

Vera Kovačević, Domagoj Vrsaljko, Mirela Leskovic,  
Sanja Lučić Blagojević, Zrinka Buhin  
Sveučilište u Zagrebu,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

# Uloga međupovršine u višefaznim polimernim sustavima punjenima nanočesticama

ISSN 0351-1871

UDK 539.6:678.7

Autorski pregled / Authors Review

Primljeno / Received: 20. 6. 2008.

Prihvaćeno / Accepted: 3. 11. 2008.

## Sažetak

Poboljšanje adhezijskih svojstava na međupovršini u nanokompozitima, u odnosu na standardne mikrokompozite, posljedica je velike specifične površine nanopunila i uspostavljenih interakcija na nanorazini. U ovom radu dan je pregled rezultata istraživanja svojstava međupovršine i svojstava materijala u uvjetima promjene parametara adhezije kontroliranom predobradom površine punila. Predobrada nanopunila kalcijeva karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ) silanom, stearinskom kiselinom, radijacijskim cijepljenjem poli(vinil-acetata) i/ili njihovom kombinacijom mijenja adhezijske parametre na međupovršini u istraživanim kompozitima i polimernim mješavinama na osnovi poliuretana (PUR) i poli(vinil-acetata) (PVAC). Energija površine komponenata u kompozitu i polimernoj mješavini mjerena je metodom kontaktnoga kuta. Morfologija je istražena primjenom optičke mikroskopije, a mehanizam popuštanja kompozita tehnikom pretražne elektronske mikroskopije (SEM). Mehanička svojstva kompozitnih sustava određena su rasteznim ispitivanjem, a toplinska svojstva metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Strukturne promjene matrice pod utjecajem nanopunila analizirane su metodom raspršenja rendgenskih zraka pod malim kutom (SAXS). Rezultati poboljšanja mehaničkih svojstava polimernih sustava punjenih nanočesticama u vezi su s postignutom homogenom morfologijom i smještanjem nanopunila na međupovršini u uvjetima optimalne adhezije. Uvjeti optimalne adhezije u kojima je energija međupovršine minimalna i teži nuli, a postižu se kontroliranom predobradom površine punila, rezultiraju znatno boljim svojstvima u odnosu na sustave u kojima su uvjeti na međupovršini daleko od optimalnih.

## KLJUČNE RIJEČI:

adhezija  
kalcijev karbonat  
međupovršina  
nanočestice  
nanokompoziti  
polimerne mješavine

## KEY WORDS:

adhesion  
calcium carbonate  
interface  
nanocomposites  
nanoparticles  
polymer blends

## The Role of the Interface in Multiphase Polymer Systems Filled with Nanoparticles

### Abstract

Improvements in adhesive properties at the interface in nanocomposites, with respect to the standard microcomposites, are a consequence of the great specific surface area of nanofillers and established interactions at nanolevel. An overview of investigations related to the interface and material properties in the conditions of the changed parameters of adhesion by the controlled pre-treatment of the filler surface is given in this paper. The pre-treatment of nanofiller calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) by silane, stearic acid, irradiation grafting of poly(vinyl-acetate) and/or its combination changed the adhesion parameters at the interface in the investigated composites and polymer blends based on polyurethane (PUR) and poly(vinyl acetate) (PVAC). The surface energy of the components in the composite and polymer blends is measured by a contact angle technique. The morphology of composites is investigated by the optical polarization microscopy and the failure mechanism by the scanning electron microscopy (SEM). Mechanical properties of composites are determined by a tensile test and thermal properties by the differential scanning calorimetry (DSC) technique. Structural changes of the matrix under the influence of nanofillers are analyzed by the small angle X-ray scattering (SAXS) technique. Improved results in mechanical properties are related with the homogeneous morphology and the preferential location of nanofillers at the interface. Conditions of the optimal adhesion when the interfacial energy between nanofillers and a particular matrix is minimal and tends to zero can be achieved by a controlled filler surface pre-treatment. They result in significantly improved properties in comparison to the systems with the conditions at the interface that cannot match the optimal ones.

## Uvod / Introduction

Međufaza u nanokompozitima predstavlja trodimenzionalno područje između matrice i nanopunila koje bitno utječe na svojstva nanokompozita.<sup>1</sup> Znanost o adheziji može objasniti svojstva kompozita na međupovršini. Prethodni rezultati pokazali su da svojstva kompozita bitno ovise o adhezijskim parametrima na međupovršini kao što su energija međupovršine, koeficijent kvašenja i adhezijski rad.<sup>2</sup>

Međufaza se može modificirati kako bi se poboljšale interakcije polimerne matrice i čestica punila promjenom karakteristika površine punila.<sup>3,4</sup> Predobradom punila kalcijeva karbonata silanima<sup>5</sup>, radijacijskim cijepljenjem polimera<sup>6</sup> ili stearatima<sup>7</sup> stvorene su nove kemijske strukture i promijenjena je aktivnost površine. Nanopunilo kalcijeva karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ), veličine primarnih čestica < 100 nm, u usporedbi s mikropunilom i punilom neobrađene površine ima višu energiju površine i odgovarajući adhezijski rad na međupovršini, što, kao rezultat, poboljšava mehanička svojstva kompozita.<sup>8</sup> Nanočestice, zbog svoje veličine, međupovršinskih i strukturnih efekata, posjeduju znatno drukčija svojstva od svojstava čestica mikrodimezija.<sup>9</sup>

Polimerni nanokompoziti posjeduju jedinstvena svojstva zbog specifične strukture i jakih međupovršinskih interakcija punila s okolnom polimernom matricom.<sup>9</sup> Uspostavljanje interakcija na nanometarskoj razini može bitno poboljšati svojstva polimera.<sup>10</sup>

Osim svojstava međupovršine i interakcija na nanorazini, važne karakteristike polimerne matrice koje utječu na svojstva su i gibljivost/krutost polimernih lanaca, sposobnost kristalizacije i površinska aktivnost.<sup>11</sup>

Interakcije na nanorazini djeluju na polimernu matricu i stvaraju specijalnu stegnutu (e. *constrained*) strukturu<sup>12</sup> na međupovršini, gdje polimerni lanci ograničene gibljivosti, slično kao u ionomerima, uzrokuju bitne promjene svojstava nanokompozita u odnosu na mikrokompozite.

Razlozi promjene svojstava su jake interakcije koje određuju faznu morfologiju kod ionomera, kao i kod nanokompozita. Porast udjela međupovršinskog sloja trebao bi stoga rezultirati znatnim poboljšanjem i/ili novim multifunkcionalnim svojstvima nanokompozita zbog porasta debljine vezujućeg sloja.<sup>13</sup> Važan problem, međutim, predstavlja aglomeracija nanopunila i s tim u vezi njihova neodgovarajuća i nehomogena raspodjela u matrici, što ugrožava pozitivne učinke nanointerakcija. Rješenje problema aglomeracije nanopunila je u odgovarajućoj pripremi nanokompozita kojom se postiže homogena raspodjela. Glavni pristupi stvaranju nanostrukturiranih materijala bez prisutnih aglomerata nanočestica jesu *in situ* polimerizacija monomera u prisutnosti nanočestica<sup>9</sup>, *sol-gel* postupak pripreme<sup>4</sup> i proces interkaliranja/odvajanja slojevitih silikata kao nanopunila u polimernoj matrici.<sup>15,16</sup> Jedan od načina pripreme koji je u našim istraživanjima pokazao dobre rezultate jest *in situ* polimerizacija s odgovarajućim monomerom i manjom količinom nanopunila kalcijeva karbonata.<sup>6</sup>

Svojstva kompozitnog materijala kao cjeline mogu se općenito poboljšati povećanjem veličine međupovršine, porastom jakosti interakcija polimerne matrice i punila te stvaranjem termodinamičkih uvjeta optimalne adhezije na međupovršini.<sup>17,18</sup>

Svojstva polimerne mješavine ne ovise samo o sastavu, karakteristikama komponenata i njihovoj strukturi nego i o međupovršinskim interakcijama komponenata. Gruba morfologija i nedostatak adhezije na međupovršini u polimernim mješavinama rezultira lošim rasteznim svojstvima i niskom žilavošću.

Svojstva nemješljivih polimernih mješavina mogu se poboljšati dodatkom kompatibilizatora, najčešće različitih vrsta kopolimera (blok, cijepljeni, zvjezdasti), koji se sastoje od sekvencija sličnih onima mješavine.<sup>19,20</sup> U smjesi dvaju nemješljivih homopolimera i odgovarajućega kopolimera kao kompatibilizatora stvaraju se sinergijske interakcije koje poboljšavaju disperziju diskontinuirane faze u kontinuiranoj matrici i snižavaju međupovršinske napetosti između homopolimera.

Novu ideju o primjeni krutih nanočestica u polimernim nekompatibilnim mješavinama, koje znatno poboljšavaju svojstva, dijeli i naša znanstvena skupina s nekoliko drugih autora koji na toj problematici rade posljednjih godina.<sup>21,22</sup> Rezultati upućuju na mogućnost učinkovite kompatibilizacije polimernih mješavina dodatkom nanočestica kalcijeva karbonata odgovarajuće predobrade površine.<sup>23</sup>

U ovom radu prikazana je usporedba rezultata adhezijskih parametara međupovršine i uporabnih svojstava u odabranim višefaznim polimernim sustavima na osnovi poliuretana (PUR), poli(vinil-acetata) (PVAC), kao i mješavina PUR/PVAC punjenih neobrađenim i površinski predobrađenim nanočesticama kalcijeva karbonata (CaCO<sub>3</sub>).

Cilj ovoga rada jest ilustracija ideje da se kontroliranom predobradom površine nanopunila postižu uvjeti optimalne adhezije na međupovršini, kada je energija međupovršine minimalna i teži nuli. Rezultati optimalne adhezije dovedeni su u vezu sa stvaranjem homogene morfologije i poboljšanjem mehaničkih i toplinskih svojstava odabranih višefaznih polimernih sustava punjenih nanočesticama.

## Eksperimentalni dio / Experiment

### Materijali / Materials

Poliuretanska matrica (PUR) – *Desmocoll* 176 ( $M_w = 100 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) proizvođača *Bayer*, Njemačka, kao komercijalni linearni poliesterski poliuretan, upotrijebljena je u obliku granula za pripravu PUR kompozita i PUR/PVAC mješavina.

Za pripravu poli(vinil-acetatnih) PUR/PVAC polimernih mješavina uporabljen je PVAC – *Vinnapas* B 60 ( $M_w = 63 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho = 1,18 \text{ g cm}^{-3}$ ) proizvođača *Wacker Polymers*, Njemačka, a za pripravu PVAC kompozita PVAC emulzija *Vinapol* A proizvođača *Karbon*, Zagreb.

Za pripravu kompozita i polimernih mješavina kao punila uporabljena su tri tipa kalcijeva karbonata: mikropunilo MP – *Kredafil* RM 5 (primarna veličina čestica  $\sim 5 \mu\text{m}$ , aktivna površina  $S_{\text{BET}} = 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), *Industrochem*, Hrvatska, i dva tipa nanopunila, nanopunilo NP 80 – *Socal* U1 (primarna veličina čestica  $\sim 80 \text{ nm}$ ,  $S_{\text{BET}} = 20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) i nanopunilo NP20 – *Socal* U3 (primarna veličina čestica  $\sim 20 \text{ nm}$ ,  $S_{\text{BET}} = 65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), oba nanopunila proizvođača *Solvay*, Njemačka.

### Predobrada punila / Pre-treatment of fillers

Za predobradu površine odabranog nanopunila silanom, CaCO<sub>3</sub> (silan), odabran je  $\gamma$ -aminopropiltrioksil silan (AMPTS) proizvođača *ABCR Gmbh & Co.KG*, Njemačka. Odabrano punilo pomiješano je s otapalom 1-propanolom (CaCO<sub>3</sub>: otapalo = 1 : 1,13) i homogenizirano 10 min. Zatim je dodan AMPTS (30 %) i smjesa je homogenizirana 2 sata. Nakon zamješavanja i homogenizacije provedeno je sušenje smjese pri sobnoj temperaturi da ispari veći dio otapala, zatim 2 sata pri 90 °C i 5 sati pri 130 °C. Osušeno punilo usitnjeno je na *Retsche ZM 100*, ultracentrifugalnome mlinu s 24-zubnim rotorom i sitom (dimenzija rupa 0,25 mm), frekvencijom vrtnje od 18 000 min<sup>-1</sup>.

Predobrada nanopunila stearatom, CaCO<sub>3</sub> (stearat), provedena je standardnim komercijalnim postupkom (*Solvay*, Njemačka).

Obrada površine CaCO<sub>3</sub> nanopunila radijacijskim cijepljenjem, CaCO<sub>3</sub> (gPVAC), provedeno je zračenjem punila <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -zrakama u prisutnosti vinil-acetata (VAC). Postupak je proveden na sljedeći način: CaCO<sub>3</sub> punilo zagrijavano je 7 sati u sušioniku pri 135 °C da se ukloni voda zaostala na površini punila. Nakon sušenja, smjesa punilo/VAC (100/40 masenih udjela) i acetona kao otapala homogenizirana je na tresilici 3 sata i zračena <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -zrakama pri sobnoj temperaturi uz intenzitet zračenja 1 Mradh<sup>-1</sup>. Nakon izlaganja dozi od 4 Mrad sušenjem je uklonjen aceton i punilo usitnjeno na ultracentrifugalnome mlinu *Retsche ZM 100*.

Kombinirana predobrada CaCO<sub>3</sub> nanopunila silanom i radijacijskim cijepljenjem PVAC, CaCO<sub>3</sub> (silan + gPVAC), provedena je na način da je punilo najprije obrađeno AMPTS-om, a zatim zračenjem <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -zrakama u prisutnosti vinil-acetata na opisani način.

### Priprava kompozita i polimernih mješavina / Preparation of composites and polymer blends

PUR kompoziti pripravljeni su od otopine PUR-a u acetonu. U smjesu PUR matrice i odabranih CaCO<sub>3</sub> punila dodano je otapalo aceton (PUR : aceton = 15 : 85) uz miješanje na magnetnoj miješalici 3 – 4 sata do potpunog otapanja PUR-a i homogenizacije smjese. Smjesa je izlivena u Petrijevu zdjelicu obloženu poli(tetrafluoretilenskom) folijom i sušena pri sobnoj temperaturi oko 7 dana, sve do postizanja konstantne mase. Pripravljeni su kompoziti u obliku filmova debljine oko 0,4 mm s volumnim udjelima punila 3, 6, 12 i 18 %.

Poli(vinil-acetatni) kompozitni filmovi pripravljeni su postupkom kako slijedi. Dio smjese PVAC emulzije, odabranoga CaCO<sub>3</sub> punila i vode, dodan je u smjesu PVAC emulzije s potrebnim dodatcima.<sup>2</sup> Filmovi PVAC kompozita debljine oko 0,2 mm pripravljeni su izlivanjem smjese na polietilensku foliju i sušeni do konstantne mase.

PUR/PVAC polimerne mješavine punjene odabranim CaCO<sub>3</sub> nanopunilima priredene su korištenjem *Brabenderove* gnjetilice. Smjesa

punila i granula polimera unesena je u komoru gnjetilice predgrijava na 140 °C. Smjesa je homogenizirana 5 – 7 minuta frekvencijom vrtnje rotora 45 min<sup>-1</sup>. Homogenizirana polimerna mješavina rezana je u granule i zatim prešana u preši *Dake* pri tlaku od 11 MPa i temperaturi 110 °C u ploče debljine 0,7 mm. Navedenim postupkom pripremljeni su sustavi s masenim udjelom punila 3, 6, 12 i 18 % u PUR/PVAC polimernoj mješavini.

### Karakterizacija punila, kompozita i polimernih mješavina / Characterization of fillers, composites and polymer blends

Slobodna energija površine komponenata istraženih kompozitnih sustava i mješavina određena je mjerenjem kontaktnoga kuta ispitnim kapljevina na ploči polimera i punila prešanih u pastile. Podatci su aritmetička sredina od pet mjerenja.

Kao ispitne kapljevine korišteni su redistirana voda ( $\kappa = 2,0 \mu\text{S/cm}$ ), formamid (p.a. 99,5 %, *Fluka*), diiodometan (99 %, *Aldrich*). Mjerenja kontaktnoga kuta provedena su na goniometru *Data Physics OCA 20* (optički mikroskop s CCD videokamerom rezolucije 768 s 576 piksela, s mogućnošću snimanja do 50 snimaka u sekundi) pri konstantnoj temperaturi od 23 °C postavljanjem kapljice ispitne kapljevine volumena 2  $\mu\text{l}$ . Kontaktni kut određen je 60 – 80 ms nakon postavljanja kapljice na površinu krutog ispita. Energija površine ispitivane čvrstine izračunata je primjenom jednadžbe harmonijske sredine (Wu):

$$\gamma(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (1)$$

gdje je  $\theta$  kontaktni kut,  $\gamma$  je energija površine, s i l označavaju krutu i kapljevitu fazu, a  $\gamma^d$  i  $\gamma^p$  disperzijsku i polarnu komponentu energije površine. Uz poznate vrijednosti disperzijske i polarne komponente energije odabranih ispitnih kapljevina<sup>23</sup> i izmjerenih kontaktnih kutova mogu se prema izrazu (1) izračunati energije površina krutina.

Bitno je napomenuti da se mjerenja moraju uvijek provoditi za istraživani sustav jer vrijednosti površinskih energija ovise o sastavu, pripravi ispita, čistoći površine itd.

Izračunavanje adhezijskih parametara na međupovršini, tj. energije međupovršine,  $\gamma_{mp}$ , termodinamičkoga reverzibilnog adhezijskog rada,  $W_{mp}$ , i koeficijenta kvašenja,  $S_{mp}$ , prema jednadžbama (2) – (4) važno je za predviđanje jakosti interakcija matrice, m, i punila, p, koje su definirane sljedećim jednadžbama:

$$\gamma_{mp} = \gamma_p + \gamma_m - \frac{4\gamma_p^d \gamma_m^d}{\gamma_p^d + \gamma_m^d} - \frac{4\gamma_p^p \gamma_m^p}{\gamma_p^p + \gamma_m^p} \quad (2)$$

$$W_{mp} = \gamma_p + \gamma_m - \gamma_{mp} \quad (3)$$

$$S_{mp} = \gamma_p + \gamma_m - \gamma_{mp} \quad (4)$$

Za proučavanje mehanizama popuštanja istraženih sustava korištena je pretražna elektronska mikroskopija (SEM) na instrumentu *FEI Quanta 200* s volframovom katodom, uz prekrivanje površine ispita slojem zlata pri podtlaku kako bi se osigurala električna provodljivost. Morfološka struktura sustava određena je optičkim polarizacijskim mikroskopom *Leica DMLS* opremljenim digitalnom kamerom *Olympus*.

Strukturna mjerenja metodom SAXS provedena su na sinkrotronu *Elettra* korištenjem zračenja valne duljine  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ . Mehanička svojstva ispita kompozita i polimernih mješavina određena su pri temperaturi 23 °C na univerzalnom instrumentu za mjerenja *Zwick 1445* uz brzinu rastezanja od 25 mm min<sup>-1</sup> i razmak čeljusti 40 mm.

Toplinska svojstva mjerena su na *Mettler Toledo* diferencijalnome pretražnom kalorimetru *DSC 823e*. Ispitci (5) su zagrijavani do 100 °C brzinom zagrijavanja 10 °C min<sup>-1</sup>, da se otklone utjecaji

njihove prethodne toplinske prošlosti, zatim hlađeni na – 90 °C te ponovo zagrijavani u drugom ciklusu do 100 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup>. Za analizu toplinskih svojstava istraženih sustava korištene su vrijednosti dobivene u drugom ciklusu

## Rezultati i rasprava / Results and discussion

### Utjecaj veličine čestica CaCO<sub>3</sub> punila na međupovršinu i strukturiranje polimerne matrice u PUR kompozitima / Influence of CaCO<sub>3</sub> particle size on the interface and PUR structure in PUR composites

U tablici 1 vidljive su komponente energije površine CaCO<sub>3</sub> mikropunila i nanopunila različitih veličina čestica, kao i PUR matrice.

Tablica 2 prikazuje adhezijske parametre na međupovršini PUR kompozita punjenih mikropunilom MP, nanopunilima NP80 i NP20. Najviše vrijednosti adhezijskog rada pokazuje kompozit s nanopunilom NP80 primarnih veličina čestica 80 nm, koje ima višu energiju površine u usporedbi s mikropunilom MP, ali i nanopunilom NP20, koje ima veličinu primarnih čestica 20 nm. Mogući razlog niže energije površine nanopunila NP20 jest veća agregacija manjih čestica, što snižava utjecaj nanointerakcija.

TABLICA 1 - Disperzijska (d), polarna (p) i ukupna slobodna energija površine uzoraka (4 ispita) mikropunila MP, nanopunila NP80 i NP20 te polimerne matrice

TABLE 1 - Disperse (d), polar (p) component and total surface free energy of samples (4 specimens: microfiller MP, nanofillers NP80 and NP20 and a PUR polymer matrix)

Uzorak / Sample	Slobodna energija površine Surface energy, mJm <sup>-2</sup>		
	$\gamma$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
CaCO <sub>3</sub> MP	59,0	27,7	31,3
CaCO <sub>3</sub> NP80	70,9	37,3	33,6
CaCO <sub>3</sub> NP20	68,8	13,3	55,5
PUR	36,8	23,2	13,6

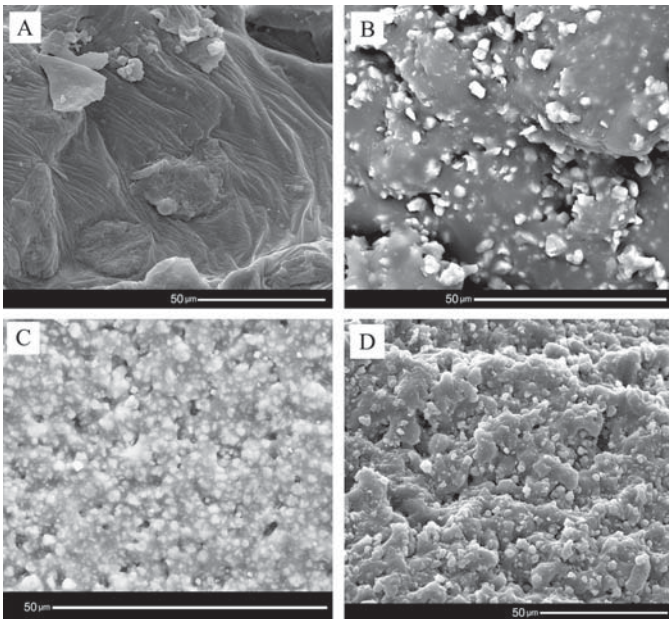
TABLICA 2 - Adhezijski parametri na međupovršini PUR/punilo

TABLE 2 - Adhesion parameters at the interface in the PUR/filler

Kompozit / Composite	Međupovršina / Interface, mJm <sup>-2</sup>		
	Energija međupovršine Interfacial energy, $\gamma_{mp}$	Adhezijski rad Work of adhesion, $W_{mp}$	Koeficijent kvašenja Wetting coefficient, $S_{mp}$
PUR/CaCO <sub>3</sub> MP	7,4	88,4	14,8
PUR/CaCO <sub>3</sub> NP80	11,8	95,9	22,3
PUR/CaCO <sub>3</sub> NP20	28,1	77,5	3,9

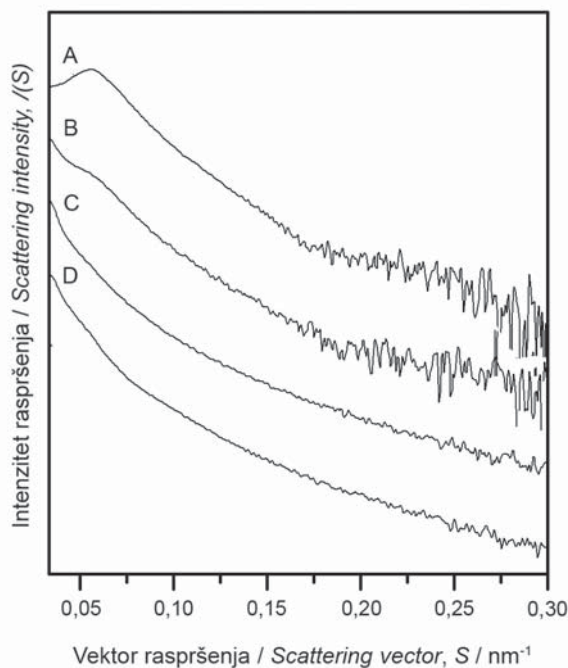
Morfologija kompozita nakon loma upućuje na mehanizam smičnog popuštanja u čistoj PUR matrici (slika 1A), dok je u sustavu s mikropunilom MP (slika 1B) vidljiv mehanizam odvajanja na međupovršini matrice i čestica mikropunila raspodijeljenih poput otoka u matrici. U kompozitima s nanočesticama (slike 1 C, D) popuštanje se prenosi s međupovršine u matricu, ojačanu stvorenim ž mrežom čestica nanopunila.

Raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom (e. *Small-angle X-ray scattering*, SAXS) primijenjeno je da bi se istražile nadmolekulne strukture PUR/CaCO<sub>3</sub> nanokompozita, jer metoda SAXS omogućuje razlučivanje čestica veličine od 2 nm do 200 nm.



SLIKA 1 - SEM mikrografije područja loma: (A) - PUR matrice; PUR/CaCO<sub>3</sub> kompozita punjenih s 18 mas. %; (B) - mikropunila MP; (C) - nanopunila NP80 i (D) - nanopunila NP20

FIGURE 1 - SEM micrographs of the breaking area: (A) - PURmatrix; PUR/CaCO<sub>3</sub> kompozitima, gdje je  $I(S)$  intenzivnost raspršenja, a  $S$  vrijednost vektora raspršenja ( $\text{nm}^{-1}$ ). Krivulja raspršenja uvijek je zbroj intenzivnosti raspršenja različitih faza i djelovanja između faza. Lorentzove korekcije SAXS krivulja ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 3.



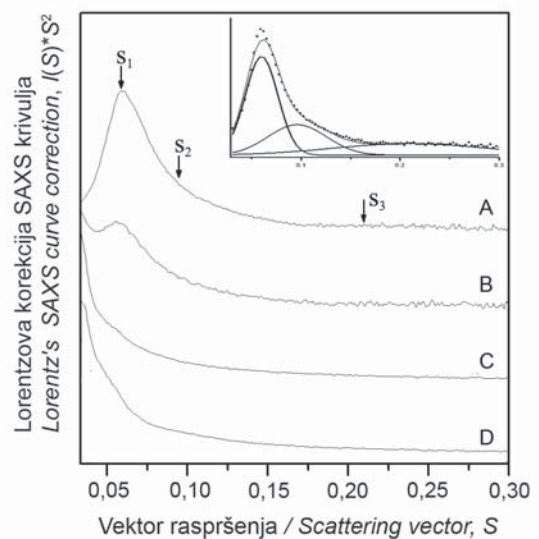
SLIKA 2 - SAXS krivulje intenziteta raspršenja,  $I(S)$ , vs. vrijednosti vektora raspršenja,  $S$ : (A) - PUR matrice i PUR/CaCO<sub>3</sub> kompozita punjenih s masenim udjelom punila 18 %; (B) - mikropunila MP; (C) - nanopunila NP80 i (D) - nanopunila NP20

FIGURE 2 - SAXS curves of scattering intensity,  $I(S)$  vs the value of scattering vector,  $S$ : (A) - PUR matrix and PUR/CaCO<sub>3</sub> composite filled with mass percent of filler 18%; (B) - microfiller MP; (C) - nanofiller NP80 and (D) - nanofiller NP20

SAXS krivulja (intenzitet raspršenja vs. vektor raspršenja,  $I(S)$  vs.  $S$ ) rezultat je sumarnog raspršenja na različitim domenama unutar jedne ili različitih faza te otkriva strukturne promjene kao rezultat djelovanja između faza. Proučavan je utjecaj strukturnih promjena koje nastaju u PUR matrici dodatkom nanopunila na mikrofaze

razdvojenih struktura PUR matrice koje se sastoje od nemješljivih tvrdih i mekih dijelova lanaca. Široki maksimum raspršenja u području  $0,05 - 0,10 \text{ nm}^{-1}$  na SAXS krivulji čistog PUR-a na slici 2A upućuje na široku raspodjelu veličina domena. Dodatak mikropunila u PUR matricu smanjuje intenzivnost tog maksimuma (slika 2B), dok se taj maksimum na SAXS krivuljama PUR kompozita s nanopunilima (slika 2 C, D) ne uočava. U literaturi<sup>25</sup> je navedeno kako nepostojanje oštrog maksimuma upućuje na nepostojanje potpuno regularne nadmolekulne organizacije u nekima dijelom kristalastim polimerima.

Da bi se odredila točna pozicija maksimuma, primjenjuje se Lorentzova korekcija na SAXS krivulje.<sup>25</sup> Lorentzova korekcija korištena je i u ovome radu pri određivanju domena ili dugih perioda u PUR matrici u usporedbi s PUR/CaCO<sub>3</sub> kompozitima, gdje je  $I(S)$  intenzivnost raspršenja, a  $S$  vrijednost vektora raspršenja ( $\text{nm}^{-1}$ ). Krivulja raspršenja uvijek je zbroj intenzivnosti raspršenja različitih faza i djelovanja između faza. Lorentzove korekcije SAXS krivulja ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 3.



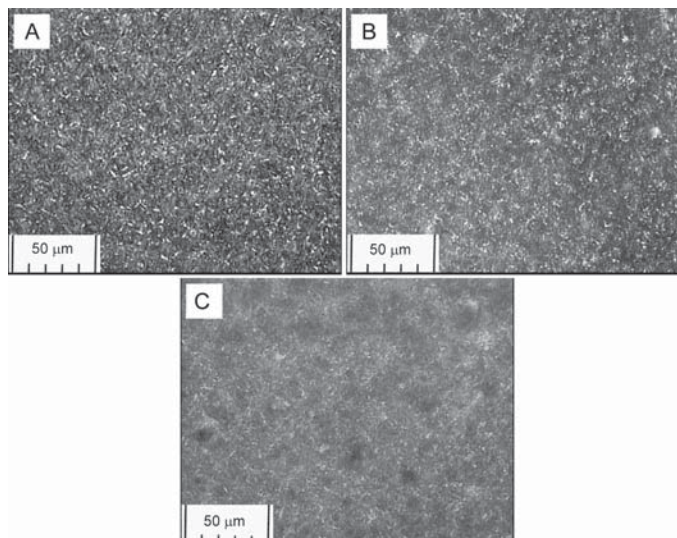
SLIKA 3 - Lorentzova korekcija SAXS krivulja,  $I(S)*S^2$ , vs. vrijednosti vektora raspršenja,  $S$ : (A) - čistog PUR-a i PUR/CaCO<sub>3</sub> kompozita punjenih s 18 mas. %; (B) - mikropunila MP; (C) - nanopunila NP80 i (D) - nanopunila NP20 (umetnuta slika - dekonvolucija krivulje A na tri vrška)

FIGURE 3 - Lorentz's SAXS curve correction,  $I(S)*S^2$  vs the value of scattering vector,  $S$ : (A) - pure PUR and PUR/CaCO<sub>3</sub> composite filled with 18 mass % (B) - microfiller MP; (C) - nanofiller NP80 and (D) - nanofiller NP20 (inserted figure - deconvolution of curve A with three peaks)

SAXS krivulja čiste PUR matrice pokazuje dva dodatna blaga široka maksimuma uz naglašen prvi maksimum (slika 3A), u području  $0,05 - 0,10 \text{ nm}^{-1}$ , koji je vidljiv i na nekorrigiranim SAXS krivuljama na slici 2. Zbog preklapanja maksimuma, na manjoj slici umetnutoj u sliku 3 prikazano je razlučivanje triju različitih maksimuma (dekonvolucija). Odnos  $S$  vrijednosti tih maksimuma (kao i odnos recipročnih vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$ )  $S_1 : S_2 : S_3 = 0,057 : 0,114 : 0,210 \sim 1 : 2 : 4$ , karakterističan je za lamelnu slagalinu (e. lamellar stacking) s odgovarajućim vrijednostima dugog razmaka (e. long spacing values)  $d_1 : d_2 : d_3 = 110 \text{ nm} : 55 \text{ nm} : 30 \text{ nm}$ . Dugi razmak (e. long spacing)  $d = 110 \text{ nm}$  najintenzivnijeg maksimuma na  $S_1 = 0,057 \text{ nm}^{-1}$  za jedan red veličine manji je od zrna zapaženih u polarizacijskim mikrografijama ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), ali i za jedan red veličine veći od uobičajene lamelne debljine (e. lamellar thickness) (tvrdi + meki sloj domena)  $\sim 10 \text{ nm}$ .<sup>25</sup> Vrijednost razmaka  $d = 110 \text{ nm}$

u dobrom je slaganju s lateralnom debljinom snopa (od 50 do 200 nm), a sastoji se od lamela debljine 5 do 15 nm.<sup>26</sup> Lorentzove korigirane krivulje na slici 3 jasno pokazuju pad intenzivnosti prvoga najvećeg maksimuma dodatkom mikropunila. Dodatkom nanopunila intenzivnost prvog maksimuma još se više snižava. Očito je da CaCO<sub>3</sub> nanopunilo djeluje mnogo jače na restrukturiranje domena/zrna u PUR matrici nego CaCO<sub>3</sub> mikropunilo. Polarizacijske mikrografije na slici 4 upućuju na promjene u strukturi, gdje izduženi agregati zrna u čistoj PUR matrici (A) nestaju s dodatkom nanopunila (B i C) i nastaju uglavnom sferična zrna ili granule.

Usporedbom mikrografija na slici 4 B i C može se zaključiti da manje čestice punila NP20 (20 nm) jače utječu na nukleaciju PUR matrice (promjena veličine zrna je izraženija) nego veće čestice punila NP80 (80 nm).



SLIKA 4 - Polarizacijske mikrografije (A) - čiste PUR matrice i PUR/CaCO<sub>3</sub> kompozita punjenih s 18 mas. %; (B) - nanopunila NP80 i (C) - nanopunila NP20

FIGURE 4 - Polarized micrographs (A) - pure PUR matrix and PU/CaCO<sub>3</sub> composite filled with 18 mass% (B) - nanofiller NP80 and (C) - nanofiller NP20

Navedeni rezultati u skladu su s porastom rastezne čvrstoće PUR/CaCO<sub>3</sub> nanokompozita u odnosu na mikrokompozite<sup>8</sup>, što je posljedica interakcija koje su povisile rad adhezije na međupovršini (tablica 2) i djelovale na strukturiranje PUR matrice (slike 2 i 3).

Koeficijent interakcija u kompozitima koji je predložio Pukanszky<sup>27</sup> na osnovi eksponencijalnog modela koji opisuje ovisnost čvrstoće kompozita,  $\sigma_{\text{rel}}$ , i volumnog udjela punila,  $\phi_p$ , u odnosu na rasteznu čvrstoću čiste matrice,  $\sigma_{\text{TO}}$ , daje mogućnost usporedbe jakosti interakcija na međupovršini,  $B$ , u ovisnosti o djelovanju punila:

$$\sigma_{\text{rel}} = \sigma_{\text{TO}} \exp(B\phi_p) \quad (5)$$

gdje je  $B$  koeficijent interakcija definiran jednadžbom:

$$B = (1 + LA_p\rho_p) \ln \sigma_{\text{TI}} / \sigma_{\text{TO}} \quad (6)$$

$L$  je debljina međufaze,  $A_p$  i  $\rho_p$  specifična površina i gustoća punila, a  $\sigma_{\text{TI}}$  je čvrstoća međupovršine. Rezultati su pokazali da koeficijent interakcija  $B$  raste sa sniženjem veličine čestica CaCO<sub>3</sub> punila kako slijedi: za PUR sustave s mikropunilom MP  $B = 1,39$ , za sustave s nanopunilom NP80 vrijednost  $B = 2,14$  te za sustave s nanopunilom NP20 vrijednost  $B = 3,99$ .

U sustavima s PVAC matricom<sup>28</sup> koeficijent interakcija  $B$  pokazao je utjecaj jakosti interakcija nanopunila s matricom, kao i utjecaj agregacije punila. Za sustave s nanopunilom NP80 dobivena je vrijednost  $B = 9,9$ , međutim za sustave s nanopunilom NP20 koeficijent

$B = 8,4$ . Niža vrijednost koeficijenta  $B$  za nanopunilo NP20 može se pripisati negativnom utjecaju aglomeracije čestica koja se ne može potpuno ukloniti pripremom nanokompozita zamještavanjem. Pripravom kompozita PVAC/NP20 *in situ* postupkom<sup>6</sup> riješen je problem aglomeracije punila, što je rezultiralo povišenjem čvrstoće kompozita i koeficijenta interakcija na  $B = 10,3$ .<sup>28</sup>

### Utjecaj predobrade površine CaCO<sub>3</sub> N punila silanom i stearatom na međupovršinu i svojstva kompozita / Influence of CaCO<sub>3</sub> N filler surface modification with silane and stearate on the interface and composite properties

U tablicama 3 i 4 navedene su promjene komponenta energije površine neobrađenog CaCO<sub>3</sub> nanopunila nakon predobrade površine AMPTS-om ili stearatom, kao i adhezijski parametri PUR kompozita.

Predobrada aminosilanom ne mijenja bitno energiju površine, dok predobrada stearatom rezultira bitnim sniženjem energije površine, osobito njezine polarne komponente.

Ustanovljeno je da se na površini punila nakon silanske predobrade stvara sloj polisilokanske ljestvaste (*e. ladder*) strukture, koji ostaje na površini i nakon ekstrakcije punila otapalima.<sup>5</sup> Analiza punila obrađenoga stearatom također upućuje da je obradom došlo do prekrivanja površine čestica punila slojem stearata, koji također ostaje nakon ekstrakcije otapalima.<sup>29</sup> Sloj silana, odnosno stearata nakon predobrade utvrđen je na osnovi analize FTIR spektara površine punila prije i nakon predobrade.<sup>5,29</sup>

Funkcionalizacija površine CaCO<sub>3</sub> nanopunila silanom i visoka energija površine uzrokuju porast interakcija na međupovršini s PUR matricom i utječu na porast rastezne čvrstoće kompozita u odnosu na čvrstoću sustava s neobrađenim punilom i sustava s punilom predobrađenim stearatom (slika 5).

TABLICA 3 - Disperzijska (d), polarna (p) i ukupna energija površine CaCO<sub>3</sub> uzoraka nanopunila (5 ispitaka) prije i nakon predobrade površine i PUR polimerne matrice

TABLE 3 - Disperse (d), polar (p) component and total surface energy of CaCO<sub>3</sub> nanofiller samples (5 specimens) before and after surface pre-treatment and the PUR polymer matrix

Uzorak / Sample	Energija površine Surface energy, $\gamma$ , mJm <sup>-2</sup>		
	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
CaCO <sub>3</sub>	82,2	47,3	34,9
CaCO <sub>3</sub> (silan)	79,3	45,7	31,7
CaCO <sub>3</sub> (stearat)	32,6	32,6	0,0
PUR	35,3	31,8	3,5

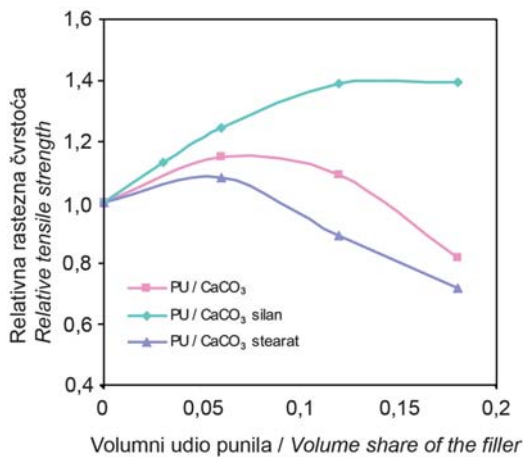
TABLICA 4 - Adhezijski parametri na međupovršini PUR/punilo

TABLE 4 - Adhesion parameters at the interface in the PU/filler

Kompozit Composite	Međupovršina, mJm <sup>-2</sup> Interface		
	$\gamma_{\text{mp}}$	$W_{\text{mp}}$	$S_{\text{mp}}$
PUR/CaCO <sub>3</sub>	28,8	88,7	18,1
PUR/CaCO <sub>3</sub> (silan)	23,4	88,1	17,5
PUR/CaCO <sub>3</sub> (stearat)	3,5	64,5	-6,1

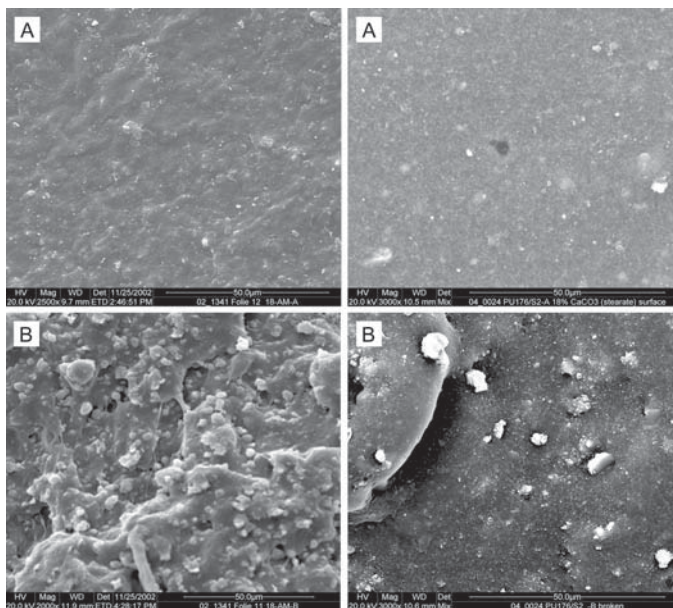
U skladu s određivanjem mehaničkih svojstava, koeficijent interakcija za PUR kompozit s punilom obrađenim silanom ( $B = 2,49$ ) viši je nego za sustave s neobrađenim punilom ( $B = 2,14$ ). Najniža vrijednost koeficijenta interakcija  $B$  u sustavima s punilom obrađenim stearatom ( $B = 1,06$ ) sukladna je bitnom sniženju adhezijskog rada i negativnom koeficijentu kvašenja (tablica 4), što je kod

popuštanja indikacija mehanizma odvajanja na međupovršini. Na SEM mikrografijama prije i nakon popuštanja, na slici 6, vidljivo je odvajanje između matrice i punila predobrađenoga stearatom, za razliku od popuštanja u matrici u PUR/CaCO<sub>3</sub> (silan) kompozitu, koji karakterizira znatno viši adhezijski rad (tablica 4).



SLIKA 5 - Relativna rastezna čvrstoća PUR kompozita punjenih CaCO<sub>3</sub> nanopunilom prije i nakon predobrade stearatom i silanom (izračunate na vrijednost čistoga PUR-a)

FIGURE 5 - Relative tensile strength of PUR composites filled with CaCO<sub>3</sub> nanofillers before and after the pre-treatment with stearate and silane (compared to neat PUR)



SLIKA 6 - SEM mikrografije PUR kompozita prije (A) i nakon popuštanja (B)

FIGURE 6 - SEM micrographs of a PUR composite before (A) and after failure (B)

Sličan utjecaj predobrade CaCO<sub>3</sub> nanopunila stearatom koji snižava energiju površine punila (tablica 5), opažen je i u PVAC kompozitima. U tim sustavima predobrada punila stearatom bitno snižava adhezijski rad na međupovršini i rezultira negativnim koeficijentom kvašenja (tablica 6), što ima za posljedicu sniženje mehaničkih svojstava.

Sukladno mehaničkim svojstvima, koeficijent  $B$  niži je u sustavima sa stearatom predobrađenim punilom PVAC/CaCO<sub>3</sub> (stearat)

( $B = 5,9$ ) u odnosu na sustave s neobrađenim punilom PVAC/CaCO<sub>3</sub> ( $B = 9,9$ ).

Općenito se može zaključiti da predobrada površine punila mijenja interakcije na međupovršini matrica/punilo i svojstva materijala u cjelini. Silanska predobrada povisuje kemijsku reaktivnost površine punila stvaranjem polisilokanskih skupina na površini koje povisuju interakcije i adhezijski rad. Predobrada punila stearatom snižava energiju površine punila, a time i adhezijski rad na međupovršini, te na taj način djeluje na sniženje interakcija i pogoršanje mehaničkih svojstava.

TABLICA 5 - Disperzijska ( $d$ ), polarna ( $p$ ) i ukupna energija površine CaCO<sub>3</sub> uzoraka nanopunila (5 ispitaka) prije i nakon predobrade površine te PVAC polimerne matrice

TABLE 5 - Disperse ( $d$ ), polar ( $p$ ) component and total surface energy of CaCO<sub>3</sub> nanofiller samples (5 specimens) before and after surface pre-treatment and a PVAC polymer matrix

Uzorak / Sample	Energija površine / Surface energy, $\gamma$ , mJm <sup>-2</sup>		
	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
CaCO <sub>3</sub>	80,7	45,9	34,8
CaCO <sub>3</sub> (stearat)	48,2	42,7	5,55
PVAC	28,6	9,40	19,2

TABLICA 6 - Adhezijski parametri PVAC kompozita

TABLE 6 - Adhesion parameters at the interface in the PVAC composites

Kompozit / Composite	Međupovršina / Interface, mJm <sup>-2</sup>		
	$\gamma_{mp}$	$W_{mp}$	$S_{mp}$
PVAC/CaCO <sub>3</sub>	31,1	81,4	24,2
PVAC/CaCO <sub>3</sub> (stearat)	28,8	48,0	-9,16

Treba općenito napomenuti da su svi istraživani PUR i PVAC kompoziti pokazali visoke energije međupovršine (tablice 1 – 6), što je daleko od optimalnih termodinamičkih uvjeta kada je energija međupovršine minimalna i teži nuli.

Zaključeno je da se optimalni uvjeti s minimalnom energijom međupovršine mogu postići samo kontroliranom predobrađom kojom se nastoji optimalno sniziti energija površine punila da bude bliža energiji površine polimerne matrice, uz istodobno stvaranje reaktivne površine kojom se povećavaju interakcije na međupovršini. Pretpostavljeno je da se navedeni cilj može postići kombiniranom predobrađom površine punila.

### Utjecaj predobrade površine CaCO<sub>3</sub> punila u PUR/PVAC polimernoj mješavini / Influence of a CaCO<sub>3</sub> filler surface modification on PUR/PVAc blends

Predobrađom CaCO<sub>3</sub> punila radijacijskim cijepljenjem stvoren je sloj cijepljenoga PVAC-a na površini punila koji je potvrđen karakterističnim vrpcama u FTIR spektru.<sup>23</sup> Rezultati u tablici 7 pokazuju da se nakon predobrade radijacijskim cijepljenjem energija površine punila snizila s  $\gamma = 70,9$  mJm<sup>-2</sup> na  $\gamma = 48,7$  mJm<sup>-2</sup>. Također je vidljivo da punilo nakon kombinirane predobrade CaCO<sub>3</sub> (silan + gPVAC) ima najnižu vrijednost energije površine  $\gamma = 45,1$  mJm<sup>-2</sup>. Promjena slobodne energije punila različitim tipovima predobrade bitno utječe na vrijednosti adhezijskih parametara (tablica 8) na međupovršini punila i obiju matrica u mješavini, tj. s PUR-om i PVAC-om. Važno je istaknuti da je sniženje energije međupovršine predobrađom bitan preduvjet za postizanje optimalne adhezije na međupovršini. Promphet i Horanont<sup>30</sup> pokazali su da se u nemješljivim polimernim mješavinama punilo selektivno raspodjeljuje u polimeru s kojim ima najnižu površinsku napetost.

TABLICA 8 - Adhezijski parametri na međupovršini PUR/PVAC punjenih kompozita  
 TABLE 8 - Adhesion parameters at the interface in the PUR/PVAC filled blends

PUR/PVAC mješavina PUR/PVAC blend	Međupovršina / Interface, mJm <sup>-2</sup>					
	$\gamma_{mp}$		$W_{mp}$		$S_{mp}$	
Punilo / Filler	$\gamma_{PUR/punilo}$	$\gamma_{PVAC/punilo}$	$W_{PUR/punilo}$	$W_{PVAC/punilo}$	$S_{PUR/punilo}$	$S_{PVAC/punilo}$
CaCO <sub>3</sub>	17,9	6,6	91,2	116,7	14,7	11,8
CaCO <sub>3</sub> (gPVAC)	1,4	1,0	85,5	100,1	9,1	- 4,7
CaCO <sub>3</sub> (silan + gPVAC)	1,1	0,8	82,2	96,6	5,8	- 8,2
PUR/PVAC	3,7		86,9		- 1,8	

Predviđanje selektivnog razmještanja punila i njegova položaja u polimernoj mješavini može se provesti na temelju proračuna koeficijenta kvašenja<sup>31</sup>:

$$\omega a = \frac{\gamma_{punilo-B} - \gamma_{punilo-A}}{\gamma_{A-B}} \quad (7)$$

gdje su  $\gamma_{punilo-A}$  i  $\gamma_{punilo-B}$ , odnosno  $\gamma_{A-B}$  energije međupovršine punila i polimera A ili B, odnosno energija međupovršine polimera A i B. Prema navedenom modelu, ako je  $\omega a > 1$ , punilo se smješta u fazi A, ako je  $\omega a < -1$ , punilo se smješta u fazi B, a ako je  $-1 < \omega a < 1$ , punilo je smješteno na međupovršini.

TABLICA 7 - Disperzijska (d), polarna (p) i ukupna energija površine CaCO<sub>3</sub> uzoraka nanopunila (5 ispitaka) prije i nakon predobrade površine radijacijskim cijepjenjem PVAC (gPVAC), kombiniranim silanom i radijacijskim cijepjenjem (silan + gPVAC) te PUR i PVAC polimernih matrica

TABLE 7 - Disperse (d), polar (p) component and total surface energy of CaCO<sub>3</sub> nanofiller samples (5 specimens) before and after surface pre-treatment by irradiation grafting PVAC (gPVAC), combined silane and irradiation grafting (silane + gPVAC) and PUR and PVAC polymer matrices

Uzorak / Sample	Energija površine Surface energy, $\gamma$ , mJm <sup>-2</sup>		
	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
CaCO <sub>3</sub>	70,9	37,3	33,6
CaCO <sub>3</sub> (gPVAC)	48,7	38,1	10,6
CaCO <sub>3</sub> (silan + gPVAC)	45,1	33,9	11,2
PUR	38,2	31,2	7,0
PVAC	52,4	36,9	15,6

Rezultati u tablici 9 pokazuju da se punilo smješta na međupovršini nakon oba načina predobrade. Bliže uvjetima optimalne adhezije, kada su energije međupovršine s obje matrice bliže nuli, postiže se u sustavu PUR/PVAC/CaCO<sub>3</sub> (silan + gPVAC), u kojem je dodano punilo kombinirane predobrade.

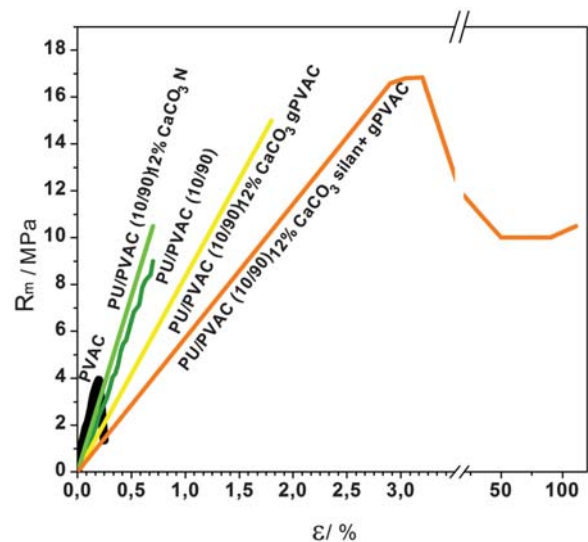
Mogućnost zamjene polimernih kompatibilizatora u nemješljivim polimernim mješavinama mineralnim punilom zahtijeva smještanje punila na međupovršini. Navedeni uvjet moguće je ostvariti ovisno o ravnoteži interakcija punila i svake pojedine polimerne komponente u mješavini.<sup>32</sup>

Kompatibilizacija PUR/PVAC polimerne mješavine dodatkom punila optimalnih karakteristika površine koja se postiže predobradom, kada se punilo smješta na međupovršini, bitno mijenja mehanička svojstva punjene polimerne mješavine (slika 7). Na slici 7 vidljivo je da dodatak punila smanjuje Youngov modul, ali pri tome znatno povećava prekidno istezanje i prekidnu čvrstoću uzorka.

TABLICA 9 - Koeficijent kvašenja i raspodjela punila u PUR/PVAC punjenom kompozitu

TABLE 9 - Wetting coefficient and filler distribution in the PUR/PVAC filled blends

	Koeficijent kvašenja Wetting coefficient, $\omega a$	Raspodjela punila Filler distribution
PUR/PVAC/CaCO <sub>3</sub>	- 3,05	u PVAC-u
PUR/PVAC/ CaCO <sub>3</sub> (gPVAC)	- 0,12	na međupovršini
PUR/PVAC/CaCO <sub>3</sub> (silan + gPVAC)	- 0,08	na međupovršini



SLIKA 7 - Usporedne krivulje rastezna čvrstoća vs. elastično istezanje za polimerne mješavine PUR/PVAC (10/90) bez dodatka i s dodatkom 12 mas. % neobrađenoga CaCO<sub>3</sub> nanopunila (NP80) i punila obrađenoga cijepjenjem (gPVAC) te kombinirano (silan + gPVAC) u usporedbi s čistom PVAC matricom

FIGURE 7 - Comparative curves of tensile strength vs elastic elongation for polymer blends PUR/PVAC (10/90) without and with the addition of 12 mass% of untreated CaCO<sub>3</sub> nanofiller (NP80) and pre-treated filler by grafting (gPVAC) and combined (silane + gPVAC) in comparison with a pure PVAC matrix

Rezultati na slici 7 ilustriraju bitno poboljšanje mehaničkih svojstava, posebno nakon dodatka kombinirano predobrađenoga punila, što je u skladu s rezultatima optimiranih uvjeta na međupovršini koji vode do bitnog sniženja energije međupovršine punila s obje matrice i smještanja punila na međupovršini (tablica 9). Interakcije punila i polimera djeluju na međupovršinu i na faznu separaciju u polimernim mješavinama.<sup>33,34</sup> Utjecaj kompatibilizatora može se odražavati na staklište pojedinih polimera u mješavini.

Rezultati mjerenja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom pokazuju da se staklišta čistog PUR-a pri  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  i staklišta čistog PVAC-a pri  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ne mijenjaju u polimernoj mješavini PUR/PVAC (90/10), što upućuje na nemješljivost tih polimera. U sustavu s 12 mas. % neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  punila, staklište PUR faze se ne mijenja, ali se staklište PVAC faze pomiče na  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dodatkom punila modificiranoga radijacijskim cijepljenjem poli(vinil-acetata) ( $\text{CaCO}_3/\text{PVAC}$ ) staklište PVAC-a u mješavine pomiče se na  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a dodatkom punila kombinirano predobrađenog  $\text{CaCO}_3$  (silan + gPVAC) staklište se snižava na  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Približavanje staklišta faza u punjenoj PUR/PVAC polimernoj mješavini upućuje na kompatibilizacijski učinak dodatkom punila, što je najviše izraženo dodatkom kombinirano predobrađenog punila  $\text{CaCO}_3$  (silan + gPVAC). Navedeni rezultati sukladni su izrazitom porastu mehaničkih svojstava PUR/PVAC mješavina dodatkom predobrađenog punila koje djeluje kao kompatibilizator.

Može se općenito zaključiti da je poboljšanje svojstava punjenih polimernih mješavina sukladno s postizanjem optimalnih uvjeta na međupovršini. Približavanje optimalnim uvjetima na međupovršini ovisi o aktivnosti površine punila u odnosu na karakteristike površina polimernih komponenta u mješavini. Kontrolirana predobrada površine punila kojom se postiže optimalna energija površine uz povećanu kemijsku aktivnost površine stvara optimalne uvjete na međupovršini, kada je energija međupovršine s obje polimerne komponente minimalna i rezultira smještanjem punila na međupovršini.

## Zaključak / Conclusion

Rezultati potvrđuju da postoji veza između ostvarenja optimalnih uvjeta na međupovršini i poboljšanja svojstava u polimernim PUR i PVAC kompozitima i PUR/PVAC polimernim mješavinama punjenima  $\text{CaCO}_3$  nanopunilom. Kontrolirana predobrada površine  $\text{CaCO}_3$  punila, kojom se mijenja energija površine i/ili kemijski aktivira površina, može stvoriti uvjete u kojima se ostvaruje termodinamički optimalna adhezija s minimalnom energijom međupovršine i dovoljno visokim radom adhezije.

Pojačane interakcije u slučaju primjene nanopunila, umjesto standardnih mikropunila, mogu biti ugrožene pojavom njihove aglomeracije, koja se može smanjiti odgovarajućom pripravom nano-sustava.

## Zahvala / Acknowledgement

Zahvaljujemo Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa na financijskoj potpori u realizaciji rada.

Autori posebno zahvaljuju dr. Aleksandri Turković, dr. Pavi Dubčeku (Institut "Ruđer Bošković") na mogućnosti korištenja sinkrotrona Elettra, Trst, i provedbi SAXS mjerenja te dr. Ivanu Šmitu (Institut "Ruđer Bošković") na interpretaciji SAXS rezultata.

## LITERATURA / REFERENCES

- Packham, P. E.: *Composite Materials*, in: *Handbook of Adhesion*, Packham D. E. (ed.), Longham Scientific & Technical, Harlow, Essex, 1992., 78-79.
- Kovačević, V., Leskovic, M., Lučić Blagojević, S.: *Morphology and Failure in nanocomposites. Part II: Surface Investigation*, J. Adhes. Sci. Technol., 16(2002)14, 1915-1929.
- Packham, D. E.: *Engineering the interface in composites and bonded components*, J. Adhesion, 54(1995), 133-143.
- Kovačević, V. et al.: *Complex Adhesion Effects of Inorganic Nanofillers vs Microfillers in Polymer Composites*, Macromol.Symp., 21(2005), 11-22.
- Lučić Blagojević, S. et al.: *Silane Pre-treatment of Calcium Carbonate Nanofillers for Polyurethane Composites*, e-Polymers, (2004)36, 1-14.
- Leskovic, M. et al.: *Pretreatment of  $\text{CaCO}_3$  by irradiation in the presence of vinyl monomers for the preparation of poly(vinyl acetate) composites*, e-Polymers, (2004)33, 1-13.
- Kovačević, V., Lučić, S., Leskovic, M.: *Morphology and Failure in Nanocomposites. Part I: Structural and Mechanical Properties*, J. Adhes. Sci. Technol., 16(2002)10, 1343-1365.
- Vrsaljko, D. et al.: *Effect of Calcium Carbonate Particle Size and Surface Pretreatment on Polyurethane Composite Part I: Interface and Mechanical Properties*, Mat. Res. Innov., 12(2008)1, 40-46.
- Rong, M. Z. et al.: *Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites*, Polymer, 42(2001), 167-183.
- Chow, W. S., Mohd Ishak, Z. A.: *Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organomontmorillonite nanocomposites*, EXPRESS Polymer Letters, 1(2007)2, 77-83.
- Rothon, R.: *Particulate Filled Polymer Composites*, Longman, Harlow, UK, 1995.
- Frisch, H. L., Mark, J. E.: *Nanocomposites Prepared by Threading Polymer Chains through Zeolites, Mesoporous Silica, or Silica Nanotubes*, Chem. Mater., 8(1996), 1735-1738.
- Petrović, Z. S. et al.: *Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites*, J. Appl. Polym. Sci., 76(2000), 133-151.
- Novak, B. M.: *Hybrid Nanocomposite Materials-between inorganic glasses and organic polymers*, Adv. Mater., 5(1993), 422-433.
- Giannelis, E. P.: *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*, Adv.Mater., 8(1996), 29-35.
- Zhang, B. et al.: *Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization*, J. Phys. Chem. Solids, 68(2007), 135-142.
- Kovačević, V. et al.: *Adhesion Parameters at the Interface in Nanoparticulate Filled Polymer Systems*, Polym. Eng. Sci., (2008.), u pripremi za tisak.
- Kovačević, V. et al.: *Utjecaj obrade površine kalcij karbonatnog nanopunila na međupovršinu u polimernim sustavima*, Zbornik savjetovanja Polimerni materijali i dodatci polimerima, Zagreb, 2007., 101-111.
- Mc Donel, E. T., Baraneal, K. C., Andries, J. C., u S. Newman, D. R. Paul (eds), *Polymer Blends*, Vol 1, Academic Press, New York, 1978.
- Fayt, R., Jerome, R., Teyssie, P.: *Molecular design of multicomponent polymer systems. II. Emulsifying effect of a poly(hydrogenated butadiene-b-styrene) copolymer in high-density polyethylene/polystyrene blends*, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 19(1981), 1269-1272.
- Hrnjak-Murgić, Z. et al.: *Molecular and Morphological Characterization of Immiscible SAN/EPDM Blends Filled by Nano Filler*, Macromol. Mater. Eng., 287(2002), 684-692.
- Zhang, Q., Yang, H., Fu, Q.: *Kinetics-controlled compatibilization of immiscible polypropylene/polystyrene blends using nano- $\text{SiO}_2$  particles*, Polymer, 45(2004), 1913-1922.
- Vrsaljko, D. et al.: *Interphase Phenomena in Nanoparticulate Filled Polyurethane/Poly(Vinyl Acetate) Polymer Systems*, Polym. Eng. Sci., (2008), (DOI 10.1002/pen.21055).
- Vrsaljko, D., Šmit, I., Kovačević, V.: *Effect of Calcium Carbonate Particle Size and Surface Pretreatment on Polyurethane Composite Part II- Phase Behaviour*, Mat. Res. Innov., 12(2008)2, 72-77.
- Cser, F.: *About the Lorentz correction used in interpretation of small-angle X-ray scattering data of semicrystalline polymers*, J. Appl. Polym. Sci., 80(2001), 358-366.
- Foks, J., Michler, G., Naumann, I.: *Determination of lamellae in segmented polyurethanes by electron microscopy*, Polymer, 28(1987), 2195-2199.
- Pukanszky, B.: *Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites*, Composites, 21(1990), 255-262.
- Kovačević, V. et al.: *Correlation between the Adhesion Parameters at Interface and Properties in Nanoparticulate Filled Polymer Systems*, Polym. Eng. Sci, (2008.) u pripremi za tisak.
- Kovačević, V. et al.: *Surface Engineering of Nanofillers*, 8. Conference on Materials, Process, Friction and Wear - MATRIB'03, (2003), 107-115.
- Premphet K., Horanont, P.: *Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites: effect of elastomer polarity*, Polymer, 41(2000), 9283-9290.
- Sumita, M. et al.: *Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black*, Polym. Bull., 25(1991), 265-271.
- Gubbels, F. et al.: *Design of Electrical Composites: Determining the Role of the Morphology on the Electrical Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends*, Macromolecules, 28(1995), 1559-1566.
- Nesterov, A. E., Lipatov, Yu. S., Ignatova, T. D.: *Effect of an interface with solid on the component distribution in separated phases of binary polymer mixtures*, European Polymer Journal, 37(2001), 281-285.
- Lipatov, Yu. S. et al.: *Effect of polymer-filler surface interaction on the phase separation in polymer blends*, Polymer, 40(2002), 875-880.
- Nesterov, A. E., Lipatov, Yu. S.: *Compatibilizing effect of a filler in a binary polymer mixtures*, Polymer, 40(2002), 1347-1349.

## DOPISIVANJE / CONTACT

Prof. dr. sc. Vera Kovačević  
Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala  
Ilica 53A, HR-10000 Zagreb  
Tel.: +385-1-48-46-378, faks: +385-1-45-97-260,  
E-adresa: vkovac@fkit.hr