

# Uticaj veličine nanočestica TiO<sub>2</sub> i njihove površinske modifikacije na reološka svojstva alkidne smole

Tijana S. Radoman<sup>1</sup>, Jasna V. Džunuzović<sup>2</sup>, Katarina B. Jeremić<sup>3</sup>, Aleksandar D. Marinković<sup>3</sup>, Pavle M. Spasojević<sup>1</sup>, Ivanka G. Popović<sup>3</sup>, Enis S. Džunuzović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Inovacioni centar, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM) – Centar za hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

<sup>3</sup>Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

## Izvod

Sferne čestice TiO<sub>2</sub> različitih veličina dispergovane su u alkidnoj smoli. Površinska modifikacija nanočestica TiO<sub>2</sub> izvedena je propil galatom i lauril galatom. Ispitivan je uticaj veličine nanočestica TiO<sub>2</sub>, koncentracije, kao i vrste površinske modifikacije na reološka svojstva alkidne smole. Dobijeno je da je viskoznost pripremljenih disperzija veća od viskoznosti čiste smole, da raste sa smanjenjem prečnika čestica i opada sa povećanjem frekvencije. Površinski modifikovane čestice imaju veći uticaj na viskoznost alkidne smole nego nemođifikovane zbog povećanja efektivnog zapreminskog udela čestica u disperziji. Za najmanju koncentraciju TiO<sub>2</sub> viskoznost je veća kada je modifikacija izvršena lauril galatom, dok sa povećanjem koncentracije, zbog manje disperzije stabilnosti čestica modifikovanih propil galatom, dolazi do njihove aglomeracije i naglog povećanja viskoznosti.

**Ključne reči:** TiO<sub>2</sub> nanočestice, površinska modifikacija, propil galat, lauril galat, alkidna smola, reologija.

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

Alkidi predstavljaju grupu nezasićenih poliestara, sa razgranatom molekulskom strukturom, koji se dobijaju reakcijama polikondenzacije dikarbonskih kiselina, polivalentnih alkohola i monokarbonskih masnih kiselina [1–3]. U zavisnosti da li se kao polazne komponente za sintezu alkida koriste masne kiseline ili odgovarajuća biljna ulja, postoje dva osnovna načina sinteze alkida. Ako se koriste masne kiseline, onda se alkidi dobijaju direktnom esterifikacijom dikarbonskih kiselina, višefunkcionalnih alkohola i masnih kiselina. U slučaju kada se kao polazna komponenta koristi ulje, prvo se vrši alkoholizacija ulja višefunkcionalnim alkoholom, a zatim se izvodi poliesterifikacija dikarbonskih kiselina sa mono i diestrima masnih kiselina i poliola koji su dobijeni u procesu alkoholizacije. Prema sadržaju ulja alkidi se dele na: kratkouljne (manje od 40% ulja), srednjouljne (od 40 do 60% ulja) i dugouljne (preko 60% ulja). U zavisnosti od toga da li sadrže ostatke nezasićenih ili zasićenih masnih kiselina, alkidi se dele na sušive i nesušive. Sušivi su oni koji sadrže ostatke nezasićenih masnih kiselina. Ove alkidne smole umrežavaju pod dejstvom svetlosti i kiseonika iz vazduha (oksidativno sušenje) [4,5]. Sam mehanizam umrežavanja uključuje otkidanje vodonika sa alilne metilenske grupe pri čemu nastaje slobodni radikal koji reaguje sa kiseonikom iz vazduha i nastaje hidroperoksid [6–8]. Razlaganjem tako nastalog

hidroperoksida nastaju slobodni radikali koji dovode do umrežavanja alkidne smole. Reakciju razgradnje nastalih hidroperoksida katalizuju soli nekih metala koje se nazivaju ubrzivači (sikativi) [9]. Alkidne smole koje u sebi sadrže pretežno zasićene masne kiseline nazivaju se nesušive i ne mogu umrežiti pod dejstvom kiseonika. Umrežavanje ovih smola vrši se na povišenim temperaturama uz dodatak odgovarajućih termoreaktivnih smola [10,11].

Zahvaljujući jednostavnom načinu sinteze, mogućnosti da se svojstva alkidnih smola mogu značajno i kontrolisano menjati samo izborom reaktanata i njihovog odnosa, da su kompatibilne sa velikim brojem polimera i da sirovine za njihovo dobijanje potiču iz obnovljivih izvora, alkidne smole su našle široku primenu kao vezivo u najrazličitijim vrstama premaza [12–14]. Procenjuje se da alkidne smole čine oko 45% veziva u industriji premaza. Bitno svojstvo po kome se alkidne smole razlikuju od većine ostalih polimernih veziva jeste da one dobro kvase neorganski pigment. Komercijalni neorganski pigmenti koji se danas koriste u industriji premaza su mikrometarskih dimenzija i mogu poboljšati mehanička, optička i antikorozijska svojstva premaza. Međutim, ovi pigmenti mogu imati i neželjena dejstva na svojstva umreženog premaza, pre svega na smanjenje adhezije premaza na supstrat, smanjenje elastičnosti premaza, smanjenje otpornosti na udar, smanjenje transparentnosti, smanjenje otpornosti na abraziju i grebanje i mogu dovesti do delaminacije (ljuštenja) premaza. Sem lošeg uticaja na svojstva umreženog premaza, još jedan veliki problem koji se

Polimeri

NAUČNI RAD

UDK 678.6:54:66

Hem. Ind. 67 (6) 923–932 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND131106081R

Prepiska: E.S. Džunuzović, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija.

E-pošta: edzunuzovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 6. novembar, 2013

Rad prihvaćen: 14. novembar, 2013

javlja u toku samog skladištenja premaza jeste sedimentacija pigmenta koja dovodi do promene viskoznosti premaza, smanjuje njegovu pokrivnu moć i skraćuje vreme skladištenja [15]. Zbog svega gore navedenog, danas se sve više pažnje posvećuje ispitivanju mogućnosti upotrebe pigmenta nanometarskih dimenzija. Poznato je da zbog svojih malih dimenzija, nanočestice imaju veliku specifičnu površinu. Odgovarajućom modifikacijom površine nanopigmenta postiže se bolja interakcija sa alkidnom smolom (polimernom matricom) tako da se, u poređenju sa pigmentom mikrometarskih dimenzija, uvođenjem puno manje količine pigmenta nanometarskih dimenzija može postići isti efekat na svojstva alkidne smole. Upotrebom pigmenta nanometarskih dimenzija dobiće se bolja mehanička, optička, termička i barijerna svojstva premaza. Takođe će se smanjiti mogućnost stvaranja „plikova“ i ljuštenja premaza, što dovodi do bolje postojanosti i dužeg veka trajanja premaza [16–23].

U ovom radu ispitivan je uticaj veličine nanočestica TiO<sub>2</sub>, koncentracije nanočestica, kao i vrste površinske modifikacije na reološka svojstva alkidne smole na bazi sojinog ulja sa sadržajem ulja od 65%. Korišćena su tri komercijalna uzorka čestica TiO<sub>2</sub> različitih veličina, dva uzorka submikronskih dimenzija i jedan nanometarskih dimenzija. Četvrti korišćeni uzorak su nanočestice titan-dioksida dobijene hidrolizom titanijum tetraizopropoksida u kiseloj sredini. Površinska modifikacija nanočestica titan-dioksida izvršena je estrima galne kiseline. Korišćena su dva *n*-alkil galata sa različitim dužinom lanca alkil grupe: propil galat i lauril galat. Ispitivan je uticaj nemodifikovanih i površinski modifikovanih čestica TiO<sub>2</sub> na reološka svojstva alkidne smole u zavisnosti od veličine TiO<sub>2</sub> čestica i dužine ugljovodoničnog lanca estarske alkil grupe galatnog liganda.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Korišćene hemikalije

Za sintezu TiO<sub>2</sub> koloida korišćen je titanijum tetraizopropoksid proizvođača Acros Organics. Propil galat (PG) i lauril galat (LG), korišćeni za površinsku modifikaciju TiO<sub>2</sub> nanočestica, dobijeni su od proizvođača Aldrich. Oznake komercijalnih uzoraka TiO<sub>2</sub> koji su korišćeni u ovom radu, njihova veličina i proizvođač dati su u Tabeli 1. Alkidna smola na bazi sojinog ulja CHS-ALKYD S 653, sa sadržajem ulja od 65%, dobijena je od proizvođača Spolchemie. Svi rastvarači korišćeni su bez dodatnog prečišćavanja.

Koloidni rastvor TiO<sub>2</sub> dobijen je hidrolizom titanijum-tetraizopropoksida u kiseloj sredini na 80 °C na način opisan u literaturi [24].

Postupak modifikacije sintetisanih TiO<sub>2</sub> nanočestica izveden je na isti način sa oba galata i biće opisan na primeru dobijanja površinski modifikovanih čestica TiO<sub>2</sub>

sa lauril galatom (TiO<sub>2</sub>-LG). U smeši hloroforma i metanola rastvoreno je 0,1136 g LG i pomešano u levku za odvajanje sa 10 ml koloidnog rastvora TiO<sub>2</sub>. Posle energičnog mućkanja, u levku je izdvojen donji hloroformski sloj tamno crvene boje koji sadrži čestice TiO<sub>2</sub>-LG. On je odvojen od gornjeg vodenog sloja i polako uz mešanje magnetnom mešalicom je ukapan u sto puta veću količinu metanola. Čestice TiO<sub>2</sub>-LG su izdvojene u obliku taloga, koji je posle redispergovan u hloroformu.

Tabela 1. Komercijalni uzorci TiO<sub>2</sub> koji su korišćeni u ovom radu

Table 1. Commercial TiO<sub>2</sub> samples used in this work

Uzorak	Veličina TiO <sub>2</sub> , nm	Proizvođač
R-2195	250	Qingdao David Chemical Co., Ltd.
A-HR	170	Tioxide
P25	21	Degussa

Površinska modifikacija komercijalnog uzorka nanočestica TiO<sub>2</sub> (P25) izvršena je na isti način kao i sintetisanih. U 10 ml vode dispergovano je 0,02 g P25 i pomešano u levku za odvajanje sa 7,5 ml hloroforma i 2,5 ml metanola u kome je rastvoreno 0,0170 g LG. Posle energičnog mućkanja gornji vodeni sloj se obezbojio, a površinski modifikovane P25 nanočestice (P25-LG) su prešle u donji hloroformski sloj koji je postao bledo crvene boje. P25-LG nanočestice su pretaložene dva puta u metanolu i osušene u vakuum sušnici na 40 °C do konstantne mase.

### Priprema uzoraka

Praškasti uzorci TiO<sub>2</sub> dispergovani su u alkidnoj smoli uz pomoć ultrazvuka. Određena količina prečišćenih površinski modifikovanih nanočestica TiO<sub>2</sub> je dispergovana u hloroformu i dodata u alkidnu smolu nakon čega je iz smeše otparen hloroform na sobnoj temperaturi pod sniženim pritiskom.

### Karakterizacija

FTIR spektri osušenih uzoraka površinski modifikovanih i nemodifikovanih čestica TiO<sub>2</sub>, presovani u KBr pločice, snimljeni su na FTIR spektrometru BOMEM MB-102. Apsorpcioni spektri nemodifikovanog i površinski modifikovanog TiO<sub>2</sub> koloida snimljeni su na instrumentu Perkin-Elmer UV-Vis spektrofotometar, model Lambda-5.

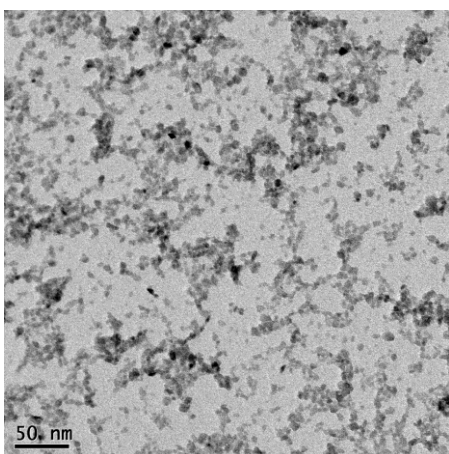
Veličina i oblik sintetisanih nanočestica TiO<sub>2</sub> određeni su uz pomoć transmisione elektronske mikroskopije, a snimci su urađeni na transmisionom elektronskom mikroskopu JEOL-1200EX.

Kompleksna dinamička viskoznost ( $\eta^*$ ) pripremljenih disperzija određena je na mehaničkom spektrometru Rheometrics, model RMS 605, pri dinamičkom smicanju između dve paralelne ploče, pri konstantnoj tem-

peraturi od 25 °C. Frekvencija je varirana u opsegu od 0,1 do 100 rad/s sa konstantnom deformacijom od 5%.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Oblik i veličina koloidnih nanočestica TiO<sub>2</sub>, dobijenih hidrolizom prekursora (titanijum-tetraizopropoksida) u kiseloj sredini, određeni su uz pomoć transmisiona elektronske mikroskopije (TEM). Na slici 1 prikazana je TEM mikrofotografija sintetisanog koloida sa koje se vidi da su sintetisane čestice približno sfernog oblika, prečnika oko 4 nm.



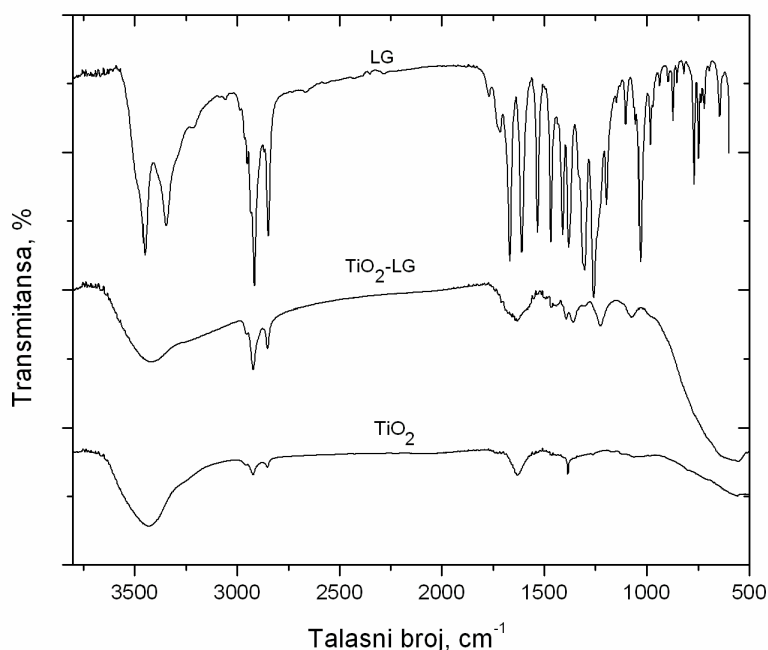
Slika 1. TEM mikrofotografija TiO<sub>2</sub> nanočestica.  
Figure 1. TEM Micrograph of TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

Površinska modifikacija sintetisanih koloidnih čestica TiO<sub>2</sub>, tj. njihova hidrofobizacija koja je omogućila

njihov prelazak iz vodene u organsku fazu, izvršena je sa PG i LG tako što je rastvor galata u smeši hloroforma i metanola pomešan sa sintetisanim vodenim koloidom TiO<sub>2</sub>, pri čemu je gotovo trenutno došlo do izdvajanja tamno crvenog organskog sloja. To ukazuje da su se korišćeni estri galne kiseline hemijski vezali za površinu TiO<sub>2</sub> nanočestica, pri čemu je došlo do formiranja kompleksa uz izmenu naelektrisanja („charge transfer complex“ – CTC), od koga potiče ta intenzivna crvena boja, a što je i potvrđeno FTIR i UV apsorpcionom spektroskopijom. Na slici 2 prikazani su FTIR spektri LG, osušenog TiO<sub>2</sub> koloida i osušenih TiO<sub>2</sub> nanočestica, površinski modifikovanih LG-om (TiO<sub>2</sub>-LG).

Sa slike 2 se jasno vidi da se karakteristične trake iz FTIR spektra LG na 3450 i 3350 cm<sup>-1</sup>, koje odgovaraju vibracijama istezanja OH grupa na benzenovom prstenu, u potpunosti gube u FTIR spektru TiO<sub>2</sub>-LG nanočestica, dok su trake koje potiču od vibracija istezanja estarske C=O grupe na oko 1670 cm<sup>-1</sup> i trake na 2920 i 2850 cm<sup>-1</sup>, koje potiču od vibracija istezanja alifatskih C-H veza iz lauril grupe prisutne i u spektru TiO<sub>2</sub>-LG nanočestica. Na osnovu toga se može zaključiti da je koordinativna veza između površinskih atoma titana i LG ostvarena preko susednih OH grupa na benzenovom jezgru. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima objavljenim u literaturi, koji ukazuju da je dominantan način vezivanja galata za površinu TiO<sub>2</sub> nanočestica onaj po kome se dve susedne OH grupe vezuju za dva različita Ti atoma na površini čestice što dovodi do stvaranja „bridging“ kompleksa [25–27].

Na slici 3 prikazani su apsorpcioni spektri sintetisanog vodenog koloida TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-LG nanočestica disper-

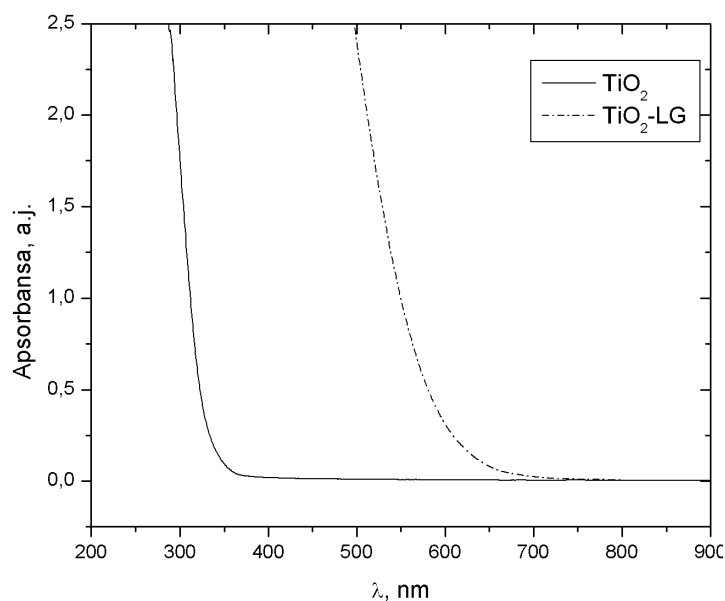


Slika 2. FTIR spektri LG i nanočestica TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-LG.  
Figure 2. FTIR Spectra of LG and TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-LG nanoparticles.

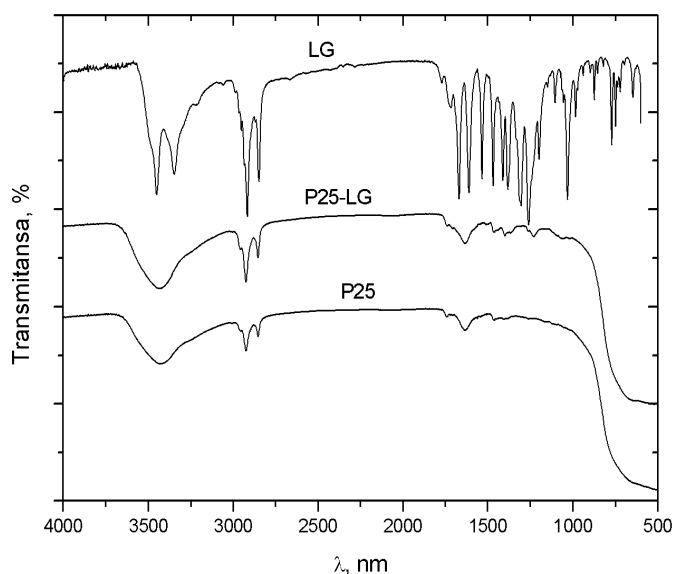
govanih u hloroformu. Može se uočiti da je apsorpcioni spektar TiO<sub>2</sub>-LG nanočestica pomeren ka većim talasnim dužinama („red shift“) u odnosu na spektar TiO<sub>2</sub> koloida. Početak apsorpcije kod modificovanih TiO<sub>2</sub>-LG čestica je oko 650 nm, dok je kod nemodifikovanih 380 nm. Ovo značajno pomeranje početka apsorpcije nanočestica TiO<sub>2</sub> posle modifikacije ukazuje da je došlo do reakcije LG sa atomima titana na površini nanočestica TiO<sub>2</sub> i formiranja CTC.

Površina nanočestica komercijalnog uzorka titan-dioksida, P25, je takođe modifikovana LG-om. FTIR spektri LG, nemodifikovanih nanočestica P25 i nanočestica

P25 površinski modifikovanih sa LG-om (P25-LG) prikazani su na slici 4. Na FTIR spektru nanočestica P25-LG vidi se odsustvo pikova na 3450 i 3350 cm<sup>-1</sup> koje potiču od vibracija istezanja fenilnih OH grupa iz LG, a u isto vreme pojavljuju se pikovi koji potiču od istezanja CO veza u estarskoj grupi na 1228 i 1059 cm<sup>-1</sup>, što ukazuje da je došlo do hemisorpcije LG na površinu nanočestica P25 čestica i da je način vezivanja LG za površinu potpuno isti u oba slučaja tj. da su molekuli LG za površinu TiO<sub>2</sub> vezani preko dve susedne fenilne OH grupe.



Slika 3. Apсорpcioni spektri TiO<sub>2</sub> koloida i nanočestica TiO<sub>2</sub>-LG dispergovanih u hloroformu.  
Figure 3. Absorption spectra of TiO<sub>2</sub> colloid and TiO<sub>2</sub>-LG nanoparticles dispersed in chloroform.

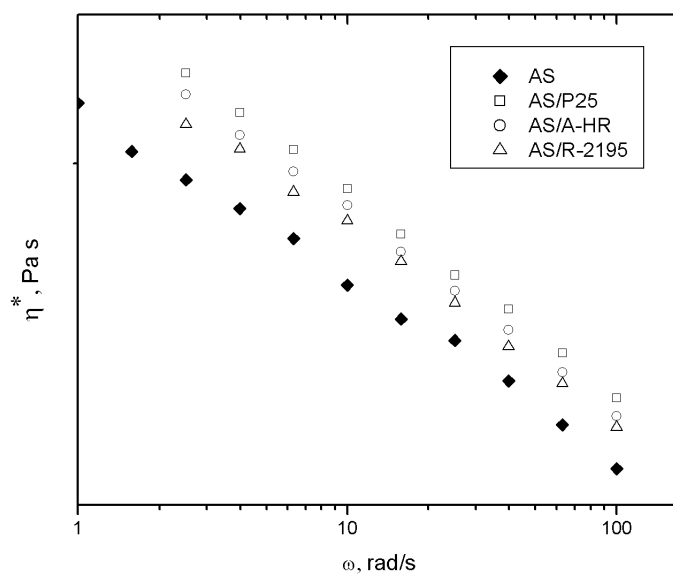


Slika 4. FTIR spektri LG i nanočestica P25 i P25-LG.  
Figure 4. FTIR Spectra of LG and P25 and P25-LG nanoparticles.

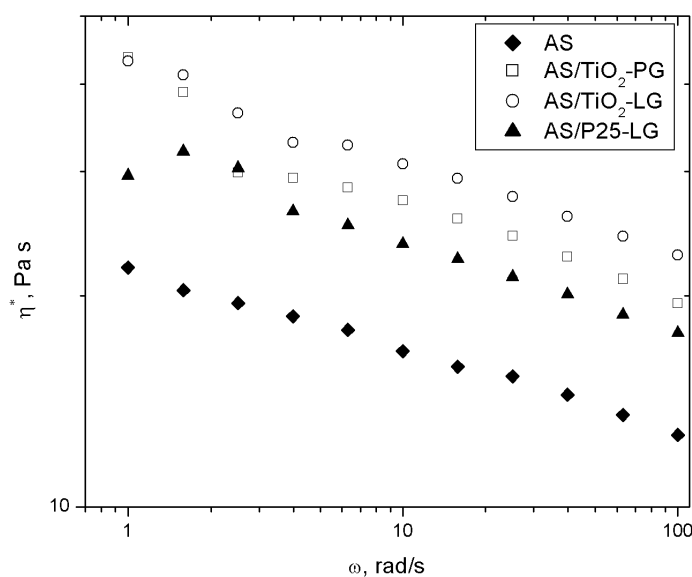
Alkidne smole su jedne od najčešće korišćenih polimernih veziva u industriji premaza. U sastav premaza na bazi alkidnih smola ulaze različite vrste pigmenata, pri čemu TiO<sub>2</sub> predstavlja jedan od najviše korišćenih neorganskih pigmenata. Da bi se ispitaio uticaj veličine čestica TiO<sub>2</sub> na reološka svojstva alkidne smole korišćene su tri vrste sfernih TiO<sub>2</sub> čestica različitih prečnika: R-2195 prečnika 250 nm, A-HR prečnika 170 nm i P25 prečnika 21 nm. Svaka od navedenih čestica TiO<sub>2</sub> dispergovana je u iznosu od 1 mas.% u alkidnu smolu (AS), a tako dobijene disperzije su označene sa AS/R-2195, AS/A-HR i AS/P25. Na slici 5 prikazana je zavisnost kompleksne dinamičke viskoznosti od frekvencije za uzorak

čiste alkidne smole (AS) i tri pripremljene disperzije, AS/R-2195, AS/A-HR i AS/P25. Vidi se da su vrednosti viskoznosti disperzija veće od vrednosti za čistu smolu, i da rastu sa smanjenjem prečnika čestice a opadaju sa povećanjem frekvencije.

Kompleksna dinamička viskoznost je određena i za disperzije površinski modifikovanih nanočestica TiO<sub>2</sub> iste koncentracije (AS/TiO<sub>2</sub>-LG i AS/TiO<sub>2</sub>-PG), a dobijene frekvencione zavisnosti su prikazane na slici 6. Sa slika 5 i 6 se vidi da disperzija nanočestica P25-LG ima veću viskoznost nego disperzija nemodifikovanih nanočestica P25. Viskoznost AS/P25 se može predstaviti Ajnštajnovom jednačinom za slučaj nedeformabilnih



Slika 5. Zavisnost kompleksne dinamičke viskoznosti od frekvencije za AS i AS/R-2195, AS/A-HR i AS/P25 disperzije.  
Figure 5. The dependence of complex dynamic viscosity vs. frequency for AS and AS/R-2195, AS/A-HR and AS/P25 dispersions.



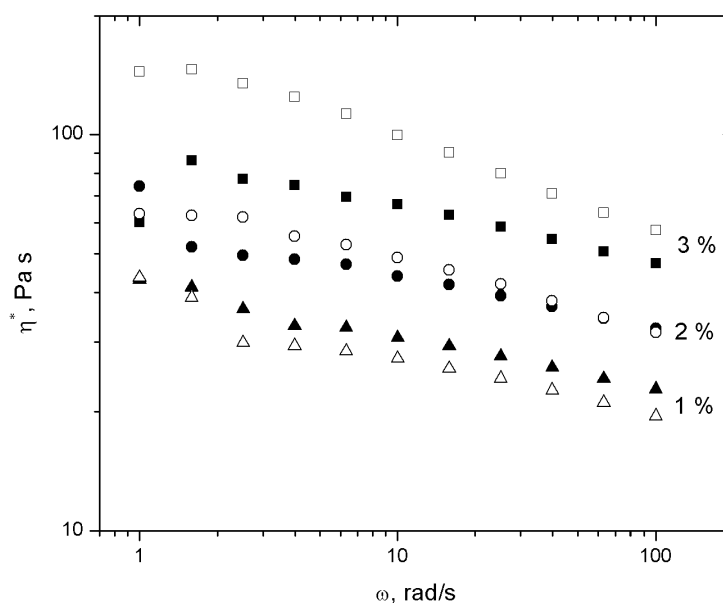
Slika 6. Zavisnost kompleksne dinamičke viskoznosti od frekvencije za AS i AS/TiO<sub>2</sub>-PG, AS/TiO<sub>2</sub>-LG i AS/P25-LG disperzije.  
Figure 6. The dependence of complex dynamic viscosity vs. frequency for AS and AS/TiO<sub>2</sub>-PG, AS/TiO<sub>2</sub>-LG and AS/P25-LG dispersions.

krutih sfera, po kojoj viskoznost takvih sistema zavisi samo od zapreminskog udela dispergovane faze. Viskoznost AS/P25–LG uzorka, gde su nanočestice P25 sterno stabilisane sa LG, se takođe može aproksimirati istom jednačinom. Naime, površinski modifikovane P25–LG čestice imaju veću hidrodinamičku zapreminu nego nemodifikovane, pa se stiče utisak da je udeo dispergovane faze veći. Zbog toga se prilikom računanja zapreminskog udela dispergovane faze mora uzeti u obzir i debljina adsorbovanog sloja na površini P25 čestica. Tako određen zapreminski udeo dispergovane faze naziva se efektivni zapreminski udeo i on je veći od udela nemodifikovanih P25 čestica, pa kad se uvrsti u dati izraz dobija se da je viskoznost AS/P25–LG veća nego u slučaju uzorka AS/P25. Sa slike 6 se takođe vidi da je vrednost viskoznosti uzorka AS/P25–LG manja od vrednosti za AS/TiO<sub>2</sub>–LG. Razlog za ovo smanjenje je isti kao i u slučaju nemodifikovanih čestica, sa smanjenjem prečnika čestica povećava se specifična površina čestica pa samim tim i intenzitet interakcija između čestica [28,29].

Sa slike 6 se može videti i da je viskoznost uzorka AS/TiO<sub>2</sub>–LG veća od viskoznosti uzorka AS/TiO<sub>2</sub>–PG. Zbog veće dužine ugljovodoničnog lanca lauril grupe, debljina adsorpcionog sloja je veća u slučaju TiO<sub>2</sub>–LG čestica, samim tim je efektivni zapreminski udeo TiO<sub>2</sub>–LG čestica u AS veći nego TiO<sub>2</sub>–PG čestica, pa je otuda i njihov uticaj na viskoznost AS veća nego uticaj TiO<sub>2</sub>–PG čestica [28,29].

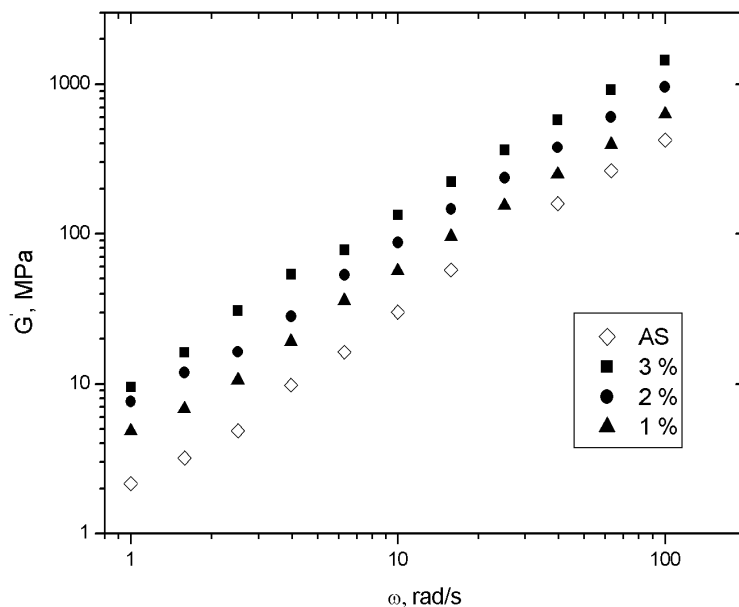
Da bi se ispitao uticaj koncentracije nanopunila na viskoznost AS pripremljena su po tri uzorka AS/TiO<sub>2</sub>–LG i AS/TiO<sub>2</sub>–PG nanokompozita koncentracija 1, 2 i 3

mas.%. Zavisnost kompleksne dinamičke viskoznosti od frekvencije za ove uzorke različitih koncentracija nanočestica prikazana je na slici 7. Pri koncentraciji nanočestica od 1 mas. % vrednost viskoznosti AS/TiO<sub>2</sub>–LG je veća od vrednosti za AS/TiO<sub>2</sub>–PG, dok za druge dve koncentracije to nije slučaj. Za koncentraciju nanočestica od 2 mas.% viskoznost uzorka AS/TiO<sub>2</sub>–PG je veća pri nižim frekvencijama da bi se na visokim frekvencijama izjednačila sa vrednošću za uzorak AS/TiO<sub>2</sub>–LG. Za najveću ispitivanu koncentraciju nanočestica od 3 mas.% viskoznost uzorka koji sadrži TiO<sub>2</sub>–PG je veća u ispitivanom opsegu frekvencija, s tim što je ta razlika mnogo više izražena pri nižim frekvencijama. Razlog za ovakvo ponašanje treba tražiti u činjenici da je disperziona stabilnost TiO<sub>2</sub>–PG zbog kraćeg alkil lanca u galatnom ligandu manja nego TiO<sub>2</sub>–LG nanočestica i da već pri koncentracijama od 2 mas.% dolazi do agregacije i nastanka aglomerata. Prisustvo aglomerata dovodi do povećanja viskoznosti i stiče se prividan utisak da je udeo punila veći nego što stvarno jeste. Naime, pri nastajanju aglomerata jedan deo disperzionog sredstva biva zarobljen u šupljinama između primarnih čestica koje aglomerišu, što dovodi do smanjenja zapreminskog udela disperznog sredstva oko agregata. Da postoji razlika u interakciji između čestica u ispitivanim disperzijama najbolje se vidi iz zavisnosti modula sačuvane energije ( $G'$ ) od frekvencije. Poznato je iz literature da sa povećanjem udela dispergovane faze opada nagib zavisnosti  $G'$  od frekvencije u odnosu na  $G'$  za čistu smolu i kada se dostigne neka kritična vrednost zapreminskog udela,  $G'$  na niskim frekvencijama ulazi u plato. Na slikama 8 i 9 prikazane su zavisnosti  $G'-\omega$  za

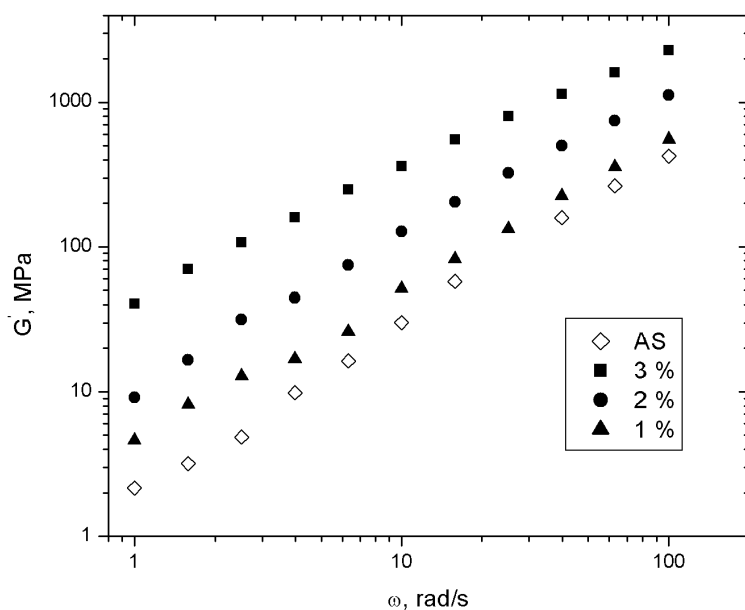


Slika 7. Zavisnost kompleksne dinamičke viskoznosti od frekvencije za uzorke AS/TiO<sub>2</sub>–LG (puni simboli) i AS/TiO<sub>2</sub>–PG (prazni simboli) pri različitim koncentracijama nanočestica.

Figure 7. The dependence of complex dynamic viscosity vs. frequency for samples AS/TiO<sub>2</sub>–LG (solid symbols) and AS/TiO<sub>2</sub>–PG (open symbols) at different concentrations of nanoparticles.



Slika 8. Zavisnost modula sačuvane energije ( $G'$ ) od frekvencije za uzorke AS i AS/TiO<sub>2</sub>-LG pri različitim koncentracijama nanočestica. Figure 8. The dependence of storage modulus ( $G'$ ) vs. frequency for samples AS and AS/TiO<sub>2</sub>-LG at different concentrations of nanoparticles.

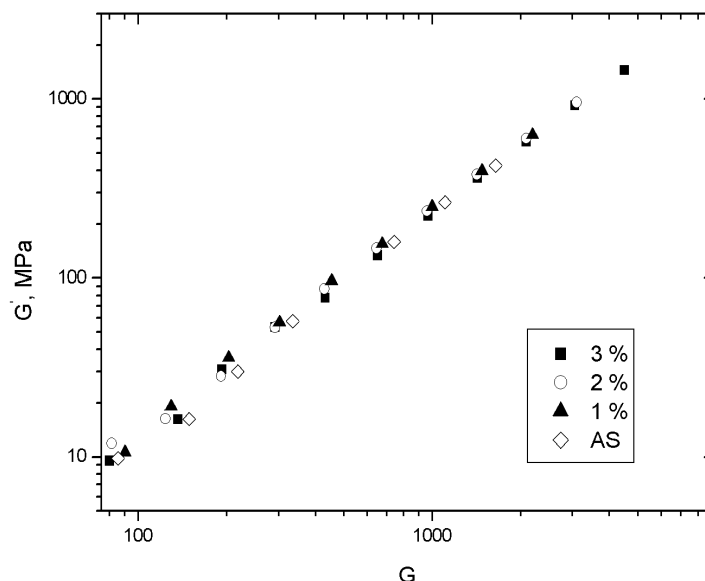


Slika 9. Zavisnost modula sačuvane energije ( $G'$ ) od frekvencije za uzorke AS i AS/TiO<sub>2</sub>-PG pri različitim koncentracijama nanočestica. Figure 9. The dependence of storage modulus ( $G'$ ) vs. frequency for samples AS and AS/TiO<sub>2</sub>-PG at different concentrations of nanoparticles.

disperzije sa različitim udelom TiO<sub>2</sub>-LG i TiO<sub>2</sub>-PG nanočestica. Vidi se da je u slučaju TiO<sub>2</sub>-PG nanočestica došlo do promene nagiba zavisnosti  $G'-\omega$ , dok je u slučaju TiO<sub>2</sub>-LG nanočestica nagib zavisnosti  $G'-\omega$  ostao isti. Dobijeni rezultati ukazuju da su međusobne interakcija između TiO<sub>2</sub>-PG čestica više izražene nego između TiO<sub>2</sub>-LG [28,29].

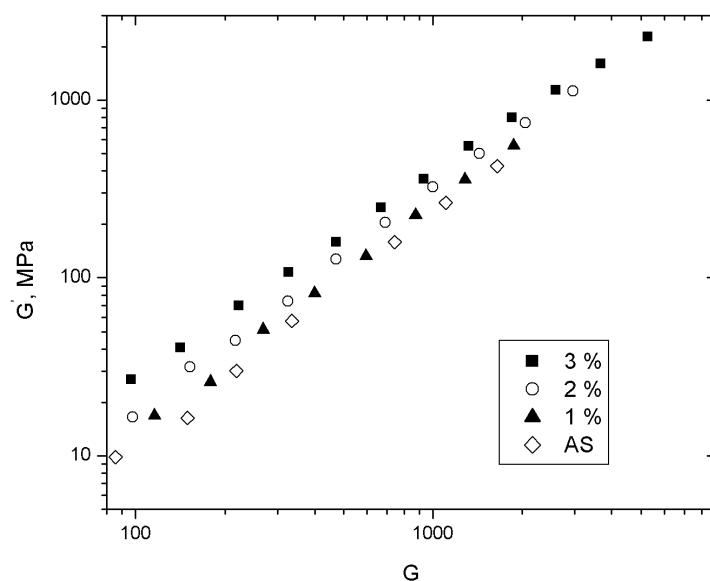
Na slikama 10 i 11 prikazane su zavisnosti modula sačuvane energije,  $G'(\omega)$ , od modula izgubljene energije,  $G''(\omega)$ , za disperzije sa različitim udelom TiO<sub>2</sub>-LG i

TiO<sub>2</sub>-PG nanočestica. Na osnovu ovih zavisnosti može se reći da li postoje neke mikrostrukturne razlike između ispitivanih uzoraka. Ako ne postoje mikrostrukturne razlike između uzoraka, onda se njihove zavisnosti  $G'-G''$  moraju poklopiti sa zavisnošću za čistu smolu. Sa slike 10 se vidi da se dobijene zavisnosti  $G'-G''$  za disperzije AS/TiO<sub>2</sub>-LG sa različitim udelom TiO<sub>2</sub>-LG poklapaju sa zavisnošću  $G'-G''$  za čistu smolu, ali u slučaju AS/TiO<sub>2</sub>-PG sa porastom koncentracije TiO<sub>2</sub>-PG nagib  $G'-G''$  opada u odnosu na čistu smolu što ukazuje na



Slika 10. Zavisnost modula sačuvane energije ( $G'$ ) od modula izgubljene energije ( $G''$ ) za uzorke AS i AS/TiO<sub>2</sub>-LG pri različitim koncentracijama nanočestica.

Figure 10. The dependence of storage modulus ( $G'$ ) vs. loss modulus ( $G''$ ) for samples AS and AS/TiO<sub>2</sub>-LG at different concentrations of nanoparticles.



Slika 11. Zavisnost modula sačuvane energije ( $G'$ ) od modula izgubljene energije ( $G''$ ) za uzorke AS i AS/TiO<sub>2</sub>-PG pri različitim koncentracijama nanočestica.

Figure 11. The dependence of storage modulus ( $G'$ ) vs. loss modulus ( $G''$ ) for samples AS and AS/TiO<sub>2</sub>-PG at different concentrations of nanoparticles.

postojanje mikrostrukturnih razlika. Sa porastom koncentracije TiO<sub>2</sub>-PG u ispitivanim disperzijama, zbog lošije disperzione stabilnosti, dolazi do stvaranja aglomerata koji predstavljaju tu strukturnu razliku [30].

## ZAKLJUČAK

Pripremljene su disperzije nemođifikovanih TiO<sub>2</sub> čestica, kao i disperzije površinski modifikovanih nanočestica u alkidnoj smoli na bazi sojinog ulja sa sadržajem

ulja od 65%. Ispitan je uticaj veličine nanočestica TiO<sub>2</sub>, koncentracije nanočestica, kao i vrste površinske modifikacije na viskoznost pripremljenih disperzija. Utvrđeno je da sa smanjenjem prečnika nemođifikovanih TiO<sub>2</sub> čestica raste viskoznost disperzije, jer se sa smanjenjem prečnika čestica povećava specifična površina čestica pa samim tim i intenzitet interakcija između čestica. Površinski modifikovane čestice imaju veći uticaj na viskoznost alkidne smole nego nemođifikovane, jer one usled prisustva adsorbovanog organskog sloja



imaju veću hidrodinamičku zapreminu nego nemodifikovane. Uticaj koncentracije TiO<sub>2</sub> je naročito izražen kod nanočestica modifikovanih PG jer sa povećanjem koncentracije dolazi do aglomeracije TiO<sub>2</sub>-PG nanočestica usled njihove lošije disperzione stabilnosti.

### Zahvalnica

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekti br. 172062 i 45020).

### LITERATURA

- [1] T.C. Patton, Alkyd resin technology, Interscience Publ., New York, 1962.
- [2] A. Hofland, Alkyd resins: From down and out to alive and kicking, *Prog. Org. Coat.* **73** (2012) 274–282.
- [3] F.S. Gunera, Y. Yagci, A.T. Erciyes, Polymers from triglyceride oils, *Prog. Polym. Sci.* **31** (2006) 633–670.
- [4] J.W. Gooch, Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins, Kulwer Academic Publishers, New York, 2002.
- [5] M.D. Soucek, T. Khattab, J. Wu, Review of autoxidation and driers, *Prog. Org. Coat.* **73** (2012) 435–454.
- [6] J.C. Hubert, R.A.M. Venderbasch, W.J. Muizbeld, R.P. Klaasen, K.H. Zabel, Singlet oxygen drying of alkyd resins and model compounds, *J. Coat. Tech.* **69** (1997) 59–64.
- [7] Z.O. Oyman, W. Ming, R. van der Linde, Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst, *Prog. Org. Coat.* **54** (2005) 198–204.
- [8] G. Ye, F. Courtecuisse, X. Allonas, C. Ley, C. Croutx-Barghorn, P. Raja, P. Taylor, G. Bescond, Photoassisted oxypolymerization of alkyd resins: Kinetics and mechanisms, *Prog. Org. Coat.* **73** (2012) 366–373.
- [9] V.D. Athawale, A.V. Chamanker, The effects of driers on film properties of alkyd resin, *Pigm. Resin Technol.* **26** (1997) 378–381.
- [10] A. Bal, G. Güçlü, I. Acar, T.B. İyim, Effects of urea formaldehyde resin to film properties of alkyd–melamine formaldehyde resins containing organo clay, *Prog. Org. Coat.* **68** (2010) 363–365.
- [11] D.T.C. Ang, S.N. Gan, Novel approach to convert non-self drying palm stearin alkyds into environmental friendly UV curable resins, *Prog. Org. Coat.* **73** (2012) 409–414.
- [12] E.A. Murillo, P.P. Vallejo, B.L. López, Synthesis and characterization of hyperbranched alkyd resins based on tall oil fatty acids, *Prog. Org. Coat.* **69** (2010) 235–240.
- [13] E.A. Murillo, B.L. López, Novel waterborne hyperbranched acrylated-maleinized alkyd resins, *Prog. Org. Coat.* **72** (2011) 731–738.
- [14] E. Dzunuzovic, S. Tasic, B. Zobic, D. Babic, B. Dunjic, UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids, *Prog. Org. Coat.* **52** (2005) 136–143.
- [15] R. Bhavsar, R. Raj, R. Parmar, Studies of sedimentation behaviour of high pigmented alkyd primer: A rheological approach, *Prog. Org. Coat.* **76** (2013) 852–857.
- [16] D.Y. Perera, Effect of pigmentation on organic coating characteristics, *Prog. Org. Coat.* **50** (2004) 247–262.
- [17] M.V. Popa, P. Drob, E. Vasilescu, J.C. Mirza-Rosca, A. Santana Lopez, C. Vasilescu, S.I. Drob, The pigment influence on the anticorrosive performance of some alkyd films, *Mater. Chem. Phys.* **100** (2006) 296–303.
- [18] S.J.F. Erich, H.P. Huinink, O.C.G. Adan, J. Laven, A.C. Esteves, The influence of the pigment volume concentration on the curing of alkyd coatings: A 1D MRI depth profiling study, *Prog. Org. Coat.* **63** (2008) 399–404.
- [19] F. Cadena, L. Irusta, M.J. Fernandez-Berridi, Performance evaluation of alkyd coatings for corrosion protection in urban and industrial environments, *Prog. Org. Coat.* **76** (2013) 1273–1278.
- [20] S.K. Dhoke, A.S. Khanna, Effect of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings, *Corros. Sci.* **51** (2009) 6–20.
- [21] H. Shi, F. Liu, E. Han, Y. Wei, Effects of Nano Pigments on the Corrosion Resistance of Alkyd Coating, *J. Mater. Sci. Technol.* **23** (2007) 551–558.
- [22] B. Ramezanzadeh, M.M. Attar, Characterization of the fracture behavior and viscoelastic properties of epoxy-polyamide coating reinforced with nanometer and micrometer sized ZnO particles, *Prog. Org. Coat.* **71** (2011) 242–249.
- [23] B. Ramezanzadeh, M.M. Attar, M. Farzam, A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles, *Prog. Org. Coat.* **72** (2011) 410–422.
- [24] B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Grätzel, Vectorial Electron Injection into Transparent Semiconductor Membranes and Electric Field Effects on the Dynamics of Light-Induced Charge Separation *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8720–8726.
- [25] I. Janković, Z. Šaponjić, E. Džunuzović, J. Nedeljković, New hybrid properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles surface modified with catecholate type ligands, *Nanoscale Res. Lett.* **5** (2010) 81–88.
- [26] E.S. Džunuzović, J.V. Džunuzović, A.D. Marinković, M.T. Marinović-Cincović, K.B. Jeremić, J.M. Nedeljković, Influence of surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gallates on the properties of PMMA/TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **48** (2012) 1385–1393.
- [27] E.S. Džunuzović, J.V. Džunuzović, T.S. Radoman, M.T. Marinović-Cincović, Lj.B. Nikolić, K.B. Jeremić, J.M. Nedeljković, Characterization of In Situ Prepared Nanocomposites of PS and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Surface Modified with Alkyl Gallates: Effect of Alkyl Chain Length, *Polym. Comp.* **34** (2013) 399–407.
- [28] A.V. Shenoy, *Rheology of Filled Polymer Systems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
- [29] A. W. Macosko, *Rheology Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, New York, 1994.
- [30] P. Pötschke, T.D. Forens, D.R. Paul, Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites, *Polymer* **43** (2002) 3247–3255.

**SUMMARY****THE INFLUENCE OF THE SIZE AND SURFACE MODIFICATION OF TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ALKYD RESIN**

Tijana S. Radoman<sup>1</sup>, Jasna V. Džunuzović<sup>2</sup>, Katarina B. Jeremić<sup>3</sup>, Aleksandar D. Marinković<sup>3</sup>, Pavle M. Spasojević<sup>1</sup>, Ivanka G. Popović<sup>3</sup>, Enis S. Džunuzović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Innovation center, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade 11120, Serbia*

<sup>2</sup>*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy (ICTM) – Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12–16, 11000 Belgrade, Serbia*

<sup>3</sup>*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

Spherical TiO<sub>2</sub> particles of different size were dispersed in alkyd resin based on soybean oil. Four samples of TiO<sub>2</sub> particles were used, three commercial and one obtained by acid catalyzed hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. The size of the synthesized nanoparticles was determined by transmission electron microscopy. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles was performed with propyl gallate and lauryl gallate. The influence of the size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, their concentration and type of the surface modification on the rheological properties of alkyd resin was investigated. The obtained results have shown that the viscosity of the prepared dispersions was higher than the viscosity of the pure resin, increases with decreasing particle diameter and decreases with frequency increase. Surface modified particles showed higher influence on the viscosity of alkyd resin than unmodified, because their hydrodynamic volume is higher due to the presence of the adsorbed gallates, leading to the increase of effective volume fraction of particles in dispersion. For the lowest TiO<sub>2</sub> concentration, the viscosity was higher for the sample modified with lauryl gallate, due to the higher thickness of the adsorbed layer. The increase of concentration, because of less dispersion stability of the particles modified with propyl gallate, leads to particle agglomeration. The presence of agglomerates, which was confirmed by a change in the slope of the functional dependence of storage modulus on loss modulus, leads to a rapid increase in viscosity.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> Nanoparticles • Surface modification • Propyl gallate • Lauryl gallate • Alkyd resin • Rheology