



РЕПУБЛИКА СРБИЈА
Министарство просвете и науке



УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Технолошко-металуршки факултет

Tehničko rešenje

Autori tehničkog rešenja:

prof. dr Aleksandar Marinkovic¹, dr
Nataša Tomić², dr Marija Vuksanović³,
Jovanka Kovačina⁴, Dunja Marunkić⁴,
Milena Milošević⁴, Jovana Perendija⁴,

¹ Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški
fakultet, Beograd

² Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta,
Beograd

³ Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke
Vinča, Akreditovana laboratorija za ispitivanje, Beograd

⁴ Centar za ekologiju i tehnokomnomiku, Institut za hemiju,
tehnologiju i metalurgiju od nacionalnog značaja, Njegoševa
12, 11000 Beograd

Naziv tehničkog rešenja:

*Razvoj novih antikoroziivnih organo-
metalnih jedinjenja na bazi Cerijuma za
primenu u alkidnim premazima
M82 - novo tehničko rešenje primenjeno
na nacionalnom nivou*

Ključne reči:

Korozija, mikrokapsule, cerijum

Za koga je rešenje rađeno:

INTERHEM COMPANY, Beograd, Srbija

Godina kada je rešenje kompletirano:

2019.

Godina kada je rešenje počelo da se primenjuje i od koga:

2019, INTERHEM COMPANY, Beograd,
Srbija

Oblast nauke:

Tehničko-tehnološke nauke

Naučna disciplina na koju se tehničko rešenje odnosi:

Materijali i hemijske tehnologije

Oblast i naučna disciplina na koju se tehničko rešenje odnosi

Korozija je prirodna i neizbežna pojava koja se do 60-tih godina prošlog veka odnosio isključivo na metale i legure metala a danas se odnosi i na druge vrste materijala kao što su plastika, staklo, beton, drvo, koža i papir. Pojam korozija se odnosi na process propadanja materijala pod dejstvom spoljašne sredine, tj. dolazi do trošenja materijala, odnosno svojstva materijala se tokom procesa korozije menjaju. Do korozije dolazi pod dejstvom:

- atmosfere koja može biti različitog sastava i sadržati vlagu, gasove iz industrijskih procesa,
- kiselina, alkalija,
- vodenih rastvora,
- morske vode,
- tla.

Razvoj postupka zaštite od korozije predstavlja potrebu za snižavanjem rizika i katastrofalnih posledica po zdravlje ljudi i životnu sredinu, kao i rešavanje ekonomskih problema. Korozija je pojava koja ne može zaustaviti ali neka nova rešenja mogu da uspore ovaj process. Osnovni uzroci povećanja trškova korozije su zagađenje životne sredine, globalno zagrevanje i klimatske promene. Povećanje globalne temperature za 2 °C uzrokuje povećanje brzine korozije do 15%.

Tehničko rešenje pripada oblasti tehničko-tehnoloških nauka.

Problem koji se tehničkim rešenjem rešava

U zavisnosti od vrste korozije, primenjuju se posebni postupci zaštite. Za zaštitu od gasne korozije koja se javlja na visokim temperaturama, najbolja je primena adekvatnih konstrukcionih materijala. Kod korozije u elektrolitima, postoje više vidova zaštite:

- Izbor materijala
- Dizajn
- Aktivna katodna zaštita
- Primena inhibitora korozije

- Korišćenje različitih premaznih sredstava kao što su organske prevlake.

Najjednostavniji metod za kontrolisanje korozija je izbor konstrukcijskih materijala koji menjaju sastav, menjaju stres mikrostrukture i uklanjaju naprezanje pri rastezanju. Premazi, tj. izolacija metala od korozivnog okruženja je jedan od najznačajnijih načina zaštite od korozije. Premazi mogu biti metalni (pocinkovani čelik i galvanizovani čelik) ili nemetalni (organski ili neorganski). Najvažniji su organski premazi, polimeri napravljeni od epoksida, poliuretana, poliestera, melamin formaldehida smole, poliakrilati i fenolni polimeri. Inhibitori korozije su posebna grupa supstanci ili njihovih smeša koje sprečavaju ili minimiziraju koroziju. Inhibitori su adsorbovani na površini metala i formiraju zaštitni tanki film.

Tehnički problem u ovom predmetu se odnosi na primenu inhibitora korozije. Inhibitori korozije mogu biti različita organska ili neorganska jedinjenja koja se dodaju u rastvor elektrolita da bi svojim specifičnim dejstvom uticali na brzinu odigravanja reakcije korozije. Inhibitori korozije se mogu podeliti na:

- *anodne*, koji utiču na smanjenje brzine rastvaranja metala (anodna reakcija);
- *katodne*, koji smanjuju brzinu odigravanja katodne reakcije i
- *mešovite*, koji utiču na brzinu odigravanja i anodne i katodne reakcije.

$$I.E. = \frac{v_o - v_i}{v_o} \cdot 100 (\%)$$

I.E. – efikasnost inhibitora, v_o – brzina korozije bez inhibitora, v_i – brzina korozije sa inhibitorom.

Efikasnost inhibitora korozije je u direktnoj vezi sa stepenom pokrivenosti, pa je od velike važnosti poznavanje adsorpcione izoterme po kojoj se vrši adsorpcija. Postoji nekoliko vrsti izotermi, a pored osnovne Lengmirove izoterme, razvijene su i Froijdlihova, Tjomkinova, BET (Brunauer-Emet-Teler) koje mogu da uključe i intereagovanje adsorbensa na površini.

$$\theta = I.E. = \frac{m - m_i}{m} = \frac{j - j_i}{j}$$

Predmetni pronalazak se odnosi na primenu mešovitih inhibitora u zaštiti od korozije.

Stanje rešenosti problema u svetu

Većina inhibitora (oko 80%) su organska jedinjenja koja se ne mogu svrstati posebno kao anodni ili katodni inhibitori već su poznati kao mešoviti inhibitori korozije. U zavisnosti, od stepena adsorpcije i u kojoj meri pokrivaju površinu metala, zavisi i efikasnost organskih inhibitora korozije. Adsorpcija zavisi od strukture inhibitora, površinskog naelektrisanja metala i od tipa elektrolita. Mešoviti inhibitori mogu da štite metal na tri načina: preko fizičke adsorpcije, hemisorpcije i formiranje barijernog filma. Fizička (ili elektrostatička) adsorpcija predstavlja rezultat elektrostatičkog privlačenja između inhibitora i površine metala. Kada je metalna površina pozitivno naelektrisana, olakšava se adsorpcija negativno naelektrisanih (anionskih) inhibitora. Fizički adsorbovani inhibitori brzo interaguju, ali se lako desorbuju sa površine. Povećanje temperature generalno olakšava desorpciju fizički adsorbovanih molekula inhibitora. Najefektivni inhibitori su oni koji hemijski adsorbuju, kroz procese koji podrazumevaju delimičan ili potpuni prenos naelektrisanja između molekula inhibitora i površine metala. Hemisorpcija se odvija sporije od fizičke adsorpcije ali se pri povećanju temperature adsorpcija i inhibicija povećava. Hemisorpcija je specifična i nije potpuno reverzibilna. Adsorbovani molekuli inhibitora mogu učestvovati u reakcijama na površini, stvarajući polimerne filmove.

Kod većine materijala koji se koriste kao inhibitori korozije glavni nedostatak je taj što nisu ekološki prihvatljivi. Na primer, upotreba hromata, koji je veoma efikasan inhibitor, je zabranjena. Poslednjih desetak godina započelo je ispitivanje različitih prirodnih organskih i neorganskih jedinjenja kao inhibitora korozije koji bi imali znatno manju štetnost po okolinu i tako prihvatljiva jedinjenja su nazvana "zeleni inhibitori". Od organskih zelenih inhibitora korozije ispituju se različiti biljni ekstrakti, koji imaju povećan sadržaj tanina ili nekih drugih organskih jedinjenja, med, biljna ulja i sl., dok su neorganski na bazi jona metala retkih zemalja, La, Ce i sl. Za sada je efikasnost takvih inhibitora manja od klasičnih, pri čemu je uglavnom potrebno koristiti veće koncentracije, ali se očekuje da će u doglednoj budućnosti primena ovakve vrste inhibitora postati dominantna.

U zaštiti metalnih konstrukcija od korozije, organske prevlake (premaži) imaju nezamenljivu ulogu. Organske prevlake obezbeđuju antikorozivnu zaštitu,

adekvatnu boju i dekoraciju konstrukcijama na koje se nanose. Prema mehanizmu zaštite premazi se obično klasifikuju u tri grupe: barijerni premazi, inhibitorski premazi i galvanski premazi (funkcionišu prema principu galvanske zaštite).

Barijerna zaštita se postiže onemogućavanjem transporta agresivnih vrsta do površine supstrata. Inhibitorski premazi sadrže inhibitorske pigmente (najčešće neorganske soli) koji su slabo rastvorljivi. Kada vlaga prodre kroz premaz, pigmenti se delom rastvaraju i dolaze u kontakt sa površinom metala, gde rastvoreni joni reaguju sa metalom stvarajući hemijski inertan pasivan sloj. U slučaju galvanskih premaza, premazi sadrže pigmente koji su elektronegativniji od supstrata (najviše se koriste premazi sa cinkom) i preferencijalno korodiraju u dodiru sa supstratom na taj način štiteći osnovni metal.

Opis tehničkog rešenja

Fokus ovog istraživanja je bila sinteza tri kompleksa cerijuma: Ce-cisteina, Ce-tanina i Ce-EDTA (EDTA - Etilen diamin tetra sirćetna kiselina), kao i priprema urea-formaldehidnih (UF) i melamin-urea-formaldehidnih (MUF) mikrokapsula sa kompleksima cerijuma.

Sinteze inhibitora

Sinteza inhibitora Ce-cisteina

U balon je sipano 0,246 g ($n = 0,001$ mol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rastvorenih u 15 cm^3 metanola, zatim je dodato 0,363 g ($n=0,003$ mol) cisteina. Reakcija se odigravala 10 h na sobnoj temperaturi uz mešanje. Reakciona smeša je zatim uparena do polovine zapremine pomoću rotavapora, a zatim hlašena pri čemu su dobijeni beli kristali koji su isprani metanolom i osušeni.

Sinteza inhibitora Ce-tanina

U balon je sipano 1,701 g ($n = 0,001$ mol) tanina rastvorenog u $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ i 5 cm^3 etanola, zatim je dodato 1,631 g ($n=0,0038$ mol) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ rastvorenih u 5 cm^3

H₂O. Reakcija se odigravala tokom 1 h na temperaturi 30-40 °C uz mešanje. . Reakciona smeša je zatim uparena do polovine zapremine pomoću rotavapora, a zatim hlašena pri čemu su dobijeni beli kristali koji su isprani metanolom i osušeni.

Sinteza inhibitora Ce-EDTA

U balon je sipano 0,640 g (n=1,72 mmol) CeCl₃·7H₂O, zatim je dodato 0,643 g, (n=1,73 mmol) EDTA. Nakon toga je ukapano 1,6 cm³ 20% amonijum-hidroksida uz mešanje koje je nastavljeno u sledećih 30 min. Temperatura je zatim podignuta na 70 °C, a smeša ostavljena 8-10 h uz mešanje. . Reakciona smeša je zatim uparena do polovine zapremine pomoću rotavapora, a zatim hlašena pri čemu su dobijeni beli kristali koji su isprani metanolom i osušeni.

Metode karakterizacije inhibitorskog dejstva

Furijeova transformacija infracrvene spektroskopije izvršena je korišćenjem Nicolet 6700 spektrometra (Thermo Scientific) u modu sa oslabljenom totalnom refleksijom (eng. attenuated total reflectance - ATR) sa jednim skokom od 45 °F Golden Gate ATR sa dodatim dijamantskim kristalom, elektronski hlađen sa DTGS detektorom. Spektri su dobijeni od 64 snimanja na rezoluciji od 4 cm⁻¹, ispravljani ATR. Nicolet 6700 FT-IR spektrometar je opremljen OMNIC softverom koji snima spektre u opsegu talasnih dužina od 2,5 μm to 20 μm (i.e., 4000 cm⁻¹ to 500 cm⁻¹). Merenje pH rastvora pomoću Mettler Toledo FE20/FG2 (Switzerland) pH metra. Površinska morfologija je analizirana primenom Skenirajuće elektronske mikroskopije pomoću Tescan Mira3 XMU (FE-SEM) mikroskopa. HPLC-MS analiza je vršena pomoću Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) hromatografa kuplovanog sa masenim spektrometrom mass spectrometer sa jonskim trapom (Thermo Scientific, USA). Sadržaj Ce(III) je određivan primenom UV spektrofotometrijske metode korišćenjem 2,6-dibrom-4-chlorkarboksiarsenazo reaktiv pri čemu nastaje plavi kompleks sa maksimumom absorpcije na 630 nm.

Određivanje brzine korozije čelika vršilo se primenom sledećih elektrohemijskih tehnika:

- Linearna polarizaciona otpornost (LPR, određuje se polarizaciona otpornost R_p metala u korozionoj sredini),
- Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS, omogućava određivanje vrednosti R_p , na osnovu čega se može izračunati gustina struje korozije j_{kor} , odnosno brzina korozije v_{kor}) i
- Voltometrija sa linearnom promenom potencijala (LSV, Naizmenični potencijal male amplitude saopštava se elektrohemijskom sistemu (metal u korozionoj sredini), u širokom opsegu frekvencija f (od 0.1 Hz do 100 000 Hz); za dobijanje katodnih i anodnih krivih polarizacije). Kao supstrat je korišćena standardna legura AA7075.

Metode ispitivanja proizvoda nakon proizvodnje i u uslovima primene:

Priprema materijala, aplikacija i ispitivanje premaza će se vršiti prema standardnim metodama:

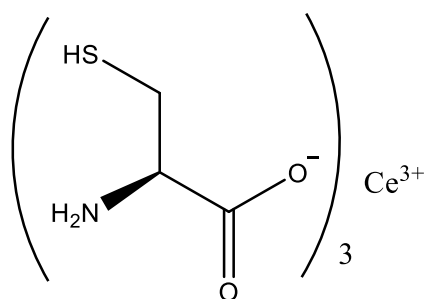
- SRPS EN ISO 2409:2010; Boje i lakovi- Ispitivanje unakrsnim prosecanjem (prijanjanje);
- SRPS EN ISO 2808:2011; Boje i lakovi- Određivanje debljine filma;
- SRPS EN ISO 4628-(2-5:2016-2017); Boje i lakovi – Vrednovanje degradacije prevlaka: Označavanje količine i veličine nedostataka i intenziteta ravnomernih promena izgleda – Deo 2: Ocenjivanje stepena mehuranja; Deo 3: Ocenjivanje stepena zardalosti; Deo 4: Ocenjivanje stepena prskanja; Deo 5: Ocenjivanje stepena ljuštenja;
- SRPS EN ISO 9227:1994; Ispitivanje korozije u veštačkim atmosferama - Ispitivanja raspršivanjem rastvora soli (slana komora);
- SRPS EN ISO 6272-2:2013; Boje i lakovi — Ispitivanje brzim deformisanjem (ispitivanje otpornosti na udar) — Deo 2: Ispitivanje pomoću tega koji pada, sa utiskivačem male površine.
- Merenje debljine filma će se vršiti korišćenjem digitalnog merača elkometra.
- SRPS EN ISO 11890-2:2016; Boje i lakovi - Određivanje sadržaja isparljivih organskih jedinjenja (VOC) - Deo 2: Metoda gasne hromatografije
- Organoleptičko određivanje boje

- SRPS EN ISO 2811-1:2007; Boje i lakovi - Određivanje gustine - Deo 1: Metoda pomoću piknometra
- SRPS EN ISO 1519:2005; Boje i lakovi – Ispitivanje savijanjem (cilindrični trn)
- SRPS EN ISO 1524:2007; Boje, lakovi i štamparske boje - Određivanje finoće mliva, zamenjuje : SRPS H.C8.052:1975
- SRPS EN ISO 2431:2014; Boje i lakovi – Određivanje vremena isticanja pomoću posuda za isticanje
- SRPS EN ISO 2555:2012; Plastične mase- Smole u tečnom stanju ili kao emulzije ili disperzije – Određivanje prividne viskoznosti metodom po Brukfildu
- SRPS EN ISO 3251:2012; Boje, lakovi i plastične mase - Određivanje sadržaja neisparljivih materija
- DIN 53156; Mehanika - Ispitivanje elastičnosti premaza metodom dubokog izvlačenja po Eriksenu
- DIN EN ISO 62702; Ispitivanje u vlažnoj komori
- DIN 50918; Elektrohemijska ispitivanja korozije
- ASTM G44; Ispitivanje uranjanjem u rastvor natrijum-hlorida

Rezultati ispitivanja inhibitorskog dejstva

Rezultati elementarne analize:

Ce-cistein



Hemijska formula: C₉H₁₈CeN₃O₆S₃

Molarna masa: 500,55 g/mol.

m/z: 499,94 (100,0%), 501,94 (13,6%), 501,95 (12,6%),

Elementalna analiza (izračunato): C, 21,60; H, 3,62; Ce, 27,99; N, 8,39; O, 19,18; S, 19,21; (nadjeno): C, 21,40; H, 3,72; Ce, 27,80; N, 8,44; O, 19,26; S, 19,38.

Ce-tanin

Hemijska formula: $C_{228}H_{153}CeO_{138}$

Exact Mass: 5237,40

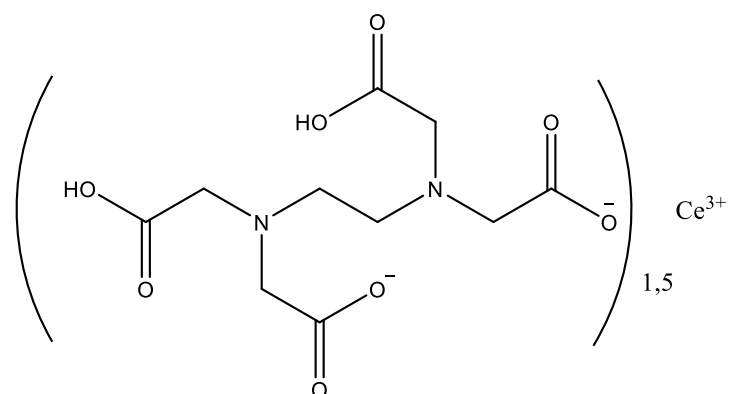
Molarna masa: 5240,71 g/mol

m/z: 5239,41 (100,0%), 5238,40 (81,5%), 5240,41 (81,4%), 5241,41 (34,1%),

Elementalna analiza (izračunato): C, 52,25; H, 2,94; Ce, 2,67; O, 42,13

(nadjeno): C, 52,33; H, 3,06; Ce, 2,72; O, 41,89.

Ce-EDTA

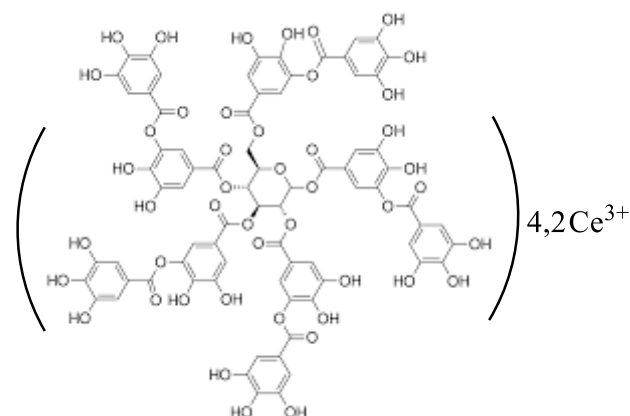


Hemijska formula: $C_{30}H_{45}CeN_6O_{24}$

Molarna masa: 1013,82 g/mol

m/z: 1013,15 (100,0%), 1014,16 (32,4%), 1015,16 (12,6%),

Elementalna analiza (izračunato): C, 31,25; H, 3,85; Ce, 24,31; N, 7,29; O, 33,30, (nadjeno): C, 30,55; H, 3,92; Ce, 23,76; N, 7,55; O, 34,22.

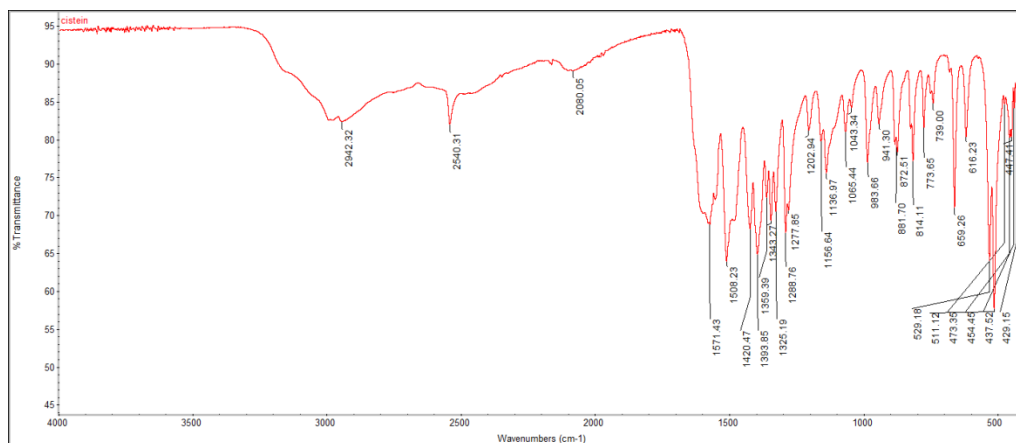


Hemijska formula: $(C_{76}H_{52}O_{46})_4,2Ce^{3+}$

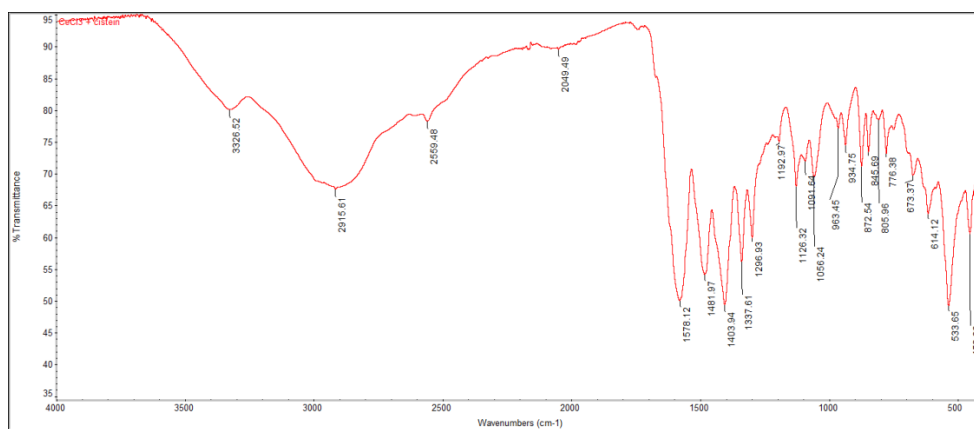
Molarna masa: 2289,6772 g/mol. Sadržaj Ce(III) 25,7%.

Elementalna analiza (izračunato): C, 35,54; H, 4,47; Ce, 13,82; N, 8,29; O, 37,87, (nadjeno): C, 35,62; H, 4,54; Ce, 13,76; N, 8,31; O, 37,77.

Na Slikama 1-6, dati su FTIR spektri polaznih liganada i sintetisanih inhibitora.



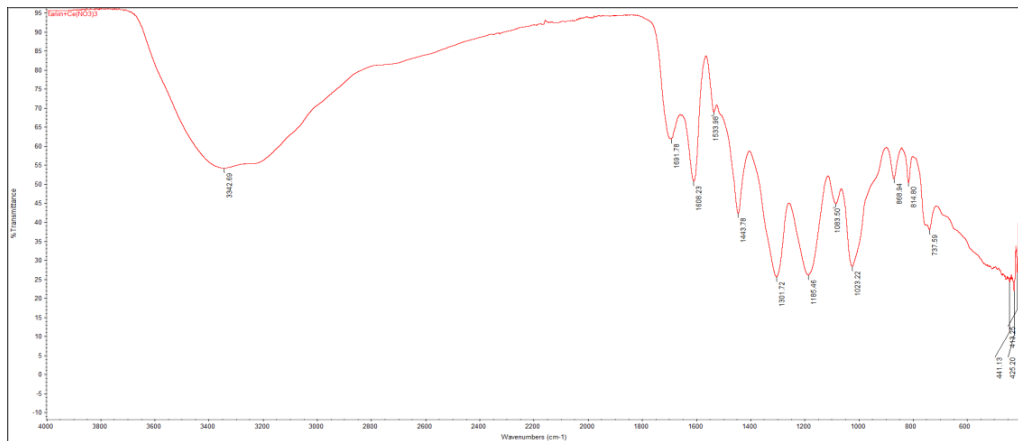
Slika 1. FTIR spektar cisteina



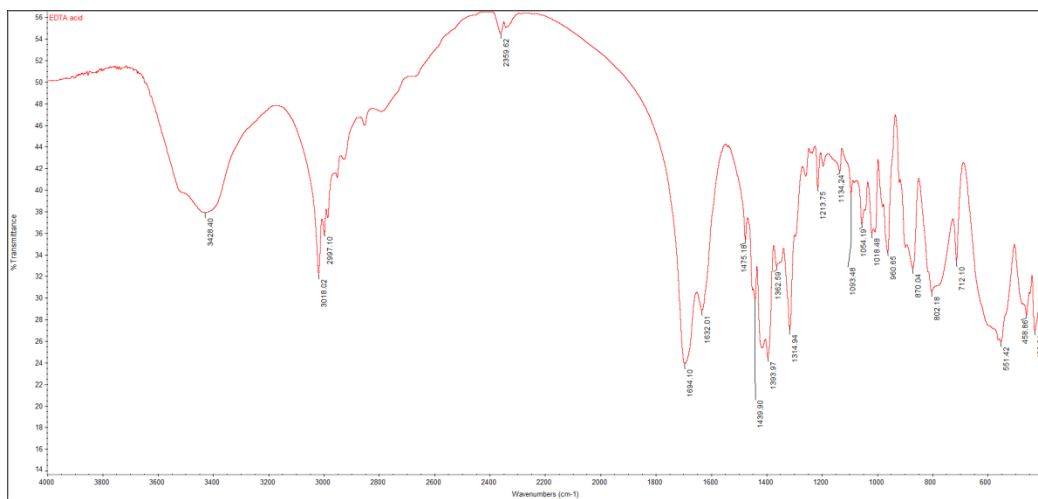
Slika 2. FTIR spektar kompleksa Ce-cisteina



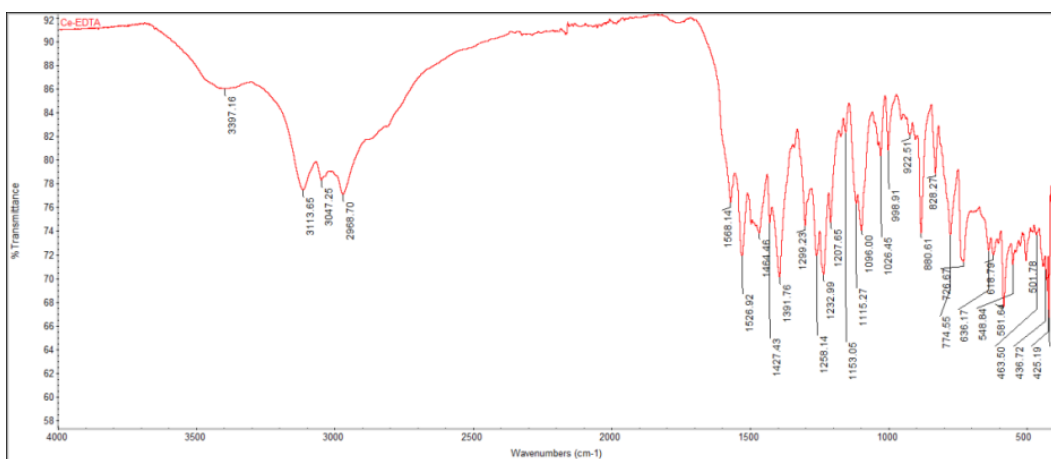
Slika 3. FTIR spektar taninske kiseline



Slika 4. FTIR spektar kompleksa Ce-tanina

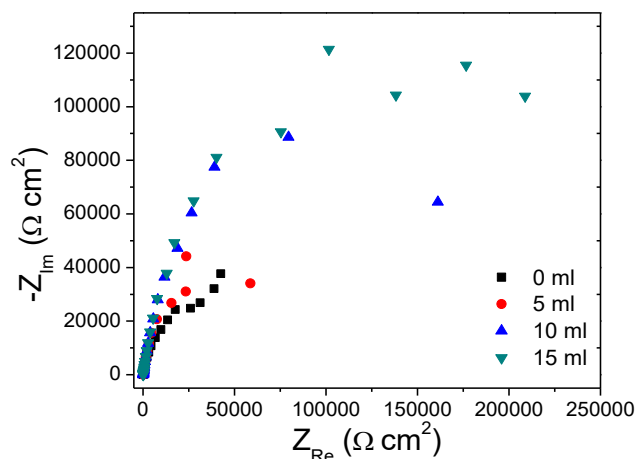


Slika 5. FTIR spektar diantrijum so etilendiamintetrasirkiseline (Na_2EDTA)

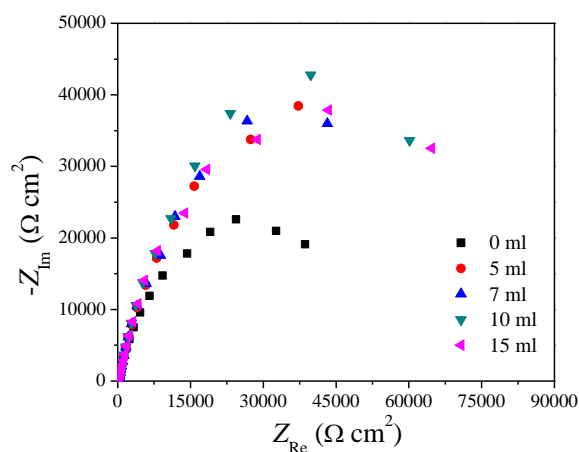


Slika 6. FTIR spektar kompleksa Ce-EDTA

Ispitivano je inhibitorsko dejstvo inhibitora Ce-cisteina, Ce-tanina i Ce-EDTA, kao i sinergetskog dejstva prethodno pomenutih kompleksa cerijuma korišćenjem EIS metode. Ispitivana je takođe efikasnost pojedinih inhibitora u funkciji vremena.



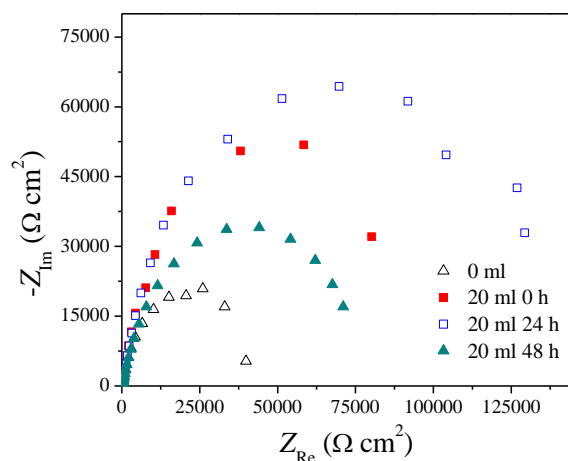
Slika 7. Zbirni Nyquist-ov dijagram u 0.05 M rastvoru NaCl (pH 7) sa i bez inhibitora Ce-cisteina za leguru AA7075



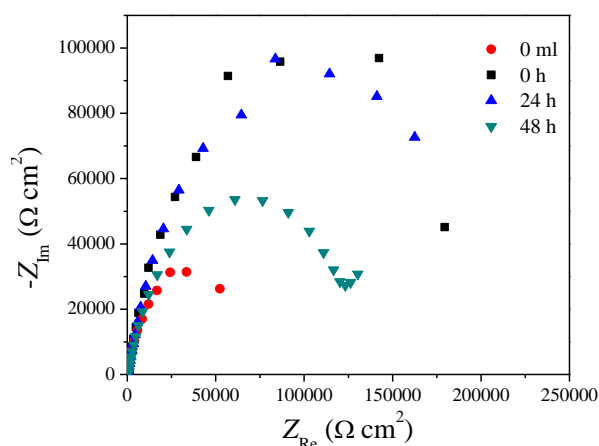
Slika 8. Zbirni Nyquist-ov dijagram u 0.05 M rastvoru NaCl (pH 7) sa i bez inhibitora Ce-tannina za leguru AA7075

Na zbirnim Nyquist-ovim dijagramima (Slike 4 i 5) može se primetiti da otpornost na koroziju raste sa povećanjem koncentracije inhibitora Ce-cisteina i Ce-tanina, respektivno u 0.05 M rastvoru NaCl (pH7) za leguru AA7075 gde je koroziona otpornost nešto veća kad je inhibitor Ce-cistein.

Zbog svog značajnog inhibitorskog dejstva pomenuti inhibitori su zatim pomešani u optimalnim količinama radi ispitivanja njihovog sinergetskog dejstva (Slika 6). Iz istog razloga, inhibitor Ce-tanin je takođe ispitivan u istom rastvoru za leguru AA7075 zajedno sa Ce-EDTA (Slika 7).



Slika 9. Nyquist-ov dijagram u 0.05 M rastvoru NaCl (pH 7) sa i bez inhibitora Ce tannin-Ce-cisteina za leguru AA7075 tokom 0 h, 24 h i 48 h



Slika 10. Nyquist-ov dijagram u 0.05 M rastvoru NaCl (pH 7) sa i bez inhibitora Ce tannin-Ce EDTA za leguru AA7075 tokom 0 h, 24 h i 48 h

Pri dodatku optimalne količine dve smeše inhibitora vrednost otpornosti na koroziju povećava se u oba slučaja. Međutim, kada se kao inhibitor koristi Ce-tanin u kombinaciji sa Ce-cisteinom nakon 24 h dolazi do znatnog povećanja korozione otpornosti, da bi nakon 48 h došlo do smanjenja. U drugom slučaju kada se kao

inhibitor koristi Ce-tanin u kombinaciji sa Ce-EDTA već posle 24 h dolazi do znatnog smanjenja inhibitorskog dejstva odnosno efikasnosti kombinacije inhibitora.

Mikroinkapsulacija

Priprema urea-formaldehidnih (UF) mikrokapsula sa kompleksima cerijuma

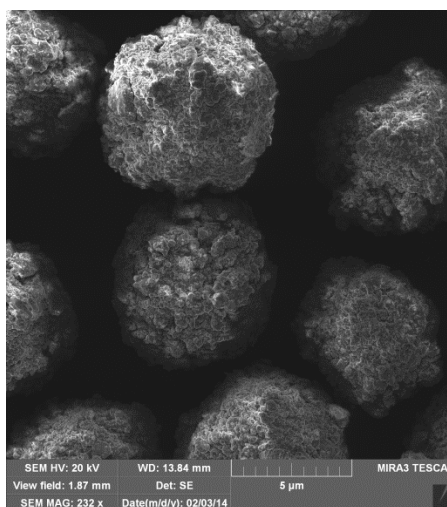
Kompleksi cerijuma, koji su sintetisani po prethodno navedenoj proceduri (Ce-cistein, Ce-tanin, Ce-EDTA), prečišćeni su filtracijom i vakuum destilacijom pre mikroinkapsulacije. Urea, amonijum hlorid i formaldehid su nabavljeni od Fisher Chemicals (Loughborough, UK). Resorcinol je dobijen od J. T. Baker (Phillipsburg, Nju Džerzi). Kopolimer etilen maleinskog anhidrida (EMA) je kupljen od Zeeland Chemicals (Zeeland, Mičigen). Svi rastvarači i supstance koji se koriste za pripremu rastvora EMA, kiselih i baznih rastvora i 1-oktanol su analitičke čistoće.

Mikrokapsule su pripremljene in situ polimerizacijom u uljano-vodenoj emulziji. Na sobnoj temperaturi (20-24 °C), pomešano je 200 ml dejonizovane vode i 50 ml 2,5 mas.% vodenog rastvora EMA kopolimera u čaši od 1000 ml. Čaša je suspendovana u vodeno kupatilo sa kontrolisanom temperaturom na programabilnoj grejnoj ploči sa sondom za merenje spoljašnje temperature (Dataplate Digitalna grejna ploča, Cole Palmer). Rastvor je mešan sa digitalnim mikserom (Eurostar, IKA Labortechnik) sa trokrakim propelerom (Cole Parmer), prečnika 63,5 mm sa niskim smicanjem koji je postavljen odmah iznad dna čaše. 5,00 g uree, 0,50 g amonijum hlorida i 0,50 g resorcinola je rastvoreno u rastvoru uz mešanje. pH je podignut sa 2,60 na 3,50 kap po kap dodavanjem natrijum hidroksida (NaOH) i hlorovodonične kiseline (HCl). Jedna do dve kapi 1-oktanela su dodate da bi se eliminisali površinski mehurići. Lagano je dodavano 60 ml rastvora kompleksa cerijuma (*Ce-cisteina*) da se formira emulzija i ostavljeno je da se stabilizuje 10 min. Posle stabilizacije, dodato je 12,67 g 37 mas.% vodenog rastvora formaldehida kako bi se dobio molarni odnos formaldehida i uree od 1:1.9 (Sanghvi i Nairn 1992). Emulzija je prekrivena i zagrejana brzinom od 1 °C/min do ciljane temperature od 55 °C. Posle 4 h neprekidnog mešanja, mikser i ploča su isključeni. Jednom ohlađena do sobne temperature, suspenzija mikrokapsula je bila izdvojena pod vakuumom uz korišćenje filtera sa grubom fritom. Mikrokapsule su bile isprane

sa dejonizovanom vodom i osušene na vazduhu tokom 24–48 h. Materijal je prethodno homogenizovan u avanu, a sito je korišćeno za odvajanje mikrokapsula (USA standardna sita za testiranje, V. S. Tiler).

Na analogan način su sintetisane mikrokapsule koje sadrže komplekse *Ce-tanina* i *Ce-EDTA*, a rezultati FTIR i SEM analize su slični i zato nisu prikazani.

Karakteristični pikovi na FTIR spektru za urea-formaldehidnu kapsulu su: N-H istezanje (3349 cm^{-1}), -O-CH₃ kod alifatičnih etara (2964 cm^{-1}), C=O istezanje kod primarnih amida (1643 cm^{-1}), C-N istezanje sekundarnih amida (1543 cm^{-1}), C-H kod CH₂ i CH₃ (1381 cm^{-1}), C-N istezanje kod CH₂-N (1351 cm^{-1}), C-N i N-H istezanje kod tercijarnih amida (1243 cm^{-1}), C-O istezanje kod alifatičnih etara (1132 cm^{-1}), C-N ili N-C-N istezanje metilenskih veza (NCH₂N) (1032 cm^{-1}), C=O deformacija NCON skeleta (776 cm^{-1}). Morfologija sintetisanih čestica je prikazana na Slici 8.



Slika 8. SEM mikrografija urea-formaldehidnih (UF) mikrokapsula sa Ce-cisteinom

Na osnovu slike se može uočiti da su mikrokapsule nanometarskih veličina (200-300 nm) i uniformne raspodele veličina.

- 1- [E. N. BROWN, M. R. KESSLER, N. R. SOTTOS and S. R. WHITE, In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene, *Taylor & Francis healthscience*, Journal of Microencapsulation, ISSN 0265–2048 print, ISSN 1464–5246 online, Taylor & Francis Ltd, November–December, 2003, vol. 20, no. 6, 719–730, DOI: 10.1080/0265204031000154160]

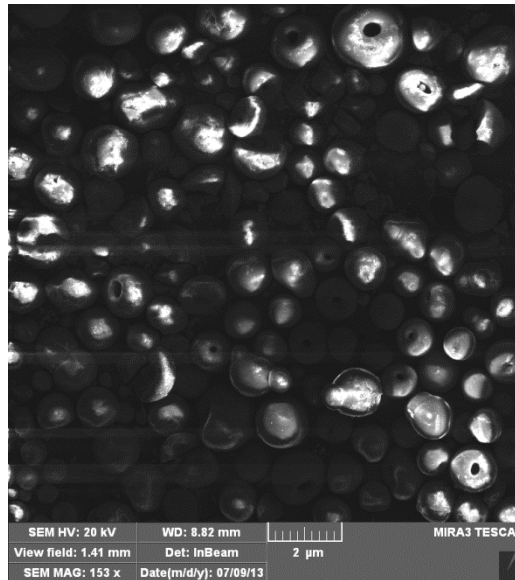
Priprema melamin-urea-formaldehidnih (MUF) mikro kapsula koje sadrže samozaceljujuće agense na bazi kompleksa cerijuma

Dva agensa za samozaceljenje, kompleksi cerijuma (sintetisani po prethodno navedenim procedurama) i smeša kompleksa cerijuma i 10 mas. % uobičajenog norbornen umreživača (CL), koji se koriste kao materijali jezgra. Izvršena je mikroinkapsulacija in situ polimerizacijom melamina (M) (Sigma-Aldrich, SAD), uree (U) (Sigma-Aldrich, SAD) i rastvora formaldehida, 37 mas. % u H₂O (F) (Sigma-Aldrich, SAD) kako bi se proizvela MUF polimerna ljuska u vodenom rastvoru. Natrijum lauril sulfat (SLS, Junsei, Japan) se koristi kao emulgator a kao stabilizator se koristi poli (vinil alkohol) (PVA, stepen polimerizacija 500, stepen hidrolize 99.0 mol-%, Junsei, Japan).

Proces mikroinkapsulacije uključuje sledeće faze: (i) pripremu SLS i PVA vodenih rastvora, (ii) pripremu melamin-formaldehid prepolimera i (iii) disperziju sredstva za zaceljenje jezgra u vodenom rastvoru uree radi formiranja kapljica ulja u vodi i rast polimerne ljuske oko interfejsa kapljica jezgra i vode. U nominalnom slučaju, SLS (0,5 mas. %) i PVA (6,3 mas. %) vodeni rastvori su pripremljeni zagrevanjem na 70 °C tokom 20 min i 2 h na programabilnoj grejnoj ploči s magnetnom mešalicom. Takođe, vodeni rastvor smeše 3,81 g melamina i 6,89 g 37 mas. % formaldehida sa 70 ml destilovane vode je zagrevan na 70 °C 25 minuta do dobijanja bistrog rastvora MF prepolimera i zatim je ohlađen na sobnu temperaturu (RT-23 °C). Reakciona čaša od 250 ml je zatim stavljena u kupatilo od silikonskog ulja na grejnoj ploči. Urea (0,61 g) je rastvorena u 30 ml destilovane vode na RT u reakcionoj čaši i mešana sa trokrakim mešačem sa niskim smicanjem (PL010, fi = 40 mm, Daihan Scientific, Koreja) na 100 o/min tokom 5 min. Mikroinkapsulacija je izvedena pod različitim reakcionim uslovima pri promenljivim molarnim odnosima (M/U/F = 3:1:7,5; 3:1:8,5; 3:1:20), reakcionim temperaturama (77, 79, 86, 88 °C) i vremenima reakcije (320, 420, 480 min). Optimalni reakcioni uslovi u ovoj studiji određeno je da su pri molarnom odnosu M/U/F = 3:1:8.5, reakcionoj temperaturi od 86 °C i vremenu reakcije od 320 min. Rotor je postavljen neposredno iznad dna čaše. Nakon toga, rastvor MF, 30 ml SLS rastvora i 30 ml PVA rastvora su dodati u reakcionu čašu, nakon podizanja brzine mešanja do 300 rpm. Pre polaganog dodavanja 30 ml agensa za zaceljenje jezgra (kompleks cerijuma ili kompleks

cerijuma + Cl) u čašu u stalnom toku, brzina mešanja je povećana na 500 rpm. Materijal jezgra, koji se ne meša sa vodom, je formirao male kapljice u rastvoru. Mešanje se nastavlja tokom 10 minuta na RT do stvaranja stabilne emulzije, nakon čega je temperatura podignuta na nominalnu temperature od 86 °C tokom 40 min a zatim je održavana tokom 320 min uz stalno mešanje. Iako je čaša bila prekrivena aluminijumskom folijom da bi se sprečilo isparavanje, u reakcionu čašu dodavano je 10 ml destilovane H₂O svakih 120 min tokom izotermne reakcije kako bi se zamenila uparena voda. Kada je izotermalna reakcija završena, reakciona čaša je izvađena iz uljanog kupatila. Mikrokapsulna suspenzija je bila dekantirana na filter papir (Advantec br. 2, Toio Roshi Kaisha Ltd., Japan) i vakuumski filtrirana dva puta sa destilovanom vodom radi ispiranja. Isprane mikrokapsule su sušene na sobnoj temperaturi 12 h da bi se uklonila površinska voda mikrokapsule. Mikrokapsule su razdvojene u pojedinačne kapsule ručnim rastresanjem nakon sušenja. Lako odvajanje kapsula je pokazatelj uspešnosti proizvedene serije. U ovom eksperimentu, prinos mikrokapsula je izračunat na oko 66-71% od težine mikrokapsula merene nakon potpunog sušenja (25–27 g) i ukupne mase upotrebljenih reaktanata (urea = 0,61 g, formaldehid = 3,81 g, melamin 6,89 g, i materijal jezgra = 30 ml (gustina 0,893 g/ml)).

Karakteristični pikovi na FTIR spektru za melamin-urea-formaldehidnu kapsulu su: N-H istezanje (3346 cm⁻¹), -O-CH₃ kod alifatičnih etara (2964 cm⁻¹), C=O istezanje kod primarnih amida (1647 cm⁻¹), C-N istezanje sekundarnih amida (1543 cm⁻¹), C-H kod CH₂ i CH₃ (1381 cm⁻¹), C-N istezanje kod CH₂-N (1359 cm⁻¹), C-N i N-H istezanje kod tercijarnih amida (1243 cm⁻¹), C-O istezanje kod alifatičnih etara (1133 cm⁻¹), C-N ili N-C-N istezanje metilenskih veza (NCH₂N) (1033 cm⁻¹), istezanje triazinskog prstena (814 cm⁻¹), C=O deformacija NCON skeleta (776 cm⁻¹). Morfologija sintetisanih čestica je prikazana na Slici 9.



Slika 9. SEM mikrofija melamine-formaldehidnih (UF) mikrokapsula sa Ce-cisteinom

Na osnovu slike se može uočiti da su mikrokapsule submikronskih veličina (600-2000 nm) i neuniformne raspodele veličina.

- 2- [Wenting Li, Xujing Zhu, Nan Zhao and Zhengwu Jiang, Preparation and Properties of Melamine Urea-Formaldehyde Microcapsules for Self-Healing of Cementitious Materials, *Materials* 2016, 9, 152; doi:10.3390/ma9030152]
- 3- [Xing Liu, Xia Sheng, Jong Keun Lee, Michael R. Kessler, Synthesis and Characterization of Melamine Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing ENB-Based Self-Healing Agents, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2009, 294, 389–395, 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/mame.200900015]

Priprema melamin-urea-formaldehidnih (MUF) mikrokapsula koje sadrže samozaceljujuće agense sa fluorescentnim bojama

Dva agensa za oporavak, kompleksi cerijuma ((Ce-cistein, Ce-tanin, Ce-EDTA), sintetisani po prethodno navedenim procedurama) kao osnovni materijal, su mikroinkapsulirane in-situ polimerizacijom melamina (M) (Sigma – Aldrich, SAD), urea (U) (Sigma – Aldrich, SAD) i rastvora formaldehida, 37 mas. % u H₂O (F) (Sigma – Aldrich, SAD) za proizvodnju MUF polimerne ljske u vodenom rastvoru. Natrijum

lauril sulfat (SLS, Junsei, Japan) je korišćen kao emulgator i poli (vinil alkohol) (PVA, stepen polimerizacije = 500, stepen hidroliza = 99,0 mol. %, Junsei, Japan) kao stabilizator. Fluorescentna boja (derivat od 4,4 - diamino-2,2 - stilbenedisulfonska kiselina, Hvasung Chem - co., Ltd., Koreja) od 0,05 g/L je rastvorena u sredstvu za samo-oporavak na sobnoj temperaturi 10 min pre inkapsulacije. Takođe, vodeni rastvori SLS (0,5 mas.%) i PVA (6.3%) su pripremljeni zagrevanjem na 70 ° C tokom 20 minuta i 2 h, respektivno. Rastvor MF predpolimera je dobijen iz smeše 3,81 g melamina i 6,89 g 37 mas.% vodenog rastvora formaldehida sa 70 mL destilovane vode zagrevanjem na 70 °C tokom 25 min dok ne postane bistro. Urea (0,61 g) je rastvorena u 30 mL destilovane vode na RT u reakcionoj čaši od 250 mL. Nakon toga, MF rastvor, 30 mL SLS rastvora i 30 mL PVA rastvora su dodati u reakcionu čašu, nakon podizanja brzine mešanja na 300 rpm. Pre laganog dodavanja 30 mL sredstva za oporavak jezgra (kompleksi cerijuma + fluorescentna boja) u čašu brzina mešanja je povećana na 500 rpm, što je dovelo do formiranja malih kapljica materijala jezgra. Ovaj korak agitacije je nastavljen tokom 10 min na RT da bi se dobila stabilizovana emulzija, pre nego što je temperatura podignuta na nominalnu temperatura reakcije od 85 °C tokom 40 min i održavana tokom 320 minuta uz stalno mešanje. Mikrokapsulna suspenzija nastala nakon izotermalne reakcije je dekantirana na filter papir (Advantec br. 2, Toio Roshi Kaisha Ltd., Japan). Mikrokapsule se lako razdvajaju u pojedinačne kapsule ručnim rastresanjem nakon ispiranja i sušenja. Proizvedene mikrokapsule su mehanički dispergovane u diglicidil etru bisfenola-A (DGEBA, ekvivalentna masa = 188 g · eq⁻¹, Kukdo Chem., Korea) epoksidnom premazu koji se očvršćuje sa dietilentriaminom (DETA, ekvivalentna masa = 190 g · eq⁻¹, Kukdo Chem., Koreja) na sobnoj temperaturi 24 sata.

Karakteristični pikovi na FTIR spektru za melamin-urea-formaldehidnu kapsulu su: N-H istezanje (3346 cm⁻¹), -O-CH₃ kod alifatičnih etara (2964 cm⁻¹), C=O istezanje kod primarnih amida (1647 cm⁻¹), C-N istezanje sekundarnih amida (1543 cm⁻¹), C-H kod CH₂ i CH₃ (1381 cm⁻¹), C-N istezanje kod CH₂-N (1359 cm⁻¹), C-N i N-H istezanje kod tercijarnih amida (1243 cm⁻¹), C-O istezanje kod alifatičnih etara (1133 cm⁻¹), C-N ili N-C-N istezanje metilenskih veza (NCH₂N) (1033 cm⁻¹), istezanje triazinskog prstena (814 cm⁻¹), C=O deformacija NCON skeleta (776 cm⁻¹). Morfologija sintetisanih čestica je slična .

- 3- [Xing Liu, Xia Sheng, Jong Keun Lee, Michael R. Kessler, Synthesis and Characterization of Melamine Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing ENB-Based Self-Healing Agents, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2009, 294, 389–395, 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/mame.200900015]
- 4- [H. H. Noh, J. K. Lee, Microencapsulation of self-healing agents containing a fluorescent dye, Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, #1 Yangho-Dong, Gumi-City, Gyungbuk 730-701, Korea, *eXPRESS Polymer Letters* Vol.7, No.1 (2013) 88–94, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.8]

Receptura i rezultati ispitivanja antikoroziivnih premaza (osnovne boje) sa mikrokapsulama

Receptura antikoroziivnih premaza za unutrašnju i spoljašnju upotrebu sa korišćenim novim antikoroziivnim agensima, data je u Tabeli 1. Sastav je izražen u procentima.

Tabela 1. Primeri sastava antikoroziivnih premaza osnovnih antikoroziivnih boja.

Komponenta	Primer									
	0***	1	2	3	4	5	6	7	8	9
vezivo (sojina alkidna dugoulna smola 60%)	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Benzin za lak (Vajt špirit - VŠ)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Toulol	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Bentone (10% toluol, 5% alkohol)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
*Dispergator	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Talk	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
**Aditiv	0,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Pigment	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ca (5%) sikativ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Pb (30%) sikativ	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Co (6%) sikativ	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Zn ₃ (PO ₄) ₂	6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CaCO ₃ 20µm	35,3	38,8	38,8	38,8	38,8	38,8	38,8	38,8	38,8	38,8
TiO ₂	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Sredstvo protiv stvaranja pokorice	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

*Dispergator (natrijum-poliakrilat) **Antikoroziivni aditiv (kompleksi cerijuma i njihove kombinacije 1/1, i mikrokapsule); ***antikoroziivni agens cink fosfat

Međuproizvodi i proizvodi dobijeni na poluindustrijskom nivou sinteze proizvoda predmetnog projekta su se okarakterisali pri čime su se sagledali svi aspekti tj. parametri uspešnosti optimizacije, a time je i izvršena priprema podloga za detaljni projekat tehnološkog procesa. Na taj način su ostvareni svi potrebni uslovi za kvalitetan transfer tehnologije (scale-up) na industrijski nivo proizvodnje.

Tabela 2. Rezultati fizičko – hemijskih ispitivanja premaza datih Primerima 1-9.

Komponenta	Primer									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
VOC g/L	255	254	252	253	251	254	253	255	251	252
Gustina, g/cm ³	1,60	1,52	1,54	1,53	1,55	1,52	1,55	1,55	1,54	1,53
Savijanje	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro
Finoća mliva, µm	dobro	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Debljina filma, µm	170	168	165	170	165	161	155	168	161	169
Neisparljive materije	68,20	68,75	68,50	69,32	70,05	69,30	70,10	72,14	71,50	65,30
Neisparljive materije nakon razređivanja	50,20	51,10	52,20	58,89	62,12	54,31	50,84	52,46	53,83	56,12
Viskoznost (Ford 4)	173	167	185	172	180	176	175	189	176	186
Viskoznost nakon razređivanja	126	124	132	140	135	127	140	129	139	130
Tačka paljenja, °C	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
Prijanjanje	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Otpornost na udar	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
Tvrdoća,	159	166	154	157	167	168	160	162	165	159
Sjaj,	20	25	36	28	39	40	28	29	27	31
Kiselinski broj,	max5	max5	max5	max5	max5	max5	max5	max5	max5	max5
Pokrivna moć	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro	dobro
Abrazija	odlična	odlična	odlična	odlična	odlična	odlična	odlična	odlična	odlična	odlična

Osim navedenih primera izvršene su probe u kojima su umesto aditiva (Tabela 1) korišćeni funkcionalni aditivi (Primeri 10 i 11) koji su doprineli značajno boljoj adheziji filma (prijanjanje je poboljšano za 10-15%), a antikorozivna svojstva su takođe bila značajno bolja (za 20-25%) u odnosu na vrednosti date u Tabeli 2.

U daljim ispitivanjima korišćen je antikorozivni agens sintetisan prema primerima u tri različita sistema zaštite.

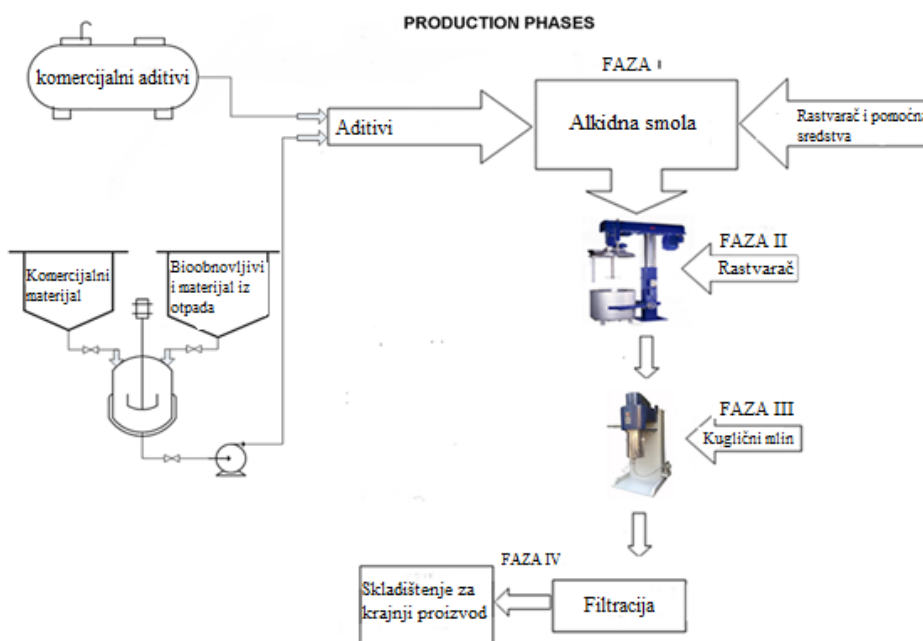
Tabela 3. Rezultati ispitivanja zaštitnih sistema boja u rastvoru NaCl na bazi antikorozivnog agensa sintetisanog prema primerima iz mikroinkapsulacije.

Definicija zaštitnih Sistema

	Vrsta prevlake	NDFT μm (nazivna debljina suvog filma)
1. sloj	Osnovna alkidna boja*	40-60
2. sloj	Alkidna boja	40-60
3. sloj	Završna alkidna boja	40-60
Ukupna debljina suvog filma:		120-240

Ispitivana su tri sistema zaštite

1. Troslojni sistem sa osnovnim antikorozivnim premazom uz korišćenje antikorozivnog agensa datog Primerom 2.
2. Zaštitni sistem tri u jedan
3. Troslojni sistem sa osnovnim antikorozivnim premazom uz korišćenje antikorozivnog agensa datog Primerom 5.



Slika 8. Šematski prikaz proizvodnje alkidnih antikorozionih premaza na industrijskom nivou

Šematski prikaz proizvodnje antikorozivnih premaza baziranih na alkidima na industrijskom nivou (50 kg) prikazan je na slici 8 (šarža od 30 kg; kompanija

Interhem, Beograd). Na laboratorijskom nivou primenjena je analogna tehnologija (0,3 kg). U prvoj fazi proizvodnje antikoroziivnog premaza, alkidne smole su pomešane sa komponentama (u količini datoj u Tabeli 1) u rastvaraču velike brzine, 1300 rpm tokom 40 minuta, a nakon dodavanja alkidne smole, sušača i sredstava protiv prodiranja, mešanje je nastavljeno dodatnih 10 min. Nakon toga, u drugom koraku dobija se fina disperzija antikoroziivnog premaza upotrebom mlina sa kuglicama (kudličnog mlina) tretiranjem disperzije tokom 30 minuta na 1840 rpm. Step en mlevenja alkidnih prevlaka prover en je pomoću grindometra, a proces je podešen tako da se dobije standardni kvalitet proizvoda, dok je viskoznost podešena dodatkom ksilena. Filtriranje sa polipropilenskim membranskim filterom (15 µm) je izvedeno da bi se uklonili svi aglomerati koji bi mogli da stvore defekt u antikoroziivnom premazu nakon nanošenja na bazi mekog čelika. Proizvodnja antikoroziivnih premaza na industrijskom nivou prikazana je na slici 8.

Tabela 4. Zaštitni sistem, sistem 1 (Trajanje ispitivanja 48 h)

Ocenjivanje posle ispitivanja prema SRPS ISO 6270-1	Ploča 1	Ploča 2	Ploča 3	Ploča 4
SRPS EN ISO 4628-2 (bubrenje)		0		
SRPS EN ISO 4628-3 (zardalost)		Ri 0		
SRPS EN ISO 4628-4 (prskanje)		0		
SRPS EN ISO 4628-5 (odslojavanje)		0		
Debljina suvog filma, µm	120	124	123	125
SRPS EN ISO 2409 (prijanjanje)	5	5	5	5

Tabela 5. Zaštitni sistem, završna alkidna boja 3 u 1 (Trajanje ispitivanja 48 h)

Ocenjivanje posle ispitivanja prema SRPS ISO 6270-1	Ploča 1	Ploča 2	Ploča 3	Ploča 4
SRPS EN ISO 4628-2 (bubrenje)		0		
SRPS EN ISO 4628-3 (zardalost)		Ri 0		
SRPS EN ISO 4628-4 (prskanje)		0		
SRPS EN ISO 4628-5 (odslojavanje)		0		
Debljina suvog filma, µm	168	175	170	175
SRPS EN ISO 2409 (prijanjanje)	1	1	1	1

Tabela 6. Zaštitni sistem, sistem 2 (Trajanje ispitivanja 48 h)

Ocenjivanje posle ispitivanja prema SRPS ISO 6270-1	Ploča 1	Ploča 2	Ploča 3	Ploča 4
SRPS EN ISO 4628-2 (bubrenje)		0		
SRPS EN ISO 4628-3 (zardalost)		Ri 0		
SRPS EN ISO 4628-4 (prskanje)		0		
SRPS EN ISO 4628-5 (odslojavanje)		0		
Debljina suvog filma, µm	168	158	159	150
SRPS EN ISO 2409 (prijanjanje)	0	1	1	1

Tabela 7. Zaštitni sistem 1 (Trajanje ispitivanja 120 sati)

Ocenjivanje posle ispitivanja prema SRPS ISO 9227-1 – NNS ispitivanje	Ploča 1	Ploča 2	Ploča 3	Ploča 4
SRPS EN ISO 4628-2 (bubrenje)		0		
SRPS EN ISO 4628-3 (zardalost)		Ri 0		
SRPS EN ISO 4628-4 (prskanje)		0		
SRPS EN ISO 4628-5 (odslojavanje)		0		
Debljina suvog filma, μm	129	115	127	116
SRPS EN ISO 2409 (prijanjanje)	5	5	5	5

Tabela 8. Zaštitni sistem, završna alkidna boja 3 u 1 (Trajanje ispitivanja 120 h)

Ocenjivanje posle ispitivanja prema SRPS ISO 9227-1 – NNS ispitivanje	Ploča 1	Ploča 2	Ploča 3	Ploča 4
SRPS EN ISO 4628-2 (bubrenje)		0		
SRPS EN ISO 4628-3 (zardalost)		Ri 0		
SRPS EN ISO 4628-4 (prskanje)		0		
SRPS EN ISO 4628-5 (odslojavanje)		0		
Debljina suvog filma, μm	131	148	144	145
SRPS EN ISO 2409 (prijanjanje)	0	0	1	1

Tabela 9. Zaštitni sistem, sistem 2 (Trajanje ispitivanja 120 h)

Ocenjivanje posle ispitivanja prema SRPS ISO 9227-1 – NNS ispitivanje	Ploča 1	Ploča 2	Ploča 3	Ploča 4
SRPS EN ISO 4628-2 (bubrenje)		0		
SRPS EN ISO 4628-3 (zardalost)		Ri 0		
SRPS EN ISO 4628-4 (prskanje)		0		
SRPS EN ISO 4628-5 (odslojavanje)		0		
Debljina suvog filma, μm	147	132	142	149
SRPS EN ISO 2409 (prijanjanje)	1	1	0	0

Na osnovu rezultata ispitivanja može se zaključiti da osnovna alkidna boja ne ispunjava zahteve standarda, a da završna boja 3 u 1 i završna brzосуšiva boja ispunjavaju zahteve propisane standardima.

Takođe ispitivane su kombinacije i drugih antikorozivnih sistema, npr. osnovna alkidna boja sa svim sintetisanim antikorozivnim agensima u okviru projekta i pokazali su vrlo sličan antikorozioni potencijal. U tom smislu izbor antikorozivnog agensa i sistema za zaštitu metala zavisice od detaljne tehnokonomске analize koje će odrediti mogućnost implementacije određenog sistema zaštite.

Komercijalizacija tehničkog rešenja

Predloženi postupak sinteze tri kompleksa na bazi cerijuma omogućava primenu datih inhibitora u zaštiti od korozije. Kompleksi cerijuma, koji su sintetisani po prethodno navedenoj proceduri (Ce-cistein, Ce-tanin, Ce-EDTA), korišćeni su za mikroinkapsulaciju. Mikrokapsule su se korisile za ispitivanja antikorozivnih premaza (osnovnih boja). Na osnovu predloženog postupka ispitivanja može se zaključiti da osnovna alkidna boja ne ispunjava zahteve standarda, a da završna boja 3 u 1 i završna brzосуšiva boja ispunjavaju zahteve propisane standardima.

Komercijalizacija predloženog tehničkog rešenja, odnosno razvoj novih antikorozivnih jedinjenja za primenu u alkidnim premazima, je dokumentovana kroz ZAHTEV ZA RAZVOJ NOVIH ANTIKOROZIVNIH ORGANO-METALNIH JEDINJENJA NA BAZI CERIJUMA ZA PRIMENU U ALKIDNIM PREMAZIMA, UGOVOR O NAUČNOJ I POSLOVNO-TEHNIČKOJ SARADNJI br. 256/1 Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu doo (ICTMF) od 27. 12. 2018 i kod INTERHEM COMPANY BEOGRAD, pod br. 16/18 od 25. 12. 2018. Sva navedena dokumenta odnose se na Ugovor zaključen između Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i INTERHEM COMPANY, Beograd, Srbija, Sva navedena dokumenta su sastavni deo ovog dokumenta i nalaze se u PRILOGU.

Apstrakt

Inhibitori korozije su posebna grupa supstanci ili njihovih smeša koje imaju ulogu da spreče ili da minimiziraju koroziju. Sintetisana su tri kompleksa cerijuma: Ce-cisteina, Ce-tanina i Ce-EDTA i pripremenje su urea-formaldehidnih (UF) i melamin-urea-formaldehidnih (MUF) mikrokapsule sa kompleksima cerijuma. Pri dodatku optimalne količine dve smeše inhibitora vrednost otpornosti na koroziju se povećava. Međutim, kada se kao inhibitor koristi Ce-tanin u kombinaciji sa Ce-cisteinom posle 24 h dolazi do znatnog povećanja korozione otpornosti a onda se nakon 48 h smanjuje. U drugom slučaju kada se kao inhibitor koristi Ce-tanin u kombinaciji sa Ce-EDTA već posle 24 h dolazi do znatnog smanjenja inhibitorskog dejstva odnosno efikasnosti kombinacije inhibitora. Mikrokapsule su korišćene za ispitivanja antikorozivnih premaza.

Lista ranije prihvaćenih tehničkih rešenja

Lista ranije prihvaćenih tehničkih rešenja za svakog autora u periodu od 2010. do 2019. godine:

1. Radmila Jančić-Heinemann, Dejan Trifunović, Srđan Tadić, Marija Dimitrijević, „**Metoda za optimizovanje procesa mešanja prahova**“, Projekat TR19038 „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“, 2010.
2. Radmila Jančić-Heinemann, Dejan Trifunović, Srđan Tadić, Marija Dimitrijević, „**Primena analize slike za analizu mikrostrukture uzoraka za izradu materijala za prenos obrtnog momenta**“, Projekat TR19038 „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“, 2010.
3. Aleksić, R., Živković, I., Jančić-Heinemann, R., Mitraković, D., Stojanović, D., Uskoković, P., Radojević, V., Dimitrijević, M. „**Metoda analize morfologije oštećenja balističkih polimernih kompozitnih materijala**“, Projekat MPNRS „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“, Evidencioni broj 34011, Korisnik ULTRATEX, doo, Šabac, 2011.
4. Aleksić, R., Tomić, N., Jančić-Heinemann, R., Radojević, V., Stojanović, D., Kojović, A., Uskoković, P., Živković, I., Dimitrijević, M. „**Nanomodifikovani premazi optičkih vlakana za primene u uslovima visokih temperatura i velikih mehaničkih naprezanja**“, Projekat MPNRS „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“, Evidencioni broj 34011, Korisnik PPT Namenska, Trstenik, 2013.
5. Aleksić, R., Stojanović, D., Obradović, V., Živković, I., Uskoković, P., Radojević, V., Jančić-Heinemann, R., Zrilić, M., Trifunović, D. „**Balistički hibridni termoplastični kompoziti ojačani nanočesticama silike**“, Projekat MPNRS „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“, Evidencioni broj 34011, Korisnik ULTRATEX, doo, Šabac, 2013.

6. Aleksić, R., Tomić, N., Jančić-Heinemann, R., Radojević, V., Stojanović, D., Kojović, A., Uskoković, P., Živković, I., Stajić-Trošić, J., Perišić, S. **„Alat za izradu kompozitnog preprega stakleno vlakno-polimer ekstruzijom“**, Projekat MPNRS „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“, Evidencioni broj 34011, Korisnik PPT Namenska, Trstenik, 2014.
7. Aleksić, R., Tomić, N., Jančić-Heinemann, R., Radojević, V., Stojanović, D., Petrović, M., Uskoković, P., Živković, I., Perišić, S. **„Razvoj tehnologije izrade kompozitnih štapova na bazi otpadnih polimera pultruzijom“**, Projekat MPNRS „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“, Evidencioni broj 34011, Korisnik PPT Namenska, Trstenik, 2014.
8. Radmila Jančić Heinemann, Marija Vuksanović, Nataša Tomić, Miloš Petrović, Pavle Spasojević, Marina Radišić, Vesna Radojević, Dejan Trifunović, Aleksandar Marinković, **„Kompozitni materijali na bazi PMMA modifikovan dimetil itakonom sa poboljšanom žilavosti i smanjenom količinom zaostalog monomera“**. Projekat ev.br. TR34011, „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“ finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, 2018, korisnik Interhem company doo, Beograd, Srbija.
9. M. Gajić-Kvašćev, R. Jančić Heinemann, M. Vuksanović, N. Tomić, T. Volkov-Husović, Velimir Andrić, **„Nova metoda karakterizacije površinskih termičkih oštećenja vatrostalnih keramičkih materijala primenom hemometrijskih i alata analize slike“**, Projekat ev.br TR37021, „Ispitivanje i verifikacija metoda za multidisciplinarnu forenzičke analize u funkciji neproliferacije oružja za masovno uništenje“ finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, 2018, korisnik Vatrostalna-Inženjering D.O.O., Beograd, Srbija.
10. Aleksandar Marinković, Nataša Tomić, Marija Vuksanović, Maja Đolić, Zlate Veličković, Milutin Milosavljević, **„Optimizacija tehnološkog postupka dobijanja stabilne disperzije kalcijum karbonata za potrebe papirne industrije“**. Tehničko rešenje predstavlja rezultat realizacije projekta

„Definisanje novog Tehnološkog postupka sinteze Bakar(II)-hidroksida u industrijskim uslovima za potrebe HI Župa Kruševac“ finansiranog od strane Fonda za Inovacionu delatnost RS br 427 (18.04.2018.) i Župa doo br. 341/1 (19.04.2018.). Korisnik je „Župa“ DOO, Kruševac, Srbija.

11. Nataša Tomić, Marija Vuksanović, Bojana Balanč, Aleksandar Marinkovic, Radmila Jančić Heinemann, Vesna Radojević, „**Proizvodnja polimernih materijala sa poboljšanim svojstvima uv i temperaturne stabilnosti, adhezije i otpornosti na habanje za potrebe inteligentnih sistema pešačkih prelaza**“, rezultat realizacije projekta ev.br. 284, “Proizvodnja pametnih sistema pešačkih prelaza sa poboljšanim fizičkim i mehaničkim svojstvima“, finansiranog od strane Inovacionog fonda Republike Srbije, 2019, korisnik Dotas doo, Beograd, Srbija.