



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET
INŽENJERSTVO MATERIJALA



Doktorska disertacija

**Projektovanje strukture premaza na
bazi klasičnih i hiperrazgranatih
alkidnih smola**

Mirjana C. Jovičić

Mentor: prof. dr Radmila Radičević

Novi Sad, 2011.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Mirjana Jovičić
Mentor: MN	dr Radmila Radičević, vanredni profesor
Naslov rada: NR	Projektovanje strukture premaza na bazi klasičnih i hiperrazgranatih alkidnih smola
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2011
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	7 poglavlja; 215 stranica; 198 referenci; 46 tabela; 151 slika
Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Klasične alkidne smole, hiperrazgranati alkidi, melaminske smole, umrežavanje, premazi, svojstva umreženog filma premaza
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	

Sintetisane su klasične alkidne smole polazeći od ricinolne kiseline, anhidrida ftalne kiseline i tri poliola (glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola), kao i hiperrazgranati alkidi na osnovu ditrimetilolpropana, dimetilolpropionske kiseline i ricinolne kiseline. Smole su karakterisane određivanjem hidroksilnog i kiselinskog broja, viskoznosti, srednjih molskih masa i njihove raspodele. Struktura sintetisanih smola je potvrđena infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Sintetisani alkidi imaju veliki sadržaj hidroksilnih grupa, a mali kiselinski broj. Prisustvo hidroksilnih grupa, kao krajnjih funkcionalnih grupa, omogućuje modifikaciju alkidnih smola i dobijanje materijala različitih svojstava. Sintetisani alkidi su umrežavani sa triizobutoksimetil i heksametoksimetil melaminskom smolom u cilju dobijanja umreženog materijala željene strukture i svojstava za primenu u premazima. Umrežavanje smeša smola praćeno je FTIR spektroskopijom, dinamičko skanirajućom kalorimetrijom (DSC), reometrijom, kao i određivanjem sadržaja gela. Ispitivana su toplotna svojstva, dinamičko-mehaničko ponašanje, fizičko-mehaničke karakteristike i hemijska otpornost filmova premaza. Umrežavanje smeša smola teče uglavnom preko hidroksilnih i karboksilnih grupa alkida sa izobutoksimetil i metoksimetil grupama u melaminskim smolama. Sintetisane klasične alkidne smole u smeši sa melaminskim smolama umrežavaju u temperaturnom opsegu od 90 do 170 °C, a hiperrazgranati alkidi od 80 do 170 °C, što su uobičajene temperature u tehnologiji lakova koji umrežavaju "pečenjem". Umreženi filmovi premaza su toplotno veoma stabilni, budući da početak razgradnje premaza započinje na temperaturama od 281 do 330 °C. Potvrđeno je da postoji linearna zavisnost između modula izgubljene energije na 25 °C, koji je mera viskoznog odgovora materijala, i tvrdoće premaza određene metodom klatna. Svi projektovani premazi, bez obzira na nesavršenost nastale polimerne mreže, su pokazali zadovoljavajuća svojstva. Najbolja svojstva od klasičnih alkidnih premaza ima onaj na osnovu smeše alkida sa etoksilovanim pentaeritritolom i heksametoksimetil melaminske smole. Korišćenje hiperrazgranatih alkidnih smola kao veziva u ekološki prihvatljivim premazima ima prednost zbog manjeg

sadržaja organskih rastvarača i manje viskoznosti u odnosu na klasične smole. Pretpostavljeno je da bi smeše sintetisanih klasičnih i hiperrazgranatih alkida sa melaminskim smolama (maseni odnos 70:30) bile pogodne za primenu u industriji boja i lakova. Potvrđeno je da su sistemi alkid/melaminska smola veoma složeni. Dobijeni rezultati omogućuju da se objasni uticaj građe prekursora na strukturu nastale polimerne mreže, a time i na svojstva premaza.	
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	19.02.2009.g.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO	
PREDESDNIK:	dr Dragoslav Stoilković, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad
ČLAN/MENTOR:	dr Radmila Radičević, vanredni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad
ČLAN:	dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor Tehnološki fakultet, Novi Sad
ČLAN:	dr Milena Marinović-Cincović, naučni savetnik Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY**

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. Thesis
Author: AU	Mirjana Jovičić
Mentor: MN	dr Radmila Radičević, Associate professor
Title: TI	Projection of structure of coatings based on conventional and hyperbranched alkyd resins
Language of text: LT	Serbian (Roman)
Language of abstract: LA	Serbian (Roman)/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2011
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1

Physical description: PD	7 chapters; 215 pages; 198 references; 46 tables; 151 pictures
Scientific field SF	Chemical-Technological Sciences
Scientific discipline SD	Materials Engineering
Subject, Key words SKW	Conventional alkyd resins, hyperbranched alkyds, melamine resins, curing, coatings, properties of coatings
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Bul. Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	
Abstract: AB	
<p>Conventional alkyd resins based on ricinoleic acid, phthalic anhydride and three polyols (glycerin, trimethylolpropane or ethoxylated pentaerythritol), as well as hyperbranched alkyds based on ditrimethylolpropane, dimethylol propionic acid and ricinoleic acid were synthesized. Prepared alkyds were characterized by the determination of hydroxyl and acid numbers, viscosity, average molecular masses and molecular masses distribution. The structure of synthesized resins is confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Obtained alkyd resins have high content of hydroxyl groups and low acid number. The presence of hydroxyl groups as functional end groups opens up a high potential for further chemical modifications and for obtaining materials with different properties. Synthesized alkyds were cured by triisobutoxymethyl- and hexamethoxymethyl melamine resins, in order to obtain crosslinked material with desired structure and properties for coating applications. Curing of the resin mixtures were examined by FTIR spectroscopy, dynamic scanning calorimetry (DSC), rheometry and by the determination of gel content. Thermal properties, dynamic mechanical behavior, physico-mechanical characteristics and chemical resistance of coated films were determined. Curing of the resin mixtures proceeds via the reactions between hydroxyl and carboxyl groups of alkyds with isobutoxymethyl and metoxymethyl groups in melamine resins. Synthesized alkyd/melamine resin mixtures became cured in the temperature range from 80 to 170 °C, which is the usual temperature range employed in the baking enamel technology. Cured films are thermally very stable since the onset of films degradation starts at high temperatures (from 281 to 330 °C). It is confirmed that there is a linear dependence between the loss modulus at 25 °C, which is the measure of the material viscosity response, and the coating hardness determined by pendulum method. All projected coatings, despite of defects in the resulting polymer networks, show satisfying properties. Among the conventional systems coating based on mixture of alkyd with ethoxylated</p>	

<p>pentaerythritol and hexamethoxymethyl melamine resin show the best properties. Application of hyperbranched alkyd resins, as binders in environment friendly coatings has an advantage due to less content of organic solvent and lower viscosity, compared to conventional alkyd resins. It is supposed that the combination of synthesized conventional and hyperbranched alkyds with melamine resins (weight ratio of 70:30 based on dried mass) could be employed as new materials for the industrial preparation of baking enamels. It is confirmed that alkyd/melamine resin systems are very complex. Results obtained enable to explain the effect of precursor type on the structure of resulting polymer network, and thus, on the coating properties.</p>	
Accepted on Scientific Board on: AS	19.02.2009.
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	
PRESIDENT:	dr Dragoslav Stoiljković, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad
MEMBER/MENTOR:	dr Radmila Radičević, Associate professor Faculty of Technology, Novi Sad
MEMBER:	dr Jaroslava Budinski-Simendić, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad
MEMBER:	dr Milena Marinović-Cincović, Principal Research Fellow Institute of nuclear sciences „Vinča“, Belgrade

Spisak slika

- Slika 2.1. *Veza između vrste, sastava i svojstava premaznih sredstava*
- Slika 2.2. *Približan maseni sastav premaznih sredstava*
- Slika 2.3. *Približna struktura cena komponenata premaznih sredstava*
- Slika 2.4. *Pregled upotrebe sintetskih smola u premazima*
- Slika 2.5. *Struktura triglicerida*
- Slika 2.6. *Biljka i seme biljke ricinus (*Ricinus communis*)*
- Slika 2.7. *Sinteza alkidne smole direktnom esterifikacijom*
- Slika 2.8. *Sinteza alkidne smole na osnovu ulja*
- Slika 2.9. *Tehnološki postupak sinteze alkidne smole*
- Slika 2.10. *Struktura melamina*
- Slika 2.11. *Šema tehnološkog procesa proizvodnje melaminskih smola*
- Slika 2.12. *Načini stvaranja filma premaza*
- Slika 2.13. *Šema neumreženog i umreženog stanja*
- Slika 2.14. *Šematski prikaz ansambla linearnih polimernih lanaca koji se kovalentnim vezama spajaju u beskonačnu mrežu*
- Slika 2.15. *Razlika između a) statističke i b) kinetičke teorije nastajanja polimernih mreža*
- Slika 2.16. *DSC kriva za reakciju umrežavanja*
- Slika 2.17. *Osnovni tipovi makromolekulske građe (arhitekture)*
- Slika 2.18. *Poređenje strukture (a) dendrimera, (b) hiperrazgranatog makromolekula i (c) dendrigrafa*
- Slika 2.19. *Šematski prikaz dendrimera i dendrona*
- Slika 2.20. *Razgranato drvo kao izvor inspiracije za sintezu dendritskih polimera. Dendrimeri se mogu shvatiti kao makromolekulska mimikrija drveta*
- Slika 2.21. *Građa dendrimera*
- Slika 2.22. *Osnovni elementi strukture dendrimera i fundamentalni gradivni blokovi njihove makromolekulske arhitekture*
- Slika 2.23. *Šematski prikaz (a) druge i (b) četvrte generacije PAMAM*
- Slika 2.24. *Osnovni postupci sinteze dendrimera a) divergentni i b) konvergentni*
- Slika 2.25. *Šematski prikaz rasta dendrimera divergentnom metodom sinteze*
- Slika 2.26. *Šematski prikaz rasta dendrimera konvergentnom metodom sinteze*
- Slika 2.27. *Globularna struktura dendrimera*
- Slika 2.28. *Primeri modela hiperrazgranatog makromolekula*
- Slika 2.29. *Sinteza hiperrazgranatih polimera jednostepenom polikondenzacijom monomera tipa A2B*
- Slika 2.30. *Sinteza hiperrazgranatog polimera*
- Slika 2.31. *Šematski prikaz hiperrazgranatog polimera i njegovih strukturnih jedinica*
- Slika 2.32. *Sinteza hiperrazgranatog poliestra od 3,5-bis(trimetilsiloksi)benzoil hlorida kao*

A2B monomera

- Slika 2.33. Strukturna formula 5-(hidroksialkoksi)izoftalata*
- Slika 2.34. Sinteza alifatskog poliestra od bis-MPA, kao A2B monomera, i TMP, kao molekula jezgra*
- Slika 2.35. Modifikacija hiperrazgranatih poliestara*
- Slika 2.36. Hiperrazgranati poliestar treće pseudo generacije (Boltorn® H30 „Perstorp polyols“)*
- Slika 2.37. Dendritski polimeri identičnog unutrašnjeg sastava, ali hemijski različitih spoljašnjih površina*
- Slika 2.38. Građa dendritskih makromolekula*
- Slika 2.39. Intramolekulska morfologija dendrimera: model „oraha u ljusci“*
- Slika 2.40. Zavisnost graničnog viskozitetnog broja ($[\eta]$) od molske mase M_v za različite tipove polimera*
- Slika 3.1. Strukturna formula triizobutoksimetil melaminske smole*
- Slika 3.2. Strukturna formula heksametoksimetil melaminske smole*
- Slika 3.3. IR spektrofotometar sa Furijeovom transformacijom, FTIR Perkin Elmer, Waltham, MA Spectrum-1000*
- Slika 3.4. Gel propusni hromatograf, GPC Waters system, Milford MA, SAD*
- Slika 3.5. Reometar, AR 2000 ex Rheometer, TA Instruments*
- Slika 3.6. Diferencijalni skanirajući kalorimetar, DSC Q20, TA Instruments*
- Slika 3.7. Instrument za termogravimetrijsku analizu, TGA Q50, TA Instruments*
- Slika 3.8. Diferencijalni skanirajući kalorimetar, DSC Q100, TA Instruments*
- Slika 3.9. Instrument za dinamičko mehaničku analizu, DMA 2980 TA Instruments i slika kleme za koju se pričvrsti uzorak*
- Slika 3.10. Šipka za nanošenje filma premaza*
- Slika 3.11. Instrument za merenje debljine filma premaza, Defelsko PosiTector 6000 FSN2*
- Slika 3.12. Rešetka koja nastaje zasecanjem sa specijalnim nožem*
- Slika 3.13. Postupak ispitivanja stepena prijanjanja filma premaza*
- Slika 3.14. Merenje sjaja filma premaza*
- Slika 3.15. König-ovo klatno za merenja tvrdoće filma premaza*
- Slika 3.16. Aparat za merenje elastičnosti po Erichsen-u*
- Slika 3.17. Aparat za određivanje otpornosti na udar po Erichsen-u i tipična slika filma na kraju eksperimenta*
- Slika 3.18. Određivanje postojanosti na metiletilketon (MEK test)*
- Slika 4.1. GPC hromatogram alkidne smole na osnovu glicerina, Alkid AG*
- Slika 4.2. GPC hromatogram alkidne smole na osnovu trimetilolpropana, Alkid ATMP*
- Slika 4.3. GPC hromatogram alkidne smole na osnovu etoksilovanog pentaeritritola, Alkid AEP*
- Slika 4.4. FTIR spektri sintetisanih klasičnih alkidnih smola*
- Slika 4.5. FTIR spektri triizobutoksimetil melaminske smole (TIBMM) i heksametoksimetil*

melaminske smole (HMMM)

- Slika 4.6. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeša smola alkid AG/TIBMM
- Slika 4.7. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeša smola alkid AG/HMMM
- Slika 4.8. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeša smola alkid ATMP/TIBMM
- Slika 4.9. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeša smola alkidATMP/HMMM
- Slika 4.10. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeša smola alkid AEP/TIBMM
- Slika 4.11. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeša smola alkid AEP/HMMM
- Slika 4.12. DSC krive umrežavanja smeše alkid AG/TIBMM (maseni odnos 70/30, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min)
- Slika 4.13. DSC krive umrežavanja smeše alkid AG/HMMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.14. DSC krive umrežavanja smeše alkid ATMP/TIBMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.15. DSC krive umrežavanja smeše alkid ATMP/HMMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.16. DSC krive umrežavanja smeše alkid AEP/TIBMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.17. DSC krive umrežavanja smeše alkid AEP/HMMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min
- Slika 4.18. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše AG/TIBMM, pri različitim brzinama zagrevanja
- Slika 4.19. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše AG/HMMM, pri različitim brzinama zagrevanja
- Slika 4.20. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše ATMP/TIBMM, pri različitim brzinama zagrevanja
- Slika 4.21. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše ATMP/HMMM, pri različitim brzinama zagrevanja
- Slika 4.22. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše AEP/TIBMM, pri različitim brzinama zagrevanja
- Slika 4.23. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše AEP/HMMM, pri različitim brzinama zagrevanja
- Slika 4.24. Zavisnost $\ln\beta$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše alkidne smole na bazi glicerina i triizobutoksimetil melaminske smole (smeša AG/TIBMM), OFW model izokonverzije

- Slika 4.25. Zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja smeša smola od stepena reagovanja dobijena OFW metodom izokonverzije
- Slika 4.26. Zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše alkidne smole na bazi glicerina i triizobutoksimetil melaminske smole (smeša AG/TIBMM), KAS model izokonverzije
- Slika 4.27. Zavisnost energije aktivacije umrežavanja smeša smola od stepena reagovanja dobijena KAS metodom izokonverzije
- Slika 4.28. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa–Flynn–Wall model) za smešu AG/TIBMM
- Slika 4.29. Poređenje eksperimentalno određenih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa–Flynn–Wall model) za smešu AG/HMMM
- Slika 4.30. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa–Flynn–Wall model) za smešu ATMP/TIBMM
- Slika 4.31. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa–Flynn–Wall model) za smešu ATMP/HMMM
- Slika 4.32. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa–Flynn–Wall model) za smešu AEP/TIBMM
- Slika 4.33. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa–Flynn–Wall model) za smešu AEP/HMMM
- Slika 4.34. Zavisnost logaritma promene konverzije sa vremenom od logaritma udela neproreagovale reakcione komponente za smešu AG/TIBMM
- Slika 4.35. Zavisnost $\ln k$ od $1/T$ za smešu AG/TIBMM
- Slika 4.36. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša alkid AG i melaminskih smola
- Slika 4.37. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša alkid ATMP i melaminskih smola
- Slika 4.38. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša alkida AEP i melaminskih smola
- Slika 4.39. DSC krive za filmove u kojima je korišćen alkid AG, drugo zagrevanje pri brzini $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- Slika 4.40. DSC krive za filmove u kojima je korišćen alkid ATMP, drugo zagrevanje pri brzini $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- Slika 4.41. DSC krive za filmove u kojima je korišćen alkid AEP, drugo zagrevanje pri brzini $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- Slika 4.42. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AG/TIBMM
- Slika 4.43. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AG/HMMM

- Slika 4.44. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza ATMP/TIBMM
- Slika 4.45. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza ATMP/HMMM
- Slika 4.46. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AEP/TIBMM
- Slika 4.47. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AEP/HMMM
- Slika 4.48. Zavisnost tvrdoće premaza od modula izgubljene energije na 25 °C ($G''25^{\circ}\text{C}$) za smeše u kojima je korišćena TIBMM smola
- Slika 4.49. Zavisnost tvrdoće premaza od modula izgubljene energije na 25 °C ($G''25^{\circ}\text{C}$) za smeše u kojima je korišćena HMMM smola
- Slika 4.50. Aparatura korišćena za sintezu hiperrazgranatih poliestara
- Slika 4.51. Sinteza hiperrazgranatog poliestra prve generacije (HRP1)
- Slika 4.52. Sinteze hiperrazgranatog poliestra druge generacije (HRP2)
- Slika 4.53. DSC krive hiperrazgranatih poliestara prve i druge generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min
- Slika 4.54. Aparatura korišćena za modifikaciju hiperrazgranatih poliestara
- Slika 4.55. Sinteza hiperrazgranatog alkida prve generacije (HRA1)
- Slika 4.56. Sinteza hiperrazgranatog alkida druge generacije (HRA2)
- Slika 4.57. Struktura hiperrazgranatog poliestra četvrte generacije, Boltorn™ H40
- Slika 4.58. GPC hromatogram hiperrazgranatog alkida prve generacije (HRA1)
- Slika 4.59. GPC hromatogram hiperrazgranatog alkida druge generacije (HRA2)
- Slika 4.60. GPC hromatogram hiperrazgranatog alkida četvrte generacije (HRA4)
- Slika 4.61. DSC krive hiperrazgranatih alkida prve, druge i četvrte generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min
- Slika 4.62. FTIR spektri hiperrazgranatog poliestra prve generacije (HRP1) i hiperrazgranatog alkida prve generacije (HRA1)
- Slika 4.63. FTIR spektri hiperrazgranatog poliestra druge generacije (HRP2) i hiperrazgranatog alkida druge generacije (HRA2)
- Slika 4.64. FTIR spektri hiperrazgranatog poliestra četvrte generacije (HRP4) i hiperrazgranatog alkida četvrte generacije (HRA4)
- Slika 4.65. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA1/TIBMM
- Slika 4.66. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA1/HMMM

- Slika 4.67. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA2/TIBMM
- Slika 4.68. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA2/HMMM
- Slika 4.69. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA4/TIBMM
- Slika 4.70. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA4/HMMM
- Slika 4.71. DSC krive umrežavanja hiperrazgranatih alkida u smeši sa triizobutoksimetil melaminskom smolom (TIBMM)
- Slika 4.72. DSC krive umrežavanja hiperrazgranatih alkida u smeši sa heksametoksimetil melaminskom smolom (HMMM)
- Slika 4.73. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternog umrežavanja smeše HRA1/TIBMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C
- Slika 4.74. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternog umrežavanja smeše HRA1/HMMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C
- Slika 4.75. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternog umrežavanja smeše HRA2/TIBMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C
- Slika 4.76. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternog umrežavanja smeše HRA2/HMMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C
- Slika 4.77. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternog umrežavanja smeše HRA4/TIBMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C
- Slika 4.78. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternog umrežavanja smeše HRA4/HMMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C
- Slika 4.79. Zavisnost $\ln(t_{gel})$ od recipročne vrednosti temperature za smešu HRA1/TIBMM
- Slika 4.80. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša HRA1 i melaminskih smola
- Slika 4.81. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša HRA2 i melaminskih smola
- Slika 4.82. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša HRA4 i melaminskih smola
- Slika 4.83. DSC krive za umrežene filmove premaza u kojima je korišćen hiperrazgranati alkid prve generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min
- Slika 4.84. DSC krive za umrežene filmove premaza u kojima je korišćen hiperrazgranati alkid druge generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min
- Slika 4.85. DSC krive za umrežene filmove premaza u kojima je korišćen hiperrazgranati alkid četvrte generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min
- Slika 4.86. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA1/TIBMM
- Slika 4.87. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA1/HMMM

- Slika 4.88. *Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA2/TIBMM*
- Slika 4.89. *Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA2/HMMM*
- Slika 4.90. *Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA4/TIBMM*
- Slika 4.91. *Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA4/HMMM*
- Slika 4.92. *Zavisnost tvrdoće premaza od modula izgubljene energije na 25 °C, $G''_{25^\circ\text{C}}$ za smeše u kojima je korišćena TIBMM smola*
- Slika 4.93. *Zavisnost tvrdoće premaza od modula izgubljene energije na 25 °C, $G''_{25^\circ\text{C}}$ za smeše u kojima je korišćena HMMM smola*

Spisak tabela

- Tabela 2.1. Sadržaj rastvarača kod različitih vrstapremaza
- Tabela 2.2. Trend u industriji premaza u Evropskoj uniji
- Tabela 2.3. Najznačajnije zasićene masne kiseline
- Tabela 2.4. Nezasićene masne kiseline sa jednom dvostrukom vezom
- Tabela 2.5. Sadržaj masnih kiselina u nekim od komercijalnih ulja
- Tabela 3.1. Karakteristike triizobutoksimetil melaminske smole
- Tabela 3.2. Karakteristike heksametoksimetil melaminske smole
- Tabela 3.3. Masa uzorka potrebnog za određivanje kiselinskog broja u zavisnosti od očekivanih vrednosti
- Tabela 3.4. Masa uzorka potrebnog za određivanje hidroksilnog broja u zavisnosti od očekivane vrednosti
- Tabela 3.5. Klasifikacija stepena prijanjanja
- Tabela 4.1. Sastav i osnovna svojstva sintetisanih klasičnih alkidnih smola
- Tabela 4.2. Srednje molske mase po brojnoj (M_n) i masenoj (M_w) zastupljenosti i indeks polidisperznosti (M_w/M_n) klasičnih alkida određeni GPC metodom
- Tabela 4.3. Temperature na kojima je započela reakcija umrežavanja ($T_{početna}$), maksimalna brzina umrežavanja (T_{maks}) i završena reakcija umrežavanja ($T_{krajnja}$), za brzine zagrevanja 5, 10 i 20 °C/min
- Tabela 4.4. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola AG/TIBMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela
- Tabela 4.5. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola AG/HMMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela
- Tabela 4.6. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola ATMP/TIBMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela
- Tabela 4.7. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola ATMP/HMMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela
- Tabela 4.8. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola AEP/TIBMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela
- Tabela 4.9. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola AEP/HMMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela
- Tabela 4.10. Prosečne vrednosti E_a umrežavanja smeša smola dobijene OFW metodom
- Tabela 4.11. Prosečne vrednosti E_a umrežavanja smeša smola dobijene KAS metodom

- Tabela 4.12. Red reakcije (n) i $\log(k)$ za smeše smola AG/TIBMM i AG/HMMM
- Tabela 4.13. Red reakcije (n) i $\log(k)$ za smeše smola ATMP/TIBMM i ATMP/HMMM
- Tabela 4.14. Red reakcije (n) i $\log(k)$ za smeše smola AEP/TIBMM i AEP/HMMM
- Tabela 4.15. Energije aktivacije (E_a) i $\ln k_0$ umrežavanja za ispitivane smeše smola
- Tabela 4.16. Sadržaj gela u filmovima premaza (vreme umrežavanja 60 minuta na različitim temperaturama)
- Tabela 4.17. Sadržaj gela u filmovima premaza (temperatura umrežavanja 150 °C, variranje vremena umrežavanja)
- Tabela 4.18. Značajne temperature određene iz TG i DTG kriva filmova premaza
- Tabela 4.19. Temperature na kojima dolazi do određenih gubitaka mase, očitane sa TG krivih
- Tabela 4.20. Rezultati dinamičko mehaničke analize umreženih filmova premaza
- Tabela 4.21. Gustina umreženosti filmova premaza određena na osnovu minimalne vrednost modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja
- Tabela 4.22. Svojstva umreženih filmova premaza
- Tabela 4.23. Sastav i osnovna svojstva sintetisanih hiperrazgranatih poliestara
- Tabela 4.24. Karakteristike hiperrazgranatog poliestra četvrte generacije, Boltorn™ H40
- Tabela 4.25. Sastav i osnovna svojstva sintetisanih hiperrazgranatih alkidnih smola
- Tabela 4.26. Teorijska vrednost molske mase (M_{teor}), srednje molske mase po brojnoj (M_n) i masenoj (M_w) zastupljenosti i indeks polidisperznosti (M_w/M_n) hiperrazgranatih alkida određeni GPC metodom
- Tabela 4.27. Vrednosti energije aktivacije (E_a) i reda reakcije (n) umrežavanja smeša hiperrazgranatih alkida sa melaminskim smolama
- Tabela 4.28. Vreme želiranja smeša smola određeno u trenutku kada je $G'=G''$ pri izotermnom umrežavanju na temperaturama 110, 130 i 150 °C
- Tabela 4.29. Prividne energije aktivacije umrežavanja (E_a) smeša smola
- Tabela 4.30. Sadržaj gela u filmovima premaza (vreme umrežavanja 60 minuta na različitim temperaturama)
- Tabela 4.31. Sadržaj gela u filmovima premaza (temperatura umrežavanja 150 °C, variranje vremena umrežavanja)
- Tabela 4.32. Značajne temperature određene iz TG i DTG kriva filmova premaza
- Tabela 4.33. Temperature na kojima dolazi do određenih gubitaka mase očitane sa TG krivih
- Tabela 4.34. Rezultati dinamičko mehaničke analize umreženih filmova premaza
- Tabela 4.35. Gustina umreženosti filmova premaza () određena na osnovu minimalne vrednost modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja
- Tabela 4.36. Svojstva umreženih filmova premaza

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Premazna sredstva	3
2.2. Sastav premaznog sredstva	6
2.2.1. Vezivna sredstva u premazima	7
2.2.2. Pigmenti	9
2.2.3. Punila	9
2.2.4. Pomoćna sredstva ili dodaci	10
2.2.5. Rastvarači	11
2.3. Nanošenje premaza	13
2.4. Alkidne smole	15
2.4.1. Sirovine za sintezu alkidnih smola	16
2.4.2. Sinteza alkidnih smola	24
2.4.3. Tehnološki postupci dobijanja alkidnih smola	27
2.5. Melaminske smole	30
2.6. Umrežavanje alkidnih smola – Stvaranje filma premaza	32
2.7. Teorije nastajanja polimernih mreža	38
2.8. Određivanje kinetičkih parametara reakcija umrežavanja DSC metodom	42
2.9. Dendritski makromolekuli	46
2.9.1. Dendrimeri	50
2.9.2. Nemodifikovani i modifikovani hiperrazgranati poliestri	57
2.9.3. Svojstva dendritskih makromolekula	68
3. Eksperimentalni deo	75
3.1. Sirovine	75
3.2. Sinteza smola	77
3.2.1. Sinteza klasičnih alkidnih smola	77
3.2.2. Sinteza hiperrazgranatih poliestara prve i druge generacije (HRP1 i HRP2)	78
3.2.3. Sinteza hiperrazgranatih alkida prve i druge generacije	79
3.2.4. Sinteza hiperrazgranatih alkida četvrte generacije	81
3.3. Pripremanje smeša smola	81
3.4. Metode	82
3.4.1. Određivanje kiselinskog broja (KB)	82

3.4.2.	Određivanje hidrosilnog broja (HB)	83
3.4.3.	Određivanje sadržaja neisparljivih materija alkidnih smola (NM)	84
3.4.4.	FTIR spektroskopija	84
3.4.5.	Gel propusna hromatografija (GPC)	85
3.4.6.	Reometar	86
3.4.7.	Praćenje umrežavanja diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom (DSC)	87
3.4.8.	Određivanje sadržaja gela	87
3.4.9.	Termogravimetrijska analiza (TGA)	88
3.4.10.	Određivanje temperature prelaska u staklasto stanje (Tg) DSC metodom	89
3.4.11.	Dinamičko mehanička analiza (DMA)	89
3.4.12.	Određivanje svojstva umreženih filmova premaza	90
3.4.12.1.	Nanošenje filma premaza na limene pločice i umrežavanje	90
3.4.12.2.	Debljina suvog filma premaza	91
3.4.12.3.	Određivanje stepena prijanjanja filma premaza	92
3.4.12.4.	Sjaj filma premaza	94
3.4.12.5.	Određivanje tvrdoće filma premaza	95
3.4.12.6.	Određivanje elastičnosti filma premaza	96
3.4.12.7.	Određivanje otpornosti na udar filma premaza	97
3.4.12.8.	Određivanje postojanosti na metiletilketon (MEK test)	98
4.	Rezultati i diskusija	99
4.1.	Klasične alkidne smole	99
4.1.1.	Sinteza i karakterizacija klasičnih alkidnih smola	99
4.1.2.	Umrežavanje klasičnih alkidnih smola	103
4.1.2.1.	Praćenje umrežavanja smeša smola FTIR metodom	103
4.1.2.2.	Praćenje umrežavanja smeša smola DSC metodom	109
4.1.3.	Umreženi filmovi premaza klasičnih alkidnih smola	131
4.1.3.1.	Sadržaj gela u umreženim filmovima premaza	131
4.1.3.2.	Toplotna stabilnost filmova premaza	133
4.1.3.3.	Temperature prelaska u staklasto stanje (Tg) filmova premaza	135
4.1.3.4.	Dinamičko mehanička analiza (DMA) umreženih filmova premaza	137
4.1.3.5.	Svojstva umreženih filmova premaza	143
4.2.	Hiperrazgranate alkidne smole	147
4.2.1.	Sinteza i karakterizacija hiperrazgranatih smola	147
4.2.2.	Umrežavanje hiperrazgranatih alkidnih smola	163
4.2.2.1.	Praćenje umrežavanja smeša smola FTIR metodom	164
4.2.2.2.	Praćenje umrežavanja smola DSC metodom u dinamičkim uslovima	168

4.2.2.3.	Reometrijsko praćenje umrežavanja smola	170
4.2.3.	Umreženi filmovi premaza hiperrazgranatih smola	176
4.2.3.1.	Sadržaj gela u umreženim filmovima premaza	176
4.2.3.2.	Toplotna stabilnost filmova premaza	178
4.2.3.3.	Temperature prelaska u staklasto stanje (T _g) filmova premaza	181
4.2.3.4.	Dinamičko mehanička analiza (DMA) umreženih filmova premaza	183
4.2.3.5.	Svojstva umreženih filmova premaza	188
4.3.	Završna razmatranja rezultata rada	192
5.	Zaključci	194
6.	Literatura	199
7.	Prilog	206

1. Uvod

Istorija civilizacije je obeležena mnogim epohama u kojima su pojedini materijali direktno ili indirektno uticali na pravce tehnološkog i kulturnog razvoja ljudskog društva. Tako se, na primer, izdvajaju Kameno, Gvozdeno, Bakarno ili Bronzano doba, a sasvim je moguće da će neki budući istoričari posmatrati XX i XXI vek kao „Plastično doba“. Brz razvoj nauke o polimerima proistekao je prevashodno iz sve većih potreba za novim materijalima sve boljih svojstava. U traganju za njima, nauka o polimerima je sazrela kroz razvoj jednog novog metodološkog pristupa zasnovanog na sistematskom i detaljnom istraživanju korelacije između sinteze, strukture i svojstava proizvoda. To je ne samo iznedrilo još jednu novu naučnu disciplinu, nauku o materijalima, već je dovelo i do proizvodnje obilja novih polimernih materijala koji se odlikuju širokim dijapazonom različitih struktura i svojstava. U osnovi, može se pokazati da su sva svojstva makromolekulskih jedinjenja direktno ili indirektno predodređena od tri fundamentalne komponente njihove strukture, koje obuhvataju hemijski sastav, raspodelu molskih masa i molekulsku građu (skeletalnu arhitekturu). U odnosu na građu, svi danas poznati tipovi makromolekula, sintetički i prirodni, mogu se svrstati u jednu od četiri glavne grupe: linearne, umrežene, razgranate i dendritske. Uticaj građe (molekulske arhitekture) na svojstva i ponašanje jedinjenja malih molskih masa poznat je u klasičnoj organskoj hemiji već duže od jednog i po veka. U nauci o makromolekulima, međutim, ovakvo shvatanje fundamentalnog značaja molekulske građe do sada još uvek nije dovoljno jasno izraženo, iako u stvari postoji obilje dokaza da se svaka od četiri glavne grupe makromolekulske arhitekture (građe), odlikuje nekim jedinstvenim i karakterističnim svojstvima koja su zajednička za sve pripadnike te grupe bez obzira na njihov hemijski sastav i raspodelu molskih masa, a različite od svih drugih grupa.

Premazi nastaju na bazi jednog ili više tipova prekursora. Prekursori mogu biti jednostavne građe ili mnogo češće pretpolimeri složene strukture. Stvaranje filma premaza umrežavanjem prekursora je kompleksan proces. Razumevanje mehanizma i kinetike nastajanja, kao i strukture polimerne mreže je izuzetno važno, jer isti određuju konačna svojstva filma premaza, a time i područje primene. Razvoj relacija nastajanje-struktura-svojstva kod polifunkcionalnih sistema koji se umrežavaju je teže nego kod

difunkcionalnih sistema koji daju linearne proizvode. Raspodela stepena polimerizacije postaje veoma široka kada se dostigne tačka gela. Prisustvo „beskonačnog“ molekula (gela) iznad tačke gela i ograničen broj eksperimentalnih metoda za ispitivanje strukture gela su glavni razlozi za postavljanje teorijskih relacija. Eksperimentalno potvrđene teorije primenjive za nastajanje realnih polimernih mreža su od izuzetnog značaja za razumevanje i predviđanje reakcija umrežavanja.

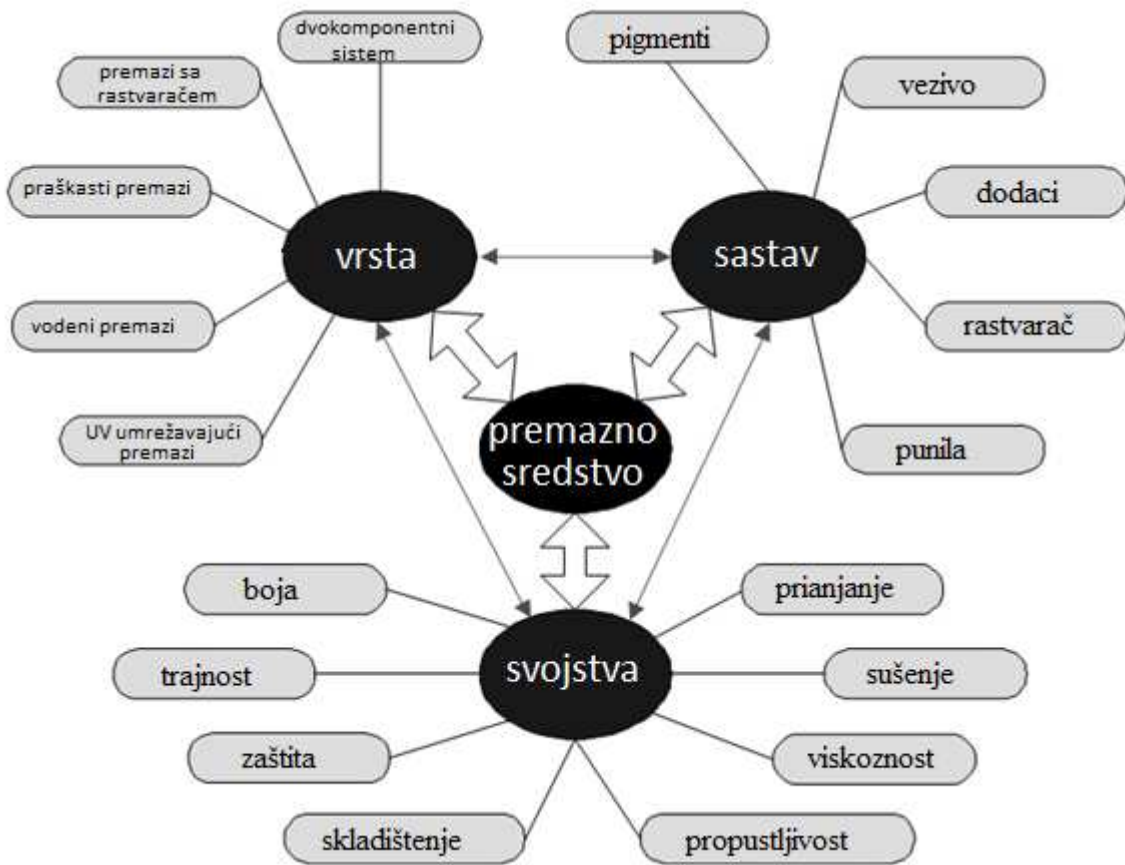
Alkidne smole su najznačajnija grupa sintetskih smola koje se koriste kao vezivo u premazima. U praksi alkidi se često modifikuju sa drugim smolama, najčešće amino smolama. Iako se umrežavanje čistih alkida i smeša alkida sa drugim smolama dosta izučava, reakcije koje se odigravaju pri umrežavanju, odnosno veze između tih reakcija i strukture nastale polimerne mreže, kao i konačnih svojstava premaza, nisu dovoljno protumačene zbog složenosti ovih sistema. Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je projektovanje strukture premaza na bazi klasičnih i hiperrazgranatih alkidnih smola. Od klasičnih smola sintetisani su alkidi na bazi ricinolne kiseline, anhidrida ftalne kiseline i tri poliola (glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola), a od hiperrazgranatih smole na bazi ditrimetilolpropana, dimetilolpropionske kiseline i ricinolne kiseline. Osnovni cilj ove disertacije bio je da se izučavanjem umrežavanja smeša sintetisanih alkida i melaminskih smola različite funkcionalnosti kao prekursora, dođe do željenog sastava i strukture materijala za primenu u industriji boja i lakova, odnosno da se pronađe korelacija između strukture premaza i svojstava pre i posle umrežavanja. Posebna pažnja posvećena je sintezi i umrežavanju hiperrazgranatih alkidnih smola koje imaju znatno nižu viskoznost u odnosu na klasične, pa se primenom tih sistema mogu dobiti premazi sa malim sadržajem organskih rastvarača. Svojstva filmova premaza na bazi klasičnih alkidnih smola poređena su sa svojstvima filmova na bazi hiperrazgranatih alkida u cilju projektovanja materijala najpovoljnijih svojstava.

2. Teorijski deo

2.1. Premazna sredstva

Materijali kojima se služimo u svakodnevnom životu izloženi su raznim štetnim uticajima sredine, kao što su: korozija, elektromagnetno zračenje (naročito sunčevo), pojava pukotina, loma, bubrenje i slično. Takvo propadanje materijala nastoji se sprečiti ili usporiti *površinskom zaštitom*, budući da štetne pojave i procesi uglavnom i počinju na samoj površini materijala. Kao efikasna zaštita protiv ovih uticaja koriste se premazna sredstva. Prva premazna sredstva koristio je pećinski čovek koji je stene svoje pećine ukrašavao slikama, a stari Egipćani su rastvorima prirodnih smola impregnirali mumije. U Staroj Grčkoj proizvodile su se u velikim količinama boje na bazi voskova, tutkala, meda, konopljinog i makovog ulja, pigmentisane zemljanim bojama. Zaštita drvenih i metalnih površina počela je prirodnim proizvodima (smole, balzam, voskovi). Prva veća proizvodnja premaznih sredstava počinje u XVII veku u Holandiji za potrebe brodogradnje, a sa pojavom sintetskih pigmenata u XIX veku u Evropi počinje industrijska proizvodnja. Procenjuje se da je danas udeo industrije premaznih sredstava u ukupnoj hemijskoj industriji oko 5 %.

Opšte znanje o premazima je značajno napredovalo tokom nekoliko poslednjih decenija. Danas su boje i lakovi svuda oko nas, na: zgradama, automobilima, avionima, solarnim ćelijama, metalima, plastici itd. Na slici 2.1 prikazana je veza između vrste, sastava i svojstava premaznih sredstava. Svaka vrsta premaza sadrži određene komponente i poseduje specifična svojstva, što industriju premaznih sredstava čini raznovrsnom, složenom, izazovnom i dinamičnom. U novije vreme naglasak je na proizvodnji premaza koji treba da što manje zagađuju životnu sredinu, odnosno da sadrže što manje organskih rastvarača, a u isto vreme da imaju odlične performanse, trajnost i ekonomsku opravdanost njihovog dobijanja i primene. Da bi se to postiglo postoji snažna veza između nauke i industrije premaznih sredstava što daje mogućnost projektovanja premaza željene strukture i svojstava za određenu namenu.



Slika 2.1. Veza između vrste, sastava i svojstva premaznih sredstava[1]

Naziv *premazno sredstvo* se koristi za tečni ili praškasti poluproizvod koji se nanosi na površinu na kojoj se „osuši“ u čvrst sloj uz dobro prijanjanje na podlogu[2]. Premazna sredstva obuhvataju pigmentisane i nepigmentisane proizvode. Naneta na pogodan način, stvaraju čvrst sloj, jednolikih karakteristika i određene debljine. Naziv *premaz* koristi se za suvi sloj na nekoj podlozi, nastao nakon nanošenja i „sušenja“ premaznog sredstva. Pod nazivom *film premaznog sredstva* podrazumeva se sloj premaza koji se može odvojiti od bilo koje podloge[3]. Često se u praksi za premaze koristi i naziv *boja*. Uglavnom se termin *boja* koristi kada se glavni akcenat stavlja na dekorativnu ulogu, dok se naziv *premaz* koristi kada je zaštita glavna uloga materijala[4]. Razlika između boje i laka nije velika. Izraz *boja* tradicionalno se koristi u ovoj oblasti za opis pigmentisanih materijala, dok bezbojne premaze nazivamo *lakovi*.

Premazna sredstva se mogu razvrstati na mnogo načina, a nijedan od njih ih ne definiše potpuno. Mogu se podeliti prema[5]:

- sastavu (podela prema vrsti veziva, pigmenta ili rastvarača)

- osnovnoj ulozi (sredstva za zaštitu od korozije, mehaničkog oštećenja, požara ili za dekoraciju itd)
- izgledu (bezbojne i obojene, prozirne i neprozirne, mutne i sjajne itd.),
- broju komponenata koje se mešaju pre nanošenja (jedno-, dvo- ili višekomponentni)
- ulozi u premaznom sistemu (temeljna, međuslojna ili pokrivna)
- načinu sušenja (fizičko isparavanje rastvarača ili hemijsko umrežavanje)
- podlogama na koje se nanose (za metal, građevinski materijali, drvo, itd.).

Zaštita materijala premazima je ekonomski opravdana i kao takva najrasprostranjenija[6]. U nekim slučajevima, premazi mogu da utiču na električnu provodljivost kao i na poboljšanje lakoće mehaničke obrade materijala[3]. Zaštitni premazi treba da zadovolje sledeće uslove:

- da imaju odličnu adheziju prema podlozi
- da se brzo i ravnomerno suše
- da su nepropustljivi za agense korozije
- da su hemijski postojani na dejstvo spoljne sredine (ne razlažu se, ne bubre)
- da ne sadrže supstance koje omogućuju nastanak korozije (slobodni sulfati, soli teških metala i sl.)
- da su otporni na habanje i udarce
- da su elastični.

Ne postoji idealan premaz koji bi ispunio sve postavljene zahteve. Zato se na površinu koju treba zaštititi nanosi nekoliko premaza čije su uloge različite i čija se sumarna svojstva u većoj ili manjoj meri približavaju svojstvima hipotetičkog idealnog premaza. Takav zaštitni sistem naziva se *sistem premaza*, a njega čine: osnovni (ili temeljni) premaz, međuslojni premaz i pokrivni premaz[7]. Najvažnija i najraširenija je primena boja i lakova za zaštitu metala, najčešće čelika, od atmosfere korozije. Sistem premaza za zaštitu metala se najčešće sastoji od osnovnog i pokrivnog premaza. Karakteristike osnovnog premaza su: prijanjanje na metal, antikorozivno delovanje i dobro slaganje sa pokrivnim premazom. Pokrivni premaz mora biti stabilan na dejstvo korozije, otporan na delovanje ultraljubičastog svetla, elastičan, tvrd, nepropustan, a pri tom mora zadovoljiti i estetske zahteve. Osnovni i pokrivni premazi, u nekoliko nanesenih slojeva, jesu kompatibilan sastav za zaštitu metala. Antikorozivno delovanje

sloja boje ili laka zasniva se na izolaciji metala od okoline. Što je zaštitni sloj manje porozan, nepropusniji i deblji, to je zaštitni efekat bolji. Uobičajene debljine filma na osnovu klasičnih premaznih sredstava kreću se oko 30 μm , iako u posebnim slučajevima, debljine mogu znatno odstupati od ove vrednosti: naniže do 10 μm (specijalni lakovi) ili naviše preko 100 μm (debeloslojni premazi). Broj nanosa sloja premaza, u cilju povećanja ekonomičnosti, može se postići poboljšanjem reoloških svojstava premaza.

Površina na koju se premaz nanosi mora se prethodno pripremiti. Priprema površine je uslov trajnosti premaza. Površina treba da bude čista i definisane hrapavosti da bi se uspostavilo dobro prijanjanje premaza. Metode čišćenja površine se dele prema tehničko-tehnološkim uslovima, vrsti sredstava za čišćenje i abraziva, radnim uslovima, zaštitnim merama i uticaju na okolinu. Tri osnovna načina čišćenja su: hemijski i/ili fizički, mehanički i toplotni postupak. Nanošenje premaznih sredstava se vrši: premazivanjem (četkom ili valjkom), prskanjem ili uranjanjem.

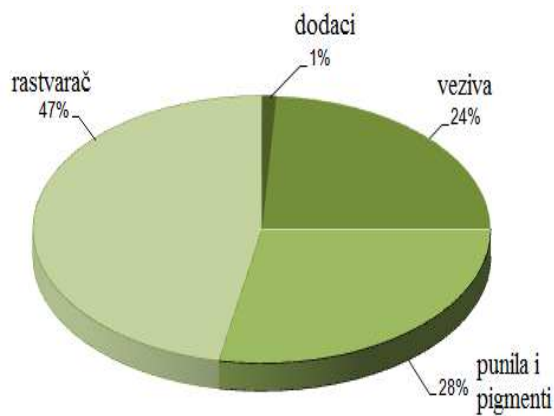
Zaštitni premazi imaju rok trajanja. Njihov vek trajanja zavisi od radnog ambijenta, koji može biti: atmosferski, sa visokom vlažnošću, temperaturom i vibracijama. Na suvim površinama u zagrejanim prostorijama premazi mogu da traju i do 30 godina, dok se površine pod atmosferskim uticajima premazuju na svakih 10 godina. Postoje propisi o nanošenju premaznih sredstava, definisani u okviru Zakona o standardizaciji. Standardi definišu: debljine prevlaka (masu po jedinici površine), brzinu „sušenja“, način ispitivanja, prisustvo hemijskih jedinjenja značajnih za oksidacionu otpornost i druga svojstva. Pri projektovanju i izvođenju zaštite treba uzeti u obzir sve značajne činioce.

2.2. Sastav premaznog sredstva

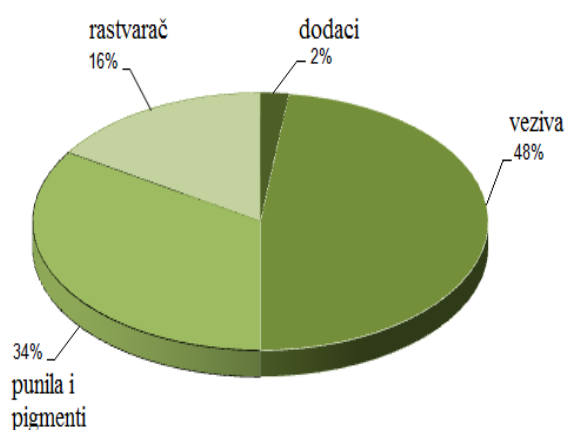
Premazna sredstva su složene višekomponentne smeše, koje se sastoji iz:

- veziva
- pigmenata
- punila
- pomoćnih sredstava ili dodataka
- rastvarača.

Svaka od navedenih komponenti premaza ima svoju ulogu u gotovom premazu i utiče na konačna svojstva i primenu premaza. Struktura i sastav premaznog sredstva u zavisnosti od komponenata i cene prikazani su na slikama 2.2 i 2.3.



Slika 2.2. Približan maseni sastav premaznih sredstava



Slika 2.3. Približna struktura cena komponenta premaznih sredstava

2.2.1. Vezivna sredstva u premazima

Po ulozi i uticaju na svojstva premaza veziva su njegov najvažniji deo, tzv. srce premaza[8]. Veziva povezuju sve komponente u premaznom sredstvu u homogenu celinu[9] kako bi se stvorio čvrst film na površini[10]. Osnovna svojstva koja vezivo daje premazu su:

- homogeni film premaza
- dobro prijanjanje na podlogu
- dobra mehanička svojstva suvog filma premaza
- otpornost na atmosferilije, baze, kiseline i soli
- otpornost na UV zračenje
- sjaj filma premaza.

Kao vezivna sredstva najčešće se koriste biljna ulja i smole. Biljna ulja su jedinjenja glicerina i masnih kiselina. Prema poreklu smole se dele na prirodne i sintetske. I prirodne i sintetske smole su organska jedinjenja, često složene strukture i u većini slučajeva velike molske mase. Zbog svojih prednosti sintetske smole su danas gotovo potpuno zamenile prirodne. Najveća prednost sintetskih smola je što njihova svojstva mogu da se menjaju u zavisnosti od toga koja svojstva krajnjeg proizvoda

želimo da dobijemo, drugim rečima one mogu da se „kroje po meri“. Neki primeri prirodnih smola kao veziva u premazima su: kalofonijum, ćilibar, terpentin i druge, a najznačajnije sintetske smole su: alkidne, amino, epoksidne i akrilne smole[4].

Različitom kombinacijom veziva u određenom premaznom sredstvu dobijaju se željena svojstva premaza. Bitno je istaknuti da se vezivo premaznog sredstva razlikuje od supstance koja čini opnu prevlake ako ona nastaje hemijskim umrežavanjem. Najčešća podela veziva je prema načinu „sušenja“, tj. stvaranju filma premaza[9]. Film premaza može nastati:

1. fizičkim sušenjem
2. hemijskim sušenjem: oksidacijom, poliadacijom i polikondenzacijom.

Kod fizičkog „sušenja“ premaza postupak stvaranja filma vodi se isključivo isparavanjem rastvarača. Zato je za ovu vrstu „sušenja“ posebno važan izbor rastvarača. Fizički se suše premazi u kojima se kao vezivo koristi: nitroceluloza, celulozni acetobutirat, hlorkaučuk, termoplastične akrilne smole, vinilne smole i bitumeni[9, 11].

Reakciji oksidacije podležu ulja odnosno, nezasićene masne kiseline kao njihov sastavni deo. „Sušenje“, odnosno stvaranje filma bazira se na reakciji između atmosferskog kiseonika i ulja. Ova reakcija „sušenja“ je veoma spora, pa se uvek dodaju katalizatori tzv. *sikativi* koji ubrzavaju stvaranje filma premaza[11].

Kod reakcije poliadicije polimeri se proizvode jednostavnom adicijom monomera bez izdvajanja sporednih proizvoda. Premazi koji „suše“ poliadacijom pripadaju grupi dvokomponentnih premaza i njih je potrebno mešati kratko vreme pre upotrebe. Vreme u kojem je premaz ovog tipa upotrebljiv nakon mešanja naziva se *radno vreme*[11].

Reakcijom polikondenzacije stvaraju filmove lakovi koji očvršćavaju na sobnoj temperaturi u kiseloj sredini, a koriste se u industriji nameštaja, dok se u metalnoj industriji koristi „sušenje“ pri povišenoj temperaturi, tzv. „pečenje“. Veziva koja umrežavaju polikondenzacijom su funkcionalne alkidne smole, zasićeni poliestri ili poliakrilati u kombinaciji sa ureaformaldehidnim, melaminformaldehidnim ili fenolnim smolama[11].

Treba napomenuti da se u praksi „sušenje“ boja i lakova (osim kod fizičkog „sušenja“) ne odvija samo u jednom stepenu. Kod premaza koji suše pri povišenoj temperaturi, fizičko sušenje tj. isparavanje rastvarača uvek prethodi hemijskom

sušenju. Važno je poznavati vrstu veziva zbog procene vremena potrebnog za „sušenje“ i mogućnosti ubrzavanja sušenja toplotom, zračenjem ili dodatkom katalizatora.

2.2.2. Pigmenti

Pigmenti su nerastvorne organske ili neorganske materije koje selektivno apsorbuju i reflektuju svetlost, a posledica toga je određeno bojenje, koje daju premazima. Nijansa, intenzitet, pokrivnost, moć bojenja i postojanost pigmenta određeni su njihovim hemijskim sastavom. Uloga pigmenata je da premaz učine neprozirnim, da povećaju mehanička i zaštitna svojstva premaza, njihovu hemijsku i toplotnu stabilnost i da poboljšaju refleksiju svetlosti, a time smanje zagrevanje i fotodestrukciju. Prema ulozi koju imaju u premazu dele se na pigmente za osnovne premaze i pigmente za pokrivne premaze. Prilikom umešavanja pigmenata mora se voditi računa da oni budu dobro dispergovani da ne bi došlo do aglomeracije čestica. Većina pigmenata (oko 80 %) su neorganska jedinjenja: oksidi, hidroksidi i soli titana, gvožđa, hroma i cinka. Najznačajniji pigmenti sadrže soli olova i cinka[5]. Prema ulozi koju imaju u premazu, dele se na pigmente za osnovne premaze i pigmente za pokrivne premaze. Najznačajniji pigmenti za osnovne premaze su pigmenti na bazi olova, hromatni i fosfatni pigmenti, a za pokrivne premaze najčešće se koriste sledeći oksidi: Al_2O_3 , PbO , Fe_2O_3 , TiO_2 i ZnO .

2.2.3. Punila

Punila su inertne praškaste supstance koje se u industriji koriste kao jedna od komponenata premaza. Ove supstance dodaju se premazu radi smanjenja cene i poboljšanja efikasnosti zaštite površina. Prirodna silikatna, sulfatna i karbonatna punila, koja ulaze u sastav premaznih sredstava imaju izražen uticaj na prijanjanje, poroznost, mehanička svojstva i otpornost na atmosferske uticaje suvog filma premaznog sredstva, kao i uticaj na pasiviziranje metalne površine. Sa druge strane ta punila utiču i na optička svojstva pokrivnog premaznog sredstva (pokrivna moć, sjaj i čistoća tona boje). Prilikom projektovanja sirovinskog sastava osnovnog premaznog sredstva mora se izvršiti pažljiv izbor vrste punila i odnosa punilo-aktivni pigment. Prirodna punila su: barit (BaSO_4), mikrotalk ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), kalcijumkarbonat (CaCO_3) i dr. Sintetska punila, dobijena hemijskim putem, su finije čestice tj manjih su dimenzija u odnosu na

prirodna punila. Bitno je naglasiti da punila i pigmenti moraju biti kompatibilni međusobno, sa vezivima premaznih sredstava i sa podlogama na koje se nanose, što znači da se moraju lako mešati sa vezivima i da ne smeju izazivati nepoželjne hemijske reakcije ni pre ni posle nanošenja.

2.2.4. Pomoćna sredstva ili dodaci

Supstance umešane u malim količinama u premazna sredstva, sa ciljem da izmene odnosno poboljšaju određene karakteristike, zovu se pomoćna sredstva. Njihov zadatak je da olakšaju proizvodnju, poboljšaju sposobnost skladištenja, svojstva nanošenja ili da promene druga specifična svojstva, a dodaju se u malim količinama.

U industriji premaznih sredstava koriste se sledeća pomoćna sredstva:

- protiv taloženja pigmenata i punila
- za poboljšanje sušenja
- sredstva za emulgovanje, dispergovanje i kvašenje
- za poboljšanje razlivanja
- za razne površinske efekte.

Sredstva protiv taloženja pigmenata i punila, veštački ugušćuju boju, bez promene primenskih svojstava ili stvaraju tiksotropnu strukturu sličnu gelu koja je stabilna samo u stanju mirovanja. Za poboljšanje sušenja koriste se *sikativi*. To su jedinjenja teških metala (olovo, kobalt, mangan) i organskih kiselina. Dodaju se sušivom ili polusušivom ulju ili mešavini ulja sa smolom. Najpovoljnija količina i izbor teških metala zavisi od uljne komponente i načina delovanja pojedinih sikativa. U industriji boja i lakova dodaju se u količini od 1 do 5 %. Sredstva za sušenje se koriste kod nekih tipova organskih premaza kako bi se ubrzao proces prelaska iz tečnog stanja premaznog sredstva u čvrst film premaza. Da bi bilo efikasno sredstvo za sušenje mora da bude stabilno i da se dobro meša i sa polimerizovanim i nepolimerizovanim uljima i smolama, kao i sa njihovim smešama i sa rastvaračima koji se obično koriste u premaznim sredstvima[12, 13]. Bez pomenutih katalizatora stvaranje filma bi bilo izuzetno sporo što je komercijalno ne prihvatljivo. Količine sredstva za poboljšanje „sušenja“ bi trebale da budu što manje, jer oni ne ubrzavaju samo reakciju umrežavanja već i reakcije koje povećavaju krtost premaza nakon sušenja, kao i njegovo cepanje i obezbojenje[14]. Emulgatori su sredstva koja smanjuju međufazni površinski napon tečnostima i na taj

način povećavaju stabilnost emulzija. Zadatak emulgatora je da savlada granični napon između faza, gradeći tzv. adsorpcioni film koji opkoljava pojedine faze i na taj način olakšava dispergovanje i homogenizovanje istih[15]. Za poboljšanje razlivanja upotrebljavaju se silikonska ulja male viskoznosti ili kombinacija isparljivih rastvarača. Sredstva za razne površinske efekte dodaju se radi ulepšavanja površine.

2.2.5. Rastvarači

Rastvarači su tečnosti koje se dodaju u premazno sredstvo kako bi smanjile njegovu viskoznost i omogućile lakše nanošenje na podlogu[16], a da pri tome ne dolazi do hemijskih promena. Nakon upotrebe premaznog sredstva rastvarač više nije potreban i trebao bi da u potpunosti ispari iz filma premaza. Svojstva premaza mnogo zavise od svojstva rastvarača. Iz tog razloga rastvarač treba da poseduje sledeće karakteristike:

- hemijsku stabilnost, da se pri dugom stajanju hemijski ne menja
- dobru isparljivost
- nezapaljivost smeše rastvarača sa vazduhom
- boju, naročito je bitna kod lakova i svetlih premaza
- neotrovnost, bitna za sve sirovine, ali naročito za isparljive rastvarače koji pri proizvodnji ili primeni mogu dospeti u vazduh
- antikorozivnost, rastvarači ne smeju pomagati ili čak uzrokovati koroziju
- pristupačnu cenu.

Prema hemijskom sastavu rastvarači se dele na: organske (alifatski i aromatski ugljovodonici, ketoni, estri, etri, terpeni i acetati) i neorganske (voda). U alifatskim ugljovodonicima se dobro rastvaraju mineralna ulja, masna ulja, voskovi i parafin. Značajnu ulogu u industriji premaza ima benzen kao rastvarač za uljne boje, alkiđne smole, hlor-kaučuk, katrane, bitumene i neke vinilhlorid kopolimere[9]. U aromatskim ugljovodonicima se rastvaraju ricinusovo ulje, uljem modifikovane alkiđne smole, uljem modifikovan stiren, zasićene poliesterske smole, polistiren, poliakrilat i dr. Najzastupljeniji alkohol u proizvodnji boja je butanol koji ima odličnu sposobnost rastvaranja većine prirodnih i sintetskih smola, masti i ulja, povoljno deluje na razlivanje, sprečava efekat zamućenja. Propanol spada u lako isparljive alkohole i služi kao rastvarač u nitro lakovima[9]. Aromatski alkoholi su teško isparljivi i rastvaraju

celulozne estre i etre, masti, ulja i alkidne smole. U malim količinama služi za poboljšanje sjaja i bolje razlivanje, a deluje kao omekšivač u lakovima koji „suše“ na vazduhu. Cikloheksanol je također teško isparljiv alkohol i koristi se u nitrolakovima i uljnim bojama. Usporava sušenje, sprečava zamućenje, te poboljšava razlivanje i poboljšava sjaj[9].

Estri su bistre, bezbojne tečnosti često prijatnog, voćnog mirisa. Najvažniji estri u proizvodnji boja i lakova su acetati. Etilacetat ima značajnu primenu kod brzo „sušivih“ lakova, a butilacetat se smatra najvažnijim umereno isparljivim rastvaračem u industriji boja. Njegova isparljivost je dovoljno visoka da ispari brzo iz boje, ali dovoljno niska da spreči kratere, zamućenje i probleme pri razlivanju[9]. Ketoni su bistri bezbojni rastvarači, karakterističnog mirisa. Niži ketoni rastvaraju polarne smole, masti, ulja i manje polarna jedinjenja. Viši ketoni naročito dobro rastvaraju nepolarne smole, polimere i kopolimere. Aceton rastvara veliki broj polarnih veziva, a vrlo visoka isparljivost mu omogućuje primenu u brzo sušivim nitrolakovima[9]. Metilizobutylketon rastvara veliki broj prirodnih i sintetskih smola i njegovom upotrebom se postižu dobro razlivanje i visok sjaj, a kod nitrolakova poboljšava otpornost na zamućenje. Cikloheksanon vrlo dobro rastvara nitrocelulozu, kolofonijum, šelak alkidne smole, hlor-kaučuk, masti, ulja, voskove itd. Butil-glikol je neutralna, bezbojna tečnost vrlo blagog mirisa. Meša se i sa vodom i sa organskim rastvaračima, pa mu je primena vrlo velika[9].

Kako su rastvarači najčešće organska jedinjenja štetna po životnu sredinu i visoke cene, u poslednje vreme teži se da se pronađu nova rešenja u cilju njihovog izbacivanja iz upotrebe. Za mnoge od navedenih rastvarača danas vredi potpuno ili delimično ograničena upotreba od strane Agencija za zaštitu životne sredine. Ograničenja postoje i prema vrsti i prema maksimalnom sadržaju organskih rastvarača (engl. Volatile organic compounds, VOCs) u pojedinim proizvodima. Nametnuta ograničenja predstavljaju velike probleme proizvođačima boja i lakova kod projektovanja i razvoja novih proizvoda, jer je za postizanje traženih svojstava premaza potrebno uložiti jako mnogo truda i vremena. Proizvođači sirovina stalno rade na razvoju novih smola i dodataka koji omogućuju proizvodnju premaza koji nisu štetni za zdravlje i okolinu. Premazi na kojima se intenzivno radi i koji se danas smatraju ekološkim su[17]:

- premazi sa visokom sadržajem čvrste materije (engl. High solid coatings),
- praškasti premazi (engl. Powder coatings),
- premazi koji umrežavaju zračenjem (engl. Radiation curing coatings),
- vodorastvorni premazi (engl. Waterborne coatings).

Težnja za novim proizvodima sa sve manjim sadržajem organskih rastvarača i zahtevima za visokim kvalitetom predstavlja velike izazove za proizvođače premaza. Tabela 2.1 prikazuje prosečan sadržaj rastvarača u klasičnim i premazima novije generacije.

Tabela 2.1. Sadržaj rastvarača kod različitih vrsta premaza[18]

Vrsta premaza	Sadržaj rastvarača (%)
Vodeni premazi	< 20
Praškasti premazi	0
Premazi sa visokim sadržajem čvrste materije	< 30
Premazi sa niskim sadržajem rastvarača	< 10
Klasični premazi sa rastvaračem	40 – 70

Međutim, još uvek postoje tehnički izazovi u cilju prevladavanja lošijih karakteristika premaza sa manjim sadržajem organskih rastvarača u odnosu na tradicionalne. Korišćenjem dendritskih polimera kao veziva u premazima teži se iznaći rešenje ovog problema. U tabeli 2.2 dat je trend u industriji premaza u Evropskoj uniji.

Tabela 2.2. Trend u industriji premaza u Evropskoj uniji[18]

Vrsta premaza	1997. god	2002. god	2007. god
Klasični premazi sa organskim rastvaračima	56,8 %	50,5 %	46,3 %
Praškasti premazi	13,2 %	16,0 %	18,1 %
Vodorastvorni premazi	12,0 %	15,3 %	17,2 %
Premazi sa velikim sadržajem čvrste materije	14,0 %	14,1 %	14,2 %
UV umrežavajući premazi	4,0 %	5,1 %	4,2 %

2.3. Nanošenje premaza

Filma premaza treba da ima sledeća svojstva[19]:

- dobro prijanjanje na podlogu,
- homogenost,
- otpornost na trošenje i mehaničke uticaje,

- otpornost na vremenske uticaje,
- elastičnost,
- hemijska inertnost i nepropustljivost za izazivače korozije (barijerni efekt),
- minimalna apsorpcija i
- dekorativnost.

Da bi premaz zadovoljio sve ove zahteve ili barem deo njih, potrebno je poznavati tehnologiju nanošenja premaznog sredstva. Treba uvek imati na umu da je i najbolje odabrano i najskuplje premazno sredstvo lako upropastiti nepažljivim postupcima pre, za vreme i posle nanošenja. Tehnologija nanošenja premaza obuhvata[19]:

- pripremu podloge
- samo nanošenje premaznih sredstava i
- završna obrada, tj „sušenje“ premaza.

Ako se tehnološki postupak ne sprovede kako treba, ne može se postići željeno zaštitno delovanje iako je odabran najpovoljniji sastav premaza. Stoga je nužno dobro pripremiti površinu i odabrati pogodan postupak nanošenja premaza. Slaba zaštitna moć premaza često je posledica nekvalitetne pripreme podloge, kojom se mora osigurati, pre svega, čvrsto prijanjanje neposrednim kontaktom između metala i veziva osnovnog (temelnog) sloja, kako ne bi došlo do odvajanja dejstvom neizbežnog mehaničkog naprezanja na međupovršini. Takvo naprezanje se javlja kao posledica spoljašnjih sila koje opterećuju premaz i podlogu u uslovima eksploatacije. Ako naprezanja nadvladaju adheziju i koheziju premaza, on puca i odvaja se od podloge koja ostaje izložena korozivnoj sredini. Unutar višeslojnih premaza ponekad se javlja i gubitak međuslojne adhezije koja ugrožava zaštitnu sposobnost, ali to je obično posledica nekompatibilnosti veziva u susednim slojevima, što nije teško izbeći. Radi punog zaštitnog delovanja moraju se sa metalne površine ukloniti masne materije, voda, produkti korozije, prašina, naslage kamenca i čađi itd. Istovremeno potrebno je postići željenu hrapavost, jer je adhezija minimalna na sasvim glatkoj podlozi, dok prevelika hrapavost sprečava popunjavanje udubljenja i prekrivanje izbočina temeljnim slojem. Kvalitetna priprema podloge za nanošenje premaza obavlja se mehaničkim, hemijskim, elektrohemijskim i termičkim metodama. Postupci koji se koriste za pripremu površine su[20]:

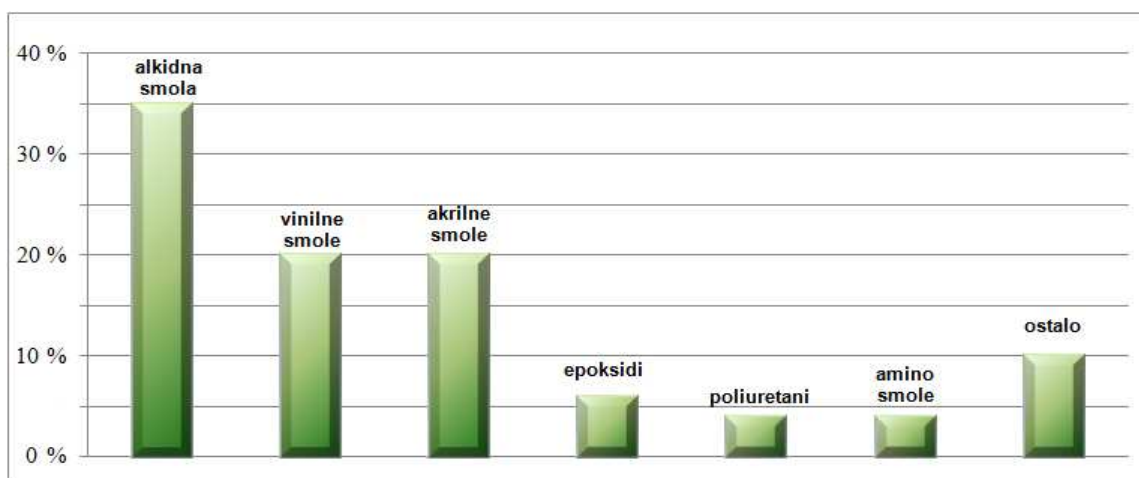
- odmaščivanje hemijskom obradom,

- odmaščivanje mlazom vodene pare,
- mehaničko čišćenje (ručno, čeličnom četkom, brušenjem),
- hidrodinamičko čišćenje (”vodeno peskarenje”) i
- čišćenje mlazom abraziva, tzv. peskarenje.

2.4. Alkidne smole

Prve komercijalne alkidne smole proizvela je kompanija „General Electric“ 1920. godine, pod nazivom „Glyptal“. Naziv alkida (engl. alkyd) je dobijen od prefiksa „al“ od alkohola i sloga „kyd“ koji označava kiselinu. Alkidne smole su zapravo poliestarske smole modifikovane masnim kiselinama. Ova modifikacija ima tri značajna efekta: smole postaju rastvorne u alifatskim rastvaračima, mogu umrežavati pod dejstvom kiseonika u vazduhu, a umreženi filmovi su elastični i postojani[21]. Iako se na tržištu pojavilo mnogo novih sintetskih smola, alkidne smole, su u premazima i dalje najznačajnija vezivna sredstva, slika 2.4. U Evropi se godišnje proizvede 400.000 tona alkiđnih smola[22]. Alkidi se dele na:

- „sušive“ alkidne smole – u svom sastavu imaju dovoljan broj nezasićenih dvostrukih veza, te su sposobne da umrežavaju („suše se“) u vazduhu, na sobnoj temperaturi,
- „polusušive“ alkidne smole – sadrže mali broj dvostrukih veza i poneku OH grupu, umrežavaju na povišenim temperaturama (80-200 °C),
- „nesušive“ alkidne smole – ne sadrže nezasićene masne kiseline, same ne mogu umrežavati, već se kombinuju sa drugim smolama.



Slika 2.4. Pregled upotrebe sintetskih smola u premazima[23]

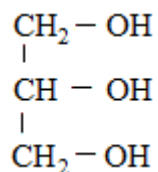
2.4.1. Sirovine za sintezu alkidnih smola

Osnovne sirovine koje se koriste za sintezu alkidnih smola su:

- polihidroksilni alkoholi (polioli),
- dikarbonske kiseline ili njihovi anhidridi,
- ulja ili monokarbonske masne kiseline.

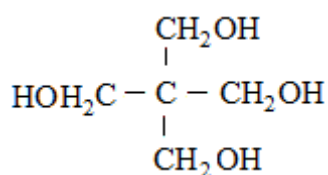
Polihidroksilni alkoholi (polioli)

Za sintezu alkidnih smola najčešće se koristi glicerol kao poliolska komponenta. Glicerol je vrlo pogodna sirovina iz razloga što je tečan pa se sa njime lako rukuje, neotrovan je, nije zapaljiv, ima visoku temperaturu ključanja (290 °C) što dozvoljava izvođenje sinteze na visokim temperaturama. Molekul glicerola poseduje dve primarne i jednu sekundarnu hidroksilnu grupu, koja je manje reaktivna:

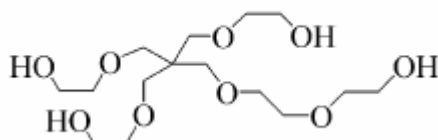


Zbog toga se glicerol na početku reakcije, na nižim temperaturama, ponaša kao dvofunkcionalni reaktant, koji daje linearne makromolekule.

Pored glicerola, za sintezu alkidnih smola, kao polioli koriste se: pentaeritrit, etilenglikol, trimetilolpropan. Pentaeritrit (tetrametilolmetan) je posle glicerola najvažniji polioli za sintezu alkidnih smola:

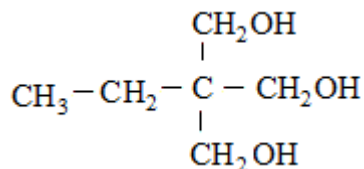


Prednost ovog četvorofunkcionalnog alkohola je u tome što su mu sve hidroksilne grupe primarne i zbog veće funkcionalnosti reakcija dobijanja alkidne smole je brža. Nedostatak pentaeritrita, leži u tome što je čvrsto jedinjenje visoke temperature topljenja (262 °C) i što je skuplji od glicerola. Zato se u praksi koristi etoksilovani pentaeritrit:



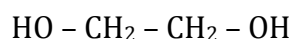
Etoksilovani pentaeritrit je tečan na sobnoj temperaturi (temperatura topljenja je ispod $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), a ključa na temperaturi od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Trimetilolpropan je čvrst, trofunkcionalan alkohol, tačke topljenja $203\text{ }^{\circ}\text{C}$:



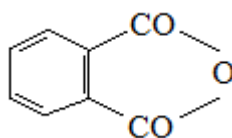
Uprkos visokoj ceni, trimetilolpropan je neophodan za sintezu veoma svetlih, visokokvalitetnih kratkouljnih smola, sa odličnim karakteristikama[21].

Etilenglikol se koristi za sintezu alkidnih smola uglavnom u cilju smanjenja mogućnosti umrežavanja tokom sinteze, s obzirom da je dvofunkcionalan alkohol:

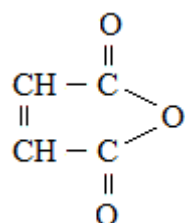


Dikarbonske kiseline ili njihovi anhidridi

Za sintezu alkidnih smola najčešće se koriste anhidridi dikarbonskih kiseline. Prednost korišćenja anhidrida u odnosu na odgovarajuću kiselinu je u tome što anhidrid brže reaguje i što se pri reakciji izdvaja upola manja količina vode. Ortoftalna kiselina u obliku anhidrida je najvažnija komponenta za sintezu alkida:

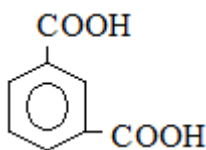


Anhidrid ftalne kiseline se isporučuje u obliku ljuspica koje pri sublimaciji prelaze u igličaste bele kristale. Temperatura topljenja iznosi $131\text{ }^{\circ}\text{C}$, a temperatura ključanja je $284\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rastvoran je u benzenu i drugim aromatskim rastvaračima, dok u vodenom rastvoru prelazi u kiselinu. Posle anhidrida ftalne kiseline najveći značaj za sintezu alkidnih smola ima anhidrid maleinske kiseline:



Anhidrid maleinske kiseline je bela kristalna supstanca, temperature topljenja od $52\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pored anhidrida ftalne i maleinske kiseline za sintezu alkidnih smola se mogu koristiti

praktično sve dikarbonske kiseline, koje su stabilne na povišenim temperaturama. Često se koriste izoftalna kiselina:



adipinska kiselina:

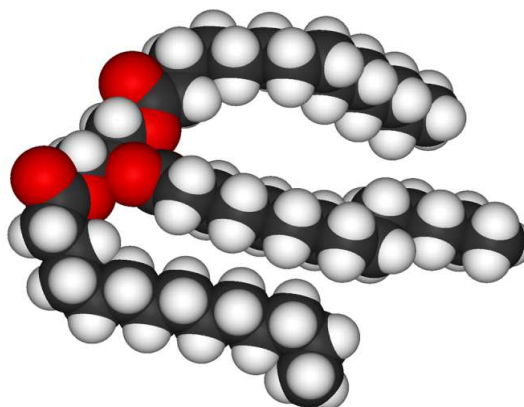
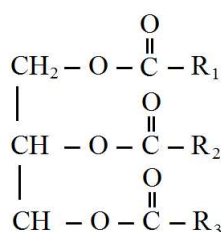


i sebacinska kiselina:



Ulja i monokarbonske kiseline

Za sintezu alkidnih smola kao monofunkcionalne komponente koriste se uglavnom slobodne masne kiseline ili trigliceridi. Masti i ulja sadrže najmanje 95 % triglicerida viših masnih kiselina i slobodnih masnih kiselina, dok ostatak predstavljaju neosapunjivi sastojci. Obično se dele prema poreklu na biljne i životinjske, a prema konzistenciji na sobnoj temperaturi na čvrste (masti) i tečne (ulja). U hemijskom pogledu, to su estri glicerina i masnih kiselina, odnosno monokarbonskih kiselina sa dugim lancem. Masne kiseline (opšte formule R-COOH) su u trigliceridima vezane estarskom vezom za glicerol[21]. Struktura triglicerida prikazana je na slici 2.5. Najčešće su sve tri alkoholne grupe esterifikovane, ređi su mono- ili diestri glicerina. Glicerol može biti esterifikovan istom ili različitim masnim kiselinama, pri čemu nastaju homo- ili heteroestri. Masne kiseline se međusobno razlikuju po broju ugljenikovih atoma u molekulu, po broju, položaju i konfiguraciji nezasićenih veza, kao i prisustvu drugih funkcionalnih grupa duž lanca.



Slika 2.5. Struktura triglicerida

Zasićene masne kiseline ne sadrže dvostruke veze, niti druge funkcionalne grupe duž lanca. Termin zasićene ukazuje na to da ugljenikovi atomi, pored međusobnih, grade veze samo sa vodonikom (izuzetak je COOH grupa). Opšta formula zasićenih masnih kiselina je: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. U tabeli 2.3 dat je prikaz najznačajnijih zasićenih masnih kiselina, kao i njihove formule i tačke topljenja[24].

Tabela 2.3. Najznačajnije zasićene masne kiseline

Uobičajen naziv	Hemijski naziv	Formula	Tt (°C)*
kapronska	n-butanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	- 3,4
kaprilna	n-oktanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	16,7
kaprinska	n-dekanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	31,6
laurinska	n-dodekanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	44,2
miristinska	n-tetradekanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	53,9
palmitinska	n-heksadekanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	63,1
stearinska	n-oktadekanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	69,6
arahinska	n-eikosanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	75,3
behenska	n-dokosanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$	79,9
lignocerinska	n-tetrakosanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$	84,2
cerotinska	n-heksakosanska	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{COOH}$	87,7

*Tt – temperatura topljenja

Upotreba ulja zavisi uglavnom od sadržaja nezasićenih masnih kiselina. Nezasićene masne kiseline karakteriše prisustvo jedne ili više nezasićenih dvostrukih veza. Zajednička formula za mononezasićene masne kiseline je $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$, za nezasićene sa dve dvostruke veze $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$, a za nezasićene sa tri dvostruke veze $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$.

Dvostruke veze kod polinezasićenih masnih kiselina mogu biti izolovane, odnosno nekonjugovane (između dvostrukih veza se nalazi jedna ili više metilenskih grupa) i konjugovane (dvostruke veze su u susednom položaju). U prirodnim mastima i uljima se gotovo isključivo nalaze nekonjugovane masne kiseline, dok se konjugovane masne kiseline mogu naći u manjim količinama u mlečnoj masti. Treba istaći da se u jednoj nezasićenoj masnoj kiselini dvostruka veza može nalaziti u različitim položajima, pri čemu na taj način nastaju različiti stereozomeri te kiseline. Kako reaktivnost masnih kiselina, kao i triglicerida koji u svom sastavu imaju nezasićene masne kiseline, zavisi od broja i položaja dvostrukih veza, veoma je važno poznavanje stepena nezasićenosti i položaja dvostrukih veza masnih kiselina. Mononezasićene masne kiseline nalaze se u

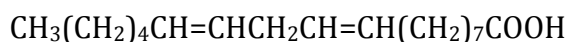
većim količinama pre svega u prirodnim biljnim uljima, a potom i u životinjskim mastima. Najzastupljenija masna kiselina iz ove grupe je oleinska kiselina koja se praktično nalazi u svim uljima i mastima. U tabeli 2.4 dat je prikaz najznačajnijih mononezasićenih masnih kiselina, kao i njihove formule i tačke topljenja[24].

Tabela 2.4. Nezasićene masne kiseline sa jednom dvostrukom vezom

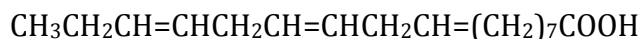
Uobičajen naziv	Hemijski naziv	Formula	Tt (°C)
palmitooleinska	9-heksadecenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0,5
petrozelininska	6-oktadecenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	33
oleinska	9-oktadecenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16,3
vakcenska	11-oktadecenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	39,5
gadoleinska	9-eikozenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	23,5
ketoleinska	11-dokozenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	32
eruka	13-dokosenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	33,5

Tt – temperatura topljenja

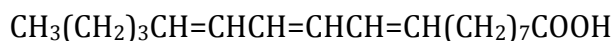
Polinezasićene masne kiseline se nalaze prvenstveno u biljnim i ribljim uljima, a najrasprostranjenije masne kiseline iz ove grupe su linolna (9,12-oktadekadienska):



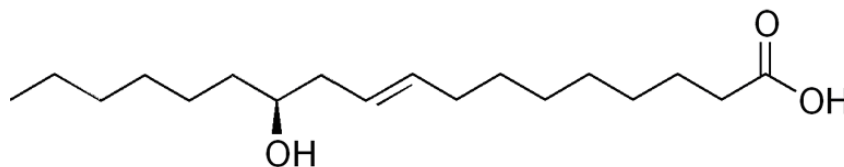
linoleinska (9,12,15-oktadekatrienska):



i eleostearinska (9,11,13-oktadekatrienska):



Najznačajnija supstituisana masna kiselina je ricinolna kiselina, koja je korišćena u ovom radu, sa osamnaest C atoma, jednom dvostrukom vezom u položaju 9–10 i hidroksilnom grupom na dvanaestom C atomu:



Zahvaljujući prisustvu hidroksilne grupe ricinolna kiselina (12-oksi-9-oktadecenska kiselina) je rastvorna u alkoholima.

Za analitičko određivanje ukupne nezasićenosti masti i ulja koristi se adicija broma ili joda. Jodni broj je direktno merilo nezasićenosti i definiše se kao masa joda izražena u procentima, koja se vezuje za mast ili ulje[21]. Na osnovu veličine jodnog broja, koji donekle ilustruje i sklonost masnih kiselina ka sušenju, ulja se dele na:

- „nesušiva“ ulja čiji je jodni broj do 100,
- „polusušiva“ ulja čiji je jodni broj od 100 do 150 i
- „sušiva“ ulja čija je vrednost jodnog broja iznad 150.

Ukoliko masne kiseline poseduju samo jednu nezasićenu vezu, kao što je to slučaj kod oleinske kiseline, jodni broj je manji od 100, tako da ulja u kojima preovlađuje oleinska kiselina, po pravilu spadaju u „nesušiva“. Na brzinu „sušenja“ pored jodnog broja utiče i međusobni raspored nezasićenih veza u molekulu masnih kiselina. Na primer, linolna i linoleinska kiselina po vrednosti jodnog broja spadaju u „sušive“ kiseline, međutim sklonost ka sušenju nije ispoljena u velikoj meri, jer se dvostruke veze ovih masnih kiselina nalaze u položajima 9,12 odnosno 9,12,15 tako da predstavljaju sistem izolovanih dvostrukih veza. Mnogo brže „suše“ kiseline sa konjugovanim dvostrukim vezama. Tako je jedno od najbrže „sušivih“ ulja tungovo ulje, u kome dominira eleostearinska kiselina sa tri konjugovane nezasićene veze, u položajima 9,11 i 13[21].

„Sušiva“ ulja, premazana tankim slojem na neku podlogu, daju nakon kratkog vremena čvrst film. *Laneno ulje* u velikim količinama se koristi za sintezu alkičnih smola zato što brzo „suši“ i dosta je jeftino, a nedostatak mu je što lako tamni i vremenom gubi elastičnost. *Tungovo ulje* (drveno ulje) često se upotrebljava za lakove. Veoma brzo „suši“ i otporno je na vodu i razne hemikalije, a najveći nedostatak je visoka cena. *Šafranovo ulje* veoma brzo „suši“ i daje elastične premaze.

„Polusušiva“ ulja, premazana tankim slojem na neku podlogu, suše se nakon dužeg vremena. *Sojino ulje* se dosta koristi za sintezu alkida i veoma često služi kao zamena za laneno ulje. Glavne prednosti sojinog ulja su što dobro zadržava boju, veoma je otporno na pucanje, niska cena i dostupnost. Glavni nedostaci su, u poređenju sa lanenim uljem, u tome što sporije „suši“ i zahteva duže vreme esterifikacije u proizvodnji.

„Nesušiva“ ulja, premazana tankim slojem na neku podlogu, ne mogu se „sušiti“. *Kokosovo ulje* je jedno od boljih „nesušivih“ ulja. Veliki udeo laurinske kiseline u ovom

ulju daje mogućnost odličnog zadržavanja boje, te je interesantno za proizvodnju emajla. Pošto je kokosovo ulje potpuno „nesušivo“, ne oksidiše prilikom izlaganja atmosferskim uticajima. *Pamukovo ulje* je veoma jeftino i alkidne smole na osnovu tog ulja se koriste za premaze u industriji nameštaja. *Riblje ulje* je jeftino, dosta elastično, otporno na toplotu i ima inhibitorску sposobnost prema rđanju. *Ricinusovo ulje* se koristi za sintezu „nesušivih“ alkidnih smola koje se umrežavaju sa drugim smolama (amino, uretanskim). Njegov biološki izvor je biljka ricinus (*Ricinus communis*, Euphorbiaceae), slika 2.6.



Slika 2.6. Biljka i seme biljke ricinus (*Ricinus communis*)

Ricinus je biljka tropskih predela i u zemljama porekla je višegodišnja biljka, dok u krajevima sa kontinentalnom klimom, uspeva kao jednogodišnja biljka. Najviše se uzgaja u Indiji, Kini, Brazilu. Ricinusovo ulje se dobija hladnim ceđenjem zrelog i oljuštenog semena ricinusa, koje sadrži od 45 % do 55 % ulja. Osnovu ricinusovog ulja čine gliceridi ricinolne kiseline. U tabeli 2.5 prikazan je prosečan sadržaj masnih kiselina u nekim od tehnički najznačajnijim uljima, iz tabele se vidi da u ricinusovom ulju preovlađuje ricinolna kiselina (87 %).

Širok asortiman alkidnih smola ostvaruje se variranjem vrste i količine ulja. Sadržaj ulja se kreće između 20 i 80 masenih procenata. Prema sadržaju ulja alkidne smole se dele na one sa:

- malim sadržajem ulja ili masnih kiselina, ispod 45 mas. %, tzv. *kratkouljne*
- srednjim sadržajem ulja ili masnih kiselina, od 45 do 60 mas. %, tzv. *srednjeuljne*
- velikim sadržajem ulja ili masnih kiselina, preko 60 mas. %, tzv. *dugouljne*.

Tabela 2.5. Sadržaj masnih kiselina u nekim od komercijalnih ulja[25]

Masna kiselina	Broj dvostrukih veza	Kokosovo ulje	Ricinusovo ulje	Dehidratirano ricinusovo ulje	Ulje semena grožđa	Laneno ulje	Palmينو ulje	Šafranovo ulje	Suncokretovo ulje	Sojino ulje	Tungovo ulje
Kaprilna	0	6									
Kaprinska	0	6									
Laurinska	0	44									
Miristinska	0	18					1				
Palmitinska	0	11	2	2	9	6	48	8	11	11	4
Stearinska	0	6	1	1	4	4	4	3	6	4	1
Oleinska	1	7	7	7	20	22	38	13	29	25	8
Ricinolna	1		87	7							
Linolna	2	2	3	83	67	16	9	75	52	51	4
Linolenska	3					52		1	2	9	3
Eleostearinska	3										80
Jodni broj		>10	~70	~125	~130	~170	~50	~140	~130	~130	~170
Upotreba		Kratkouljne nesušive alkične smole	Kratkouljne nesušive alkične smole	Kratkouljne nesušive alkične smole	Alkične smole	Dugouljne alkične smole	Kratkouljne nesušive alkične smole	Alkične smole	Alkične smole	Alkične smole	Dugouljne alkične smole

Sadržaj ulja u alkičnoj smoli utiče na rastvorljivost ostalih komponenata premaza. U smolu se ugrađuju aromatski delovi preko anhidrida ftalne kiseline, dok se alifatski delovi ugrađuju preko masnih kiselina, tako da sa smanjenjem sadržaja ulja u smoli raste rastvorljivost u aromatskim, a opada u alifatskim rastvaračima, i obrnuto. Uloga ulja u smolama je da da filmu premaza savitljivost potrebnu da izdrži napone koji se javljaju starenjem i savijanjem, koji bi inače doveli do pucanja filma.

„Sušive kratkouljne“ alkične smole su rastvorne samo u aromatskim rastvaračima, očvršćavaju na blago povišenim temperaturama, daju tvrde i sjajne premaze. Najčešće se koriste za premaze u elektroindustriji. „Sušive srednjouljne“ smole su rastvorne u alifatskim rastvaračima ili u smešama alifatsko-aromatskih rastvarača. „Suše“ se ili na vazduhu ili u peći i daju postojane premaze. Koriste se za premaze u industriji poljoprivrednih mašina i metalne opreme. „Sušive dugouljne“ smole su rastvorne u

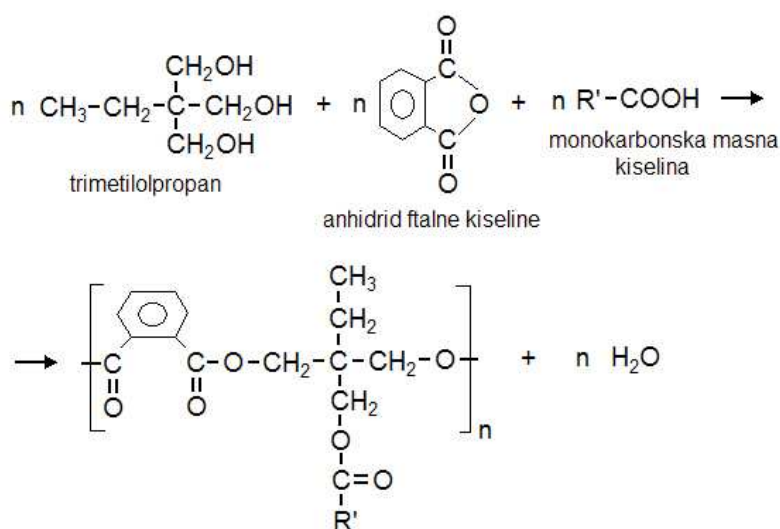
alifatskim rastvaračima. Brzo se „suše“ u vazduhu, na sobnoj temperaturi. Imaju dobru postojanost i sjajne filmove. Koriste se u premazima za široku potrošnju (za drvo, beton, metal). „Nesušive kratkouljne“ smole su rastvorne samo u aromatskim rastvaračima. Uglavnom se koriste u smeši sa amino smolama za dobijanje dobrog prijanjanja, elastičnosti i trajnosti filma premaza. Koriste se kao vezivo u premazima za metalnu industriju, koji očvršćavaju na visokim temperaturama, „pečenjem“.

2.4.2. Sinteza alkidnih smola

Alkidne smole se dobijaju na dva načina:

1. direktnom esterifikacijom polihidroksilnih alkohola, dikarbonskih kiselina i monokarbonskih masnih kiselina,
2. alkoholizom ulja polihidroksilnim alkoholom, pri čemu se dobijaju mono- i diestri masnih kiselina i poliola, koji zatim stupaju u reakciju sa dikarbonskom kiselinom ili anhidridom dikarbonske kiseline.

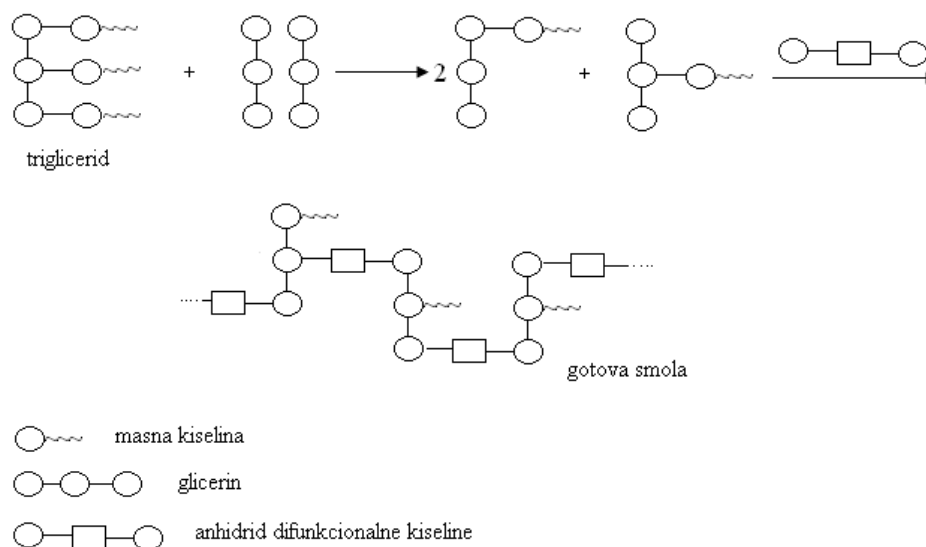
Alkidne smole na bazi čistih masnih kiselina sintetišu se jednostepenim postupkom kada su sve komponente prisutne u reakcionoj smeši od samog početka[26]. Sinteza alkidne smole direktnom esterifikacijom trimetilolpropana, anhidrida ftalne kiseline i monokarbonske masne kiseline prikazana je na slici 2.7.



Slika 2.7. Sinteza alkidne smole direktnom esterifikacijom[26]

Sinteza alkidne smole na osnovu triglicerida (ulja) odigrava se po dvostepenom postupku. Prvo se izvrši alkoholiza triglicerida polihidroksilnim alkoholom, uz prisustvo katalizatora, pri čemu nastaju monoestri i diestri masnih kiselina i poliola, a zatim se u

drugom stepenu izvodi poliestifikacija između mono- i diglicerida i dikarbonske kiseline ili anhidrida dikarbonske kiseline[26], što se može prikazati šemom datoj na slici 2.8[27].



Slika 2.8. Sinteza alkidne smole na osnovu ulja

Dobijanje nižih glicerida alkoholizom ulja se odigrava na visokim temperaturama u prisustvu baznog katalizatora, a dobijen proizvod je smeša triglicerida, monoestara, diestara i glicerina koji nije proreagovao. Glicerol ima ograničenu rastvorljivost u ulju. Rastvorljivost glicerina u ulju je veća što je veći jodni broj korišćenog ulja, dok povećanje kiselinskog broja smanjuje rastvorljivost. Anhidrid ftalne kiseline reaguje sa kompleksnim produktom alkoholize dajući alkidne smole. Esterifikacija se odvija haotično i stvaraju se makromolekuli potpuno nepredvidljivog oblika. Alkidne smole imaju primetan kiselinski broj, koji označava uopšteno slobodne karboksilne grupe, ali usled nepotpune esterifikacije postoje i slobodne hidroksilne grupe. Bilo bi teško zamisliti drugačije alkide, jer poštujući stehiometrijske odnose, ove smole bi bile u obliku trodimenzionalnog gela i ne bi bile upotrebljive. Prisustvo COOH i OH grupa daje praktično neželjena svojstva smoli. Zbog prisustva COOH grupa smole reaguju sa baznim pigmentima, a zbog prisustva OH grupa povećana je osetljivost smole na vodu. Ove nepoželjne reakcije nisu značajne kada se radi o smoli koja umrežava na visokim temperaturama, ali su vrlo izražene kod smola „sušivih“ na vazduhu. Problem se najčešće rešava tako što se pri kraju reakcije sinteze uključuje vakuum da bi se izvršila sublimacija viška anhidrida ftalne kiseline, jer se pomera ravnoteža esterifikacije u

pravcu dobijanja viška alkohola. Hemija alkidnih smola je veoma kompleksna zbog mnogih sporednih reakcija i svi mehanizmi su i dalje zapravo samo hipoteze.

Osim esterifikacije, za vreme sinteze alkidnih smola odigravaju se i sledeće reakcije: transesterifikacija, alkoholiza, acidoliza i adicija nezasićenih ugljovodoničnih delova monokarbonskih masnih kiselina sa drugim nezasićenim molekulima alkidnih smola, sredstvima za modifikaciju i kiseonikom preko slobodnih radikala ili po tipu Diels-Adler-ove reakcije. Sve reakcije koje se odigravaju tokom sinteze alkidnih smola utiču na svojstva istih, a time i na svojstva premaza u kojima se one koriste kao vezivo.

Kao što je već rečeno, alkidne smole se mogu proizvoditi iz ulja alkoholizom ili direktnom esterifikacijom masnih kiselina. Oba postupka daju proizvode željenih karakteristika, međutim, to ne znači da svojstva dobijenih smola moraju biti ista. Alkidne smole proizvedene iz masnih kiselina „sušivih“ ulja poseduju bolje „sušenje“ i elastičnost od alkida dobijenih iz odgovarajućih ulja, dok je najznačajnija prednost primene ulja niža cena. Prednosti dobijanja alkidnih smola iz masnih kiselina su:

1. Postupak iz masnih kiselina je mnogo jednostavniji, jer isključuje reakcije između ulja i alkohola.
2. Potrebno je manje vremena da se reakciona smeša dovede na temperaturu reakcije, jer temperatura može biti za 20 do 40 °C niža od one koja je potrebna za proces sa uljem, tako da dolazi do uštede energije.
3. Dobijaju se svetliji proizvodi, masne kiseline su svetlije boje u odnosu na ulja i koriste se niže procesne temperature i samim tim je mogućnost tamnjenja proizvoda mnogo manja.
4. Manji je broj sporednih reakcija, pa se dobijaju proizvodi uže raspodele molskih masa, a u gotovom proizvodu nije prisutan neproreagovani polioliol što sprečava stvaranje gela.
5. Jedna od najznačajnijih prednosti rada sa masnim kiselinama je njihova mogućnost primene sa svakim tipom poliola. Proces sa masnim kiselinama je idealan za proizvodnju alkida koji umesto glicerina sadrže polirole kao što su pentaeritrit, trimetilolpropan itd[21]. Alkidne smole dobijene procesom masnih kiselina iz „polusušivih“ ulja i poliola imaju prednosti koje su izražene kroz dobro „sušenje“, svetlu boju i slabiji miris. Primenom poliola kao što je dipentaeritrit mogu se

„polusušive“ masne kiseline koristiti za dobijanje smola koje ne žute, a imaju dobra svojstva „sušenja“ na vazduhu i u peći.

Različita fizička svojstva uslovljena su strukturom alkidne smole i potiču od različite reaktivnosti pojedinih funkcionalnih grupa u sistemu pri obrazovanju estarskih veza. Kada se posmatraju alkidne komponente teško je poverovati da sve karboksilne i hidroksilne grupe imaju jednaku reaktivnost. Karboksilne grupe ftalne kiseline ne reaguju istom brzinom kao karboksilne grupe masnih kiselina. Reakcija alkohola sa potencijalnom karboksilnom grupom nekog anhidrida dešava se mnogo brže od reakcije sa slobodnom karboksilnom grupom. Osim toga, alkohol najčešće ima primarne i sekundarne OH grupe koje nemaju jednaku reaktivnost. Različiti reakcioni uslovi i promene u redosledu dodavanja reaktanata u reaktor će zbog toga očekivano dati različite proizvode. Zaključeno je da je obrazovanje alkidnih smola postepena reakcija esterifikacije, iz čega proizilazi da se svojstva smole mogu menjati sa stepenom esterifikacije. Pri istim stepenima esterifikacije, smola sa većom vrednošću srednje funkcionalnosti će brže sušiti. Srednja funkcionalnost (F) je data sledećom jednačinom:

$$F = \frac{a \cdot f - b}{a} \quad (2.1)$$

gde je a broj molova polihidroksilnog alkohola, f je funkcionalnost polihidroksilnog alkohola i b je broj molova monokarbonske kiseline. Za svaki pojedinačni alkid postoji najpovoljniji sadržaj masnih kiselina pri kom je mogućnost „sušenja“ maksimalna.

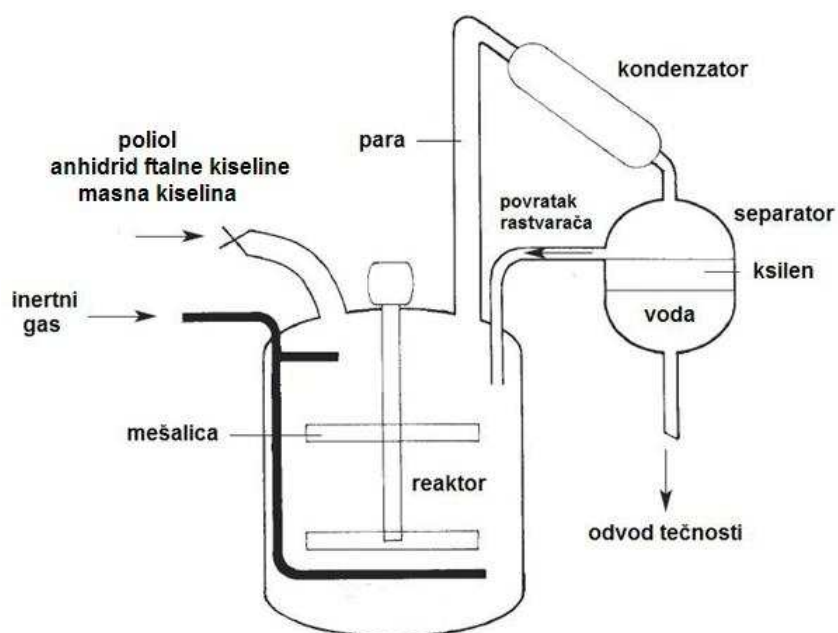
2.4.3. Tehnološki postupci dobijanja alkidnih smola

Tehnološki postupci dobijanja alkidnih smola su šaržni. Reakcije se izvode uz delimičan ili totalni refluks. Mogu se odstranjivati određene frakcije oligomera i nus proizvoda, čime se utiče na molske mase i njihovu raspodelu. Na slici 2.9 je prikazan tehnološki postupak sinteze alkidne smole. U praksi sinteza alkidnih smola se izvodi, uglavnom, na dva načina:

1. Postupak masne kiseline (engl. Fatty acid process)
2. Metodom alkoholize ulja (engl. Monoglyceride-oil Process)

Kod postupka masne kiseline, u reaktor se doda smeša polaznih sirovina (poliol, anhidrid ftalne kiseline i monokarbonske masne kiseline) u prethodno izračunatim odgovarajućim količinama (alkidni račun). Smeša se zagreva na temperaturi dovoljnoj

da bi se izvršila reakcija esterifikacije i taj proces je jednostepen. Sinteza se može odvijati i dvostepenom reakcijom tako što se ukupna količina glicerina delimično esterifikuje sa ukupnom količinom monokarbonskih masnih kiselina, a zatim se, u smešu koja je bogata nižim gliceridima, doda anhidrid ftalne kiseline.



Slika 2.9. Tehnološki postupak sinteze alkidne smole

Drugi način proizvodnje alkida, mnogo zastupljeniji u industriji, koristi ulja kao polazne sirovine. Proces se odvija u dva stupnja. Prvi stupanj je stvaranje nižih glicerida (mono- i diglicerida), tj alkoholiza ulja, a drugi je polikondenzacija nižih glicerida i anhidrida ftalne kiseline. Ovaj proces se može odvijati na dva načina: ukupna količina ulja se može podvrgnuti alkoholizi u prisustvu celokupne količine glicerina ili ulje može biti podvrgnuto alkoholizi uvek sa istom količinom glicerina, dok se ostatak glicerina uvodi sa anhidridom ftalne kiseline.

Faktori koji utiču na proizvodnju i svojstva smole su nečistoće u sirovinama (prouzrokuju promenu boje smole) i reakcioni uslovi (redosled dodavanja komponenata, temperatura reakcije, izbor katalizatora, efikasnost mešanja, upotreba rastvarača). Pod pretpostavkom da pri sintezi alkidnih smola dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja svih pojedinačnih povratnih reakcija koje se odigravaju u sistemu, struktura alkidnih smola ne bi trebala da zavisi od redosleda unošenja reaktanata u

reaktor. Međutim, u praksi se pokazalo da redosled unošenja reaktanata može znatno da utiče na kvalitet proizvoda. Efikasno mešanje je neophodno da bi se obezbedio kontakt međusobno nerastvornih sastojaka i da se ubrza reakcija poliestifikacije. Kod mešanja su zastupljeni kako mehanički elementi (propeleri, lopatice i turbine) tako i barbotiranje mehura inertnog gasa kroz reakcionu smešu. Barbotiranje je vrlo značajno za uklanjanje sporednih produkata kao što je na primer voda, što je neophodno za uspešnu poliestifikaciju. Mešanje inertnim gasom sprečava neželjene sporedne reakcije i poboljšava odvođenje sporednih proizvoda.

Izbor temperature na kojoj se odigrava reakcija obično predstavlja kompromis. Reakcija bi vremenski kraće trajala na višim temperaturama, a sa druge strane, visoke temperature se izbegavaju, jer izazivaju odigravanje sporednih reakcija, razaranje funkcionalnih grupa, obrazovanje tamnog proizvoda i veće gubitke reaktanata zbog isparavanja. Temperatura na kojoj se izvodi reakcija zavisi od vrste reaktanata. Pri radu sa vrlo reaktivnim „sušivim“ uljima radne temperature su obično niže, dok su pri radu sa komponentama koje imaju manje reaktivne funkcionalne grupe, visoke temperature topljenja i nedovoljnu rastvorljivost u ostalim komponentama potrebne više temperature. Na primer ako se za sintezu alkidnih smola koriste masne kiseline reakcija se izvodi na temperaturama koje su za 20 do 40 °C niže u odnosu na temperature koje su potrebne za sintezu alkidnih smola na osnovu ulja.

Reakcija poliestifikacije može da se izvodi bez rastvarača ili u prisustvu 5-10 masenih procenata rastvarača računato na ukupnu količinu reakcione smeše. Rastvarač uglavnom ključa na temperaturama koje su za 40-50 °C niže od temperature na kojoj se izvodi reakcija, pa upotreba većih količina rastvarača otežava postizanje predviđenih reakcionih temperatura. Kao rastvarač se najčešće koristi ksilen ili neki drugi organski rastvarač odgovarajuće temperature ključanja. U prisustvu rastvarača viskoznost sistema je manja, što olakšava regulisanje temperature i sprečava lokalna pregrevanja, tako da je proizvod po sastavu homogeniji. Uprkos prednostima uslovljenim upotrebom rastvarača, u praksi se sinteza često izvodi i bez rastvarača, jer u tom slučaju za rad mogu da se koriste i reaktori bez kondenzatora, koji su jeftiniji.

Napredovanje reakcije sinteze alkidnih smola prati se kontrolisanjem kiselinskog broja i viskoznosti reakcione smeše u određenim vremenskim intervalima. Kiselinski broj predstavlja meru stepena reagovanja komponenti sa karboksilnim grupama, dok

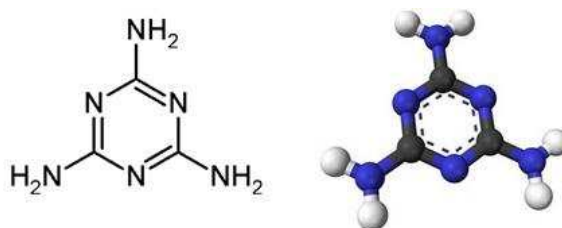
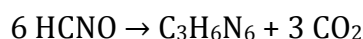
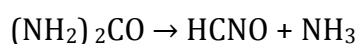
viskoznost predstavlja merilo veličine molekula obrazovanih u toku reakcije. Praćenje viskoznosti pri većim konverzijama je naročito važno i zbog toga što može da ukaže na mogućnost želiranja sistema. Praćenje napredovanja reakcije preko hidroksilnog broja nije preporučljivo zbog sporijeg određivanja, kao i zbog toga što za većinu receptura hidroksilni broj na kraju reakcije nije jednak nuli. Alkidne smole su polimeri sa izraženo nehomogenom strukturom. Imaju široku raspodelu molskih masa i veliku hemijsku nehomogenost. Izuzetak su tipovi smola sa visokim sadržajem ulja.

2.5. Melaminske smole

Amino smole su termoreaktivni proizvodi, dobijeni reakcijom formaldehida sa jedinjenjima koja sadrže amino grupu (-NH₂) kao što su urea, tiourea, proteini, melamin i anilin. Najznačajnije su ureaformaldehidne (karbamidne) i melaminformaldehidne (melaminske) smole. Melamin (slika 2.10), kao osnovna sirovina za sintezu melaminskih smola je čvrsta supstanca i koristi se i za dobijanje đubriva i pena, a upotrebljava se i u proizvodnji žutog pigmenta. Po IUPAC nomenklaturi naziva se 1,3,5-triazin-2,4,6-triamin. Industrijski se dobija iz uree po reakciji:

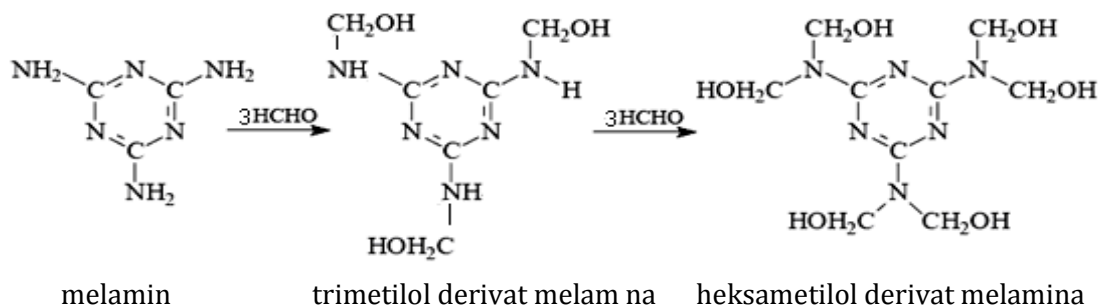


tj.

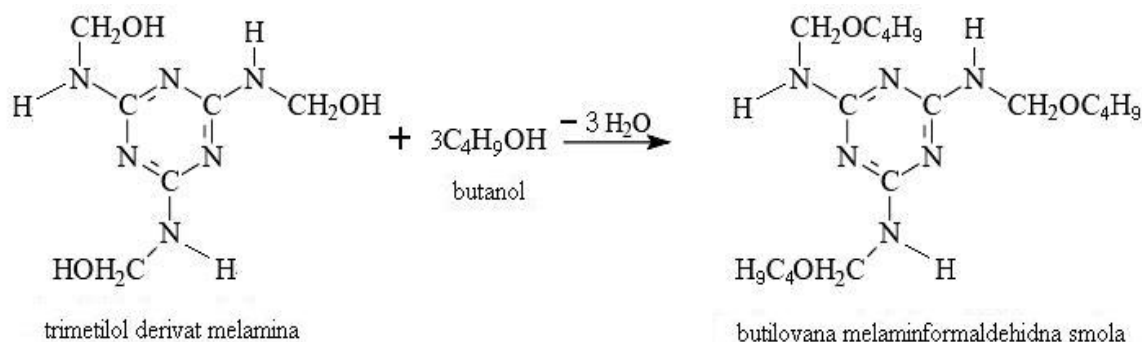


Slika 2.10. Struktura melamina

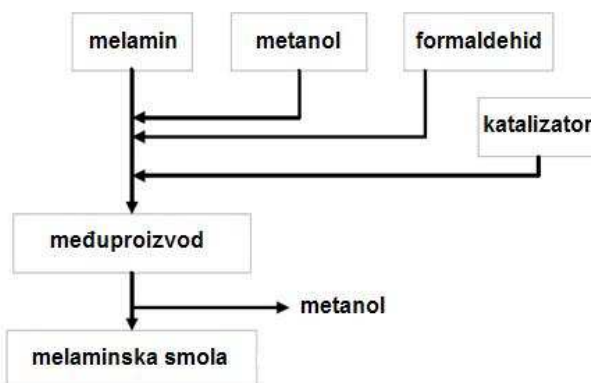
Melaminske smole nastaju reakcijom polikondenzacije između melamina i formaldehida u baznoj sredini[27]:



Melamin u svom sastavu sadrži tri amino grupe koje su veoma reaktivne. Reakcijom melamina i formaldehida u baznoj sredini nastaju različiti metilolmelamini. Metilol derivati melamina mogu polimerizovati preko metilolnih (-CH₂OH) grupa uz umrežavanje i oslobađanje vode. Melaminformaldehidne smole se rastvaraju u vodi, ali ne i u organskim rastvaračima, pa se ne mogu mešati sa drugim smolama (npr. alkidnim). Reakcijom sa alkoholima u smolu se uvode alifatski lanci što omogućava rastvorljivost u organskim rastvaračima. Butanol je pogodan jer ima dovoljno dug alifatski lanac. Metilolne grupe iz trimetilol derivata melamina reaguju sa butanolom uz izdvajanje vode i nastajanje alkiletarskih grupa[27]:



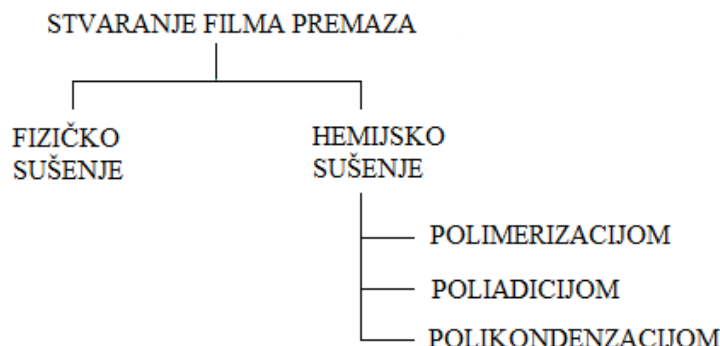
Tehnološki postupak proizvodnje melaminskih smola se odvija tako što se prvo u reaktor uvode melamin i formaldehid, a kao rastvarač se koristi metanol. Dobija se međuproizvod tj. smeša metilol derivata, oligomera i male količine polimera, iz kojeg se destilacijom odstranjuje metanol. Na slici 2.11 prikazana je šema tehnološkog procesa proizvodnje melaminskih smola.



Slika 2.11. Šema tehnološkog procesa proizvodnje melaminskih smola

2.6. Umrežavanje alkičnih smola – Stvaranje filma premaza

Premazna sredstva se nanose u tankom sloju na neku površinu, na kojoj se „suše“ u čvrst film prijanjajući dobro na podlogu[28]. Film premaza može nastati fizičkim ili hemijskim „sušenjem“ premaza (slika 2.12).



Slika 2.12. Načini stvaranja filma premaza

Kod fizičkog „sušenja“ sastav i struktura vezivnog sredstva se ne menjaju. Tokom „sušenja“ odvijaju se paralelno ili pojedinačno razni fizički procesi: isparavanje rastvarača, topljenje ili hlađenje. Film premaza se stvara nakon isparavanja rastvarača. Brzina isparavanja zavisi od spoljnih faktora kao što su temperatura i pritisak. Na početku je brzina isparavanja velika, a vremenom se smanjuje zbog teškoće difuzije rastvarača kroz masu.

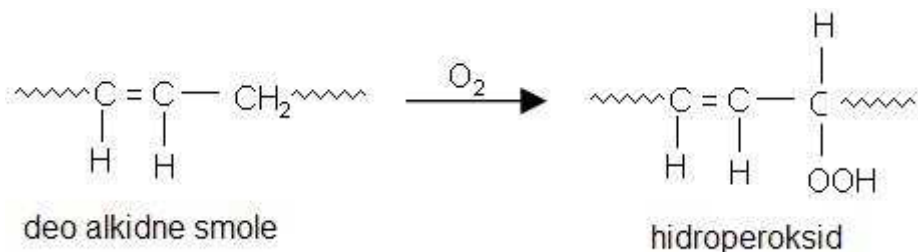
Kod hemijskog umrežavanja premaza film se stvara reakcijama polimerizacije, polikondenzacije ili poliadicije. Reakcijom polimerizacije film premaza stvaraju „sušive“ i „polusušive“ alkične smole. Veziva koja u svom sastavu sadrže reaktivne funkcionalne

grupe (hidroksilnu, amino, i dr.) kao što je smeša alkidnih i amino smola, stvaraju film premaza reakcijom između funkcionalnih grupa (polikondenzacija i poliadicija). Stvoreni film premaza, kao i ostale termoreaktivne materijale, karakteriše umrežena struktura (slika 2.13).



Slika 2.13. Šema neumreženog i umreženog stanja

Mehanizam umrežavanja alkidne smole u velikoj meri određen je prirodom prisutnih monokarbonskih masnih kiselina u njima. Alkidna smola će biti sposobna da sama obrazuje suvi film premaza, ako sadrži dovoljnu količinu nezasićenih masnih kiselina. Proces „sušenja“, izazvan napadom kiseonika na nezasićene delove masnih kiselina, praćen je umrežavanjem i sličan je procesu koji se dešava kada je odgovarajuće ulje izloženo vazduhu. „Sušive“ i „polusušive“ alkidne smole stvaraju film premaza oksidacijom istih kiseonikom iz vazduha i umrežavanjem koje je inicirano raspadanjem produkta oksidacije. Metilenska grupa pored dvostruke veze je podložna gubljenju vodonikovog atoma i dobijeni radikal može da reaguje sa kiseonikom dajući hidroperoksid:

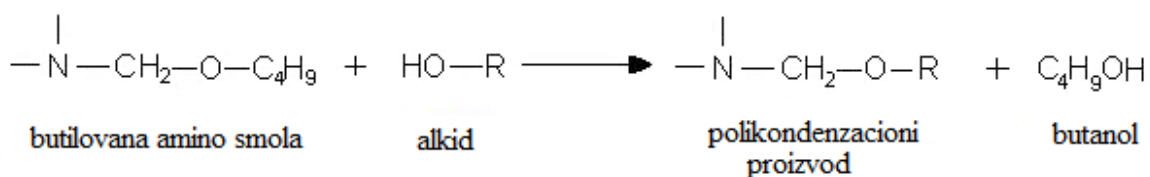


Nastali hidroperoksid raspada se na radikale koji iniciraju raskidanje dvostruke veze u lancu drugih molekula smola i nastajanje umreženog proizvoda[29].

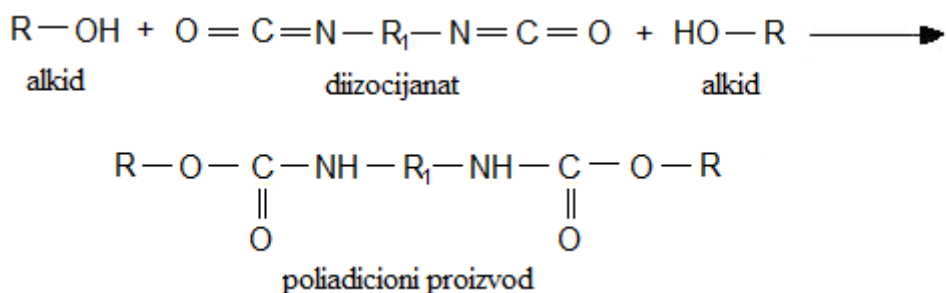
Procesi umrežavanja alkidnih smola su složeni, zbog toga je većina eksperimentalnih istraživanja u ovom polju zasnovana na modelu pojedinačnih masnih kiselina ili njihovih estara sa monohidroksilnim alkoholima. Rezultati su ekstrapolisani

na alkidne smole. Zaključeno je da postoji značajna razlika u ponašanju nekonjugovanih i konjugovanih nezasićenih masnih kiselina i njihovih estara tokom oksidacije. Zbog toga treba odvojeno razmatrati reakcije ove dve vrste jedinjenja[21].

Alkidna smola, koja sadrži zasićene masne kiseline, ne može sama da obrazuje suvi film premaza. Da bi umrežila ona se kombinuje sa drugim smolama, najčešće amino smolama. Do umrežavanja dolazi reakcijom polikondenzacije između funkcionalnih grupa smola, uz izdvajanje vode ili alkohola:



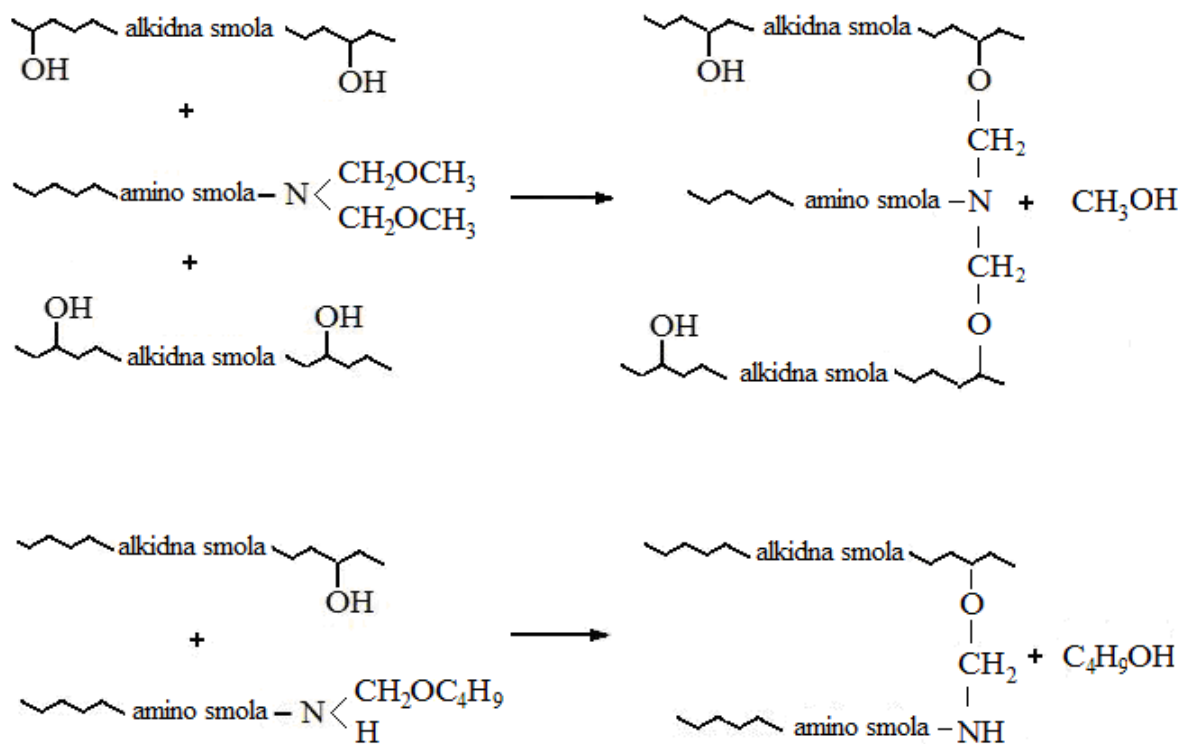
Do stvaranja filma premaza može doći i reakcijom poliadicije, gde reaguju funkcionalne grupe iz smola, ali bez izdvajanja sporednih proizvoda. Na taj način reaguju alkidne smole sa diizocijanatima:



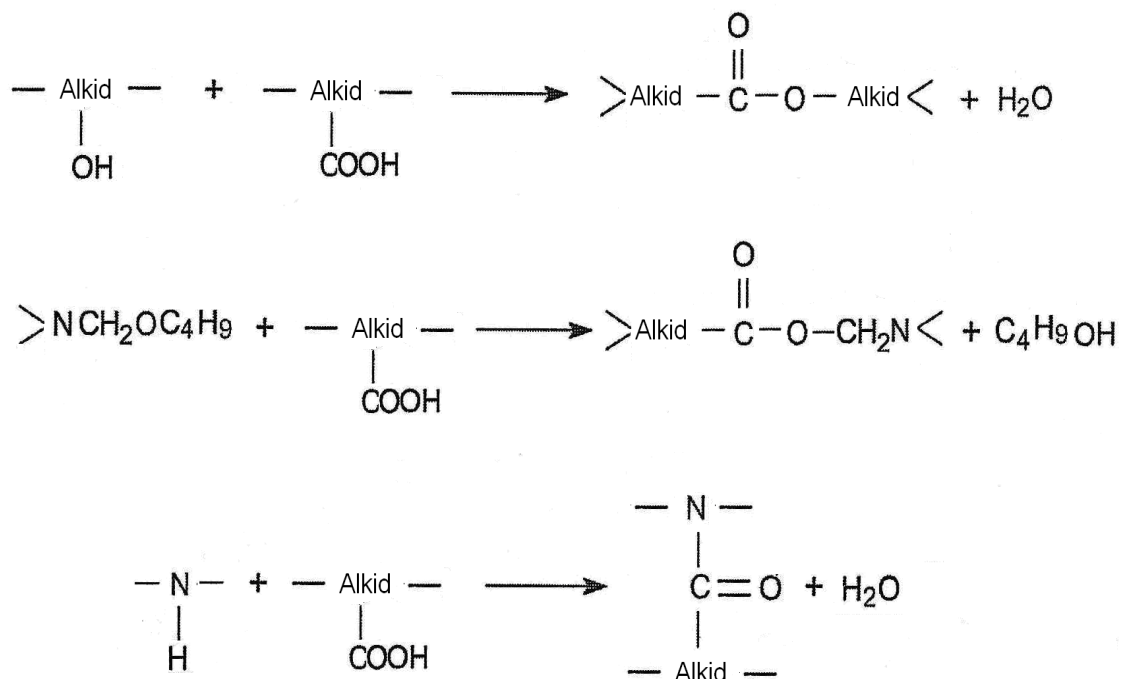
Sposobnost alkidne smole da reaguje sa amino smolom je određena sadržajem raspoloživih hidroksilnih grupa i njenom molekulskom strukturom. Opadanje hidroksilnog broja alkida uzrokuje lošiju kompatibilnost sa amino smolama. Razne vrste amino smola se mešaju sa alkidima u cilju dobijanja lakova za „pečenje“. U upotrebi su najviše karbamidne i melaminske smole. Alkidne smole u kombinaciji sa melaminskim daju filmove premaza koje karakteriše dobra elastičnost (zahvaljujući alkidnoj smoli) i odlična hemijska otpornost i tvrdoća (zbog prisustva melaminske smole). Svojstva premaza su u direktnoj vezi sa strukturom trodimenzionalne mreže koje nastaje umrežavanjem preko funkcionalnih grupa smola, a ista zavisi od vrste i udela pojedinih reakcija umrežavanja[30]. Umrežavanje se odvija reakcijama između hidroksilnih i karboksilnih grupa u alkidu sa alkoksi grupama u melaminskoj smoli. Uz reakcije heteropolikondenzacije odvijaju se i reakcije homopolikondenzacije[31-34].

Najvažnije reakcije koje se odigravaju prilikom umrežavanja smeša alkidne i melaminske smole su:

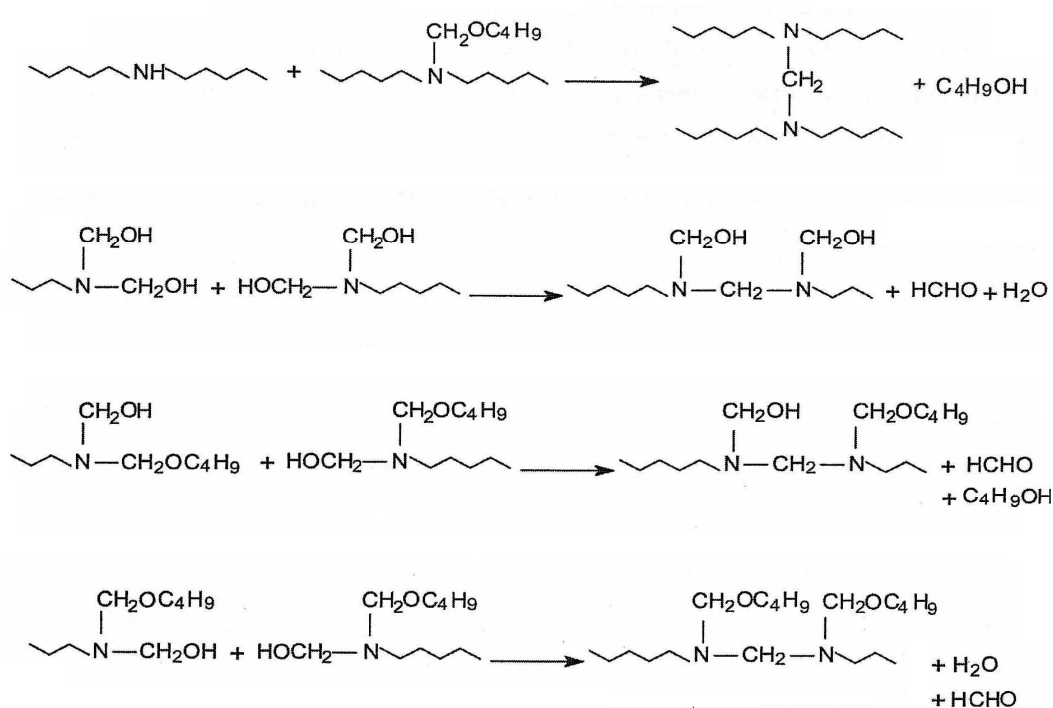
a) Reakcije OH grupa iz alkidne i melaminske smole:



b) Reakcije COOH grupa iz alkidne smole:



c) Homopolikondenzacija melaminske smole:



„Sušenje“ premaza na osnovu smeša alkidne i melaminske smole odvija se na povišenim temperaturama, uglavnom od 80 do 160 °C, i u praksi se naziva „pečenje“. Vreme „pečenja“ kreće se do sat vremena, pošto duže vreme ne bi bilo praktično. Za određivanje odnosa alkidna/melaminska smola vrlo je važna vrsta prisutne masne kiseline u alkidu. Melaminska smola predstavlja umrežavajuće sredstvo u smešama i dodaje se u manjim količinama nego alkidna smola. Bez obzira što se smeše alkid/melaminska smola koriste u industriji premaznih sredstava već dugi niz godina, reakcije koje se odigravaju pri umrežavanju nisu u dovoljnoj meri istražene, zbog složenosti reakcionog sistema.

Od istraživanja u oblasti modifikacije alkida melaminima značajni su radovi Kalend-a i Kalendove[34] i Athawala i Chamankava[35] koji su zaključili da se dodatkom 30 mas. % melaminske smole u alkidnu smolu postiže poboljšanje prijanjanja, tvrdoće, sjaja i otpornosti na kiseline filma premaza u kojem je ta smeša korišćena kao vezivno sredstvo. Takođe, pažnja je bila usmerena na određivanje količine formaldehida koji se oslobodi za vreme reakcije umrežavanja, te je razvijen metod za kontrolu oslobađanja formaldehida, što je vrlo bitno sa ekološke tačke gledišta[34, 35]. Vargha i Kiss[33] su izučavali umrežavanje „kratkoulnih“ alkidnih smola sa

melaminformaldehidnim smolama pomoću termogravimetrijske analize. Autori[33] su konstatovali da tokom umrežavanja smeše smola paralelno teku heteropolikondenzacije i homopolikondenzacije. U radu Radičević i Budinski-Simendić[36] istraživana je uticaj masenog odnosa alkidne smole na bazi čistih masnih kiselina i n-butilovane melaminske smole, kao i temperature umrežavanja na stepen umreženosti i svojstva filma premaza. Nađeno je da prividni stepen umreženosti raste sa porastom udela melaminske smole u smeši i sa porastom temperature umrežavanja[36]. Jovičić i saradnici[37] su sintetisali alkidne smole sa velikim sadržajem hidroksilnih grupa, direktnom esterifikacijom trimetilolpropana, anhidrida ftalne kiseline i ricinolne kiseline. Sintetisani alkidi koji sadrže ricinolnu kiselinu u udelu od 30 i 40 mas. % su umešavani sa komercijalnim melaminskim smolama, u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Umrežavanje smeša smola je izučavano DSC metodom, kao i određivanjem sadržaja gela. Određena je toplotna stabilnost, temperatura prelaska u staklasto stanje, tvrdoća, elastičnost i otpornost na udar umreženih filmova premaza[37]. Filipović i saradnici su istraživali kinetiku umrežavanja smeša alkid/melaminske smole DSC metodom. Umrežavanje ispitivanih smeša se odigrava na temperaturama iznad 80 °C, red reakcije iznosi oko 1, a vrednosti za energije aktivacije se kreću oko 80 kJ/mol[38]. Izučavanjem umrežavanja čiste melaminske smole Frei i saradnici[39] su zaključili da se vrednosti za red reakcije kreću oko 1. Umrežavanje alkidnih smola na osnovu palminog ulja sa melaminskom smolom istraživali su Gan i Tan[40] metodom infracrvene (IR) spektroskopije. Autori[40] su zapazili značajno smanjenje apsorbovanja hidroksilnih i metilolnih grupa u IR spektru tokom reakcije, te zaključili da samokondenzacija amino smole nema veći uticaj. Bauer i Budee[41] su razvili kinetički model koji opisuje zavisnost stepena umreženosti od vremena umrežavanja i odnosa alkid/melaminska smola. Haken i Green[42] su pratili umrežavanje alkidnih smola butilovanom karbamidnom i melaminskom smolom metodom gasne hromatografije. U radu Santos-a i Coser-a[43] ispitivano je korišćenje alkidne smole na osnovu palminog ulja kao dodatka „brzosuševićim“ smolama, u cilju poboljšanja elastičnosti i glatkoće premaza, kao i smanjenja cene. U radu Marshall-a[44] praćene su promene reakcionog sistema tokom umrežavanja smeša alkidna/melaminska smola ¹³C-NMR spektroskopijom. Jovičić i saradnici[45] su istraživali umrežavanje „polusušivih“ alkidnih smola melaminskom, DSC metodom u

izotermnim i dinamičkim uslovima, a dobijene vrednosti za kinetičke parametre ukazuju na složenost ovih reakcija. Razvijen je model za predviđanje svojstava (vremena sušenja i sjaja) lakova na osnovu smeša „nesušivih“ i „polusušivih“ alkidnih smola[46]. Istraživana je toplotna stabilnost alkidnih lakova u koje je dodat reciklirani polietilenteraftalat (PET), te je konstatovano da maksimalna koncentracija PET-a može iznositi 2 %, a da se svojstva filma ne pogoršaju[47]. U radu Atimuttigul-a i saradnika[48] ispitivan je uticaj vrste ulja (kukuruzno, suncokretovo, sojino, dehidratirano ricinusovo ulje) na svojstva „kratkoulnih“ alkidnih premaza za primenu u brodogradnji. Kinetika umrežavanja alkid/polietilenteraftalat premaza praćena je DSC metodom u dinamičkom režimu od 80 do 203 °C, a proces umrežavanja se može opisati Šestak-Berggreen modelom za heterogene sisteme[49]. Za određivanje kinetičkih parametara reakcija umrežavanja termoreaktivnih polimera se koriste različite metode. Zadovoljavajući rezultati dobijeni su na osnovu Arrhenius-ovog zakona i Ozawa izokonverzijskog modela za umrežavanja u izotermnim i dinamičkim uslovima[50-52]. U radu Jovičić i Radičević[53] istraživano je umrežavanje alkidnih smola na bazi ricinusovog ulja i dehidratiranog ricinusovog ulja sa melaminskom smolom DSC metodom, a vrednosti za stepene reagovanja smeša smola dobijene u neizotermnim uslovima umrežavanja transformisane su u izotermne korišćenjem Ozawa izokonverzijskog modela.

I pored spomenutih istraživanja i velikog komercijalnog značaja, smeše alkidna/melaminska smola su i dalje velika tajna. Razlog tome je složenost ovih sistema. Istraživanja u ovoj oblasti su i dalje veoma aktuelna, a projektovanje sirovinskog sastava i strukture lakova na osnovu tih smeša, kao i njihovo umrežavanje, su od izuzetnog naučnog i praktičnog značaja.

2.7. Teorije nastajanja polimernih mreža

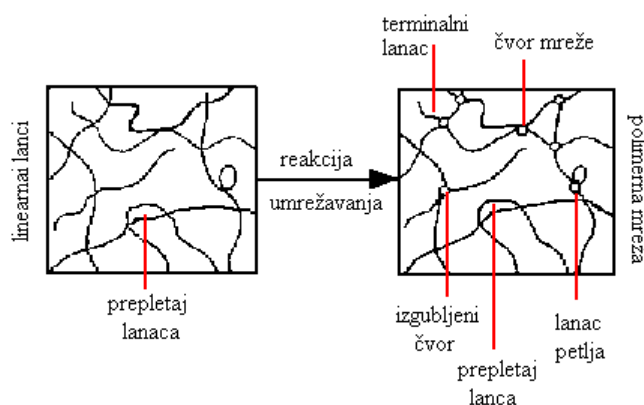
Razumevanje i poznavanje odnosa nastajanje–struktura–svojstva polimernih mreža predstavlja stalan izazov i veoma je važno u cilju saznanja sveukupnih događanja u realnoj mreži polimera i dobijanja željenih svojstava posmatranih materijala, a time i područja njihove primene. Uticaj strukture prekursora se ogleda kroz topologiju kasnije ostvarenih čvorova mreže, ali i kroz specifične interakcije koje mogu nastati u dobijenim materijalima. Za primenu, suštinski je značajno da se unapred predvidi nastajanje i

nestajanje specifičnih interakcija, kao i topologija čvorova, koje uslovljavaju ponašanje materijala pri različitom dejstvu polja u uslovima primene[54]. Eksperimentalno potvrđene teorije primenljive za nastajanje realnih polimernih mreža su od izuzetnog značaja za razumevanje i predviđanje reakcija nastajanja umreženih materijala dobijenih primenom različitih prekursora mreža.

Na početku primene umreženih polimernih materijala nisu postojale teorije o nastajanju njihovih mreža, a čista empirija nije bila dovoljna da podstakne dalji razvoj ovih materijala. Naime, i veoma male promene u strukturi, reaktivnosti i funkcionalnosti odabranih reakcionih komponenti, načinu i uslovima sinteze, imaju uticaj na tok reakcije umrežavanja, kvalitet proizvoda, a samim tim i na velike ekonomske posledice. Čak i modelne mreže koje se dobijaju u laboratorijskim uslovima uvek sadrže defekte, dok su industrijski dobijeni umreženi materijali još manje savršeni. Mora se imati u vidu i činjenica da se defekti u strukturi često stvaraju namerno radi postizanja određenih svojstava. Stoga je neophodno primenom teorije i razvojem matematičkih postupaka računanja predvideti strukturu željenih materijala za specifične namene[55]. Ukoliko želimo da dobijemo umreženi materijal posebnih svojstava veoma je važno razvijati i nove postupke umrežavanja koji su često kopija pojava u prirodi, kao što je nastajanje bioelastomera.

Umrežavanje se može postići na veoma različite i maštovite načine, ponekad čak i istovremenim stvaranjem međuprožimajućih prstenova, čak i bez hemijskog čvora (olimpijska mreža, mreža poštanski lanac)[56]. Metode koje se najčešće koriste za sintezu polimernih mreža obično ne omogućavaju potpunu kontrolu unutrašnje strukture nastalih mreža. Radikalna polimerizacija je u osnovi nasumičan proces. Čak i kada oba monomera nestaju istom brzinom (što obično nije slučaj), prosečna dužina elastičnih lanaca može se izračunati samo približno, a postiže se i široka raspodela dužina lanaca. Reakcioni sistem želira u ranom stadijumu reakcije, tačka gela nije dobro definisana. Brojne reakcije prenosa lanaca utiču na porast sadržaja visećih lanaca. Šematski prikaz ansambala linearnih lanaca koji se spajaju u beskonačnu mrežu je dat na slici 2.14. U nekim slučajevima mreže nisu čak ni makroskopski homogene, naročito ako u toku reakcije dolazi do „sinerezisa”, tj. izbacivanja rastvarača. Sličan kriticism se može primeniti i na mreže nastale polikondenzacijom, kod kojih se za postizanje umrežene strukture zahteva bar jedna trofunkcionalna ili višefunkcionalna reakciona

komponenta. Mreže se često dobijaju i procesima „vulkanizacije“ na linearnim „primarnim“ makromolekulima. Umrežavanje se odvija kao nasumično, a dužina elastično aktivnih lanaca mreže, EANC (elastically active network chains) za dati uzorak varira u širokom opsegu. Poznavanje ukupnog broja nastalih čvorova je nemoguće. U toku reakcije „vulkanizacije“ takođe nastaju lanci čija se oba kraja završavaju u istom čvoru mreže, tzv. petlje (loops) i dupli spojevi što znatno smanjuje broj EANC.



Slika 2.14. Šematski prikaz ansambla linearnih polimernih lanaca koji se kovalentnim vezama spajaju u beskonačnu mrežu[57]

Savršena mreža mora da ispunjava sledeće zahteve[56]:

1. Mreža mora da bude homogena, što podrazumeva konstantnost gustine segmenata i gustine umreženja u celom posmatranom uzorku;
2. Mreža mora biti izgrađena isključivo od elastično aktivnih lanaca koji imaju zadatak da spoje dva različita čvora mreže;
3. Lanci moraju da budu dovoljno dugački, a prosečan stepen polimerizacije mora da bude poznat, što znači da lanci u tom slučaju podležu Gauss-ovoj statistici;
4. Funkcionalnost čvorova u gelu mora biti poznata i konstantna, pri čemu funkcionalnost predstavlja broj elastično aktivnih lanaca koji se sreću u istoj tački.

Modelne mreže čija je struktura najbliža idealnoj se dobijaju anjonskom blok kopolimerizacijom, anjonskim deaktivacionim umrežavanjem ili spajanjem krajeva lanaca teleheličnih prekursora. Navedeni postupci su često višestepni, razdvojena je polimerizacija od reakcije u kojoj nastaje mreža.

Razvoj i razumevanje relacija nastajanje–struktura–svojstva kod polifunkcionalnih sistema koji se umrežavaju i granaju je teži, nego kod dvofunkcionalnih sistema koji daju linearne polimere. Distribucija stepena

polimerizacije postaje veoma široka kada se dostigne gel tačka. Prisustvo beskonačnog molekula (gela) iznad gel tačke i ograničen broj eksperimentalnih metoda za ispitivanje strukture gela su glavni razlozi za postavljanje tih relacija. Iz tih razloga su eksperimentalno potvrđene teorije primenjive za nastajanje realnih mreža od izuzetnog značaja za razumevanje i predviđanje navedenih relacija. Proučavanje polimernih mreža je od velikog teorijskog i praktičnog značaja, a glavni ciljevi su nalaženje matematičkih relacija koje povezuju strukturu i ponašanje, tj omogućuju predviđanje svojstava ako su poznate karakteristike mreže i obratno. Polimerna mreža karakteriše se brojem čvorova mreže, dužinom lanaca između dva čvora mreže, kao i funkcionalnošću mreže, tj brojem lanaca koji prolaze iz svakog čvora mreže.

Do sada razvijene teorije nastajanja polimernih mreža se mogu grupisati u dve glavne kategorije:

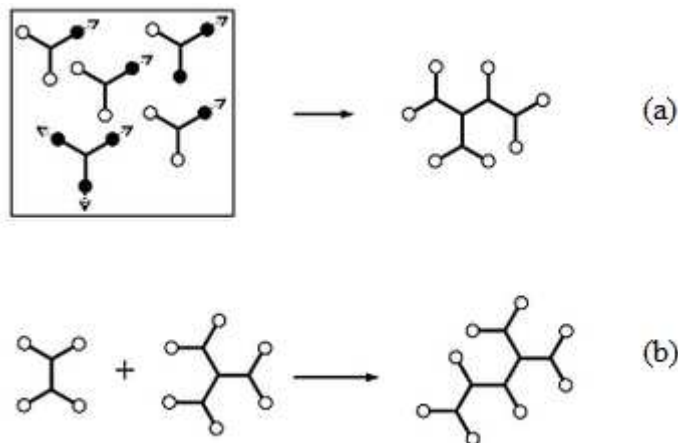
1. Modeli na bazi grafova koji nisu direktno povezani sa dimenzionalnošću prostora. Prisustvo prostornih korelacija, kao što je ciklizacija, uzima se u obzir samo kao aproksimacija (obično kao aproksimacija srednjeg polja);
2. Simulacija nastajanja mreža u n-dimenzionalnom prostoru upotrebom rešetke ili kompjuterskom simulacijom na rešetci.

Teorije iz prve kategorije se dele zavisno od načina kako generišu molekule u toku reakcije nastajanja polimernih mreža na:

- 1a. Statističke teorije u kojima se razgranate i umrežene strukture generišu iz monomernih jedinica ili većih strukturnih fragmenata.
- 1b. Kinetičke (koagulacione) teorije u kojima se proces grananja opisuje preko beskonačnog seta kinetičkih diferencijalnih jednačina zasnovanih na zakonu o dejstvu masa ili preko diferencijalnih jednačina „Smoluckowskog“, preko kojih se mogu aproksimirati i drugi oblici kontrole reakcija osim hemijsko-kinetičkih.

Na slici 2.15 prikazano je kako se generišu strukturne jedinice primenom statističkog (slika 2.15.a) i kinetičkog (slika 2.15.b) modela. Primena teorije granajućih procesa je ograničena samo na situacije u kojima nisu prisutne korelacije na velikim rastojanjima koje nastaju zbog specifičnih reakcionih mehanizama kao što su SEPO (supstituisanog efekta prvog okruženja, first shell substitution effect) ili inicirane polureakcije. Ukoliko je prisutan supstituisan efekat prvog okruženja na jedinicama iz kojih se izrađuje mreža,

mora se primeniti kinetički metod, a primena statističke teorije daće samo aproksimativne rezultate.

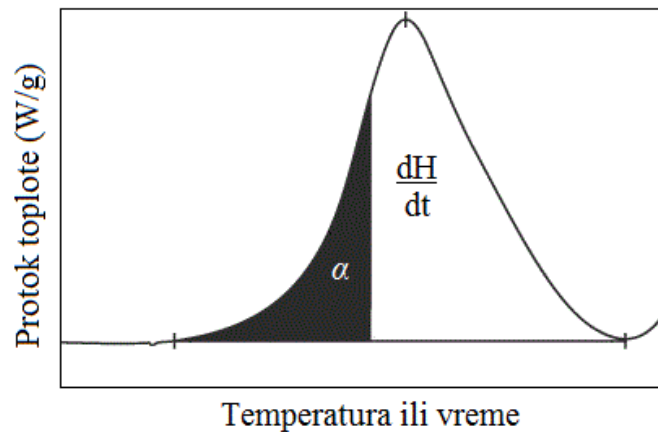


Slika 2.15. Razlika između a) statističke i b) kinetičke teorije nastajanja polimernih mreža[58]

2.8. Određivanje kinetičkih parametara reakcija umrežavanja DSC metodom

Termoanalitičke metode kao što su termogravimetrija (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC) se primenjuju pri izučavanju hemijskih reakcija, između ostalog i umrežavanja smola. Pri tome se temperatura uzorka programirano povećava ili se uzorci ispituju u izotermnim uslovima.

DSC metoda omogućava proučavanje svih fizičkih ili hemijskih transformacija koje su vezane sa toplotnim efektima. Metoda se bazira na merenju razlike sadržaja toplote u uzorku i referenci u funkciji temperature ili vremena. Diferencijalna kalorimetrija se može koristiti za merenje toplotnog kapaciteta, određivanje niza termodinamičkih veličina, toplota prelaza (topljenje, kristalizacije), toplote hemijskih reakcija (polimerizacije, oksidacije, degradacije i reakcija kod kojih nastaju umrežene strukture), određivanje kinetičkih parametara (energije aktivacije, konstanti brzina reakcije i reda reakcije)[59]. Na slici 2.16 prikazana je DSC kriva za reakciju umrežavanja.



Slika 2.16. DSC kriva za reakciju umrežavanja

Površina ispod DSC krive direktno je proporcionalna promeni toplote ΔH . Brzina reakcije se može opisati jednačinom:

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

Ukupna toplota reakcije ΔH jednaka je:

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

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

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

Za izračunavanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja na osnovu neizotermkih DSC krivih, koriste se metode koje su razvili Freeman-Carrol, Kissinger, Ozawa, Crane-Ellestein, kao i metode izokonverzije: Kissinger-Akahira-Sunose i Ozawa-Flynn-Wall.

Metode sa n-tim redom reakcije

Jednačina brzine reakcije, koja uključuje izučavanje kinetike umrežavanja smola može biti izražena opštom jednačinom, kao:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.5)$$

gde je α stepen reagovanja, t je vreme (s), a n je red reakcije.

Metoda Freeman-Carroll-a

Modifikovani oblik jednačine Freeman–Carroll[60] preko stepena konverzije se može iskoristiti za analizu DSC krive[59]:

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta(1-\alpha)} = -\frac{Ea}{R} \cdot \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)} + n \quad (2.6)$$

Ova jednačina geometrijski gledano predstavlja pravu. Vrednosti za nezavisnu i zavisnu promenjivu mogu se dobiti iz eksperimentalnih podataka. Odsečak na ordinati predstavlja red reakcije (n), a iz nagiba se određuje energija aktivacije (Ea).

Metoda Crane-Ellestein-a[61]

Polazeći od osnovnih izraza za dobijanje prividnih kinetičkih parametara, od toga da za prividnu konstantu brzine reakcije (k) važi Arrhenius-ova jednačina i da su prividni predeksponencijalni faktor (A) i prividna energija aktivacije (Ea) konstantne vrednosti tokom cele reakcije, tj. da ne zavise od stepena konverzije (α), pri konstantnoj brzini zagrevanja $\beta=dT/dt$, Crane je dobio jednačinu:

$$\frac{dH}{dT} = A \cdot \left(\frac{\Delta H}{\beta} \right) \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT} \right) \cdot (1-\alpha)^n \quad (2.7)$$

Metoda Kissinger-a[62]

Kissinger je predložio nekoliko jednačina za dobijanje prividnih kinetičkih parametara iz DSC krivih u zavisnosti od reda reakcije:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln\left(\frac{A}{RT} \right) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad \text{za } n = 1 \quad (2.8)$$

$$n \cdot (1-\alpha_m)^{n-1} = 1 + (n-1) \cdot \frac{2RT_m}{Ea} \quad \text{za } n \neq 1 \quad (2.9)$$

gde su: T_m – temperatura maksimuma/minimuma pika DSC krive; α_m – stepen konverzije do temperature T_m . Nešto kasnije izvedena je jednačina za red reakcije veći od 1:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln\left(\frac{C_0^{n-1} \cdot A \cdot R}{Ea} \right) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad \text{za } n > 1 \text{ i } n \neq 1 \quad (2.10)$$

što ukazuje da energija aktivacije (E_a) može da se dobije iz nagiba prave $\ln(\beta/T_m^2)$ u funkciji $1/T_m$ za bilo koju vrednost reda reakcije (n). Jednačina (2.10) je empirijski izvedena.

Izučavanje kinetike umrežavanja metodama izokonverzije

Metode izokonverzije su zasnovane na obradi dinamičkih DSC krivih. Jednačina brzine reakcije, koja uključuje izučavanje kinetike umrežavanja smola može biti izražena opštom jednačinom, kao:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (2.11)$$

Uzimajući u obzir da jednačina (2.11) važi za umrežavanje u dinamičkom režimu i da je

$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}$, gde je β brzina zagrevanja ($K \text{ min}^{-1}$) jednačina (2.11) se može napisati kao:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{(-E_a/RT)} f(\alpha) \quad (2.12)$$

gde je T temperatura (K), A je predeksponencijalni faktor, E_a je energija aktivacije, R je univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i α je stepen reagovanja. Na ovaj način, jednačina (2.12) se može izraziti u obliku integrala:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{(-E_a/RT)} dT \quad (2.13)$$

Ozawa i Kissinger izokonverzijske metode se često koriste za određivanje energije aktivacije kod neizotermnih procesa. Osnova oba metoda je činjenica da promena brzine zagrevanja (β) izaziva pomeranje temperaturnog maksimuma $T_{maks}(\beta)$. Koristeći jednačinu:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{maks}^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{maks}} \quad (2.14)$$

i predstavljajući $\ln\left(\frac{\beta}{T_{maks}^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_{maks}}\right)$ iz nagiba krive se dobija vrednost za energiju aktivacije reakcije umrežavanja po metodu Kissinger-a. Ukoliko se nacrtaju $\ln\beta$ u funkciji $1/T_{maks}$ dobija se vrednost energije aktivacije za umrežavanje po Ozawa metodu.

Model Kissinger-Akahira-Sunose[62] model je opisan sledećom jednačinom (2.15):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{Ea g(\alpha)}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (2.15)$$

Ozawa-Flynn-Wall izokonverzijski model[63] koji se zasniva na jednačini (2.16) je u ovom radu primenjen za transformaciju neizotermnih DSC rezultata u izotermne:

$$\log \beta = A' - 0.4567 \frac{Ea}{RT} \quad (2.16)$$

gde je β brzina zagrevanja ($K \text{ min}^{-1}$), Ea je energija aktivacije ($J \text{ mol}^{-1}$), R je gasna konstanta ($8.31 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$), T je temperatura (K) i A' se može izraziti kao:

$$A' = \log\left[\frac{k_0 Ea}{Rg(\alpha)}\right] - 2.315 \quad (2.17)$$

gde je α prividni stepen reagovanja, k_0 predeksponencijalni faktor i $g(\alpha)$ je funkcija stepena reagovanja:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} dt = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} t \quad (2.18)$$

Vrednosti A' i Ea dobijene iz jednačine (2.16), za različite vrednosti prividnog stepena reagovanja, se koriste za određivanje vrednosti nove konstante, A :

$$A = \ln\left[\frac{g(\alpha)}{k_0}\right] \quad (2.19)$$



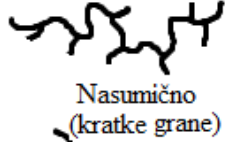

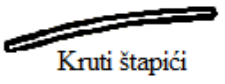

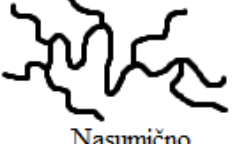



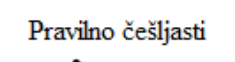
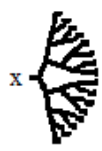



Konstanta A omogućava transformaciju dinamičkih u izotermne podatke, jednačina (2.20):

$$\ln t = A + \frac{Ea}{RT} \quad (2.20)$$

2.9. Dendritski makromolekuli

Svojstva makromolekulskih jedinjenja određuju tri fundamentalne karakteristike njihove strukture, koje obuhvataju hemijski sastav, raspodelu molskih masa i makromolekulsku građu (arhitekturu)[64]. Makromolekulska građa je jedna od najvažnijih strukturnih karakteristika polimera koja određuje njihova svojstva, a samim tim i oblasti primene[65]. U odnosu na arhitekturu, svi danas poznati tipovi

makromolekula, mogu se svrstati u jednu od četiri glavne grupe: *linearne, umrežene, razgranate i dendritske* (slika 2.17). Većina sintetskih i prirodnih makromolekula ima jednostavnu linearnu strukturu, koja se sastoji od velikog broja ponavljajućih monomernih jedinica. Kod ovakvih molekula funkcionalne grupe se nalaze na krajevima lanca i one imaju veoma mali uticaj na hemijska i fizička svojstva polimera. Dendritski makromolekuli imaju potpuno drugačiju strukturu, a samim tim i drugačija svojstva u odnosu na linearne makromolekule sličnih molskih masa. Osnovne karakteristike dendritske građe makromolekula su veoma razgranata struktura i veliki broj krajnjih funkcionalnih grupa[66].

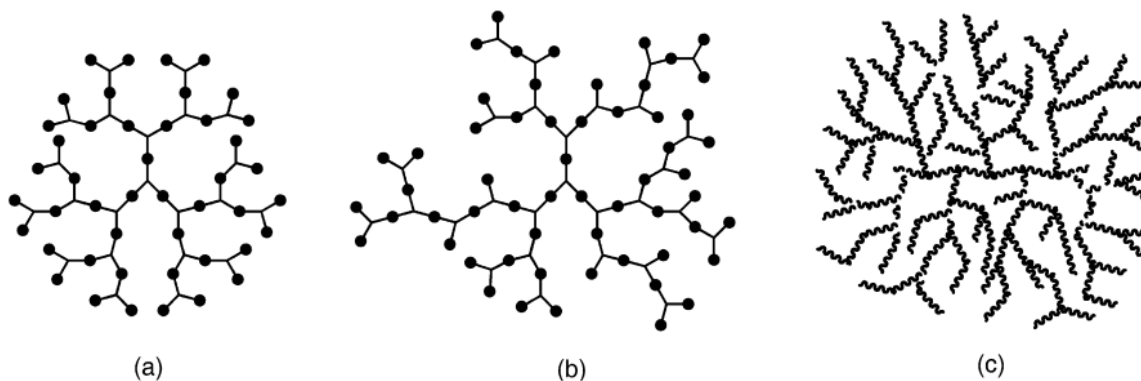
Linearni	Umreženi	Razgranati	Dendritski
 Savitljivo klupko	 Blago umreženi	 Nasumično (kratke grane)	 Nasumično hiperrazgranati
 Kruti štapići	 Gusto umrežen	 Nasumično (duge grane)	 Dendigrafi
 Ciklični (zatvoreni linearni)	 Ispletene mreže	 Pravilno češljasti	 Dendroni
 Polirotaksani		 Pravilno zvezdasti	 Dendrimeri

Slika 2.17. Osnovni tipovi makromolekulske građe (arhitekture)[67]

Uticaj molekulske građe (arhitekture) na svojstva i ponašanje jedinjenja malih molskih masa poznat je u klasičnoj organskoj hemiji već duže od jednog i po veka. Naime, inspirisan otkrićem Faraday-a da buten i etilen, iako sačinjeni isključivo od ugljenika i vodonika i to u identičnom atomskom odnosu od 1:2, imaju veoma različita fizička i hemijska svojstva (kao što su na primer: temperature topljenja i ključanja, gustine, ponašanje pri sagorevanju, itd.), Berzelius je još 1831. godine prvi predložio da „od supstanci koje imaju identični sastav i molsku masu, ali različitu molekulsku

arhitekturu, treba oćekivati da pokazuju različita svojstva”, i nazvao takve supstance *izomeri*[67]. U nauci o makromolekulima, međutim, ovakvo shvatanje fundamentalnog znaćaja molekulske građe do sada još uvek nije dovoljno jasno izraženo, iako u stvari postoji obilje dokaza da se svaka od ćetiri glavne grupe makromolekulske arhitekture sa slike 2.17, odlikuje nekim jedinstvenim i karakteristićnim svojstvima koja su zajednića za sve pripadnike te grupe bez obzira na njihov hemijski sastav i raspodelu molskih masa, a različite od svih drugih grupa. Tako na primer, svi linearni polimeri (kolona I na slici 2.17) se generalno odlikuju uspostavljanjem intermolekulskih ili intersegmentalnih interakcija tipa „preplitaja” (koje se kod fleksibilnih makromolekulskih lanaca mogu zamisliti kao fizićke „omće” ili „petlje”, dok kod krutih imaju složenije znaćenje), lako se šire i zauzimaju relativno veliku zapreminu kada su rastvoreni, pokreću se „reptacijom” ili zmijolikim pokretima, itd. S druge strane, za razliku od linearnih, umreženi polimeri (kolona II na slici 2.17) su nerastvorne supstance, koje izlozene dejstvu rastvaraća mogu samo ogranićeno da nabubre usled prostornog širenja molekulske mreže pod dejstvom prodiranja molekula rastvaraća, pokazuju karakteristićnu „gumoliku elastićnost” kada su izlozeni spoljašnjem naponu i više ili manje izraženu delimićnu propustljivost prema difuziji malih molekula kroz njihovu masu. Između ove dve grupe, nalaze se klasićni razgranati makromolekuli (kolona III na slici 2.17), kao što su na primer polietileni niske ili visoke gustine, skrob ili celuloza, koji sadrže ne samo više od dva kraja lanca po molekulu (što odlikuje ćisto linearne makromolekule), već isto tako i više od jednog makromolekula po uzorku (što je karakteristika idealnih mreža). Ovi polimeri pokazuju karakteristićnu ekspanziju segmenata u blizini tzv. „teta” stanja (stanje u kome ili nema nikakvih interakcija između susednih segmenata polimera, niti između tih segmenata i molekula rastvaraća, ili su te interakcije jednakog intenziteta, a suprotnog smera, pa se međusobno poništavaju), u rastvorima po pravilu zauzimaju manju zapreminu od linearnih lanaca istog hemijskog sastava i uporedive molske mase, imaju nižu viskoznost rastvora i/ili rastopa od rastvora uporedivih linearnih makromolekula, i tzv. sekundarne relaksacije na nižim temperaturama od temperature prelaska u staklasto stanje, koje su karakteristićne za pokretanje boćnih grana[67]. Navedeni primeri jasno ukazuju na veliki uticaj koji makromolekulska arhitektura ima na makroskopska svojstva polimernih materijala i istu svrstavaju, zajedno sa hemijskim sastavom i raspodelom molskih masa, među fundamentalna strukturna svojstva makromolekula

koja direktno ili indirektno predodređuju sva svojstva polimernih materijala, uključujući karakteristične parametre za preradu i oblikovanje, kao i uslove i oblasti primene. Na osnovu prethodno rečenog, Dvornić je formulisao novi *princip skeletnog makromolekulskog izomerizma*[65], na sledeći način: *od makromolekulskih supstanci koje su izgrađene od identičnih osnovnih hemijskih jedinica, u identičnim relativnim međusobnim brojčanim odnosima, ali u različitim prostornim rasporedima, treba očekivati da pokazuju različita svojstva i makroskopsko ponašanje*. Prema ovako formulisanom principu skeletnog makromolekulskog izomerizma, od dendritskih makromolekula, koji predstavljaju najskorije otkrivenu grupu polimera (kolona IV na slici 2.17), treba očekivati da pokazuju neka jedinstvena svojstva, koja nisu svojstvena nijednoj drugoj od prethodne tri grupe klasičnih makromolekula.



Slika 2.18. Poređenje strukture (a) dendrimera, (b) hiperrazgranatog makromolekula i (c) dendrigrafa[68]

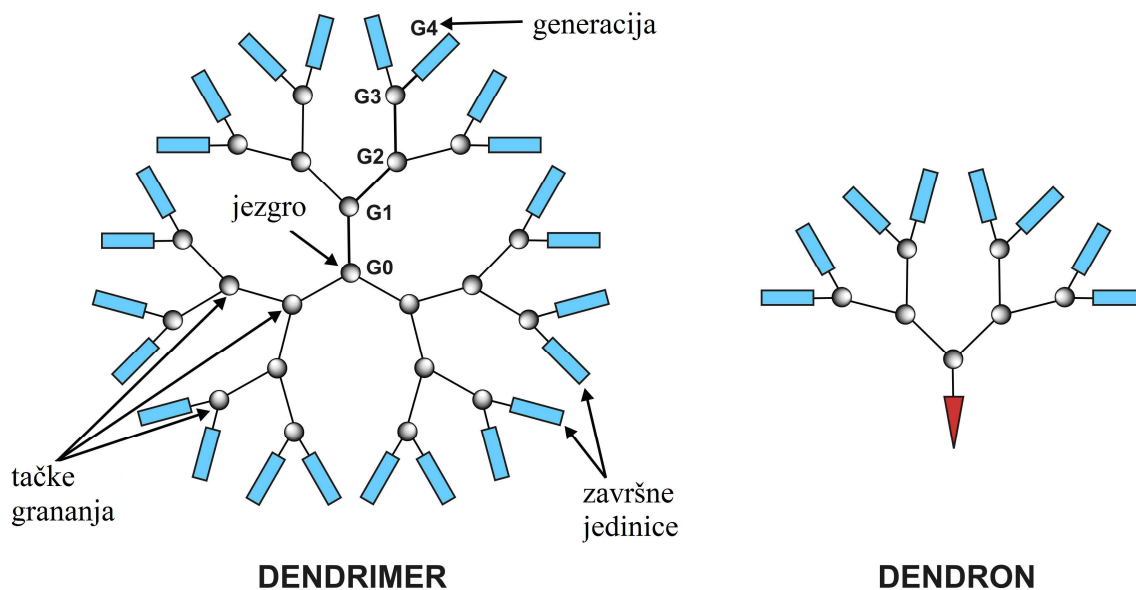
Kao što se vidi na slici 2.18, ova nova grupa makromolekula već obuhvata tri različite podvrste koje se mogu označiti kao: najpravilnije građeni dendritski, zvezdasto razgranati, makromolekuli ili *dendrimeri* ((a) na slici 2.18), nasumično *hiperrazgranati makromolekuli* ((b) na slici 2.18) i *dendrigrafti* ili dendritski „češljasto” razgranati makromolekuli ((c) na slici 2.18)[68, 69]. Dendritski polimeri se razlikuju po savršenosti građe[70]. Dendrimeri su pravilno razgranati, monodisperzni polimeri potpuno definisane strukture, dok su hiperrazgranati polimeri nasumično razgranati i polidisperzni. Prema građi dendrigraft polimeri se nalaze između dendrimera i hiperrazgranatih makromolekula, kontrolisane su strukture i ograničene polidisperznosti[66, 71-73].

Dendritski polimeri se sintetišu polimerizacijom monomera tipa A_xB ($x \geq 2$), tj. monomera koji imaju jednu funkcionalnu grupu tipa B i dve ili više funkcionalnih grupa tipa A[74]. Usled svoje specifične strukture dendritski polimeri imaju neka jedinstvena svojstva u poređenju sa linearnim i slabo razgranatim polimerima. Oni imaju nižu viskoznost rastopa i rastvora u odnosu na linearne polimere sličnih molskih masa. S druge strane, veliki broj krajnjih funkcionalnih grupa otvara mogućnost njihove modifikacije i primene u različitim oblastima[70, 72, 73, 75-78]. Mnogi naučnici su fokusirali svoju pažnju na sintezu novih dendritskih polimera i njihovu upotrebu [70-73, 78-82, 85].

Dendrimeri su do sada privukli veliku pažnju, prevashodno zbog svoje izuzetno pravilne građe koja proističe iz mogućnosti kontrolisanja njihove sinteze[69, 85]. Sintetisano je preko 50 različitih tipova dendrimera, koji se razlikuju po svom hemijskom sastavu, i preko 150 raznih modifikovanih derivata, kod kojih su na istu unutrašnju molekulsku „armaturu“ „prikačene“ različite spoljašnje grupe[86]. Hiperrazgranati polimeri imaju šire polje primene zato što dendrimeri zahtevaju dugu, komplikovanu i skupu sintezu, pa njihova proizvodnja u velikim količinama nije isplativa[78]. Interesovanje za dendritske polimere se sve više širi i prelazi iz domena hemije makromolekula i organske sinteze u mnoge druge oblasti, kao što su nauka o materijalima, fizika, biohemija i biologija, medicina, farmakologija, genetika, agrohemija, elektronika, kataliza, optika i optoelektronika, inženjering i druge[86-88].

2.9.1. Dendrimeri

Sama reč *dendrimer* je smišljena tako da odmah skrene pažnju na arhitekturu ovih molekula čiji osnovni sastavni delovi, pojedinačni *dendroni*, podsećaju na građu drveta. Zato je naziv izveden iz grčkih reči za drvo *dendron* i dodatka *mer* koji je pozajmljen iz hemije polimera da bi označio najmanju strukturnu jedinicu koja se u jednom molekulu mnogo puta pravilno ponavlja. Dendrimer se preciznije definiše kao makromolekul sačinjen od dva ili više osnovna dendrona koji počinju iz zajedničkog centra, slika 2.19. Sam centar, koji se naziva *jezgro* (engl. core), se može sastojati od samo jednog atoma ili grupe atoma[85].



Slika 2.19. Šematski prikaz dendrimera i dendrona

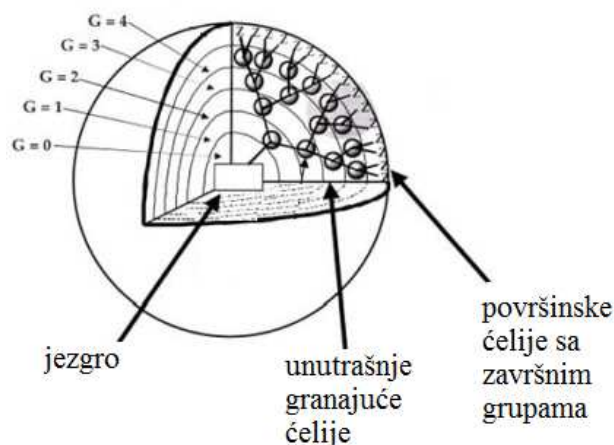
Uproščeno rečeno, najjednostavniji dendrimer bio bi izgrađen od samo dva dendrona, to jest, analogno građi drveta sastojao bi se od stabla i krošnje (jedan dendron), kovalentno povezanim sa razgranatim korenom (drugi dendron) (slika 2.20).



Slika 2.20. Razgranato drvo kao izvor inspiracije za sintezu dendritskih polimera.
Dendrimeri se mogu shvatiti kao makromolekulska mimikrija drveta[66]

Prvi dendrimeri sintetisani su početkom osamdestih godina dvadesetog veka. Tada je Tomalia[89] prvi put uveo termin *dendrimer*. Otprilike u isto vreme, Newkome[82] objavljuje radove o sličnim polimerima koje je nazvao *arbolima* od latinskog naziva za drvo (lat. *arbol*). U literaturi se često sreće i naziv *kaskadni polimeri*, ali je naziv dendrimer ipak najzastupljeniji[89].

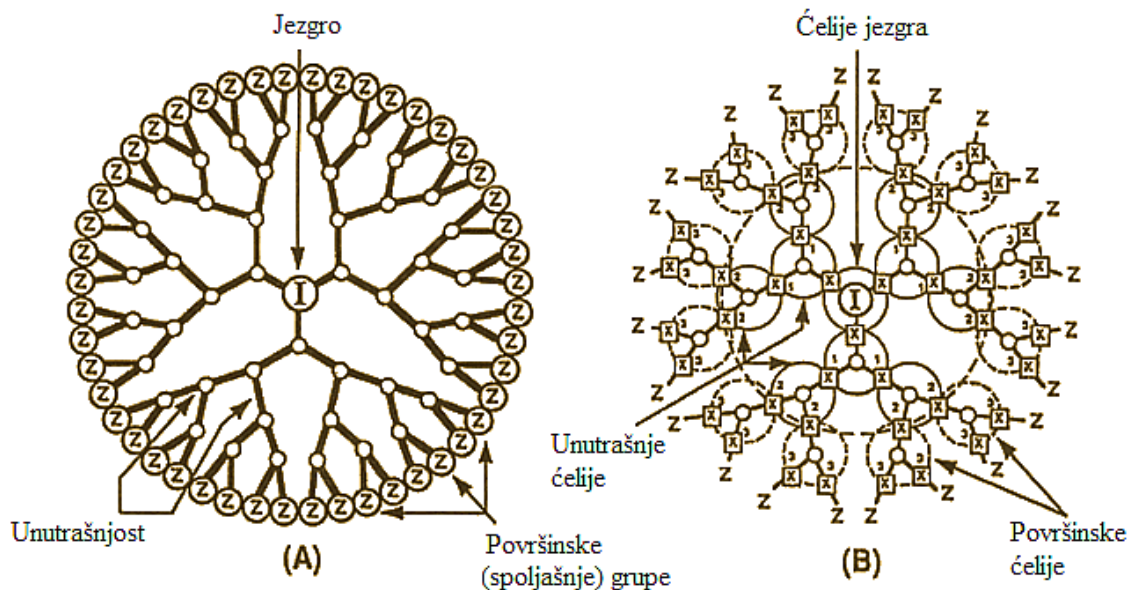
Molekul dendrimera ima oblik globule, pri čemu se monomerne jedinice radijalno ređaju oko centralnog molekula monomera, tj jezgra, slika 2.21. Monomeri moraju biti višefunkcionalni molekuli i to tipa A_xB . Oni se ređaju u slojevima oko jezgra i to tako da su sve grupe tipa A izreagovale sa grupama B iz narednog sloja. Na površini se nalazi sloj izgrađen od A_xB jedinica koje nose završne grupe tipa A. Svaki sloj molekula monomera naziva se generacija. Tako monomeri koji su vezani za jezgro pripadaju prvoj, a oni vezani za njih pripadaju drugoj generaciji itd (slika 2.19).



Slika 2.21. Građa dendrimera

Kao što se vidi sa slike 2.22, osnovni gradivni element strukture dendrimera je razgranata ćelija. Svaki molekul dendrimera sadrži tri različite vrste takvih ćelija: centralnu ćeliju, u čijem centru je jezgro (I), unutrašnje ćelije (-o<), koje su radijalno raspoređene u koncentričnim slojevima oko jezgra i zajedno čine skeletnu građu molekula i površinske ćelije, koje se nalaze u sloju najudaljenijem od jezgra, a završavaju se spoljašnjim ili površinskim grupama (Z), koje mogu biti reaktivne ili inertne. Sve ćelije sadrže tačku grananja iz koje polaze linearni segmenti („konektori”) koji se protežu do susednih tačaka grananja. Zajedno, oni definišu prostor svake ćelije, koji je zabranjen za sve druge. Svi molekulski parametri dendrimera su direktno

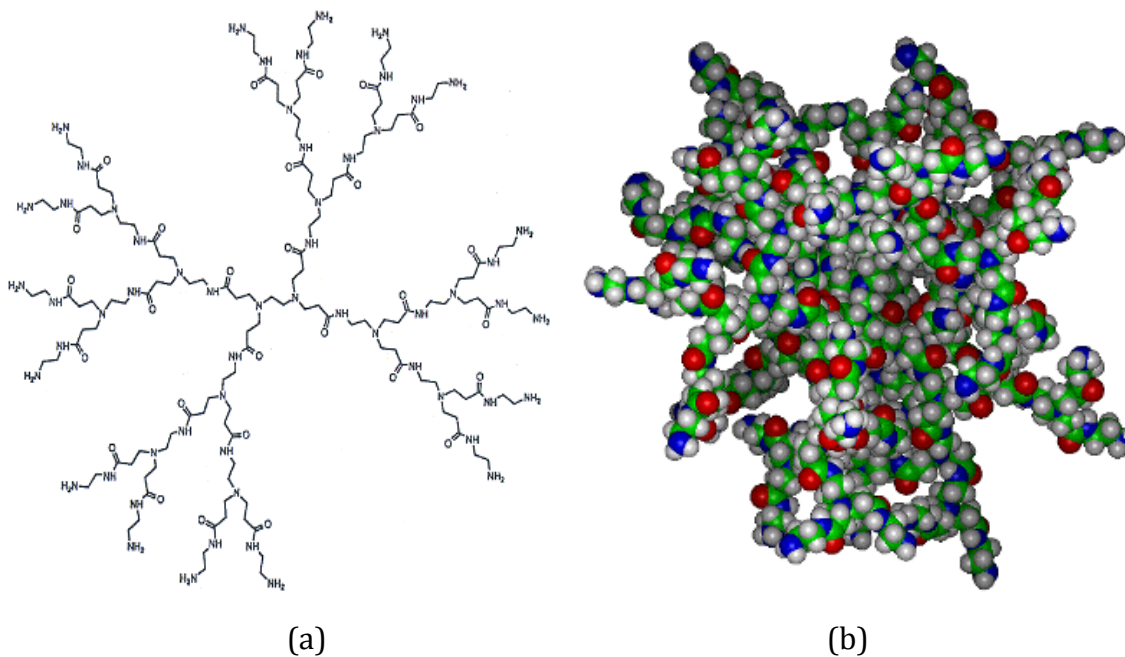
određeni brojem i osnovnim strukturnim parametrima ćelija, koji uključuju: vrstu i veličinu atoma, valentnost i dužinu međusobnih veza, uglove između tih veza i unutrašnju konformacionu fleksibilnost segmenata. Glavni molekularni parametri dendrimera su: veličina, oblik, hemijski tip spoljašnje površine, fleksibilnost i intramolekulska morfologija ili topologija[66].



Slika 2.22. Osnovni elementi strukture dendrimera i fundamentalni gradivni blokovi njihove makromolekulske arhitekture[66].

Flory[90] je bio prvi koji je početkom 1950-tih, teorijski opisao sintezu veoma razgranatih polimera dobijenih polikondenzacijom višefunkcionalnih A_xB monomera ($x \geq 2$), gde su A i B oznake za slobodne funkcionalne grupe, koje mogu reagovati samo jedna sa drugom, a ne među sobom. S obzirom da su sintetisani hiperrazgranati polimeri imali široku raspodelu molskih masa i loša mehanička svojstva, dalja istraživanja su prekinuta. Prvi rad o sintezi dendrimera je publikovan 30 godina kasnije. Ispostavilo se da dendrimeri imaju jedinstvena i specifična svojstva u odnosu na linearne analoge sličnih molskih masa. Godine 1978. Vogtle i saradnici[91] su objavili prvi pokušaj sinteze dendrimera, a sredinom 1980-tih Tomalia[92] i Newkome[93] su razvili metod sinteze dendrimera i ispitali njihova svojstva. Od tada, veliki broj različitih monomera je korišćen za dobijanje savršeno razgranatih struktura. Neki od strukturno različitih grupa dendrimera koji se susreću u literaturi se zasnivaju na

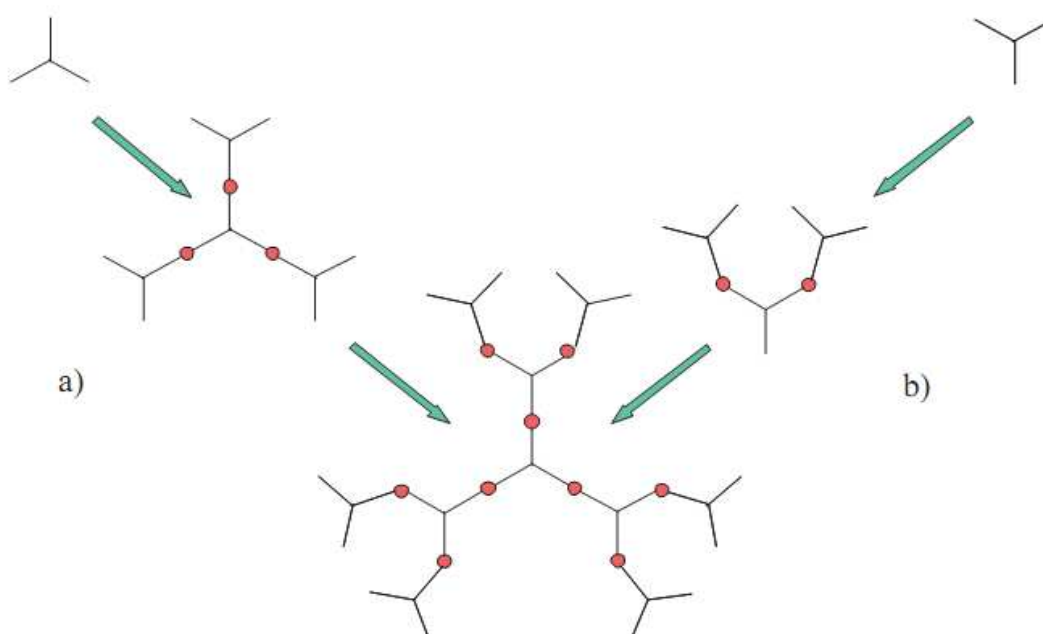
poli(amidoaminima) (PAMAM)[92], poli(ariletrima)[94], alifatsko-aromatskim i potpuno aromatskim amidima[95, 96], alifatskim polietrima[97] i poliestrima[98]. Dendrimeri su veoma skupi i jako ih je teško nabaviti. Veoma mali broj kompanija prodaje dendrimere, to su *Polymer Factory Sweden AB*[99] koji proizvode dendrimere na bazi dimetilpropionske kiseline (2,2-bis(hidroksimetil)propionska kiselina, bisMPA) i *Dendritech*[100] koji jedini proizvode u kilogramskim količinama PAMAM, dok *Dendritic Nanotechnologies Inc.*[101] proizvodi PAMAM u manjim količinama. Poli(amidoamin) (PAMAM) je verovatno najpoznatiji dendrimer, slika 2.23. Jezgro PAMAM je diamin (najčešće etilendiamin) koji je proreagovao sa metilakrilatom, a zatim se reakcija nastavlja sa etilendiaminima pri čemu rastu generacije i dobijaju se proizvodi različitih svojstava[102].



Slika 2.23. Šematski prikaz (a) druge i (b) četvrte generacije PAMAM

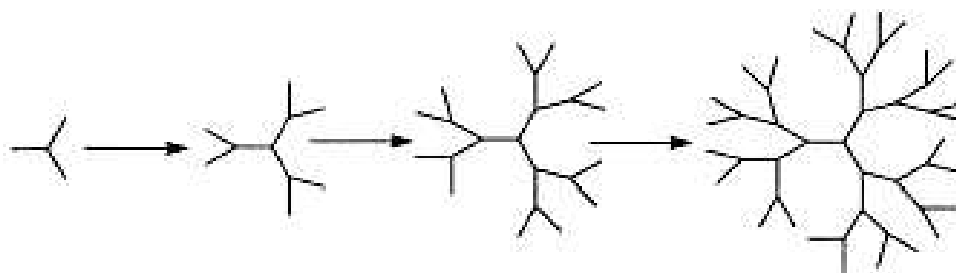
Osnovni postupci sintezi dendrimera su divergentni ili konvergentni, slika 2.24. Oba postupka su zasnovana na postupnoj, radijalnoj izgradnji makromolekula, koja se kod divergentne sinteze vrše u smeru od jezgra prema spoljašnjoj površini[103], a kod konvergentne sinteze obrnuto, tj. od funkcionalnih grupa, koje će tek tokom sinteze formirati spoljašnju površinu, prema unutrašnjosti, tj prema jezgru[104]. U oba slučaja, rast dendrimera je matematički precizno definisan, tako da se kroz sukcesivne stupnjeve sinteze, koje se nazivaju generacijama, broj površinskih funkcionalnih grupa

povećava geometrijskom progresijom, odnosno, udvostručuje se ili utrostručuje u svakoj generaciji, zavisno od funkcionalnosti tačaka grananja[69]. Zbog toga je i porast molske mase dendrimera od jedne generacije do sledeće, vrlo precizno definisan prirodom mehanizma rasta, a dobijeni proizvodi su po pravilu izrazito monodisperzni, čak i onda kada dostignu molske mase od milion, pa i više. To je značajan napredak u sintezi polimera ujednačenih makromolekula, jer se, zbog statističke prirode klasičnih reakcija polimerizacije, svi ostali glavni tipovi makromolekulske arhitekture sa slike 2.17, odlikuju značajno širim raspedelama molskih masa[85].



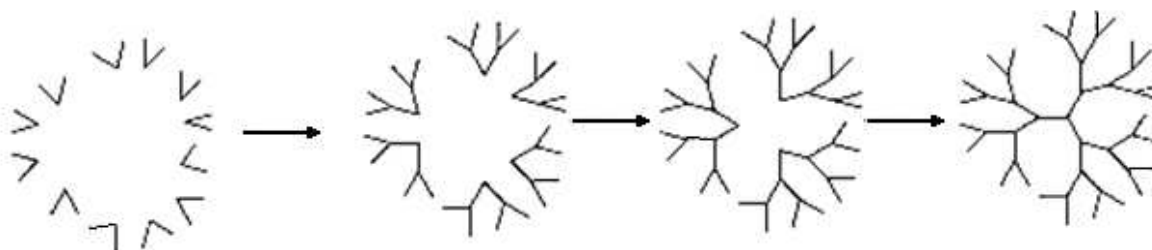
Slika 2.24. Osnovni postupci sinteze dendrimera a) divergentni i b) konvergentni[105]

Divergentna metoda sinteze dendrimera sastoji se iz dva koraka: aktivacije funkcionalnih grupa na površini i adicije sledećeg sloja monomernih jedinica. Reakcija započinje na jezgru za koje se vezuje prva generacija monomera tipa A_xB . Kada su sva reaktivna mesta zauzeta adicija se zaustavlja, pošto su krajnje funkcionalne grupe tipa A prethodne generacije zaštićene. Da bi se sinteza nastavila krajnje grupe moraju biti aktivirane. Nakon aktivacije adira se nova generacija monomera. Ovi koraci se ponavljaju sve dok se ne doda poslednja generacija monomera. Šematski prikaz divergentne metode prikazan je na slici 2.25.



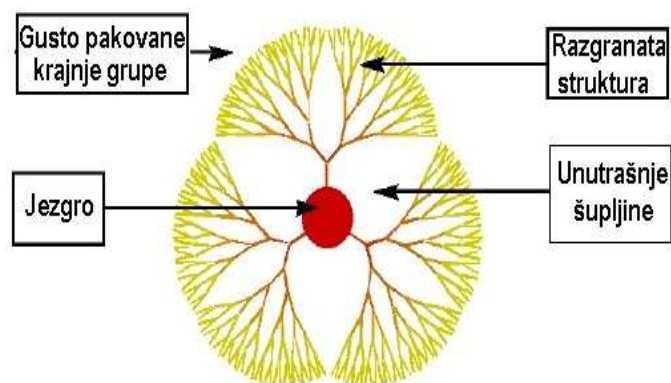
Slika 2.25. Šematski prikaz rasta dendrimera divergentnom metodom sinteze[106]

Kod **konvergentne sinteze** rast započinje od spoljašnje površine koja nosi završne funkcionalne grupe (tipa A) i ide ka unutrašnjosti molekula. Završava se povezivanjem nekoliko fragmenata dendrimera (dendrona) za jezgro. Šematski prikaz konvergentne metode dat je na slici 2.26.



Slika 2.26. Šematski prikaz rasta dendrimera konvergentnom metodom sinteze[106]

Bez obzira na metodu kojom je sintetisan, rast dendrimera se odvija na definisan način i njegova struktura je ujednačena. U svakom stepenu sinteze broj krajnjih grupa na površini molekula se uvećava (u zavisnosti od tipa A_xB monomera) u svakoj narednoj generaciji. Na taj način porastom generacije dendrimeri postaju globularni, skoro sferni u višim generacijama sa gustim spoljašnjim omotačem koji čini „ljusku“ dendrimera i međuslojem između ljuske i jezgra (slika 2.27)[107].



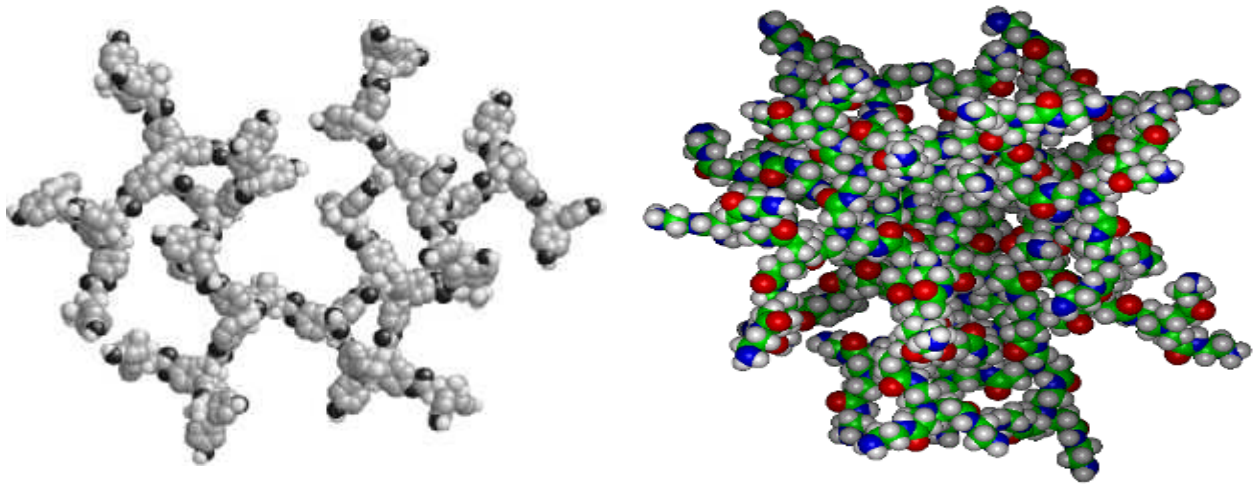
Slika 2.27. Globularna struktura dendrimera

Aktivacija i deaktivacija krajnjih funkcionalnih grupa prilikom sinteze vrši se da ne bi došlo do nastajanja defekata u strukturi dendrimera. Defektima se smatraju neproreagovale grupe tipa A koje ostaju zarobljene u međusloju, što narušava savršenost građe dendrimera. Zbog svoje savršene strukture dendrimeri su monodisperzni polimeri ($M_w/M_n = 1,00-1,05$). Sa izuzetkom nekih polipeptida dobijenih kombinacijama postupaka sinteze makromolekula i bioinženjeringa, dendrimeri predstavljaju „najmonodisperznije“ polimerne supstance koje se danas mogu sintetisati postupcima poznatim u polimernoj hemiji. Neki poli(amidoamin) dendrimeri imaju široku raspodelu molskih masa toliko blisku jedinici da se mogu smatrati „karikom koja je nedostajala“ između jedinjenja klasične organske hemije malih molekula i sintetskih polimera[85]. Pošto je neophodno da svi stepeni sinteze budu strogo kontrolisani, sinteza dendrimera je veoma skupa i složena. Ipak, iako veoma precizno kontrolisana, sinteza dendrimera obuhvata veći broj uzastopnih reakcija u kojima se odigrava veliki broj elementarnih događaja, koji geometrijskom progresijom rastu iz generacije u generaciju. Zbog toga, u realnim uslovima uvek postoji verovatnoća nastajanja defekata u strukturi[108]. Defekti mogu da nastanu iz više razloga, pre svega zbog nepotpunog odigravanja neke od osnovnih reakcija, ili zbog povratnosti neke od njih, ili, pak, zbog odigravanja nepoželjnih sporednih reakcija u kojima se nepovratno troši neki od reaktanata. Kako u praksi nije moguće izbeći u potpunosti sve ove zamke, svi dosada sintetisani dendrimeri se odlikuju izvesnom raspodelom molskih masa, mada su te raspodele po pravilu veoma uske, to jest, znatno uže od onih koje se uobičajeno sreću kod klasičnih linearnih ili nasumično razgranatih polimera.

2.9.2. Nemodifikovani i modifikovani hiperrazgranati poliestri

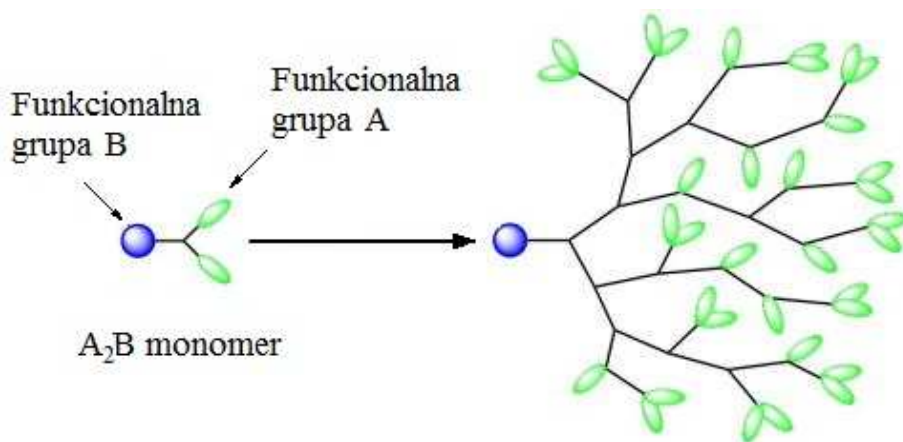
Glavni cilj kod sinteze dendritskih polimera bio je da se napravi savršeno razgranati dendrimer. Ovi materijali imaju izuzetno dobre karakteristike, ali njihova sinteza obuhvata skupe i složene postupke aktiviranja i deaktiviranja funkcionalnih grupa, kao i prečišćavanje proizvoda nakon svakog stepena sinteze. Početkom devedesetih godina dvadesetog veka Kim i Webster[109] su pokušali da jednostepenom sintezom proizvedu dendritske polimere u velikim količinama. Kao rezultat ovog nekontrolisanog rasta prvi put su sintetisani razgranati polidisperzni makromolekuli sa nesavršenom strukturom (slika 2.28). Autori[109] su ove makromolekule nazvali

hiperrazgranati polimeri (engl. hyperbranched polymers). Pomenuti materijali imaju svojstva veoma slična dendrimerima, a mnogo su jeftiniji i dostupni u velikim količinama i zato zaokupljaju ogromnu pažnju naučne i stručne javnosti[80].



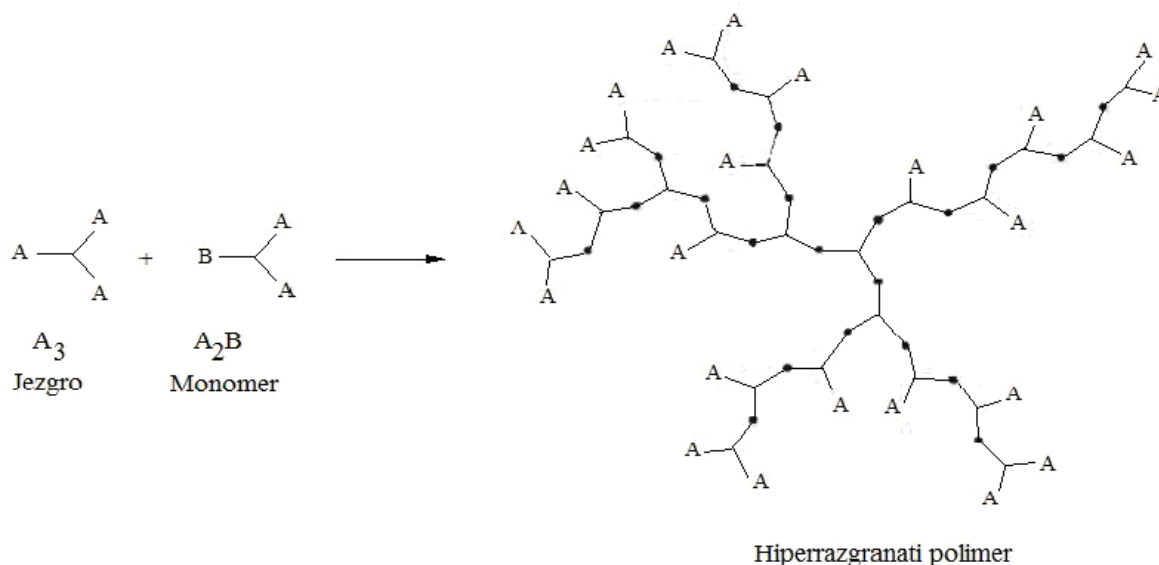
Slika 2.28. Primeri modela hiperrazgranatog makromolekula

Hiperrazgranati polimeri se mogu sintetisati na različite načine, ali se najčešće koristi jednostepena (engl. one pot) polikondenzacija monomera tipa A_xB ($x \geq 2$), slika 2.29. Na taj način se dobijaju nasumično razgranati polimeri koji nisu savršeno razgranati kao dendrimeri, pošto se grupe tipa A nalaze ne samo na završnim (krajnjim) jedinicama, već ima i linearno ugrađenih strukturnih A_xB jedinica kod kojih je proreagovala samo jedna funkcionalna grupa tipa A.



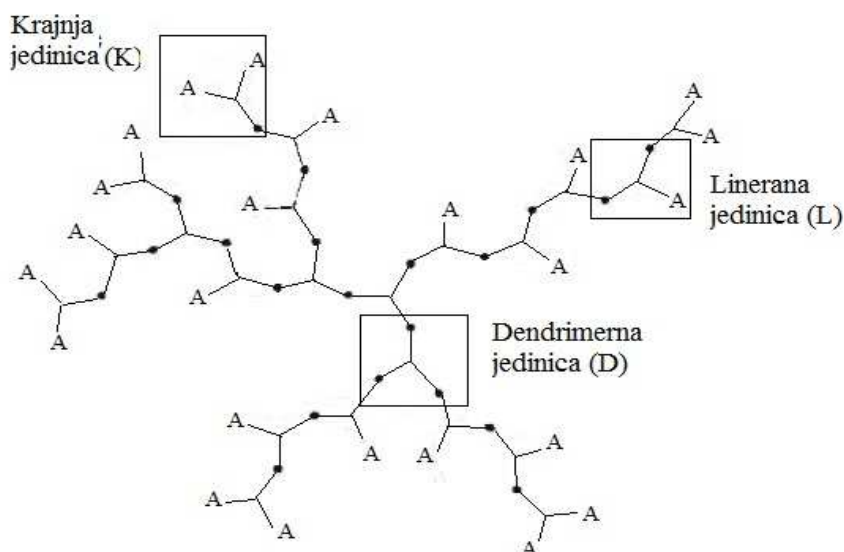
Slika 2.29. Sinteza hiperrazgranatih polimera jednostepenom polikondenzacijom monomera tipa A_2B

Na slici 2.30 dat je prikaz sinteze hiperrazgranatog polimera. Postojanje neproreagovanih grupa može dovesti do reakcije sa grupama tipa B, tj može doći do intramolekulske ciklizacije[74]. Da bi se ova pojava sprečila u reakcionu smešu se dodaju molekuli jezgra tj. monomera tipa A_y , a to doprinosi sužavanju raspodela molskih masa dobijenih hiperrazgranatih polimera[74].



Slika 2.30. Sinteza hiperrazgranatog polimera

Budući da su hiperrazgranati polimeri polidisperzni imaju veoma široku raspodelu molskih masa ($M_w/M_n = 2-10$). Za razliku od savršene strukture dendrimera, u okviru nesavršene strukture hiperrazgranatih polimera razlikuje se nekoliko jedinica (slika 2.31). Delovi molekula koji su savršeno razgranati i izgrađeni od slojeva monomera tipa A_xB u kom su sve funkcionalne grupe proreagovale nazivaju se *dendrimernim jedinicama* (D, slika 2.31). Na površini molekula se nalazi sloj *krajnjih jedinica* (K, slika 2.31) koje nose završne funkcionalne grupe tipa A. Za razliku od dendrimera hiperrazgranati polimeri su nepravilno razgranati i imaju linearno ugrađene strukturne jedinice A_2B tipa kod kojih je proreagovala samo jedna funkcionalna grupa tipa A. Ove jedinice se nazivaju *linearnim* (L) (slika 2.31) i njihov udeo u ukupnom broju svih jedinica određuje stepen savršenosti građe hiperrazgranatih polimera u pogledu razgranatosti[110].



Slika 2.31. Šematski prikaz hiperrazgranatog polimera i njegovih strukturnih jedinica

Da bi se kvantifikovalo odstupanje strukture hiperrazgranatih polimera od savršenosti građe dendrimera uveden je pojam *stepena grananja* (engl. *degree of branching DB*). Ovaj pojam prvi je uveo Freché^t[110], koji je stepen grananja definisao kao udeo krajnjih (K) i dendrimernih (D) jedinica u ukupnom broju ponavljajućih jedinica (D+K+L):

$$DB = \frac{D + K}{D + K + L} \quad (2.21)$$

Drugi način definisanja razgranatosti polimera predložio je Frey sa saradnicima[111]. Po tom konceptu stepen grananja (*DB*) se određuje iz broja pravaca rasta molekula kojim se ostvaruje dendrimerna struktura (2D) i ukupnog broja pravaca rasta (2D+L) hiperrazgranatog polimera:

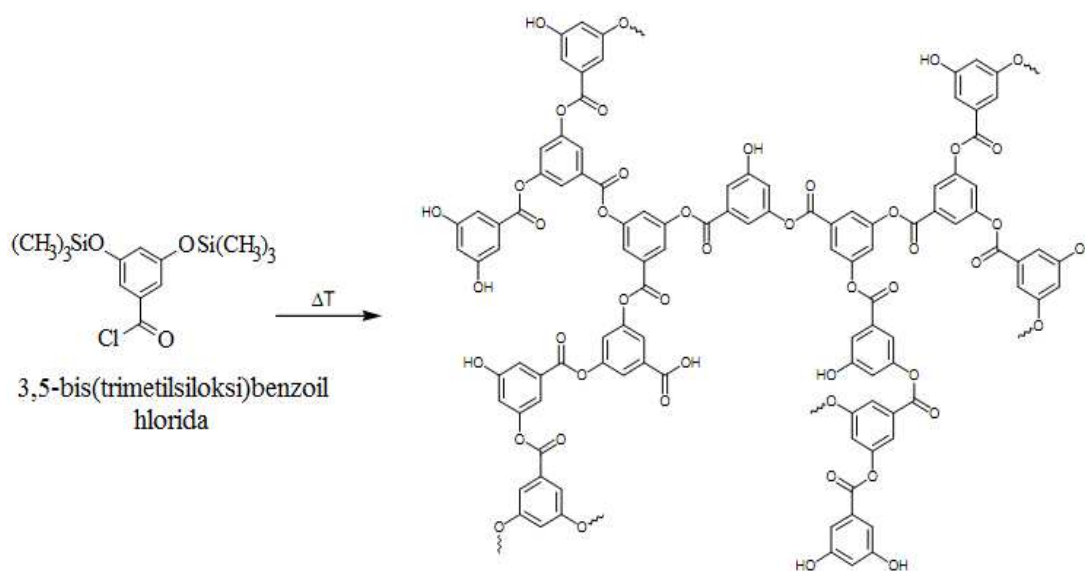
$$DB = \frac{2D}{2D + L} \quad (2.22)$$

Stepen grananja hiperrazgranatih polimera je relativna veličina i može imati vrednosti od 0 do 1, gde savršeno razgranati dendrimeri imaju stepen grananja $DB = 1$. Većina do danas sintetisanih hiperrazgranatih polimera ima *DB* u opsegu od 0,3 do 0,5[110]. Matematičkim modelovanjem procesa polimerizacije A_2B monomera sa A_y jezgrom utvrđeno je da je maksimalno mogući $DB = 0,67$, ali se u realnim uslovima

nikada ne postižu ovako visoke vrednosti. Stepen grananja hiperrazgranatih polimera najčešće se određuje NMR metodom.

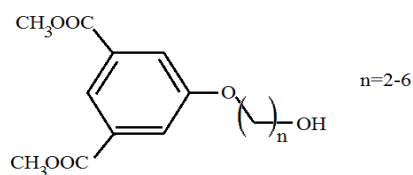
Kao što je ranije pomenuto većina hiperrazgranatih polimera se sintetiše jednostepenom polikondenzacijom A_xB monomera (gde je $x \geq 2$). Prednosti ovog načina sinteze je što se izbegavaju svi problemi koji nastaju pri višestepenoj sintezi dendrimera. Postoje, međutim, i izvesne poteškoće pri ovakvom načinu izvođenja sinteze kao što su stvaranje gela ili postojanje nepoželjnih sporednih reakcija, npr. umrežavanje u toku polimerizacije.

U literaturi postoji veliki broj primera sinteze hiperrazgranatih aromatskih i alifatskih poliestara u kojima se koriste različiti monomeri tipa A_xB [110, 112-114]. Prvi razgranati poliestar sintetisao je Kricheldorf sa saradnicima [112] polikondenzacijom 3,5-bis(trimetil-siloksi)benzoil hlorida u masi i u rastvoru. Fréchet je sa saradnicima 1991. godine sintetisao veoma sličan polimer [110]. Naime, sintetisan je polimer na bazi 3,5-bis(trimetilsiloksi)benzoil hlorida kao A_2B monomera, u odsustvu ili prisustvu katalizatora. Na slici 2.32 prikazana je šema sinteze. Dobijen je hiperrazgranati poliestar sa molskim masama od 31 000 do 184 000 i indeksom polidisperznosti od 1,9 do 3,8. Ovi polimeri poseduju odličnu toplotnu stabilnost i dobru rastvorljivost u uobičajenim organskim rastvaračima.



Slika 2.32. Sinteza hiperrazgranatog poliestra od 3,5-bis(trimetilsiloksi)benzoil hlorida kao A_2B monomera

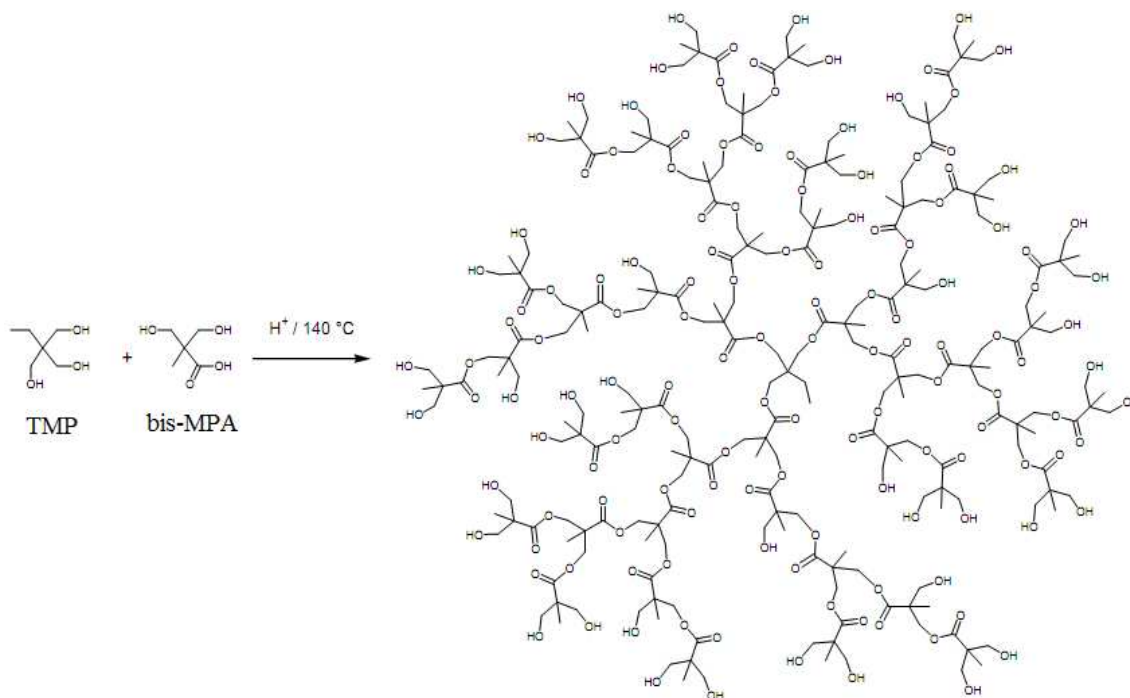
Feast i saradnici su opisali polikondenzaciju 5-(hidroksialkoksi)izoftalata (slika 2.33)[113]. Dobijen je alkil-aril poliestar. Kada se pomenuti monomer zagreje na 210 do 240 °C, u prisustvu katalizatora, dolazi do višestepene polikondenzacije i nastajanja željenog hiperrazgranatog poliestra uz izdvajanje metanola kao sporednog produkta. U slučaju kada je $n=2$ i molska masa i polidisperznost nastalog polimera rastu sa porastom vremena reakcije. Ako se poveća dužina alkilnog lanca u monomeru ($n>3$), sa porastom stepena konverzije monomera molska masa polimera raste do dostizanja maksimuma, nakon čega je konstantna.



Slika 2.33. Strukturna formula 5-(hidroksialkoksi)izoftalata

Morey sa saradnicima je ispitivao sintezu hiperrazgranatih poliestara sa hloridnim funkcionalnim grupama šaržnom polikondenzacijom[114]. Ovaj način sinteze se pokazao kao dobar pri sintezi razgranatih poliestara koji su rastvorljivi u uobičajenim organskim rastvaračima, kao što su tetrahidrofuran (THF) ili dihlormetan.

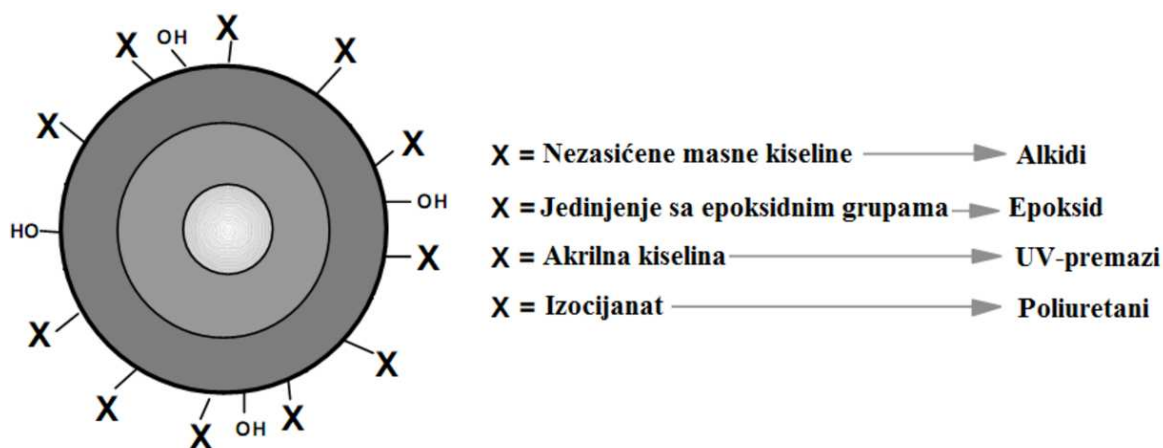
Alifatski hiperrazgranati poliestri sa završnim hidroksilnim grupama na osnovu dimetilpropionske kiseline (2,2-bis(hidroksimetil)propionska kiselina, bisMPA) su verovatno najpoznatiji hiperrazgranati polimeri[115]. Ovi polimeri se sintetišu jednostepenom polikondenzacijom monomera tipa A_xB i različitih poliola (jezgro A_y) na 140 °C[116]. U literaturi postoji veliki broj radova o sintezi, karakterizaciji i primeni ovih polimera u različitim oblastima[117-124]. Ispitivano je dobijanje alifatskog poliestra reakcijom između trimetilolpropana (TMP), kao molekula jezgra, i bis-MPA, kao A_2B monomera[116]. Na slici 2.34 dat je šematski prikaz ove reakcije. Esterifikacija je izvođena u šaržnom reaktoru uz korišćenje kiselog katalizatora, a dobijeni hiperrazgranati polimeri imali su molsku masu od 1 881 do 10 765.



Slika 2.34. Sinteza alifatskog poliestra od bis-MPA, kao A₂B monomera, i TMP, kao molekula jezgra[116]

Blencowe sa saradnicima je objavio studiju[125] o sintezi krutog hiperrazgranatog poliestra. Pri tome je koristio 1,3-dicikloheksilkarbodiimid (DCC) i 1,3-diizopropilkarbo-diimid (DIC) sa 3,5-bis(3-hidroksipropinil)benzoevom kiselinom kao A₂B monomerom. Ova reakcija je uspešno izvedena na sobnoj temperaturi i dobijen je hiperrazgranati poliestar sa molskim masama od 2 500 do 11 000 i indeksom polidisperznosti od 1,5 do 2,5. Dobijen je izuzetno krut, nezasićen polimer, koji se veoma dobro rastvara u tetrahidrofuranu (THF). Hiperrazgranati poliestri omogućavaju dobre procesne karakteristike i obezbeđuju dovoljnu čvrstoću materijala zato što imaju relativno malu viskoznost rastopa i rastvora i veliku mogućnost umrežavanja.

Svojstva hiperrazgranatih polimera mogu biti krojena modifikovanjem krajnjih grupa tako da imaju široku oblast primene kao aditivi[81], termoreaktivni polimeri[126], prevlake od praškastog materijala[73, 127], prevlake sa velikim sadržajem čvrste materije[128], umreživači[129] i drugi. Svojstva hiperrazgranatih poliestara se mogu kreirati modifikovanjem svih ili jednog dela krajnjih funkcionalnih grupa, pa zbog toga imaju široko polje primene. Na slici 2.35 prikazane su neke od mogućih modifikacija krajnjih grupa hiperrazgranatih poliestara i nastali proizvodi.



Slika 2.35. Modifikacija hiperrazgranatih poliestara

Hiperrazgranati polimeri se dodaju drugim polimerima u cilju poboljšanja njihovih karakteristika kao što je npr. povećanje udarne žilavosti polimera[80]. Hult i saradnici su hiperrazgranate poliestre sa krajnjim hidroksilnim funkcionalnim grupama modifikovali maleataliletarskim grupama. Sintetisali su različite poliestre menjajući odnos krajnjih grupa i proučavali njihov uticaj na viskoznost i brzinu umrežavanja[126].

Johansson sa saradnicima je sintetisao hiperrazgranate poliestre koji imaju krajnje hidroksilne grupe[73]. Ove krajnje grupe su modifikovane sa masnim kiselinama ili akrilatima da bi se dobile različite smole od tečnih UV-umrežavajućih do praškastih koje umrežavaju na niskim temperaturama. Autori su došli do zaključka da se upotrebom sintetisanih hiperrazgranatih smola u premazima smanjuje potreba za organskim rastvaračem jer produkti imaju nisku viskoznost, a modifikacijom krajnjih grupa hiperrazgranatih poliestara dobijaju se filmovi premaza različite gustine umreženja i polarnosti.

Manczyk i Szewczyk [130] su sintetisali hiperrazgranate i klasične alkiđne smole i došli do zaključka da hiperrazgranate smole imaju manju viskoznost, veću brzinu „sušenja“ filma premaza, manju elastičnost i manju tvrdoću u odnosu na klasične smole.

Pettersson[128] je sintetisao hiperrazgranate alifatske alkide i klasične alkide sa malim sadržajem rastvarača. Zaključio je da hiperrazgranati alkidi, kao vezivo u premazima, daju filmove odličnih fizičkih, hemijskih i mehaničkih svojstava. Viskoznost hiperrazgranatog poliestra je manja nego kod klasičnih smola, pa je potrebno manje organskog rastvarača da bi se dobila viskoznost pogodna za upotrebu.

Van Benthem[127] je razvio hiperrazgranate poliestaramide. Zaključio je da prisustvo reaktivnih hidroksilnih grupa čini hiperrazgranate polimere pogodne za dalje modifikovanje za primenu u praškastim premazima. Zapazio je da ovi materijali imaju kombinaciju izuzetno povoljnih svojstava, kao što su visok sadržaj suve materije, brzo „sušenje“ filma, velika tvrdoća i postojanost na atmosferske uticaje.

Bruchmann[129] sa saradnicima je sintetisao hiperrazgranate poliuretane sa hidroksilnim ili izocijanatnim krajnjim grupama koji su korišćeni kao umreživači u dvokomponentnim premazima odličnih svojstava. Dobijene prevlake imale su izuzetno visoku tvrdoću.

U radu Lange i saradnika[131] istraživana je mogućnost primene hiperrazgranatih poliestara sa hidroksilnim funkcionalnim grupama u zaštitnim premazima. Hidroksilne funkcionalne grupe su delimično bile modifikovane akrilatnim ili metakrilatnim jedinicama. Dobijeni premazi su naneseni na podlogu od polipropilena ili polietilentereftalata i umrežavani UV zracima. Autori su zapazili da hiperrazgranati poliistri u premazima značajno poboljšavaju otpornost prema dejstvu kiseonika, na obe podloge, ali ne i otpornost na dejstvo vodene pare. Postoji mnogo literaturnih podataka o UV umrežavajućim hiperrazgranatim poliestima, poliuretanima i poliaminestima[132-135].

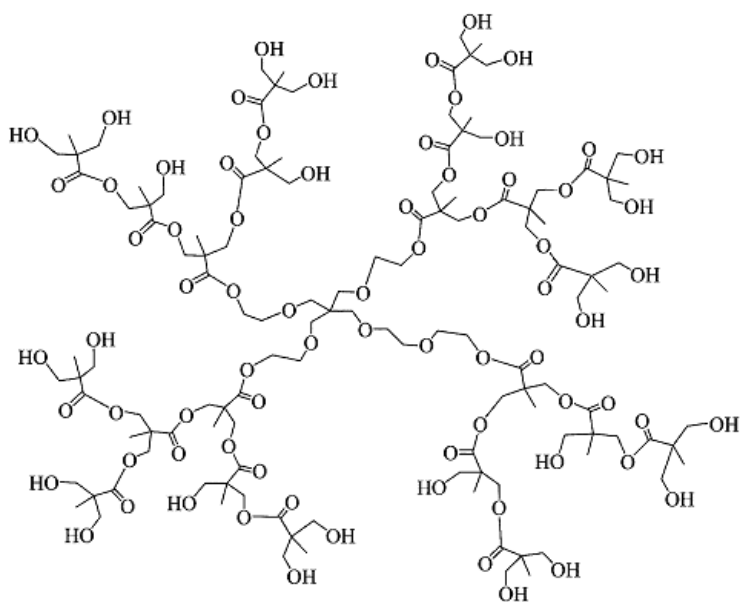
Cilj istraživanja Karakaya i koautora[136] bila je sinteza hiperrazgranatih smola koje sadrže masne kiseline iz ricinusovog ulja i ispitivanje njihovih fizičkih i mehaničkih svojstava. Sintetisane hiperrazgranate alkiđne smole su umrežavane melaminskom smolom u cilju projektovanja sastava i strukture lakova sa manjim sadržajem organskih rastvarača u odnosu na premaze u kojima se koriste klasične alkiđne smole.

Murillo i saradnici sintetisali su hiperrazgranate alkiđne smole polazeći od hidroksi funkcionalnih alifatskih hiperrazgranatih poliestra i masnih kiselina iz talovog ulja, uz kiseli katalizator[137]. Varirana je generacija hiperrazgranatih poliestara (od prve do četvrte) i udeo masnih kiselina. Filmove premaza koji su dobijeni iz pomenutih smola karakteriše odlično prijanjanje, elastičnost, sjaj, hemijska otpornost, kao i kratko vreme „sušenja“.

U radu Malmstrom i saradnika[116] sintetisani su hiperrazgranati poliistri različite generacije, koristeći dimetilolpropionsku kiselinu (bis-MPA) kao ponavljajuću jedinicu i trimetilolpropan (TMP) kao jezgro, uz kiseli katalizator. Dobijeni materijali

imaju dobru termičku stabilnost, a vrednost T_g , određene DSC metodom, su od 30 do 40 °C i zavise od molske mase smole.

Bat i saradnici[138] sintetisali su hiperrazgranate poliestre koristeći dipentaeritritol kao jezgro, a bis-MPA kao monomer. Dobijena hiperrazgranata smola je zatim modifikovana sa masnim kiselinama iz ricinusovog ulja. Hemijska struktura smola je određena FTIR metodom, a termička svojstva pomoću DSC metode. Sve sintetisane smole su pokazale odlično prijanjanje, sjaj i elastičnost. Zapaženo je da tvrdoća filma premaza raste sa porastom sadržaja masnih kiselina, ali su vrednosti bile dosta niske. Zato su sintetisane hiperrazgranate smole umešavane sa melaminformaldehidnom smolom da bi se poboljšala mehanička svojstva, naročito tvrdoća filma premaza[136]. S obzirom da hiperrazgranate smole na krajevima sadrže hidroksilne grupe, mogu da reaguju sa melaminformaldehidnim smolama i daju relativno tvrde premaze, ali manjeg sjaja, lošijeg prijanjanja i otpornosti na savijanje.



Slika 2.36. Hiperrazgranati poliestar treće pseudo generacije (Boltorn® H30 „Perstorp polyols“)

Najčešće korišćeni i ispitivani hiperrazgranati polimeri (HRP) su komercijalno dostupni Boltorn® hidroksi funkcionalni alifatski hiperrazgranati poliestri različite pseudo generacije (Boltorn®, slika 2.36) koje proizvodi kompanija Perstorp Specialty Chemicals AB, Švedska[117,119,139-150]. Pri sintezi ovih polimera kao A monomer

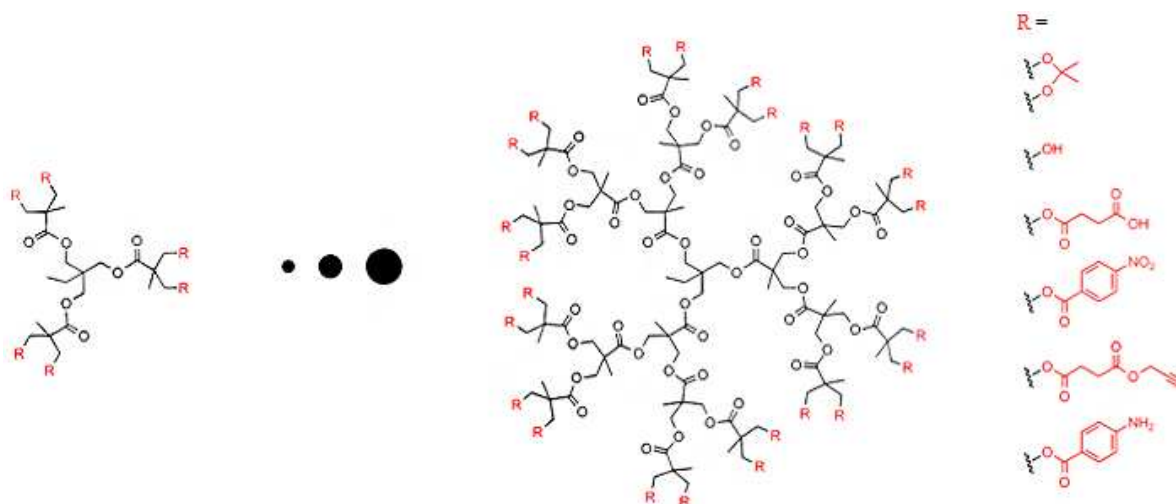
korišćena je dimetilolpropionska kiselina (bis-MPA), dok je etoksilovani pentaeritrit korišćen kao tetrafunkcionalno jezgro. Boltorn® HRP su sintetisani kiselo katalizovanom jednostepenom reakcijom u rastopu, na način koji su opisali Hult i saradnici[116], a posle koristili mnogi u svojim radovima[151-155]. Apsolutne vrednosti molskih masa Boltorn® HRP su izračunate korišćenjem rezultata dobijenih iz ¹H NMR spektara[117, 120, 139] ili osmometrije napona para[117, 119, 139, 140]. Njihova reološka svojstva su ispitana kako u razblaženim i koncentrovanim rastvorima tako i u rastopu[140-145]. Pored toga, ovim polimerima su ispitana i termička svojstva primenom DSC [119, 145] i DMA analize[143]. Razlog za ovako veliko interesovanje za Boltorn® HRP leži u njihovim specifičnim svojstvima koja omogućavaju širok spektar primene. Između ostalog pokazano je da se zbog niskih vrednosti viskoznosti rastopa Boltorn® HRP mogu primeniti kao aditivi za modifikovanje krtih termoočvršćavajućih smola[146]. Zbog prisustva velikog broja krajnjih funkcionalnih grupa ovi polimeri se mogu koristiti za sintezu umreženih poliuretana [147,149], dok se odgovarajućom modifikacijom krajnjih OH grupa može dobiti materijal pogodan za primenu u biomedicini[149, 150].

U radu Džunuzović i koautora[157] prikazani su rezultati ispitivanja tri uzorka Boltorn hidroksi funkcionalnih hiperrazgranatih alifatskih poliestara druge, treće i četvrte pseudo generacije, kao i frakcija uzoraka treće i četvrte pseudo generacije. Primenom GPC analize pokazano je da sa povećanjem broja pseudo generacije dolazi do rasta molske mase, ali i polidisperznosti ovih uzoraka. Vrednosti graničnog viskozitetnog broja i hidrodinamičkog prečnika ispitivanih poliestara, određenih u N-metil-2-pirolidonu kao rastvaraču, rastu sa povećanjem broja pseudo generacije, dok kod frakcija ove vrednosti opadaju od prve do treće frakcije. Na osnovu termogravimetrijskih rezultata konstantovano je da termička stabilnost ovih uzoraka raste sa povećanjem broja pseudo generacije. Modifikovanjem krajnjih hidroksilnih grupa Boltorn® hiperrazgranatog poliestra druge pseudo generacije β-alaninom dobijen je uzorak rastvoran u vodi, dok se uzorak treće pseudo generacije, takođe modifikovan β-alaninom, rastvorio u vodi nakon dodavanja male količine NaOH.

2.9.3. Svojstva dendritskih makromolekula

Eksperimentalni rezultati pokazuju da sa porastom generacije dendritski polimeri prolaze kroz morfogenezu od relativno otvorenih i kupolastih molekula u nižim generacijama, do globularnih, skoro sfernih u višim generacijama. Dimenzije njihovih molekula spadaju u donju nanoskopsku oblast veličina, jer im se prečnici obično kreću od 1 do 15 nm, uz pravilno povećavanje istih za oko 0,5 do 1,5 nm po generaciji[66].

Budući da dendritske polimere karakteriše veoma razgranata struktura i veliki broj krajnjih funkcionalnih grupa njihova svojstva se u znatnoj meri razlikuju od svojstava njihovih linearnih analoga. Više generacije dendritskih polimera predstavljaju hemijska jedinjenja sa najvećim do danas poznatim brojem funkcionalnih grupa po molekulu. Ovo otvara bar dva glavna pravca razvoja hemije dendritskih polimera. Prvo, moguće je sintetisati serije dendritskih polimera identičnog unutrašnjeg sastava, ali hemijski različitih spoljašnjih površina (slika 2.37), čime se direktno može uticati na njihovu hemijsku stabilnost, rastvorljivost, kompatibilnost, itd. Pored toga, površina dendritskih polimera može biti mešovito funkcionalizovana, sa dve ili više vrsta različitih reaktivnih ili inertnih grupa, a i unutrašnjost se može izgraditi od dve ili više vrsta različitih razgranatih ćelija, koje mogu biti segmentalno, to jest, pod endronima, ili slojevito, odnosno, radijalno raspoređene u okviru molekula. Sve to otvara izuzetne mogućnosti kreiranja raznih kombinacija. Drugo, velika površinska funkcionalnost dendritskih polimera otvara brojne mogućnosti primene kao potpuno novih prekursora za sintezu još većih „mega“ molekula i razvoj „nanoskopske hemije“. Moguće sinteze obuhvataju reakcije između dve ili više vrsta dendritskih polimera, zatim dendritskih polimera i predstavnika drugih polimera, uključujući tu i prirodne i sintetske, linearne, razgranate i/ili umrežene. Moguće je uticati na svojstva dendritskih polimera odgovarajućom hemijskom modifikacijom krajnjih grupa. U literaturi su opisana svojstva dendrimera koja ih čine različitim u poređenju sa analognim linearnim polimerima sličnih molskih masa[75,79].

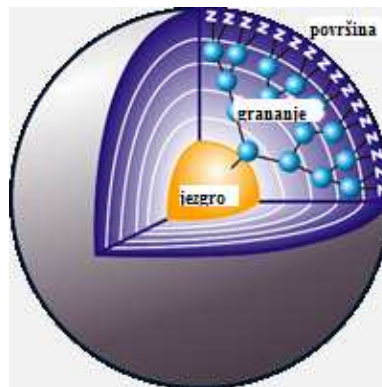


Slika 2.37. Dendritski polimeri identičnog unutrašnjeg sastava, ali hemijski različitih spoljašnjih površina

Važno svojstvo dendritskih polimernih materijala je njihova dobra rastvorljivost, kao posledica amorfne strukture zbog velike razgranatosti. Zahvaljujući tome dendritski polimeri imaju mnogo bolje procesne karakteristike i mnogo je lakše uklanjanje rastvarača iz njihovih rastvora, u odnosu na linearne polimere. Rastvorljivost u velikoj meri zavisi od strukture krajnjih grupa[136].

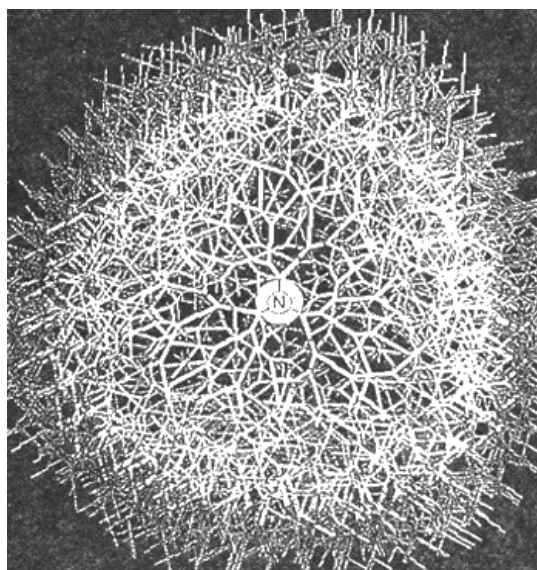
Reološka ispitivanja dendritskih polimera izloženih spoljašnjem naponu, pokazuju da se oni ponašaju kao meke sferoidne čestice čija je spoljašnja površina relativno gusta i čvrsta, slično orahu u ljusci (slika 2.38)[67]. Unutrašnjost ovih molekula se može zamisliti kao više ili manje suđerasta, to jest, izgrađena od međusobno povezanih atoma ili atomskih grupa koje su u stalnom braunovskom kretanju i koja, zavisno od inherentne konformacione fleksibilnosti sastavnih segmenata može više ili manje da ekspandira prilikom prodora molekula rastvarača u unutrašnjosti dendrimera pri rastvaranju. Shodno tome, spoljašnji gusti omotač, ili ljuska dendritskih polimera, je očigledno propusna za molekule rastvarača, kao i za druge male molekule ili jone, kao što su solvatisani joni metala, organske boje i sl. Oni su u stanju ne samo da difunduju u dendrimer, već i da izađu iz njega. Međutim, spoljašnja ljuska nije propusna za veće molekule, kao što su linearni i razgranati makromolekuli, ili neki drugi dendritski polimeri, pa čak ni njihovi delovi, zbog čega dendritski polimeri ne pokazuju tendenciju međusobne interpenetracije, niti bilo koju vrstu „preplitanja“, toliko karakterističnu za sve linearne ili nasumično razgranate makromolekule kada

prevaziđu neku kritičnu dužinu segmenata. Zbog toga, čak i u masi, dendrimeri molskih masa od preko 120 000, pokazuju tipično Rausovsko ponašanje pri tečenju i sve karakteristike gotovo idealnih Njutonovskih fluida. Kada se ima u vidu da svi do danas poznati linearni polimeri, zavisno od unutrašnje konformacione fleksibilnosti sa molskim masama između 5000 i 35000 mogu da se „prepliću“, jasno je da reološko ponašanje predstavlja karakteristično i jedinstveno svojstvo ovog novog tipa makromolekulske arhitekture[67].



Slika 2.38. Građa dendritskih makromolekula

Međutim, ovakva morfologija dendritskih polimera, tipa oraha u ljusci (slika 2.39), ne samo da uslovljava veoma karakteristično reološko ponašanje ovih polimera, već isto tako otvara i neke mogućnosti primene koje se ne bi mogle zamisliti kod drugih tipova makromolekulske građe.



Slika 2.39. Intramolekulska morfologija dendrimera: model „oraha u ljusci“[67]

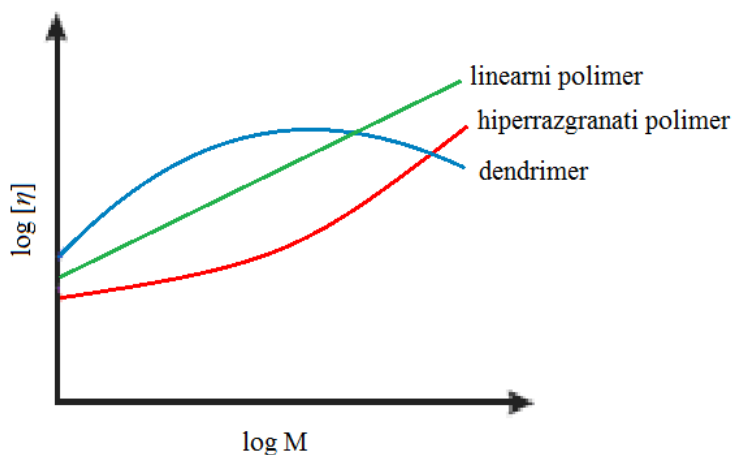
Tako, na primer, dendritski polimeri predstavljaju idealne polimere za molekulska enkapsulaciju, to jest, da kao kovalentno fiksirane nanoskopske „micele“ mogu da posluže kao „dendritske kutije“ za „uskladištenje“ manjih molekula, kao što su joni ili atomi metala, farmakološki aktivna jedinjenja, boje, fluorescentni, fosforescentni i drugi slični molekuli. Pored toga, ovo otvara i mogućnosti dobijanja organo-neorganskih nanokompozita, koji do pojave dendritskih polimera nisu bili značajnije prisutni kao materijali. Zbog svojih reoloških svojstava, dendritski polimeri mogu biti idealna „molekulska prevozna sredstva“ za enkapsulirane supstance koje mogu da transportuju u sredine u kojima se ovi drugačije ne bi mogli naći.

Hiperrazgranati polimeri imaju znatno nižu viskoznost i rastvora i rastopa u odnosu na linearne polimere približnih molskih masa [79, 115]. Manja viskoznost pokazuje da su dendritski makromolekuli manje isprepleteni, pošto njihova struktura teži da ima oblik sfere. Vrednost graničnog viskozitetnog broja ($[\eta]$) zavisi od molske mase polimera M_v [158]. Na slici 2.40 prikazana je logaritamska zavisnost $[\eta]$ od M_v za različite tipove polimera. Ova zavisnost, za linearne polimere je definisana Mark-Hauwink-Sakurada jednačinom (jednačina 2.23), gde k i a predstavljaju konstante koje karakterišu dati sistem rastvarač-polimer na datoj temperaturi. Kao što se vidi sa slike 2.40 linearni polimeri pokazuju linearnu zavisnost $[\eta]$ od M_v .

$$[\eta] = k \cdot M_v^a \quad (2.23)$$

Zbog svoje specifične strukture dendritski polimeri se ne pokoravaju Mark-Hauwink-Sakurada jednačini. Kod dendrimera na dijagramu $[\eta]$ – M_v dolazi do pojave maksimuma zbog njihove globularne strukture. Pošto $[\eta]$ predstavlja odnos zapremine i mase molekula, a dendrimeri viših generacija su skoro sferni, jasno je da sa povećanjem generacije masa dendrimera raste brže (po eksponencijalnom zakonu) od povećanja njegove zapremine (po kubnom zakonu). Zavisnost $[\eta]$ od M_v kod hiperrazgranatih polimera je slična linearnim polimerima, samo što je nagib (koji predstavlja vrednost konstante a) manji. Inače, vrednost a se kreće između 0,5 i 1 za linearne polimere, dok za hiperrazgranate ima vrednost manju od 0,5 što ukazuje na to da ovi molekuli u rastvoru imaju oblik sfere. Kada viskoznost rastvora dostigne neku maksimalnu vrednost hiperrazgranati molekul menja svoj oblik iz izdužene u kompaktniju globularnu strukturu, što se dešava pri povećanju molske mase. Ovo objašnjava zašto se

nagib krive, odnosno vrednost a , kod hiperrazgranatih polimera menja sa porastom molske mase[115]. Zbog niske vrednosti a u Mark-Hauwink-Sakurada relaciji dendritski polimeri imaju smanjenu strukturnu (karakterističnu) viskoznost u odnosu na analogne linearne, što je posledica velikog grananja, kompaktne (guste) i sferne neprepletene strukture [71,72].



Slika 2.40. Zavisnost graničnog viskozitetnog broja ($[\eta]$) od molske mase Mv za različite tipove polimera

Dendrimeri i hiperrazgranati polimeri su zbog svoje razgranate strukture amorfni materijali tako da je temperatura prelaza u staklasto stanje (Tg) vrlo važno svojstvo ovih polimera. Za razliku od linearnih polimera kod kojih se Tg definiše kao temperatura na kojoj započinje kretanje segmenata makromolekulskih lanaca, kod dendritskih polimera Tg se ne može definisati na taj način, jer je kretanje segmenata onemogućeno razgranatom strukturom, kao i postojanjem velikog broja krajnjih funkcionalnih grupa. Temperatura prelaska u staklasto stanje dendrimera zavisi više od prostorne pokretljivosti molekula nego od segmentalne pokretljivosti. Kim i Webster[109] su pretpostavili da zbog vrlo razgranate strukture dendritskih polimera na određenoj temperaturi dolazi do translatornog pokretanja celih molekula. Druga interesantna pojava vezana za temperaturu prelaska u staklasto stanje dendritskih polimera je činjenica da molska masa nema značajnog uticaja na vrednost Tg , kao što je slučaj kod linearnih polimera[159]. Ovo se dešava zbog toga što sa porastom molske mase kod dendritskog makromolekula paralelno rastu razgranatost, koja utiče na rast Tg , i broj krajnjih grupa, što utiče na smanjenje vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje. Wooley i koautori su eksperimentalno ovo potvrdili. Naime, primetili

su neznatno povećanje vrednosti T_g sa povećanjem generacije dendritskih polimera sve dok se ne dostigne konstantna vrednost posle koje je vrednost T_g praktično ista u svim narednim pseudo generacijama[160]. Može se zaključiti da vrednost T_g dendritskih polimera zavisi od stepena grananja, sternih smetnji, krutosti makromolekula i prirode završnih grupa[161]. Uticaj vrste krajnjih grupa na T_g može biti veoma značajan, što je i potvrđeno za veliki broj hiperrazgranatih polimera[109, 160, 162-164]. Kada su polarne grupe prisutne u hiperrazgranatom polimeru uočava se rast vrednosti T_g , dok se T_g smanjuje ako se hiperrazgranati polimer modifikuje sa hidrofobnim grupama. Takođe je uočeno da hiperrazgranati polimeri imaju nižu vrednost T_g u odnosu na analogne linearne polimere[151]. Na vrednost T_g utiče hemijski sastav, tako da aromatski hiperrazgranati poliestri imaju mnogo veće temperature prelaska u staklasto stanje u odnosu na alifatske hiperrazgranate poliestre[74].

Toplotna svojstva, naročito toplotna stabilnost dendritskih polimera, su predmet istraživanja velikog boja radova, a najčešće korišćena metoda za određivanje toplotne stabilnosti je termogravimetrijska (TG) analiza. Toplotna stabilnost dendritskih polimera zavisi od hemijske strukture na isti način kao i kod linearnih polimera, aromatski polimeri su znatno toplotno stabilniji od alifatskih[37, 105]. Pored toga, priroda krajnjih funkcionalnih grupa ima značajan uticaj na toplotnu stabilnost dendritskih polimera[165]. Termogravimetrijske analize hiperrazgranatih polimera pokazuju da imaju relativno dobru toplotnu stabilnost[116, 166]. U radu Vuković i saradnika[165] izučavana je toplotna stabilnost i izračunate su energije degradacije za hiperrazgranate polimere različite generacije i sa različitim završnim grupama. Zapaženo je da sa porastom pseudo generacije raste i toplotna stabilnost hiperrazgranatih poliestara i da je proces degradacije veoma složen, na šta ukazuju dobijene vrednosti energije degradacije koje variraju u zavisnosti od stepena degradacije.

Jedan od najvećih problema pri karakterizaciji hiperrazgranatih polimera je određivanje molskih masa standardnim postupcima koji se koriste za karakterizaciju linearnih polimera kao što je gel propusna hromatografija (GPC). Zbog razlika u hidrodinamičkim zapreminama hiperrazgranatih polimera i linearnih standarda dobijaju se mnogo manje vrednosti molskih masa hiperrazgranatih polimera od teorijskih[120]. Zbog toga se za korektno određivanje molskih masa koriste uglavnom

apsolutne metode, kao što je osmometrija napona para ili MALDI-TOF spektroskopija (matricom potpomognuta laserska desorpcija/ionizacija „time-of-flight“ detekcija) [117].

3. Eksperimentalni deo

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je projektovanje strukture premaza na bazi klasičnih i hiperrazgranatih alkidnih smola. Od klasičnih smola sintetisani su alkidi na bazi ricinolne kiseline, anhidrida ftalne kiseline i tri poliola (glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola), a od hiperrazgranatih smole na bazi ditrimetilolpropana, dimetilolpropionske kiseline i ricinolne kiseline. Osnovni cilj ove disertacije bio je da se izučavanjem umrežavanja smeša sintetisanih alkida i melaminskih smola različite funkcionalnosti kao prekursora, dođe do željenog sastava i strukture materijala za primenu u industriji boja i lakova, odnosno da se pronade korelacija između strukture premaza i svojstava pre i posle umrežavanja. Posebna pažnja posvećena je sintezi i umrežavanju hiperrazgranatih alkidnih smola koje imaju znatno nižu viskoznost u odnosu na klasične, pa se primenom tih sistema mogu dobiti premazi sa malim sadržajem organskih rastvarača. Svojstva filmova premaza na bazi klasičnih alkidnih smola poređena su sa onima na bazi hiperrazgranatih alkida u cilju projektovanja materijala najpovoljnijih svojstava.

3.1. Sirovine

Za sintezu klasičnih alkidnih smola korišćeni su anhidrid ftalne kiseline (Henkel), ricinolna kiselina (čija je čistoća 99 %, proizvođač Sigma Aldrich) i tri poliola: glicerina (99,5 %, Merck), trimetilolpropan i etoksilovani pentaeritritol (Perstorp Specialty Chemicals AB). Recepture za sintezu smola izračunate su primenom alkidnog računa, tako da je sadržaj ricinolne kiseline kod svih sintetisanih klasičnih alkidnih smola iznosio 30 mas. %.

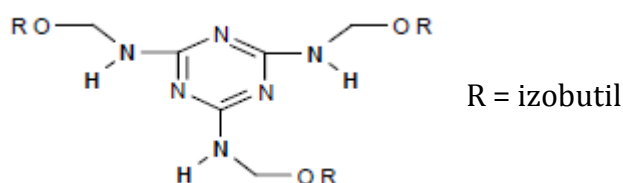
Hiperrazgranati poliestri prve i druge generacije (HRP1 i HRP2) sintetisani su reakcijom polikondenzacije ditrimetilolpropana (DITMP, Perstorp Polyols), dimetilolpropionske kiseline (bis-MPA, Perstorp Polyols) i metansulfonske kiseline (MSA, 99,5 %, Atofina, SAD) koja je korišćena kao katalizator.

Hiperrazgranati alkidi prve i druge generacije (HRA1 i HRA2) dobijeni su modifikacijom 25 % hidroksilnih grupa sintetisanih hiperrazgranatih poliestara ricinolnom kiselinom (99 %, Sigma Aldrich) uz korišćenje titan(IV)izopropoksida (98 %, Acros Organics, SAD) kao katalizatora.

Hiperrazgranati alkid četvrte generacije (HRA4) dobijen je modifikacijom komercijalnog alifatskog hiperrazgranatog poliestra četvrte generacije (Boltorn™ H40, Perstorp Polyls) sa ricinolnom kiselinom, pri čemu je modifikovano 25 % OH grupa uz korišćenje titan(IV)izopropoksida (98 %, Acros Organics, SAD) kao katalizatora.

Za umrežavanje klasičnih i hiperrazgranatih alkidnih smola korišćene su dve vrste melaminskih smola:

1. Triizobutoksimetil melaminska smola (TIBMM), kao 55 % rastvor u izobutanolu, proizvođač „Ineos Melamines GmbH“, Nemačka. Proizvođačka oznaka je Maprenal MF 580/551B. U tabeli 3.1. date su karakteristike ove smole, a na slici 3.1. je prikazana strukturna formula smole.

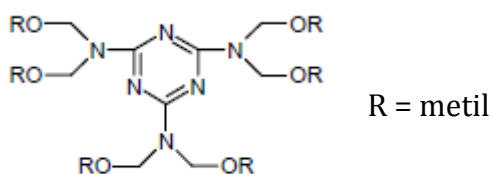


Slika 3.1. Strukturna formula triizobutoksimetil melaminske smole

Tabela 3.1. Karakteristike triizobutoksimetil melaminske smole

Karakteristike smole	Izmerene vrednosti	Metoda ispitivanja
Sadržaj čvrste materije (mas. %)	54 - 56	ISO 3251
Viskoznost na 23°C (mPa·s)	750 - 1500	ISO 3219-B
Specifična masa na 20 °C (g/cm ³)	0,98	DIN 12791
Sadržaj formaldehida (mas. %)	0,4	ISO 11402
Indeks boje	1	DIN 6162

2. Heksametoksimetil melaminska smola (HMMM), u tečnom stanju proizvođača „Cytec Industries Inc.“, West Paterson NJ, SAD. Proizvođačka oznaka je Cymel 303. U tabeli 3.2. date su karakteristike ove smole, a na slici 3.2. je prikazana strukturna formula smole.



Slika 3.2. Strukturna formula heksametoksimetil melaminske smole

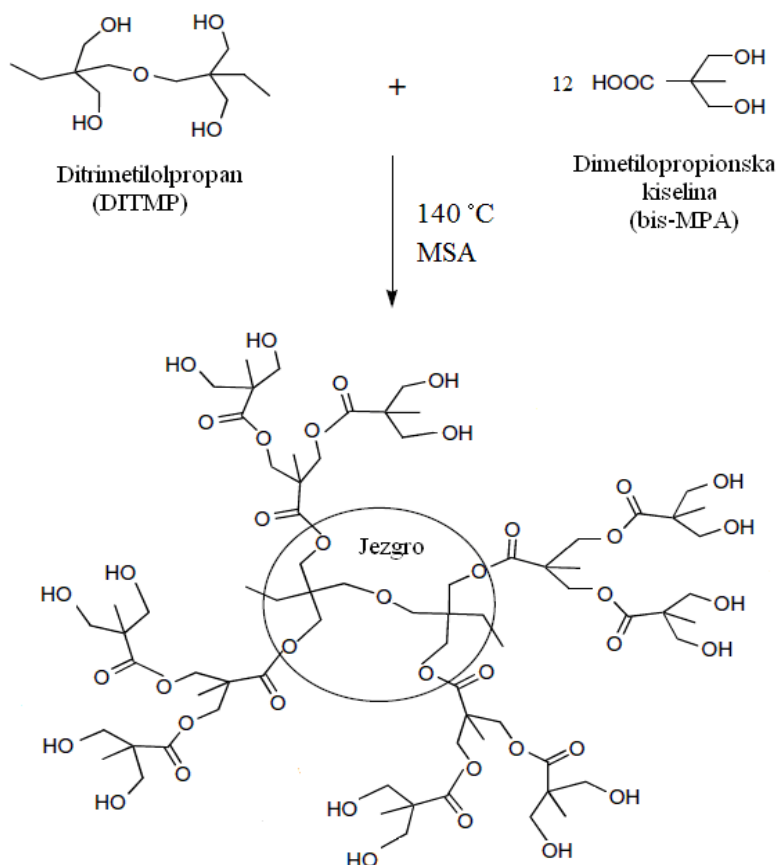
Tabela 3.2. Karakteristike heksametoksimetil melaminske smole

Karakteristike smole	Izmerene vrednosti	Metoda ispitiva
Sadržaj čvrste materije (mas. %)	98	ISO 3251
Viskoznost na 23°C (mPa·s)	2600 5000	ISO 3219-B
Specifična masa na 20 °C (g/cm ³)	1,2	DIN 12791
Sadržaj formaldehida (mas. %)	0,5	ISO 11402
Indeks boje	1	DIN 6162

3.2. Sinteza smola

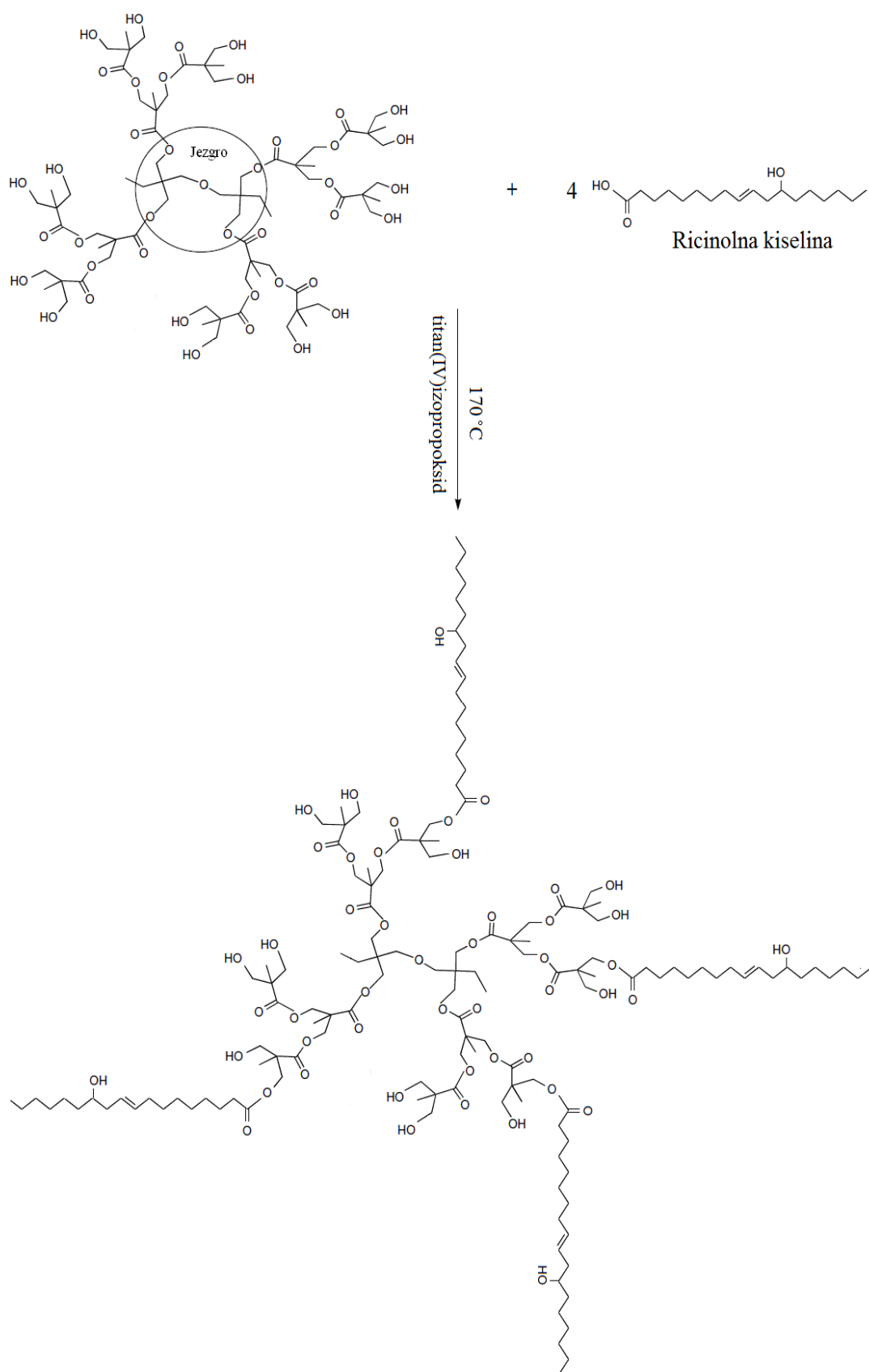
3.2.1. Sinteza klasičnih alkidnih smola

Sintetisane su tri vrste klasičnih alkidnih smola na osnovu anhidrida ftalne kiseline, ricinolne kiseline i tri različita poliola: glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola. Recepture za sintezu smola izračunate su primenom alkidnog računa, tako da je sadržaj ricinolne kiseline kod svih sintetisanih alkida iznosio 30 mas. %. U stakleni balon, koji je opremljen mehaničkom mešalicom, termometrom, nastavkom za uvođenje azota i Dean-Stark-ovim nastavkom sa kondenzatorom, sipaju se reaktanti. Reakciona smeša se sastoji od odgovarajućeg poliola, anhidrida ftalne kiseline i ricinolne kiseline. Smeša se postepeno greje do 160 °C, da bi se sve reakcione komponente istopile. Zatim se pusti u rad mehanička mešalica i postepeno podigne temperatura do 220 °C. Tok reakcije polikondenzacije praćen je određivanjem kiselinskog broja kao i količinom izdvojene vode. Reakcija je prekinuta kada je kiselinski broj pao ispod 10. Potom je reakciona smeša ohlađena na 150 °C i dodata je smeša ksilena i butanola (zapreminski odnos 3:1) kako bi se dobio rastvor smole, pogodan za mešanje sa melaminskim smolama. Reakcija dobijanja klasičnih alkidnih smola direktnom esterifikacijom polaznih komponenti može se prikazati kao:



3.2.3. Sinteza hiperrazgranatih alkida prve i druge generacije

Sintetisani hiperrazgranati poliestri prve i druge generacije su modifikovani ricinolnom kiselinom, pri čemu je teorijski modifikovano 25 mol. % OH grupa. U balon od 500 ml, snabdeven mehaničkom mešalicom, nastavcima za uvođenje azota, termometra i Dean-Stark-ovim nastavkom sa kondenzatorom, dodat je sintetisani hiperrazgranati poliestar. Balon je zagrejan električnim grejačem do otapanja HRP (130 °C), a zatim je dodata ricinolna kiselina, titan(IV)izopropoksid kao katalizator (0,5 mas. % u odnosu na ukupnu masu reakcione smeše) i ksilen za refluks (dodato je 3 mas. % ksilena u odnosu na ukupnu masu reakcione smeše). Temperatura reakcione smeše je lagano povećana na 170 °C i reakcija je vođena dva sata na ovoj temperaturi u atmosferi azota. Tok reakcije je praćen merenjem količine izdvojene vode i kiselinskog broja reakcione smeše. Po dostizanju kiselinskog broja manjeg od 10, reakciona smeša je ohlađena na 150 °C, a zatim vakuumirana da bi se uklonio zaostali ksilen. Hipotetička reakcija modifikacije hiperrazgranatog poliestra druge generacije ricinolnom kiselinom može se prikazati kao:



3.2.4. Sinteza hiperrazgranatih alkida četvrte generacije

Hiperrazgranati alifatski poliestar četvrte generacije (HRP4, Boltorn™ H40) je modifikovan sa ricinolnom kiselinom, pri čemu je teorijski modifikovano 25 mol. % OH grupa (HRA4) uz korišćenje titan(IV)izopropoksida kao katalizatora. U četvorogrli balon od 500 ml, opremljen mehaničkom mešalicom, termometrom, nastavcima za uvođenje azota i Dean-Stark-ovim nastavkom sa kondenzatorom, dodat je hiperrazgranati alifatski poliestar četvrte generacije. Balon je zagrevan električnim grejačem do otapanja HRP4 (T= 130 °C), a zatim je dodata ricinolna kiselina, titan(IV)izopropoksid kao katalizator (0,5 mas. % u odnosu na ukupnu masu reakcione smeše) i ksilen za refluks (3 mas. % u odnosu na ukupnu masu reakcione smeše). Temperatura reakcione smeše je lagano povećana na 170 °C, reakcija je vođena dva i po sata na ovoj temperaturi u atmosferi azota. Tok reakcije je praćen merenjem količine izdvojene vode i kiselinskog broja reakcione smeše. Po dostizanju kiselinskog broja manjeg od 10, reakciona smeša je ohlađena na 150 °C, a zatim vakuumirana da bi se uklonio zaostali ksilen.

3.3. Pripremanje smeša smola

Klasične alkiđne smole i komercijalne melaminske smole su umešavane na sobnoj temperaturi u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Pripremljeno je šest smeša:

- | | |
|-------------------|---|
| Smeša AG/TIBMM: | klasična alkiđna smola sa glicerinom/ triizobutoksimetil
melaminformaldehidna smola |
| Smeša AG/HMMM: | klasična alkiđna smola sa glicerinom/heksametoksimetil
melaminska smola |
| Smeša ATMP/TIBMM: | klasična alkiđna smola sa
trimetilolpropanom/triizobutoksimetil
melaminformaldehidna smola |
| Smeša ATMP/HMMM: | klasična alkiđna smola sa
trimetilolpropanom/heksametoksimetil melaminska smola |
| Smeša AEP/TIBMM: | klasična alkiđna smola sa etoksilovanim pentaeritritolom /
triizobutoksimetil melaminformaldehidna smola |
| Smeša AEP/HMMM: | klasična alkiđna smola sa etoksilovanim pentaeritritolom /
heksametoksimetil melaminska smola |

Hiperrazgranate alkidne smole umešavane su sa komercijalnim melaminskim smolama na sobnoj temperaturi u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Pripremljeno je šest smeša:

Smeša HRA1/TIBMM:	Hiperrazgranata alkidna smola prve generacije/ triizobutoksimetil melaminformaldehidna smola
Smeša HRA1/HMMM:	Hiperrazgranata alkidna smola prve generacije/ heksametoksimetil melaminska smola
Smeša HRA2/TIBMM:	Hiperrazgranata alkidna smola druge generacije/ triizobutoksimetil melaminformaldehidna smola
Smeša HRA2/HMMM:	Hiperrazgranata alkidna smola druge generacije/ heksametoksimetil melaminska smola
Smeša HRA4/TIBMM:	Hiperrazgranata alkidna smola četvrte generacije/ triizobutoksimetil melaminformaldehidna smola
Smeša HRA4/HMMM:	Hiperrazgranata alkidna smola četvrte generacije/ heksametoksimetil melaminska smola

3.4. Metode

3.4.1. Određivanje kiselinskog broja (KB)

Kiselinski broj predstavlja broj utrošenih miligrama kalijumhidroksida (KOH) potrebnih za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 gramu uzorka. Koristi se za određivanje krajnjih karboksilnih grupa u alkidnim smolama, zasićenim i nezasićenim poliestrima, kao i za analizu čistoće polaznih sirovina (kiselina i anhidrida). Kiselinski broj je određen prema standardnoj metodi ASTM D 1639-90. Masa uzorka potrebnog za određivanje kiselinskog broja zavisi od očekivane vrednosti KB (tabela 3.3).

Tabela 3.3. Masa uzorka potrebnog za određivanje kiselinskog broja u zavisnosti od očekivanih vrednosti

Očekivane vrednosti KB [mg KOH/g]	Masa uzorka [g]
od 0 do 3	2,0
od 3 do 120	1,0
od 120 do 240	0,5

Uzorak se odmeri sa tačnošću od 0,001 g u erlenmajeru zapremine 100 cm³, a zatim se doda 50 cm³ rastvora koji predstavlja smešu toluena i izopropanola (zapreminski odnos 1:1) i 10 cm³ destilovane vode. Neutrališe se rastvorom kalijumhidroksida uz fenolftalein kao indikator do pojave crvenog obojenja, koje se zadržava tokom 15 s. Izračunavanje se vrši prema jednačini:

$$KB = \frac{56,1 \cdot f \cdot V}{m} \quad (3.1)$$

gde je: V [cm³] – zapremina rastvora KOH potrebnog za neutralizaciju

m [g] – masa uzorka

f – faktor alkoholnog rastvora KOH

3.4.2. Određivanje hidroksilnog broja (HB)

Hidroksilni broj predstavlja broj utrošenih miligrama kalijumhidroksida potrebnih za neutralizaciju slobodnih hidroksilnih grupa u 1 gramu uzorka. Koristi se za određivanje sadržaja krajnjih hidroksilnih grupa u alkiđnim smolama, zasićenim i nezasićenim poliestrima, kao i za analizu čistoće polaznih sirovina (poliola). Hidroksilni broj je određen prema standardnoj metodi ASTM E 1899-97. Masa uzorka se uzima u zavisnosti od očekivane vrednosti HB, prema tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Masa uzorka potrebnog za određivanje hidroksilnog broja u zavisnosti od očekivane vrednosti

Očekivane HB [mg KOH/g]	Masa uzorka [g]
< 300	1,0
300 – 400	0,8
400 – 700	0,5
700 – 900	0,3
900 – 1000	0,2

Uzorak se meri sa tačnošću od 0,0001 g u staklenoj bočici zapremine 100 cm³ i rastvori u 10 cm³ smeše anhidrida sirćetne kiseline i piridina (smeša se pravi od 160 g anhidrida sirćetne kiseline i 1000 cm³ piridina). Bočica se dobro zatvori i ostavi u sušnicu na 100 °C tokom jednog sata uz mešanje nakon 15, 30, 45 i 60 min. Posle hlađenja na sobnoj temperaturi doda se 10 cm³ destilovane vode i meša još 10 minuta, a zatim se doda 20 cm³ izopropanola i meša još neko vreme. Smeša je titrisana rastvorom

kalijumhidroksida u etanolu uz fenolftalein kao indikator. Hidroksilni broj (HB) se izračunava prema jednačini:

$$HB = \frac{56,11 \cdot f \cdot (V_0 - V_1)}{m} \quad (3.2)$$

gde je: V_0 [cm³] – utrošak rastvora KOH za slepu probu

V_1 [cm³] – utrošak rastvora KOH za titraciju uzorka

$(V_0 - V_1)$ – razlika utroška rastvora KOH za titraciju slepe probe i uzorka

m [g] – masa uzorka

f – faktor alkoholnog rastvora KOH.

Ukoliko su u uzorku prisutne i karboksilne grupe tada se hidroksilni broj dobija kao razlika između izračunate vrednosti hidroksilnog i kiselinskog broja.

3.4.3. Određivanje sadržaja neisparljivih materija alkidnih smola (NM)

U prethodno izmerenu posudu, napravljenu od aluminijumske folije, odmeri se oko 3 g rastvora smole (sa tačnošću od 0,001 g) i doda 3 cm³ toluena kako bi se ubrzalo isparavanje. Tako pripremljen uzorak se stavi u sušnicu sa ventilatorom, zagrejanu na 120 °C. Posle jednog sata uzorak se ohladi i izmeri. Proračun sadržaja neisparljivih materija se vrši na sledeći način:

$$NM (\%) = \frac{m' - m_0}{m - m_0} \cdot 100 \quad (3.3)$$

gde je: m_0 – masa aluminijumske posude

m – masa posude i uzorka pre dodavanja toluena

m' – masa posude i uzorka posle zagrevanja

Uzima se srednja vrednost tri merenja.

3.4.4. FTIR spektroskopija

Da bi se potvrdila struktura sintetisanih klasičnih i hiperrazgranatih alkidnih smola snimani su infracrveni spektri (IR) na infracrvenom spektrofotometru sa Furijeovom transformacijom *FTIR Perkin Elmer, Waltham, MA Spectrum-1000* (slika 3.3.), u opsegu talasnih brojeva 4000 – 500 cm⁻¹, tako što su smole nanete u tankom sloju na kalijumbromidnu (KBr) pločicu.

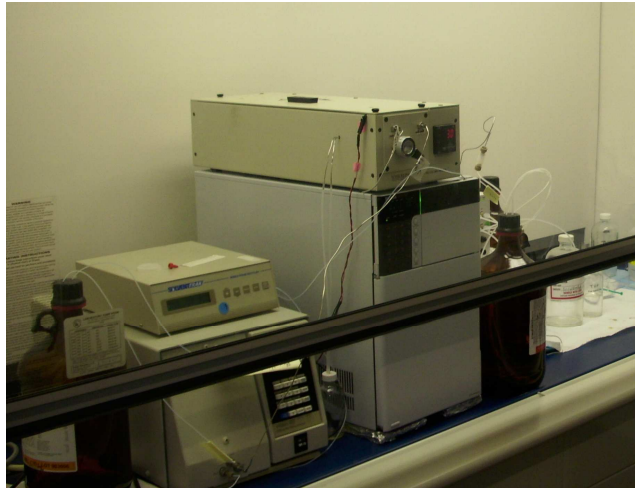
Umrežavanje smeša sintetisanih klasičnih i hiperrazgranatih alkida i melaminskih smola praćeno je FTIR spektroskopijom, na pomenutom instrumentu. Tanak sloj smeše smola je nanesen na KBr ploćicu i rastvarać je otparen na sobnoj temperaturi pod vakuumom, pre nego je sniman IR spektar neumreženog premaza. Nakon umrežavanja premaza na 150 °C u sušnici u trajanju od jednog sata snimljen je IR spektar suvog filma premaza.



Slika 3.3. IR spektrofotometar sa Furijeovom transformacijom, FTIR Perkin Elmer, Waltham, MA Spectrum-1000

3.4.5. Gel propusna hromatografija (GPC)

Molske mase i raspodele molskih masa sintetisanih smola su određene metodom gel propusne hromatografije na instrumentu *GPC Waters system, Milford MA, SAD* (slika 3.4.) opremljenim sa pumpom (*510 Pump*), detektorom indeksa refrakcije (*410 Differential refractometer*) i setom od 5 kolona za merenje molskih masa u rasponu od 100 do 500000 (ćetiri Phenogel kolone 300 x 7,8 mm ID; velićina ćestica 5 mm, velićina pora 50, 100, 103 i 104 Å sa dodatkom *guard kolone Phenogel*). Merenja su raćena u tetrahidrofuranu (THF) na 30 °C sa zapreminskim protokom THF-a od 1 cm³/min. Kalibracija kolona je izvršena pomoću poliolskih standarda razgranate strukture (LHT 240 polietarpoliol i acclaim polietarpoliol).



Slika 3.4. Gel propusni hromatograf, GPC Waters system, Milford MA, SAD

3.4.6. Merenje viskoznosti smola

Viskoznost sintetisanih smola merena je na reometru sa paralelnim diskovima *AR 2000 ex Rheometer, TA Instruments*, sa prečnikom diska od 25 mm, slika 3.5. Merenja su izvođena na temperaturi od 23 °C, pri čemu je brzina smicanja rasla. Maksimalna brzina smicanja je iznosila 2000 s⁻¹. Snimanje je urađeno sa 12 značajnih tačaka, a dobijeni rezultati su analizirani softverski. Na reometru je praćeno i izotermno umrežavanje smeša hiperrazgranatih alkida sa komercijalnim melaminskim smolama na temperaturama 110, 130 i 150 °C.



Slika 3.5. Reometar, AR 2000 ex Rheometer, TA Instruments

3.4.7. Praćenje umrežavanja diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom (DSC)

Umrežavanje smeša smola praćeno je diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom (DSC metodom) sa programiranim zagrevanjem i u izotermnim uslovima. Korišćen je diferencijalni kalorimetar *DSC Q20, TA Instruments* (slika 3.6.) i hermetičke posude za uzorke. Protok azota tokom ispitivanja je bio 50 cm³/min. Osetljivost instrumenta je 10 mV/cm. Izvršena je standardna kalibracija pomoću indijuma čija je temperatura topljenja 156,6 °C. Masa ispitivanih uzoraka je iznosila oko 5 mg. Pre hermetičkog zatvaranja posudice sa uzorcima su stavljane u vakuum sušnicu 24 časa na 30 °C, da bi otpario rastvarač. Umrežavanje je vršeno od sobne temperature do 250 °C, sa tri različite brzine zagrevanja: 5, 10 i 20 °C min⁻¹. Temperature izoternog umrežavanja smeša smola su odabrane na osnovu termograma dobijenih DSC metodom sa programiranim zagrevanjem. Step en reagovanja određivan je iz izoternih DSC kriva metodom opisanom u literaturi [167, 168]. Količina neproreagovane smeše smola je određivana dodatnim zagrevanjem uzorka od temperature izotermne reakcije do 250 °C [36,45,168].



Slika 3.6. Diferencijalni skanirajući kalorimetar, *DSC Q20, TA Instruments*

3.4.8. Određivanje sadržaja gela

Smeše smola su nanošene na staklene pločice tako da daju mokar film premaza približno iste debljine od oko 100 μm. Nakon otparavanja rastvarača u vakuum sušnici na sobnoj temperaturi pločice sa premazom su stavljane u sušnicu, u kojoj cirkuliše vazduh radi umrežavanja premaza. Vršene su dve grupe merenja. Kod prve grupe merenja konstantnom je održavana temperatura u sušnici, a varirano je vreme

umrežavanja, dok su kod druge grupe merenja varirane temperature, a vreme umrežavanja je bilo konstantno. Posle „pečenja“ uzorci su ohlađeni i izmereni na analitičkoj vagi, a zatim potapani u aceton. Ekstrakcija sola je vršena 24 sata, a zatim su uzorci ponovo izmereni. Na osnovu mase uzorka pre potapanja u aceton i nakon ekstrakcije određen je sadržaj gela (α), odnosno prividni stepen umreženosti[45, 169]:

$$\alpha[\%] = \frac{G_g}{G_o} 100 \quad (3.4)$$

gde je: G_o – masa uzorka pre potapanja u aceton

G_g – masa uzorka posle ekstrakcije.

3.4.9. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Tanak sloj smeše smola je nanesen na staklenu pločicu. Umrežavanje premaza je izvođeno u sušnici 1 sat na 150 °C. Zatim je dobijeni suvi film premaza pažljivo odvojen od pločice. Za praćenje toplotne stabilnosti filmova premaza korišćen je instrument za termogravimetrijsku analizu, *TGA Q50, TA Instruments*, prikazan na slici 3.7. Instrument je konstruisan kao horizontalna vaga, sa jednim krakom na čijem se kraju nalazi posuda sa uzorkom. Otvorena platinska posudica je korišćena za postavljanje ispitivanih uzoraka. Tačnost vage je reda veličine mikrograma. Merenja su izvođena u atmosferi azota pri protoku od 60 cm³/min, u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 700 °C, brzinom zagrevanja od 10 °C/min. Masa filma premaza je iznosila oko 10 mg.



Slika 3.7. Instrument za termogravimetrijsku analizu, *TGA Q50, TA Instruments*

3.4.10. Određivanje temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) DSC metodom

Temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) umreženih filmova premaza, koji su pripremljeni kao za termogravimetrijsku analizu, su određene DSC metodom. Korišćen je DSC Q100, TA Instruments, slika 3.8. Merenja su rađena u atmosferi azota pri brzini zagrevanja 10 °C/min u opsegu temperatura od -90 do 150 °C. Protok azota tokom ispitivanja je bio 50 cm³/min. Masa ispitivanih uzoraka je bila oko 3 mg. Izvršena je standardna kalibracija pomoću indijuma čija temperatura topljenja iznosi 156,6 °C. Osetljivost instrumenta je bila 10 mV cm⁻¹. Vrednosti T_g su određene iz drugog zagrevanja kao sredina intervala prelaska.



Slika 3.8. Diferencijalni skanirajući kalorimetar, DSC Q100, TA Instruments

3.4.11. Dinamičko mehanička analiza (DMA)

Filmovi premaza dužine 20 mm, širine 10 mm i debljine od 1 mm, pripremljeni su na sledeći način: 60 % rastvor alkiđne smole je umešavan sa odgovarajućom komercijalnom melaminskom smolom u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Nakon homogenizovanja na sobnoj temperaturi, smeša smola je izlivena u kalupe od teflona. Umrežavanje premaza je izvođeno u sušnici 1 sat na 150 °C. Za ispitivanje dinamičko mehaničkih svojstava umreženih premaza korišćen je instrument DMA 2980 TA Instruments (slika 3.9.) pri frekvenciji od 1 Hz u temperaturnom opsegu od -40 do 120 °C. Hlađenje je vršeno tečnim azotom. Brzina zagrevanja je iznosila 5 °C/min. Određeni su sledeći reološki parametri: modul sačuvane energije (G'), modul izgubljene energije (G'') i tangens ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$). Na osnovu dobijenih rezultata predstavljene su zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature pri frekvenciji od 1 Hz. Pomoću dobijenih zavisnosti određivane su temperature prelaska u staklasto stanje (T_g)

umreženih proizvoda, kao temperature koje odgovaraju maksimumu krivih G'' i $\tan\delta$, kao i gustine umreženosti uzoraka na osnovu modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja ($G'e$).



Slika 3.9. Instrument za dinamičko mehaničku analizu, DMA 2980 TA Instruments i slika kleme za koju se pričvrsti uzorak

3.4.12. Određivanje svojstava umreženih filmova premaza

3.4.12.1. Nanošenje filma premaza na limene pločice i umrežavanje

Ispitivanje primenskih svojstava premaza rađeno je u fabrici boja i lakova „Nevena Color“ iz Leskovca. Pre nanošenja premaza neophodno je pripremiti površinu na koju se premaz nanosi. Slaba zaštitna moć premaza često je posledica nekvalitetne pripreme podloge, kojom se mora osigurati, pre svega, čvrsto prianjanje između podloge i veziva. Kvalitetna priprema podloge za nanošenje premaza obavlja se mehaničkim, hemijskim, elektrohemijskim i termičkim metodama. Postupci koji su korišćeni za pripremu površine su: odmaščivanje hemijskom obradom, mehaničko čišćenje čeličnom četkom i čišćenje mlazom abraziva, tzv. peskarenje. Na tako pripremljene limene pločice dimenzija 10x20x0,1 cm nanosene su smeše smola, pomoću šipke, prikazane na slici 3.10., koja razvija filmove debljine 60 μm . Nakon otparavanja rastvarača u vakuumu na sobnoj temperaturi i „pečenja“ premaza 1 sat na 150 $^{\circ}\text{C}$, dobijeni su umreženi filmovi premaza debljine od oko 30 μm .



Slika 3.10. Šipka za nanošenje filma premaza

3.4.12.2. Debljina suvog filma premaza

Za ispitivanja debljine suvog filma premaza korišćen je uređaj za merenje debljine premaza na magnetnim i nemagnetnim podlogama *Defelsko PosiTector 6000 FSN2*, koji je prikazan na slici 3.11.



Slika 3.11. Instrument za merenje debljine filma premaza,
Defelsko PosiTector 6000 FSN2

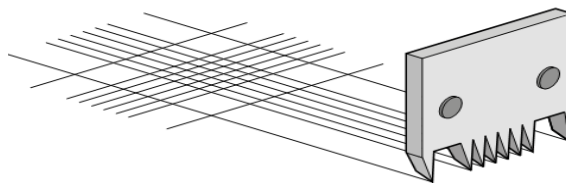
Uređaj funkcioniše po principu magnetne indukcije (prema standardu ISO 2178) i metode vrtložnih struja (prema standardu ISO 2360). Ukoliko se ispitivanja izvode na magnetnim podlogama, koristi se princip elektromagnetne indukcije, gde veličina indukcije zavisi od udaljenosti metalne podloge i sonde instrumenta. Kod nemagnetnih podloga indukuje se mali strujni tok u provodljivom materijalu čija veličina zavisi od udaljenosti sonde od osnovnog materijala, što je zapravo mera za debljinu premaza. Na magnetnim podlogama gvožđa i čelika moguće je meriti debljine lakova, boje, plastike,

emajla, gume, keramike i galvanskih prevlaka. Merno područje uređaja je od 0 do 1500 μm . Merenje se izvodi pritiskanjem sonde na mernu površinu. Kada je debljina izmerena uređaj se oglasi dvostrukim zvučnim i svetlosnim signalom. Način merenja mora biti takav da se sonda ne vuče po mernom objektu prilikom merenja kako se ne bi oštetila, a nakon svake izmerene vrednosti potrebno ju je odmaknuti od metalne površine na par sekundi. Za ispravnost i tačnost merenja potreban je dobar kontakt između površine predmeta koji merimo i merne sonde, što znači da merna površina mora biti čista, a sonda postavljena na površinu pod uglom od 90 °. Pre merenja se vrši kalibracija uređaja pomoću mernih folija za merno područje koje se očekuje.

Kod nanošenja premaza na metalnu površinu ne sme se zaobići pitanje debljine sloja nanesenog premaza. Debljina filma premaza neposredno utiče na poroznost, postojanost, kao i kvalitet njegovog zaštitnog delovanja. Iskustvo pokazuje da premaz veće debljine filma ima daleko bolja zaštitna svojstva od istog premaza male debljine filma. Zbog toga se za svaki premaz postavlja određen zahtev za minimalnom debljinom filma, koja se mora redovno kontrolisati. Takođe, ne sme se preterati s nanošenjem premaza, jer može doći do dodatnog utroška materijala (nepotrebni troškovi), potrebno je duže vreme „sušenja“, dolazi do pucanja filma premaza itd.

3.4.12.3. Određivanje stepena prijanjanja filma premaza

Jedna od osnovnih karakteristika svakog premaza je njegov stepen prijanjanja za podlogu ili drugi premaz u sistemu premaza. Stepenn prijanjanja premaza utiče direktno na kvalitet njegovog zaštitnog delovanja na metalnu površinu na koju je nanesen, kao i na vek trajanja zaštite. Prijanjanje sloja premaza na podlogu određuje se metodom mrežice (engl. cross-cut test), specijalnim nožem za zasecanje, tako što se premaz zaseče u obliku rešetke, slika 3.12.



Slika 3.12. Rešetka koja nastaje zasecanjem sa specijalnim nožem

Za određivanje stepena prijanjanja premaza za podlogu potrebno je imati: nož za zasecanje, četkicu od mekane dlake i pločice sa filmom premaza. Nož za zasecanje filma ima 6 rezova, od kojih je svaki pod uglom od 30°, rastojanje među rezovima treba da iznosi 1 ili 2 mm. Najčešće se koriste za ručno zarezivanje filma. Međutim, noževi se mogu lako pričvrstiti na mehanički uređaj, pri čemu se postiže visok stepen ujednačenosti zarezova. Pločice za ispitivanje moraju biti ravne i bez deformacija. Ispitivanja se izvode na tri različita mesta na pločici, pri udaljenosti najmanje 5 mm od ivica pločice. Debljina pločice mora biti najmanje 0,25 mm, a ispod pločice se mora postaviti ravna podloga, ako postoji rizik da prilikom ispitivanja dođe do deformisanja. Nož za zasecanje filma postavi se pod pravim uglom na površinu pločice. Primajući jednak pritisak na nož i koristeći određeno rastojanje, izvodi se zasecanje filma do podloge. Ispitivanje se ponavlja izvođenjem novih paralelnih zarezova, u istom broju, pod pravim uglom na prvobitno izvedeno zasecanje. Rešetka filma se pomoću meke četkice pažljivo oslobodi od odlepljenih delova filma, prevlačenjem četkice po dijagonalama. Postupak je prikazan na slici 3.13. Stepenu prijanjanja određuje se posmatranjem prijanjanja kvadratića urezane mrežice na podlogu. Tabela 3.5 prikazuje kako se razvrstavaju rezultati testa prijanjanja po različitim standardima: ISO 2409, DIN 53151 i ASTM D-3359. U ovom radu ispitivanja su vršena prema DIN 53151 metodi.



Slika 3.13. Postupak ispitivanja stepena prijanjanja filma premaza

Tabela 3.5. Klasifikacija stepena prijanjanja[170]

Opis	ISO 2409	DIN 53151	ASTM D-3359
Ivice rezova su savršeno glatke, nijedan kvadratić u rešetki nije odlepljen	0	G0	5B
Oljušten je mali deo filma pri zasecanju, oljuštena površina nije veća od 5 %	1	G1	4B
Ljuštenje je nastalo uzduž ivica i pri rešetkastom zasecanju, oljuštena površina veća je od 5%, a manja od 15 %	2	G2	3B
Film se ljušti duž ivica delimično ili u potpunosti u obliku traka ili se ljušti delimično ili potpuno u raznim kvadratima; oljuštena površina je 15 - 35 %	3	G3	2B
Film se ljušti uzduž ivica zareza i neki kvadratići su odvojeni delimično ili u celosti, oštećeno je više od 35 %, a manje od 65 % površine	4	G4	1B
Više od 65 % površine je oštećeno	5	G5	0B

3.4.12.4. Sjaj filma premaza

Određivanje sjaja filma premaza je vršeno tako što se zrak svetlosti usmeri na film premaza, svetlost se odbija od površine filma premaza pod uglom od 60 ° i ide u fotoćeliju. Količina odbijene svetlosti je mera za sjaj površine filma premaza. Aparatura potrebna za određivanje sjaja filma premaza je prikazana na slici 3.14, a sastoji se iz: fotoelektričnog merača sjaja po Dr Lange-u, tip 259/I i 259/II; galvanometara, tip MG2, osetljivost $4 \cdot 10^{-9}A$ i etalona u obliku polirane crne staklene ploče. Rad sa meračem sjaja se sastoji iz baždarenja i merenja sjaja. Baždarenje se vrši tako što se otvor merača sjaja stavi iznad crnog etalona, uključi električna struja i galvanometar na osetljivost 1:1 i pomoću otpornika dotera da končanica iz svetlosne mrlje na skali galvanometra pokaže vrednost od 100 %. Baždarenje traje 5-10 min, od momenta uključenja električne struje. U toku rada se posle svakog merenja proverava vrednost od 100 %, jer može doći do promene. Merenje sjaja vrši se na taj način, što se na mesto crnog etalona stavi uzorak

sa premazom okrenutim ka otvoru i na galvanometru očitava vrednost koju pokazuje končanica kada se svetlosna mrlja umiri. Merenje se vrši na tri mesta ispitivanog premaza, a kao krajnja vrednost uzima njihova aritmetička sredina. U prekidu merenja otvor merača sjaja mora uvek biti na crnom etalonu ili se mora isključiti električna struja. Rezultati se izražavaju numeričkom vrednošću u procentima.



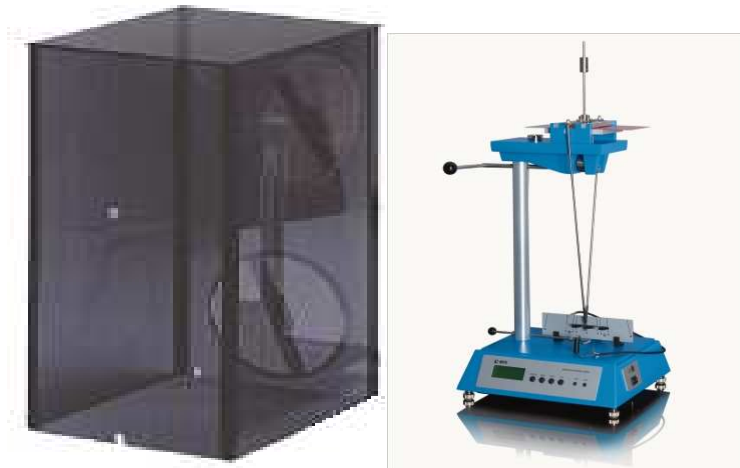
Slika 3.14. Merenje sjaja filma premaza

3.4.12.5. Određivanje tvrdoće filma premaza

Tvrdoća filma premaza je merena 24 sata nakon „pečenja“ (umrežavanja) premaza, *König-ovim klatnom Model 299/300* (slika 3.15.), po standardu DIN 53157. Ovaj standard propisuje metodu određivanja tvrdoće filmova boja i lakova indirektnim putem, merenjem vremena u kojem se smanjuje amplituda oscilacije klatna koje leži na filmu premaza. Metoda se zasniva na merenju vremena potrebnog da se smanji amplituda oscilovanja klatna koje je preko sfernih nosača u kontaktu sa površinom filma čija se tvrdoća meri. Klatno se izvodi iz ravnotežnog položaja pod uglom od 6° i meri se vreme oscilovanja klatna do dostizanja krajnjeg otklona od 3°. Tvrdoća filma na metalnoj podlozi je obrnuto proporcionalna njegovoj sposobnosti da priguši oscilovanje klatna, tako da tvrdi filmovi sporije prigušuju oscilovanje klatna, odnosno potrebno je više vremena i veći broj oscilacija do dostizanja minimalne amplitude oscilovanja koja odgovara otklonu od 3°. Merenje vremena izvodi se na tri različita mesta na pločici i svaki rezultat se zabeleži. Srednja vrednost dobijenih vremena, u sekundama, predstavlja broj oscilacija. Tvrdoća se izračunava po sledećoj formuli:

$$\text{Tvrdoća} = \text{broj oscilacija} \times \text{faktor (1,4)}$$

Tvrdoća filma premaza određena na ovaj način zavisi od debljine filma, tipa podloge (metal ili staklo) i temperature. Svi eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi i limenim podlogama, a debljina premaza je bila oko 30 μm .



Slika 3.15. König-ovo klatno za merenja tvrdoće filma premaza

3.4.12.6. Određivanje elastičnosti filma premaza

Za određivanje elastičnosti filma premaza korišćen je aparat za merenje elastičnosti po Erichsen-u sa kuglicom prečnika 20 mm (slika 3.16.), po standardu DIN 53156. Metoda se zasniva na određivanju veličine dubinskog izvlačenja pri kom je došlo do prve pojave pucanja na dobijenoj kaloti pod određenim uslovima ispitivanja.



Slika 3.16. Aparat za merenje elastičnosti po Erichsen-u

Postupak merenja se obavlja tako što se poluga stavi u radni položaj, a u aparat se stavi pločica sa filmom premaza tako da potpuno prekriva unutrašnji otvor kroz koji ide

kuglica. Pločica sa uzorkom se učvrsti ručicama i polako se počne okretati točak, čime se pokreće uređaj za dubinsko izvlačenje. Brzina iznosi 0,2 mm/min. Za svo vreme izvlačenja, pažljivo se posmatra stanje premaza kroz lupu. U trenutku prve pojave pukotine na premazu, zaustavlja se okretanje točka i očitava se vrednost, koju pokazuje kazaljka na instrumentu za merenje izvlačenja. Na jednoj pločici se vrše tri merenja, a kao krajnja vrednost se uzima njihova aritmetička sredina sa tačnošću od 0.1 mm. Elastičnost se izražava numeričkim vrednostima u mm.

3.4.12.7. Određivanje otpornosti na udar filma premaza

Otpornost suvog filma premaza na udar ispitana je na aparatu za određivanje otpornosti na udar po Erichsen-u (slika 3.17.), po standardizovanoj EN ISO 6272 metodi, a izražava se u kg cm. Metoda se zasniva na određivanju otpornosti na udar filma premaza tako što se izaziva deformacija metalne pločice, na koju je nanesen premaz, slobodnim padom kalibrisanog tega sa tačno određene visine.



Slika 3.17. Aparat za određivanje otpornosti na udar po Erichsen-u i tipična slika filma na kraju eksperimenta

Otpornost filma se meri indirektno, određivanjem maksimalne visine u cm, sa koje može slobodno da padne teg mase 1 kg, a da pri tom ne izazove nikakvo mehaničko oštećenje filma. Mesto na kojem će se ispitati otpornost prema udaru mora biti udaljeno najmanje 20 mm od ivica pločice ili od drugih mesta na pločici na kojima su ranije vršena ispitivanja. Teg kojim se izvodi udar podigne se na određenu visinu i učvrsti pomoću

sigurnosne čivije. Pritiskom na polugu oslobađa se teg koji slobodno pada na ispitivani uzorak sa suprotne strane od one na koji je nanesen premaz. Udar se prenosi udarnom iglom. Teg se zatim podigne, ispitivana pločica izvuče i posmatra se mesto na kojem je izvršen udar. Posmatranje se vrši uz pomoć lupe. Ukoliko se pri izvedenom udaru na filmu nije pojavila pukotina, oštećenje ili raslojavanje premaza, povećava se visina sa koje teg treba da padne da bi se izvršio drugi udar. Visina sa koje pada teg se povećava sve dok ne nastane oštećenje filma, ili dok film ne izdrži udar tega koji pada sa najveće visine koju aparat dozvoljava.

3.4.12.8. Određivanje postojanosti na metiletilketon (MEK test)

Hemijska otpornost filmova premaza ocenjena je MEK testom, tj određivanjem postojanosti na metiletilketon, prema standardu ASTM D 4752. Film premaza je brisan vatom natopljenom metiletilketonom do pojave prvog oštećenja usled dejstva rastvarača. Broj duplih brisanja izražava hemijsku otpornost filma na dati rastvarač i zavisi od umreženosti filma[171]. Kao rastvarač uzima se obično metiletilketon (MEK) koji za većinu veziva za lakove služi kao relativno dobar rastvarač ili sredstvo za bubrenje. Vata natopljena u MEK se trlja napred-nazad po premazu koji se ispituje. Određuje se broj duplih poteza dok se ispod premaza ne pojavi podloga. Prema standard ASTM D 4752 maksimalno se napravi 200 duplih poteza. Sa porastom gustine umreženosti raste broj duplih brisanja, odnosno hemijska otpornost filmova premaza.



Slika 3.18. Određivanje postojanosti na metiletilketon (MEK test)

4. Rezultati i diskusija

4.1. Klasične alkidne smole

4.1.1. Sinteza i karakterizacija klasičnih alkidnih smola

Sintetisane su tri vrste klasičnih alkidnih smola na osnovu anhidrida ftalne kiseline, ricinolne kiseline i tri različita poliola: glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola. Oznake, sastav i osnovna svojstva sintetisanih klasičnih alkidnih smola prikazani su u tabeli 4.1. Alkid AG je smola na osnovu glicerina, alkid ATMP na osnovu trimetilolpropana, a alkid AEP na osnovu etoksilovanog pentaeritritola. Recepture za sintezu smola izračunate su primenom alkidnog računa, tako da je sadržaj ricinolne kiseline kod svih sintetisanih alkida bio 30 mas. %. U tabeli 4.1. je dat broj molova reaktanata za sve tri sintetisane smole. Reakcija dobijanja alkidnih smola odvijala se direktnom esterifikacijom polaznih komponenata, a tok reakcije polikondenzacije je praćen određivanjem kiselinskog broja. Reakcija je prekinuta kada je vrednost kiselinskog broja (KB) bila ispod 10.

Tabela 4.1. Sastav i osnovna svojstva sintetisanih klasičnih alkidnih smola

	Alkid AG	Alkid ATMP	Alkid AEP
Ricinolna kiselina [mol]	0,0649	0,0754	0,0915
Reaktanti Anhidrid ftalne kiseline [mol]	0,1870	0,1849	0,1515
Poliol [mol]	0,1870	0,1849	0,1515
Kiselinski broj [mg KOH/g]	2,1	9,19	4,45
Hidroksilni broj [mg KOH/g]	218,9	241,8	252,7
Višak hidroksilnih grupa [%]*	27,8	24,6	53,6
Viskoznost 60 % rastvora smole u smeši ksilen/butanol (3:1) na 23 °C [mPa s]	3200	2600	2100

$$* \text{ višak hidroksilnih grupa (\%)} = \frac{e_{OH} - e_{COOH}}{e_{COOH}} \cdot 100\%$$

računato u odnosu na početnu masu reaktanata

Kiselinski broj smola određen je prema ASTM D 1639-90 standardu. Vrednosti kiselinskog broja su relativno niske: $KB_{AG} = 2,1$ mg KOH/g; $KB_{ATMP} = 9,19$ mg KOH/g i

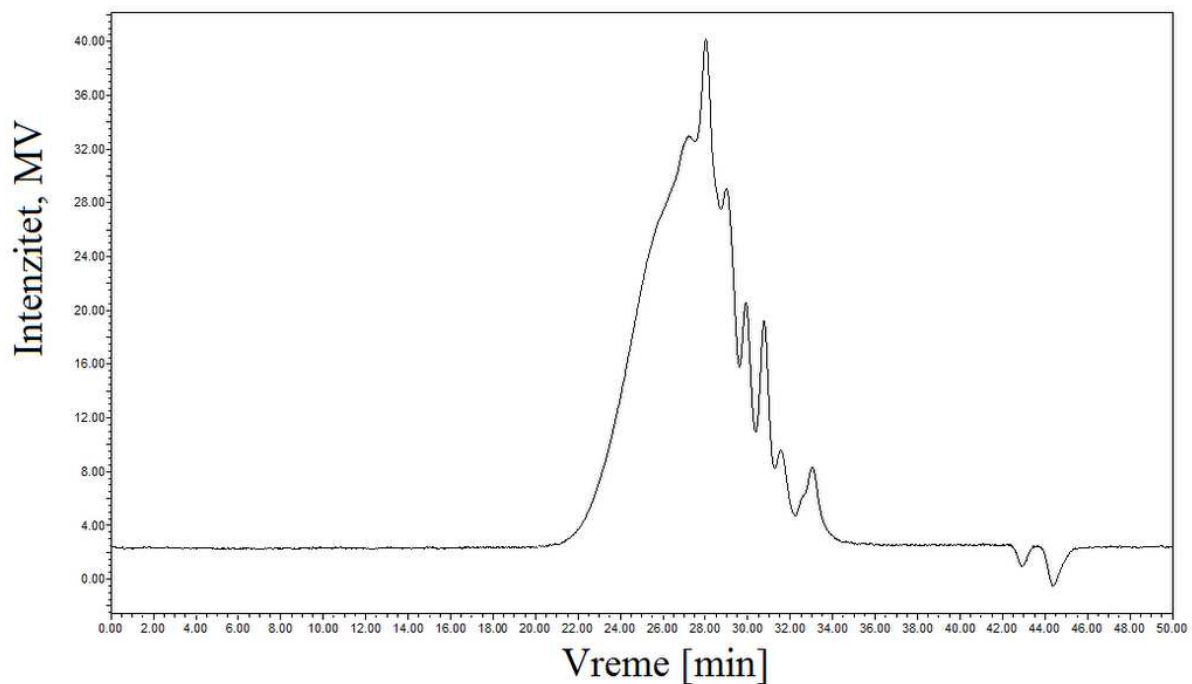
$KB_{AEP} = 4,45$ mg KOH/g. Kod receptura za sintezu smola višak hidroksilnih grupa, računat u odnosu na početnu masu reaktanata, je varirao od 24,6 do 53,6 %. Visok sadržaj hidroksilnih grupa u alkidima omogućuje dobru kompatibilnost sa melaminskim smolama, jer se reakcije umrežavanja uglavnom odigravaju preko OH grupa iz alkida i funkcionalnih grupa iz melaminske smole[40]. Hidroksilni broj smola je određen prema standardnoj metodi ASTM E 1899-97. Vrednosti hidroksilnog broja su veoma visoke i kreću se u opsegu od 218,9 do 252,7 mg KOH/g, tabela 4.1. Viskoznost sintetisanih klasičnih alkidnih smola kao 60 % rastvora u smeši ksilena i butanola (zapreminski odnos 3:1) merena je na reometru sa paralelnim diskovima prečnika od 25 mm, a dobijene vrednosti su date u tabeli 4.1. Merenja su izvođena na temperaturi od 23 °C pri čemu je napon smicanja programirano rastao. Najveću viskoznost ima alkidna smola na osnovu glicerina, a najmanju ona koja sadrži etoksilovani pentaeritritol, tabela 4.1. Smole su rastvorene u smeši ksilena i butanola (zapreminski odnos 3:1) kako bi se dobio rastvor smole, pogodne viskoznosti za mešanje sa melaminskim smolama, pripremu i nanošenje premaza. Određen je sadržaj neisparljivih materija u rastvoru smola, a dobijene vrednosti su: 59,9 % za alkid AG, 60,1 % za alkid ATMP i 60 % za alkid AEP.

Srednje molske mase po brojnoj (M_n) i masenoj (M_w) zastupljenosti kao i stepen polidisperznosti (M_w/M_n) klasičnih alkidnih smola određeni su metodom gel propusne hromatografije (GPC). Ovo je relativna metoda za određivanje molskih masa i dobijeni rezultati zavise od standarda korišćenih za kalibraciju kolona i strukture polimera koji se analizira. U ovom radu kalibracija kolona je izvršena pomoću poliolskih standarda razgranate strukture (LHT 240 polietarpoliol i acclaim polietarpoliol).

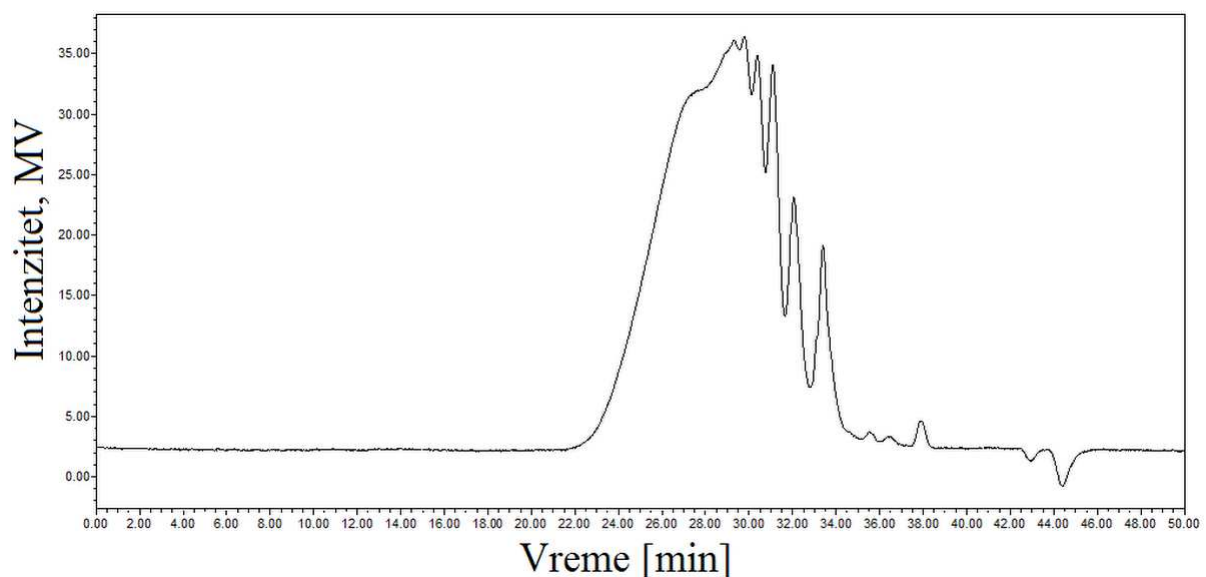
Tabela 4.2. Srednje molske mase po brojnoj (M_n) i masenoj (M_w) zastupljenosti i indeks polidisperznosti (M_w/M_n) klasičnih alkida određeni GPC metodom

	M_n	M_w	M_w/M_n
Alkid AG	2220	5550	2,5
Alkid ATMP	1860	4460	2,4
Alkid AEP	1910	4390	2,3

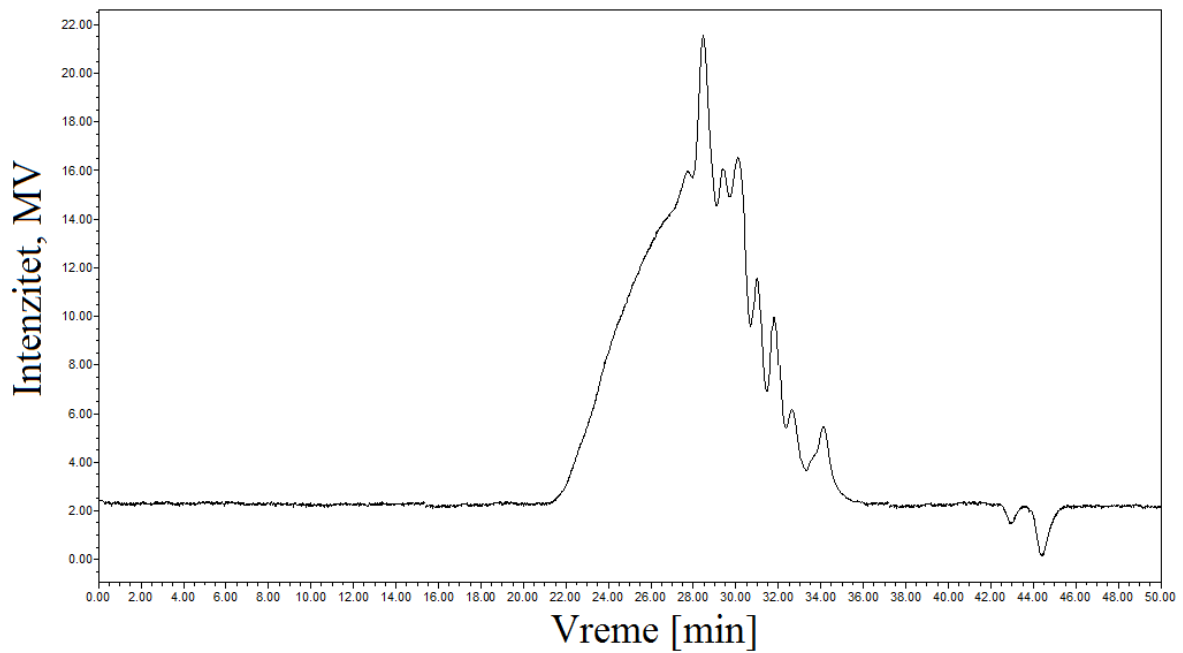
Na slikama 4.1 - 4.3 su prikazani GPC hromatogrami sintetisanih klasičnih alkičnih smola, a srednje vrednosti molskih masa i stepena polidisperznosti su date u tabeli 4.2. Alkidne smole su polimeri sa izraženo nehomogenom strukturom. Imaju široku raspodelu molskih masa i veliku hemijsku nehomogenost[21]. Iz GPC hromatograma sintetisanih smola (slike 4.1-4.3) uočava se više od 8 frakcija, a stepen polidisperznosti smola je od 2,3 do 2,5, tabela 4.2.



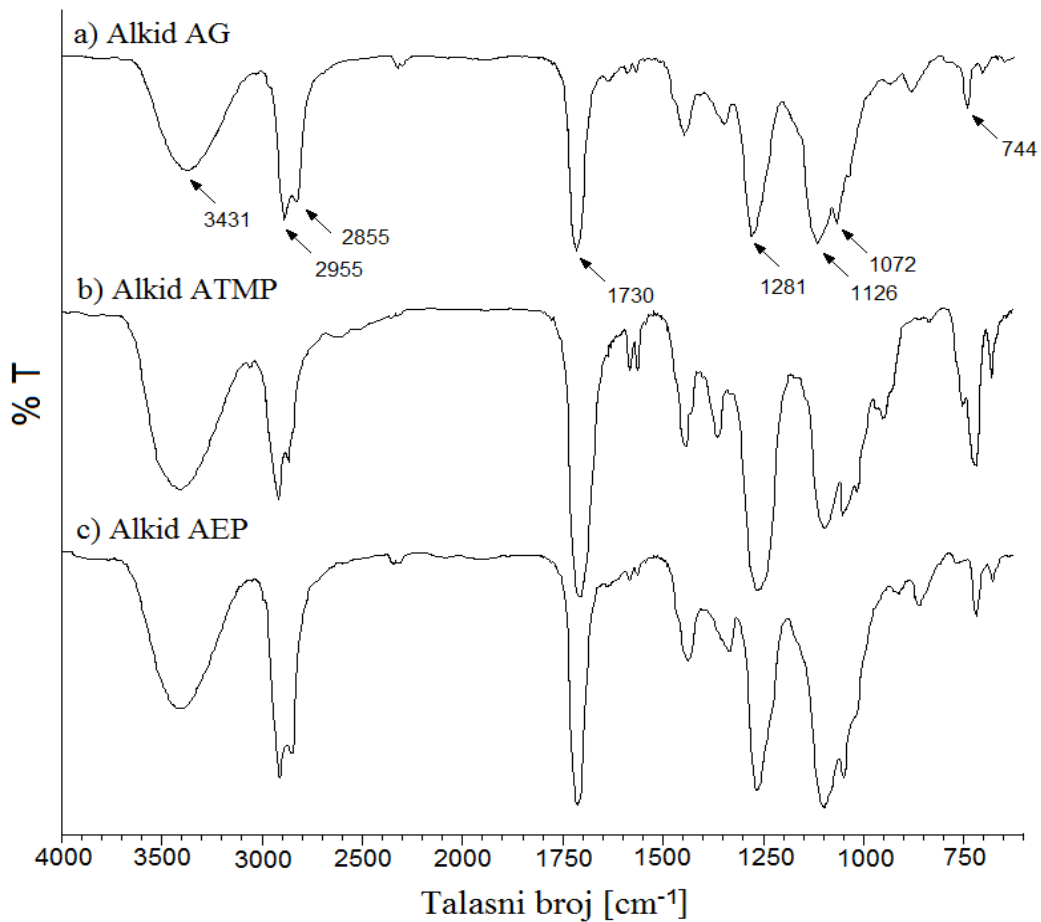
Slika 4.1. GPC hromatogram alkidne smole na osnovu glicerina, Alkid AG



Slika 4.2. GPC hromatogram alkidne smole na osnovu trimetilolpropana, Alkid ATMP



Slika 4.3. GPC hromatogram alkiđne smole na osnovu etoksilovanog pentaeritritola, Alkid AEP



Slika 4.4. FTIR spektri sintetisanih klasičnih alkiđnih smola

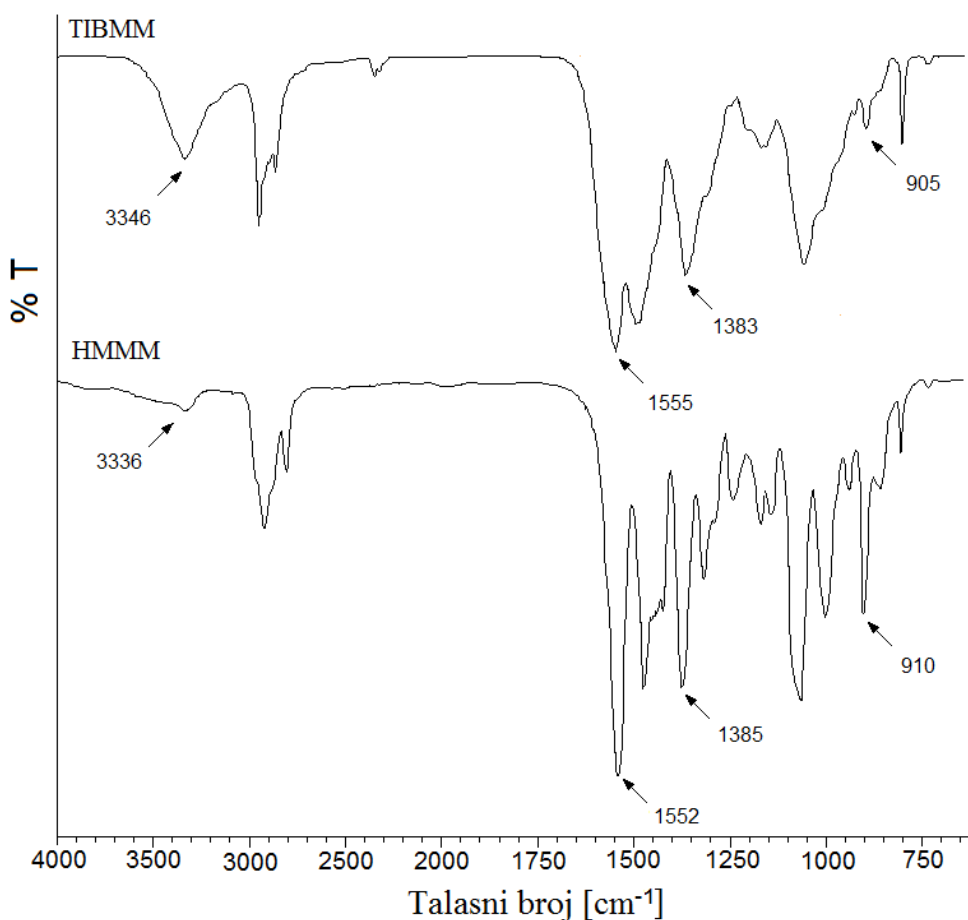
Strukture sintetisanih klasičnih alkidnih smola su potvrđene infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR analizom) u opsegu talasnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 500 cm^{-1} , tako što su smole nanete u tankom sloju na KBr pločicu. Na slici 4.4 prikazani su snimljeni FTIR spektri sintetisanih smola. Široka traka na 3431 cm^{-1} potiče od valentne vibracije -OH grupe. Trake na 2955 i 2855 cm^{-1} odgovaraju alifatskim C-H simetričnim i asimetričnim vibracijama. Intenzivna traka na 1730 cm^{-1} predstavlja valentnu vibraciju C=O grupe iz estara kiselina. Trake na 1281 , 1126 i 1072 cm^{-1} odgovaraju -C-O-C- vibracijama. Traka na 745 cm^{-1} potiče iz C-H vibracija aromatskog prstena (1,2 disupstituisani aromatski prsten) u anhidridu ftalne kiseline[40].

4.1.2. Umrežavanje klasičnih alkidnih smola

Alkidne smole na bazi ricinolne kiseline spadaju u grupu „nesušivih“ alkidnih smola, jer same ne mogu da obrazuju suvi film premaza. Da bi umrežile kombinuju se sa drugim smolama, najčešće melaminskim. Sposobnost alkidne smole da reaguje sa melaminskim smolama je određena sadržajem raspoloživih hidroksilnih grupa i njenom molekulskom strukturom. Do umrežavanja dolazi reakcijom polikondenzacije između funkcionalnih grupa smola, uz izdvajanje alkohola. U ovom radu korišćene su dve komercijalne melaminske smole, različite funkcionalnosti. Sintetisane klasične alkidne smole i komercijalne melaminske smole su umešavane na sobnoj temperaturi u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Pomenuti odnos smola je odabran jer se pokazao kao zadovoljavajući kod izučavanja umrežavanja smeša komercijalnih „nesušivih“ alkida i melaminskih smola[36,45].

4.1.2.1. Praćenje umrežavanja smeša smola FTIR metodom

FTIR spektri sintetisanih klasičnih alkidnih smola sa obeleženim karakterističnim pikovima prikazani su na slici 4.4. Da bi se identifikovali karakteristični pikovi melaminskih smola, urađene su FTIR analize za čiste komercijalne melaminske smole koje su u ovom radu korišćene za umrežavanje u smeši sa alkidnim smolama. FTIR spektri melaminskih smola prikazani su na slici 4.5.

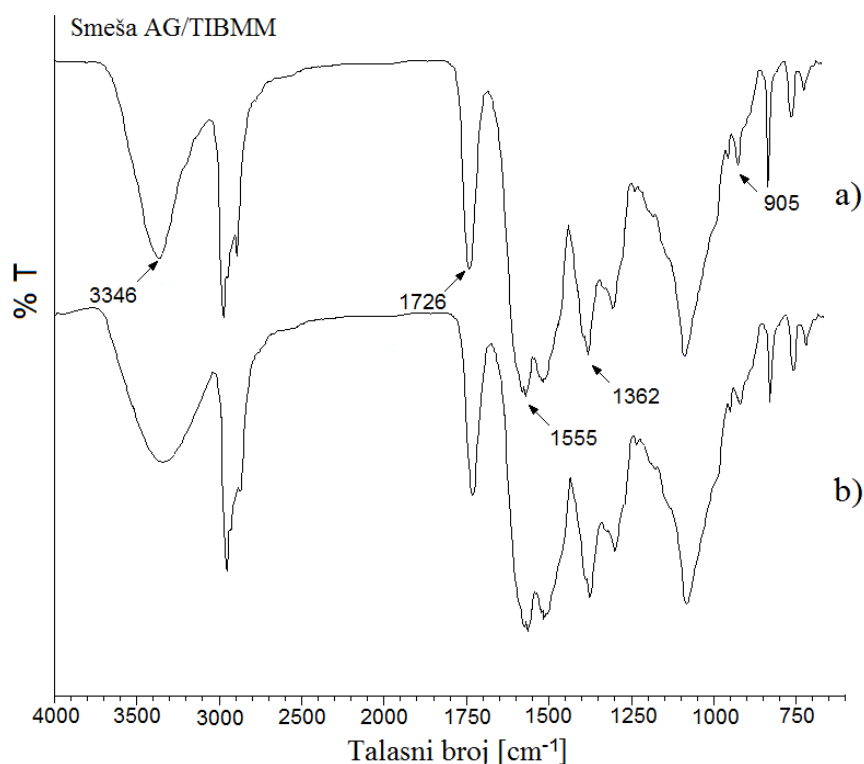


Slika 4.5. FTIR spektri triizobutoksimetil melaminske smole (TIBMM) i heksametoksimetil melaminske smole (HMMM)

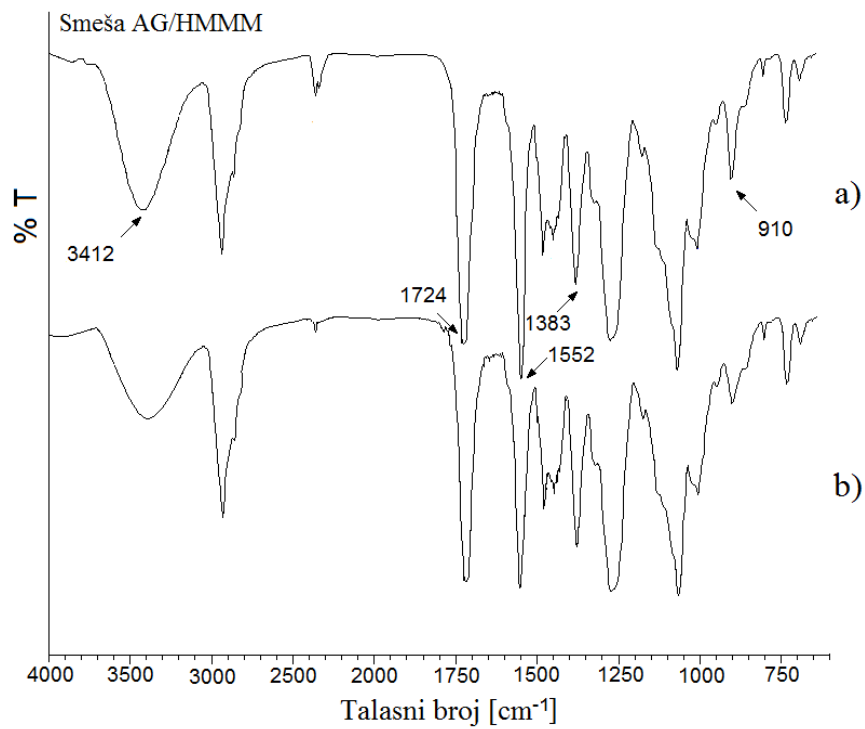
U FTIR spektru triizobutoksimetil melaminske (TIBMM) i heksametoksimetil melaminske (HMMM) smole, slika 4.5, traka na 1555-1552 cm⁻¹ pripisuje se preklapanju vibracija N-H i C-N grupa, dok je pik na 1385-1383 cm⁻¹ posledica savijanja C-H veze[172]. Traka na 905 cm⁻¹, koja se javlja u FTIR spektru TIBMM smole, je posledica vibracije C-H veze u N-CH₂-O-izobutil grupi, dok je traka na 910 cm⁻¹, koja se javlja u FTIR spektru HMMM smole, posledica vibracije C-H veze u -N-CH₂-OCH₃ grupi[40,173]. Traka slabog intenziteta na 3336 cm⁻¹ u FTIR spektru HMMM smole pripisuje se imino N-H grupi. Ovaj pik je mnogo izraženiji u FTIR spektru TIBMM smole na 3346 cm⁻¹ (slika 4.5), kao posledica samo delimično alkiđovane TIBMM smole (sadrži tri izobutoksimetil grupe) i postojanja preostalih imino N-H grupa u smoli.

FTIR spektri smeša smola pre i posle umrežavanja na 150 °C u trajanju od 60 minuta su prikazani na slikama 4.6–4.11. U FTIR spektrima umreženih filmova uočene

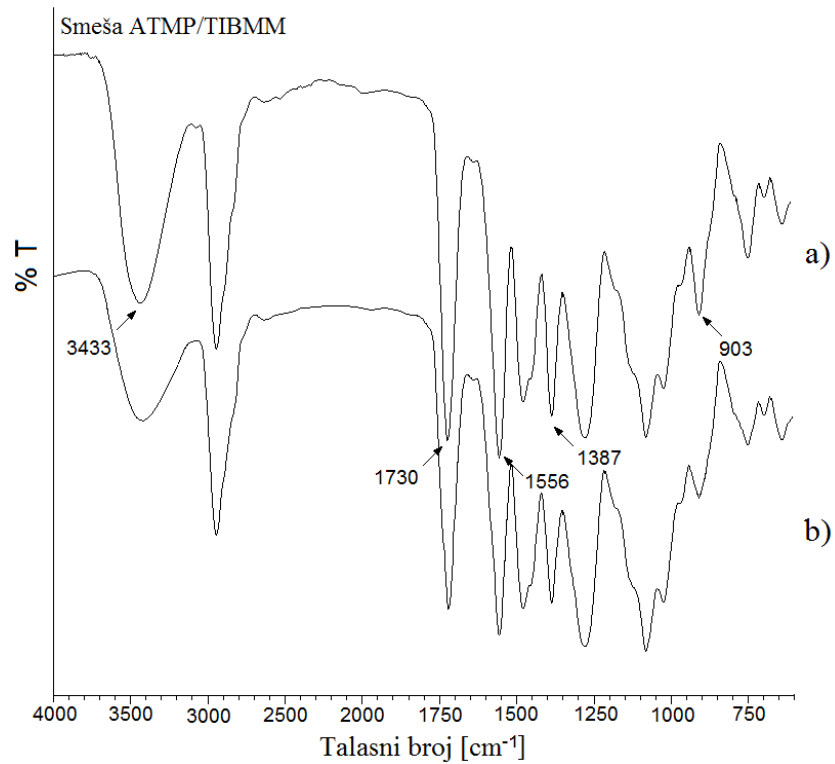
su promene u intenzitetu pikova na oko 3440 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 910 cm^{-1} i 905 cm^{-1} u odnosu na FTIR spektre smeša smola pre umrežavanja. Široka traka na oko 3400 cm^{-1} koja se pripisuje vibraciji -OH grupe u alkidnoj smoli smanjuje se posle umrežavanja. Blago smanjenje intenziteta trake na 1730 cm^{-1} , koja predstavlja valentnu vibraciju C=O grupe iz estara kiselina, je takođe zapaženo, naročito za smeše smola u kojima je korišćena alkidna smola na osnovu trimetilolpropana (smeše ATMP/TIBMM i ATMP/HMMM), slike 4.8 i 4.9. Ovo je i očekivano s obzirom da alkid ATMP ima veći kiselinski broj nego alkid AG i alkid AEP. Uočeno je neznatno smanjenje pika na 1555 cm^{-1} koji se pripisuje vibraciji C-N veze i pika na oko 1385 cm^{-1} koji se javlja usled savijanja C-H veza u N-CH₂-OCH₃ ili N-CH₂-O-izobutil grupama u melaminskim smolama. Značajne promene intenziteta pikova se javljaju na 912 cm^{-1} i 905 cm^{-1} izazvane vibracijom C-H veze u N-CH₂OCH₃ i N-CH₂-O-izobutil grupama. Nije uočeno smanjenje intenziteta pika na 3346 cm^{-1} koji je posledica istežanja imino N-H veze u TIBMM smoli, verovatno zbog preklapanja sa vibracijom OH grupe.



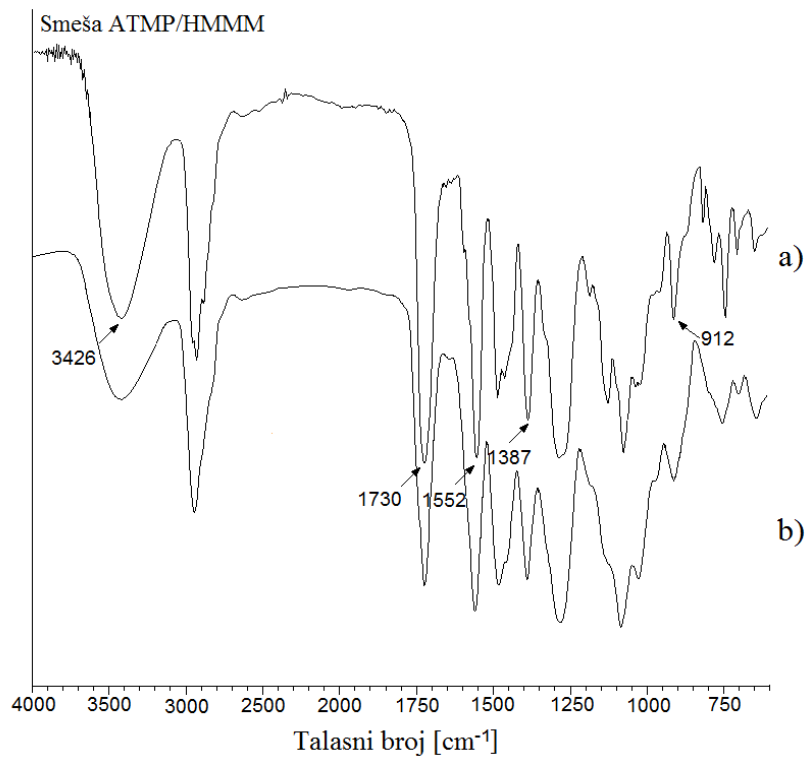
Slika 4.6. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola alkid AG/TIBMM



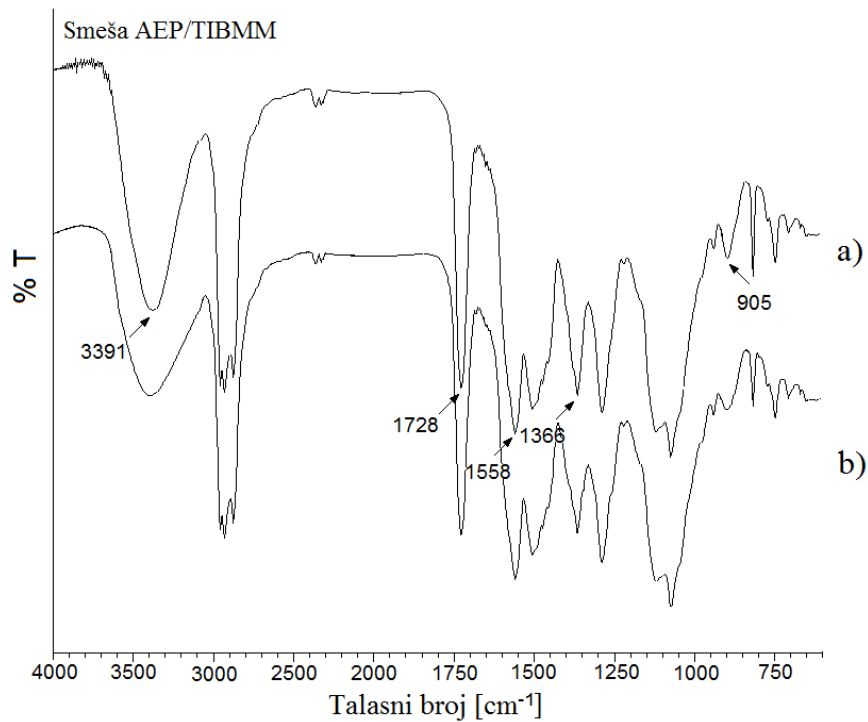
Slika 4.7. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola alkid AG/HMMM



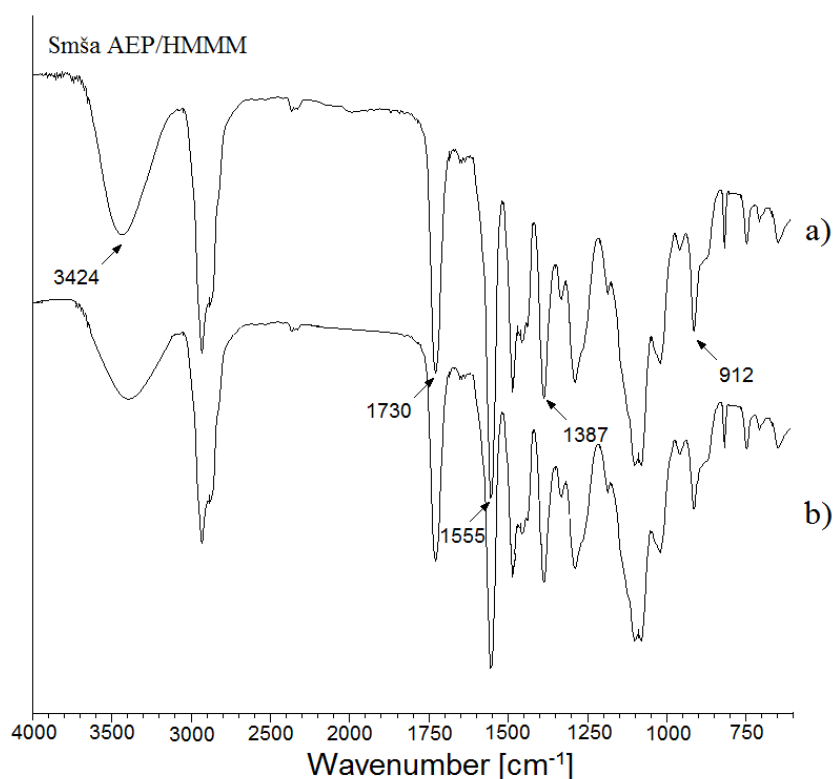
Slika 4.8. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola alkid ATMP/TIBMM



Slika 4.9. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola alkid ATMP/HMMM



Slika 4.10. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola alkid AEP/TIBMM



Slika 4.11. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola alkid AEP/HMMM

Na osnovu dobijenih FTIR spektara smeša alkid/melaminska smola pre i posle umrežavanja može se pretpostaviti da se intenzitet karakterističnih pikova kod umreženih filmova premaza smanjuje uglavnom zbog reakcija između hidroksilnih i karboksilnih grupa alkidne smole sa metoksimetil ili izobutoksimetil grupama u melaminskim smolama, reakcije su prikazane u poglavlju 2.6. Umrežavanje alkidnih smola melaminskim smolama može se odigravati reakcijama hetero- ili homopolikondenzacije[33]. Samokondenzacija melaminske smole se mora uzeti u obzir, a na nju utiče stepen alkilovanja smole i količina kiselog katalizatora [174]. Tokom umrežavanja sintetisanih klasičnih alkidnih smola sa TIBMM smolom verovatno teče i samokondenzacija TIBMM smole, pošto je ona delimično izobutilovana melaminska smola. Iz dobijenih FTIR spektara umreženih filmova nije moguće odrediti smanjenje intenziteta pika koji odgovara N–H vezi, jer se isti preklapa sa pikom koji se pripisuje vibraciji OH grupe. Samokondenzacije alkidne smole su vrlo spore reakcije i nisu značajne za nastajanje polimernih mreža [174].

4.1.2.2. Praćenje umrežavanja smeša smola DSC metodom

Umrežavanje smeša smola praćeno je DSC metodom sa programiranim zagrevanjem i u izotermnim uslovima. Uzorci smola ukapavani su u malim kolićinama u DSC posudice. Nakon otparavanja rastvaraća u vakuum sušnici posudica sa uzorkom je hermetiĉki zatvarana i stavljana u DSC ćeliju gde je vršeno umrežavanje smola programiranim zagrevanjem od 40 °C do 250 °C. Uzorci su zagrevani sa tri različite brzine: 5, 10 i 20 °C/min. Za analizu dinamiĉkih DSC kriva korišćeni su Ozawa–Flynn–Wall[63] i Kissinger–Akahira–Sunose[62] modeli izokonverzije. Za transformaciju neizotermnih DSC rezultata u izotermne primenjen je Ozawa–Flynn–Wall izokonverzijski model[36, 175]. Izućavanje umrežavanja smeša smola DSC metodom u izotermnim uslovima vršeno je na sledećim temperaturama:

Smeša AG/TIBMM: 110, 120 i 130 °C

Smeša AG/HMMM: 120, 130 i 140 °C

Smeša ATMP/TIBMM: 100, 110 i 120 °C

Smeša ATMP/HMMM: 100, 110 i 120 °C

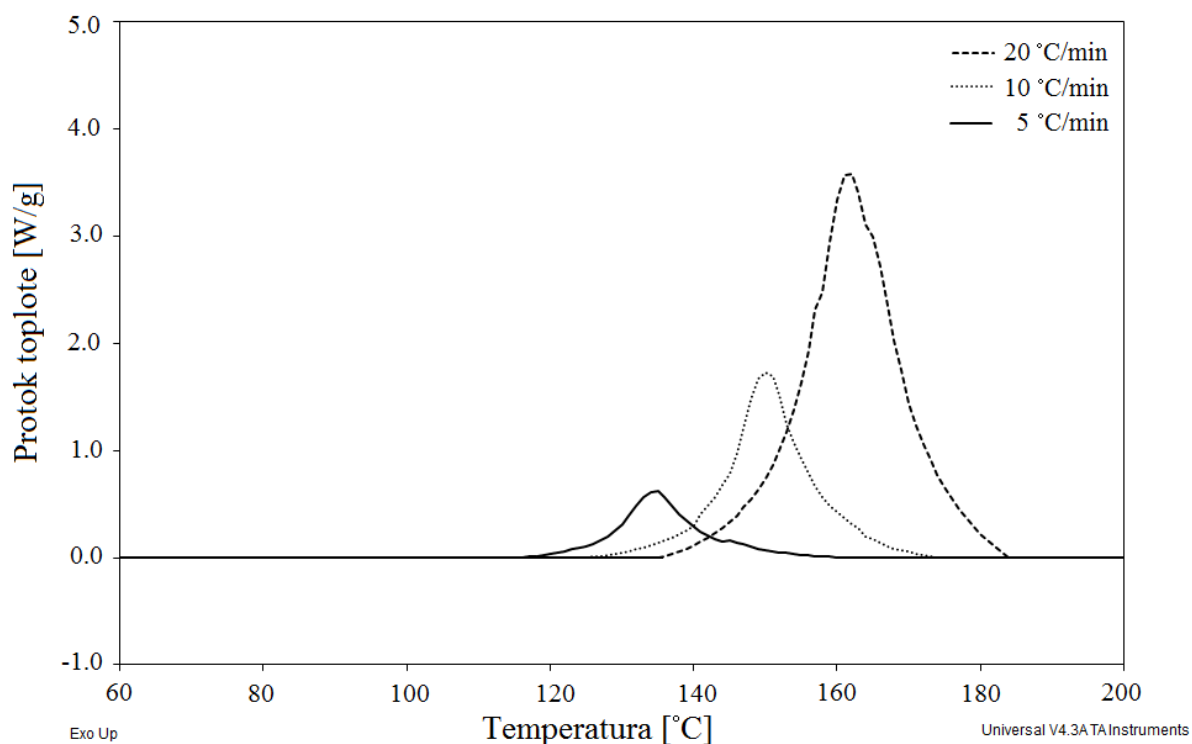
Smeša AEP/TIBMM: 90, 100 i 110 °C

Smeša AEP/HMMM: 100, 110 i 120 °C

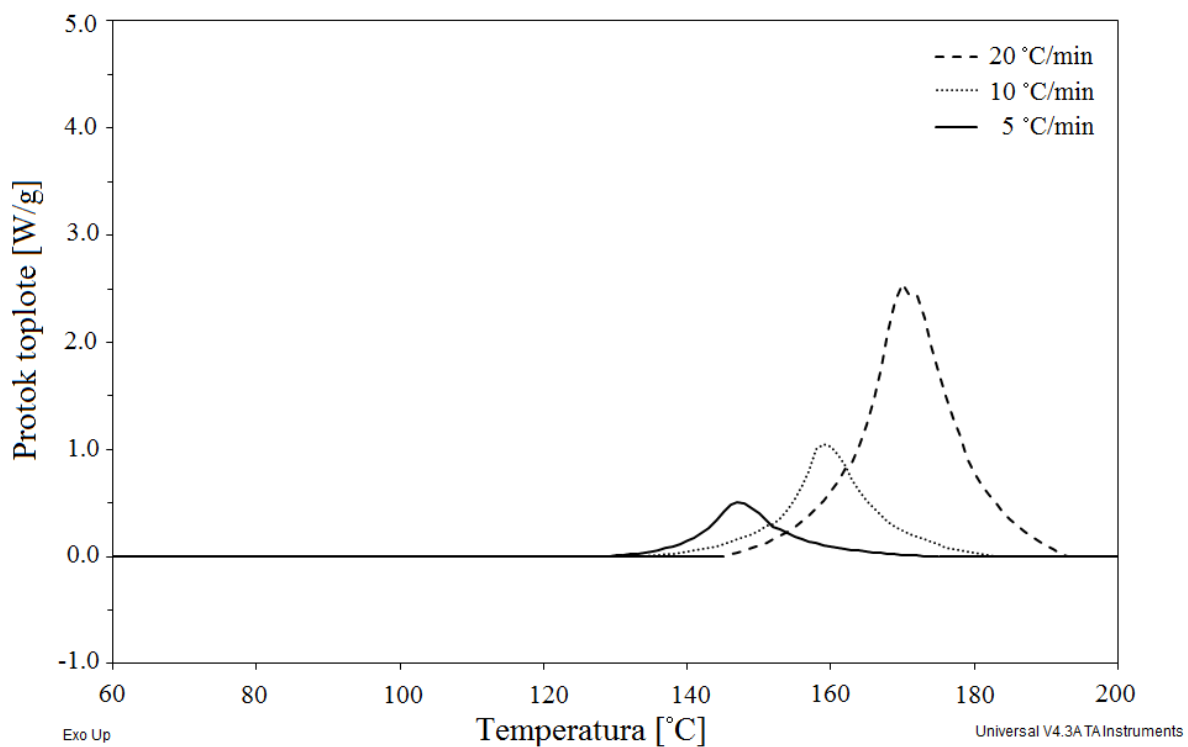
Temperature izoternog umrežavanja smeša smola su odabrane na osnovu termograma dobijenih DSC metodom sa programiranim zagrevanjem, slike 4.12 – 4.17. Kolićina neproreagovale smeše smola odrećena je zagrevanjem uzoraka od temperature izotermne reakcije do 250 °C. Ukupna entalpija reakcije umrežavanja je jednaka sumi površina ispod izotermne DSC krive i ispod naknadne dinamiĉke DSC krive[36]. Površine ispod kriva su odrećene numeričkom integracijom. Stepem reagovanja izraćunat je kao:

$$\alpha = \frac{H}{H_i + H_d} \quad (4.1)$$

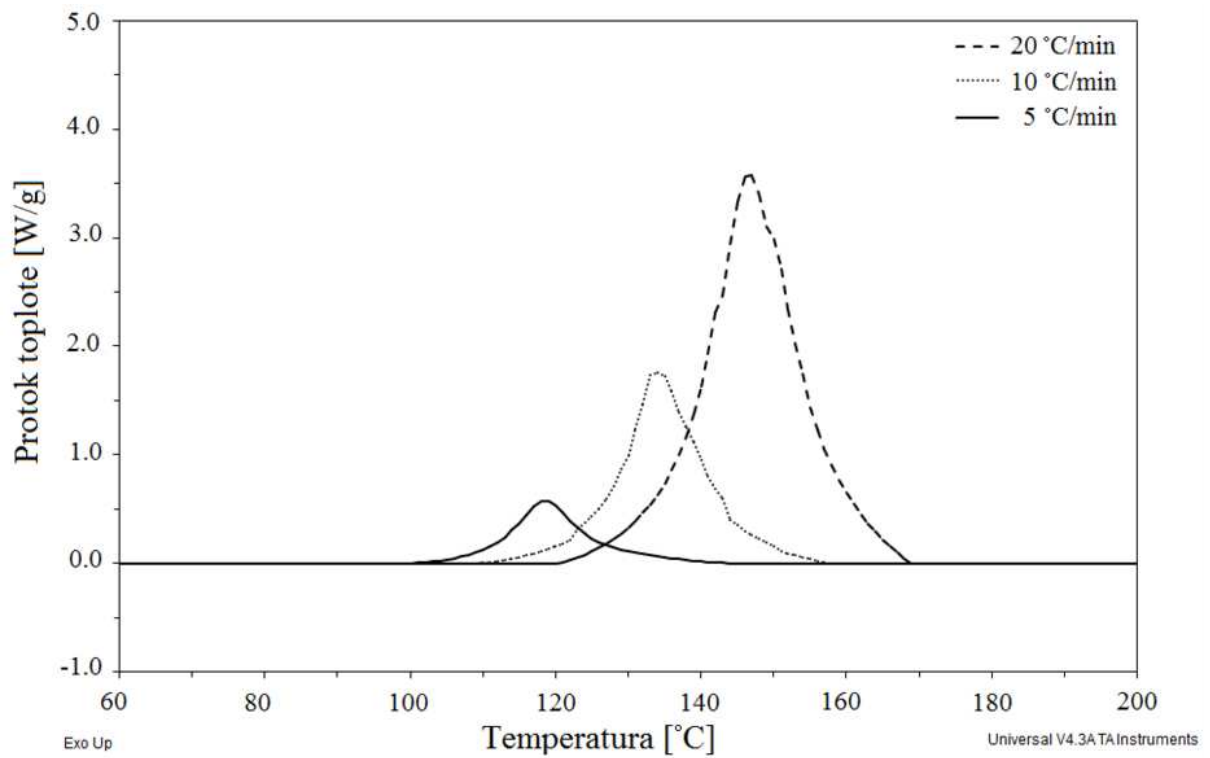
gde je α stepen reagovanja do nekog vremena, H je osloboćena toplota do tog trenutka, a imenilac predstavlja ukupnu osloboćenu toplotu tokom reakcije umrežavanja (izotermna (H_i) i dinamiĉka (H_d)).



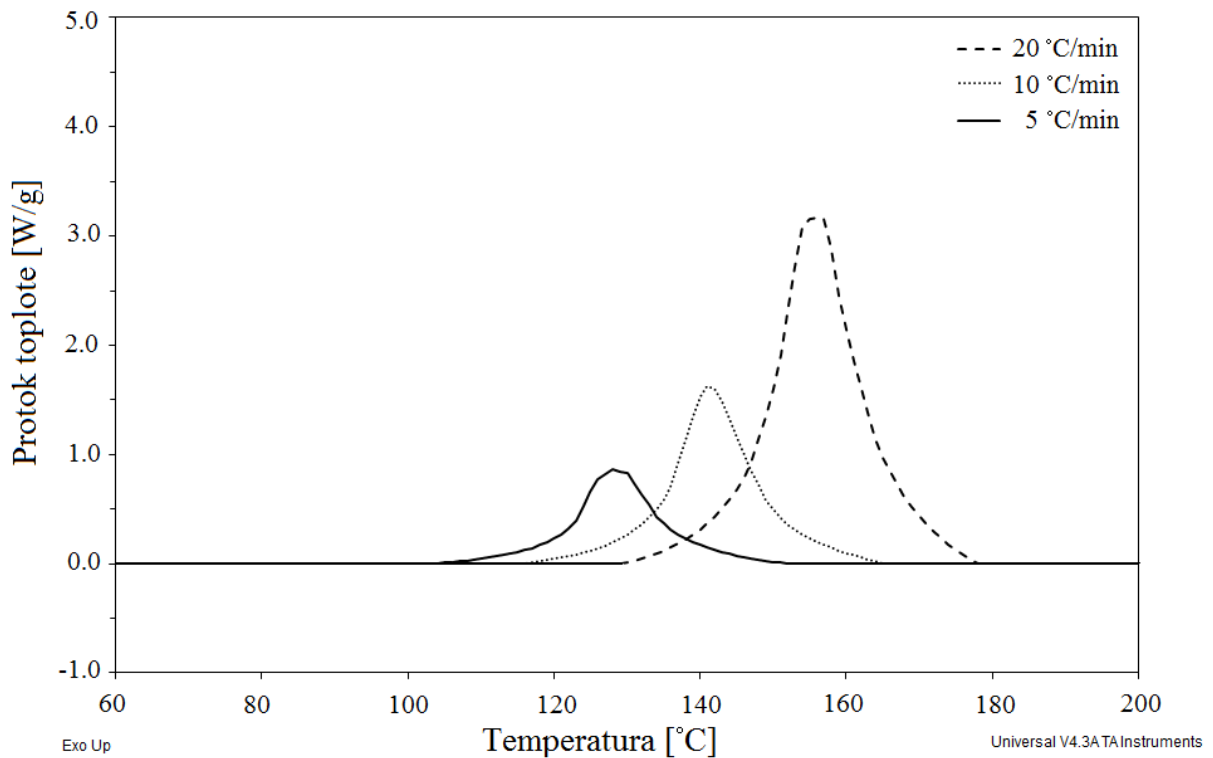
Slika 4.12. DSC krive umrežavanja smeše alkid AG/TIBMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min



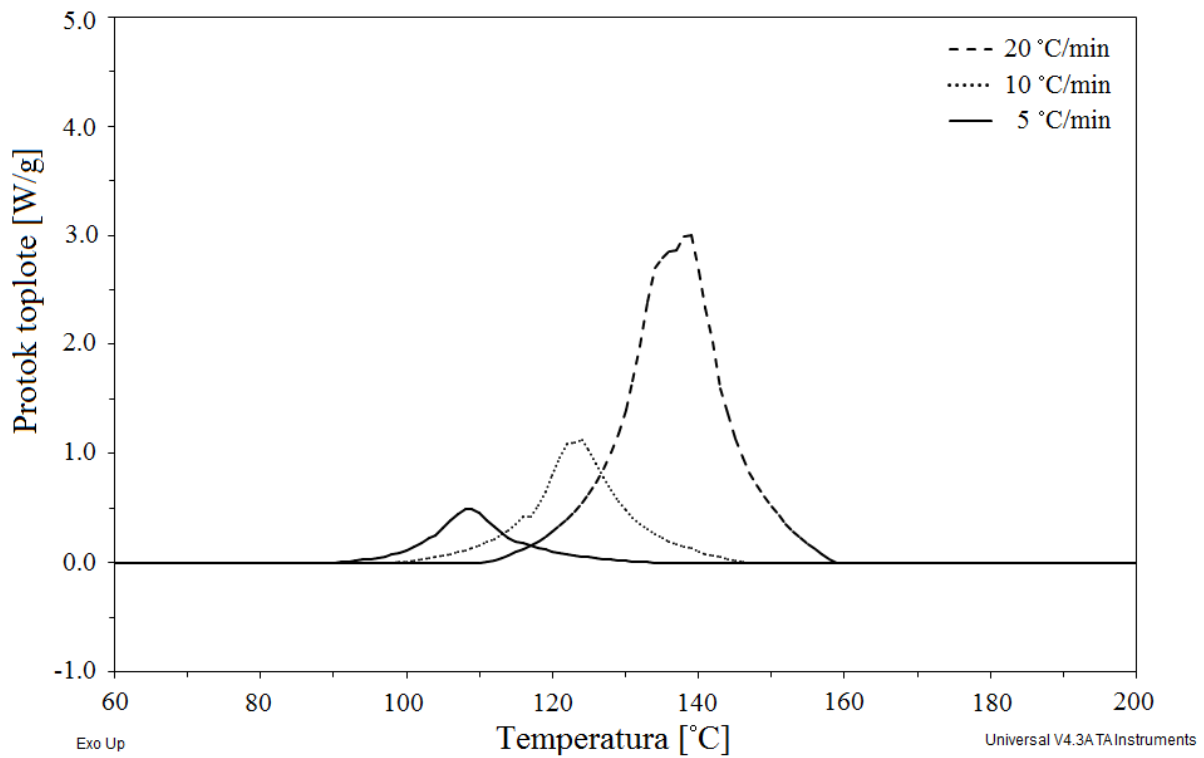
Slika 4.13. DSC krive umrežavanja smeše alkid AG/HMMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min



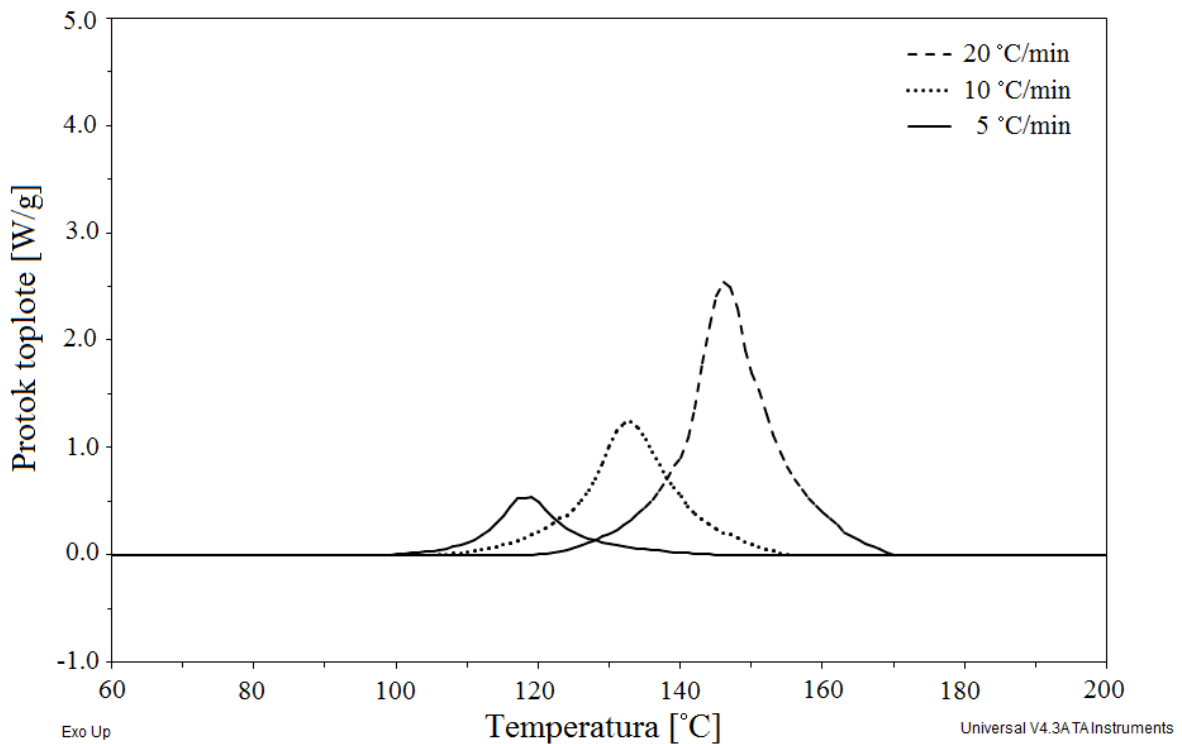
Slika 4.14. DSC krive umrežavanja smeše alkid ATMP/TIBMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min



Slika 4.15. DSC krive umrežavanja smeše alkid ATMP/HMMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min



Slika 4.16. DSC krive umrežavanja smeše alkid AEP/TIBMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min

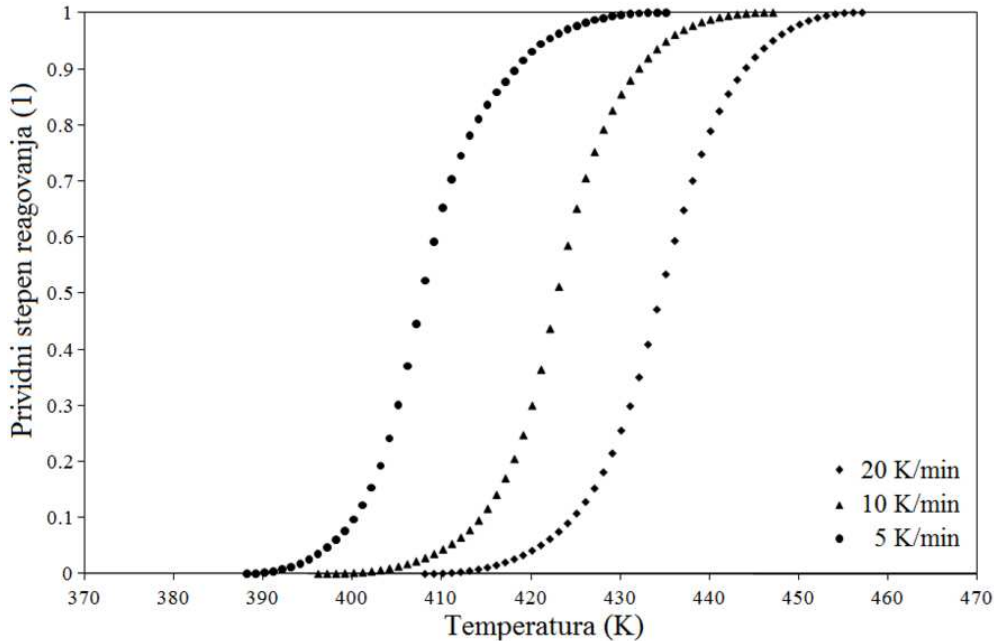


Slika 4.17. DSC krive umrežavanja smeše alkid AEP/HMMM (maseni odnos 70/30), pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min

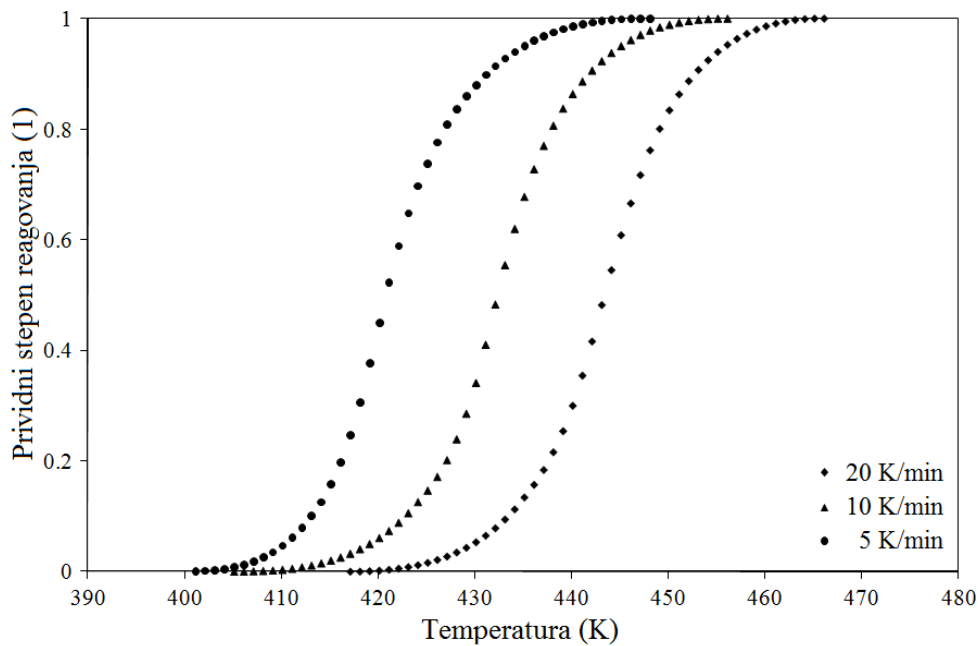
Na slikama 4.12–4.17 prikazane su DSC krive umrežavanja ispitivanih smeša sintetisanih alkidnih smola i korišćenih komercijalnih melaminskih smola dobijene programiranim zagrevanjem uzoraka od 40 °C do 250 °C, pri različitim brzinama zagrevanja: 5, 10 i 20 °C/min. Nakon umrežavanja u DSC-u u dinamičkim uslovima uzorci su ohlađeni i ponovo snimani u istim uslovima. Pri drugom zagrevanju nije zapaženo prisustvo pikova, na osnovu čega je zaključeno da je reakcija umrežavanja završena pri prvom zagrevanju[172]. Iz DSC termograma se uočava da je za sve ispitane uzorke dobijen širok pik krive umrežavanja, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima za istraživanja smeša alkid/melaminska smola[37,38,45,53]. Položaj maksimuma na DSC krivama (T_{maks}), koji predstavlja najveću brzinu umrežavanja smeša smola, zavisi od vrste smola u smeši. Smeše u kojima je korišćen alkid na bazi etoksilovanog pentaeritritola (smeše AEP/TIBMM i AEP/HMMM) umrežavaju na nižim temperaturama (maksimum na DSC krivama pri brzini zagrevanja od 10 °C/min: $T_{maks,AEP/TIBMM} = 124$ °C i $T_{maks,AEP/HMMM} = 132$ °C) u odnosu na smeše u kojima je alkid na bazi trimetilolpropana (maksimum na DSC krivama pri brzini zagrevanja od 10 °C/min: $T_{maks,ATMP/TIBMM} = 133$ °C i $T_{maks,ATMP/HMMM} = 142$ °C) i alkid na bazi glicerina (maksimum na DSC krivama pri brzini zagrevanja od 10 °C/min: $T_{maks,AG/TIBMM} = 149$ °C i $T_{maks,AG/HMMM} = 158$ °C). Alkidna smola na bazi etoksilovanog pentaeritritola ima veći sadržaj hidroksilnih grupa u odnosu na druge dve sintetisane klasične alkidne smole, što može doprineti većoj reaktivnosti te smole, jer se reakcija umrežavanja, uglavnom odigrava preko hidroksilne grupe iz alkida i funkcionalnih grupa iz melaminske smole[32,40,45]. Takođe, umrežavanje može da se odigrava i reakcijom karboksilne grupe iz alkidne smole sa funkcionalnim grupama melaminske smole. Pošto alkid AG ima najmanji KB i to može biti razlog njegove manje reaktivnosti u odnosu na druge dve alkidne smole[37]. Vrsta melaminske smole takođe ima veliki uticaj na položaj maksimuma na DSC krivama. Reaktivnije su smeše u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola (TIBMM), nego smeše sa heksametoksimetil melaminskom smolom (HMMM), što je i očekivano. Poznato je da je TIBMM veoma reaktivna smola zahvaljujući prisustvu imino-grupa u njoj, dok sa druge strane manja reaktivnost HMMM je, verovatno, posledica i sternih smetnji u toj smoli, jer su sve grupe metilovane[172].

Zavisnost prividnog stepena reagovanja (α) od temperature, dobijena na osnovu DSC kriva umrežavanja smeša smola pri različitim brzinama zagrevanja, prikazana je na

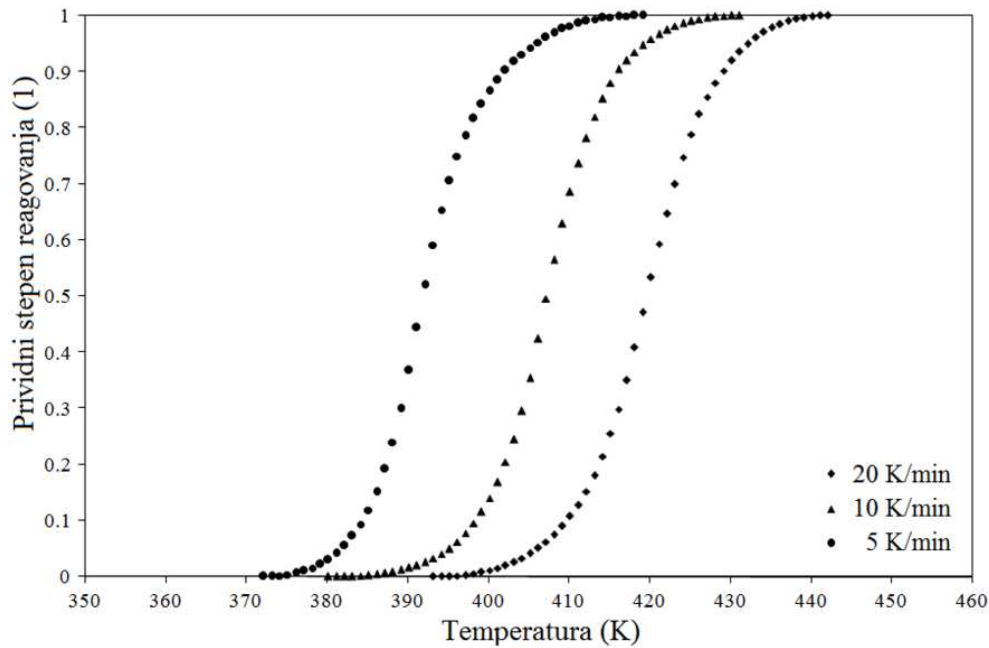
slikama 4.18–4.23. U tabeli 4.3 date su temperature na kojima je započela reakcija umrežavanja ($T_{početna}$), na kojima je maksimalna brzina umrežavanja (T_{maks}) i temperature završetka reakcija umrežavanja ($T_{krajnja}$) za sve ispitivane smeše smola, pri tri brzine zagrevanja.



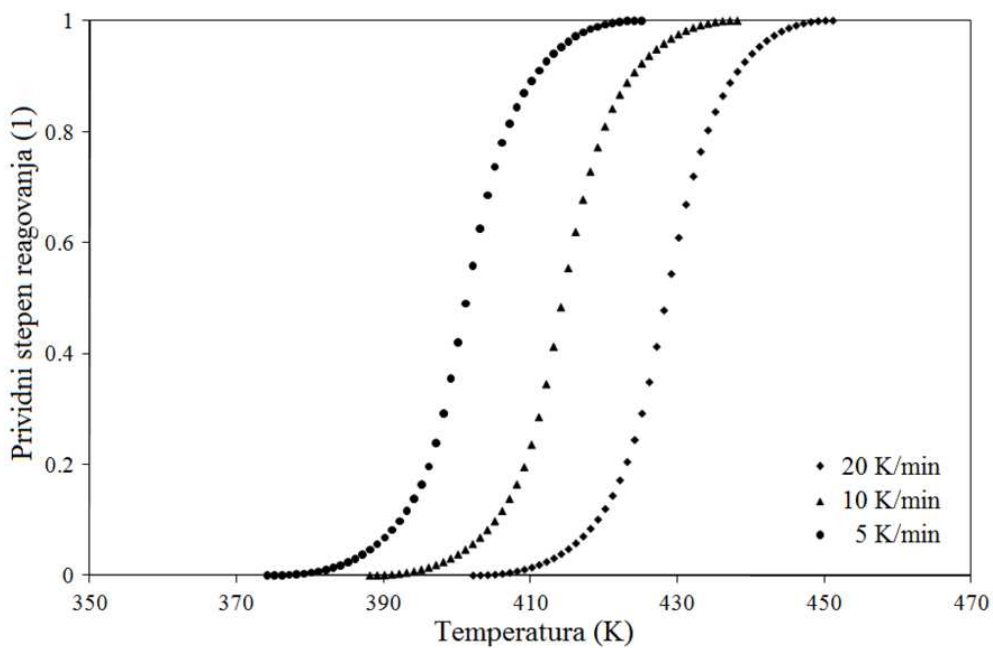
Slika 4.18. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše AG/TIBMM, pri različitim brzinama zagrevanja



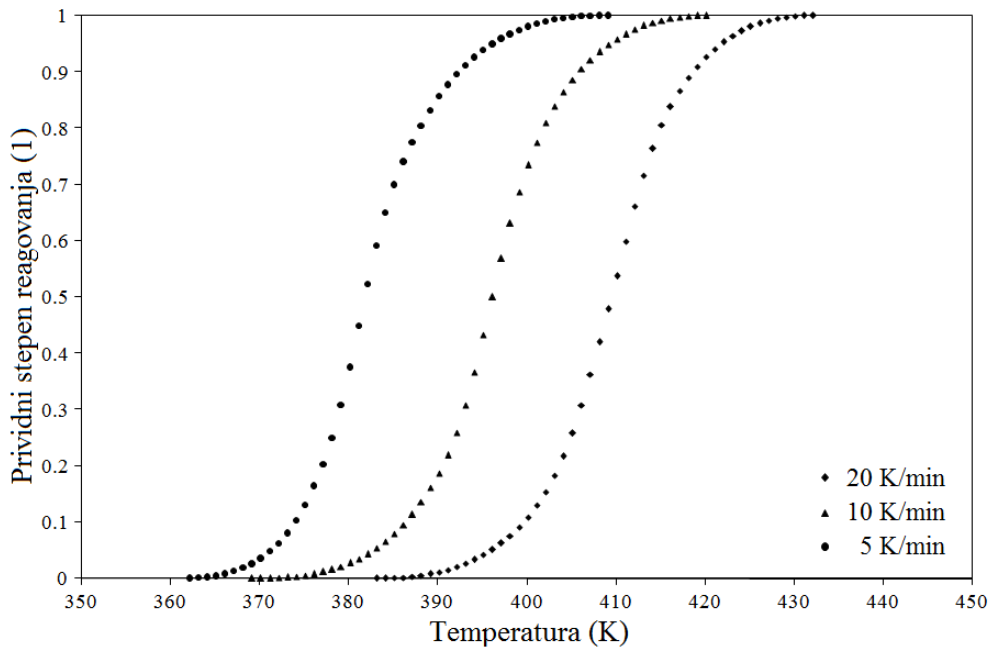
Slika 4.19. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše AG/HMMM, pri različitim brzinama zagrevanja



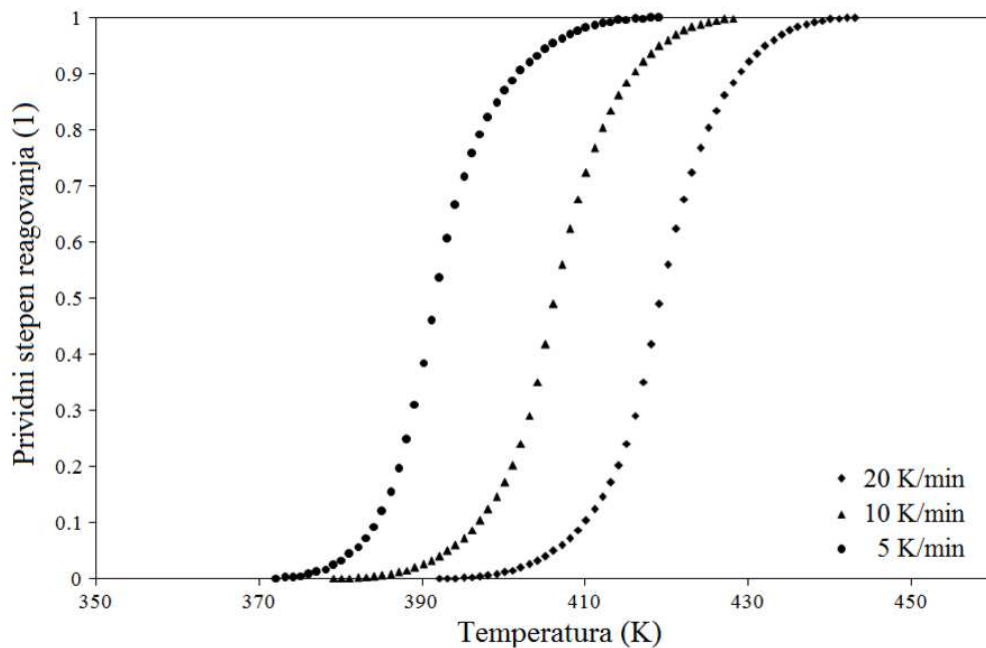
Slika 4.20. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše ATMP/TIBMM, pri različitim brzinama zagrevanja



Slika 4.21. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše ATMP/HMMM, pri različitim brzinama zagrevanja



Slika 4.22. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše AEP/TIBMM, pri različitim brzinama zagrevanja



Slika 4.23. Zavisnost prividnog stepena reagovanja od temperature tokom umrežavanja smeše AEP/HMMM, pri različitim brzinama zagrevanja

Tabela 4.3. Temperature na kojima je započela reakcija umrežavanja ($T_{početna}$), maksimalna brzina umrežavanja (T_{maks}) i završena reakcija umrežavanja ($T_{krajnja}$), za brzine zagrevanja 5, 10 i 20 °C/min

Smeša	5 °C/min			10 °C/min			20 °C/min		
	$T_{početna}$	T_{maks}	$T_{krajnja}$	$T_{početna}$	T_{maks}	$T_{krajnja}$	$T_{početna}$	T_{maks}	$T_{krajnja}$
AG/TIBMM	115	134	159	123	149	172	135	160	182
AG/HMMM	128	146	175	132	158	183	144	170	193
ATMP/TIBMM	99	118	146	107	133	158	120	146	169
ATMP/HMMM	101	128	152	116	142	166	129	155	178
AEP/TIBMM	89	108	136	96	124	147	110	139	159
AEP/HMMM	99	117	145	106	132	154	119	146	170

Za smeše u kojima je korišćena TIBMM smola umrežavanje započinje na nižim temperaturama u odnosu na smeše sa HMMM, sa istom klasičnom alkičnom smolom, pri svim brzinama zagrevanja. Umrežavanje pri brzini zagrevanja od 10 °C/min za smešu AEP/TIBMM započinje na 96 °C, a završava na oko 147 °C, za smešu ATMP/TIBMM započinje na 107 °C, a završava na oko 158 °C i za smeša AG/TIBMM započinje na 123 °C, a završava na oko 172 °C. Za smeše smola AEP/HMMM umrežavanje (brzina zagrevanja 10 °C/min) započinje na 106 °C, a završava na oko 154 °C, za smešu ATMP/HMMM započinje na 116 °C, a završava na oko 166 °C i za smeša AG/HMMM započinje na 132 °C, a završava na oko 183 °C. Ovi rezultati su u skladu sa zapažanjima na osnovu DSC kriva umrežavanja da je alkična smola AEP reaktivnija u odnosu na alkid ATMP i alkid AG, bez obzira na vrstu korišćene melaminske smole u smeši.

Za analizu dinamičkih DSC kriva korišćeni su Ozawa–Flynn–Wall[63] (OFW, jednačina 2.16) i Kissinger–Akahira–Sunose[62] (KAS, jednačina 2.15) modeli izokonverzije. Primenom ovih modela izračunate su energije aktivacije (E_a) izučavanih smeša smola, u opsegu stepena reagovanja od 5 do 95 %, a dobijene vrednosti su prikazane u tabelama 4.4 – 4.9.

Tabela 4.4. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola AG/TIBMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall				Kissinger–Akahira–Sunose	
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²	Ea [kJ/mol]	R ²
5	11.29	76.74	-22.20	0.992	73.90	0.999
10	10.99	75.15	-21.55	0.988	72.18	0.999
20	10.65	73.18	-20.78	0.989	70.04	0.999
30	10.47	72.16	-20.36	0.990	68.93	0.999
40	10.42	72.04	-20.25	0.989	68.79	0.999
50	10.40	72.14	-20.21	0.991	68.87	0.999
60	10.34	71.95	-20.08	0.993	68.64	0.999
70	10.36	72.39	-20.11	0.994	69.08	0.999
80	10.57	74.44	-20.57	0.995	71.19	0.999
90	11.02	78.69	-21.55	0.997	75.59	0.999
95	11.22	80.81	-21.98	0.997	77.76	0.998

Tabela 4.5. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola AG/HMMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall				Kissinger–Akahira–Sunose	
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²	Ea [kJ/mol]	R ²
5	13.96	98.98	-28.08	0.992	97.10	0.998
10	13.56	96.70	-27.18	0.988	94.65	0.998
20	12.94	92.79	-25.81	0.989	90.49	0.991
30	12.68	91.20	-25.22	0.990	88.78	0.991
40	12.56	90.62	-24.95	0.989	88.14	0.990
50	12.55	90.84	-24.93	0.991	88.34	0.991
60	12.49	90.73	-24.80	0.993	88.20	0.994
70	12.59	91.88	-25.02	0.994	89.38	0.996
80	12.87	94.63	-25.63	0.995	92.24	0.998
90	13.44	100.04	-26.87	0.997	97.86	0.999
95	13.96	105.04	-28.03	0.997	103.05	0.998

Tabela 4.6. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola ATMP/TIBMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall				Kissinger–Akahira–Sunose	
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²	Ea [kJ/mol]	R ²
5	10.69	69.51	-20.91	0.994	66.56	0.992
10	10.38	67.87	-20.22	0.996	64.78	0.996
20	10.02	65.83	-19.43	0.999	62.59	0.999
30	9.903	65.30	-19.16	0.999	61.98	0.998
40	9.809	64.86	-18.95	0.999	61.50	0.997
50	9.749	64.64	-18.82	0.999	61.25	0.998
60	9.692	64.46	-18.69	0.999	61.03	0.998
70	9.675	64.63	-18.65	0.999	61.17	0.998
80	9.863	66.39	-19.05	0.998	62.99	0.998
90	10.24	69.91	-19.87	0.997	66.62	0.999
95	10.53	72.71	-20.50	0.998	69.50	0.998

Tabela 4.7. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola ATMP/HMMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall				Kissinger–Akahira–Sunose	
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²	Ea [kJ/mol]	R ²
5	10.03	66.02	-19.45	0.999	62.74	0.999
10	10.15	67.51	-19.70	0.999	64.25	0.999
20	10.24	68.81	-19.88	0.999	65.56	0.999
30	10.18	68.76	-19.75	0.999	65.47	0.999
40	10.18	69.06	-19.76	0.999	65.75	0.999
50	10.18	69.29	-19.75	0.999	65.97	0.999
60	10.22	69.79	-19.82	0.999	66.47	0.999
70	10.19	69.85	-19.75	0.999	66.50	0.999
80	10.27	70.90	-19.93	0.999	67.57	0.999
90	10.42	72.68	-20.25	0.999	69.39	0.999
95	10.53	74.06	-20.47	0.998	70.78	0.998

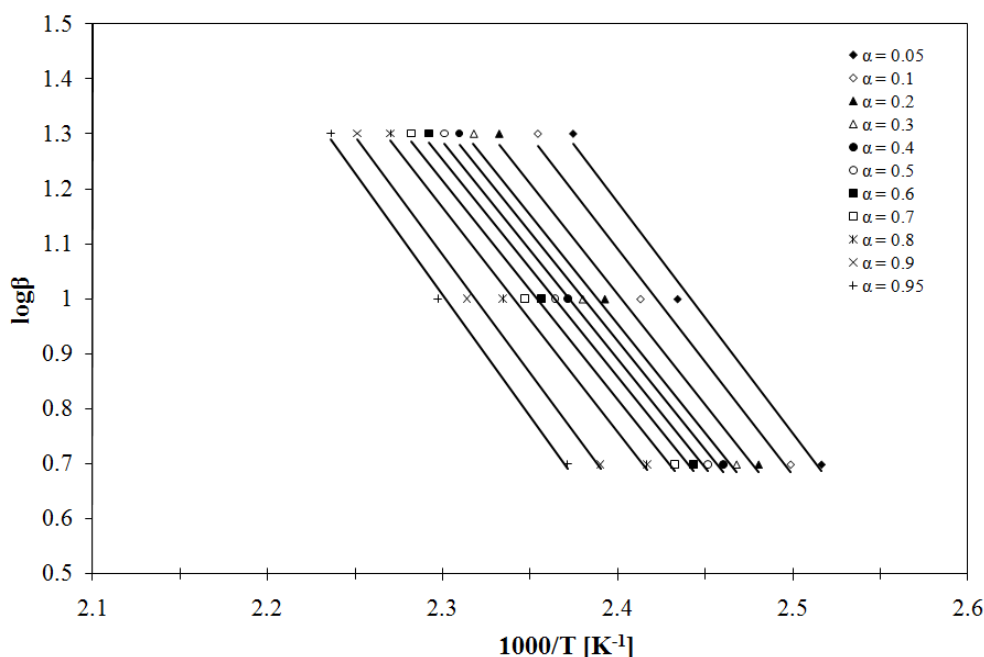
Tabela 4.8. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola AEP/TIBMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall				Kissinger–Akahira–Sunose	
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²	Ea [kJ/mol]	R ²
5	10.35	65.23	-20.20	0.999	62.22	0.999
10	10.06	63.75	-19.56	0.999	60.61	0.999
20	9.824	62.67	-19.02	0.999	59.42	0.999
30	9.730	62.36	-18.81	0.998	59.05	0.998
40	9.669	62.18	-18.67	0.998	58.84	0.997
50	9.610	62.00	-18.54	0.998	58.62	0.998
60	9.553	61.82	-18.41	0.998	58.41	0.998
70	9.66	62.86	-18.64	0.998	59.47	0.998
80	9.971	65.54	-19.32	0.998	62.25	0.998
90	10.27	68.44	-19.97	0.999	65.23	0.999
95	10.57	71.24	-20.61	0.998	68.12	0.998

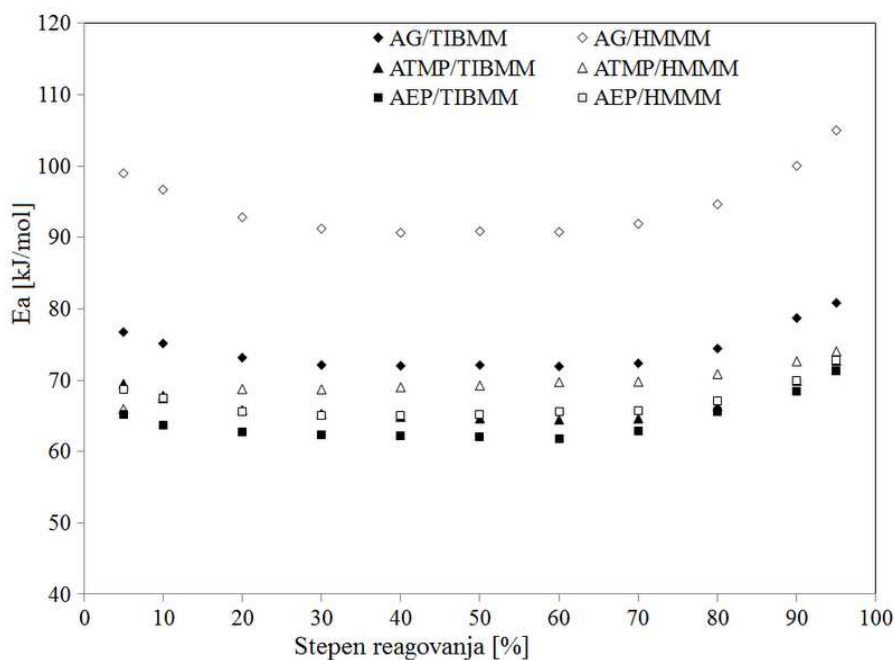
Tabela 4.9. Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeše smola AEP/HMMM pri različitim stepenima reagovanja (α), određeni na osnovu Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose modela

α [%]	Ozawa–Flynn–Wall				Kissinger–Akahira–Sunose	
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²	Ea [kJ/mol]	R ²
5	10.60	68.69	-20.72	0.994	65.69	0.992
10	10.35	67.54	-20.16	0.996	64.42	0.996
20	10.00	65.55	-19.38	0.999	62.29	0.999
30	9.879	65.01	-19.11	0.999	61.67	0.998
40	9.844	65.01	-19.03	0.999	61.65	0.997
50	9.838	65.19	-19.02	0.999	61.82	0.998
60	9.866	65.63	-19.07	0.999	62.25	0.998
70	9.842	65.74	-19.02	0.999	62.34	0.998
80	9.963	67.03	-19.28	0.998	63.67	0.998
90	10.25	69.92	-19.89	0.997	66.64	0.999
95	10.55	72.76	-20.54	0.998	69.55	0.998

Na osnovu Ozawa–Flynn–Wall modela (jednačina 2.16) izračunate su prividne energije aktivacije umrežavanja i konstante A' i A , u opsegu stepena reagovanja od 0,05 do 0,95, čije su vrednosti date u tabelama 4.4–4.9. Na slici 4.24 prikazana je zavisnost $\ln\beta$ od recipročne vrednosti temperature ($1/T$) za smešu AG/TIBMM, a u prilog 7.1 date su zavisnosti za ostale smeše smola. Vrednosti koeficijenta korelacije su veoma visoke, kreću se od 0,988 do 0,999, tabele 4.4–4.9. Za definisano α , iz nagiba prave $\ln\beta = f(1/T)$ (slika 4.24) određene su vrednosti za prividne energije aktivacije umrežavanja. Vrednosti za energije aktivacije zavise od stepena reagovanja (tabele 4.4–4.9), što je karakteristično za procese umrežavanja termoreaktivnih materijala. Na slici 4.25 prikazana je zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja od stepena reagovanja, izračunata pomoću Ozawa–Flynn–Wall modela, za sve smeše smola. Sa slike 4.25 zapaža se da pri velikim stepenima reagovanja energija aktivacije umrežavanja raste kod svih smeša smola. Pretpostavljeno je da energija aktivacije pri velikim stepenima reagovanja raste, jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše reakcija umrežavanja usporena i otežano je kretanje reaktanata [176,177].



Slika 4.24. Zavisnost $\ln\beta$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše alkiidne smole na bazi glicerina i triizobutoksimetil melaminske smole (smeša AG/TIBMM), OFW model izokonverzije



Slika 4.25. Zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja smeša smola od stepena reagovanja dobijena OFW metodom izokonverzije

Prosečne vrednosti energija aktivacije (E_a) određenih OFW modelom izokonverzije date su u tabeli 4.10. Vrsta alkiđne smole utiče na E_a umrežavanja smeša smola. Smeše u kojima je korišćen alkiđ AEP imaju niže energije aktivacije u odnosu na smeše na osnovu alkiđa ATMP i alkiđa AG sa istom vrstom melaminske smole u njima.

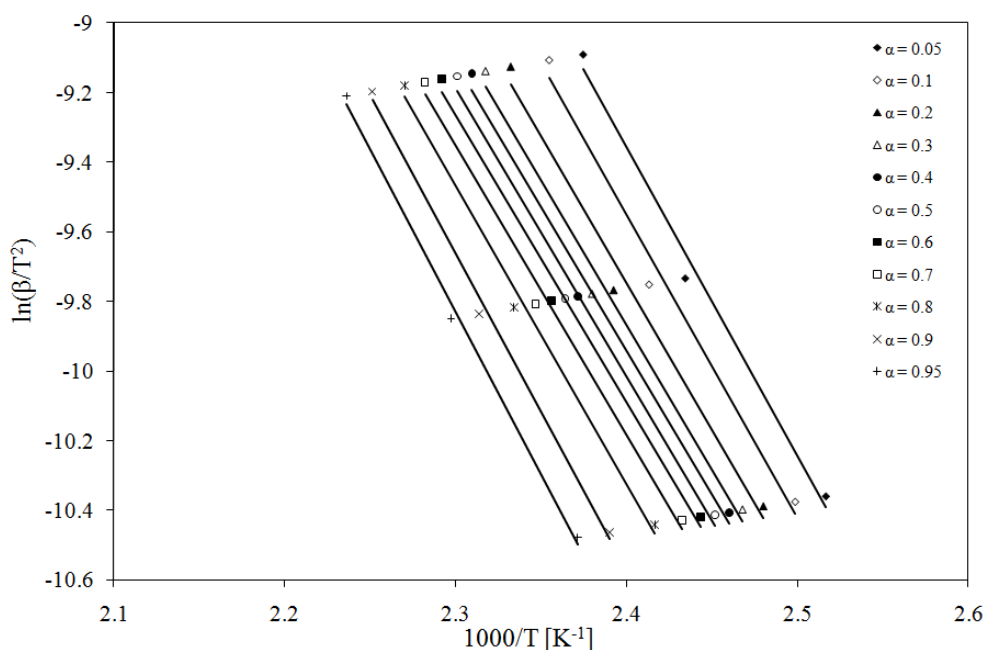
Tabela 4.10. Prosečne vrednosti E_a umrežavanja smeša smola dobijene OFW metodom

Smeša smola	Prosečna vrednost E_a [kJ/mol]
AG/TIBMM	$74,52 \pm 6,29$
AG/HMMM	$94,86 \pm 10,18$
ATMP/TIBMM	$66,92 \pm 5,80$
ATMP/HMMM	$69,70 \pm 4,36$
AEP/TIBMM	$64,37 \pm 6,87$
AEP/HMMM	$67,10 \pm 5,67$

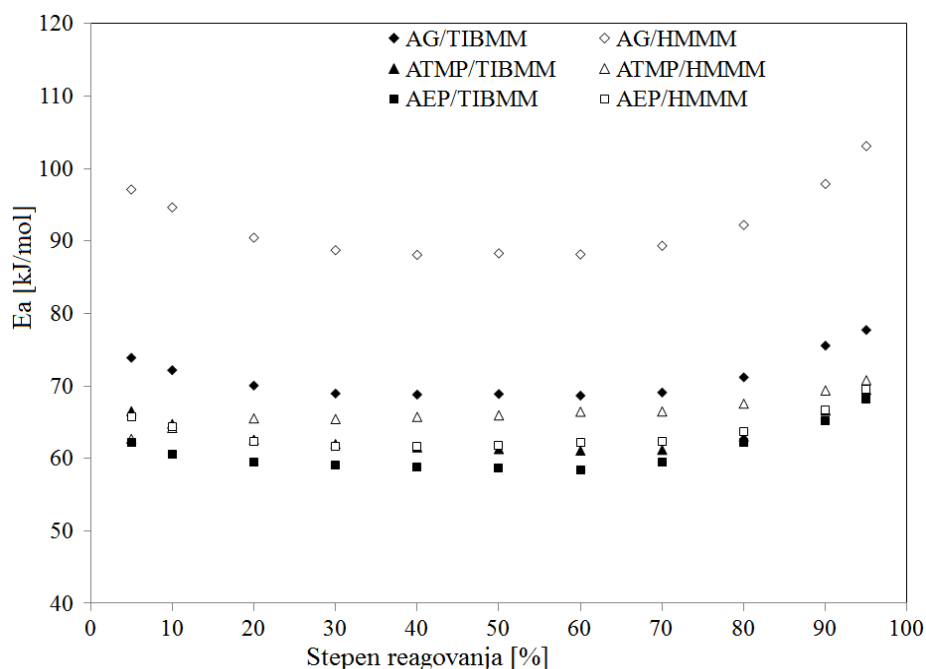
Ovi rezultati su u skladu sa zapažanjima na osnovu DSC kriva umrežavanja da je alkiđna smola AEP reaktivnija u odnosu na alkiđ ATMP i alkiđ AG, bez obzira na vrstu korišćene melaminske smole u smeši. Takođe, i vrsta melaminske smole utiče na energiju

aktivacije umrežavanja smeša smola. Za smeše u kojima je korišćena TIBMM smola dobijene su niže vrednosti prividne Ea u odnosu na one sa HMMM, tabela 4.10.

Primenom Kissinger–Akahira–Sunose[62] (KAS) modela izokonverzije (jednačina 2.15) izračunate su prividne energije umrežavanja ispitivanih smeša smola, u opsegu stepena reagovanja od 5 do 95 %, a dobijene vrednosti su prikazane u tabelama 4.4 - 4.9. Za konstantno α , iz nagiba prave zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature ($1/T$) određene su vrednosti energije aktivacije umrežavanja. Vrednosti koeficijenata korelacije su veoma visoke, kreću se od 0,990 do 0,999, tabele 4.4 - 4.9. Na slici 4.26 prikazana je zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ od $1/T$ za smešu AG/TIBMM, a u prilog 7.2 date su zavisnosti za ostale smeše smola. Promena energija aktivacije umrežavanja smeša smola sa stepenom reagovanja, određenih KAS modelom izokonverzije (slika 4.27) ima isti trend kao i kod OFW metoda, ali su vrednosti za energije aktivacije umrežavanja određene KAS metodom nešto niže.



Slika 4.26. Zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše alkiđne smole na bazi glicerina i triizobutoksimetil melaminske smole (smeša AG/TIBMM), KAS model izokonverzije



Slika 4.27. Zavisnost energije aktivacije umrežavanja smeša smola od stepena reagovanja dobijena KAS metodom izokonverzije

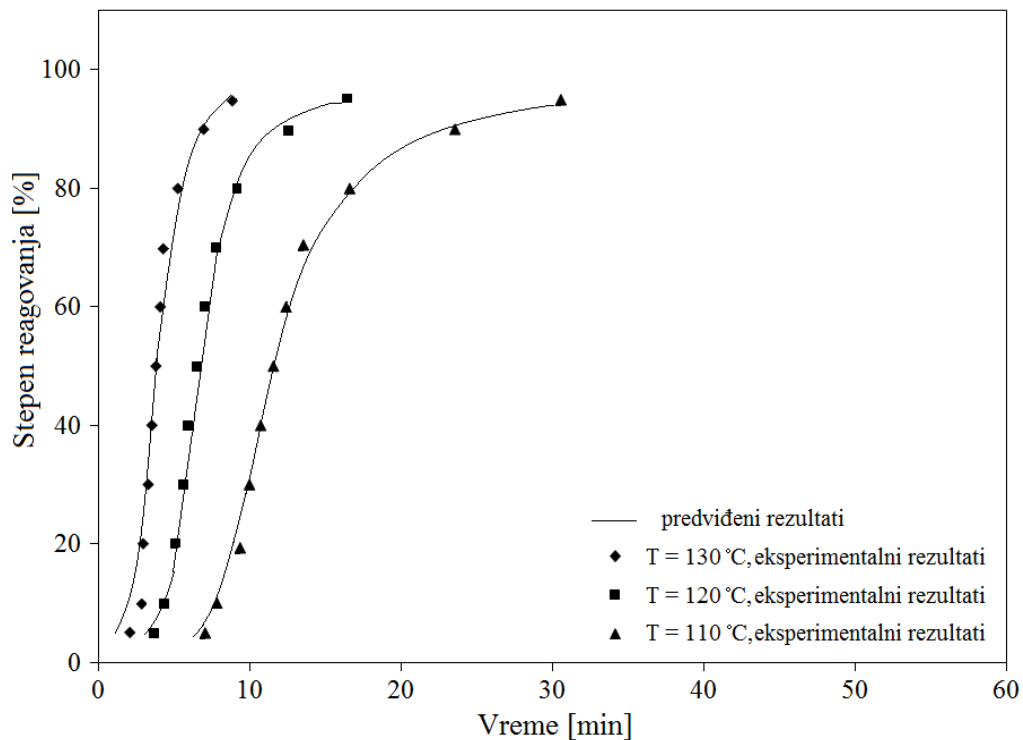
Prosečne vrednosti energija aktivacije određenih KAS modelom izokonverzije date su u tabeli 4.11. Smeša u kojoj je korišćena alkiđna smola na bazi etoksilovanog pentaeritritola i triizobutoksimetil melaminska smola (AEP/TIBMM) ima nižu vrednost E_a u odnosu na ostale smeše smola, što je u saglasnosti sa vrednostima za E_a umrežavanja koje su određene primenom OFW modela.

Tabela 4.11. Prosečne vrednosti E_a umrežavanja smeša smola dobijene KAS metodom

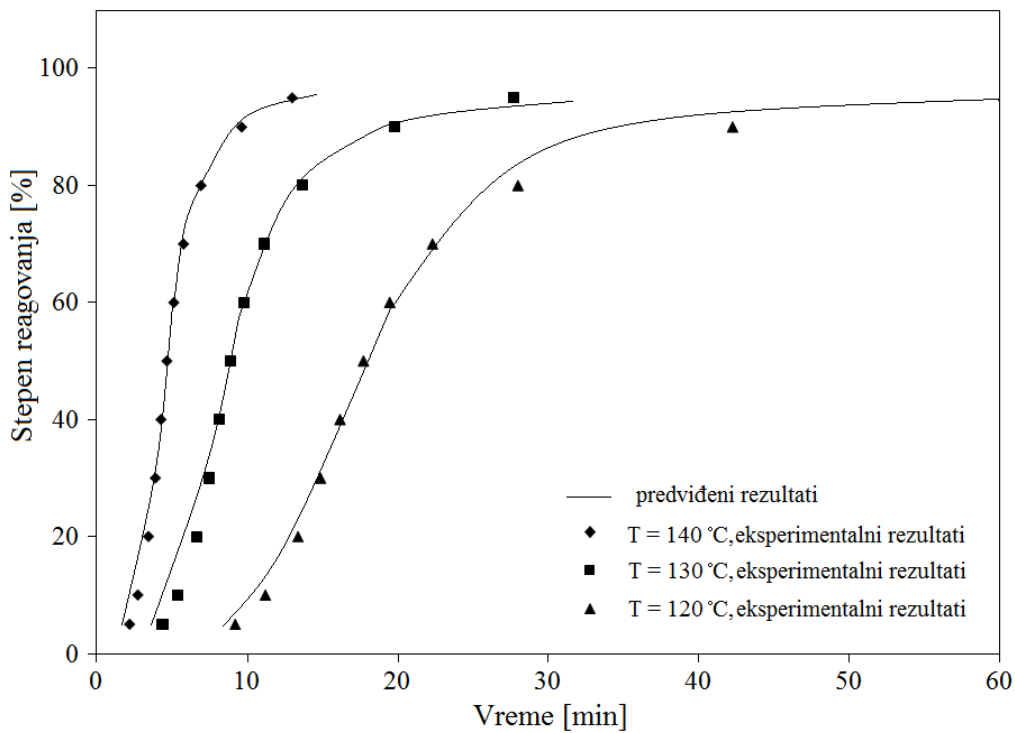
Smeša smola	Prosečna vrednost E_a [kJ/mol]
Smeša AG/TIBMM	$71,36 \pm 6,40$
Smeša AG/HMMM	$92,57 \pm 10,49$
Smeša ATMP/TIBMM	$63,63 \pm 5,87$
Smeša ATMP/HMMM	$66,41 \pm 4,38$
Smeša AEP/TIBMM	$61,11 \pm 7,00$
Smeša AEP/HMMM	$63,12 \pm 4,74$

Transformacije neizotermnih DSC rezultata u izotermne

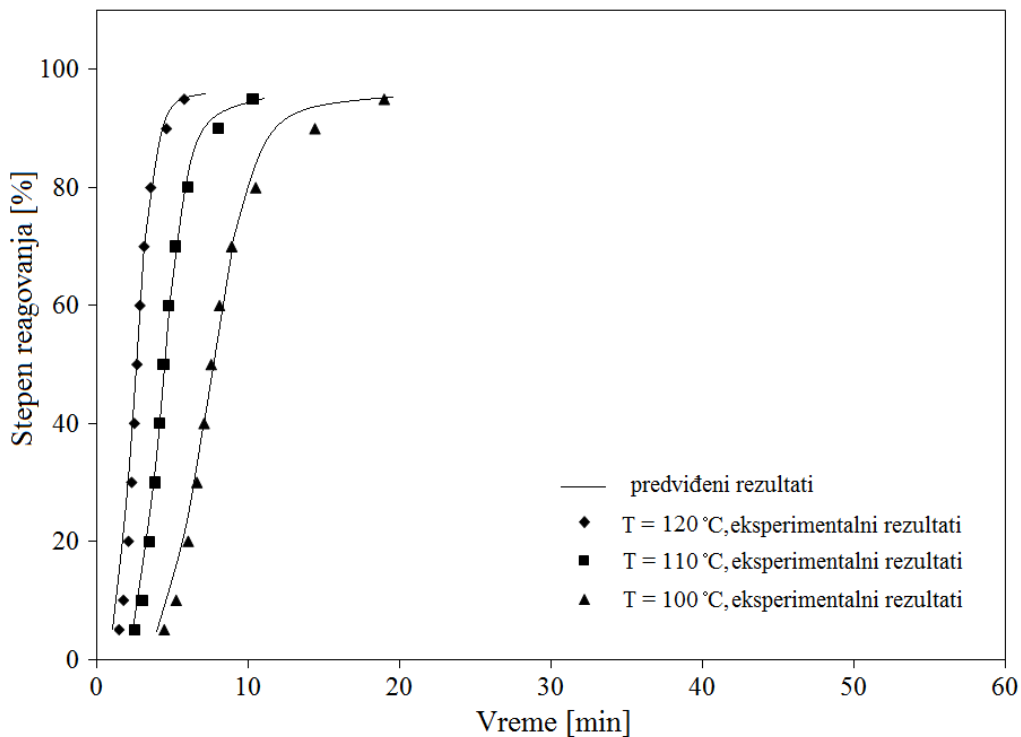
Na slikama 4.28–4.33 prikazane su predviđene krive zavisnosti promene prividnog stepena reagovanja sa vremenom reakcije umrežavanja za ispitivane smeše smola dobijene primenom Ozawa–Flynn–Wall izokonverzijskog modela, dok su simbolima predstavljeni eksperimentalni rezultati dobijeni DSC metodom u izotermnim uslovima. Za sve smeše smola dobijeno je dobro slaganje predviđenih i eksperimentalnih rezultata, što omogućava primenu OFW modela za istraživanje kinetike umrežavanja smeša alkidna/melaminska smola, odnosno za izračunavanje kinetičkih parametara reakcija u izotermnim uslovima korišćenjem samo eksperimentalnih rezultata dobijenih u dinamičkom DSC režimu rada.



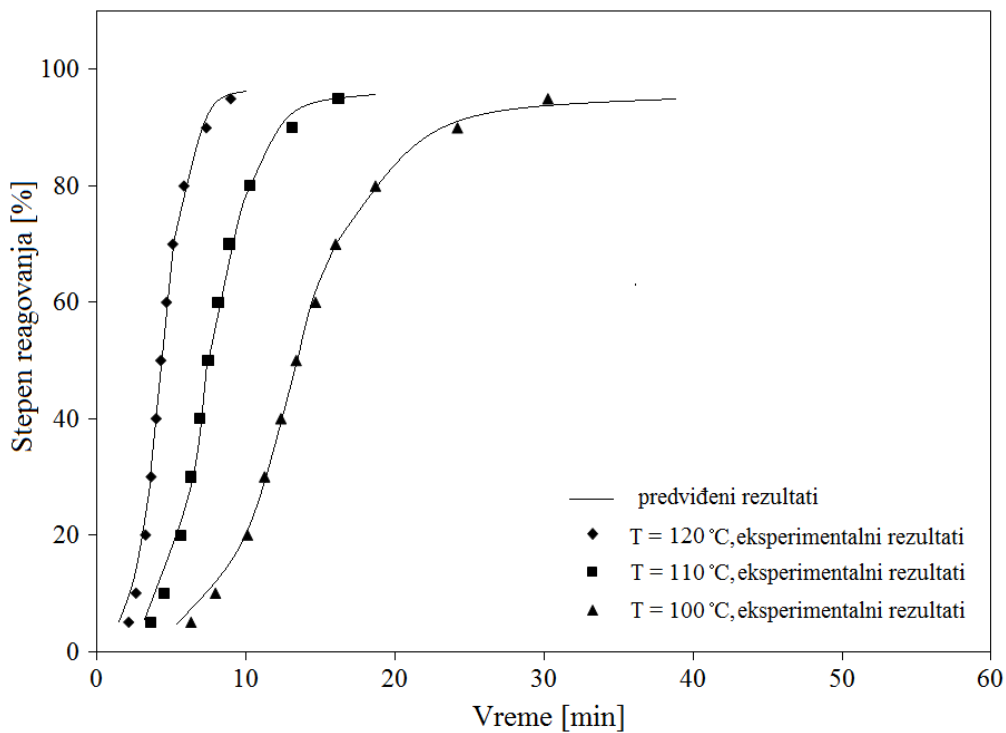
Slika 4.28. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa–Flynn–Wall model) za smešu AG/TIBMM



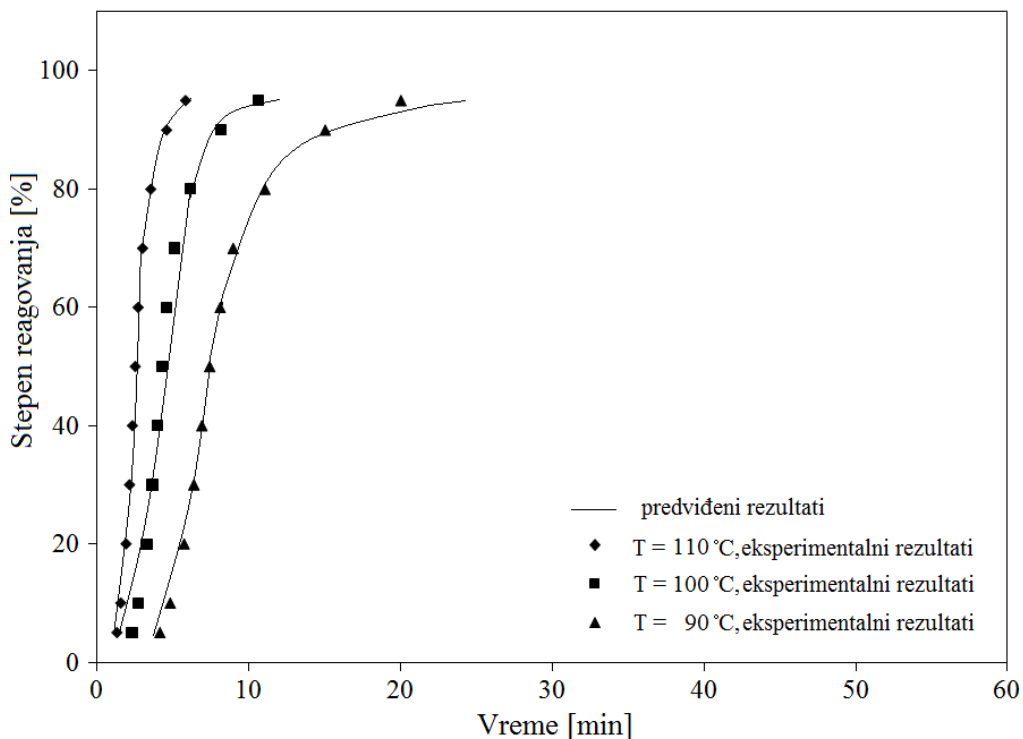
Slika 4.29. Poređenje eksperimentalno određenih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa-Flynn-Wall model) za smešu AG/HMMM



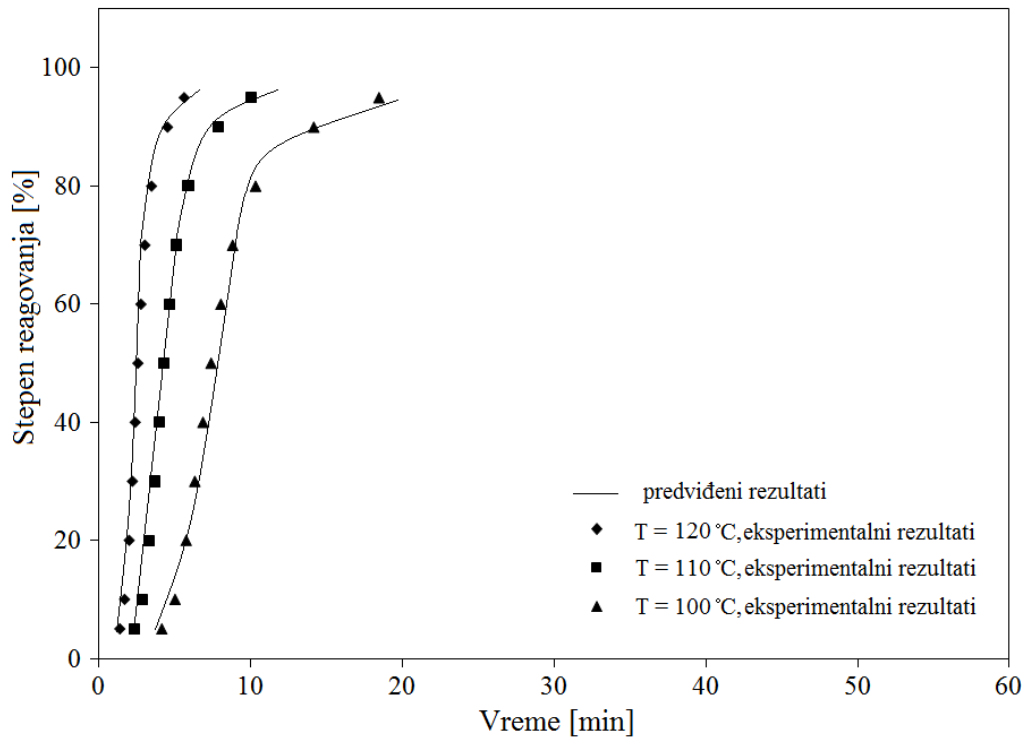
Slika 4.30. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa-Flynn-Wall model) za smešu ATMP/TIBMM



Slika 4.31. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa-Flynn-Wall model) za smešu ATMP/HMMM



Slika 4.32. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa-Flynn-Wall model) za smešu AEP/TIBMM



Slika 4.33. Poređenje eksperimentalno određenih prividnih stepena reagovanja sa predviđenim (Ozawa-Flynn-Wall model) za smešu AEP/HMMM

Na osnovu krivih prikazanih na slikama 4.28–4.33 izračunati su kinetički parametri reakcije umrežavanja primenom opšteg izraza za brzinu reakcije kao funkcije stepena reagovanja [45,53,175]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4.2)$$

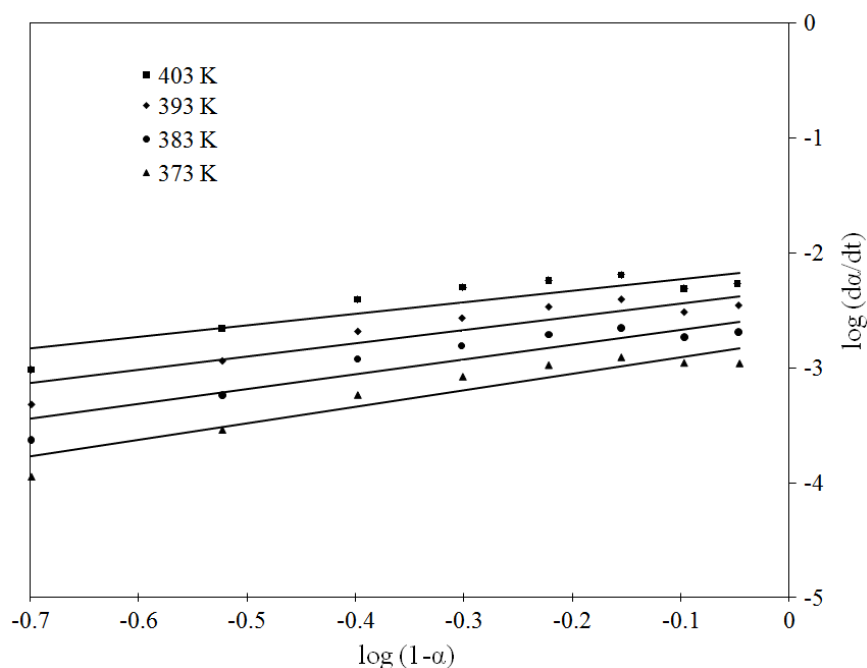
gde je t vreme (s), T je temperatura (K), k je konstanta brzine reakcije. Ako se pretpostavi da reakcija umrežavanja ima n -ti red reakcije, $f(\alpha)$ se može napisati kao:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4.3)$$

iz čega sledi:

$$\log\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n \log(1 - \alpha) + \log k \quad (4.4)$$

Zavisnost $\log(d\alpha/dt)$ od $\log(1 - \alpha)$ za smešu smola AG/TIBMM je prikazana na slici 4.34. Red reakcije (n) je određen iz nagiba, a $\log k$ kao odsečak dobijene prave. Linearna zavisnost $\log(d\alpha/dt)$ od $\log(1 - \alpha)$ je dobijena za sve ispitivane smeše smola (koeficijenti korelacije su bili veći od 0,87). Izračunate vrednosti za n i $\log(k)$ su date u tabelama 4.12 - 4.14.



Slika 4.34. Zavisnost logaritma promene konverzije sa vremenom od logaritma udela neproreagovale reakcione komponente za smešu AG/TIBMM

Tabela 4.12. Red reakcije (n) i $\log(k)$ za smeše smola AG/TIBMM i AG/HMMM

Temperatura [°C]	AG/TIBMM		AG/HMMM	
	$\log k$	n	$\log k$	n
110	- 2.5354	1,29		
120	- 2.3253	1,14	-2,7691	1,43
130	- 2.1248	1,01	-2,5228	1,24
140			-2,2851	1,07

Tabela 4.13. Red reakcije (n) i $\log(k)$ za smeše smola ATMP/TIBMM i ATMP/HMMM

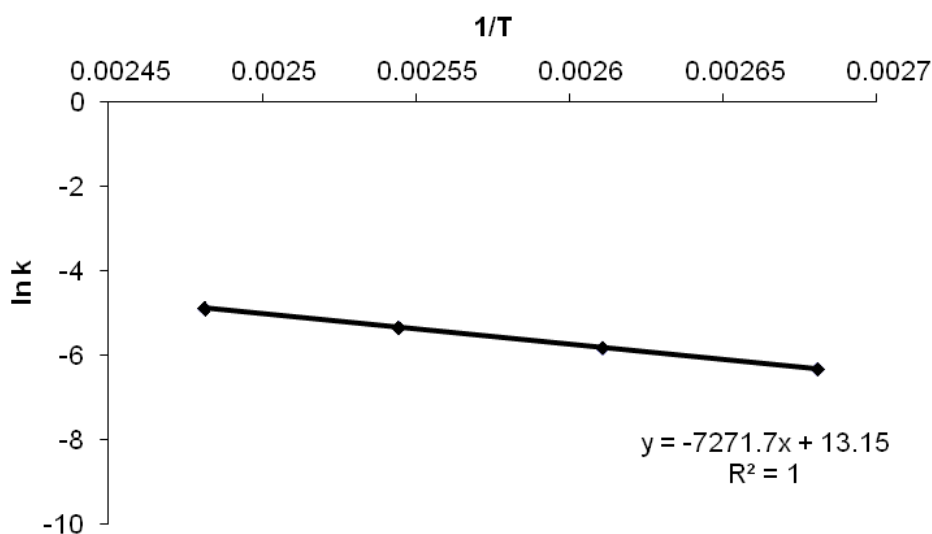
Temperatura [°C]	ATMP/TIBMM		ATMP/HMMM	
	$\log k$	n	$\log k$	n
100	- 2.3441	1,20	-2,5062	1,39
110	- 2.1514	1,05	-2,2851	1,27
120	- 1,9673	0,91	-2,1180	1,06

Tabela 4.14. Red reakcije (n) i $\log(k)$ za smeše smola AEP/TIBMM i AEP/HMMM

Temperatura [°C]	AEP/TIBMM		AEP/HMMM	
	$\log k$	n	$\log k$	n
90	-2,3941	1,20		
100	-2,1840	1,07	-2,3070	1,16
110	-1,9854	0,93	-2,1589	1,04
120			-1,9600	0,92

Red reakcije (n) umrežavanja smeša u kojima je korišćen alkid AG iznosi od 1,01 do 1,43 (tabela 4.12), za smeše u kojima je korišćen alkid ATMP je od 0,91 do 1,39 (tabela 4.13), a za smeše u kojima je korišćen alkid AEP je od 0,92 do 1,20 (tabela 4.14). Vrednosti za $\log k$ rastu sa porastom temperature umrežavanja, što je očekivano i u saglasnosti sa rezultatima objavljenim u literaturi [34,36, 45,53].

Primenom Arrhenius-ovog zakona izračunate su prividne energije aktivacije umrežavanja za sve smeše smola, a dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 4.15. Na slici 4.35 prikazana je zavisnost $\ln k$ od recipročne vrednosti temperature za smešu smola AG/TIBMM. Vrednost E_a zavisi od vrste alkiđne smole. Smeše u kojima je korišćen alkid AEP (smeše AEP/TIBMM i AEP/HMMM) imaju niže energije aktivacije u odnosu na druge, što je u saglasnosti sa rezultatima prikazanim u poglavlju 4.1.2. Takođe je potvrđeno da smeše u kojima je korišćena TIBMM smola imaju niže E_a umrežavanja u odnosu na smeše sa HMMM, sa istom alkiđnom smolom.



Slika 4.35. Zavisnost $\ln k$ od $1/T$ za smešu AG/TIBMM

Tabela 4.15. Energije aktivacije (E_a) i $\ln k_0$ umrežavanja za ispitivane smeše smola

Smeša	E_a [kJ/mol]	$\ln k_0$
AG/TIBMM	60,46	13,15
AG/HMMM	72,65	15,87
ATMP/TIBMM	52,62	11,57
ATMP/HMMM	56,16	12,23
AEP/TIBMM	50,33	11,18
AEP/HMMM	53,97	11,98

4.1.3. Umreženi filmovi premaza klasičnih alkidnih smola

4.1.3.1. Sadržaj gela u umreženim filmovima premaza

Smeše smola nanese su na staklene pločice, tako da daju mokar film premaza debljine od oko 100 μm , i umrežavane su u sušnici. Vršene su dve grupe merenja. Kod prve grupe merenja konstantnom je održavana temperatura u sušnici, a varirano je vreme umrežavanja, dok su kod druge grupe merenja varirane temperature, a vreme umrežavanja je bilo konstantno. Posle „pečenja“ uzorci su ohlađeni i izmereni na analitičkoj vagi, a zatim potapani u aceton. Ekstrakcija sola je vršena 24 sata na sobnoj temperaturi, a zatim su uzorci ponovo izmereni. Na osnovu razlike mase uzorka pre potapanja u aceton i nakon ekstrakcije određen je sadržaj gela (α), odnosno prividni stepen umreženosti[45,169].

U tabeli 4.16 date su vrednosti sadržaja gela (α) za smeše smola umrežavane na različitim temperaturama u trajanju od 60 minuta. Temperature umrežavanja smeša smola su odabrane na osnovu dobijenih DSC termograma, slike 4.12–4.17.

Tabela 4.16. Sadržaj gela u filmovima premaza (vreme umrežavanja 60 minuta na različitim temperaturama)

Smeša	Sadržaj gela [%]			
	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
AG/TIBMM	83,1	84,9	86,2	87,1
AG/HMMM	89,9	93,4	96,3	98,3
ATMP/TIBMM	88,0	91,8	93,3	94,9
ATMP/HMMM	92,2	95,9	99,1	100
AEP/TIBMM	89,7	92,4	93,9	95,4
AEP/HMMM	93,1	97,3	100	100

Iz tabele 4.16 se vidi da kod svih ispitivanih uzoraka sadržaj gela (prividni stepen umreženosti) raste sa porastom temperature reakcije, što je i očekivano [36,45]. Na osnovu vrednosti sadržaja gela ne uočava se zavisnost istih od vrste alkiđne smole korišćene u smeši, već samo od vrste melaminske smole. Filmovi dobijeni iz smeša u kojima je korišćena HMMM smola (AG/HMMM, ATMP/HMMM i AEP/HMMM) imaju veći sadržaj gela u odnosu na one dobijene iz smeša u kojima je korišćena TIBMM smola (AG/TIBMM, ATMP/TIBMM i AEP/TIBMM). Zbog velike funkcionalnosti heksametoksimetil melaminska smola je pogodna za umrežavanje [172], što je potvrđeno i u ovom radu. Potpuna konverzija zapažena je kod ATMP/HMMM i AEP/HMMM smeša smola. Temperature umrežavanja ispitivanih smeša smola su prihvatljive, budući da se u praksi „pečenje“ lakova na osnovu smeša alkiđ/melaminska smola odvija na temperaturama od 80 do 160 °C [178]. Prividni stepeni umreženosti smeša smola bitno utiču na svojstva filma lakova, posebno tvrdoću [45].

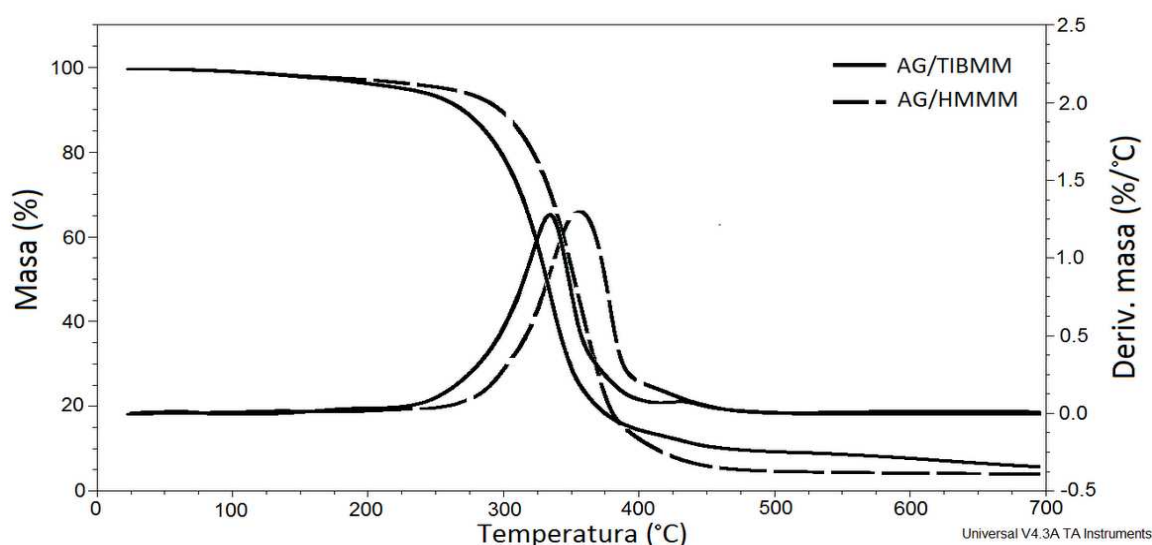
Tabela 4.17. Sadržaj gela u filmovima premaza (temperatura umrežavanja 150 °C, variranje vremena umrežavanja)

Smeša	Sadržaj gela [%]					
	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
AG/TIBMM	26,7	45,3	69,1	78,1	83,9	87,1
AG/HMMM	34,8	59,1	73,7	90,6	93,8	98,3
ATMP/TIBMM	29,1	49,5	71,9	85,6	90,3	94,9
ATMP/HMMM	39,9	62,2	78,1	93,7	97,1	100
AEP/TIBMM	33,1	58,7	72,3	87,8	91,9	95,4
AEP/HMMM	41,5	63,7	78,3	93,8	97,9	100

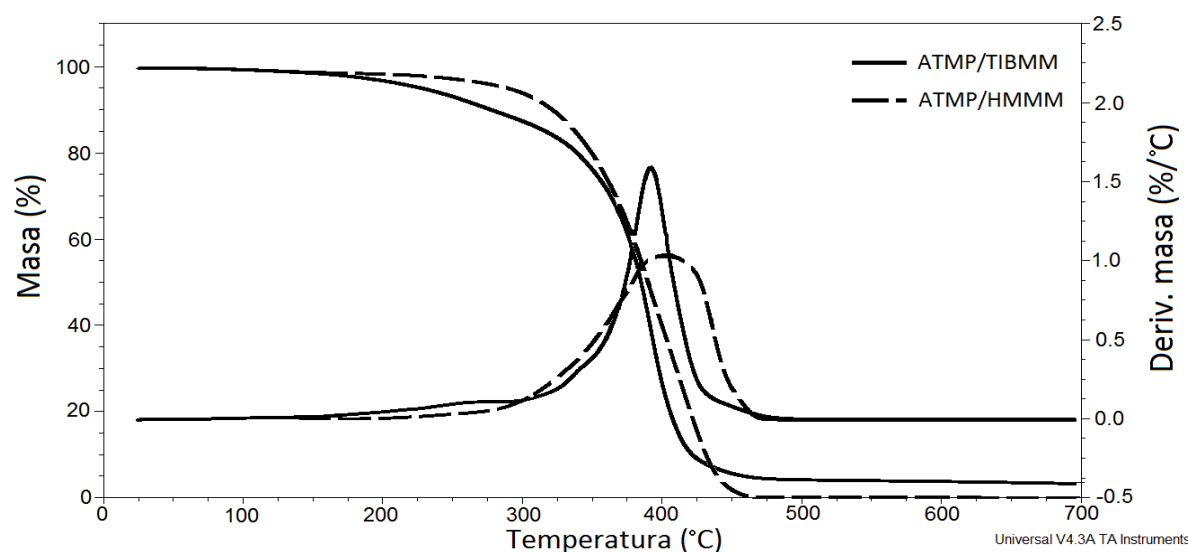
Vrednosti za sadržaj gela, odnosno za prividne stepene umreženosti filmova premaza u zavisnosti od vremena umrežavanja na temperaturi umrežavanja od 150 °C date su u tabeli 4.17. Očigledno je da filmovi premaza dobijeni iz smeša u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola (AG/HMMM, ATMP/HMMM i AEP/HMMM) imaju veći sadržaj gela u odnosu na filmove sa triizobutoksimetil melaminskom smolom (AG/TIBMM, ATMP/TIBMM i AEP/TIBMM), bez obzira na vrstu alkiđne smole u smeši, što je verovatno posledica sklonosti TIBMM smole ka homopolimerizaciji, čime se dobija manja gustina mreže, a time i manji sadržaj gela.

4.1.3.2. Toplotna stabilnost filmova premaza

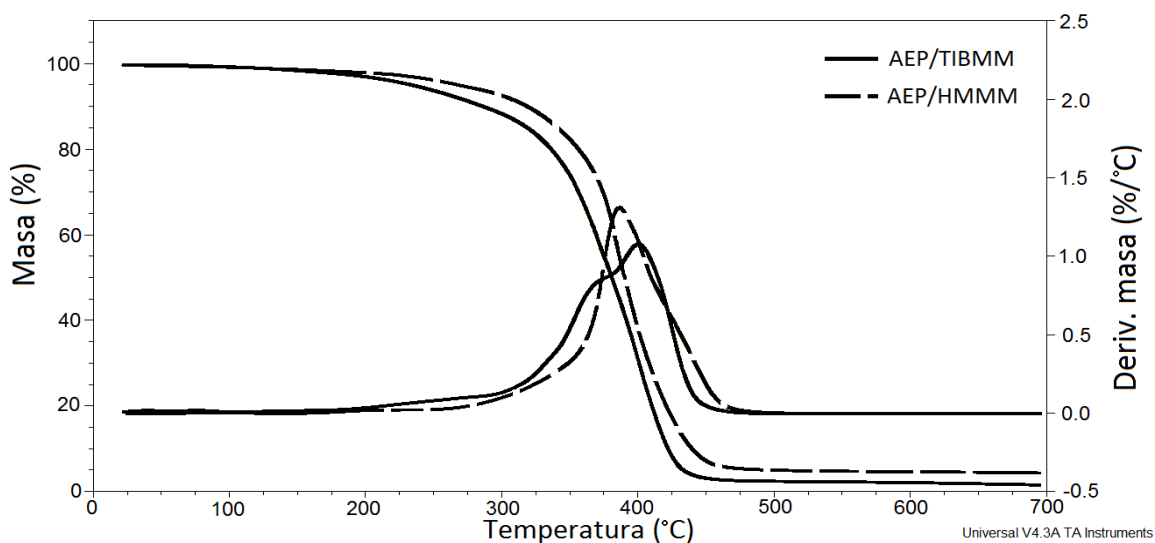
Toplotna stabilnost filmova premaza dobijenih umrežavanjem smeša smola na 150 °C u trajanju od 60 minuta praćena je termogravimetrijskom analizom (TGA) u atmosferi azota. Dobijene su krive promene mase uzoraka sa temperaturom (TG) i istovremeno diferencijalne termogravimetrijske krive (DTG), tj brzine promene mase uzoraka u toku zagrevanja. Na slikama 4.36–4.38 prikazane su TG i DTG krive filmova premaza. Iz prikazanih TG i DTG kriva vidi se da su svi filmovi premaza pokazali slično ponašanje tokom toplotne degradacije. Dobijeni su široki pikovi na DTG krivama što ukazuje da je proces degradacije složen.



Slika 4.36. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša alkid AG i melaminskih smola



Slika 4.37. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša alkid ATMP i melaminskih smola



Slika 4.38. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša alkida AEP i melaminskih smola

Početak razgradnje filmova, $T_{\text{poč}}$, određen prema metodu opisanom u literaturi[179], započinje na temperaturama od 281 do 330 °C (tabela 4.18), što ukazuje na njihovu dobru toplotnu stabilnost. Film premaza dobijen na osnovu smeše ATMP/HMMM je toplotno najstabilniji, pošto se početak degradacije filma javlja na višoj temperaturi, u odnosu na druge ispitivane uzorke (tabela 4.18). Temperature na kojima je maksimalna brzina razgradnje, T_{maks} , određene iz DTG kriva sa slika 4.36 - 4.38 se kreću u rasponu od 335 do 404 °C. Iz tabele 4.18 se vidi da su umreženi filmovi premaza u kojima je korišćen alkid ATMP (smeše ATMP/TIBMM i ATMP/HMMM) toplotno stabilniji u odnosu na ostale filmove (više vrednosti za $T_{\text{poč}}$ i T_{maks}).

Tabela 4.18. Značajne temperature određene iz TG i DTG kriva filmova premaza

Smeša	Temperatura početka degradacije iz TG kriva, $T_{\text{poč}}$ (°C)	Temperatura pri kojoj je maksimalna brzina degradacije iz DTG kriva, T_{maks} (°C)
AG/TIBMM	281	335
AG/HMMM	296	357
ATMP/TIBMM	330	401
ATMP/HMMM	329	404
AEP/TIBMM	304	401
AEP/HMMM	321	387

Temperature na kojima dolazi do definisanih gubitaka mase od 30, 50, 70 i 80 %, očitane sa TG krivih, date su u tabeli 4.19. Najbolju toplotnu stabilnost umreženog filma

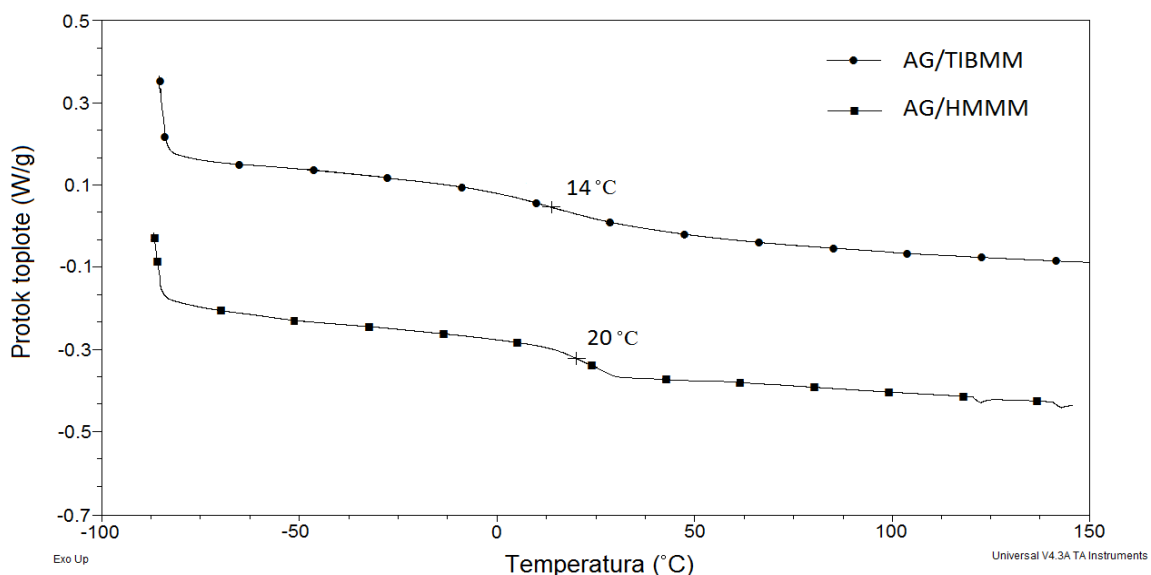
premaza na osnovu smeše alkid ATMP/HMMM potvrđuju i očitane vrednosti temperatura na kojima dolazi do pomenutih gubitaka mase (tabela 4.19).

Tabela 4.19. Temperature na kojima dolazi do određenih gubitaka mase, očitane sa TG krivih

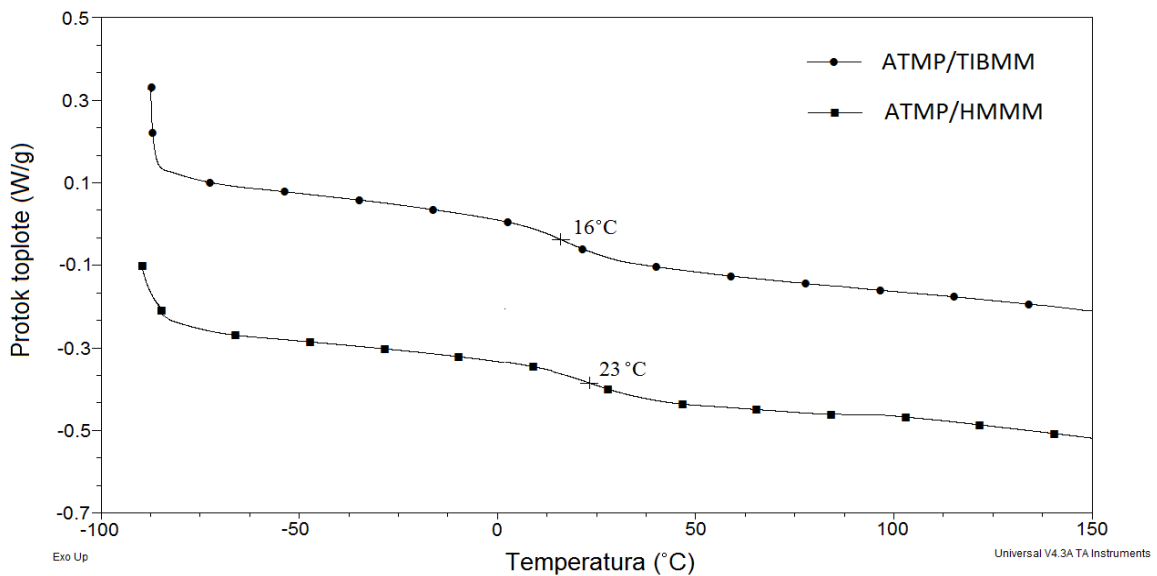
Gubitak mase (%)	Temperatura (°C)					
	AG/TIBMM	AG/HMMM	ATMP/TIBMM	ATMP/HMMM	AEP/TIBMM	AEP/HMMM
30	314	336	357	375	346	375
50	333	353	382	393	376	391
70	350	369	402	412	392	409
80	371	379	411	422	399	422

4.1.3.3. Temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) filmova premaza

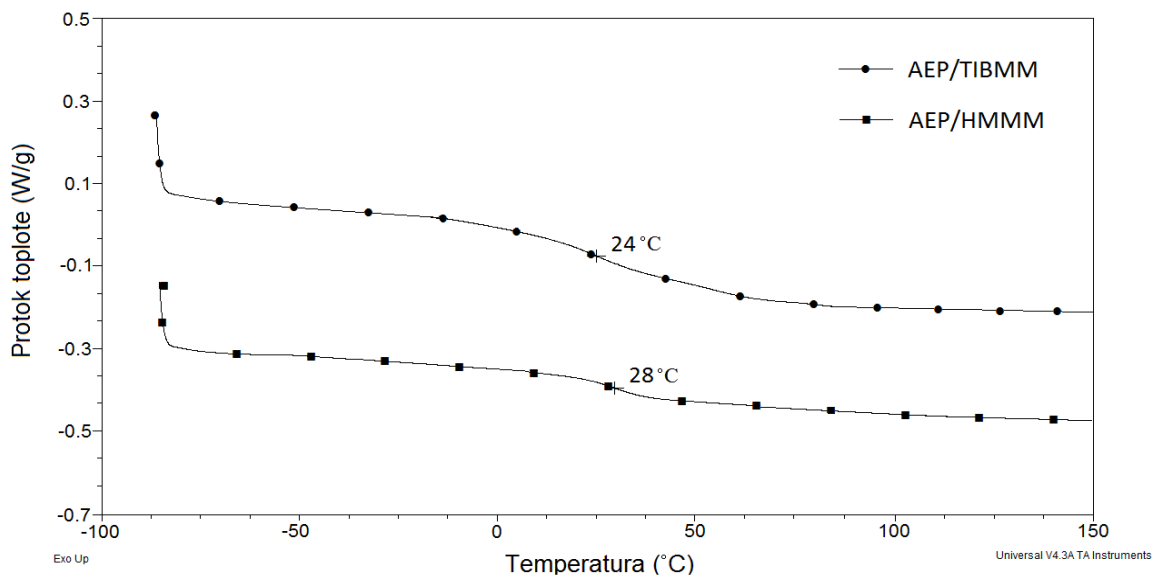
Temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) umreženih filmova premaza, koji su pripremljeni kao za termogravimetrijsku analizu, su određene DSC metodom. Merenja su izvođena u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u opsegu temperatura od -90 do 150 °C. Vrednosti T_g određene su iz drugog zagrevanja kao prevojna tačka krive promene toplotnog kapaciteta u funkciji temperature. Rezultati DSC analize su prikazani na slikama 4.39–4.41.



Slika 4.39. DSC krive za filmove u kojima je korišćen alkid AG, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min



Slika 4.40. DSC krive za filmove u kojima je korišćen alkid ATMP, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min



Slika 4.41. DSC krive za filmove u kojima je korišćen alkid AEP, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min

Na osnovu dobijenih vrednosti za temperature prelaska u staklasto stanje (slike 4.39–4.41) može se primetiti da filmovi premaza dobijeni na osnovu smeša u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola imaju veće vrednosti T_g u odnosu na filmove dobijene na osnovu smeša u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola u smeši sa istom alkidnom smolom. To pokazuje da temperatura prelaska u staklasto stanje umreženih premaza prvenstveno zavisi od vrste korišćene melaminske smole. Ovo je i očekivano s obzirom da je HMMM smola veće funkcionalnosti (ima šest –

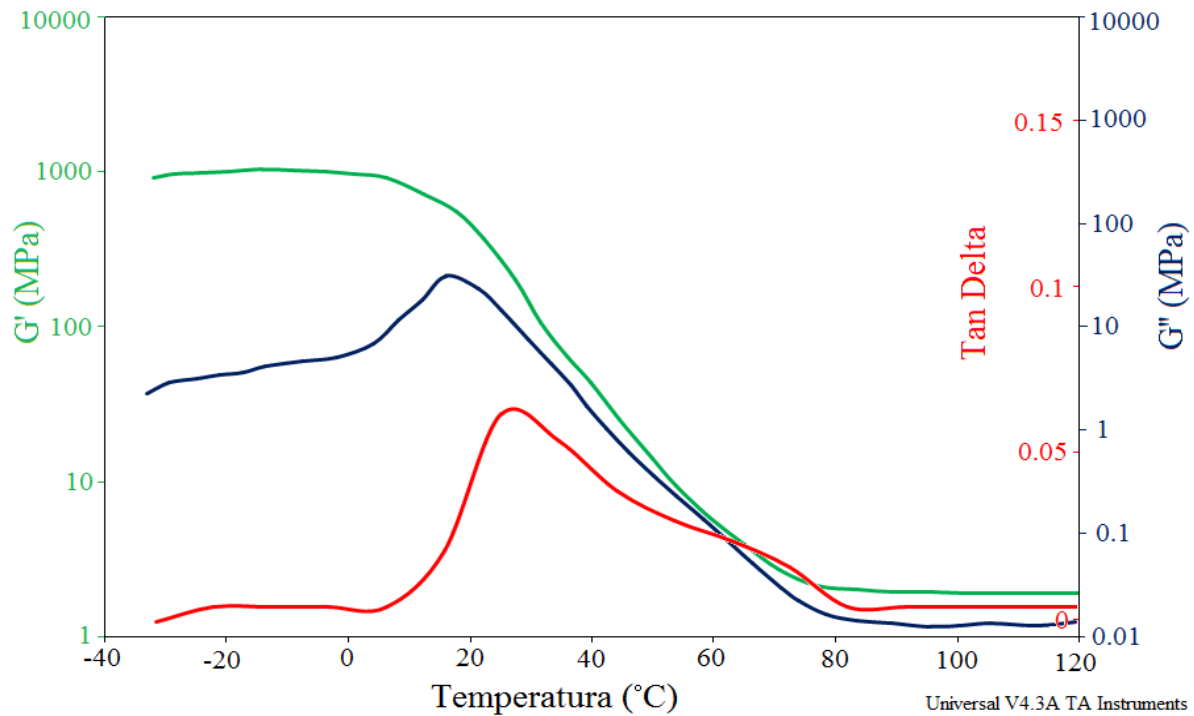
CH₂-OCH₃ grupa) u odnosu na TIBMM (sadrži tri izobutoksimetil grupe). Premazi u kojima je korišćena alkiđna smola na osnovu etoksilovanog pentaeritritola imaju veće *T_g* u odnosu na smeše u kojima su korišćeni alkiđ AG i alkiđ ATMP. Alkiđ AEP ima veći sadržaj hidroksilnih grupa u odnosu na ostale sintetisane klasične alkiđne smole, odnosno veće je funkcionalnosti. Pošto se umrežavanje sa melaminskim smolama uglavnom odigrava preko OH grupa iz alkiđa i funkcionalnih grupa iz melaminske smole, sa povećanjem sadržaja OH grupa raste stepen umreženosti filmova premaza, a time i *T_g*.

4.1.3.4. Dinamičko mehanička analiza (DMA) umreženih filmova premaza

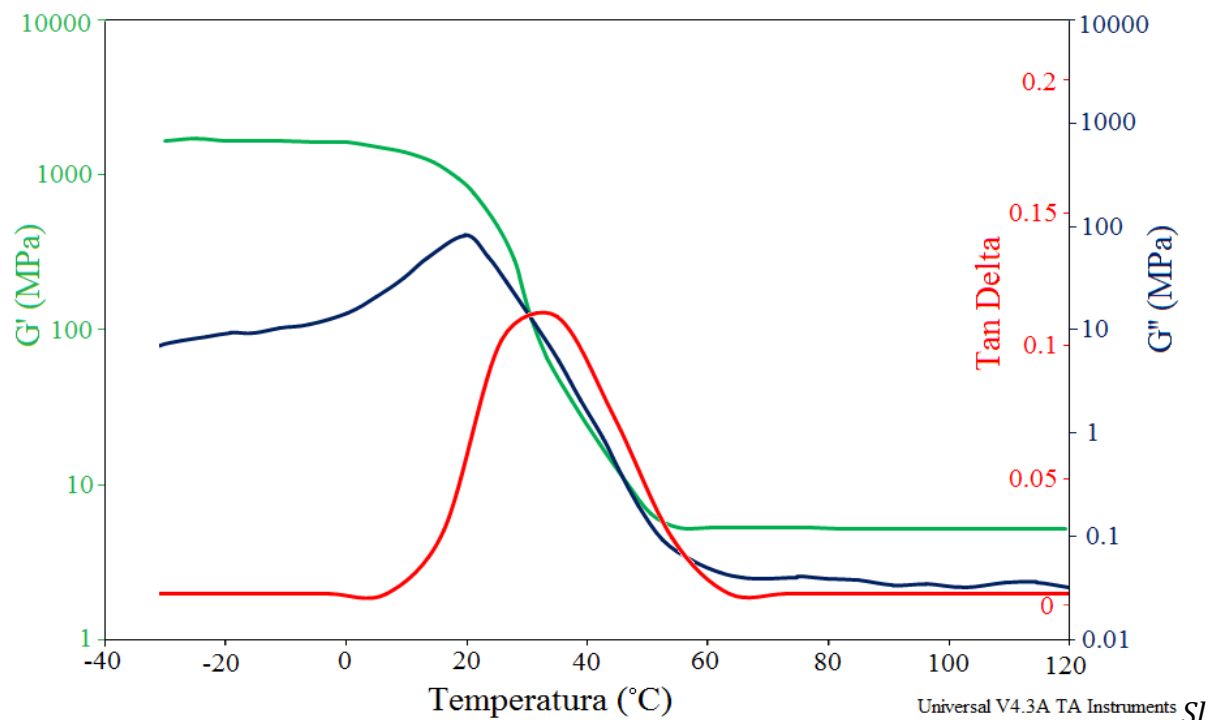
Dinamičko mehanička analiza (DMA) je eksperimentalna metoda koja se dosta koristi u analizi premaza u cilju povezivanja strukture sa svojstvima filma premaza. Međutim, slobodne filmove, tj filmove premaza odvojene od podloge, određene debljine je vrlo teško dobiti, što je jedan od glavnih nedostataka ove metode. Takođe, svojstva premaza dosta zavise od interakcija između podloge (npr. metala, stakla, drveta) i premaza, pa je teško korelisati rezultate DMA sa svojstvima premaza. I pored toga, ova metoda često daje vrlo korisne informacije koje se mogu iskoristiti za projektovanje sastava i strukture premaza.

U ovom radu ispitana su viskoelastična svojstva umreženih alkiđ/melaminskih premaza dinamičko mehaničkom analizom (DMA). Filmovi premaza dužine 20 mm, širine 10 mm i debljine oko 1 mm, pripremljeni su na sledeći način: 60 % rastvor alkiđne smole je umešavan sa odgovarajućom komercijalnom melaminskom smolom u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Nakon homogenizovanja na sobnoj temperaturi, smeša smola je izlivana u kalupe od teflona. Umrežavanje premaza je vršeno u sušnici 1 sat na 150 °C. Ispitivanje dinamičko mehaničkih svojstava umreženih premaza rađeno je dinamičkim uvijanjem uzoraka, pri frekvenciji od 1 Hz u temperaturnom opsegu od -40 do 120 °C. Brzina zagrevanja je iznosila 5 °C/min. Određeni su sledeći reološki parametri umreženih polimera: modul sačuvane energije (*G'*), modul izgubljene energije (*G''*) i tangens ugla mehaničkih gubitaka (*tanδ*). Na slikama 4.42–4.47 predstavljene su zavisnosti *G'*, *G''* i *tanδ* od temperature pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz, za sve smeše smola. Iz dobijenih zavisnosti određene su temperature prelaska u staklasto stanje (*T_g*) umreženih proizvoda, kao temperature koje odgovaraju maksimumu krivih *G''* i *tanδ*,

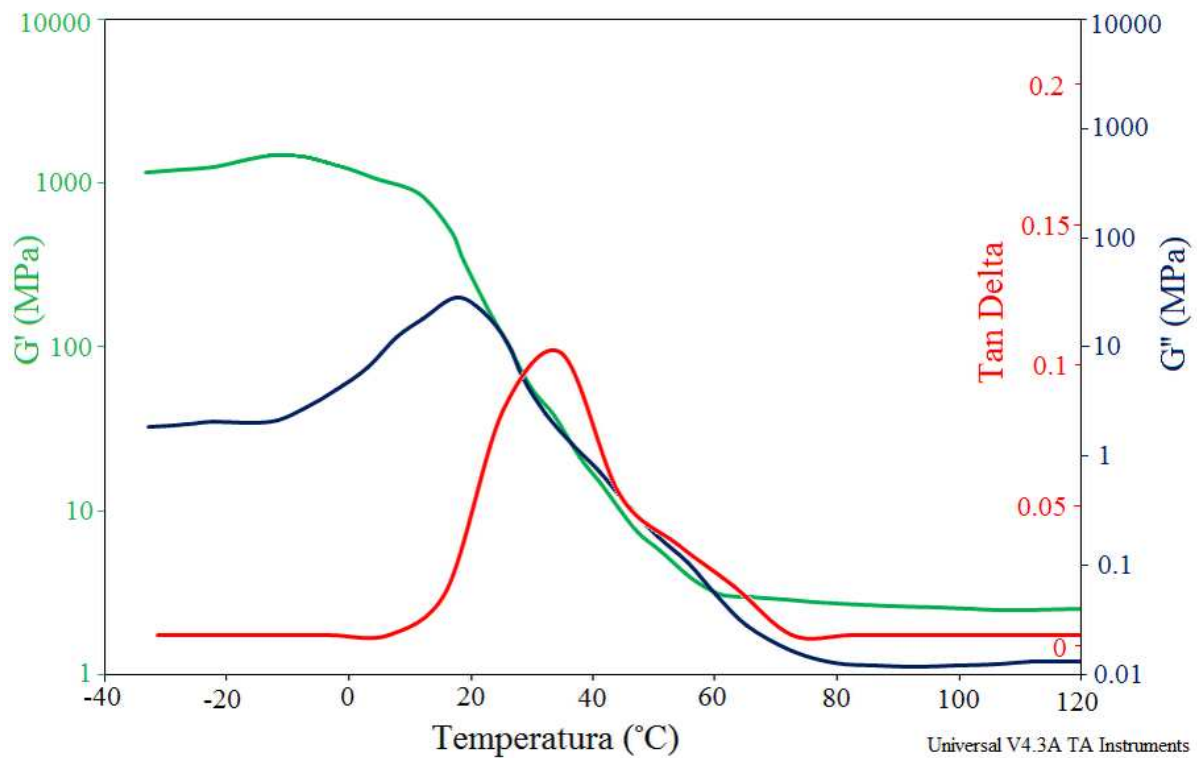
kao i gustine umreženosti uzoraka na osnovu modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja, G'_e .



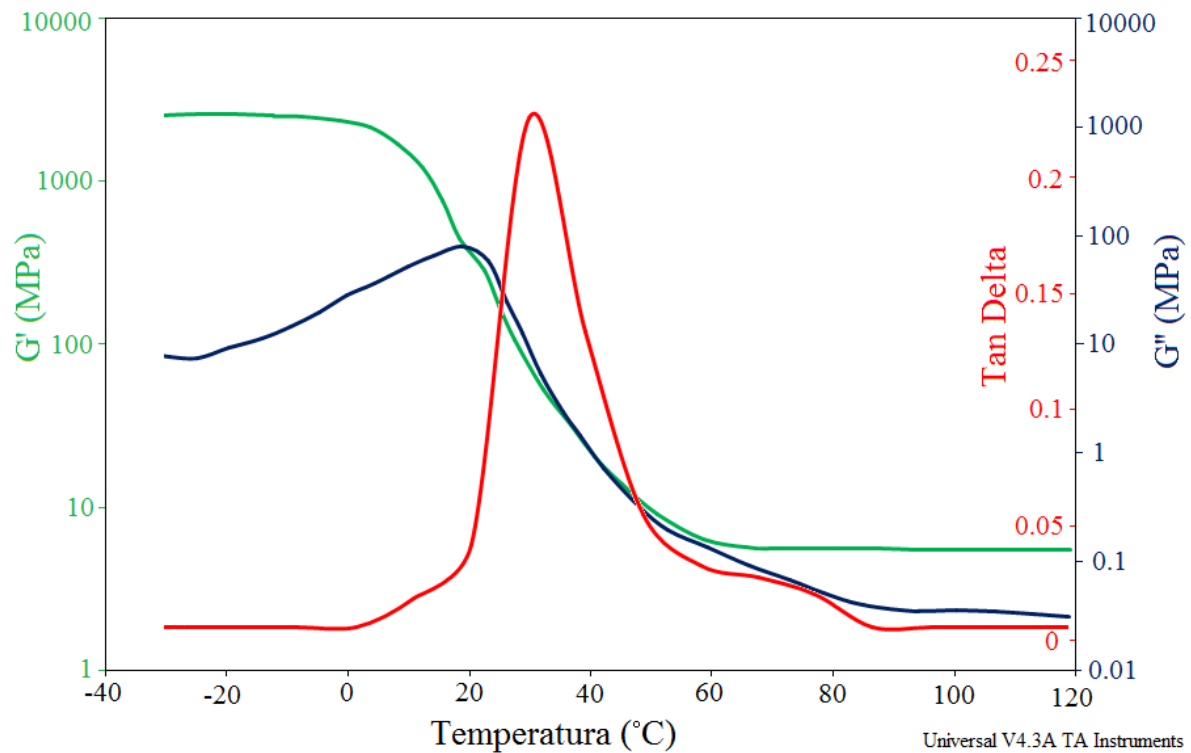
Slika 4.42. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AG/TIBMM



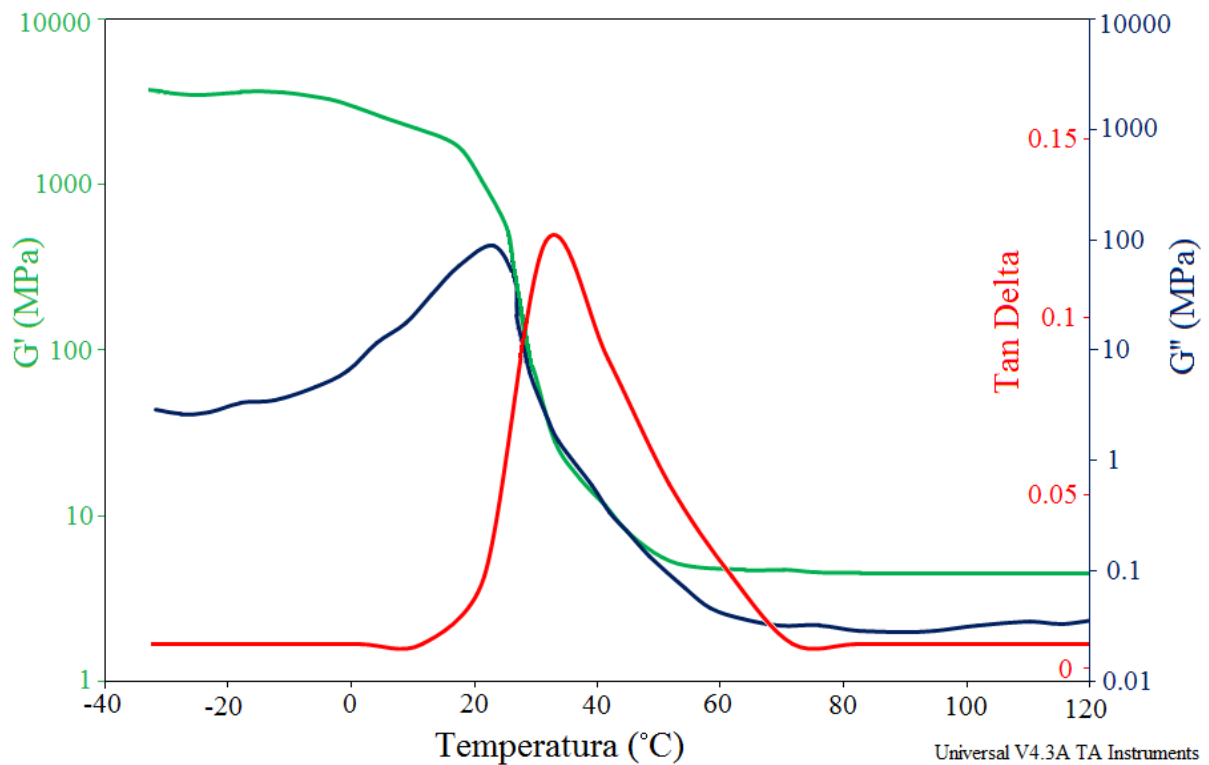
ika 4.43. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AG/HMMM



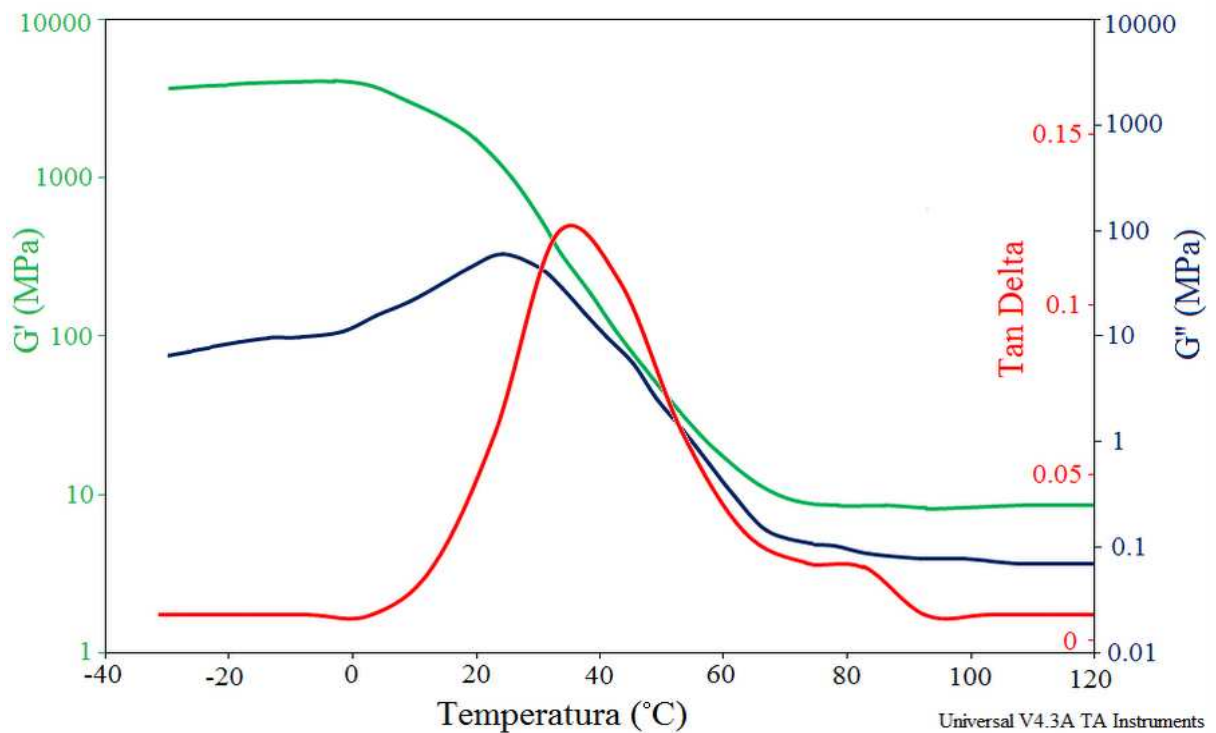
Slika 4.44. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza ATMP/TIBMM



Slika 4.45. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza ATMP/HMMM



Slika 4.46. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AEP/TIBMM



Slika 4.47. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza AEP/HMMM

Tabela 4.20. Rezultati dinamičko mehaničke analize umreženih filmova premaza

Film	T_g (°C)			$G''_{25^\circ\text{C}}$ (MPa)
	G''_{maks}	$\tan\delta_{maks}$	DSC	
AG/TIBMM	16	28	14	14,3
AG/HMMM	19	33	20	38
ATMP/TIBMM	17,5	31	16	30
ATMP/HMMM	20,5	34	23	49,6
AEP/TIBMM	22	35	24	38
AEP/HMMM	24	38	28	54,6

U tabeli 4.20 su date vrednosti T_g umreženih filmova premaza koje su određene kao temperature koje odgovaraju maksimumu na krivoj zavisnosti $\tan\delta$ od temperature i maksimumu zavisnosti G'' od temperature. Vrednosti T_g određene iz maksimuma zavisnosti G'' od temperature su bliske vrednostima T_g određenih pomoću DSC metode, tabela 4.20. Poznato je da je vrednost T_g određena iz maksimuma krive zavisnosti G'' od temperature mnogo bliža vrednosti T_g određenoj DSC metodom, nego T_g određen iz maksimuma krive $\tan\delta$ [123]. Zavisnost tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) od temperature govori o strukturi umreženog materijala. Široki pikovi kriva $\tan\delta-T$, slike 4.42–4.47, mogu biti posledica nehomogenosti dobijenih polimernih mreža. U tabeli 4.20 su prikazane i vrednosti modula izgubljene energije na temperaturi od 25 °C, $G''_{25^\circ\text{C}}$, koji je mera viskoznog odgovora umreženog filma i može se povezati sa tvrdoćom premaza određenom metodom klatna.

Na osnovu klasične teorije gumolike elastičnosti postoji proporcionalnost između modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja i gustine umreženosti[75,180]. Gustina umreženosti, ν_e , se izražava kao broj molova elastično aktivnih lanaca u zapremini uzorka. Teorija gumolike elastičnosti primenjena je za izučavanje gustine umreženosti očvrnutih epoksida[181-183], poliestara[184], alkida[185] i bismaleimida[186]. Veza između modula sačuvane energije (G') u platou gumolikog ponašanja i gustine umreženosti se može izraziti kao[180]:

$$\nu_e = \frac{G'_e}{RT} = \frac{E'_e}{3RT} \quad (4.5)$$

gde je v_e gustina umreženosti izražena kao broj molova segmenata između tačaka umreženja u jednom kubnom metru uzorka (mol/m^3), G'_e je minimalna vrednost modula sačuvane energije pri deformaciji uvijanjem u platou gumolikog ponašanja (Pa), E'_e je minimalna vrednost modula sačuvane energije pri deformaciji istezanjem u platou gumolikog ponašanja (Pa), T je temperatura (K) koja odgovara G'_e ili E'_e , R je univerzalna gasna konstanta ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$). Klasična teorija gumolike elastičnosti može se primeniti za umrežene premaze pod uslovom da su DMA merenja rađena pri malim deformacijama. Pri velikim deformacijama zavisnost gustine umreženosti i modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja je složena [187,188].

Tabela 4.21. *Gustina umreženosti filmova premaza određena na osnovu minimalne vrednosti modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja*

	G'_e (Pa) (na 110 °C)	v_e (mol/m^3)
AG/TIBMM	$1,90 \cdot 10^6$	631,3
AG/HMMM	$5,17 \cdot 10^6$	1861,8
ATMP/TIBMM	$2,48 \cdot 10^6$	835,6
ATMP/HMMM	$5,48 \cdot 10^6$	1851,5
AEP/TIBMM	$4,36 \cdot 10^6$	1542,4
AEP/HMMM	$8,53 \cdot 10^6$	2780,4

U tabeli 4.21 prikazane su vrednosti gustine umreženosti ispitivanih uzoraka, koje su dobijene na osnovu minimalne vrednosti modula sačuvane energije pri deformaciji uvijanjem u platou gumolikog ponašanja na temperaturi 110 °C. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 4.21. može se zaključiti da filmovi premaza dobijeni na osnovu smeša u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola imaju veću gustinu umreženosti u odnosu na filmove dobijene na osnovu smeša u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola, što pokazuje da gustina umreženosti premaza prvenstveno zavisi od vrste korišćene melaminske smole. Time je potvrđeno da je HMMM veoma efikasan umreživač za alkidne smole, zbog velike funkcionalnosti (sadrži šest $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ grupa). Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je gustina umreženosti najveća kod premaza u kojima je korišćena alkidna smola na osnovu etoksilovanog pentaeritritola koja ima veći sadržaj hidroksilnih grupa

nego alkid AG i ATMP. Najveću vrednost za gustinu umreženosti ima film dobijen iz smeše AEP/HMMM i ista iznosi 2780,4 mol/m³, što je u skladu sa ostalim svojstvima istog. Kao što je i očekivano sa porastom gustine umreženosti raste *T_g* premaza, tabele 4.20 i 4.21.

4.1.3.5. Svojstva umreženih filmova premaza

Ispitivanje primenskih svojstava premaza rađeno je u fabrici boja i lakova „Nevena Color“ iz Leskovca. Premazi su nanošeni na limene pločice, dimenzija 10 cm x 20 cm x 0,1 cm. Površine lima su pripremljene odmašćivanjem pomoću smeše ksilena i etanola, mehaničkim čišćenjem čeličnom četkom i čišćenjem mlazom abraziva, tzv. peskarenjem. Na tako pripremljene limene pločice nanosene su smeše smola, pomoću šipke koja razvija filmove debljine 60 μm. Pre „pečenja“ uzorci su stavljani u vakuum sušnicu na sobnu temperaturu da bi otpario rastvarač. Nakon „pečenja“ premaza na temperaturi od 150 °C u trajanju od 60 minuta, premazi su ostavljeni 24 h na sobnoj temperaturi, a potom su određena svojstva umreženih filmova premaza koja su bitna za njihovu primenu:

- debljina suvog filma premaza
- stepen prijanjanja
- sjaj
- tvrdoća
- elastičnost
- otpornost na udar.

Tabela 4.22. Svojstva umreženih filmova premaza

Film	Debljina filma premaza (μm)	Prijanjanje	Sjaj filma (%)	Tvrdoća (s)	Elastičnost (mm)	Otpornost na udar (kg cm)	MEK test (duplih brisanja)
AG/TIBMM	20-30	Gt0	64	47	8,6	50	102
AG/HMMM	20-30	Gt0	65	65.8	7,6	55	178
ATMP/TIBMM	20-30	Gt0	75	57	8,1	55	169
ATMP/HMMM	20-30	Gt0	80	72.6	7,8	55	188
AEP/TIBMM	20-30	Gt0	67	59	8,4	53	174
AEP/HMMM	20-30	Gt0	75	74.2	7,5	60	>200

Za određivanje debljine suvog filma premaza korišćen je uređaj za merenje debljine Defelsko PosiTector 6000 FSN2, prema standardu ISO 2360. Merenje se zasniva na tome da se indukuje mali strujni tok u provodljivom materijalu čija veličina zavisi od udaljenosti sonde instrumenta od osnovnog materijala, što je zapravo mera za debljinu premaza. Za svaki uzorak vršeno je deset merenja, na različitim mestima na pločici. Izmerene debljine filma premaza su u granicama od 20 do 30 μm , tabela 4.22, i svi ispitivani uzorci imaju zadovoljavajuće vrednosti debljine filma premaza.

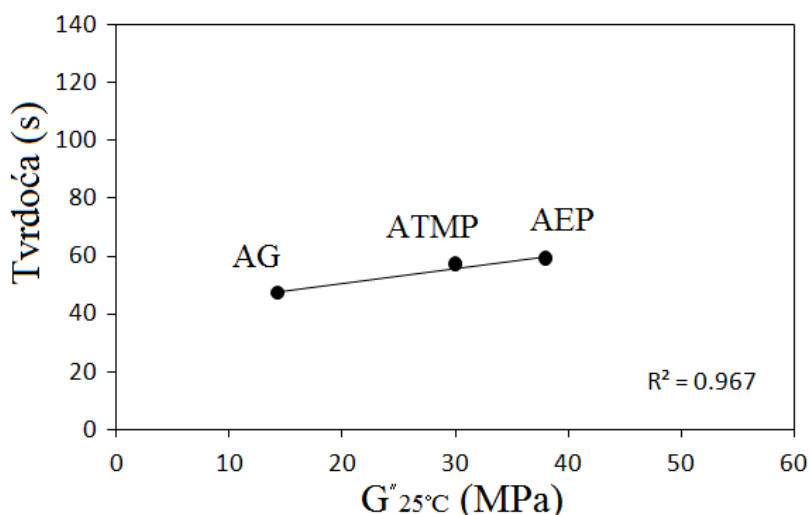
Jedna od osnovnih karakteristika svakog premaza je njegov stepen prijanjanja za podlogu ili drugi premaz u sistemu premaza. Stepem prijanjanja premaza utiče direktno na kvalitet njegovog zaštitnog delovanja na metalnoj površini na koju je nanesen, kao i na vek trajanja zaštite. Prijanjanje sloja premaza na podlogu određeno je metodom mrežice (engl. cross-cut test), specijalnim nožem za zasecanje, tako što je premaz zasecan u obliku rešetke. Stepem prijanjanja određen je posmatranjem prijanjanja kvadratića urezane mrežice na podlogu. Razvrstavanje rezultata testa prijanjanja je vršeno prema DIN 53151 standardu. Kod svih ispitivanih premaza ivice rezova su savršeno glatke, nijedan kvadratić u rešetki nije odlepljen, tako da su svi premazi klasifikovani u grupu GO, tabela 4.22, koja predstavlja najveću vrednost prijanjanja.

Određivanje sjaja filma premaza je vršeno tako što je zrak svetlosti usmeren na film premaza, svetlost se odbija od površine filma premaza pod uglom od 60° i ide u fotočeliju, količina odbijene svetlosti je mera za sjaj površine filma premaza. Merenja su vršena na tri mesta, a kao krajnja vrednost uzeta je njihova aritmetička sredina. Rezultati su dati u tabeli 4.22, a vrednosti su izražene u procentima. Minimalna prihvatljiva vrednost sjaja umreženih premaza na osnovu smeša alkiđ/melaminska smola je 60 %. Svi umreženi premazi imaju zadovoljavajuće vrednosti sjaja, koje se kreću u granicama od 64 do 80 %.

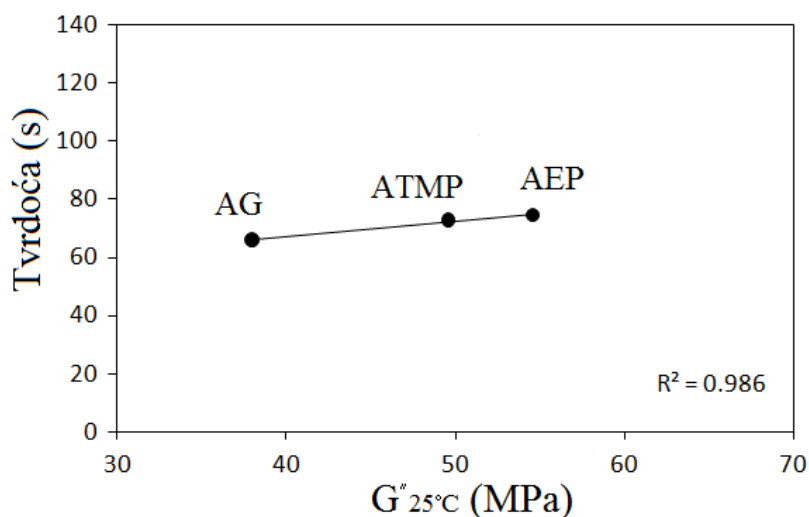
Tvrdoća filma premaza je izmerena König-ovim klatnom, po standardu DIN 53157. Ova metoda se zasniva na merenju vremena potrebnog da se smanji amplituda oscilovanja klatna koje je u kontaktu sa površinom filma čija se tvrdoća meri. Klatno je izvedeno iz ravnotežnog položaja pod uglom od 6° i mereno je vreme oscilovanja klatna do dostizanja krajnjeg otklona od 3° . Tvrdoća filma na metalnoj podlozi je obrnuto proporcionalna njegovoj sposobnosti da priguši oscilovanje klatna, tako da tvrdi filmovi sporije prigušuju oscilovanje klatna, odnosno potrebno je više vremena i veći broj

oscilacija do dostizanja minimalne amplitude oscilovanja. Merenje je izvođeno na tri različita mesta na pločici, a srednje vrednosti su date u tabeli 4.22. Filmovi premaza dobijeni na osnovu smeša u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola imaju veću tvrdoću u odnosu na filmove dobijene na osnovu smeša u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola (tabela 4.22), što pokazuje da tvrdoća umreženih premaza prvenstveno zavisi od vrste korišćene melaminske smole. Kao što je i očekivano na osnovu rezultata za sadržaj gela melaminska smola sa većom funkcionalnošću, HMMM (ima šest $-CH_2-OCH_3$ grupa), u smeši sa alkiidnom smolom daje tvrde filmove premaza u poređenju sa filmovima u kojima je korišćena melaminska smola sa manjom funkcionalnošću TIBMM, kao posledica veće umreženosti filмова premaza. Vrsta alkiidne smole ne utiče značajno na tvrdoću filma premaza. Premazi u kojima je korišćena alkiidna smola na osnovu etoksilovanog pentaeritritola imaju nešto veću tvrdoću u odnosu na smeše u kojima su korišćene alkiidne smole na osnovu trimetilolpropana ili glicerina.

Tvrdoća premaza zavisi od viskoelastičnih svojstava umreženog filma. U tabeli 4.20 su prikazane vrednosti modula izgubljene energije na temperaturi od 25 °C, $G''_{25^\circ C}$. Ovaj parametar je mera viskoznog odgovora materijala i može se povezati sa tvrdoćom premaza određenom metodom klatna, jer se pokreti klatna oslonjenog o površinu premaza i izvedenog iz ravnotežnog položaja prigušuju tokom vremena zahvaljujući viskoznom efektu materijala. Kao što je ranije rečeno tvrdoća filma premaza više zavisi od vrste melaminske smole, nego od vrste alkiidne smole, korišćenih u smeši smola. Zavisnost tvrdoće premaza od modula izgubljene energije na 25 °C ($G''_{25^\circ C}$), za filmove premaza dobijene na osnovu smeša u kojima je korišćena TIBMM i HMMM prikazana je na slikama 4.48. i 4.49. Dobijena je linerana zavisnost između modula izgubljene energije na 25 °C, koji je mera viskoznog odgovora materijala, i tvrdoće premaza određene metodom klatna.



Slika 4.48. Zavisnost tvrdoće premaza od modula izgubljene energije na 25 °C ($G''_{25^{\circ}\text{C}}$) za smeše u kojima je korišćena TIBMM smola



Slika 4.49. Zavisnost tvrdoće premaza od modula izgubljene energije na 25 °C ($G''_{25^{\circ}\text{C}}$) za smeše u kojima je korišćena HMMM smola

Za određivanje elastičnosti filma premaza korišćen je aparat za merenje elastičnosti po Erichsen-u sa kuglicom prečnika 20 mm, prema standardu DIN 53156. Metoda se zasniva na određivanju veličine dubinskog izvlačenja do trenutka pojave pukotine na premazu na bilo kom mestu ispitivanog uzorka. Na jednoj pločici je vršeno tri merenja, a kao krajnja vrednost uzeta njihova aritmetička sredina sa tačnošću od 0,1 mm. Prema standardu DIN 53156 elastičnost na izvlačenje mora iznositi minimalno 6 mm, a da ne dođe do pucanja, niti odvajanja filma premaza od podloge. Svi ispitivani

uzorci imaju zadovoljavajuće vrednosti za elastičnost (od 7,5 do 8,6, tabela 4.22) i iste ne zavise od vrste alkidne ili melaminske smole u smeši.

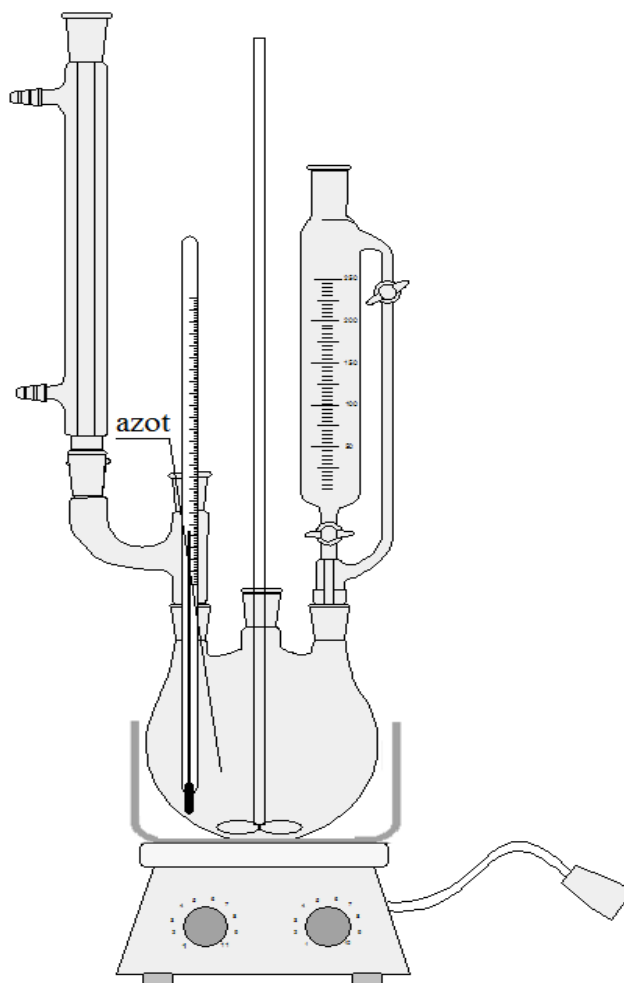
Otpornost suvog filma premaza na udar ispitana je na aparatu za određivanje otpornosti na udar po Erichsen-u, po standardizovanoj EN ISO 6272 metodi. Otpornost filma premaza je merena indirektno, određivanjem maksimalne visine u cm, sa koje može slobodno da padne teg mase 1 kg, a da pri tom ne izazove nikakvo mehaničko oštećenje filma premaza. Prema standardizovanoj metodi EN ISO 6272, minimalna dozvoljena vrednost za otpornost na udar filma premaza na osnovu smeše alkid/melaminska smola je 15 kg cm. Otpornost na udar za sve ispitivane filmove je veoma dobra i kreće se od 50 do 60 kg cm, tabela 4.22.

Hemijska otpornost filmova premaza određena je MEK testom. Film premaza brisan je vatom natopljenom metiletilketonom do pojave prvog oštećenja usled dejstva rastvarača. Broj duplih brisanja predstavlja hemijsku otpornost filma na dati rastvarač i što je on veći film je hemijski otporniji. Prema MEK testu maksimalna vrednost duplih brisanja je 200. Otpornost premaza na organske rastvarače zavisi od vrste vezivnog sredstva u premazu i gustine umreženosti[34]. Iz tabele 4.22 se vidi da su filmovi premaza dobijeni iz smeša klasičnih alkida i melaminskih smola uglavnom otporni na metiletilketon, sa izuzetkom uzorka AG/TIBMM. To je verovatno posledica najmanjeg sadržaja gela u njemu i najmanje gustine umreženosti tog uzorka.

4.2. Hiperrazgranate alkidne smole

4.2.1. Sinteza i karakterizacija hiperrazgranatih smola

Hiperrazgranati alifatski poliestri (HRP) sa završnim hidroksilnim grupama sintetisani su polikondenzacijom ditrimetilolpropana (DITMP) i dimetilolpropionske kiseline (bis-MPA) u masi, prema postupku opisanom u literaturi[116]. Generacija tj molska masa i funkcionalnost hiperrazgranatog poliestra određene su molskim odnosom DITMP i bis-MPA. Sintetisani su hiperrazgranati poliestri prve i druge generacije.



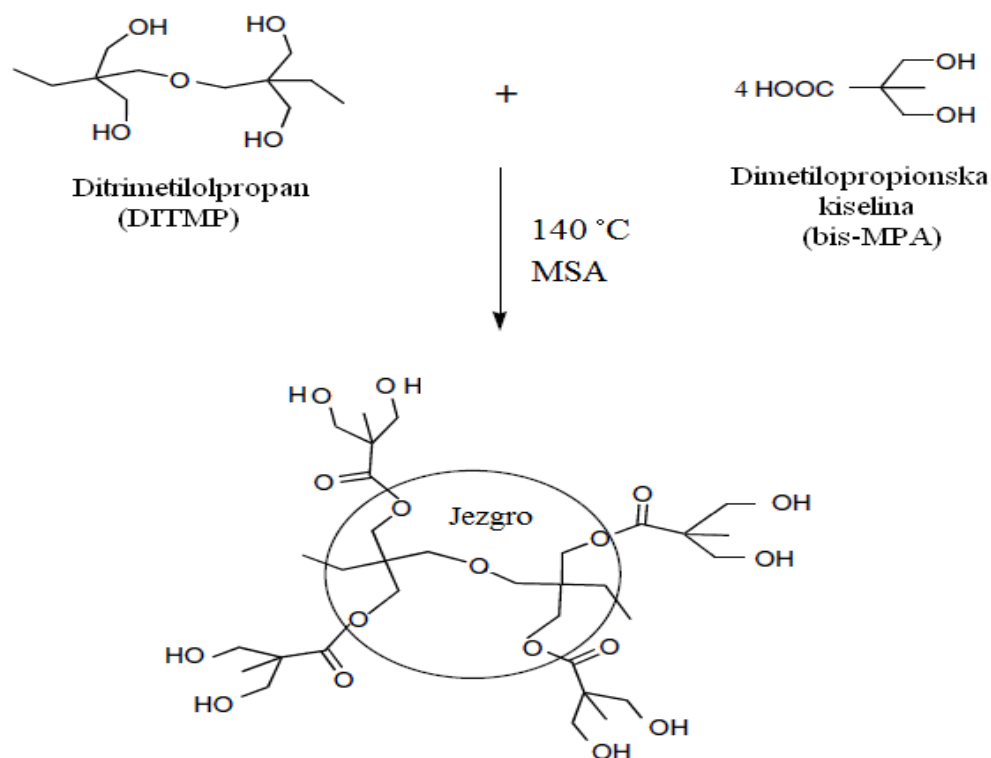
Slika 4.50. Aparatura korišćena za sintezu hiperrazgranatih poliestara

Aparatura za sintezu hiperrazgranatih poliestara je prikazana na slici 4.50. U balon od 500 cm³, snabdeven mehaničkom mešalicom, nastavkom za uvođenje azota, termometrom i kondenzatorom sa dodatkom za vakuumiranje, dodati su ditrimetilolpropan i katalizator. Kao katalizator korišćena je metansulfonska kiselina (MSA), koja je dodata u količini od 0,5 mas. % u odnosu na ukupnu masu reakcione smeše. U tabeli 4.23 je dat sastav početne reakcione smeše za obe sintetisane hiperrazgranate poliestarske smole. Smeša je zagrejana električnim grejačem na 120 °C, da bi se otopio DITMP, a zatim je postepeno tokom jednog sata dodavana dimetilolpropionska kiselina. Kada je dodata sva količina bis-MPA temperatura reakcione smeše je podignuta na 140 °C. Reakcija je vođena na relativno niskoj temperaturi, od 140 °C, da bi se sprečile sporedne reakcije kao što su eterifikacija i transesterifikacija[74]. Pošto je poliesterifikacija ravnotežna reakcija važno je uklanjati vodu koja nastaje u reakciji da bi se dobili visoki stepeni konverzije. Voda je na početku

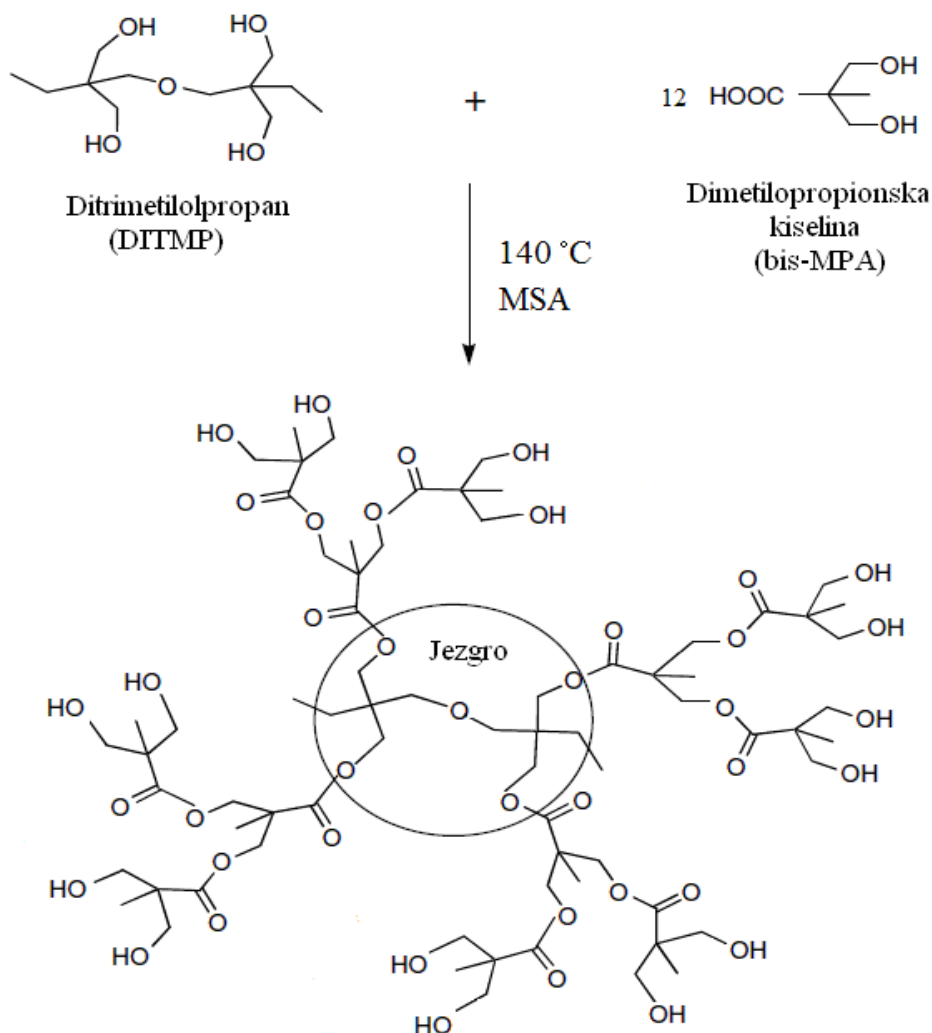
sinteze uklanjana produvavanjem inertnim gasom (azotom), dok je na kraju reakcije esterifikacije voda uklanjana pod sniženim pritiskom, vakuum pumpom. Reakcija je vođena duže od 6 sati, a prekinuta je kada je vrednost kiselnoskog broja bila ispod 12. Reakcije dobijanja hiperrazgranatih poliestara prve (HRP1) i druge (HRA2) generacije prikazane su na slikama 4.51 i 4.52 .

Tabela 4.23. Sastav i osnovna svojstva sintetisanih hiperrazgranatih poliestara

	HRP1	HRP2
Reaktanti		
DITMP (g)	50	20
Bis-MPA (g)	107,2	192,96
Molski odnos DITMP/bis-MPA	1/4	1/12
Teorijska molska masa, M_{teor} (g/mol)	714	1642
Teorijski broj krajnjih OH grupa, $f_{\text{OH, teor}}$	8	16
Kiselinski broj, KB [mg KOH/g]	10,6	11,7
Hidroksilni broj, HB [mg KOH/g]	623	542
Teorijski hidroksilni broj, HB_{teor} [mg KOH/g]	628	546
T_g (°C)	11	20



Slika 4.51. Sinteza hiperrazgranatog poliestra prve generacije (HRP1)



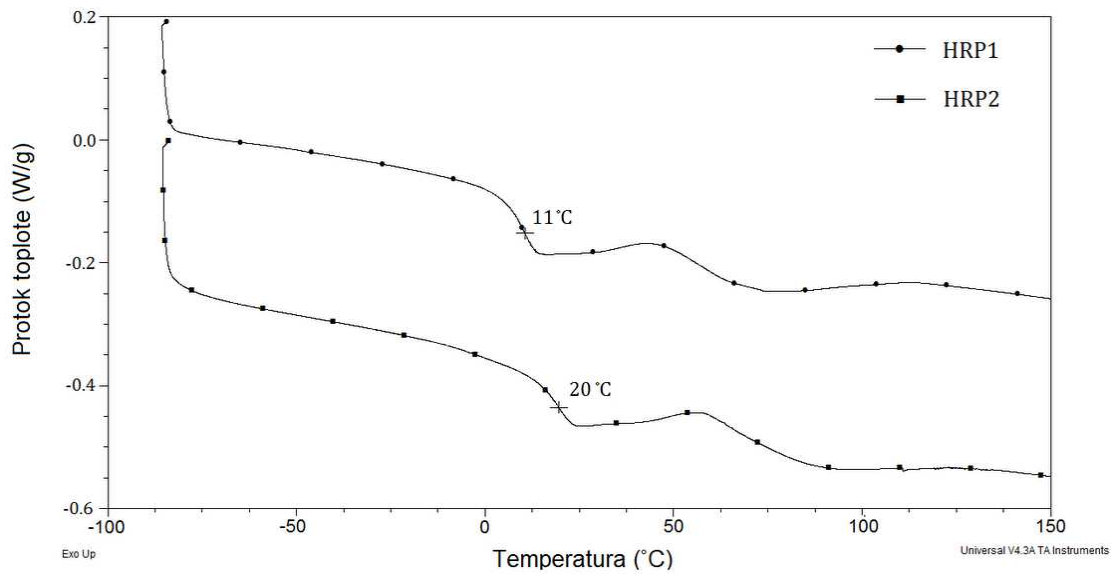
Slika 4.52. Sinteze hiperrazgranatog poliestra druge generacije (HRP2)

Karakteristike sintetisanih hiperrazgranatih poliestara prikazane su u tabeli 4.23. Vrednosti kiselinskog broja (KB), određene prema standardnoj ASTM D 1639-90 metodi, su: $KB_{HRP1} = 10,6$ mg KOH/g; $KB_{HRP2} = 11,7$ mg KOH/g. Kiselinski broj raste sa porastom generacije hiperrazgranatog poliestra što ukazuje da HRP druge generacije ima veći udeo neporeagovanih $-COOH$ grupa iz dimetilopropionske kiseline[157]. Hidroksilni broj (HB) smola je određen prema standardnoj metodi ASTM E 1899-97. Vrednosti hidroksilnog broja su: $HB_{HRP1} = 625$ mg KOH/g; $HB_{HRP2} = 542$ mg KOH/g, (tabela 4.23). Teorijski hidroksilni broj (HB_{teor}) sintetisanih poliestara je izračunat pod pretpostavkom da su sve karboksilne grupe izreagovale ($KB = 0$) primenom sledeće jednačine:

$$HB_{teor} = \frac{56100 \cdot f_{OH,teor}}{M_{teor}} \quad (4.6)$$

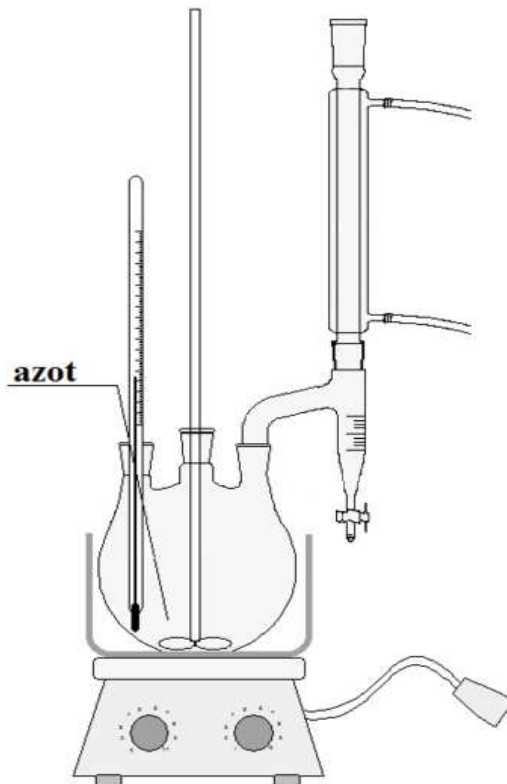
gde je $f_{OH,teor}$ teorijski broj krajnjih OH grupa ($f_{OH,teorHRP1} = 8$, $f_{OH,teorHRP2} = 16$, tabela 4.23), 56100 je molska masa KOH izražena u mg/mol, M_{teor} je teorijska molska masa sintetisanih HRP, tabela 4.23. Eksperimentalno određene vrednosti hidroksilnog broja su bliske teorijski očekivanim vrednostima.

Toplotna svojstva sintetisanih HRP ispitana su diferencijalno skanirajućom kalorimetrijom (DSC) pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u temperaturnom intervalu od -90 °C do 150 °C. Poznato je da veliki broj polarnih OH grupa kao i interakcije sa polarnim estarskim vezama stvaraju vodonične veze i termoreverzibilnu fizičku mrežu[73,189]. Zbog toga se u prvom DSC zagrevanju javljaju vrlo široki endotermni pikovi koji potiču od raskidanja vodoničnih veza i fizičke mreže usled ovih interakcija. Neki autori su pretpostavili da čak i kod ovako razgranatih polimera, sa većim udelom linearnih strukturnih jedinica, može doći do delimične kristalizacije bočnih grana, ali je ovakvo objašnjenje malo verovatno[166]. Ako se HRP drži na povišenoj temperaturi (>140 °C) dovoljno dugo onda se u drugom DSC zagrevanju ovakvi endotermni pikovi ne javljaju[74]. Na slici 4.53 prikazani su DSC termogrami sintetisanih HRP pri drugom zagrevanju. Temperatura prelaska u staklasto stanje (T_g) hiperrazgranatog poliestra prve generacije iznosi 11 °C, a druge generacije 20 °C (tabela 4.23). Iako su posle prvog DSC zagrevanja uzorci držani 5 minuta na 150 °C, kod oba uzorka se čak i u drugom zagrevanju javlja endotermni pik odmah nakon temperature prelaska u staklasto stanje. Prema podacima iz literature alifatski HRP sa završnim OH grupama od druge do šeste generacije imaju vrednosti T_g u opsegu od 25 do 40 °C i ne razlikuju se mnogo u zavisnosti od generacije[116,190]. U radu Tasića[74] određivane su vrednosti T_g za hiperrazgranate poliestre prve, druge i četvrte generacije, a dobijene vrednosti su od 4 do 25 °C i rastu sa porastom generacije poliestra.



Slika 4.53. DSC krive hiperrazgranatih poliestara prve i druge generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min

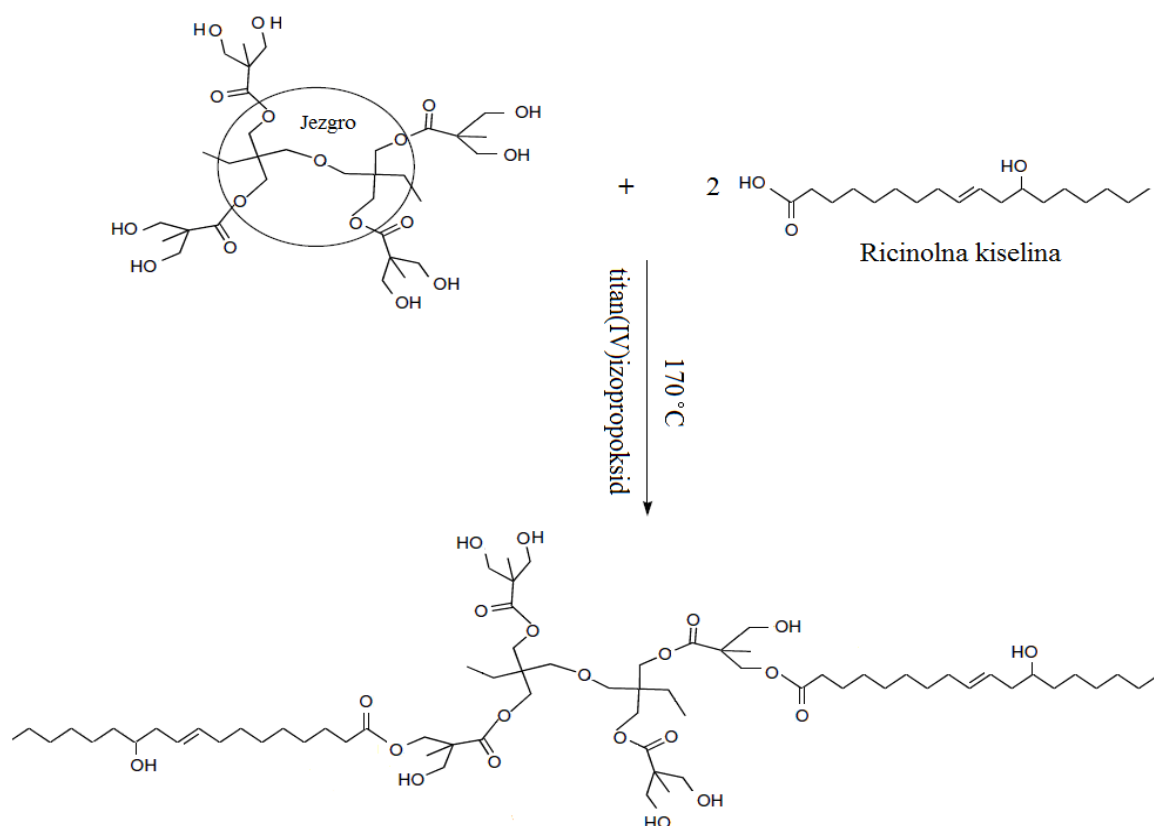
Sintetisani hiperrazgranati poliestri su modifikovani ricinolnom kiselinom kako bi se dobile hiperrazgranate alkiđne smole. Aparatura za modifikaciju hiperrazgranatih poliestara je prikazana na slici 4.54.



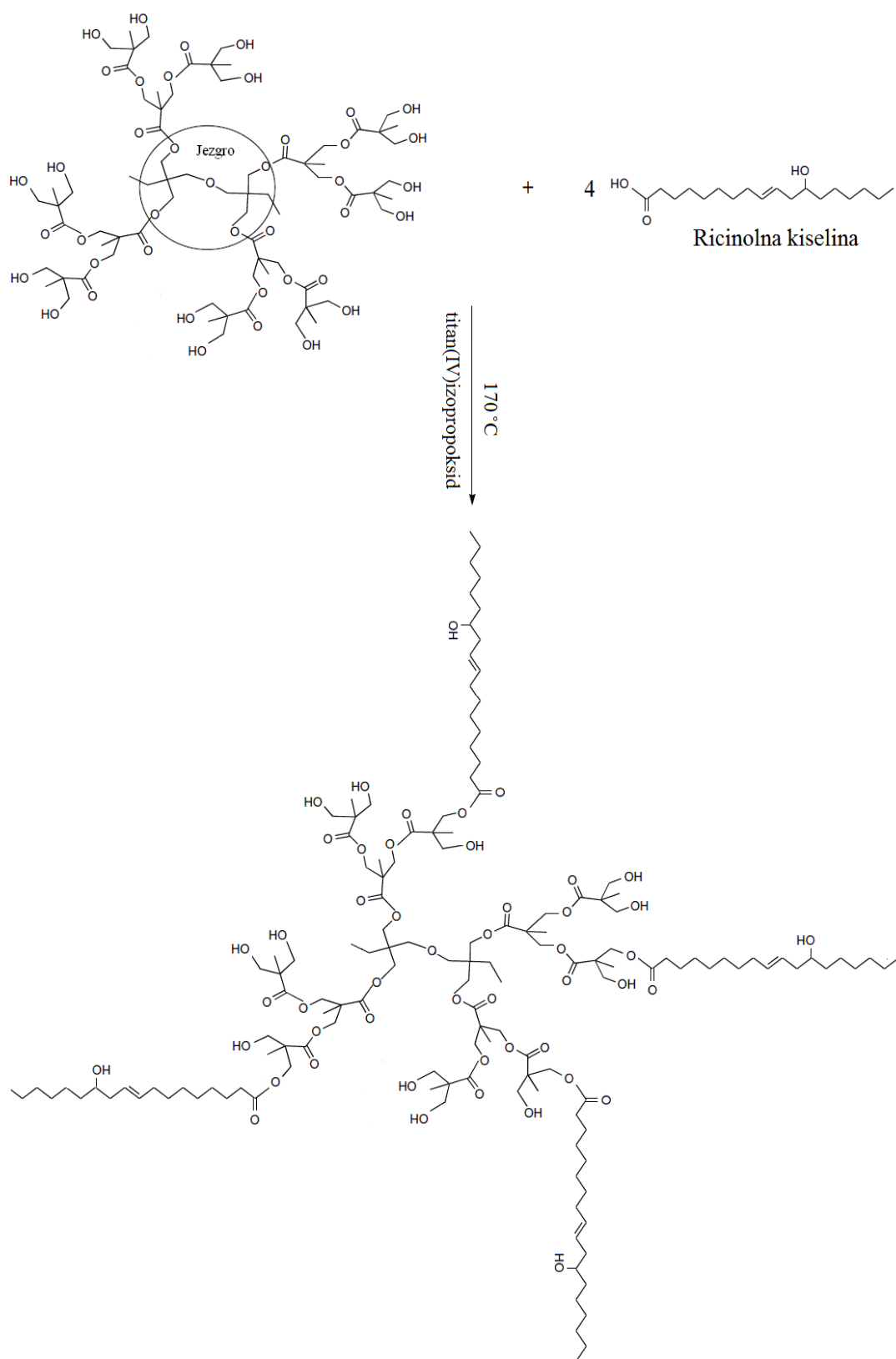
Slika 4.54. Aparatura korišćena za modifikaciju hiperrazgranatih poliestara

U balon od 500 ml, opremljen mehaničkom mešalicom, termometrom, nastavcima za uvođenje azota i Dean-Stark-ovim nastavkom sa kondenzatorom, dodat je hiperrazgranati alifatski poliestar odgovarajuće generacije. Balon je zagrejan električnim grejačem na temperaturu od 130 °C, do otapanja HRP, a zatim je dodata ricinolna kiselina, titan(IV)izopropoksid u količini od 0,5 mas. % u odnosu na ukupnu masu reakcione smeše i 3 mas. % ksilena u odnosu na ukupnu masu. Temperatura reakcione smeše je lagano povećana na 170 °C, reakcija je vođena duže od dva sata na ovoj temperaturi u atmosferi azota. Tok reakcije je praćen merenjem količine izdvojene vode i kiselinskog broja reakcione smeše. Po dostizanju kiselinskog broja manjeg od 10, reakciona smeša je ohlađena na 150 °C, a zatim vakuumirana da bi se uklonio zaostali ksilen.

Sintetisani hiperrazgranati poliestri modifikovani su sa ricinolnom kiselinom tako što je teorijski modifikovano 25 mol % krajnjih OH grupa. Reakcije dobijanja hiperrazgranatog alkida prve generacije (HRA1) i hiperrazgranatog alkida druge generacije (HRA2) prikazane su na slikama 4.55 i 4.56.



Slika 4.55. Sinteza hiperrazgranatog alkida prve generacije (HRA1)



Slika 4.56. Sinteza hiperrazgranatog alkiđa druge generacije (HRA2)

Hiperrazgranati alkid četvrte generacije (HRA4) dobijen je modifikacijom komercijalno dostupnog hidroksi funkcionalnog hiperrazgranatog alifatskog poliestra četvrte generacije *Boltorn™ H40* (Perstorp, Švedska). Hiperrazgranati poliestar *Boltorn™ H40* je sintetisan polazeći od etoksilovanog pentaeritritola kao tetrafunkcionalnog molekula jezgra i dimetilolpropionske kiseline (bis-MPA) kao AB₂ monomera. Na slici 4.57 prikazana je struktura hiperrazgranatog alifatskog poliestra četvrte generacije. Detaljan opis sinteze ovog poliestra se može naći u literaturi[116,191]. Karakteristike hiperrazgranatog poliestra četvrte generacije su date u tabeli 4.24. Prema podacima dobijenim od proizvođača, eksperimentalno određene srednje molske mase GPC metodom, imaju manje vrednost od teorijske i iznose: $M_n = 2830$ g/mol i $M_w = 5100$ g/mol, pri čemu je stepen polidisperznosti $M_w/M_n = 1,8$ (tabela 4.24). Temperatura prelaska u staklasto stanje određena dinamičko mehaničkom analizom, kao maksimum na krivoj zavisnosti tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) od temperature iznosi 40 °C, a T_g određena DSC metodom pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u temperaturnom intervalu od -90 °C do 150 °C, iznosi 27 °C, tabela 4.24.

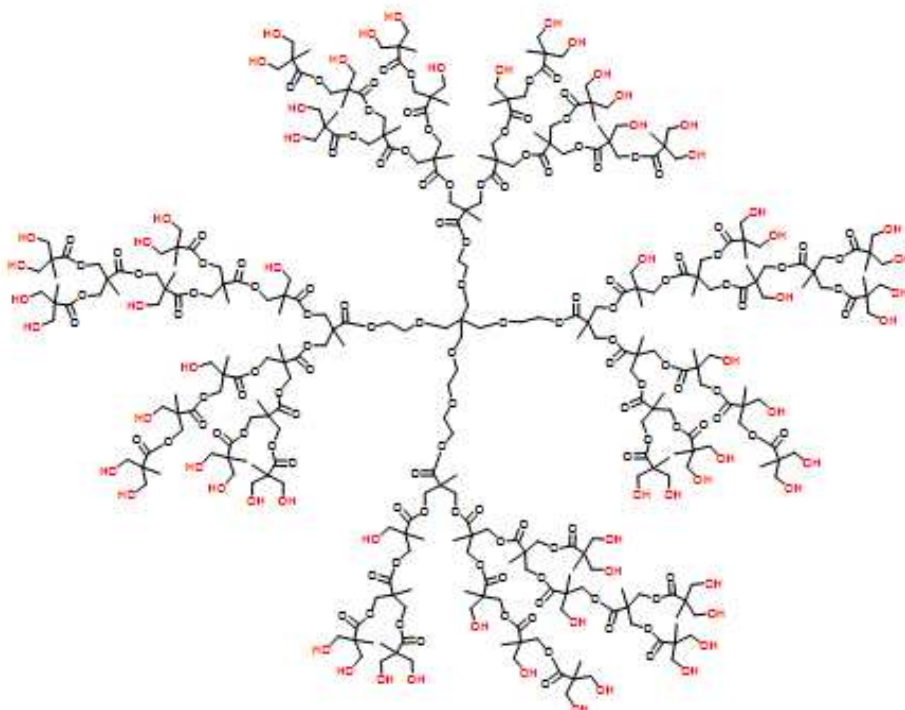
Tabela 4.24. Karakteristike hiperrazgranatog poliestra četvrte generacije, *Boltorn™ H40*

Karakteristike	Vrednosti
Teorijski broj krajnjih OH grupa, $f_{OH, teor}$	64
Teorijska molska masa, M_{teor} (g/mol)	7316
Kiselinski broj, KB (mg KOH/g)	11
Hidroksilni broj, HB (mg KOH/g)	470
Teorijski hidroksilni broj, HB_{teor} [mg KOH/g]	490
Molska masa, M_n (g/mol) ¹	2830
Molska masa, M_w (g/mol) ¹	5100
M_w/M_n ¹	1,8
T_g (°C) ²	40
T_g (°C) ³	27

Metode analize: ¹ GPC metodom, ² DMA metodom, ³ DSC metodom

Hiperrazgranati alifatski poliestar četvrte generacije, *Boltorn™ H40*, (HRP4) je modifikovan sa ricinolnom kiselinom, pri čemu je teorijski modifikovano 25 mol. % OH grupa uz korišćenje titan(IV)izopropoksida kao katalizatora. Korišćena je ista aparatura

(slika 4.54) i isti postupak kao i za modifikaciju hiperrazgranatih poliestara prve i druge generacije.



Slika 4.57. Struktura hiperrazgranatog poliestra četvrte generacije, Boltorn™ H40

Sastav i osnovna svojstva sintetisanih hiperrazgranatih alkida prve, druge i četvrte generacije dati su u tabeli 4.25. Ako se uporede rezultati dobijeni za hiperrazgranate poliestre (tabele 4.23 i 4.24) sa rezultatima dobijenim za hiperrazgranate alkide (tabela 4.25) vidi se da modifikovani hiperrazgranati poliestri odnosno hiperrazgranati alkidi imaju niže vrednosti kiselinskog i hidroksilnog broja u odnosu na nemodifikovane poliestre. Vrednosti kiselinskog broja, određene prema standardnoj ASTM D 1639-90 metodi, su: $KB_{HRA1} = 6,1$ mg KOH/g; $KB_{HRA2} = 8,5$ mg KOH/g i $KB_{HRA4} = 9,3$ mg KOH/g. Kiselinski broj raste sa porastom generacije hiperrazgranatih alkida što ukazuje da sa porastom generacije raste i udeo neproreagovalih $-COOH$ grupa iz kiselina[157]. Eksperimentalno određene vrednosti hidroksilnih brojeva prema standardu ASTM E 1899-97 su: $HB_{HRA1} = 343$ mg KOH/g; $HB_{HRA2} = 307$ mg KOH/g i $HB_{HRA4} = 299$ mg KOH/g, tabela 4.25. Dobijene su nešto niže vrednosti hidroksilnog broja u odnosu na teorijski očekivane vrednosti (tabela 4.25). Neznatno smanjenje sadržaja OH grupa u modifikovanim smolama je verovatno posledica reakcija između karboksilnih i hidroksilnih grupa u nemodifikovanim HRP.

Potvrda tog zaključka je i smanjenje vrednosti kiselinskog broja u HRA u odnosu na HRP.

Tabela 4.25. Sastav i osnovna svojstva sintetisanih hiperrazgranatih alkidnih smola

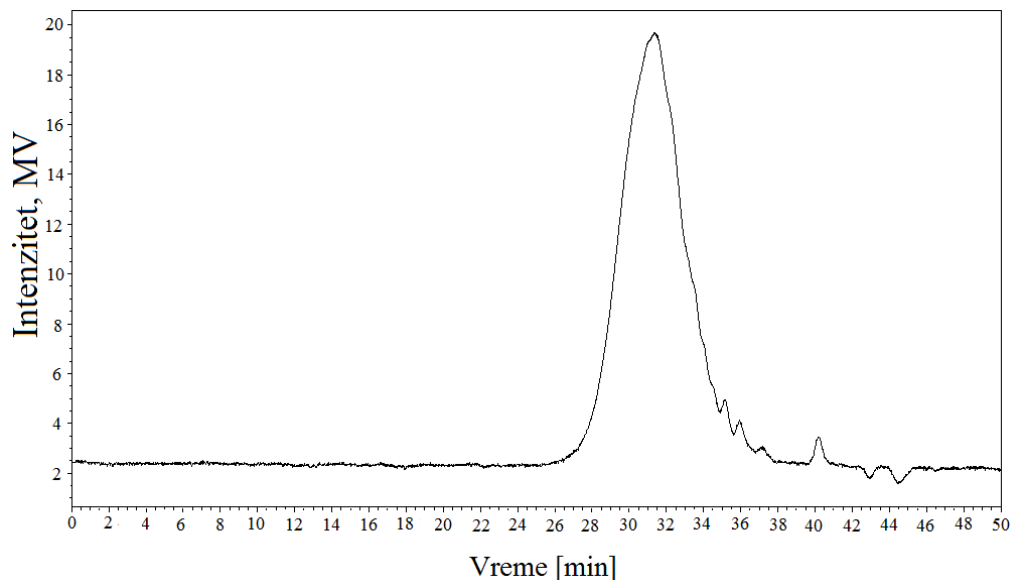
	HRA1	HRA2	HRA4	
Reaktanti	HRP [g]	71.4	164.2	73.16
	Ricinolna kiselina [g]	59.6	119.36	47.75
Teorijska molska masa, M_{teor} (g/mol)				
Teorijski broj krajnjih OH grupa, $f_{OH, teor}$				
Kiselinski broj, KB [mg KOH/g]				
Hidroksilni broj, HB [mg KOH/g]				
Teorijski hidroksilni broj, HB_{teor} [mg KOH/g]				
Viskoznost 80 % rastvora u butilacetatu na 23 °C [mPa s]				

Srednje molske mase po brojnoj (M_n) i masenoj (M_w) zastupljenosti kao i stepen polidisperznosti (M_w/M_n) hiperrazgranatih alkida određeni su metodom gel propusne hromatografije (GPC). Jake polarne interakcije između OH grupa predstavljaju problem pri određivanju molskih masa hiperrazgranatih poliestara GPC metodom [119,120]. Agregacija više molekula hiperrazgranatih poliestara, usled veoma stabilnih vodoničnih veza na sobnoj temperaturi, otežava rastvaranje u tetrahidrofuranu [119,139], a samim tim i precizno određivanje srednjih vrednosti molskih masa i stepena polidisperznosti. Drugi problem je veoma razgranata struktura HRA i manja hidrodinamička zapremina u rastvoru u odnosu na klasične standarde koji se koriste za kalibraciju kolona GPC instrumenta. Pošto hiperrazgranati polimeri imaju manju hidrodinamičku zapreminu od linearnog polistirenskog standarda u ovom radu za kalibraciju kolona je korišćen razgranati polieterpoliol. Na slikama 4.58–4.60 su prikazani GPC hromatogrami hiperrazgranatih alkida, a srednje vrednosti molskih masa i stepena polidisperznosti su date u tabeli 4.26. Na osnovu dobijenih GPC hromatograma (sluke 4.58 i 4.60) uočava se da se sa porastom generacije HRA dobijaju širi pikovi sa više frakcija. Dobijene vrednosti za srednje molske mase (tabela 4.26) su manje od teoretskih vrednosti što je verovatno posledica velike razgranatosti, tj manje hidrodinamičke zapremine

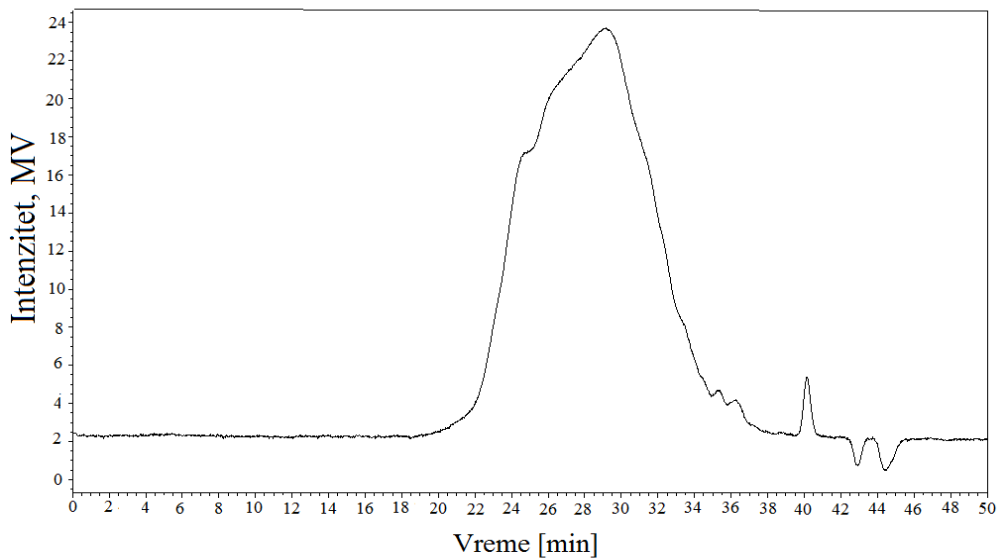
hiperrazgranatih smola u odnosu na korišćen standard. Polidisperznost modifikovanih hiperrazgranatih poliestara značajno raste sa povećanjem generacije, pa tako HRA1 ima indeks polidisperznosti $(M_w/M_n)_{HRA1} = 1,59$, HRA2 $(M_w/M_n)_{HRA2} = 3,84$, a HRA4 $(M_w/M_n)_{HRA4} = 4,33$, tabela 4.26, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima[73,157]. Porast indeksa polidisperznosti modifikovanih hiperrazgranatih poliestara u odnosu na nemodifikovane verovatno je posledica nasumičnog raspoređivanja masnih kiselina (u ovom radu ricinolne kiseline) u molekulima HRP[73].

Tabela 4.26. Teorijska vrednost molske mase (M_{teor}), srednje molske mase po brojnoj (M_n) i masenoj (M_w) zastupljenosti i indeks polidisperznosti (M_w/M_n) hiperrazgranatih alkida određeni GPC metodom

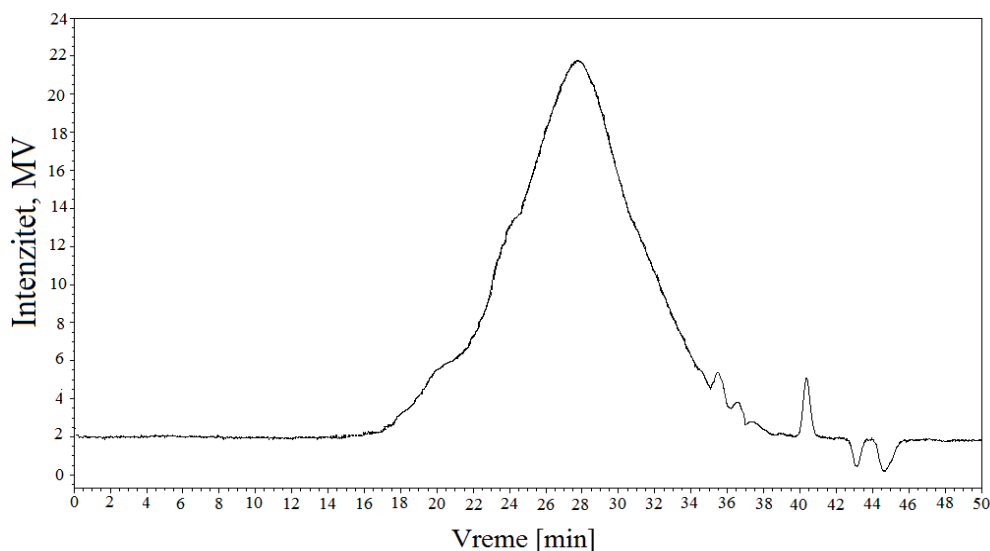
Uzorak	M_{teor} (g/mol)	GPC		
		M_n	M_w	M_w/M_n
HRA1	1274	824	1315	1,59
HRA2	2762	1728	6630	3,84
HRA4	11796	2254	9760	4.33



Slika 4.58. GPC hromatogram hiperrazgranatog alkida prve generacije (HRA1)



Slika 4.59. GPC hromatogram hiperrazgranatog alkida druge generacije (HRA2)

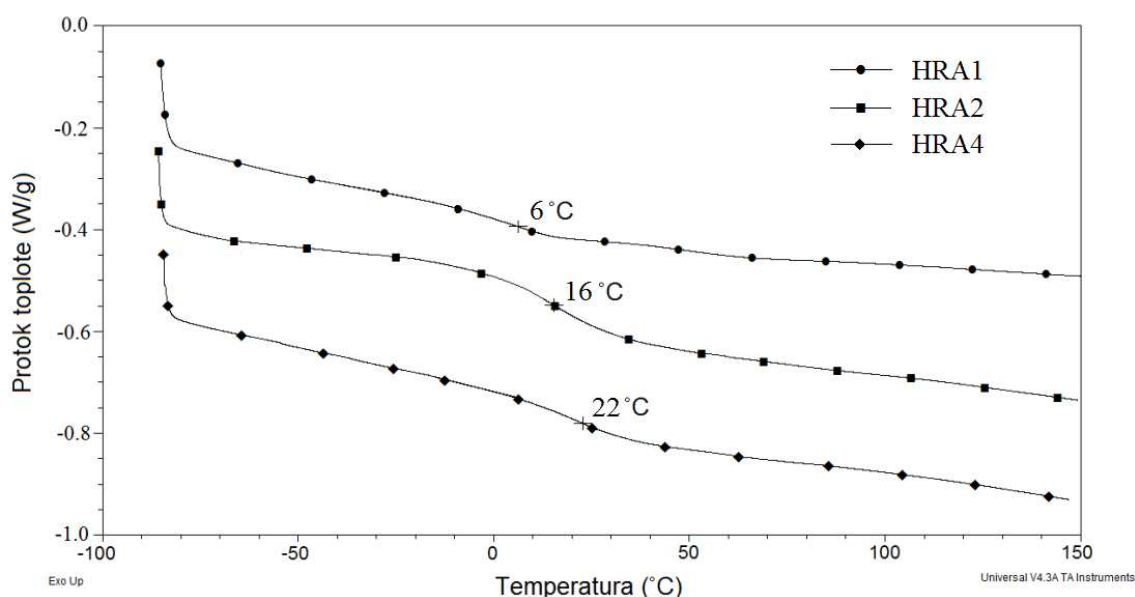


Slika 4.60. GPC hromatogram hiperrazgranatog alkida četvrte generacije (HRA4)

Viskoznost alkidnih smola je jedno od najvažnijih svojstava, što su niže vrednosti viskoznosti smola je ekološki prihvatljivija, jer je potrebna manja količina organskih rastvarača za njenu primenu u premazima. Nađeno je da hiperrazgranati polimeri imaju znatno nižu viskoznost u odnosu na linearne polimere sličnih molskih masa[79, 115]. Manja viskoznost pokazuje da su dendritski makromolekuli manje isprepleteni, pošto njihova struktura teži da ima oblik sfere. Viskoznosti sintetisanih hiperrazgranatih alkidnih smola kao 80 % rastvora u butilacetatu određene su na rotacionom viskozimetru sa paralelnim diskovima, na 23 °C, tabela 4.25. U poređenju sa klasičnim

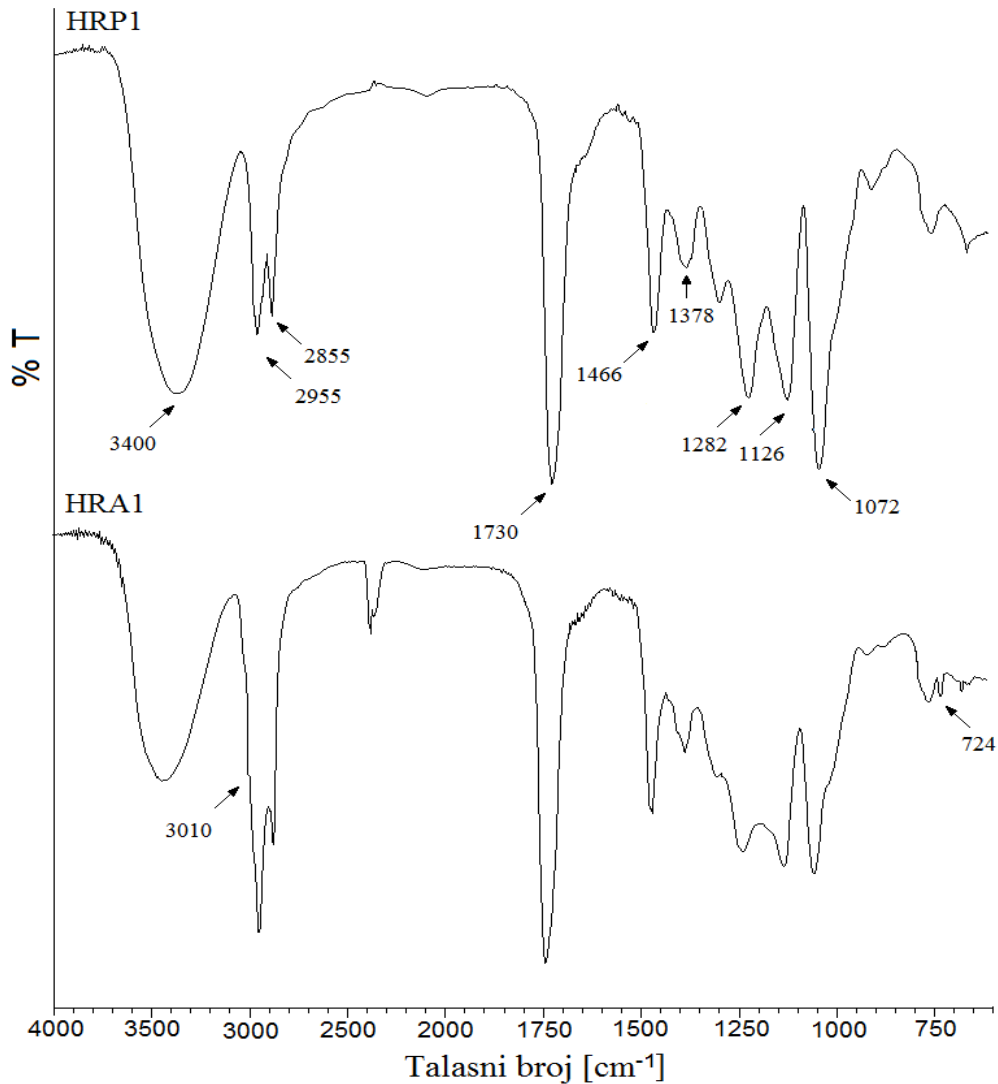
alkidnim smolama (tabela 4.1) sintetisani hiperrazgranati alkidi imaju višestruko niže vrednosti za viskoznost na datoj temperaturi. Za njihovo rastvaranje i primenu u premazima potrebna je mnogo manja količina organskih rastvarača u odnosu na klasične smole. Povećanjem generacije HRA dolazi do povećanja viskoznosti iako je stepen modifikacije OH grupa isti (25 mol %). Veća viskoznost je posledica veće molske mase, ali i široke raspodele molskih masa i uticaja frakcija velikih molskih masa koje mogu usloviti intermolekulske prepletaje kao i većeg sadržaja OH grupa koje mogu da stvaraju vodonične veze [73, 74].

Temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) hiperrazgranatih alkida određene su DSC metodom. Merenja su izvođena u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u opsegu temperatura od -90 do 150 °C. Vrednosti T_g određene su iz drugog zagrevanja kao prevojna tačka na DSC krivi. Na slici 4.61 prikazani su snimljeni DSC termogrami za hiperrazgranati alkid prve, druge i četvrte generacije. Uočava se da sa porastom generacije hiperrazgranatog alkida raste i vrednost T_g . Vrednost temperature prelaska u staklasto stanje za HRA1 iznosi 6 °C, za HRA2 16 °C, a za HRA4 22 °C. Modifikacijom 25 % krajnjih OH grupa hiperrazgranatog poliestra sa ricinolnom kiselinom, odnosno kod HRA, dolazi do smanjenja vrednosti T_g u odnosu na HRP verovatno zbog prisustva dugačkih alkilnih lanaca umesto polarnih OH grupa što smanjuje mogućnost stvaranja vodoničnih veza [74].

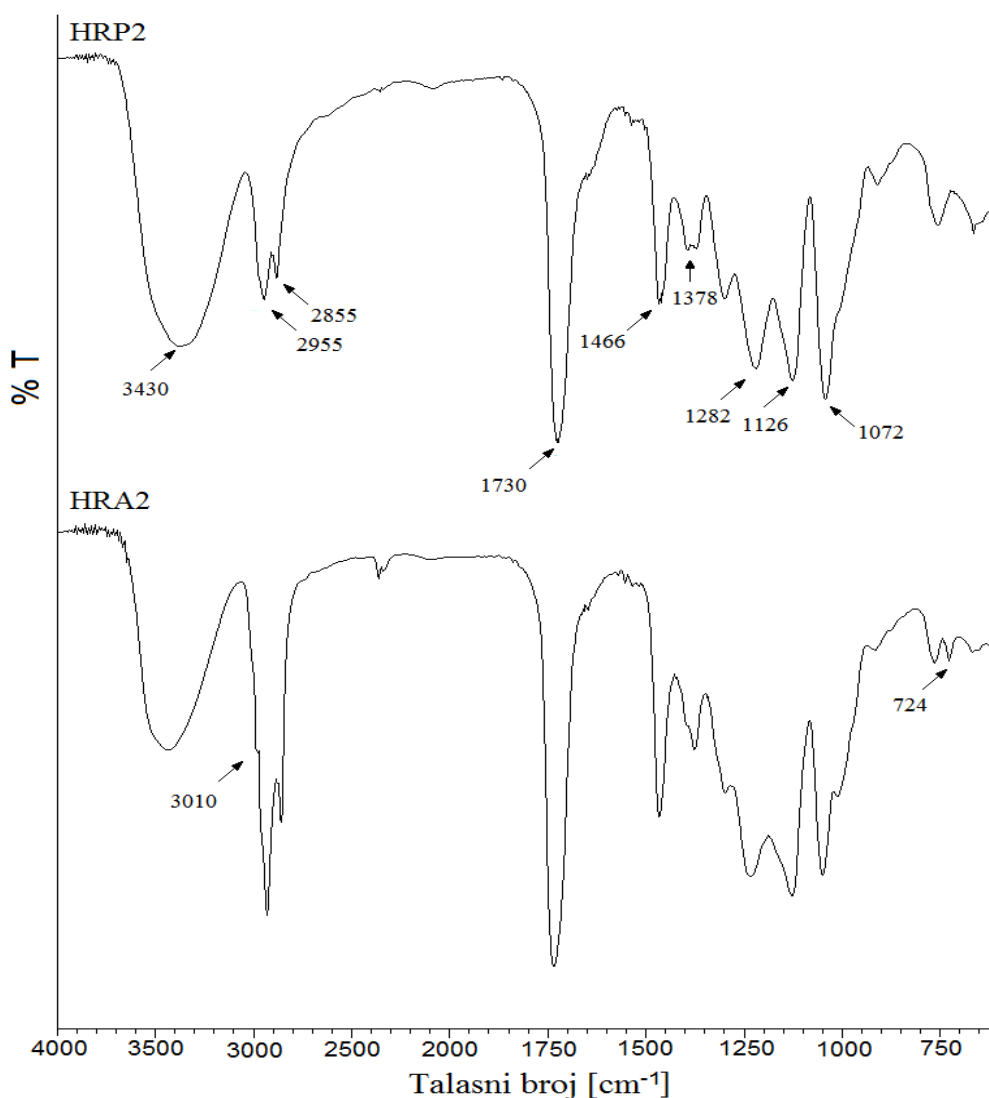


Slika 4.61. DSC krive hiperrazgranatih alkida prve, druge i četvrte generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min

Strukture sintetisanih hiperrazgranatih poliestra i hiperrazgranatih alkida su potvrđene infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR analizom) u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 500 cm^{-1} . FTIR spektri HRP1 i HRA1 su prikazani na slici 4.62, na slici 4.63 su prikazani FTIR spektri HRP2 i HRA2, a na slici 4.64 su prikazani FTIR spektri HRP4 i HRA4.



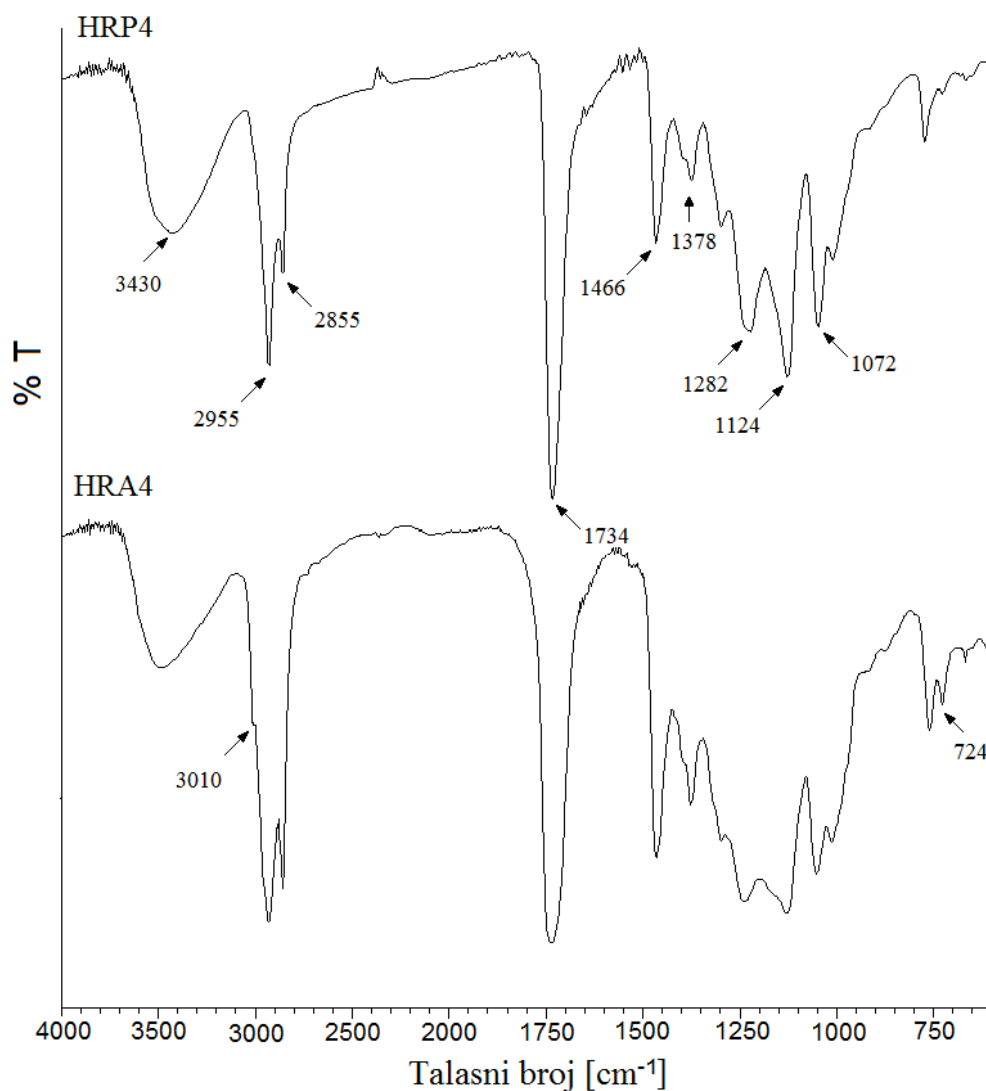
Slika 4.62. FTIR spektri hiperrazgranatog poliestra prve generacije (HRP1) i hiperrazgranatog alkida prve generacije (HRA1)



Slika 4.63. FTIR spektri hiperrazgranatog poliestra druge generacije (HRP2) i hiperrazgranatog alkida druge generacije (HRA2)

Kod svih prikazanih FTIR spektara hiperrazgranatih poliestara javljaju se iste karakteristične trake različitog intenziteta. Široka traka na oko 3400 cm⁻¹ potiče od vibracije –OH grupe. Trake na oko 2955 i 2855 cm⁻¹ odgovaraju alifatskim C–H simetričnim i asimetričnim vibracijama. Intenzivna traka na oko 1730 cm⁻¹ predstavlja vibraciju –COOC– grupe. Pik na 1464 cm⁻¹ pripisuje se vibraciji –CH₂– i –CH₃ grupa, dok je pik na 1378 cm⁻¹ posledica vibracije –CH₃ grupa[136]. Trake na oko 1282, 1126 i 1072 cm⁻¹ odgovaraju istezanjima etarske grupe (–C–O–)[40]. Kod FTIR spektara hiperrazgranatih alkida, slike 4.61–4.63 uočava se smanjenje pika na oko 3400 cm⁻¹ koji potiče od vibracija OH grupe, u odnosu na FTIR spektre odgovarajućih hiperrazgranatih poliestara, što je i očekivano s obzirom na značajno smanjenje hidrosilnog broja

hiperrazgranatih alkida u odnosu na hiperrazgranate poliestre. Takođe, na FTIR spektrima HRA uočeno je postojanje pika na 3010 cm^{-1} koji odgovara istezanju C=C veze u ricinolnoj kiselini, kao i pika na 724 cm^{-1} koji potiče iz $(\text{CH}_2)_n$ ($n>4$) grupa prisutnih u ricinolnoj kiselini[136].



Slika 4.64. FTIR spektri hiperrazgranatog poliestra četvrte generacije (HRP4) i hiperrazgranatog alkida četvrte generacije(HRA4)

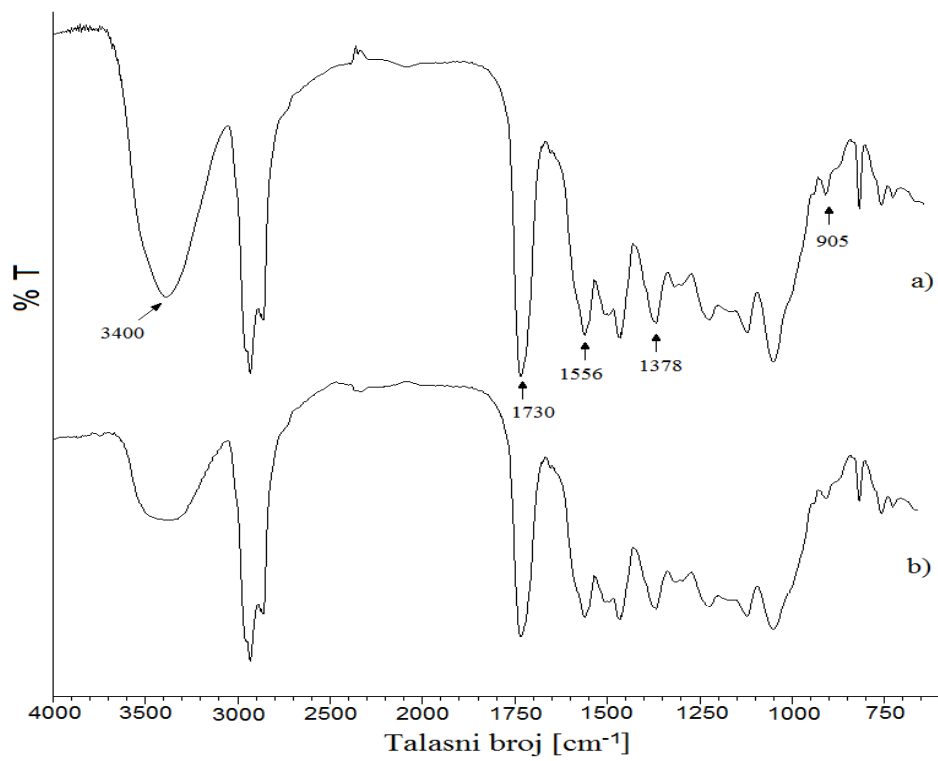
4.2.2. Umrežavanje hiperrazgranatih alkidnih smola

U ovom radu za umrežavanje sintetisanih hiperrazgranatih alkidnih smola korišćene su dve komercijalne melaminske smole različite funkcionalnosti: triizobutoksimetil melaminska smola (TIBMM) i heksametoksimetil melaminska smola (HMMM). Sintetisane hiperrazgranate alkidne smole i melaminske smole su umešavane

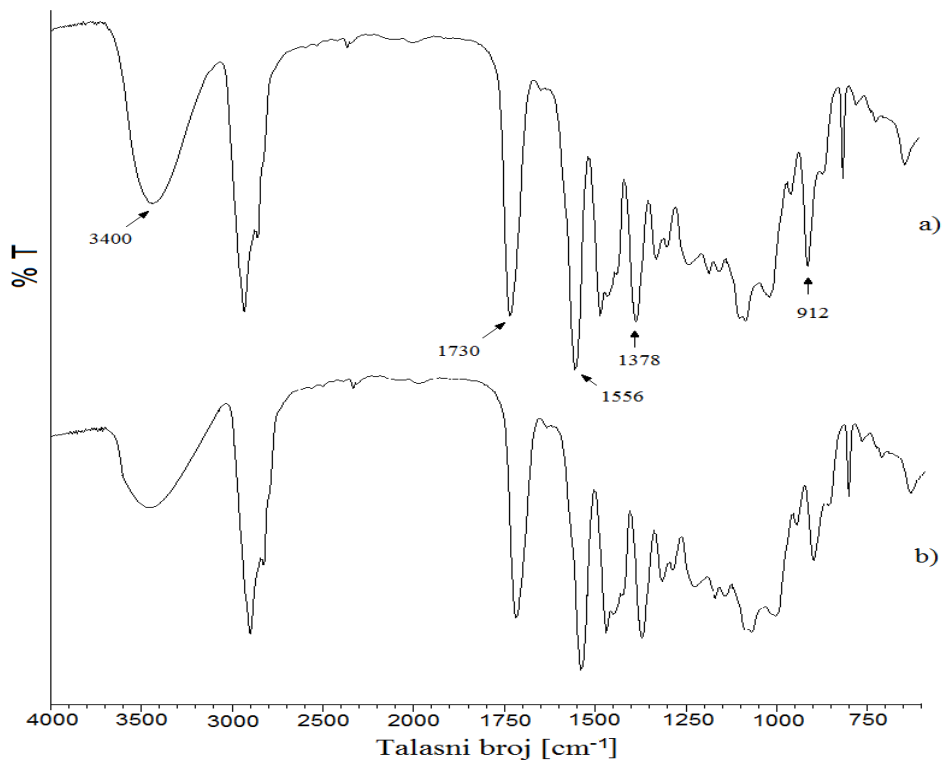
na sobnoj temperaturi u masenom odnosu čvrstih smola 70:30. Pomenuti odnos smola je odabran jer se pokazao kao zadovoljavajući kod izučavanja umrežavanja smeša klasičnih alkida i melaminskih smola i da bi se mogla porediti svojstva dobijenih umreženih filmova premaza. Sposobnost alkidne smole da reaguje sa melaminskim smolama je određena sadržajem raspoloživih hidroksilnih grupa i njenom molekulskom strukturom[172].

4.2.2.1. Praćenje umrežavanja smeša smola FTIR metodom

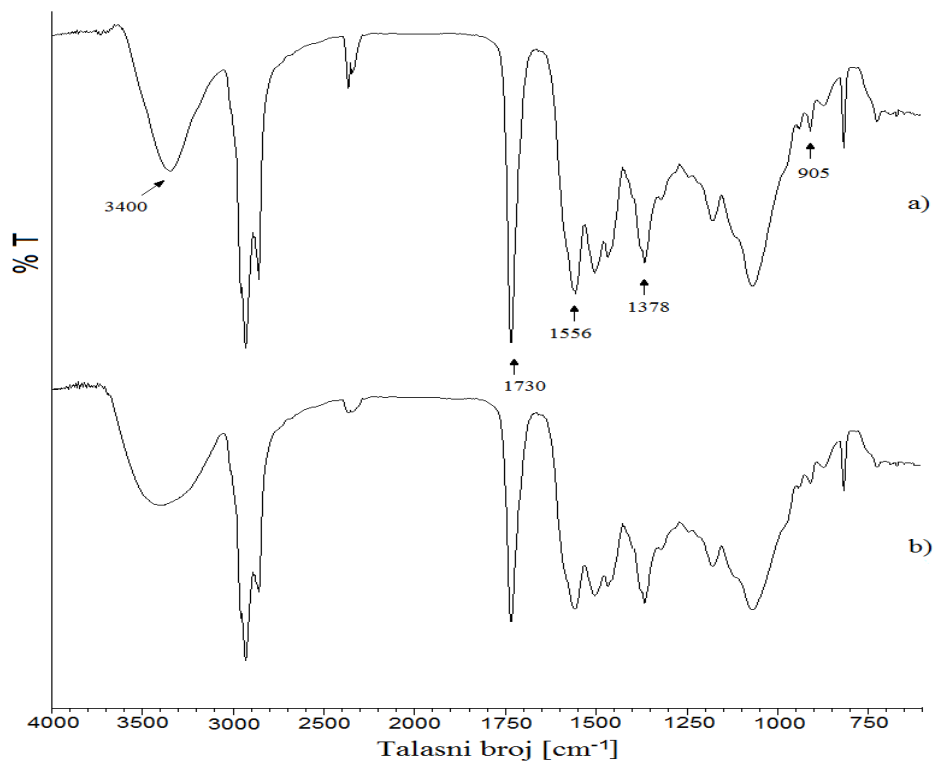
FTIR spektri smeša smola pre i posle umrežavanja na 150 °C u trajanju od 60 minuta su prikazani na slikama 4.65–4.70. Na pomenutim slikama su obeleženi svi pikovi na kojima dolazi do promene. Uočene su promene u intenzitetu pikova umreženih premaza na oko 3440 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 910 cm^{-1} i 905 cm^{-1} u odnosu na FTIR spektre smeša smola pre umrežavanja. Na osnovu dobijenih spektara uočeno je smanjenje pika u umreženim premazima, na oko 1555 cm^{-1} koji se pripisuju preklapanju vibracija N–H i C–N veza iz N–CH₂–OCH₃ ili N–CH₂–O–izobutil grupama u melaminskim smolama, u odnosu na smeše smola pre umrežavanja. Primećuje se neznatno smanjenje pika na oko 1385 cm^{-1} koji se javlja usled savijanja C–H veza u N–CH₂–OCH₃ ili N–CH₂–O–izobutil grupama u melaminskim smolama. Značajne promene intenziteta pikova se javljaju na 912 cm^{-1} izazvane vibracijom C–H veze u N–CH₂OCH₃ kod smeša u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola i pika na 905 cm^{-1} izazvane vibracijom C–H veze u N–CH₂–O–izobutil grupama u smešama u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminske smole. Široka traka na oko 3400 cm^{-1} koja se pripisuje vibraciji –OH grupe u hiperrazgranatoj alkidnoj smoli smanjuje se posle umrežavanja. Nije uočen pik na 3346 cm^{-1} koji je posledica istežanja imino N-H veze u TIBMM smoli, (slike 4.65, 4.67 i 4.69) verovatno zbog preklapanja sa vibracijom OH grupe[173]. Blago smanjenje intenziteta trake na 1730 cm^{-1} , koja predstavlja valentnu vibraciju –COOC– grupe iz estara kiselina, je takođe zapaženo, naročito za smeše smola u kojima je korišćena hiperrazgranata alkidna smola četvrte generacije (smeše HRA4/TIBMM i HRA4/HMMM), slike 4.69 i 4.70, što je verovatno posledica većeg kiselinskog broja HRA4 u odnosu na HRA1 i HRA2, pa su moguće reakcije između zaostalih COOH grupa i funkcionalnih grupa melaminskih smola.



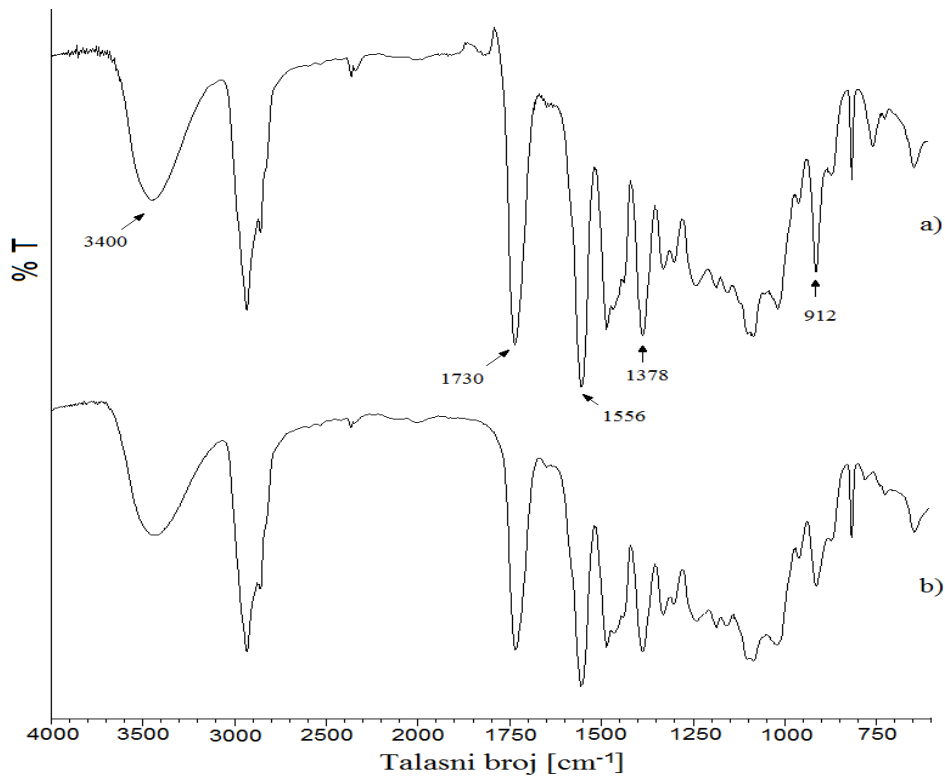
Slika 4.65. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA1/TIBMM



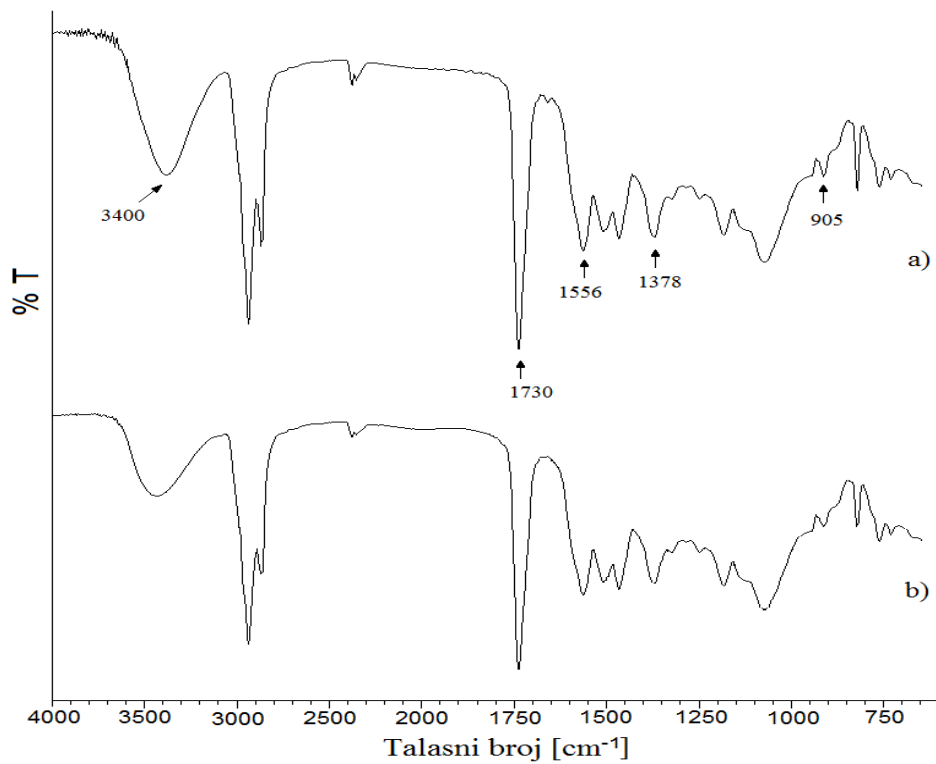
Slika 4.66. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA1/HMMM



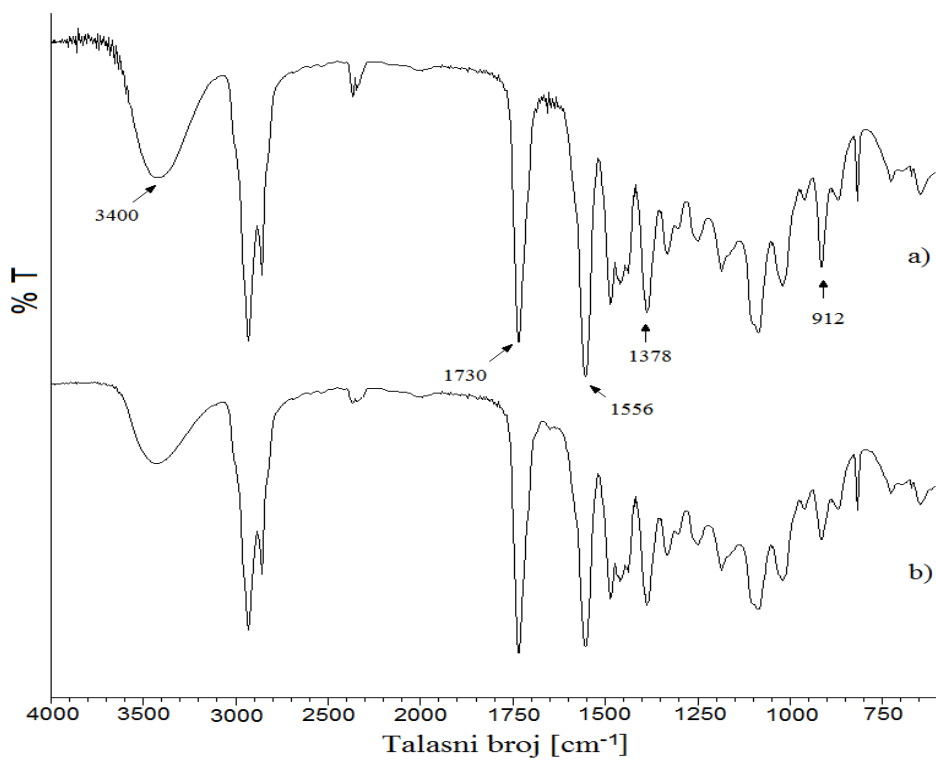
Slika 4.67. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA2/TIBMM



Slika 4.68. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA2/HMMM



Slika 4.69. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA4/TIBMM



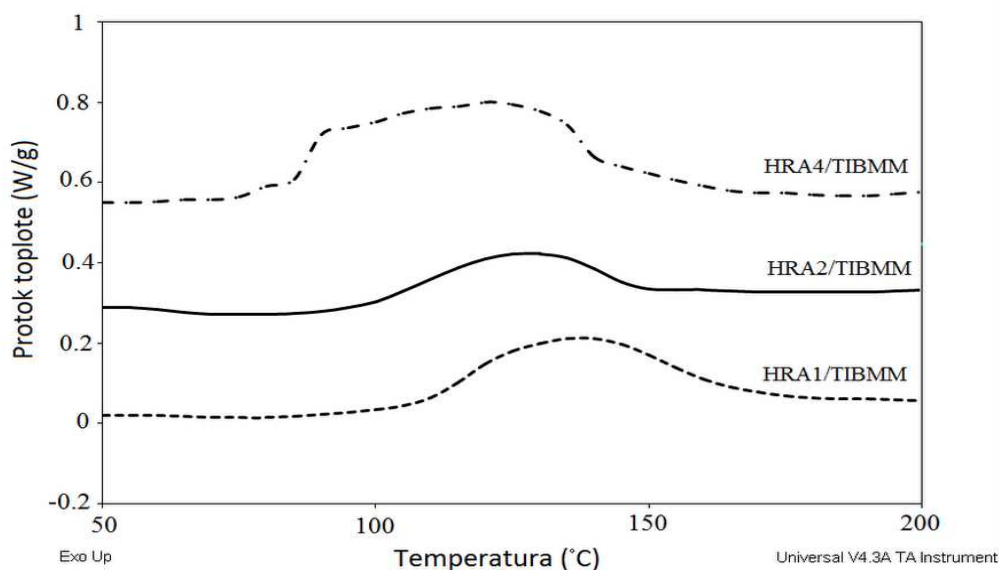
Slika 4.70. FTIR spektri a) pre umrežavanja i b) posle umrežavanja smeše smola HRA4/HMMM

Na osnovu FTIR spektara smeša smola pre i posle umrežavanja mogu se pretpostaviti reakcije koje se odigravaju tokom umrežavanja što omogućuje da se projektuje struktura nastalog umreženog filma[173]. Iz FTIR spektara smeša hiperrazgranati alkid/melaminska smola pre i posle umrežavanja može se pretpostaviti da se intenzitet karakterističnih pikova kod umreženih filmova premaza smanjuje, uglavnom zbog reakcija između hidroksilnih i karboksilnih grupa alkidne smole sa metoksimetil ili izobutoksimetil grupama u melaminskim smolama, jer je došlo do smanjenja u intenzitetu pikova koji su posledica vibracije -OH grupe i C=O grupe, kao i vibracija N-H i C-N veza u N-CH₂-OCH₃ ili N-CH₂-O-izobutil grupama.

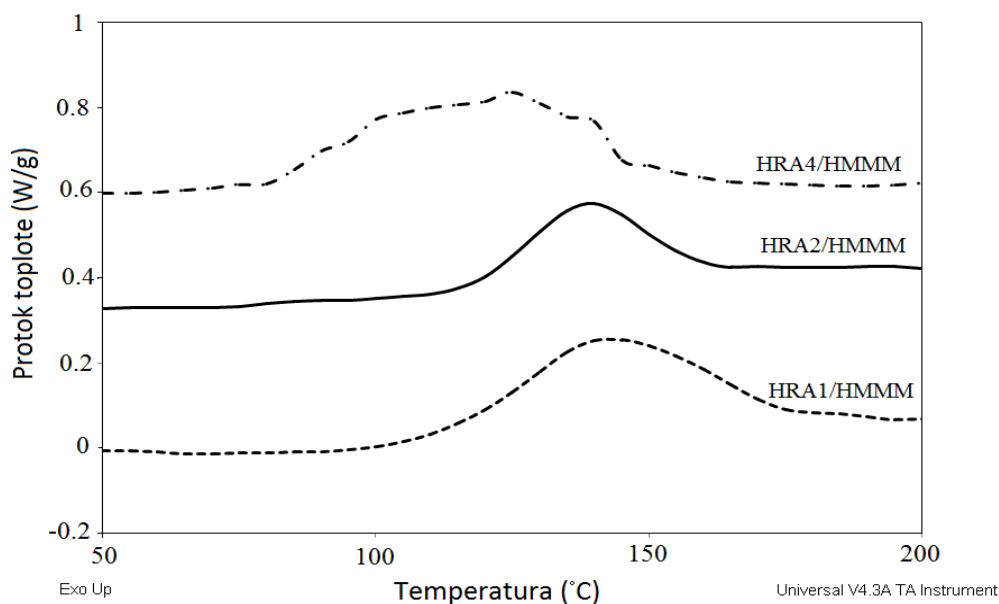
4.2.2.2. Praćenje umrežavanja smola DSC metodom u dinamičkim uslovima

Na slikama 4.71–4.72 prikazane su DSC krive umrežavanja ispitivanih smeša hiperrazgranate alkidne i melaminske smole dobijene programiranim zagrevanjem uzoraka od sobne temperature do 200 °C, pri brzini zagrevanja 10 °C/min. Iz DSC termograma se uočava da je za sve ispitane uzorke dobijen širok pik krive umrežavanja, što ukazuje na složenost reakcije. Položaj maksimuma na DSC krivama (T_{maks}), koji predstavlja najveću brzinu umrežavanja smeša smola, značajno zavisi od vrste melaminske smole u smeši kao i kod umrežavanja klasičnih alkidnih smola (poglavlje 4.1.2.2). Reaktivnije su smeše HRA1/TIBMM (T_{maks} = 139 °C), HRA2/TIBMM (T_{maks} = 127 °C) i HRA4/TIBMM (T_{maks} = 120 °C) u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola (slika 4.71), nego smeše HRA1/HMMM (T_{maks} = 144 °C), HRA2/HMMM (T_{maks} = 137 °C) i HRA4/HMMM (T_{maks} = 125 °C) koje sadrže heksametoksimetil melaminsku smolu, slika 4.72, što je i očekivano, jer je TIBMM veoma reaktivna smola zahvaljujući prisustvu imino-grupa u njoj. Generacija hiperrazgranate alkidne smole u smeši sa melaminskom takođe značajno utiče na položaj maksimuma na DSC krivama umrežavanja. Kod smeša u kojima je korišćena hiperrazgranata alkidna smola četvrte generacije (smeše HRA4/TIBMM i HRA4/HMMM) maksimum je na nižim temperaturama (120 i 125 °C) u odnosu na smeše u kojima je korišćen HRA2 (za smeše HRA2/TIBMM i HRA2/HMMM, T_{maks} na DSC krivama je 127 i 137 °C) i smeše u kojima je korišćen HRA1 (za smeše HRA1/TIBMM i HRA1/HMMM, T_{maks} na DSC krivama je 139 i 144 °C). Kao što je već rečeno reakcije umrežavanja između alkidnih i melaminskih smola uglavnom se odigravaju preko OH i COOH grupa iz alkida i funkcionalnih grupa iz melaminske smole.

Pošto HRA4 ima niži hidroksilni broj u odnosu na HRA2 i HRA1, razlog veće reaktivnosti te smole u smešama sa melaminskim može biti veći sadržaj COOH grupa u njoj (veći KB) u odnosu na hiperrazgranate alkiđne smole prve i druge generacije. Uopšteno može se zaključiti da sintetisani hiperrazgranati alkiđi, zbog velike funkcionalnosti, u smešama sa melaminskim smolama umrežavaju na relativno pristupačnim temperaturama, budući da ovde nisu korišćeni katalizatori. U praksi korišćenjem katalizatora znatno se mogu sniziti temperature umrežavanja smeša alkiđ/melaminska smola[34].



Slika 4.71. DSC krive umrežavanja hiperrazgranatih alkiđa u smeši sa triizobutoksimetil melaminskom smolom (TIBMM)



Slika 4.72. DSC krive umrežavanja hiperrazgranatih alkiđa u smeši sa heksametoksimetil melaminskom smolom (HMMM)

Kinetički parametri reakcije umrežavanja smeša smola izračunati iz DSC kriva primenom modifikovane Freeman–Carroll jednačine[60] (jednačina 2.6) su dati u tabeli 4.27. Vrednosti za red reakcije (n) se kreću od 1,1 do 1,9, dok se vrednosti za prividnu energiju aktivacije kreću od 50,2 do 72,1 kJ/mol. Detaljni rezultati obrade su dati u prilogu 7.3.

Tabela 4.27. Vrednosti energije aktivacije (E_a) i reda reakcije (n) umrežavanja smeša hiperrazgranatih alkida sa melaminskim smolama

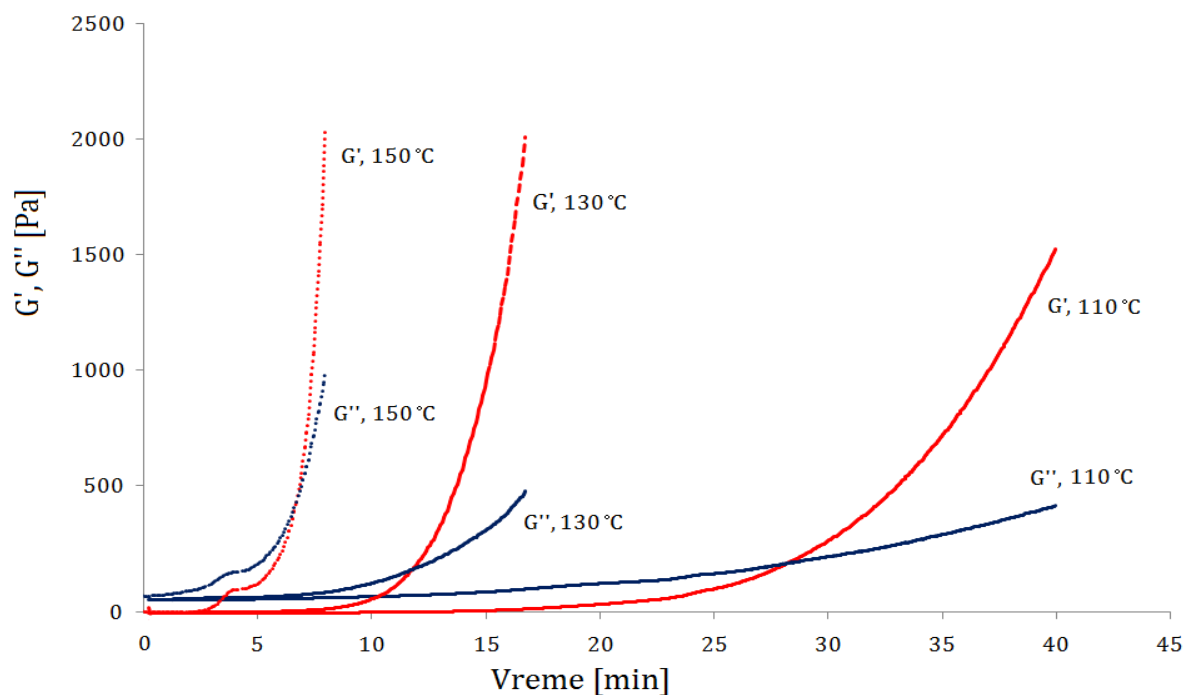
Smeša smola	Energija aktivacije, E_a (kJ/mol)	Red reakcije, n
HRA1/TIBMM	70,9	1,5
HRA1/HMMM	72,1	1,1
HRA2/TIBMM	51,9	1,8
HRA2/HMMM	57,6	1,6
HRA4/TIBMM	50,2	1,9
HRA4/HMMM	56,1	1,7

Generacija hiperrazgranate alkidne smole znatno utiče na vrednost prividne energije aktivacije reakcije umrežavanja. Smeše u kojima je korišćena hiperrazgranata alkidna smola četvrte generacije imaju niže vrednosti prividne energije aktivacije u odnosu na one na osnovu hiperrazgranatog alkida prve i druge generacije (tabela 4.27) bez obzira na vrstu melaminske smole u njima. Time je potvrđeno da reaktivnost HRA raste sa porastom generacije smole. Pokušana je i primena Ozawa–Flynn–Wall[63] modela izokonverzije za transformaciju neizotermnih DSC rezultata u izotermne, ali nije dobijeno dobro slaganje predviđenih i eksperimentalno određenih stepena reagovanja smeša smola, tako da ti rezultati nisu prikazani.

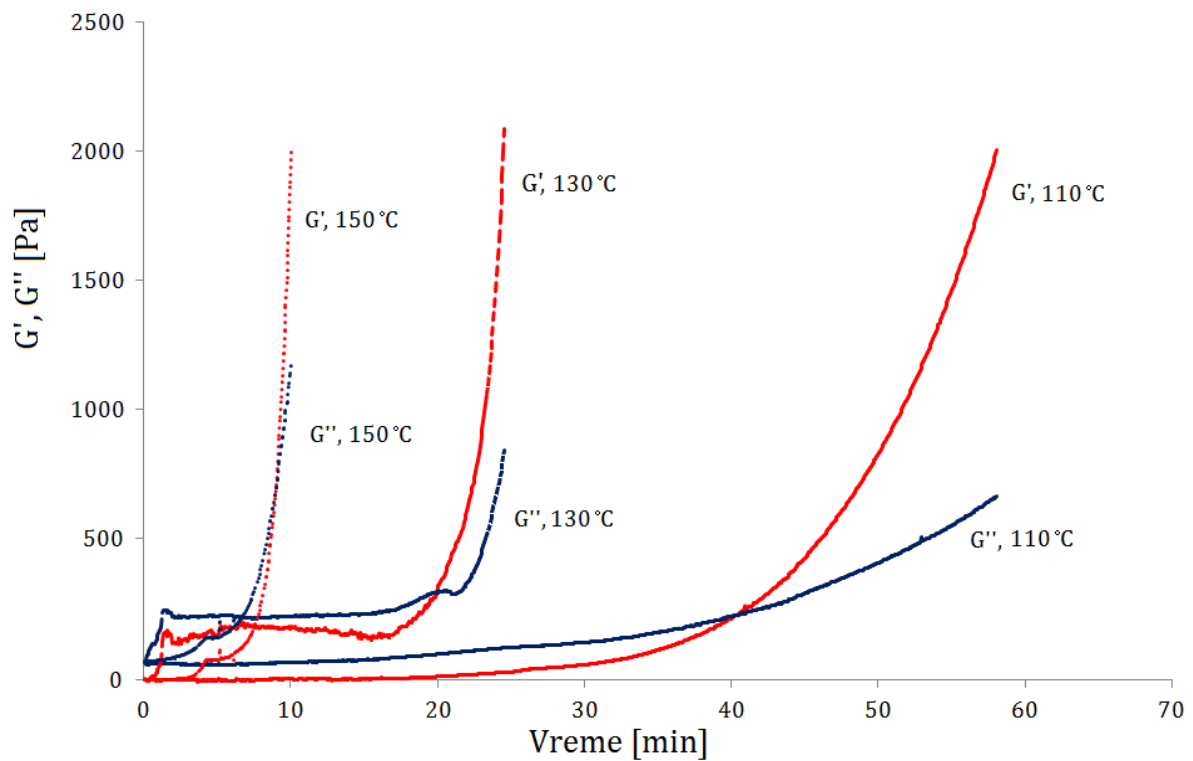
4.2.2.3. Reometrijsko praćenje umrežavanja smola

Pomoću reometra sa paralelnim diskovima prečnika 25 mm praćeno je izotermno umrežavanje smeša sintetisanih hiperrazgranatih alkida sa komercijalnim melaminskim smolama. Na slikama 4.73–4.78 prikazane su promene modula sačuvane (G') i modula izgubljene energije (G'') tokom umrežavanja smeša hiperrazgranatih alkida prve, druge i četvrte generacije sa melaminskim smolama na temperaturama od

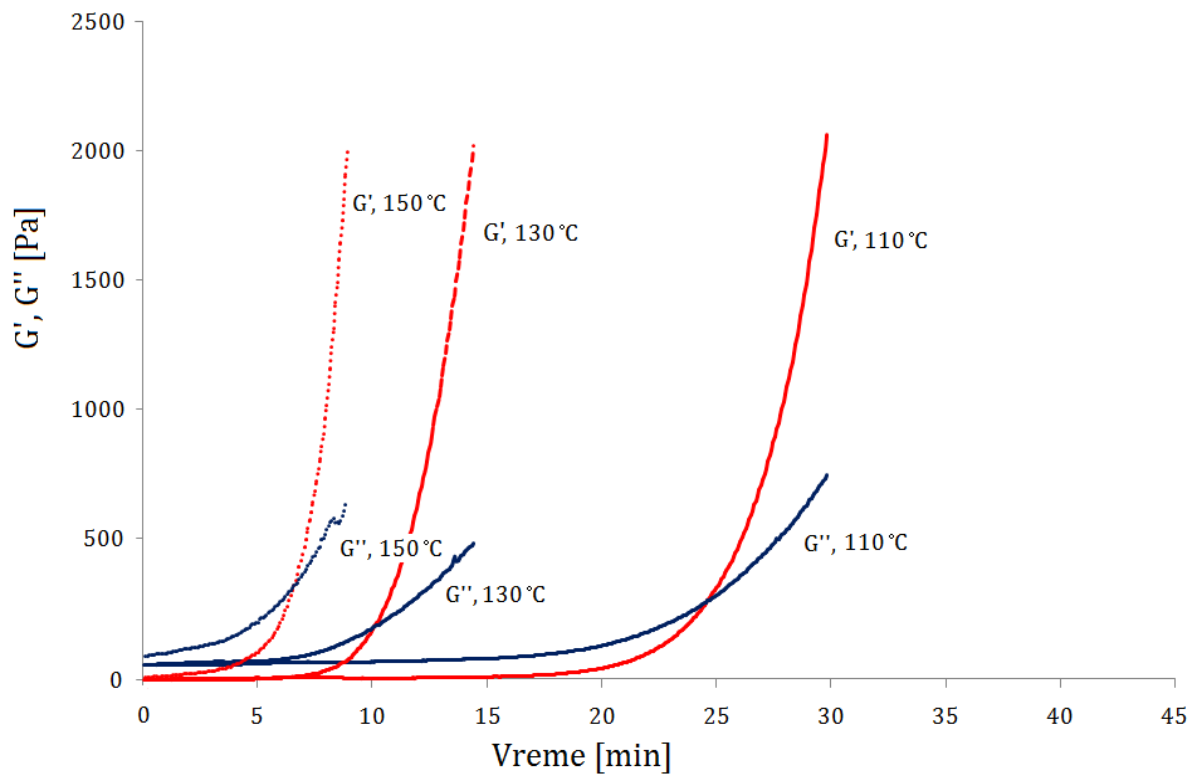
110, 130 i 150 °C. Sa slika 4.73– 4.78 zapaža se da su u početnom periodu (tzv periodu inicijacije) reakcije umrežavanja, moduli sačuvane i izgubljene energije paralelni sa ordinatom (osom vremena), pri čemu G'' ima nešto veće vrednosti u odnosu na G' . Oba modula rastu sa vremenom umrežavanja i u trenutku tačke gela vrednosti modula sačuvane i modula izgubljene energije su izjednačene. To vreme se obeležava sa t_{gel} i predstavlja vreme želiranja[192,193]. Posle t_{gel} moduli eksponencijalno rastu sa vremenom umrežavanja, s tim da mnogo brže raste modul sačuvane energije. Pri visokim vrednostima modula (iznad 10000 Pa) dolazi do velikog rasipanja rezultata merenja, što je pokazatelj da je smeša smola umrežila[193]. U tabeli 4.28 date su vrednosti vremena želiranja (t_{gel}) određenog u trenutku kada su vrednosti modula sačuvane i modula izgubljene energije izjednačene tokom izoternnog umrežavanja smeša smola na temperaturama 110, 130 i 150 °C. Na osnovu slika 4.73–4.78 vidi se da se kod svih smeša smola sa porastom temperature izoternnog umrežavanja smanjuje vreme želiranja, što je i očekivano. Vrsta melaminske smole ima veliki uticaj na vreme želiranja. Smeše u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola formiraju gel pre u odnosu na smeše u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola, sa hiperrazgranatim alkiđom iste generacije. Sa porastom generacije HRA smanjuje se vreme pojave tačke gela (tabela 4.28).



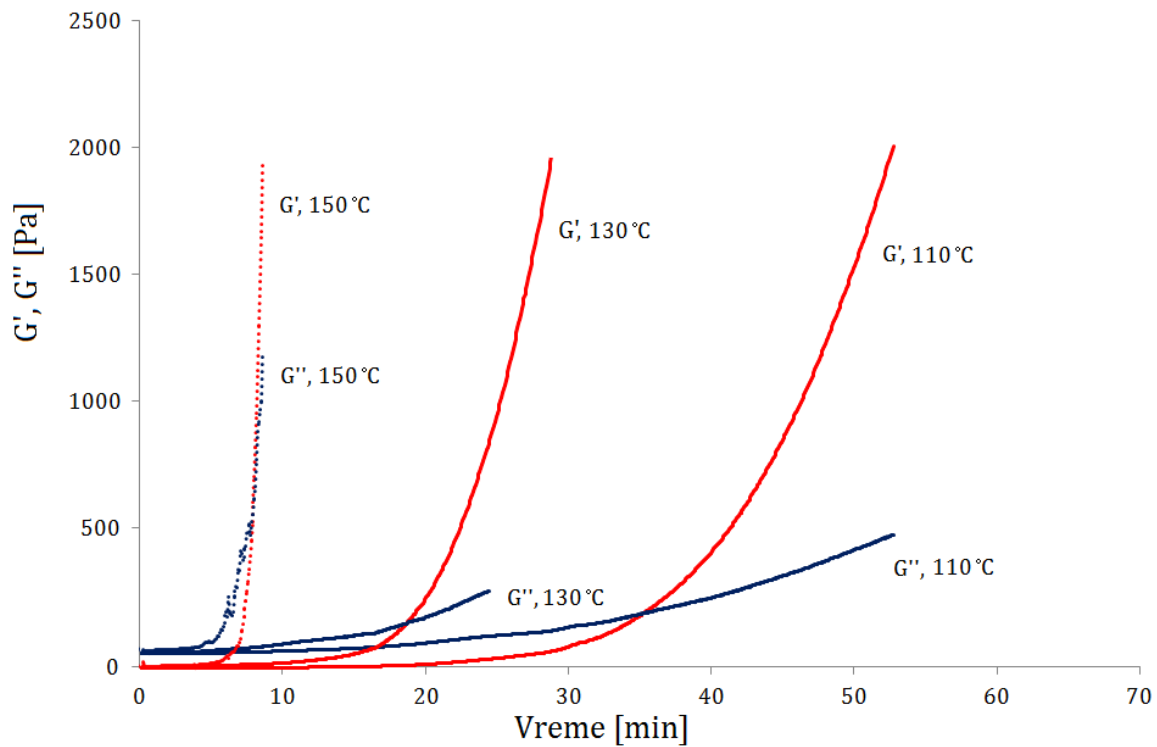
Slika 4.73. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternnog umrežavanja smeše HRA1/TIBMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C



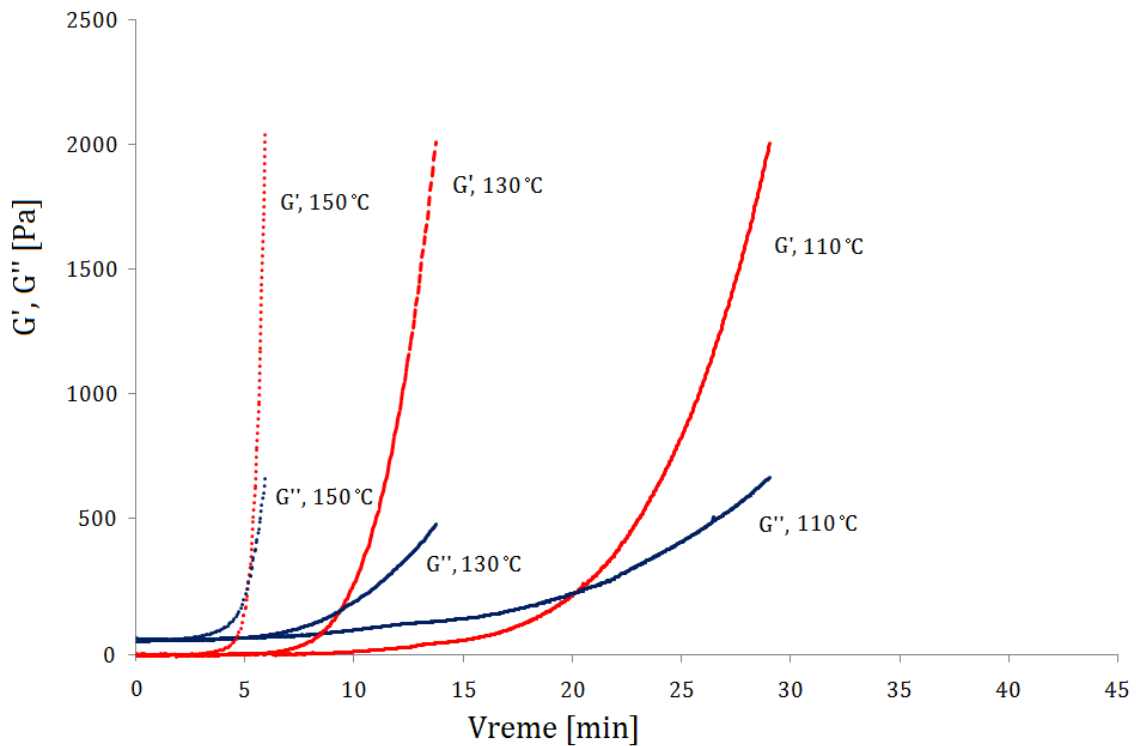
Slika 4.74. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternnog umrežavanja smeše HRA1/HMMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C



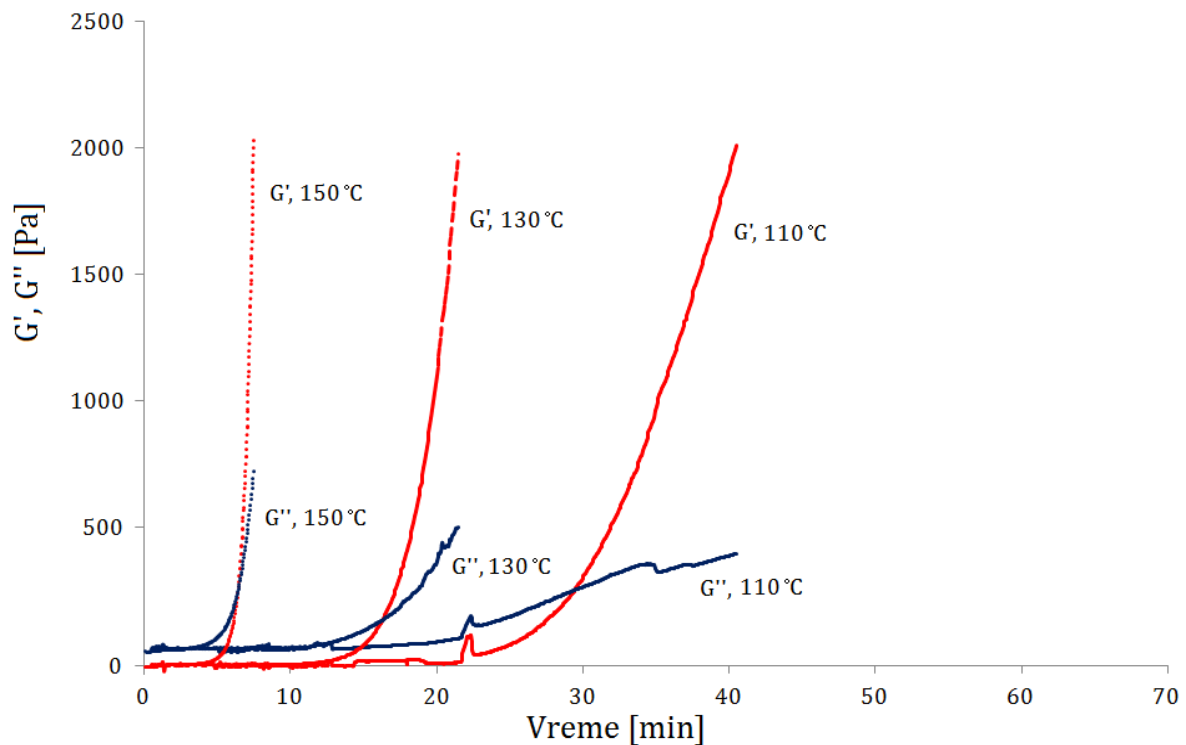
Slika 4.75. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternnog umrežavanja smeše HRA2/TIBMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C



Slika 4.76. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternnog umrežavanja smeše HRA2/HMMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C



Slika 4.77. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternnog umrežavanja smeše HRA4/TIBMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C



Slika 4.78. Modul sačuvane (G') i modul izgubljene energije (G'') tokom izoternnog umrežavanja smeše HRA4/HMMM na temperaturama od 110, 130 i 150 °C

Tabela 4.28. Vreme želiranja smeša smola određeno u trenutku kada je $G'=G''$ pri izoternnom umrežavanju na temperaturama 110, 130 i 150 °C

Temperatura (°C)	t_{gel}					
	HRA1/ TIBMM	HRA1/ HMMM	HRA2/ TIBMM	HRA2/ HMMM	HRA4/ TIBMM	HRA4/ HMMM
110	28,00	40,35	24,60	35,30	20,18	29,40
130	11,78	20,01	10,07	18,87	9,37	16,25
150	6,67	8,92	6,58	7,90	5,26	6,50

Vreme želiranja smeša hiperrazgranatih alkidnih smola sa melaminskim smolama, određeno merenjem reoloških parametara (G' i G'') tokom izoternnog umrežavanja (tabela 4.28), iskorišćeno je za određivanje energije aktivacije reakcije umrežavanja. Jednačina brzine reakcije, koja omogućava izučavanje kinetike umrežavanja smola, može se izraziti opštom jednačinom, kao:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot g(\alpha) \quad (4.7)$$

gde je α stepen umreženosti, t je vreme (s), $k(T)$ je konstanta brzine reakcije koja zavisi samo od temperature, a $g(\alpha)$ je funkcija stepena umreženosti čiji oblik zavisi od mehanizma reakcije umrežavanja. Integracijom jednačine 4.7 od početnog vremena do vremena želiranja (t_{gel}) dobija se veza između t_{gel} i brzine umrežavanja:

$$t_{gel} = \frac{1}{k(T)} \int_0^{\alpha_{gel}} \frac{1}{g(\alpha)} d\alpha \quad (4.8)$$

gde je α_{gel} stepen umreženosti u momentu želiranja. Ako se konstanta brzine reakcije $k(T)$ izrazi Arrhenius-ovom jednačinom i nakon logaritmovanja obe strane jednačine ... dobija se veza između vremena želiranja i temperature izoternog umrežavanja:

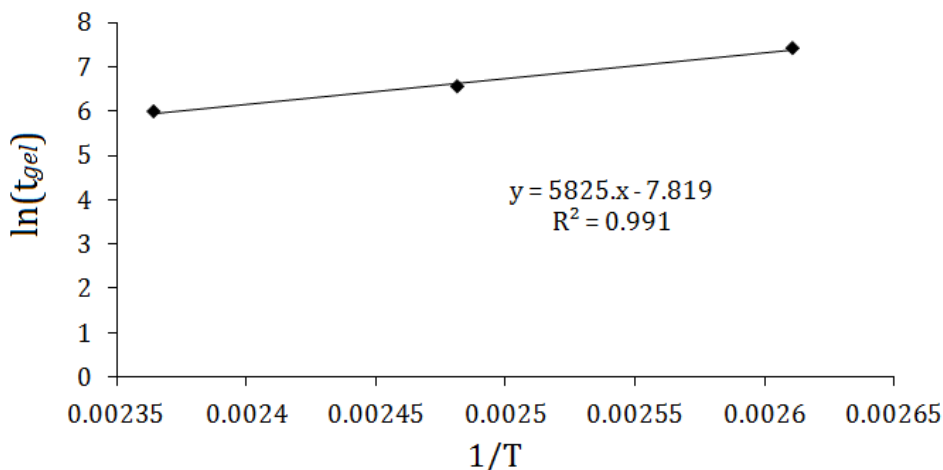
$$\ln(t_{gel}) = \ln \left[\frac{1}{A_0} \left(\int_0^{\alpha_{gel}} \frac{1}{g(\alpha)} d\alpha \right) \right] + \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.9)$$

gde je A_0 predeksponencijalni faktor, Ea je energija aktivacije (J/mol), R je univerzalna gasna konstanta (8,314 J mol K⁻¹), T je temperatura izoternog umrežavanja (K). Prvi sabirak u jednačini 4.9 je konstanta (c) jer na osnovu Flory-jeve pretpostavke[195] stepen umreženosti u momentu želiranja (α_{gel}) zavisi samo od sistema koji se ispituje, a ne i od temperature, pa se jednačina može izraziti kao:

$$\ln(t_{gel}) = c + \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.10)$$

Na osnovu jednačine 4.10 određena je prividna energija aktivacije iz nagiba prave $\ln(t_{gel})$ u zavisnosti od recipročne vrednosti temperature. Na slici 4.79 prikazana je zavisnost $\ln(t_{gel})$ od recipročne vrednosti temperature za smešu HRA1/TIBMM (za ostale smeše smola dato u prilogu 7.4), a u tabeli 4.29 su date vrednosti izračunatih prividnih energija aktivacije umrežavanja smeša hiperrazgranatih alkida i melaminskih smola. Vrednosti koeficijenata korelacije su veoma visoke, kreću se od 0,970 do 0,997, tabela 4.29. Vrednosti prividnih energija aktivacije umrežavanja smeša smola prvenstveno zavise od vrste melaminske smole u smeši, dok generacija HRA, suprotno očekivanjima ne utiče značajno na Ea . Za smeše u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola dobijene su niže vrednosti prividne Ea u odnosu na one sa heksametoksimetil melaminskom smolom, tabela 4.29, što je u saglasnosti sa

rezultatima dobijenim primenom Freeman–Carroll jednačine za obradu DSC kriva umrežavanja smeša smola (tabela 4.27).



Slika 4.79. Zavisnost $\ln(t_{gel})$ od recipročne vrednosti temperature za smešu HRA1/TIBMM

Tabela 4.29. Prividne energije aktivacije umrežavanja (E_a) smeša smola

Smeša	E_a [kJ/mol]	R^2
HRA1/TIBMM	48,43	0,991
HRA1/HMMM	50,72	0,995
HRA2/TIBMM	44,63	0,970
HRA2/HMMM	50,22	0,985
HRA4/TIBMM	45,04	0,997
HRA4/HMMM	50,59	0,977

4.2.3. Umreženi filmovi premaza

4.2.3.1. Sadržaj gela u umreženim filmovima premaza

Smeše smola nanese na staklene pločice umrežavane su u sušnici. Kod prve grupe merenja konstantnom je održavana temperatura u sušnici, a varirano je vreme umrežavanja, dok su kod druge grupe merenja varirane temperature, a vreme umrežavanja je bilo konstantno. Ekstrakcija sola je vršena 24 sata na sobnoj temperaturi u acetonu. Na osnovu razlike mase uzorka pre potapanja u aceton i nakon ekstrakcije određen je sadržaj gela (α), odnosno prividni stepen umreženosti [45,169]. U tabeli 4.30 date su vrednosti sadržaja gela (α) za smeše smola umrežavane na 120, 130, 140 i 150 °C u trajanju od 60 minuta.

Tabela 4.30. Sadržaj gela u filmovima premaza (vreme umrežavanja 60 minuta na različitim temperaturama)

Smeša	Sadržaj gela [%]			
	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
HRA1/TIBMM	89,7	94,4	96,3	100
HRA1/HMMM	91,9	95,9	96,2	100
HRA2/TIBMM	92,1	96,2	98,1	100
HRA2/HMMM	94,4	99,2	100	100
HRA4/TIBMM	95,1	98,1	100	100
HRA4/HMMM	95,9	100	100	100

Kod svih ispitivanih uzoraka sadržaj gela raste sa porastom temperature reakcije (tabela 4.30), što je i očekivano[36,45]. Na osnovu vrednosti sadržaja gela uočava se zavisnost istih od generacije hiperrazgranate alkične smole korišćene u smeši. Sadržaj gela raste sa porastom generacije HRA. Potpuna konverzija zapažena je kod HRA4/HMMM već na temperaturi od 130°C, a na temperaturi od 140 °C kod smeša HRA4/TIBMM i HRA2/HMMM. Sve smeše smola su potpuno umrežile na temperaturi od 150 °C. Filmovi dobijeni iz smeša u kojima je korišćena HMMM smola imaju veći sadržaj gela u odnosu na one dobijene iz smeša u kojima je korišćena TIBMM smola. Zbog velike funkcionalnosti heksametoksimetil melaminska smola je pogodna za umrežavanje[172], što je potvrđeno i u slučaju smeša sa klasičnim alkičnim smolama.

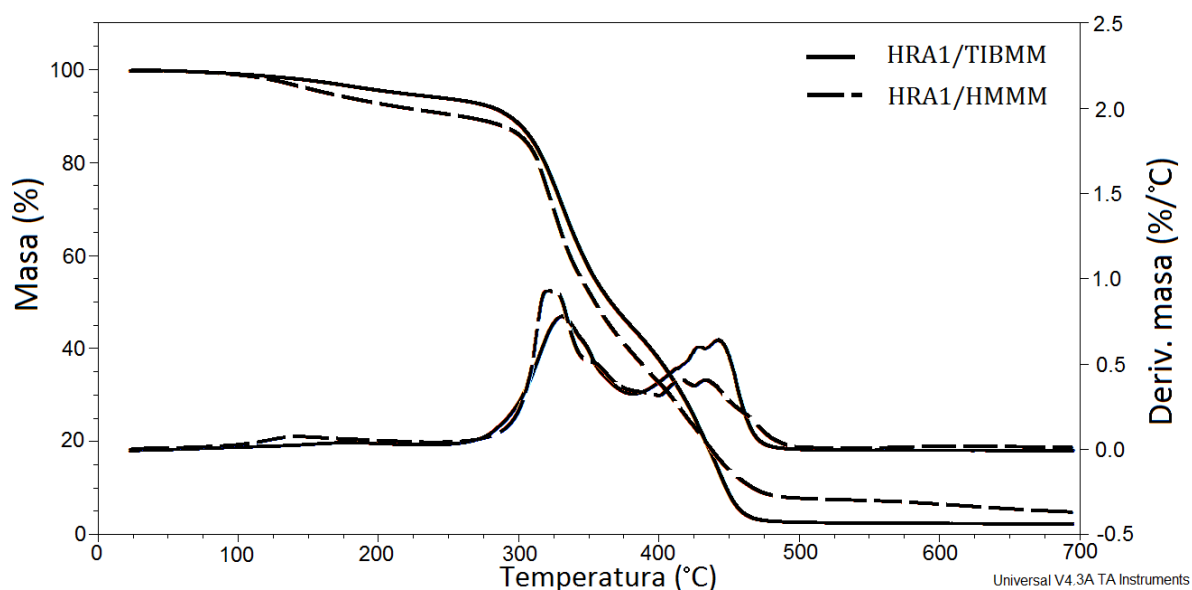
Tabela 4.31. Sadržaj gela u filmovima premaza (temperatura umrežavanja 150 °C, variranje vremena umrežavanja)

Film	Sadržaj gela [%]							
	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
HRA1/TIBMM	36,4	59,8	69,6	83,9	93,7	98,2	99,2	100
HRA1/HMMM	37,8	60,6	71,6	89,4	94,9	95,6	100	-
HRA2/TIBMM	37,2	62,5	72,8	89,7	94,5	98,7	100	-
HRA2/HMMM	39	61,3	76,3	92,2	98,7	100	-	-
HRA4/TIBMM	38,3	62,9	74,1	92,8	98,2	99,2	100	-
HRA4/HMMM	40,2	63,5	78,4	94,7	99,1	100	-	-

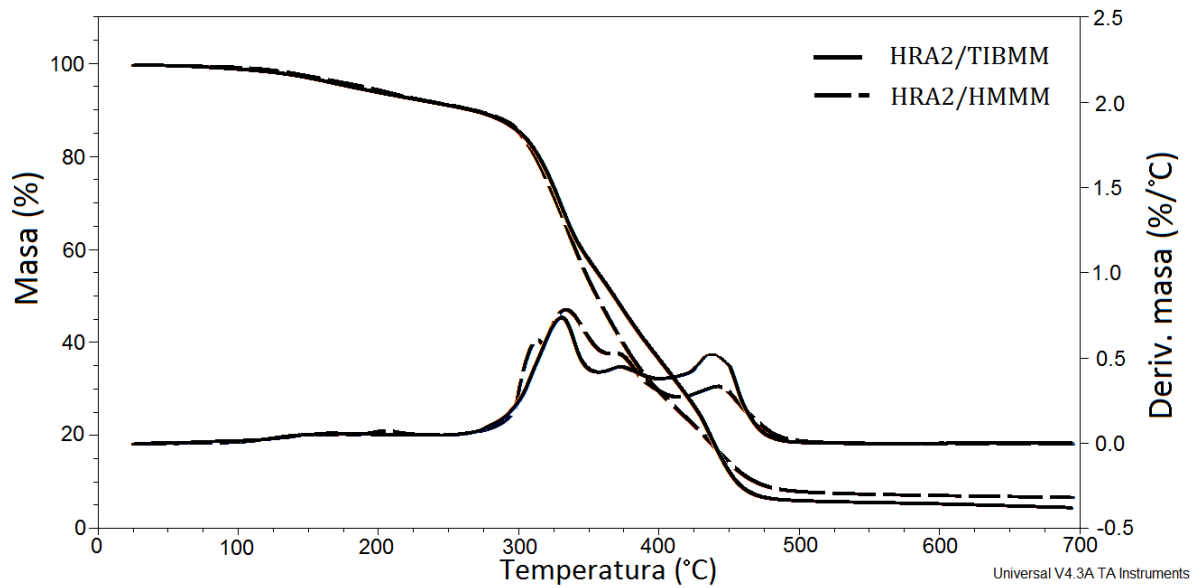
U tabeli 4.31 su prikazane vrednosti sadržaja gela, odnosno prividnih stepena umreženosti[169], za sve ispitivane uzorke, zavisno od vremena umrežavanja na temperaturi od 150 °C. Iz tabele 4.31 se vidi da kod svih ispitivanih uzoraka sadržaj gela odnosno prividni stepen umreženosti raste sa porastom vremena reakcije[36,45]. Na osnovu vrednosti sadržaja gela ne uočava se značajna zavisnost istih od generacije hiperrazgranate alkidne smole korišćene u smeši, kao ni od vrste komercijalne melaminske smole. Sadržaj gela neznatno raste sa porastom generacije hiperrazgranatog alkida, dok filmovi premaza dobijeni iz smeša u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola imaju nešto veći sadržaj gela u odnosu na filmove sa triizobutoksimetil melaminskom smolom, bez obzira na molsku masu hiperrazgranate alkidne smole u smeši, što je verovatno posledica sklonosti TIBMM smole ka homopolimerizaciji, čime se dobija manja gustina mreže, a time i manji sadržaj gela.

4.2.3.2. Toplotna stabilnost filmova premaza

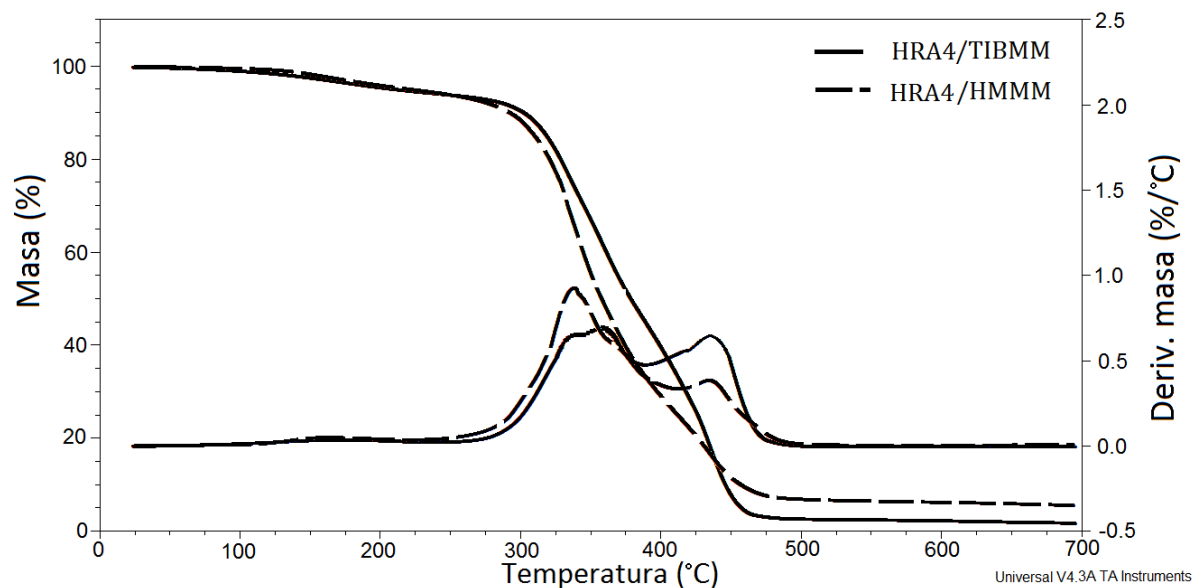
Toplotna stabilnost filmova premaza dobijenih umrežavanjem smeša smola na 150 °C u trajanju od 60 minuta praćena je termogravimetrijskom analizom (TGA) u atmosferi azota. Dobijene su krive promene mase uzoraka sa temperaturom (TG) i istovremeno diferencijalne termogravimetrijske krive (DTG), tj brzine promene mase uzoraka u toku zagrevanja, slike 4.80–4.82.



Slika 4.80. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša HRA1 i melaminskih smola



Slika 4.81. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša HRA2 i melaminskih smola



Slika 4.82. TG i DTG krive za filmove premaza na osnovu smeša HRA4 i melaminskih smola

Iz prikazanih TG i DTG kriva vidi se da su svi filmovi premaza pokazali slično ponašanje tokom toplotne degradacije. Na osnovu ovih kriva može se zaključiti da se toplotna degradacija filmova premaza pri datim eksperimentalnim uslovima, odigrava kao višestepeni proces, što se najjasnije može uočiti iz DTG kriva (slike 4.80–4.82).

U tabeli 4.32 date su temperature početka degradacije određene iz TG kriva, $T_{poč}$ i temperature pri kojima je maksimalna brzina degradacije određene iz DTG kriva, T_{maks} .

Početak razgradnje filmova, $T_{poč}$, započinje na temperaturama od 285 do 307 °C (tabela 4.32), što ukazuje na dobru toplotnu stabilnost filmova premaza na osnovu hiperrazgranatih alkida i u saglasnosti je sa rezultatima dobijenim određivanjem toplotne stabilnosti istih DSC metodom[138]. Pretpostavljeno je da je visoka temperatura početka degradacije filmova premaza posledica kompaktne strukture umreženih smola[138]. Vrsta melaminske smole nema uticaja na $T_{poč}$, dok toplotna stabilnost neznatno raste sa porastom molske mase hiperrazgranatih polimera[165,166,195,196]. Temperature na kojima je maksimalna brzina razgradnje se kreću u rasponu od 323 do 358 °C, tabela 4.32. Rezultati dobijeni TG analizom su pokazali da je toplotna degradacija umreženih filmova premaza na osnovu hiperrazgranatih alkida i melaminskih smola složen proces i da njihova toplotna stabilnost neznatno raste sa porastom broja generacije HRA. U radu Vuković i saradnika[165] je nađeno da toplotna stabilnost alifatskih hiperrazgranatih poliestara blago raste do četvrte generacije, a da potpunom modifikacijom hidroksilnih grupa u poliestrima sa stearinskom kiselinom nije ostvareno značajno povećanje toplotne stabilnosti smola.

Tabela 4.32. Značajne temperature određene iz TG i DTG kriva filmova premaza

Film	Temperatura početka degradacije iz TG kriva, $T_{poč}$ (°C)	Temperatura pri kojoj je maksimalna brzina degradacije iz DTG kriva, T_{maks} (°C)
HRA1/TIBMM	285	331
HRA1/HMMM	287	323
HRA2/TIBMM	293	332
HRA2/HMMM	291	334
HRA4/TIBMM	306	358
HRA4/HMMM	307	340

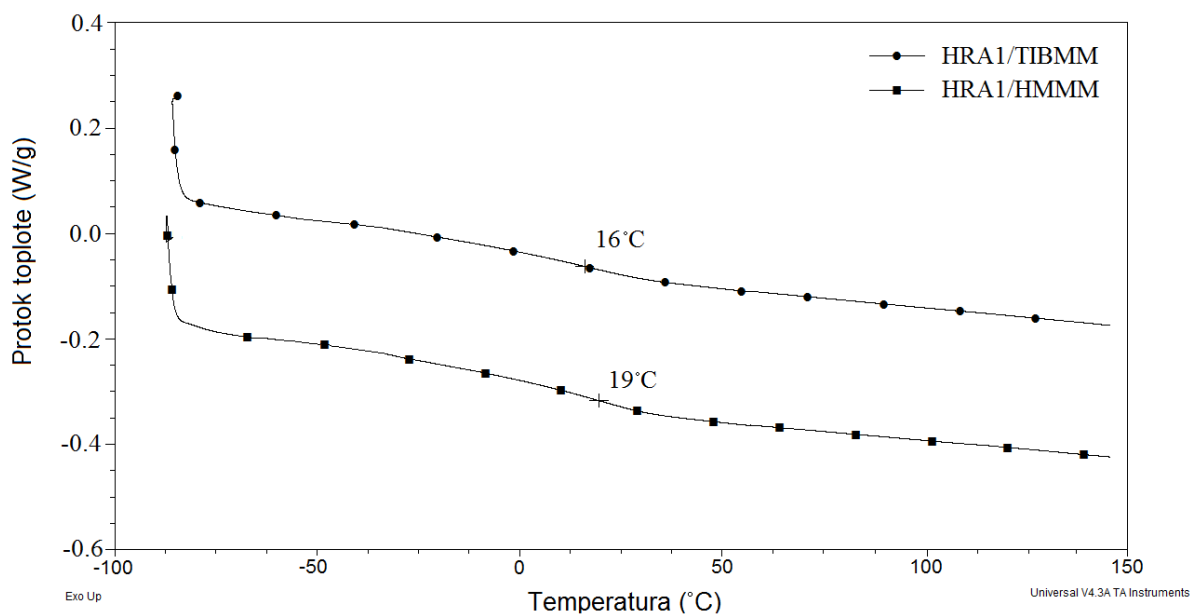
U tabeli 4.33 su date temperature na kojima dolazi do definisanih gubitaka mase od 30, 50, 70 i 80 %, očitane sa TG krivih. Na početku, toplotno stabilniji su filmovi u kojima je korišćen hiperrazgranati alkid četvrte generacije, međutim do gubitka od 80 % mase dolazi na sličnim temperaturama kod svih smeša smola, tabela 4.33.

Tabela 4.33. Temperature na kojima dolazi do određenih gubitaka mase, očitane sa TG krivih

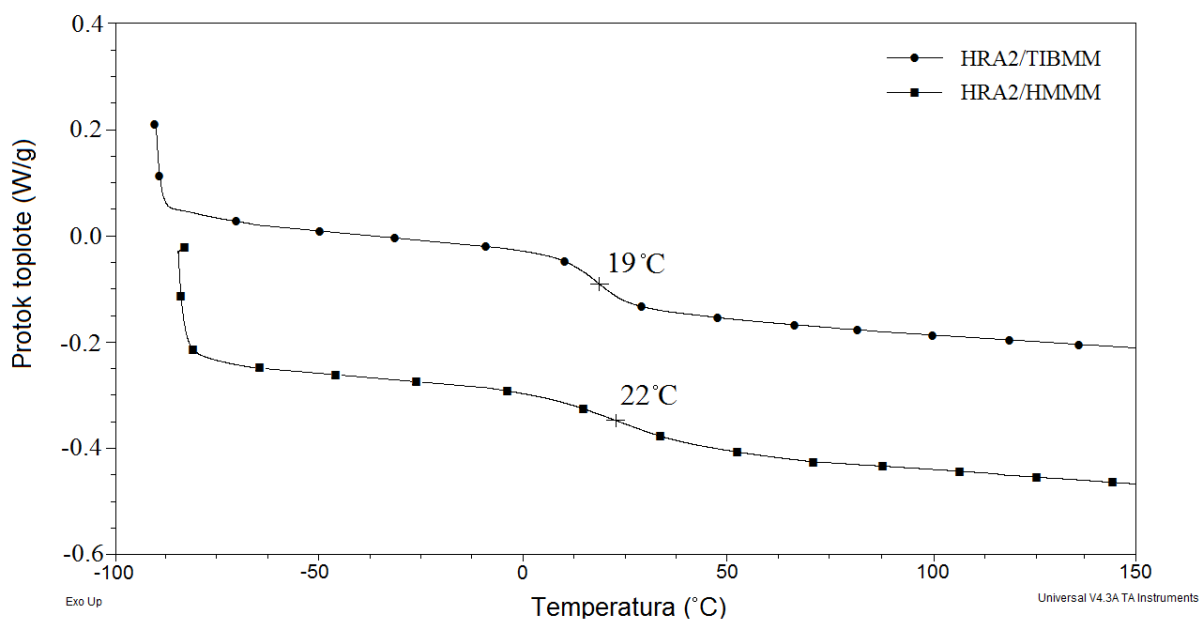
Gubitak mase (%)	Temperatura (°C)					
	HRA1/TIBMM	HRA1/HMMM	HRA2/TIBMM	HRA2/HMMM	HRA4/TIBMM	HRA4/HMMM
30	333	327	332	328	346	336
50	367	356	371	356	380	360
70	418	410	419	400	419	400
80	434	435	439	433	434	429

4.2.3.3. Temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) filmova premaza

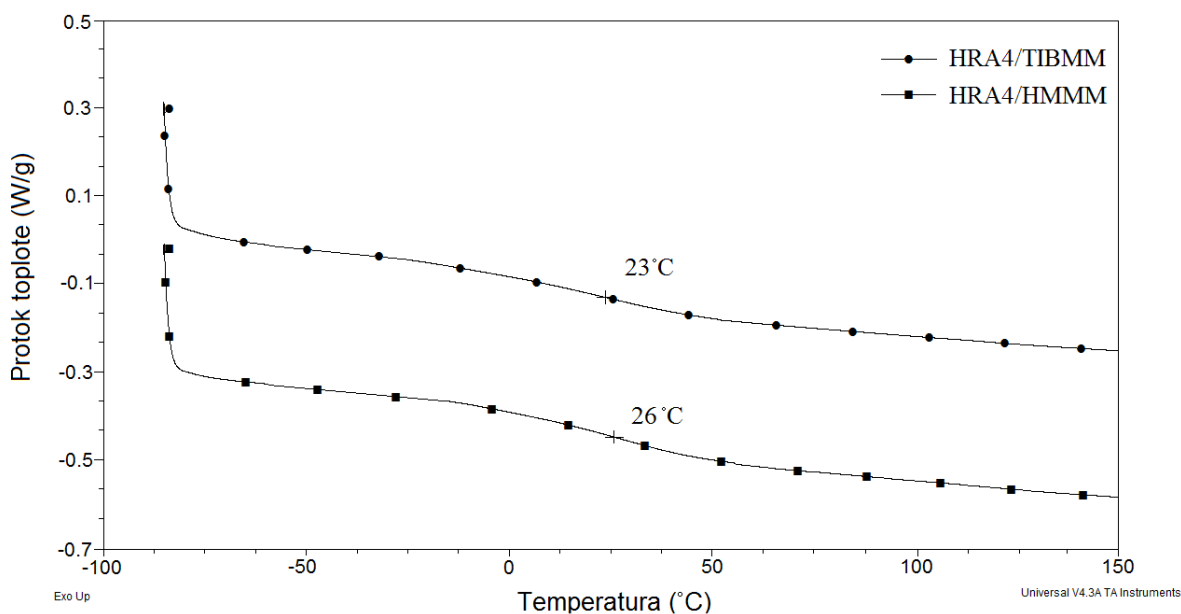
Temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) umreženih filmova premaza, dobijenih umrežavanjem smeša smola na 150 °C u trajanju od 60 minuta, određene su DSC metodom. Merenja su izvođena u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u opsegu temperatura od -90 do 150 °C. Vrednosti T_g određene su iz drugog zagrevanja kao prevojna tačka na DSC krivi. Rezultati DSC analize su prikazani na slikama 4.83 - 4.85.



Slika 4.83. DSC krive za umrežene filmove premaza u kojima je korišćen hiperrazgranati alkid prve generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min



Slika 4.84. DSC krive za umrežene filmove premaza u kojima je korišćen hiperrazgranati alkiđ druge generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min



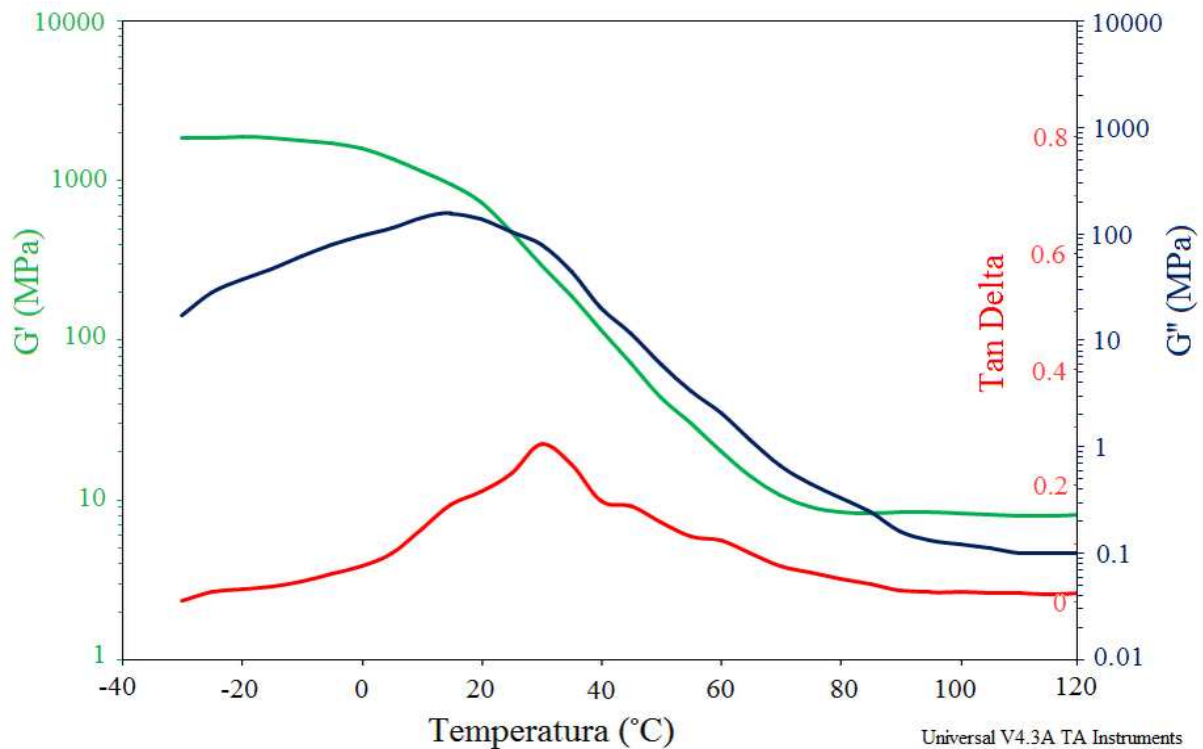
Slika 4.85. DSC krive za umrežene filmove premaza u kojima je korišćen hiperrazgranati alkiđ četvrte generacije, drugo zagrevanje pri brzini 10 °C/min

Premazi u kojima je korišćena hiperrazgranata alkiđna smola četvrte generacije imaju veće T_g u odnosu na smeše u kojima su korišćeni HRA1 i HRA2. HRA4 je veće funkcionalnosti u odnosu na ostale sintetisane hiperrazgranate alkiđne smole. Pošto se umrežavanje sa melaminskim smolama uglavnom odigrava preko OH grupa iz alkiđa i funkcionalnih grupa iz melaminske smole, sa povećanjem broja krajnjih OH grupa u

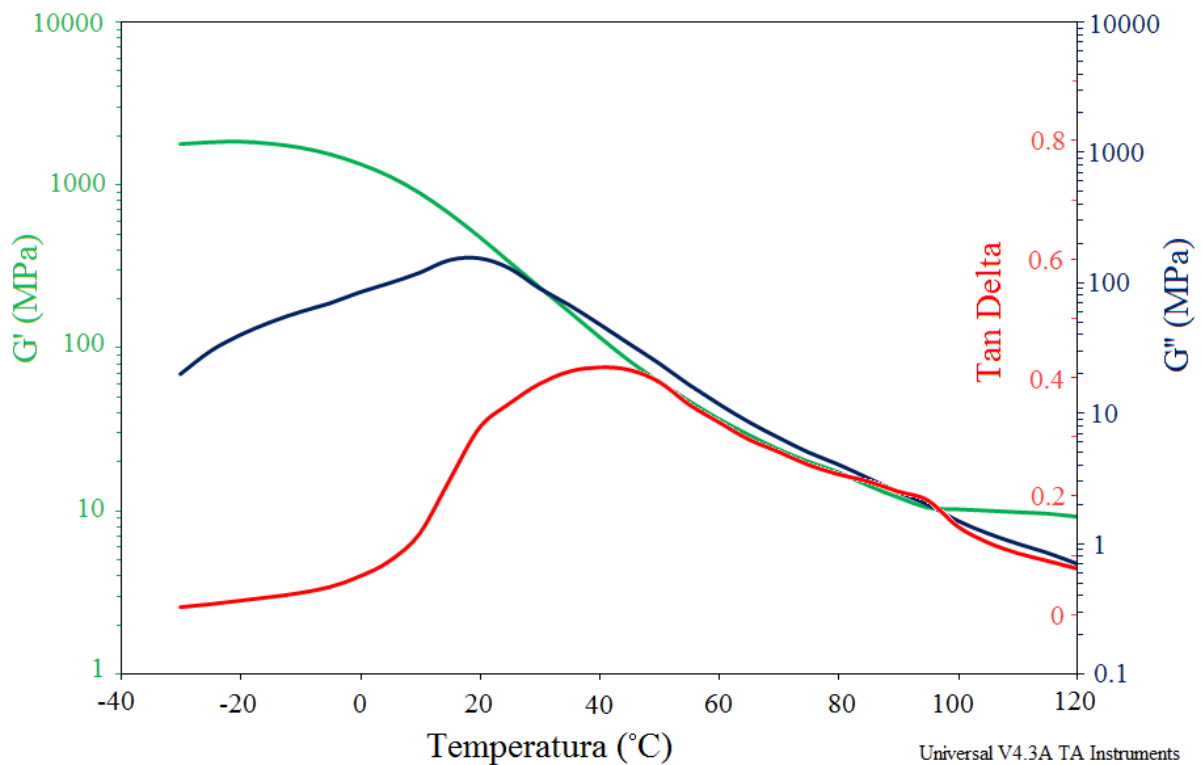
poliestru raste stepen umreženosti filmova premaza (tabele 4.30 i 4.31), a time i T_g . Na osnovu dobijenih vrednosti za temperature prelaska u staklasto stanje (slike 4.83– 4.85) uočava se da filmovi premaza dobijeni na osnovu smeša u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola imaju veće vrednosti T_g u odnosu na filmove dobijene na osnovu smeša u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola u smeši sa istom alkidnom smolom, što je i očekivano. U literaturi ne postoje podaci za T_g filmova dobijenih na osnovu smeša izučavanih u ovom radu, ali se mogu naći različite vrednosti od 15 do 40 °C, za neke druge HRA/amino smole[197]. Široke prelazne oblasti na DSC krivama (slike 4.83–4.85) mogu ukazivati da je nastala polimerna mreža u filmovima premaza nehomogena, kao posledica velikog stepena polidisperznosti hiperrazgranatih alkidnih smola (tabela 4.26).

4.2.3.4. Dinamičko mehanička analiza (DMA) umreženih filmova premaza

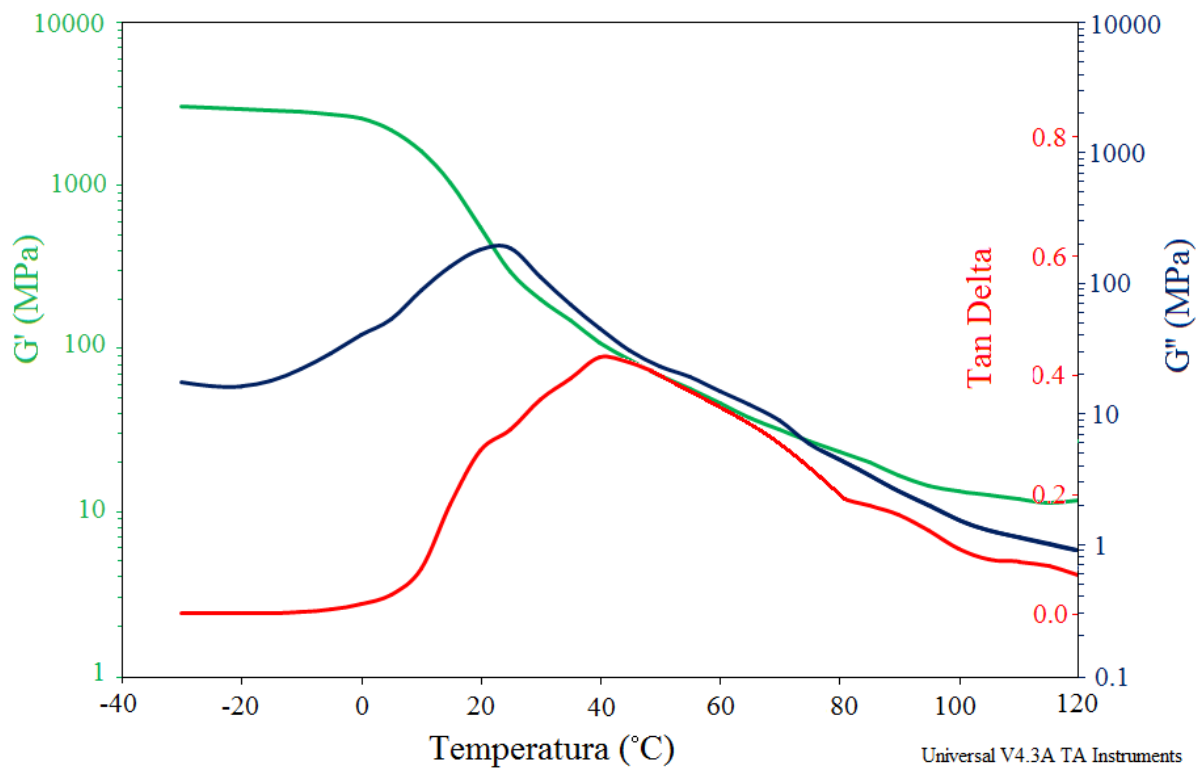
Pripremanje uzoraka na bazi smeša hiperrazgranati alkid/melaminska smola za dinamičko mehaničku analizu (DMA) bilo je isto kao i kod klasičnih alkidnih smola (opisano u poglavlju 4.1.3.4.). Ispitivanje dinamičko mehaničkih svojstava umreženih filmova premaza rađeno je dinamičkim uvijanjem uzoraka, pri frekvenciji od 1 Hz u temperaturnom opsegu od -40 do 120 °C. Brzina zagrevanja je iznosila 5 °C/min. Na osnovu dobijenih DMA kriva određeni su modul sačuvane energije (G'), modul izgubljene energije (G'') i tangens ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$). Na slikama 4.86–4.91 prikazane su zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature, pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz, za ispitivane smeše smola. Iz dobijenih zavisnosti određene su temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) umreženih premaza kao temperature koje odgovaraju maksimumu krivih G'' i $\tan\delta$ (tabela 4.34) kao i gustine umreženosti uzorka na osnovu modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja, G'_e , tabela 4.35. U tabeli 4.34 su prikazane i vrednosti modula izgubljene energije na temperaturi od 25 °C, $G''_{25^\circ\text{C}}$, koji je mera viskoznog odgovora umreženog filma i može se povezati sa tvrdoćom premaza određenom metodom klatna.



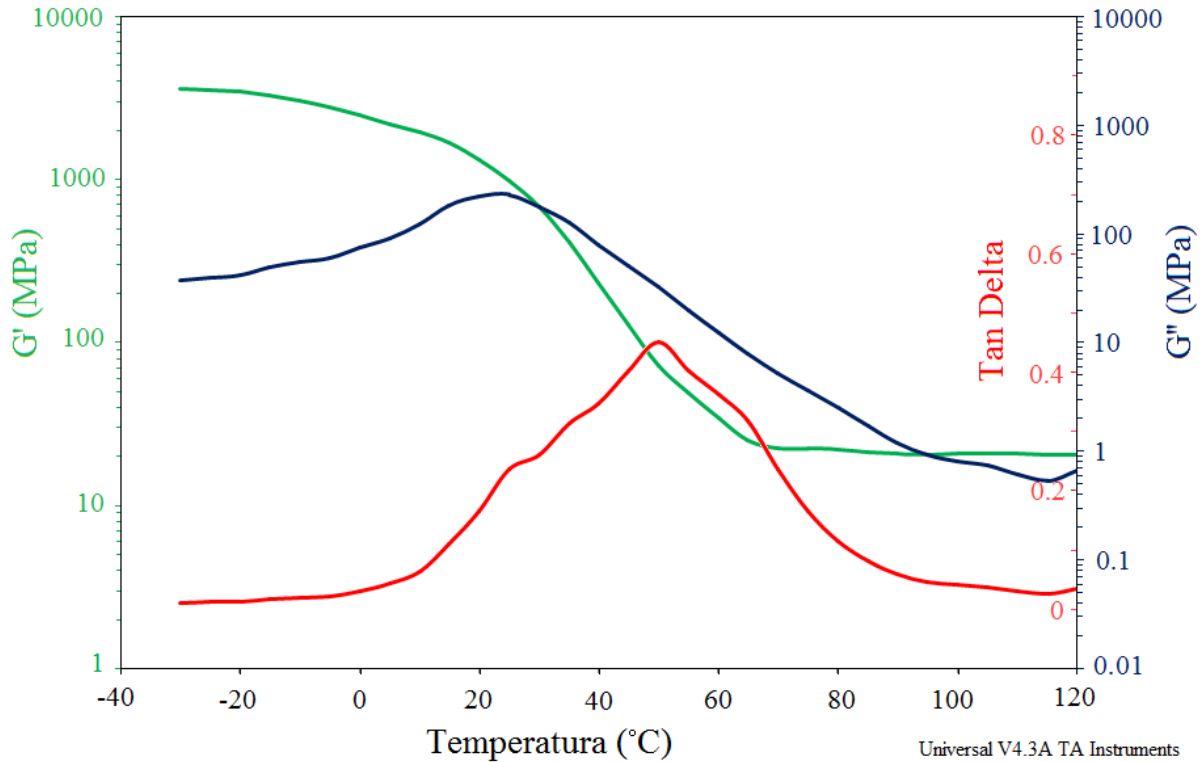
Slika 4.86. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA1/TIBMM



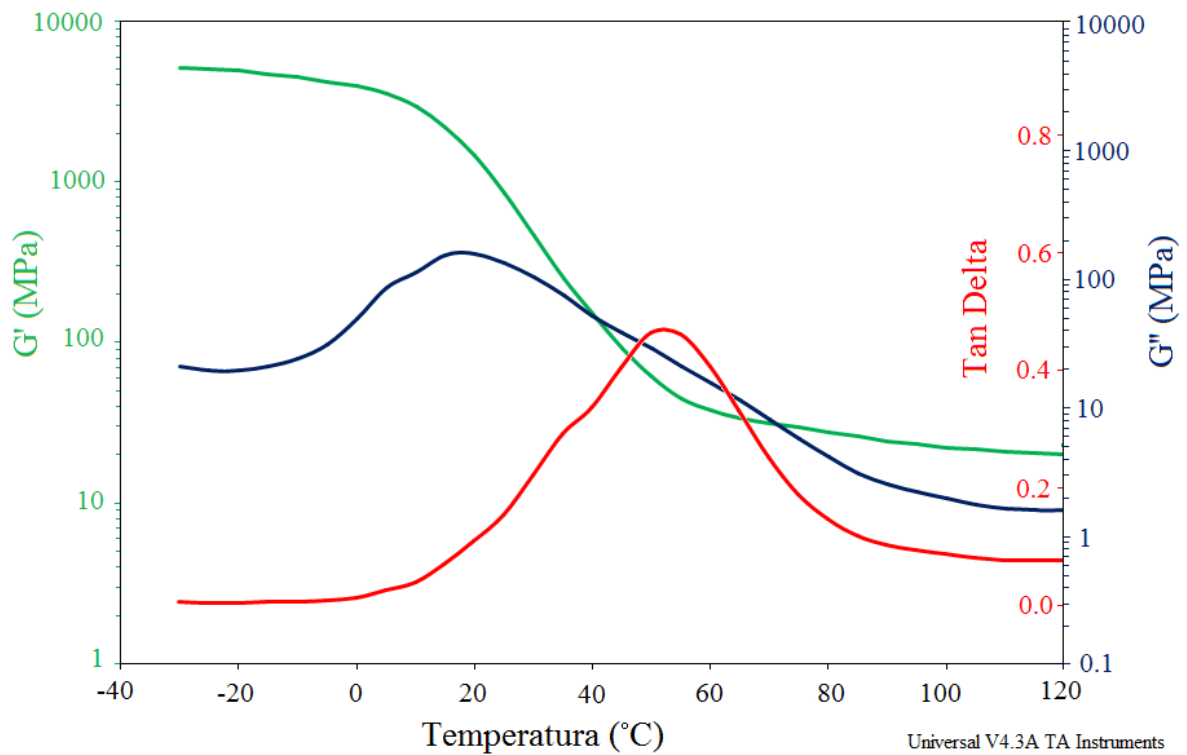
Slika 4.87. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA1/HMMM



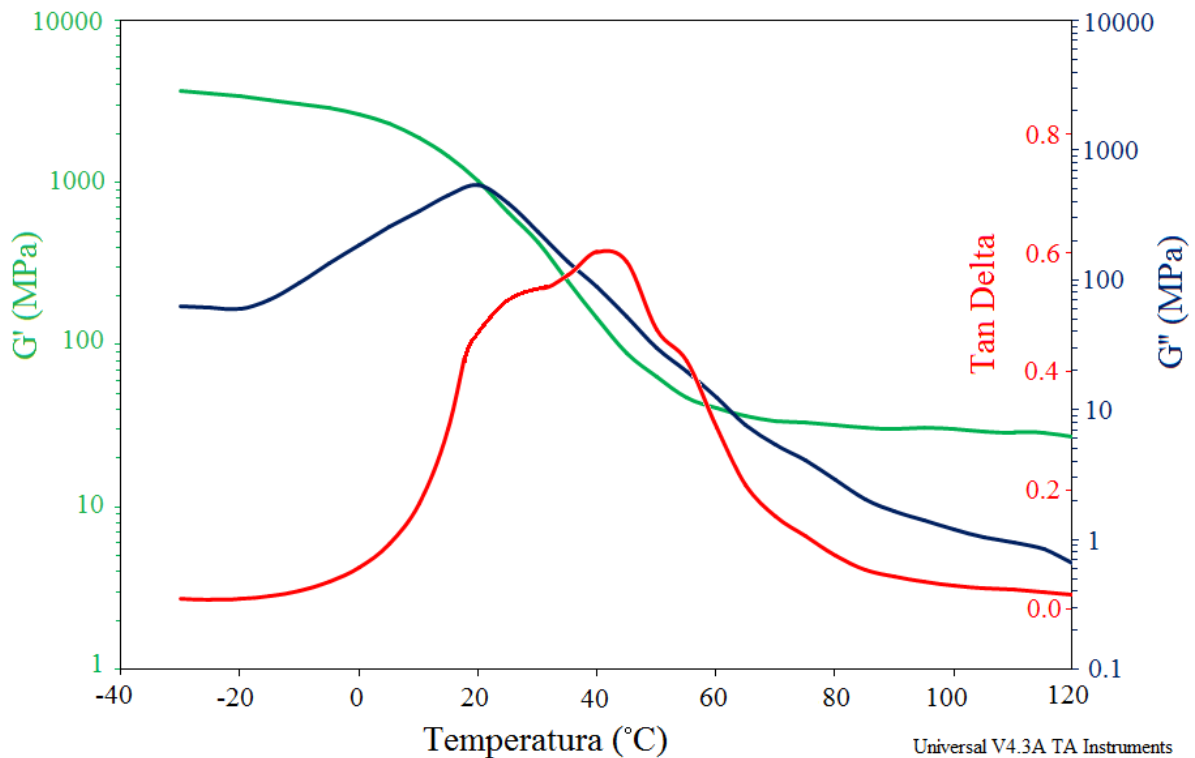
Slika 4.88. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA2/TIBMM



Slika 4.89. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA2/HMMM



Slika 4.90. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA4/TIBMM



Slika 4.91. Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan\delta$) filma premaza HRA4/HMMM

Tabela 4.34. Rezultati dinamiĉko mehaniĉke analize umreženih filmova premaza

Film	T_g (°C)			$G''_{25^\circ\text{C}}$ (MPa)
	G''	$\tan\delta$	DSC	
HRA1/TIBMM	15	35	16	98
HRA1/HMMM	20	38	19	119.2
HRA2/TIBMM	18	40	19	103
HRA2/HMMM	22	42	22	230.75
HRA4/TIBMM	23	43	23	130.98
HRA4/HMMM	23	43	26	389.14

Tabela 4.35. Gustina umreženosti filmova premaza (v_e) određena na osnovu minimalne vrednost modula saĉuvane energije u platou gumolikog ponašanja

Film	G'_e (Pa) (na 110 °C)	v_e (mol/m ³)
HRA1/TIBMM	$7,99 \cdot 10^6$	2654,8
HRA1/HMMM	$9,8 \cdot 10^6$	3529,1
HRA2/TIBMM	$12,0 \cdot 10^6$	4043,0
HRA2/HMMM	$20,77 \cdot 10^6$	7017,4
HRA4/TIBMM	$20,99 \cdot 10^6$	7425,5
HRA4/HMMM	$28,73 \cdot 10^6$	9364,8

U literaturi ima malo podataka o dinamiĉko mehaniĉkim analizama hiperrazgranatih smola, a o smešama hiperrazgranati alkiđ/melaminska smola nema podataka, tako da su rezultati prikazani u ovom radu dragoceni u cilju povezivanja strukture sa svojstvima premaza. Za sve ispitivane uzorke dobijene su veoma široke krive zavisnosti $\tan\delta$ od temperature (slike 4.86–4.91). Visina i širina pika $\tan\delta$ krive ukazuje na homogenost mreže i gustinu umreženosti. Povećanje gustine umreženosti uzorka ĉesto smanjuje visinu $\tan\delta$ pika i povećava njegovu širinu[123,198]. Zato se može pretpostaviti da širenje $\tan\delta$ krive i smanjenje njene visine kod umreženih HRA u odnosu na klasiĉne alkiđne smole je posledica ne samo povećane gustine umreženosti (tabela 4.35), nego i veće nehomogenosti mreže nastale umrežavanjem hiperrazgranatih alkiđna i melaminskih smola. Vrednosti T_g određene iz maksimuma

zavisnosti G'' od temperature bliske su vrednostima T_g određenih DSC metodom (tabela 4.34). Sa povećanjem generacije hiperrazgranatog alkida raste T_g i gustina umreženosti filmova premaza kao posledica porasta broja krajnjih funkcionalnih hidroksilnih grupa u poliestrima. Gustina umreženosti značajno zavisi od vrste melaminske smole (tabela 4.35). I ovde je potvrđeno da je HMMM veoma efikasan umreživač za alkidne smole, pošto su gustine umreženosti filmova premaza dobijenih na osnovu smeša u kojima je korišćena HMMM smola znatno veće u odnosu na filmove dobijene iz smeša u kojima je korišćena TIBMM smola.

4.2.3.5. Svojstva umreženih filmova premaza

Određivanje debljine suvog filma premaza, stepena prijanjanja, sjaja, tvrdoće, elastičnosti, otpornosti na udar i postojanosti na metiletilketon (MEK test) rađeno je u fabrici boja i lakova „Nevena Color“ iz Leskovca. Uzorci su pripremljeni tako što su na očišćene limene pločice, dimenzija 10 cm x 20 cm x 0,1 cm, nanesene smeše smola pomoću šipke koja razvija filmove debljine 60 μm . Pre „pečenja“ uzorci su stavljeni u vakuum sušnicu na sobnu temperaturu da bi otpario rastvarač. Nakon „pečenja“ premaza na temperaturi od 150 $^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 60 minuta, premazi su ostavljeni 24 h na sobnoj temperaturi, a potom su određena svojstva umreženih filmova premaza koja su bitna za njihovu primenu.

Tabela 4.36. Svojstva umreženih filmova premaza

Smeša smola	Debljina filma premaza (μm)	Prijanjanje	Sjaj filma (%)	Tvrdoća (s)	Elastičnost (mm)	Otpornost na udar (kg cm)	MEK test (duplih brisanja)
HRA1/TIBMM	20-30	Gt0	67	74	8	20	174
HRA1/HMMM	20-30	Gt1	74	93,8	7	35	192
HRA2/TIBMM	20-30	Gt0	67	77	7	25	198
HRA2/HMMM	20-30	Gt1	72	95,2	6	40	>200
HRA4/TIBMM	20-30	Gt0	67	88,2	6	25	>200
HRA4/HMMM	20-30	Gt0	70	99,4	6	50	>200

Debljina suvog filma premaza merena je prema standardu ISO 2360, pomoću uređaja Defelsko PosiTector 6000 FSN2. Za svaki uzorak vršeno je deset merenja, na

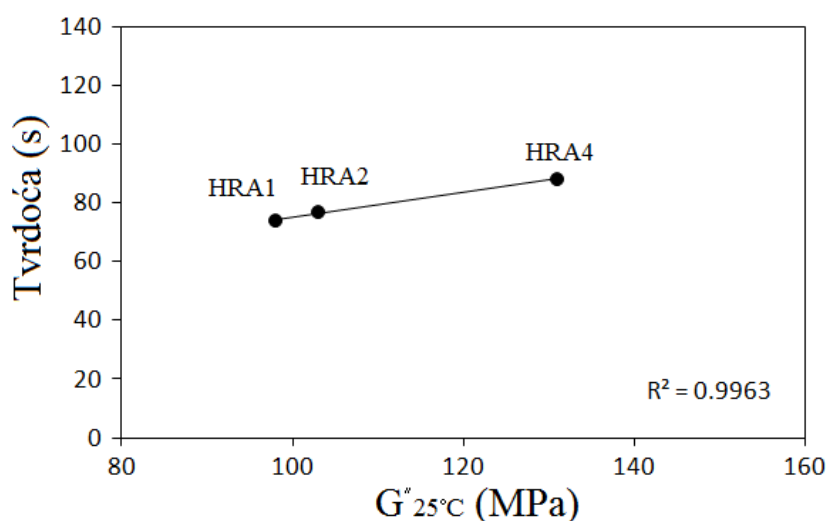
različitim mestima na pločici. Izmerene debljine filma premaza su u granicama od 20 do 30 μm , tabela 4.36.

Prianjanje sloja premaza na podlogu određeno je metodom mrežice, specijalnim nožem za zasecanje, tako što je premaz zasecan u obliku rešetke. Stepenn prianjanja određen je posmatranjem prianjanja kvadratića urezane mrežice na podlogu. Razvrstavanje rezultata testa prianjanja je vršeno prema DIN 53151 standardu. Kod svih ispitivanih premaza stepenn prianjanja je veoma visok. Kod uzoraka HRA1/HMMM i HRA2/HMMM oljušten je mali deo filma pri zasecanju, a oljuštena površina nije veća od 5 %, te su premazi svrstani u grupu G1, tabela 4.36, što je zadovoljavajuće. Kod ostalih uzoraka (smeše HRA1/TIBMM, HRA2/TIBMM, HRA4/TIBMM I HRA4/HMMM) ivice rezova su savršeno glatke, nijedan kvadratić u rešetki nije odlepljen, tako da su ovi premazi klasifikovani u grupu G0, tabela 4.36, koja predstavlja najveću vrednost stepena prianjanja.

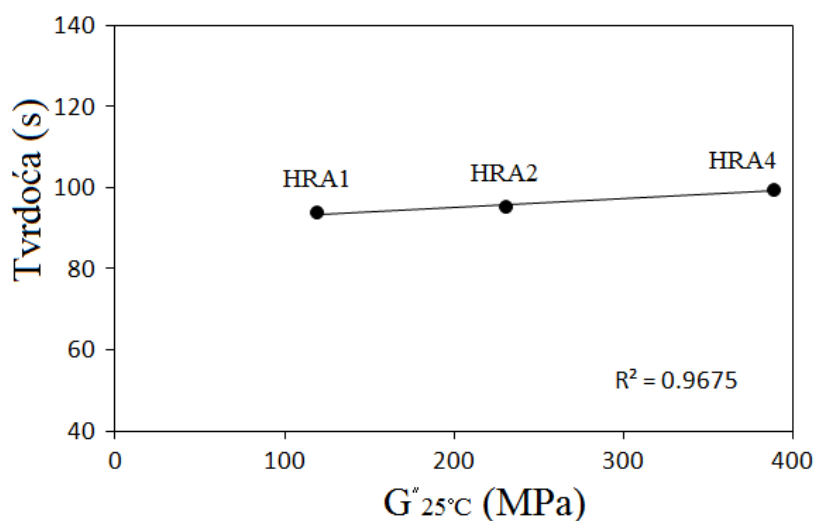
Određivanje sjaja filma premaza je vršeno pod uglom od 60° . Merenja su vršena na tri mesta na filmu premaza, a kao krajnja vrednost uzeta je njihova aritmetička sredina. Rezultati su dati u tabeli 4.36, a vrednosti su izražene u procentima. Svi umreženi premazi imaju zadovoljavajuće vrednosti sjaja, koje se kreću u granicama od 67 do 74 %. Prema dostupnim podacima vrednosti sjaja filmova premaza na osnovu hiperrazgranatih alkida, određene pod uglom od 60° , veće od 70 % smatraju se veoma visokim[138].

Tvrdoća filma premaza je određena metodom klatna po König-u, prema standardu DIN 53157. Merenje je izvođeno na tri različita mesta na pločici, a srednje vrednosti su date u tabeli 4.36. Dobijene su veće vrednosti tvrdoće nego što se mogu naći u literaturi za premaze na bazi hiperrazgranatih alkida[138]. Sa povećanjem molske mase hiperrazgranate smole raste i tvrdoća filmova premaza, što je i očekivano s obzirom da sa porastom generacije raste i broj OH grupa preko kojih može teći reakcija umrežavanja, a time se dobijaju mreže veće gustine (tabela 4.36). Tvrdoća umreženih premaza prvenstveno zavisi od vrste korišćene melaminske smole. Filmovi premaza dobijeni na osnovu smeša u kojima je korišćena heksametoksimetil melaminska smola imaju veću tvrdoću u odnosu na filmove dobijene na osnovu smeša u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola (tabela 4.36), Kao što je i očekivano na osnovu rezultata za sadržaj gela (tabele 4.30 i 4.31) melaminska smola sa većom

funkcionalnošću, HMMM, u smeši sa alkiđnom smolom daje tvrde filmove premaza u poređenju sa filmovima u kojima je korišćena melaminska smola sa manjom funkcionalnošću TIBMM, kao posledica veće umreženosti filmova premaza. Zavisnost između tvrdoće premaza i modula izgubljene energije na sobnoj temperaturi ($G''_{25^{\circ}\text{C}}$, tabela 4.35) za ispitivane smeše HRA sa istom melaminskom smolom je linearna (slike 4.92 i slika 4.93), a koeficijenti koralacije su veoma visoki. Time je potvrđeno, kao i kod klasičnih smola, da se viskoelastična svojstva umreženih smola mogu korelisati sa nekim mehaničkim svojstvima premaza.



Slika 4.92. Zavisnost tvrdoće premaza od modula izgubljene energije na 25 °C, $G''_{25^{\circ}\text{C}}$ za smeše u kojima je korišćena TIBMM smola



Slika 4.93. Zavisnost tvrdoće premaza od modula izgubljene energije na 25 °C, $G''_{25^{\circ}\text{C}}$ za smeše u kojima je korišćena HMMM smola

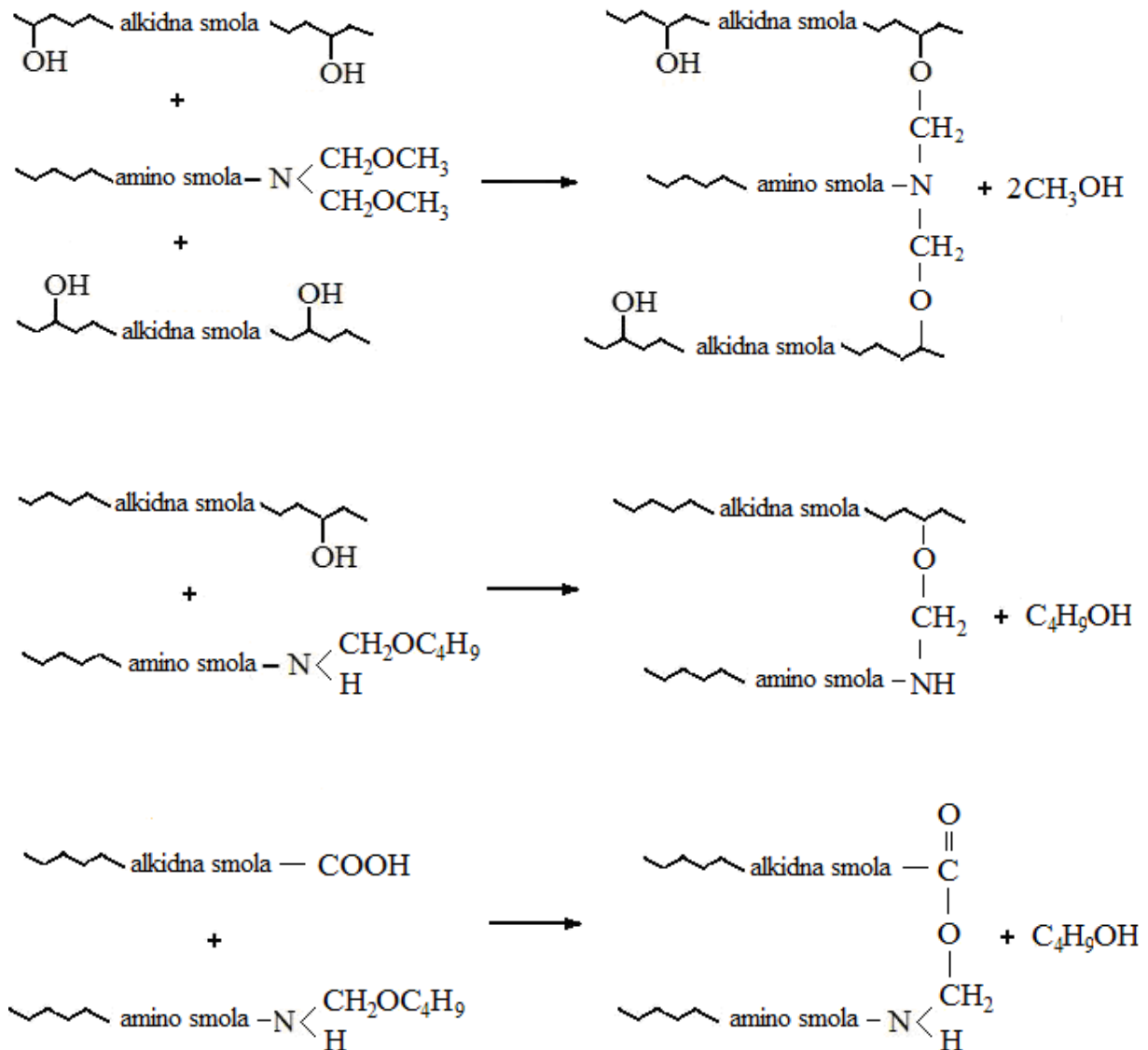
Elastičnosti filma premaza određena je prema standardu DIN 53156, pomoću aparata za merenje elastičnosti po Erichsen-u sa kuglicom prečnika 20 mm. Na jednoj pločici je vršeno tri merenja, a kao krajnja vrednost uzeta je njihova aritmetička sredina sa tačnošću od 0,1 mm. Prema standardu DIN 53156 elastičnost na izvlačenje mora iznositi minimalno 6 mm, a da ne dođe do pucanja, niti odvajanja filma premaza od podloge. Svi ispitivani uzorci imaju zadovoljavajuće vrednosti za elastičnost (od 6 do 8, tabela 4.36) i iste opadaju sa porastom generacije hiperrazgranate alkidne smole u smeši sa melaminskom smolom, što je posledica veće gustine umreženosti filmova dobijenih na osnovu tih smeša.

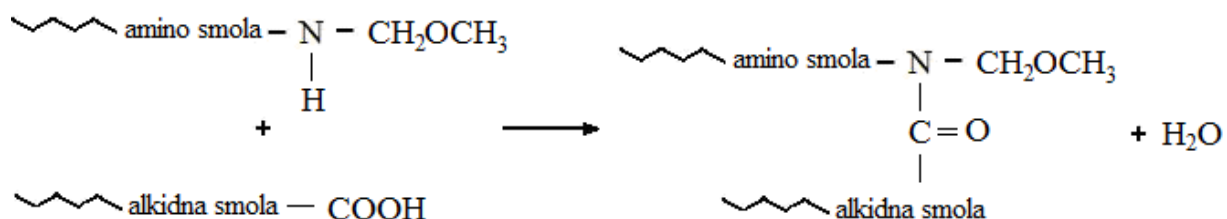
Otpornost filma premaza na udar je merena indirektno, određivanjem maksimalne visine u cm, sa koje može slobodno da padne teg mase 1 kg, a da pri tom ne izazove nikakvo mehaničko oštećenje filma premaza. Prema standardizovanoj metodi EN ISO 6272, minimalna dozvoljena vrednost za otpornost na udar filma premaza na osnovu smeše alkid/melaminska smola je 15 kg cm. Otpornost na udar za sve ispitivane filmove je zadovoljavajuća i kreće se od 20 do 50 kg cm, tabela 4.36.

Hemijska otpornost filmova premaza ocenjena je MEK testom, tj određivanjem postojanosti na metiletilketon. Film premaza je brisan vatom natopljenom metiletilketonom do pojave prvog oštećenja usled dejstva rastvarača. Broj duplih brisanja izražava hemijsku otpornost filma na dati rastvarač i zavisi od umreženosti filma[171]. Dobijene su veoma visoke vrednosti MEK testa filmova premaza (tabela 4.36), što pokazuje da su isti otporni na agresivne rastvarače, kao što je metiletilketon. Sa porastom gustine umreženosti raste broj duplih brisanja, odnosno hemijska otpornost filmova premaza.

4.3. Završna razmatranja rezultata rada

Predmet ove doktorske disertacije bilo je projektovanje strukture i svojstava premaza na bazi smeša klasičnih i hiperrazgranatih alkida sa melaminskim smolama kao prekursorima. Na osnovu dobijenih rezultata potvrđeno je da su sistemi alkid/melaminska smola veoma složeni i da na strukturu nastalih polimernih mreža utiču vrsta i karakteristike korišćenih smola, kao i uslovi umrežavanja istih. Ustanovljeno je da su u strukturi nastale mreže prisutne različite poprečne veze nastale kao rezultat najznačajnijih reakcija koje teku tokom umrežavanja smeša smola:





Osim prikazanih reakcija, zbog polidisperznosti sintetisanih alkidnih smola, mogu teći i neke sporedne reakcije, što ima za posledicu nehomogenost nastale polimerne mreže, koja je potvrđena dinamičko-mehaničkom analizom i DSC merenjima. Pokušana je primena statističke teorije granajućih procesa za opisivanje nekih eksperimentalnih rezultata, ali se pokazalo da ista nije pouzdana za izračunavanje strukturnih parametara nastalih mreža, jer su izučavani sistemi veoma umreženi i složeni.

Na kraju treba naglasiti da su svi projektovani premazi, bez obzira na nesavršenost nastale polimerne mreže, pokazali zadovoljavajuća svojstva. Najbolja svojstva od klasičnih alkidnih premaza ima smeša na osnovu alkida sa etoksilovanim pentaeritritolom i heksametoksimetil melaminskom smolom. Korišćenje hiperrazgranatih alkidnih smola kao veziva u ekološki prihvatljivim premazima ima prednost zbog manjeg sadržaja organskih rastvarača i manje viskoznosti u odnosu na klasične alkidne smole.

5. Zaključci

Sintetisane su klasične alkidne smole polazeći od ricinolne kiseline, anhidrida ftalne kiseline i tri poliola (glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola), kao i hiperrazgranati alkidi na bazi ditrimetilolpropana, dimetilolpropionske kiseline i ricinolne kiseline. Sintetisane smole su umrežavane sa triizobutoksimetil i heksametoksimetil melaminskim smolama u cilju dobijanja umreženog materijala željene strukture i svojstava za primenu u premazima. Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Značaj sintetisanih klasičnih i hiperrazgranatih alkidnih smola je u tome što iste sadrže ricinolnu kiselinu koja se dobija iz ricinusovog ulja kao obnovljive sirovine. Hiperrazgranati alkidi prve i druge generacije kao prekursori premaza predstavljaju nove materijale, mada treba istaći da je teško naći i komercijalne klasične alkide na osnovu čiste ricinolne kiseline.
- U poređenju sa klasičnim alkidnim smolama sličnih molskih masa sintetisani hiperrazgranati alkidi imaju višestruko niže vrednosti za viskoznost na datoj temperaturi, pa je za njihovo rastvaranje i primenu kao prekursora za dobijanje ekološki prihvatljivih premaza potrebna mnogo manja količina organskih rastvarača.
- Na osnovu FTIR spektara smeša alkid/melaminska smola pre i posle umrežavanja pretpostavljeno je da se intenzitet karakterističnih pikova kod umreženih filmova premaza smanjuje, uglavnom, zbog reakcija između hidroksilnih i karboksilnih grupa alkidne smole sa izobutoksimetil i metoksimetil grupama u melaminskim smolama.
- Izučavanjem umrežavanja smeša alkid/melaminska smola DSC metodom ustanovljeno je da temperatura na kojoj je maksimalna brzina umrežavanja zavisi od vrste smola u smeši. Smeše u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola umrežavaju na nižim temperaturama nego smeše sa heksametoksimetil melaminskom smolom, što je i očekivano. Triizobutoksimetil melaminska smola je veoma reaktivna zahvaljujući prisustvu imino grupe u njoj. Smeše u kojima je korišćen alkid sa etoksilovanim pentaeritritolom reaktivnije su u odnosu na smeše u kojima je alkid na bazi glicerina ili trimetilolpropana, kao posledica većeg sadržaja hidroksilnih grupa u smoli. Sa porastom generacije hiperrazgranatog alkida raste reaktivnost smole zbog velike funkcionalnosti

iste. Sintetisane klasične alkidne smole u smeši sa melaminskim smolama umrežavaju u temperaturnom opsegu od 90 do 170 °C, a hiperrazgranati alkidi od 80 do 170 °C, što su uobičajene temperature u tehnologiji lakova koji umrežavaju “pečenjem”.

– Analizom DSC kriva umrežavanja smeša klasičnih alkida i melaminskih smola primenom Ozawa-Flynn-Wall i Kissinger-Akahira-Sunose modela izokonverzije, nađeno je da prividna energija aktivacije reakcije umrežavanja zavisi od stepena reagovanja, što je karakteristično za termoreaktivne materijale. Smeše u kojima je korišćen alkid sa etoksilovanim pentaeritritolom imaju niže prividne energije aktivacije u odnosu na one sa alkidom na osnovu trimetilolpropana i glicerina, što je u saglasnosti sa zapažanjima iz DSC kriva umrežavanja o reaktivnosti klasičnih alkidnih smola sa melaminskim smolama. Primenom Ozawa-Flynn-Wall modela izokonverzije za transformaciju neizotermnih DSC rezultata u izotermne, koji je prvi put primenjen na smeše alkid/melaminska smola, dobijeno je dobro slaganje predviđenih i eksperimentalno određenih stepena reagovanja, što omogućuje izračunavanje kinetičkih parametara umrežavanja u izotermnim uslovima korišćenjem samo eksperimentalnih rezultata dobijenih u dinamičkim uslovima umrežavanja smeša smola. Vrednosti za prividne energije aktivacije umrežavanja smeša hiperrazgranatih alkida i melaminskih smola izračunate Freeman-Carroll metodom potvrdile su da reaktivnost hiperrazgranatih alkida raste sa porastom generacije smole.

– Reometrijskim praćenjem umrežavanja smeša hiperrazgranatih alkida i melaminskih smola ustanovljeno je da temperatura umrežavanja i vrsta melaminske smole imaju veliki uticaj na vreme želiranja smeše. Smeše u kojima korišćena triizobutoksimetil melaminska smola imaju kraće vreme želiranja u odnosu na smeše sa heksametoksimetil melaminskom smolom. Sa porastom generacije hiperrazgranate smole skraćuje se vreme pojave tačke gela. Prividne energije aktivacije umrežavanja izračunate na osnovu dobijenih vrednosti za tačku gela su u saglasnosti sa onim određenim na osnovu DSC kriva umrežavanja smeša smola primenom Freeman-Carroll metode.

– Kod svih ispitivanih uzoraka sadržaj gela, odnosno prividni stepen umreženosti, raste sa porastom temperature umrežavanja. Sadržaj gela raste sa porastom generacije hiperrazgranatih alkida. Potpuna konverzija zapažena je za sve smeše hiperrazgranatih

alkida i melaminskih smola umrežene na 150 °C u trajanju od 60 min. Kod klasičnih alkida samo su smeše na osnovu trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola sa heksametoksimetil melaminskom smolom potpuno umrežile u pomenutim uslovima.

– Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da umreženi filmovi premaza na osnovu smeša sintetisanih klasičnih i hiperrazgranatih alkida sa melaminskih smolama imaju dobru toplotnu stabilnost, budući da početak razgradnje filmova započinje na temperaturama od 281 do 330 °C, što je veoma značajno za njihovu moguću primenu u premazima koji su izloženi visokim temperaturama tokom korišćenja.

– Filmovi premaza dobijeni iz smeša sa heksametoksimetil melaminskom smolom imaju višu tačku prelaska u staklasto stanje (T_g), određenu DSC metodom, u odnosu na filmove dobijene iz smeša u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola. Premazi na osnovu alkida sa etoksilovanim pentaeritritolom imaju više vrednosti T_g u odnosu na druge klasične alkide, što je posledica većeg sadržaja hidroksilnih grupa u smoli preko kojih se odigrava umrežavanje. Potvrđena je teorijska postavka da sa povećanjem sadržaja hidroksilnih grupa raste stepen umreženosti, a time i T_g umreženih uzoraka. Sa porastom generacije hiperrazgranatog alkida raste T_g umreženih filmova premaza. Široke prelazne oblasti na DSC krivama mogu ukazivati da je nastala polimerna mreža nehomogena, kao posledica velikog stepena polidisperznosti sintetisanih hiperrazgranatih alkidnih smola.

– Dinamičko mehaničkom analizom ustanovljeno je da filmovi premaza na osnovu smeša sa heksametoksimetil melaminskom smolom imaju veću gustinu umreženosti u odnosu na filmove premaza dobijene iz smeša u kojima je korišćena triizobutoksimetil melaminska smola. Ti rezultati pokazuju da gustina umreženosti, dobijena na osnovu minimalne vrednosti modula sačuvane energije pri deformaciji uzoraka uvijanjem u platou gumolikog ponašanja na 110 °C, prvenstveno zavisi od vrste melaminske smole u smeši. Time je potvrđeno da je heksametoksimetil melaminska smola veoma efikasan umreživač za alkidne smole. Najveću gustinu umreženosti od premaza na osnovu klasičnih alkida ima onaj dobijen iz smeše alkidne smole sa etoksilovanim pentaeritritolom i heksametoksimetil melaminskom smolom, što je u saglasnosti sa ostalim svojstvima tog premaza. Potvrđena je naučna hipoteza da sa porastom gustine umreženosti raste temperatura prelaska u staklasto stanje, određena kao maksimum

krive zavisnosti modula izgubljene energije od temperature. Dinamičko mehanička analiza premaza na osnovu smeša hiperrazgranatih alkida i melaminskih smola do sada nije diskutovana u naučnim radovima, tako da su rezultati prikazani u ovoj disertaciji dragoceni za povezivanje strukture sa svojstvima premaza. Sa povećanjem generacije hiperrazgranate alkidne smole raste gustina umreženosti i T_g premaza, kao posledica porasta broja krajnjih funkcionalnih grupa u smoli. Širenje krive $\tan \delta$ i smanjenje njene visine kod umreženih hiperrazgranatih alkida u odnosu na klasične tumači se kao posledica ne samo povećane gustine umreženosti, nego i veće nehomogenosti mreže nastale umrežavanjem smeša hiperrazgranatih alkida i melaminskih smola.

– Gotovo svi filmovi premaza imaju najveću vrednost prijanjanja na podlogu i zadovoljavajući sjaj. Tvrdoća filmova premaza veća je, a elastičnost i otpornost na udar manja kod premaza na osnovu hiperrazgranatih alkida u odnosu na one sa klasičnim alkidnim smolama. Hemijska otpornost umreženih hiperrazgranatih alkidnih smola je veća u odnosu na klasične alkide, verovatno zbog veće gustine umreženosti istih u odnosu na umrežene klasične smole. Rezultati dinamičko mehaničke analize umreženih filmova premaza se mogu koristiti za povezivanje strukture smola sa svojstvima premaza. Potvrđeno je da postoji linearna zavisnost između modula izgubljene energije na 25 °C, koji je mera viskoznog odgovora materijala, i tvrdoće premaza određene metodom klatna.

– Ostvaren je cilj postavljen na početku ove disertacije. Umrežavanjem sintetisanih klasičnih i hiperrazgranatih alkida sa melaminskim smolama dobijeni su novi materijali koji mogu naći primenu u premazima. Potvrđeno je da su sistemi alkid/melaminska smola veoma složeni. Dobijeni rezultati u ovim istraživanjima omogućuju da se objasni uticaj građe prekursora na strukturu nastale polimerne mreže, a time i na svojstva premaza. Rezultati istraživanja imaju veliki doprinos u boljem razumevanju složenog procesa umrežavanja koji se odigrava tokom stvaranja filma premaza, što omogućuje kontrolu procesa u praksi i predviđanje konačnih svojstava filma premaza.

– Pretpostavljeno je da bi smeše klasičnih i hiperrazgranatih alkida sa melaminskim smolama (maseni odnos 70:30) bile pogodne za primenu u industriji boja i lakova za dobijanje prevlaka dugog veka upotrebe, izuzetne toplotne i hemijske otpornosti, kao i dobrih mehaničkih svojstava. Korišćenje hiperrazgranatih alkidnih smola kao veziva u

ekološki prihvatljivim premazima ima prednost zbog manjeg sadržaja organskih rastvarača i manje viskoznosti u odnosu na klasične alkide.

6. Reference

- [1] S.J.F. Erich, NMR imaging of curing processes in alkyd coatings, Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2006.
- [2] M. Tomaš, Tehnologija premaznih sredstava, Tehnička knjiga, Zagreb, 1979.
- [3] G. Rikovski, Zaštita premazima, Hemijsko-tehnološki priručnik, Beograd, 1992.
- [4] P. Nylen, E. Sunderland, Modern Surface Coatings, John Wiley & Sons Inc., New York, 1965.
- [5] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [6] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [7] B. Arežina, Zbornik referata savetovanja „Savremeni postupci zaštite materijala organskim i metalnim prevlakama“, Zagreb, 1981.
- [8] M. Jaćović, Letnja škola o polimernim prevlakama, Zbornik radova, Dubrovnik, 1985.
- [9] N. Rački-Weihnacht, Boje i lakovi - jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi, Zagreb, 2004.
- [10] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, Organic Coatings: Science and Technology, 2. Izdanje, New York, 1999.
- [11] R Lambourne (editor), T.A. Strivens (editor), Paint and Surface Coatings: Theory and Practice, Woodhead Publishing; Second Edition, 1999.
- [12] C.R. Martens, Technology of Paints Varnishes & Lacquers, Robert E. Krieger Publishing Co., Melbourne, 1973.
- [13] H.F. Payne, Organic Coating Technology, Vol. 1, John Wiley & Sons., New York, 1954.
- [14] P. Oldring (Editor), G. Hayward (Editor), A Manual of resins for surface coatings, Vol. 1, SITA Technology, London 1987.
- [15] M. Antonijević, Rečnik savremenih premaznih sredstava, Privredni pregled, Beograd, 1992.
- [16] C. Karakaya, Synthesis of oil based hyperbranched resins and their modification with melamine formaldehyde resin, M.Sc. thesis, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 2005.
- [17] R. Vaupotić, N. Rački-Weihnacht, Savremeni trendovi u razvoju premaza za zaštitu premaza, Zbornik radova seminara „Zaštita od korozije primjenom premaza“, Zagreb, 2007.
- [18] S. Nikolov, Industrija premaznih sredstava-ekologija i pravci razvoja, XIX Simpozijum o koroziji i zaštiti materijala, Tara, 2004.
- [19] I. Esih, Uloga premaza u zaštiti materijala od korozije, Seminar-Zaštita od korozije primjenom premaza, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
- [20] S. D. Cramer, B. S. Covino, Metals Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International, Materials Park, OH, 2003.

- [21] I. Draškoci, Sinteza alkidnih smola, Seminarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1985.
- [22] Z.O. Oyman, Towards Environmentally Friendly Catalysts For Alkyd Coatings, Printed by Printpartners Ipskamp, Enschede, The Netherlands, 2005.
- [23] A. Johanides, Boje i lakovi, Tehnička knjiga, Zagreb, 1960.
- [24] H.D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, Food Chemistry, Vol. 4, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.
- [25] P. Oldring (Editor), G. Hayward (Editor), A Manual for Resins for Surface Coatings Vol. 2, SITA Technology, London 1993.
- [26] J. Đonlagić, Hemija makromolekula, Praktikum, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2004.
- [27] Z. Petrović, Eksperimentalna hemija i tehnologija polimera, Tehnološki fakultet, Novi Sad 1979.
- [28] M. Kliškić, L. Vrsalović, Vježbe iz tehnologije površinske zaštite, Kemijsko-Tehnološki Fakultet, Split, 2005.
- [29] V. Šimunović, I. Juraga, Polimeri 26(1) (2005) 12.
- [30] V. Biethan, K. Hornung, Chemiker – Zeitung 96 (1972) 208.
- [31] G. Odian, Principles of Polymerization, Hoboken, Wiley-Interscience, New Jersey, 2004.
- [32] A.R. Marrion, The Chemistry And Physics Of Coatings, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
- [33] V. Vargha, Gy. Kiss, J. Therm. Anal. Cal. 76 (2004) 295.
- [34] P. Kalenda, A. Kalendova, Pigm. Resin. Technol. 31 (2002) 27.
- [35] V.D. Athawale, A.V. Chamankar, J. Am. Chem. Soc. 75 (1998) 887.
- [36] R. Radičević, J. Budinski-Simendić, J. Serb. Chem. Soc. 70 (2005) 593.
- [37] M. Jovičić, R. Radičević, V. Simendić, Hem. Ind. 64(6) (2010) 519.
- [38] J. Filipović, J. Veličković, Z. Batalović, M. Trifunović, Thermochim. Acta 149 (1989) 341.
- [39] W.S. Kohl, J. Frei, B.R. Trethewey, Congress TAPPI 1996 Plastic Laminates Symposium, INCONNU, Vol. 79 (1996) 199.
- [40] S. Gan, B. Tan, J. Appl. Polym. Sci. 80 (2001) 2309.
- [41] D.R. Bauer, G.F. Budde, J. Appl. Polym. Sci. 28 (1983) 253.
- [42] J.K. Haken, M.R. Green, J. Chromatogr. A. 396 (1987) 121.
- [43] L.M. Santos, E. Coser, Fench-Brazilian Meeting on Polymers, FBPOL, Florianopolis, 2005.
- [44] G.L. Marshall, Eur. Polym. J. 22 (1986) 217.
- [45] M. Jovičić, R. Radičević, J. Budinski-Simendić, J. Therm. Anal. Cal. 94 (2008) 143.
- [46] J.E. Vitela, E. Nahmad-Achar, J. Coat. Technol. Res. 3 (2008) 539.
- [47] D.S. Dias, M. Spirandeli Crespi, C.A. Ribeiro, J. Therm. Anal. Cal. 94 (2008) 539.
- [48] V. Atimuttigul, S. Damrongsakkul, W. Tanthapanichakoon, Korean J. Chem. Eng. 23 (2006) 672.

- [49] D.S. Dias, M.S. Crespi, C.A. Ribeiro, J.L.S. Fernandes, H.M.G. Cerqueira, J. Therm. Anal. Cal. 91 (2008) 409.
- [50] M.V. Alonso, M. Oliet, J. Garcia, F. Rodriguez, J. Echeverria, J. Therm. Anal. Cal. 86 (2006) 797.
- [51] N. Gabilondo, M. Lopez, J.A. Ramos, J.M. Echeverria, I. Mondragon, J. Therm. Anal. Cal. 90 (2007) 229.
- [52] X. Ramis, J.M. Salla, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 35 (1997) 371.
- [53] M. Jovičić, R. Radičević, Hem. Ind. 63(6) (2009) 629.
- [54] J. Budinski-Simendić, Provera teorija nastajanja i gumolike elastičnosti polimernih mreža na modelnim poli(uretano-izocijanuratskim sistemima), Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 1995.
- [55] H. Deligöz, T. Yalcinyuva, S. Özgümüş, Eur. Polym. J. 41 (2005) 771.
- [56] J. Budinski-Simendić, Plas. i guma 15(4) (1995) 164.
- [57] J.J. Aklonis, W.J. MacKnight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, John Wiley and Sons, New York, 1983.
- [58] K. Dušek, M. Duškova-Smrčková, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1215.
- [59] S. Petrović, Lj. Rašković, Svet polimera 3 (2000) 6.
- [60] E.S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem. 62 (1958) 394.
- [61] L.W. Crane, P.J. Dynes, D.H. Kaelble, Journal of Polymer Science. Sec. Polymer Letters 11 (1973) 533.
- [62] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702.
- [63] T. Ozawa, Thermochim. Acta 356 (2000) 173.
- [64] D. W. van Krevelen, Properties of Polymers, 3rd Edition, Elsevier Science Publishers, Oxford, 1990.
- [65] P.R. Dvornić, D. Tomalia, J. Serb. Chem. Soc. 61 (1996) 1039.
- [66] G. Newkome, C. Moorefield, F. Vögtele, Dendritic molecules: concepts, syntheses, perspectives, Wiley-VCH, The 1st edition, Weinheim, 1996.
- [67] P.R. Dvornić, Hemijski pregled 5 (1997) 154.
- [68] S.J. Teertstra, M. Gauthier, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 277.
- [69] P.R. Dvornić, D.A. Tomalia, Dendritic Polymers. Divergent Synthesis(Starburst Polyamidoamine Dendrimers), in Polymeric Materials Encyclopedia, J. C. Salamone, Ed., CRC Press, Boca Raton, Vol. 3, strane 1814-1830, 1996.
- [70] L. Hobson, R. Harrison, Curr. Opin. Solid. St. M. 2 (1997) 683.
- [71] D.A. Tomalia, J.M.J. Frechet, Dendrimers and Other Dendritic Polymers, John Wiley & Sons Inc., New York, 2002.
- [72] M. Seiler, Chem. Eng. Technol. 25 (2002) 237.
- [73] M. Johansson, T. Glauser, A. Jansson, A. Hult, E. Malmström, H. Claesson, Prog. Org. Coat. 48 (2003) 194.
- [74] S. Tasić, Sinteza, struktura i svojstva hiperrazgranatih uretano-akrilata, Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2004.
- [75] P. E. Froehling, Dyes. Pigments 48 (2001) 187.
- [76] R. Esfand, D. Tomalia, Drug. Discov. Today 6 (8) (2001) 427.

- [77] H. Frey, C. Schlenk, *Top. Curr. Chem.* 210 (2000) 70.
- [78] F. Aulenta, W. Hayes, S. Rannard, *Euro. Polym. J.* 39 (2003) 1741.
- [79] M. Jikei, M. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1233.
- [80] A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *Adv. Polym. Sci.* 143 (1999) 1.
- [81] D.A. Tomalia, J.M.J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 40 (2002) 2719.
- [82] G. Newkome, C. Moorefield, F. Vögtele, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*, Wiley-VCH, Germany, 2001.
- [83] O.A. Matthews, A.N. Shipway, F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* 23 (2004) 1.
- [84] K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 453.
- [85] P.R. Dvornić, D.A. Tomalia, *J. Serb. Chem. Soc.* 61(11) (1996) 1039.
- [86] P.R. Dvornić, D.A. Tomalia, *Curr. Opin. Colloid. In.* 1 (1996) 221.
- [87] G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts Syntheses, Perspectives*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Vajnhajm, 1996.
- [88] N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. France* 132 (1995) 875.
- [89] D. Tomalia, H. Durst, *Top. Curr. Chem.* 165 (1993) 197.
- [90] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2718.
- [91] F. Vögtle, W. Wehner, E. Buhleier, *Synthesis* 55 (1978) 155.
- [92] D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, J. Smith, *Polym. J.* 17 (1985) 117.
- [93] G. Newkome, Z. Yao, G. Baker, V. Gupta, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2003.
- [94] C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7638.
- [95] S.J.E. Mulders, A.J. Brouwer, P.G. J. van der Meer, R.M.J. Liskamp, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 631.
- [96] P. M. Bayliff, W. J. Feast, D. Parker, *Polym. Bull.* 29 (1992) 265.
- [97] A.B. Padias, H.K. Hall, D.A. Tomalia, J.R. Mc Connel, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 5305.
- [98] I. Ihre, A. Hult, E. Söderlind, *J. Am. Chem. Soc.* 27 (1996) 6388.
- [99] Polymer Factory AB, Stockholm, Sweden. <http://www.polymerfactory.com>
- [100] Dendritech Inc., Midland, Michigan, USA. <http://www.dendritech.com>
- [101] Dendritic Nanotechnologies, Inc., Midland, MI, USA. <http://www.dnanotech.com>
- [102] G. Hermanson, *Bioconjugate Techniques*, The 2nd Edition, Academic Press of Elsevier, Rockford, Illinois, 2008.
- [103] D.A. Tomalia, A.M. Naylor, W.A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Edit.* 29 (1990) 138.
- [104] J.M.J. Fréchet, *Science* 263 (1994) 1710.
- [105] J. Vuković, *Synthesis and characterization of aliphatic hyperbranched polyesters*, Ph.D. thesis, Universität Osnabrück, Germany, 2006.
- [106] M. Burkinshaw, M. Mignanelli, P. E. Froehling, *Dyes. Pigments.* 53 (2002) 229.
- [107] Y.H. Kim, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 36 (1998) 1685.
- [108] P.R. Dvornić, D.A. Tomalia, *Macromol. Symp.* 98 (1995) 403.
- [109] Y.H. Kim, O.W. Webster, *Macromolecules* 25 (1992) 5561.
- [110] C.J. Hawker, R. Lee, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4583.
- [111] R. Hanselmann, D. Holter, H. Frey, *Macromolecules* 31 (1998) 3790.
- [112] H.R. Kricheldorf, Q.Z. Zang, G. Schwarz, *Polymer* 23 (1982) 1821.
-

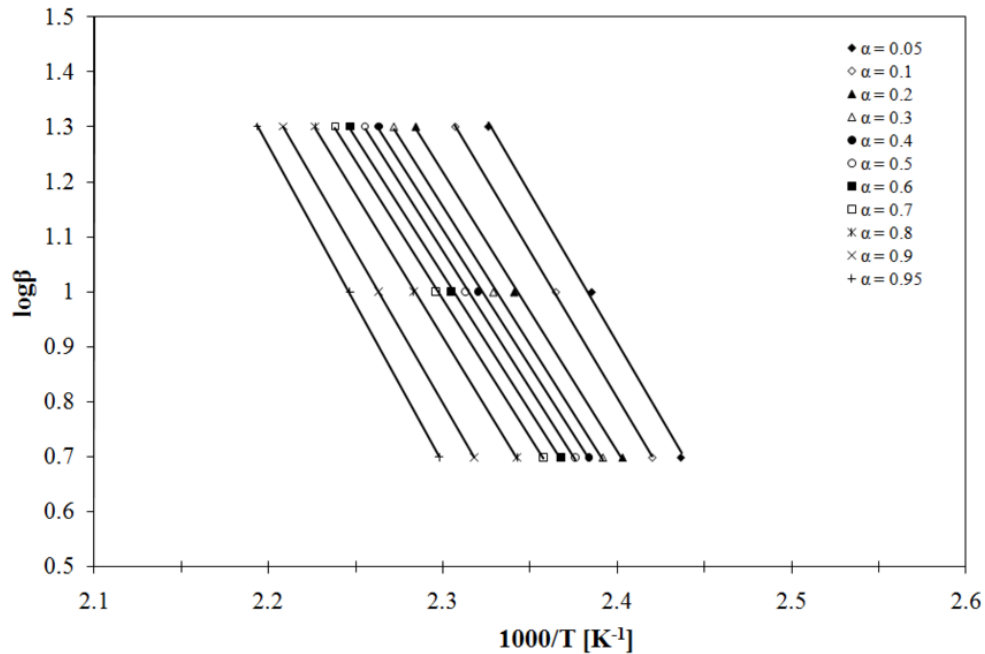
- [113] W.J. Feast, A.J. Keeney, A.M. Kenwright, D. Parker, *Chem. Commun.* 18 (1997) 1749.
- [114] N. Yamaguchi, J.S. Wang, J.M. Hewitt, W.C. Lenhart, T.H. Mourey, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 40 (2002) 2855.
- [115] E. Malmström, A. Hult, *JMS Rev. Macromol. Chem. Phys.* C37(3) (1997) 555.
- [116] E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules* 28 (1995) 1698.
- [117] A. Burgath, A. Sunder, H. Frey, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 782.
- [118] H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules* 33 (2000) 3039.
- [119] E. Žagar, M. Žigon, *Macromolecules* 35 (2002) 9913.
- [120] E. Žagar, M. Žigon, *J. Chromatogr. A* 1034 (2004) 77.
- [121] R. Mezzenga, L. Boogh, J.A.E. Manson, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 787.
- [122] T.J. Mulkern, N.C. Beck Tan, *Polymer* 41 (2000) 3193.
- [123] S. Simić, B. Dunjić, S. Tasić, B. Božić, D. Jovanović, I. Popović, *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 43.
- [124] J. Vuković, B. Božić, M. Lechner, S. Jovanović, *Hem. Ind.* 56(11) (2002) 473.
- [125] A. Blencowe, L. Davidson, W. Hayes, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 1955.
- [126] A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 31 (1993) 619.
- [127] R.A.T.M. van Benthem, *Prog. Org. Coat.* 40 (2000) 203.
- [128] B. Pettersson, K. Sorensen, *Proceedings of the 21st Waterborne, Higher Solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans, 1994.*
- [129] B. Bruchmann, R. Königer, H. Renz, *Macromol. Symp.* 187 (2002) 271.
- [130] K. Manczyk, P. Szewczyk, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 99.
- [131] J. Lange, E. Stenroos, M. Johansson, E. Malmström, *Polymer* 42 (2001) 7403.
- [132] A. Asif, W. Shi, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 933.
- [133] S. Zhu, W. Shi, *Polym. Int.* 51 (2002) 223.
- [134] R.B. Frings, M. Wend, *DIC Technical Review* 9 (2003) 43.
- [135] H. Wei, H. Kou, W. Shi, K. Nie, X. Shen, *J. Coat. Technol. Res.* 75 (2003) 939.
- [136] C. Karakaya, G. Gündüz, L. Aras, I. Mecidoğlu, *Prog. Org. Coat.* 59 (2007) 265.
- [137] E.A. Murillo, P.P. Vallejo, B.L. Lopez, *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 235.
- [138] E. Bat, G. Gündöz, D. Kısakürek, I.M. Akhmedov, *Prog. Org. Coat.* 55 (2006) 330.
- [139] E. Žagar, M. Žigon, S. Podzimek, *Polymer* 47 (2006) 166.
- [140] J. Vuković, M.D. Lechner, S. Jovanović, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007) 2321.
- [141] J. Vuković, M.D. Lechner, S. Jovanović, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1493.
- [142] T. Hsieh, C. Tiu, G.P. Simon, *Polymer* 42 (2001) 1931.
- [143] J. Vuković, S. Jovanović, M.D. Lechner, V. Vodnik, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 2925.
- [144] A. Luciani, C.J.G. Plummer, T. Nguyen, L. Garamszegi, J.A.E. Manson, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 42 (2004) 1218.
- [145] E. Žagar, M. Huskić, J. Grdadolnik, M. Žigon, A.Z. Valant, *Macromolecules* 38 (2005) 3933.
- [146] J. Zhang, Q. Guo, B. Fox, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 48 (2010) 417.
- [147] P. Czech, L. Okrasa, G. Boiteux, F. Mechin, J. Ulanski, *J. Non-Cryst. Solids.* 351 (2005) 2735.
-

- [148] J. Vuković, M. Pergal, S. Jovanović, V. Vodnik, *Hem. Ind.* 62 (2008) 353.
- [149] R. Reul, J. Nguyen, T. Kissel, *Biomaterials* 30 (2009) 5815.
- [150] S. Chen, X.Z. Zhang, S.X. Cheng, R.X. Zhuo, Z.W. Gu, *Biomacromolecules* 9 (2008) 2578.
- [151] L.J. Hobson, W.J. Feast, *Polymer* 40 (1999) 1279.
- [152] J.B. Baek, H. Qin, P.T. Mather, L.S. Tan, *Macromolecules* 35 (2002) 4951.
- [153] E. Džunuzović, S. Tasić, B. Božić, D. Babić, B. Dunjić, *Progr. Org. Coating.* 52 (2005) 136.
- [154] J. Vuković, S. Jovanović, M.D. Lechner, V. Vodnik, *Synthesis and Molecular Structure Investigation of Aliphatic Hyperbranched Polyesters*, in: J.N. Lee (Ed.) *Modern Trends in Macromolecular Chemistry*, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2009, p. 39-59.
- [155] C. Pugh, A. Singh, R. Samuel, K.M. Bernal Ramos, *Macromolecules* 43 (2010) 5222.
- [156] A. Burgath, A. Sunder, H. Frey, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 782.
- [157] J. Džunuzović, S. Jovanović, L.D. Manfred, *Hem. Ind.* 64(6) (2010) 547.
- [158] Z. Petrović, *Praktikum iz fizičke hemije makromolekula*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1992.
- [159] H. Stutz, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 33 (1995) 333.
- [160] K.L. Wooley, C.J. Hawker, J.M. Pochan, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* 26 (1993) 1514.
- [161] F. Chu, C.J. Hawker, *Polym. Bull.* 30 (1993) 265.
- [162] K.L. Wooley, J.M.J. Fréchet, C.J. Hawker, *Polymer* 35 (1994) 4489.
- [163] E. Malmström, A. Hult, U.W. Gedde, F. Liu, R.H. Boyd, *Polymer* 38 (1997) 4873.
- [164] E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 3199.
- [165] J. Vuković, D. Steinmeier, M.D. Lechner, S. Jovanović, B. Božić, *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006) 1903.
- [166] M. Rogunova, T.Y.S. Lynch, W. Pretzer, M. Kulzick, A. Hiltner, E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1207.
- [167] A. Atarsia, R. Boukhili, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 607.
- [168] H. Szocik, R. Jantas, *J. Therm. Anal. Cal.* 78 (2004) 897.
- [169] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, *Polym. Test.* 27 (2008) 55.
- [170] S. Martinez, I. Štern, *Korozija i zaštita – eksperimentalne metode*, Hinus, Zagreb, 1999.
- [171] A. Goldshmidt, H.J. Streitberger, *BASF handbook on basic of coating technology*, Berlin, 2002.
- [172] R. Radičević, M. Jovičić, J. Budinski-Simendić, *Progr. Org. Coat.* 71 (2011) 256.
- [173] S. Gan, K. Teo, *Pigm. Resin Technol.* 28 (1999) 283.
- [174] K. Holmberg, *High solid alkyd resin*, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
- [175] Z. Petrović, Z. Zavargo, *J. Appl. Polym. Sci.* 32 (1986) 4353.
- [176] J. Gao, M. Zhao, J. Qin, *Iranian Polym. J.* 15 (2006) 425.
- [177] C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.* 32 (1986) 3445.
- [178] CoRes System, *Podaci o proizvodima*, Beograd, 2008.
-

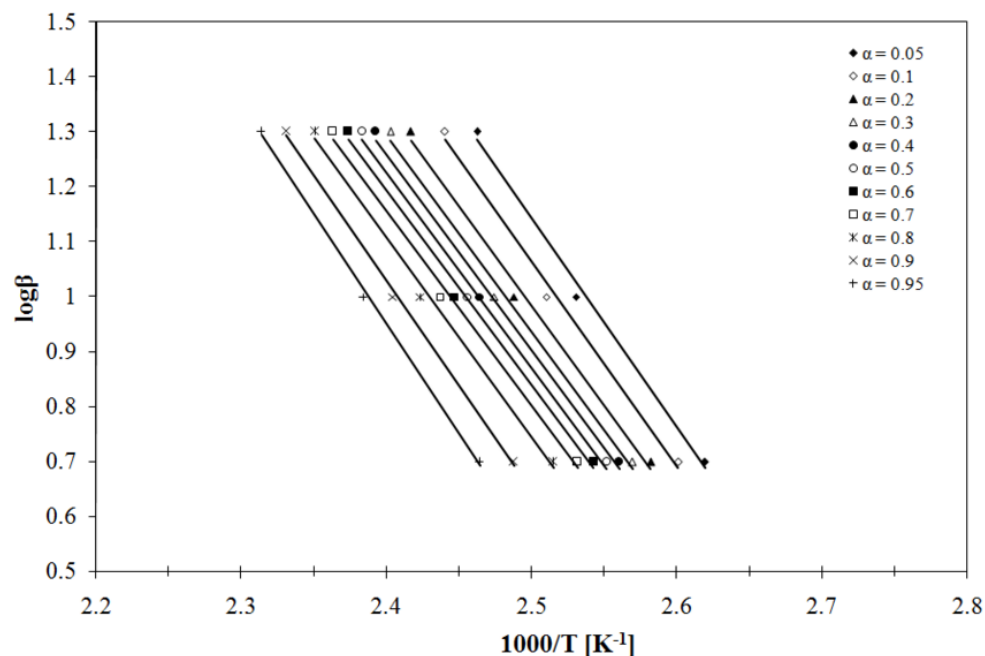
- [179] F.M.B. Coutinho, M.C. Delpech, *Polym. Degrad. Stab.* 70 (2000) 49.
- [180] L.W. Hill, *Prog. Org. Coat.* 31 (1997) 235.
- [181] E. Urbaczewski-Espuche, J. Galy, J. Gerard, J. Pascault, H. Sautereau, *Polym. Eng. Sci.* 31 (1991) 1572.
- [182] G. Levita, S. Petris, A. Marchetti, A. Lazzeri, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 2348.
- [183] D. Katz, A.V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.* 4 (1963) 417.
- [184] T.M. Donnellan, D. Roylance, *Polym. Eng. Sci.* 32 (1992) 415.
- [185] P. Chittavanich, K. Miller, M.D. Soucek, *Prog. Org. Coat.* (2011),
doi:10.1016/j.porgcoat.2011.02.005, Article in Press
- [186] D. Katz, A.V. Tobolsky, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 2 (1964) 1587.
- [187] L.W. Hill, *Paint and Coating Testing Manual*, J. V. Koleske Ed., Fourteenth Ed.
Gardner-Sward Handbook, ASTM, Philadelphia, PA, 1995, Ch. 46, p. 534.
- [188] L.E. Nielsen, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*C3 (1969) 69.
- [189] E. Žagor, J. Grdadolnik, *J. Mol. Struct.* 658 (2003) 143.
- [190] C.J.G. Plummer, A. Luciani, T.Q. Nguyen, L. Garamszegi, M. Rodlert, J.A.E. Manson,
Pol. Bull. 49 (2002) 77.
- [191] E. Malmström, F. Liu, R. Boyd, A. Hult, U. Gedde, *Polym. Bull.* 32 (1994) 679.
- [192] J.M. Laza, C.A. Julian, E. Larrauri, M. Rodriguez, L.M. Leon, *Polymer* 40 (1998) 35.
- [193] C.Y.M. Tung, P.J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1982) 569.
- [194] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York,
1953.
- [195] A.L. Andradý, C.M. Nunez, B.S. Chiou, S.A. Khan, *Polym. Eng. Sci.* 42 (2002) 2065.
- [196] E. Žagar, M. Žigon, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 53.
- [197] B. Voit, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 43 (2005) 2679.
- [198] S. Tasić, B. Božić, B. Dunjić, *Hem. Ind* 58 (2004) 505.

7. Prilozi

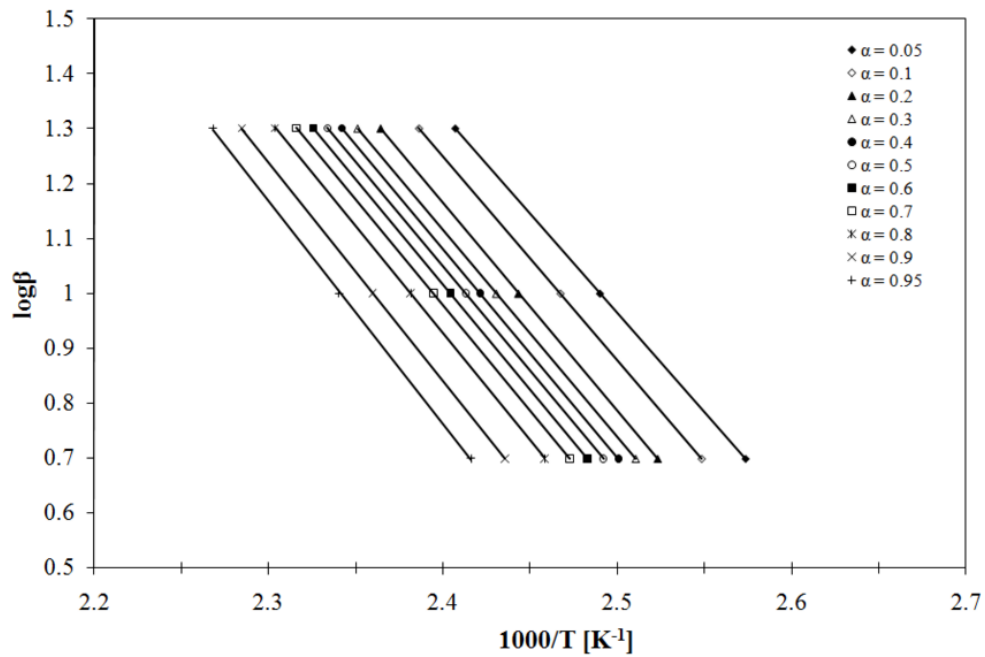
7.1. Prilog 1



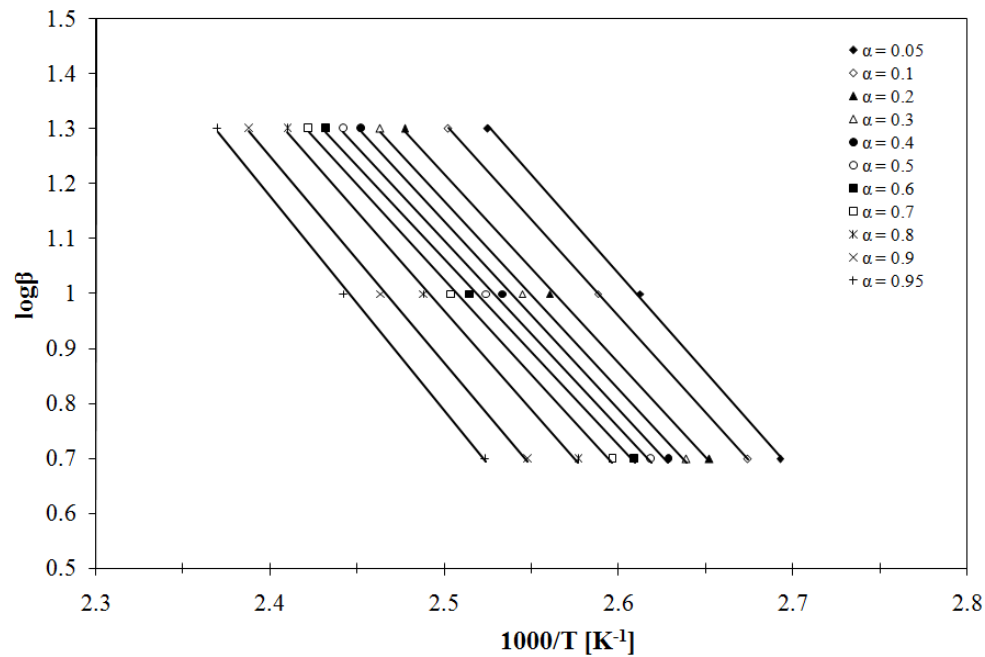
Prilog 7.1.1. Zavisnost $\ln\beta$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše AG/HMMM, Ozawa–Flynn–Wall model izokonverzije



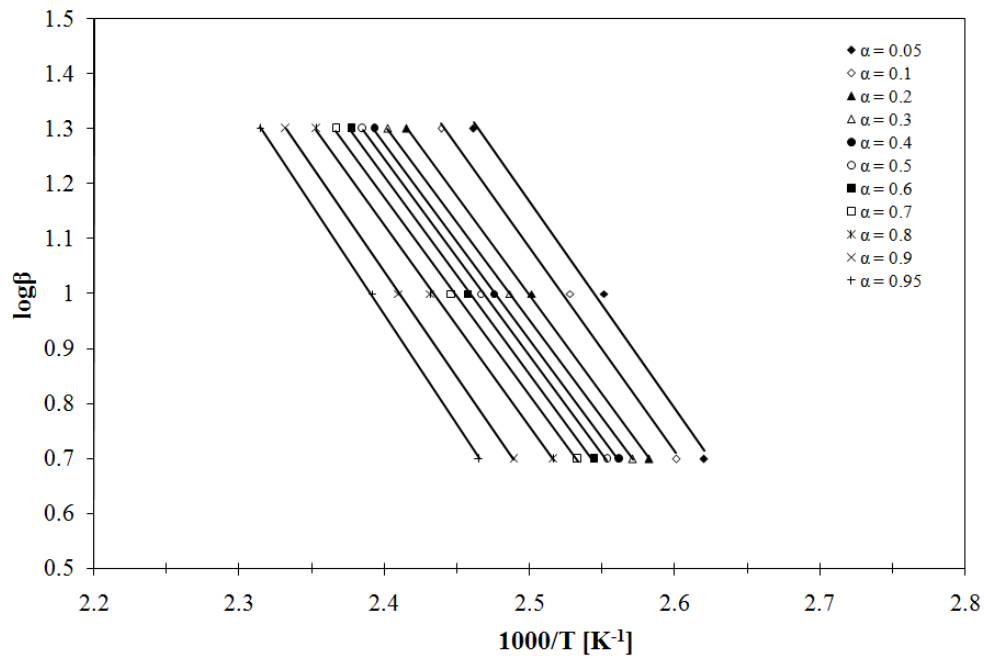
Prilog 7.1.2. Zavisnost $\ln\beta$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše ATMP/TIBMM, Ozawa–Flynn–Wall model izokonverzije



Prilog 7.1.3. Zavisnost $\ln\beta$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše ATMP/HMMM, Ozawa–Flynn–Wall model izokonverzije

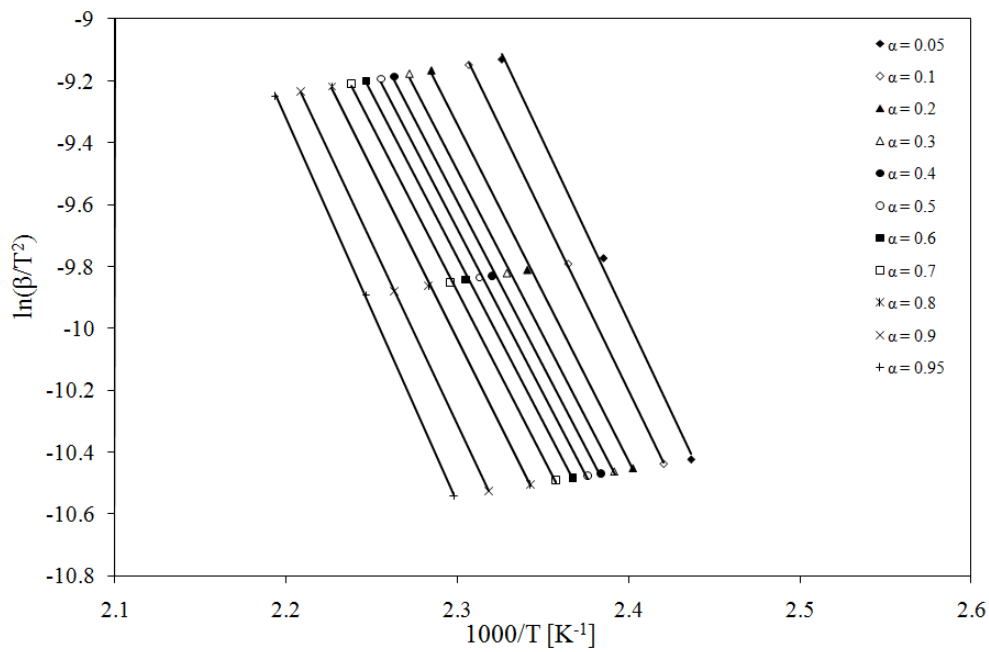


Prilog 7.1.4. Zavisnost $\ln\beta$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše AEP/TIBMM, Ozawa–Flynn–Wall model izokonverzije

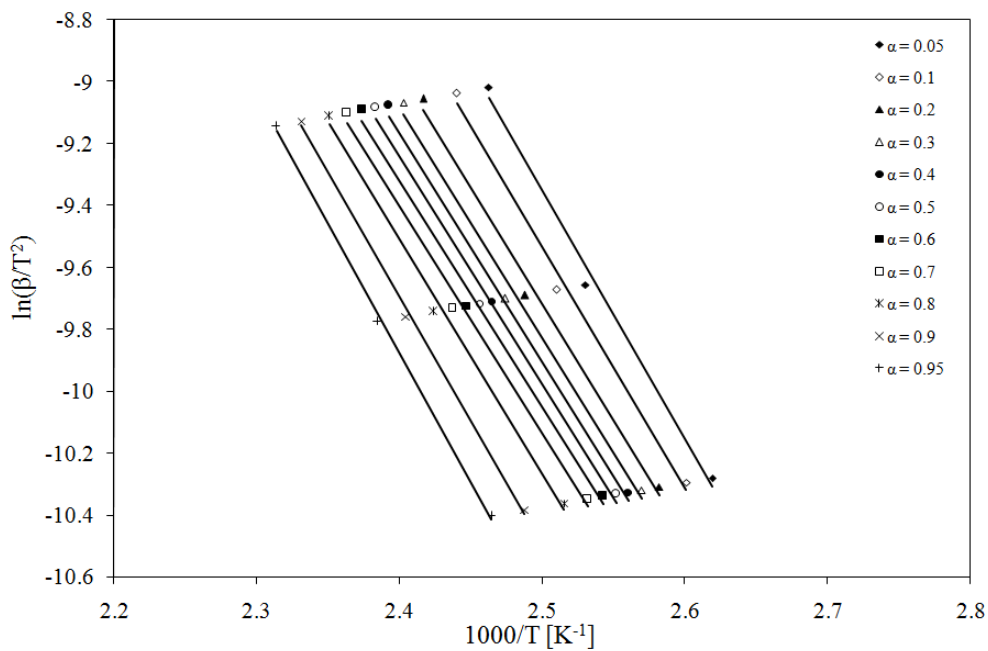


Prilog 7.1.5. Zavisnost $\ln \beta$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše AEP/HMMM, Ozawa–Flynn–Wall model izokonverzije

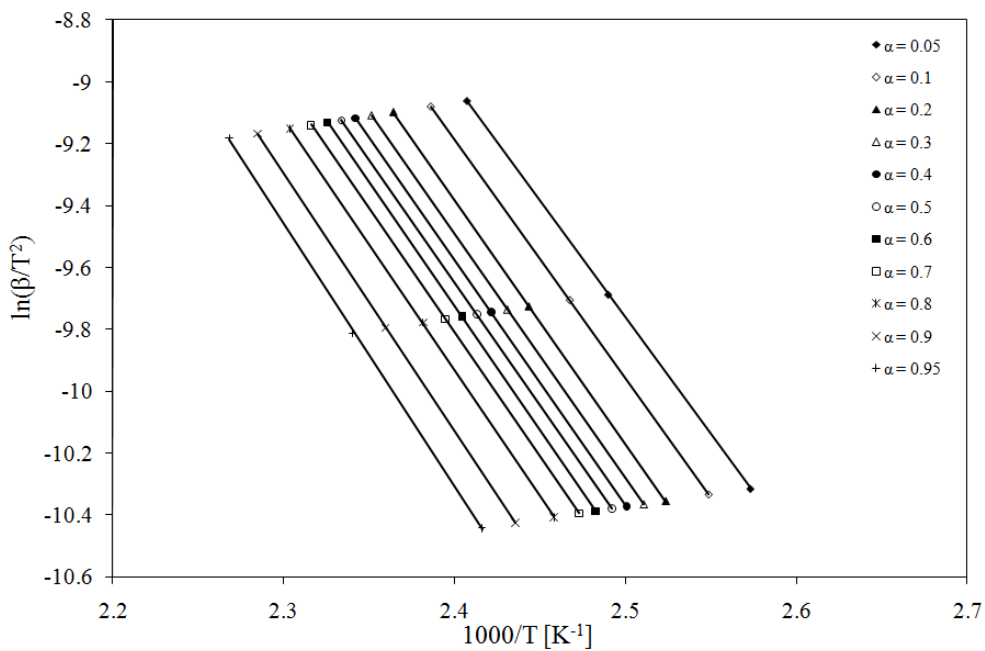
7.2. Prilog 2



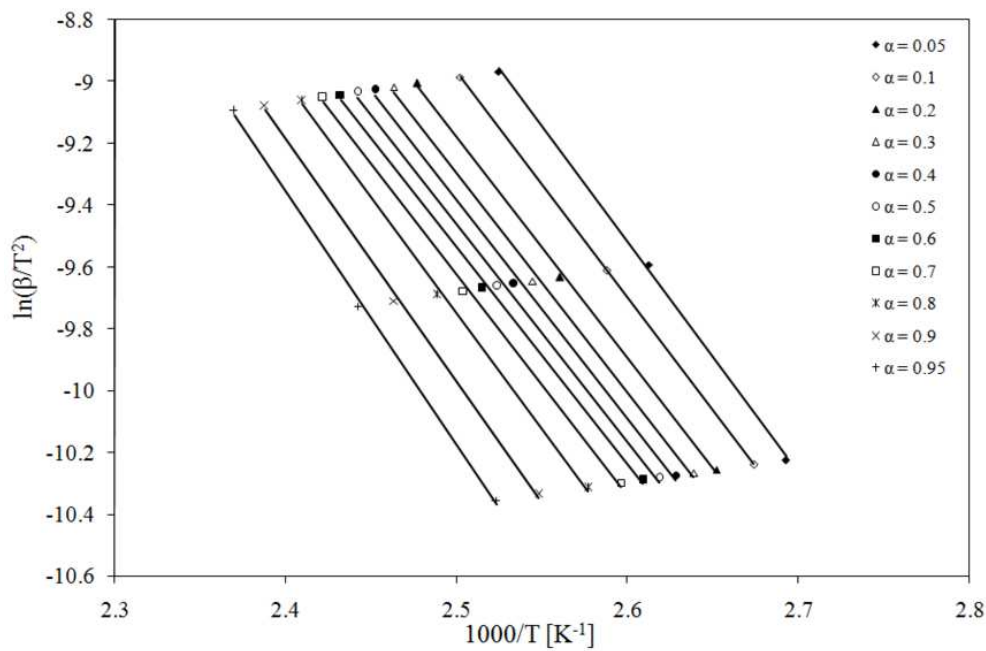
Prilog 7.2.1. Zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše smeša AG/HMMM, Kissinger–Akahira–Sunose model izokonverzije



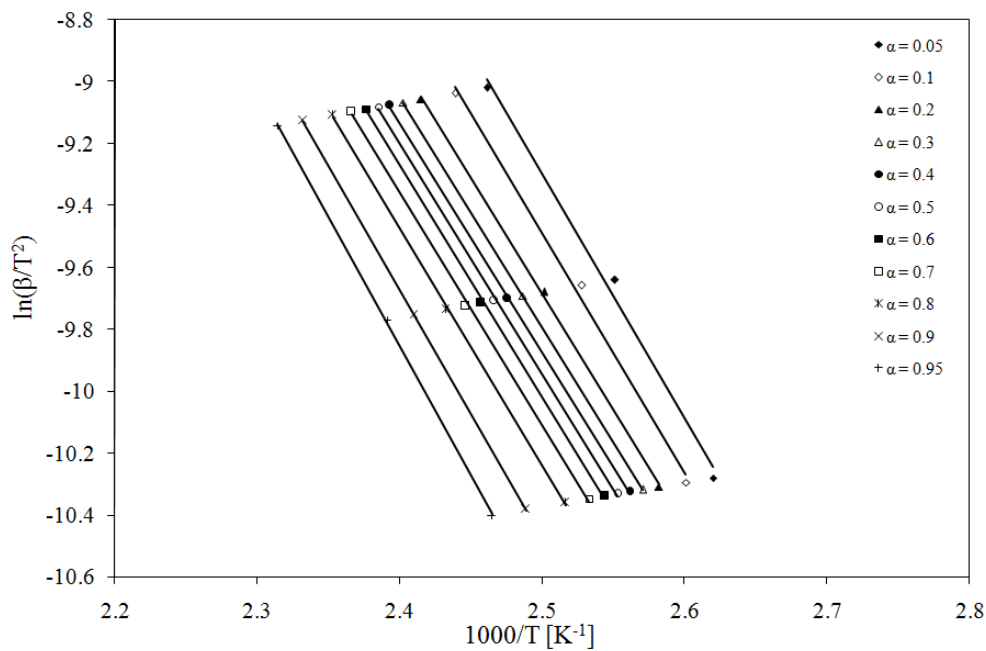
Prilog 7.2.2. Zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše ATMP/TIBMM, Kissinger–Akahira–Sunose model izokonverzije



Prilog 7.2.3. Zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše ATMP/HMMM, Kissinger–Akahira–Sunose model izokonverzije

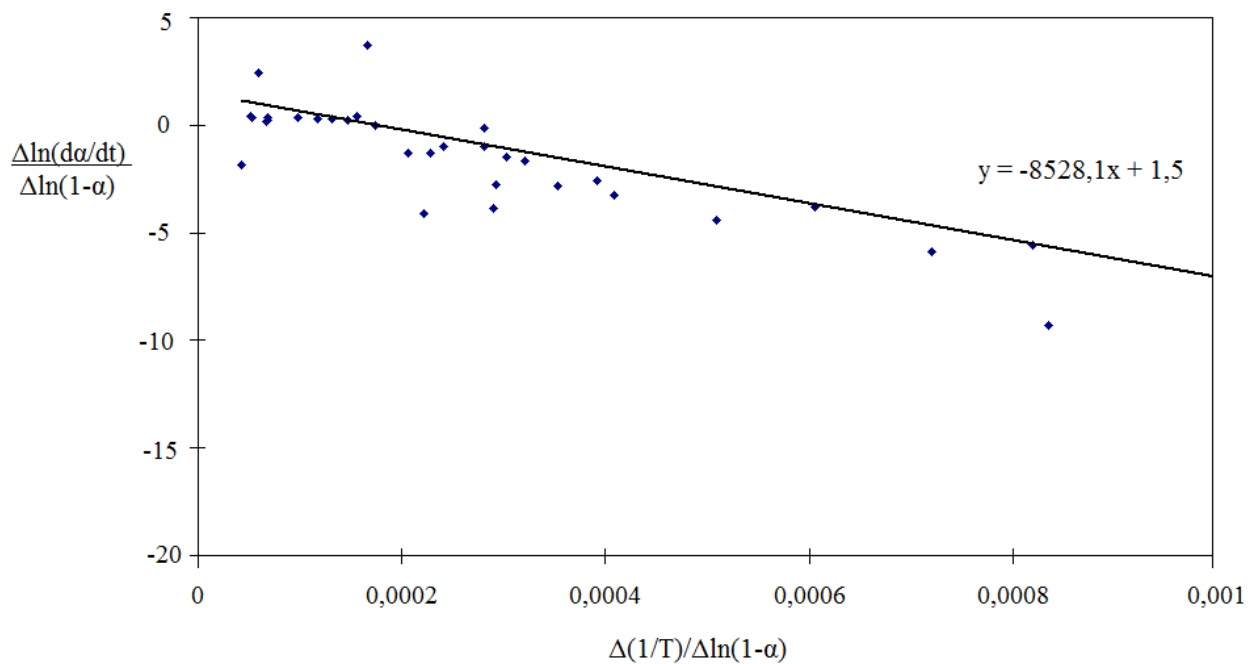


Prilog 7.2.4. Zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše smeša AEP/TIBMM, Kissinger–Akahira–Sunose model izokonverzije

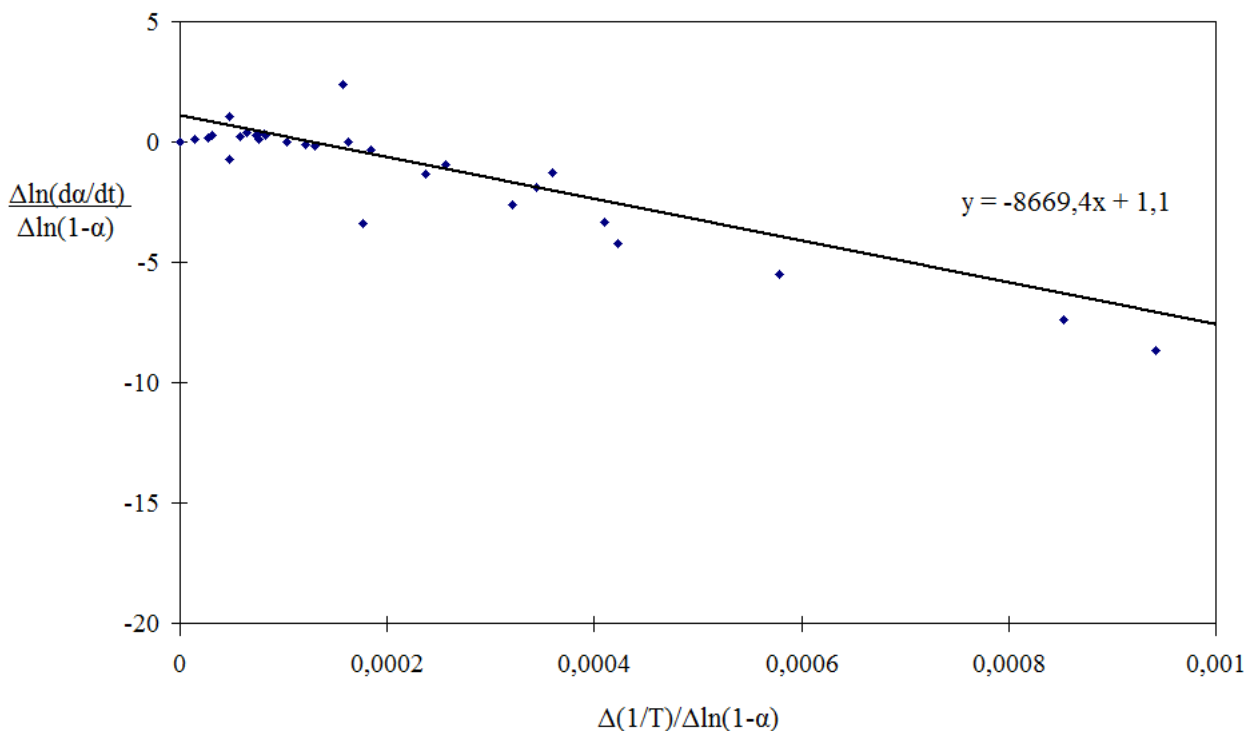


Prilog 7.2.5. Zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ od recipročne vrednosti temperature umrežavanja smeše smeša AEP/HMMM, Kissinger–Akahira–Sunose model izokonverzije

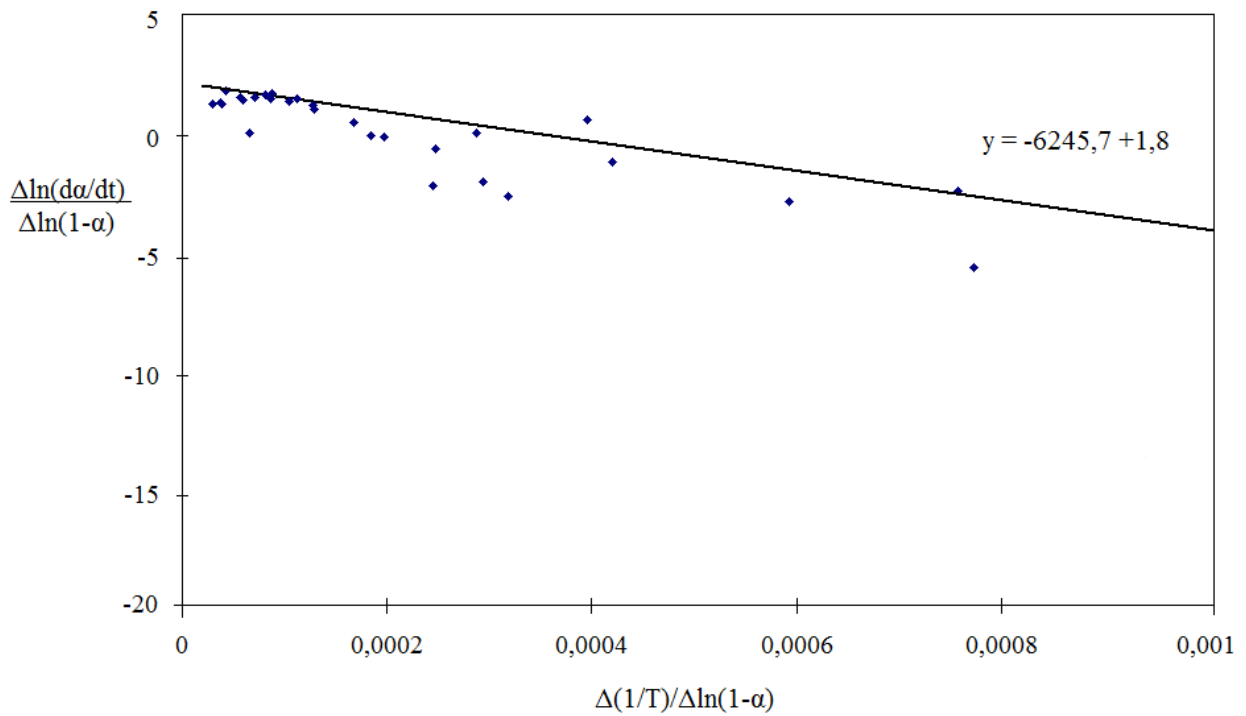
7.3. Prilog 3



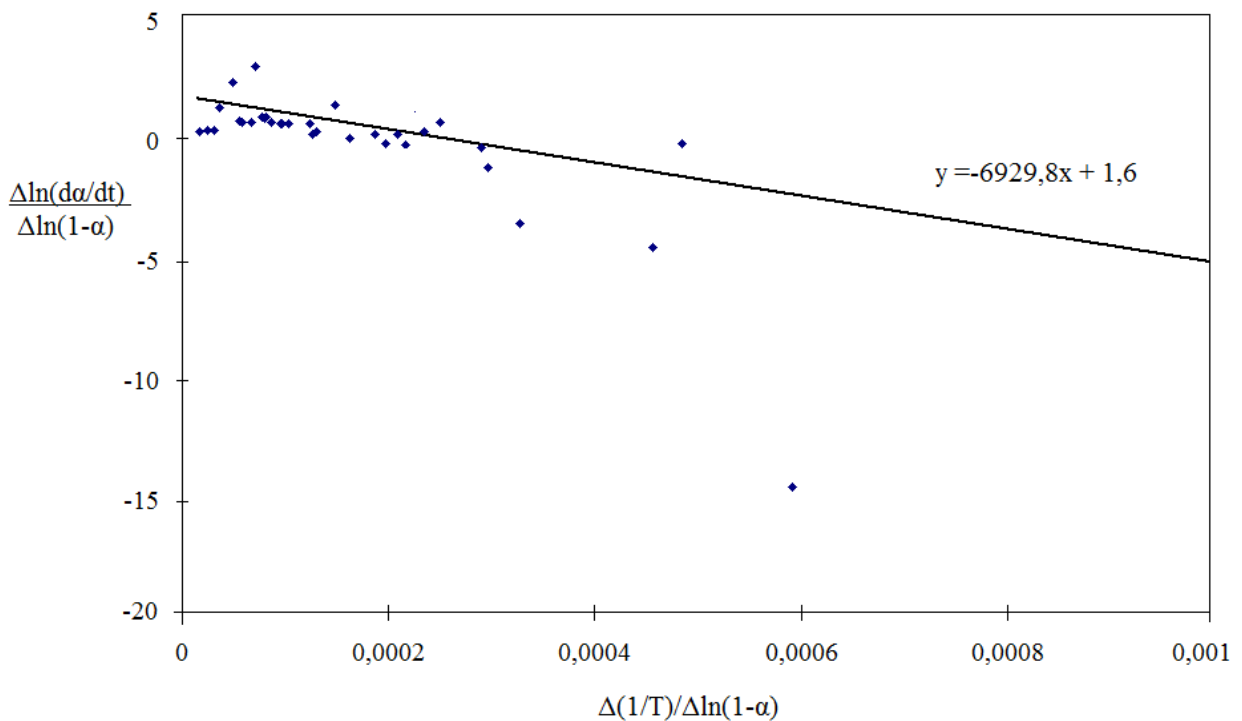
Prilog 7.3.1. Dijagram dobijen primenom Freeman–Carroll metode za smešu HRA1/TIBMM iz kojeg je određen red reakcije i energija aktivacije



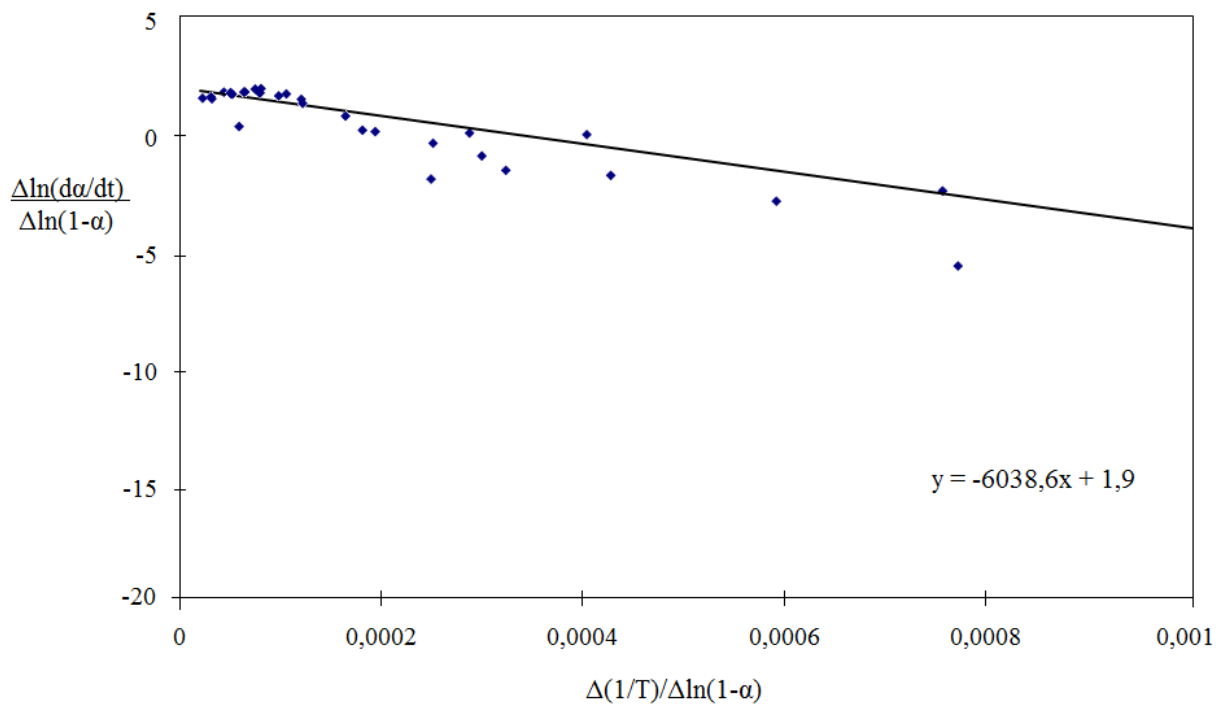
Prilog 7.3.2. Dijagram dobijen primenom Freeman–Carroll metode za smešu HRA1/HMMM iz kojeg je određen red reakcije i energija aktivacije



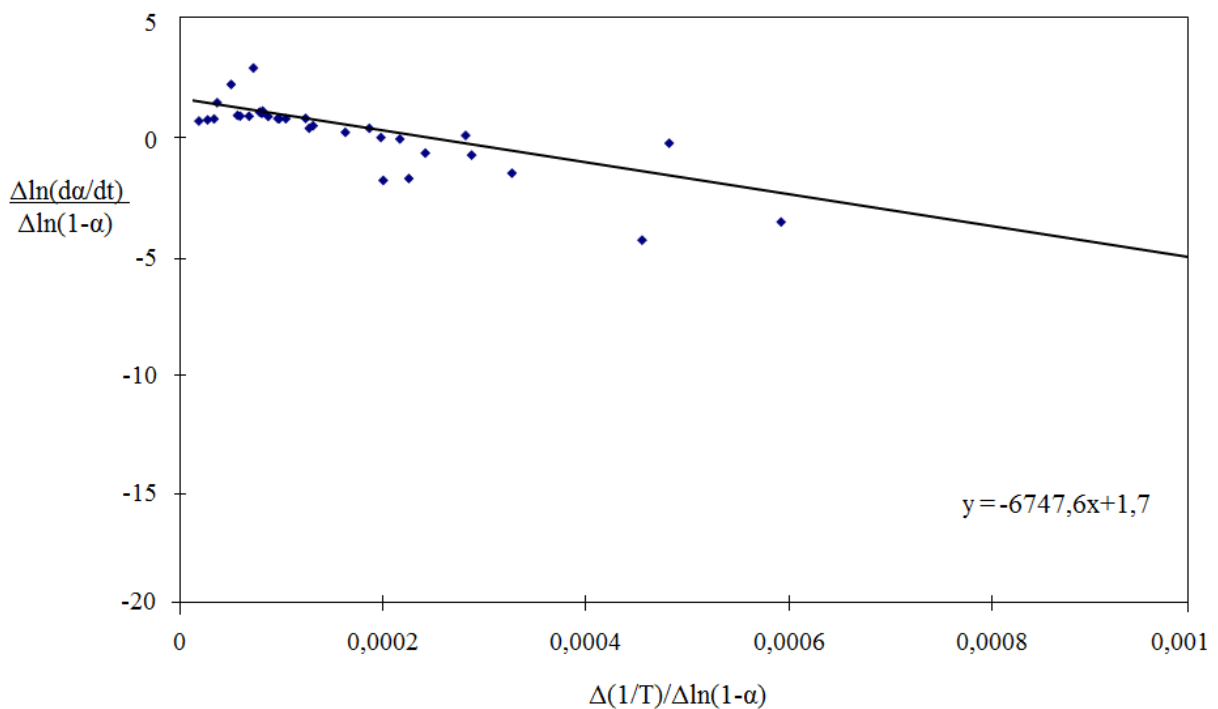
Prilog 7.3.3. Dijagram dobijen primenom Freeman–Carroll metode za smešu HRA2/TIBMM iz kojeg je određen red reakcije i energija aktivacije



Prilog 7.3.4. Dijagram dobijen primenom Freeman–Carroll metode za smešu HRA2/HMMM iz kojeg je određen red reakcije i energija aktivacije

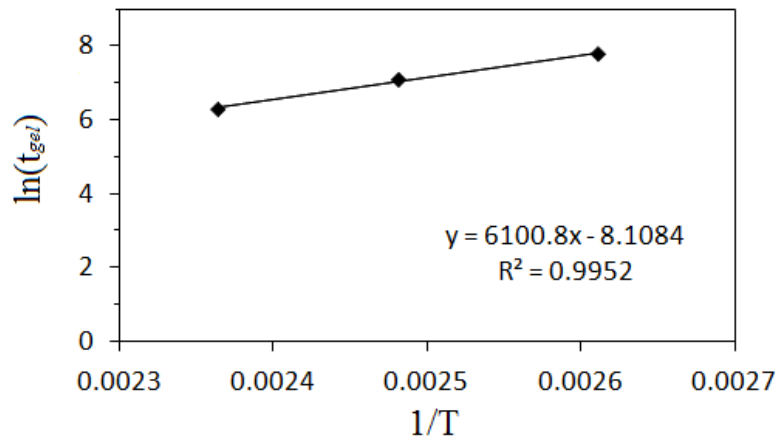


Prilog 7.3.5. Dijagram dobijen primenom Freeman–Carroll metode za smešu HRA4/TIBMM iz kojeg je određen red reakcije i energija aktivacije

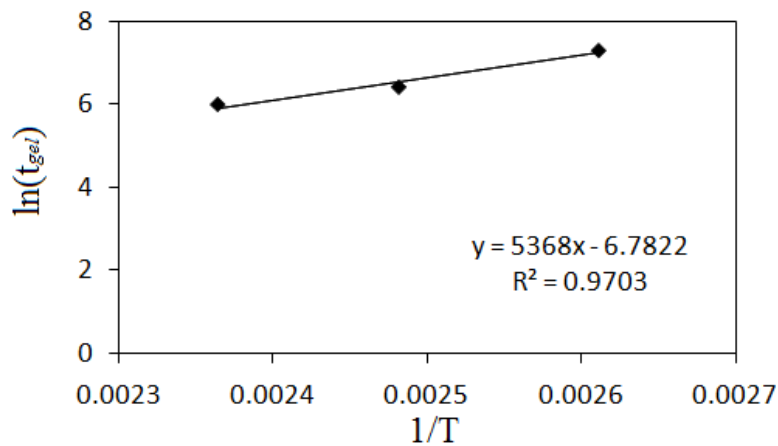


Prilog 7.3.6. Dijagram dobijen primenom Freeman–Carroll metode za smešu HRA4/HMMM iz kojeg je određen red reakcije i energija aktivacije

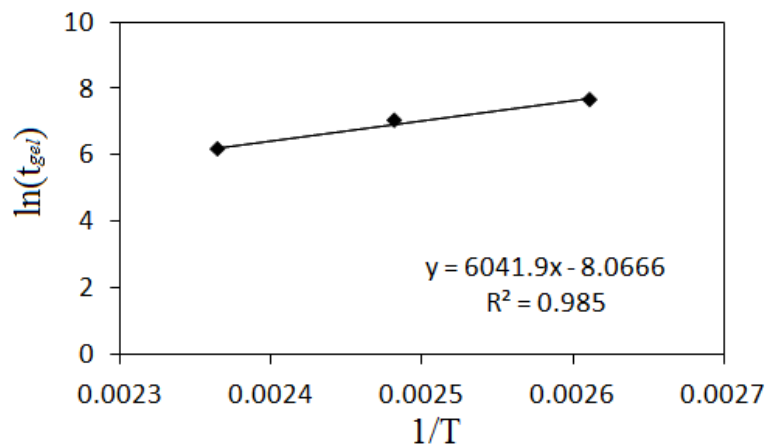
7.4. Prilog 4



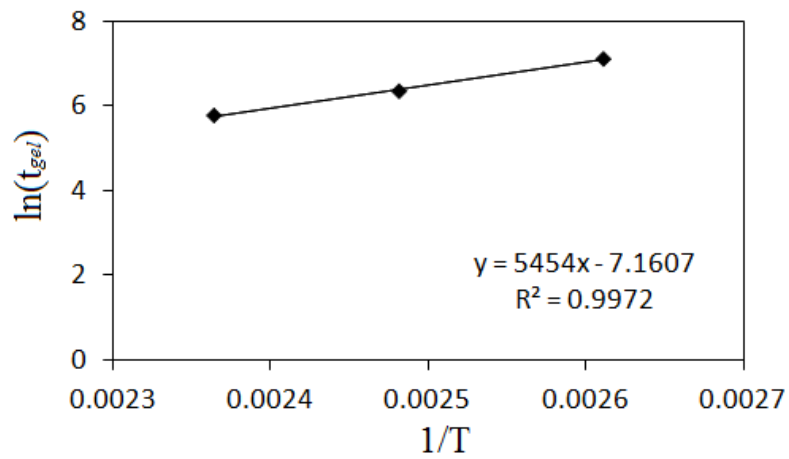
Prilog 7.4.1. Zavisnost $\ln(t_{gel})$ od recipročne vrednosti temperature za smešu HRA1/HMMM



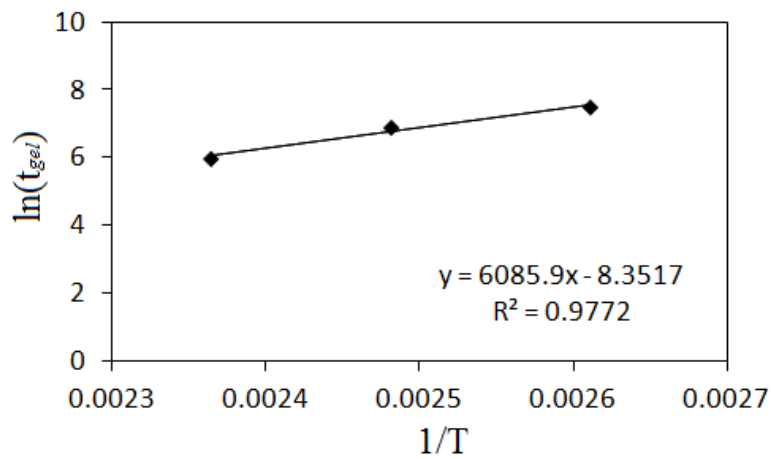
Prilog 7.4.2. Zavisnost $\ln(t_{gel})$ od recipročne vrednosti temperature za smešu HRA2/TIBMM



Prilog 7.4.3. Zavisnost $\ln(t_{gel})$ od recipročne vrednosti temperature za smešu HRA2/HMMM



Prilog 7.4.4. Zavisnost $\ln(t_{gel})$ od recipročne vrednosti temperature za smešu HRA4/TIBMM



Prilog 7.4.5. Zavisnost $\ln(t_{gel})$ od recipročne vrednosti temperature za smešu HRA4/HMMM