

# Uticaj udela montmorilonita na kinetiku umrežavanja epoksidnih nanokompozita

Mirjana C. Jovičić, Oskar J. Bera, Jelena M. Pavličević, Vesna B. Simendić, Radmila Ž. Radičević

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

## Izvod

U ovom radu praćen je uticaj udela organski modifikovanog montmorilonita na kinetiku umrežavanja epoksid/amin sistema. Reakcija umrežavanja hibrida sa različitim udelom montmorilonita praćena je metodom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC) programiranim zagrevanjem od 30 do 250 °C, sa tri različite brzine zagrevanja: 5, 10 i 20 °C/min. Modeli izokonverzije (dva integralna, Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose, i jedan diferencijalni, Friedman) primenjeni su da se razjasni da li montmorilonit utiče na mehanizam reakcije umrežavanja hibrida. Epoksidni hibrid sa 10 mas.% organski modifikovanog montmorilonita ima značajno niže vrednosti energija aktivacije za definisane stepene reagovanja, čime je potvrđen katalitički efekat gline sa slojevitom strukturom kada je prisutna u reakcionoj smeši u dovoljnoj količini. Uticaj otežane difuzije pri kraju reakcije je izraženiji u prisustvu montmorilonita, čime je pokazano da njegovo prisustvo utiče na ceo mehanizam umrežavanja.

**Ključne reči:** epoksid; montmorilonit; DSC; kinetika umrežavanja; modeli izokonverzije.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Polimerni materijali sa punilom nanometarskih dimenzija nazivaju se nanokompoziti i obično se pripremaju na isti način kao i klasični polimerni kompoziti [1]. Međutim, veoma je teško postići dobru disperziju nanopunila u polimernoj matrici, jer zbog njihove velike specifične površine teže ka stvaranju aglomerata pri čemu nastaju zapravo klasični kompoziti [2]. Nanočestice glina sa slojevitom strukturom ne disperguju lako u polimernoj matrici, jer pored sklonosti ka stvaranju aglomerata, disperzija u pojedinačne monoslojeve je onemogućena i unutrašnjom nekompatibilnošću hidrofilnih silikata sa slojevitom strukturom i hidrofobne polimerne matrice. Za povećanje kompatibilnosti i mešanja glina ove vrste sa različitim polimerima, i dobijanja hibridnih materijala, neophodno je izvršiti modifikaciju površine slojeva punila organskim jedinjenjima (tzv. organska modifikacija). Za površinski tretman čestica za ojačavanje polimerne matrice, najčešće se koriste površinski aktivni alkilamonijum joni. Umetanje alkilamonijum jona između slojeva gline ne samo da povećava njen organofilni karakter, već dovodi i do povećanja rastojanja između slojeva, usled čega dolazi do odvajanja pojedinih slojeva i do difuzije lanaca polimerne matrice u međusloj gline. Organski katjoni snižavaju površinsku energiju neorganskih čestica, poboljšavaju kvašenje sa polimernom matricom i uzrokuju veće međuslojno rastojanje [3,4]. Ovi katjoni obezbeđuju funkcionalne grupe koje mogu reagovati sa poli-

mernom matricom, ili, u nekim slučajevima, mogu da iniciraju polimerizaciju monomera, povećavajući na taj način jačinu veze na graničnoj površini između punila i polimerne matrice [5,6]. Jake interakcije između polimera i gline sa slojevitom strukturom dovode do stvaranja faza koje se disperguju na nanometarskoj skali. Svojstva hibridnih materijala dobijenih pomoću silikata sa slojevitom strukturom najviše zavise od stepena raslojenosti gline koji je određen prirodom korišćenih komponenti, vrstom polimerne matrice i organogline, kao i načinom dobijanja. Kod *in situ* polimerizacije, gline sa slojevitom strukturom bubre u tečnom monomeru. Molekuli monomera migriraju u galerije slojevitih silikata, tako da se reakcija polimerizacije odvija između ovih slojeva.

Epoksidne smole zbog izuzetnih svojstava imaju široku primenu, tako da se u velikom broju radova izučavaju hibridi sa epoksidnom matricom. Ove smole mogu umrežavati reakcijom homopolikondenzacije ili uz umreživač. Kao umreživači najčešće se koriste amini. Reakcije koje se odigravaju u procesu umrežavanja epoksidne smole prvenstveno se odnose na reakciju između funkcionalnih grupa umreživača i epoksidne grupe. Konačna struktura materijala zavisi pre svega od uslova pod kojim se izvodi umrežavanje i kinetike umrežavanja [7-11]. Postoji veliko interesovanje za disperziju montmorilonita (MMT) u epoksid/amin sisteme [7,12], jer se dodatkom organski modifikovanog MMT postiže očuvanje toplotne stabilnosti [13], mehaničkih svojstava [14,15] i temperature prelaska u staklasto stanje [16,17]. Modifikacija montmorilonita sa različitim alkilamonijum katjonima ima uticaj na mehanizam umrežavanja [18] i samim tim na konačna svojstva materijala.

NAUČNI RAD

UDK 66.095.26:547–311:678

*Hem. Ind.* 66 (6) 863–870 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND120814111J

Preписка: M. Jovičić, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija.

E-pošta: [jovicic.mirjana@gmail.com](mailto:jovicic.mirjana@gmail.com)

Rad primljen: 14. avgust, 2012

Rad prihvaćen: 27. novembar, 2012

Mogu se dobiti nanokompoziti različite strukture u zavisnosti od temperature na kojoj se vrši umrežavanje i prirode organskog katjona. U radu Alzina i saradnika [7] ispitan je uticaj prirode jona na umrežavanje epoksid/amin i konačna svojstva dobijenih nanokompozita. U zavisnosti od prirode organskih jona umetnutih u međuprostor, modifikovani MMT može da katalizuje reakcije ili reaguje sa prepolimerom ili umreživačem [7]. Organski modifikovani montmorilonit može katalizovati polimerizaciju diglicidiletra bisfenola A (DGEBA), što dovodi do nastajanja umreženih polietara. U zavisnosti od uslova pod kojima se vrši umrežavanje, homopolikondenzacija epoksida može teći paralelno sa drugim reakcijama tokom umrežavanja epoksid/amin sistema [7]. Wang i saradnici [19] naglasili su da homopolikondenzacija DGEBA započinje već od 220 °C u prisustvu 5 mas.% modifikovanog montmorilonita, dok reakcija čistog DGEBA započinje na 300 °C.

U ovom radu praćen je uticaj udela organski modifikovanog montmorilonita na kinetiku umrežavanja smeša epoksid/amin. Reakcija umrežavanja epoksidnog hibrida sa različitim udelom montmorilonita praćena je metodom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije, pri tri različite brzine zagrevanja. Za sve uzorke urađena je kinetička analiza DSC podataka s ciljem razumevanja mehanizma umrežavanja, uključujući hemijske i difuzno kontrolisane procese.

## EKSPERIMENTALNI DEO

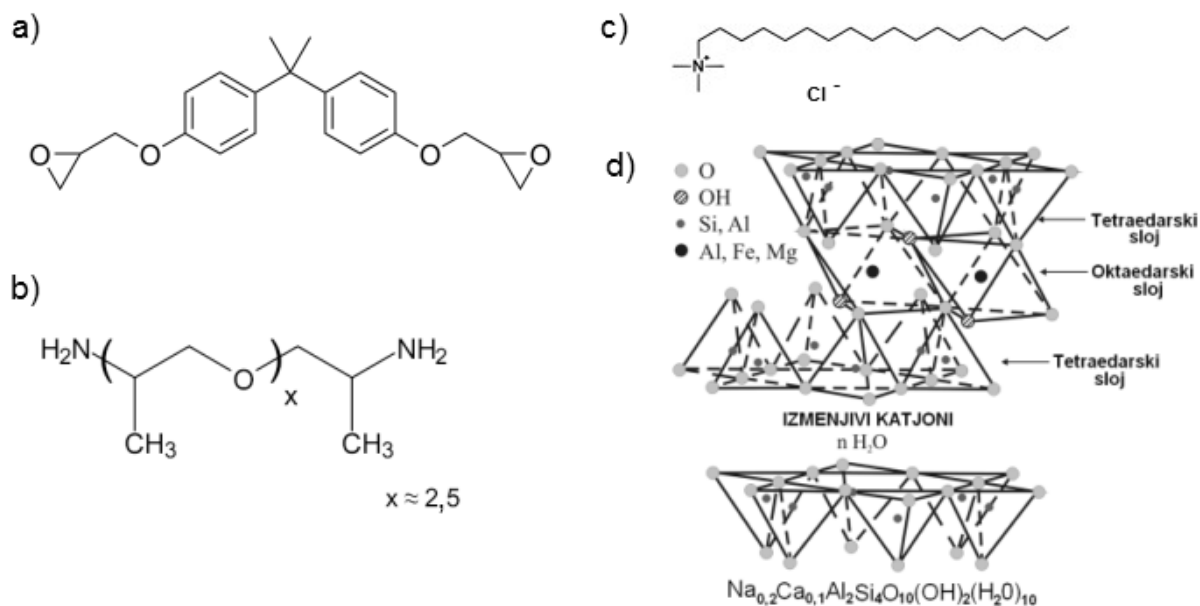
### Sirovine i priprema hibridnih materijala

Za pripremu hibridnih materijala korišćene su sledeće sirovine: diglicidiletar bisfenola A (DGEBA, Sigma-Aldrich Chemie GmbH), poli(oksipropilen)diamin (Jeffamine D-230, Huntsman International LLC) i organski modifikovani montmorilonit (MMT, Cloisite 15A, Southern Clay Products, Inc., Texas) čije su strukture date na slici 1. Osnovne karakteristike korišćenog DGEBA su: ekvivalentna molarna masa po epoksidnoj grupi, 174 g/mol; molarna masa, 340 g/mol i viskoznost na 25 °C, 14 Pa s. Kao umreživač korišćen je Jeffamine D-230 ekvivalentne molarne mase po N–H vezi, 60 g/mol. Komercijalni montmorilonit Cloisite 15A je modifikovan sa oktadeciltrimetilamonijumhloridom.

Hibrid sa epoksidnom matricom i sa različitim udelom montmorilonita su pripremljeni *in situ* postupkom tako što je prvo montmorilonit mešavan u tečni DGEBA na temperaturi od 45 °C u ultrazvučnom kupatilu dva puta po 10 min, a potom je dodat umreživač Jeffamine D-230 u stehiometrijskom odnosu na DGEBA. Pripremljeni su uzorci sa 0, 3, 5 i 10 mas.% montmorilonita u odnosu na ukupnu masu sistema DGEBA/Jeffamine D-230.

### Praćenje umrežavanja diferencijalno skanirajućom kalorimetrijom

Umrežavanje je vođeno u diferencijalnom skenirajućem kalorimetru (DSC, Q20 TA Instruments) progra-



Slika 1. Strukture: a) diglicidil-etra bisfenola A (DGEBA), b) poli(oksipropilen)diamin (Jeffamine D-230), c) organskog modifikatora gline (oktadeciltrimetilamonijumhlorid) i d) montmorilonita (MMT).

Figure 1. The structures of a) diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), b) polyoxypropylenediamine (Jeffamine D-230), c) organoclay modifier (octadecyltrimethylammonium chloride) and d) montmorillonite (MMT).

miranim zagrevanjem od 30 do 250 °C, sa tri različite brzine zagrevanja: 5, 10 i 20 °C/min. Merenja su vršena u atmosferi azota sa protokom od 50 cm<sup>3</sup>/min. Masa ispitivanih uzoraka je iznosila oko 10 mg. Stepem umreženosti,  $\alpha$ , srazmeran oslobođenoj toploti tokom reakcije, je izračunat preko površine egzotermnog pika.

### Modeli izokonverzije

Najčešće korišćena jednačina za opis brzine reakcije umrežavanja pri neizotermnim uslovima je:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 e^{-Ea/RT} f(\alpha) \quad (1)$$

gde je  $\beta$  brzina reakcije ( $\beta = dT/dt$  (K/s)),  $\alpha$  stepen reagovanja,  $k_0$  predeksponencijalni faktor,  $Ea$  energija aktivacije (J/mol),  $R$  univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol K),  $t$  vreme reakcije (s) i  $T$  temperatura reakcije (K), dok funkcija  $f(\alpha)$  zavisi od odabranog kinetičkog modela. Za izračunavanje kinetičkih parametara reakcije umrežavanja na osnovu neizotermnih DSC krivih korišćeni su modeli izokonverzije, Ozawa–Flynn–Wall (OFW), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) i Friedman (FR), koji se zasnivaju na pretpostavci da brzina reakcije za dati stepen konverzije zavisi samo od temperature.

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

$$\log \beta = \log \left[ \frac{k_0 Ea}{Rg(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,4567 \frac{Ea}{RT} \quad (2)$$

gde je  $g(\alpha)$  funkcija stepena reagovanja:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (3)$$

Kissinger–Akahira–Sunose [21,22] model na osnovu Coats–Redfern aproksimacije [23] opisan je jednačinom:

$$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{RA}{Eag(\alpha)} \right) - \frac{Ea}{RT} \quad (4)$$

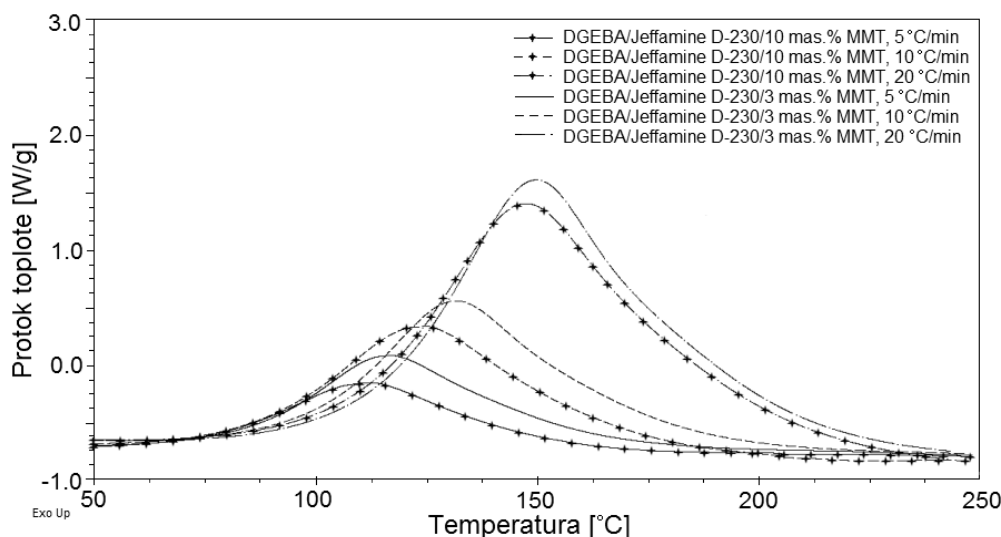
Kao diferencijalni model izokonverzije odabran je Friedman-ov [24] model koji je opisan jednačinom:

$$\ln \beta \frac{d\alpha}{dT} = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{Ea}{RT} \quad (5)$$

### REZULTATI I DISKUSIJA

Umrežavanje DGEBA/Jeffamina D-230 je veoma složeno i može da obuhvata nekoliko različitih hemijskih reakcija, mada se može pretpostaviti da se proces umrežavanja prvenstveno odigrava reakcijom između amino grupe Jeffamina D-230 i epoksidne grupe DGEBA. Reakcija između DGEBA i Jeffamina D-230 može da započne na sobnoj temperaturi, a značajna je od 60 °C, a zatim slede reakcije homopolikondenzacije koje se javljaju na višim temperaturama (~150 °C). Umrežavanje pripremljenih uzoraka je vođeno u diferencijalnom skanirajućem kalorimetru programiranim zagrevanjem od 30 do 250 °C, sa tri različite brzine zagrevanja: 5, 10 i 20 °C/min. Na slici 2 prikazane su DSC krive epoksidnih nanokompozita sa 3 i 10 mas.% montmorilonita, za sve tri brzine zagrevanja.

Za sve ispitane uzorke dobijen je širok egzotermni pik na DSC krivoj koji predstavlja reakciju umrežavanja. Na osnovu dobijenih DSC termograma izračunata je zavisnost stepena reagovanja od temperature (slika 3) sa koje se uočava da brzina zagrevanja ima veliki uticaj na umrežavanje. Sa porastom brzine zagrevanja povr-

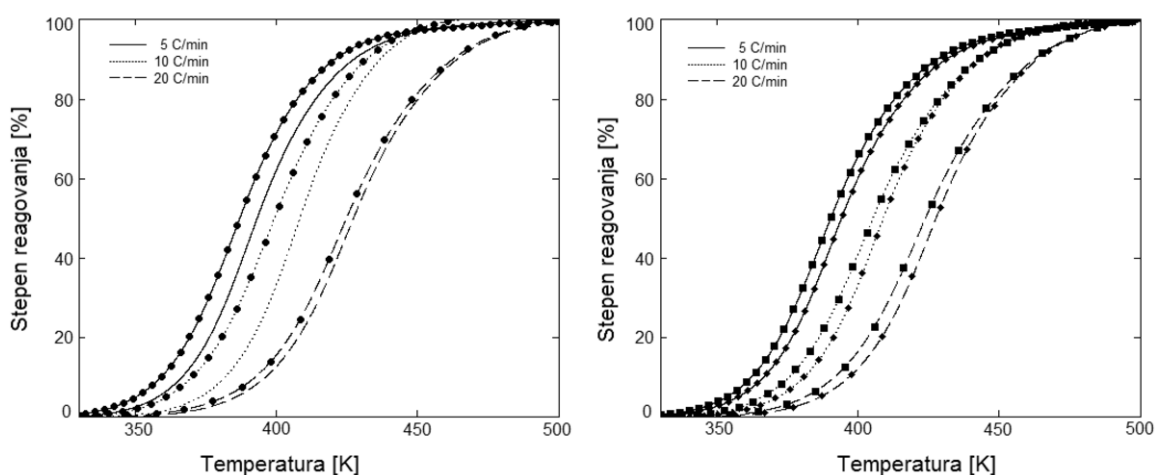


Slika 2. DSC krive umrežavanja hibrida sa 3 i 10 mas.% montmorilonita pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min.  
Figure 2. DSC Curves of the curing hybrids with 3 and 10 wt.% montmorillonite, at different heating rates (5, 10 and 20 °C/min).

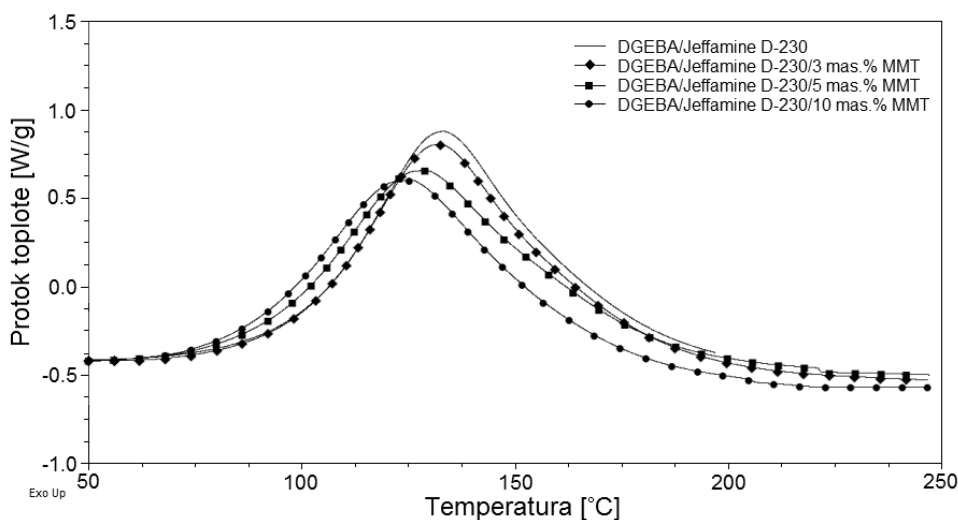
šina egzotermnog pika raste i pikovi se pomeraju ka višim temperaturama (slika 2). Položaj maksimuma na DSC krivama, koji predstavlja najveću brzinu umrežavanja, zavisi od udela montmorilonita u reakcionoj smeši. Na slici 4 prikazani su DSC termogrami snimljeni pri brzini zagrevanja od 10 °C/min za hibride koji sadrže 3, 5 i 10 mas.% montmorilonita u odnosu na ukupnu masu DGEBA/Jeffamina D-230, kao i DSC termogram smeše DGEBA/Jeffamina D-230 bez nanočestica.

Na osnovu dobijenih DSC krivi prikazanih na slici 4, uočava se da se sa porastom udela montmorilonita u reakcionoj smeši reakcija pomera na niže temperature. Hibrid sa 10 mas.% montmorilonita ima najnižu temperaturu maksimalne brzine umrežavanja pri brzini zagrevanja od 10 °C/min i ona iznosi 125 °C, dok je tempera-

tura maksimalne brzine umrežavanja smeše DGEBA/Jeffamina D-230 bez gline sa slojevitom strukturom 133 °C. Ovaj uticaj MMT na reakciju umrežavanja je uočen u istraživanju Alzina i saradnika [25], a sam efekat je pripisan povećanju efikasnosti sudara. Modifikovani MMT ne sadrži vodu, jer je proces zamene katjona sa alkilamonijum jonima praćen intenzivnim sušenjem [7], pa se njegov katalitički efekat može pripisati prisustvu hidroksilne grupe u slojevima gline, koja katalizuje reakciju između DGEBA i amina [27–29]. Komercijalni MMT se često koriste kao kiseli katalizatori, jer sadrže deficite u strukturi [26]. Između slojeva gline vladaju relativno slabe sile, pa voda i drugi polarni molekuli mogu da uđu između jedinica slojeva izazivajući širenje kristalne rešetke [30]. Molekuli vode prisutni u slojevima



Slika 3. Zavisnost stepena reagovanja od temperature pri različitim brzinama zagrevanja (bez simbola DGEBA/Jeffamina D-230; ◆ DGEBA/Jeffamina D-230/3 mas.% MMT; ■ DGEBA/Jeffamina D-230/5 mas.% MMT i ● DGEBA/Jeffamina D-230/10 mas.% MMT).  
Figure 3. The temperature dependent conversion degree recorded at different heating rates (without symbol DGEBA/Jeffamina D-230; ◆ DGEBA/Jeffamina D-230/3 wt.% MMT; ■ DGEBA/Jeffamina D-230/5 wt.% MMT i ● DGEBA/Jeffamina D-230/10 wt.% MMT).



Slika 4. DSC krive umrežavanja uzoraka pri brzini zagrevanja 10 °C/min.  
Figure 4. DSC curves of the curing at the heating rate 10 °C/min.

gline mogu reagovati sa epoksi grupama pri čemu nastaju oksonijum joni koji katalizuju reakciju umrežavanja [7].

Na osnovu slike 4 može se uočiti da pored toga što se sa porastom udela montmorilonita (od 0 do 10 mas.%) u reakcionoj smeši reakcija pomera na niže temperature, menja se i oblik DSC kriva, na osnovu čega se može pretpostaviti da se menjaju i kinetički parametri, tj. sam mehanizam umrežavanja [24]. Nagib prvog dela krive umrežavanja, koji je proporcionalan brzini reakcije i samim tim utiče na celu kinetiku umrežavanja, se smanjuje sa povećanjem sadržaja MMT. To znači da u prisustvu MMT reakcija započinje ranije, ali traje duže, jer je brzina reakcije manja. Promena oblika krive izazvana je dodatkom MMT čime je potvrđena hipoteza da se menja mehanizam reakcije, jer je olakšano otvaranje epoksidnog prstena [7]. Ovakav uticaj MMT na kinetiku polimerizacije je uočen i kod drugih sistema [31,32] gde je pokazano da reakcija započinje ranije u slučaju nanokompozita u odnosu na sisteme bez nanočestica.

U odsustvu umreživača, DGEBA može da reaguje sa MMT čime je potvrđeno da alkilamonijum katjon može da reaguje sa epoksidnom grupom [7], doduše na znatno višim temperaturama koje su bliske temperaturama na kojima može doći i do degradacije. Prisustvo hidrosilnih grupa u MMT može da katalizuje i degradaciju DGEBA i pomera je ka nižim temperaturama [33].

Izračunate su vrednosti promene entalpije reakcije umrežavanja,  $\Delta H$ , od udela montmorilonita i prikazane u tabeli 1. Na osnovu podataka iz tabele 1 može se uočiti mala zavisnost vrednosti promene entalpije reakcije umrežavanja,  $\Delta H$ , od udela montmorilonita. Pri svim brzinama zagrevanja zapaža se da sa porastom udela montmorilonita opadaju vrednosti entalpija reakcija umrežavanja što je potvrđeno i u radu Butzloff [34] i saradnika, gde je zaključeno da sa porastom udela montmorilonita iznad 2,5 mas.% opadaju vrednosti entalpije epoksidnih hibridnih materijala što se pripisalo obrazovanju micela pri većim koncentracijama gline [34].

Modeli izokonverzije su primenjeni da se razjasni da li prisustvo MMT utiče na mehanizam složene reakcije umrežavanja hibrida sa različitim udelom montmorilonita koristeći DSC podatke. Korišćena su tri modela izokonverzije: dva integralna, Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose, i jedan diferencijalni, (Friedman). Primenom ovih modela izračunati su kinetički parametri umrežavanja u opsegu stepena reagovanja od 5 do 95%, a dobijene vrednosti su prikazane u tabelama 2–4. Na slici 5 prikazana je zavisnost energije aktivacije,  $E_a$ , od stepena reagovanja izračunata primenom Ozawa–Flynn–Wall modela izokonverzije. Kod hibrida sa 3 i 5 mas.% MMT zapaža se da na početku reakcije za  $\alpha < 0,6$  vrednosti  $E_a$  za definisane stepene reagovanja su veoma bliske vrednostima energijama aktivacije dobijenim za DGEBA/Jeffamin bez montmorilonita. Hibrid

Tabela 1. Vrednosti promena entalpije ( $\Delta H / J g^{-1}$ ) reakcija umrežavanja epoksidnih hibrida pri različitim brzinama zagrevanja  
Table 1. The values of curing enthalpy ( $\Delta H / J g^{-1}$ ) of epoxy hybrids at different heating rates

Brzina zagrevanja °C/min	DGEBA/Jeffamin, D-230	DGEBA/Jeffamin, D-230/3 mas.% MMT	DGEBA/Jeffamin, D-230/5 mas.% MMT	DGEBA/Jeffamin, D-230/10 mas.% MMT
	5	417	431	408
10	399	402	385	356
20	408	404	390	384

Tabela 2. Kinetički parametri reakcije umrežavanja epoksidnih hibrida pri različitim stepenima reagovanja određeni primenom Ozawa–Flynn–Wall modela

Table 2. Kinetic parameters of curing of epoxy hybrids at different conversion degrees determined by Ozawa–Flynn–Wall method

$\alpha / \%$	DGEBA/Jeffamin, D-230			DGEBA/Jeffamin, D-230/3 mas.% MMT			DGEBA/Jeffamin, D-230/5 mas.% MMT			DGEBA/Jeffamin, D-230/10 mas.% MMT		
	$E_a / kJ mol^{-1}$	$A'$	$R^2$	$E_a / kJ mol^{-1}$	$A'$	$R^2$	$E_a / kJ mol^{-1}$	$A'$	$R^2$	$E_a / kJ mol^{-1}$	$A'$	$R^2$
5	54,2	9,016	0,995	52,1	8,702	1	53,1	8,954	0,999	45,6	7,896	0,976
10	53,6	8,731	0,998	52,6	8,582	1	52,7	8,707	0,999	44,9	7,610	0,971
20	53,3	8,484	1	53,0	8,438	1	52,6	8,472	0,999	44,9	7,425	0,969
30	53,3	8,355	1	53,4	8,358	0,999	52,8	8,360	0,998	45,3	7,356	0,969
40	53,5	8,280	1	54,0	8,339	0,999	53,3	8,314	0,998	45,7	7,322	0,969
50	53,9	8,234	0,998	55,0	8,376	0,998	53,9	8,297	0,998	46,2	7,296	0,970
60	54,3	8,195	0,995	56,4	8,454	0,997	54,7	8,296	0,999	46,5	7,249	0,969
70	54,7	8,131	0,989	58,1	8,549	0,996	55,8	8,302	0,999	46,7	7,174	0,967
80	54,9	8,023	0,975	60,3	8,676	0,993	57,5	8,352	0,999	47,0	7,077	0,962
90	55,6	7,907	0,934	66,7	9,226	0,983	63,1	8,809	0,996	48,2	7,051	0,944
95	55,8	7,763	0,843	80,0	10,582	0,943	76,6	10,201	0,982	50,7	7,201	0,891

Tabela 3. Kinetički parametri reakcije umrežavanja epoksidnih hibrida pri različitim stepenima reagovanja određeni primenom Kissinger–Akahira–Sunose modela

Table 3. Kinetic parameters of curing of epoxy hybrids at different conversion degrees determined by Kissinger–Akahira–Sunose method

$\alpha / \%$	DGEBA/Jeffamin, D-230			DGEBA/Jeffamin, D-230/3 mas.% MMT			DGEBA/Jeffamin, D-230/5 mas.% MMT			DGEBA/Jeffamin, D-230/10 mas.% MMT		
	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A	$R^2$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A	$R^2$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A	$R^2$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A	$R^2$
5	63,2	34,594	0,996	60,9	33,873	1	61,9	34,428	1	54,1	31,988	0,981
10	62,7	33,988	0,999	61,6	33,649	1	61,7	33,912	0,999	53,5	31,382	0,977
20	62,6	33,475	1	62,3	33,373	1	61,8	33,427	0,999	53,7	31,015	0,976
30	62,7	33,214	1	62,8	33,225	0,999	62,1	33,207	0,999	54,2	30,894	0,976
40	63,0	33,071	1	63,5	33,211	0,999	62,7	33,132	0,999	54,8	30,846	0,977
50	63,5	32,992	0,999	64,7	33,321	0,999	63,5	33,121	0,999	55,3	30,814	0,977
60	64,0	32,931	0,996	66,2	33,530	0,998	64,4	33,149	0,999	55,8	30,734	0,976
70	64,5	32,819	0,991	68,1	33,783	0,997	65,7	33,200	0,999	56,1	30,596	0,975
80	64,9	32,612	0,981	70,6	34,119	0,995	67,6	33,360	0,999	56,5	30,415	0,971
90	65,9	32,410	0,948	77,6	35,451	0,987	73,8	34,481	0,997	58,0	30,420	0,957
95	66,3	32,132	0,873	91,8	38,635	0,952	88,2	37,750	0,985	60,9	30,823	0,914

Tabela 4. Kinetički parametri reakcije umrežavanja epoksidnih hibrida pri različitim stepenima reagovanja,  $\alpha$ , određeni primenom Friedman metode

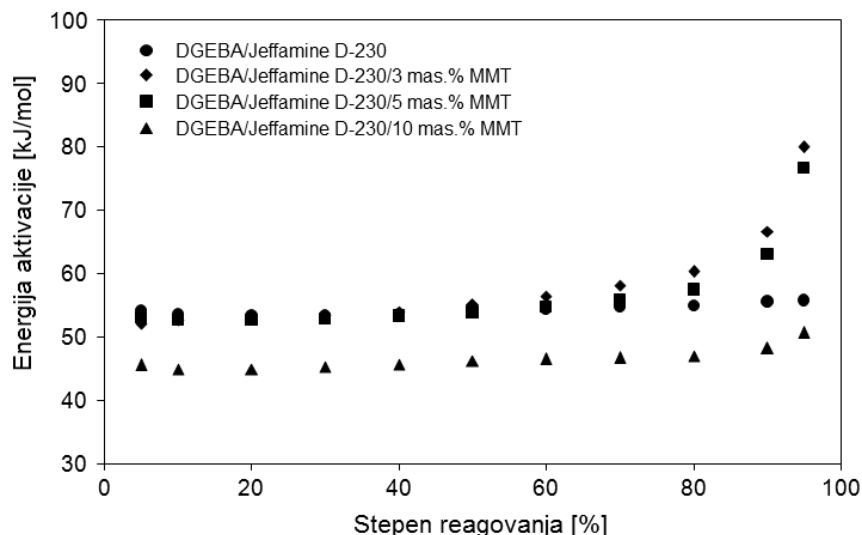
Table 4. Kinetic parameters of curing of epoxy hybrids at different conversion degrees determined by Friedman method

$\alpha / \%$	DGEBA/Jeffamin, D-230			DGEBA/Jeffamin, D-230/3 mas.% MMT			DGEBA/Jeffamin, D-230/5 mas.% MMT			DGEBA/Jeffamin, D-230/10 mas.% MMT		
	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A	$R^2$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A	$R^2$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A	$R^2$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A	$R^2$
5	48,7	12,522	0,999	50,9	13,219	0,997	49,8	13,090	0,998	40,3	10,059	0,929
10	46,7	12,087	1	52,2	13,798	0,995	46,1	12,075	0,997	39,5	10,040	0,981
20	50,0	13,273	0,997	47,8	12,591	0,999	49,5	13,240	1	41,9	10,984	0,965
30	50,7	13,525	0,992	50,9	13,556	0,996	49,9	13,373	0,997	44,3	11,724	0,959
40	51,4	13,659	0,985	52,0	13,783	0,994	51,3	13,675	0,998	41,6	10,862	0,981
50	53,2	13,971	0,966	56,5	14,900	0,994	53,5	14,075	0,998	42,9	11,095	0,960
60	54,5	14,015	0,951	58,4	15,055	0,993	56,3	14,492	0,998	45,3	11,512	0,944
70	53,4	13,251	0,923	59,6	14,918	0,983	58,3	14,560	0,997	42,7	10,319	0,942
80	52,3	12,342	0,891	60,7	14,577	0,979	59,6	14,263	0,999	44,0	10,128	0,928
90	55,1	12,169	0,746	82,6	19,335	0,960	74,2	17,099	0,995	50,3	10,942	0,865
95	58,6	12,175	0,528	111,2	25,601	0,867	112,0	25,795	0,952	61,6	12,996	0,666

sa 10 mas.% MMT ima značajno niže vrednosti energija aktivacije za definisane stepene reagovanja, kod sva tri modela izokonverzije, čime je potvrđen katalitički efekat montmorilonita kada je prisutan u reakcionoj smeši u dovoljnoj količini. Značajne razlike su uočene u drugom delu reakcije, za stepene reagovanja iznad 60% energije aktivacije značajno rastu sa porastom stepena reagovanja, jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše reakcija umrežavanja usporena i otežano je kretanje reaktanata. Kinetičkom analizom je utvrđeno da je uticaj otežane difuzije izraženiji u prisustvu montmorilonita, čime je pokazano da prisustvo montmorilonita utiče na ceo mehanizam umrežavanja [7].

## ZAKLJUČCI

Postoji veliko interesovanje za disperziju montmorilonita u epoksid/amino sisteme jer se dodatkom organski modifikovanog montmorilonita dobijaju hibridni materijali izuzetnih svojstava. Reakcija umrežavanja epoksi/Jeffamin D-230 sa različitim udelom organski modifikovanog montmorilonita praćena je DSC metodom programiranim zagrevanjem od 30 do 250 °C, sa tri različite brzine zagrevanja: 5, 10 i 20 °C/min. Korišćena su tri modela izokonverzije: dva integralna, Ozawa–Flynn–Wall i Kissinger–Akahira–Sunose, i jedan diferencijalni, Friedman. Hibrid sa 10 mas.% MMT ima značajno niže vrednosti energija aktivacije za definisane stepene reagovanja, kod sva tri modela izokonverzije, čime je potvrđen katalitički efekat montmorilonita kada



Slika 5. Zavisnost prividne energije aktivacije umrežavanja hibrida od stepena reagovanja dobijena Ozawa–Flynn–Wall metodom izokonverzije.

Figure 5. The activation energy dependence on the curing degree of hybrids, obtained by applying Ozawa–Flynn–Wall isoconversional model.

je prisutan u reakcionoj smeši u dovoljnoj količini. Značajne razlike su uočene u drugom delu reakcije, za stepene reagovanja iznad 60% energije aktivacije značajno rastu sa porastom stepena reagovanja, jer je tada zbog velike viskoznosti reakcione smeše reakcija umrežavanja usporena i otežano je kretanje reaktanata. Uticaj otežane difuzije je izraženiji u prisustvu montmorilonita, čime je pokazano da prisustvo montmorilonita utiče na ceo mehanizam umrežavanja.

#### Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj pomoći tokom izrade ovog rada (Projekat broj III45022).

#### LITERATURA

- [1] N. Salahuddin, A. Moet, A. Hiltner, E. Baer, Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite, *Eur. Polym. J.* **38** (2002) 1477–1482.
- [2] R. Gangopadhyay, A. De, Conducting polymer nanocomposites: A brief overview, *Chem. Mater.* **12** (2000) 608–622.
- [3] X. Kornmann, H. Lindberg, L.A. Berglund, Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: Influence of the nature of the clay on structure, *Polymer* **42** (2001) 1303–1310.
- [4] C.M. Kim, D.H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stoppelmann, Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites, *Polymer* **42** (2001) 1095–1100.
- [5] A. Blumstein, Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of inserted polymers, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **3** (1965) 2665–2673.
- [6] R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1728–1734.
- [7] C. Alzina, A. Mija, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, Effects of incorporation of organically modified montmorillonite on the reaction mechanism of epoxy/amine cure, *J. Phys. Chem. B.* **116** (2012) 5786–5794.
- [8] S. Vyazovkin, Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature, *J. Comput. Chem.* **18** (1997) 393–402.
- [9] N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, L. Elegant, Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 – Peak maximum evolution methods and isoconversional methods, *Thermochim. Acta* **293** (1997) 25–37.
- [10] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, S. Vyazovkin, Comparison of several computational procedures for evaluating the kinetics of thermally stimulated condensed phase reactions, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **54** (2000) 53–60.
- [11] S. Vyazovkin, Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy, *J. Comput. Chem.* **22** (2001) 178–183.
- [12] L.B. De Paiva, A.R. Morales, F.R. Valenzuela Diaz, Organoclays: Properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci.* **42** (2008) 8–24.
- [13] N. Salahuddin, Layered silicate/epoxy nanocomposites: synthesis, characterization and properties, *Polym. Adv. Technol.* **15** (2004) 251–259.
- [14] T. Lan, T. Pinnavaia, Clay-reinforced epoxy nanocomposites, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2216–2219.
- [15] T.D. Ngo, M.T. Ton-That, S.V. Hoa, K.C. Cole, Reinforcing effect of organoclay in rubbery and glassy epoxy resins, Part 1: Dispersion and properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **107** (2008) 1154–1162.

- [16] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1719–1725.
- [17] E. Kaya, M.T. Lu, S. Okur, Layered clay/epoxy nanocomposites: Thermomechanical, flame retardancy, and optical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **109** (2008) 834–840.
- [18] F. Roman, S. Montserrat, J.M. Hutchinson, On the effect of montmorillonite in the curing reaction of epoxy nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.* **87** (2007) 113–118.
- [19] M.S. Wang, T. Pinnavaia, Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin, *Chem. Mater.* **6** (1994) 468–474.
- [20] T. Ozawa, Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *J. Therm. Anal.* **2** (1970) 301–324.
- [21] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* **29** (1957) 1702–1706.
- [22] T. Akahira, T. Sunose, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, *Res. Rep. Chiba. Inst. Technol.* **16** (1971) 22–31.
- [23] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* **201** (1964) 68–69.
- [24] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci.* **6** (1964) 183–195.
- [25] C. Alzina, N. Sbirrazzuoli, A. Mija, Hybrid nanocomposites: advanced nonlinear method for calculating key kinetic parameters of complex cure kinetics, *J. Phys. Chem., B* **114** (2010) 12480–12487.
- [26] A. Soriente, R. Arienzo, M. De Rosa, A. Spinella, A. Scetri, L. Palombi, K10 montmorillonite catalysis. C–C Bond formation by catalyzed conjugate addition and alkoxyalkylation of 1,3-dicarbonyl compounds, *Green Chem.* **1** (1999) 157–162.
- [27] L. Shechter, J. Wynstra, R.P. Kurkijy, Glycidyl ether reactions with amines, *Ind. Eng. Chem.* **48** (1956) 94–97.
- [28] L.G. Gough, I.T. Smith, A gel point method for the estimation of overall apparent activation energies of polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* **3** (1960) 362–364.
- [29] I.T. Smith, The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines, *Polymer* **2** (1961) 95–108.
- [30] I.J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H.C. Kim, T.P. Russell, J. Wang, On exfoliation of montmorillonite in epoxy, *Polymer* **42** (2001) 5947–5952.
- [31] A.K. Nikolaidis, D.S. Achilias, G.P. Karayannidis, Effect of the type of organic modifier on the polymerization kinetics and the properties of poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **48** (2012) 240–251.
- [32] A.K. Nikolaidis, D.S. Achilias, G.P. Karayannidis, Synthesis and characterization of PMMA/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (2011) 571–579.
- [33] H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resin*, McGraw-Hill, Book Co., New York, 1967.
- [34] P. Butzloff, N.A. D'Souza, T.D. Golden, D. Garrett, Epoxy + montmorillonite nanocomposite: Effect of composition on reaction kinetics, *Polym. Eng. Sci.* **41** (2001) 1794–1802.

## SUMMARY

### THE INFLUENCE OF MONTMORILLONITE CONTENT ON THE KINETICS OF CURING OF EPOXY NANOCOMPOSITES

Mirjana C. Jovičić, Oskar J. Bera, Jelena M. Pavličević, Vesna B. Simendić, Radmila Ž. Radičević

*University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia*

(Scientific paper)

The influence of different montmorillonite contents on the kinetics of curing of epoxy/Jeffamine D-230 systems was followed by differential scanning calorimetry (DSC). The curing of epoxy nanocomposites was performed using dynamic regime at three different heating rates: 5, 10 and 20 °C/min. Three isoconversion methods were applied: two integral (Ozawa-Flynn-Wall and Kissinger-Akahira-Sunose methods) and one differential (Friedman method). The presence of montmorillonite (MMT) caused the beginning of curing at lower temperatures. The shape of the DSC curves changed with the addition of MMT, supporting the hypothesis of a change in the reaction mechanism. For hybrids with 3 and 5 wt.% of MMT, the  $E_a$  dependence is very similar to those found for the reference system (epoxy/Jeffamine D-230) for curing degrees less than 60%. The hybrid with 10 wt.% of MMT had a lower activation energy than the referent system without montmorillonite. Greater differences were observed in the second part of the reaction, where it is known that the curing process is more controlled by diffusion ( $\alpha > 0.60$ ). The  $E_a$  value increases at the end of the reaction ( $\alpha \rightarrow 1$ ), which was observed for all systems, and was more pronounced in the presence of montmorillonite.

**Keywords:** Epoxy • Montmorillonite • DSC • Curing kinetics • Isoconversional methods