

**UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU**

**Modifikacija porozne strukture
Ca- smektita, kopolimera
glicidilmetakrilata i njihovih
kompozita**

Doktorska disertacija

Zorica M. Vuković

Beograd, 2010

Ovaj rad je urađen u IHTM-Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo pod rukovodstvom mentora dr Vere Dondur, redovnog profesora, Fakulteta za fizičku hemiju.

Zahvaljujem se mentoru dr Veri Dondur na korisnim savetima i sugestijama pri izradi doktorske disertacije.

Takođe se zahvaljujem članovima komisije dr Ljiljani Damjanović, docentu, Fakulteta za fizičku hemiju na korisnim sugestijama, dr Aleksandri Milutinović-Nikolić, naučnom savetnik IHTM- Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo i dr Aleksandri Nastasović -više naučnom saradnik IHTM- Centar za hemiju za pomoć pruženu u izradi doktorske disertacije.

Zahvaljujem se kolegici dr Ljiljani Rožić - višem naučni saradnik IHTM-Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo na sugestijama i korisnim savetima.

Sadržaj	str.
Uvod	1
2. TEORIJSKI DEO.....	4
2.1. Klasifikacija filosilikata	4
2.1.1. Struktura i klasifikacija 2:1 filosilikata	6
2.1.2. Svojstva smektita	8
2.1.4. Bubrenje smektita.....	10
2.2. Morfologija i nastanak pora kod smektita.....	12
2.3 Modifikacija smektita kiselinom	15
2.4. Umreženi makroporozni kopolimeri	18
2.4.1. Porozna struktura makroporoznog kopolimera	20
2.5. Kompoziti polimera i glina.....	22
2.6. Teksturalna svojstva čvrstih materijala	26
2.6.1. Živina porozimetrija	28
2.4.2. Određivanje specifične površine (BET-model).....	30
2.6.3. Ukupna zapremina mezopora i raspodela zapremine pora po prečnicima pora	33
2.6.4. Mehanizam adsorpcije gasa na poroznom čvrstom materijalu.....	35
2.4.5. Tipovi adsorpciono–desorpcionih izoterma i histerezisne petlje.....	36
3. EKSPERIMENTALNI DEO	40
3.1. Modifikacija smektita kiselinom	40
3.2. Sintaza poli (GMA- <i>co</i> -EGDMA) suspenzionom kopolimerizacijom	40
3.3. Sintaza kompozita suspenzionom kopolimerizacijom	42
3.5. Metode karakterizacije	44
4. REZULTATI I DISKUSIJA	47
4.1. Uticaj modifikacije kiselinom na poroznu strukturu Ca-smektita	47
4.1.1. Rendgeno-difrakciona analiza smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom	47
4.1.2. Hemijska analiza smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom	52
4.1.3. Morfološka svojstva smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom	54
4.1.4. IC spektri uzoraka smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom	55
4.1.5. Termička svojstva smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom	58
4.1.6. Porozna struktura Ca-smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom	61
4.2 Uticaj parametara sinteze na poroznu strukturu kopolimera na bazi glicidilmetakrilata.....	71
4.2.1. Uticaj različitih umreživača na poroznu strukturu kopolimera.....	71
4.2.2. Uticaj inertne komponente na poroznu strukturu kopolimera.....	74
4.3. Uticaj dodatka smektita na poroznu strukturu kompozita na bazi glicidilmetakrilata.....	79
4.3.1. Rendgeno-difrakciona analiza kopolimera i njegovih kompozita sa smektitom	80
4.3.2. Hemijska analiza kopolimera i njegovih kompozita sa smektitom	82
4.3.3. IC spektri kopolimera i njegovih kompozita sa smektitom	83
4.3.4. SEM kopolimera i njegovih kompozita sa smektitom	85
4.3.5. Termička analiza kopolimera i njegovih kompozita sa smektitom	88

4.3.6. Porozna svojstva kopolimera i njegovih kompozita sa smektitom	91
5. ZAKLJUČAK	97
6. LITERATURA	99
Prilog 1.....	105

IZVOD

Smektitna glina iz domaćeg ležišta „Bogovina“, je modifikovana sa različitim koncentracijama HCl kiseline (1,5 - 7,5M). Rendgeno-difrakcionom analizom je utvrđeno prisustvo minerala smektita i pratećih minerala kvarca, kalcita, ilita i feldspata. Na osnovu rezultata hemijske analize, infracrvene spektroskopije (IC), termogravimetrijske (TG) analize utvrđeno je da u ispitivanim uzorcima dolazi do izmene katjona već pri koncentraciji HCl od 1,5 M. Pri modifikaciji smektita sa kiselinom koncentracije 3 M pored katjonske izmene Na^+ , Ca^{2+} sa H^+ dolazi do delimičnog narušavanja oktaedarskih slojeva u strukturi smektita. Uzorci modifikovani kiselinom veće koncentracije pored navedenih promena imaju i povećanu količinu prisutne amorfne faze. Modifikacija strukture uzoraka smektita različitim koncentracijama HCl kiseline utiče na promenu zapremine makro, mezo i mikro pora.

Suspensionom kopolimerizacijom su sintetisani porozni kopolimeri poli(GMA-co-EGDMA) pri različitom odnosu monomera glicidilmetakrilata (GMA) i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA) u prisustvu inicijatora radikalne kopolimerizacije azobisisobutironitrila (AIBN) i inertne komponente. Ispitan je uticaj različitih vrsta i udela umreživača kao i udela alifatskih alkohola u inertnoj komponenti na poroznu strukturu kopolimera. Pri sintezi kompozita korišćena je kopolimerna matrica sa odnosom GMA i umreživača EGDMA 60/40 i inertnom komponentom koja predstavlja smešu cikloheksanola i tetradekanola u odnosu 4:1, uz dodatak nemodifikovanog smektita i smektita modifikovanog 3 M HCl. Utvrđeno da je stepen ugradnje nemodifikovanog smektita u kopolimernu matricu znatno manji, dok je ugradnja kiselo modifikovanog smektita skoro 2 puta efikasnija. SEM analizom su ispitana morfološka svojstva kompozita. Pokazano je da se samo u slučaju kompozita sa smektitom modifikovanim kiselinom dobijaju čestice koje su iste veličine kao i kopolimerne, sa razvijenom makroporoznom strukturom. Utvrđeno je da kompozit sa kiselim smektitom znatno poboljšava termičku stabilnost kopolimera. Makroporozna struktura kompozita je određena Hg-porozimetrijom i dobijeni rezultati pokazuju povećanje specifične površine i pomeranje raspodele veličine pora ka manjim prečnicima pora.

Ključne reči: Kompozit, smektit, makroporozni kopolimeri, poli(GMA-co-EGDMA), suspenziona kopolimerizacija, modifikacija kiselinom, porozna struktura

ABSTRACT

Local smectite clay from „Bogovina“ was modified with HCl acid having different concentrations (1.5 – 7.5 M). The X-ray diffraction analysis confirmed the presence of smectite and impurities like quartz, calcite, illite and feldspar. According to results of chemical analysis, infrared (IR) spectroscopy and thermogravimetric (TG) analysis it was confirmed that the cation exchange already occurred at 1.5 M HCl. Smectite modification with 3 M HCl beside cation exchange of Na⁺, Ca²⁺ with H⁺ lead to partial derogation of octahedral layers of smectite structure. Samples modified with higher acid concentrations beside all mention changes also had increased amount of amorphous phase. The modifications in smectite structure with different HCl concentrations caused change in macro, meso i micro pore volume.

Porous copolymers poly(GMA-*co*-EGDMA) with different ratios of GMA and EGDMA monomers were synthesized by suspension copolymerization in a presence of the azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator, and inert component. The influence of type of and amount of cross-linker as well as the ratios of aliphatic alcohols in the inert component on porous structure of copolymer were investigated.

The copolymer matrix with monomer GMA and EGDMA ratio 60/40 and inert componet (mixture of cyclohexanol and tetradecanol 4:1) were used for synthesis of the composite together with either unmodified smectite or smectite modified with 3 M HCl. It was established that the degree of incorporation of unmodified smectite into copolymer matrix is rather low, while the incorporation of acid modified smectite is approx. twice more efficient. SEM analysis revealed morphological properties of composite. It was shown that only particles of composite with acid modified smectite were within the same range as the copolymer particles with developed macroporous structure. It was confirmed that composite with acid modified smectite significantly enhanced thermal stability of copolymer. Macroporous structure composite established by Hg-porosimetry and the obtained results indicated increase in specific surface area and shift in the distribution of pore diameter size toward lower pore diameters.

Keywords: composite, smectite, macroporous copolymer, poli(GMA-*co*-EGDMA), suspension copolymerization , modification with acid, porous structure

UVOD

Savremena istraživanja u oblasti materijala podrazumevaju sintezu novih ili modifikaciju poznatih materijala u cilju dobijanja materijala različitih svojstava i karakteristika. U formiranju novih materijala često su zastupljeni prirodni materijali u kombinaciji sa sintetičkim materijalima, što omogućava dobijanje sistema sa poboljšanim karakteristikama. Posebnu klasu prirodnih materijala koji se istražuju u tom cilju čine alumosilikati a naročito gline.

Ugradnja smektita u polimere predstavlja jedan od najnovijih trendova primene smektita, koji se inače široko koristi u različite svrhe [1,2].

U ovom radu je ispitana sinteza kompozita koji nastaje od poroznog kopolimera glicidimetakrilata (GMA) i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA) uz dodatak smektitne gline. Da bi se utvrdio uticaj jedne komponente na drugu u cilju dobijanja poroznog kompozita bilo je neophodno prethodno detaljno ispitati promenu površine porozne strukture smektita pri modifikaciji kiselinom kao i poroznu strukturu kopolimera glicidimetakrilata i etilenglikoldimetakrilata sintetisanog suspenzionom kopolimerizacijom. Smektiti se modifikuju s ciljem dobijanja materijala određenog hemijskog sastava, morfoloških, poroznih i katalitičkih svojstava. Mogu se modifikovati tretiranjem neorganskim kiselinama i bazama, kao i organskim molekulima [3].

Kiselinska modifikacija smektitnih glina se vrši najčešće HCl ili H₂SO₄ kiselinom različitih koncentracija, zagrevanjem suspenzije gline u kiselini na različitim temperaturama u toku različitih vremenskih intervala. Uslovi pri kojima se vrši tretiranje glina kiselinama variraju i zavise od hemijskog sastava, nivoa hidratacije i prirode izmenljivih katjona. Prirodni Na ili Ca-smektit se prevodi modifikacijom kiselinom u H-smektit koji ima razvijenu specifičnu površinu, poroznost i kiselost površine. Iz podataka dostupnih u literaturi [4-6] može se zaključiti da smektiti modifikovani kiselinom imaju poroznu strukturu i različito razvijenu površinu. Međutim nije poznato kako i pri kojim uslovima dolazi do katjonske izmene izmenljivih katjona Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, a kada i pri kojim uslovima dolazi do narušavanja kristalne strukture smektita i formiranja mikro-, mezo- i makropora. Očekuje se da pri većim koncentracijama hlorovodonične kiseline dolazi

do delimične amorfizacije strukture, koja je posledica dealuminacije i uklanjanja katjona Al^{3+} iz oktaedarskih i tetraedarskih slojeva. Veoma je važno utvrditi uslove pri kojima dolazi do razvijanja površine smektita i formiranja pora uz delimično narušavanje slojevite strukture smektita. Iz tih razloga je u ovom radu detaljno ispitana modifikacija kiselinom smektitne gline iz nalazišta „Bogovina“ koje ranije nije karakterisano.

Smektiti modifikovani kiselinom, mogu se koristiti kao adsorbensi za prečišćavanje, dekolorizaciju i stabilizaciju biljnih ulja, ulanjanje pesticida, toksičnih jedinjenja, jona teških metala iz rastvora, kao filteri u medicini i imaju značajnu ulogu u zaštiti životne sredine [7].

Porozni polimerni materijali koji se odlikuju izraženom makroporoznom strukturom koriste se za dobijanje jonoizmenjivačkih smola, kao inertni nosači za neke tipove hromatografije, kao sorbenti, membrane, nosači katalizatora i/ili biokatalizatora [8-11]. Iz tih razloga metoda sinteze, suspenziono kopolimerizacija je u žiži interesovanja jer pruža mogućnosti za sintezu novih materijala sa poboljšanim svojstvima. Poznato je da polimeri mogu biti neporozni i porozni sa mikro-, mezo- i makro porama zavisno od vrste korišćenog monomera, umreživača i uslova sinteze.

U ovom radu je ispitana porozna struktura kopolimera glicidilmetakrilata (GMA) i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA) dobijenog suspenzionom kopolimerizacijom u prisustvu inertne komponente u čiji sastav ulaze cikloheksanol i tetradekanol, kao i inicijatora kopolimerizacije [12-15]. Neki od ograničavajućih faktora primene makroporoznih kopolimera su njihova loša mehanička svojstva i nedovoljna termička otpornost. Pronalaženjem načina za poboljšavanje svojstava makroporoznih kopolimera ovi materijali postaju termički i mehanički izdržljiviji, čime se oblast njihove primene proširuje. Sam naziv makroporozni umreženi kopolimer ukazuje na postojanje velikog udela makropora u poroznoj strukturi ovog kopolimera što otvara mogućnost za ugradnju neorganskih čestica kao što su: gline, SiO_2 , ili ugljenična vlakna. Istraživanja su danas usmerena ka razjašnjenju strukture nanokompozita i uticaju dodatka nano prahova na mehanička svojstva, termička svojstva, poboljšanje propustljivosti gasova, smanjenje zapaljivosti polimera [16,17].

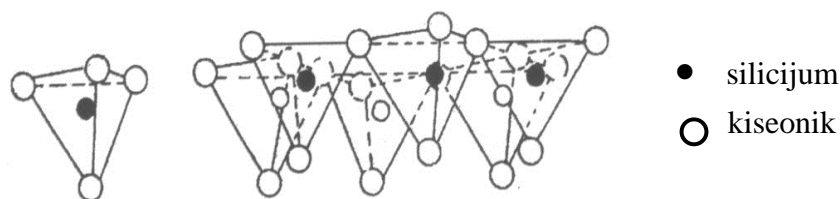
Iz tih razloga su u ovom radu pri sintezi kopolimera poli(GMA-co-EGDMA) kao dodatna komponenta unete čestice smektita i kiselomodifikovanog smektita sa razvijenom površinom.

Cilj rada je bio da pokaže da dodatak smektitne gline u malim težinskim udelima u kopolimernu matricu dovodi do promene svojstava kopolimera. Drugim rečima, dolazi do formiranja kompozitnog materijala, tako što su dispergovane čestice smektita i čestice kiselo modifikovanog smektita ugrađene u kopolimernu matricu, sa kojom ostvaruju specifične interakcije sa funkcionalnim grupama.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Klasifikacija filosilikata

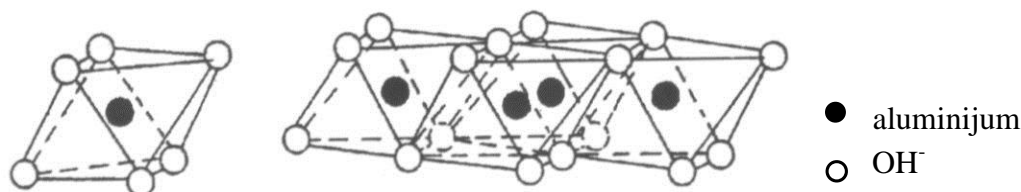
Silikatni minerali su najzastupljeniji minerali u Zemljinoj kori, jer je 90% zemljine kore izgrađeno od silikata. Osnovna izgrađivačka jedinica svih silikatnih struktura je $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedar, koji se sastoji od katjona Si^{4+} u centru i četiri jona kiseonika u rogljevima što je prikazano na slici 1. Na ovoj slici je prikazan i način međusobnog povezivanja tetraedara u sloju.



Slika 1. Šematski prikaz strukture tetraedarskog sloja

Prema međusobnom načinu vezivanja tetraedara mogu nastati strukture sa samostalnim tetraedrima, samostalnim grupama tetraedara, lancima i trakama tetraedara, slojevite strukture (filosilikati) i prostorne mreže [18,19].

Pored tetraedarskog sloja sa dominantnim jonom silicijuma u slojevitim alumosilikatima se nalaze i oktaedarski slojevi. Oktaedarski sloj se sastoji od katjona Al^{3+} ili Mg^{2+} u centru oktaedra i šest hidroksilnih grupa u rogljevima. U oktaedarskom sloju, oktaedri su međusobno povezani preko svojih ivica što je prikazano na slici 2.

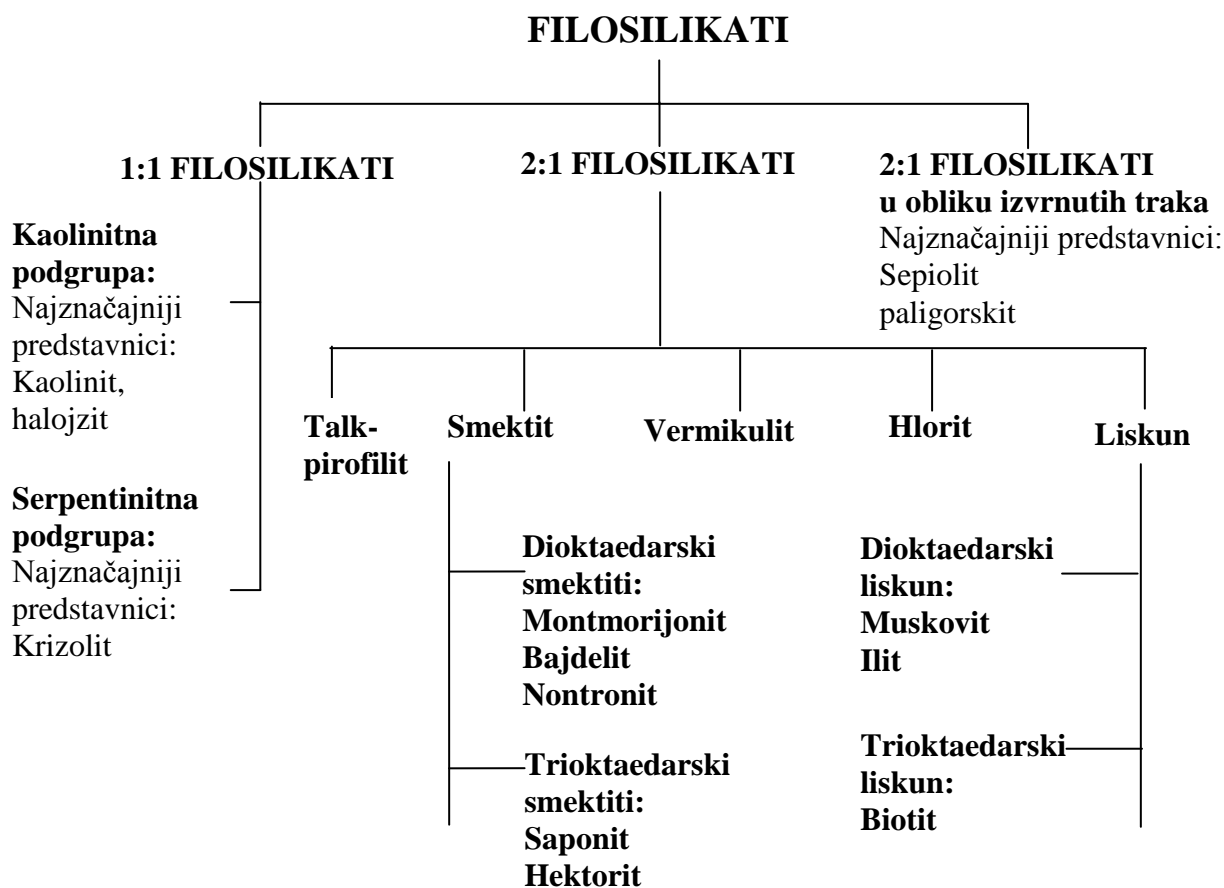


Slika 2. Šematski prikaz strukture oktaedarskog sloja

Filosilikati su velika grupa hidratiranih slojevitih alumosilikata koje izgrađuju $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri i $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ oktaedri. Različite grupe filosilikata nastaju

kondenzacijom tetraedarskih i oktaedarskih slojeva preko kiseonika iz tetraedara i OH⁻ grupe iz oktaedara.

Podela filosilikata obuhvata tip 1:1, tip 2:1 i tip 2:1 filosilikate u obliku izvrnutih traka, kao što je prikazano na slici 3 [18].

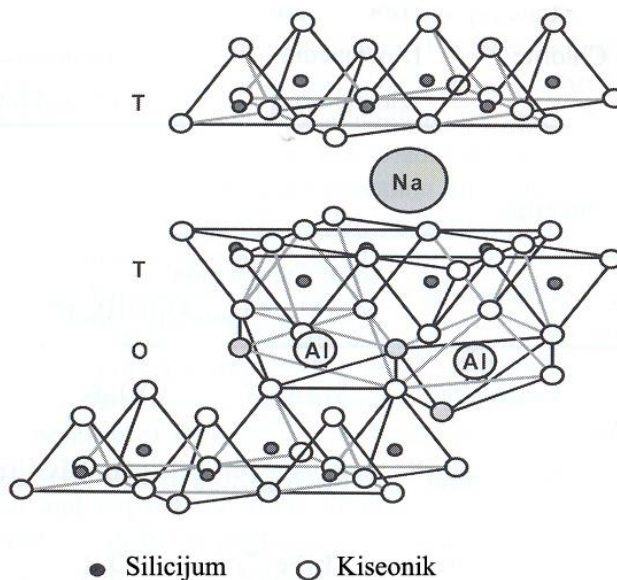


Slika 3. Podela filosilikata [18]

Kombinovanjem jednog sloja tetraedara (T) sa jednim slojem oktaedara (O) dobijaju se 1:1 filosilikati od kojih je najpoznatiji kaolinit. Kod 2:1 tipa filosilikata oktaedarski sloj nalazi se u sendviču između dva tetraedarska sloja, tako nastaju: talk, smektit, vermikulit, hlorit i liskun [3,18]. Posebnu grupu filosilikata čine minerali 2:1 tipa u obliku izvrnutih traka, čiji najznačajniji predstavnici su sepiolit i paligorskit.

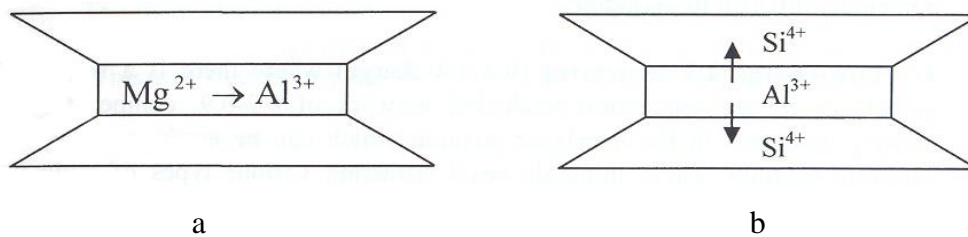
2.1.1. Struktura i klasifikacija 2:1 filosilikata

Kristalna struktura 2:1 filosilikata se formira od dva sloja $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedara između kojih je umetnut oktaedarski $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ sloj. Ovakva struktura se označava kao TOT struktura [3, 20] i njen šematski prikaz je dat na slici 4.



Slika 4. Kristalna struktura 2:1 filosilikata [3]

U tetraedarskom sloju Si^{4+} katjoni i u oktaedarskom sloju katjoni Al^{3+} mogu biti izomorfno supstituisani katjonima niže valence. U tetraedarskom sloju katjoni Si^{4+} se najčešće zamenjuje sa katjonima Al^{3+} , a u oktaedarskim slojevima katjon Al^{3+} se zamenjuje sa katjonima Mg^{2+} ili Fe^{2+} , a ređe drugim dvovalentnim katjonima (sl.5). Na taj način se u slojevitoj strukturi permanentno stvara negativno naelektrisanje, koje se kompenzuje sa alkalnim i/ili zemnoalkalnim katjonima lokalizovanim u prostoru između dva TOT sloja [3,17].



Slika 5. Izomorfna supstitucija u a) oktaedarskom sloju i b) tetraedarskom sloju

Filosilikati 2:1 tipa mogu se klasifikovati, prema stepenu izomorfne supstitucije: na neutralne kristalne strukture, nisko naelektrisane (0,25-0,9) i visoko naelektrisane strukture (0,9-1,0). Dioktaedarski minerali sadrže 2 oktaedra po jediničnoj kristalnoj ćeliji, a trioktaedarski sadrže 3 oktaedra po jediničnoj kristalnoj ćeliji [3,6,19]. Data je klasifikacija 2:1 slojevitih silikata po stepenu izomorfne supstitucije i broju oktaedara po jediničnoj kristalnoj ćeliji u tabeli 1.

Tabela 1. Klasifikacija 2:1 filosilikata po stepenu izomorfne supstitucije [19]

Stepen izomorfne supstitucije	Grupa minerala	Broj oktaedara po jediničnoj ćeliji	Naziv minerala
0	Pirofilit	2	Pirofilit
	Talk	3	Talk
0,25-0,6	Smektit	2	Montmorijonit, bajdelit, nontronit
		3	Saponit, hektorit
0,6-0,9	Vermikulit	2	Dioktaedarski vermikulit
		3	Trioktaedarski vermikulit
1	Liskun	2	Muskovit
		3	Biotit

Pirofilit je najjednostavniji mineral u grupi 2:1 filosilikata koji ima oktaedarski sloj između dva tetraedarska, jedinične ćelije $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Ako se u oktaedarskoj strukturi katjon Al^{3+} zameni sa katjonom Mg^{2+} nastaje talk, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Oba minerala su elektroneutralna. Smektit i vermikulit su nisko naelektrisane strukture i negativno naelektrisanje izgrađivačkih jedinica, oktaedara i tetraedara je kompenzovano sa hidratiranim katjonima Na^+ , Ca^{2+} , K^+ u međuslojnom prostoru koji su lako izmenljivi u vodenoj sredini. Kod visoko naelektrisanih 2:1 minerala kao što

je liskun, naelektrisanje je kompenzovano međuslojnim katjonima koji se teško izmenjuju [3,17, 19].

U tabeli 2. prikazane su idealne hemijske formule 2:1 filosilikata iz grupe smektita, kao i položaj negativnog naelektrisanja koje je kompenzovano alkalnim i/ili zemnoalkalnim katjonima.

Tabela 2. Strukturne hemijske formule 2:1 filosilikata iz grupe smektita [3,17,21]

Mineral	položaj naelektrisanja	Idealna formula $M_{izm.}(M_{okt.})(M_{tetra.})O_{10}(OH)_m nH_2O$
Montmorijonit	Oktaedar	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Bajdelit	Tetraedar	$M_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Nontronit	Tetraedar	$M_x(Fe_2^{3+})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Saponit	Tetraedar	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Hektorit	Oktaedar	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$

Gde $M_{izm.}$ - označava izmenljivi katjon u međuslojnom prostoru (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})

2.1.2. Svojstva smektita

Smektiti su značajna grupa slojevitih filosilikata sa dva tetraedarska sloja i jednim umetnutim oktaedarskim slojem. Izomorfna supstitucija u tetraedarskom sloju katjona Si^{4+} sa Al^{3+} u oktaedarskom sloju Al^{3+} sa Fe^{2+} i Mg^{2+} , i prisustvo vakancija u oktaedarskim slojevima dovodi do negativnog naelektrisanja TOT sloja. Negativno naelektrisanje se kompenzuje izmenljivim katjonima Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} koji su hidratizirani sa molekulima vode tako da lako podležu katjonskoj izmeni. Katjoni više valence se zamenjuju katjonima niže valence, sledećim redom: $Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$. Stepem hidratacije izmenljivog katjona u vodenoj suspenziji se povećava sa povećanjem veličine izmenljivog katjona ($Na^+ > K^+$) i sa porastom naelektrisanja izmenljivog katjona ($Ca^{2+} > Na^+$). U tabeli 3 su dati radijusi hidratiziranih katjona: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} .

Tabela 3. Radijusi hidratiziranih katjona [3,17]

Katjon	Radijusi hidratiziranog katjona, nm
K ⁺	0,38-0,53
Na ⁺	0,56-0,79
Ca ²⁺	0,96
Mg ²⁺	1,08

Kapacitet katjonske izmene (CEC) predstavlja meru sposobnosti određene gline da vrši katjonsku izmenu i izražava se milimolovima izmenjenih katjona na 100 g suve gline [3,17,19]. Uporedni prikaz CEC-a različitih filosilikata dat je u tabeli 4, na osnovu koje se vidi da se smektitne gline ističu velikim kapacitetom katjonske izmene u odnosu na ostale filosilikate iz grupe 1:1 i 2:1.

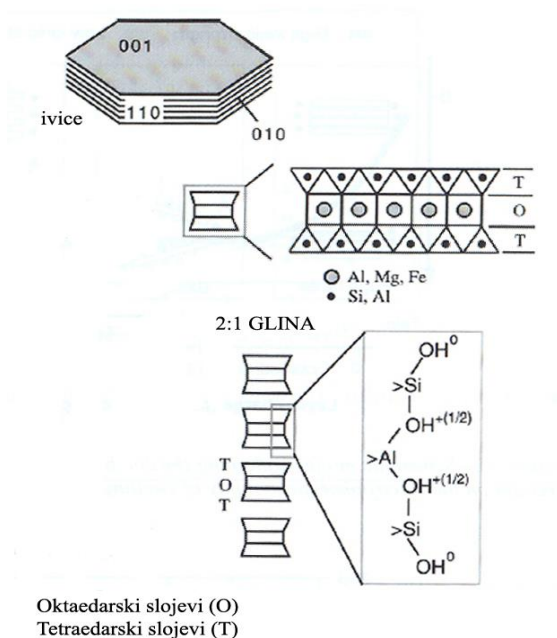
Tabela 4. Kapacitet katjonske izmene različitih filosilikata [19]

Mineral	Kapacitet katjonske izmene, mmol M ⁺ /100g
Kaolinit	0-2
Smektit	80-150
Ilit	10-40
Hlorit	10-20

Sa kristalografskog aspekta kapacitetu katjonske izmene doprinose nezasićene veze, koje nastaju usled prekinutih veza na ivicama oktaedarskih i tetraedarskih slojeva i nekompenzovana naelektrisanja nastala izomorfnom supstitucijom. U smektitima izomorfna supstitucija doprinosi 80 % kapacitetu katjonske izmene (CEC). Metalni katjoni (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺) na ivicama oktaedara i tetraedara imaju naelektrisanje koje nije kompenzovano, reaguju sa molekulima vode da bi formirali hidratizane katjone. Doprinos ovih ivičnih mesta CEC- u je 20 % i zavisi od veličine i oblika smektitnih čestica. Ako se veličina čestica smanjuje doprinos ivičnih mesta postaje veći [3,17]. Poznavanjem kapacitet katjonske izmene i hemijskog sastava smektita moguće je proceniti stepen supstituisanih jona u tetraedarskim i oktaedarskim slojevima.

Kiselost površine smektita je vrlo značajna za njegovu reaktivnost i potiče iz tri izvora nekompenzovanog naelektrisanja a to su: međuslojni katjoni koji nisu

hidratisani jer nisu dostupni, Bronštedovi i Luisovi kiseli centri. Kod dioktaedarskih smektita negativno naelektrisanje postoji na bazalnim površinama TOT slojeva i ivicama što je šematski prikazano na slici 6. Ivične OH⁻ grupe predstavljaju Bronštedove kisele centre koje mogu biti jonizovane ili ne, zavisno od pH površine.



Slika 6. Aktivne grupe na ivicama smektitnih ravni (110) i (010) [3,19,21]

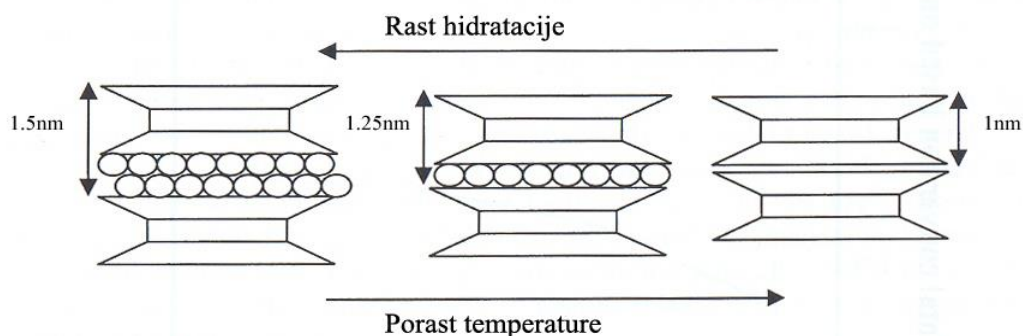
Koordinaciono nezasićeni katjoni Al³⁺ i Mg²⁺ na ivicama slojeva se ponašaju kao Luisovi kiseli centri.

2.1.3. Bubrenje smektita

Površina smektita je hidrofilna jer su molekuli vode vezani na površini TOT slojeva kao i u međuslojnom prostoru. Jedna od osnovnih karakteristika smektita je sposobnost da adsorbuje molekule vode kao i druge polarne molekule u međuslojnom prostoru. Voda se adsorbuje na površini čestica smektita preko vodonične veze i hidratacije katjona. Molekuli vode u međuslojnom prostoru hidratišu katjone kao što su Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ sa velikom energijom hidratacije, i čine ih pokretnim unutar slojeva. Paralelni slojevi u smektitu međusobno su povezani slabim Van der Walsovim silama. Hidratisani katjoni imaju dovoljno energije da nadvladaju slabe Van der Walsove sile i da se rasporede u ravni na jednakoj udaljenosti od dva sloja što

dovodi do povećanja njihovog rastojanja tj. bubrenja smektita. Koliko će se povećati rastojanje slojeva zavisi od: vrste smektitne gline i izmenljivog katjona [17].

Rastojanje između dva TOT sloja u smektitu je ~ 1 nm, promenljivo je i zavisi od veličine izmenljivog katjona kao i broja slojeva molekula vode unutar međuslojnog prostora. Adsorpcija molekula vode može biti u monosloju ili bisloju tako da se rastojanje između slojeva povećava na 1,25 nm, odnosno na 1,5 nm, što je šematski prikazano na slici 6 [3,17].

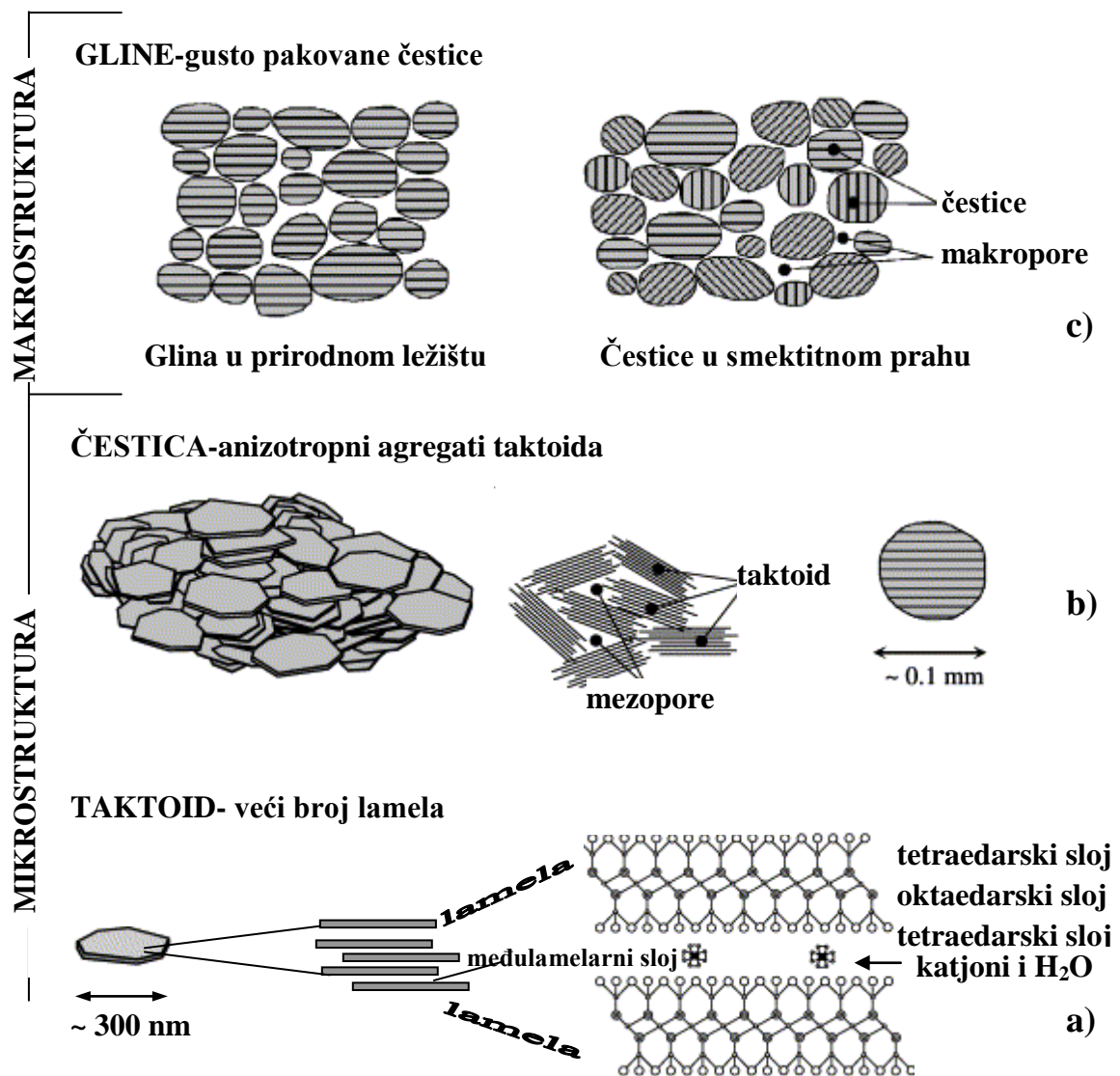


Slika 7. Raspored slojeva vode u međuslojnom prostoru smektita [3]

U procesu zagrevanja smektitne gline do 300 °C dolazi do dehidratacije površinske vode i vode u međuslojevima smektita, pri čemu ostaje očuvana slojevita struktura smektita. Iznad 600 °C uklanja se strukturno vezana voda (dehidroksilacija) i dolazi do urušavanja međuslojnog prostora. Dehidratacija ima za posledicu i promenu makro, mezo i mikro pora, dok prilikom dehidroksilacije dolazi do kolapsa porozne strukture.

2.2. Morfologija i nastanak pora kod smektita

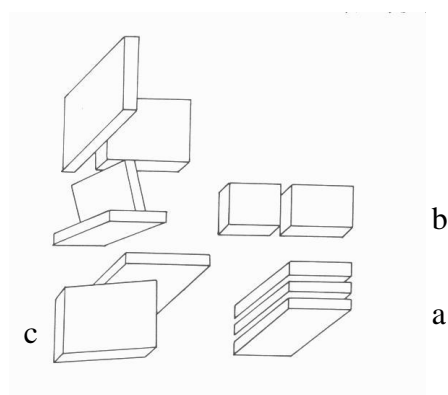
Struktura smektita u dehidratisanom stanju može se opisati sa tri strukturne jedinice koje imaju svoj karakterističan raspored u prostoru kao što je ilustrovano na slici 8. Struktura smektita može se predstaviti sa tri nivoa, tj sa česticama, taktoidima i lamelama. Kao rezultat njihovog prostornog slaganja nastaju pore različitih oblika i veličina. Isto tako prisustvo pora karakterišemo kroz tri nivoa veličina pora. Mikro pore označavaju prostor između samih slojeva, u sledećem nivou dolazi do slaganja taktoida i nastaju mezo pore i međučestični prostor čine makro pore [22-24].



Slika 8. Šematski prikaz strukture glina i formiranje mikro (a), mezo (b) i makro (c) pora [22]

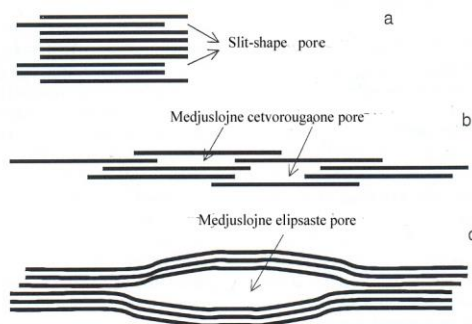
Najjednostavnija jedinica je lamela koju čine jedan oktaedarski sloj između dva tetraedarska sloja (TOT). Druga strukturna jedinica je taktoid koji sadrži veći broj lamela. Treća strukturna jedinica je čestica koja nastaje od taktoida koji se slažu na različite načine (anizotropno) a isto važi i za slaganje čestica koje formiraju agregate. Ilustracija ove podele je prikazana na slici 8.

Taktoidi su tanke i čvrste pločice koje obično sadrže (6-10) naslaganih lamela, koje su povezane Van der Walsovima privlačnim silama koje su dovoljno jake da sprečavaju razdvajanje slojeva. Taktoidi se u prostoru mogu slagati na tri načina. Prvi način je kada bazalne površine taktoida naležu jedna na drugu (face-to-face), ivica prema ivici (edge-to-edge), površina ka ivici (face-to-edge) što je ilustrovano na slici 9.



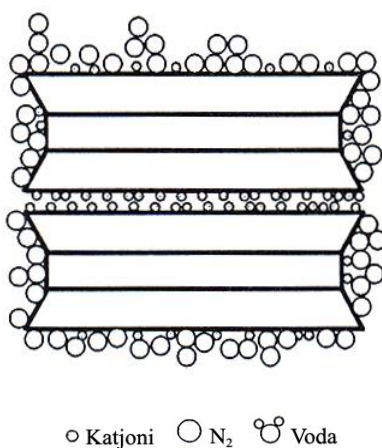
Slika 9. Šematski prikaz slaganja taktoida: a) površina- površina, b) ivica-ivica, c) površina- ivica [19]

Ovakav način slaganja taktoida ima za posledicu stvaranje dva tipa struktura. Struktura kod koje je zastupljeno slaganje taktoida površina ka ivici naziva se „kuća od karata“ i ima izolovane pore, dok drugi tip slaganja taktoida, površina-površina, ivica prema ivici, gradi trakaste strukture sa porama u obliku proreza (slit-shape). Raspored taktoida unutar čestica nije pravilan, već varira i zavisi od mnogih faktora kao što su: izmenljivi katjoni, prisustvo neglinenih minerala, pritisak i temperatura obrade uzoraka smektita, koji dovode do deformisanja pora u obliku proreza pri čemu se dobijaju četvorougone i/ili elipsaste pore koje su prikazane na slici 10.



Slika 10. Šematski prikaz pora a) pore u obliku proreza; b) četvorougano deformisana pora u obliku proreza; c) elipsasto deformisana pora u obliku proreza [23]

Prisustvo pratećih minerala (kvarc, feldspat, karbonati, ilit) ne doprinosi specifičnoj površini, ali značajno utiču i kontrolišu porozna svojstva uzoraka u kome je smektitna faza najzastupljenija, jer njihovo prisustvo utiče na raspodelu i povezanost pora [23]. Slaganjem lamela u taktoide stvaraju se pore koje imaju dimenzije mikropora < 2 nm. Raspored taktoida unutar čestica ima za posledicu prisustvo mezopora 2-40 nm. Čestice mogu da sadrže i velike mezopore 40-50 nm i makropore >50 nm [17, 25]. Specifična površina se određuje na osnovu adsorpcije azota na dostupnoj spoljašnjoj i unutrašnjoj površini ali azot ne prodire u prostor između individualnih lamela smektita [24] kao što se vidi na slici 11.



Slika 11. Šematski prikaz fizisorpcije azota na smektitu [24]

Teorijski je izračunato, za slučaj da molekuli N₂ prodiru unutar lamelnog prostora, smektit koji ima čestice prečnika 2 μm, bi imao specifičnu površinu od 800 m²/g.

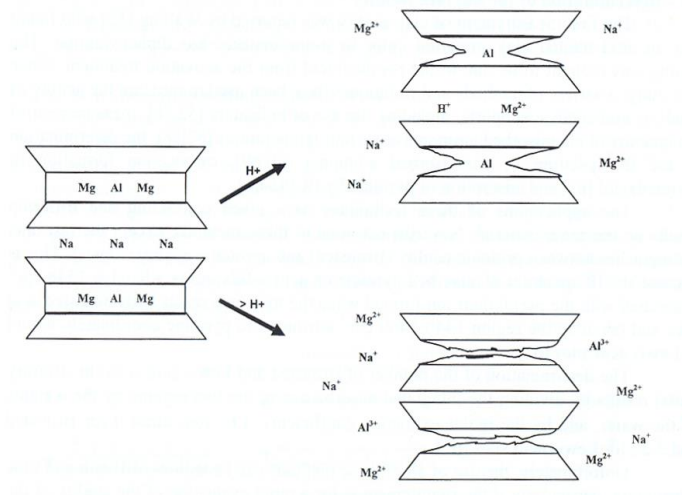
Eksperimentalne vrednosti su značajno niže u odnosu na ovako izračunate vrednosti, pa je na osnovu ovih rezultat potvrđeno da molekuli azota ne prodire u prostor između lamela zbog postojanja elektrostatičkih sila [19]. Različite vrednosti specifične površine smektitnih glina se dobijaju u zavisnosti od načina sušenja, od prirode izmenljivih katjona, naelektrisanja slojeva, veličine taktoida i čestica [17,23].

2.3. Modifikacija smektita kiselinom

Smektitni se u prirodi ne javljaju samostalno već se nalaze u smeši sa drugim pratećim glinenim i neglivenim mineralima. U prirodi se najčešće javlja kalcijumski oblik smektita, dok je prirodni natrijumski oblik znatno ređi. Modifikacija smektita se može vršiti na nekoliko načina: kiselinski, alkalno, pilarenjem, interkalacijom polarnih organskih molekula [4, 17].

U ovom radu je vršena modifikacija smektita kiselinom i ona će biti detaljnije objašnjena.

Pri dejstvu neorganskih kiselina (HCl ili H₂SO₄) na smektite dolazi do većeg broja promena u kristalnoj strukturi, morfologiji čestica smektita i rastvaranja rastvornih minerala, kao što je kalcit [4,5,20,26-28]. U zavisnosti od temperature, koncentracije i vrste kiseline, vremena delovanja kiseline na smektite dolazi do različitog stepena promene kristalne strukture. Dejstvo kiseline na smektitnu kristalnu strukturu može se podeliti u tri faze. U prvoj fazi, pri malim koncentracijama H⁺ jona i/ili nižim temperaturama modifikacije, dolazi do delimične izmene katjona (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) prisutnih u TOT međusloju sa H⁺ katjonima. Treba imati u vidu da je proces katjonske izmene ravnotežan proces i da će se stoga odvijati do dostizanja ravnoteže pri datim uslovima. To znači da se ne može očekivati potpuna zamena prisutnih katjona. U drugoj fazi dolazi do zamene katjona Al³⁺, Fe²⁺ i Mg²⁺ iz oktaedarskih slojeva sa H⁺ katjonima, pri čemu se kao posledica javlja narušavanje oktaedarske strukture. Na slici 12. data je ilustracija druge faze procesa modifikacije smektita u kiseljoj sredini [3].



Slika 12. Uticaj kiseline na strukturu smektita [3]

U trećoj fazi modifikacije kiselina deluje i na tetraedarske slojeve, pri čemu dolazi do narušavanja kristalne strukture smektita i do formiranja amorfne faze. Brzina rastvaranja oktaedarskih slojeva se povećava sa povećanjem koncentracije kiseline, temperature i vremena kontakta kiseline i smektita [29, 30].

Pokazano je da su porozna svojstva i kiselost površine krajnjeg produkta bilo adsorbensa ili katalizatora, koji se dobija kiselom modifikacijom gline gde je smektitna faza najzastupljenija, najvećim delom određena katjonskom izmenom i stepenom razgradnje oktaedarskih slojeva [30]. Kiselost površine netretiranih smektita potiče od izmenljivih katjona, koji su hidratizani sa molekulima vode i aktivnih centara na ivicama slojeva gline, gde se nalaze nezasićene veze. Ove veze mogu biti kompenzovane formiranjem OH^- grupa, što dovodi do nastajanja Bronštedovih kiselih centara, kao što su Si-OH veze. Koordinaciono nezasićeni katjoni Al^{3+} i Mg^{2+} na ivicama slojeva se ponašaju kao Luisovi kiselici centri [17, 31].

Uslovi modifikacije smektita su odlučujući, i treba vršiti ispitivanje uticaja parametara kao što su: koncentracija kiseline, vreme kontakta, temperatura, veličina čestica, odnos tečno-čvrsto u cilju dobijanja homogenog materijala sa razvijenom površinom, boljim adsorpcionim kapacitetom, česticama manjih dimenzija. Usled kisele modifikacije dolazi do strukturnih i morfoloških promena koje dovode do promene poroznih svojstava smektita (specifične površine, zapremine pora, raspodele pora po veličinama).

Literaturni podaci pokazuju da rezultati ispitivanja poroznih svojstva pri kiselinskoj modifikaciji smektita nisu jednoznačni, već zavise od faznog sastava bentonitne gline kod koga je smektitna faza najzastupljenija i uslova modifikacije (temperature, vremena i vrste kiseline). Kao ilustracija ovih razlika u tabeli 5. dat su podaci za nekoliko lokaliteta smektitne gline i uslovi njihove modifikacije pri kojima se dobija najrazvijenija površina [5, 28, 32-35].

Tabela 5. Uslovi modifikacije smektita sa različitih lokaliteta, specifične površine i zapremine pora

Lokalitet uzorka	Koncentracija i vrsta kiseline	T (°C)	Vreme (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Literatura
Milos (Grčka)	2M HCl	70	6	260	–	5
Chios (Grčka)	5 HCl	70	3	200	–	5
Tuulant, Mongolija	2M HCl	80	1/12	54/94	0,32/0,22	32
Španija	4M HCl	80	1	419	0,50	35
Teksas	4M H ₂ SO ₄	80	2	107	–	28
Donja Breznica	2M HCl/4M HCl	75	4	184/180	0,215/0,232	33
Makedonija	3M HCl	100	2,5	260	0,13	34
Makedonija	2M H ₂ SO ₄	100	2,5	155	0,29	34

Smektiti sa različitih lokaliteta modifikovani kiselinama HCl ili H₂SO₄ pri određenim uslovima (temperatura, vreme, koncentracija kiseline) daju povećanje specifične površine od 94 do 419 m²/g. Svaki lokalitet ima različit kvalitet polaznog smektita, a uslovi modifikacije kiselinom mogu se menjati da bi se ostvario određeni porast specifične površine i dobila poroznost sa određenim tipom i veličinom pora u zavisnosti od primene kiselo modifikovanog smektita.

2.4. Umreženi makroporozni kopolimeri

Umreženi makroporozni kopolimeri su materijali sa specifičnim hemijskim, fizičkim i mehaničkim svojstvima i najčešće se koriste kao polazne sirovine za dobijanje jonoizmenjivačkih smola, ali i kao inertni nosači za neke tipove hromatografije, zatim kao adsorbenti, membrane, nosači katalizatora ili enzima u biosintezama. Umreženi kopolimeri se u obliku sfernih čestica dobijaju suspenzionom kopolimerizacijom dva ili više monomera od kojih bar jedan ima dve dvostruke veze [36, 37].

U sintezi umreženih makroporoznih kopolimera učestvuju vodena faza sa stabilizatorom i organska faza koja predstavlja smešu monomera (monovinilni i divinilni monomer), inertne komponente i inicijatora. Uloga stabilizatora je da spreči pojavu koalescencije kapljica monomera kako u početnoj fazi, tako i pri konverziji od 20 do 50 %, kada su čestice izuzetno lepljive. Na osnovu hemijske građe razlikuju se dve vrste stabilizatora: neorganski prahovi (kaolin, bentonit, magnezijum hidroksid, cink-oksidi, kalcijum-karbonat i dr.) i vodorastvorne makromolekulske supstance kao što su: škrob, karboksimetilceluloza, poli(vinilalkohol), poli(vinilpirolidon), itd. Uz pomoć inicijatora radikalne kopolimerizacije, koji je rastvoran u monomeru, na povišenoj temperaturi započinje reakcija polimerizacije. Pod dejstvom mešanja smeša monomera se raspršuje u vodenoj fazi u kapi, koje usled uticaja površinskog napona dobijaju sferni oblik. Kopolimerizacija se odigrava u kapljicama monomera prema zakonitostima koje važe za radikalnu kopolimerizaciju. Iako se reakcija odvija u pojedinačnim kapljicama kinetika reakcije je ista kao i kod kopolimerizacije koja se odvija u čitavoj masi. Emulzija monomera, koja je formirana na početku, tokom kopolimerizacije se transformiše u suspenziju kopolimera, pri čemu čestice nastalog kopolimera, ako se zanemare sekundarne agregacije, imaju dimenzije kapljica monomera formiranih na početku kopolimerizacije. Reakcije umrežavanja vode ka formiranju nerastvornih i netopivih polimera u kojima se lanci udružuju da bi stvorili strukturu trodimenzionalne mreže [36].

Prednosti suspenzione kopolimerizacije, u poređenju sa drugim procesima polimerizacije u masi, u rastvoru, emulziona, su sledeće:

- tokom reakcije kopolimerizacije se ostvaruje vrlo povoljan odnos granične površine monomer/voda, usled čega je omogućeno brzo i lako odvođenje toplote kopolimerizacije i dobro kontrolisanje temperature
- viskoznost reakcione smeše je mala i praktično se ne menja tokom kopolimerizacije

- procenat nečistoća u dobijenom kopolimeru je nizak
- ovim postupkom se dobija kopolimer u obliku sfernih čestica, čija se veličina i raspodela veličina može jednostavno podešavati izborom reakcione smeše i odgovarajućim reakcionim uslovima
- može se dobiti proizvod sa uskom raspodelom veličina čestica
- dobijeni kopolimer se lako izdvaja iz reakcione smeše

Na veličinu i raspodelu veličina čestica nastalog kopolimera utiče geometrija reaktora i mešalice, parametri procesa kao što su: broj obrtaja mešalice, temperatura i vreme kopolimerizacije, odnos faza i visine punjenja reaktora i svojstva disperzionog sistema–dinamička viskoznost, gustina i površinski napon disperzionog sredstva i dispergovane faze.

U zavisnosti od sastava reakcione smeše i uslova sinteze, umreženi kopolimeri se mogu dobiti u obliku gela ili makroporoznih granula [38]. Iako je najpoznatiji komercijalni umreženi kopolimer stirena (ST) i divinilbenzena (DVB), poli(ST-co-DVB), u literaturi su proučavani i kopolimeri 2-vinilpiridina i DVB, 4-vinilpiridina i DVB, metilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata, akrilonitrila i DVB, itd. Važno je naglasiti da sastav reakcione smeše i uslovi sinteze presudno utiču na to da li će se dobiti gel ili makroporožan kopolimer.

Kada se na uobičajeni način izvede kopolimerizacija glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata preko slobodnih radikala, odnosno, kada su u reakcionoj smeši prisutni monomer (GMA), umreživač (EGDMA) i inicijator, dobija se umreženi kopolimer koji ograničeno bubri u rastvaračima [39]. U nabubrelom stanju ovakav kopolimer poseduje određenu poroznost, a veličina pora i raspodela pora po veličini njihovih prečnika zavise od međusobnog odnosa komonomera. Poroznost koja se javlja samo u nabubrelom stanju naziva se prividna ili skrivena poroznost.

Ukoliko, međutim, reakciona smeša osim monomera (GMA), umreživača (EGDMA) i inicijatora sadrži i inertnu komponentu (u literaturi se često naziva i porogen) koja se nakon završetka reakcije odstranjuje iz proizvoda, nastaje makroporožni kopolimer koji ima permanentnu poroznost, odnosno poroznost u čvrstom, nenabubrelom stanju. Stvaranje makroporožne strukture zavisi od vrste i količine inertne komponente i umreživača u monomernoj fazi, a samo delimično od naknadne obrade nastalog kopolimera.

2.4.1. Porozna struktura makroporoznog kopolimera

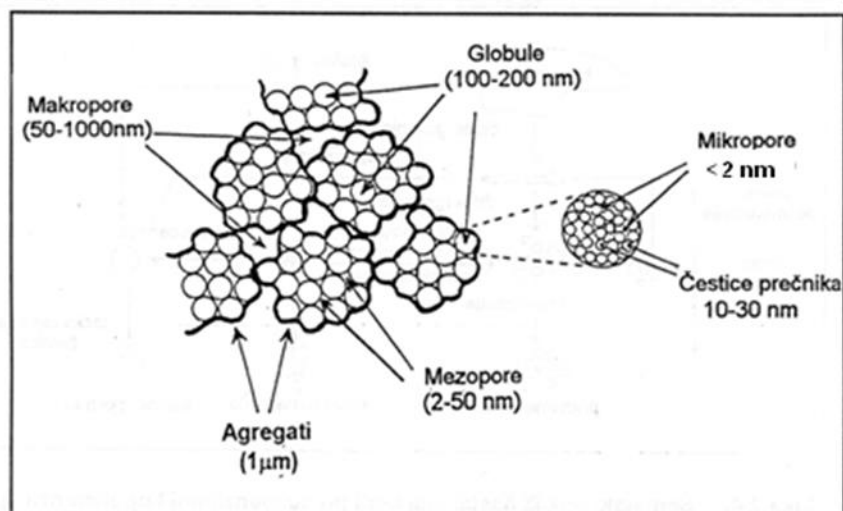
Kun (Kuhn) i Kunjin (Kunin) su predložili mehanizam koji objašnjava nastajanje porozne strukture kod makroporoznih kopolimera u tri faze [40]:

1. stvaranje globula
2. povezivanje globula u agregate
3. ugrađivanje agregata u čestice.

Pri određenoj temperaturi, inicijator se razlaže na slobodne radikale koji započinju kopolimerizaciju. Tokom reakcije kopolimerizacije zbog prisustva divinilnih monomera dolazi do umrežavanja produkta. Ciklizacija i višestruke reakcije umrežavanja za posledicu imaju nastajanje kompaktnih primarnih jezgara [41]. Usled umrežavanja i prisustva inertne komponente, koja je loš rastvarač za kopolimer, lanci kopolimera bubre sve manje i postaju sve više isprepletani, tako da se kopolimer, kao nerastvoran, izdvaja u obliku nove faze. Trenutak u kome dolazi od razdvajanja faza zavisi od [42] temperature, koncentracije umreživača, sastava inertne komponente i njenog udela u monomernoj fazi.

U daljem toku kopolimerizacije, od primarno nastalih jezgara kopolimera nastaju globule, osnovne morfološke jedinice makroporoznog kopolimera. Globule dalje rastu i povezuju se u agregate. Agregati ostaju dispergovani u tečnoj fazi koja je bogata inertnom komponentom i dalje se povećavaju. Agregati se dalje međusobno povezuju, pri čemu nastaje makroporozni kopolimer. Udeo šupljina (pora) u makroporoznom kopolimeru je na kraju kopolimerizacije približno jednak zapreminskom udelu inertne komponente u početnoj smeši za kopolimerizaciju.

Morfologija makroporoznih kopolimera je veoma složena. Gijo (Guyot) je razmotrio osobenosti morfologije makroporoznih kopolimera i predložio kompleksni strukturni model koji je prikazan na slici 13 [43,44].



Slika 13. Model strukture makroporoznih kopolimera [43]

Prema ovom modelu, svaka čestica makroporoznog kopolimera sastoji se iz međusobno povezanih globula. Morfologija takvog kopolimera se zbog toga naziva globularnom. Raspodela veličina pora u poroznom kopolimeru obuhvata širok opseg od nekoliko nanometara do nekoliko stotina nanometara što znači da makroporozni kopolimeri pored makropora imaju i mikropore i mezopore kao i drugi porozni materijali. U tom smislu, naziv makroporozni kopolimeri označava jako umrežene kopolimere koji imaju poroznost u čvrstom stanju.

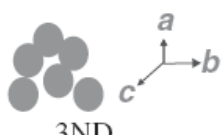


U prethodnim istraživanjima [45,46] ispitan je uticaj inertne komponente, vrste i udela alifatskog alkohola, uticaj udela i vrste umreživača na parametre porozne strukture umreženih makroporoznih kopolimera na bazi glicidilmetakrilata, sintetizovanih suspenzionom kopolimerizacijom.

2.5. Kompoziti polimera i glina

Kompoziti predstavljaju materijale koji nastaju kombinovanjem dva ili više istovrsnih ili različitih materijala, u cilju poboljšanja postojećih svojstava (povećanje žilavosti, čvrstoće, otpornosti na habanje, nepropustljivosti gasova) i nastanka novih svojstava koje svaki materijal pojedinačno nema, dok ga sam kompozit poseduje [47]. U poslednjih deset godina se ispituju kompoziti koji nastaju disperzijom neorganske komponente (gline, SiO_2 , ugljenika) u polimernu matricu radi poboljšanja mehaničkih, termičkih i drugih svojstava samog polimera. U samom procesu sinteze kompozita dodaju se nano čestice različitog oblika i veličina u nanometarskom opsegu u polimernu matricu [17].

Nanokompoziti predstavljaju materijale kod kojih je jedna dimenzija čestice manja od 100 nm. Sferne nanočestice, SiO_2 imaju dimenzije duž sve tri ose manje od 100 nm (3ND). Ugljenične nanotube su primer nanočestica gde su dve dimenzije čestica manje od 100 nm a treća je veća (2ND), dok čestice gline imaju samo jednu dimenziju koja je manja od 100 nm (1ND) dok preostale dve dimenzije su veće od 100 nm što je prikazano u tabeli 6.

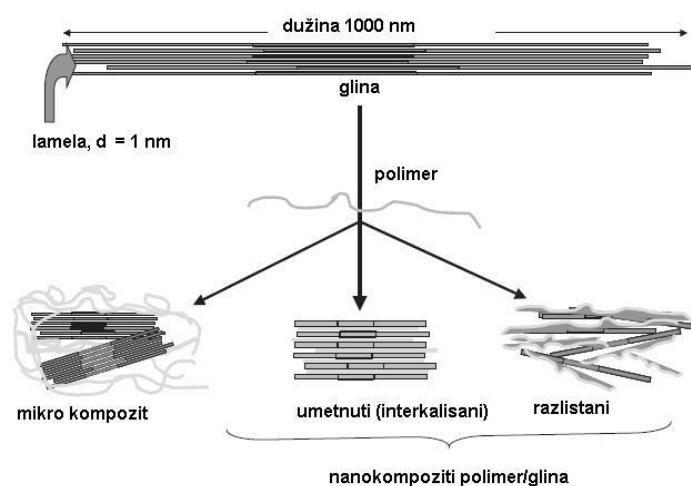
Tabela 6. Definicija dimenzija čestica koje se koriste za sintezu nanokompozita [17]

Dimenzije	Šema	Različite čestice
$a, b, c: 1-100 \text{ nm}$ 3ND – 3 dimenzije su nanometarske	 3ND	SiO_2 – nanočestice ugljenične- nanočestice
$a, b: 1-100 \text{ nm}$ $c > 100 \text{ nm}$ 2ND – 2 dimenzije su nanometarske	 2ND	nano-niti (metali) nano-trake (sepioliti) nano-cevi (ugljenične)
$c: 1-100 \text{ nm}$ $a, b > 100 \text{ nm}$ 1ND – 1 dimenzija je nanometarska	 1ND	smektit kaolinit

Za dobijanje nanokompozita polimer/glina najčešće se koriste gline iz grupe filosilikata 2:1 kao što su smektit, hektorit, saponit. Smektitne gline spadaju u slojevite, bubreće glinene minerale i imaju međuslojni prostor u koji se može ugraditi polimer, za razliku od nebubrećih glina (ilita i kaolina) koje imaju mali prostor između individualnih slojeva, čime je onemogućeno ugrađivanje drugih molekula u njihovu strukturu [17]. Povezivanje glinene površine sa polimernom matricom se ostvaruje putem hemijskih veza, adsorpcije i kalemljenjem polimera na površinu gline kovalentnom vezom.

Kada se čestice glina disperguju u polimernu matricu, zavisno od prirode polimera i uslova sinteze, mogu se formirati tri strukture kompozita: mikrokompoziti, interkalisani i razlistani, koje su prikazane na slici 14. Mikrokompoziti nastaju nehomogenom disperzijom čestica gline (smektita) u polimernu matricu, tako da se polimerni lanci nalaze oko samih čestica smektita a ne mogu da se ugrade u međuslojni prostor lamela. Interkalisani nanokompozit nastaje umetanjem polimera u međuslojni prostor smektitnih slojeva (lamela). Na taj način se povećava rastojanje između susjednih lamela, i može iznositi 2-4 nm tako da se gradi višeslojna morfologija gde se sve ponavlja na rastojanju od nekoliko nanometara[48-51].

Ukoliko u procesu formiranja nanokompozita polimer/glina dolazi do potpunog razdvajanja lamela i dispergovanja pojedinačnih lamela u polimernoj matrici, nastaju razlistani (eksfolijatisani) nanokompoziti.



Slika 14. Šema tri tipa struktura kompozita polimer/glina [17,49]

Zapaženo je da nanokompoziti sa razlistanom i interkalisiranom strukturom imaju poboljšana mehanička i termička svojstva zbog čega se istražuju uslovi sinteze i kombinacija komponenti koji daju ovakve strukture. Postoje tri načina za sintezu nanokompozita polimer/glina a to su: eksfolijacija-adsorpcija, interkalacija u rastopu, *in situ* polimerizacija [17, 49].

Dobijanje nanokompozita procesom eksfolijacija-adsorpcija kao prvi korak ima razdvajanje čestica smektitne gline na pojedinačne lamelle korišćenjem rastvarača u kome se i polimer rastvara. Usled slabih van der Walsovih sila između lamela smektitne gline dolazi do disperzije u vodenom rastvoru. Polimer se tada adsorbuje na pojedinačne lamelle i kada rastvarač ispari, lamelle se ponovo slažu, tako da polimer ostaje između lamela. Ovo predstavlja idealan slučaj, ali može se desiti da molekuli rastvarača ostanu u međuslojnom prostoru lamela.

Drugi način sinteze nanokompozita je interkalacija u rastopu, kod koga se polimer u istopljenom stanju meša sa glinom. Ako je površina slojevite gline hidrofobna kao i površina polimera, polimer može puzanjem da stigne do unutaršnjeg prostora u glinama i da formira ili interkalisani ili eksfolijatisani nanokompozit. Ove metode ne uključuju rastvarač.

Pri sintezi nanokompozita *in situ* polimerizacijom vrši se modifikovanje slojeva gline bubrenjem u tečnom monomeru, da bi se proširio međuslojni prostor lamela i omogućio ulazak monomera u prostor u kome se odvija polimerizacija. Polimerizaciona reakcija mora se započeti zagrevanjem, zračenjem, preko inicijatora ili katalizatora. Ova metoda je efikasna za polimerizaciju polarnih monomera.

Metoda *in situ* polimerizacije je prvi put primenjena za sintezu nanokompozita najlon 6/glina koju su razvili istraživači Tojotinih laboratorija [54]. Za sintezu nanokompozita mogu se koristiti različiti polimeri kao što su: [termoplastični (poznat i kao najlon), poli(imid), poli(propilen), poli(stiren), poli(metilmetakrilat)], elastični [epoksidi, poliuretani, poli(stiren-*b*-butadien), poli(dimetilsiloksani)], provodljivi [poli(etilenoksid), poli(vinilpirolidon), poli(anilin)] [50-53].

U tabeli 7. dat je literaturni pregled vrste polimera i tipa gline kao i načina na koji je vršena sinteza nanokompozita.

Tabela 7. Literaturni pregled polimera, glina i načina sinteze nanokompozita

Vrsta polimera	Vrsta gline	Sinteza	Literatura
Najlon 6	montmorijonit	<i>In-situ</i> polimerizacija Interkalacija u rastopu	51, 52
Poli(imid)	montmorijonit hektorit saponit	<i>In situ</i> polimerizacija (eksfoliacija)	53
Poli(uretan)	montmorijonit	<i>In-situ</i> polimerizacija	54
Poli(stiren)	montmorijonit	<i>In-situ</i> polimerizacija (interkalacija)	55,56
poli(metilmetakrilat)	montmorijonit	<i>In-situ</i> polimerizacija (interkalacija)	55,57,58
Poli(anilin)	montmorijonit	<i>In-situ</i> polimerizacija (interkalacija)	56, 59
Poli(glidilmetakrilat)	montmorijonit	<i>In-situ</i> polimerizacija (interkalacija)	60,61
Poli(glidilmetakrilat- <i>co</i> -metilmetakrilat)	montmorijonit	<i>In-situ</i> polimerizacija (interkalacija)	58
Epoksi smole	montmorijonit	<i>In situ</i> polimerizacija (eksfoliacija)	62

Pored navedenih načina sinteze nanokompozita polimer/glina uvode se i modifikacije ovih metoda, tako da se koristi emulziona polimerizacija i suspenziona kopolimerizacija.

U ovom radu je korišćena metoda suspenzione kopolimerizacije za sintezu nanokompozita poli(GMA-*co*-EGDMA)/smektit. Korišćena su dva vinilna monomera glicidilmetakrilat (GMA) i etilenglikoldimetilakrilat (EGDMA) koji su polarni. Umreženi makroporozni kopolimer poli(GMA-*co*-EGDMA) dobija se u prisustvu umreživača (EGDMA), dok se bez prisustva umreživača dobija neporozni homopolimer.

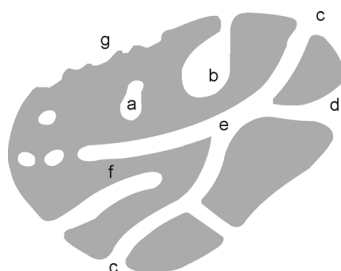
Imajući u vidu primenu umreženih kopolimera poli(GMA-*co*-EGDMA) važno je poboljšati njihova mehanička i termička svojstva a zadržati određenu poroznu strukturu.

Prema literaturnom pregledu nanokompoziti poli(GMA-*co*-EGDMA)/smektit sintetisani suspenzionom kopolimerizacijom nisu bili ispitivani do sada.

Prema tome ispitivanje uslova sinteze suspenzionom kopolimerizacijom i sama porozna struktura kompozita poli(GMA-*co*-EGDMA)/smektit se prvi put ispituje u okviru ove doktorske disertacije.

2.6. Porozna svojstva čvrstih materijala

Poroznost je svojstvo čvrstih materijala, koje predstavlja odnos zapremine pora (šupljina) prema zapremini koju zauzima čvrsta materija. Zapremina pora predstavlja zapreminu otvorenih pora. Specifična površina je druga važna karakteristika čvrstih materijala koja se definiše kao ukupna površina pristupačna za adsorpciju, po jedinici mase čvrstog materijala. Ukupnu površinu čine spoljašnja i unutrašnja površina. Spoljašnja površina obuhvata površinu svih ispupčenja koja imaju veću širinu nego dubinu. Unutrašnja površina obuhvata sve pukotine koje imaju veću dubinu nego širinu, kao i pore koje su pristupačne za adsorpciju [25,64]. Na slici 15. prikazani su različiti tipovi pora.



Slika 15. Šematski prikaz različitih tipova pora u poroznom materijalu a) zatvorena pora, b) pora oblika bočice za mastilo, c) prohodna pora, d) otvorena pora, e) mreža povezanih pora, f) pora konstantnog prečnika, g) pore povezane sa hrapavošću površine [25]

Hrapave površine imaju samo spoljašnju površinu dok poroznost nekog materijala uključuje i unutrašnju površinu. Porozna čvrsta tela sa razvijenom unutrašnjom površinom imaju ukupnu površinu i do hiljadu puta veću od geometrijske površine čestice istog oblika i dimenzija.

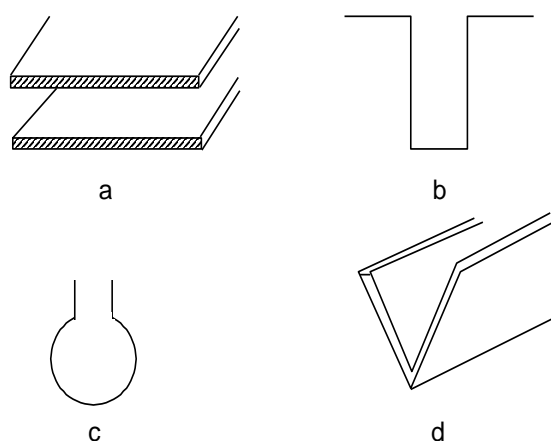
Porozna struktura čvrstih materijala potiče od polaznih čestica materijala i njihovih aglomerata ili nastaje pri njihovoj sintezi (precipitaciji ili kristalizaciji), a poroznu mrežu čine interkristalne šupljine molekulske veličine [25,65].

Porozna struktura nastaje u čvrstim materijalima:

- pri uklanjanju isparljivih jedinjenja iz materijala tokom termičkih tretmana (sagorevanja, isparavanja)

- selektivnim rastvaranjem nekih komponenti što dovodi do pojave pora
- u toku oblikovanja katalizatora i adsorbensa na primer pri tabletiranju, ekstruziji, sprej-sušenju.

Realan porozan sistem ima pore različitog oblika i veličina. Definisane oblika pora može se izvršiti na osnovu njihove sličnosti sa pojedinim geometrijskim oblicima, kao što su cilindri, prorezi, bočice za mastilo (ink-bottle) ili oblik levka. Na slici 16. šematski su prikazani različiti oblici pora.



Slika 16. Šematski su prikazani različiti oblici pora: a- prorez, b-cilindar, c-bočice za mastilo (ink-bottle), d- levak [25]

Pored razlike u obliku, pore se razlikuju i po svojoj dostupnosti za molekule adsorbata. Tako, pore mogu biti zatvorene, otvorene samo na jednom kraju ili na oba kraja, mogu biti izolovane ili međusobno povezane [25,65].

Pore se klasifikuju prema njihovoj veličini na[66]:

- mikropore ($d < 2$ nm)
- mezopore ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm)
- makropore ($d > 50$ nm)

pri čemu je d - prečnik pora.

Teksturalna svojstva poroznih materijala (specifična površina, zapremina pora i raspodela zapremine pora po prečnicima pora) mogu se odrediti različitim metodama. Izbor metode zavisi od prirode materijala i od veličine pora koje materijal sadrži.

2.6.1. Živina porozimetrija

Određivanje poroznosti i raspodele veličine pora po prečnicima makroporoznih i mezoporoznih čvrstih materijala, se zasniva na principu utiskivanja žive u pore pod dejstvom pritiska. Živa je tečnost koja ne kvasi čvrste materijale sa uglom kvašenja $\theta > 90^\circ$. Ugao kvašenja (θ) je nezavisan od vrste materijala i za proračun u porozimetriji uzima se konstantna vrednost od 140° . Washburn (1921) je dao relaciju između prečnika pora (d) i primenjenog pritiska (p) kojim se utiskuje živa u pore [67]:

$$d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p} \quad (1)$$

gde su: γ -površinski napon Hg, θ -ugao kvašenja Hg, p - primenjeni pritisak, d -prečnik pora.

Najvažnije veličine koje se određuju metodom živine porozimetrije su: ukupna zapremina pora, specifična površina, raspodela zapremine pora po prečnicima pora i poroznost. Ukupna zapremina pora (V_p) predstavlja ukupnu zapreminu žive koja je utisnuta u pore pri najvećem primenjenom pritisku.

Specifična površina, S_{Hg} se izračunava iz integralne krive raspodele zapremine pora po veličini njihovih prečnika i predstavlja sumu svih pojedinačno određenih površina $\sum \Delta S_i$:

$$S_{Hg} = \sum \Delta S_i \quad (2)$$

Pri čemu se ΔS_i dobija na osnovu zavisnosti:

$$\Delta S_i = \frac{4Vp_{i+1}}{(d_i + d_{i+1})/2} \quad (3)$$

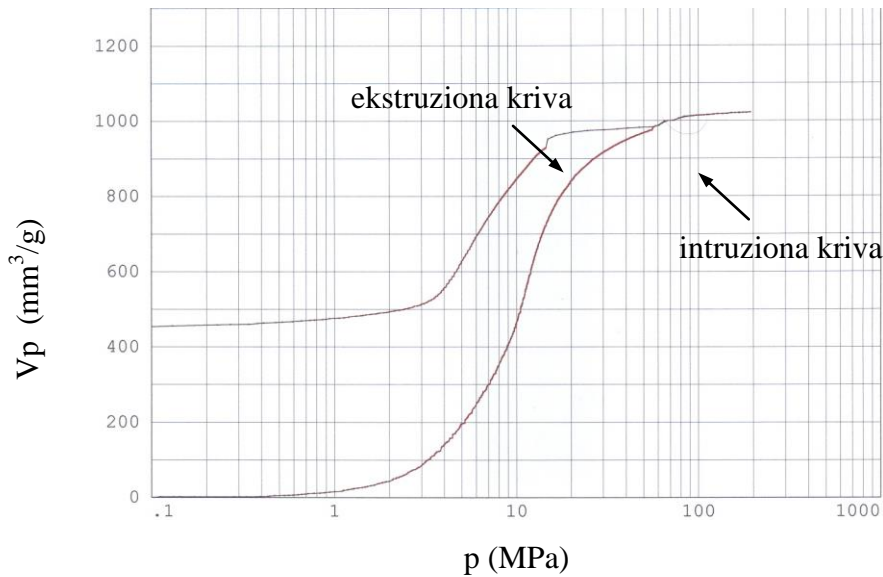
gde je: Vp_{i+1} je zapremina pora, čiji se prečnik nalazi u intervalu od d_i do d_{i+1}

Ukupna poroznost je definisana odnosom između zapremine pora (V_p) i zapremine uzorka uključujući i pore (V_s):

$$P = V_p / V_s \quad (4)$$

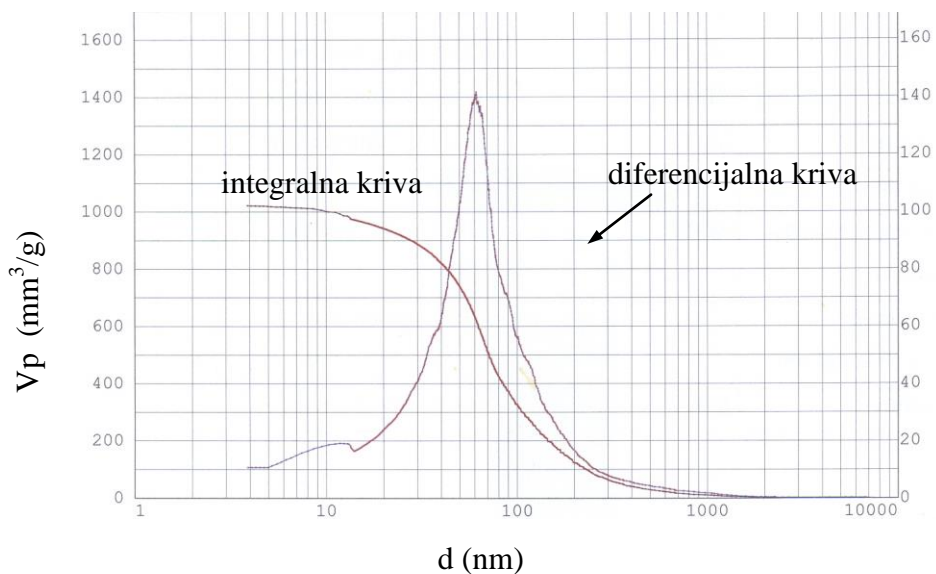
gde je : P -ukupna poroznost (%), V_p –ukupna zapremina pora (cm^3/g)

Na slici 17. date su dve krive koje pokazuju punjenje pora živom (intruziona kriva) pri porastu primenjenog pritiska i pražnjenje pora (ekstruziona kriva) pri smanjenju pritiska.



Slika 17. Intruziona kriva pokazuje punjenje pora živom pod dejstvom pritiska a ekstruziona kriva pokazuje pražnjenje pora pri datom pritisku

Na slici 18. prikazane su integralna i diferencijalna kriva raspodele zapremine pora po prečnicima pora. Diferencijalna kriva dobija se diferenciranjem integralne krive zapremine pora po prečnicima pora.



Slika 18. Integralna i diferencijalna kriva raspodele zapremine pora po prečnicima pora

Pri izračunavanju raspodele zapremine pora po prečnicima pora potrebno je imati u vidu da se eksperimentalno dobijeni podaci o zapremini ili površini pora odnose na pore koje su bile pristupačne pri ispitivanju, usled čega tačnost ovog parametra zavisi od oblika pora i primenjenog postupka.

2.6.2. Određivanje specifične površine (BET-model)

Za određivanje specifične površine gasno adsorpcionom tehnikom koristi se model koji su dali Brunauer, Emmett i Teller (1938) koji se zasniva na sledećim pretpostavkama [67]:

1. površina čvrste supstance je energetski homogena
2. monoslojna i višeslojna adsorpcije se odvijaju na čvrstoj površini
3. priroda interakcije adsorbovanog gasa i površine je fizisorpcija ($\Delta H=10-40\text{kJ/mol}$)
4. toplota adsorpcije drugog i viših slojeva jednaka toploti kondenzacije
5. molekuli pokriveni drugim molekulima ne mogu isparavati
6. nema interakcije među adsorbovanim molekulima

Određivanje specifične površine se vrši iz linearnog dela adsorpcione izoterme tipa I, II i IV tipa u intervalu $0,05 < p/p_0 < 0,35$ a u nekim slučajevima samo do $p/p_0=0,1$. Ova jednačina se na osnovu inicijala autora naziva BET jednačina i glasi [25, 66].

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

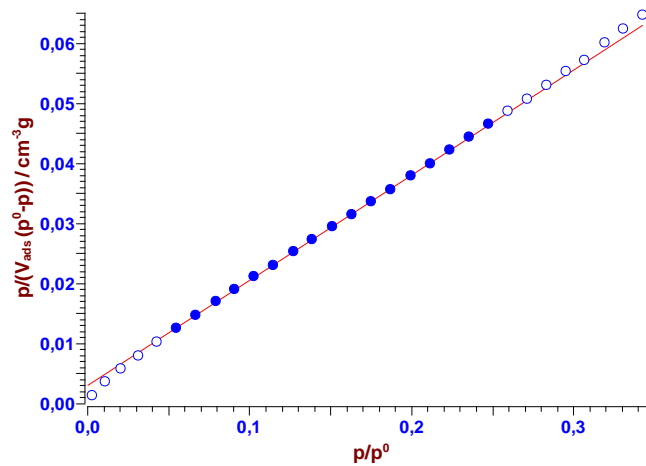
gde je :

p - pritisak; p_0 - napon pare adsorbata; $\frac{p}{p_0}$ - relativni pritisak;

V - zapremina adsorbovanog gasa na pritisku p ;

V_m - zapremina gasa koja je adsorbovana na uzorku u monosloju

Konstanta $C = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}}$ gde su: E_1 - toplota adsorpcije prvog sloja, a E_2 - toplota kondenzacije adsorbata. Linerani oblik BET jednačine prikazan je grafički na slici 19.



Slika 19. Grafički prikaz BET jednačine

Grafik BET jednačine predstavlja zavisnost $\frac{p}{(p_o - p)V}$ u $f(\frac{p}{p_o})$, iz čijeg nagiba i odsečka se izračunava zapremina adsorbovanog gasa u monosloju (V_m) i konstanta (C_{BET}).

Specifična površina uzorka S_{BET} (m^2/g) se izračunava prema sledećoj relaciji :

$$S_{BET} = \frac{V_m NA}{V_{mol}} \quad (6)$$

gde je :

V_m - zapremina monosloja adsorbata; N - Avogadrov broj; V_{mol} - zapremina jednog mola adsorbata; A - površina koju zauzima molekul adsorbata (molekul azota ima površinu $0,162 \text{ nm}^2$).

Ukupna zapremina pora (V_p), određuje se po metodi Gurvitch-a [64] iz adsorpcionih izoterma azota, tako što se zapremina adsorbovanog gasa azota, (V_{ads}) prevodi u zapreminu pora, (V_p). Pri relativnom pritisku $p/p_o \sim 1$ kada su pore popunjene tečnim azotom, zapremina pora, V_p dobija se na osnovu jednačine (7)

$$V_p = \frac{V_{ads} \cdot M_{N_2}}{V_{mol} \cdot \rho_{N_2}} \quad (7)$$

gde je : ρ_{N_2} - gustina tečnog azota na $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0,88 \text{ g/cm}^3$), M_{N_2} - molekulska masa azota, V_{mol} – molarna zapremina gasa.

Određivanje zapremine mikropora prema metodi Dubinin-Raduškevič

Postoji nekoliko metoda za izračunavanje zapremine mikropora na osnovu adsorpcionih izoterma. Jedna od najčešće primenjivanih metoda je metoda Dubinina i Raduškeviča [68] koja važi za oblast relativnog pritiska $p/p_0 < 0,1$.

Adsorpcioni potencijal (A) odgovara promeni molarne slobodne energije povezane sa promenom pritiska adsorbata po jednačini 8:

$$A = RT \log\left(\frac{p_0}{p}\right) = -\Delta G \quad (8)$$

Jednačina Dubinin-Raduškeviča je data izrazom 9:

$$V = V_0 \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right) \quad (9)$$

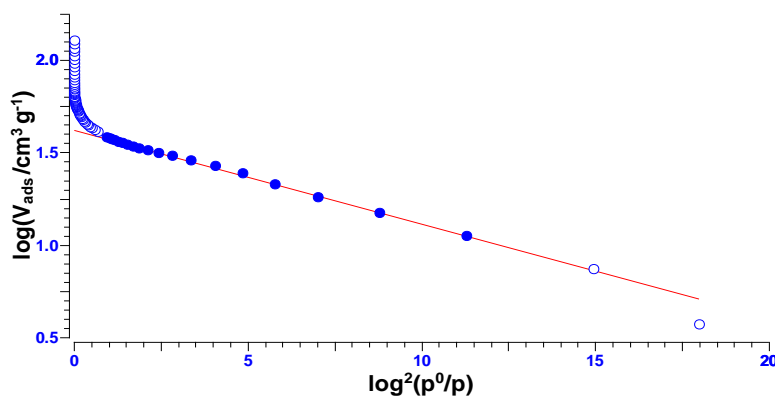
gde je: V -adsorbovana količina adsorbata na relativnom pritisku $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ i temperaturi

T , V_0 -zapremina mikropora, E_0 -energija adsorpcije adsorbata i β - koeficijent afiniteta adsorbata.

Kombinovanjem jednačine 8 i 9 dobija se jednačina 10.

$$\log V = \log V_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \log^2\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (10)$$

Grafički prikaz ove jednačine predstavlja pravu liniju kao što je prikazano na slici 20.



Slika 20. Dubinin Raduškevič grafika za određivanje zapremine mikropora [25,68]

Vrednost odsečak na ordinati ($\log V_{ads}$) predstavlja logaritam zapremine adsorbovanog gasa u mikroporama. Antilogaritmovanjem ove vrednosti i korišćenjem jednačine 7. izračunava se zapremina mikropora.

2.6.3. Ukupna zapremina mezopora i raspodela zapremine pora po prečnicima pora

U literaturi postoji više modela po kojima se određuju raspodele zapremine pora po prečnicima. Iz integralnih krivih raspodele zapremine pora po prečnicima se dobija ukupna zapremina mezopora a iz diferencijalnog oblika dobijamo maksimalan prečnik pora d_{max} (nm). Najpoznatije metode koje se koriste za obračun raspodele pora po prečnicima nose nazive po autorima: Barrett, Joyner i Halenda (BJH metod), Dollimore i Heal (D&H metod), Cranston i Inkley [69,70].

Pri matematičkom proračunu raspodele veličine pora po prečnicima koje su izvedene iz adsorpciono–desorpcione izoterme azota usvojene su sledeće pretpostavke [25]:

1. pore su čvrste i određenog geometrijskog oblika (cilindri ili prorezi)
2. menisk krivine kontrolisan je veličinom, oblikom pora i uglom kvašenja $\theta=0^\circ$
3. Kelvinova jednačina može se primeniti na ceo mezoporožan opseg
4. nesmetano se može odvijati višeslojna adsorpcija

Zapremina gasa V koja ispunjava mezopore ispitivanog materijala, može se predstaviti jednačinom (11):

$$V = V_k + V_t \quad (11)$$

gde su: V_k – zapremina adsorbata usled kapilarne kondenzacije, V_t – zapremina adsorbata usled višeslojne adsorpcije.

Iako broj molekula u višeslojnoj adsorpciji može da varira za neku određenu vrednost p/p_0 prosečna debljina adsorbovanog sloja (t) može se odrediti pomoću Lecolux-ovih [71] standardnih izoterma, i karakteristična je za specifične vrste materijala.

Kelvinova jednačina daje vezu između relativnog pritiska p/p_0 i poluprečnika krivine meniska kondenzovane tečnosti u porama, r_k [25,64]:

$$\log\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma_{mol} \cos \theta}{r_k RT} \quad (12)$$

gde je : r_K - Kelvinov poluprečnik; p/p_0 - relativni pritisak γ -površinski napon adsorbata; θ - ugao kontakta adsorbata i adsorbensa (uzima se 0°), R -gasna konstanta, V_{mol} - molarna zapremina, T - apsolutna temperatura.

Iz jednačine (12) dobija se jednostavna veza izmedju poluprečnika krivine pore r_k i relativnog pritiska p/p_0 ; unošenjem vrednosti za sve poznate veličine dobija se jednačina (13).

$$r_k = -0,416 \log \frac{p}{p_0} \quad (13)$$

Poluprečnik cilindrične pore r_p , za neku vrednost p/p_0 dat je kao zbir doprinosa Kelvinovog poluprečnika r_k uvećanog za doprinos debljine adsorbovanog sloja t .

$$r_p = r_k + t \quad (14)$$

U ovom radu je korišćen postupak Dolimura i Hila (Dollimor i Heal) [69] za određivanje ukupne zapremine mezopora ($V_{p_{mezo}}$) i izračunavanje raspodele zapremine pora po prečnicima pora iz desorpcione grane izoterme.

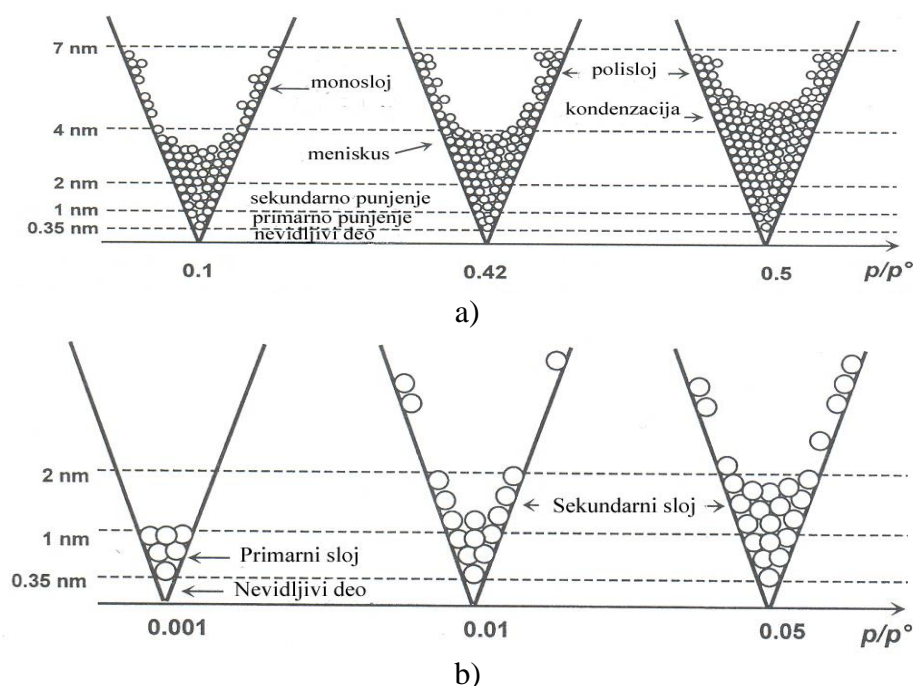
2.6.4. Mehanizam adsorpcije gasa na poroznom čvrstom materijalu

Adsorpcija gasa na poroznom materijalu koji ima pore različitih dimenzija se odvija u dva stupnja. U prvom stupnju adsorpcija gasa se odvija u monosloju i punjenje pora se nastavlja preko višeslojne adsorpcije molekula adsorbata [25].

Način punjenja pora zavisi od:

1. veličine pora
2. veličine molekula adsorbata
3. interakcije gas-čvrsto
4. radne temperature

Kada se formiraju primarni i sekundarni sloj, punjenje pora dostigne kritičnu veličinu poluprečnika (r_k) kada dolazi do kapilarne kondenzacije, koja se odvija u mezoporama čiji je prečnik ($d > 2\text{nm}$) što je šematski prikazano na slici 21a.

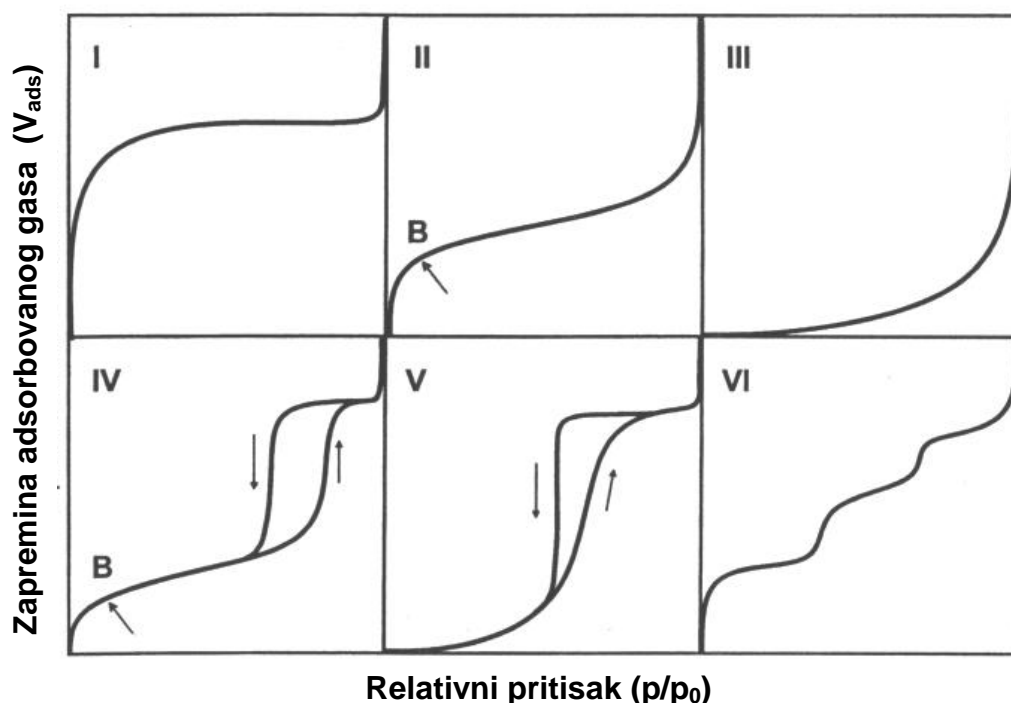


Slika 21. Šematski prikaz sukcesivnog punjenja u toku adsorpcije gasa na čvrstim materijalima a) za mezopore b) za mikropore [25]

U mikroporama čije prečnik pora $d < 2\text{nm}$ imamo samo primarni i sekundarni sloj adsorbovanog gasa i nema kapilarne kondenzacije (slika 21b).

2.4.5. Tipovi adsorpciono–desorpcionih izoterma i histerezijske petlje

Adsorpciono-desorpciona izoterma predstavlja promenu količine adsorbovanog gasa (V_{ads}), na čvrstom materijalu u funkciji ravnotežnog pritiska (p/p_0), pri konstantnoj temperaturi. Oblik adsorpciono–desorpcione izoterme zavisi od porozne strukture čvrstog materijala. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji postoji šest tipova adsorpcionih izoterma, koje nam omogućavaju da odredimo teksturalne karakteristike (specifičnu površinu, zapreminu pora, raspodelu zapremina pora po prečnicima) [25, 64-66]. Ova podela je ilustrovana na slici 22.



Slika 22. Tipovi adsorpciono-desorpcionih izoterma [25,66]

Izoterma tipa I (Mikroporozni materijali)

Izoterma tipa I je reverzibilna i konkavna prema osi p/p_0 . Karakteriše je dugačak plato, koji ukazuje na relativno slabu višeslojnu adsorpciju na otvorenoj površini. Adsorpcija započinje na veoma malim relativnim pritiscima usled jake interakcije između zidova pora i adsorbata. Kompletno popunjavanje pora zahteva, često, nešto viši pritisak, uslovljen interakcijom adsorbovanih molekula. Kada se mikropore popune, adsorpcija se nastavlja na spoljašnjoj površini. Tipični primeri mikroporoznih materijala su aktivni ugalj, zeoliti i kristalni materijali zeolitnog tipa.

Izoterma tipa II

Reverzibilna izoterma tipa II je konkavna prema osi p/p_0 i ukazuje na postojanje monoslojne i višeslojne adsorpcije na otvorenoj i stabilnoj površini čvrstog materijala, koja može biti neporozna, makroporozna, ili čak u ograničenom obimu i mikroporozna. Pojava prevojne tačke B na adsorpcionoj izotermi kao i vrednost za C_{BET} od 50 do 200 pokazuju da je potpuno obrazovan monosloj, dok odsustvo tačke B ukazuje na značajno preklapanje monoslojne i višeslojne adsorpcije.

Izoterme tipa II se dobijaju za agregate, pločaste čestice koje imaju pore u obliku proreza. Postoje prahovi kao što su gline, pigmenti, cementi koji imaju adsorpcione izoterme II tipa sa histerezisnom petljom H3, što govori o postojanju kapilarne kondenzacije u mezoporama materijala.

Izoterma tipa III

Izoterme tipa III su karakteristične za sisteme u kojima su interakcije adsorbat-adsorbens slabe. Gustina molekula adsorbata u monosloju je neravnomerna, sa relativno velikom koncentracijom molekula na aktivnim mestima. Sa povećanjem pritiska srednja koncentracija molekula se povećava i dolazi do višeslojne adsorpcije na aktivnim mestima. Usled toga nastaje konveksna kriva ka osi p/p_0 sa $C_{\text{BET}} < 2$.

Izoterma tipa IV (Mezoporozni materijali)

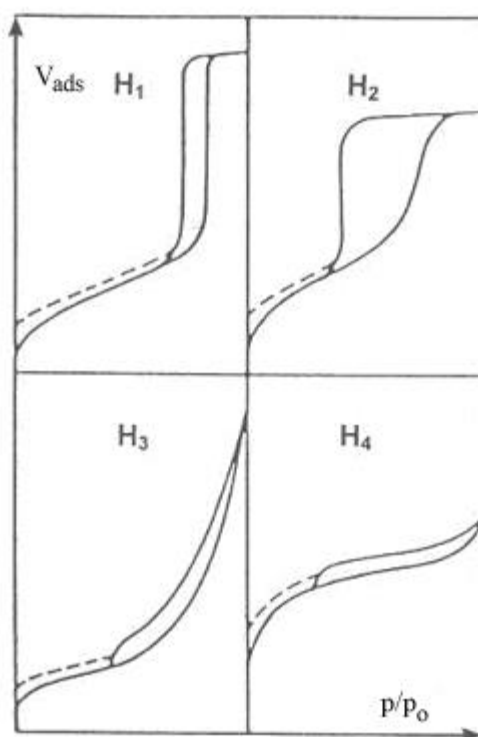
Izoterme tipa IV se javljaju kod poroznih materijala sa mezoporama. Na nižim ravnotežnim pritiscima, proces adsorpcije se dešava u monomolekularnom sloju kao kod makroporoznih materijalima. Na višim relativnim pritiscima p/p_0 adsorpcija u mezoporama se dešava u više slojeva, sve do kapilarne kondenzacije, kada dolazi do naglog skoka adsorbovane zapremine.

Izoterma tipa V

Izoterma tipa V se javlja kod poroznih materijala sa mezoporama koji imaju slabu interakciju adsorbens-adsorbat. Na niskom relativnom pritisku (p/p_0) izoterma tipa V je vrlo slična onom kod izoterme tipa III, za odgovarajući sistem gas-čvrsto. Međutim nagli porast adsorpcije pri većim vrednostima relativnog pritiska (p/p_0) zavisi od veličine pora.

Izoterma tipa VI

Najznačajnija karakteristika izoterme tipa VI je postepena adsorpcija: sloj po sloj adsorpcija. Takve izoterme se zapažaju kod adsorpcije nepolarnih molekula (npr. argon, kripton i ksenon) na uniformnim površinama (grafit). Vertikalni usponi mogu se posmatrati kao granice adsorbovanih slojeva. Desorpcija adsorbata sa površine, posle postignutog zasićenja, je suprotan procesu adsorpcije. Isparavanje adsorbata iz mezopora se, obično, dešava na pritiscima nižim od onih na kojima se dešava adsorpcija. Ovo uslovljava pojavu histerezisne petlje, čiji oblik i veličina zavise od oblika pora u materijalu (adsorbensu). Po IUPAC-ovoj klasifikaciji postoji četiri vrste histerezisnih petlji [65] prikazanih na slici 23.



Slika 23. Tipovi izoterme po IUPAC-u [66]

Tipovi H1 i H2 histerezijskih petlji

Ovi tipovi adsorpciono-desorpcionih izoterma karakteristični su za materijale sastavljene od čestica skoro cilindričnih oblika, ili od agregata uređenih ili neuređenih sfernih čestica. U oba slučaja, pore mogu imati uniforman oblik i veličinu (H1) ili neuniforman oblik ili veličinu (H2). Histerezis je, obično, pripisan različitoj veličini otvora i tela pora (kod ink-bottle pora) ili različitom ponašanju pri adsorpciji i desorpciji pora cilindričnih oblika. Najčešće korišćeni mezoporozni nosači i katalizatori poseduju ovakav tip adsorpciono-desorpcionih izoterma.

Tipovi H3 i H4 histerezijskih petlji

Ovakve histerezijske petlje poseduju materijali koji su izgrađeni od agregata ili aglomerata čestica koje formiraju pore oblika proreza, sa uniformnom (H4) ili neuniformnom (H3) veličinom i/ili oblikom. Histerezis je, obično, posledica različitog ponašanja pri adsorpciji i desorpciji. Tipični predstavnici ovakvih materijala su aktivni ugljevi, gline i zeoliti.

Adsorpciono-desorpcione izoterme bez histerezisa poseduju materijali sa porama oblika otvorenih cilindara, konusa i klinova.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Modifikacija smektita kiselinom

Kao polazni uzorak korišćena je glina bogata Ca-smektitom iz ležišta bentonita „Bogovina“. Priprema uzorka je vršena tako što je uzorak sušen na 60 °C a potom mleven u kugličnom mlinu 2 časa. Nakon mlevenja metodom sejanja kroz standardna sita izdvojena je frakcija gline manja od 0,074 mm. Ustanovljeno je da ova frakcija čini 47 % od sirovog glinenog materijala. U daljem tekstu dobijena frakcija gline od 0,074 mm je označena kao S₀ i predstavlja polazni uzorak za dalja ispitivanja. Termijskom analizom je određen gubitak vode na 110 °C i on iznosi 11 mas. %. U cilju potpunije karakterizacije polaznog uzorka određen je kapacitet katjonske izmene amonijum acetatnom metodom i on ima vrednost 62,4 mmol M⁺/100g .

Modifikacija smektitne gline kiselinom vršena je na atmosferskom pritisku u staklenom balonu sa povratnim hladnjakom i mešalicom pri odabranoj temperaturi od 90 °C i različitim koncentracijama hlorovodične kiseline (1,5 M, 3 M, 4,5 M, 6M i 7,5 M) tokom 2 h. Odnos čvrste faze prema tečnoj fazi (rastvor HCl) iznosio je 1:4 pri svim modifikacijama. Konstantna brzina mešanja održavana je pomoću mešalice sa regulatorom broja obrtaja. Po završetku modifikacije rastvor je filtriran na vakuumu i talog je ispiran toplom destilovanom vodom do pH vrednosti u intervalu 3,5-4,0 odnosno, do negativne reakcije na Cl⁻ ili Fe³⁺ jone. Uzorci kiselinom modifikovanog smektita su sušeni na 110 °C do konstantne mase. Oznake uzoraka: S₀, S_{1,5}, S₃, S_{4,5}, S₆ i S_{7,5} date su na osnovu koncentracije HCl korišćene za modifikaciju, tako da indeks kod svake oznake označava koncentraciju kiseline.

3.2. Sinteza poli(GMA-co-EGDMA) suspenzionom kopolimerizacijom

Monomeri koji su korišćeni u sintezi kopolimera i kompozita su: glicidilmetakrilat, GMA (Fluka) i etilenglikoldimetakrilat, EGDMA (Merck). U procesu polimerizacije korišćeni su cikloheksanol (Merck) i alifatski alkohol, dodekanol (Merck) za pripremu inertne komponente. Kao stabilizator emulzije pri suspenzionoj kopolimerizaciji je korišćen polivinilpirolidon, PVP (trgovački naziv Kollidon 90) molarne mase M_w= 1·10⁶ g/mol (BASF). Kao inicijator je korišćen azobisisobutironitril, AIBN (Merck).

Za reakciju kopolimerizacije je korišćen balon zapremine $0,5 \text{ dm}^3$, sa povratnim hladnjakom i mešalicom. Zagrevanje je vršeno u uljanom kupatilu. U reaktor je prvo uneta vodena faza (rastvor polivinilpirolidona, PVP) a zatim i monomerna (uljna) faza koju čine glicidimetakrilat i etilenglikoldimetakrilat (umreživač), inertna komponenta i inicijator. Inertna komponenta predstavlja smešu cikloheksanola sa jednim od alifatskih alkohola (dodekanolom). Odnos inertne komponente i monomerne smeše bio je 1,31. Kao inicijator je korišćen azobisisobutironitril, AIBN (Merck). Prečišćen je rekristalizacijom koja se izvodi tako što se količina od 8 g inicijatora rastvori u 100 cm^3 metanola, u erlenmajeru, pri temperaturi ne višoj od $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeni rastvor se cedi kroz levak za ceđenje na toplo. Iz rastvora pri hlađenju kristališe prečišćen AIBN. Za ispiranje inertne komponente iz sintetizovanih kopolimera korišćen je tehnički etalon.

Pripremljena monomerna faza je uneta u balon uz mešanje (300 obr/min) dispergovana u vodenoj fazi, koja se stabilizuje polivinilpirolidonom iz vodene faze. Reakciona smeša je zatim zagrejana na temperaturu od $70,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ čime je započela reakcija kopolimerizacije. Posle dva časa temperatura je povišena na $80,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ i reakcija je izvođena pri toj temperaturi još šest časova.

Makroporozni kopolimer je prenet iz balona u čašu, istaložen, dekantovanjem odvojen od vodene faze, a zatim ispran vodom i etalomom. Kopolimer je osušen u vakuum sušnici pri temperaturi od $40 \text{ }^\circ\text{C}$, do konstantne mase. Inertna komponenta je iz sintetizovanog kopolimera uklonjena ekstrakcijom sa etanolom u Soksletovom (Soxslet) aparatu u trajanju od 24 časa. Sintetisani su uzorci sa različitim sadržajem EGDMA od 10 do 40 mas% i označeni sa: K-60/40, K-70/30, K-80/20 i K-90/10. U svim oznakama uzoraka prikazanim u ovom radu slovo K označava kopolimer sintetizovan suspenzionom kopolimerizacijom. Prvi broj u oznaci uzorka označava maseni udeo GMA, a drugi broj maseni udeo umreživača EGDMA.

Sintetisani su uzorci sa različitim umreživačima: etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), butandioldimetakrilatom (BDDMA), dodekandioldimetakrilat (DDDMA), heksandioldimetakrilat (HDDMA) i bisfenol-A-dimetakrilatom (BADMA). Oznake uzoraka: KE-55/45, KB-55/45, KD-55/45, KH-55/45 i KBA-55/45, u kojima je maseni udeo monomera GMA 55, a maseni udeo različitih umreživača 45. Sintetisani su uzorci u kojima je dodekanol (sa udelom u inertnoj komponenti od 10 mas%) zamenjen sa različitim alifatičnim alkoholima: butanolom (K-10/4), oktanolom (K-10/8), dekanolom (K-10/10), tetradekanolom (K-10/14) i heksadekanolom (K-10/16). Prvi broj u oznaci uzorka označava maseni udeo alifatičnog alkohola u inertnoj komponenti, a drugi, broj C-atoma u alkoholu.

3.3. Sinteza kompozita suspenzionom kopolimerizacijom

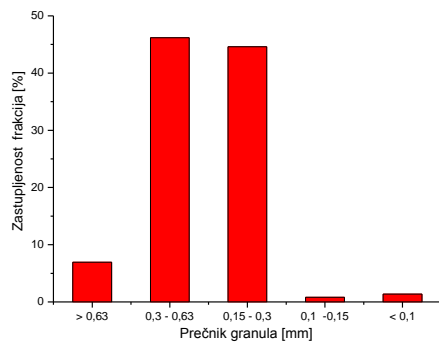
Za sintezu kompozita suspenzionom kopolimerizacijom korišćena je prethodna receptura za sintezu makroporoznog kopolimera poli(GMA-*co*-EGDMA) uz dodatak 5 i 10 mas% Ca-smektita (S_0) i 10 mas% kiselo modifikovanog smektita (S_3).

U stakleni balon je prvo uneta vodena faza (240 cm^3 vodenog rastvora polivinilpirolidona, PVP), a zatim i monomerna (uljna) faza koju čine glicidilmetakrilat (20,8 g) i etilenglikoldimetakrilat (13,8 g), inertna komponenta (36,3 g cikloheksanola i 9,1 g tetradekanola) i inicijator (0,35 g). Zatim su uz mešanje dodati Ca-smektit (1,75 g u uzorku K-5 S_0 i 3,5 g u uzorku K-10 S_0), odnosno kiselo modifikovani smektit (3,5 g u uzorku K-10 S_3). Uslovi sinteze kompozita su identični uslovima koji su bili korišćeni za sintezu kopolimera - isti temperaturni režim, odnos inertne komponente i monomerne smeše: $m_K/m_M=1,31$, kao i odnos vodene i monomerne faze: 5/1.

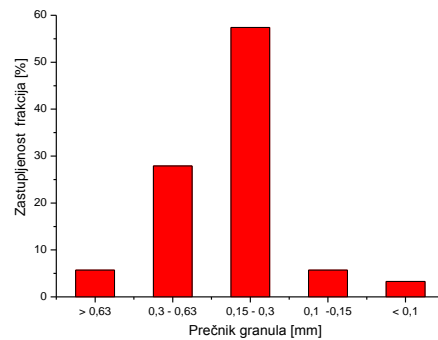
Na slici 24. prikazan je izgled granula dobijenog umreženog kopolimera sintetizovanog suspenzionom kopolimerizacijom (K) i kompozita K-5 S_0 , K-10 S_0 i K-10 S_3 . Uočava se da su granule kopolimera (K) i kompozita (K-10 S_3) pravilnog sfernog oblika. Dimenzije granula određivane su prosejavanjem kroz sistem sita čiji su otvori bili: 0,63; 0,30; 015 i 0,10 mm. Histogrami raspodele veličine granula kopolimera i kompozita K-10 S_3 prikazani su na slici 25. Nasuprot ovim granulama, kompoziti dobijeni korišćenjem nemodifikovanog smektita razlikuju se po veličini i obliku. Granule kompozita K-5 S_0 i K-10 S_0 su nepravilnog oblika i znatno većih dimenzija u odnosu na kopolimer (K). Srednji prečnik granula K-5 S_0 iznosi 6,1 mm, pri čemu se raspon prečnika ovih granula kreće od 4,0 do 8,2 mm. Granule K-10 S_0 imaju prečnik u intervalu 2,7 - 5,5 mm, pri čemu je srednja vrednost prečnika ovih granula 4,1 mm.



Slika 24. Fotografije granula sintetisanih uzoraka: a) K, b) K-5 S_0 , c) K-10 S_0 , d) K-10 S_3



Slika 25a. Histogram raspodele veličine granula uzorka K



Slika 25b. Histogram raspodele veličine granula uzorka K-10S₃

Prikazani histogram za uzorak K, pokazuje da su najzastupljenije dve frakcije 0,3-0,63 i 0,15-0,3 mm, koje učestvuju ukupno sa 90 mas% u raspodeli granula po veličini. Uzorak kompozita K-10S₃ ima najzastupljenije frakcije 0,3-0,63 i 0,15-0,3 mm, ali u različitom odnosu (30 i 60 mas%) u poređenju sa kopolimerom.

3.4. Metode karakterizacije

1 - Rendgeno-difrakciona analiza (XRD)

Strukturne karakteristike ispitivanih uzoraka određene su pomoću Phillips PW 1710 difraktometra, korišćenjem CuK_α zračenja ($\lambda=0,1541\text{nm}$) u opsegu $2\theta = 5-60^\circ$, korak $0,02^\circ$, i vremenska konstanta 0,5 s. Za potpuno definisanje bubrećih minerala iz grupe smektita (montmorilonita i bajdelita) i njihovog razdvajanja od ilita pripremljeni su orijentisani preparati. Orijetisani preparat predstavlja osušenu suspenziju na mikroskopskoj staklenoj pločici. Čestice smektita pri taloženju iz suspenzije se orijentišu bazalnom ravni ka površini stakla. Pripremaju se tri preparata, pri čemu jedan ostaje netretiran, drugi se 24 h zasićava etilen-glikolom, a treći žari na 450°C . Orijetisani preparati se ispituju u opsegu $2\theta = 3-15^\circ$.

2 – Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija izabranih uzoraka smektita, sintetisanog kopolimera GMA i EGDMA i nanokompozita je određivana pomoću digitalnog skenirajućeg elektronskog mikroskopa SEM JSM-6460LV JEOL.

3 - Hemijska analiza

Hemijski sastav polaznog i kiselinom modifikovanih uzoraka smektita je određen standardnom silikatnom analizom. Silikatna analiza uzoraka smektita vršena je kombinacijom klasičnih i analitičkih gravimetrijsko/volumetrijskih metoda i savremenih instrumentalnih spektrofotometrijskih metoda: atomska apsorpciona spektroskopija (AAS), UV/VI spektroskopija. Mikroanalizom makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA) i nanokompozita je određen hemijski sastav, tj. maseni udeo C, H i N korišćenjem uređaja Vario EL III device (GmbH Hanau Instrumens, Nemačka).

4 – Infracrvena (IC) spektroskopija

Infracrveni (IC) spektri su snimani dvema tehnikama. Na Perkin Elmer IC - spektrofotometru 983G ispitivani uzorci se pripremaju u obliku KBr tableta, mešanjem 150 mg

KBr sa 2 mg uzorka. Snimanje je vršeno u oblasti 4000-250 cm^{-1} . ATR (attenuated total reflectance) IC spektri kopolimera i nanokompozita polimer/smektit snimani su na spektrofotometru Thermo Nicolet 6700 FT-IC spectrophotometrom sa dodatkom za ATR. Snimanje je vršeno u oblasti 4000-400 cm^{-1} .

5 - Termijske metode: termogravimetrijska (TG) analiza i diferencijalno termijska analiza (DTA)

Ispitivanja su vršena na aparatu SDT 2090 (TA Instrument), u struji vazduha, pri brzini zagrevanja od 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperaturni interval ispitivanja za neorganske materijale je od 25 do 1000 $^{\circ}\text{C}$, a za polimerne i kompozitne materijale od 25 do 600 $^{\circ}\text{C}$. Uređaj omogućava istovremeno TG i DTA merenja.

6 - Metoda živine porozimetrije

Određivanje ukupne zapremine pora kao i raspodele zapremine pora po prečnicima pora je vršeno na živinom porozimetru firme CARLO ERBA 2000, radni pritisak od 0,1-200 MPa za određivanje prečnika pora u intervalu od 15000 do 7,5 nm. Priprema uzoraka (desorpcija gasova i organskih supstanci niske molekulske mase sa površine) vršena je na sobnoj temperaturi i pritisku od 0,5 Pa.

7 – Piknometarska metoda za određivanje stvarne gustine

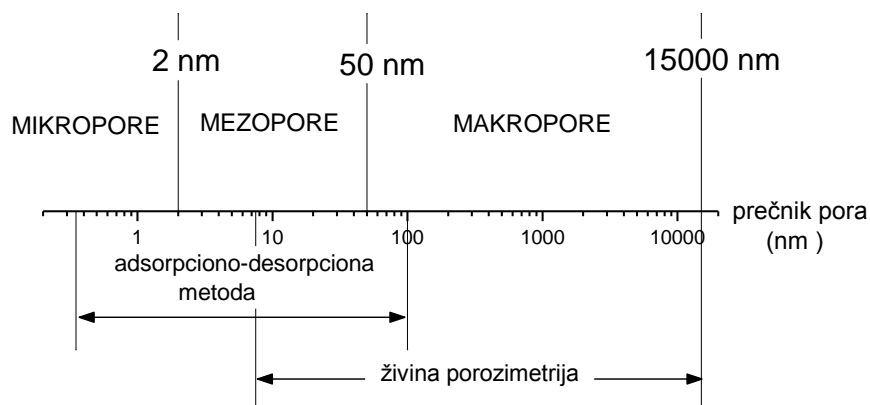
Stvarna gustina svih uzoraka je određena standardnom piknometarskom metodom gde je kao piknometarska tečnost korišćen benzen.

8 – Adsorpciono-desorpciona metoda

Sorpciona analiza uzoraka smektita i kompozita (polimer/smektit) urađena je na osnovu snimljenih adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na -196 $^{\circ}\text{C}$, korišćenjem sorptomata marke Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Pre snimanja izoterma, svi uzorci su degazirani na pritisku oko 10^{-3} Pa, tokom 5 časova, na temperaturi od 50 $^{\circ}\text{C}$ i 180 $^{\circ}\text{C}$ i pritisku 1 mPa. Za obradu podataka iz adsorpciono-desorpcionih izoterma korišćen je softver WinADP i određeni su sledeći

parametri porozne strukture: specifična površina uzoraka, ukupna zapremina pora, zapremina mikropora kao i raspodela zapremine pora po prečnicima pora.

Adsorpciono – desorpciona metoda je komplementarna sa metodom živine porozimetrije, tako što adsorpciona merenja azota obuhvataju opseg prečnika pora od 0,3 do 100 nm, dok živina porozimetrija obuhvata opseg prečnika pora od 7,5 nm do 15000 nm. Za određivanje porozne strukture materijala najbolje je koristiti obe navedene metode, jer se one međusobno dopunjuju, s obzirom da živina porozimetrija omogućava određivanje pora većih od 7,5 nm dok adsorpciono-desorpciona analiza omogućava određivanje mikropora i mezopora prečnika manjeg od 100 nm kada su u pitanju korišćeni komercijalni uređaji. Na slici 26. šematski su ilustrovani intervali u kojima se detektuju pore kod svake od navedenih metoda.



Slika 26. Interval prečnika pora koji se određuje sa živinom porozimetrijom i adsorpciono-desorpcionom metodom

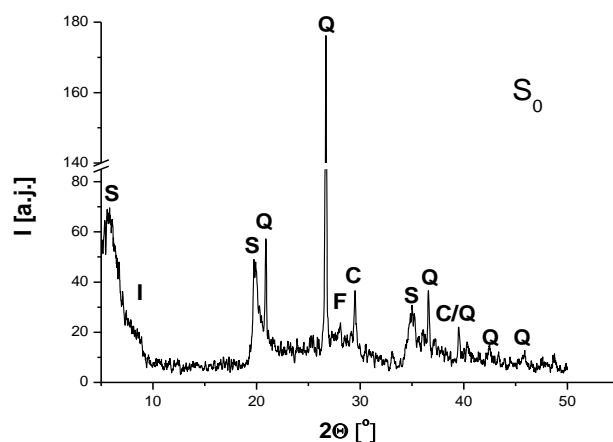
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Uticaj modifikacije kiselinom na poroznu strukturu Ca-smektita

4.1.1. Rendgeno-difrakciona analiza Ca-smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom

U prirodi se glineni mineral smektit ne nalazi čist, već u smeši sa pratećim mineralima kao što je kvarc, feldspat, kalcijum-karbonat, kristobalit, pirit, hlorit, kaolinit, ilit [20,21,72-75]. Pod dejstvom kiseline HCl neki od pratećih minerala se u potpunosti rastvaraju, kao što je slučaj sa kalcijum-karbonatom koji se rastvara pri nižim koncentracijama kiseline. Od pratećih minerala najpostojaniji je kvarc koji je otporan na dejstvo koncentrovane kiseline, a uticaj kiseline na feldspat i ilit je slabo izražen [7,32].

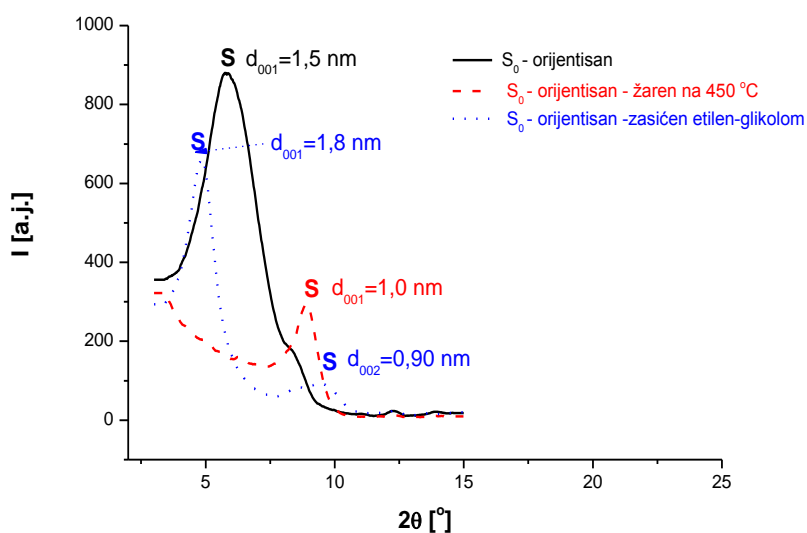
Postupak kiselinske modifikacije poznat je više od 70 godina i ispitivanja su najviše vršena na dioktaedarskim i trioktaedarskim smektitima [2,4,5,20,27,32-35]. Pošto su ovo prirodni materijali njihov sastav je višefazni, tj. sastoji se od različitog udela smektitne faze, drugih glinenih minerala i neglivenih minerala, iz tih razloga se mora karakterisati svaki uzorak. U ovom radu ispitivan je Ca-smektit iz Srbije (Bogovina). Rendgenskom-difrakcijom prahova polaznog i kiselino modifikovanih uzoraka utvrđene su kvalitativne promene faznog sastava koje su nastale usled dejstva hlorovodonične kiseline različitih koncentracija (1,5 -7,5 M). Difraktogram polaznog uzorka (S_0) sa identifikovanim fazama prikazan je na slici 27. [76,77]. U prilogu 1. date su JCPDS kartice svih identifikovanih faza.



Slika 27. Difraktogram praha polaznog uzorka S_0 (S-smektit, Q-kvarc, I-ilit, C-kalcit, F-feldspat)

Difraktogram praha polaznog uzorka ukazuje na prisustvo više kristalnih faza različitog stepena kristaliničnosti. Pored dominantne faze smektita prisutne su i kristalne faze kvarca (kristalni SiO_2), kalcita (CaCO_3), ilita ($((\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_2$) i feldspata (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ i/ili $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Rezultati potvrđuju prisustvo refleksija karakterističnih za smektit za vrednosti $2\theta = 6,36^\circ$, $2\theta = 19,2^\circ$ i $2\theta = 35^\circ$. Pored ovih kristalnih faza u oblasti 2θ od 15 do 35° prisutan je široki pik koji odgovara amorfnoj fazi [5,20,79].

Da bi utvrdili prisustvo smektita koji se od drugih glinenih minerala razlikuje po tome što bubri, urađeni su orijentisani preparati polaznog uzorka [78]. U tu svrhu snimljeni su difraktogrami praha polaznog netretiranog uzorka, zatim uzorka zasićenog parom etilen-glikola i uzorka žarenog na 450°C . Difraktogrami orijentisanih preparata prikazani su na slici 28.

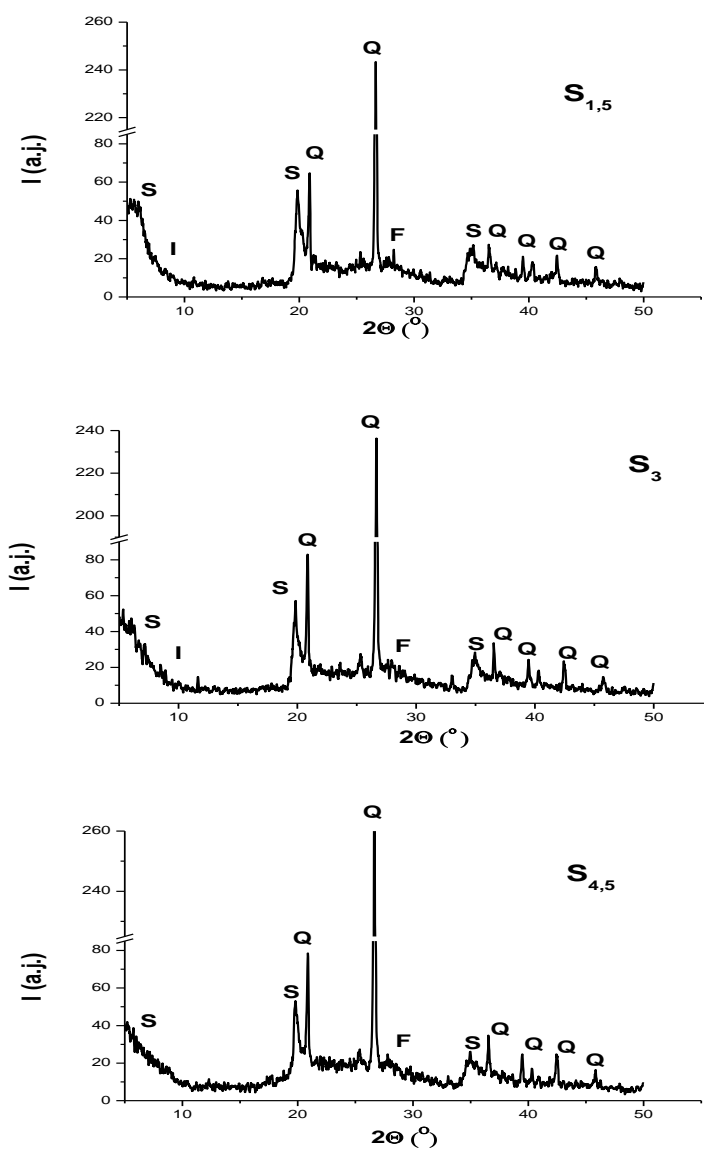


Slika 28. Difraktogrami polaznog uzorka (S_0), zasićenog etilen glikolom i žarenog na 450°C

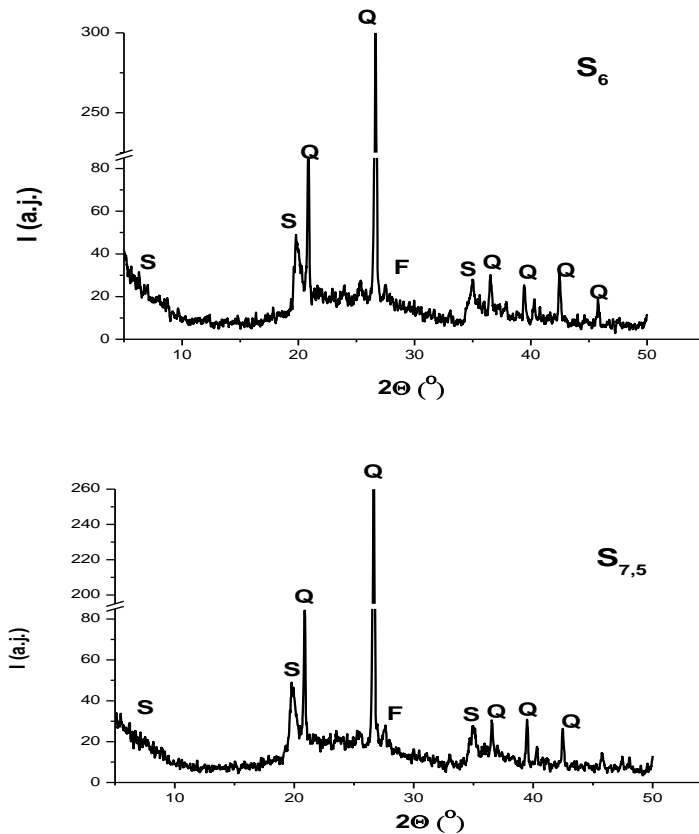
Na osnovu difraktograma orijentisanih preparata se uočava efekat bubrenja koji je karakterističan za smektit. Pri bubrenju dolazi do razdvajanja slojeva usled ulaska molekula vode ili drugih polarnih molekula u međuslojni prostor i povećanja međuravanskog rastojanja. Kod neorijentisanog smektita međuravansko rastojanje iznosi 1,5 nm za difrakcioni pik (001) za ugao $2\theta=6^\circ$. Pri bubrenju smektita dolazi do povećanja međuravanskog rastojanja, što za uzorak zasićen etilen glikolom iznosi 1,8

nm. Kod uzorka koji je žaren na 450 °C dolazi do smanjenja međuravanskog rastojanja i iznosi 1,0 nm što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [78].

U literaturi je opisano da modifikacija smektita HCl kiselinom, pri različitom faznom sastavu smektita i sa različitim koncentracijama kiseline kao i sa variranjem vremena kontakta i temperature dovodi do promena u kristalnoj strukturi smektita. Kiselina deluje na oktaedarske slojeve u kojima dolazi do katjonske izmene Al^{3+} , Mg^{2+} i Fe^{3+} sa protonom i narušava ih. Pri većim koncentracijama kiseline i dužim vremenskim kontaktom sa HCl kiselinom dolazi i do narušavanja tetraedarskih slojeva i pojave amorfne faze [27, 81]. Difraktogrami kiselo modifikovanih uzoraka ($S_{1,5}$ - $S_{7,5}$) prikazani su na slikama 29 i 30.



Slika 29. Difraktogrami praha modifikovanih uzorka $S_{1,5}$ - $S_{4,5}$ (identifikovane faze su: S-smektit, Q-kvarc, I-ilit, F-feldspat)

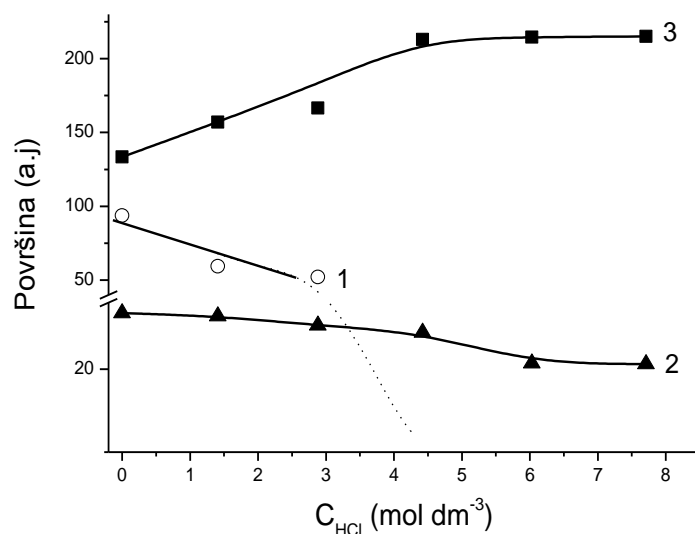


Slika 30. Difraktogrami uzorka S_6 , $S_{7,5}$ (identifikovane faze su: S-smektit, Q-kvarc, F-feldspat)

Na difraktogramima praha svih uzoraka modificiranih hlorovodoničnom kiselinom (slike 29. i 30.) zapaža se odsustvo faze kalcita, koji je prisutan u polaznom uzorku što se objašnjava njegovim lakim rastvaranjem već i sa slabo koncentrovanom kiselinom. Druge identifikovane faze su prisutne kao kod polaznog uzorka, pri čemu se intenzitet pojedinih pikova menja tokom modifikacije. Kod svih uzoraka su veoma izražene refleksije kvarca. Intenzitet pikova koji potiču od smektitne faze se menja, jer se kristaliničnost ove faze smanjuje, a povećava sadržaj amorfne faze sa porastom koncentracije kiseline.

Modifikacija prvenstveno utiče na bazalne refleksije smektita (001) dok manje utiče na prizmatične i pinakoidalne refleksije $hk0$, $0k0$ [5]. Intenzitet refleksije (001) opada sa porastom koncentracije HCl kiseline za sve modificovane uzorke. Takođe je utvrđeno da intenzitet pika koji odgovara refleksiji smektitne faze (110 i/ili 020) u manjoj meri zavisi od koncentracije kiseline korišćene za modifikaciju. Za kvantifikaciju ovih uticaja poređene su površine ispod odgovarajućih difrakcionih

pikova. Da bi se procenio sadržaj amorfne faze poređene su integralne površine ispod širokih pikova amorfne faze. Za procenu sadržaja amorfne faze korišćena je površina ispod širokog pika, difrakcionog ugla 2θ od 19° do 30° . Od ovih površina prethodno su oduzete površine koje odgovaraju identifikovanim kristalnim fazama: za kvarc na $26,7^\circ$ i $20,9^\circ$, smektit na $19,9^\circ$, feldspat na $27,6^\circ$ i kalcit na $29,5^\circ$. Na slici 31. prikazane su zavisnosti integralnih površina ispod odgovarajućih pikova 001, 110 i/ili 020 i amorfne faze od koncentracije HCl korišćene za modifikaciju [79].



Slika 31. Zavisnost integralne površine ispod: 1) pika 001 refleksije; 2) pika 110, 020 refleksije i 3) širokog pika amorfne faze od koncentracije HCl

Na osnovu zavisnosti koja je prikazana na slici 31. uočava se da sadržaj amorfne faze raste sa porastom koncentracije HCl korišćene za modifikaciju do 4,5M. Daljim porastom koncentracije HCl, količina formirane amorfne faze ostaje gotovo nepromenjena kod uzoraka modifikovanih HCl-om u oblasti od 4,5 M do 7,5 M [79]. Intenzitet pika koji odgovara refleksiji smektitne faze (110 i/ili 020) ostaje gotovo nepromenjen sa porastom koncentracije kiseline do 4,5 M. Intenzitet ove refleksije se smanjuje tek pri modifikaciji kiselinama čija je koncentracija veća od 4,5M. Kristalna struktura smektita za uzorke tretirane sa 6 i 7,5 M HCl je u većoj meri narušena. Samo za polazni uzorak i uzorke modifikovane sa 1,5 i 3 M HCl može se govoriti o piku koji odgovara (001) refleksiji. Za uzorke modifikovane kiselinama veće koncentracije pik koji odgovara ovoj refleksiji nije jasno izražen, što znači da je došlo do delimičnog narušavanja kristalne strukture smektita.

Poredeći dobijene rezultate sa rezultatima iz literature za modifikovanje sa HCl kiselinom koncentracije 1-5 M, temperaturi od 70 °C i vremena od 1-3 časa utvrđeno je da ne dolazi do promena u intenzitetu 110 i/ili 020 ravni [5]. Ove razlike su rezultat različitih uslova modifikacije kiselinom smektita i različitog udela smektita u smeši sa pratećim mineralima.

4.1.2. Hemijska analiza Ca-smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom

Hemijski sastav svih uzoraka je određen standardnom silikatnom analizom [80-82]. U tabeli 8. je prikazan hemijski sastav polaznog uzorka kao i uzoraka modifikovanih hlorovodoničnom kiselinom sledećih koncentracija: 1,5 M, 3 M, 4,5 M, 6 M i 7,5 M.

Tabela 8. Sadržaj oksida metala u svim ispitivanim uzorcima

<i>Uzorak</i>	<i>S₀</i> <i>(ma %)</i>	<i>S_{1,5}</i> <i>(mas %)</i>	<i>S₃</i> <i>(mas %)</i>	<i>S_{4,5}</i> <i>(mas %)</i>	<i>S₆</i> <i>(mas %)</i>	<i>S_{7,5}</i> <i>(mas %)</i>
SiO ₂	57,51	60,9	63,46	67,08	67,16	68,01
Al ₂ O ₃	17,13	15,8	14,8	13,74	13,31	13,17
Fe ₂ O ₃	7,67	6,79	6,14	5,31	4,93	4,88
MgO	2,35	2,13	1,79	1,58	1,55	1,37
CaO	1,81	0,4	0,29	0,24	0,25	0,26
Na ₂ O	0,75	0,27	0,27	0,23	0,22	0,23
K ₂ O	1,18	1,05	0,96	0,94	0,89	0,89
Ukupno	88,4	87,34	87,71	89,12	88,31	88,81

Kao što se vidi iz tabele 8. porast koncentracije kiseline koja je korišćena za modifikaciju dovodi do značajne promene hemijskog sastava ispitivanih uzoraka. Sadržaj SiO₂ koji potiče od kvarca ostaje nepromenjen što je u saglasnosti sa XRD analizom ispitivanih uzoraka, dok sadržaj svih drugih oksida opada, pa izraženo u procentima ima se utisak da sadržaj SiO₂ raste. Sadržaj oksida MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ se smanjuje sa povećanjem koncentracije HCl kiseline jer dolazi do izlaska katjona iz oktaedarskih slojeva smektita, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [83-87]. U tabeli 9. prikazana je promena molskog odnosa SiO₂/Al₂O₃, SiO₂/ Fe₂O₃ i SiO₂/MgO koji najbolje ilustruje ovu pojavu.

Tabela 9. Promena moljskih udela pojedinih oksida sa porastom koncentracije HCl korišćene za modifikaciju

<i>Uzorak</i>	S ₀	S _{1,5}	S ₃	S _{4,5}	S ₆	S _{7,5}
<i>Molski odnos</i>						
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	5,7	6,5	7,3	8,4	8,6	8,8
SiO ₂ / Fe ₂ O ₃	19,9	23,8	27,5	34,1	36,2	37,1
SiO ₂ / MgO	16,4	19,2	23,8	28,9	29,1	33,3

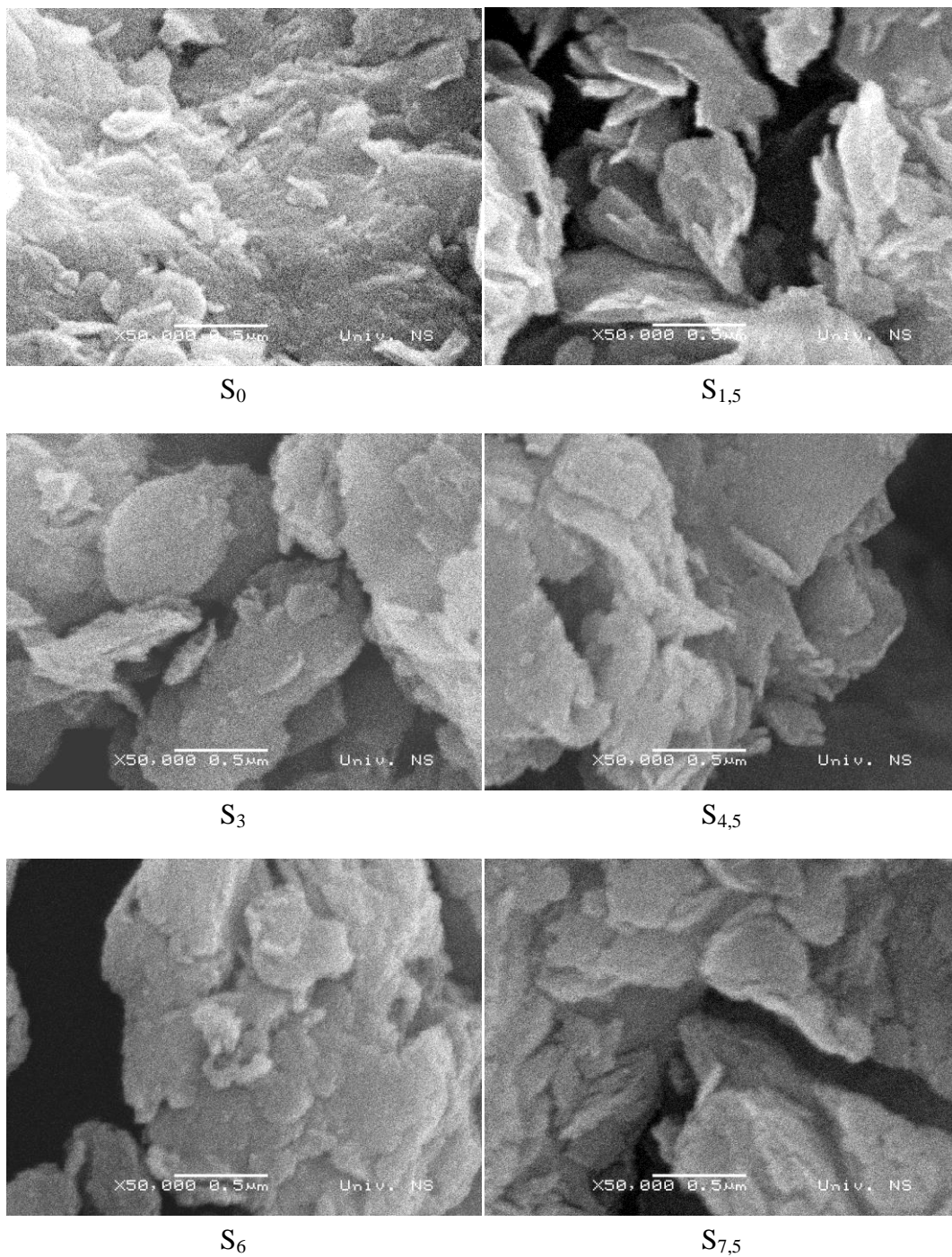
Kod uzoraka S₀ –S_{7,5} zapaženo je da moljski odnos SiO₂/Al₂O₃ ima rast od 1,5 puta, moljski odnos SiO₂/Fe₂O₃ ima rast od 1,8 puta, dok moljski odnos SiO₂/MgO ima najveći porast od 2 puta. Potvrđeno je da se Mg²⁺ od svih izomorfno supstituisanih katjona najlakše rastvara pod dejstvom kiseline, sledeći u nizu je Fe³⁺ katjon, a Al³⁺ je najpostojaniji katjon u smektitnoj strukturi na dejstvo HCl kiseline.

Uzorci glina bogatih smektitom iz različitog nalazišta imaju različiti hemijski sastav. Na hemijski sastav uzoraka utiče fazni sastav uzoraka, tj. vrsta i udeo drugih minerala osim smektita. U literaturi su dati podaci za australijsku bentonitnu glinu koja prirodno ima veći sadržaj kvarca i kristobalita, i hemijski sastav takvog uzorka pokazuje sadržaj oksida izražen u maseni procentima: 70% SiO₂, 17,25% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃, 1,68% MgO, 2,87% CaO, 1,69% Na₂O, 0,68% K₂O [72]. Pored prisutnih primesa na hemijski sastav uzoraka utiče vrsta izmenljivog katjona i stepen izomorfne supstitucije katjona. Bentonitna glina pod nazivom Wajoming, nosi ime po mestu nalazišta ove gline u SAD-u. Ova glina ima dominantan Na⁺ kao izmenljivi katjon i predstavlja najpoznatiji tip Na-smektita koji se nalazi u prirodi. Kod ove gline sadržaj smektita iznosi ~ 75 mas.%, kvarca 8 mas.%, feldspata 16 mas.%, dok ostalih minerala (gipsa, ilita, kaolina, talka) ima svega ~ 1 mas.% [83]. Hemijski sastav Wajoming bentonitne gline izražen u maseni procentima je: 61,46% SiO₂, 22,05% Al₂O₃, 4,37% Fe₂O₃, 2,94% MgO, 1,18% CaO, 1,47% Na₂O, 0,2% K₂O.

Smektit iz Srbije (Bogovina) ne sadrži kristobalit, već samo kvarc od silikatnih minerala. S druge strane povećan sadržaj gvožđa u ovom smektitu govori o većem stepenu izomorfne supstitucije aluminijuma sa gvožđem u odnosu na druge navedene smektite.

4.1.3. Morfološka svojstva Ca-smektita i uzoraka modificovanih kiselinom

Morfologija površine polaznog uzoraka i kiselinski modificovanih uzoraka je ispitana skenirajućom elektronskom mikroskopijom, snimci su prikazani na slici 32.

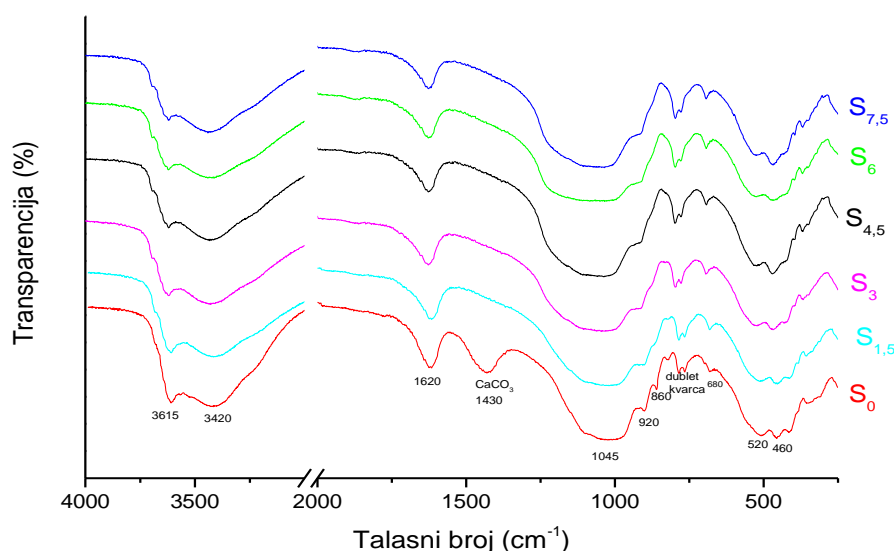


Slika 32. SEM snimci površine polaznog i kiselo modificovanih uzoraka smektita

Na SEM snimcima ispitivanih uzoraka uočava se da postoje aglomerati čestica koji su u oblika ploča i koje su splepljene jedna za drugu. Imajući u vidu da je ispitivani sistem višefazan, a da je smektit sa svojom slojevitom strukturom najzastupljenija faza, promene u morfologiji uzoraka pri kiseljoj modifikaciji mogu se u najvećoj meri pripisati promeni morfologije smektita [89,90]. Kalcijum-karbonat je mineral koji je rastvoran u kiselinama, tako da su manje čestice koje su vidljive samo na uzorku S_0 , čestice kalcita, jer se njihovo prisutvo ne uočava na kiselinom modifikovanim uzorcima. SEM snimci uzoraka koji su modifikovani sa različitim koncentracijama HCl kiseline od 1,5 M do 7,5 M su vrlo slični, što znači da promene nisu vidljive na spoljnoj površini jer se promene dešavaju unutar strukture smektita, na nivou lamela (slojeva) i taktoida. Smanjenje veličine taktoida, zaobljavanje ivica kao i razlistavanje usled modifikacije kiselinom može se očekivati, ali SEM snimci ne mogu to jasno pokazati.

4.1.4. IC spektri Ca-smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom

Radi potpunijeg definisanja uticaja koncentracije kiseline u toku modifikacije smektita na strukturu izvršena je IC spektroskopska analiza korišćenjem KBr tableta. Svi dobijeni spektri su snimljeni u oblasti $250\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ i prikazani su na slici 33, a asignirane trake su date u tabeli 10.



Slika 33. IC- spektri ispitivanih uzoraka S_0 , $S_{1,5}$, S_3 , $S_{4,5}$, S_6 i $S_{7,5}$

Usled dejstva hlorovodonične kiseline na uzorke smektita dolazi do razlaganja kalcijum karbonata, tako da uočena traka kalcita kod polaznog uzorka S_0 na talasnom broju 1430 cm^{-1} nestaje iz IC spektra, što se jasno vidi na slici 33. Uočava se da traka na 1625 cm^{-1} koja potiče od savijajuće H-O-H vibracije ostaje nepromenjena po obliku i intenzitetu kod svih ispitivanih uzoraka smektitne gline [4,5,7]. Karakteristična široka traka na 1045 cm^{-1} , koja potiče od Si-O-Si istežuće vibracije postaje proširenija sa porastom koncentracije HCl-kiseline [7,79].

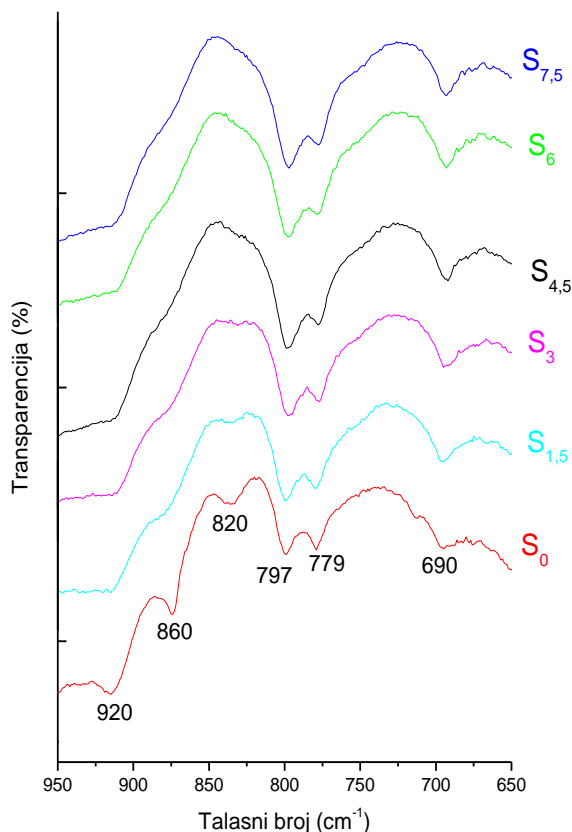
Istežuća OH vibracija unutar minerala smektita daje karakterističnu IC traku na 3615 cm^{-1} kod polaznog uzorka (S_0) koja potiče od različitih hidroksilnih grupa u smektitu: Al-OH-Al, Al-OH-Mg, Al-OH-Fe. Kod uzoraka tretiranih kiselinom intenzitet ovih traka se smanjuje i pomera ka većem talasnom broju 3621 cm^{-1} , što pokazuje da je rastvaranje magnezijuma i gvožđa značajnije od aluminijuma [7,79,91]. Uočena široka traka na talasnom broju od 3420 cm^{-1} odgovara H-O-H istežućoj vibraciji koja potiče od adsorbovane vode u međuslojnom prostoru i postaje difuznija sa povećanjem koncentracije kiseline.

IC traka koja potiče od veze Si-O-Al vibracije pojavljuje se na 520 cm^{-1} kod polaznog uzorka, kod uzoraka modifikovanih koncentrovanijom kiselinom (6-7,5 M) HCl traka se smanjuje. Ovakav izgled IC traka ukazuje da se tek pri većim koncentracijama kiseline značajnije oslobađaju joni Al^{3+} iz oktaedarskih slojeva [4, 91-95].

Tabela 10. Karakteristične IC trake za polazni i kiselinom modifikovane smektite [4,20,91-95]

Opseg talasnih brojeva, cm^{-1}	Odgovarajuće trake
3615	OH - istežuća, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}
3420	OH - istežuća
1620	HOH - savijajuća
1430	CaCO_3
1040-1050	Si-O-Si, istežuća tetraedarskog sloja
920	OH - savijajuća, Al-O-Al
860	OH - savijajuća, Al-O-Mg
820	OH - savijajuća, Al-O-Fe
779 i 797	Dublet kvarca
690-695	SiO - savijajuća
520	Al-O-Si savijajuća iz oktaedarskog sloja
460-470	Si-O-Si savijajuća, amorfna faza

Uočeno je da se najveće promene u IC spektrima smektitnih uzoraka tretiranih različitim koncentracijama kiseline detektuju u intervalu od 950-650 cm^{-1} , i zbog toga su ti delovi spektara posebno izdvojene na slici 34.



Slika 34. IC spektar u intervalu talasnih brojeva od 950 do 650 cm^{-1} ispitivanih uzoraka

Rastvaranje oktaedarskih slojeva smektita dejstvom HCl kiseline praćeno je smanjenjem intenziteta veze (savijajuće vibracije) Al-OH-Al, na 920 cm^{-1} koja je karakteristična za dioktaedarske smektite [79]. Dejstvom kiseline dolazi do nestajanja IC trake na 860 cm^{-1} , koja se pripisuje savijajućoj vibraciji Al-OH-Mg kao i IC trake na 820 cm^{-1} koja potiče od savijajuće vibracije Fe-OH-Fe. Intenzitet ovih vibracija se postepeno smanjuje sa porastom koncentracije kiseline korišćene za modifikaciju. Polazni uzorak smektitne gline ima sva tri pika jasno diferencirana, dok se kod uzoraka modifikovanih kiselinom oni polako gube, dobijajući oblik kolena pri srednjim

koncentracijama (1,5-4,5 M HCl), a pri visokim koncentracijama (6-7,5 M HCl) ove trake se gotovo u potpunosti gube.

Na osnovu ovih rezultata [5, 7, 95] može se napraviti redosled kojim katjoni napuštaju oktaedarske slojeve smektitne strukture: $Mg^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$.

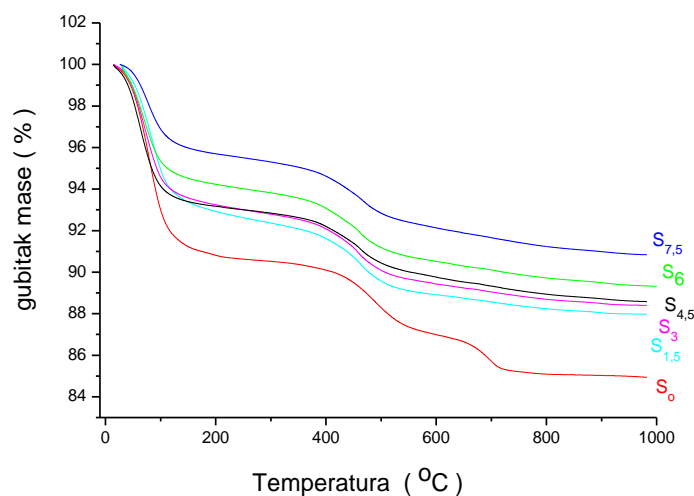
Kod polaznog uzorka smektita (S_0) se uočava traka na 797 cm^{-1} i praćena je trakom manjeg intenziteta na 779 cm^{-1} , koja je po literaturnim podacima [5,94] dublet karakterističan za kvarc. Posle modifikacije kiselinom intenzitet ovog dubleta ostaje nepromenjen za sve kiselo modifikovane uzorke.

Porast intenziteta trake u oblasti 460 cm^{-1} koja potiče od Si-O-Si savijajuće veze potvrđuje pojavu veće količine amorfne faze [94]. IC traka na talasnom broju oko 690 cm^{-1} je karakteristična za Si-O-Si savijajuću vibraciju ostaje gotovo nepromenjena pri kiselinskom tretmanu.

IC analiza potvrđuje da su Si-O veze najpostojanije pri modifikaciji kiselinom, a da dolazi do smanjenja broja i intenziteta svih traka koje potiču od drugih katjona.

4.1.5. Termička svojstva Ca-smektita i uzoraka modifikovanih kiselinom

Pri zagrevanju uzoraka kod kojih je najzastupljenija faza smektit dolazi do promena u kristalnoj strukturi koje su nastale usled izdvajanja molekula vode. Dehidracija fizički vezane vode se odigrava na temperaturi od $110\text{ }^\circ\text{C}$, dok se dehidroksilacija strukturno vezane vode odigrava na temperaturi višoj od $400\text{ }^\circ\text{C}$. TG dijagrami uzoraka smektitnih glina polaznog i kiselinski modifikovanih uzoraka prikazani su na slici 35.



Slika 35. TG dijagrami smektitnih glina polaznog uzorka i kiselinski modifikovanih uzoraka

Na TG dijagramu uzoraka smektita polaznog i kiselinski modifikovanih uzoraka uočava se višestepeni gubitak mase. U početnoj fazi dolazi do gubitka mase koji potiče od izdvajanja hidratizane vode [17, 95, 96]. Krive imaju najveći pad na temperaturama od 80-100 °C. Ukupan gubitak mase koji potiče od dehidracije opada sa porastom koncentracije kiseline korišćene za modifikaciju. U tabeli 11. dat je gubitak mase za sve ispitane uzorke u intervalima u kojima dolazi do većih promena mase, kao i u ukupan gubitak mase. Pri temperaturama od 140 do 400 °C sve krive imaju plato, što ukazuje na termičku postojanost svih uzoraka u ovom temperaturnom intervalu. Drugi interval u kome dolazi do značajnijeg gubitka mase potiče od izdvajanja strukturno vezane vode u intervalu 400-510 °C, za uzorke modifikovane kiselinom. Dok se kod polaznog uzorka ovaj interval završava tek na 550 °C. Svi kiselinom modifikovani uzorci nemaju značajniji gubitak mase na temperaturama višim od 510 °C. Jedino se kod polaznog uzorka uočava pad mase u oblasti 650-720 °C, koji potiče od razgradnje kalcijum-karbonata i oslobađanja CO₂.

Tabela 11. Gubitak mase pri zagrevanju ispitanih uzoraka smektita

Uzorak	Interval temperatura			
	20-140°C	400-550 °C	650-720°C	20-980°C
	Gubitak mase (%)			
S ₀	8,6	2,8	1,3	15,0
S _{1,5}	6,7	2,2	0,2	12,0
S ₃	6,3	2,1	0,2	11,6
S _{4,5}	6,5	2,1	0,3	11,4
S ₆	5,6	1,9	0,3	10,7
S _{7,5}	4,0	1,9	0,3	9,2

Na osnovu rezultata TG analize zaključuje se da kiselinski modifikovani uzorci usled dehidracije postaju hidrofobniji. Takođe i količina strukturno vezane vode u ovim uzorcima je znatno manja u poređenju sa početnim uzorkom. I gubitak mase pri zagrevanju postaje sve manji sa porastom koncentracije kiseline.

Sumirajući rezultate hemijske, termijske, IC i XRD analize može se konstatovati da se već pri najmanjoj koncentraciji kiseline korišćene za modifikaciju

(1,5 M) celokupna količina CaCO_3 uklanja iz uzorka. Na osnovu rezultata TG, može se proceniti da je sadržaj CaCO_3 u uzorku $S_0 \sim 2$ mas%. Pri korišćenju koncentracije kiseline 1,5 M HCl dolazi do potpune zamene katjona Na^+ i delimične zamene izmenjivih katjona Ca^{2+} i K^+ u smektitu sa H^+ jonima. Pri primeni kiseline koncentracije 3 M HCl dolazi do katjonske izmene Na^+ , K^+ i Ca^{2+} i daljeg narušavanja oktaedarskih slojeva izlaskom katjona Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} iz strukture. Pri ovoj koncentraciji kiseline sadržaj katjona Na^+ se ne menja jer se ovaj katjon nalazi u sastavu drugih minerala kao što su feldspat i ilit. Što se tiče Ca^{2+} , nakon razgradnje kalcita i zamene Ca^{2+} u međusloju smektita H^+ jonima, dejstvom kiseline koncentracija ≥ 3 M HCl dolazi i do izdvajanja Ca^{2+} iz pratećih minerala. Sadržaj Ca^{2+} jona u uzorcima $S_{4,5}$, S_6 i S_7 je približno konstantan jer potiče od pratećih minerala. Smanjenje sadržaja oksida Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO je kontinualno sa povećanjem koncentracije HCl kiseline. Ovi katjoni su prisutni u oktaedarskim slojevima smektita, a manjim delom i u pratećim mineralima. Dejstvom HCl većih koncentracija na smektit dolazi do izdvajanja oktaedarskih katjona iz strukture sledećim redom $\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$ što dovodi do narušavanja kristalne strukture oktaedarskih slojeva smektita [5,7,32,79]. Posledice ovih promena u strukturi smektita se odražavaju na morfološki izgled taktoida. Na uzorku $S_{1,5}$ postoje oštre ivice taktoida, dok se sa porastom koncentracije kiseline korišćene za modifikaciju uočava da dolazi do zaobljavanja ivica i usitnjavanja aglomerata, čestica i taktoida [22,23]. Usled termičke obrade uzoraka na 110°C , dolazi do dehidratacije molekula vode sa spoljašne površine čestica smektita i iz mezopora što dovodi do promena u poroznosti. Pri modifikaciji smektita kiselinom pored katjonske izmene Na^+ , Ca^{2+} i K^+ , narušavanja oktaedarskih slojeva smektita, dolazi i do narušavanja tetraedarskih slojeva i pojave različitog sadržaja amorfne faze. Kod uzorka tretiranog sa 1,5 i 3 M kiselinom sadržaj amorfne faze je mali, a pri daljem povećanju koncentracije kiseline na 4,5 M dolazi do značajnog povećanja amorfne faze, pri čemu se na ovom nivou dostiže maksimum amorfne faze, a za uzorke tretirane kiselinom veće koncentracije (6 i 7,5 M) amorfna faza ostaje konstantna. Kod uzorka tretiranog sa 3 M HCl došlo je do potpune katjonske izmene Ca^{2+} i K^+ sa H^+ katjonima, delimičnog narušavanja strukture oktaedarskih slojeva smektita i povećanja sadržaja amorfne faze, iz tih razloga ovaj uzorak je pogodan za sintezu kompozita.

4.1.6. Porozna struktura Ca-smektita i uzoraka modificiranih kiselinom

Poroznost smektita, glinenog minerala tipa 2:1 potiče od same strukture, koja nastaje od tri izgrađivačke jedinice. Prva izgrađivačka jedinica, ako posmatramo po veličini su agregati, koji nastaju slaganjem čestica smektita između kojih nastaju makropore. Drugi nivo čine čestice smektita koje nastaju slaganjem taktoida, između kojih se nalaze mezopore. Treći nivoi strukture predstavljaju lamele. Više lamela čini jedan taktoid, tako da prostor između lamela čine mikropore. Na osnovu podataka o specifičnoj površini, ukupnoj poroznosti i zapremini pora može se dobiti procena o dostupnoj reaktivnoj površini u različitim katalitičkim i adsorpcionim procesima [6, 85].

S obzirom da je za pravilno izračunavanje parametara porozne strukture neophodan podatak o gustini uzoraka, pre svih porozimetrijskih merenja izvršeno je određivanje gustine uzoraka standardnom piknometarskom metodom. U tabeli 12 date su vrednosti gustine (ρ) i poroznosti (P) uzoraka Ca- smektita (S_0) i kiselinom modificiranih smektita ($S_{1,5}$ - $S_{7,5}$).

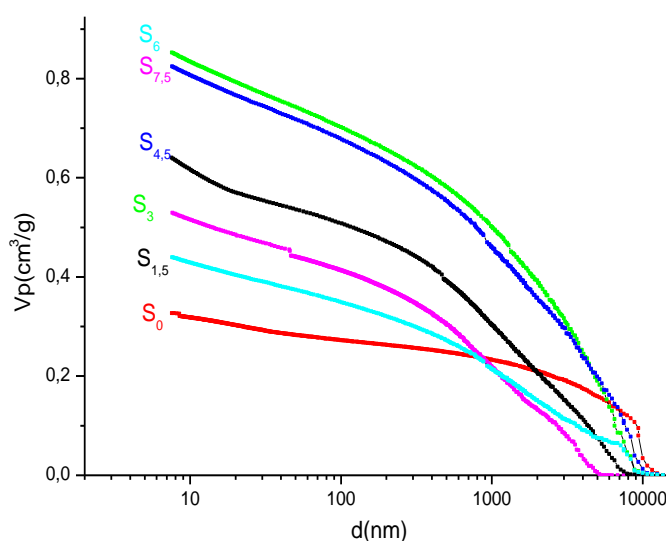
Tabela 12. Rezultati određivanja gustine (ρ) i poroznosti (P) uzoraka Ca- smektita (S_0) i kiselinom modificiranih smektita ($S_{1,5}$ - $S_{7,5}$)

<i>Uzorak</i>	ρ <i>g/cm³</i>	<i>P</i> <i>(%)</i>
S_0	2,34	44
$S_{1,5}$	2,33	51
S_3	2,31	55
$S_{4,5}$	2,30	60
S_6	2,29	66
$S_{7,5}$	2,28	65

Na osnovu dobijenih vrednosti za gustine modificiranih uzoraka zapaža se da sa porastom koncentracije kiseline korišćene za modifikaciju smektitnih glina dolazi do blagog opadanja gustine u poređenju sa gustinom polaznog uzorka. Međutim, zapažen je veći uticaj na poroznost, tako da sa rastom koncentracije kiseline korišćene za modifikaciju smektitne gline dolazi do porasta poroznosti od 44 do 66 % zbog povećanja zapremine makropora i mezopora.

Određivanje zapremine pora i raspodele zapremine pora po prečnicima pora smektitnih glina u oblasti prečnika pora $7,5 \text{ nm} < d < 15000 \text{ nm}$ vršeno je živinom

porozimetrijom. Na slici 36. prikazane su integralne krive raspodele zapremine pora po prečnicima za polazni uzorak i uzorke modificovane kiselinom.



Slika 36. Integralne krive raspodele zapremine pora po prečnicima pora za sve ispitivane uzorke S_0 , $S_{1,5}$, S_3 , $S_{4,5}$, S_6 i $S_{7,5}$

Na osnovu dobijenih integralnih krivih raspodele zapremine pora po njihovim prečnicima, zapaža se da sa porastom koncentracije kiseline raste ukupna zapemina pora kod svih ispitivanih uzoraka. Izgled krivih ukazuje na prisustvo pora svih dimenzija u ispitivanom intervalu prečnika pora. Integralna kriva za polazni uzorak ima izraženu prevojnu tačku na 10000 nm. Oblik integralne krive se menja već pri tretiranju uzorka kiselinom 1,5 M. Uzorak $S_{1,5}$ modificovan kiselinom najmanje koncentracije ima prevojnu tačku na 9000 nm, što predstavlja najzastupljeniji prečnik pora u oblasti makropora. Sa integralne krive za uzorak modificovan sa 1,5 M kiselinom se zapaža smanjenje zapremine pora u odnosu na polazni uzorak u intervalu prečnika od 1000 do 10000 nm. Integralne krive za uzorke S_3 , $S_{4,5}$, S_6 i $S_{7,5}$ imaju sličan izgled, jedine razlike se uočavaju u obliku krivih i zastupljenosti pora u intervalu prečnika pora od 5000 do 10000 nm.

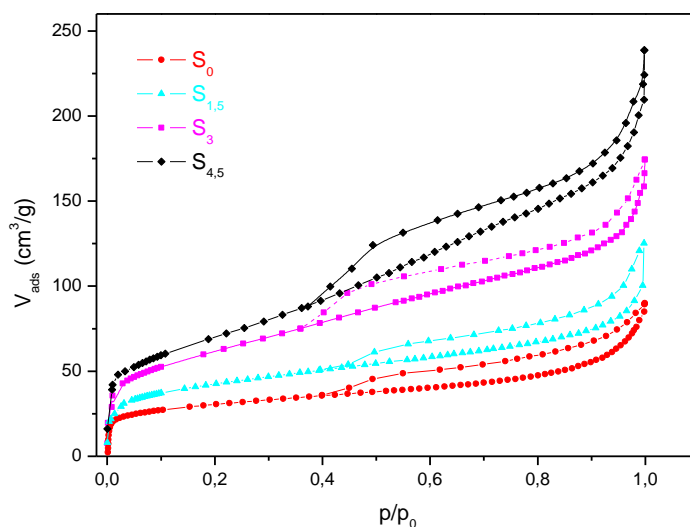
U tabeli 13 prikazani su rezultati raspodele zapremine pora (V_p) po prečnicima (d) u određenim intervalima. Prvi interval: mezo- i makropore od 7,5-100 nm, drugi interval: makropore od 100-15000 nm i ceo ispitivani interval od 7,5-15000 nm za ispitivane uzorake.

Tabela 13. Raspodela zapremina pora u određenim intervalima prečnika pora

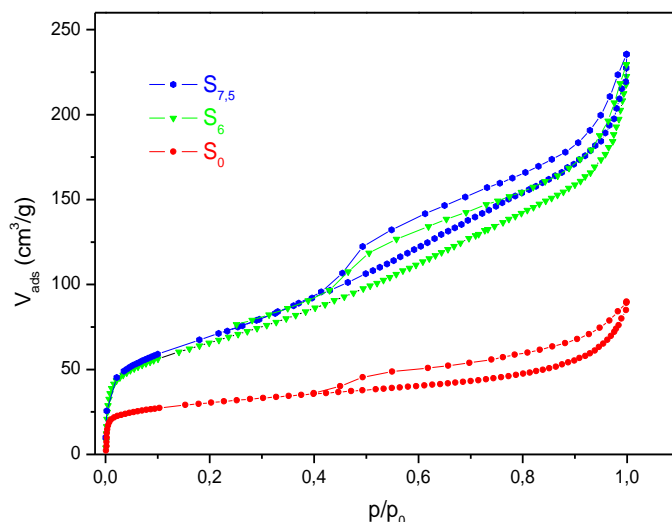
Uzorak	Interval prečnika pora, d (nm)		
	7,5-100	100-15000	7,5-15000
	V_p (cm ³ /g)		
S_0	0,057	0,272	0,33
$S_{1,5}$	0,091	0,348	0,44
S_3	0,117	0,403	0,53
$S_{4,5}$	0,132	0,498	0,64
S_6	0,148	0,755	0,85
$S_{7,5}$	0,141	0,634	0,82

Kod uzoraka modifikovanih kiselinom sledećih koncentracija: 1,5 M, 3 M, 4,5 M i 6M zapaža se porast zapremine pora u sledećim intervalima prečnika mezo i mikro pora od 7,5 do 100 nm, i makropora u intervalu prečnika od 100 do 15000 nm, kao i ukupne zapremine pora.

Dalja ispitivanja promene raspodele zapremine pora po prečnicima, za pore $d < 100$ nm u mezoporoznoj i mikroporoznoj oblasti vršena su fizisorpcijom azota. Dobljene adsorpciono–desorpcione izoterme azota za polazni i uzorke smektita modifikovane kiselinom prikazane su na slikama 37. i 38.



Slika 37. Adsorpciono – desorpcione izoterme polaznog uzorka S_0 i modifikovanih uzoraka: $S_{1,5}$, S_3 i $S_{4,5}$



Slika 38. Adsorpciono–desorpcione izoterme polaznog uzorka S_0 i modifikovanih uzoraka S_6 i $S_{7,5}$

Sve dobijene adsorpciono-desorpcione izoterme po IUPAC-ovoj klasifikaciji pripadaju tipu II i sve imaju histerezisnu petlju tipa H3. Izoterme tipa II su karakteristične za mezoporozne materijale koji imaju čestice ili agregate čestica pločastog oblika, dok tip histerezisne petlje ukazuju na oblik pora. Za sve uzorke možemo reći da poseduju pore tipa prskotina [25, 64]. Sa slika 37 i 38. može se videti da je adsorpciono-desorpciona izoterma azota za polazni uzorak skoro paralelna x-osi, dok za modifikovane uzorke adsorpciono-desorpcione izoterme postaju strmije i pomerene su duž y – ose. Izgled adsorpciono-desorpcionih izotermi ostaje isti za sve ispitivane uzorke bez obzira na koncentraciju kiseline kojom su modifikovani što nam govori da nije došlo do promene tipa adsorpcije. Na osnovu podataka adsorpcionih merenja u oblasti relativnih parcijalnih pritisaka $0,05 < \frac{P}{P_o} < 0,28$

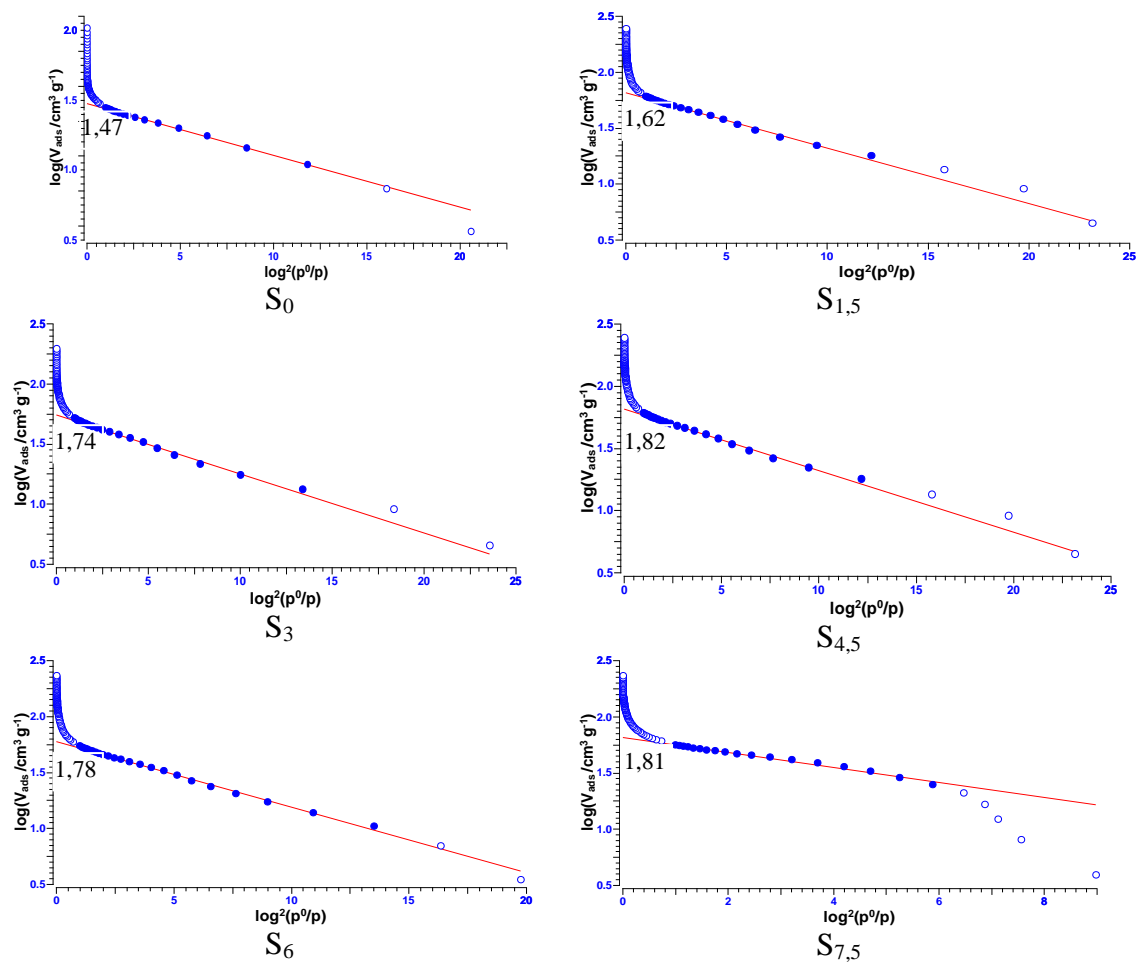
[64,66], koristeći BET-model izračunavaju se vrednosti zapremine monosloja (V_m) i vrednosti konstante (C), neophodni parametri za izračunavanje specifične površine S_{BET} (m^2/g) uzorka smektita. Ukupna zapremina pora ($V_{0,98}$) izračunava se je po metodi Gurviča iz adsorpcione izoterme pri relativnom pritisku, $p/p_0=0,98$ kada su pore potpuno popunjene, koristeći jednačinu (7) [64]. Dobijeni rezultati za S_{BET} i $V_{0,98}$ prikazani su u tabeli 14.

Tabela 14. *Specifična površina, S_{BET} i zapremina pora, $V_{0,98}$ za polazni i kiselinom modificovane smektite*

<i>Uzorak</i>	<i>S_{BET} (m^2/g)</i>	<i>$V_{0,98}$ (cm^3/g)</i>
S ₀	96	0,111
S _{1,5}	149	0,141
S ₃	220	0,222
S _{4,5}	253	0,296
S ₆	249	0,315
S _{7,5}	232	0,299

Vrednosti specifične površine svih modificovanih uzoraka su znatno veće od vrednosti polaznog smektita koja iznosi 96 m²/g. Uzorci tretirani kiselinom koncentracije 1,5 i 3M imaju najveće povećanje specifične površine u odnosu na polazni uzorak. A dalje povećanje koncentracije kiseline daje manje povećanje specifične površine i najveća vrednost od 253 m²/g dobijena je kod uzorka modificovanog sa 4,5 M HCl. Dalje povećanje koncentracije kiseline dovodi do neznatnog smanjenja specifične površine u poređenju sa drugim modificovanim uzorcima smektita. Ovakvo ponašanje je posledica narušavanja smektitne strukture pod dejstvom koncentrovanih rastvora kiseline (7,5 M HCl). Ukupna zapremina pora modificovanih uzoraka pokazuje isti trend zavisnosti od koncentracije kiseline, pri čemu se maksimum od 0,315 cm³/g postiže za uzorak tretiran sa 6 M kiselinom. Prisustvo neglinenih minerala (kvarc, feldspat i karbonat) ne doprinosi specifičnoj površini, ali značajno utiče i kontroliše porozna svojstva uzoraka u kojim je smektitna faza najzastupljenija, jer njihovo prisustvo utiče na raspodelu i povezanost mezopora.

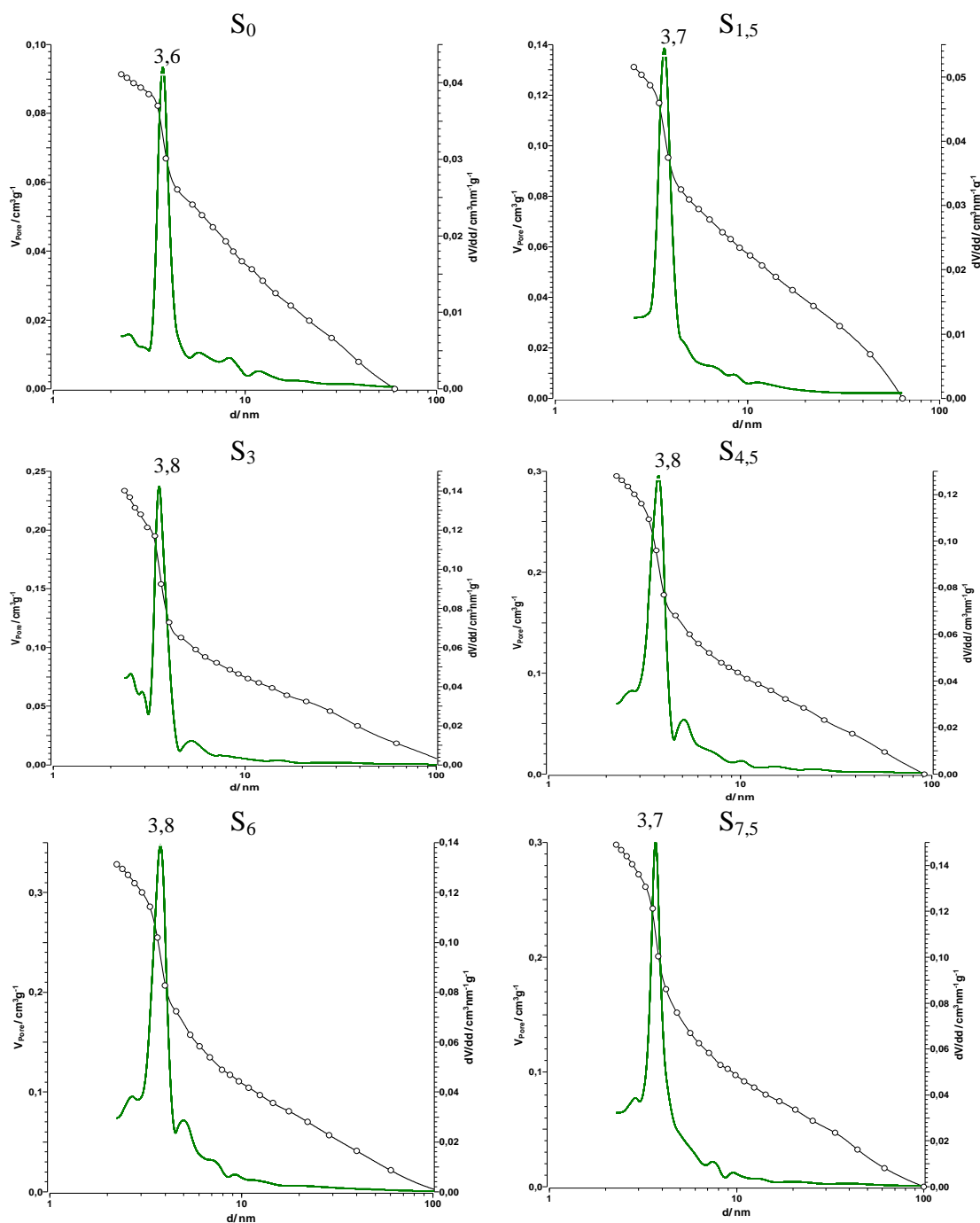
Ukupna zapremina mikropora (V_{mikro}) ispitivanih uzoraka određena je prema jednačini (4) Dubinina - Raduškeviča (Dubinin-Radushkevich-a [68]. Odgovarajući grafici dati su na slici 39, a vrednosti (V_{mikro}) u tabeli 15 .



Slika 39. Dubinin- Raduškevič grafici za polazni i kiselinom modifikovane smektite

Sa grafika prikazanih na slici 39 koristeći jednačine (7) i (10) izračunate su vrednosti zapremina mikropora i date u Tabeli 15.

Krive raspodele zapremina pora po prečnicima pora u mezoporoznoj oblasti pora (slika 40) za polazni i kiselinom modifikovane smektite je određena po metodi Dolimura i Hila (Dollimore i Heal) [69,71] na osnovu desorpcionih grana izoterma u intervalu relativnog pritiska $0,2 < p/p_0 < 0,98$ koristeći vrednosti za debljinu sloja (t) iz standardne krive po Lekoluksu [71].



Slika 40. Integralne i diferencijalne krive raspodele zapremine pora po prečnicima pora za ispitivane uzorke smektita

Sve diferencijalne krive raspodele u mezoporoznoj oblasti pokazuju monodisperznu raspodelu pora sa najzastupljenijim prečnikom pora (d_{max}) od 3,6 do 3,8 nm. Iz integralnih krivih raspodele zapremine pora po prečnicima pora su određene ukupne zapremine pora (V_p), koje predstavljaju zbir zapremine mezopora (V_{mezo}) i mikropora (V_{mikro}). Iz

diferencijalnih krivih raspodele zapremina pora po prečnicima pora je određen najzastupljeniji prečnik pora u mezoporoznoj oblasti (d_{max}) i dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 15.

Tabela 15. Zapremine pora i prečnici najzastupljenijih pora u mezoporoznoj oblasti određene iz raspodele Dolimura i Hila i zapremina mikropora izračunata na osnovu metode Dubinin- Raduškevič

<i>Uzorak</i>	<i>V_p</i> <i>cm³/g</i>	<i>V_{mezo}</i> <i>cm³/g</i>	<i>V_{mikro}</i> <i>cm³/g</i>	<i>d_{max}</i> <i>nm</i>
S ₀	0,092	0,047	0,045	3,6
S _{1,5}	0,131	0,068	0,063	3,7
S ₃	0,233	0,143	0,090	3,8
S _{4,5}	0,295	0,195	0,100	3,8
S ₆	0,328	0,224	0,104	3,8
S _{7,5}	0,298	0,200	0,098	3,7

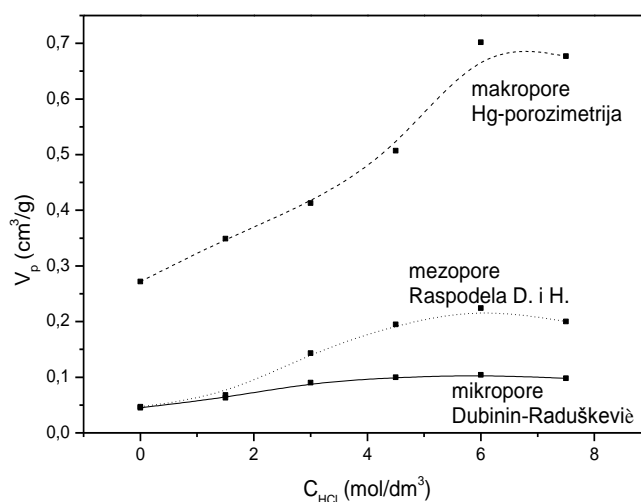
Zapaža se da kod modifikovanog uzorka S_{1,5} dolazi do značajnog povećanja zapremine mezopora i mikropora u odnosu na polazni uzorak, dok je povećanje najzastupljenijeg prečnika minimalno. Imajući u vidu da je kod ovog uzorka došlo do potpunog rastvaranja kalcijum karbonata i delimične izmene izmenljivih katjona u međusloju smektita, uz mali procenat amorfizacije, došlo je do promene u zapremini mikropora i mezopora. Daljim porastom koncentracije kiseline korišćene za modifikaciju, kod uzorka S₃ dolazi do još većeg povećanja zapremine makropora, tako da je V_p poraslo od 0,092 -0,233 cm³/g (~ 2,5 ×), V_{mezo} od 0,047 -0,143 cm³/g (~ 3×) i V_{mikro} 0,045 -0,090 cm³/g (~ 2×). Kod ovog uzorka, S₃ pored faznih i strukturnih promena koje su postojale kod uzorka S_{1,5} dolazi i do značajnije amorfizacije i zamene izomorfno supstituisanih katjona u oktaedarskoj strukturi smektita, što dovodi do smanjenja veličine čestica i zaobljavanja ivica taktoida. Na mezoporoznu strukturu smektita utiče oblik, veličina i način slaganja taktoida. Raspored taktoida unutar čestica nije pravilan, već varira i zavisi od mnogih faktora kao što su: izmenljivi katjoni, prisustvo neglinenih minerala i temperatura obrade uzoraka smektita, koji dovode do deformisanja pora u obliku proreza. Promene u morfologiji i veličini taktoida imaju za direktnu posledicu povećanje zapremine mezopora, iz tih razloga povećanje zapremine u mezoporoznoj oblasti je najveće. S druge strane dejstvom HCl većih koncentracija na smektit dolazi do izdvajanja oktaedarskih katjona (Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺) iz strukture, što dovodi do narušavanja kristalne strukture oktaedarskih slojeva smektita omogućavajući porast zapremine mikropora [99, 100].

Sa daljim porastom koncentracije kiseline nastavlja se dalji blagi porast V_{mikro} dok je porast mezopora i dalje značajan. Najveće vrednosti za zapremine pora u mikro i mezoporoznoj oblasti javljaju se kod uzorka tretiranog 6 M HCl i iznose $V_p = 0,326 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{mezo} = 0,224 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $V_{mikro} = 0,104 \text{ cm}^3/\text{g}$, što predstavlja povećanje $\sim 3,6$ puta, $4,8$ puta i $2,3$ puta u odnosu polazni uzorak.

U toku modifikacije pri većim koncentracijama kiseline dolazi do porasta amorfne faze koja je nastala narušavanjem oktaedarskih slojeva i u manjoj meri tetraedarskih slojeva smektita što smanjuje ukupnu poroznost. Može se uočiti da je trend promene zapremine mikropora sa porastom kiseline sličan trendu porasta amorfne faze (slika 31), što ukazuje da na porast mikroporoznosti bitno utiče prisustvo amorfne faze.

Može se pretpostaviti da se kod uzorka $S_{7,5}$ formira amorfni sloj koji je nerastvoran u HCl kiseline i postaje prepreka za dalji prodor kiseline u čestice smektita i unutrašnji međuslojni prostor. Tako da se pri dejstvu kiseline čija je koncentracija 7,5 M HCl smanjuje ukupna zapremina pora i specifična površina u odnosu na uzorak S_6 .

Promena zapremine mikro, mezo i makropora u zavisnosti od koncentracije kiseline od 1,5 do 7,5 M data je na slici 41. Pri čemu je zapremina makropora u oblasti $100 \text{ nm} < d < 15000 \text{ nm}$ (određena živinom porozimetrijom $-V_{pHg}$), zapreminu pora u oblast $d < 100 \text{ nm}$ (određenu na osnovu adsorpciono – desorpciona izoterma azota i to zapremina mezopora po metodi Dolimur –Hila, mikropora po metodi Dubinin- Raduškevič.



Slika 41. Uticaj koncentracije kiseline na ukupnu zapreminu mikro, mezo i makro pora

Povećanje ukupne zapremine pora mezo i makropora pokazuje isti trend. Sa povećanjem koncentracije kiseline od 1,5 do 6 M zapremina pora u oblasti mezopora i makropora ima konstantan porast, pri čemu dalje povećanje koncentracije kiseline izaziva blago smanjenje zapremine makro i mezo pora. Uticaj koncentracije kiseline na razvoj pora u oblasti mikropora je značajan samo do porasta koncentracije HCl do 3 M, a dalje povećanje koncentracije neznatno utiče na zapreminu mikropora.

Pri modifikaciji smektitne gline kiselinom dolazi do rastvaranja pratećih minerala kao što je kalcijum-karbonat, strukturnih i hemijskih promena što ima za posledicu i promene u poroznoj strukturi. S obzirom na različitu zastupljenost drugih minerala u glinama, kao i različitog stepena izomorfne supstitucije nemoguće je direktno poređenje rezultata do kojih se došlo u ovom radu sa literaturnim rezultatima. Poredeći rezultate za specifičnu površinu, zapreminu pora, najzastupljeniji prečnik pora iz ovog rada sa drugim autorima dolazi se do zaključka da postoji određena koncentracija kiseline korišćena za modifikaciju pri kojoj se javlja maksimalno razvijena mezoporozna i mikroporozna struktura, ali je ona za različite uzorke različita. Dakle, neophodna je detaljna fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka glina pri svakom korišćenju. Modifikacija smektita kiselinom vrši se u ciljem povećanja kiselosti površine, specifične površine i zapremine pora za primenu u adsorpcionim ili drugim katalitičkim procesima [100].

S obzirom da je cilj ovog rada bio sinteza makroporoznog kompozita, sa dodatkom smektita i kiselinom modifikovanog smektita ispitivanja u makro-, mezo- i mikroporoznoj oblasti su značajna radi daljeg praćenja uticaja ugradnje smektita u kopolimernu matricu.

Za sintezu kompozita sa smektitom modifikovanim kiselinom izabran je uzorak S₃, jer ima dovoljno razvijenu poroznu strukturu u svim oblastima pora, specifičnu površinu od 220 m²/g, pri čemu je u manjoj meri narušena kristalna struktura smektita. Rendgenska analiza (slika 31) je potvrdila da nije došlo do gubitka refleksije koja potiče od 001 ravni, refleksija koja odgovara 110 i/ili 020 ravni je gotovo nepromenjena, dok je stepen amorfizacije mali.

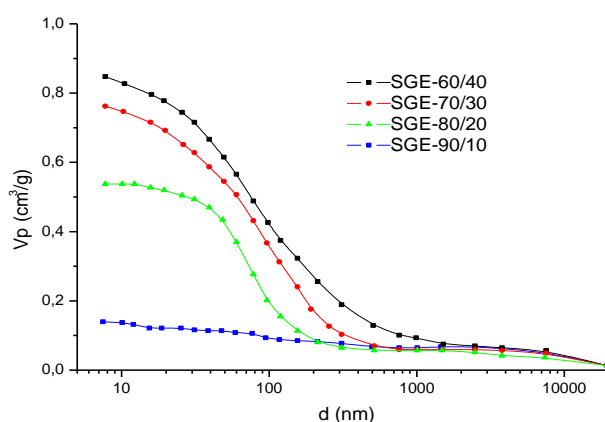
4.2. Uticaj parametara sinteze na poroznu strukturu kopolimera na bazi glicidilmetakrilata

Makroporozni kopolimer poli(GMA-*co*-EGDMA) se dobija metodom suspenzione kopolimerizacije monovinilnog monomera glicidilmetakrilata (GMA) i divinilnog monomera etilenglikoldimetakrilata (EGDMA) u prisustvu inicijatora radikalne kopolimerizacije azobisisobutironitrila (AIBN) i inertne komponente (porogena). Kako je za primenu makroporoznih kopolimera neophodno poznavanje njihovih poroznih svojstava, najpre je ispitivan uticaj različitih vrsta i udela umreživača na poroznu strukturu kopolimera, a potom i uticaj različitih vrsta i udela alifatskih alkohola u inertnoj komponenti na poroznu strukturu kopolimera.

4.2.1. Uticaj različitih umreživača na poroznu strukturu kopolimera

Izdvajanje jezgara kopolimera kao nove faze iz reakcione smeše je osnovni preduslov za nastajanje makroporozne strukture kopolimera sintetisanih suspenzionom kopolimerizacijom. Kopolimer tokom reakcije kopolimerizacije postaje nerastvoran što je posledica velike molekulske mase i/ili umrežavanja. Promena odnosa monovinilnog i divinilnog monomera utiče na stvaranje kopolimera različitog sastava i dovodi do promene porozne strukture [45, 46, 104, 105].

Krive raspodele zapremina pora po prečnicima sintetisanih kopolimera sa različitim sadržajem EGDMA, su prikazane na slici 42.



Slika 42. Krive raspodele zapremina pora po prečnicima za kopolimere sa različitim sadržajem EGDMA

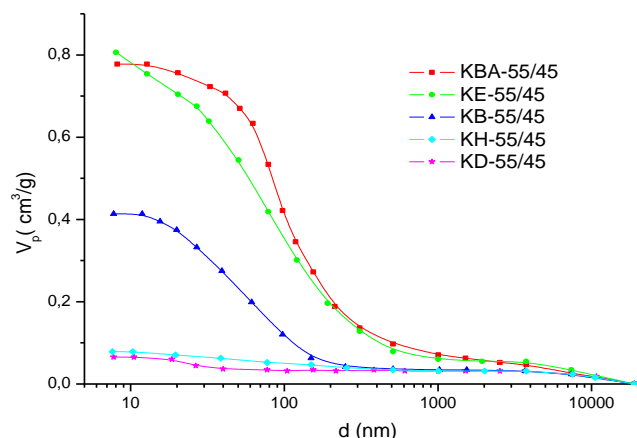
Zapaža se da uzorak K-90/10 koji je sintetisan sa GMA i EGDMA sa udelom monomera 90 : 10 mas% ima specifičnu površinu samo 3 m²/g, što se može smatrati neporoznim kopolimerom. Pri povećanju udela EGDMA sa 10 na 20 mas% dolazi do značajnog porasta specifične površine i smanjenja vrednosti srednjeg prečnika pora od 200 na 74 nm. Sa daljim povećanjem udela umreživača u smeši monomera do 40 mas% dolazi do blagog pomeranja preovlađujućeg prečnika pora ka nižim vrednostima. Sa dijagrama se vidi da je sa povećanjem udela umreživača došlo do značajne promene zapremine pora, V_p od 0,135 do 0,845 cm³/g. Parametri porozne strukture su dati u tabeli 16.

Tabela 16. Parametri porozne strukture kopolimera sintetisanih u prisustvu različitih masenih udela EGDMA

Uzorak	S_{Hg}, m²/g	V_p, cm³/g	P, %	d_p, nm
K-60/40	63	0,845	49,2	54
K-70/30	50	0,760	46,6	61
K-80/20	31	0,530	38	74
K-90/10	3	0,135	13,3	200

Rezultati u tabeli 16. su pokazali da je za dobijanje makroporoznog kopolimera neophodno da udeo EGDMA u smeši sa GMA bude veći od 10 mas%, da bi se dobio porozni kopolimer sa bolje razvijenom specifičnom površinom, većom zapreminom pora i manjim prečnikom pora.

Da bi ispitali uticaja različitih vrsta umreživača: etilenglikoldimetakrilata (EGDMA), butandioldimetakrilata (BDDMA), dodekandioldimetakrilata (DDDMA) heksandioldimetakrilata (HDDMA) i bisfenol-A-dimetakrilata (BADMA) na parametre porozne strukture kopolimera, sintetisani su sledeći uzorci KE-55/45, KGB-55/45, KD-55/45, KH-55/45 i KBA-55/45, u kojima je maseni udeo monomera GMA 55, a maseni udeo različitih umreživača 45. U oznakama uzoraka slovo K označava, kopolimer GMA sa različitim umreživačima (E sa EGDMA; B sa BDDMA, D sa DDDMA, H sa HDDMA i BA sa BADMA). Prvi broj u oznaci uzorka označava maseni udeo GMA, a drugi broj maseni udeo umreživača [105, 108].



Slika 43. Krive raspodela zapremine pora po prečnicima za kopolimere sa različitim vrstama umreživača

Uzorci kopolimera sa umreživačima dodekandioldimetakrilatom i heksandioldimetakrilatom (KD i KH) imaju najmanju zapreminu pora ($0,062$ i $0,077 \text{ cm}^3/\text{g}$). Kod uzoraka kopolimera sa butandioldimetakrilatom zapremina pora raste i iznosi $0,435 \text{ cm}^3/\text{g}$, dok su maksimalne vrednosti dobijene sa umreživačem bisfenol-A-dimetakrilatom ($0,795 \text{ cm}^3/\text{g}$) i etilenglikoldimetakrilatom ($0,81 \text{ cm}^3/\text{g}$). Svi parametri porozne strukture su dati u tabeli 17.

Tabela 17. Parametri porozne strukture uzoraka kopolimera sintetisanih u prisustvu različitih umreživača

Uzorak	S_{Hg} , m^2/g	V_p , cm^3/g	P, %	d_p , nm
KE-55/45	76	0,810	48,1	42
KB-55/45	47	0,435	32,2	37
KH-55/45	2	0,077	8,2	210
KD-55/45	2	0,062	6,5	240
KBA-55/45	45	0,795	47,1	64

Utvrđeno je da se u slučaju kada se kao umreživači koriste EGDMA-etilenglikoldimetakrilat i BDDMA-butandioldimetakrilat, specifična površina kopolimera smanjuje sa 76 na $47 \text{ m}^2/\text{g}$. Ako se kao umreživači koriste dodekandioldimetakrilat, DDDMA i heksandioldimetakrilat, HDDMA, specifična površina kopolimera je mnogo manja nego za uzorke dobijene sa umreživačima EGDMA i BDDMA i ona iznosi $2 \text{ m}^2/\text{g}$. To praktično znači da ovi kopolimeri nisu porozni, što potvrđuju i podaci za veliki

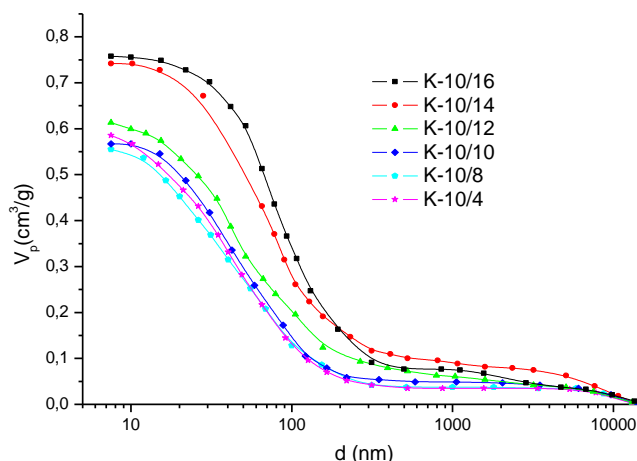
prečnik pora i malu poroznost. Na osnovu dobijenih vrednosti parametara porozne strukture može se tvrditi da u slučaju kada su vinilne grupe u molekulima umreživača razdvojene fleksibilnim molekulskim lancima sa šest i više $-CH_2-$ grupa dolazi do kolapsa porozne strukture [45,46, 108].

Međutim, kopolimer sa bisfenol-A-dimetakrilatom, BADMA je makroporozan i ima skoro istu zapreminu pora kao i kopolimer sa EGDMA, iako EGDMA ima znatno veću gustinu umreženja i kraći molekulski lanac između dvostrukih veza. Ovaj podatak ukazuje na to da poroznu strukturu određuje ne samo gustina umreženja, već i dužina i krutost molekulskog lanca između dvostrukih veza umreživača.

Na osnovu dobijenih rezultata za dalja ispitivanja izabran je kopolimer u kome je odnos GMA i umreživača 60/40, a izabrani umreživač je EGDMA.

4.2.2. Uticaj inertne komponente na poroznu strukturu kopolimera

U cilju dobijanja makroporoznog kopolimera u ovom radu je ispitan uticaj vrste i udela inertne komponente na poroznu strukturu umreženog makroporoznog poli(GMA-*co*-EGDMA). U tu svrhu sintetisani su uzorci sa konstantnim odnosom monomera GMA (40 mas%) i EGDMA (60mas%) i konstantnim sadržajem inertne komponente (90 mas% cikloheksanola i 10 mas% dodekanola). U cilju razjašnjenja uticaja vrste alifatskih alkohola u inertnoj komponenti na parametre porozne strukture kopolimera sintetisano je pet uzoraka u kojima je dodekanol zamenjen sa butanolom (K-10/4), oktanolom (K-10/8), dekanolom (K-10/10), dodekanol (K-10/12), tetradekanolom (K-10/14) i heksadekanolom (K-10/16). U oznakama uzoraka slovo K označava kopolimer poli(GMA-*co*-EGDMA). Prvi broj u oznaci uzorka označava maseni udeo alifatičnog alkohola u inertnoj komponenti, a drugi, broj C-atoma u alkoholu. Krive raspodela zapremina pora po prečnicima pora za sintetisane uzorke kopolimera, određene su metodom živine porozimetrije, i prikazane su na slici 44.



Slika 44. Krive raspodela zapremine pora po prečnicima za kopolimere sa različitim alifatskim alkoholima u inertoj komponenti

Zapaža se da kod četiri uzorka K-10/4, K-10/8, K-10/10 i K-10/12 nema značajnih promena u ukupnoj zapremini pora i u vrednosti preovlađujućeg prečnika pora. Značajnije promene parametara porozne strukture su zapažene kod uzoraka kopolimera sintetisanih sa tetradekanolom, K-10/14 i heksadekanolom, K-10/12 kao inertnim komponentama. Vrednosti specifične površine sintetisanih kopolimera određene su metodom živine porozimetrije, dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 18.

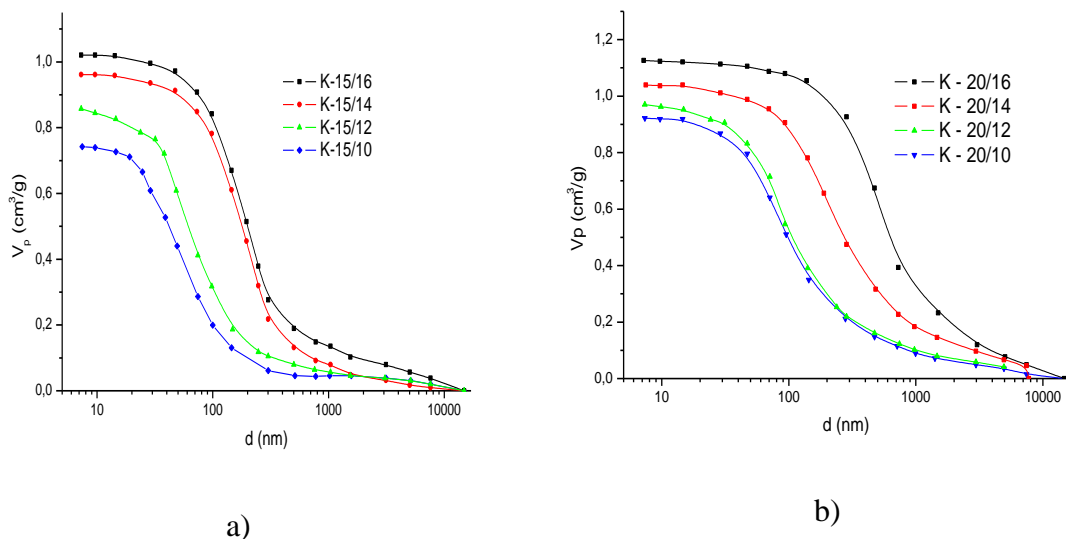
Tabela 18. Parametri porozne strukture uzoraka kopolimera sa različitim alifatskim alkoholima pri masenom udelu od 10 mas% i konstantnom udelu ciklohekanola

Uzorak	S_{Hg} , (m^2/g)	V_p , (cm^3/g)	P, (%)	d_p , (nm)
K-10/4	70	0,580	41	34
K-10/8	56	0,550	40	39
K-10/10	53	0,560	40	43
K-10/12	50	0,610	42	51
K-10/14	47	0,740	47	63
K-10/16	33	0,755	48	84

Uočeno je smanjenje vrednosti specifične površine, S_{Hg} svih uzoraka u funkciji broja C-atoma u molekulu alifatskog alkohola. Uzorak K-10/4, sa 4 molekula ugljenika ima specifičnu površinu od $70 m^2/g$, a uzorak K-10/16, sa 16 atoma ugljenika ima specifičnu površinu od $33 m^2/g$. Poroznost kopolimera sintetisanih sa alifatskim alkoholima sa 4, 8, 10 i 12 atoma ugljenika je od 40 do 42 %, tako da se dodekanol u

inertnoj komponenti može uspešno zameniti bilo kojim od ovih alifatskih alkohola. Znatno veći uticaj na parametre porozne strukture je ustanovljen kod kopolimera sintetisanih sa alifatskim alkoholom sa 14 i 16 atoma ugljenika.

Da bi se ispitao uticaj udela alifatskog alkohola na parametre porozne strukture kopolimera, pod istim eksperimentalnim uslovima sintetisane su dve serije uzoraka u kojima je sadržaj alifatskog alkohola iznosio 15 i 20 mas%, u inertnoj komponenti u prisustvu dekanola, dodekanola, tetradekanola ili heksadekanola zajedno sa cikloheksanolom. Na slici 45a i 45b su prikazane porozimetrijske krive za ove dve serije uzoraka.



Slika 45. Krive raspodele zapremine pora po prečnicima za kopolimere sa različitim masenim udelima alifatskog alkohola u inertnoj komponenti a) za 15 mas% i b) 20mas%

Iz prikazanih krivih raspodela zapremine pora po prečnicima za kopolimere sa različitim alifatskim alkoholima: dekanolom, dodekanolom, tetradekanolom i heksadekanolom i udelom od 15 i 20 mas%, ukupna zapremina pora i srednji prečnik pora sintetizovanih kopolimera rastu. U tabeli 22. su dati svi parametri porozne strukture sintetisanih uzoraka sa 10, 15 i 20 mas% alifatskog alkohola u inertnoj komponenti.

Tabela 19. Parametri porozne strukture kopolimera sa dekanolom, dodekanolom,

tetradekanolom i heksadekanolom sa udelom od 10, 15 i 20 mas% [45,46]

Uzorak	S_{Hg} , m^2/g	V_p , cm^3/g	P, %	d_p , nm
K-10/10	53	0,560	40	43
K-15/10	52	0,740	47	60
K-20/10	40	0,920	53	89
K-10/12	50	0,610	42	51
K-15/12	47	0,855	51	76
K-20/12	31	0,960	54	127
K-10/14	47	0,740	47	63
K-15/14	42	0,960	53	101
K-20/14	33	1,060	56	170
K-10/16	33	0,755	48	84
K-15/16	34	1,020	55	117
K-20/16	12	1,125	57	341

Rezultati prikazani u tabeli 19. pokazuju da povećanje sadržaja alifatskog alkohola u inertnoj komponenti značajno utiče na poroznu strukturu kopolimera poli(GMA-co-EGDMA). Ukupna zapremina pora i srednji prečnik pora sintetizovanih kopolimera poli(GMA-co-EGDMA) raste sa povećanjem udela alkohola u inertnoj komponenti, dok se specifična površina dobijenih kopolimera smanjuje. Zapažen je veći uticaj na parametre porozne strukture kod uzoraka sa alifatskim alkoholom tetradekanolom i heksadekanolom, kao i kod uzoraka sa većim sadržajem alifatskog alkohola (15 i 20 mas%). Ova konstatacija se može objasniti nastajanjem većih čestica (globula) i pora većih prečnika, reda veličine od 151 nm do 341 nm, kao i činjenicom da sa rastom molarne mase alkohola u inertnoj komponenti dolazi do smanjenja specifične površine nastalih kopolimera.

Iz predhodno dobijenih rezultata proističe da je uticaj vrste i udela umreživača na parametre porozne strukture veoma značajan, tako da za dalji rad udeo umreživača treba da bude veći od 10 mas%, dok je kao najpogodniji umreživač izabran etilenglikoldimetakrilat.

Na osnovu rezultata dobijenih izučavanjem uticaja vrste i udela alifatskog alkohola u inertnoj komponenti, najveće promene su zapažene kod uzorka sa najvećim brojem ugljenikovih atoma i najvećim masenim udelom. Međutim, kako je uticaj svih navedenih faktora veoma kompleksan i kako je pokazano da uticaj broja ugljenikovih atoma u alifatskom alkoholu od 4 do 12 nema velikog uticaja na poroznu strukturu kopolimera, u daljem radu smo se opredelili da uzorak K-20/14 da ga koristimo kao

polazni uzorak u sintezi kompozita. Iako se pokazalo da uzorak K-20/16 ima najveću ukupnu zapreminu pora i srednji prečnik pora od svih sintetisanih uzoraka, on nije pogodan za praktičan rad jer nije dobijen u obliku pravilnih sfernih čestica, što se vidi sa SEM snimka na slici 50 u poglavlju 4.3.4. Umesto njega, za dalja istraživanja i sintezu kompozita izabran je uzorak K-20/14 koji ima nešto manju ukupnu zapreminu pora i srednji prečnik pora od pomenutog uzorka, ali su postupkom suspenzione kopolimerizacije dobijene sferne čestice.

4.3. Uticaj dodatka smektita na poroznu strukturu kompozita na bazi glicidilmetakrilata

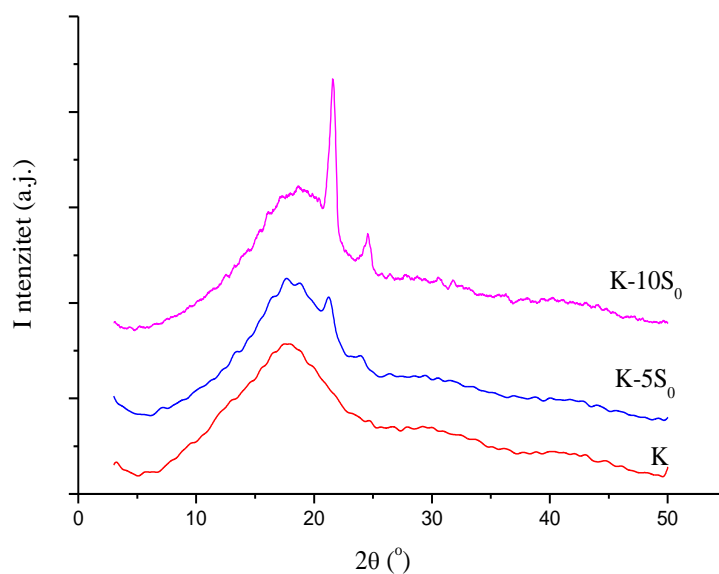
Kompoziti na bazi polimera i glina kombinuju strukturalna, fizička i hemijska svojstva ova dva materijala [48,49]. Gline su prirodni materijali sa slojevitom strukturom, velikim kapacitetom katjonske izmene i imaju međuslojni prostor u koji je moguće ugraditi organske molekule. Potvrđeno je da dodatak gline u polimernu matricu poboljšava različita svojstva samih polimera, najčešće mehanička i termička [50], a o uticaju na porozna svojstva ima veoma malo podataka. Povećan interes za umrežene makroporozne kopolimere na bazi glicidilmetakrilata, GMA, kako sa praktičnog, tako i fundamentalnog aspekta, potiče od činjenice da se epoksidna grupa u molekulu GMA može relativno jednostavno prevesti u keto, amino ili karboksilnu grupu, što omogućava njihovu primenu kao adsorbenta, membrana, nosača katalizatora ili biokatalizatora [109-113]. Da bi se omogućila primena ovih makroporoznih kopolimera važno je pravilno dizajnirati porozna svojstva kao što su: veličina pora, raspodela zapremina pora po prečnicima i specifična površina. Sinteza kompozita na bazi makroporoznih kopolimera GMA i smektita treba da omogući poboljšanje termičkih i mehaničkih svojstava kopolimera sa definisanom poroznom strukturom. U literaturi je pokazana sinteza nanokompozita homopolimera poli(GMA) sa Na-smektitom, interkalativnom polimerizacijom pri kojoj dolazi do ugradnje polimernih lanaca u strukturu Na-smektita i povećanja međuslojnog rastojanja [59-62].

U ovom radu je ispitana mogućnost sinteze kompozita suspenzionom kopolimerizacijom na bazi monovinilnog monomera (glicidilmetakrilata, GMA) i divinilnog monomera (etilenglikoldimetakrilata, EGDMA) kao umreživača u prisustvu inicijatora radikalne kopolimerizacije azobisisobutironitrila (AIBN) i inertne komponente. Odnos GMA i umreživača EGDMA je bio 60/40, dok je kao inertna komponenta korišćena smeša cikloheksanola i tetradekanola, (maseni udeo tetradekanola u smeši iznosio je 20 mas%). Sintetisana su tri kompozita. Dva kompozita sa dodatkom 5 i 10 mas% Ca-smektita (S_0) u reakcionoj smeši i obeleženi su kao uzorci K-5 S_0 i K-10 S_0 . Treći kompozit je sintetisan sa 10 mas% kiselo modifikovanog smektita (S_3) i označen kao K-10 S_3 . Za sintezu kompozita sa kiselo-modifikovanim smektitom izabran je uzorak tretiran sa 3M HCl u kome je došlo do potpune katjonske izmene Na^+ , Ca^{2+} i K^+ , ali je samo delimično narušena struktura oktaedarskih slojeva smektita. XRD analizom je potvrđeno da nije došlo do gubitka refleksije

koja potiče od 001 ravni a refleksija koja odgovara 110 i/ili 020 ravni je gotovo nepromenjena, dok je stepen amorfizacije mali. Uzorak S₃, ima dovoljno razvijenu poroznu strukturu u mikro-, mezo- i makro porama i specifičnu površinu od 220 m²/g.

4.3.1. Rendgeno-difrakciona analiza ispitivanih uzoraka poli(GMA-co-EGDMA) i njegovih kompozita sa smektitom

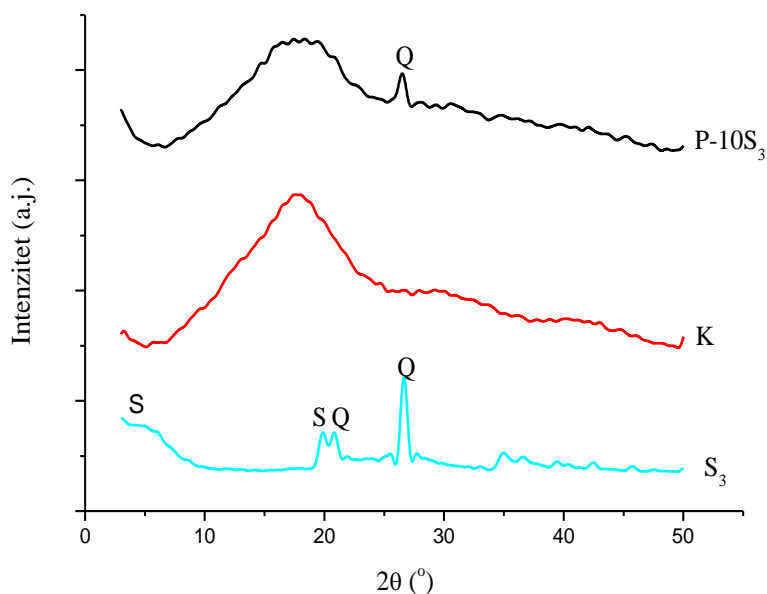
Difraktogrami praha kopolimera (K) i kompozita (K-5S₀, K-10S₀) su prikazani na slici 46.



Slika 46. Difraktogrami praha kopolimera (K) i kompozita (K-5S₀, K-10S₀)

Na difraktogramu uzorka kopolimera poli(GMA-co-EGDMA) postoji široki difuzioni pik za 2θ od 10 do 25° koji potiče od amorfne strukture umreženog kopolimera. Kopolimer ima veliki stepen umrežavanja i ne očekuje se pojava pravilnih kristalnih struktura koje bi imale oštre difrakcione pikove.

Na difraktogramu se takođe uočava široki difuzni pik u istoj oblasti 2θ za uzorke kompozita, K-5S₀ i K-10S₀ (kompozit sa 5 mas% i 10 mas% Ca-smektita u polaznoj reakcionoj smeši). Kod ovih uzoraka kopolimera zapažena su dva pika na $2\theta \sim 21^\circ$ i $2\theta \sim 24^\circ$, što ukazuje na prisustvo kristalne faze kod kompozita. Kao i kod osnovnog kopolimera tako i kod ova dva uzorka kompozita javlja se maksimum na $2\theta \sim 18^\circ$. Difraktogrami kiselomodifikovanog smektita (S₃), sintetisanog kopolimera (K) i kompozita K-10S₃, prikazani su na slici 47.



Slika 47. Difraktogrami praha uzoraka S₃, K i K-10S₃

Kod uzorka S₃, koji je modifikovan 3M HCl izražene su refleksije smektitne faze (S) kao i veoma izražene refleksije kvarca (Q). Kako je tokom kiselinske modifikacije smektita došlo do delimičnog narušavanja slojevite strukture uočena je pojava amorfnе faze.

Na difraktogramu praha kompozita, K-10S₃, kao i kod kompozita sa nemodifikovanim Ca-smektitom uočava se široki difuzni pik koji potiče od amorfnе kopolimerne matrice. Slabo izraženi difrakcioni pikovi kod kompozita, koji potiču od smektita ukazuju da je smektit dispergovan u polimernu matricu tj. ugradio se u jezgra kopolimera u toku kopolimerizacije. Iako su refleksije koje potiču od smektita manjeg intenziteta i većim delom se preklapaju sa difuznim pikom koji potiče od samog kopolimera, ipak pri uglovima 2θ manjim od 5° postoji krak pika koji potiče od 001 refleksije smektita i čiji maksimum se nalazi ispod granice detekcije instrumenta 2θ < 3°. Takođe, uočava se pik koji potiče od faze kvarca (Q).

Kod kompozita poli(GMA)/Na-smektita [62] sintetisanog slobodno radikalnim mehanizmom bez prisustva umreživača, polimerni lanci izvršili su interkalaciju u međuslojni prostor Na-smektita, pri čemu je pik koji potiče od 001 refleksije smektita bio na 2θ ~ 3,5° i bilo je moguće registrovati ga na difraktogramu praha u opsegu 2θ od 3 do 40°.

4.3.2. Hemijska analiza ispitivanih uzoraka poli(GMA-co-EGDMA) i njegovih kompozita sa smektitom

Ispitivani uzorci kompozita sintetisani su suspenzionom polimerizacijom sa dodatkom 5 i 10 mas% smektita (uzorci K-5S₀, K-10S₀) i sa dodatkom 10 mas% kiselinom modifikovanog smektita (uzorak K-10S₃) u odnosu na udeo monomera i umreživača (GMA i EGDMA). Maseni udeo polimerne i neorganske komponente koje su ugrađene u makroporozni kopolimer je određen hemijskom analizom i rezultati su prikazani u tabeli 20.

Tabela 20. Hemijski sastav kopolimera poli(GMA-co-EGDMA) i kompozita

<i>Uzorak</i>	C (mas %)	H (mas %)	Sadržaj polimerne komponente (mas %)
K	57,91	7,96	100,00
K-5S₀	58,19	6,41	97,45
K-10S₀	62,30	7,99	96,74
K-10S₃	52,72	6,89	93,50

Hemijski sastav sintetisanog kopolimera (K) je u dobroj saglasnosti sa teorijskim vrednostima (59,85 mas % ugljenika i 7,06 mas % vodonika) za kopolimer u kome je odnos GMA prema EGDMA 60:40. Razlika između eksperimentalnih i teorijskih vrednosti je minimalna i u okvirima je granica za suspenzionu kopolimerizaciju [37]. Silikatnom analizom je određen udeo neorganske komponente u kompozitu. Prilikom termičkog razaranja potvrđeno je da kopolimer ne sadrži mineralni ostatak. Sadržaj oksida metala u ispitivanim uzorcima kompozita prikazan je u tabeli 21.

Tabela 21. Sadržaj oksida metala u ispitivanim uzorcima kompozita

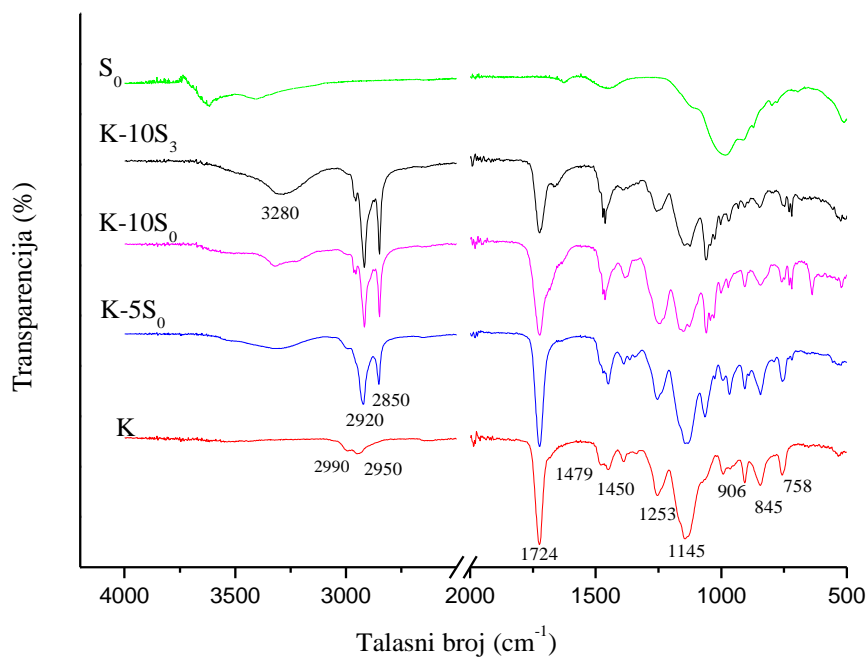
<i>Uzorak</i>	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Σ MgO, CaO, NaO, K ₂ O	Ukupno (mas%)
K-5S₀	1,70	0,53	0,17	0,15	2,6
K-10S₀	2,19	0,68	0,22	0,17	3,3
K-10S₃	4,66	1,13	0,46	0,25	6,5

Rezultati prikazani u tabeli 21. pokazuju da je ugradnja smektita u kopolimernu matricu bolja prilikom sinteze kompozita sa kiselinom modifikovanim smektitom. Kod uzorka K-10S₃ ugrađeno je u polimernu strukturu ukupno 6,5 mas% oksida metala, dok je kod uzorka

K-10S₀ ugrađeno dvostruko manje 3,3 mas%. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je smektit modifikovan kiselinom uspešnije ugrađuje u makroporoznu kopolimernu matricu poli(GMA-*co*-EGDMA), zbog prisustva kiselih centara na površini smektita koji omogućavaju kopolimerizaciju [113].

4.3.3 IC spektri ispitivanih uzoraka poli(GMA-*co*-EGDMA) i njegovih kompozita sa smektitom

Na osnovu difrakcione i hemijske analize uzoraka kompozita utvrđeno je prisustvo neorganske komponente, sa sadržajem od 6,5, 3,3 i 2,6 mas % i pri čemu nije potvrđeno da je došlo do ugradnje polimera u međuslojni prostor oktaedarskih i tetraedarskih slojeva smektita. Neorganska komponenta je zastupljena u malom procentu u odnosu na masu kopolimera, poli(GMA-*co*-EGDMA) i njen uticaj na strukturu praćen je kroz pojavu novih traka ili promenu intenziteta postojećih traka u IC spektru. Na slici 48. uporedo su prikazani IC spektri: kopolimera, kompozita i polaznog nedomodifikovanog smektita.



Slika 48. IC spektri S₀, K, K-5S₀, K-10S₀ i K-10S₃

U tabeli 22. prikazane su karakteristične IC- trake kopolimera i kompozita [37, 113-115].

Tabela 22. Karakteristične IC trake kopolimera (K) i kompozita K-5S₀, K-10₀ i K-10S₃

Uzorak Trake, cm ⁻¹	K	K-5S ₀	K-10S ₀	K-10S ₃
vOH	-	3320	3325	3280
vCH	2990	2990	2964	-
vCH	2950	-	2953	2954
vCH	-	2921	2915	2915
vCH	-	2850	2848	2848
v(C=O)	1724	1724	1724	1724
δOH	-	-	-	1620
δCH epoksi	1479	1471	1471	1473
δCH epoksi	1450	1449	1463	1460
v(C-O)	1253	1253	1246	1257
v(C-O)	1145	1144	1145	1145
Epoksi, asimetrično	906	906	906	907
Epoksi, asimetrično	845	844	844	848
Epoksi, asimetrično	758	756	756	750

IC spektar kopolimera poli(GMA-*co*-EGDMA) sadrži deformacione vibracije koje su karakteristične za epoksidni prsten, odnosno apsorpcione trake na 906, 845 i 758 cm⁻¹ koje potiču od asimetričnih vibracija celog prstena i srednjeg su intenziteta. Trake na 1470-1450 cm⁻¹ potiču od istežućih vibracija δ(CH) koje su takođe karakteristične za epoksidnu grupu. Trake koje potiču od estarske karbonilne grupe na 1250 i 1145 cm⁻¹ se pripisuju vibraciji v(C-O) i na 1724 cm⁻¹ v(C=O). Trake na 2990 i 2950 cm⁻¹ potiču od istežuće vibracije v(CH).

Na IC spektrima uzoraka kompozita uočavaju se i sve trake koje su se nalazile i kod polaznog kopolimera: v(C=O) na 1724 cm⁻¹, δ(CH) na ~1450-1470 cm⁻¹, v(C-O) na 1145 i 1250 cm⁻¹, i pojavljuju se nove oštre trake, koje potiču od istežućih v(CH) vibracija na ~2915 i 2850 cm⁻¹ koje nisu postojale u polaznom kopolimeru. Ove trake potiču od istežuće v(CH) vibracije (metilenske grupe), dok je apsorpciona traka na 1467 cm⁻¹ pripisana deformacionim vibracijama ove grupe[115].

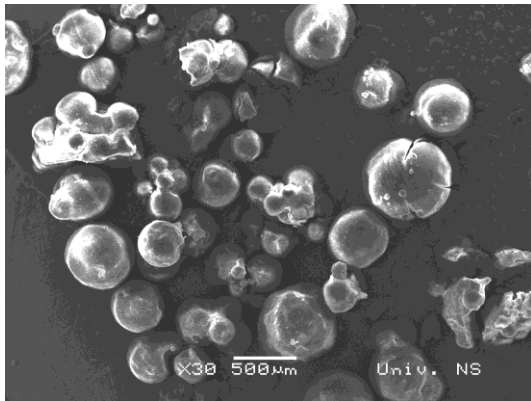
Svi kompoziti imaju veoma široke trake na ~ 3300 cm⁻¹ koje potiču od istežućih OH vibracija. Ove trake imaju veći intenzitet kod kompozita sa većim udelom smektitne faze, a posebno je izražena kod kompozita K-10S₃, kod koga se uočava pojava trake na 1620 cm⁻¹

koja potiče od deformacionih OH vibracija koje potiču od neorganske komponente kompozita. U intervalu talasnih brojeva od $950\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ trake koje potiču od smektita (Al-O-Al, Al-O-Mg, Al-O-Fe i Si-O-Si) i trake od kopolimera se poklapaju tako da se ne mogu uočiti kao izdvojene trake.

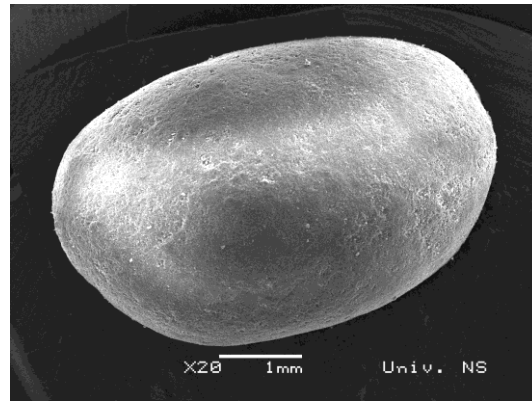
4.3.4. SEM uzoraka poli(GMA-*co*-EGDMA) i njegovih kompozita sa smektitom

Morfološki izgled makroporoznih čestica umreženog kopolimera (K), sintetisanog suspenzionom polimerizacijom je rezultat umrežavanja u prisustvu inertne komponente koju čini smeša cikloheksanola i tetradekanola. Lanci kopolimera kako se reakcija odvija bubre sve manje i postaju sve više isprepletani, tako da se kopolimer koji je nerastvoran u reakcionoj smeši, izdvaja u obliku nove faze. Od primarno nastalih jezgara kopolimera tokom dalje kopolimerzacije nastaju globule, osnovne morfološke jedinice makroporoznog kopolimera. Tako nastale globule zatim rastu i povezuju se u agregate. Agregati ostaju dispergovani unutar tečne faze koja je bogata inertnom komponentom i dalje se povećavaju. U završnoj fazi kopolimerizacije, agregati se međusobno povezuju u čestice, pri čemu nastaje makroporozna struktura. Svaka čestica makroporoznog kopolimera (K) se sastoji iz međusobno povezanih mikrosfera (globula). Čestice su pravilnog, sfernog oblika, neprozirne i imaju permanentnu poroznost.

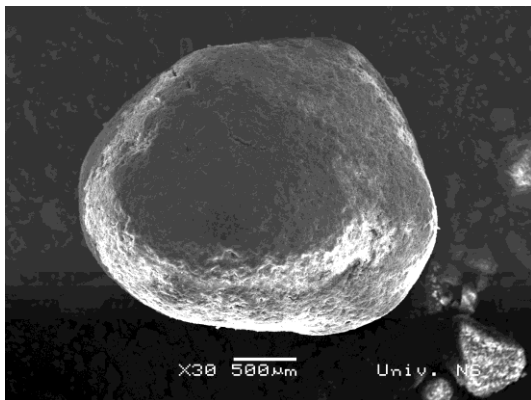
Uticaj ugradnje smektitne i kiselo modifikovane smektitne komponente na morfologiju kopolimera prikazan je na slikama 49 i 50. Na slici 49 prikazane su čestice sintetisanih uzoraka K, K-5S₀, K-10S₀ i K-10S₃ pri malom uvećanju (20 ×), dok je na slici 50 prikazana makroporozna struktura uzoraka.



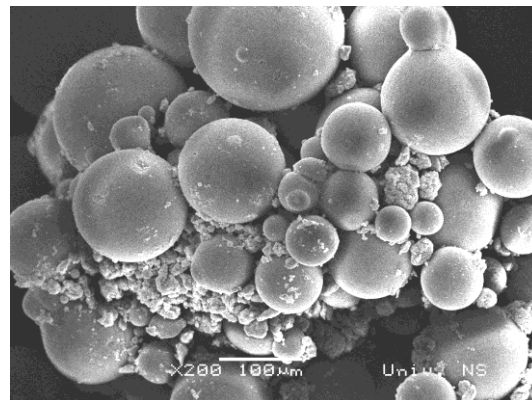
K



K-5S₀



K-10S₀

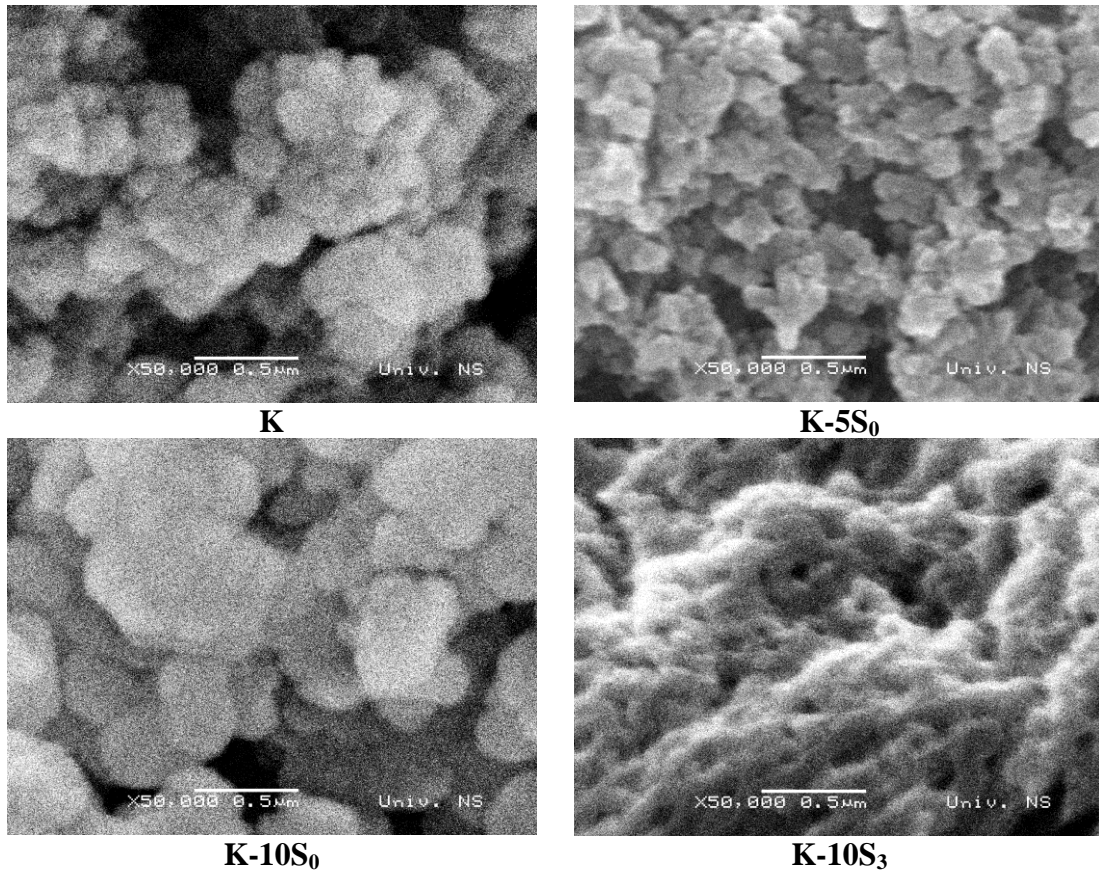


K-10S₃

Slika 49. SEM snimci čestica polaznog kopolimera i njegovih kompozita sa smektitom

Dodatak nemodifikovanog Ca^{2+} smektita u suspenziju pri sintezi uzoraka K-5S₀ i K-10S₀ utiče na oblik čestica kompozita. Čestice ovih kompozita imaju nepravilan elipsoidan oblik i krupnije su u odnosu na čestice kopolimera (K), jer je dodat nemodifikovan smektit koji je bazan. Čestice kopolimera, K i kompozita, K-10S₃ su sfernog oblika. Čestice kompozita sa kiselo tretiranim smektitom su sitnije u odnosu na kompozit sa česticama nemodifikovanog smektita i prečnik sfera kreće se u širokom opsegu 1- 300 μm . Uočavaju se aglomerati veoma sitnih i krupnijih sfernih čestica. Sitnije čestice su elektrostatičkim silama spojene sa krupnijim česticama, tako da se mogu uočiti sitnije čestice na sfernoj površini krupnijih čestica (50-200 μm).

Na slici 50. prikazani su SEM snimci čestica polaznog kopolimera i njegovih kompozita sa smektitom, pri istom uvećanju (50000 \times).



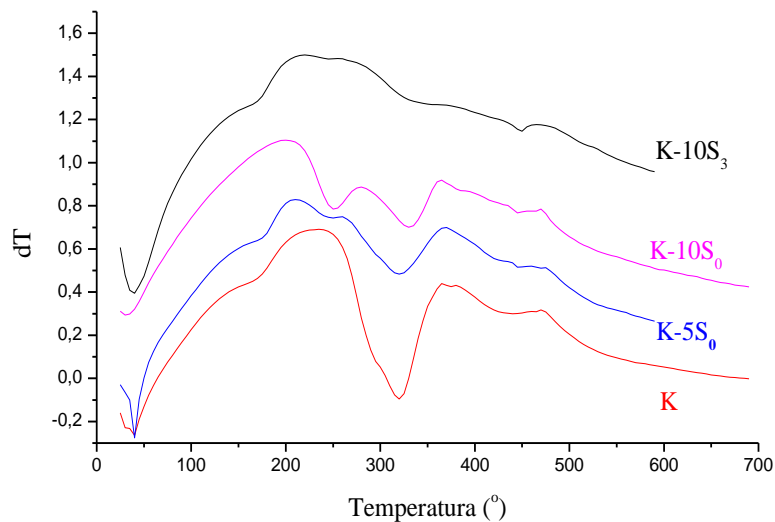
Slika 50. SEM snimci čestica polaznog kopolimera i njegovih kompozita sa smektitom

Na SEM snimcima uzorka kopolimera uočava se prisustvo aglomerata globula odvojenih širokim kanalima, koji predstavljaju osnovu makroporozne strukture ovog materijala. Sličan izgled uzorka prisutan je i kod kompozita sintetisanih korišćenjem Ca-smektita. Sva ova tri uzorka se razlikuju u veličini aglomerata i kanala između njih. Morfologija kompozita sintetisanog korišćenjem kiselinom modifikovanog smektita se razlikuje od izgleda prethodna tri uzorka, jer se na drugačiji način formiraju globule. Umesto pojedinačnih globula na uzorku se uočava kontinualna masa kompozita ispresecana mrežom pora.

4.3.5. Termička analiza uzoraka poli(GMA-co-EGDMA) i njegovih kompozita sa smektitom

Kopolimer poli(GMA-co-EGDMA) je termički stabilan u temperaturnom intervalu od 50 do 100 °C. Da bi se poboljšala njegova termička stabilnost ojačanje polimerne matrice se vrši dodatkom neorganske komponente, kao što je smektit, u iznosu od 2-10 mas% [17,49,57].

DTA krive kopolimera poli(GMA-co-EGDMA) i kompozita sa Ca-smektitom i kiselinom modifikovanim smektitom su prikazane na slici 51.



Slika 51. DTA dijagrami za uzorke poli(GMA-co-EGDMA) i njegovih kompozita

Kopolimer počinje da degradira na temperaturi od 125 °C. Kod kompozita K-5S₀ i K-10S₀ degradacija se pomera ka višim temperaturama sa povećanjem sadržaja smektitne komponente u kompozitu (130 °C za kompozit sa 5 mas% smektita i 200 °C za uzorak sa 10 mas% smektita). Karakteristični endotermni pikovi za sve ispitavane uzorke prikazani su u tabeli 23.

Tabela 23. Pregled temperatura endotermnih pikova poli(GMA-co-EGDMA) i njegovih kompozita

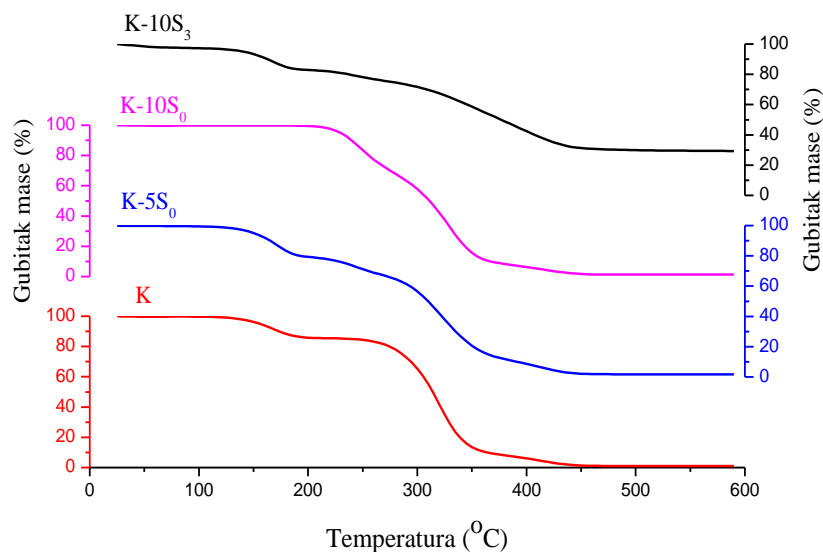
Uzorak	Maksimum endotermnih pikova (°C)		
K	170	-	320
K-5S₀	170	245	324
K-10S₀	-	250	330
K-10S₃	170	-	-

Prvi i drugi stupanj degradacije kompozita sa ugrađenim Ca-smektitom i kiselo modifikovanim smektitom odvijaju se na istim temperaturama na 170 °C i 245-250 °C kao i kod polaznog kopolimera. Treći stupanj degradacije kod kompozita sa kiselo modifikovanim smektitom nije jasno izražen, dok je kod kopolimera na 320°C i pomera se ka višim temperaturama sa porastom sadržaja Ca-smektita u kompozitu.

Kao što su pokazali Kashiwagi i saradnici [116] termička degradacija polimetilmetakrilata (PMMA) odvija se u tri stupnja. Najmanje stabilan korak (oko 165 °C) potiče od cepanja veza H–H (glava-za-glavu), energija disocijacije veze H–H manja je od energije veze C–C u glavnom lancu. Drugi stupanj (oko 270 °C) predstavlja cepanje nezasićenih veza, i poslednji stupanj (oko 350 °C) predstavlja nasumično cepanje polimernog lanca [116-118].

Ustanovljeno je da se termička degradacija kopolimera poli(GMA-co-EGDMA) i kompozita sa Ca-smektitom se odvija na analogan način. Degradacija kompozita sa kiselo modifikovanim smektitom nema izražene endotermne pikove, već samo blage promene na DTA krivoj na temperaturama iznad 300 °C, tako da se kod ovog kompozita ne može govoriti o stupnjevima termičke degradacije.

Rezultati termogravimetrijske analize kopolimera i njegovih kompozita sa Ca-smektitom i kiselinom modifikovanim smektitom prikazani su na slici 52.



Slika 52. TG krive uzoraka poli(GMA-co-EGDMA) i njegovih kompozita

Kod kopolimera (K) se zapaža gubitak mase u prvom stupnju termičke degradacije (do 200° C) koji iznosi ~ 10 mas %. U drugom stupnju razgradnje (200 -350 °C) taj gubitak postaje značajan i iznosi ~ 86,5 mas %. U intervalu od 350-450 °C uočava se kontinualni gubitak mase kod kopolimera. Kod kompozita K-5S₀ i K-10S₀, sa različitim sadržajem Ca-smektita (5 i 10 mas%) uočen je postepen gubitak mase u drugom stupnju razgradnje. Kompozit koji sadrži kiselinom modifikovani smektit ima postepen gubitak mase u intervalu od 130-450 °C. Vrednosti mase ostatka ispitivanih uzoraka pri termičkoj razgradnji na 350 i 600 °C prikazane su u tabeli 24.

Tabela 24. Termička stabilnost ispitivanih uzoraka

Uzorak	$\Delta m_{350^\circ C}$ (mas %)	$\Delta m_{600^\circ C}$ (mas %)
K	86,5	99,8
K-5S₀	79,4	97,4
K-10S₀	84,3	96,7
K-10S₃	41,4	70,7

Gde je $m_{350^\circ C}$ – gubitak mase do 350 °C, a $m_{600^\circ C}$ – gubitak mase do 600 °C

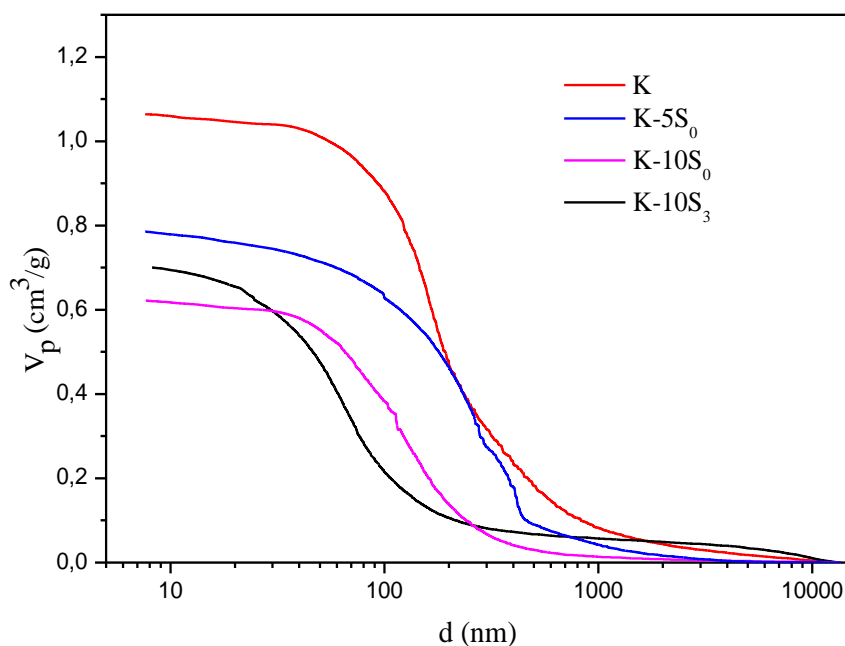
Upoređujući kompozite K-10S₀ i K-10S₃ koji su sintetisani pri istom odnosu neorganske i polimerne komponente uočeno je da je došlo do različitog stepena ugradnje

smektita, 3,3 mas% u uzorku K-10S₀ i 6,5 mas% u uzorku K-10S₃, što je potvrđeno hemijskom analizom. Međutim, količina nerazgrađenog ostatka ($m_{600^\circ C}$) za ova dva kompozita se bitno razlikuje. Kompozit sa polaznim smektitom (S₀) ima gubitak mase od 96,7 % što odgovara količini prisutne neorganske supstance. Nasuprot tome, gubitak mase kod kompozita K-10S₃ na temperaturi od 600 °C iznosi 70,7 mas % što znači da je količina nerazgrađenog ostatka u kompozitu 29,3 mas %, što je višestruko više od količine ugrađene neorganske komponente. Na osnovu toga se može pretpostaviti da ugradnja kiselo modifikovanog smektita (S₃) u kopolimer sprečava cepanje kopolimernog lanca i na taj način usporava termičku degradaciju kompozita u temperaturnom intervalu od 200 do 400 °C.

4.3.6. Porozna svojstva kopolimera poli(GMA-*co*-EGDMA) i njegovih kompozita sa smektitom

Primena umreženih makroporoznih kopolimera poli(GMA-*co*-EGDMA) zavisi od njihove porozne strukture i raspodele veličine pora. Ukoliko se koristi kao pakovanje za hromatografiju, kopolimer treba da ima male pore i usku raspodelu molekulskih masa [37]. Sa druge strane, primena kopolimera za razdvajanje proteina, katalitičke reakcije na kopolimerima, zahteva postojanje makropora (> 50 nm) koje omogućuju neometanu difuziju agenasa kroz kopolimer [31].

Upravo iz tog razloga, ispitani su uslovi sinteze kao i reakcione komponente koje utiču na parametre porozne strukture poli(GMA-*co*-EGDMA) i njihovih kompozita dobijenih suspenzionom kopolimerizacijom. Poroznost makroporoznih kopolimera i njihovih kompozita sa smektitom se kvantitativno opisuje sledećim parametrima porozne strukture: specifičnom zapreminom pora, raspodelom zapremine pora po njihovim prečnicima, specifičnom površinom i ukupnom poroznošću. Integralne krive raspodele zapremine pora po prečnicima dobijene metodom živine porozimetrije, za kopolimer K, kompozite: K-5S₀, K-10S₀ i K-10S₃ prikazane su na slici 53.



Slika 53. Integralne krive raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za uzorke: K, K-5S₀, K-10S₀ i K-10S₃

Integralne krive raspodele zapremine pora po prečnicima ispitivanih uzoraka kopolimera i kompozita imaju inverzni S oblik sa definisanom prevojnou tačkom. Vrednost najzastupljenijeg prečnika pora d_{max} dobijena je određivanjem prevojne tačke ovih krivih. Integralne krive raspodele pora za uzorke smektita pokazuju ravnomernu zastupljenos pora svih prečnika i nemaju prevojnou tačku. Integralna kriva dobijena za kompozit K-10S₃ nema plato u oblasti mezo pora (< 50 nm) već se zapaža blagi porast krive u mezoporoznoj oblasti ka manjim mezoporama i mikroporama. Izračunati parametri porozne strukture uzoraka i gustine kopolimera i kompozita dati su u tabeli 25.

Tabela 25. Parametri porozne strukture ispitivanih uzoraka K, K-5S₀, K-10S₀ i K-10S₃

Uzorak	ρ (g/cm ³)	S_{Hg} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	P (%)	d_{max} (nm)
K	1,26	33	1,06	56	170
K-5S₀	1,27	30	0,79	41	266
K-10S₀	1,28	29	0,62	49	166
K-10S₃	1,30	56	0,71	60	86

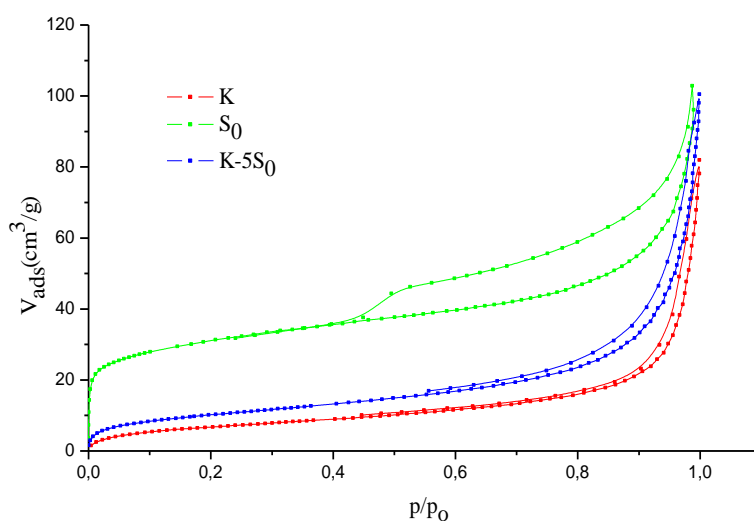
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 25 može se izvesti zaključak da se gustina kompozita povećava sa porastom sadržaja ugrađene smektitne komponente što je u potpunosti u skladu sa ponašanjem čestičnih kompozita. Vrednost specifične površine kompozita sa dodatkom Ca-smektita u iznosu od 5 i 10 mas % se neznatno menja u poređenju sa vrednošću za kopolimer. Međutim, vrednost specifične površine za kompozit K-10S₃ sa 10 mas% kiselo modifikovanog smektita (S₃) iznosi 56 m²/g, što ukazuje da se kiselo modifikovani smektit ugradio u polimernu matricu.

Zapaženo je da sa povećanjem sadržaja Ca-smektita u kompozitu dolazi do smanjenja ukupne zapremine pora u odnosu na čist kopolimer. Takođe, zbog nehomogene disperzije modifikovanog smektita u polimernoj matrici kod kompozita K-10S₃ se uočava pad ukupne zapremine, što ima za posledicu zgušnjavanje kompozita u odnosu na kopolimer. Kod kompozita P-10S₃ je uočena znatna promena najzastupljenijeg prečnika pora, što je posledica ugradnje modifikovanog smektita u polimernu matricu.

Fizisorpcija azota na ispitivanim uzorcima urađena je u cilju utvrđivanja da li i u kolikoj meri ugradnja smektitne komponente utiče na formiranje pora manjih od 50 nm. Radi preglednosti rezultata sve snimljene adsorpciono–desorpcione izoterme azota su grupisane i

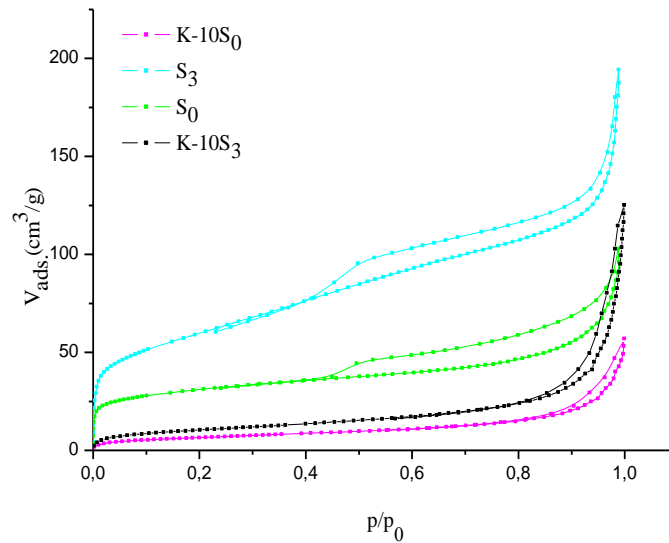
prikazane na slikama 54 i 55. Adsorpciono-desorpcione izoterme za smektit (S_0), kopolimer (K) i kompozit (K- $5S_0$) prikazane su na slici 54. Ispitivanje uticaja različite vrste smektitne komponente, Ca-smektita (S_0), i H-smektita (S_3), na poroznu strukturu kompozita K- $10S_0$ i K- $10S_3$ dat je slici 54.

Na osnovu snimljenih adsorpciono-desorpcionih izotermi korišćenjem BET-modela izračunate su vrednosti zapremine monosloja i konstante C_{BET} na osnovu kojih je izračunata specifična površina (tabela 26).



Slika 54. Adsorpciono – desorpcione izoterme za uzorke K, S_0 i K- $5S_0$

Po obliku adsorpciono-desorpcione izoterme možemo zaključiti da kod sintetisanog kopolimera i kompozita K- $5S_0$ interakcija adsorbat – adsorbens je vrlo slaba. Broj molekula adsorbata u monosloju je nizak sa povećanjem relativnog pritiska (p/p_0) srednja koncentracija molekula se povećava i dolazi do višeslojne adsorpcije na aktivnim mestima. Uočava se da je za relativne pritiske $p/p_0 > 0,5$ kod ovih uzorka veoma slabo prisutna kapilarna kondenzacija u mezoporama, za razliku od Ca-smektita kod koga je izražena kapilarna kondenzacija zbog prisustva mezopora.



Slika 55. Adsorpciono– desorpcione izoterme za uzorke S_0 , S_3 , $K-10S_0$ i $K-10S_3$

Adsorpciono-desorpcione izoterme smektita imaju sličan oblik i po IUPAC-ovoj klasifikaciji pripadaju tipu II sa histerezijsnom petljom tipa H3, što je karakteristično za mezoporozne materijale sastavljene od taktoida, čestica i agregata čestica sa porama tipa prskotina. Za razliku od njih prikazane adsorpciono-desorpcione izoterme sintetisanog kopolimera i svih kompozita imaju slabije interakcije adsorbat – adsorbens, manje izraženu histerezijsnu petlju i kapilarnu kondenzaciju. Zastupljenost mikro i mezopora kod kompozita i kopolimera je daleko manja nego kod smektita. Prisustvo neorganske komponente u kompozitu je malo, tako da porozna struktura kompozita zadržava karakter kopolimerne matrice.

Tabela 26. Parametri porozne strukture kopolimera, smektita i kompozita

Uzorak	V_m (cm^3/g)	C_{BET}	S_{BET} (m^2/g)	$V_{0,98}$ (cm^3/g)
K	5,90	42	26	0,06
K-5S₀	5,62	57	25	0,10
K-10S₀	6,55	60	28	0,08
K-10S₃	8,84	65	38	0,12
S₀	21,96	190	96	0,11
S₃	50,34	135	220	0,22

Poredeći parametre porozne strukture kompozita sa dodatim istim količinama Ca-smektita ($K-10S_0$) i H^+ -smektita ($K-10S_3$) zapaža se da kompozit sa H^+ -smektitom ima veću specifičnu površinu i veću ukupnu zapreminu pora. Od svih sintetisanih kompozita jedino

kompozit sa H^+ -smektitom pokazuje značajniji porast specifične površine u odnosu na polazni kopolimer. Efekat kiselosti površine kompozita, S_3 omogućio je veći stepen ugrađenosti neorganske komponente, što je uticalo na veći stepen modifikacije poroznih svojstva kopolimera.

Treba istaći da ugradnja smektitne komponente ne utiče značajno na formiranje pora manjih od 50 nm, tako da su za tumačenje porozne strukture kompozita pre svega relevantni rezultati dobijeni Hg-porozimetrijom. Sintetisani kopolimer i kompoziti su po svojoj strukturi makroporozni i zbog toga primenljivi kao nosači biokatalizatora [111,112].

Posmatrajući rezultate hemijske, XRD i IC analize može se zaključiti da je kod uzorka K-10S₃ sintetisanog sa kiselo modifikovanim smektitom došlo do najvećeg stepena ugradnje neorganske komponente u kompozit (6,5 mas %). Smektit modifikovan sa 3 M HCl-S₃ je zadržao slojevitou strukturu smektita uz delimičnu dealuminaciju oktaedarskih slojeva i povećan sadržaj amorfne faze. Modifikacija je izvršila zaobljavanje ivica taktoida i smanjenje veličine čestica, koje je praćeno povećanjem poroznosti i razvijanjem specifične površine (220 m²/g). Suspenzionom kopolimerizacijom došlo je do ugradnje kiselo modifikovanog smektita u kopolimernu matricu uz poboljšanje termičke stabilnosti i pomeranja raspodele veličine makropora ka nižim prečnicima pora i povećanja specifične površine, što je bitan preduslov za njihovu primenu kao adsorbensa, nosača katalizatora i biokatalizatora.

5. Zaključak

U ovom radu su ispitana porozna svojstva smektitne gline, poroznog kopolimera poli(GMA-*co*-EGDMA), kao i kompozita kopolimer/smektit.

Porozna svojstva smektitne gline iz ležišta „Bogovina“ iz Srbije zavise od uslova modifikacije sa HCl kiselinom. Utvrđeno je da u prirodnom ležištu ova glina predstavlja smešu minerala smektita i pratećih minerala kvarca, kalcita, ilita i feldspata.

Potvrđeno je da se modifikacijom smektitne gline HCl-kiselinom uklanja kalcit, a ostali prisutni minerali ostaju stabilni čak i pri koncentraciji kiseline od 7,5 M. Na osnovu rezultata XRD, IC, TG i SEM analiza utvrđeno je da u ispitivanim uzorcima S_{1,5}-S_{7,5} dolazi do izmene katjona već pri koncentraciji HCl od 1,5 M. To ima za posledicu promenu hemijskog sastava, morfološkog izgleda uzoraka, gubitak IC- trake na 1430 cm⁻¹, smanjenje hidrofilnosti uzoraka.

Dobijeni rezultati pokazuju da pri modifikaciji uzoraka (S₃) sa kiselinom koncentracije 3M dolazi do katjonske izmene Na⁺, Ca²⁺ i K⁺, delimičnog narušavanja oktaedarskih slojeva u strukturi smektita. Uzorci modifikovani sa kiselinom veće koncentracije pored navedenih promena imaju i povećanu količinu prisutne amorfne faze.

Modifikacija porozne strukture uzoraka S_{1,5} - S_{7,5} sa različitim koncentracijama HCl kiseline utiče na promenu zapremine makro, mezo i mikro pora. Rezultati dobijeni iz adsorpcione izoterme azota primenom jednačine Dubinina-Raduškeviča, pokazuju da dolazi do promene zapremine mikropora od 0,045 do 0,104 cm³/g što je posledica katjonske izmene i delimičnog narušavanja oktaedarskih slojeva u strukturi smektita.

Istovremeno u uzorcima S_{1,5}-S_{7,5} dolazi do povećanja zapremine mezopora od 0,047 do 0,224 cm³/g, što je posledica različitog slaganja taktoida u česticama smektita, kao i povećanja zapremine makropora od 0,33 do 0,85 cm³/g koje nastaju slaganjem samih čestica smektita.

Pokazano je da su suspenzionom kopolimerizacijom dobijeni porozni kopolimeri poli(GMA-*co*-EGDMA) pri optimalnom odnosu 60:40 monomera GMA i EGDMA. Porozna svojstva zavise od vrste umreživača, tako što dodekandioldimetakrilat i heksandioldimetakrilat daju neporozne kopolimere a etilenglikoldimetakrilat,

butandioldimetakrilat, bisfenol-A-dimetakrilat daju porozne kopolimere. Porozna struktura se neznatno menja ako je kopolimerizacija izvedena sa različitim alifatskim alkoholom.

Morfološka svojstva kompozita zavise od udela Ca-smektita i H-smektita u kopolimernoj matrici što pokazuje SEM analiza. Pokazano je da se samo u slučaju sa kiselo modifikovanim smektitom dobijaju čestice koje su iste veličine kao i kopolimerne, sa razvijenom makroporoznom površinom. Kompozit sa netretiranim smektitom ima značajan porast veličine čestica, čak i kada je prisutna vrlo mala količina od 2,6 i 3,3 mas%, usled kiselo bazne interakcije kopolimera i smektita. Rezultati pokazuju promenu poroznih svojstva sva tri kompozita. Kod kompozita sa kiselo modifikovanim smektitom je najrazvijenija specifična površina od $56 \text{ m}^2/\text{g}$, što je verovatno posledica interakcije aktivnih grupa kiselog smektita sa monomerom GMA i umreživačem EGDMA pri čemu se pojačava umrežavanje u procesu kopolimerizacije. Ova pretpostavka je potvrđena rezultatom termalne analize, jer je kompozit sa kiselim smektitom znatno termalno stabilniji u odnosu na kompozite sa netretiranim smektitom.

Literatura

1. G. Lagaly, *Applied Clay Science*, 15 (1999) 1-9
2. A. Vaccari, *Applied Clay Science*, 14 (1999) 161-198
3. F. Wypych, K. G. Satyanarayana, *Clay Surfaces*, Elsevir, 2004
4. D.F.Ovtcharenko, Yu. I. Tarasevich, N.M. Radul, I.I. Marcin, N.S. Dyachenko, S.V. Bondarenko, In: *Natural Sorbent Nauka*, Moskva, 1967
5. G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham, *Applied Clay Science*, 12 (1997) 329-347
6. A. Vaccari, *Cataysis Today*, 41 (1998) 53-71
7. P. Falaras, I. Kovanis, F. Lezou, G. Seiragakis, *Clay Minerals*, 34 (1999) 221-232
8. D.C.Sherrington, *European Polymer Journal*, 33 (1997)129-135
9. J.M. Sánchez, M. Hidalgo, V. Savado, *Reactive & Functional Polymers* 49 (2001) 215-224
10. E. Suárez, B. Paredes, F. Rubiera, M.Rendueles, M.A: Villa-Garcia, J.M. Díaz, *Separation and Purification Technology*, 27(2002) 1-10
11. E. Banu, A. A. Denizli, *International Journal of Biological Macromolecules*, 38 (2006) 99-106
12. F. Švec, J. Hradil, J. Čoupek, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 48 (1975)135-143
13. D.Horak, F. Švec, M.Bleha, J.Kalal, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 95 (1981) 109-115
14. D. Horak, F. Švec, M. Ilavsky, M. Bleha, J. Baldrian, J.Kalal, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 95 (1981) 117 -127
15. J.Lukaš, M.Bleha, F. Švec, J.Kalal, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 95 (1981) 129 -137

16. K. A. Carrado, F. Bergaya, Clay-based Polymer Nano-composites (CPN) The Clay Minerals Society, 2007
17. F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, Editors, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science vol. 1, Elsevier, Amsterdam (2006).
18. G.Brown, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, 311 (1984) 221-240
19. H.van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Studies in Surface Science and Catalysis, 58, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1991
20. F. R.Valenzuela Diaz, P. de Souza Santos, *Quimica Nova*, 24 (2001) 345-353
21. J. Konta, *Applied Clay Science*, 10 (1995) 275-335
22. K-P. Kröhn, *Applied Clay Science*, 23 (2003) 25-33
23. A.Neman, M. Pelletier, F. Villieras, *Applied Clay Science*, 22 (2003) 154-168
24. J.C. Santamarina, K.A.Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, *Canadian Geotechnical Journal* 39 (2002) 233-241
25. F. Rouquerol, J.Rouquerol, K Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999.
26. G. A Mills, J. Holmes, E.B. Cornelius, *Journal of Physics and Colloid Chemistry*, 54 (1950) 1170-1185
27. U. Flessner, D.J. Jones, J. Rozière, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellon, M. Trombetta, G. Busca, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168 (2001) 247-256
28. P. Komadel, D. Schmidt, J. Madejova, B. Čičel, *Applied Clay Science*, 5 (1990) 113-122
29. I. Novak, B. Čičel, *Clays and Clay Minerals*, 26 (1978) 341-344
30. P. Komadel, *Clay Minerals*, 38 (2003) 127-138
31. P. Laszlo, *Science*, 235 (1987) 1473
32. J.Temuujin, Ts. Jadambaa, G. Burmaa, Sh. Erdenechimeg, J. Amarasanaa, K.J.D. MacKenzie, *Ceramic International*, 30 (2004) 251
33. N. Jovanović, J. Janačković, *Applied Clay Science*, 6 (1991) 59-68

34. S. Brezovska, V. Boševska D. Burevski, *Journal of Serbian Chemical Society*, 63(9), (1998) 709-718
35. S. Mendioroz, J.A. Jares, I. Benito, C. Pesquera, P. Gonzales, C. Blanco, *Langmuir*, 3(5), (1987) 676-681
36. S. Jovanović, J. Đonlagić, Hemija makromolekula, TMF, Beograd, 2004
37. A. Nastasović, "Sinteza, svojstva i primena makroporoznih kopolimera", Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2003
38. D.C.Sherrington, *Chemical Communications*, 25 (1998) 2275-2286
39. J.Seidl, J.Malinsky, K.Dušek, W.Heitz, *Advances in Polymer Science*, 5 (1967) 113
40. K. A. Kun, R. Kunin, *Journal of Applied Polymer Science. Part A-1*, 6, (1968) 2689
41. O. Okay, *Progress in Polymer Science*, 25 (2000) 711-779
42. A. Guyot, M. Bartholin, *Progress in Polymer Science*, 8 (1982) 277
43. A. Guyot, *Synthesis and Separations Using Functional Polymers*, Wiley, New York, 1988
44. W. L. Sederel, G. J. De Jong, *Journal of Applied Polymer Science* 17 (1973) 2835
45. S.Jovanović, A.Knežević, K.Jeremić, N.Jovanović, V.Nikolić, *Journal of Serbian Chemical Society*, 57 (1992) 64-69
46. S. M. Jovanović, A. Nastasović, N. N. Jovanović, K. Jeremić, *Materials Science Forum*, 214 (1996)155-162
47. W. D. Callister, Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001
48. S. S. Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science*, 28 (2003) 1539-1641
49. M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, 28 (2000) 1-63
50. V. Mittal, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314 (2007) 141-151Metin Tanoglu , Yelda Ergün, *Composites: Part A* 38 (2007) 318-322
51. A. Okada, A. Usuki, *Materials Science and Engineering: C* 3 (1995) 109-115
52. L. Liu, Z. Qi, X. Zhu, *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (1999)1133–1138
53. H-L. Tyan, Y-C. Liu, K-H. Wei, *Polymer*, 40 (1999) 4877-4886

54. Z. Wang, T. Pinnavaia, *Journal of Chemical Materials*, 10 (1998) 3769-3771
55. M.Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, *Polymer* 41 (2000) 3887-3890.
56. Q. H. Zeng, D.Z. Wang, A. B. Yu, G.Q. Lu, *Nanotechnology*, 13 (2002) 549-553
57. W. Zhang, Y. Li, L. Wei, Y. Fang, *Materials Letter*, 57 (2003) 3366-3370
58. M. Tanoglu, Y. Ergün, *Composites: Part A* 38 (2007) 318-322
59. M. Çelik, M. Önal, *Journal of Polymer Research*, 14 (2007) 313-317
60. M. Çelik, M. Önal, *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (2004)1532–1538
61. Y. Someya, M. Shibata, *Polymer* 46 (2005) 4891-4898
62. H-J. Lu, G-Z. Liang, X-Y. Ma, B-Y. Zhang, X-B. Chen, *Polymer International* 53 (2004) 1545-1553
63. S. H. Gregg, K. S. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York , 1967
64. G.Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219
65. K. Sing, D.Everett, R.Haul, L. Moscou, R. Perolti, J.Rouguerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603
66. P. A. Webb, C. Orr, Analytical methods in fine particle technology, Micrometrics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, 1997
67. M. M Dubinin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 46 (1974) 351-356
68. D. Dollimore, G. R. Heal, *Journal of Applied Chemistry*, 14 (1964) 109-114
69. J.H. de Boer, A. van den Heuvel, B. G. Linsen, *Journal of Catalysis*, 3 (1964) 268-273
70. A. Lecloux, J.P. Pirard, *Journal of Colloid and Interface Science*, 70 (1979) 265-281.
71. S. J. Chipera, D. L. Bish, *Clays and Clay Minerals*, 49 (2001) 398-409
72. G.E. Christidis, *Applied Clay Science*, 13 (2), (1998) 79-98
73. W. P. Gates, J. S. Anderson, M. D. Raven, G. J. Churchman, *Applied Clay Science*, 20 (4-5) (2002) 189-197
74. S. Kaufhold, R. Dohrmann, K.Ufer, F.M.Meyer, *Applied Clay Science*, 22 (2002) 145-151

75. D. M. Moore, R. C. Reynolds Jr., X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd.ed.; Oxford University Press; Oxford, 1997
76. International Center for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 1990, Swarthmore, USA
77. S. Đurić, Metode istraživanja u kristalografiji, Tehnički fakultet, Čačak, SANU, Beograd, 2002
78. Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, Lj. Rožić, A. Rosić, Z. Nedić, D. Jovanović, *Clays and Clay Minerals*, 54(6), (2006) 699-704
79. A. Obut, I. Girgin, *Yerbilimleri*, 25 (2002) 1-10
80. C. Breen, F. D. Zahoor, J. Medejova, P. Komadel, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 5324-5331
81. Jugoslovenski standard JUS B. D8. 205, 1987
82. A. R. Mermut, A. F. Cano, *Clays and Clay Minerals*, 49 (2001) 31-386
83. J. Madejova, M. Janek, P. Komadel, H.-J. Herbert, H. C. Moog, *Applied Clay Science*, 20 (2002) 255-271
84. C.N. Rhodes, D.R. Brown, *Catalysis Letters*, 24 (1994) 285-291
85. M.P. Hart, D.R. Brown, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 212 (2004) 315-321
86. X. Lu, X. Cui, M. Song, *Minerals Engineering*, 16 (2003) 1303-1306
87. A. Cornelis, A. Gerstmans, P. Laslo, A. Mathy, I. Zieba, *Catalysis Letters*, 6 (1990) 103-110
88. E.T. Stepkowska, J.L.Perez-Rodriguez, C. Maqueda, E. Stranawska, *Applied Clay Science*, 24 (2004) 185-199

89. M. Wieczorek, T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 37 (2003) 131-140
90. P. Pushpalleth, S. Rugmini, M. Lalithambika, *Applied Clay Science*, 30 (2002) 141-153
91. G.E. Christidis, S. Kosiari, *Clays and Clay Minerals*, 51 (2003) 327-333
92. J. Medejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel, *Spectrochimica Acta Part A*, 54 (1998) 1397-1406
93. J. Medejova, *Vibrational Spectroscopy*, 31 (2003) 1-10
94. J. Madejova, P. Komadel, *Clays and Clay Minerals*, 49(5), (2001) 410-432
95. P. D. Garn, *Thermoanalytical methods of investigation*, Academic press New York, London, 1965
96. J.W. Stucki, D. L. Bish, F.A. Mumpton, *Thermal Analysis in Clay Science*, Clay Mineral Society, Colorado, USA, 1990
97. N. Jovanović, S. Brezovska, D. Burevski, V. Boševska, B. Panova, Z. Vuković, *Journal of Serbian Chemical Society*, 61(6), (1996) 453-460
98. Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, J. Krstić, A. Abu-Rabi, T. Novaković, D. Jovanović, *Materials Science Forum*, 494 (2005) 339-344
99. Z. Vuković, „Teksturalna svojstva smektita modifikovanog kiselinom“ *Magistarski rad*, FFH, Beograd, 2007
100. Z. Vuković, Lj. Rožić, T. Novaković, J. Krstić, D. Jovanović, *Proceedings of the 6th EUROCAT*, Innsbruck, Austria, (2003).
101. F. del Rey-Bueno, A. García-Rodríguez, A. Mata-Arjona, F.J. del Rey-Pérez Caballero, E. Villafranca-Sanchez, *Applied Surface Science*, 120 (1997) 340-354
102. D. Haffad, A. Chambellan, J.C. Lavalley, *Catalysis Letters*, 54 (1998) 227-233
103. F. Švec, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 144 (1986) 39-49
104. S. M. Jovanović, A. Nastasović, N. N. Jovanović, K. Jeremić, Z. Savić, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 219 (1994) 161-168
105. S. M. Jovanović, A. Nastasović, N. N. Jovanović, T. Novaković, Z. Vuković, K. Jeremić, *Hemijska industrija*, 11, (2000), 471-479.
106. S. Jovanović, A. Nastasović, *Hemijska Industrija* 58(11) (2001) 487-492

107. S. M. Jovanović, A. Nastasović, N. N. Jovanović, T. Novaković, Z. Vuković, K. Jeremić, *Hemijska Industrija* 54(11) (200) 471-479
108. A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević, T. Novaković, *Reactive & Functional Polymers* 58 (2004) 139–147
109. Lj. Malović, A. Nastasović, Z. Sandić, J. Marković, D. Đorđević, Z. Vuković, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 3326-333
110. N. Miletić, Z. Vuković, A. Nastasović, K. Loos, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 56(2009)196-201
111. N. Miletić, R. Rohandi, Z. Vuković, A. Nastasović, K. Loos, *Reactive & Functional Polymers*, 69 (2009)68-75
112. D.Horak, J.Labsky, J.Pilar, M.Bleha, Z.Pelzbauer, F. Švec, *Polymer* 34 (1993) 3481-3489
113. Jing Cao Dai, Ji Tai Huang, *Apply Clay Science* 15 (1999) 51-65
114. Y-L.Tu, C-C. Wang, C-Y. Chen, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 47 (2009) 4655-4669
115. T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, *Macromolecules*, 19 (1986) 2160-2168
116. H.L. Hampsch, J. Yiang, G. K. Wong, J.M. Torkelson, *Macromolecules*, 21 (1988) 528-530
117. A. Piracha, S. Zulfiqar, *Polymer Degradation and Stability*, 51 (1996) 27-34
118. P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 15 (1999) 11-29.
119. A. Steudel, L.F.Batenburg, H.R. Fisher, P.G.Weidler, K.Emmerich, *Applied Clay Science* 44 (2009) 105-115
120. L. Cui, N. H. Tarte, S. Ihl Woo, *Journal of Applied Polymer Science* 110 (2008) 784-790

Prilog 1.

72-1937		Wavelength= 1.54184					C				
CaCO ₃	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Calcium Carbonate	23.051	99	0	1	2	77.132	20	1	1	12	
	29.394	999*	1	0	4	78.418	1	2	2	3	
	31.424	19	0	0	6	80.223	1	1	3	1	
Calcite	35.966	140	1	1	0	80.932	5	3	1	2	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter:	39.403	177	1	1	3	81.502	22	2	1	10	
d-sp: Calculated	43.154	149	2	0	2	82.071	3	0	1	14	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 3.23	47.107	66	0	2	4	83.759	40	1	3	4	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)	47.490	188	0	1	8	84.791	18	2	2	6	
Ref: Borodin, V.L et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 245, 1099 (1979)	48.494	195	1	1	6	85.868	1	3	1	5	
	56.557	31	2	1	1	86.433	4	1	2	11	
	57.392	89	1	2	2						
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	58.058	11	1	0	10						
a: 4.994(2) b: c: 17.081(5) A: C: 3.4203	60.660	52	2	1	4						
α : β : γ : Z: 6 mp:	60.982	24	2	0	8						
Ref: Ibid.	61.356	24	1	1	9						
	63.043	19	1	2	5						
	64.654	59	3	0	0						
	65.585	32	0	0	12						
Dx: 2.703 Dm:	69.173	10	2	1	7						
	70.220	19	0	2	10						
	72.876	28	1	2	8						
Peak height intensity. R-factor: 0.019. PSC: hR10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 368.93.	73.655	6	3	0	6						
	76.264	12	2	2	0						

Mg₅OAl₁₀.75Cr_{0.25}Al_{1.00}Si_{3.00}O₁₀(OH)₈Magnesium Aluminum Chromium Silicate
Hydroxide

Chlorite, chromian

Rad.: CuKα₁ λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 0.58

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)

Ref: Phillips, T.L., Loveless, J.K., Bailey, S.W., Am.

Mineral., 65, 112 (1980)

Sys.: Triclinic

S.G.: C $\bar{1}$

a: 5.334(2) b: 9.228(3) c: 14.371(8) A: 0.5780 C: 1.5573

α: 90.530(6) β: 97.430(3) γ: 89.900(2) Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.661

Dm:

Peak height intensity. Specimen from Siskiyou Co., CA, USA.

R-factor: 0.056. C.D. Cell: a=5.334, b=14.371, c=5.325,

α=93.25, β=119.95, γ=82.57, a/b=0.3712, c/b=0.3706,

S.G.=P-1(2). PSC: aP36. Mwt: 562.05. Volume[CD]: 350.70.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
6.203	763	0	0	1	33.700	42	1	3	0	19.338	415	1	1	0	35.146	296	1	3	2
12.423	999*	0	0	2	34.679	224	1	3	1	19.338	72	1	1	0	35.358	442	2	0	1
18.681	840	0	0	3	34.762	234	1	3	1	19.615	19.615	1	1	1	35.358	1	3	2	
19.338	415	1	1	0	35.146	296	1	3	2	19.615	72	1	1	1	36.754	296	1	3	2
19.338	72	1	1	0	35.358	442	2	0	1	20.176	162	0	2	1	36.927	211	0	2	5
19.615	19.615	1	1	1	35.358	1	3	2		20.285	208	0	2	1	36.927	1	3	2	
19.615	72	1	1	1	36.754	296	1	3	2	20.972	185	1	1	1	37.534	92	1	3	3
20.176	162	0	2	1	36.927	211	0	2	5	20.972	185	1	1	1	37.785	180	2	0	2
20.285	208	0	2	1	36.927	1	3	2		21.884	244	1	1	2	37.785	1	3	3	
20.972	185	1	1	1	37.534	92	1	3	3	23.061	76	0	2	2	38.958	18	1	1	5
20.972	185	1	1	1	37.785	180	2	0	2	24.262	112	1	1	2	39.102	23	2	2	1
21.884	244	1	1	2	37.785	1	3	3		24.996	638	0	0	4	39.102	23	1	1	5
23.061	76	0	2	2	38.958	18	1	1	5	25.361	122	1	1	3	39.257	12	2	2	0
23.061	76	0	2	2	39.102	23	2	2	1	26.815	105	0	2	3	39.516	9	0	4	1
24.262	112	1	1	2	39.102	23	1	1	5	28.466	61	1	1	3	39.793	115	1	3	3
24.996	638	0	0	4	39.102	23	1	1	5	28.578	44	1	1	3	39.793	115	2	2	2
25.361	122	1	1	3	39.257	12	2	2	0	30.058	33	1	1	4	40.043	77	1	3	3
26.815	105	0	2	3	39.516	9	0	4	1	31.388	149	0	0	5	40.538	9	2	2	1
28.466	61	1	1	3	39.793	115	1	3	3	31.590	23	0	2	4	40.538	2	2	1	
28.578	44	1	1	3	39.793	115	2	2	2	31.877	49	0	2	4	40.685	10	1	1	6
30.058	33	1	1	4	40.043	77	1	3	3	33.597	37	1	1	4	40.836	14	1	3	4
31.388	149	0	0	5	40.538	9	2	2	1	33.700	42	1	3	0	40.836	14	1	3	4
31.590	23	0	2	4	40.538	2	2	1											
31.877	49	0	2	4	40.685	10	1	1	6										
33.597	37	1	1	4	40.836	14	1	3	4										
33.700	42	1	3	0	40.836	14	1	3	4										

(K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2

Potassium Aluminum Silicate Hydroxide

Illite-2M#1 [NR]

Rad.: CoK α λ : 1.7902 Filter: Fe Beta d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Sekino et al., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 189 (1973)

Sys.: Monoclinic

S.G.: C2/c (15)

a: 5.19 b: 9.00 c: 20.16 A: 0.5767 C: 2.2400

 α : β : 95.18 γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.820 Dm: 2.790 SS/FOM: F₁₈ = 2(0.082 , 148) $\epsilon\alpha$: 1.579 $\eta\omega\beta$: 1.602 $\epsilon\gamma$: 1.618 Sign: - 2V: 37°

Ref: Ibid.

Color: White

Specimen from Tanakami-yama pegmatite, Shiga Prefecture, Japan.

Chemical analysis (wt.%): Si O₂ 45.67, Al₂ O₃ 36.88, Mn O 0.82, K₂ O8.90, H₂ O 6.78, F 0.64, minor Na₂ O, Fe O, Fe₂ O₃. Density

calculated for K1 no H3 O. 2M1 structure. Mica Family,

dioctahed-2\ITM\RG SuperGroup. C.D. Cell: a=20.160,

b=9.000, c=5.190, β =95.18, a/b=2.2400, c/b=0.5767,

S.G.=A2/a(15). Silicon used as an internal stand. PSC: mC84. To

replace 9-334 and 15-603. Volume[CD]: 937.83.

2 θ	Int	h	k	l
8.843	90	0	0	2
17.668	50	0	0	4
19.818	16	1	1	0
19.998	14	$\bar{1}$	1	1
22.861	8b	$\bar{1}$	1	3
23.921	12	0	2	3
25.748	14b	$\bar{1}$	1	4
26.690	100	0	0	6
27.881	16	1	1	4
29.903	18b	0	2	5
31.197	12b	$\bar{1}$	1	5
31.975	12	$\bar{1}$	1	6
35.081	12b	1	3	1
35.789	8	0	0	8
36.480	8	$\bar{1}$	3	3
40.242	4	2	2	0
45.225	50	$\bar{1}$	3	6
61.90	14	$\bar{3}$	3	1

43-0685

Wavelength= 1.54184

i

KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂					2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l			
Potassium Aluminum Silicate Hydroxide					8.627	61	0	0	2	52.275		1	1	$\bar{1}\bar{1}$			
					17.527	47	0	0	4	53.358	11	[2	0	10]			
					19.773	67	1	1	0	54.141	17	0	2	9			
Illite-2M#2 [NR]					19.773		1	1	$\bar{1}$	54.141	17	1	3	1			
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.					20.322	17	$\bar{2}$	0	2	55.056		3	1	8			
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 0.36					20.608	6	1	1	1	55.056	17	2	0	$\bar{1}\bar{2}$			
Ref: Shimoda, S., Clays Clay Miner., 18, 269 (1970)					22.417	6	1	1	2	56.340		4	2	$\bar{5}$			
					22.678	23	1	1	$\bar{3}$	56.340	9	1	3	3			
					24.178	48	2	0	$\bar{4}$	57.064		5	1	$\bar{6}$			
					25.302	37	1	1	4	57.064	9	3	1	$\bar{1}\bar{1}$			
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)					26.625	64	0	0	6	58.207	9	0	2	10			
a: 9.017(12) b: 5.210(7) c: 20.437(15) A: 1.7307 C: 3.9226					27.783	31	1	1	4	58.207		1	3	$\bar{5}$			
α: β: 100.4(10) γ: Z: 4 mp:					29.126	44	2	0	4	58.858	6	3	1	9			
Ref: Ibid.					30.340	17	2	0	6	61.854	33	3	3	$\bar{1}$			
					31.175	24	1	1	5	61.854	33	6	0	$\bar{2}$			
					31.823	20	1	1	$\bar{6}$	62.737		2	0	12			
					34.730	100	0	2	1	62.737	4	3	3	1			
					35.730	11	0	0	8								
Dx: 2.802 Dm: 2.810 SS/FOM: F ₃₀ = 6(0.053 . 99)					36.681	18	3	1	4								
εα: 1.563(11) ηωβ: 1.596(14) εγ: 1.602(15) Sign: - 2V: 38(8) °					37.057	17	0	2	3								
Ref: Deer, W., Howie, R., Zussmann, J., Rock Forming Minerals, 3, 11 (1962)					37.441	16	3	1	2								
					39.435	4	3	1	3								
					40.037	9	2	2	$\bar{1}$								
					40.037		4	0	$\bar{2}$								
					40.832	8	4	0	0								
					40.832		2	2	$\bar{1}$								
Specimen from Shakanai mine, Akita Prefecture, Japan. Chemical analysis (wt.%): Si O ₂ 47.14, Ti O ₂ 0.34, Al ₂ O ₃ 37.09, Fe ₂ O ₃ 0.49, MgO 0.83, CaO 0.57, Na ₂ O 0.35, K ₂ O 7.10, H ₂ O + 5.18, H ₂ O- 0.99, P ₂ O ₅ 0.01. Mica Family, dioctahed-2\TM\RG SuperGroup. C.D. Cell: a=20.437, b=5.210, c=9.017, β=100.40, a/b=3.9226, c/b=1.7307, S.G.=A2/a(15). Silicon used as an internal stand. PSC: mC84. Validated by calculated pattern 34-175. To replace 24-495. Mwt: 398.31. Volume[CD]: 944.33.					41.301	8	2	2	$\bar{3}$								
					41.301		0	2	5								
					43.466	22	4	0	2								
					43.466		3	1	$\bar{7}$								
					44.066	17	0	2	6								
					45.201	33	0	0	10								
					52.275	3	2	2	$\bar{8}$								

35-0652

Wavelength= 1.54184

KAl4(Si,Al)8O10(OH)4.4H2O	2 θ	Int	h	k	l
Potassium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	7.016	70	0	0	1
	9.309		0	0	2
	9.309	90	0	0	1
Illite-montmorillonite	17.151		0	0	3
	17.151	40	0	0	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5406 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	19.907	30	0	2	0
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 0.4	19.907	30	1	1	0
Ref: Bayliss, P., Dept. of Geology and Geophysics, University of Calgary, Alberta, Canada, Private Communication, (1984)	26.772		0	0	5
	26.772	100	0	0	3

Sys.: S.G.:
a: 5.15 b: c: 12.0 A: C:
 α : β : γ : Z: mp:

Ref: Bayliss, P., Powder Diffraction, 4, 19 (1989)

Dx: Dm: SS/FOM: F =

Specimen from Central Alberta, Canada. Glycol treated.
Pseudo-hexagonal, a=5.15, c= \sim 12, Z=1. Mixed-layer Family,
random SubFamily. C.D. Cell: a=, c=, a/b=, S.G.=. PSC:
[tP43]. See original PDF card for Graphical diffractometer
trace.

K(AISi308)		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Potassium Aluminum Silicate											
Feldspar (K-component)											
Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated								
Cut off: 17.7		Int.: Calculated	I/ICor.: 0.73								
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++											
Ref: Organova, N.I et al., Kristallografiya, 44, 829 (1999)											
Sys.: Monoclinic		S.G.: C2/m (12)									
a: 8.544(2)	b: 12.998(4)	c: 7.181(2)	A: 0.6573	C: 0.5525							
α:	β: 116.16(2)	γ:	Z: 4	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx: 2.583		Dm:									
Peak height intensity. Specimen from Primor'e, Russia.											
R-factor: 0.036. C.D. Cell: a=8.394, b=12.998, c=7.181,											
β=114.00, a/b=0.6458, c/b=0.5525, S.G.=I2/m(12). PSC:											
mC52. Mwt: 278.33. Volume[CD]: 715.80.											

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
46.231	97	2	2	2	58.773	9	2	4	4	68.046	19	1	3	4	76.918	5	4	8	0	
46.520	27	3	3	3	59.065	44	0	2	4	68.222	12	6	0	1	77.098	4	4	8	3	
47.182	9	2	6	1	59.065		3	3	2	68.382	11	6	2	3	77.525	1	1	9	3	
47.420	102	4	0	0	59.416	7	5	3	1	68.686	11	1	1	5	77.525			2	10	0
47.420	102	2	4	3	59.416		3	7	1	68.686	11	3	1	3	77.823	3	6	4	4	
47.657	60	4	0	3	59.583	14	2	2	3	68.894	7	1	9	1	77.823		5	7	3	
48.250	23	2	6	0	60.531	58	5	3	3	69.068	15	3	3	5	78.821	15	3	5	3	
48.505	17	3	3	1	60.711	47	0	6	3	69.068		4	2	5	78.821	15	6	0	5	
49.081	7	3	5	2	60.913	14	3	7	2	69.326	8	5	1	1	79.024	9	7	1	3	
49.335	55	1	1	3	61.133	13	1	5	3	69.949	17	6	2	1	79.282	14	2	10	2	
49.573	26	4	2	0	61.133		2	8	1	70.253	42	2	8	3	79.282		7	1	2	
49.681	26	1	5	2	61.344	57	4	6	1	70.253		1	9	2	79.513	17	0	10	2	
49.803	21	4	2	3	61.344		4	6	2	71.125	15	6	0	4	79.513	17	2	8	4	
50.043	25	3	5	0	61.747	6	3	7	0	71.408	9	5	5	0	80.088	6	0	4	5	
50.488	39	2	6	2	62.038	153	2	8	0	71.703	6	1	7	3	80.636	27	3	1	6	
50.576	29	1	7	0	62.185	84	2	6	2	71.946	6	4	6	1	80.636	27	2	6	5	
50.782	104	0	6	2	63.001	24	5	1	4	72.110	38	1	3	5						
50.876	223	2	0	4	63.216	17	4	4	1	72.110		3	3	3						
50.876		0	4	3	63.822	19	1	7	3	72.343	33	2	4	5						
51.665	58	4	4	1	63.944	14	2	8	2	72.343	33	5	1	5						
51.740	43	4	4	2	63.944		3	5	4	72.553	17	6	4	2						
52.604	36	3	1	4	64.197	12	0	8	2	72.737	26	5	3	1						
52.604		2	4	2	64.444	32	5	3	0	72.737	26	0	10	0						
53.146	7	1	1	4	64.444		1	5	4	73.038	31	0	8	3						
53.462	13	1	3	3	64.523	35	1	1	4	73.038		2	0	4						
53.462		2	6	1	64.523		0	4	4	73.206	23	0	6	4						
54.178	17	5	1	2	65.048	66	2	4	3	73.459	14	5	5	4						
54.178		1	7	1	65.148	37	4	6	3	73.459		0	0	5						
54.862	44	3	5	3	65.391	24	5	5	2	73.648	80	4	8	2						
55.292	5	3	1	2	65.391		2	0	5	73.648	80	4	4	2						
55.736	24	4	0	1	65.645	53	3	1	5	74.167	34	4	4	5						
55.736	24	1	7	2	65.645		6	0	2	74.167		6	0	0						
55.875	12	4	4	3	65.801	37	1	9	0	74.359	82	3	7	4						
56.076	4	4	0	4	66.003	11	3	7	3	74.359		2	8	2						
56.634	69	3	5	1	66.265	4	1	9	1	74.871	14	1	5	4						
56.634		0	8	0	66.388	6	3	5	2	74.871	14	3	9	2						
56.754	42	5	1	3	66.636	5	5	3	4	75.023	21	6	4	1						
57.078	9	1	3	4	66.636	5	6	0	3	75.342	8	1	9	2						
57.078		0	0	4	66.887	47	4	0	2	75.747	29	5	3	5						
57.695	9	4	2	1	67.331	22	4	0	5	75.820	32	3	5	5						
57.695	9	2	0	3	67.331		6	2	2	75.820		6	2	0						
57.998	44	4	2	4	67.596	13	3	7	1	76.604	5	3	7	2						
57.998		5	3	2	67.704	20	5	5	3	76.738	3	2	10	1						
58.593	7	0	8	1	67.808	27	2	6	4	76.857	5	5	7	1						

Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O	2 θ	Int	h	k	l
Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	6.499	100			
	17.185	12	0	0	3
	19.907	65	1	0	0
Montmorillonite-15A	35.052	18	1	0	5
	54.280	8	2	1	0
	62.084	12	3	0	0

Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.
 Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:
 Ref: Brindley, G., Penn State Univ., University Park, PA, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977)

Sys.: Hexagonal S.G.: P
 a: 5.165(21) b: c: 15.54(19) A: C: 3.0087
 α : β : γ : Z: 1 mp:
 Ref: Bayliss, P., Powder Diffraction, 4, 19 (1989)

Dx: Dm: SS/FOM: F₅ = (0.088 , 43)

Specimen from Wyoming, USA. CAS #: 1318-93-0. 50% relative humidity. Reflection at 3.13 (l=80) was deleted, because it was probably cristobalite. Smectite Family, dioctahedral SuperGroup. PSC: hP32.30. See original PDF card for Graphical diffractometer trace. To replace 2-37, 3-9 and 3-16. Volume[CD]: 359.02.

89-8574		Wavelength= 1.54184										C									
Na(AlSi3O8)												2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Sodium Aluminum Silicate												13.627	204	0	2	0	36.210	41	2	2	1
												13.831	79	0	0	1	36.724	8	1	5	0
												13.969	136	1	1	0	37.131	84	2	4	0
Feldspar (Na-component)												15.342	159	1	1	1	37.301	60	1	5	1
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated												19.463	1	0	2	1	37.800	60	3	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 0.63												22.070	988	2	0	1	38.140	9	2	0	3
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++												23.292	523	1	1	1	38.897	31	1	1	3
Ref: Organova, N.I et al., Kristallografiya, 44, 829 (1999)												23.918	798	1	3	0	39.317	94	3	3	1
												24.514	12	2	0	0	39.317		2	4	2
												24.761	60	1	3	1	40.681	6	2	2	3
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)												25.800	252	1	1	2	41.210	15	1	3	2
a: 8.126(1) b: 12.996(3) c: 7.164(2) A: 0.6253 C: 0.5512												26.028	21	2	2	1	41.444	59	1	5	1
α : β : 116.65(2) γ : Z: 4 mp:												27.452	609	0	4	0	41.700	111	0	6	0
Ref: Ibid.												27.673	709	2	0	2	42.348	17	0	0	3
												27.868	999*	0	0	2	42.644	27	3	1	3
												28.151	637	2	2	0	42.790	39	3	3	0
												30.435	378	1	3	1	43.747	69	2	4	1
												30.862	136	0	4	1	43.747		1	3	3
Dx: 2.576 Dm:												30.968	154	2	2	2	44.139	29	0	6	1
												31.143	118	0	2	2	44.691	5	0	2	3
												32.434	127	1	3	2	45.016	16	4	0	2
												33.383	1	2	0	1	45.399	16	4	0	1
Peak height intensity. Specimen from Primor'e, Russia.												33.907	1	3	1	1	45.399		2	0	2
R-factor: 0.036. C.D. Cell: a=8.070, b=12.996, c=7.164,												35.499	258	2	4	1	46.182	8	3	1	1
β =115.85, a/b=0.6210, c/b=0.5512, S.G.=I2/m(12). PSC:												35.732	45	3	1	2	47.253	73	3	3	3
mC52. At least one TF implausible. Mwt: 262.22. Volume[CD]:												36.041	23	1	1	2	47.253		4	2	2
676.18.																					

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
47.622	55	2	2	2	60.519	1	3	7	1	69.177		3	7	1	76.854	17	3	9	0
47.622	55	2	4	3	60.621	1	4	2	1	69.331	7	3	3	5	77.117	12	2	10	1
48.621	14	3	5	1	60.941	9	5	3	2	69.638	24	6	0	2	77.190	18	5	3	5
48.966	69	2	6	0	60.941		0	6	3	69.638		5	5	1	77.569	3	1	9	3
49.181	71	4	0	3	61.106	10	2	2	3	69.897	18	4	2	5	78.164	1	2	10	0
50.156	61	1	1	3	61.295	6	3	3	2	69.897		5	5	3	78.164		5	7	2
50.249	83	1	5	2	61.555	18	2	8	1	70.121	27	6	0	3	78.534	1	3	7	2
50.249		4	0	0	61.709	12	3	7	2	70.121		4	0	2	79.120	20	4	8	0
50.501	17	3	3	1	61.915	6	1	5	3	70.288	55	1	9	2	79.120		6	0	0
50.784	58	1	7	0	61.915		1	7	2	70.288		2	8	3	79.354	13	6	4	1
50.784		2	6	2	62.648	77	2	8	0	71.165	4	3	1	3	79.523	7	2	10	2
50.900	108	0	6	2	62.648		5	3	1	71.350	9	6	2	2	79.615	7	0	10	2
50.993	194	2	0	4	62.851	65	5	3	3	71.827	11	6	2	3	79.779	8	2	8	4
51.203	105	1	7	1	63.106	30	4	6	2	71.827		4	2	2	79.779		5	7	1
52.317	35	4	2	0	63.106		3	7	0	72.305	22	1	3	5	80.063	15	3	9	3
52.455	21	1	5	3	63.332	44	4	6	1	72.305		1	7	3	80.643	10	6	4	4
53.040	5	3	1	4	63.332		2	6	2	72.438	13	2	4	5	80.643		0	4	5
53.040		2	2	4	63.866	4	1	7	3	72.702	6	6	0	1					
53.255	4	1	1	4	64.202	7	2	8	2	72.702		0	10	0					
53.536	56	4	4	2	64.303	3	0	8	2	73.223	23	4	6	4					
53.874	91	4	4	1	64.372	4	3	5	4	73.223		0	8	3					
53.874		2	4	2	64.558	6	5	1	0	73.384	13	5	1	1					
54.239	11	1	3	3	64.558	6	1	5	4	73.575	17	0	6	4					
54.501	29	2	6	1	64.893	23	5	1	4	73.858	10	5	1	5					
54.501		1	7	1	64.893		0	4	4	74.027	12	6	0	4					
55.481	19	3	5	3	65.492	19	1	1	4	74.027		0	0	5					
55.771	2	1	7	2	65.492		2	0	5	74.384	5	6	2	1					
56.661	20	0	8	0	65.957	38	1	9	0	74.541	11	3	9	1					
56.967	9	3	3	4	65.957		4	4	1	74.541	11	3	3	3					
57.183	17	1	3	4	66.402	16	1	9	1	74.780	15	3	7	4					
57.183	17	4	4	3	66.402		4	6	3	74.780		2	0	4					
57.581	17	3	1	2	66.500	32	2	4	3	74.894	26	4	4	5					
57.581		0	0	4	66.500		3	7	3	74.894	26	1	7	4					
57.782	9	2	6	3	67.289	16	4	6	0	75.137	56	4	8	2					
58.208	6	4	4	0	67.289	16	2	8	1	75.137	56	5	5	4					
58.435	22	3	5	1	67.910	15	2	6	4	75.418	54	4	8	1					
58.628	16	0	8	1	68.086	51	5	3	0	75.418		2	8	2					
58.882	23	2	4	4	68.086	51	4	0	5	75.698	29	6	2	4					
59.050	39	5	1	1	68.407	13	5	3	4	75.698	29	0	2	5					
59.050		4	2	4	68.407		3	5	2	76.092	8	3	5	5					
59.246	23	5	1	3	68.884	17	1	1	5	76.388	17	6	4	2					
59.246		2	0	3	68.991	27	1	3	4	76.388		2	2	4					
59.472	19	0	2	4	69.177	22	1	9	1	76.854	17	4	4	2					

89-8934

Wavelength= 1.54184

C

SiO ₂	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Silicon Oxide	20.875	212	1	0	0	81.256	20	1	1	4
	26.662	999*	0	1	1	81.566	25	3	1	0
	36.575	66	1	1	0	83.916	14	1	3	1
Quartz lpha	39.503	67	1	0	2	85.045	2	2	0	4
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter:	40.325	31	1	1	1	87.160	1	2	2	2
d-sp: Calculated	42.486	49	2	0	0	87.535	2	3	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 3.03	45.833	26	2	0	1					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	50.185	111	1	1	2					
Ref: Kihara, K., Eur. J. Mineral., 2, 63 (1990)	50.671	4	0	0	3					
	54.923	32	0	2	2					
	55.380	15	0	1	3					
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 ₂ 21 (154)	57.281	2	2	1	0					
a: 4.9137(8) b: c: 5.4047(12) A: C: 1.0999	60.012	79	1	2	1					
α : β : γ : Z: 3 mp:	64.097	14	1	1	3					
Ref: Ibid.	65.843	3	3	0	0					
	67.806	47	1	2	2					
	68.209	59	2	0	3					
	68.374	59	0	3	1					
Dx: 2.649 Dm:	73.543	18	1	0	4					
	75.731	23	3	0	2					
	77.741	12	2	2	0					
Peak height intensity. R-factor: 0.017. PSC: hP9. Mwt:	79.962	23	2	1	3					
60.08. Volume[CD]: 113.01.	80.118	13	2	2	1					

Прилог

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Потписани/а

Изјављујем да је електронска верзија моје докторске дисертације

„Модификација порозне структуре Ca-smektita, кополимера глицидилметакрилата
и њихових композита“

коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума
Универзитета у Београду** истоветна штампаној верзији која се налази у фонду
Универзитетске библиотеке „Светозар Марковић“.

Потпис

У Београду,

16. 04.2014.

Вуковић Зорица

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Вуковић Зорица М.

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Модификација порозне структуре Са-smektita, кополимера глицидилметакрилата и њихових композита

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

Потпис

У Београду, 26.03.2014.

Вуковић Зорица

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Модификација порозне структуре Ca-smektita, кополимера глицидилметакрилата и њихових композита

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис

У Београду, 26.03.2014.

Ђуковић Зорице