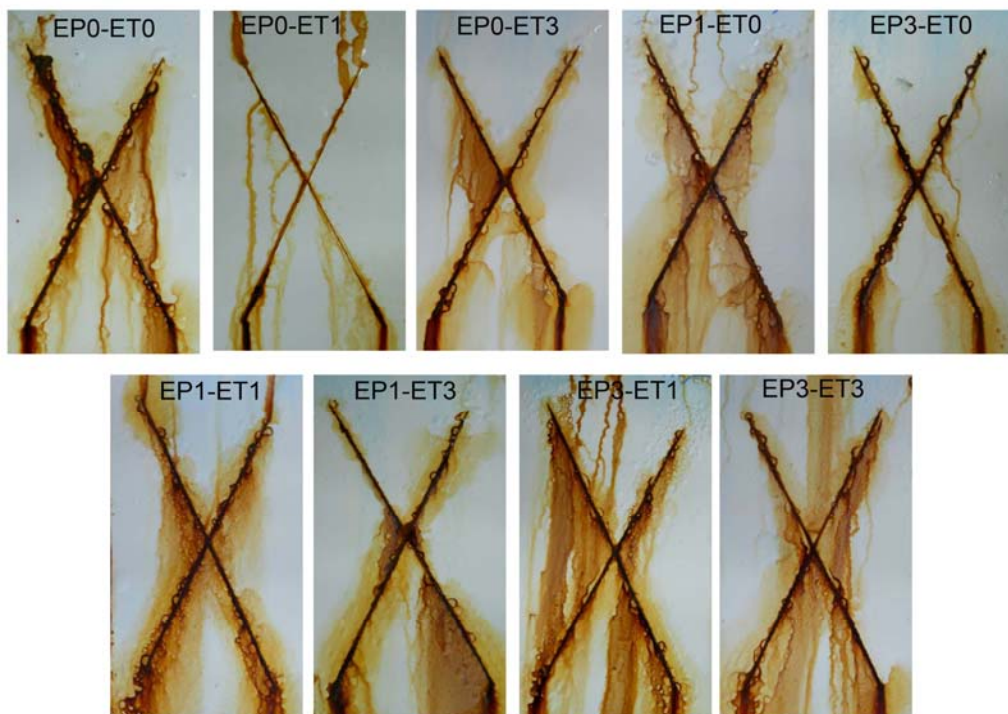
Koroziona stabilnost dvoslojnih sistema epoksidnih prevlaka, pripremljenih koristeći osnovne i završne premaze sa organoglinom C30B su ispitana izlaganjem korozionoj sredini u slanoj komori tokom 500 časova. Ispitani su sistemi sastavljeni od nemodifikovane osnovne prevlake i završne prevlake sa 1–3 mas.% C30B (EP0-ET1; EP0-ET3), zatim osnovne prevlake sa 1–3 mas.% C30B i nemodifikovane završne

prevlake (EP1-ET0; EP3-ET0), kao i modifikovanih prevlaka (EP1-ET1; EP1-ET3; EP3-ET1; EP3-ET3). Pripremom navedenih sistema prevlaka ispitan je uticaj sadržaja C30B u epoksidnoj prevlaci i efikasnost modifikacije osnovnog ili završnog premaza u pogledu poboljšanja zaštitnih svojstava. Kao referentni sistem, na čeličnu podlogu nanešena je nemodifikovana osnovna i završna prevlaka (EP0-ET0).

Površina referentnog sistema (EP0-ET0) i sistema sačinjenih od prevlaka sa organoglinom (EP0-ET1; EP0-ET3; EP1-ET0; EP3-ET0; EP1-ET3; EP3-ET1; EP1-ET1; EP3-ET3) nakon 200 i 500 časova provedenih u slanoj komori je prikazana na Slikama 4.55 i 4.56. Pojava mehurova i proizvoda reakcije korozije oko ureza na površini sistema prevlaka je znak da je rastvor elektrolita difundovao ispod prevlake pri čemu je započeto odigravanje reakcije korozije. Veličina i količina nastalih mehurova (stepen mehuranja), stepen zarđalosti i odslojavanja (gubitak adhezije) u okolini ureza su korišćeni za procenu zaštitnih svojstava sistema prevlaka. Stepen mehuranja, stepen zarđalosti i stepen odslojavanja nakon 200 i 500 časova za analizirane sisteme prevlaka su prikazani u Tabeli 4.20.



Slika 4.55. Površina sistema epoksidnih prevlaka na čeličnim pločama nakon 200 časova u slanoj komori.



Slika 4.56. Površina sistema epoksidnih prevlaka na čeličnim pločama nakon 500 časova u slanoj komori.

Tabela 4.20. Rezultati testa u slanoj komori za sisteme epoksidnih prevlaka na čeličnim pločama.

Uzorak	DFT, μm	200 časova		500 časova	
		Stepen mehuranja <sup>a</sup>	Stepen mehuranja <sup>a</sup>	Stepen zardalosti <sup>b</sup> , mm	Stepen odslojavanja <sup>b</sup> , mm
EP0-ET0	125–140	S3/d3	S3/d3	0,94	9,8
EP0-ET1	120–140	S2/d1	S2/d1	0,9	6,5
EP0-ET3	120–140	S2/d2	S3/d3	0,5	10,4
EP1-ET0	120–130	S2/d2	S3/d3	0,82	10,7
EP3-ET0	130–150	S2/d2	S3/d3	0,5	8,7
EP1-ET1	120–130	S2/d2	S2/d4	0,84	13,0
EP1-ET3	130–140	S2/d2	S3/d3	0,54	11,4
EP3-ET1	130–140	S2/d3	S3/d4	0,67	6,9
EP3-ET3	130–140	S2/d2	S2/d4	0,4	10,4

a) Prema ISO 4628-2.

b) Prema ISO 4628-8.

Slika 4.55 pokazuje da su nakon 200 časova izlaganja korozionoj sredini, na površini uzoraka oko ureza bili prisutni mehurovi uz tragove proizvoda korozije (rđe). Ugradnja 1 mas.% C30B u završnu prevlaku (sistem EP0-ET1) je značajno smanjila stepen mehuranja (klasa S2/d1) i količinu rđe u odnosu referentni sistem (klasa S3/d3), što ukazuje na otpornost prema difuziji rastvora elektrolita ispod prevlake. Porast sadržaja organogline u završnoj prevlaci (uzorak EP0-ET3) je doveo do porasta stepena mehuranja (klasa S2/d2) što se može pripisati pojavi agregata Mt. Ostali sistemi sa organoglinom su pokazali sličnu korozionu stabilnost sa uzorkom EP0-ET3.

Za razliku od uzorka EP0-ET1 koji je zadržao poboljšanu korozionu stabilnost, produženi boravak u slanoj komori (500 časova) ostalih sistema je doveo do širenja mehurova sa ureza, kao i do porasta količine proizvoda korozije (Slika 4.56). Takođe, razlika u stepenu mehuranja (Tabela 4.20) modifikovanih i nemodifikovanih epoksidnih sistema je smanjena, u odnosu na rezultate dobijene nakon 200 časova. Odslojavanje filmova uzoraka oko ureza je nakon 500 časova bilo prisutno u velikoj meri (7–13 mm), dok su uzorci EP0-ET1, EP3–ET1 i EP3–ET0 imali najmanji stepen odslojavanja. Na osnovu stepena zarđalosti, konstatovan je smanjen napredak korozije kada je u premaze ugrađena organoglina, naročito za uzorak EP3-ET3.

Da zaključimo, rezultati testa u slanoj komori su pokazali da je organoglina C30B, kao barijerni pigment, poboljšala zaštitna svojstva dvoslojnih epoksidnih sistema ugradnjom u osnovnu ili završni prevlaku, gde su čestice Mt zauzele šupljine i defekte i ponašale se kao fizička barijera prema difuziji korozionih vrsta. Prisustvo 1 mas.% C30B u završnoj prevlaci je dovelo do značajnog poboljšanja korozione stabilnosti dvoslojnog epoksidnog sistema, a veći sadržaj Mt je smanjio otpornost prema odigravanju reakcije korozije. Zaštita čeličnih podloga sistemima na bazi modifikovane osnovne prevlake je bila manje efikasna u odnosu na sisteme na bazi nemodifikovane osnovne prevlake, bez obzira na količinu montmorijonita.



## 5. Zaključak

Nanokompoziti epoksidna smola/glina (NK) na bazi (0,5–10 mas.%) hemijski modifikovanih montmorijonita (C30B; C15A; HDA-Mt; PA-Mt) su uspešno pripremljeni *in situ* polimerizacijom diglicidil-etra bisfenola A (DGEBA) u prisustvu višefunkcionalnog umreživača poli(amidoamina) (PAA), metodama direktnog mešanja i mešanja iz suspenzije.

Hemijska modifikacija montmorijonita (Na-Mt) u prisustvu protonovanog heksadecilamina (HDA) i poli(amidoamina) je dovela do ekspanzije slojeva Mt usled difuzije modifikatora u međuprostor, pokazano XRD analizom. Plamena fotometrija je potvrdila potpunu izmenu jona  $\text{Na}^+$  pri pripremi HDA-Mt, a efikasnost izmene pri pripremi PA-Mt organoglina je iznosila 74–83 %, zavisno od količine i stepena protonovanja PAA.

Ekspanzija slojeva, termička stabilnost organoglina i konfiguracija i gustina pakovanja modifikatora između slojeva su zavisili od sadržaja i strukture modifikatora. Pri sadržaju alkilamonijum-jona od  $\sim 1,0$  CEC Na-Mt u organoglinama (HDA-Mt; C30B) osnovno rastojanje ( $d_{001}$ ) je iznosilo 1,8–1,9 nm, uz obrazovanje dvoslojne odnosno pseudotroslojne konfiguracije modifikatora između slojeva. Veći sadržaj ( $\sim 1,4$  CEC Na-Mt) modifikatora u organoglini C15A je doveo do porasta osnovnog rastojanja ( $d_{001}=3,35$  nm), a pretpostavlja se da je došlo do orijentacija modifikatora u parafinsku konfiguraciju. Takođe, sa porastom količine poli(amidoamina) korišćenog za modifikaciju u opsegu 1,1–1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  slojevi PA-Mt su razmaknuti, a detektovano je više frakcija čestica sa različitim  $d_{001}$ . Pri 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  PAA dominirala je parafinska konfiguracija u međuprostoru PA-Mt ( $d_{001}=2,44$ – $2,46$  nm). FTIR analizom je potvrđen veći sadržaj uređenih trans konformera u strukturi alkil lanca modifikatora C15A, u odnosu na preostale organogline, kao i interakcija polarnih grupa PAA sa slojevima Mt. Kvaterni amonijum-joni u organoglinama C30B i C15A su bili podložniji termičkoj degradaciji u odnosu na primarne amonijum-jone kod HDA-Mt i PA-Mt organoglina, pokazano TG analizom. Generalno, sa porastom sadržaja modifikatora termička stabilnost organoglina je snižena.

Dispergovanje organoglina u organskim rastvaračima predstavlja rezultat solvatacije polarnih i nepolarnih delova modifikovane površine Mt i interkalacije molekula

rastvarača između slojeva, a određeno je količinom i strukturom modifikatora. Smeše na bazi ksilena i niskog sadržaja (< 30 mas.%) rastvarača sa polarnim grupama (*n*-butanol, MEK, DMF) su efikasna sredstva za bubrenje organoglina HDA-Mt, C30B i PA-Mt usled dobre kompatibilnosti. Visok stepen bubrenja HDA-Mt i C30B je zabeležen u razređivaču za komercijalne epoksidne premaze (ksilen, *n*-butanol, MEK), dok je velika količina modifikatora učinila organoglinu C15A veoma hidrofobnom, uz izražen afinitet da bubri u ksilenu. Na drugoj strani, dispergovanje PA-Mt organoglina je bilo olakšano u smeši ksilen/DMF(80:20), a pri porastu količine PAA do 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  kompatibilnost Mt i ovog sistema rastvarača je značajno poboljšana. Kompatibilnost korišćenih organoglina i rastvarača se u velikoj meri može opisati Hansen-ovim parametrima rastvorljivosti i Flory-Huggins-ovim parametrom interakcije.

Oscilatornim i stacionarnim reološkim ogledima je pokazano da disperzije Mt/epoksidna smola i Mt/razređivač iskazuju pseudoplastično ponašanje u polju smicanja. Prisustvo Mt i porast njegovog sadržaja u navedenim disperznim sistemima su povećali reološke parametre u oblasti niskih frekvencija, odnosno brzina smicanja, a stepen porasta je zavisio od interakcija modifikovane površine Mt sa ostalim komponentama (DGEBA; rastvarači), odnosno stepena dispergovanosti Mt. Disperzni sistemi na bazi HDA-Mt su imali veće reološke parametre u odnosu na disperzne sisteme sa C30B i C15A organoglinama. Stoga, analiza reološkog ponašanja disperzija Mt/epoksidna smola je korišćena za procenu strukture Mt u disperzijama. Prvi perkolacioni sastav (4,2 mas.%), povezan sa grupisanjem slojeva u taktoida, i drugi perkolacioni sastav (7,2 mas.%), pri kom dolazi do povezivanja taktoida u kontinualnu mrežu, su određeni za disperzije C30B/epoksidna smola koje su pripremljene iz razređivača. Na osnovu dobijenih sastava izračunat je broj slojeva po taktoidu (26 odnosno 45 slojeva) i odnos veće i manje dimenzije čestica (9,5 odnosno 5,5) za prvi odnosno drugi perkolacioni sastav.

XRD i SEM analize su ukazale da kod umreženih NK (sadržaj C30B: 1–3 mas.%), pripremljenih iz disperzija C30B/epoksidna smola sa sadržajem Mt ispod prvog perkolacionog sastava, dominira interkalarna struktura, dok je kod NK sa 5–10 mas.% C30B zabeleženo prisustvo agregata Mt sa sličnim ili smanjenim  $d_{001}$  u odnosu na čistu C30B. Osim sadržaja organogline, struktura pripremljenih NK je još bila određena metodom pripreme i tipom hemijske modifikacije. Postupak pripreme epoksidnih NK

metodom iz suspenzije Mt/rastvarač predstavlja efikasan način za dispergovanje montmorijonita, pod uslovom da organogлина bubri u upotrebljenom sistemu rastvarača. Strukturne analize (SEM, XRD, TEM) su potvrdile interkalarnu strukturu NK sa 1 mas.% HDA-Mt, C30B i C15A, a pripremom iz razređivača je povećan broj interkaliranih čestica i stepen deaglomeracije Mt, u odnosu na kompozite dobijene DM metodom. Veći porast osnovnog rastojanja za NK sa HDA-Mt ( $\Delta d_{001}=2,6$  nm), u odnosu na NK na bazi C30B ( $\Delta d_{001}=2,3$  nm) i C15A ( $\Delta d_{001}=0,35$  nm) organogлина, i prisustvo eksfoliranih slojeva ukazuje na uspostavljanje intenzivnijih međupovršinskih interakcija površine Mt modifikovane primarnim alkilamonijum-jonima i epoksidne matrice. Dalje, SEM i TEM analize su pokazale da je uvođenje polarnih segmenata sa amido i amino grupama u strukturi modifikatora, korišćenjem poli(amidoamina), olakšalo raslojavanje Mt u NK postupkom iz smeše ksilen/DMF(80:20). Struktura NK sa PA-Mt organoglinama je bila interkalarna/eksfolirana, a porast količine i broja slobodnih amino grupa PAA u organoglini je doveo do deaglomeracije PA-Mt u kompozitu, uz porast broja eksfoliranih slojeva, rastojanja između slojeva i smanjenje broja slojeva po taktoidu. Ugradnja 0,5–1 mas.% organogline sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  PAA u NK je dovela do stvaranja pretežno eksfolirane strukture, a zapaženi taktoidi su bili sastavljeni od 4–6 slojeva, razmaknutih 4,7–5 nm. Slojevi PA-Mt sa manjim sadržajem modifikatora (1,1–1,3  $n(\text{NH})/\text{CEC}$ ) su uglavnom bili organizovani u taktoidne veličine 7–14 slojeva u NK, a rastojanje između njih je iznosilo 1,8–3,3 nm. Na drugoj strani, primena razređivača pri pripremi kompozita sa 1–5 mas.% PA-Mt je usloвила pojavu velikog broja agregata Mt dimenzija 10–25  $\mu\text{m}$  u NK uz stvaranje interkalarne strukture ( $\Delta d_{001}=1,9$  nm), pokazano OM i XRD analizama.

Dinamičko-mehanička, zatezna, termička, barijerna i zaštitna svojstva prevlaka na čeliku NK su poboljšana u prisustvu organogлина, a stepen poboljšanja je rastao sa porastom stepena dispergovanosti Mt i sposobnosti modifikatora da uspostavi međupovršinske interakcije sa epoksidnom matricom.

Generalno, ugradnjom 1 mas.% organogлина HDA-Mt i C30B u NK povećan je modul sačuvane energije ( $G'$ ) i modul elastičnosti ( $E$ ), a zatezna čvrstoća ( $\sigma_k$ ) i izduženje pri kidanju ( $\varepsilon_k$ ) su sniženi. Ovi kompoziti su se odlikovali homogenijom strukturom mreže, a njihova  $T_g$  je u zavisnosti od tipa organogline bila niža (HDA-Mt) ili viša (C30B) u odnosu na umreženu epoksidnu smolu. Na drugoj strani, za NK sa

0,5 mas.% PA-Mt organogline karakterističan je značajan porast  $G'$  u oblasti gumolikog ponašanja,  $\sigma_k$ ,  $\epsilon_k$ ,  $T_g$  i homogenosti mreže, povezano sa interakcijama polarnih grupa PAA sa epoksidnom matricom i raslojavanjem Mt čestica. Porast sadržaja i delimično protonovanje modifikatora pri pripremi PA-Mt organoglina je povećalo  $T_g$ , homogenost mreže i mehanička svojstva epoksidnih NK, ukazujući na porast stepena umreženosti.  $G'$  epoksidnih NK je povećan sa porastom sadržaja organoglina, a zatezna svojstva su snižena usled pojave agregata Mt.

Čestice Mt su se ponašale kao fizička barijera prema difuziji molekula vode i jona kroz epoksidne NK i poboljšale njihova zaštitna svojstva, čime je omogućena potencijalna primena ovih NK pri pripremi komercijalnih epoksidnih premaza. SEI analiza NK sa 1–5 mas.% C30B na čeliku tokom dugog vremena izlaganja rastvoru elektrolita je pokazala da su imali značajno veću otpornost elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) i sniženu kapacitivnost prevlake ( $C_c$ ) i relativnu električnu permitivnost ( $\epsilon_r$ ), u odnosu na čistu epoksidnu prevlaku. NK sa 1 mas.% C30B je ispoljio najbolja barijerna svojstva prema korozionim vrstama, a testovi apsorpcije vode su potvrdili najniži koeficijent difuzije vode kroz kompozit. Prevlaka NK sa HDA-Mt je pružila efikasniju korozionu zaštitu, u odnosu na NK sa C30B i C15A organoglinama, usled prisustva eksfoliranih slojeva Mt. Ugradnjom 0,5 mas.% PA-Mt organoglina sa 1,75  $n(\text{NH})/\text{CEC}$  PAA u NK poboljšana je koroziona stabilnost prevlaka i permeabilnost vodene pare filmova je smanjena, zahvaljujući razvijenoj površini eksfoliranih slojeva Mt. Generalno, pojava agregata Mt u NK i njihovo lokalizovanje na međupovršini metal-prevlaka je dovelo do značajnog smanjenja korozione stabilnosti, adhezivnih i mehaničkih svojstava (tvrdoća, elastičnost, otpornost na udar) prevlaka NK.

TG analizom je dokazan i barijerni efekat Mt prema toploti i isparljivim produktima degradacije, na osnovu pomeranja početne temperature degradacije ka višim temperaturama pri ugradnji 1 mas.% C30B, odnosno 1–5 mas.% PA-Mt u nanokompozit.

Komercijalna epoksidna osnovna i završna prevlaka su uspešno modifikovane sa 1–3 mas.% komercijalne organogline C30B, postupkom dispergovanja u razređivaču. Koroziona stabilnost dvoslojnih epoksidnih sistema na čeličnim podlogama je značajno poboljšana prisustvom 1 mas.% C30B u završnoj prevlaci. Sistemi na bazi modifikovanih osnovnih prevlaka se nisu bitno razlikovali u pogledu korozione

stabilnosti. Nakon ugradnje organogline u komercijalne epoksidne prevlake zadržana su dobra adhezivna i mehanička svojstva (tvrdoća, otpornost na udar, elastičnost).

Iako postupak pripreme iz suspenzije predstavlja efikasan način za dispergovanje Mt u NK podešavanjem polarnosti modifikatora, rastvarača i polimerne matrice, u daljem istraživanju će posebna pažnja biti posvećena razvijanju ekološki prihvatljivih postupaka pripreme NK koji bi smanjili upotrebu isparljivih organskih rastvarača. Drugi deo planiranih istraživanja se odnosi na zamenu DGEBA pri pripremi zaštitnih prevlaka NK pretpolimerima epoksidne smole dobijenim iz obnovljivih izvora, budući da je poznata toksična priroda bisfenola A.

## 6. Literatura

1. A. Yasmin, J.L. Abot, I.M. Daniel, Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing, *Scr. Mater.* 49 (2003) 81–86.
2. M.S. Lakshmi, B. Narmadha, B.S.R. Reddy, Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 201–213.
3. L.L. Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley, J.F. Gerard, Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors, *Appl. Clay Sci.* 25 (2004) 207–219.
4. M.A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, U.W. Suter, Epoxy-layered silicate nanocomposites and their gas permeation properties, *Macromolecules* 37 (2004) 7250–7257.
5. T.T.X. Hang, T.A. Truc, T.H. Nama, V.K. Oanh, J.-B. Jorcin, N. Pébère, Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7408–7415.
6. C.-F. Dai, P.-R. Li, J.-M. Yeh, Comparative studies for the effect of intercalating agent on the physical properties of epoxy resin-clay based nanocomposite materials, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 2439–2447.
7. M.-W. Ho, C.-K. Lam, K.-T. Lau, D.H.L. Ng, D. Hui, Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays, *Compos. Struc.* 75 (2006) 415–421.
8. M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad, Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na<sup>+</sup>-MMT and Cloisite 30B, *Prog. Org. Coat.* 74 (2012) 589–595.
9. K. Kowalczyk, T. Szychaj, Epoxy coatings with modified montmorillonites, *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 425–429.
10. A.A. Azeez, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review, *Compos. Part B-Eng.* 45 (2013) 308–320.
11. X. Kornmann, H. Lindberg, L.A. Berglund, Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, *Polymer* 42 (2001) 1303–1310.
12. P.I. Xidas, K.S. Triantafyllidis, 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.* 46 (2010) 404–417.
13. C.S. Triantafyllidis, P.C. Lebaron, T.J. Pinnavaia, Thermoset epoxy-clay nanocomposites: The dual role of  $\alpha,\omega$ -diamines as clay surface modifiers and polymer curing agents, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 354–362.
14. L. Jiankun, K. Yucai, Q. Zongneng, Y. Xiao-Su, Study on intercalation and exfoliation behavior of organoclays in epoxy resin, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 39 (2001) 115–120.

15. R. Kotsilkova, Processing–structure–properties relationships of mechanically and thermally enhanced smectite/epoxy nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 2499–2510.
16. W. Liu, S.V. Hoa, M. Pugh, Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 307–316.
17. J.H. Park, S.C. Jana, Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy–clay nanocomposites, *Macromolecules* 36 (2003) 2758–2768.
18. D. Burgentzlé, J. Duchet, J.F. Gérard, A. Jupin, B. Fillon, Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents, *J. Colloid Interface Sci.* 278 (2004) 26–39.
19. S.M. Jovanović, J. Đonlagić, Hemija makromolekula, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2004.
20. H.F. Mark, *Encyclopedia of polymer science and technology*, Vol. 6, John Wiley and Sons, New York, 1967.
21. E.M. Petrie, *Epoxy Adhesive Formulations*, McGraw-Hill Professional, New York, 2005.
22. T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, L. Leibler, Control of reactions and network structures of epoxy thermosets, *Prog. Polym. Sci.* 62 (2016) 126–179.
23. J.V. Koleske, *Paint and Coating Testing Manual: Fourteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook*, ASTM International, Philadelphia, 1995.
24. D.R. Paul, L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, *Polymer* 49 (2008) 3187–3204.
25. C.-W. Chiu, J.-J. Lin, Self-assembly behavior of polymer-assisted clays, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 406–444.
26. F. Husain, M. Okamoto, Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *J. Compos. Mater.* 40 (2006) 1511–1575.
27. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1185–1189.
28. <https://www.slideshare.net/LeahBrueggeman/phyllsilicate-clays-50077249>
29. F. Bergaya, K.G.T. Benny, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
30. B. Velde, *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance*, Chapman and Hall Ltd., London, 1992.
31. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer/layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 1119–1198.
32. A. Olad, *Polymer/Clay Nanocomposites*, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, InTech, Rijeka, 2011.
33. M. Kotal, A.K. Bhowmick, Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges, *Prog. Polym. Sci.* 51 (2015) 127–187.
34. P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 11–29.
35. E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis, Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 7410–7415.
36. G. Lagaly, A. Weiss, Determination of layer charge in mica-type layer silicates, In: L. Heller (ed), *Proceedings of the International Clay Conference*, 61–80, Tokyo, 1969.
37. G. Lagaly, Characterization of clays by organic compounds, *Clay Miner.* 16 (1981) 1–21.
38. S.I. Marras, A. Tsimliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration, *J. Colloid Interface Sci.* 315 (2007) 520–527.
39. S.Y. Lee, S.J. Kim, Delamination Behavior of Silicate Layers by Adsorption of Cationic Surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 248 (2002) 231–238.
40. R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1017–1022.
41. H. Heinz, R.A. Vaia, R. Krishnamoorti, B.L. Farmer, Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity, *Chem. Mater.* 19 (2007) 59–68.
42. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials, *Chem. Mater.* 4 (1992) 1395–1403.
43. D.J. Greenland, Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite, *J. Colloid Sci.* 18 (1963) 647–664.

44. C. Francis, Adsorption of polyvinylpyrrolidone on reference clay minerals, *Soil Sci.* 115 (1973) 40–45.
45. X. Zhao, K. Urano, S. Ogasawara, Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solution on montmorillonite clays, *Colloid Polym. Sci.* 267 (1989) 899–906.
46. G. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, T. Ogihara, Structure and thermal/mechanical properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-clay blend, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 2211–2220.
47. N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T. Ogihara, Structure and thermal/mechanical properties of poly(l-lactide)-clay blend, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 35 (1997) 389–396.
48. H.G. Jeon, H.-T. Jung, S.W. Lee, S.D. Hudson, Morphology of polymer/silicate nanocomposites High density polyethylene and a nitrile copolymer, *Polymer Bulletin* 41 (1998) 107–113.
49. S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
50. X. Kornmann, Synthesis and Characterization of Thermoset-clay Nanocomposites, PhD Thesis, Luleå University of Technology, Division of Polymer Engineering, Luleå, 2001.
51. T.K. Chen, Y.I. Tien, K.H. Wei, Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposite via poly( $\epsilon$ -caprolactone)/clay, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 37 (1999) 2225–2233.
52. M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y.H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization, *Polymer* 41 (2000) 3887–3890.
53. S.C. Tjong, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* 53 (2006) 73–197.
54. K. Wang, L. Wang, J. Wu, L. Chen, C. He, Preparation of Highly Exfoliated Epoxy/Clay Nanocomposites by “Slurry Compounding”: Process and Mechanisms, *Langmuir* 21 (2005) 3613–3618.
55. M.M. Shokrieh, A.R. Kefayati, M. Chitsazzadeh, Fabrication and mechanical properties of clay/epoxy nanocomposite and its polymer concrete, *Mater. Des.* 40 (2012) 443–452.
56. K. Dean, J. Krstina, W. Tian, R.J. Varley, Effect of ultrasonic dispersion methods on thermal and mechanical properties of organoclay epoxy nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.* 292 (2007) 415–427.
57. B. Guo, D. Jia, C. Cai, Effects of organo-montmorillonite dispersion on thermal stability of epoxy resin nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 1743–1748.
58. S. Jovanović, K. Jeremić, Karakterisanje polimera, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2007.
59. K. Wang, L. Chen, J. Wu, M.L. Toh, C. He, A.F. Yee, Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: Mechanical properties and fracture mechanisms, *Macromolecules* 38 (2005) 788–800.
60. M. Nematollahi, M. Heidarian, M. Peikari, S.M. Kassiriha, N. Arianpouya, M. Esmaeilpour, Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1809–1817.
61. M. Heidarian, M.R. Shishesaz, Study on effect of duration of the ultrasonication process on solvent-free polyurethane/organoclay nanocomposite coatings: Structural characteristics and barrier performance analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* 126 (2012) 2035–2048.
62. L.L. Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, Epoxy/montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties, *Polymer* 46 (2005) 12267–12278.
63. J.M. Brown, D. Curliss, R.A. Vaia, Thermoset-layered silicate nanocomposites. Quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3376–3384.
64. B. Rýznarová, J. Zelenka, F. Lednický, J. Baldrian, Epoxy-clay nanocomposites: Influence of the clay surface modification on structure, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 1492–1497.
65. Q. Wang, C. Song, W. Lin, Study of the exfoliation process of epoxy-clay nanocomposites by different curing agents, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 511–517.
66. W.S. Wang, H.S. Chen, Y.W. Wu, T.Y. Tsai, Y.W. Chen-Yang, Properties of novel epoxy/clay nanocomposites prepared with a reactive phosphorus-containing organoclay, *Polymer* 49 (2008) 4826–4836.
67. H.A. Al-Turaif, Effect of nano TiO<sub>2</sub> particle size on mechanical properties of cured epoxy resin, *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 241–246.

68. S.R. Ha, K.Y. Rhee, H.C. Kim, J.T. Kim, Fracture performance of clay/epoxy nanocomposites with clay surface-modified using 3-aminopropyltriethoxysilane, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 313–314 (2008) 112–115.
69. K.H. Chen, S.M. Yang, Synthesis of epoxy–montmorillonite nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 414–421.
70. T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2144–2150.
71. M.S. Wang, T.J. Pinnavaia, Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin, *Chem. Mater.* 6 (1994) 468–474.
72. Y. Xu, H. Peng, X. Wang, S. Su, Comparative study of different polymerically-modified clays on curing reaction and thermal properties of epoxy resin, *Thermochim. Acta* 516 (2011) 13–18.
73. W. Liu, S.V. Hoa, M. Pugh, Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 2364–2373.
74. H. Wang, S.V. Hoa, P.M. Wood-Adams, New method for the synthesis of clay/epoxy nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 4286–4296.
75. T.D. Ngo, M.T. Ton-That, S.V. Hoa, H.C. Cole, Effect of temperature, duration and speed of pre-mixing on the dispersion of clay/epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1831–1840.
76. S.C. Zunjarrao, R. Sriraman, R.P. Singh, Effect of processing parameters and clay volume fraction on the mechanical properties of epoxy-clay nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2219–2228.
77. S. Saber-Samandari, A.A. Khatibi, D. Basic, An experimental study on clay/epoxy nanocomposites produced in a centrifuge, *Compos. Part B Eng.* 38 (2007) 102–107.
78. A. Yasmin, J.J. Luo, J.L. Abot, I.M. Daniel, Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 2415–2422.
79. H.-j. Lu, G.-Z. Liang, X.-Y. Ma, B.-Y. Zhang, X.-B. Chen, Epoxy/clay nanocomposites: further exfoliation of newly modified clay induced by shearing force of ball milling, *Polym. Int.* 53 (2004) 1545–1553.
80. C. Chen, T.B. Tolle, Fully exfoliated layered silicate epoxy nanocomposites, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 42 (2004) 3981–3986.
81. A. Boukerrou, J. Duchet, S. Fellahi, H. Sautereau, Effect of geometry and surface properties of silicates on nanostructuration of suspension in precursors of an epoxy/amine network, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 1380–1390.
82. H.-T. Huynh, K. Benzarti, M. Duc, Role of interfacial chemistry on the rheology and thermo-mechanical properties of clay-polymer nanocomposites for building applications, *Chem. Pap.* 66 (2012) 519–531.
83. J. Bhatt, R.S. Somani, H.M. Mody, H.C. Bajaj, Rheological study of organoclays prepared from Indian bentonite: Effect of dispersing methods, *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 106–114.
84. L. Solar, A. Nohales, R. Muñoz-Espí, D. López, C.M. Gómez, Viscoelastic behavior of epoxy prepolymer/organophilic montmorillonite dispersions, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 46 (2008) 1837–1844.
85. S. İşçi, F.S. Güner, Ö.I. Ece, N. Güngör, Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 28–33.
86. G. Sodeifian, H.R. Nikooamal, A.A. Yousefi, Molecular dynamics study of epoxy/clay nanocomposites: rheology and molecular confinement, *J. Polym. Res.* 19 (2012) 1–12.
87. H.T. Kahraman, H. Gevgilili, D.M. Kalyon, E. Pehlivan, Nanoclay dispersion into a thermosetting binder using sonication and intensive mixing methods, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 1773–1783.
88. A. Durmus, A. Kasgoz, C.W. Macosko, Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology, *Polymer* 48 (2007) 4492–4502.
89. J. Zhu, S. Wei, A. Yadav, Z. Guo, Rheological behaviors and electrical conductivity of epoxy resin nanocomposites suspended with in-situ stabilized carbon nanofibers, *Polymer* 51 (2010) 2643–2651.
90. J. Ren, A.S. Silva, R. Krishnamoorti, Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene–Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites, *Macromolecules* 33 (2000) 3739–3746.



91. T.J. Wooster, S. Abrol, D.R. MacFarlane, Rheological and mechanical properties of percolated cyanate ester nanocomposites, *Polymer* 46 (2005) 8011–8017.
92. J.-M. Yeh, H.-Y. Huang, C.-L. Chen, W.-F. Su, Y.-H. Yu, Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2753–2763.
93. D. Piazza, N.P. Lorandi, C.I. Pasqual, L.C. Scienza, A.J. Zattera, Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxy-based powder coating, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 6769–6775.
94. E. Huttunen-Saarivirta, G.V. Vaganov, V.E. Yudin, J. Vuorinen, Characterization and corrosion protection properties of epoxy powder coatings containing nanoclays, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 757–767.
95. M. Ghaffari, M. Ehsani, H.A. Khonakdar, Morphology, rheological and protective properties of epoxy/nano-glassflake systems, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 124–130.
96. <http://www.askiitians.com/iit-jee-chemistry/physical-chemistry/electrochemical-series.aspx>
97. T.T.X. Hang, T.A. Truc, M.-G. Olivier, C. Vandermiers, N. Guérit, N. Pébère, Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay, *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 410–416.
98. T.A. Truc, T.T.X. Hang, V.K. Oanh, E. Dantras, C. Lacabanne, D. Oquab, N. Pébère, Incorporation of an indole-3 butyric acid modified clay in epoxy resin for corrosion protection of carbon steel, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4945–4951.
99. M.-l. Chan, K.-t. Lau, T.-t. Wong, M.-p. Ho, D. Hui, Mechanism of reinforcement in a nanoclay/polymer composite, *Compos. Part B-Eng.* 42 (2011) 1708–1712.
100. T. Liu, W.C. Tjiu, Y. Tong, C. He, S.S. Goh, T.-S. Chung, Morphology and fracture behavior of intercalated epoxy/clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1236–1244.
101. C. Basara, U. Yilmazer, G. Bayram, Synthesis and characterization of epoxy based nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 1081–1086.
102. O. Becker, R. Varley, G. Simon, Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins, *Polymer* 43 (2002) 4365–4373.
103. A. Gu, G. Liang, Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 383–391.
104. G.R. Saad, E.E. Abd Elhamidb, S.A. Elmenyawy, Dynamic cure kinetics and thermal degradation of brominated epoxy resin–organoclay based nanocomposites, *Thermochim. Acta* 524 (2011) 186–193.
105. O. Becker, R.J. Varley, G.P. Simon, Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 187–195.
106. E. Kaya, M. Tanoğlu, S. Okur, Layered clay/epoxy nanocomposites: Thermomechanical, flame retardancy, and optical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 834–840.
107. G. Camino, G. Tartaglione, A. Frache, C. Manfredi, G. Costa, Thermal and combustion behaviour of layered silicate–epoxy nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 354–362.
108. S.V. Levchik, E.D. Weil, Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature, *Polym. Int.* 53 (2004) 1901–1929.
109. H. Miyagawa, M.J. Rich, L.T. Drzal, Amine-cured epoxy/clay nanocomposites. I. Processing and chemical characterization, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 42 (2004) 4384–4390.
110. J. Brown, I. Rhoney, R.A. Pethrick, Epoxy resin based nanocomposites: 1. Diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) with triethylenetetramine (TETA), *Polym. Int.* 53 (2004) 2130–2137.
111. S.-A. Gârea, H. Iovu, G. Voicu, The influence of some new montmorillonite modifier agents on the epoxy–montmorillonite nanocomposites structure, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 469–475.
112. X. Zhang, F. Wang, Y. Du, Effect of nano-sized titanium powder addition on corrosion performance of epoxy coatings, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7241–7245.
113. J. González-Guzmán, J.J. Santana, S. González, R.M. Souto, Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing glass flakes, *Prog. Org. Coat.* 68 (2010) 240–243.
114. X. Shi, A.N. Tuan, S. Zhiyong, L. Yajun, A. Recep, Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 237–245.
115. P. de Lima-Neto, A.P. de Araújo, W.S. Araújo, A.N. Correia, Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments, *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 344–350.

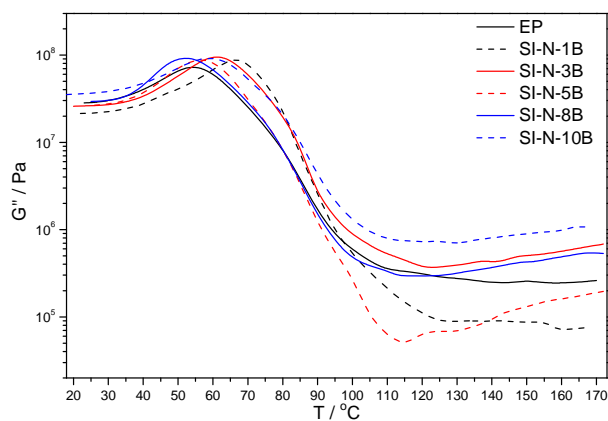
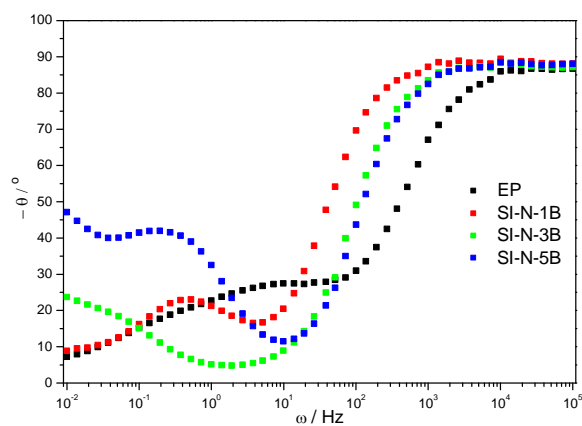
116. J. Sinko, Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Prog. Org. Coat.* 42 (2001) 267–282.
117. A. Kalendová, D. Veselý, J. Stejskal, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors, *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 105–116.
118. J.H. Park, T.H. Yun, K.Y. Kim, Y.K. Song, J.M. Park, The improvement of anticorrosion properties of zinc-rich organic coating by incorporating surface-modified zinc particle, *Prog. Org. Coat.* 74 (2012) 25–35.
119. A. Meroufel, S. Touzain, EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings, *Prog. Org. Coat.* 59 (2007) 197–205.
120. P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Anticorrosive coatings: a review, *J. Coat. Technol. Res.* 6 (2009) 135–176.
121. B. del Amo, R. Romagnoli, C. Deyá, J.A. González, High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments, *Prog. Org. Coat.* 45 (2002) 389–397.
122. S.-A. Gârea, H. Iovu, New epoxy coating systems which contain multipurpose additives based on organophilic montmorillonite, *Prog. Org. Coat.* 56 (2006) 319–326.
123. K. Kowalczyk, T. Spychaj, Protective epoxy dispersion coating materials modified a posteriori with organophilized montmorillonites, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 635–641.
124. A. Astruc, E. Joliff, J.F. Chailan, E. Aragon, C.O. Petter, C.H. Sampaio, Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings, *Prog. Org. Coat.* 65 (2009) 158–168.
125. C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2007.
126. F.M. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.
127. D.L. Ho, C.J. Glinka, Effects of solvent solubility parameters on organoclay dispersions, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1309–1312.
128. B.N. Jang, D. Wang, C.A. Wilkie, Relationship between the solubility parameter of polymers and the clay dispersion in polymer/clay nanocomposites and the role of the surfactant, *Macromolecules* 38 (2005) 6533–6543.
129. J.-K. Kim, C. Hu, R.S.C. Woo, M.-L. Sham, Moisture barrier characteristics of organoclay–epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 805–813.
130. J.N. Pearce, H.C. Eckstrom, Vapor pressures and partial molal volumes of aqueous solutions of the alkali sulfates at 25<sup>o</sup>, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 2689–2691.
131. A. Wexler, S. Hasegawa, Relative Humidity-Temperature Relationships of Some Saturated Salt Solutions in the Temperature Range 0° to 500° C<sup>1</sup>, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 53 (1954) 19–26.
132. H.J. Bray, S.A.T. Redfern, Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite, *Phys. Chem. Miner.* 26 (1999) 591–600.
133. W. Xie, R. Xie, W.-P. Pan, D. Hunter, B. Koene, L.-S. Tan, R. Vaia, Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4837–4845.
134. S. Filippi, M. Paci, G. Polacco, N.T. Dintcheva, P. Magagnini, On the interlayer spacing collapse of Cloisite® 30B organoclay, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 823–832.
135. W.H. Yu, Q.Q. Ren, D.S. Tong, C.H. Zhou, H. Wang, Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene, *Appl. Clay Sci.* 97–98 (2014) 222–234.
136. E.M. Daoudi, Y. Boughaleb, L. El Gaini, I. Meghea, M. Bakasse, Modeling of alkyl quaternary ammonium cations intercalated into montmorillonite lattice, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1824–1829.
137. L. Jankovič, J. Madejová, P. Komadel, D. Johec-Mošková, I. Chodák, Characterization of systematically selected organo-montmorillonites for polymer nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 438–444.
138. Z. Li, W.-T. Jiang, H. Hong, An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite, *Spectrochim. Acta A* 71 (2008) 1525–1534.
139. J.T. Klopogge, E. Mahmutagic, R.L. Frost, Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 640–646.
140. R.G. Snyder, H.L. Strauss, C.A. Elliger, Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 5145–5150.
141. J. Connolly, J.S. van Duijneveldt, S. Klein, C. Pizzey, R.M. Richardson, Effect of surfactant and solvent properties on the stacking behavior of non-aqueous suspensions of organically modified clays, *Langmuir* 22 (2006) 6531–6538.

142. N.H. Tran, G.R. Dennis, A.S. Milev, G.S.K. Kannangara, P. Williams, M.A. Wilson, R.N. Lamb, Dispersion of organically modified clays within n-alcohols, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 541–545.
143. B.R. Venugopal, S. Sen, C. Shivakumara, M. Rajamathi, Delamination of surfactant intercalated smectites in alcohols: Effect of chain length of the solvent, *Appl. Clay Sci.* 32 (2006) 141–146.
144. M. Stratigaki, G. Choudalakis, A.D. Gotsis, Gas transport properties in waterborne polymer nanocomposite coatings containing organomodified clays, *J. Coat. Technol. Res.* 11 (2014) 899–911.
145. J. Lu, C.K. Hong, R.P. Wool, Bio-based nanocomposites from functionalized plant oils and layered silicate, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 42 (2004) 1441–145.
146. M. Tomić, Epoksidne smole ojačane modifikovanim glinama nanometarskih dimenzija, Master teza, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2012.
147. M.D. Tomić, B. Dunjić, J. Bajat, V. Likić, J. Rogan, J. Djonlajić, Anticorrosive epoxy/clay nanocomposite coatings: rheological and protective properties, *J. Coat. Technol. Res.* 13 (2016) 439–456.
148. H.S. Jeon, J.K. Rameshwaram, G. Kim, Structure-property relationships in exfoliated polyisoprene/clay nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 42 (2004) 1000–1009.
149. R. Kotsilkova, D. Fragiadakis, P. Pissis, Reinforcement effect of carbon nanofillers in an epoxy resin system: Rheology, molecular dynamics, and mechanical studies, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 43 (2005) 522–533.
150. M.B. Isichenko, Percolation, statistical topography, and transport in random media, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 961–1043.
151. A. Reyna-Valencia, Y. Deyrail, M. Bousmina, In situ follow-up of the intercalation process in a clay/polymer nanocomposite model system by rheo-XRD analyses, *Macromolecules* 43 (2010) 354–361.
152. V.S. Souza, O. Bianchi, M.F.S. Lima, R.S. Mauler, Morphological, thermomechanical and thermal behavior of epoxy/MMT nanocomposites, *J. Non-Cryst. Solids* 400 (2014) 58–66.
153. S.-J. Park, F.-L. Jin, Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride, *Polym. Degrad. Stabil.* 86 (2004) 515–520.
154. F.-L. Jin, S.-J. Park, Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites, *Polym. Degrad. Stabil.* 97 (2012) 2148–2153.
155. W. Liu, S.V. Hoa, M. Pugh, Water uptake of epoxy–clay nanocomposites: Experiments and model validation, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 2066–2072.
156. D.V. Chau, A study on water absorption and its effect on strength of nano organoclay-epoxy composites, *J. Appl. Sci.* 12 (2012) 1939–1945.
157. P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral, Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 71–80.
158. N. Abacha, M. Kubouchi, K. Tsuda, T. Sakai, Performance of epoxy-nanocomposite under corrosive environment, *eXPRESS Polym. Lett.* 1 (2007) 364–369.
159. N. Abacha, M. Kubouchi, T. Sakai, Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites, *eXPRESS Polym. Lett.* 3 (2009) 245–255.
160. A.P. Shah, R.K. Gupta, H.V.S. Gangarao, C.E. Powell, Moisture diffusion through vinyl ester nanocomposites made with montmorillonite clay, *Polym. Eng. Sci.* 42 (2002) 1852–1863.
161. H. Alamri, I.M. Low, Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites, *Mater. Des.* 42 (2012) 214–222.
162. M. Al-Qadhi, N. Merah, Z.M. Gasem, Mechanical properties and water uptake of epoxy–clay nanocomposites containing different clay loadings, *J. Mater. Sci.* (2013) 1–7.
163. V. Mišković-Stanković, Organske zaštitne prevlake, Savez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije (SITZAMS), Beograd, 2001.
164. X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo, Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS, *Prog. Org. Coat.* 64 (2009) 497–503.
165. A.C. Bastos, M.L. Zheludkevich, I. Klüppel, G. Grundmeier, M.G.S. Ferreira, Modification of zinc powder to improve the corrosion resistance of weldable primers, *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 184–192.
166. P. Kalenda, A. Kalendová, V. Štengl, P. Antoš, J. Šubrt, Z. Kváča, S. Bakardjieva, Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings, *Prog. Org. Coat.* 49 (2004) 137–145.

167. E. Sancaktar, J. Kuznicki, Nanocomposite adhesives: Mechanical behavior with nanoclay, *Int. J. Adhes. Adhes.* 31 (2011) 286–300.
168. J.-S.Chen, M.D. Poliks, C.K. Ober, Y. Zhang, U. Wiesner, E. Giannelis, Study of the interlayer expansion mechanism and thermal–mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites, *Polymer* 43 (2002) 4895–4904.
169. H. Shi, T. Lan, T.J. Pinnavaia, Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer–organoclay nanocomposites, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1584–1587.
170. M. Tomić, B. Dunjić, V. Likić, J. Bajat, J. Rogan, J. Djonlagić, The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 518–527.
171. A.E. Hoshoudy, S. Desouky, A. Al-sabagh, M. El-kady, M. Betiha, S. Mahmoud, Synthesis and characterization of polyacrylamide crosslinked copolymer for enhanced oil recovery and rock wettability alteration, *Int. J. Oil Gas Coal Tech.* 3 (2015) 47–49.
172. S.M. Saadati, M.H. Mosslemin, H. Behmadi, Synthesis and characterization of novel polyamide-ethers based on bis-imidazole containing bulky aryl pendant groups, *Polimeros* 23 (2013) 484–492.
173. Y. Xi, Z. Ding, H. He, R.L. Frost, Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 61 (2005) 515–525.

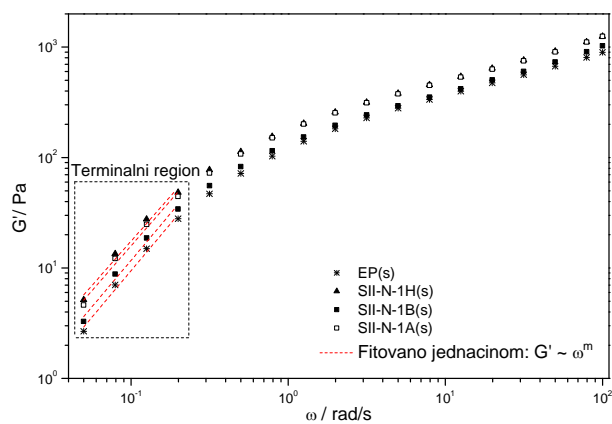
## 7. Prilog

Struktura i svojstva epoksidnih NK sa 1–10 mas.% organogline  
Cloisite® 30B

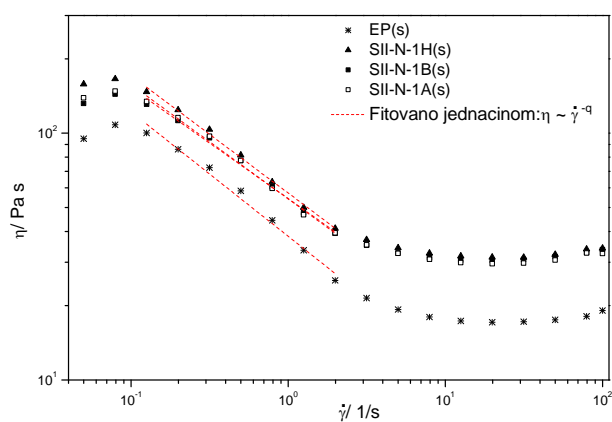
Slika 7.1. Zavisnost  $G''(T)$  za EP i NK sa 1–10 mas.% C30B.

Slika 7.2. Bodeov dijagram prevlaka EP i NK sa 1–5 mas.% C30B na čeliku nakon 104 dana izlaganja rastvoru elektrolita.

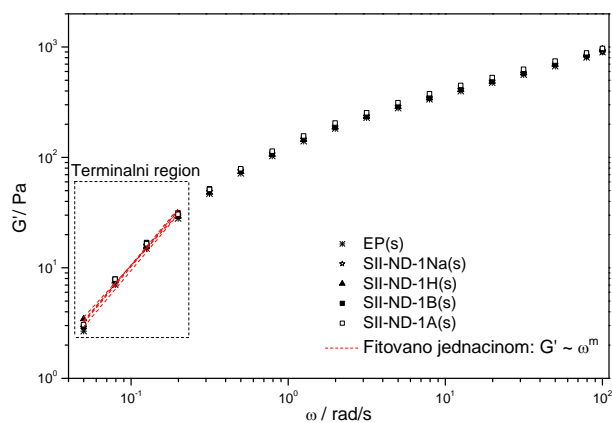
**Struktura i svojstva epoksidnih NK sa 1 mas.% HDA-Mt, C30B i C15A organoglina i Na-Mt pripremljenih DM i SM metodama**



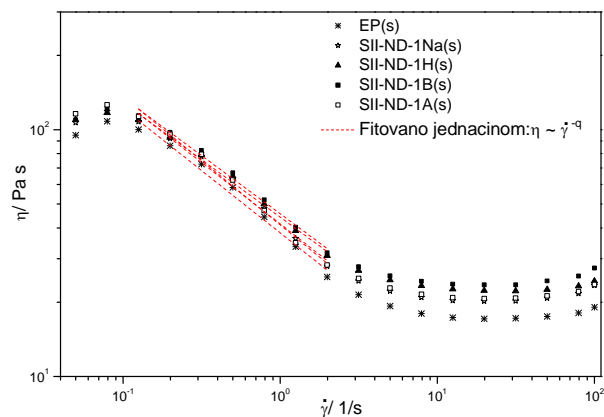
Slika 7.3. Zavisnost  $G'(\omega)$  za EP(s) i 75 mas.% disperzije Mt/epoksidna smola pripremljene SM metodom na 22 °C;  $m$  predstavlja terminalni nagib  $G'(\omega)$  krive.



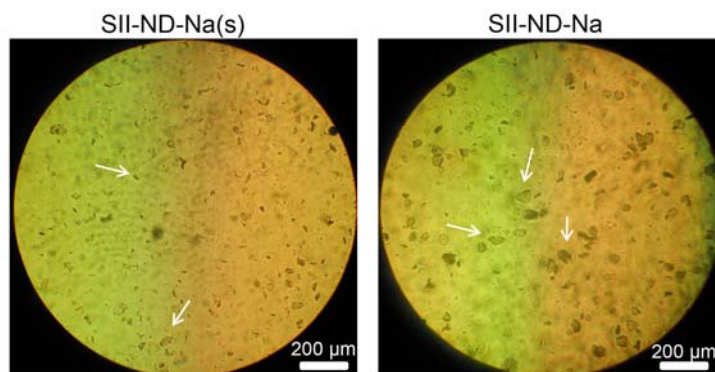
Slika 7.4. Zavisnost  $\eta(\dot{\gamma})$  za EP(s) i 75 mas.% disperzije Mt/epoksidna smola pripremljene SM metodom na 22 °C;  $q$  predstavlja nagib  $\eta(\dot{\gamma})$  krive.



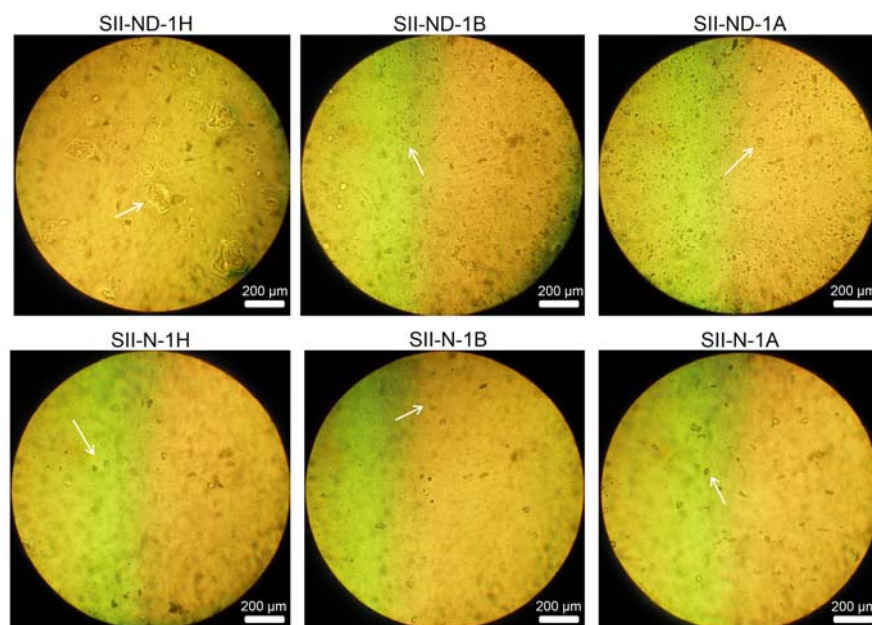
Slika 7.5. Zavisnost  $G'(\omega)$  za EP(s) i 75 mas.% disperzije Mt/epoksidna smola pripremljene DM metodom na 22 °C;  $m$  predstavlja terminalni nagib  $G'(\omega)$  krive.



Slika 7.6. Zavisnost  $\eta(\dot{\gamma})$  za EP(s) i 75 mas.% disperzije Mt/epoksidna smola pripremljene DM metodom na 22 °C;  $q$  predstavlja nagib  $\eta(\dot{\gamma})$  krive.

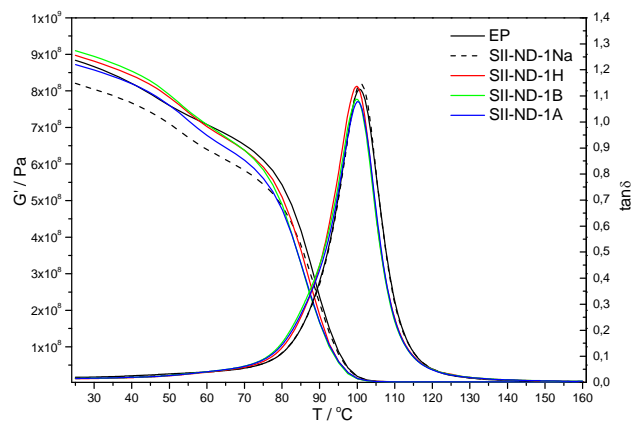
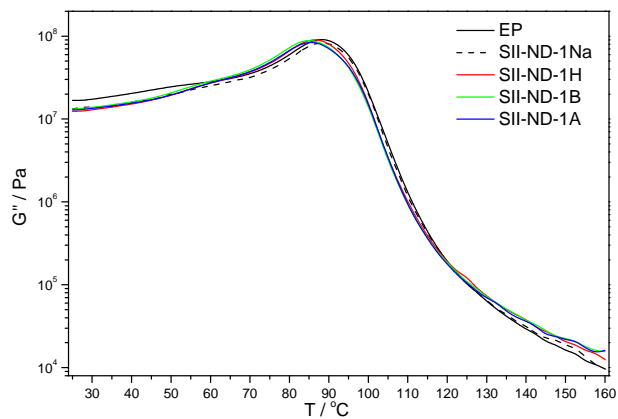
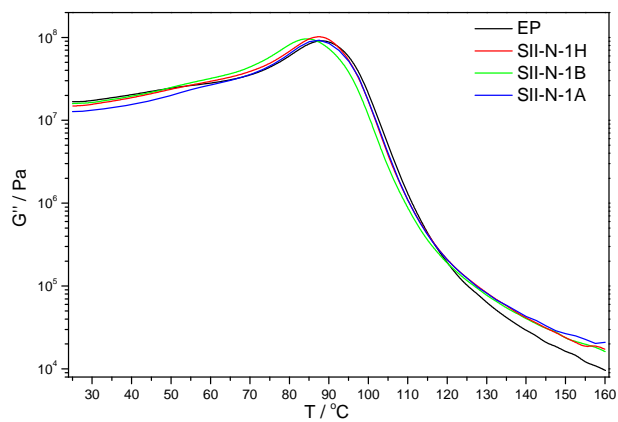


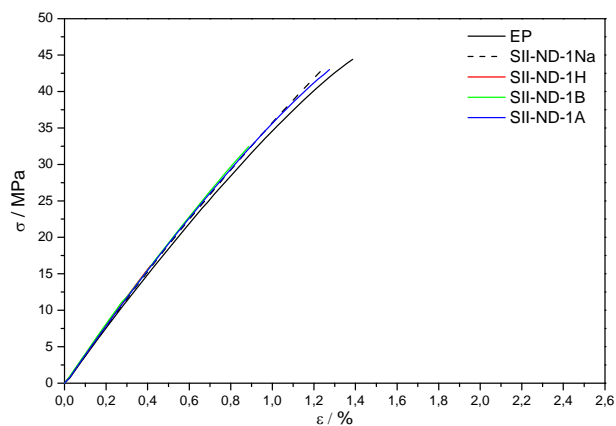
Slika 7.7. OM mikrografi 75 mas.% disperzije SII-ND-Na(s) i umreženog nanokompozita SII-ND-Na pri uvećanju 150 $\times$ .



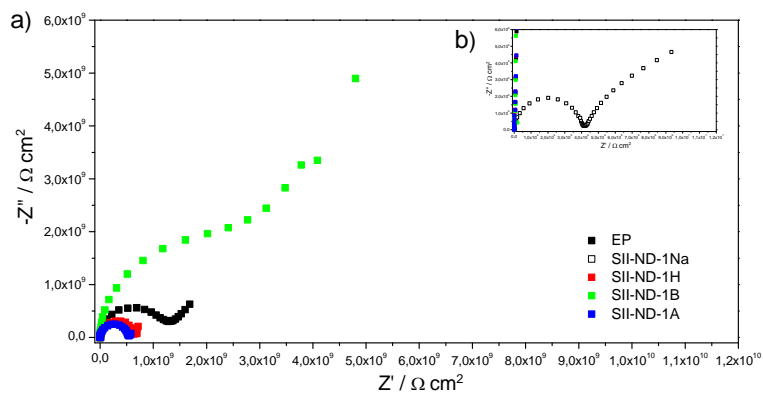
Slika 7.8. OM mikrografi umreženih NK pri uvećanju 150 $\times$ .



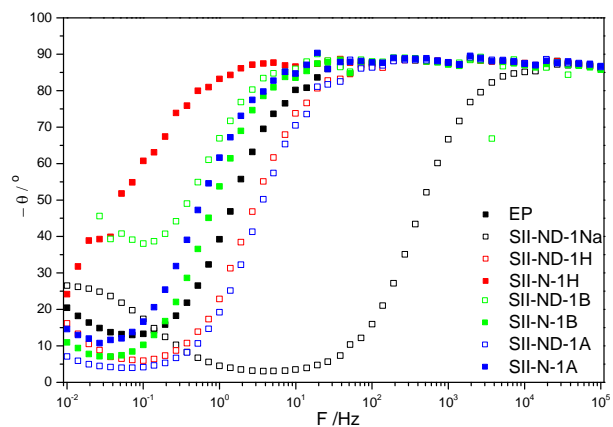
Slika 7.9. Zavisnosti  $G'(T)$  i  $\tan\delta(T)$  za EP i kompozite pripravljene DM metodom.Slika 7.10. Zavisnost  $G''(T)$  za EP i kompozite pripravljene DM metodom.Slika 7.11. Zavisnost  $G''(T)$  za EP i NK pripravljene SM metodom.



Slika 7.12. Zavisnost  $\sigma(\varepsilon)$  za EP i kompozite pripremljene DM metodom.

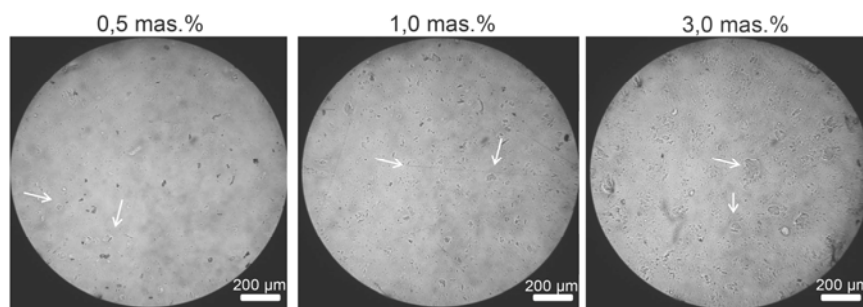


Slika 7.13. Najkvistov dijagram prevlaka EP i kompozita pripremljenih DM metodom na čeliku nakon 13 dana izlaganja rastvoru elektrolita (a); Najkvistov dijagram pri niskim vrednostima komponenata impedancije (b).

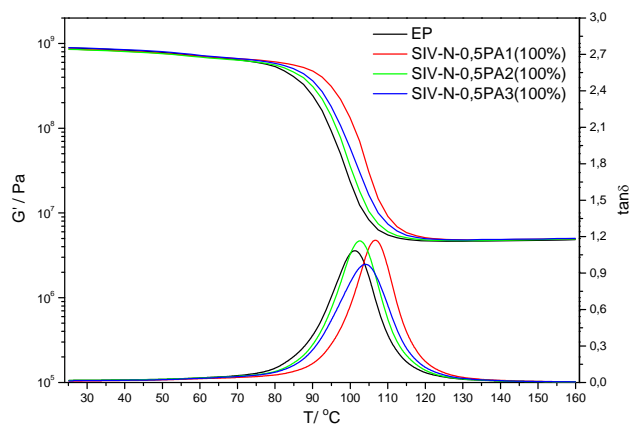


Slika 7.14. Bodeov dijagram prevlaka EP i kompozita na čeliku nakon 13 dana izlaganja rastvoru elektrolita.

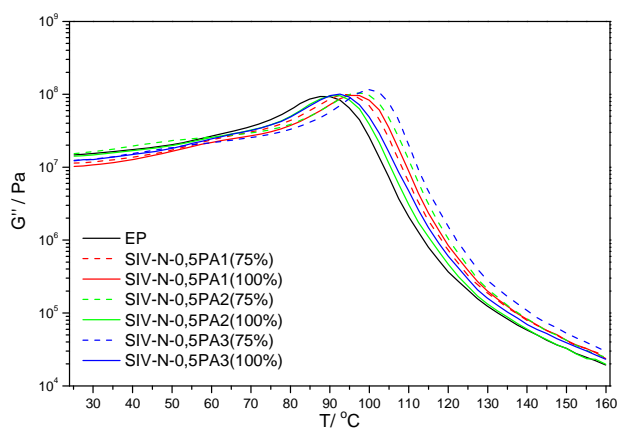
### Struktura i svojstva epoksidnih NK na bazi PA-Mt organogline pripremljenih iz smeše ksilen/DMF(80:20)



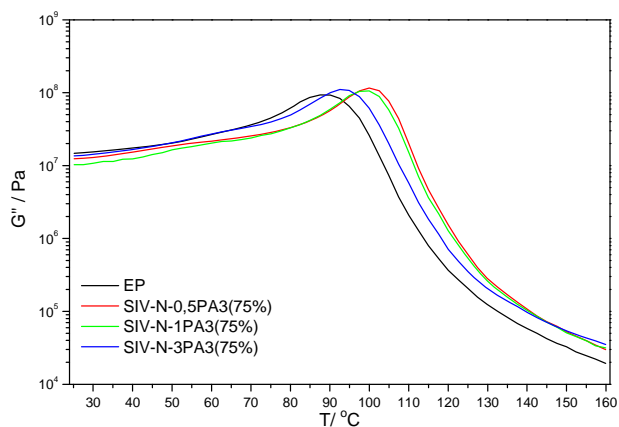
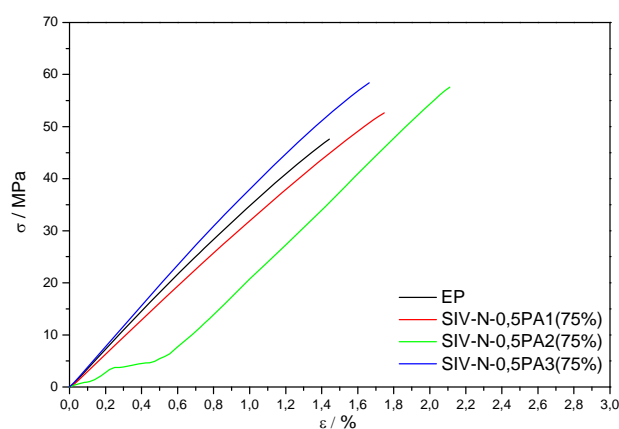
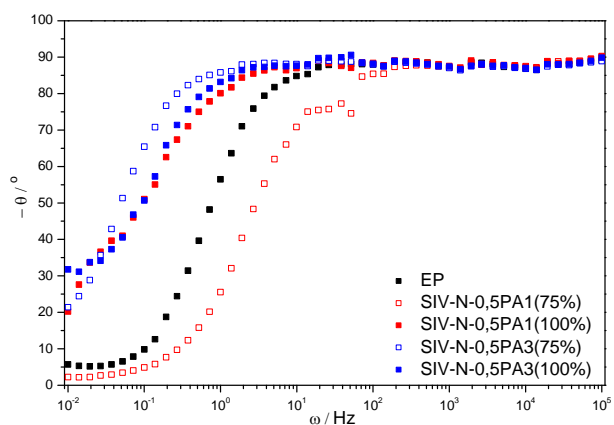
Slika 7.15. OM mikrografi nanokompozita sa 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline pri uvećanju 150×.



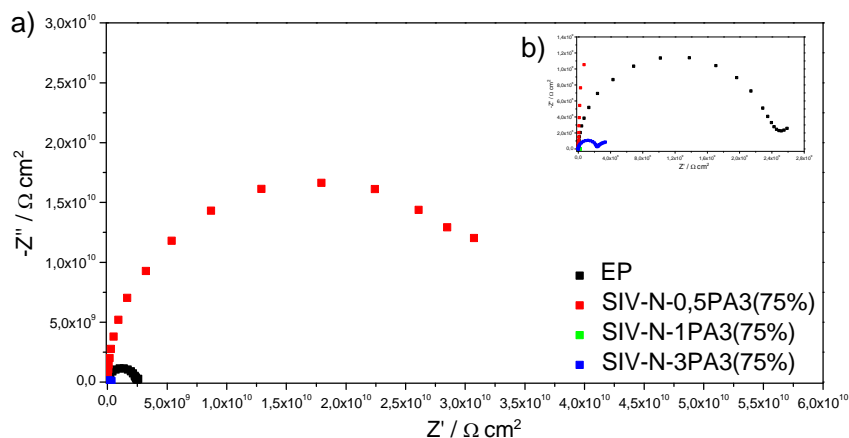
Slika 7.16. Zavisnosti  $G'(T)$  i  $\tan\delta(T)$  za EP i NK sa 0,5 mas.% PA(100%)-Mt organoglinu.



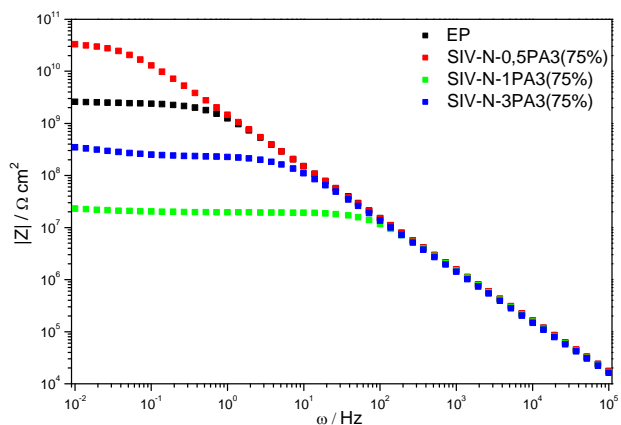
Slika 7.17. Zavisnost  $G''(T)$  za EP i NK sa 0,5 mas.% PA-Mt organoglinu.

Slika 7.18. Zavisnost  $G''(T)$  za EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline.Slika 7.19. Zavisnost  $\sigma(\epsilon)$  za EP i NK sa 0,5 mas.% PA(75%)-Mt organogline.

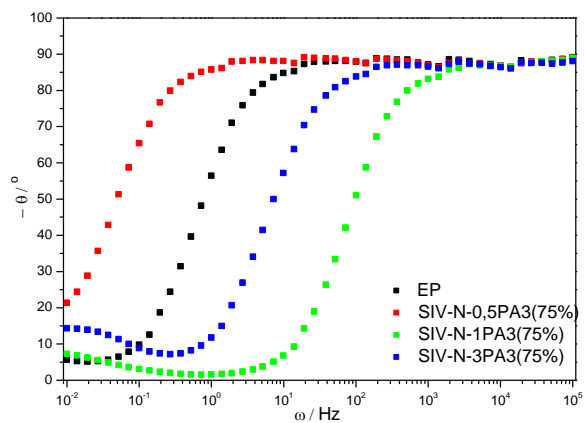
Slika 7.20. Bodeov dijagram prevlaka EP i NK sa 0,5 mas.% PA-Mt organogline na čeliku nakon 45 dana izlaganja rastvoru elektrolita.



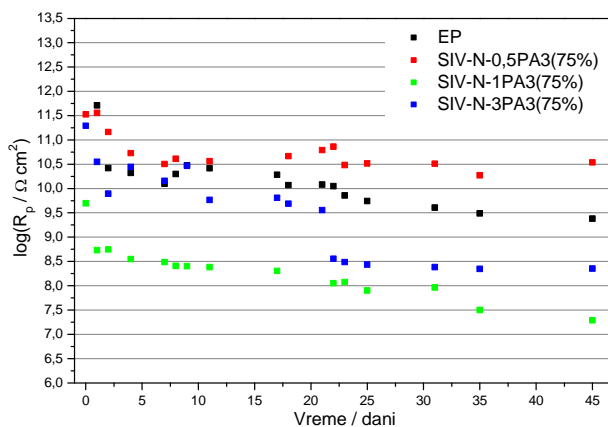
Slika 7.21. Najkvistov dijagram prevlaka EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline na čeliku nakon 45 dana izlaganja rastvoru elektrolita (a); Najkvistov dijagram pri niskim vrednostima komponenata impedancije (b).



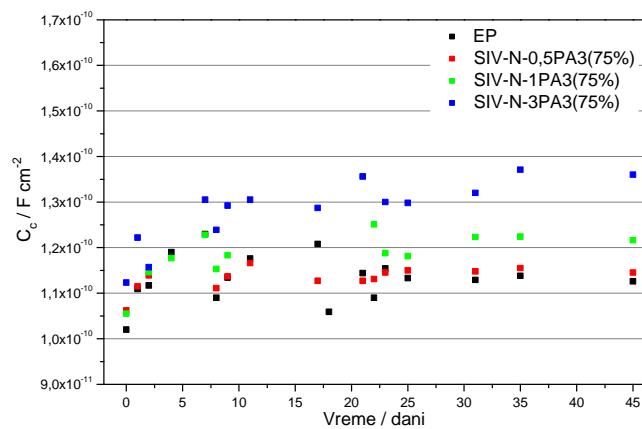
Slika 7.22. Bodeov dijagram prevlaka EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline na čeliku nakon 45 dana izlaganja rastvoru elektrolita.



Slika 7.23. Bodeov dijagram prevlaka EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline na čeliku nakon 45 dana izlaganja rastvoru elektrolita.



Slika 7.24. Otpornost elektrolita u porama prevlake ( $R_p$ ) za EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline tokom 45 dana izlaganja rastvoru elektrolita.



Slika 7.25. Kapacitivnost prevlake ( $C_c$ ) za EP i NK sa 0,5–3 mas.% PA3(75%)-Mt organogline tokom 45 dana izlaganja rastvoru elektrolita.



## BIOGRAFIJA AUTORA

Miloš Tomić je rođen 30. 08. 1986. u Požarevcu. Osnovnu školu i gimnaziju završio je u Velikom Gradištu. Osnovne akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2005/06., a završio u septembru 2010. godine na studijskom programu Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo. Školske 2010/11. godine je upisao master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program: Hemijsko inženjerstvo. Odbranom master rada na temu „Epoksidne smole ojačane modifikovanim glinama nanometarskih dimenzija“ u februaru 2012. godine završio je master studije sa prosečnom ocenom 9,63. Doktorske studije, studijski program Hemija, je upisao školske 2012/13. na Tehnološko-metalurškom fakultetu pod mentorstvom prof. dr Jasne Đonlagić.

Od 1. oktobra 2011. godine Miloš Tomić je zaposlen u „Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta“ kao istraživač pripravnik, a u zvanje istraživač saradnik je izabran u junu 2015. godine. U periodu oktobar 2011.-oktobar 2012. učestvovao je na projektu pod nazivom „Antikorozivni nanokompoziti“ u okviru saradnje Tehnološko-metalurškog fakulteta i firme „Zvezda-Helios“ iz Gornjeg Milanovca. A od oktobra 2012. godine Miloš Tomić je angažovan na fundamentalnom projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: „Sinteza i karakterizacija novih funkcionalnih polimera i polimernih (nano)kompozita“ (broj projekta ON 172062; rukovodilac prof. dr Ivanka Popović). Oblast naučno-istraživačkog rada Miloša Tomića obuhvata sintezu i karakterizaciju polimera i polimernih nanokompozita, sa posebnim akcentom na analizu njihovog reološkog ponašanja. Od školske 2015/16. godine angažovan je na izvođenju eksperimentalnih vežbi iz predmeta Opšta hemija I i Opšta hemija II. U toku dosadašnjeg rada, Miloš Tomić je publikovao 7 radova u časopisima međunarodnog značaja, od čega jedan rad kategorije M21a, dva rada M21, dva rada M22 i dva rada M23. Devet radova je saopštio na skupovima nacionalnog i međunarodnog značaja. Miloš Tomić član je Srpskog hemijskog društva. Govori i piše engleski jezik.

**OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA  
PROISTEKLA IZ DOKTORSKE DISERTACIJE**

**Kategorija M21 (Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima):**

1. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Likić, V., Bajat, J., Rogan, J., Djonlagić, J.: The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings, *-Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 2, pp. 518–527, 2014 (**IF=2,858**) (ISSN: 0300–9440).

**Kategorija M22 (Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima):**

1. **Tomić, M.D.**, Dunjić, B., Bajat, J.B., Likić, V., Rogan, J., Djonlagić, J.: Anticorrosive epoxy/clay nanocomposite coatings: Rheological and protective properties, *-Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 13, no. 3, pp. 439–456, 2016 (**IF=1,557**) (ISSN: 1945–9645).

**Kategorija M34 (Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja):**

1. **Tomić, M.D.**, Dunjić, B., Likić, V., Djonlagić, J.: „Epoxy resin-organoclay nanocomposites for anticorrosion coatings”, *-European Polymer Congress EPF-13*, Pisa, Italy 2013., pp. 44.

2. **Tomić, M.**, Likić, V., Dunjić, B., Djonlagić, J.: „Anticorrosive coatings based on epoxy/organoclay nanocomposites“, *-ICOSECS 8*, Belgrade, Serbia, 2013., pp.182.

3. **Tomić, M.**, Likić, V., Dunjić, B., Djonlagić, J.: „Anticorrosive epoxy/clay nanocomposites and nanocoatings“, *-Thirteenth Young Researchers' Conference*, Belgrade, Serbia, 2014., pp.25.

4. **Tomić, M.D.**, Dunjić, B., Likić, V., Djonlagić, J.: „Rheological and protective properties of anticorrosive epoxy/clay nanocoatings“, *-European Polymer Congress EPF-15*, Dresden, Germany, 2015., pp.120.

5. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Nikolić, M.S., Djonlagić, J.: „Epoxy curing agent as a clay modifier and its application for epoxy nanocomposites“, *-European Polymer Congress EPF-17*, Lyon, France, 2017.

**Kategorija M63 (Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u celini):**

1. **Tomić, M.D.**, Dunjić, B., Likić, V., Rogan, J., Rajić, N., Djonlagić J.: „Mechanical and thermal properties of epoxy-nanoclay nanocomposites“, *-50<sup>th</sup> Meeting of the Serbian Chemical Society*, Belgrade, Serbia, 2012., pp. 134.

**Kategorija M64 (Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja):**

1. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Likić, V., Djonlagić, J.: „Preparation and properties of anticorrosive epoxy/clay nanocomposites“, -51<sup>st</sup> Meeting of the Serbian Chemical Society, Niš, Serbia, 2014., pp. 85.
2. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Nikolić, M., Đonlagić, J.: „Epoxy nanocomposites based on organoclays“, -52<sup>nd</sup> Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad, Serbia, 2015., pp.109.
3. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Nikolić, M., Bajat, J., Mišković-Stanković, V., Đonlagić, J.: „Corrosion stability and mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites“, -53<sup>rd</sup> Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, Srbija, 2016., pp. 37.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Милош Томић

број индекса 4030/2012

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај хемијске модификације глина на структуру и својства њихових епоксидних нанокомпозита

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 16.10.2017.

  
Милош Томић

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милош Томић

Број индекса 4030/2012

Студијски програм Хемија

Наслов рада Утицај хемијске модификације глина на структуру и својства  
њихових епоксидних нанокompозита

Ментор Проф. др Јасна Ђонлагић

Потписани/а Милош Томић


Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 16.10.2017.

  
Милош Томић

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај хемијске модификације глина на структуру и својства њихових епоксидних нанокомпозита

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 16.10.2017.

  
Милош Томић

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.