

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**Domagoj Vrsaljko**

**STUDIJ FENOMENA MEĐUPOVRŠINA U**  
**KOMPOZITIMA I POLIMERNIM MJEŠAVINAMA**

**DISERTACIJA**

**Zagreb, svibnja 2008.**

## Bibliografski podatci:

*UDK:* 620.168.4:678.023.3:678.6(043)=163.42  
*Znanstveno područje:* tehničke znanosti  
*Znanstveno polje:* kemijsko inženjerstvo  
*Institucija:* Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala  
*Voditelj rada:* Dr. sc. Vera Kovačević, red. prof.  
*Broj stranica:* 124  
*Broj slika:* 40  
*Broj tablica:* 16  
*Broj literaturnih referenci:* 102  
*Datum obrane:* 20. svibnja 2008.  
*Sastav povjerenstva za obranu:*

Dr. sc. Jasenka Jelenčić, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Vera Kovačević, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Vojko Musil, red.prof. Ekonomsko-poslovnog fakulteta Univerze v Mariboru

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice b. b.; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na 101. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 26. rujna 2005.

## SAŽETAK

Cilj ove disertacije bio je istražiti utjecaj neobrađenog i površinski predobrađenog kalcij karbonatnog ( $\text{CaCO}_3$ ) mikro- i nanopunila na međupovršinska svojstva poliuretanskih (PU) kompozita i poliuretan/poli(vinil-acetat) (PU/PVAc) polimernih mješavina. S ciljem da se modificira međufaza između punila i matrice,  $\text{CaCO}_3$  je predobrađen  $\gamma$ -aminopropil-trietoksi silanom (AMPTES), radijacijskim cijepljenjem VAc i kombinacijom AMPTES silana i radijacijskog cijepljenja vinil-acetata.

Tako predobrađena punila su karakterizirana metodom kontaktnog kuta, nakon čega su proračunati parametri adhezije: slobodna energija međupovršine, koeficijent kvašenja i termodinamički rad adhezije. Niža energija površine mikro  $\text{CaCO}_3$  punila u odnosu na energiju površine neobrađenog i silanom predobrađenog nanopunila je rezultirala nižim radom adhezije za PU/mikro  $\text{CaCO}_3$  nego za PU/nano  $\text{CaCO}_3$  kompozite. Ti rezultati upućuju na slabije interakcije u PU/mikro  $\text{CaCO}_3$  u odnosu na PU/nano  $\text{CaCO}_3$  kompozite što je praćeno nižom rasteznom čvrstoćom i popuštanjem na međupovršini.

Rezultati pokazuju da  $\text{CaCO}_3$  nanopunilo predobrađeno radijacijskim cijepljenjem vinil-acetata i ono predobrađeno kombinacijom AMPTES silana i radijacijskim cijepljenjem vinil-acetata djeluju kao kompatibilizatori za inače nemješljive PU/PVAc polimerne mješavine sastava 10/90 i 30/70, tj. da se smješta na međupovršini i djeluje na pojavu samo jednog staklišta. Navedeni rezultati su u skladu s proračunima optimalnog koeficijenta kvašenja,  $\alpha$ , koji predviđaju da bi se optimalno predobrađeno punilo trebalo nalaziti na međupovršini između dvaju polimera.

*Ključne riječi:* kalcij karbonat, kompozit, međupovršina, polimerna mješavina, poliuretan, poli(vinil-acetat)



## SUMMARY

### *Study of interface phenomena in composites and polymer blends*

The aim of this study was to investigate the influence of untreated and surface pretreated calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) micro- and nanofiller on interphase properties of polyurethane (PU) composites and polyurethane/poly(vinyl acetate) (PU/PVAc) polymer blends. With the aim to modify interface between filler and matrices,  $\text{CaCO}_3$  was pretreated by  $\gamma$ -aminopropyl-triethoxy silane (AMPTES), by grafting of PVAc on the filler surface using  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation polymerization of VAc, and by combining AMPTES and  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation polymerization of VAc.

Correlation between the calculated adhesion parameters, i.e. interfacial free energy, thermodynamic work of adhesion and coefficient of wetting (based on the measured surface free energies of pure components using the contact angle method), and composite properties was made. The lower surface free energy of the micro  $\text{CaCO}_3$  filler than the surface energy of the unmodified and silane modified nanofillers resulted in lower work of adhesion for PU/micro  $\text{CaCO}_3$  than for the PU/nano  $\text{CaCO}_3$  composites. These results implied weaker interactions in PU/micro  $\text{CaCO}_3$  than in the PU/nano  $\text{CaCO}_3$  composites followed by the lower tensile strength and failure at the interface.

Results show that  $\text{CaCO}_3$  filler pretreated by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation polymerization of VAc and one pretreated by combining AMPTES and  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation polymerization of VAc are acting as compatibilizers for usually immiscible PU/PVAc polymer blends 10/90 and 30/70, i.e filler is located at the interface and is creating polymer blends with only one  $T_g$ . These results are in good agreement with the calculation of wetting coefficient,  $\omega$ , which predicts that the optimally pretreated filler should be located at the interface between the two polymers.

*Keywords:* calcium carbonate, composite, interface, polymer blend, polyurethane, poly(vinyl acetate)

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Veri Kovačević na savjetima i pomoći tijekom mog dosadašnjeg rada, kao i članovima povjerenstva na poučnim primjedbama.*

*Također od srca zahvaljujem dr. sc. Ivanu Šmitu s Instituta "Ruđer Bošković" na velikoj pomoći pri interpretaciji rezultata SAXS mjerenja. Zahvaljujem članovima Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala na strpljivosti i pomoći, pogotovo kada je trebalo riješiti pitanje: "Kakva je ovo rečenica...?"*

*Na kraju zahvaljujem i svojoj obitelji: tati, mami, bratu, sestri, ženi, sinu i kćeri, koji su mi svojim korisnim savjetima i različitim tehnikama reguliranja brzine pisanja disertacije omogućili da je završim baš u ovom trenutku. Vrijeme će pokazati da je to bio pravi trenutak.*

*Domagoj Vrsaljko*

1. Uvod .....	1
2. Opći dio .....	3
2.1. Kompozitni materijali .....	3
2.2. Punjeni polimeri i polimerne mješavine .....	4
2.3. Teoretske osnove fenomena površina i međupovršina .....	6
2.3.1. Energija površine .....	6
2.3.2. Adhezija .....	8
2.3.3. Teorije adhezije .....	10
2.3.4. Kontaktni kut .....	14
2.3.5. Ravnotežni koeficijent kvašenja .....	16
2.3.6. Slobodna energija površine i međupovršine .....	17
2.3.7. Histereza kontaktnog kuta .....	21
2.3.8. Međupovršina i međufaza u kompozitima i polimernim mješavinama ..	22
2.4. Termodinamički zahtjevi smještanja punila na međupovršini .....	26
2.5. Inženjerstvo međupovršine .....	29
2.6. Poliuretani .....	31
2.7. Poli(vinil-acetat) .....	36
2.8. Punila .....	37
2.8.1. Predobrada punila .....	39
3. Metodika .....	42
3.1. Materijali .....	42
3.2. Predobrada punila .....	42
3.2.1. Obrada silanima .....	42
3.2.2. Predobrada površine punila radijacijskim cijepljenjem .....	44
3.2.3. Kombinirana predobrada silanom i radijacijskim cijepljenjem .....	44
3.3. Priprema poliuretanskih kompozitnih sustava .....	44
3.4. Priprema PU/PVAc polimernih mješavina .....	45
3.5. Karakterizacija punila, kompozita i polimernih mješavina .....	45
3.5.1. FTIR analiza .....	45
3.5.2. Specifična površina punila ( $S_{BET}$ ) .....	46
3.5.3. Raspodjela veličina čestica .....	47
3.5.4. Slobodna energija površine .....	47
3.5.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	48
3.5.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	48

3.5.7. Raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom (SAXS) .....	49
3.5.8. Širokokutna rendgenska difrakcija (WAXD) .....	50
3.5.9. Optička polarizacijska mikroskopija .....	51
3.5.10. Mehanička svojstva .....	51
4. Rezultati i rasprava .....	52
4.1. Karakterizacija punila .....	52
4.1.1. FTIR analiza .....	52
4.1.2. Specifična površina $S_{BET}$ , raspodjela veličina čestica i pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	59
4.2. Fenomeni međupovršine .....	64
4.2.1. Fenomeni međupovršine u kompozitima .....	64
4.2.2. Fenomeni međupovršine u punjenim polimernim mješavinama (PU / PVAc / $CaCO_3$ ) .....	67
4.3. Morfologija .....	71
4.3.1. Morfologija PU/ $CaCO_3$ kompozita .....	71
4.3.2. Morfologija PU/PVAc polimernih mješavina .....	73
4.4. DSC analiza .....	78
4.5. Promjene strukturnih karakteristika PU matrice u PU/ $CaCO_3$ kompozitima ..	87
4.5.1. Optička polarizacijska mikroskopija .....	87
4.5.2. SAXS analiza .....	89
4.5.3. WAXD analiza .....	97
4.6. Mehanička svojstva .....	100
4.6.1. Mehanička svojstva PU kompozita .....	100
4.6.2. Mehanička svojstva PU/PVAc polimernih mješavina .....	103
5. Zaključci .....	111
6. Literatura .....	119

# 1. UVOD

## 1. Uvod

Materijali kao i njihov razvoj osnova su razvoja društva. Glavni povijesni periodi društva dobivali su ime prema materijalu posebno važnom za to doba (kamenno doba, brončano doba, željezno doba, čelično doba – industrijska revolucija, silicijsko doba – računalna i telekomunikacijska revolucija). Danas nanoznanost i nanotehnologija daju mogućnosti stvaranja jedinstvenih kombinacija materijala – nanomaterijala. Te nove kombinacije materijala izbjegavaju tradicionalne nedostatke stvaranjem novih svojstava i jedinstvenih sinergija među materijalima. Primjeri za današnje vrijeme novih materijala su nanohibridi/nanokompoziti u kojima su komponente integrirane na nanometarskoj skali (1-100 nm). U tom su slučaju interakcije između komponenata nanosustava, npr. nanopunila i matrice, dominantno određene ponašanjem nanopunila na međupovršini, što će ovisiti prije svega o jednolikoj raspodjeli nanopunila u matrici – bez aglomerata, te o veličini i svojstvima površine nanopunila. Broj takvih naprednih materijala brzo se povećava, te ima utjecaj na razne industrije: automobilsku, avionsku, pomorsku, građevinsku itd.

U ovom radu interes je usmjeren na nanočesticama punjene polimerne sustave koji potencijalno mogu imati primjenu kao adhezijski materijali – adhezivi, brtvila i/ili premazi i sl. Pripravljene su kompoziti i polimerne mješavine na osnovi poliuretana (PU) i poli(vinil-acetata) (PVAc) punjene nanopunilom kalcij karbonatom ( $\text{CaCO}_3$ ) veličine primarnih čestica 20 nm i 80 nm. Ojačanje polimera korištenjem punila, uobičajeno je u proizvodnji modernih plastika. Polimerni nanokompoziti kao nanostrukturirani polimerni materijali predstavljaju alternativu konvencionalnim punjenim polimerima ili polimernim mješavinama. Nasuprot standardnim sustavima u kojima su ojačanja reda veličine nekoliko mikrometara, za polimerni nanokompozit karakteristične su diskretne komponente reda veličine nekoliko nanometara (< 100nm).

U radu je korišteno neobrađeno i površinski obrađeno  $\text{CaCO}_3$  nanopunilo. Pretpostavljeno je da kontrolirana površinska obrada punila može kontrolirano mijenjati međupovršinu punjenog sustava i time poboljšati svojstva materijala u cjelini.

Inženjerstvo međupovršina je koherentna interdisciplinarna znanost fokusirana na dizajniranje i stvaranje proizvoda i procesa čija djelotvornost ovisi o

međupovršinskim silama i fenomenima prijenosa naprezanja. Inženjerstvo površina i međupovršina obuhvaća sve fizikalne i kemijske procese modifikacije površina pojedinih komponenata matrice i/ili punila koji vode do strukturnih i drugih promjena svojstava površina. Posljedice tih promjena koje vode do promjena svojstava na površini i međupovršini su očekivane promjene – poboljšanja svojstava materijala u cjelini, što može imati za posljedicu i novu primjenu.

Zadatak ovog rada je provesti kontroliranu modifikaciju površine  $\text{CaCO}_3$  punila odabranim sredstvima za predobradu u odnosu na očekivanu reaktivnost  $\text{CaCO}_3$  punila i odabrane polimerne matrice u optimiranim uvjetima, te ispitati kako će ta promjena utjecati na konačna svojstva kompozita i polimernih mješavina. Pri tome je posebna pažnja usmjerena na definiranje područja međupovršine između nanopunila i matrice. Poboljšanje svojstava koje se može postići odgovarajućom kontroliranom modifikacijom površine odabranih nanopunila predstavlja i mogućnost ciljanog modeliranja svojstava materijala za posebne namjene kao što su punjeni adhezivi visoke čvrstoće i stabilnosti, modificirane nemješljive i mješljive punjene polimerne mješavine povećane čvrstoće, uz istovremeno zadržavanje visoke istezljivosti i žilavosti. Očekuje se postizanje multifunkcionalnosti u svojstvima kada su nanointerakcije ostvarene na međupovršini.

Sukladno navedenom, ciljevi istraživanja ovog rada su sljedeći:

- Osnovni cilj istraživanja je definiranje i ocjena fenomena međupovršine u odnosu na svojstva materijala u odabranim kompozitima i polimernim mješavinama punjenim nanopunilom kalcij karbonatom neobrađene i prethodno obrađene površine.
- Daljnji cilj je definirati efekte kontrolirane predobrade površine nanopunila koji vode do uvjeta optimirane međupovršine u danim punjenim kompozitima i/ili mješavinama, odnosno kontroliranih poboljšanja i/ili novih svojstava.
- Konačni cilj je definiranje uvjeta optimalne adhezije na međupovršini koja je definirana s minimalnom energijom međupovršine, uz optimalno kvašenje i rad adhezije, za odabrani punjeni poliuretanski (PU) polimerni kompozit i/ili poliuretan/poli(vinil-acetat) (PU/PVAc) mješavinu, što rezultira maksimalnim poboljšanjem svojstava.

## **2. OPĆI DIO**



## 2. Opći dio

### 2.1. Kompozitni materijali

Termin "kompozitni materijali" u širem smislu odnosi se na materijale koji se sastoje od dvije ili više faza.<sup>1</sup> Struktura polimernog kompozitnog materijala može se razmatrati kao kontinuirana polimerna faza (matrica) s česticama jedne ili više faza raspodijeljenih unutar matrice. Konačni materijal, ovisno o vrsti i raspodjeli punila u polimernoj matrici, može biti izotropan ili anizotropan. Kompozitni materijal miješanjem i sinergijskim djelovanjem različitih faza postiže nove vrijednosti postojećeg svojstva ili novo svojstvo koje svaki materijal za sebe ne posjeduje. Odabirom faza i promjenom volumnog udjela pojedinih faza moguće je postići kontinuirano modeliranje vrijednosti pojedinih svojstava. Veliki broj materijala, kako onih koji su tehnološki proizvedeni, tako i onih koji se javljaju u prirodi, predstavljaju kompozitne materijale. Brojni polimeri, mnoge legure, većina keramičkih materijala, odnosno beton i drvo kao dva najviše korištena građevna materijala, sadrže više od jedne faze.

Svojstva kompozitnih materijala ne ovise samo o svojstvima pojedine faze nego i o adheziji između faza. Utjecaj međupovršinske adhezije je višestruk. Velika adhezija može povećati mehaničku čvrstoću, no isto tako niža adhezija u sličnom materijalu može dati veću energiju loma i povećati žilavost materijala. Ako se adhezija između faza može modificirati, može se razviti široka lepeza materijala sa različitim svojstvima i primjenama – upravo to je misao vodilja cijelog ovog znanstvenog rada. Primjeri ojačanih adheziva, posebno na osnovi epoksida i ojačanih akrilata s „elastomernom“ fazom dispergiranom kao male „kuglice“ unutar staklaste matrice ilustriraju kako je adhezija između tih faza ključna za svojstvo elastičnosti i porast žilavosti.<sup>2</sup> Dispergirane anorganske čestice također poboljšavaju svojstva punjenim polimerima, tako da se široka lepeza svojstava može postići ovisno o tipu punila i adheziji između punila i matrice.<sup>3</sup> Poboljšanje svojstava umreženih elastomera - gume, već dugi niz godina, osniva se na dodatku klasičnog nanopunila – čađe, koje daje bolja mehanička svojstva i općenito veću otpornost materijala. Kompoziti s vlaknima predstavljaju posebnu vrstu kompozitnih materijala koji kombiniraju nisku masu i dobra mehanička svojstva<sup>4,5</sup> (obično su to staklena ili ugljična vlakna uključena u polimernu matricu).

Primjena vezujućih sredstava na anorganskim površinama pruža izrazito važan put modifikacije adhezijskih svojstava površine, što igra ključnu ulogu u punjenim polimerima i polimernim mješavinama.<sup>6</sup>

## **2.2. Punjeni polimeri i polimerne mješavine**

Razlozi dodatka punila u polimernu matricu mogu biti vrlo različiti. Punilo se dodaje da bi se smanjila cijena konačnog proizvoda, modificirala mehanička svojstva, povećala otpornost na gorenje ili postigla električna vodljivost.<sup>7</sup> Općenito govoreći dodatak punila mijenja udarnu čvrstoću, prekidno istezanje i prekidnu čvrstoću. Zbog različitih utjecaja punila velika pažnja usmjerena je na modifikaciju međupovršine punila i matrice s ciljem dobivanja boljih mehaničkih svojstava. Svojstva polimera ovise o njihovoj kemijskoj strukturi, veličini molekula i o mogućim konformacijama polimernog lanca. Prisutnost čestice punila može značajno utjecati na promjenu konformacije polimernih lanaca čak i u slučaju slabih interakcija na međupovršini punilo–matrica. Prisutnost krute površine punila ograničava broj konformacija polimernih lanaca. U odsutnosti značajnijeg broja kontakata između molekula polimerne matrice i površine punila, polimerne molekule odgovaraju na djelovanje naprezanja širenjem u smjeru paralelnom s površinom punila, što može značajno povećati efektivnu veličinu molekula polimera u tom smjeru.<sup>8</sup> Izbor punila za polimerni kompozitni materijal ovisi o primjeni i potrebi da se promijeni neko svojstvo polimerne matrice, a određen je veličinom i raspodjelom veličina čestica, specifičnom površinom i kemijskim sastavom. Jedna od najvažnijih karakteristika punila koja je vezana za kemijski sastav punila je vrijednost slobodne energije površine. Slobodna energija površine utječe na međupovršinske fenomene između faza, što onda utječe na svojstva kompozita. Primjeri punila korištenih za poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita su: staklena, karbonska, Kevlar, bor- ili silicij-karbidnih vlakana visokog modula, koja se mogu dodati polimerima za poboljšanje specifičnog modula i čvrstoće. Konačna svojstva dobivenih kompozita značajno ovise o smičnoj čvrstoći međupovršine matrica–vlakno, te o otpornosti na atmosferilije. Otpornost na atmosferilije ovisi o hidrolizi međupovršine, što naročito dolazi do izražaja kod polimera ojačanih staklenim vlaknima. U načelu niska smična čvrstoća međupovršine u kompozitima ojačanim vlaknima rezultira niskom mehaničkom čvrstoćom uz

povećanu žilavost. Povećana žilavost je posljedica dodatne apsorbirane energije povezane s izvlačenjem vlakna iz matrice ili grananjem pukotine. Suprotno tome, povećanje međufaznog vezivanja često dovodi do povećanja mehaničke čvrstoće, no s druge strane dolazi do smanjenja žilavosti.<sup>5</sup> Kod kompozita punjenih česticama niske smične čvrstoće na međufazi često uzrokuju sniženje prekidne čvrstoće uz istovremeno povećanje žilavosti.

Jedna od strategija za poboljšanje mehaničkih karakteristika kompozita je odabir matrice i punila čija je međupovršinska adhezija velika, na primjer u slučaju kiselo-baznih interakcija. Daljnja mogućnost poboljšanja mehaničkih svojstava kompozita je upotreba vezujućih sredstava kao što su na primjer silanska, cirkonatna, titanatna ili cirko-aluminatna. Vezujuća sredstva poboljšavaju međufaznu smičnu čvrstoću uspostavljanjem dodatnih interakcija između punila i matrice. Vezujuća sredstva u nekim slučajevima omogućavaju stvaranje vodikovih veza prema hidratiziranim oksidima punila, a silanolne grupe mogu stvarati i primarne siloksanse veze sa silikatnim površinama punila. Adsorpcija silana ovisi o prirodi mineralne površine tj. minerali s niskom izoelektričnom točkom u vodi (npr. "kiseli" minerali kao silika) bolje se vežu sa silanskim vezujućim sredstvima nego površine sa visokom izoelektričnom točkom (npr. minerali na bazi magnezija i kalcija).<sup>9</sup> Vezujuća sredstva biraju se tako da kemijski reagiraju s matricom. U slučaju visokotonažnih poliolefina u industriji plastike kemijska reakcija može biti inicirana peroksidima, ali i azidnim vezujućim sredstvima ili uz upotrebu interpenetrirajućih polimernih mreža kakve stvaraju amino-funkcionalni silani. Uz mehanička svojstva polimera, viskoznost i ponašanje u toku proizvodnje su pod utjecajem dodanog punila, te mogu biti modificirana i dodatkom vezujućih sredstava. Ovisno o izboru punila i polimera vezujuća sredstva mogu povećati ili smanjiti viskoznost.

Fowkes je proučavao vezu između svojstava raznih polimera i jačine kiselo-baznih interakcija. Za mnoge kompozite na bazi etilen-vinil acetatnih kopolimera i površinski obrađenih silika postoji veza između relativne rastezne čvrstoće, modula elastičnosti, prekidnog istezanja i veličine kiselo-baznih interakcija.<sup>10</sup> Slični su zaključci izvedeni i iz proučavanja cinkovih i volastonitnih punila u epoksidima, poli(vinil-kloridu), polistirenu i poli(metil-metakrilatu).

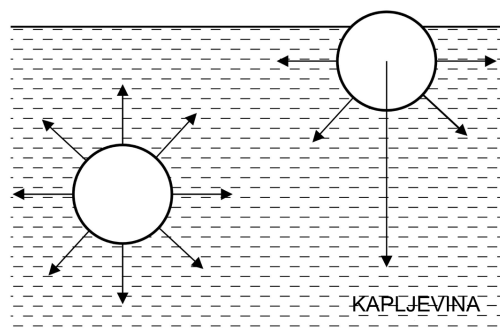
Sahu i Broutman proučavali su eksperimentalno i metodom konačnih elemenata efekte međupovršinske adhezije na savojnu čvrstoću, elastični modul i

žilavost kompozita na bazi epoksida punjenih staklenim kuglicama i poliesterskih smola punjenih raznim punilima.<sup>11</sup> Za povećanje i smanjenje adhezije koristili su vezujuća sredstva i sredstva za otpuštanje kalupa. U njihovim ispitivanjima elastični modul kao i udarna čvrstoća nisu se znatno mijenjali zbog utjecaja adhezije na međupovršini sve do dodatka 50% punila. S druge strane, savojna i rastezna čvrstoća znatno su se povećali zbog adhezije matrice i punila. Navedeni primjeri istraživanja veze između svojstava i adhezije na međupovršini ilustriraju značaj poznavanja fenomena površina i međupovršina u višefaznim polimernim sustavima.

## 2.3 Teoretske osnove fenomena površina i međupovršina

### 2.3.1. Energija površine

Molekule na površini, za razliku od molekula u masi, nalaze se u stanju više energije. Višak energije u korelaciji je s čvrstoćom veza kao što su disperzijske, vodikove i dr., koje se trebaju prekinuti da se molekule zadrže na površini, Slika 1.



**Slika 1.** Sile koje djeluju na molekule u unutrašnjosti i na površini kapljevine

Jedinica za energiju površine,  $\gamma$ , je sila po duljini ( $\text{Nm}^{-1}$ , odnosno  $\text{mNm}^{-1}$ ) ili energija po površini ( $\text{Jm}^{-2}$ , odnosno  $\text{mJm}^{-2}$ ). Veličina energije površine ilustrira jačinu veza između molekula, tako je npr. energija površine parafina u kojem postoje samo disperzijske sile,  $\gamma_{\text{parafin}} \approx 22 \text{ mJm}^{-2}$ , za razliku od vode gdje su prisutne i vodikove veze koje povisuju energiju površine,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 72 \text{ mJm}^{-2}$  ili metala žive gdje su prisutne jake metalne veze koje rezultiraju visokom energijom površine,  $\gamma_{\text{Hg}} \approx 465 \text{ mJm}^{-2}$ .

Fowkes<sup>12</sup> je predložio izraz za energiju površine kao sumu doprinosa pojedinih veza među molekulama ukupnoj energiji površine,  $\gamma$  :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \dots \quad (1)$$

gdje su d = disperzijske veze, p = polarne veze, h = vodikove veze itd.

Bitno je napomenuti da se pojam energije površine odnosi isključivo na površinu u vakuumu. U praksi su međutim površine u kontaktu sa zrakom ili parom, što snižava realnu energiju površine. Sniženje energije površine značajno je ako su u pitanju materijali visoke energije površine reda veličine  $\sim 100$  do  $1000 \text{ mJm}^{-2}$ , kao što su metali, oksidi metala, keramike itd. Suprotno tome zanemarivo je realno sniženje energije površine na zraku materijala niske energije površine reda veličine  $\sim 100 \text{ mJm}^{-2}$ , u slučaju organskih površina kao što su polimeri.

Napetost površine i energija površine opisuju isti fenomen razlika stanja molekula na površini u odnosu na molekule u masi materijala. Napetost površine opisuje stanje više napetosti molekula na površini kao posljedicu intermolekularnih sila koje nastoje razdvojiti molekule na jediničnoj površini. Energija površine predstavlja višak energije molekula na jediničnoj površini, kao rezultat intermolekularnih razmaka za koje je potreban dodatni rad.

Termodinamički opis napetosti površine,  $\gamma$ , predstavlja parcijalnu razliku Gibbsove slobodne energije površine sustava (G) u odnosu na razliku površine, uz konstantnu temperaturu (T) i tlak (P):

$$\gamma = (\partial G / \partial A)_{T,P} \quad (2)$$

Termodinamički opis Gibbsove slobodne energije površine,  $G^S$ , predstavlja višak slobodne energije dijela sustava koji je u vezi s površinom (A), a računa se kao razlika između ukupne slobodne energije površine sustava (G) i slobodne energije sustava u masi ( $G^B$ ):

$$G^S = G - G^B / A \quad (3)$$

Koncept slobodne energije površine može se razmatrati ili kao Gibbsova funkcija koja pretpostavlja konstantnu temperaturu i tlak, ili kao Helmholtzova funkcija, koja pretpostavlja konstantnu temperaturu i volumen. IUPAC nomenklatura preporuča korištenje jednog od ta dva termina za opis slobodne energije površine. U ovom radu koristi se termin Gibbsove slobodne energije površine, u nastavku samo kao termin - energija površine.

Razlika u privlačnim silama molekula na površini i molekula u masi razlog je postojanja napetosti površine i/ili energije površine. Veza između napetosti površine,  $\gamma$ , i energije površine,  $G^S$ , i njihovo precizno značenje na temelju termodinamičkih razmatranja dana je sljedećim izrazom:

$$\gamma = G^S + A \left( \frac{\partial G^S}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (4)$$

Energija površine ( $G^S$ ) jednaka je napetosti površine ( $\gamma$ ) ako se  $G^S$  ne mijenja s porastom površine. Takva situacija moguća je samo u monokapljevinama, gdje lokalna okolina atoma i/ili molekula na površini ostaje ista kada se povećava površina. U slučaju kada energija površine nije jednaka napetosti površine tj. kada je  $G^S \neq \gamma$ , kao što je u krutinama ili u multikomponentnim kapljevinama, razlika se pripisuje plastičnoj deformaciji krute površine ili orijentaciji molekula i promjeni interakcija u kapljevini.

U praksi slobodna energija krutina niskih energija, i napetost površine upotrebljavaju se kao zamjenljivi termini s istim simbolom,  $\gamma$ , i ekvivalentnim jedinicama  $\text{Nm}^{-1}$  ili  $\text{mJm}^{-2}$ , jer su im vrijednosti slične i ne mogu se mjeriti s dovoljnom preciznošću, naročito kod polimera, da bi se mogle značajnije razlikovati.

### 2.3.2. Adhezija

Prema ASTM D 907 normi adhezija je definirana kao stanje u kojem su dvije površine spojene međupovršinskim silama koje se mogu sastojati od valentnih sila ili međusobno vezujućih sila ili oboje. Iz ove definicije je očito da je poznavanje međupovršine izuzetno bitno kod proučavanja adhezije. Općenito se za kompozite može reći da su "materijali s međupovršinama". Razumijevanje međupovršine važno

je u znanosti o adheziji, a spoznaje dobivene istraživanjima adhezijskih svojstava mogu se primijeniti u inženjerstvu kompozita – pri dizajniranju novih materijala.

Pojam adhezija dolazi iz latinskog jezika *adhaerere* – lijepiti se, to je složenica *ad + haerere*.<sup>13</sup> Korištenje pojma "adhezije" za stanje u kojem su dva tijela slijepljena relativno je jasno i vjerojatno neće dovesti do nesporazuma u praktičnom smislu, usprkos izraženim primjedbama o cirkularnosti takve definicije.<sup>14</sup> Važno je istaknuti da tako jednostavna definicija, prema izraženim nekim mišljenjima ne opisuje dovoljno pojam adhezije, te se pretpostavlja stvaranje teoretskih modela kao temelj za potpuniju definiciju adhezije. U definiciji adhezije pretpostavljeno je poznavanje međupovršine na nivou atoma i molekula prije nego se ocijene fenomeni adhezije.

**Fundamentalna adhezija** odnosi se na sile između atoma na međupovršini, a ponekad se zove i "prava adhezija". Postoji mnogo različitih načina određivanja fundamentalne adhezije. Može se izraziti u obliku sila ili energija, također ovisno o kontekstu, to mogu biti sile ili energije spajanja ili razdvajanja. Vrijednosti "fundamentalne adhezije" mogu se izračunati iz teoretskog modela ili se mogu dobiti iz eksperimentalnog mjerenja. Rad adhezije je primjer koncepta koji se može smatrati osnovnom mjerom fundamentalne adhezije između dviju površina. Međutim, rezultati praktične adhezijske veze ne mogu se direktno izraziti na način opisan kao „fundamentalna adhezija“.

**Praktična adhezija** se određuje destruktivnim testovima i izražava se brojem koji je rezultat smičnog, vlačnog ili nekog sličnog testa. Ovi testovi izražavaju mjeru praktične adhezije određenog slijepljenog spoja i više manje odgovaraju na pitanje o čvrstoći adhezijskog spoja. Numerički rezultat određenog testa ovisi o varijablama mjerenja kao što su dimenzije uzorka, brzina promjene opterećenja i sl. Za određeni slijepljeni spoj može se dobiti nekoliko rezultata ovisno o uvjetima mjerenja. Ovako dobiveni rezultati odražavaju indirektno i fundamentalnu adheziju na međupovršini ali također i mehanički odgovor adheziva, supstrata i međufaznog područja. Način popuštanja u testu može biti adhezijski (do popuštanja dolazi na međupovršini između dvije faze), kohezijski (do popuštanja dolazi unutar jedne faze) ili popuštanje može biti mješavina ova dva načina. Ni jedan od spomenutih načina popuštanja ne izražava direktnu mjeru fundamentalne adhezije, ali svi praktični testovi daju brojčane

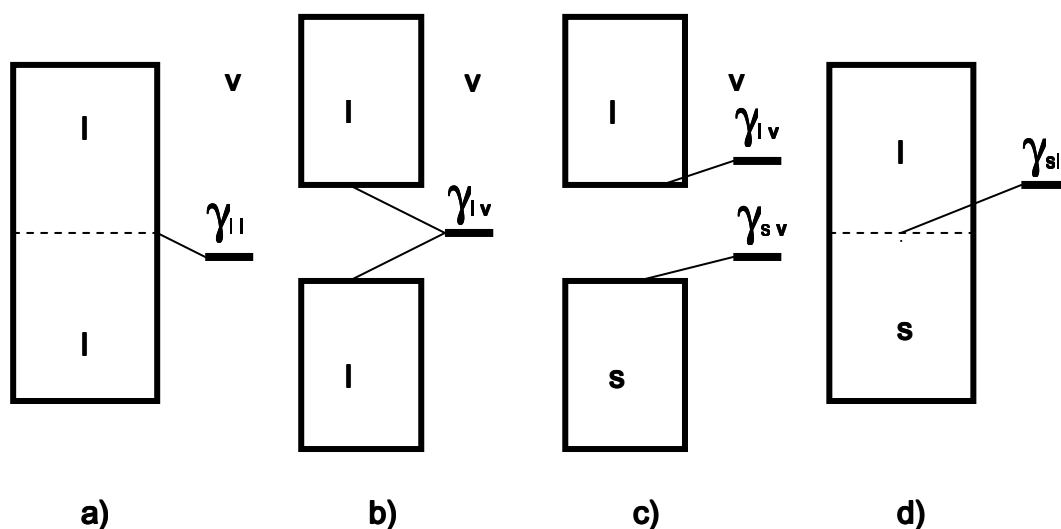
rezultate koji indirektno odražavaju međupovršinske sile, odnosno fundamentalnu adheziju. Teorije adhezije definiraju specifičnosti interakcija na međupovršini u ovisnosti o ključnim elementima koji se znatno razlikuju kod pojedinih tipova materijala i njihovih površina. Upravo to je i razlog što se za objašnjenje pojedinih fenomena na međupovršini vrlo rijetko može primijeniti samo jedna teorija, obično se radi o kombinaciji raznih utjecaja koji su više ili manje prisutni kod konačne uspostave adhezijske veze.

### 2.3.3. Teorije adhezije

**Mehanička teorija**<sup>15-17</sup> kao glavni faktor koji doprinosi čvrstoći adhezijskog spoja pretpostavlja mehaničko sidrenje jedne faze u neravninama, porama i mikroporama druge faze. Značajan doprinos mehaničke adhezije prisutan je u poroznim supstratima (tekstil, koža, drvo, papir), kao i u sustavima u kojima supstrat ima neravnu površinu. Činjenica da dobra adhezija postoji i između glatkih i ravnih površina upućuje na zaključak da se mehanička teorija ne može primijeniti u takvim slučajevima. Navedene činjenice ukazuju da pri analizi vrijednosti izmjerene čvrstoće adhezijskog spoja treba uključiti utjecaje i mehaničke i termodinamičke (adsorpcijske) teorije.<sup>18</sup> Postoje brojni primjeri obrade površine supstrata različitim reagensima koji nagrizaju površinu kako bi se osigurala značajna adhezija na međupovršini, mehaničkim sidrenjem, ali istovremeno i kemijskim vezivanjem. Viši stupanj adhezije može se postići kombiniranim djelovanjem na morfološke i fizikalno-kemijske karakteristike komponenata višefaznog sustava.

**Adsorpcijska teorija**<sup>15,16</sup> pretpostavlja kontakt između dvije faze na nivou atoma i uspostavljanje interakcija između atoma i molekula na njihovoj međupovršini. Vrsta i jačina veza na međupovršini ovise o kemijskom sastavu i strukturi tvari u kontaktu. Najznačajnije međupovršinske sile rezultat su van der Waalsovih i Lewisovih kiselo-baznih interakcija, ali i ostalih sila kao što su vodikove, polarne, ionske, kovalentne i dr. koje djeluju na međupovršini. Prema ovoj teoriji važan kriterij za dobru adheziju je dobro kvašenje, što je nužan uvjet jer osigurava ostvarenje intimnog kontakta između površina, ali ne i dovoljan uvjet, jer je potrebna i uspostava interakcija na međupovršini.





**Slika 2.** Stupci kapljevine i krutine pri razdvajanju i spajanju te njihove energije graničnih površina u atmosferi para (zraka),  $v$  : a) stupac kapljevine,  $l$  ; b) razdvojeni stupci kapljevine  $l$  ; c) razdvojeni stupac kapljevine,  $l$  , i stupac krutine,  $s$  ; d) spojeni stupci kapljevine i krutine.

Na Slici 2 a prikazan je stupac neke kapljevine,  $l$ , gdje je energija međupovršine ( $\gamma_{ll}$ ) označene crtkanom linijom jednaka 0, jer se radi o istorodnom materijalu. Razdvajanjem stupca kapljevine po označenoj površini stvorit će se dvije nove granične površine između kapljevine i okolnog zraka (para),  $\gamma_{lv}$  (Slika 2 b), za što će biti potrebna energija koja je jednaka energiji novonastalih graničnih površina. Budući se ovdje radi o razdvajanju istorodne materije radi se o koheziji, pa se može napisati da je rad kohezije,  $W_c$ :

$$W_c = 2 \gamma_{lv} \quad (5)$$

U slučaju da je kapljevine voda biti će potreban rad jednak dvostrukoj površinskoj napetosti vode  $2 \times 72,3 \text{ mNm}^{-1} = 144,6 \text{ mNm}^{-1}$ .

Kontakt krutine s površinom kapljevine ostvaruje se dodiranjem cijele površine krutine s površinom kapljevine. Kao što se vidi iz Slike 2 energija sustava prije kontakta je  $E_{1c} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv}$ , gdje je  $\gamma_{sv}$  energija površine krutine u kontaktu s zrakom. Energija međupovršine sustava nakon kontakta na Slici 1 d:  $E_{1d} = \gamma_{sl}$ .

Rad adhezije jednak je razlici tih dviju energija dakle:

$$W_a = E_{1c} - E_{1d} \quad (6)$$

Rad adhezije, koji predstavlja energiju potrebnu da se razdvoje faze na međupovršini može se prikazati (Dupréova jednadžba):

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (7)$$

gdje je:  $W_a$  – termodinamički rad adhezije,  $\gamma_{sv}$  – slobodna energija površine krutine u kontaktu sa zrakom,  $\gamma_{lv}$  – slobodna energija površine kapljevine u kontaktu sa zrakom,  $\gamma_{sl}$  – slobodna energija međupovršine krutina-kapljevina.

Dakle rad adhezije  $W_a$  određen je energijom po jedinici površine potrebnom za razdvajanje faza kruto-tekuće. Jednadžba (7) predstavlja aproksimaciju jer se energija površine termodinamički izražava kao Gibbsova slobodna energija površine u kontaktu s vakuumom. Razliku (sniženje) energije površine krutine u kontaktu s zrakom ili parama kapljevine predstavlja ravnotežni tlak kvašenje  $\pi$ :

$$\pi = \gamma_s - \gamma_{sv} = RT \int_0^{p_0} \Gamma d(\ln p) \quad (8)$$

gdje  $p$  = tlak para (zraka),  $p_0$  = ravnotežni tlak,  $R$  je plinska konstanta,  $T$  je apsolutna temperatura a  $\Gamma$  je površinska koncentracija adsorbiranih para.

Rad adhezije površina u kontaktu sa zrakom ili parama manji je u odnosu na rad adhezije u vakuumu za iznos tlaka razlijevanja:

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \pi \quad (9)$$

Treba napomenuti da se razlike, radi utjecaja pritiska razlijevanja  $\pi$ , u praksi zanemaruju kada se radi o polimerima koje karakterizira niska energija površina. Rad adhezije ne može se direktno izračunati jer se energije graničnih površina kruto-zrak ( $\gamma_{sv}$ ) i kruto-tekuće ( $\gamma_{sl}$ ) ne mogu direktno izmjeriti. Rad adhezije (jednadžba 7) izračunava se indirektno mjerenjem kuta kvašenja odabranih kapljevina poznatih

energija površina na površini ispitivane krutine i indirektnim izračunom energije međupovršine.

**Difuzijska teorija** adhezije kao glavni faktor koji doprinosi čvrstoći adhezijskog spoja između dvije iste ili različite faze pretpostavlja međusobne difuzije makromolekula kroz međupovršinu, što dovodi do stvaranja međufaze.<sup>15,16</sup> Teorija podrazumijeva da su makromolekulni lanci ili segmenti lanaca dovoljno fleksibilni i pokretljivi na temperaturi iznad staklišta i međusobno topljivi. Polimeri su topljivi ako polimeri imaju slične vrijednosti parametra topljivosti, topljivost je jedna od mjera kompatibilnosti dvije polimerne faze:

$$\delta_s = \left( \frac{\Delta H_v - RT}{V} \right) \quad (10)$$

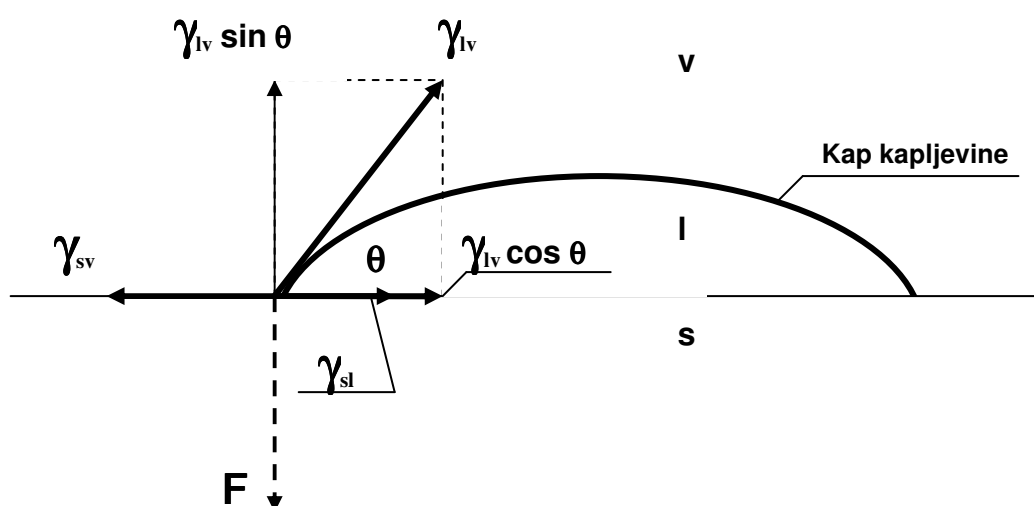
gdje je:  $\delta_s$ - parametar topljivosti,  $\Delta H_v$  - molarna entalpija isparavanja, R - plinska konstanta, T - temperatura, V - molarni volumen.

**Elektrostatska teorija** se osniva na pretpostavci da se između faza u kontaktu može pojaviti mehanizam prijenosa elektrona između komponenata sustava da bi se izjednačili Fermijevi nivoi.<sup>15,16</sup> Zbog toga se inducira nastajanje dvostrukog električkog sloja na međupovršini, čime dolazi i do stvaranja elektrostatskih sila koje drže dvije površine zajedno..

**Eksperimentalna ili praktična adhezija**, u tehnologiji adheziva predstavlja "čvrstoću adhezijskog spoja", definirana je kao rad potreban za odvajanje jedne faze od druge. Do popuštanja unutar višefaznih sustava dolazi na međupovršini između faza (adhezijsko popuštanje) ili unutar jedne faze (kohezijsko popuštanje). Ako u sustavu dolazi do adhezijskog popuštanja, tj. na međupovršini dvije faze, iznos eksperimentalne adhezije je najčešće funkcija jedne ili više bazičnih teorija.<sup>19</sup> Ostali faktori ovise o unutarnjim naprezanjima u sustavu i metodi kojom se mjeri eksperimentalna adhezija.

### 2.3.4. Kontaktni kut

Kapljevina smještena na supstrat, ovisno o afinitetu prema krutini, pokazati će tendenciju da ostane kao kap s ograničenim područjem kontakta ili će se razliti i pokriti krutu površinu. Svakoju međupovršini krutina-kapljevina, krutina-zrak ili kapljevina-zrak može se pripisati slobodna energija međupovršine ili napetost međupovršine ( $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{sv}$ , odnosno  $\gamma_{lv}$ ). Ako iz točke gdje se sastaju sve tri faze povučemo tangentu sa rubom kapi tada će tangenta s površinom krutine zatvarati kut koji nazivamo kontaktni kut,  $\theta$ . Koristeći mehaničku definiciju, sila djeluje duž svake međupovršine. U ravnotežnom stanju, horizontalna ravnotežna sila mora postojati s definiranim kontaktnim kutom  $\theta$  koji se mjeri između međupovršine krutina-kapljevina,  $\gamma_{sl}$  i tangente s međupovršinom kapljevina-zrak kroz točku dodira svih triju faza, kako je prikazano na Slici 3 i opisano Youngovom jednadžbom (11). Kap tekućine koju nanese na krutu površinu širit će se po njoj dok ne poprimi ravnotežni oblik uz definirani kut,  $\theta$ . Pri tome će u stanju ravnoteže suma energija na graničnim površinama krutina-kapljevina ( $\gamma_{sl}$ ), kapljevina-zrak ( $\gamma_{lv}$ ) i krutina-zrak ( $\gamma_{sv}$ ) biti jednaka 0. Normalna komponenta  $\gamma_{lv}\sin\theta$  uravnotežena je s jednakom i suprotnom adhezivnom silom  $F$  uzrokovanom površinskom energijom krutine što je prikazano na Slici 3.



**Slika 3.** Kut kvašenja i sile površinskih napetosti između faza: zrak, v, kapljevina, l, i krutina, s.

Ako je kut kvašenja  $\theta$  manji od  $90^\circ$  smatra se da tekućina dobro kvasi krutinu, a ako je kut kvašenja veći od  $90^\circ$  tekućina kvasi loše ili ne kvasi krutinu nikako. Iz Slike 3 je vidljivo da su sile površinske napetosti u ravnoteži kada je:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (11)$$

kako opisuje **Youngova jednadžba** (11), gdje je:  $\gamma_{sv}$  - slobodna energija međupovršine krutina-plin,  $\gamma_{sl}$  - slobodna energija međupovršine krutina-kapljevina,  $\gamma_{lv}$  - slobodna energija međupovršine kapljevina-plin. Iz Youngove jednadžbe može se izračunati  $\cos \theta$ :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (12)$$

Modifikacijom jednadžbe (12) dobiva se :

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (13)$$

Supstitucijom desnog člana iz jednadžbe (12) u jednadžbi (7) dobiva se novi oblik jednadžbe za izračunavanje rada adhezije, u kojoj se rad adhezije dovodi u vezu s kontaktnim kutom:

$$W_a = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (14)$$

Pomoću jednadžbe (14) može se izračunati rad adhezije jer se površinska napetost tekućine i kut kvašenja mogu izmjeriti.

Mogućnost usporedbe teorijske i praktične ili eksperimentalne adhezije zahtjeva poznavanje rada adhezije.<sup>20</sup> Uspostavljanje kontakta između dvije faze na molekularnom nivou nužan je uvjet za ostvarivanje adhezijske veze. Termodinamički pristup adheziji definiran teorijom kontaktnog kuta ima prednost pred ostalim teorijama adhezije, budući da ne zahtijeva poznavanje molekularnog mehanizma, već razmatra ravnotežni proces na međupovršini kruto-tekuće na prethodno opisani način; kapljica se razlijeva po krutoj površini dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Veza između kontaktnog kuta  $\theta$  i slobodne energije površine, odnosno komponenti površinskih napetosti prikazanih na slici definirana je Young-ovom jednadžbom (11). Kada su dvije faze u kontaktu s parom kako je prikazano na Slici 3 vrijednosti  $\gamma_{sv}$  i  $\gamma_{lv}$  povezane su s vrijednostima površinske napetosti čiste krute faze,  $\gamma_s$ , i tekuće faze,

$\gamma_i$ , (koje se odnose na vrijednosti površinskih napetosti kada su tvari u kontaktu s vakuumom ili vlastitim zasićenim parama) izrazima<sup>21</sup>:

$$\gamma_s - \gamma_{sv} = \pi_{sv} \quad (15)$$

$$\gamma_l - \gamma_{lv} = \pi_{lv} \quad (16)$$

gdje je:  $\pi$  - ravnotežni tlak opisan u ranije danoj jednadžbi (8).

Eksperimentalno ravnotežni tlak može se odrediti iz vrijednosti kontaktnog kuta<sup>22</sup> ili metodom adsorpcije para tekućine na krutinu prema jednadžbi (8).<sup>21</sup> Uključivanjem relacija za ravnotežni tlak filma dobiju se relacije:

$$\gamma_s - \gamma_l = \gamma_l \cos \theta + \pi_{sv} - \pi_{lv} \cos \theta \quad (17)$$

Vrijednost ravnotežnog tlaka filma tekuće faze uključen je u jednadžbu ukoliko se kontaktni kut mjeri u komori zasićenoj parama testne tekućine. Male razlike koje nastaju zbog utjecaja pritiska kvašenja,  $\pi$ , na površinama polimera koje su karakterizirane niskim energijama, u odnosu na energije površina u vakuumu, obično se zanemaruju.

### 2.3.5. Ravnotežni koeficijent kvašenja

Prema Youngovoj jednadžbi (11), uz uvjet da je kontaktni kut  $\theta = 0^\circ$  i uz pretpostavku da je ravnotežni tlak zanemaren, vrijedi kriterij spontanog kvašenja<sup>22</sup>:

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (18)$$

Kada je  $\theta = 0^\circ$ , tekućina potpuno kvasi i spontano se razlijeva preko površine krutine, brzinom koja ovisi o viskoznosti tekućine i hrapavosti površine.

Kriterij prema relaciji (18) kvantitativno se definira ravnotežnim koeficijentom kvašenja, S:

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (19)$$

Tekućina spontano kvasi i razlijeva se preko krute površine kada je zadovoljen uvjet  $S \geq 0$ .

Kada je ostvaren adhezijski spoj, očito je da je poželjan prislan kontakt između adheziva i supstrata. Uzevši u obzir da će u određenoj fazi procesa adheziv biti u tekućem stanju, dobro je načelo izabrati kombinaciju površina s pozitivnim koeficijentom kvašenja,  $S$ . Drugi razlog za visoku vrijednost koeficijenta kvašenja u vezi je s radom adhezije. Općenito vrijedi da su visoke vrijednosti termodinamičke (fundamentalne) adhezije popraćene dobrim svojstvima čvrstoće adhezijskog spoja. Rezultati potvrđuju da relativno mali porast rada adhezije (reda veličine  $\text{mJm}^{-2}$  rezultira u znatnom porastu energije popuštanja (reda veličine  $\text{kJm}^{-2}$ ).<sup>23</sup> Ako rad kohezije kapljevine,  $W_c = 2\gamma_l$  (jednadžba 5) uvrstimo u jednadžbu (19) može se izraziti koeficijent kvašenja pomoću rada adhezije i rada kohezije:

$$S = W_a - W_c \quad (20)$$

Proizlazi da što je veća vrijednost koeficijenta kvašenja,  $S$ , u adhezijskom spoju između supstrata i adheziva, veći je i termodinamički rad adhezije,  $W_a$ , u usporedbi s kohezijskom energijom adheziva. Visoka vrijednost koeficijenta kvašenja,  $S$ , posljedica je visokog rada adhezije što će rezultirati pouzdanijim adhezijskim spojem, jer će prije doći do kohezijskog popuštanja unutar adheziva nego do popuštanja na međupovršini.

### 2.3.6. Slobodna energija površine i međupovršine

Problem izračuna fenomena adhezije na međupovršini dviju faza, mjerenjem energija površina faza pomoću kontaktnog kuta, riješen je uvođenjem pretpostavki koje omogućavaju eliminiranje člana slobodne energije međupovršine između krute i kapljevite faze, koji se ne može direktno mjeriti, iz Youngove jednadžbe (11).

**Good-Girifalco model** pretpostavlja da je slobodna energija međupovršine,  $\gamma_{sl}$ , između dvije faze, geometrijska sredina slobodne energije površine svake faze pojedinačno umanjena za parametar interakcije  $\Phi$ .<sup>20,21</sup>

$$\Phi_{ij} = \frac{\Delta G_{ij}^a}{\sqrt{\Delta G_i^c \Delta G_j^c}} \quad (21)$$

Povezivanjem ove pretpostavke (21) s Youngovom jednadžbom (11) definira se slobodna energija međupovršine krutina-kapljevina  $\gamma_{sl}$ , i slobodnu energiju površine krutine  $\gamma_s$ , odnosno  $\gamma_l$  (umjesto  $\gamma_{sv}$ , odnosno  $\gamma_{lv}$ , kada se zanemari utjecaj para ili zraka na površinu):

$$\gamma_{sl} = \gamma_l \left[ \frac{(1 + \cos \theta)^2}{4\Phi_{sl}^2} - \cos \theta \right] \quad (22)$$

$$\gamma_s = \gamma_l (1 + \cos \theta)^2 / 4\Phi_{sl}^2 \quad (23)$$

Eksperimentalni rezultati potvrđuju da u sustavima kada se na međupovršini uspostavljaju samo disperzijske interakcije vrijedi da je  $\Phi = 1$ . Teorijski definiran parametar  $\Phi$  u svim ostalim sustavima puno značajnije odstupa od eksperimentalno dobivenih podataka.<sup>21</sup>

**Owens-Wendtov model** je empirijski model i zasniva se na općenitoj pretpostavci da je slobodna energija površine faze jednaka sumi doprinosa disperzijske  $\gamma_i^d$  i polarne komponente  $\gamma_i^p$  slobodnih energija danih površina (i), odnosno (j).

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (24)$$

Slobodna energija međupovršine prema Owens-Wendtovom modelu uključuje i pretpostavku prema kojoj je slobodna energija međupovršine jednaka geometrijskoj sredini slobodnih energija površine dviju faza (i, j) u kontaktu:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\gamma_i^d \gamma_j^d)^{1/2} - 2(\gamma_i^p \gamma_j^p)^{1/2} \quad (25)$$

Uključivanjem navedenih uvjeta u Youngovu jednadžbu (11) slijedi:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = (\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (26)$$



Mjerenjem kontaktnog kuta dviju kapljevin poznatih vrijednosti slobodne energije površine i njihovim uvrštavanjem u jednadžbe, definira se sustav dviju jednadžbi čije rješenje određuje vrijednosti disperzijske i polarne komponente za ispitivanu krutinu.<sup>24,25</sup> Comyn<sup>26,27</sup> koristi modificiranu Owens-Wendtovu jednadžbu, koja omogućava određivanje komponenti slobodne energije površine grafičkom metodom.

**Wuov model** za razliku od Owens-Wendtovog modela, koji se temelji na pretpostavci geometrijske sredine, uključuje pretpostavku da je slobodna energija međupovršine kruto-kapljevito jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površina dviju faza (i, j) u kontaktu:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - \frac{4\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} - \frac{4\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p} \quad (27)$$

Uključivanjem pretpostavki u Youngovu jednadžbu (11) slijedi jednadžba koja uključuje i kontaktni kut<sup>27,28</sup>:

$$\gamma_i(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_i^d}{\gamma_s^d + \gamma_i^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_i^p}{\gamma_s^p + \gamma_i^p} \quad (28)$$

**Kiselo-bazna teorija** koju je predložio Fowkes, daje definiciju slobodne energije površine tvari prema jednadžbi<sup>21</sup>:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{ab} \quad (29)$$

gdje je  $\gamma^{LW}$  - Lifshitz – van der Waalsov parametar slobodne energije površine ( $\cong \gamma^d$ ),  $\gamma^{ab}$  - kiselo-bazni doprinos slobodnoj energiji površine. Kiselo-bazni doprinos znatno je veći od polarne komponente, koja se zastupa u Owens-Wendtovom i Wuovom modelu, jer osim polarnih uključuje i, Keesomove dipol-dipol interakcije, vodikove veze i druge srodne interakcije (veze):

$$\gamma^{ab} = \gamma^p + \gamma^{ind} + \gamma^H + \dots \quad (30)$$

Kiselo-bazna teorija, koju je predložio Fowkes, se razvila na Lewisovim pretpostavkama, da tvari mogu biti elektron par donori (baze) i/ili elektron par akceptori (kiseline).

Prema gore navedenim Lewisovim pretpostavkama definirane su komponente slobodne energije površine tvari:

$\gamma^{LW}$  - Lifshitz – van der Waalsov parametar slobodne energije površine

$\gamma^+$  - kiselinski parametar slobodne energije površine

$\gamma^-$  - bazni parametar slobodne energije površine

Korištenjem gore navedenih parametara definirani su doprinosi Lifshitzovog parametra međupovršine i kiselo-baznog karaktera tvari.

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{LW} + \gamma_{ij}^{ab} \quad (31)$$

$$\gamma_{ij}^{LW} = \gamma_i^{LW} + \gamma_j^{LW} - 2\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}} = (\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}})^2 \quad (32)$$

$$\gamma_{ij}^{ab} = 2(\sqrt{\gamma_i^+} - \sqrt{\gamma_j^+})(\sqrt{\gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_j^-}) \quad (33)$$

Uvrštavanjem jednadžbi kiselo-bazne teorije u Youngovu jednadžbu definiran je model kiselo-bazne teorije:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_l^+}) \quad (34)$$

Kiselo-bazni parametri testnih kapljevina određeni su na temelju proizvoljne relacije za vodu koja je odabrana kao referentna testna kapljevina.<sup>21</sup> Na osnovu vrijednosti  $\gamma_v = 72,8 \text{ mJm}^{-2}$  i  $\gamma_v^{LW} = 21,8 \text{ mJm}^{-2}$  za vodu definirani su kiselo-bazni parametri:

$$\gamma_v^+ = \gamma_v^- = 25,5 \text{ mJm}^{-2} \quad (35)$$

Na osnovu za vodu definiranih kiselo-baznih parametara, u Tablici 1 su dane vrijednosti parametara slobodne energije površine.

**Tablica 1.** Parametri slobodne energije površine testnih kapljevina ( $\text{mJ m}^{-2}$ ).<sup>21</sup>

Testna kapljevina	$\gamma$	$\gamma^{\text{LW}}$	$\gamma^{\text{ab}}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
Voda	73	22	51	25,5	25,5
Formamid	58	39	19	2,3	39,6
Dijodometan	51	51	$\cong 0$	-	-
Etilen glikol	48	29	19	1,9	47,0
Dimetil sulfoksid	44	36	8	0,5	32,0
Kloroform	27	27	0	3,8	0,0
$\alpha$ -bromonaftalen	44	44	$\cong 0$	-	-
Glicerol	64	34	30	3,9	57,4

Definiran sustav tri jednadžbe (34), za tri različita otapala, omogućava određivanje komponenti slobodne energije površine ispitivane tvari.<sup>21,29</sup> Kiselo-bazna komponenta energije površine bit će nula ako je materijal monofunkcionalan ( $\gamma^+ = 0$  ili  $\gamma^- = 0$ ) ili je materijal inertan ( $\gamma^+ = \gamma^- = 0$ ).

### 2.3.7. Histereza kontaktnog kuta

Sve praktične površine hrapave su na molekularnoj skali i fraktalne po prirodi. Teorija vezana uz ravnotežni kontaktni kut temelji se na pretpostavkama da je površina supstrata idealna, tj. neporozna, kemijski homogena, tvrda i ravna.<sup>21</sup> Važna je pretpostavka i da se na međupovršini između krute i kapljevite faze ne događaju kemijske reakcije ili drugi fenomeni koji bi uzrokovali promjene u strukturi bilo koje faze. Uzimajući u obzir te uvjete, teorija pretpostavlja postojanje ravnotežnog kontaktnog kuta kapljevine na krutini. Odstupanja od gore nabrojanih pretpostavki uzrokuje pojavu histereze kontaktnog kuta. Histereza kontaktnog kuta definirana je kao razlika između napredujućeg (eng. *advancing*) kuta i povratnog (eng. *receding*) kuta prema jednadžbi<sup>21</sup>:

$$\theta_h = \theta_a - \theta_r \quad (36)$$

gdje je:  $\theta_a$  - napredujući kontaktni kut,  $\theta_r$  - povratni kontaktni kut.

Substrat niske energije površine na kojem se nalazi tvar visoke energije površine i/ili substrat visoke energije površine na kojem se nalazi tvar niske energije površine, predstavljaju primjere mikroskopske ili makroskopske heterogenosti površina koje mogu uzrokovati histerezu.<sup>30</sup>

Mjerenje histereze kontaktnog kuta,  $\theta_h$ , predstavlja razliku između napredujućeg ( $\theta_a$ ) i povratnog kuta ( $\theta_r$ ) kao funkcija mikroskopske, često nevidljive, nehomogenosti površine. Osim odstupanja krute površine od idealne histereza kontaktnog kuta može biti uzrokovana i prirodom testne kapljevine<sup>21</sup>, ali i postupkom mjerenja kontaktnog kuta. U pojedinim slučajevima može se desiti da je histereza posljedica preorijentacije molekula ili polarnih grupa materijala u prisutnosti testne kapljevine.

Kontaktne kut na praškastim materijalima se mjeri na uzorcima koji se prethodno moraju prešati u pastile.<sup>31,32</sup> Takav uzorak iako prešan, zadržava određenu poroznost, ali i neravnine na površini – tako da takvi uzorci nikada nisu potpuno tvrdi i ravni što teorija pretpostavlja. Histereza, tj. promjena kontaktnog kuta s vremenom, posljedica je razlijevanja testne kapljevine po površini, ali i prodiranja kapljevine u masu tablete. Tablete prešane različitim postupcima mogu imati jako različite poroznosti pa posljedično i kontaktne kutove. Ovaj problem je manje izražen kod hidrofobnih praškastih materijala kod kojih kapljevina ne može prodrijeti u masu tablete. Metoda koja se u praksi koristi da bi se uklonio utjecaj prodiranja je da se kontaktne kut očitava što prije, tj. neposredno nakon kontakta viseće kapi s podlogom ili u što kraćem vremenu, a to je najčešće ograničeno tehničkim uvjetima, tj. brzinom kamere kojom se bilježi kontakt. Evidentiranjem kontaktnog kuta neposredno nakon kontakta dolazimo u situaciju da kapljevina nije možda imala dovoljno vremena da se raširi do pravog ravnotežnog kontaktnog kuta. Može se zaključiti da je prodiranje testne kapljevine u masu uzorka veliki problem za definiranje ravnotežnog kontaktnog kuta.

### **2.3.8. Međupovršina i međufaza u kompozitima i polimernim mješavinama**

Međupovršina i međufaza u kompozitima i polimernim mješavinama predstavlja ključno mjesto koje osim definiranja mehaničkih svojstava ima značajan utjecaj i na druga svojstva npr. toplinsku ili električnu provodnost u kompozitu.

Znanstveno područje koje se bavi inženjerstvom površina i međupovršina je interdisciplinarno. Ono obuhvaća znanost o materijalima (materijaliku), fiziku površina, topografiju površina, metode karakterizacije i obrade površina kao i analizu mehaničkih naprezanja i triboloških svojstava.<sup>33</sup> Pojmovi površina i međupovršina vežu se uz dvodimenzionalno područje kontakta dvije faze. Pojam međufaza veže se uz trodimenzionalno međupovršinsko područje (sloj) čija se svojstva razlikuju od svojstava u pojedinim komponentama sustava. Svojstva međupovršine i međufaze imaju veliki utjecaj na mehanička svojstva kompozita i polimernih mješavina jer imaju važnu ulogu u prijenosu naprezanja između dispergirane faze i matrice u kompozitima i polimernim mješavinama.

Kemijska i fizikalna svojstva, ali i struktura površinskih slojeva na međupovršini s dispergiranom fazom važni su faktori koji određuju svojstva polimernog kompozitnog materijala. Kada se govori o međufaznom sloju, kaže se da ima različitu strukturu i fizikalna svojstva od tvari unutar faza, zato treba biti razmatran kao prijelazni sloj između faza. Međufaza u polimernim kompozitima i polimernim mješavinama može imati kompleksnu strukturu i svojstva koja će ovisiti o udaljenosti od međupovršine.

Ako međufazu podijelimo u slojeve najvažniji je prvi adsorbirani sloj, tj. sloj u kojem su makromolekule jedne faze u direktnom kontaktu s površinom druge faze.<sup>34</sup> Svi segmenti polimernih lanaca koji su vezani na površinu i segmenti koji tvore petlje i krajeve lanaca smatraju se dijelom tog sloja. Debljina međufaznog sloja zapravo određuje volumen materijala s novim svojstvima, a parametri koji određuju svojstva međufaze definirani su slobodnom energijom površine matrice, slobodnom energijom površine dispergirane faze i fleksibilnošću polimernih lanaca oba polimera.

Polimerni lanci u međufazi imaju ograničenu molekulnu fleksibilnost. Ta ograničena fleksibilnost posljedica je konformacijskih ograničenja povezanih s entropijskim faktorima.<sup>34</sup> Konformacijske karakteristike, tj. molekulna fleksibilnost, makromolekula na međupovršini polimer-dispergirana faza jedan su od glavnih faktora koji određuje svojstva međufaze pa onda i svojstva cijelog materijala. Površina punila kod kompozita i površina dispergiranog polimera predstavljaju zaštitnu barijeru koja ne dozvoljava makromolekulama matrice da zauzmu iste konformacije kao polimerni lanci u masi. Prema nekim istraživanjima<sup>34</sup> nađeno je da se uslijed konformacijskih ograničenja polimernih lanaca posljedično mijenja i

gustoća pakiranja makromolekula u međufaznom sloju, dok se stupanj konformacijske središtenosti makromolekula u amorfnom području međufaznog sloja povećava. Kompoziti i polimerne mješavine u kojima polimerna faza ima višu vrijednost kohezijske energije i nižu fleksibilnost makromolekula, kao npr. sustavi s većim udjelom kristalne faze, pokazuju veći utjecaj na gustoću pakiranja.<sup>34</sup>

U nekim sustavima, ovisno o komponentama polimernog kompozita, dodatkom punila povećava se temperatura staklastog prijelaza  $T_g$ . Lipatov je istraživanjima<sup>34</sup> utvrdio ovisnost:

$$v = f(S, \sigma, \gamma_s/W_c) \quad (37)$$

gdje je:  $v$  - udio matrice u međufazi,  $S$  - površina kontakta između faza sustava,  $\sigma$  - čvrstoća lanaca polimerne faze,  $\gamma_s/W_c$  - omjer slobodne energije površine punila i kohezijskog termodinamičkog rada polimerne matrice.

Iz dane ovisnosti vidljivo je da povećanje udjela makromolekula u međufazi raste s porastom omjera  $\gamma_s/W_c$ . Dakle, vidi se da rast slobodne energije površine i smanjenje kohezijskog termodinamičkog rada polimerne matrice doprinose porastu interakcija između faza i povećavaju udio matrice u međufazi i osigurava značajniju promjenu svojstava. Količina polimera koja se nalazi u međufazi ovisi o duljini makromolekule i njenom kemijskom sastavu. Ova ovisnost objašnjava činjenicu da promjena temperature staklastog prijelaza  $T_g$  ovisi o omjeru entropijskih i energetske faktora interakcija polimerne matrice s punilom kod kompozita i dispergiranom polimernom fazom kod polimernih mješavina.<sup>34</sup>

U kompozitima u kojima matrica ima nisku kohezijsku energiju, adsorbiranje polimernih lanaca za površinu punila i stvaranje adsorbiranog sloja je nužan, ali ne i dovoljan uvjet za porast vrijednosti temperature staklastog prijelaza  $T_g$ . Slično vrijedi i za polimerne mješavine gdje može doći do promijene temperature staklastog prijelaza  $T_g$  kod oba polimera (matrice i dispergiranog polimera). Kod materijala s jakim molekulnim interakcijama prisutnost malog broja makromolekula u adsorbiranom sloju može dovesti i do smanjenja i do povećanja temperature staklastog prijelaza. Prema nekim autorima<sup>34</sup> upravo se zato promjena vrijednosti temperature staklastog prijelaza  $T_g$  polimernog kompozitnog sustava ne može s potpunom sigurnošću objasniti postojanjem međufaznog sloja u sustavu.

Postojanje i debljina međufaznog sloja može se razmatrati kao ovisnost porasta prividnog volumnog udjela dispergirane faze, odnosno punila. U literaturi<sup>8</sup> se može pronaći teorijski izračun prema kojem se smanjenjem veličina čestica do nano dimenzija značajno povećava utjecaj međupovršinskog sloja na porast prividnog volumena punila (Tablica 2).

**Tablica 2.** Ovisnost debljine međufaznog sloja i uvećanje prividnog volumena kubičnih čestica<sup>8</sup>

Veličina kubičnih čestica, $\mu\text{m}$	Porast prividnog volumena punila (%), za debljinu međufaznog sloja (1-1000 nm)			
	1 nm	10 nm	100 nm	1000 nm
	0,1	6,0	73	2600
0,5	1,2	12	174	-
1,0	0,6	6	73	2600
5,0	< 0,1	1,2	16	174
10,0	< 0,1	0,6	6	73

Prema literaturi<sup>8</sup> u realnim polimernim kompozitnim sustavima debljina međufaznog sloja se kreće u rasponu od 1 nm do 50 nm. Veličina čestica je faktor koji u najvećoj mjeri utječe na porast prividnog volumena punila. Masivnije čestice veličine otprilike 1  $\mu\text{m}$  utječu na porast prividnog volumena isključivo u sustavima s velikom debljinom međufaznog sloja (50 nm). Čestice u rasponu nanodimenzija utječu na porast prividnog volumena i pri znatno manjim debljinama međufaznog sloja. Njihov utjecaj postaje izrazito velik povećanjem debljine međufaznog sloja. Uzevši sve u obzir može se reći da čestice nanodimenzija značajnije utječu na svojstva kompozita koja ovise o karakteristikama međufaznog sloja te veliki broj sitnih čestica koji su raspršene

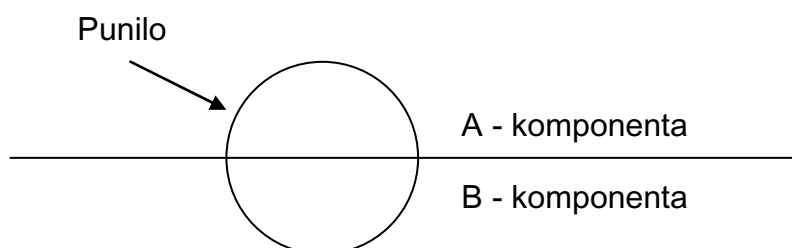
kroz cijeli volumen polimernog kompozita jače utječu na konačna svojstva materijala u odnosu na masivnije čestice čiji utjecaj se osjeća u manjem volumenu materijala.

## 2.4. Termodinamički zahtjevi smještanja punila na međupovršini

Teorijski pristup raspodjeli punila u polimernim mješavinama i njegovim interakcijama s dvije ili više polimernih matrica kompleksniji je nego kod kompozita s jednom polimernom matricom. Kada čestica punila radijusa  $r$  prijeđe iz jedne polimerne komponente A u drugu komponentu B, i pri tome zamijeni interakcije A-punilo s interakcijama B-punilo, tada je promjena Gibbsove funkcije slobodne energije  $\Delta G_t$ :

$$\Delta G_t = 4\pi r^2 G_{BF}^s - 4\pi r^2 G_{AF}^s \quad (38)$$

gdje su  $G_{AF}^s$  i  $G_{BF}^s$  slobodne energije međupovršine punila u komponenti A i komponenti B<sup>35,36</sup>, gdje je  $4\pi r^2$  je oplošje kugle – tj. površina kontakta punila s matricom (Slika 4). Ako je  $\Delta G_t \leq 0$  prijelaz punila iz komponente A u komponentu B je moguć.



**Slika 4.** Shematski prikaz položaja punila na međupovršini dviju komponenta polimerne mješavine.

Ako čestica punila treba prijeći iz polimerne komponente A na međupovršinu s nekompatibilnim polimerom B, može se izraziti jednačba slična jednačbi (38) koja opisuje promjenu Gibbsove funkcije  $\Delta G_i$ :

$$\Delta G_i = 2\pi r^2 G_{AF}^s + 2\pi r^2 G_{BF}^s - \pi r^2 G_{AB}^s - 4\pi r^2 G_{AF}^s \quad (39)$$



$$\Delta G_i = -2\pi r^2 G_{AF}^s + 2\pi r^2 G_{BF}^s - \pi r^2 G_{AB}^s \quad (40)$$

1. i 2. član jednadžbe (40) predstavljaju pola površine čestice punila u fazi A, a pola u fazi B, zadnji član opisuje prestanak kontakta komponentata A i B izražen kao površina kruga zbog prijelaza dijela čestice punila na međupovršinu. Uvjet za prijelaz punila iz jedne faze u drugu fazu je:

$$\Delta G_i < \Delta G_t \quad (41)$$

Iz toga proizlaze dva termodinamička zahtijeva koja je potrebno ispuniti da bi punilo migriralo iz komponente A na međupovršinu i ostalo na međupovršini (a ne prešlo u komponentu B):

$$\Delta G_{AB}^s \geq 2G_{BF}^s - 2G_{AF}^s \quad (42)$$

i

$$\Delta G_{AF}^s \geq G_{BF}^s - G_{AB}^s / 2 \quad (43)$$

Za migraciju punila iz komponente B na međupovršinu vrijedi ekvivalentna jednadžba:

$$\Delta G_{BF}^s \geq G_{AF}^s - G_{AB}^s / 2 \quad (44)$$

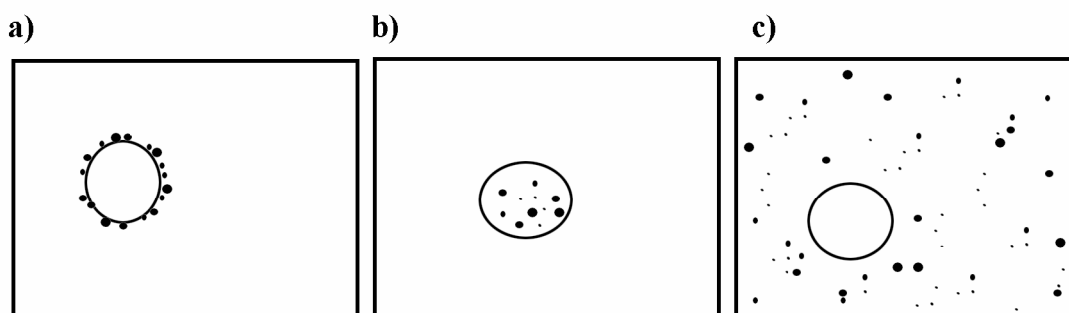
Kada se uzmu u obzir sve gore navedene pretpostavke opisane jednadžbama (38)-(44) izvodi se zaključak da će punilo najvjerojatnije migrirati na međupovršinu kada je

$$G_{AF}^s \approx G_{BF}^s \text{ i } G_{AB}^s / 2 \text{ veliko.}$$

Sumita et al.<sup>36</sup> predložili su koeficijent kvašenja  $\omega a$ , koji omogućava predviđanje selektivnosti i položaja punila u odnosu na energije međupovršina:

$$\omega a = \frac{\gamma_{\text{punilo-B}} - \gamma_{\text{punilo-A}}}{\gamma_{\text{A-B}}} \quad (45)$$

gdje su  $\gamma_{\text{punilo-A}}$  i  $\gamma_{\text{punilo-B}}$  međupovršinske napetosti između punila i polimera A ili B, a  $\gamma_{\text{A-B}}$  je međupovršinska napetost između polimera A i B. Teoretski proračun predviđa da ako je  $\omega a > 1$  punilo se raspršuje unutar polimera A, ako je  $-1 < \omega a < 1$  punilo se nalazi na međupovršini između dvije polimerne faze, i ako je  $\omega a < -1$  punilo se raspršuje unutar polimera B (Slika 5).



**Slika 5.** Shematski prikaz položaja punila u slučaju: a)  $-1 < \omega\omega < 1$  punilo je na međupovršini između dispergirane i kontinuirane faze u polimernoj mješavini, b)  $\omega\omega > 1$  punilo je u dispergiranoj polimernoj fazi, c)  $\omega\omega < -1$  punilo je u kontinuiranoj polimernoj fazi.

Na Slici 5 polimer A (dispergirana faza) ima višu slobodnu energiju međupovršine s punilom od polimera B (kontinuirana faza) što je razlog preferiranog smještanja punila u fazu s nižom energijom površine. Optimalan slučaj smještanja punila na međupovršini je kada punilo nije smješteno niti u jednoj od faza s kojima ima visoke energije međupovršine. Iz primjera proizlazi zaključak o važnosti postizanja minimalne energije međupovršine kao preduvjeta za efektivnu termodinamički opravdanu adheziju.

Sumita et al.<sup>36</sup> potvrdili su pomoću TEM mikrografija predviđanja dobivena računanjem vrijednosti koeficijenta kvašenja,  $\omega\omega$ , u punjenim polimernim sustavima. Ustanovili su da energija međupovršine predstavlja jedan od ključnih elemenata koji utječu na raspodjelu čestica čađe u polimernim mješavinama. Ovaj se fenomen ne može promatrati samo iz perspektive ravnotežnog stanja, već on ovisi i o brzini procesa kretanja čestica. Zbog toga treba provjeriti utjecaj viskoznosti pojedine matrice u mješavini, jer viskoznost pojedine matrice može biti odgovorna za agregiranje punila.<sup>37</sup> U slučaju kada su viskoznosti dvaju polimera usporedive, energija međupovršine predstavlja glavni faktor koji utječe na nejednoliku raspodjelu punila u matricama polimerne mješavine.

Hobbs et al.<sup>38</sup> uveli su sličan koncept za ternarne blende, na temelju koeficijenta razlijevanja,  $\lambda_{A-C}$ , koji predstavlja mjeru sklonosti polimera A da enkapsulira raspršene domene drugog polimera C u matrici trećeg polimera B:

$$\lambda_{A-C} = \gamma_{B-C} - \gamma_{A-B} - \gamma_{A-C} \quad (46)$$

$\gamma_{i-j}$  su energije međupovršine između različitih parova polimera. Enkapsulacija se događa ako je koeficijent razlijevanja pozitivan, a tendencija enkapsuliranja raste povećanjem vrijednosti  $\lambda_{A-C}$ . Ovaj koncept je također primjenjiv na polimerne mješavine koje se sastoje od dva nemješljiva polimera A i B i punila. U tom slučaju u jednadžbi (46) polimer C se zamjenjuje s punilom.

## 2.5. Inženjerstvo međupovršine

Adhezija polimerne matrice i punila, tj. privlačne sile koje se među njima javljaju, imaju odlučujući utjecaj na konačna svojstva kompozita. Većina temelja i zakonitosti koje vrijede u znanosti o adheziji i koriste se u analizi slijepljenog spoja može povezati i s ponašanjem kompozitnih materijala. Stoga, istraživanje fenomena adhezije u slijepljenom spoju može pomoći olakšati optimiranje adhezijskih fenomena u polimernim kompozitima.

Čvrstoća slijepljenog spoja ili eksperimentalna adhezija u korelaciji su s fundamentalnom adhezijom na međupovršini izraženoj kao termodinamički rad adhezije  $W_a$ .<sup>39</sup> Eksperimentalna ili praktična adhezija koja se određuje različitim ispitivanjima po vrijednosti ne odgovara samo fundamentalnoj adheziji, već ovisi i o brojnim drugim čimbenicima. Tijekom naprezanja adhezijskog sustava opterećenja se prenose s jedne faze na drugu pa između ostalog dolazi i do razdvajanja. Brzina razdvajanja će osim o fundamentalnoj adheziji ovisiti i o drugim mehanizmima povezivana poput npr. mehaničkog sidrenja. Teoretski rad adhezije odnosi se na zamišljenu idealnu površinu, dok su u realnim sustavima na međupovršini prisutne mnoge nesavršenosti koje imaju utjecaja na izmjerenu vrijednost čvrstoće slijepljenog spoja.<sup>39</sup>

Adhezija na granici faza bit će optimalna kada se zadovolje kriteriji termodinamičke adhezije i smanjeni negativni utjecaji drugih faktora koji utječu na iznos eksperimentalne adhezije.

U adhezijskim sustavima ispitani su utjecaji površinskih, kemijskih i kriterija slobodne energije površine u cilju definiranja termodinamički optimalnih kriterija koji osiguravaju efektivnu adheziju (Tablica 3).<sup>39</sup> Kriteriji kojima se opisuje i kvantificira adhezija u adhezijskim sustavima su: kontaktni kut  $\theta$ , termodinamički rad adhezije  $W_a$ , slobodna energija međupovršine  $\gamma_{sl}$ , optimalni koeficijent razlijevanja, omjer parametara topljivosti  $\delta$ .

**Tablica 3.** Površinsko-kemijski kriteriji za optimalnu adheziju<sup>40</sup>

Kriterij	Uvjet	Autor
Kvašenje ( $\theta = 0^\circ$ )	$\gamma_{lv} = \gamma_s$	
Maksimalni $W_a$	$\gamma_{lv} = \frac{1}{b} + \frac{\gamma_c}{2}$	Zisman (1964)
Maksimalni tlak razlijevanja		
Minimalni $\gamma_{sl}$	$\gamma_{lv} = \gamma_s$	Kitazaki, Kata (1972)
Jednakost parametara topljivosti		
Maksimalni tlak razlijevanja	$\gamma_{lv} = \frac{1}{b} + \frac{\gamma_c}{2}$	Gray (1965)
Minimalni $\gamma_{sl}$	$\gamma_{lv} = \frac{1}{2b} + \frac{\gamma_c}{2}$	
Minimalni $\gamma_{sl}$	$\gamma_{l(krutina)} = \gamma_s$	Dykerhof, Sell (1972)
Maksimalna penetracija adheziva	$\gamma_{lv} = \frac{1}{2b} + \frac{\gamma_c}{2}$	Zisman (1964)
Optimalni koeficijent razlijevanja	$\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}} = \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s}$	Wu (1973)
Kompatibilnost	$\delta_l = \delta_s$	Iyengar, Erickson (1967)

Ovisnost gore navedenih termodinamičkih kriterija i poboljšanja čvrstoće adhezijskog spoja (eksperimentalna adhezija), ispitana su<sup>39</sup> u dva eksperimenta. U prvome eksperimentu je određena slobodna energija površine supstrata gdje druga

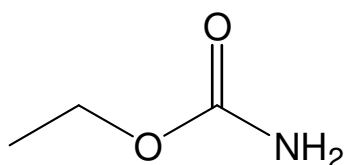
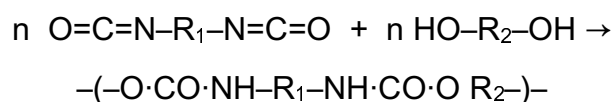
faza (adheziv) uspostavlja ravnotežni kontaktni kut ( $\theta > 0$ ). U drugome eksperimentu se slobodna energija površine supstrata mijenja od niže prema višoj u odnosu na adheziv. Za sustave u kojima važe eksperimentalni uvjeti iz prvog eksperimenta, uključivši pretpostavku da je ravnotežni tlak razlijevanja zanemariv, termodinamički rad adhezije se izražava kao  $W_a = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos\theta)$ . Za veliki broj primjera potvrđena je ovisnost između čvrstoće spoja i termodinamičkog rada adhezije. Za sustave u kojima važe eksperimentalni uvjeti iz drugog eksperimenta, u području za koje vrijedi da je kontaktni kut nula, vrijednosti termodinamičkog rada adhezije određuju se prema izrazu;  $W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$ . U ovim adhezijskim spojevima zapaža se da čvrstoća spoja raste do određene kritične vrijednosti slobodne energije međupovršine  $\gamma_{sv} = \gamma_{lv}$ , nakon čega se snižava.

Prema prezentiranim rezultatima može se očekivati da se maksimalna čvrstoća spoja postiže kada su zadovoljeni optimalni uvjeti tj. kada je slobodna energija međupovršine,  $\gamma_{sl}$ , minimalna. Prema istraživanjima u sustavima slijepjenih spojeva također slijedi da je slobodna energija međupovršine,  $\gamma_{sl}$ , najvažniji kriterij koji određuje termodinamičku adheziju pri kojoj je čvrstoća između faza sustava maksimalna. Međutim u literaturi<sup>39</sup> se navode i primjeri prema kojima se povećanje termodinamičkog rada adhezije odražava na porast čvrstoće višefaznog sustava, iako raste i slobodna energija međupovršine  $\gamma_{sl}$ . Ovi rezultati se lako objašnjavaju drugih varijabli koje utječu na vezu među fazama. Zaključuje se da termodinamički optimalna adhezija na međupovršini između faza predstavlja samo jedan od čimbenika postizanja jake eksperimentalne adhezije, pri čemu se i ostali čimbenici koji utječu na eksperimentalnu adheziju trebaju uzeti u obzir. U polimernim kompozitnim sustavima ostali relevantni čimbenici koje treba uzeti u razmatranje su raspodjela veličina i oblik čestica te njegova dispergiranoost u polimernoj matrici.

## **2.6. Poliuretani**

Poliuretani (PU) su polimerni materijali koji sadrže karbamatne funkcionalne skupine. Ime poliuretan izvedeno je iz etil karbamata, poznatog kao uretan.<sup>41</sup> U poliuretanim (PU) moguće su i druge funkcionalne skupine kao su esterske, eterske, amidne, uretanske, kao posljedica odabira alkoholne i izocijanatne komponente kod sinteze poliuretana.

Poliuretani se najčešće proizvode reakcijom polifunkcionalnog izocijanata s poliolum ili nekim drugim reaktantom koji sadrži dvije ili više funkcionalnih grupa koje reagiraju s izocijanatom skupinom. To su najčešće spojevi s hidroksilnom skupinom.



etil karbamat - uretan

Kako se funkcionalnost reaktanta koji sadrži hidroksilnu skupinu odnosno reaktanta koji sadrži izocijanatnu skupinu može podešavati, postoje velike mogućnosti dobivanja razgranatih i umreženih PU materijala.

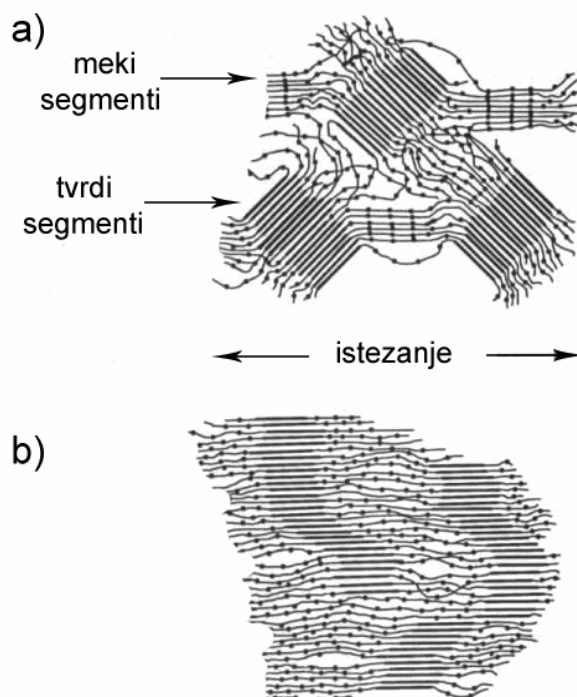
Komponenta koja sadrži hidroksilnu skupinu pokriva širok spektar molekulskih masa i tipova, uključujući poliesterske i polieterske poliolum. Polifunkcionalni izocijanati mogu biti aromatski, alifatski, cikloalifatski ili policiklički, a mogu se koristiti kao čisti ili modificirani. Ovakva fleksibilnost pri izboru reaktanata vodi širokom spektru fizičkih svojstava što omogućava da poliuretani igraju važnu ulogu na svjetskom tržištu kvalitetnih proizvoda od sintetskih polimera, što je i bio jedan od razloga odabira PU sustava za istraživanja u ovom radu.

Nova tehnološka dostignuća omogućila su proizvodnju širokog spektra pjena, te fleksibilnih i tvrdih elastomera, premaza, adheziva i veziva.

Nedavni rast komercijalne važnosti poliuretanskih proizvoda formiranih reakcijskim injekcijskim prešanjem (engl. *Reaction Injection Molding* – RIM) dao je zamaha bazičnim istraživanjima utjecaja odnosa molekulske strukture i svojstva materijala. Tako je npr. RIM tehnologija omogućila primjenu poliuretanskih elastomera kao dijelove u automobilu, kao npr. branik, ploču s instrumentima i druge vanjske dijelove kao i za druge proizvode, uključujući poslovne-strojeve za domaćinstva, te dijelove



filmova za pakiranje. Dvokomponentni reaktivni adhezivi formulirani iz komponenata poliizocijanata i poliola koriste se kao strukturni adhezivi, osobito za zahtjevno spajanje plastičnih automobilskih dijelova. Oba tipa dozvoljavaju primjene bez upotrebe otapala.



**Slika 7.** Shematski prikaz strukture poliuretana: a) bez opterećenja, b) pod izduženom deformacijom

Poliuretanske otopine adheziva su elastomeri topivi u raznim otapalima kao što su: metil etil keton, toluen, etil acetat i cikloheksanon slični su po svojstvima termoplastičnim poliuretanskim elastomerima, mekim gumama i fleksibilnim površinskim premazima. Otopine adheziva se primjenjuju kao jedno- ili dvokomponentni sustavi u ovisnosti o njihovoj molekulskoj masi. Dvokomponentni sustavi niske molekulske mase zahtijevaju umrežavanje dodatkom poliizocijanata s ciljem dobivanja optimalnih svojstava. Svojstva jednokomponentnih sustava visoke molekulske mase se također mogu poboljšati dodatkom poliizocijanata.

Poliuretanski elastomeri za adhezijsku upotrebu pripremljeni su ekstruzijom kao granule, nakon polimerizacije u taljevini bez prisutnosti otapala ili polimerizacije poliuretana u otopini.



Osnovni izocijanati koji se koriste u reakcijskim adhezivima su, kao i kod većine poliuretanskih spojeva, toluen diizocijanat (TDI) i difenil metan-4,4'-dizocijanat (MDI). Monomerni diizocijanati nikada se ne koriste direktno u adhezijskoj tehnologiji iz sigurnosnih razloga, već kao prepolimeri nakon reakcije prepolimerizacije sa razgranatim polioloima. Ovisno o molarnom udjelu izocijanata i OH skupina, prepolimeri mogu biti izocijanatni ili hidroksi – terminirani prepolimeri. Polioli mogu biti polieteri ili poliesteri s funkcionalnošću većom od 2 i molekulskom masom između 500 i 3000. Prepolimeri veće molekulske mase imaju bolja adhezijska svojstva, ali imaju veću viskoznost, lošija nisko-temperaturna svojstva i nepovoljniju cijenu.<sup>44</sup> Izocijanatno terminirani prepolimeri koriste se kao jedno-komponentni adhezivi, najčešće direktno iz otopine. Umrežavanje nastupa nakon reakcijom s vlagom (uglavnom iz atmosfere) nakon 2-24 sata, ovisno o debljini linije spajanja. Prilikom umrežavanja s vlagom iz zraka oslobađa se CO<sub>2</sub>. Dvokomponentni reakcijski poliuretanski adhezivi koriste se kao strukturni adhezivi u automobilskoj i konstrukcijskoj industriji za spajanje plastika s drugom plastikom ili metalom, osobito kod spajanja vlaknima-ojačanih nezasićenih poliestera. Termoplastični poliuretani su topivi polimeri pripremljeni reakcijom diizocijanata s malim viškom (~ 0,1%) poliester diola da bi se dobio hidroksi-terminiran poliuretan molekulske mase ~ 100 000. Ovisno o linearnosti početnih materijala, ovi polimeri značajno se razlikuju u stupnju kristalnosti. Povećanje kristalnosti rezultira većom čvrstoćom odvajanja (engl. *peel strength*) i višom točkom mekšanja.

Vodne disperzije poliuretana mogu se pripremiti uz korištenje površinski aktivnih tvari. Važnija grupa disperzija poliuretana priprema se uključivanjem ionskih funkcija u glavni lanac. Reakcija izocijanatno-terminiranog prepolimera s diaminom u otapalu koje se mješljivo s vodom, daje kao rezultat ionomer koji je također mješljiv s vodom. Mogu se pripremiti disperzije s različitim stupnjevima kristalnosti. Anionske disperzije mogu se proizvesti s adhezijskim svojstvima jednakim onima otopljenih polimera, ali nedostatak je još uvijek relativno visoka cijena.

Pojačani interes za vodene dispergirane sustave potječe iz brige za okoliš, te se može očekivati da će s vremenom vodene disperzije uglavnom zamijeniti sustave s organskim otapalima u mnogim upotrebama. Poliuretanske disperzije mogu se miješati i s drugim polimernim disperzijama, kao što su akrilati, poli(vinil-acetati),



polimerizacijom nastaje polimer vrlo velikih molekulskih masa koje se smanjuju dodavanjem prijenosnika lančane reakcije, od kojih su najčešći: aldehidi, tioli i ugljikov tetraklorid. Prijenos lančane reakcije na monomer, posebice preko acetatnih skupina naglo raste porastom koncentracije polimera, odnosno konverzije monomera. Procesom u otopini smanjuje se granatost makromolekula PVAc-a jer su otapala najčešće i prijenosnici rasta lančaste reakcije. PVAc se otapa u alkoholima, esterima i aromatskim otapalima. U ovom radu PVAc je dodavan u PU komponentu s ciljem istraživanja utjecaja  $\text{CaCO}_3$  punila na kompatibilnost mješavina raznih PU/PVAc sastava.

## **2.8. Punila**

Punila su fino razdijeljene krutine dodane u polimerni sustav radi poboljšanja svojstava ili smanjenja cijene. Punila mogu biti: mineralna, metalni prašci, organski nusproizvodi ili sintetske anorganske tvari. Pokrivaju široku raspodjelu veličina i oblika čestica, te mogu biti podvrgnuti površinskim obradama. Neki tipovi krutih silikatnih punila su porozni i sadrže šupljine da bi se smanjila efektivna gustoća punila.<sup>45</sup>

Mineralna punila obično imaju niske indekse loma (1,4 – 1,6), u rasponu vrijednosti većine polimera i veziva. Takva punila ne podržavaju transparentnost polimera, ali su vrlo korisna u formuliranju premaza, jer pojačavaju efekt bojila, podešavaju sjaj, mijenjaju adheziju i druga svojstva, te konačno povećavaju udio krutog i time snižavaju cijenu proizvoda. U plastičnim materijalima punila mogu povećavati tvrdoću, utjecati na električna svojstva, te poboljšavati kemijsku otpornost. U gumi, ojačavajuća punila čađe poboljšavaju krutost i čvrstoću. U kapljevitim sustavima, kao npr. smole, kitovi i adhezivi, funkcionalna punila kontroliraju tiksotropnost, i svojstvo skupljanja i širenja proizvoda prilikom primjene.

Često korišteno punilo za plastike, smole, kitove i premaze je  $\text{CaCO}_3$ , najčešće u formi prirodnog karbonata: vapnenac, dolomit, mramorna prašina. Također se koristi i precipitirani  $\text{CaCO}_3$ .

Prirodni  $\text{CaCO}_3$  je uglavnom kalcit, romboedarski kristal (gustoća= 2,70-2,72  $\text{gcm}^{-3}$ ; tvrdoća po Mohsu=3,0; pH=9-10). Komercijalne naslage kalcita sadrže

manje od 3% magnezijevog karbonata i tragove drugih nečistoća, kao npr. željezo i sumpor.

**Tablica 4.** Svojstva i upotreba kalcij karbonata

Fizički oblik	Maksimalna slobodna vlaga, %	Specifična veličina čestica, $\mu\text{m}$	Upotreba
fini mokri	0,20	3,0	smole i kitovi, boje
grubi mokri	0,20	12,5	boje (otopine i lateks)
fini suhi	0,20	6,5	gume i adhezivi, vinili
grubi suhi	0,20	18,0	boje za tekstil, staklarsko brtvilo
površinski obrađeni ultrafini	0,30	0,7	industrijski premazi na bazi otapala
grubi vapnenac	0,15	74,0	boje

Mljeveni kalcij karbonat potpuno je bijel (TAPPI svjetlost = 95), srednja veličina čestica od 6 do  $>20 \mu\text{m}$  (Tablica 4). Mokro mljevenje daje produkte veće čistoće i finoće  $0,8 \mu\text{m}$ . Vapnenci su manje čisti oblici sa kristalima kalcita ugrađenim u mekani karbonatni materijal i gline.

Nazivi mramorna prašina i brašno odnose se na iskopani mramor, koji je metamorfna, visokokristalna karbonatna stijena koja sadrži magnezijev karbonat. Dolomiti su manje čisti od mramorne prašine i često sadrže preko 20% magnezijevog karbonata. Precipitirani ili sintetski  $\text{CaCO}_3$  dostupni su u vrlo čistom obliku i u veličinama nanočestica manjim od 100 nm. U usporedbi s standardnim, mokrim i suhim karbonatima, precipitirani karbonati imaju značajno veću površinu, manju veličinu čestica i užu raspodjelu veličina čestica.

U ovom radu za istraživanja utjecaja punila na odabrane kompozite i polimerne mješavine odabrani su standardni mikro  $\text{CaCO}_3$  kao i precipitirani nano  $\text{CaCO}_3$ .

### 2.8.1. Predobrada punila

U osnovi razlikuju se dva načina predobrade punila.<sup>6</sup> Prvi način je povećanje aktivnih mjesta na površini punila što se obično postiže fizikalnim tretmanom ili kiselinskim tretmanom punila. Drugi način predstavlja grupu metoda predobrade punila koje uključuju reakcije postojećih aktivnih grupa punila i mijenjanje njihovog kemijskog sastava. U tu grupu spadaju kiselinski tretmani, izocijanizacija, cijepljenje, dodatak drugih niskomolekulnih spojeva i silanska modifikacija (Tablica 5).

**Tablica 5.** Obrade punila.

Obrada	Svrha	Uobičajena punila
<i>Obrada silanima ili titanatima</i>		
silani	vezivanje	glina
silani	kontrolirana debljina prevlake	silika
silani	povećanje/smanjenje adhezije	silika
silani	razumijevanje površine	pirogena silika
silani	povećanje otpornosti na zapaljivost	Mg(OH) <sub>2</sub>
silani	ojačanje	volastonit
silani	adhezija na matricu	bazalt, muljeviti sediment
silani	orijentacija vlakana	AIB niti
silani	vezivanje i adhezija	kaolin, talk, liskun
silani	vezivanje	Al(OH) <sub>3</sub> , Mg (OH) <sub>2</sub>
silani	vezivanje	staklena vlakna, silika, kvarc
silani	razmjena iona	hidroksiapatit
silani	ojačanje	prirodna vlakna
silani	sinteza nanočestica	keramika, metal
silani	gusto pokrivanje	silika
silani	matrica-mineral adhezija	silika, čelik, plastika
silani	ojačanje	volastonit
polimerni silani	nanočestice	silika
titanati	disperzija, vezivanje	Al(OH) <sub>3</sub> , Mg (OH) <sub>2</sub>
titanati	vezivanje, ojačanje	kaolin, silikati, CaCO <sub>3</sub>

**Tablica 5.** Obrade punila (nastavak).

Obrada	Svrha	Uobičajena punila
<i>Metoda fizikalne predobrade</i>		
termalna (800-1050 °C)	poboljšanje disperzije	talk
termalna	međudjelovanje s PE-CSM	silika
oksidativna plazma	ojačanje	ugljikova vlakna
oksidacija površine (razne)	međupovršinska adhezija	ugljikova vlakna
mikrovalna plazma	otpornost na vodu	aramidna vlakna CaCO <sub>3</sub> , ugljikova vlakna
<i>Kiselinski tretman</i>		
hidrokloridni	umrežavanje gume	ZnO
stearinski	ojačanje	CaCO <sub>3</sub>
stearinski	hidrofobizacija površine	glina, CaCO <sub>3</sub>
stearinski	disperzija	Al(OH) <sub>3</sub> , Mg (OH) <sub>2</sub>
masni metalni sapuni	disperzija	Al(OH) <sub>3</sub> , Mg (OH) <sub>2</sub>
maleinski derivati	interakcije s H(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> H	CaCO <sub>3</sub>
<i>Izocijanati</i>		
izocijanat	ojačanje	hidroksiapatit
izocijanat	koloidno ponašanje	kaolin
polietilen glikol, izocijanat	otpornost na otapala	kaolin
<i>Druge nisko-molekulske tvari</i>		
dimerni aluminati	inicijacija cijepjenja	CaCO <sub>3</sub>
oksietileni s N i S	hidrofobizacija površine	silika
heksadekanol	interakcije s matricom	silika
dikarboksilni kiseli anhidrid	sedimentacija	Al(OH) <sub>3</sub>
dodavanje primjese i prevlačenje	otpornost na trošenje	TiO <sub>2</sub>
<i>Cijepjenje i prevlake od smole</i>		
hvatanje radikala	inicijacija cijepjenja	čađa
polimerizacija	poboljšana disperzija	čađa
razni polimeri	koloidna disperzija	čađa, silika
polieteri	disperzibilnost	ugljikove niti
akrilamid	očvršćivanje, ojačanje	CaCO <sub>3</sub>
akrilamid	kvašenje, hidrofilnost	BaSO <sub>4</sub>
maleinski anhidrid PP	vezivanje	liskun, talk
funkcionalizirani polimeri	disperzija, adhezija	Al(OH) <sub>3</sub> , Mg (OH) <sub>2</sub>
polibutadienske prevlake	mediji za kromatografiju	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
prevlačenje smolom	otpornost na vodu	aramidna vlakna

Kada se punilo modificira nekom od ovih metoda, površina punila postaje reaktivna radi stvaranja drugih kemijskih grupa (promjena funkcionalnosti) ili se mijenja karakter površine iz hidrofobnog u hidrofilna punila (ili obrnuto). Punila su obično hidrofilna i ne kombiniraju se lako s većinom polimernih materijala koji su obično hidrofobni. Površinska predobrada punila ne pridonosi samo ojačanju veza na međupovršini u kompozitu, već je i vrlo korisna u mijenjanju reoloških svojstava, sprječavanju sedimentacije, poboljšanju disperzije i sprječavanju aglomeracije čestica punila itd.

Tijekom procesa predobrade na površini punila stvaraju se različiti slojevi različite gustoće. Ti slojevi mogu biti monomolekulski ili se sastojati od više interaktivnih slojeva.

U ovom radu odabrana je silanska predobrada površine  $\text{CaCO}_3$  nanopunila, predobrada radijacijskim zračenjem i kombinirana predobrada silanima i radijacijskim zračenjem s ciljem istraživanja utjecaja na svojstva odabranih kompozita i polimernih mješavina.

### **3. METODIKA**



## 3. Metodika

### 3.1. Materijali

Za pripravu poliuretanskih (PU) kompozita korišten je komercijalni linearni poliesterski poliuretan – Desmocoll 176, gustoće=1,2 gcm<sup>-3</sup>, u formi granula, dobiven od proizvođača Bayer, Njemačka. Za pripravu polimernih mješavina korišten je također PU Desmocoll 176 PU i poli(vinil-acetat) (PVAc) – Vinnapas B 60 sp (Mw = 90·10<sup>3</sup>, gustoća=1,18 gcm<sup>-3</sup>) u formi granula, proizvođača Wacker Polymers, Njemačka.

Korištena su tri tipa CaCO<sub>3</sub> punila, mikropunilo Kredafil RM-5 primarne veličine čestice 5 μm proizvođača Industrochem, Hrvatska i dva tipa nanopunila (punilo primarne čestice manje od 100 nm), komercijalnog precipitiranog CaCO<sub>3</sub>: Socal U1 (veličina primarne čestice 80 nm) i Socal U3 (veličina primarne čestice 20 nm), proizvođača Solvay, Njemačka.

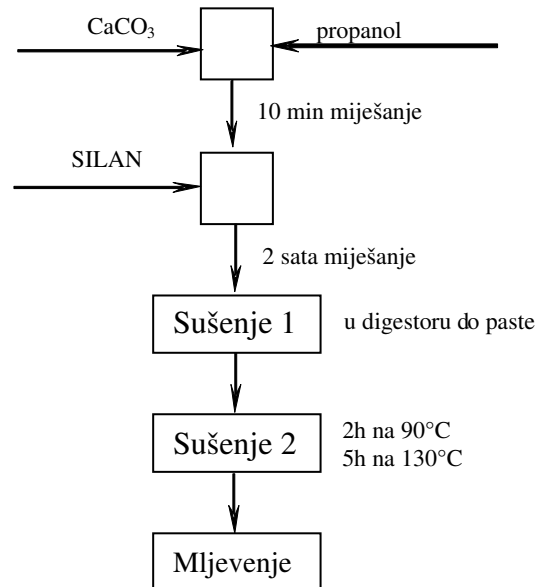
Za predobradu površine CaCO<sub>3</sub> silanom odabran je γ-aminopropiltrioksi silan (AMPTES) proizvođača ABCR GmbH & Co.KG, Njemačka. Za predobradu površine CaCO<sub>3</sub> radijacijskim cijepljenjem odabran je komercijalni vinil-acetat (VAc) bez daljnjeg pročišćavanja.

### 3.2. Predobrada punila

#### 3.2.1. Obrada silanima

Predobrada površine punila silanima (Slika 8) izvršena je s nanopunilima Socal U1 (veličina primarne čestice 80 nm, specifična površina S<sub>BET</sub>=20 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) i Socal U3 (veličina primarne čestice 20 nm, specifična površina S<sub>BET</sub>=66 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Predobrada je provedena na slijedeći način: CaCO<sub>3</sub> punilo pomiješano je s otapalom 1-propanolom (maseni omjer CaCO<sub>3</sub> :1-propanol=1:1,13) i homogenizirano oko 10 minuta. Zatim je u smjesu dodan AMPTS silan, te je smjesa homogenizirana 2 sata. Smjesa se zatim suši, prvo na sobnoj temperaturi, dok ne ispari veći dio otapala, zatim 2 sata na 90°C, te zatim 5 sati na 130°C do potpunog sušenja. Tako osušeno predobrađeno punilo melje se na Retsche ZM 100 ultra-centrifugalnom mlinu s

24-zubnim rotorom i sitom s dimenzijom rupa od 0,25 mm pri brzini od 18 000 okr.min<sup>-1</sup>.



**Slika 8.** Shematski prikaz tijeka predobrade punila silanom.

Predobrada silanom  $\text{CaCO}_3$  nanopunila U3 napravljena je s slijedećim koncentracijama silana: 10 g silana na 500 g  $\text{CaCO}_3$  punila (2% silana) – oznaka 10AM; 50 g silana na 500 g  $\text{CaCO}_3$  punila (10%) – oznaka 50AM; 150 g silana na 500 g  $\text{CaCO}_3$  punila (30% silana) – oznaka 150AM. Podatci o teoretskoj pokrivenosti punila U3 silanom izračunati su koristeći podatak iz literature<sup>46</sup> da jedna molekula AMPTES silana prekriva površinu od  $0,05 \cdot 10^{-18} \text{m}^2$ , uz poznatu specifičnu površinu U3 punila ( $S_{\text{BET}}=66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Predobrada s 2% silana (10AM) prekriva 4% površine punila, predobrada sa 10% silana (50 AM) prekriva 21% punila, dok najveća koncentracija silana u predobradi s 30 % silana (150 AM) prekriva 62% površine punila. Da bi se dobilo potpuno prekrivanje površine U3 punila (100 % u jednom sloju) bilo bi potrebno dodati 242 g silana na 500 g U3  $\text{CaCO}_3$ .

### 3.2.2. Predobrada površine punila radijacijskim cijepljenjem

Radijacijsko cijepljenje površine  $\text{CaCO}_3$  nanopunila U1 srednje veličine čestica 20 nm ( $S_{\text{BET}}=20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) provedeno je zračenjem punila s  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -zrakama u prisustvu odabranog monomera (VAc), s ciljem cijepjenja PVAc na površini (oznaka U1 g-PVAc). Postupak je proveden na slijedeći način:

Kalcij karbonatno nanopunilo U1 zagrijano je u peći na  $135^\circ\text{C}$  7 sati grijano da se eliminira voda adsorbirana na površini  $\text{CaCO}_3$  punila. Potpuno sušenje punila vrlo je važno jer zaostala voda na površini punila može kasnije tijekom polimerizacije monomera zračenjem imati negativan utjecaj na tijek polimerizacije. Nakon sušenja punila, smjesa punilo/VAc monomer (100/40 masenih udjela) i acetona kao otapala trese se na tresilici 3 sata. Smjesa se zrači  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -zrakama intenzitetom zračenja od  $1 \text{ Mrad h}^{-1}$  na sobnoj temperaturi. Nakon izlaganja dozi od  $4 \text{ Mrad}$  sušenjem se uklanja aceton, i punilo se dalje melje na Retsche mlinu.

### 3.2.3. Kombinirana predobrada silanom i radijacijskim cijepljenjem

Prvo je U1 nanopunilo predobrađeno AMPTES silanom sličnom procedurom kakva je korištena za obradu U3 nanopunila (oznaka U1 AM-g-PVAc). Međutim, u ovom slučaju bilo je potrebno korigirati količinu silana koja se dodaje u reakcijsku smjesu da bi se postigla jednaka teoretska prekrivenost (62%) nakon dodavanja  $150 \text{ g}$  silana na  $500 \text{ g}$   $\text{CaCO}_3$  (150 AM), za U3 punilo puno veće specifične površine od punila U1, koje je korišteno u predobradi. Izračunato je da je potrebno  $8,9 \text{ g}$  AMPTES silana na  $500 \text{ g}$   $\text{CaCO}_3$  (U1 AM-g-PVAc). Nakon što je punilo predobrađeno silanom ponovljena je procedura radijacijskog cijepjenja na površini punila. Punilo je sušeno da se ukloni vlaga, te zatim pomiješano s acetonom i VAc monomerom i zatim zračeno  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -zrakama 4 sata (intenzitet  $1 \text{ Mrad h}^{-1}$ ). Punilo je mljeveno na Retsche ZM 100 ultra-centrifugalnom mlinu.

## 3.3. Priprema poliuretanskih kompozitnih sustava

U smjesu poliuretanske matrice i  $\text{CaCO}_3$  punila dodano je otapalo aceton. Maseni udio poliuretanske matrice u odnosu na aceton iznosio je oko 15%. Smjese

su miješane na magnetskoj miješalici 3-4 sata do potpune homogenizacije. Nakon toga smjese se izlijevaju u petrijeve zdjelice obložene teflonskom folijom i suše se na sobnoj temperaturi oko 7 dana kontroliranom brzinom isparavanja sve do konstantne mase. Pripravljene su kompoziti s slijedećim volumnim udjelima punila (3%, 6%, 12% i 18%) u formi filmova debljine oko 0,4 mm.

### **3.4. Priprema PU/PVAc polimernih mješavina**

Polimerne mješavine priređene su korištenjem Brabender gnjetilice. Prvo se napravila smjesa punila i granula polimera koja se zatim polako dodavala u komoru gnjetilice predgrijanu na 140°C, mješavine su zatim gnjetene 5-7 minuta brzinom rotora 45 okr.min<sup>-1</sup>. Pripravljene su mješavine u 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 mas.% udjelima PU/PVAc. Udio neobrađenog i predobrađenog punila je bio 3, 6, 12, 18 mas%. Nakon gnjetenja, polimerna mješavina rezana je u granule i zatim prešana na preši Dake pri tlaku od 11 MPa u 0,7 mm debele ploče. Temperatura prešanja iznosila je 110°C, dok je vrijeme prešanja iznosilo 6-8 minuta. Ploče su korištene za pripravu uzoraka za morfološka i rastezna ispitivanja.

### **3.5. Karakterizacija punila, kompozita i polimernih mješavina**

#### **3.5.1. FTIR analiza**

Istraživani sustavi karakterizirani su spektroskopijom u infracrvenom području na aparatu Perkin Elmer, Spectrum One. Područje snimanja je od 400 do 4000 cm<sup>-1</sup> uz rezoluciju 4 cm<sup>-1</sup>. Uzorci punila snimani su u obliku KBr pastila. Svi spektri snimani su pri sobnoj temperaturi.

Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s tvarima. Molekule apsorbiraju infracrvenu svjetlost određenih valnih duljina, te apsorbiranu energiju pretvaraju u vibracijsku energiju kemijskih veza, specifičnu za vrstu veze i kemijske skupine koje vibriraju. Najraširenija primjena spektroskopije u infracrvenom području je u analizi organskih tvari. Infracrveni spektar ispitivanog uzorka grafički je prikaz intenziteta apsorpcije

infracrvene svjetlosti u ovisnosti o njezinoj valnoj duljini ili frekvenciji. Iz položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpca infracrvenog spektra mogu se dobiti bitni podatci o kemijskoj prirodi i molekularnoj građi ispitivane tvari. Instrumenti za spektroskopiju u infracrvenom području s Fourierovim transformacijama (FTIR, engl. *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy*) omogućuju snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u vrlo kratkom vremenu. Izvor svjetlosti je polikromatski i mijenjanjem optičkog puta svjetlosti dolazi do interferencije za određene frekvencije. Tako dobiveni interferogram kao funkcija pomaka može se Fourierovom transformacijom preračunati u klasični infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije, tj. valnog broja.

### 3.5.2. Specifična površina punila ( $S_{\text{BET}}$ )

Specifična površina uzoraka punila određena je BET-metodom na uređaju ASAP 2000 Micromeritics, spojenog na računalo za kompletnu obradu podataka. Prije samog mjerenja potrebno je provesti otplinjavanje da bi se odstranila vlaga i eventualne nečistoće. Da bi se izvršilo otplinjavanje uzorka, odvagana količina uzorka punila u staklenoj epruveti izlaže se djelovanju visokog vakuuma. Tlak kod kojeg se provodi adsorpcija kontrolira se mjernim pretvornikom. Mjerna temperatura je 77 K. Na osnovu volumena adsorbiranog dušika i odgovarajućeg relativnog tlaka dobije se na računalu funkcijska ovisnost adsorpcijske i desorpcijske izoterme. Računskom obradom podataka dobije se grafički prikaz ovisnosti:

$$\frac{1}{[V_a(P_o/P)-1]} = f(P/P_o) \quad (47)$$

gdje je  $V_a$ - adsorbirani volumen,  $P/P_o$ - relativni tlak.

Specifična površina i parametar C koji je konstanta ispitivanog uzorka, određuju se iz koeficijenata linearne funkcijske ovisnosti prema jednadžbi (47).

### 3.5.3. Raspodjela veličina čestica

Raspodjela veličina čestica određena je korištenjem analizatora raspodjele veličine čestica HORIBA LA-910. Ovaj analizator raspodjele veličine čestica za mjerni princip koristi fenomen raspršenja svjetla. Fokus laserske zrake nastoji se približiti što je više moguće unutarnjoj stijenci ćelije. Na ovaj način uklanjaju se efekti višestrukog raspršivanja u vrlo koncentriranim uzorcima, a još uvijek se omogućava dovoljno jak signal za uzorke niže koncentracije zato jer odbijeno svjetlo ne slabi prolaskom kroz veliki volumen disperzije uzorka.

### 3.5.4. Slobodna energija površine

Slobodne energije površine krutih materijala određene su mjerenjima kontaktnog kuta testnih kapljevina. Kontaktni kutovi na kompozitima, polimernim mješavinama i punilima mjereni su na DataPhysics OCA 20 goniometru. Mjerenja su napravljena pri 23°C koristeći kao testne kapljevine redestiliranu vodu ( $\kappa=1,33 \mu\text{Scm}^{-1}$ ), formamid (p.a. 99,5%, Fluka) i dijodometan (p.a. 99%, Aldrich), volumen kapi bio je 2  $\mu\text{l}$ . Kontaktni kut određivan je 60-80 ms nakon što je viseća kap dotaknula površinu uzorka. Uzimane su srednje vrijednosti najmanje tri mjerenja. Slobodne energije površine polimera i punila računane su korištenjem Wuove jednadžbe.<sup>47</sup>

$$\gamma_v (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (28)$$

gdje je  $\gamma^d$  disperzijska, a  $\gamma^p$  polarna komponenta slobodne energije površine,  $\gamma_l$  i  $\gamma_s$  su slobodne energije površine kapljevina i krutina, dok je  $\theta$  kontaktni kut na granici triju faza.

Ova metoda računanja integrirana je u program (SCA 20) na računalu. Metoda zahtijeva korištenje barem dvije testne kapljevine s poznatim napetostima površine i njihovim polarnim i disperzijskim komponentama. Napetosti površine kapljevina korištene za proračun dane su u Tablici 6.

**Tablica 6.** Napetost površine, disperzijska ( $\gamma^d$ ) i polarna ( $\gamma^p$ ) komponenta testnih kapljevina.<sup>47,48</sup>

Kapljovina	Napetost površine (mJ m <sup>-2</sup> )		
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$
Voda	21,8	51,0	72,8
Formamid	39,0	19,0	58,0
Dijodometan	50,8	0,0	50,8

### 3.5.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Mjerenja pretražne elektronske mikroskopije (SEM, engl. *Scanning electron microscopy*), obavljena su na instrumentu FEI Quanta 200 s volframovom katodom. Ovom metodom analizirana je morfološka građa punila, matrice i mehanizma popuštanja u kompozitnom filmu. Električna provodljivost površine uzorka postignuta je prekrivanjem uzorka slojem zlata pod vakuumom. Struktura površine filma i mehanizmi popuštanja kompozitnih filmova praćeni su pod različitim povećanjima.

Korištenjem EDX (engl. *Energy Dispersive X-ray*) detektora, praćena je također i količina pojedinih elemenata na površini punila (C, O, Si i Ca) prije i nakon predobrade.

### 3.5.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija jedna je od glavnih metoda za termičko ispitivanje polimernih materijala. Tehnika uključuje podvrgavanje istraživanog uzorka i referentnog uzorka kontroliranom programu temperature, te mjerenje diferencijalne topline (dH/dt) potrebne za održavanje uzorka i referentnog uzorka na istoj temperaturi. Treba li se pojačati ili oslabjeti toplinski tok prema uzorku ovisi o činjenici da li je proces endoterman ili egzoterman. Na primjer, kako se kruti uzorak tali trebati će više topline dovesti uzorku da bi mu se povećala temperatura na onu koju ima referentni uzorak. To se događa zbog apsorpcije topline od strane uzorka koji prolazi kroz endotermni proces prijelaza iz krute faze u tekuću. Isto tako, kada uzorak prolazi

kroz egzotermni proces, kao što je npr. kristalizacija, manje topline je potrebno da bi se podigla temperatura uzorka. Promatranjem toplinskog toka između uzorka i referentnog uzorka, DSC uređaji su u mogućnosti izmjeriti količinu topline apsorbirane ili otpuštene tijekom tih prijelaza.<sup>49-51</sup>

DSC se u istraživanju polimera primjenjuje za proučavanje kinetike polimerizacije te za praćenje toplinske, oksidacijske i radijacijske degradacije i fizikalno-kemijskih promjena u polimernim sustavima. Staklasti prijelaz (promjena toplinskog kapaciteta) amorfni polimera registrira se kao pad na termogramu, a kao temperatura staklastog prijelaza uzima se obično točka infleksije krivulje. DSC ispitivanja kompozitnih materijala pomažu u interpretaciji međudjelovanja polimera i punila.<sup>52</sup> DSC mjerenja provedena su na uređaju Mettler Toledo DSC 823<sup>e</sup> koji je povezan na uređaj za hlađenje (engl. *Intracooler*). Masa uzorka bila je oko 10-15 mg. Sva mjerenja rađena su u atmosferi dušika, pri brzini grijanja od 10°C min<sup>-1</sup>. Uzorci su hlađeni od 25°C do -90°C. Zatim su zagrijani do 100°C brzinom od 10°C min<sup>-1</sup> i zadržani 10 minuta na 100°C da bi se otklonila termalna prošlost uzorka. Uzorak se zatim ponovo hladi do -90°C brzinom od -10°C min<sup>-1</sup>, na toj temperature uzorak stoji 2 minute, te se zatim brzinom od 10°C min<sup>-1</sup> zagrijava do 100°C. Mjerenja staklišta provedena su tijekom drugog ciklusa zagrijavanja.

### 3.5.7. Raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom (SAXS)

Raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom (SAXS, engl. *Small-angle X-ray scattering*) jedna je od prikladnih metoda istraživanja otopina čestica koloidne veličine. Raspon veličina čestica koje ova metoda razlučuje je od 2 nm do 200 nm. Kako se radi o rendgenskim zrakama, nužno je da elektronska gustoća unutar čestice razlikuje od one oko čestice, inače bi trebalo primjenjivati neku drugu metodu. Također je potrebno da uzorak nije pretjerano debeo, jer se u pravilu radi o raspršenju slabog intenziteta. Iz istog razloga potrebno je imati instrumente koji zadovoljavaju mali šum. Za razliku od raspršenja pod velikim kutovima (pogotovo kada se radi o kristalima), ovdje nije moguće dobiti informaciju o unutrašnjem uređenju uzorka direktno iz rezultata mjerenja, nego je put obrnut: pretpostavivši određeno uređenje računa se krivulju raspršenja koja naravno, treba biti što sličnija izmjerenoj krivulji. Stoga SAXS rezultati zahtijevaju opširnu numeričku obradu. Osim



o broju i veličini čestica (odnosno nehomogenosti, jer se radi o nehomogenostima u elektronskoj gustoći) SAXS može u mnogim slučajevima dati i preciznu informaciju o njihovom obliku.<sup>53</sup>

SAXS mjerenja obavljena su na sinkrotronu Elettra u Trstu, koristeći sinkrotronsko zračenje valne duljine  $\lambda=0,154$  nm (energija fotona 8 keV). Mjerena su izvedena uz pomoć zrakom punjenog 1-D detektora Gabriel tipa. Spektar je korigiran s obzirom na pozadinski šum i odziv detektora.

### 3.5.8. Širokokutna rendgenska difrakcija (WAXD)

Promjene u strukturi matrice zbog dodatka punila praćene su primjenom tehnike širokokutne rendgenske difrakcije. Uzorci su snimljeni refleksijskom difrakcijskom tehnikom na rendgenskom uređaju s vertikalnim goniometrom Philips PW 1050. Radi sprječavanja eventualnih utjecaja preferirane orijentacije uzorci su na nosaču rotirani oko osi okomite na ravninu filma. Difrakcija monokromatiziranog rendgenskog Cu  $K_{\alpha}$  zračenja ( $\lambda=0,15417$  nm) na uzorcima bilježena je pri velikom kutu (WAXD, engl. *Wide-angle X-ray diffraction*) s pisačem (PW 1370) u difrakcijskom području  $2\theta = 5-40^{\circ}$ .

Stupanj kristalnosti PU matrice,  $w_{c,x}$ , određen je Rulandovom metodom<sup>54</sup>:

$$w_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \quad (48)$$

gdje su  $I_c$  i  $I_a$  integrirani difrakcijski intenziteti kristalne i amorfne PU faze. Vrijednost korekcijskog faktora je  $K=1,00$  prema prijedlogu Pompe et al.<sup>55</sup> Veličina kristalita,  $L$ , je izračunata prema Scherrerovoj formuli<sup>56</sup> iz maksimalne poluširine  $\beta_s$  Braggovih refleksija zapaženih kod difrakcijskog kuta  $2\theta$ :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_s \cos \theta} \quad (49)$$

gdje je  $K$  konstanta kojoj se obično pripisuje vrijednost jedan ( $K = 1,00$ ) i  $\lambda$  je valna duljina  $CuK_{\alpha}$  zračenja ( $\lambda = 0,15417$  nm).

### 3.5.9. Optička polarizacijska mikroskopija

U svrhu definiranja morfološke strukture pripremljenih uzorka provedena su ispitivanja na polarizacijskom mikroskopu LEICA opremljenom digitalnom kamerom. Uzorak za mikroskopiranje mora biti iznimno tanak, tako da su uzorci pripremani rezanjem skalpelom. Uzorak kompozita stavi se na stakalce, kapne se nekoliko kapi cedrovog ulja, poklopi pokrovnim stakalcem i stavi ispod mikroskopa. Tako pripremljen uzorak analiziran je polarizacijskom mikroskopom u tamnom polju.

### 3.5.10. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva (prekidna rastezna čvrstoća, prekidno istezanje i elastični modul) kompozita i polimernih mješavina određena su na Univerzalnom stroju za mehanička ispitivanja Zwick 1445, spojenom na računalo s programom za vođenje postupka mjerenja. Mjerenja su provedena na sobnim uvjetima pri temperaturi  $23\pm 1^\circ\text{C}$  i relativnoj vlažnosti zraka 60%. Rastezna ispitivanja PU kompozita s različitim  $\text{CaCO}_3$  punilima provedena su pri brzini od 100 mm/min, dimenzije epruveta iznosile su 70 x 10 x 0,5 mm, a razmak između čeljusti bio je 30 mm. Rastezno ispitivanje PU kompozita, te PU/PVAc polimernih mješavina sastava 90/10, 70/30, 50/50 i 30/70, provedeno je pri brzini od 25 mm/min, dimenzije epruveta iznosile su 70 x 10 x 0,7 mm, a razmak između čeljusti bio je 40 mm. Mehanička svojstva PU/PVAc polimernih mješavina sastava 30/70, 10/90 i 0/100 mjerena su pri brzini od 5 mm min<sup>-1</sup> (brzina mjerenja je smanjena jer se pri brzini od 25 mm min<sup>-1</sup> zbog krтости uzorka nije mogla registrirati promjena), dimenzije epruveta iznosile su također 70 x 10 x 0,7 mm, a razmak između čeljusti iznosio je 40 mm. Svi rezultati su srednje vrijednosti izmjerene na 5 uzorka.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Karakterizacija punila

U ovom dijelu rada prezentirani su rezultati karakterizacije odabranih  $\text{CaCO}_3$  punila, i to svojstva punila prije i svojstva punila promjene strukture nakon silanske predobrade površine punila, predobrade radijacijskim cijepljenjem, odnosno kombiniranom predobradom prvo silaniranjem pa zatim radijacijskim cijepljenjem.

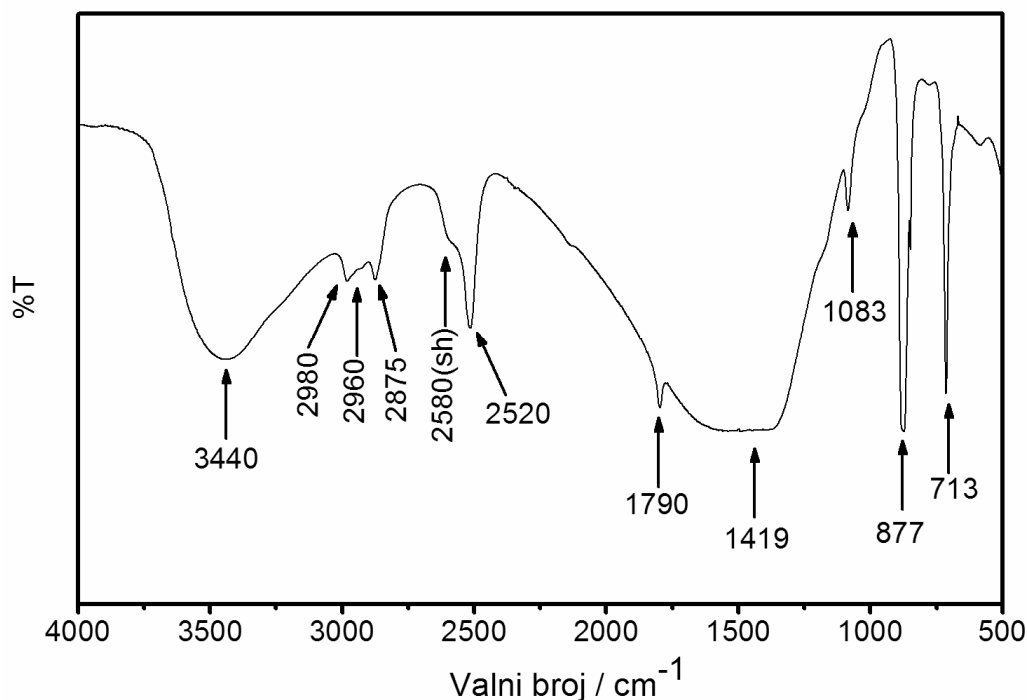
#### 4.1.1. FTIR analiza

FTIR analiza korištena je za karakterizaciju strukture površinskog sloja nakon različitih načina predobrade  $\text{CaCO}_3$  punila i usporedbe sa strukturom inicijalnog punila (Slika 9). U svim načinima predobrade došlo je do funkcionalizacije površine punila tj. do stvaranja novih funkcionalnih grupa koje bi trebale poboljšati interakcije na međupovršini s danom matricom.

Kod silanske predobrade punila  $\gamma$ -aminopropiltrioksi silanom (AMPTS) identificirana je polisiloksanska mreža (Slika 10).

Nakon predobrade radijacijskim cijepljenjem  $\text{CaCO}_3$  punila uz primjenu zračenja  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -zrakama u prisustvu vinil-acetata stvoren je sloj cijepljenog poli(vinil-acetata) na površini punila, pored sloja homopolimera PVAc koji je uklonjen otapanjem (Slika 11). S ciljem provedbe kombinirane predobrade, koja bi povećala funkcionalnost površine punila, nakon silanske predobrade punila silanom nastavljena je predobrada radijacijskim cijepljenjem, tijekom koje je na površini  $\text{CaCO}_3$  punila stvoren kombinirani sloj polisiloksana i cijepljenog poli(vinil-acetata) (Slika 11).

Navedene promjene strukture površine nakon preobrade identificirane su preko pojave novih vrpca u usporedbi sa spektrom početnog neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  punila (Slika 9).



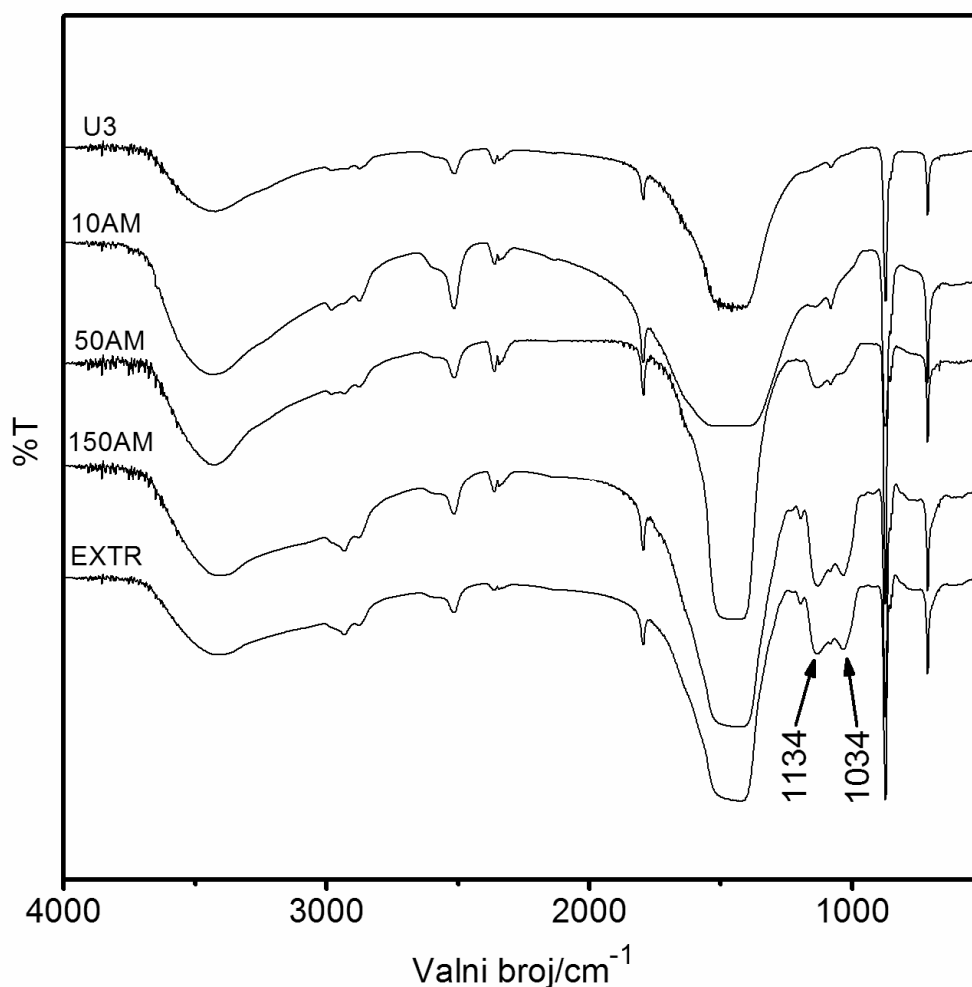
**Slika 9.** FTIR spektar neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  punila

FTIR spektar neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  punila (Slika 9) sastoji se od osnovnih vrpca na  $713 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_4$ , koja se pripisuje degeneriranom savijanju O-C-O (engl. *degenerate bending*), na  $877 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_2$  koja se pripisuje vanravninskom savijanju (engl. *out-of-plane bend*) i najjačoj vibracijskoj vrpca u području  $1350\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$  na oko  $1419 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_3$ , koja opisuje fundamentalno degenerirano istezanje.<sup>57</sup> Preostale vrpce smatraju se kombinacijama odnosno višim harmonicima (engl. *combinations* odnosno engl. *overtone*).<sup>58,59</sup> Maksimumi na  $2980$ ,  $2960$  i  $2875 \text{ cm}^{-1}$  predstavljaju karakteristične vrpce viših harmonika (engl. *overtone*)  $2\nu_3$  koje su izvedene iz vibracije istezanja (engl. *stretching vibration*)  $\nu_3$  karbonatnog aniona. Vrpce na  $2580$  (sh) i  $2520 \text{ cm}^{-1}$  pojavljuju se zbog kombinacijskih vrpca (engl. *combination bands*)  $\nu_1(1083 \text{ cm}^{-1}) + \nu_3$ . Maksimum na  $1790 \text{ cm}^{-1}$  najvjerojatnije predstavlja kombinaciju prijelaza  $\nu_1 + \nu_2$ . Široki maksimum na  $3440 \text{ cm}^{-1}$  pripisuje se molekulama vode koje su prisutne u uzorku.

Spektri punila obrađenih AMPTS silanom (Slika 10), u usporedbi sa spektrom neobrađenog punila, prikazuju pojavu dviju novih vrpca na  $1034$  i  $1134 \text{ cm}^{-1}$ , čiji intenzitet raste s količinom silana korištenog za predobradu (najveći intenzitet polisiloksana na površini  $\text{CaCO}_3$  punila nakon predobrade najvećom koncentracijom

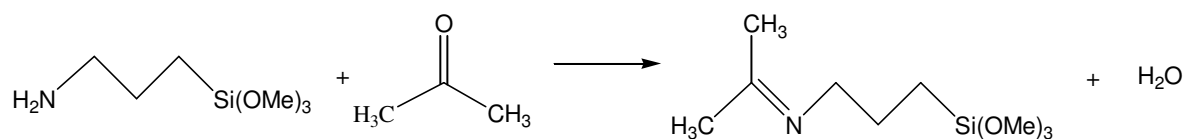
silana, 150AM). Dvije nove vrpce pripisuju se istežajućim vibracijama Si-O-Si veza u relativno visoko-molekulnoj duplo-lančanoj strukturi, koja se naziva „ljestvasta“ (engl. *ladder-type*).<sup>46</sup> S ciljem provjere postojanja veze između polimeriziranog silana na površini i samog punila, provjereno je da li vrpce na 1034 i 1134  $\text{cm}^{-1}$  ostaju i nakon ekstrakcije u otapalu 1-propanolu (otapalo koje je korišteno tijekom predobrade punila silanom).

Porast koncentracije AMPTS silana za predobradu, rezultirala je porastom intenziteta vrpce koje karakteriziraju silanske strukture (krivulje 10AM, 50AM, 150AM na Slici 10). Rezultati na bazi FTIR istraživanja pokazuju da su polisiloksanske strukture stvorene na površini  $\text{CaCO}_3$  punila netopive u 1-propanolu te ostaju na površini punila i nakon ekstrakcije (krivulja EXTR na Slici 10). Netopivost siloksanskih struktura u otapalu 1-propanolu može biti posljedica stvaranja umrežene strukture oko same čestice punila i ne mora nužno biti posljedica stvaranja silanskih veza s površinom ionske soli  $\text{CaCO}_3$  punila. Mogućnost stvaranja veze s površinom punila postoji u slučaju da na površini punila ima zaostalih tragova vode koja aktivira površinu u reakciji sa silanima. Prisutnost tragova vode dokazana je u spektru neobrađenog punila (Slika 9).



**Slika 10.** FTIR spektr neobrađenog CaCO<sub>3</sub> (U3), CaCO<sub>3</sub> s tri različite količine silana korištene za predobradu (10AM, 50AM, 150AM), silanom predobrađeni CaCO<sub>3</sub> nakon ekstrakcije u 1-propanolu (EXTR).

U literaturi su dani podatci o mogućim reakcijama silana s reaktivnim grupama u otapalima. Prema referenci P. Zhu et al.<sup>60</sup> gdje nakon miješanja smjese AMPTS-a i acetona otopina polako mijenja boju iz bezbojne u blijedo žutu, te nakon nekoliko tjedana u blijedo crvenu. Moguća kemijska reakcija koja se pri tome odvija opisana je jednadžbom:



Aminske,  $\text{NH}_2$ -, grupe iz AMPTS-a reagiraju s karbonilnim grupama acetona i stvaraju propan-2-iminske veze,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}$ -, što rezultira stvaranjem vode i dimetiliminopropiltrimetoksi silana (DIPTMS). IR mjerenja potvrđuju navedenu strukturu pomoću N-H vrpce rastezanja s maksimumom na  $1620\text{ cm}^{-1}$  koja nestaje, a nakon 10 dana nastaje novi pik C=N skupine na  $1730\text{ cm}^{-1}$ , indicirajući transformaciju  $\text{NH}_2$  u C=N.

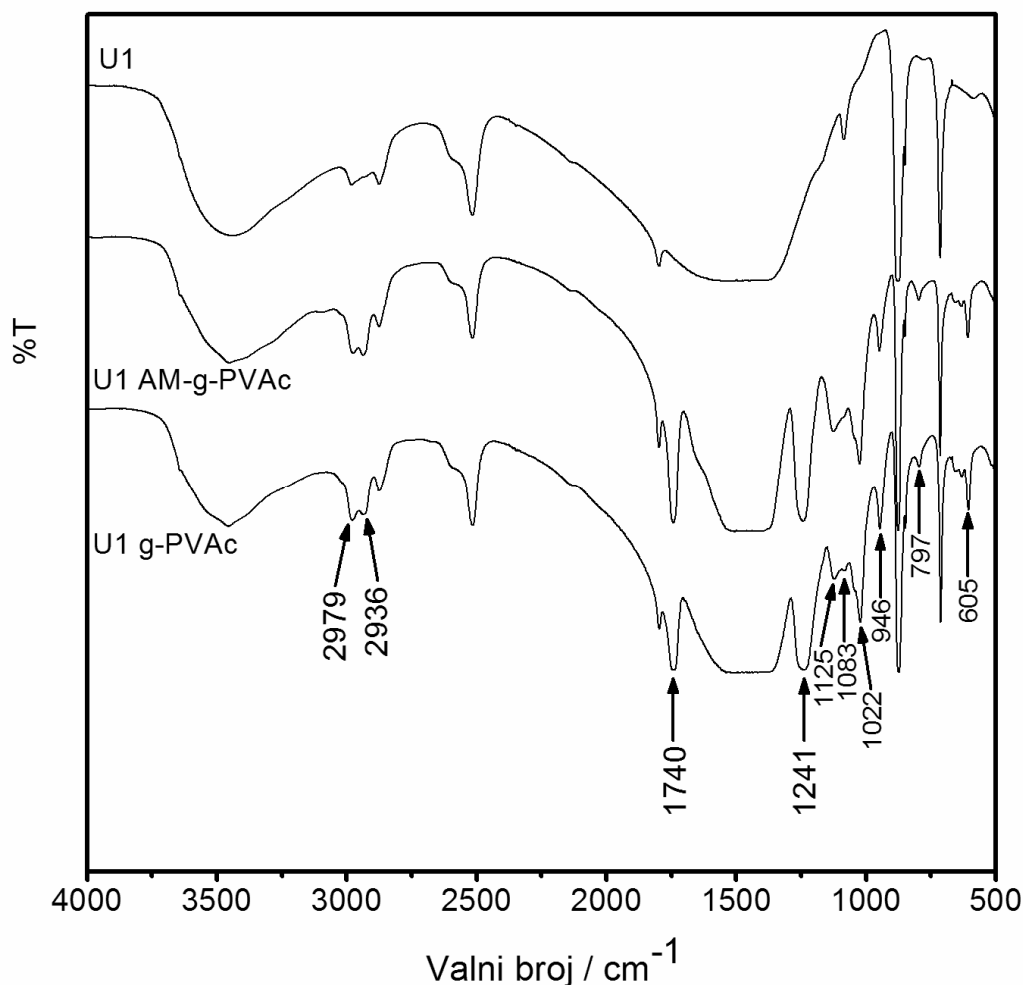
Iako se može pretpostaviti da se slična reakcija događa i u ispitivanom sustavu  $\text{CaCO}_3 + \text{AMPTS}$ , tijekom pripreme uzoraka to nije bilo moguće potvrditi jer niti jedan od navedenih pikova nije moguće identificirati u tom području u FTIR spektrima zbog vrlo jakog maksimuma  $\text{CaCO}_3$  na  $1440\text{ cm}^{-1}$  (Slika 10).

Nakon predobrade  $\text{CaCO}_3$  punila radijacijskim cijepljenjem uz pomoć  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -zraka i u prisustvu vinil-acetata, stvoren je sloj cijepljenog poli(vinil-acetata) na površini punila (U1 g-PVAc na Slici 11).

Gore navedeno je potvrđeno novim apsorpcijskim vrpčama karakterističnim za PVAc na  $2978, 2934, 1740, 1240, 1125, 1022, 946$  i  $605\text{ cm}^{-1}$ , koje se pojavljuju u spektru  $\text{CaCO}_3$  punila predobrađenog radijacijskim cijepljenjem, u usporedbi sa spektrom neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  nanopunila (Slika 11).<sup>61</sup> Dio sloja PVAc homopolimera može se odstraniti otapanjem, a preostali dio sloja koji se identificira nakon ekstrakcije homopolimera predstavlja cijepljeni dio PVAc-a na površini punila, kako su pokazala i ranija istraživanja.<sup>62</sup>

U ranijim istraživanjima također je analiziran i utjecaj inicijatora dibenzoil peroksida (DBP) na cijepljenje PVAc-a na površinu  $\text{CaCO}_3$  nanopunila. Rezultati su pokazali da su reakcijske smjese bez dodatka DBP inicijatora stvarale veće količine netopivog polimera cijepljenog na površini punila u usporedbi sa smjesama s DBP inicijatorom koje su stvarale PVAc homopolimer koji nije bio vezan za punilo i koji je otopljen u otapalu. Prema Rong et al.<sup>63</sup> parametri radijacije kao što su količina zračenja, utjecaj otapala i temperatura predgrijavanja imaju veliki utjecaj na postotak cijepljenog polimera. U ranijem radu<sup>62</sup> utvrđeno je da dodatak inicijatora povećava količinu homopolimera topivog u otapalu, na račun smanjenja količine cijepljenog (netopivog) polimera. Stoga u ovom radu inicijator nije korišten u procesu predobrade  $\text{CaCO}_3$  punila  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -zrakama u prisustvu vinil-acetata, jer je cilj bio stvaranje cijepljenog (vezanog) sloja PVAc na površini punila.



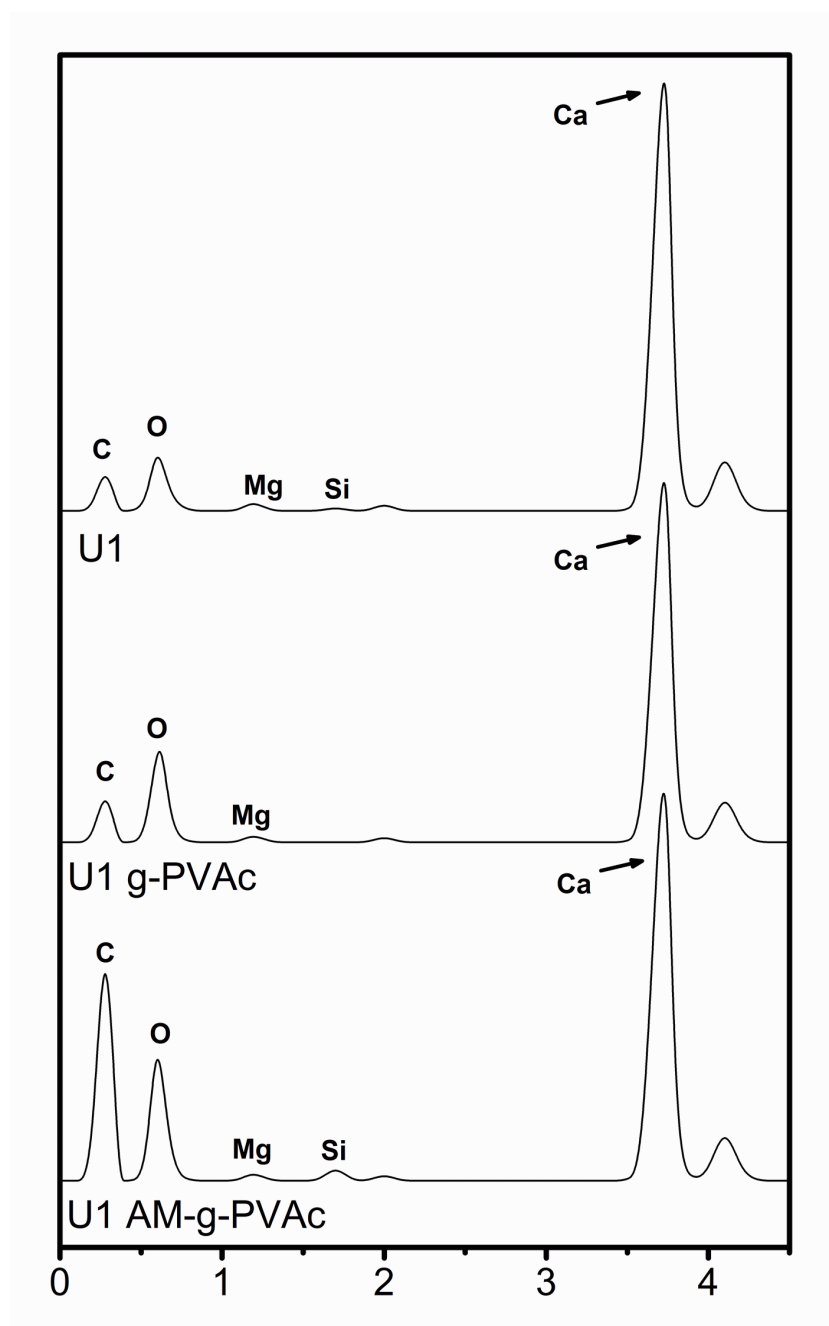


**Slika 11.** FTIR spektar neobrađenog CaCO<sub>3</sub> punila (U1); PVAc-om obrađenog punila (U1 g-PVAc); i AMPTES silanom i PVAc-om obrađenog punila (U1 AM-g-PVAc).

S ciljem provedbe kombinirane predobrade, kako bi se povećala funkcionalnost površine punila, nakon predobrade punila silanom nastavljena je procedura radijacijskog cijepjenja PVAc-a na površinu punila. FTIR spektar uzorka (U1 AM-g-PVAc na Slici 11) ilustrira prisutnost kombiniranog sloja polisiloksana i poli(vinil-acetata) na površini CaCO<sub>3</sub> punila.

Rezultati EDX elementarne analize (Slika 12) potvrđuju FTIR rezultate, tj. da je predobradom CaCO<sub>3</sub> (U1) punila došlo do prekrivanja površine kalcij karbonata PVAc polimernim lancima (U1 g-PVAc) i smjesom polisiloksanskih i PVAc polimernih lanaca (U1 AM-g-PVAc) nakon kombinirane predobrade. FTIR analiza, međutim, nije dovoljno precizna u razlikovanju spektara nakon različitih predobrada (Slika 11). EDX

analiza na Slici 12, koja analizira samo površinu uzorka, prikazuje različite omjere intenziteta maksimuma karakterističnih za pojedine elemente kod različito predobrađenih punila (U1 g-PVAc i U1 AM-g-PVAc) i time na značajne razlike u kemijskom sastavu površine i efikasnosti predobrade, gdje kombinirana predobrada najviše smanjuje intenzitet maksimuma kalcija (Ca).



**Slika 12.** Rezultati EDX elementarne analize neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  punila (U1); PVAc-om obrađenog punila (U1 g-PVAc); i AMPTS silanom i PVAc-om obrađenog punila (U1 AM-g-PVAc).

#### 4.1.2. Specifična površina $S_{\text{BET}}$ , raspodjela veličina čestica i pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

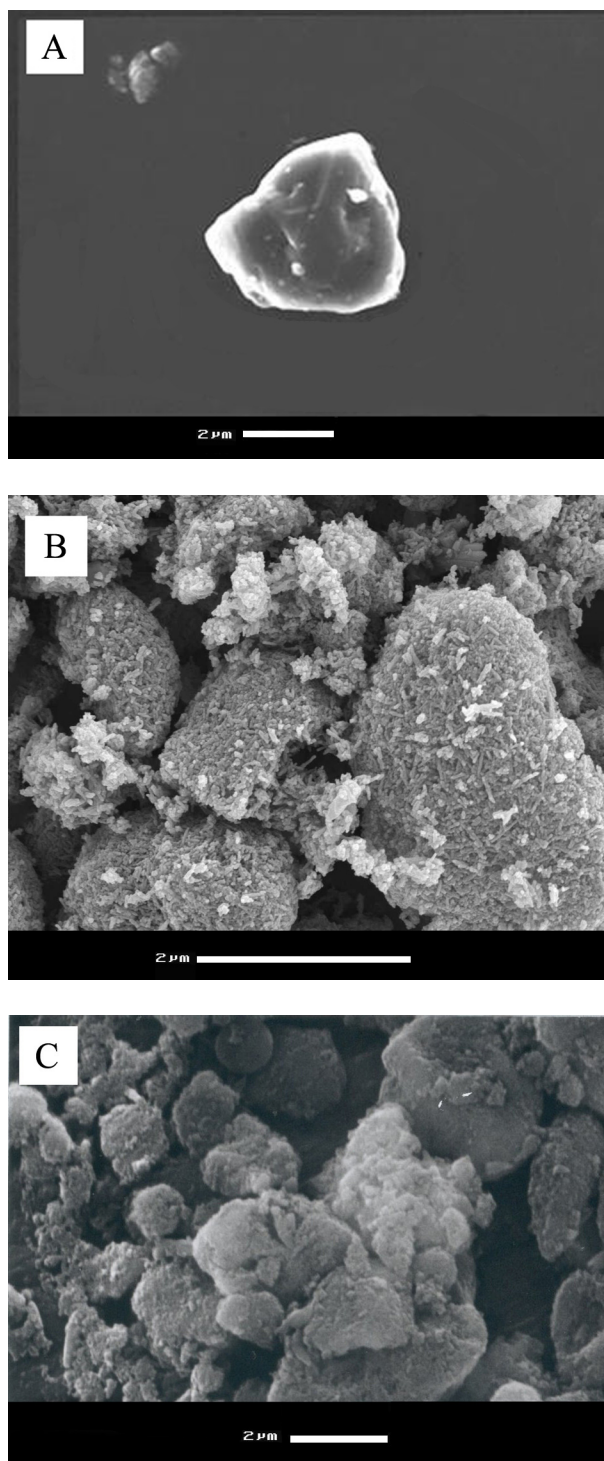
Rezultati mjerenja raspodjele veličine čestica ( $X_{50,3}$  u Tablici 7) ukazuju na postojanje aglomerata čestica nanopunila, koji su reda veličine 2-3  $\mu\text{m}$  kada je prosječna veličina primarne čestice 20 nm. Nanočestice prosječne veličine 80 nm stvaraju nešto manje aglomerate ali još uvijek mikrodimenzija od 1-2  $\mu\text{m}$ . Aglomeracija nanočestica punila predstavlja jedan od glavnih problema kod pripreme nanokompozita,<sup>62</sup> gdje je jednolika raspodjela nanočestica bez aglomerata od ključne važnosti za uspostavu interakcija na nanorazini.

Rezultati u Tablici 7 pokazuju da predobrada raznim koncentracijama silana, kao i zračenjem nema značajan utjecaj na eventualno smanjenje veličine aglomerata punila. Međutim, najveća koncentracija silana u predobradi (150AM) snižava vrijednost velike specifične površine,  $S_{\text{BET}}$ , nanopunila U3 (20 nm) sa  $66 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  na  $45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , očito kao posljedicu veće koncentracije stvorenih silanskih struktura, koje snižavaju specifičnu površinu punila. Predobrada nanopunila U1 (80 nm) radijacijskim cijepjenjem (U1 g-PVAc), koja prema FTIR rezultatima stvara sloj homopolimera i cijepjenog polimera PVAc oko čestice, kao i kombinirana predobrada silaniranjem i radijacijskim cijepjenjem (U1 AM-g-PVAc), drastično smanjuje specifičnu površinu sa  $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  na samo  $3-4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Razlog drastičnog smanjenja specifične površine punila može biti ulazak cijepjenog PVAc na površini punila u pore  $\text{CaCO}_3$  punila, što za posljedicu ima manju propusnost  $\text{N}_2$  prilikom mjerenja.  $S_{\text{BET}}$  indirektno opisuju inicijalno veliku specifičnu površinu nanopunila koja se drastično smanjuje predobradom radijacijskim cijepjenjem. U nastavku istraživanja svojstava punjenih kompozita i polimernih mješavina treba provjeriti kako drastično sniženje aktivne površine punila nakon predobrade radijacijskim cijepjenjem i/ili nakon kombinirane predobrade silaniranjem i radijacijskim cijepjenjem utječe na efekt djelovanja punila na promjene svojstava odabranih punjenih PU kompozita i PU/PVAc polimernih mješavina.

**Tablica 7.** Svojstva punila - specifična površina ( $S_{\text{BET}}$ ), medijan raspodjele veličine čestica ( $X_{50,3}$ ) i srednja veličina primarne čestice ( $dp$ ).

Punilo	$dp/ \text{ nm}$	$X_{50,3}/ \mu\text{m}$	$S_{\text{BET}}/ \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
mikro $\text{CaCO}_3$ (RM)	2500	-	1,0
nano $\text{CaCO}_3$ (U3)	20	2,64	65,7
10g AMPTES U3 (10AM)	20	2,68	65,5
50g AMPTES U3 (50AM)	20	2,69	62,3
150g AMPTES U3 (150AM)	20	2,76	45,0
nano $\text{CaCO}_3$ (U1)	80	1,76	20,0
PVAc $\text{CaCO}_3$ (U1 g-PVAc)	80	1,73	3,0
AM+PVAc $\text{CaCO}_3$ (U1 AM-g-PVAc)	80	1,97	3,7

SEM mikrografije  $\text{CaCO}_3$  mikropunila (Slika 13 A) u usporedbi s neobrađenim nanopunilom U3 (Slika 13 B) ilustriraju prethodno navedene rezultate tj. postojanje aglomerata čestica nanopunila, čija veličina se značajno ne mijenja nakon predobrade silanom (Slika 13 C). Ipak, čini se da ravnomjerno raspoređeni silanski sloj na površini punila čini se smanjuje hrapavost aglomerata primarnih kristala (Slika 13 C u usporedbi s 13 B). Porast debljine silanskog sloja vjerojatno je i razlog smanjenja specifične površine s povećanjem količine silana tijekom predobrade (Tablica 7). Aglomerati nanočestica prisutni su i nakon predobrade, što je u korelaciji s nepromijenjenim medijanom raspodjele veličine čestica ( $X_{50,3}$  u Tablici 7).

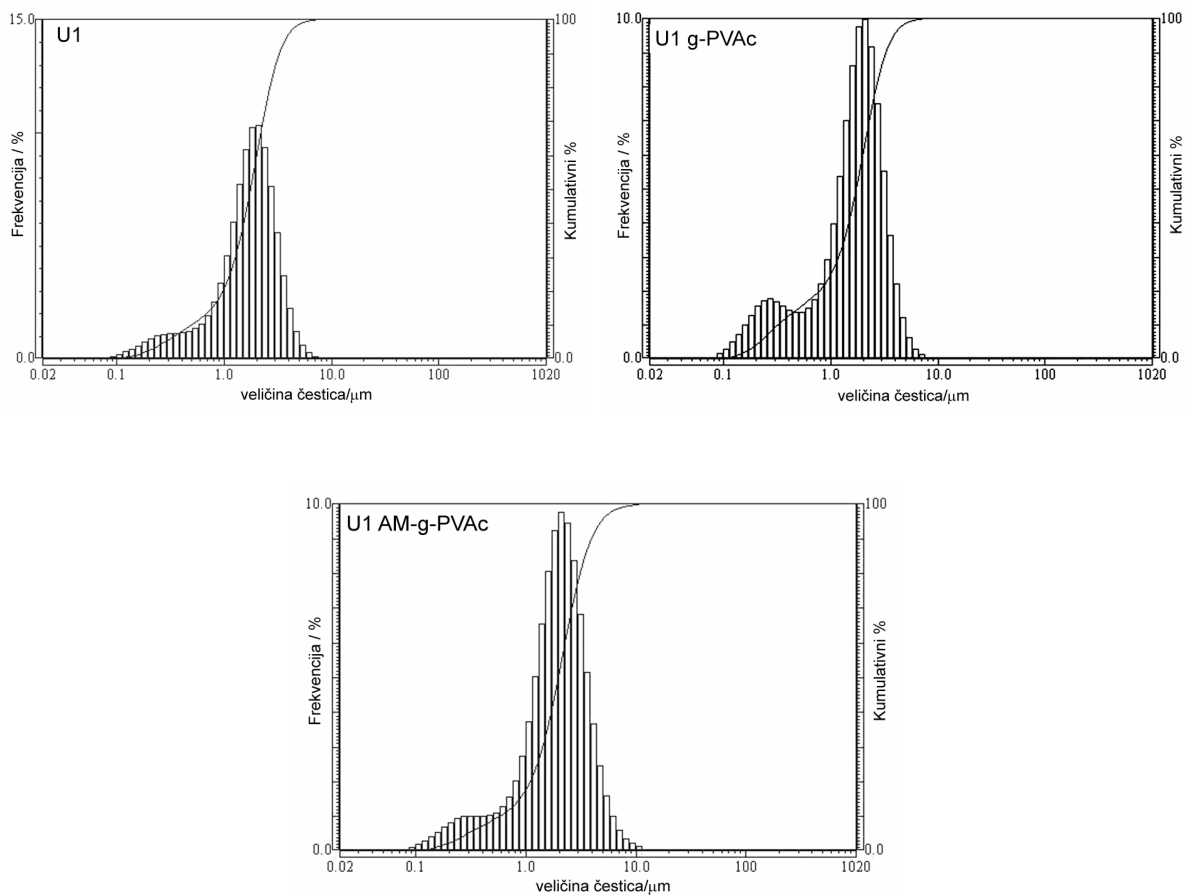


**Slika 13.** SEM mikrografije: A – mikro CaCO<sub>3</sub> punila – RM; B – nano CaCO<sub>3</sub> - U3; C – nano CaCO<sub>3</sub> nakon predobrade silanom - 150AM.

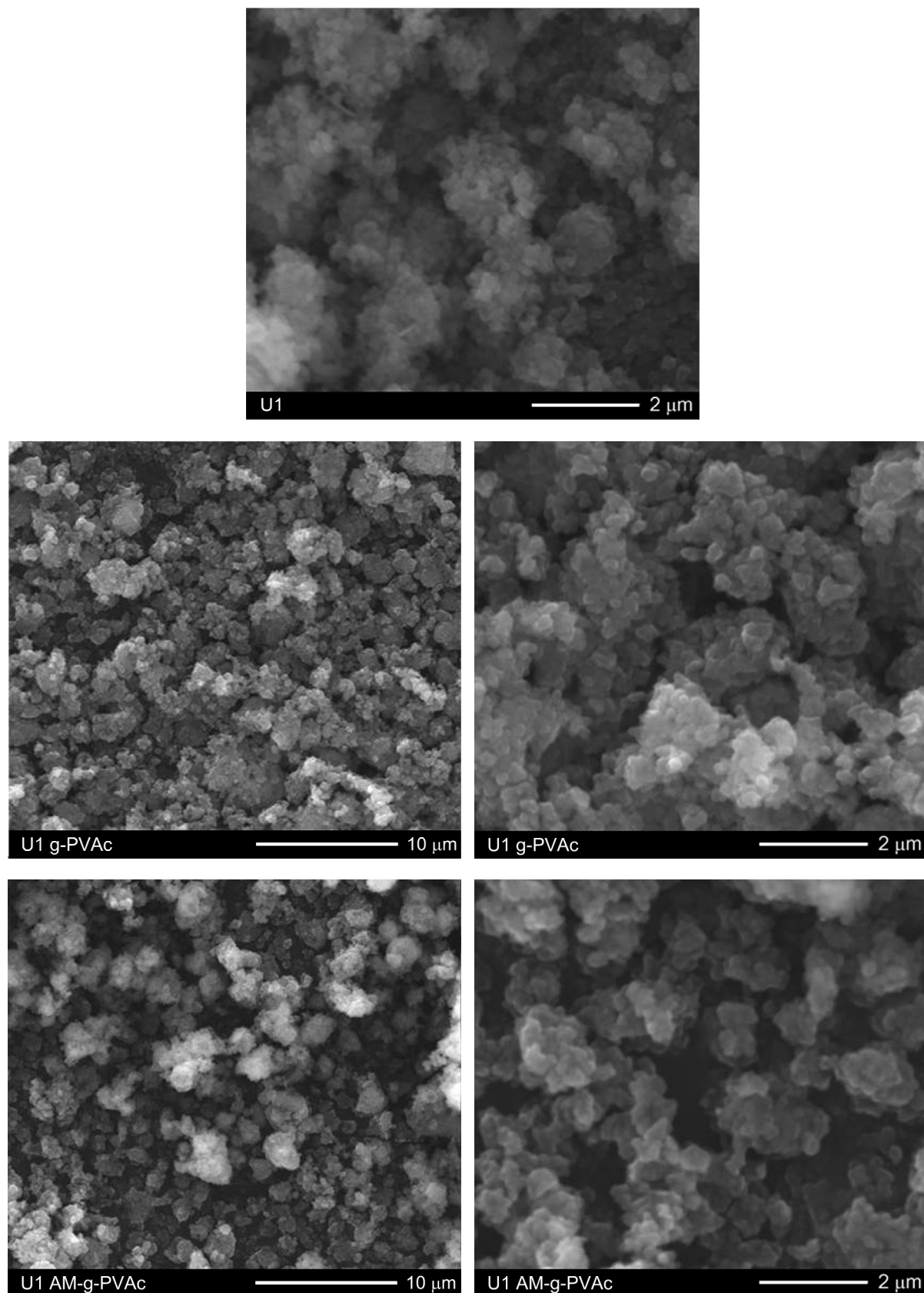
Iz rezultata mjerenja specifične površine punila vidljivo je da se početna specifična površina U1 nanopunila ( $20,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) jako smanjuje cijepljenjem PVAc polimera na površinu ( $3,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) kao i kombiniranom predobradom silanom i

radijacijskim cijepjenjem ( $3,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Smanjenje aktivne površine punila posljedica je prekrivanja površine  $\text{CaCO}_3$  punila i ulaska malih molekula monomera silana i vinil-acetata u pore te njihovog polimeriziranja unutar pora. U oba slučaja veze između čestica punila nisu smanjene i nije došlo do kidanja aglomerata u manje čestice.

Mjerenja raspodjela veličina čestica (Slika 14) potvrđuju da nema značajne promjene krivulje raspodjele veličine čestica  $\text{CaCO}_3$  nakon predobrade radijacijskim cijepjenjem.



**Slika 14.** Raspodjela veličina čestica neobrađenog punila (U1), predobrađenog radijacijskim cijepjenjem PVAc (U1 g-PVAc) i kombinirano predobrađenog silanom i cijepjenjem PVAc (U1 AM-g-PVAc).



**Slika 15.** SEM mikrografije neobrađenog punila (U1), predobrađenog radijacijskim cijepljenjem PVAc (U1 g-PVAc) i predobrađenog silanom i cijepljenjem PVAc (U1 AM-g-PVAc).

SEM mikrografije nanopunila U1 (80 nm), prije i nakon predobrade, koje zbog manje veličine čestica pokazuju niži stupanj aglomeracije (Tablica 7) od nanopunila U3 (20 nm), ilustriraju te rezultate i upućuju na razlog daljnjeg odabira nanopunila U1 za punjene kompozita i polimernih mješavina.

## 4.2. Fenomeni međupovršine

### 4.2.1. Fenomeni međupovršine u kompozitima

Cilj je bio istražiti korelaciju adhezijskih parametara na međupovršini s morfološkim i mehaničkim svojstvima poliuretanskih kompozita kao posljedicu utjecaja mikropunila i nanopunila, te predobrade nanopunila silanima.

Parametri adhezije na međupovršini između punila i matrice kontrolirani su prema principima znanosti o adheziji. Parametri adhezije se temelje na slobodnim energijama površine punila i matrice.

Međupovršinsku adheziju između punila i matrice može se analizirati mjerenjem karakteristika površine krutih ishodnih komponenata npr. metodom mjerenja kontaktnog kuta ili dr. Pomoću izračunatih adhezijskih parametara na međupovršini mogu se temeljem iznosa interakcijskih parametara predvidjeti mehanička svojstva kompozita.<sup>6,64-66</sup>

Za izračun slobodnih energija površine krutina ( $\gamma_s$ ), mjerenjem kontaktnog kuta ( $\theta$ ) izabranim ispitnim kapljevinama poznate energije površine ( $\gamma_l$ ), uzimajući u obzir njihove disperzijske (d) i polarne (p) komponente slobodnih energija, korištena je Wuova jednadžba<sup>47</sup> :

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (28)$$

Rezultati u Tablici 8 ilustriraju višu slobodnu energiju površine nanopunila (U1, U3) u usporedbi s mikropunilom (RM), kao i relativno nisku energiju površine poliuretanske matrice, što je opća karakteristika površine polimernih materijala. Silanska



predobrada nanopunila ne mijenja značajno ukupnu slobodnu energiju površine ( $\gamma_s$ ), kao ni disperzijsku (d) i polarnu (p) komponentu.

**Tablica 8.** Slobodne energije površine ( $\gamma_s$ ) i njihove disperzijske ( $\gamma_s^d$ ) i polarne ( $\gamma_s^p$ ) komponente CaCO<sub>3</sub> punila i poliuretanske matrice.

Uzorak	Slobodna energija površine/ mJm <sup>-2</sup>		
	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
mikro CaCO <sub>3</sub> (RM)	59,0	27,7	31,3
nano CaCO <sub>3</sub> (U1)	70,9	37,3	33,6
nano CaCO <sub>3</sub> (U3)	68,8	13,3	55,5
10g AMPTES /500g U3 (10AM)	71,6	12,0	59,6
50g AMPTES /500g U3 (50AM)	70,5	13,2	57,3
150g AMPTES /500g U3 (150AM)	67,5	13,7	53,8
Poliuretanska matrica (PU)	36,8	23,2	13,6

Izračun parametara adhezije tj. slobodne energije međupovršine ( $\gamma_{mf}$ ), termodinamičkog rada adhezije ( $W_{mf}$ ) i koeficijenta kvašenja ( $S_{mf}$ ) prema jednadžbama (27), (7), (19), važan je za predviđanje jačine interakcija na međupovršini između punila (f) i matrice (m),

$$\gamma_{mf} = \gamma_f + \gamma_m - \frac{4\gamma_f^d\gamma_m^d}{\gamma_f^d + \gamma_m^d} - \frac{4\gamma_f^p\gamma_m^p}{\gamma_f^p + \gamma_m^p} \quad (27)$$

$$W_{mf} = \gamma_f + \gamma_m - \gamma_{mf} \quad (7)$$

$$S_{mf} = \gamma_f - \gamma_m - \gamma_{mf} \quad (19)$$

Rezultati u Tablici 9 prikazuju izračunate fenomene adhezije na međupovršini. Za zadovoljavanje uvjeta potrebnih za efektivnu adheziju na međupovršini potrebno je

da je slobodna energija međupovršine minimalna (teži nuli), rad adhezije maksimalan (optimalan) i da je koeficijent kvašenja pozitivan.<sup>67</sup>

Izračunati parametri adhezije navedeni u Tablici 9 daju mogućnost predviđanja jačine interakcija na PU/CaCO<sub>3</sub> međupovršini, kao i korelacije s svojstvima kompozita.

Niži rad adhezije u PU/RM mikrokompozitu nego u PU/U1 i PU/U3 nanokompozitima (Tablica 9) ukazuje na slabije interakcije u kompozitima punjenim mikropunilom nego u kompozitima punjenim s nanopunilom. Rezultati iz literature<sup>67</sup> govore da porast vrijednosti osnovne termodinamičke adhezije, tj. rada adhezije može rezultirati poboljšanom praktičnom adhezijom tj. porastom čvrstoće kompozita. Drugim riječima, poboljšana svojstva kompozita možemo očekivati kada se postignu uvjeti efektivne adhezije na međupovršini. Načini da se postigne efektivna adhezija na međupovršini mogu biti smanjenjem veličine čestica punila s mikro nivoa na nano nivo, i/ili povećanjem aktivnosti površine punila nekom vrstom predobrade površine punila. Uz sve navedeno treba dodati da visoka inicijalna energija površine nanopunila doprinosi stvaranju aglomerata što za posljedicu ima pogoršanje mehaničkih i drugih svojstava kompozita. Niži rad adhezije u sustavu PU/U3 (77,5 mJm<sup>-2</sup>) u usporedbi s PU/U1 (95,9 mJm<sup>-2</sup>) direktna je posljedica veće aglomeracije nanopunila U3 (Tablica 7).

**Tablica 9.** Izračunati parametri adhezije na međupovršini za PU/CaCO<sub>3</sub> kompozite.

Kompozit	Parametri adhezije / mJm <sup>-2</sup>		
	$\gamma_{mf}$	$W_{mf}$	$S_{mf}$
PU / RM	7,4	88,4	14,8
PU / U1	11,8	95,9	22,3
PU / U3	28,1	77,5	3,9
PU / 10AM	32,5	75,9	2,3
PU / 50AM	29,7	77,6	4,0
PU / 150AM	26,4	77,9	4,3

#### 4.2.2. Fenomeni međupovršine u punjenim polimernim mješavinama (PU / PVAc / CaCO<sub>3</sub>)

Predobrada CaCO<sub>3</sub> nanopunila U1 primarne veličine čestica 80 nm zračenjem u prisustvu vinil-acetata, te stvaranjem sloja cijepjenog PVAc-a na površini nakon uklanjanja topivog sloja homopolimera (Slika 11) rezultirala je snižavanjem inicijalne slobodne energije površine punila sa 70,9 na 48,7 mJm<sup>-2</sup>. Sniženje energije površine punila obradom predvidivo će dijelom sniziti rad adhezije (jednadžba 7), ali istovremeno, što je vrlo bitno, očekivano sniziti energiju međupovršine (jednadžba 27) kao važan preduvjet efektivne adhezije na međupovršini. S druge strane rezultati su pokazali da silanska obrada nije bitno smanjila energiju površine (Tablica 8) ali je povećala funkcionalnost površine uklapanjem silanskih struktura (Slika 10).

Kombinirana obrada, prvo silanska pa zatim radijacijskim cijepjenjem, provedena je s ciljem da se prvo funkcionalizira površina punila silanskim strukturama na površini i dodatno snizi energija površine punila zračenjem u prisustvu vinil-acetata radi stvaranja cijepjenog PVAc sloja na površini. Promjene energije površine punila rezultiraju promjenama fenomena adhezije na međupovršini (Tablica 11). Energije površine inicijalnih polimernih matrica poliuretana (PU) i poli(vinil-acetata) (PVAc), koje su korištene za pripravu nepunjenih i punjenih polimernih mješavina dane su u Tablici 10.

Izračunati parametri adhezije na PU/CaCO<sub>3</sub> i PVAc/CaCO<sub>3</sub> međupovršini navedeni su u Tablici 11.

**Tablica 10.** Kontaktni kutovi ( $\theta$ ), slobodne energije površine ( $\gamma_s$ ) i njihove disperzijske ( $\gamma_s^d$ ) i polarne ( $\gamma_s^p$ ) komponente CaCO<sub>3</sub> punila, PU i PVAc-a.

Uzorak	$\theta / ^\circ$			Slobodna energija površine/ mJm <sup>-2</sup>		
	Voda	Formamid	Dijodometan	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
U1	18,2±2,5	29,8±1,7	25,9±1,5	70,9	37,3	33,6
U1 g-PVAc	70,7±6,3	51,9±1,2	34,4±1,5	48,7	38,1	10,6
U1 AM-g-PVAc	67,9±7,1	64,6±10,0	37,7±1,6	45,1	33,9	11,2
PU	83,3±1,0	65,4±0,9	53,3±2,2	38,2	31,2	7,0
PVAc	64,9±2,2	31,2±2,9	44,8±1,9	52,4	36,9	15,6

**Tablica 11.** Parametri adhezije na međupovršinama PU/CaCO<sub>3</sub> i PVAc/CaCO<sub>3</sub> u usporedbi s PU/PVAc mješavinom

	$\gamma_{mf} / \text{mJm}^{-2}$		$W_{mf} / \text{mJm}^{-2}$		$S_{mf} / \text{mJm}^{-2}$	
	$\gamma_{\text{PU/CaCO}_3}$	$\gamma_{\text{PVAc/CaCO}_3}$	$W_{\text{PU/CaCO}_3}$	$W_{\text{PVAc/CaCO}_3}$	$S_{\text{PU/CaCO}_3}$	$S_{\text{PVAc/CaCO}_3}$
U1	17,9	6,6	91,2	116,7	14,7	11,8
U1 g-PVAc	1,4	1,0	85,5	100,1	9,1	-4,7
U1 AM-g-PVAc	1,1	0,8	82,2	96,6	5,8	-8,2
PU/PVAc	3,7		86,9		-18,0	

Sniženje energije površine punila U1 sa 70,9 mJm<sup>-2</sup> na 48,7 mJm<sup>-2</sup> (Tablica 10) nakon predobrade zračenjem radi stvorenog sloja cijepljenog PVAc, koja je bliža energiji površine PU i PVAc rezultirala je izrazitim sniženjem energije međupovršine u odnosu na obje komponente u polimernoj mješavini kao znak optimiranja međupovršine, što je i bio cilj predobrade.

Smanjenje početne vrlo visoke slobodne energije površine punila, osobito polarne komponente, zbog cijepljenja polimera na površini punila, snizilo je u manjoj mjeri rad adhezije npr. sa 91,2 na 85,5 mJm<sup>-2</sup> u odnosu na PU komponentu kao i nešto manje u odnosu na PVAc komponentu sa 116,7 na 100,1 mJm<sup>-2</sup>. Istovremeno pozitivne vrijednosti koeficijenta kvašenja u Tablici 11 ukazuju na dobro razlijevanje polimera po površini punila. Negativne vrijednosti koeficijenta kvašenja općenito ukazuju na loše razlijevanje i mogućnosti procesa odvajanja na međupovršini, što se događa nakon predobrade punila zračenjem te kombinirano silanom i zračenjem u kontaktu s PVAc matricom. Pozitivne vrijednosti koeficijenta kvašenja ukazuju na veću kompatibilnost predobrađenog punila u kontaktu s PU matricom.

Očito je da je optimiranje međupovršine u višefaznim sustavima složen proces koji zahtijeva termodinamički optimalne uvjete. Cilj postizanja optimalnih uvjeta na međupovršini ostvaruje se prije svega minimalnom energijom međupovršine, dobrim kvašenjem uz koeficijent kvašenja u idealnim okolnostima blizak nuli, i optimalnim radom adhezije. Rad adhezije se predobrađom do izvjesnog stupnja snizio kada se snizila inicijalna energija površine punila.

Korištenje mineralnog punila kao što je npr.  $\text{CaCO}_3$  za svrhu polimernog kompatibilizatora zahtijeva selektivno smještanje punila na međupovršinu, što se ispunjava (ili ne) ovisno o termodinamičkoj ravnoteži međudjelovanja punila i svake polimerne faze.<sup>68</sup>

Premphet and Horanont<sup>69</sup> predvidjeli su da se u nemješljivim polimernim mješavinama  $\text{CaCO}_3$  raspodjeljuje selektivno u polimer s kojim ima manju međupovršinsku napetost, odnosno nižu energiju međupovršine. Sumita et al.<sup>36</sup> predložili su koeficijent kvašenja  $\omega a$ , kao mjerilo za predviđanje selektivnosti smještanja punila na međupovršini u polimernoj mješavini s obzirom na interakcije punila s pojedinom matricom (punilo-polimer A ili punilo-polimer B):

$$\omega a = \frac{\gamma_{\text{punilo-B}} - \gamma_{\text{punilo-A}}}{\gamma_{\text{A-B}}} \quad (45)$$

gdje su  $\gamma_{\text{punilo-A}}$  i  $\gamma_{\text{punilo-B}}$  međupovršinske napetosti između punila i polimera A ili B, a  $\gamma_{\text{A-B}}$  je međupovršinska napetost između polimera A i B. U slučaju kada je  $\omega a > 1$  punilo se raspršuje unutar polimera A, ako je  $\omega a < -1$  punilo se raspršuje unutar polimera B, a ako je  $-1 < \omega a < 1$  punilo se nalazi na međupovršini (Slika 5, Tablica 12).

**Tablica 12.** Slobodna energija međupovršine i izračunati koeficijenti kvašenja  $\omega a$

Punilo – $\text{CaCO}_3$	Slobodna energija međupovršine/mJm <sup>-2</sup>			$\omega a$	Položaj punila
	$\gamma_{\text{PU/CaCO}_3}$	$\gamma_{\text{PVAc/CaCO}_3}$	$\gamma_{\text{PU/PVAc}}$		
U1	17,9	6,6	3,7	-3,05	u PVAc
U1 g-PVAc	1,4	1,0	3,7	-0,12	na međupovršini
U1 AM-g-PVAc	1,1	0,8	3,7	-0,08	na međupovršini

Predviđanja temeljem izračuna koeficijenta kvašenja  $\omega a$  (Tablica 12) pokazuju da se neobrađeno punilo nalazi u PVAc matrici, dok se  $\text{CaCO}_3$  punilo predobrađeno radijacijskim cijepljenjem (U1 g-PVAc) i ono obrađeno sa silanskom obradom i radijacijskim cijepljenjem (U1 AM-g-PVAc), nalazi na međupovršini između PU i

PVAc polimera. U skladu s rezultatima, navedene PU/PVAc mješavine u kojima je dodano predobrađeno punilo (U1 g-PVAc, odnosno U1 AM-g-PVAc), koje se smješta na međupovršini, trebale bi biti kompatibilizirane, te posljedično pokazivati bolja mehanička svojstva u usporedbi s polimernim mješavinama u koje je dodano neobrađeno (U1) punilom. Nedavno je objavljen dio rezultata o kompatibilizaciji PU/PVAc polimernih mješavina dodatkom predobrađenog  $\text{CaCO}_3$  nanopunila, što predstavlja novo dostignuće u području kompatibilizacije nemješljivih polimernih mješavina.

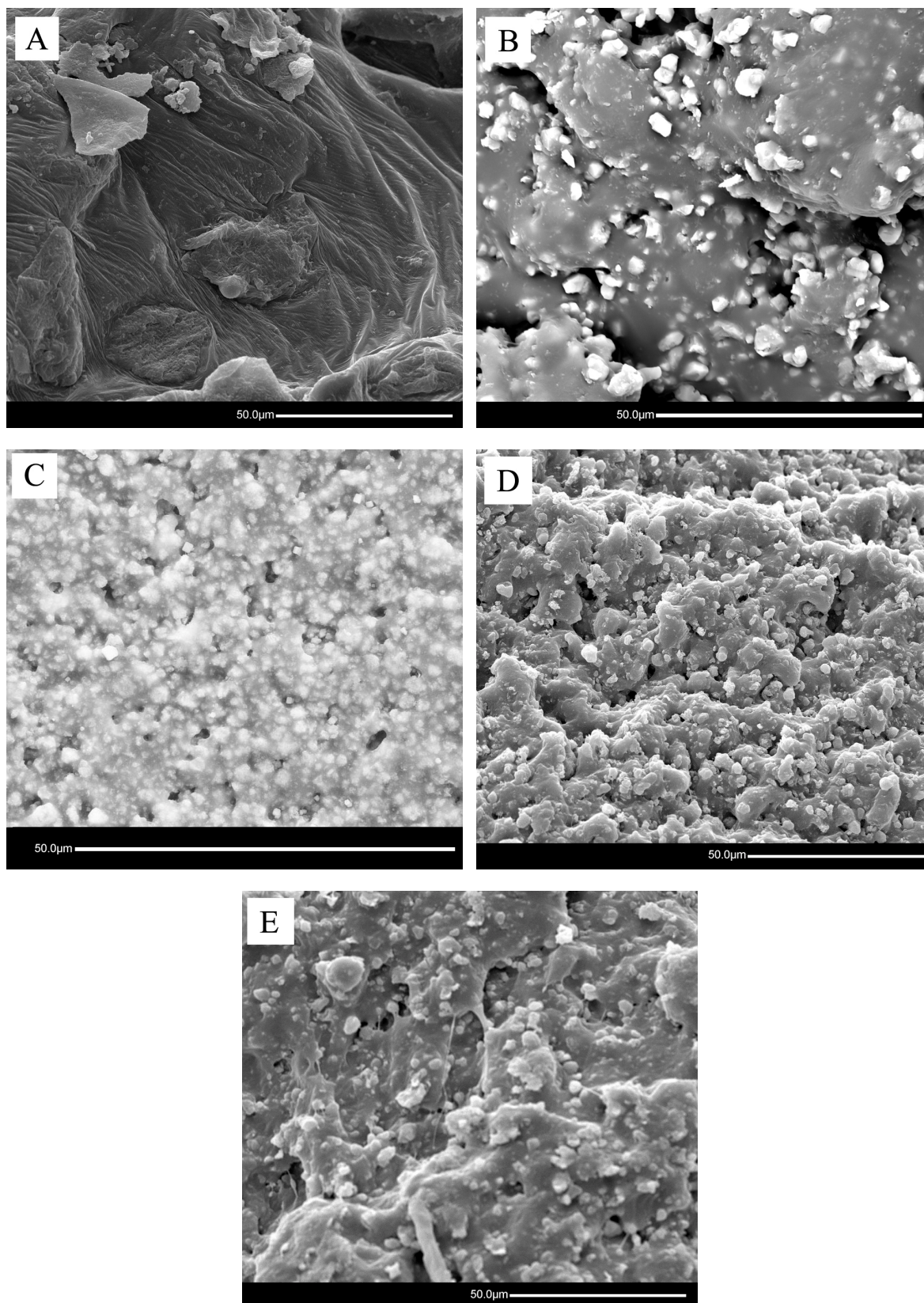
### 4.3. Morfologija

#### 4.3.1. Morfologija PU/CaCO<sub>3</sub> kompozita

Proučavanje morfologije punjenih kompozita nakon popuštanja u usporedbi s inicijalnom PU matricom (Slika 16 A), prikazuje raspodjelu CaCO<sub>3</sub> punila u području loma u PU matrici, ovisno o utjecaju veličine čestica punila, aglomeraciji i predobradi površine punila. Morfologija "tipa otoka" s dodanim mikropunilom (Slika 16 B) u usporedbi s "mrežastom" strukturom s dodanim nanopunilom (Slika 16 C, D) ilustrira tipičnu razliku u morfologiji između mikrokompozita i nanokompozita. Unatoč „mrežastoj“ strukturi vidljiv je i problem aglomeracije nanopunila koji uzrokuje nehomogenu strukturu. Problem aglomeracije donekle se rješava sniženjem inicijalno visoke energije površine CaCO<sub>3</sub> predobradom, ali i dodatnom funkcionalizacijom površine koja pojačava interakcije punila i matrice, gdje silanski predobrađeno punilo bolje prekriva PU matricu (Slika 16 E).

Udio matrice pod utjecajem punila, koji je kod mikrokompozita zanemariv, u odnosu na znatni udio matrice pod utjecajem nanopunila, odgovoran je za značajnu promjenu (poboljšanje) svojstava nanokompozita u odnosu na mikrokompozite. Svojstva nanokompozita određena su svojstvima međupovršine između faza kao i morfologijom sustava.<sup>1</sup> Interakcije na nanorazini stvaraju stegnutu (engl. *constrained*) strukturu matrice.<sup>70</sup> U tom dijelu matrice na međupovršini lanci imaju ograničenu pokretljivost zbog jakih interakcija s nanočesticama.<sup>71</sup>

Analiza područja loma PU/CaCO<sub>3</sub> kompozita (Slika 16) daje podatke i o mehanizmu popuštanja kod loma. Popuštanje u termoplastičnim polimerima inicira se na slabim mjestima u strukturi te se širi smičnim popuštanjem (engl. *shear yielding*) i širenjem pukotina kroz uzorak (engl. *crazing*). Osnovni mehanizam popuštanja u PU matrici je smično popuštanje nasuprot mehanizmu odvajanja (engl. *dewetting*) na međupovršini u mikrokompozitima punjenim mikročesticama (Slika 16 B) ili popuštanje preneseno na matricu u nanokompozitima (Slika 16 C-E). Prijenos popuštanja s međupovršine na matricu ojačava kompozit.

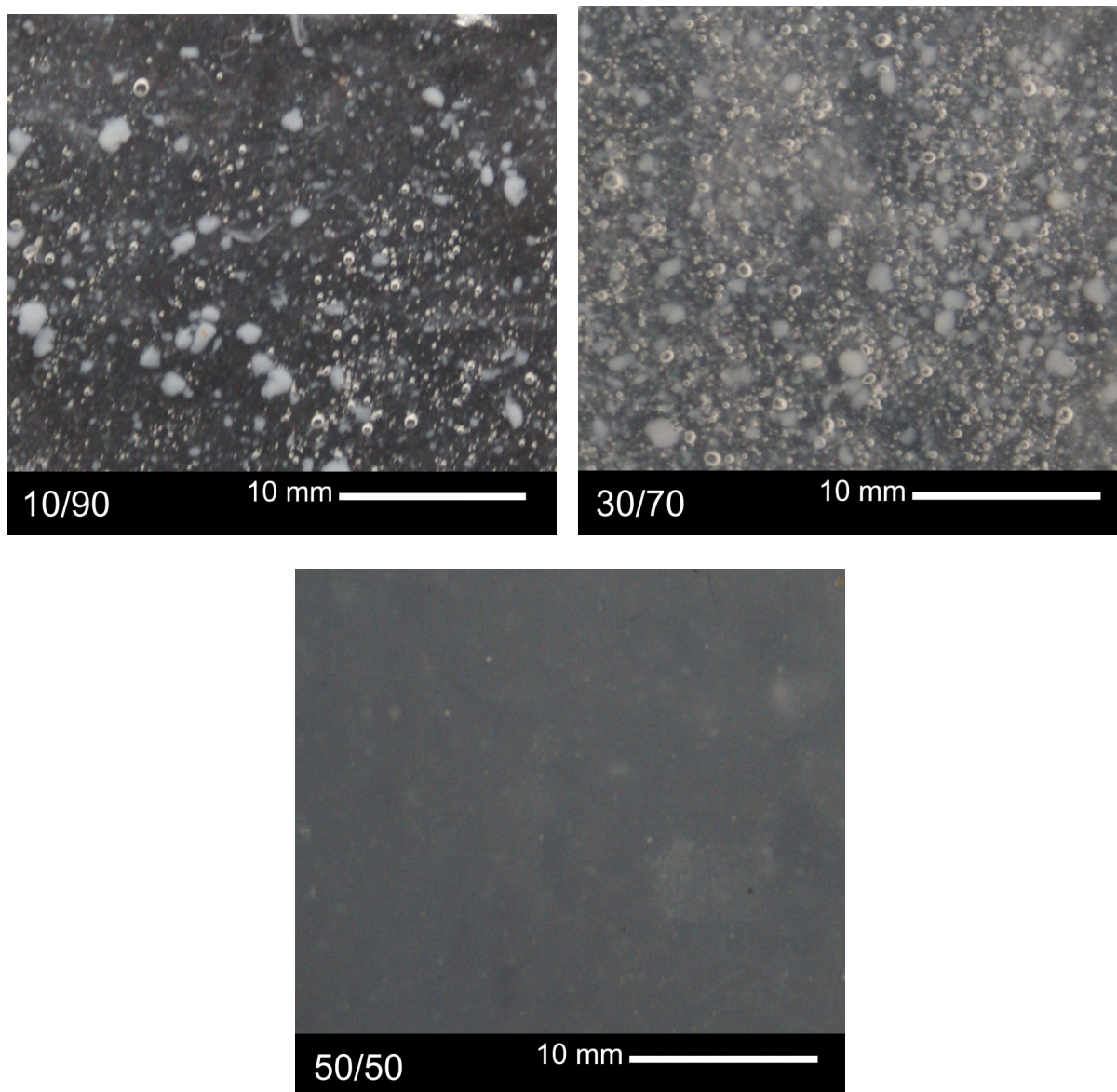


**Slika 16.** SEM mikrofografije područja loma PU matrice (A); PU kompozita s 18% RM (B); PU kompozita s 18% U1 (C); PU kompozita s 18% U3 (D); PU kompozita s 18% 150 AM (E).



### 4.3.2. Morfologija PU/PVAc polimernih mješavina

Na mikrografijama polimernih mješavina prikazanim na Slici 17 može se analizirati izgled i raspodjela dispergirane elastomerne poliuretanske faze (svijetla područja) u poli(vinil-acetatnoj) matrici (tamna područja) u odnosu na promjene sastava.



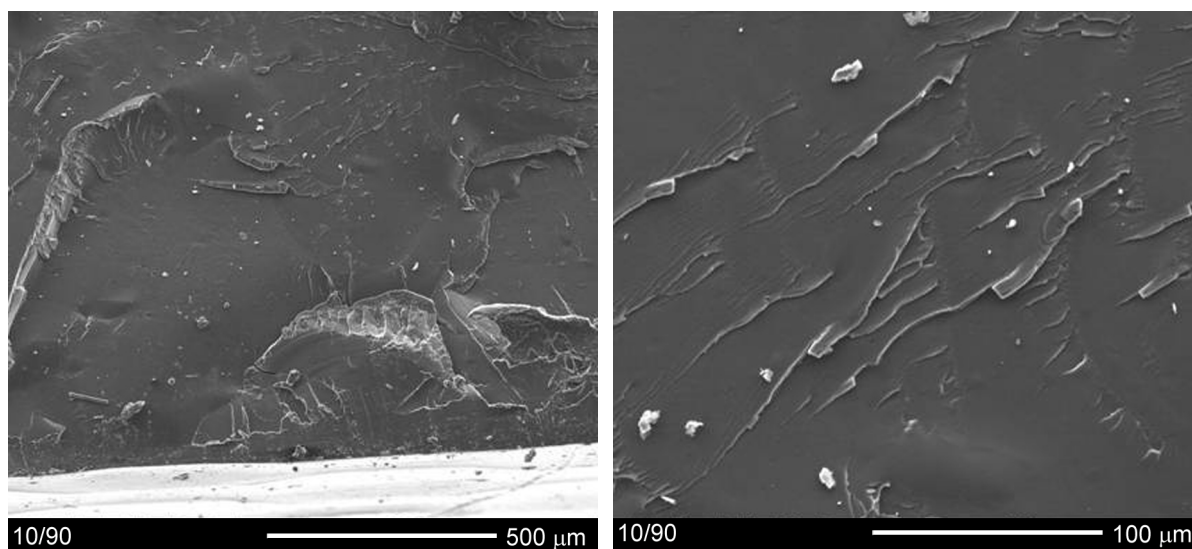
**Slika 17** . Fotografije PU/PVAc 10/90, 30/70 i 50/50 polimernih mješavina.

Na Slici 17 vidljivo je da polimerne mješavine PU/PVAc 10/90 i 30/70 imaju dispergiranu poliuretansku fazu (bijeke domene) u prozirnoj PVAc matrici (podloga ispod uzorka je crna). Kod sastava PU/PVAc 10/90, PU faza jasno je vidljiva dok

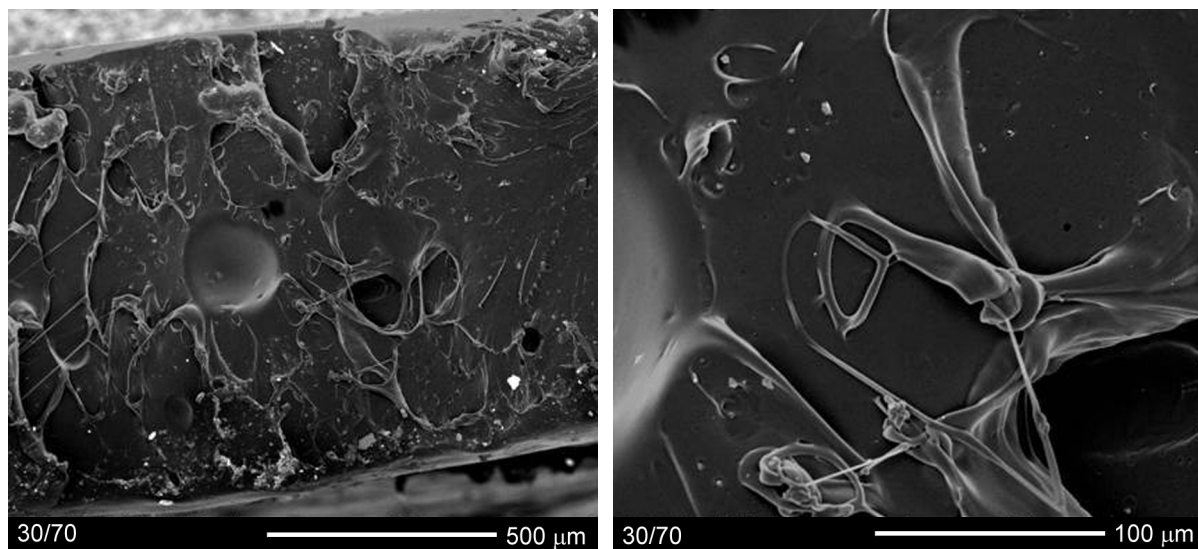
kod sastava 30/70 disperzija PU faze je finija, sve do homogene raspodjele mješavine 50/50 omjera PU/PVAc, koja indicira mješljivost PU i PVAc faze.

Dodatkom elastomernog PU u krutu matricu PVAc očekuje se porast žilavosti materijala, osobito kod mješavine 30/70 gdje fino dispergirana elastomerna PU faza ima sposobnost primiti, amortizirati i raspršiti naprezanja u polimernoj mješavini. Povećanjem udjela PU faze do omjera 50/50 prestaje se uočavati disperzija PU faze i materijal postaje homogen. Očekuje se da će značajna promjena morfologije PU/PVAc mješavine, u ovisnosti o sastavu, uzrokovati i značajnije promjene mehaničkih svojstava.

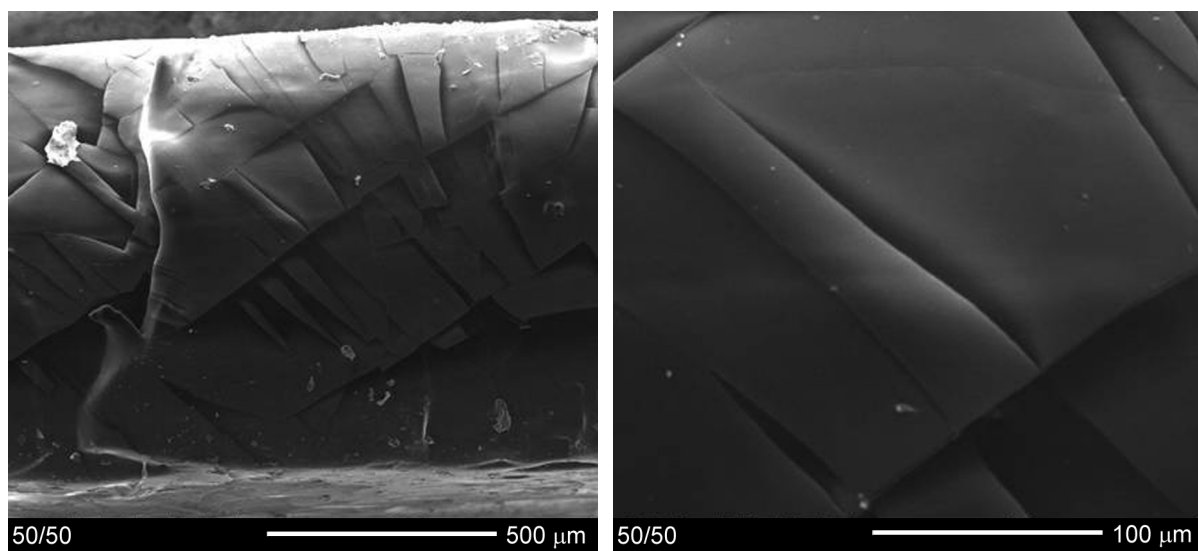
SEM mikrografije na Slikama 18 i 19 ukazuju na promjenu mehanizma popuštanja od širenja pukotina kod mješavine 10/90, do smičnog popuštanja kod polimernih mješavina sastava 30/70, pa sve do potpuno homogenog loma u mješavinama PU/PVAc 50/50 (Slika 20) i 70/30 (Slika 21).



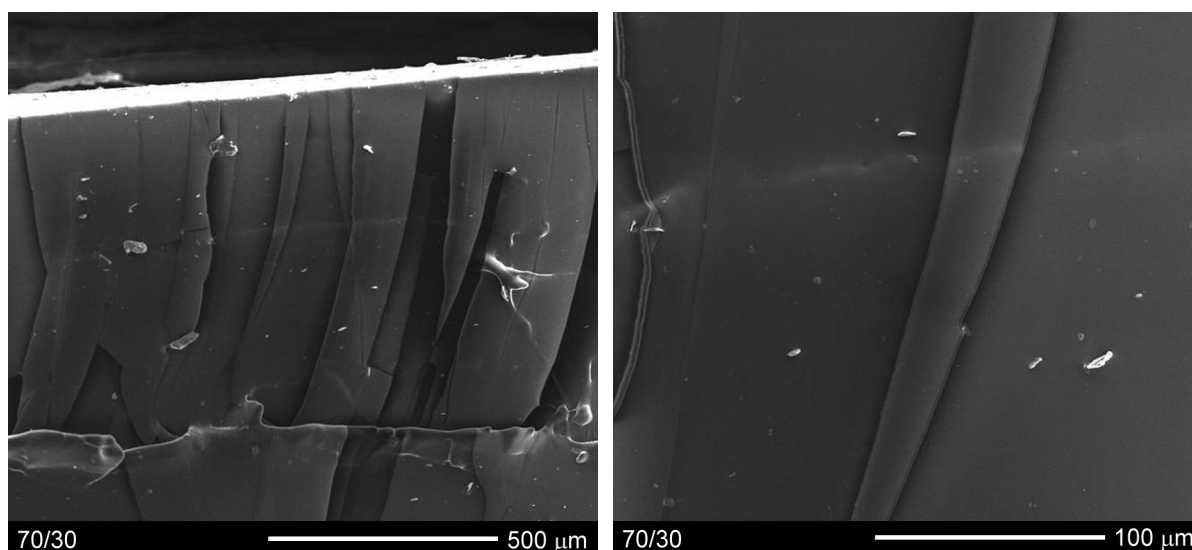
**Slika 18.** SEM mikrografije područja loma PU/PVAc 10/90 polimerne mješavine.



**Slika 19.** SEM mikrografije područja loma PU/PVAc 30/70 polimerne mješavine.

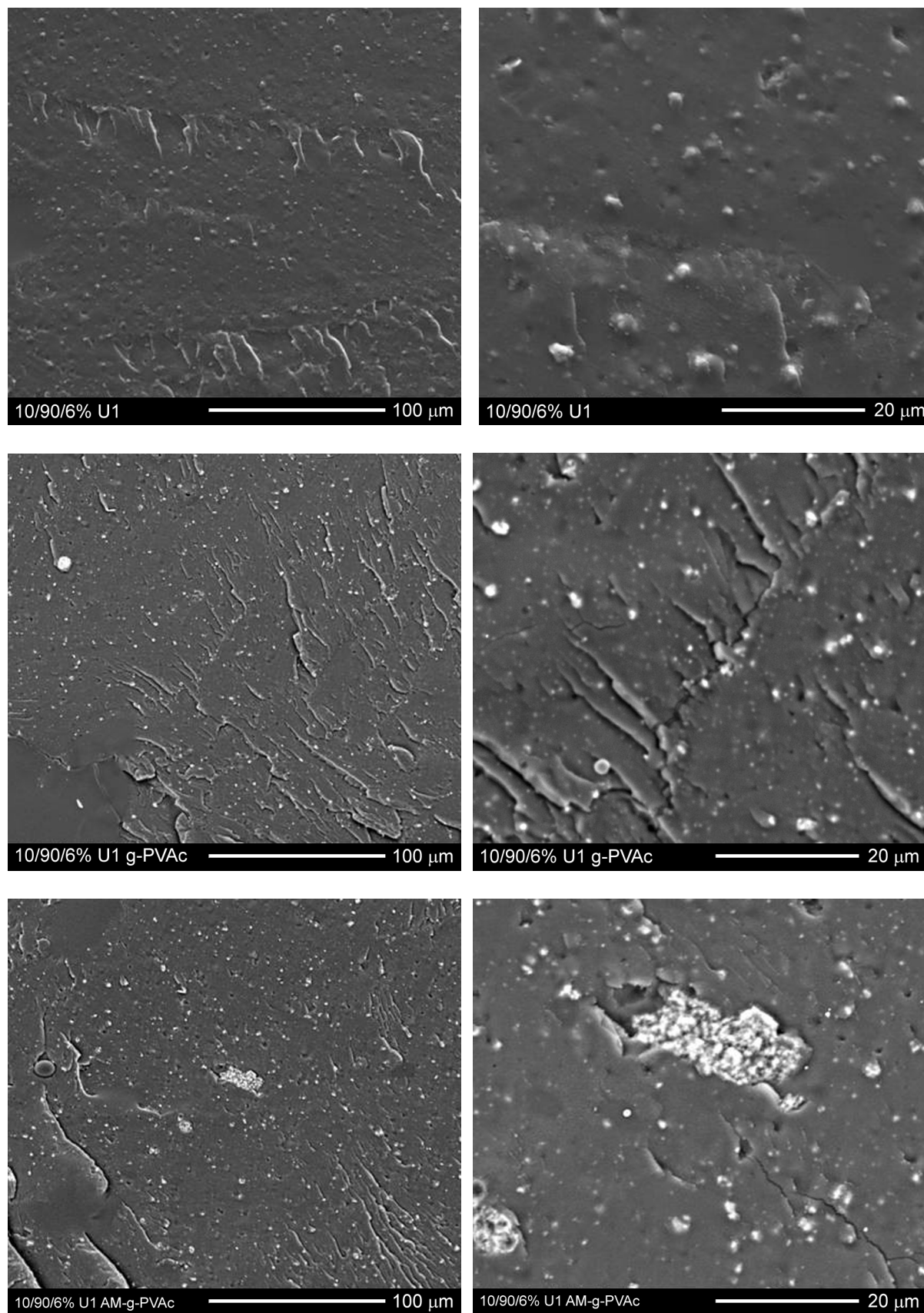


**Slika 20.** SEM mikrografije područja loma PU/PVAc 50/50 polimerne mješavine.



**Slika 21.** SEM mikrografije područja loma PU/PVAc 70/30 polimerne mješavine.

Iz mikrografija PU/PVAc polimernih mješavina punjenih neobrađenim i predobrađenim punilom na Slici 22 vidljivo je da je punilo uglavnom homogeno dispergirano kroz cijeli uzorak, najbolje u slučaju mješavine s punilom predobrađenim radijacijskim cijepljenjem (U1 g-PVAc). Rezultat je u skladu s optimiranom međupovršinom kada je punilo smješteno na međupovršini (Tablica 12), kao i s pretpostavkom moguće interpenetracije cijepljenih PVAc lanaca na površini punila. Kombinirana predobrada punila silanima i radijacijskim cijepljenjem (U1 AM-g-PVAc), koja također uzrokuje smještanje punila na međupovršini (Tablica 12), prema mikrografiji na Slici 22 rezultira manje homogenom strukturom, i s vidljivim aglomeratima punila, moguće kao posljedice međusobne interakcije silana na površini punila prije nego li reakcije silana s matricom. Na mikrografijama punjenih mješavina nije moguće razlikovati pojedinačno dispergiranu PU fazu od PVAc faze (sve u tamnom području) u odnosu na punilo (svijetle točke), pa se stoga ne može razlikovati preferirano smještanje  $\text{CaCO}_3$  punila u jednoj od faza ili na njihovoj međupovršini.



**Slika 22.** SEM mikrografije područja loma PU/PVAc 10/90 polimerne mješavine sa 6% punila (neobrađenog – U1; i predobrađenih punila - U1 g-PVAc, U1 AM-g-PVAc).

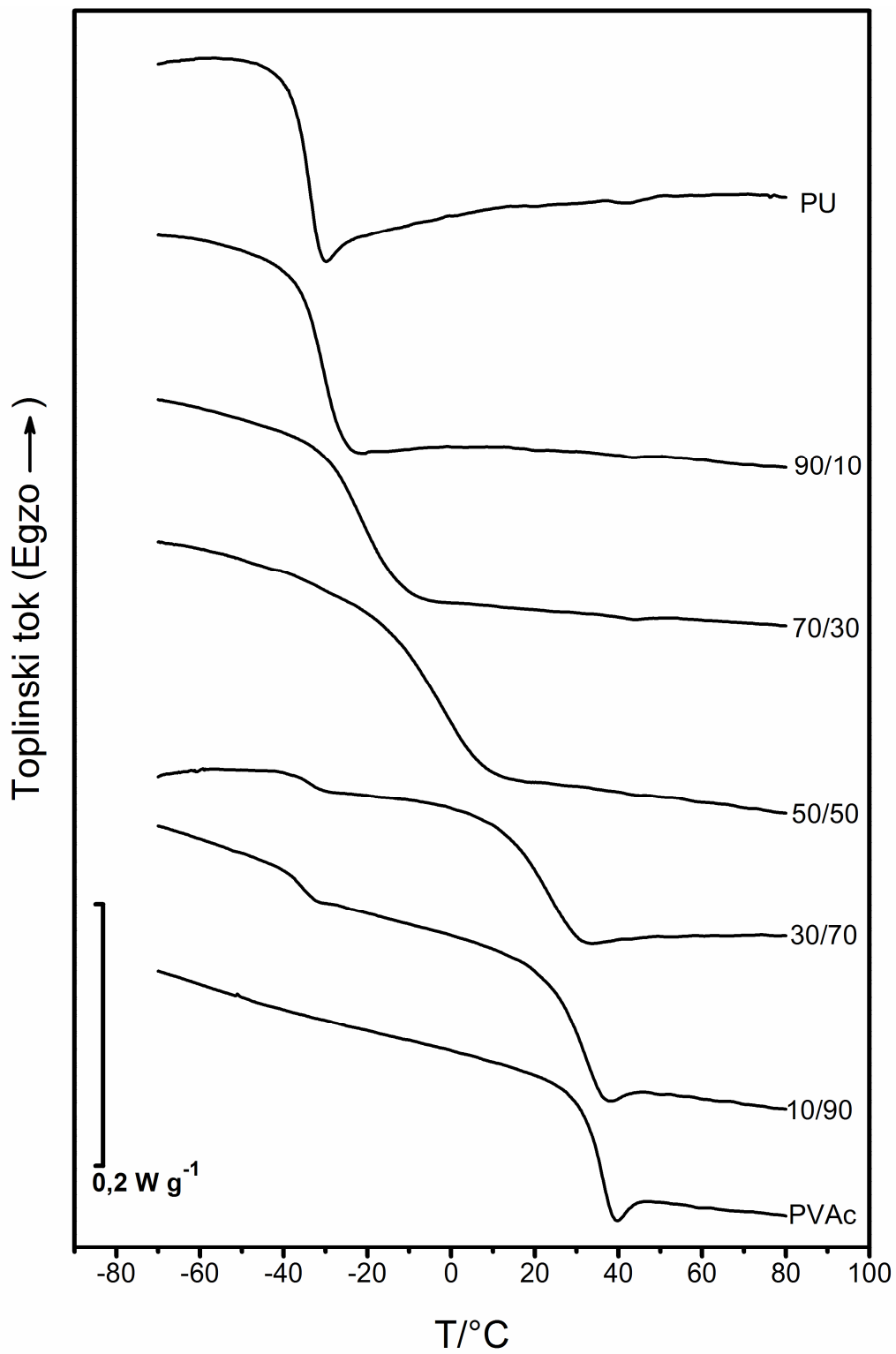
#### 4.4. DSC analiza

Staklište polimera,  $T_g$ , jedna je od najvažnijih karakteristika polimernih materijala. Ono predstavlja temperaturnu granicu između njihovog staklastog, elastičnog i viskoelastičnog ponašanja. Kod kompozita staklište se pokazalo korisno u proučavanjima utjecaja vezanih za adheziju na međupovršini polimer-punilo.<sup>72</sup> Općenito govoreći povišenje staklišta u polimernim kompozitima interpretira se kao poboljšanje adhezije na međufazi polimer-punilo.<sup>73,74</sup> Poboljšanje adhezije rezultat je porasta interakcija punila i matrice te povisuje staklište kompozita i predstavlja indicaciju ojačanja sustava.

Kod polimernih mješavina staklište se koristi kao parametar za određivanje termodinamičke mješljivosti komponenata.<sup>75</sup> Općenito pomak i približavanje staklišta pojedinih faza u polimernoj mješavini indicira porast mješljivosti sve do jedinstvenog staklišta kod potpuno mješljivih polimera.

Zbirni rezultati za sve nepunjene i punjene smjese prikazani su u Tablici 13. Slika 23 prikazuje DSC krivulje čistih PU i PVAc polimera i njihove polimerne mješavine PU/PVAc (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90) sa staklištem čiste PU faze na  $-35^{\circ}\text{C}$  i čiste PVAc faze na  $+35^{\circ}\text{C}$ .

Iz DSC krivulja vidljiva je očita razlika u stupnju mješljivosti PU/PVAc polimernih mješavina u ovisnosti o sastavu. Polimerne mješavine PU/PVAc s većim udjelima PU faze (90/10, 70/30 do 50/50 na Slici 23), pokazuju samo jedan staklasti prijelaz, od  $-31^{\circ}\text{C}$ ,  $-22^{\circ}\text{C}$  do  $-5^{\circ}\text{C}$ , čiji položaj ovisi o sastavu smjese, a nalazi se između staklastih prijelaza čistih polimera. Pojava samo jednog staklastog prijelaza predstavlja indicaciju mješljivosti polimera u tim omjerima. Homogene mješavine PU/PVAc s većim udjelom PU faze (90/10 do 50/50) s porastom udjela PVAc faze pokazuju i proširenje područja staklastog prijelaza u odnosu na čiste polimere (Slika 23).



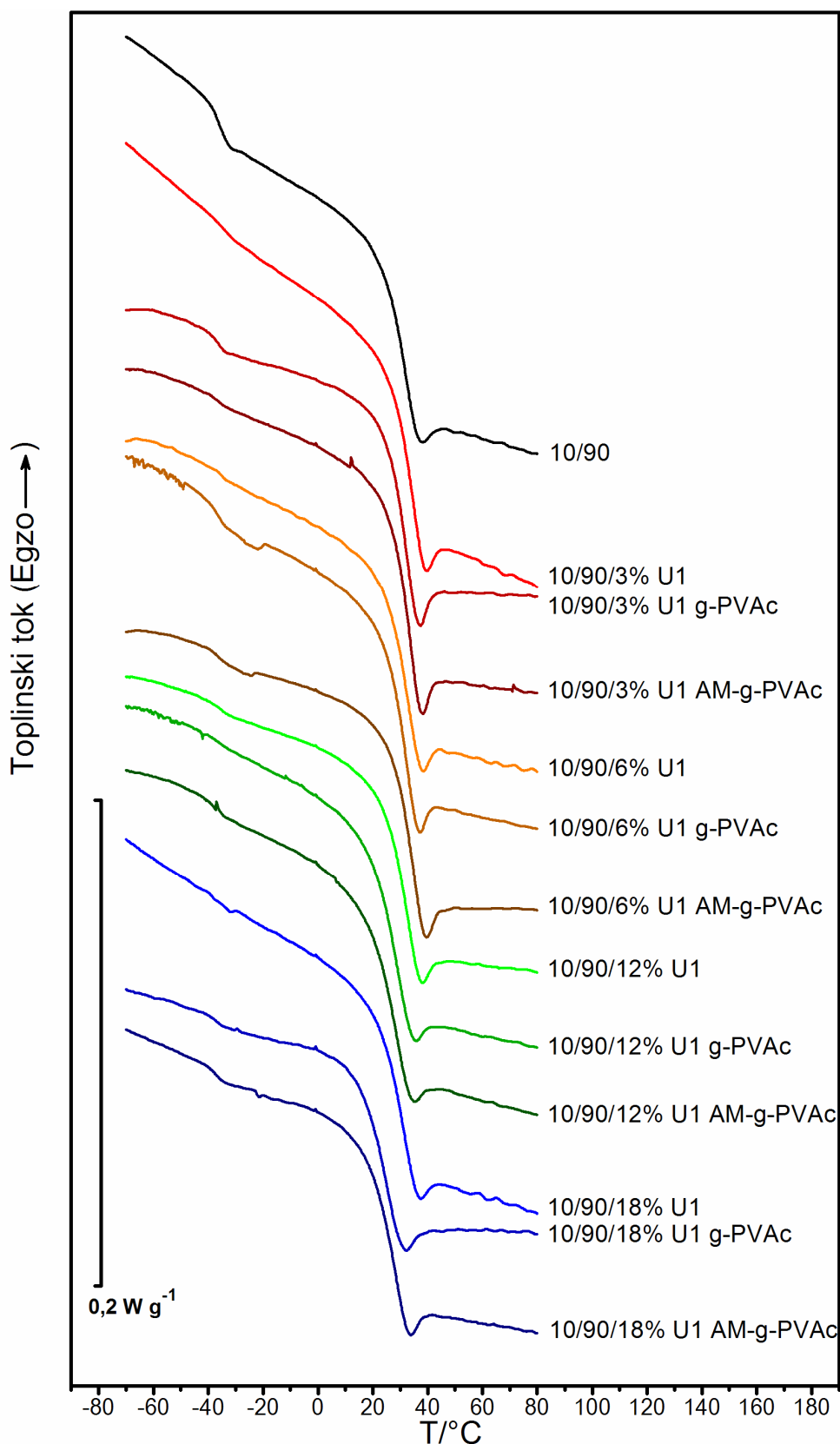
**Slika 23.** DSC krivulje čistih PU i PVAc polimera i PU/PVAc polimernih mješavina (drugi krug zagrijavanja).



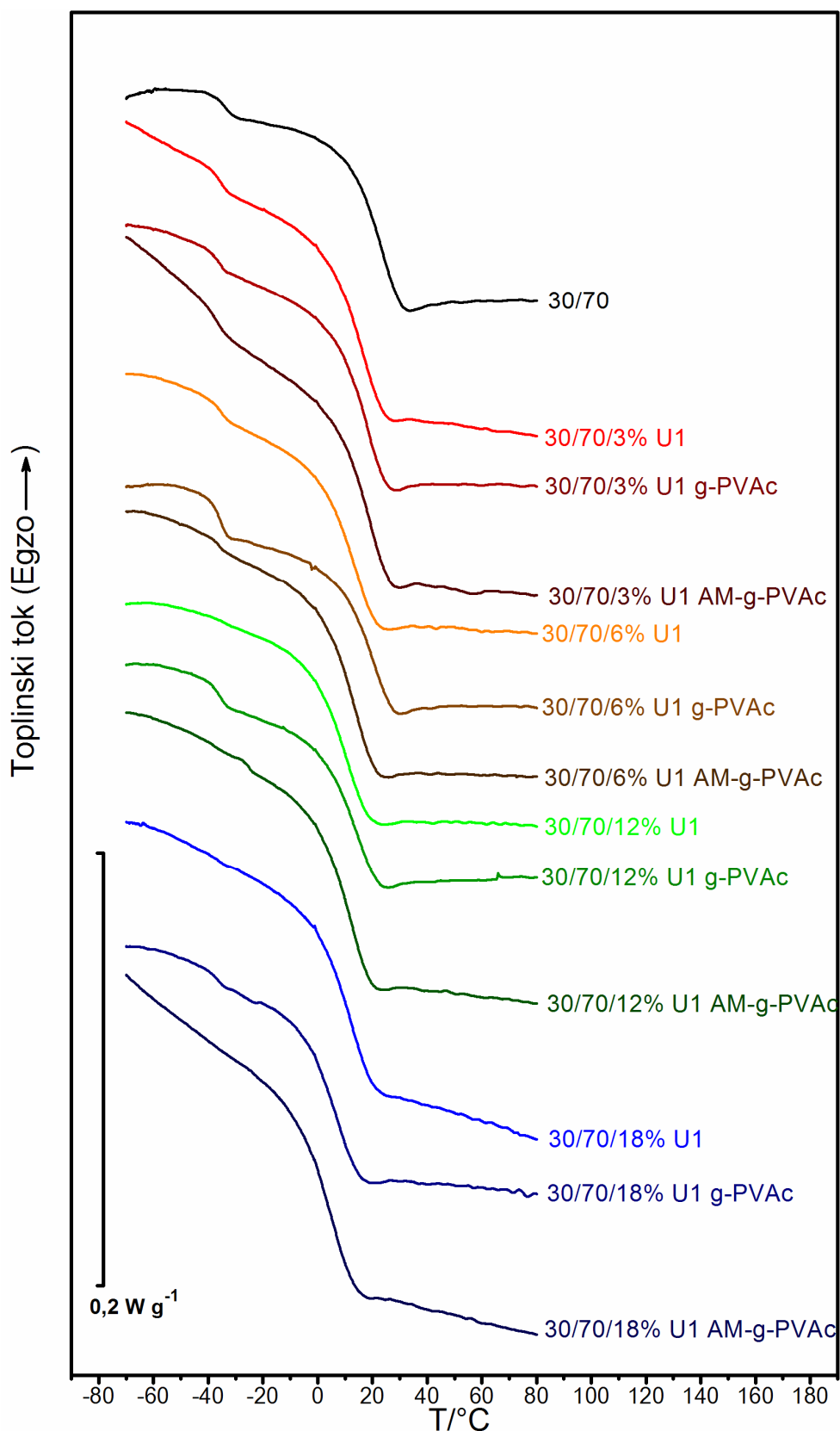
Polimerne mješavine s prevladavajućom PVAc fazom, u sastavu PU/PVAc 30/70 i 10/90 na Slici 23, pokazuju dva izrazita staklišta. Staklište PU faze manjeg intenziteta na  $-35^{\circ}\text{C}$ , i staklište jačeg intenziteta od prevladavajuće PVAc faze na  $+22^{\circ}\text{C}$  (kod PU/PVAc mješavine 30/70) i  $+34^{\circ}\text{C}$  (kod PU/PVAc mješavine 10/90) što je indicacija odvojenosti faza (Tablica 13). Razdvajanje faza u mješavinama s većim udjelom PVAc također je jasno vidljivo na pripremljenim pločicama kao bijele zone PU faze u prozirnoj PVAc matrici.

Iz DSC rezultata vidljivo je da se u sastavima s većim udjelom PVAc-a vrijednosti staklišta PU faze bitno ne mijenjaju ( $\sim -35^{\circ}\text{C}$ ), dok se s druge strane vrijednosti staklišta PVAc faze snižavaju (od  $+35^{\circ}\text{C}$   $\sim$   $+22^{\circ}\text{C}$ ) za smjesu PU/PVAc 30/70 (Tablica 13). U slučaju smjese s velikim udjelom PVAc (PU/PVAc 10/90) glavni prijelaz je na  $+34^{\circ}\text{C}$  kao i kod čiste od PVAc faze. Mješljivost PU i PVAc polimera u određenim sastavima u PU/PVAc mješavini (90/10 do 50/50) može se objasniti sličnostima u strukturi na bazi principa „slično se otapa u sličnom“, temeljem esterskih funkcionalnih grupa prisutnih u PU i PVAc polimerima. Slično ponašanje zapaženo je i kod PVAc i poli(metil-metakrilata) (PMMA), koji također imaju estersku grupu.<sup>76</sup> Očekuje se da dodatak punila ima utjecaja na toplinska svojstva mješavina. Rezultati prikazani na Slikama 24 i 25 i u Tablici 13, za sastave PU/PVAc mješavine sastava 10/90 i 30/70, pokazuju efekt na staklište mješavina nakon dodatka neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  punila (U1) i punila predobrađenih radijacijskim cijepljenjem (U1 g-PVAc) i punila predobrađenih kombinirano silanima i radijacijskim cijepljenjem (U1 AM-g-PVAc).





**Slika 24.** DSC krivulje PU/PVAc 10 /90 polimernih mješavina bez dodatka punila i s različitim količinama neobrađenog (U1) i predobrađenih punila (U1 g-PVAc, U1 AM-g-PVAc), drugi krug zagrijavanja.



**Slika 25.** DSC krivulje PU/PVAc 30/70 polimernih mješavina bez dodatka punila i s različitim količinama neobrađenog (U1) i predobrađenih punila (U1 g-PVAc, U1 AM-g-PVAc), drugi krug zagrijavanja.

Rezultati DSC mjerenja potvrdili su da nepunjene polimerne mješavine s manjim udjelom PU faze PU/PVAc 10/90 i 30/70 imaju dvije faze, i da imaju izražena dva staklišta. S druge strane nepunjene polimerne mješavine PU/PVAc s većim udjelom PU u sastavu od 90/10 sve do 50/50 potpuno su mješljive i imaju samo jedno staklište koji se nalazi između staklišta pojedinih polimera i pomiče se prema staklištu poliuretana s povećanjem udjela poliuretana (Tablica 13 i Slika 26).

Kada se u mješljivu polimernu mješavinu PU/PVAc (50/50 u Tablici 13) dodaje bilo neobrađeno ili predobrađeno  $\text{CaCO}_3$  punilo, jedinstveno staklište nepunjene mješavine na  $-5^\circ\text{C}$  ne mijenja se značajno dodatkom punila, bez obzira na predobradu, osim u slučaju kombinirane predobrade kada se snižava na  $\sim -10^\circ\text{C}$ . Navedena promjena koja indicira porast viskoelastičnosti mješavine uočava se već kod dodatka 3 masenih % punila i ne mijenja se bitno s porastom koncentracije punila do 18 masenih % (Tablica 13). Veća promjena toplinskih svojstava vidljiva je međutim kada se punilo dodaje u nemješljivu kompoziciju PU/PVAc (10/90) gdje se staklište PVAc faze snižava s  $+34^\circ\text{C}$  na  $\sim +26^\circ\text{C}$ , naročito kod većih koncentracija kombinirano obrađenog punila, dok staklište PU faze na  $\sim -35^\circ\text{C}$  ostaje nepromijenjeno. Približavanje dva staklišta kod nemješljivih polimera inače predstavlja indiciju porasta mješljivosti koja je u danom slučaju posljedica dodatka kombinirano predobrađenog punila, što je dokaz da dolazi do kompatibilizacije polimerne mješavine (Slika 24 i Tablica 13).

Efekt kompatibilizacije kao posljedica dodatka punila vidljiv je u nemješljivoj PU/PVAc 30/70 polimernoj mješavini koju karakteriziraju dva odvojena prijelaza na  $-35^\circ\text{C}$  (PU faza) i na  $+22^\circ\text{C}$  (PVAc faza). Dodatkom manje koncentracije punila (3-6 masenih %) dva prijelaza znatno se približavaju tj. staklište PVAc faze se pomiče na  $\sim +12^\circ\text{C}$  (Slika 25 i Tablica 13). Kod većih koncentracija punila do 18 masenih %, punjene mješavine pokazuju samo jedno staklište kao dokaz postignute kompatibilnosti mješavine. Najbolji efekt punila kao kompatibilizatora uočen je s kombinirano predobrađenim punilom koje djeluje na pojavu jednog staklišta i na njegov pomak na  $\sim +5^\circ\text{C}$ .

Iz rezultata DSC mjerenja može se zaključiti da punila mogu djelovati kao kompatibilizatori. Također se može zaključiti da predobrada punila može pojačati efekt kompatibilizacije i dovesti do stanja mješljivosti kompozicija polimera, kao npr. u istraživanoj optimalnoj kompoziciji PU/PVAc/U1AM-g-PVAc sastava 30/70/18.

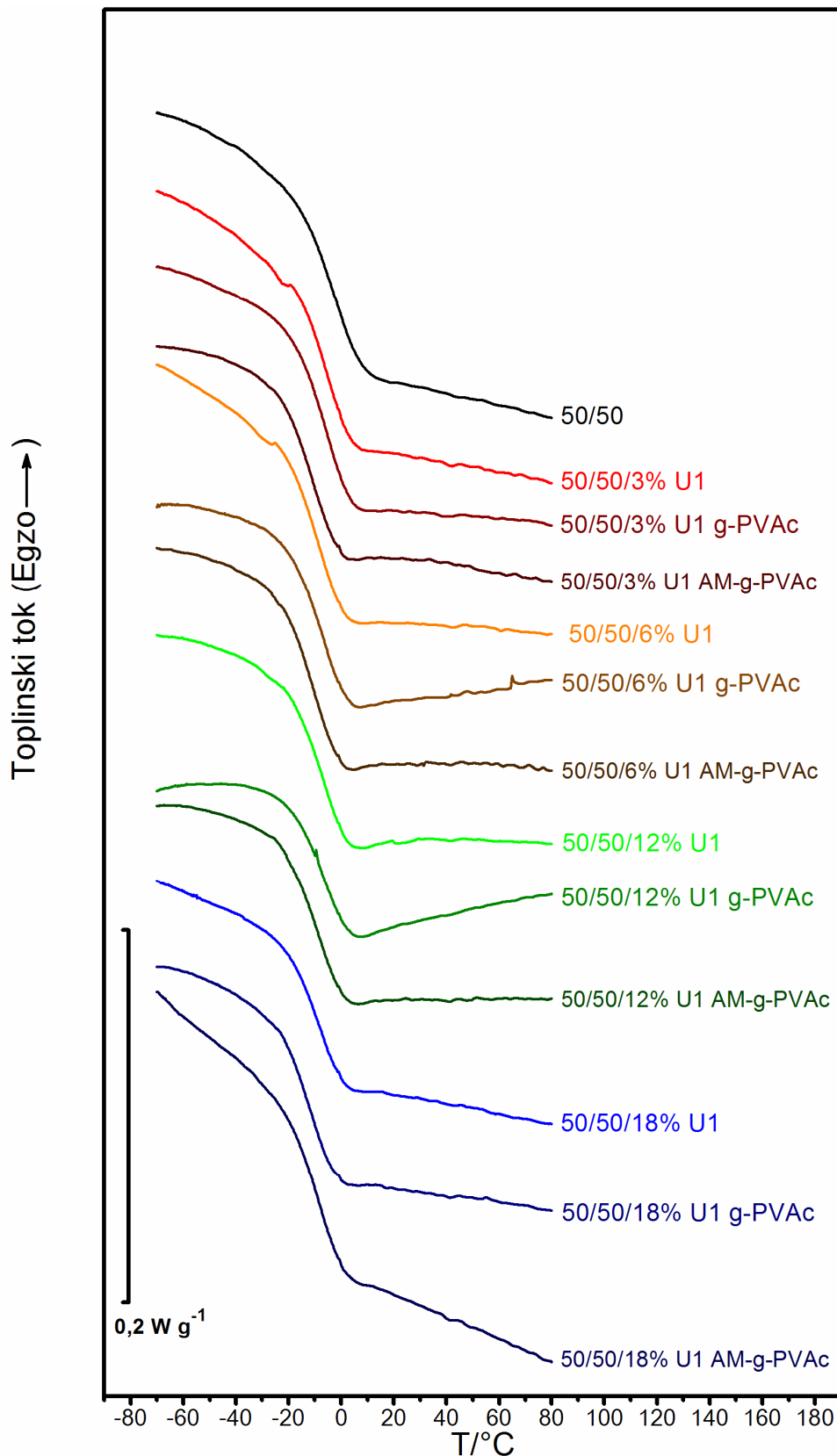
Termodinamički uvjeti koji su neophodni za mješljivost tj. kada je Gibbsova slobodna energija miješanja ( $\Delta G_m$ ) negativna mogu se postići kada se punilo smješta na međupovršini, kao u slučaju dodatka punila predobrađenog radijacijskim cijepljenjem i/ili kombinirano silanskom obradom i radijacijskim cijepljenjem, što je indicirano izračunom optimalne vrijednosti koeficijenta kvašenja  $\omega$  (Tablica 12). Ostvarenje mješljivosti polimera naročito ovisi o promjeni entalpije ( $\Delta H_m$ ) miješanja, jer je promjena entropije ( $\Delta S_m$ ) (porast „nereda“ koji nastaje dodatkom punila) obično pozitivna i snižava ukupnu energiju miješanja:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (50)$$

gdje je T apsolutna temperatura.

Novu ideju primjene krutih nanočestica u polimernim mješavinama dijeli i naša znanstvena grupa iz Zagreba s nekoliko autora koji rade na njoj u zadnjim godinama.<sup>77</sup>

Rezultati pokazuju da  $\text{CaCO}_3$  nanopunilo, koje je predobrađeno kombinirano silanskom obradom i radijacijskim cijepljenjem u optimalnim koncentracijama (18 masenih %) djeluje kao kompatibilizator za inače nemješljive polimerne PU/PVAc mješavine sastava 30/70, tj. da se smješta na međupovršini i djeluje na pojavu samo jednog staklišta. Navedeni rezultat u skladu je s proračunima optimalnog koeficijenta kvašenja,  $\omega$ , (Tablica 12) koji predviđaju da bi se optimalno predobrađeno punilo trebalo nalaziti na međupovršini između dvaju polimera. Kompatibilizirajuća svojstva punila trebala bi posljedično imati utjecaj na poboljšanje mehaničkih svojstava u usporedbi s odgovarajućim nepunjenim polimernim mješavinama.



**Slika 26.** DSC krivulje PU/PVAc 50/50 polimernih mješavina bez dodatka punila i s različitim količinama neobrađenog (U1) i predobrađenih punila (U1 g-PVAc, U1 AM-g-PVAc), drugi krug zagrijavanja.

**Tablica 13.** Temperature staklišta i  $\Delta c_p$  PU i PVAc polimera, te PU/PVAc polimernih mješavina bez i s punilom (određeni prema ASTM normi).

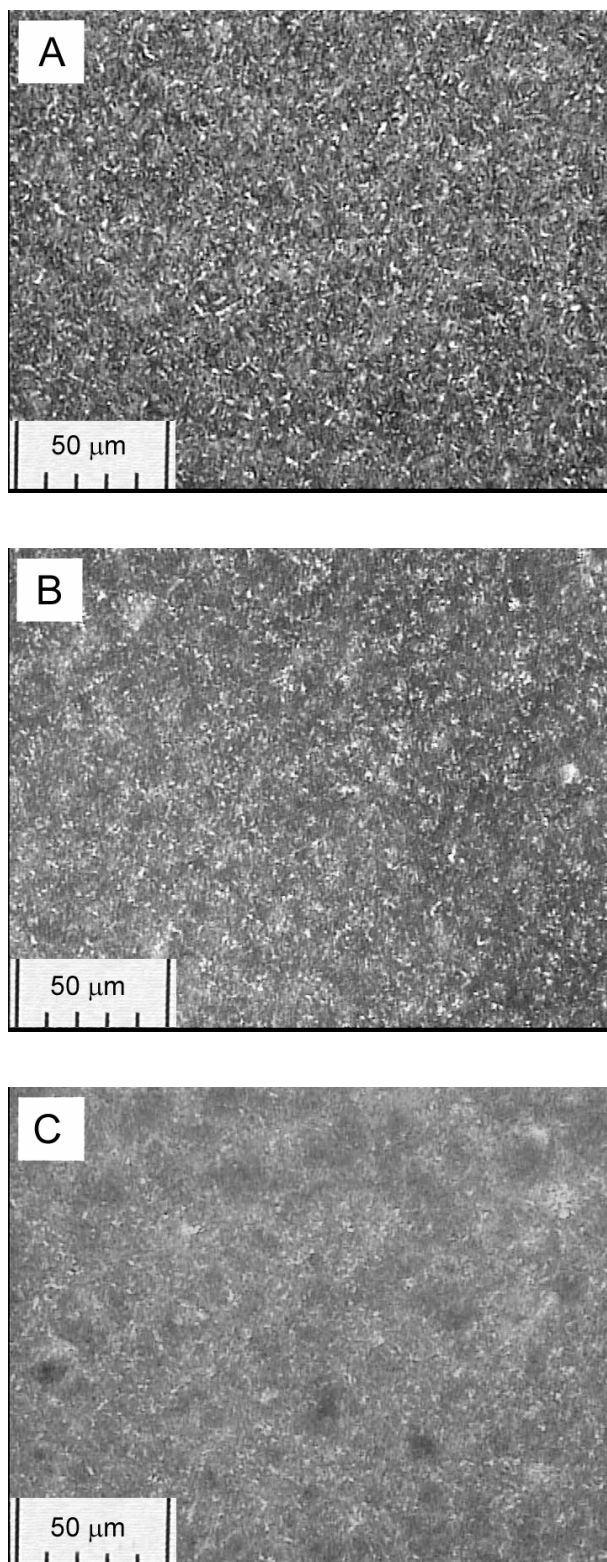
Uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$		$\Delta c_p / \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	
	PU	PVAc	$T_g$ (PU)	$T_g$ (PVAc)
PU	-35	-	0.63	-
PU/PVAc 90/10	-31		0.67	
PU/PVAc 70/30	-22		0.57	
PU/PVAc 50/50	-5		0.60	
PU/PVAc 50/50/3% U1	-5		0.49	
PU/PVAc 50/50/3% U1 g-PVAc	-6		0.37	
PU/PVAc 50/50/3% U1 AM-g-PVAc	-10		0.41	
PU/PVAc 50/50/6% U1	-10		0.56	
PU/PVAc 50/50/6% U1 g-PVAc	-7		0.47	
PU/PVAc 50/50/6% U1 AM-g-PVAc	-9		0.38	
PU/PVAc 50/50/12% U1	-7		0.46	
PU/PVAc 50/50/12% U1 g-PVAc	-7		0.38	
PU/PVAc 50/50/12% U1 AM-g-PVAc	-9		0.49	
PU/PVAc 50/50/18% U1	-9		0.41	
PU/PVAc 50/50/18% U1 g-PVAc	-11		0.39	
PU/PVAc 50/50/18% U1 AM-g-PVAc	-8		0.38	
PU/PVAc 30/70	-35	22	0.06	0.37
PU/PVAc 30/70/3% U1	-35	16	0.06	0.43
PU/PVAc 30/70/3% U1 g-PVAc	-35	17	0.05	0.41
PU/PVAc 30/70/3% U1 AM-g-PVAc	-35	18	0.06	0.43
PU/PVAc 30/70/6% U1	-35	13	0.04	0.42
PU/PVAc 30/70/6% U1 g-PVAc	-35	18	0.11	0.42
PU/PVAc 30/70/6% U1 AM-g-PVAc	-35	12	0.03	0.46
PU/PVAc 30/70/12% U1	-	10	-	0.41
PU/PVAc 30/70/12% U1 g-PVAc	-35	13	0.06	0.38
PU/PVAc 30/70/12% U1 AM-g-PVAc	-	11	-	0.44
PU/PVAc 30/70/18% U1	-	12	-	0.37
PU/PVAc 30/70/18% U1 g-PVAc	-	7	-	0.35
PU/PVAc 30/70/18% U1 AM-g-PVAc	-	5	-	0.41
PU/PVAc 10/90	-35	34	0.08	0.43
PU/PVAc 10/90/3% U1	-35	32	0.02	0.39
PU/PVAc 10/90/3% U1 g-PVAc	-35	32	0.04	0.43
PU/PVAc 10/90/3% U1 AM-g-PVAc	-36	32	0.03	0.44
PU/PVAc 10/90/6% U1	-35	31	0.02	0.41
PU/PVAc 10/90/6% U1 g-PVAc	-	31	-	0.29
PU/PVAc 10/90/6% U1 AM-g-PVAc	-34	33	0.05	0.44
PU/PVAc 10/90/12% U1	-35	31	0.02	0.41
PU/PVAc 10/90/12% U1 g-PVAc	-36	30	0.02	0.42
PU/PVAc 10/90/12% U1 AM-g-PVAc	-36	27	0.02	0.35
PU/PVAc 10/90/18% U1	-33	29	0.07	0.37
PU/PVAc 10/90/18% U1 g-PVAc	-37	23	0.01	0.35
PU/PVAc 10/90/18% U1 AM-g-PVAc	-37	26	0.04	0.38
PVAc	-	35	-	0.46

## **4.5. Promjene strukturnih karakteristika PU matrice u PU/CaCO<sub>3</sub> kompozitima**

### **4.5.1. Optička polarizacijska mikroskopija**

Usporedba polarizacijskih mikrografija uzoraka indicira velike morfološke promjene između čistog PU (Slika 27 A) i PU kompozita s nanopunilima U1 (80 nm) i U3 (20 nm) (Slike 27 B, C). Polarizirane mikrografije čistog PU pokazuju morfologiju koja se sastoji od zrna (veličine 1  $\mu\text{m}$ ) uz izdužene morfološke oblike kao agregati zrna (dugi do 10  $\mu\text{m}$ ). Ovo zapažanje dobro se slaže s zaključcima Foksa et al.<sup>78,79</sup> da segmentirani poliuretani mogu sadržavati, osim uobičajenih sferulita, također i agregate zrna čije su veličine veće od domena. Na polariziranim mikrografijama vidljiva su zrna veličine 1  $\mu\text{m}$  koja mogu odgovarati zrnatim elementima. Na TEM mikroskopu zapaženi su snopovi paralelno složenih lamela duljine 0,7 do 0,9  $\mu\text{m}$  složeni radijalno oko centra sferulita.<sup>79</sup> Zrna vidljiva na mikrografijama usporediva su s malim PU sferulitima promjera reda veličine mikrometra.<sup>80</sup> Svjetla zrna na polariziranim mikrografijama na Slici 27A ne prikazuju malteški križ (ne dolazi do promjene usmjerenja lanaca u ovisnosti o udaljenosti od centra zrna) ni pri većim povećanjima.

Iz mikrografija na Slici 27 vidljivo je da dodatak CaCO<sub>3</sub> nanopunila u PU matricu značajno mijenja morfologiju PU matrice (Slika 27 B). Izduženi agregati zrna u čistoj PU matrici na Slici 27 A (dugi do 10  $\mu\text{m}$ ) nestaju a polarizirane mikrografije PU kompozita s nanopunilom Slike 27 B i C pokazuju uglavnom okrugla zrna. Očito, čestice nanopunila djeluju na smanjivanje veličine zrna PU matrice i time povećavaju heterogenu gustoću jezgara u PU matrici. Usporedbom mikrografija na Slici 27 B i C može se zaključiti da manje čestice U3 (20 nm) punila imaju jači utjecaj na nukleaciju PU matrice (promjena veličine zrna izraženija je u polarizacijskim mikrografijama) nego čestice U1 (80 nm) punila.



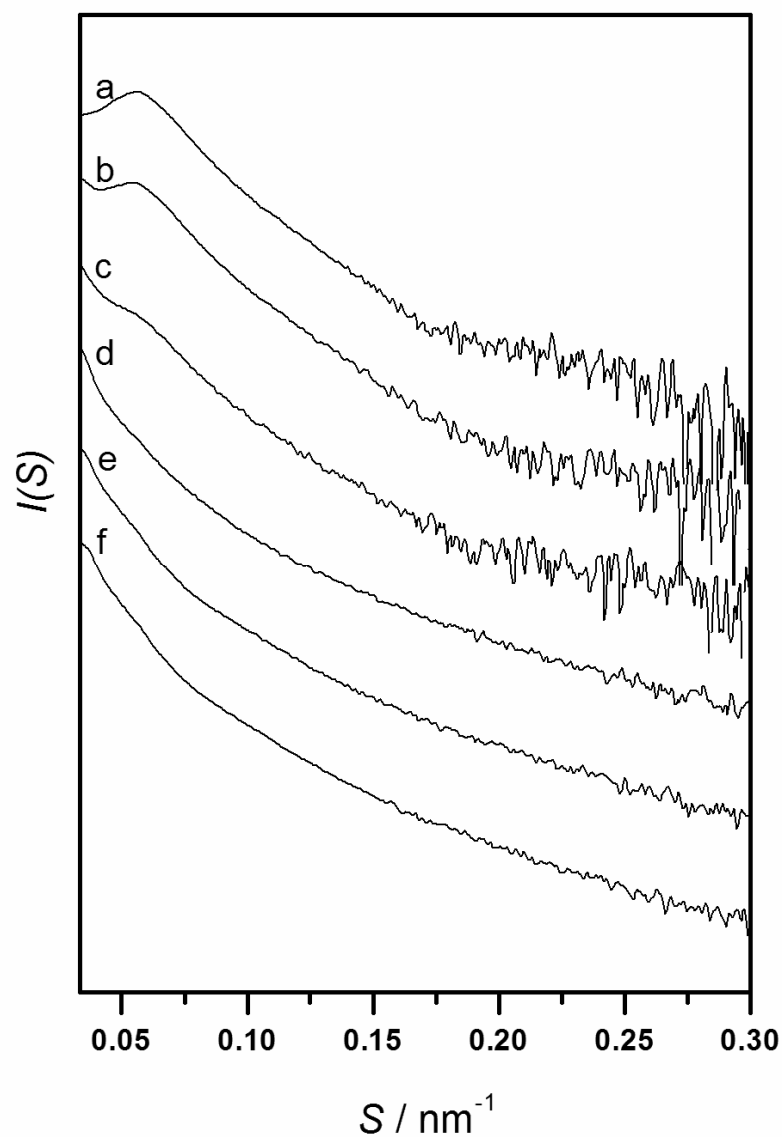
**Slika 27.** Polarizirane mikrografije: A - čiste PU matrice; B - PU kompozita s 18% U1; C - PU kompozita s 18% U3.



Može se očekivati da će razlika u morfologiji PU kompozita punjenih  $\text{CaCO}_3$  nanočesticama veličine 80 nm (PU/U1) odnosno nanočesticama veličine 20 nm (PU/U3) uzrokovati i razlike u mehaničkim svojstvima.

#### 4.5.2. SAXS analiza

Raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom (SAXS, engl. *Small-angle X-ray scattering*) metoda omogućuje razlučivanje čestica veličine od 2 nm do 200 nm.

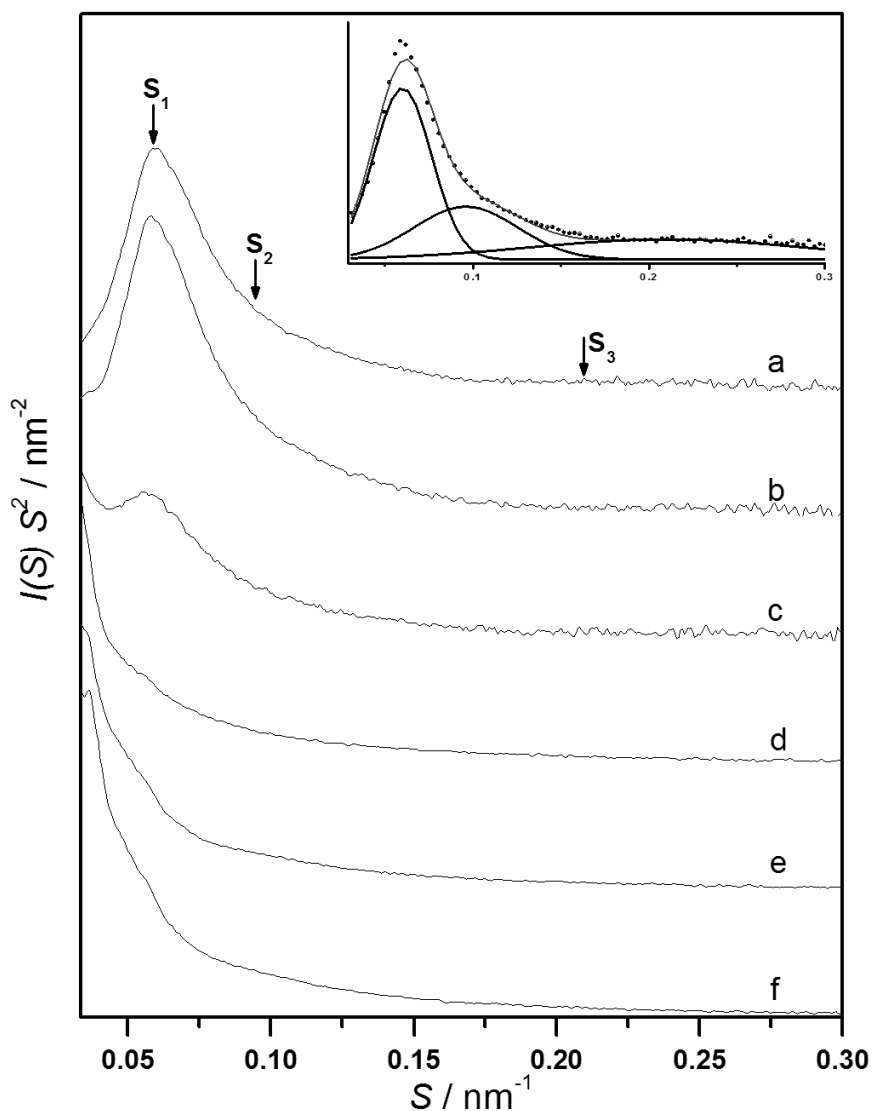


**Slika 28.** SAXS krivulje čistog PU (a); kompozita punjenih mikropunilom : 3% RM (b), 18% RM (c); nanopunilom: 18% U1 (d), 18% U3 (e), 18% 150AM (f).

Mjerenja su provedena da bi se istražile nadmolekulne strukture PU/CaCO<sub>3</sub> nanokompozita. Proučavani su efekti strukturnih promjena koje nastaju u PU matrici dodatkom nanopunila na mikrofaze razdvojenih struktura PU matrice koje se sastoje od nemješljivih tvrdih i mekih dijelova lanaca. Široki signal raspršenja u području 0,05 – 0,10 nm<sup>-1</sup>, na SAXS krivulji čistog PU na Slici 28 a upućuje na široku raspodjelu veličina domena. Dodatak mikropunila u PU matricu postepeno smanjuje intenzitet ovog maksimuma (Slika 28 b, c), dok se taj maksimum u SAXS krivuljama PU/nanopunilo kompozita (Slika 28 d, e, f) s dodatkom nanopunila više ne uočava. Očito je da nanopunilo izaziva strukturne promjene u PU matrici, što je u skladu s prethodno iznesenim rezultatima optičke polarizacijske mikroskopije. Međutim parametri koji se izravno određuju iz izmjerenih intenziteta u SAXS krivuljama sa širokim i/ili blagim maksimumom, mogu biti netočni, kako je pokazano u slučaju nekih polukristalnih polimera. Da bi se odredila točna pozicija maksimuma, primjenjuje se Lorentzova korekcija na SAXS krivulje.<sup>81</sup> Lorentzova korekcija korištena je i u ovom radu kod određivanja domena ili dugih perioda u PU matrici u usporedbi s PU/CaCO<sub>3</sub> kompozitima. Korišten je kvadrirani oblik  $I \cdot S^2$  (ili  $I \cdot Q^2$ ) umjesto multiplikacijskog faktora  $\sin^2\theta$  prema jednadžbi<sup>81-83</sup>:

$$I_1(S) = I(S) \cdot S^2 \quad (51)$$

gdje je  $I(S)$  intenzitet raspršenja, a  $S$  vrijednost vektora raspršenja ( $S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ ). U literaturi<sup>81</sup> je navedeno kako nepostojanje oštrog maksimuma upućuje na nepostojanje regularne nadmolekulne organizacije u polimernim sustavima. Krivulja raspršenja uvijek je zbroj intenziteta raspršenja različitih faza i međudjelovanja između faza. Lorentzove korekcije SAXS krivulja ispitivanih uzoraka prikazane su na Slici 29.



**Slika 29.** Lorentzove korekcije SAXS krivulja čistog PU (a) i kompozita punjenih mikropunilom: 3% RM (b), 18% RM (c), i nanopunilom: 18% U1 (d), 18% U3 (e), 18% 150AM (f). Na maloj umetnutoj slici prikazana je dekonvolucija krivulje čistog PU.

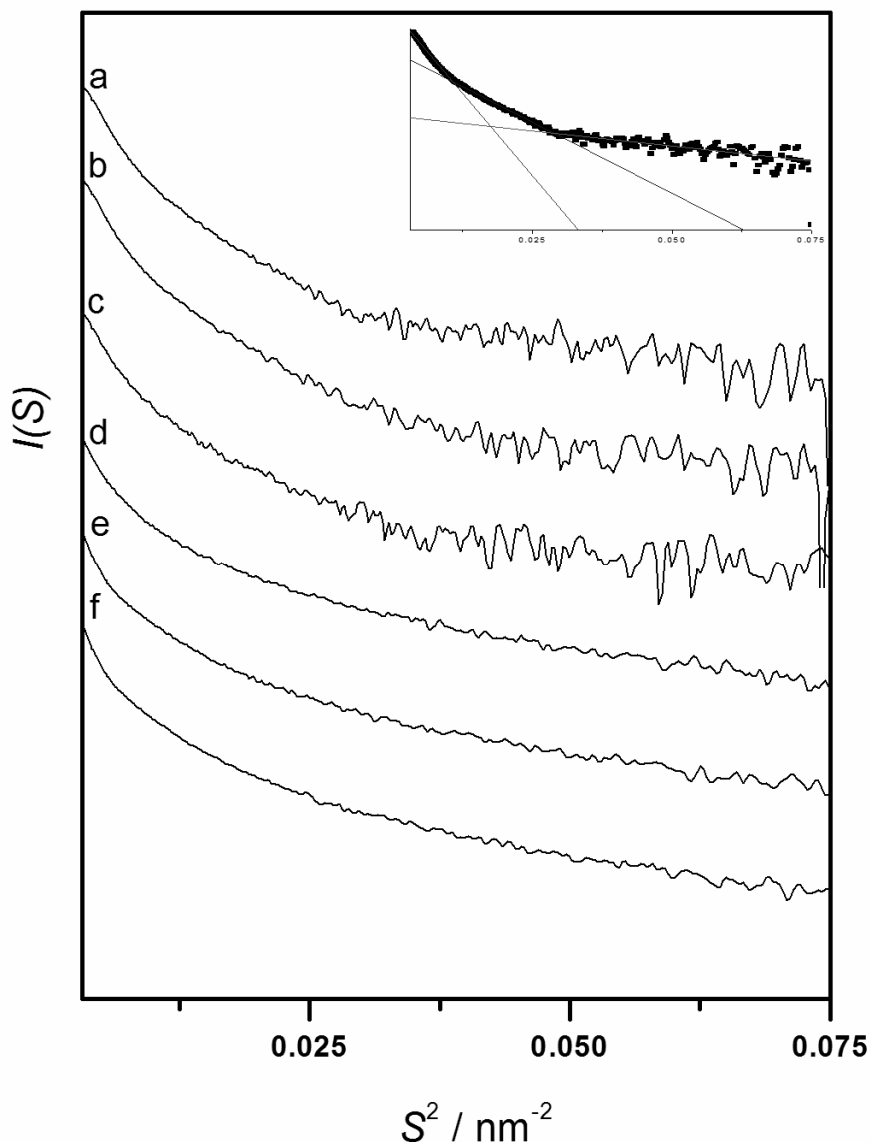
SAXS krivulja čiste PU matrice pokazuje dodatna dva blaga široka maksimuma uz naglašeni prvi maksimum (Slika 29 a), u području  $0,05 - 0,10 \text{ nm}^{-1}$  koji je vidljiv i na nekorigiranim SAXS krivuljama na Slici 28. Zbog preklapanja maksimuma, na manjoj slici umetnutoj u Sliku 29 prikazano je razlučivanje tri različita signala (dekonvolucija). Odnos  $S$  vrijednosti ovih maksimuma (odnos recipročnih vrijednosti interplanarnih razmaka)  $S_1 : S_2 : S_3 = 0,057 : 0,1135 : 0,21 \sim 1 : 2 : 4$ , karakterističan je za lamelnu slagalinu (engl. *lamellar stacking*) s odgovarajućim

vrijednostima dugog razmaka (engl. *long spacing values*) 110nm : 55nm : 30nm. Dugi razmak (engl. *long spacing*)  $d = 110$  nm najintenzivnijeg maksimuma na  $S_1 = 0,057 \text{ nm}^{-1}$  je za jedan red veličine manji od zrna zapaženih u polariziranim mikrografijama ( $\sim 1\mu\text{m}$ ), ali i jedan red veličine veći od uobičajene lamelne debljine (engl. *lamellar thickness*) (tvrđi+meki dio domena)  $\sim 10$  nm.<sup>79</sup> Vrijednost razmaka  $d = 110$  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>79</sup> Lorentz-korigirane krivulje na Slici 29 jasno pokazuju pad intenziteta prvog najvećeg maksimuma s povećanjem količine dodanog mikropunila. U isto vrijeme taj prvi maksimum jedva se može razaznati nakon dodatka nanopunila. Očito,  $\text{CaCO}_3$  nanopunilo utječe na restrukturiranje domena/zrna PU matrice puno jače od  $\text{CaCO}_3$  mikropunila.

U niskom  $S$  području,  $S < 1/R_g$ , gdje je  $R_g$  radijus giracije (engl. *radius of gyration*) – radijus različitih mjera veličine objekta, površine ili skupa točaka, intenzitet raspršenja pridržava se Guinierovog<sup>84</sup>, korisnog odnosa u SAXS analizi koji omogućava dobivanje vrijednosti radijusa giracije:

$$I_1(S) = I(S) \exp(-KR^2\theta^2) \quad (52)$$

gdje  $I(S)$  predstavlja intenzitet raspršenja kod kuta 0,  $R$  je radijus giracije čestice i  $\theta$  je polovica kuta raspršenja.  $K$  je univerzalna konstanta, za homogene sferične čestice  $K = 16\pi^2/3\lambda^2$ . Jednadžba (52) vrlo je korisna jer Guinierov dijagram  $\ln[I(S)]$  vs.  $S^2$ , omogućuje određivanje radijusa giracije,  $R_g$ , iz dobivenog nagiba. Slika 30 ilustrira Guinierov prikaz SAXS krivulja prikazanih na Slici 28. Dok se Guinierov prikaz krivulje čistog PU može aproksimirati kombinacijom triju ravnih pravaca, Guinierovi prikazi krivulja PU/ $\text{CaCO}_3$  kompozita mogu se aproksimirati kombinacijom dvaju ravnih pravaca.



**Slika 30.** Guinierov prikaz SAXS krivulja čistog PU (a); kompozita punjenih mikropunilom: 3% RM (b), 18% RM (c); i nanopunilom: 18% U1 (d), 18% U3 (e), 18% 150AM (f); (mala umetnuta slika prikazuje 3 pravca s različitim nagibima za krivulju čiste PU matrice).

Radijusi giracije određeni iz početnog nagiba ( $R_{g1}$ ), prijelaznog ( $R_{g2}$ ) i završnog nagiba ( $R_{g3}$ ) prikazani su u Tablici 14. Iako se obično određuje samo jedan nagib iz Guinierovog prikaza, Cser<sup>81</sup> je odredio dva karakteristična nagiba na Guinierovim krivuljama. Kombinacija triju ravnih linija (nagiba) je prema Cseru također moguća. Čini se da  $R_{g3} = 6,5$  nm predstavlja debljinu meke kristalne domene,  $R_{g2} = 14,0$  nm predstavlja međusloj tvrde amorfne domene i  $R_{g1} = 21,4$  nm ( $R_{g1} \sim (R_{g2} + R_{g3})$ ) vjerojatno predstavlja lamelarnu debljinu. Stupanj kristalnosti

određen iz ovih vrijednosti ( $w_c = 6,5/21,4 \cdot 100\% = 30,4\%$ ) u dobrom je slaganju sa stupnjem kristalnosti određenim WAXD metodom ( $w_c = 31\%$ ). Prvi radijus giracije u uzorku PU/nanopunilo ( $R_{g1} = 30,3 \dots 31,2$  nm) vjerojatno odgovara trećem maksimumu u Lorentzovom prikazu na Slici 29 ( $\sim 30$  nm). Interesantno je da su vrijednosti trećeg radijusa giracije, kao i debljine domena kristalnih mekih segmenata, jednake za sve uzorke ( $R_{g3} = 6,4 \dots 6,6$  nm).

**Tablica 14.** Radijus giracije  $R_g$

Uzorak	$R_{g1}$ / nm	$R_{g2}$ / nm	$R_{g3}$ / nm
PU	21,4	14,0	6,5
PU+3% RM	21,9	-	6,6
PU+18 % RM	21,1	-	6,4
PU+18%U1	30,7	-	6,5
PU+18%U3	30,3	-	6,6
PU+18%150AM	31,2	-	6,5

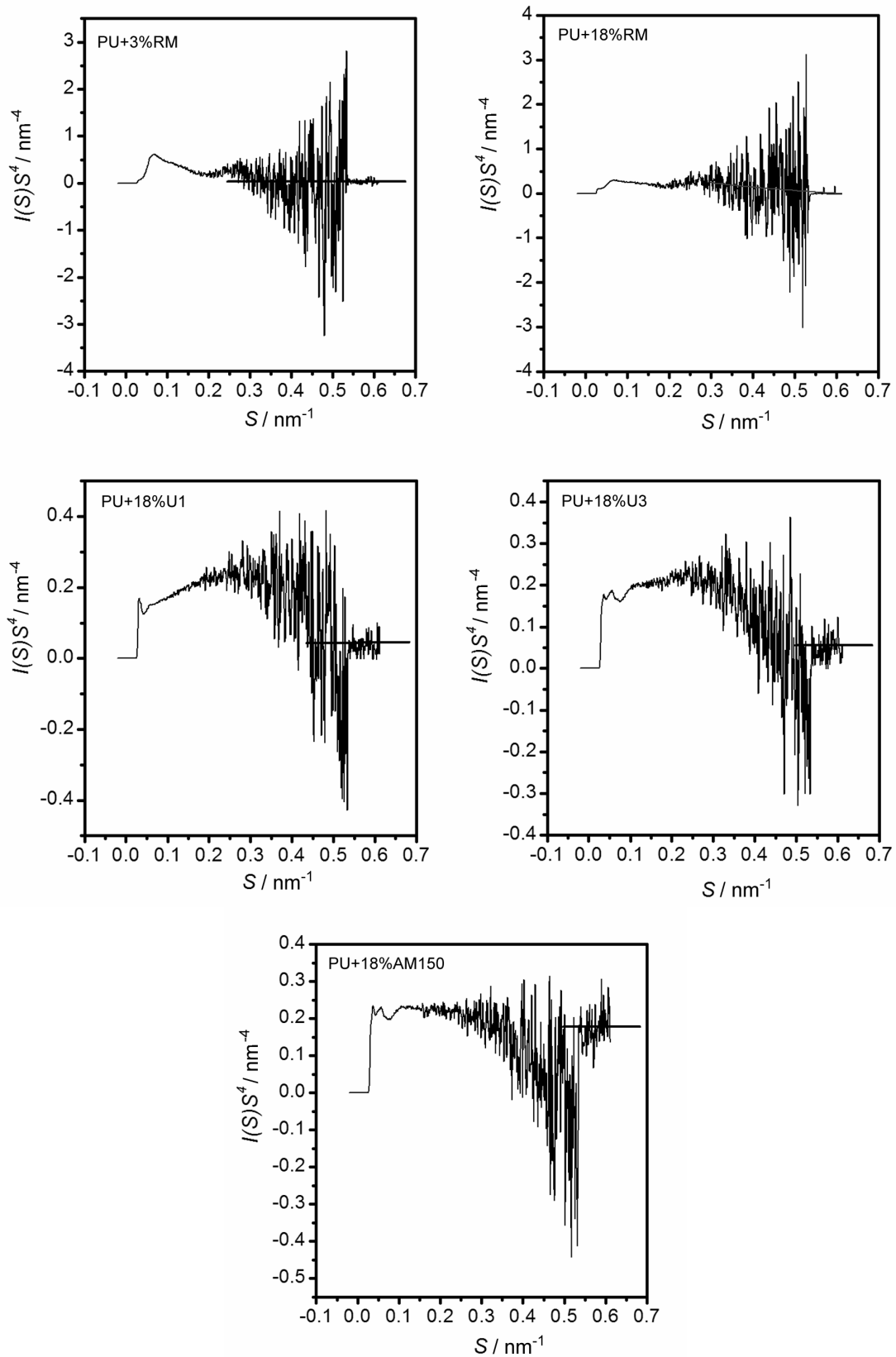
Rezultate raspršenja na višefaznim sustavima proučavani su i pomoću Porodovog zakona.<sup>84</sup> Intenzitet raspršenja kod velikih  $S$  vrijednosti proporcionalan je recipročnoj vrijednosti  $k / S^4$ :

$$I(S)_{S \rightarrow \infty} \sim k / S^4 \quad (53)$$

$k$  je Porodova konstanta:

$$k = \lim_{S \rightarrow \infty} I(S) \cdot S^4 \quad (54)$$

$k$  se određuje iz  $I(S) \cdot S^4$  vs.  $S$  krivulja kod najviših  $S$  vrijednosti (Slika 31).

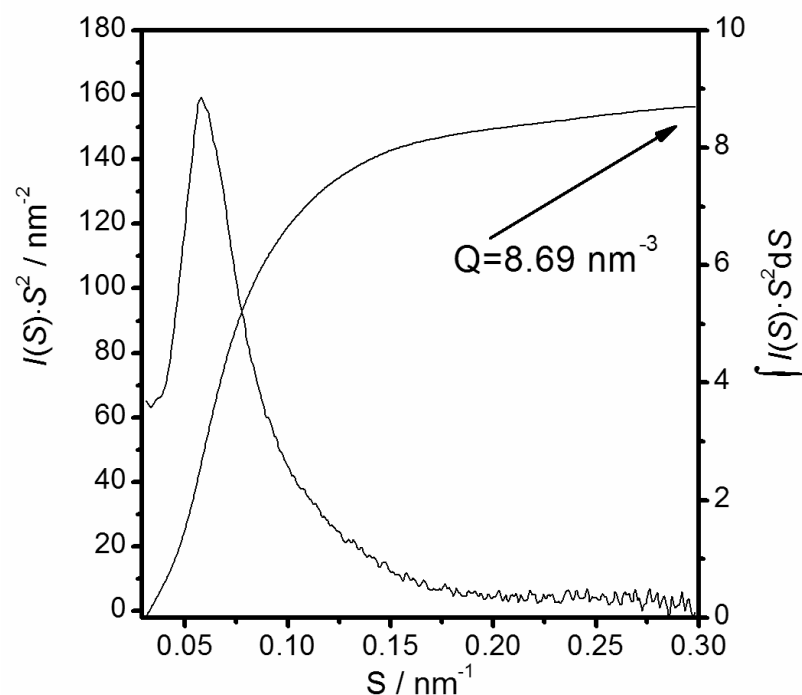


**Slika 31.** SAXS krivulje -  $I(S) \cdot S^4$  vs.  $S$  kompozita punjenih mikropunilom: 3% RM, 18% RM, i nanopunilom: 18% U1, 18% U3, 18% 150AM (kroz najviše  $S$  vrijednosti je povučena aproksimirajuća linija).

S druge strane Porodova invarijanta  $Q$  odgovara:

$$Q \sim \int I(S) \cdot S^2 dS \quad (55)$$

Prema ovoj jednadžbi  $Q$  vrijednosti računaju se integriranjem površine ispod krivulje u  $I(S) \cdot S^2$  vs.  $S$  grafu, u rasponu  $S = 0,03 \text{ nm}^{-1}$  do  $S = 0,30 \text{ nm}^{-1}$  (Slika 32).



**Slika 32.** Lorentz-korigirana SAXS krivulja PU kompozita punjenog s 3% RM, na desnoj y osi prikazan je primjer računanja  $Q$  vrijednosti integriranjem površine ispod krivulje u rasponu od  $S = 0,03 \text{ nm}^{-1}$  do  $S = 0,30 \text{ nm}^{-1}$ .

Površina po jedinici volumena ( $S/V$  u  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) može se procijeniti korištenjem jednadžbe<sup>85</sup>:

$$S/V = \pi \cdot \Phi_s \cdot (1 - \Phi_s) \cdot k/Q \quad (56)$$

gdje je  $\Phi_s$  volumni udio krute faze punila; ako se  $S/V$  vrijednost podijeli s gustoćom punila, dobiva se  $S_{\text{SAXS}}$  u  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



**Tablica 15.** Porodova konstanta  $k$ , Porodova invarijanta  $Q$ , i specifična površina mjerena SAXS i BET metodama.

Uzorak	$k / \text{nm}^{-4}$	$Q / \text{nm}^{-3}$	$S/V / \text{nm}^{-1}$	$S_{\text{SAXS}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
PU+3% RM	0,039	8,69	0,000410	1,11	1,0
PU+18 % RM	0,005	5,69	0,000407	1,10	1,0
PU+18% U1	0,046	4,67	0,004565	12,33	20,0
PU+18% U3	0,057	5,28	0,005004	13,51	65,7
PU+18% 150AM	0,177	6,23	0,013167	35,55	45,0

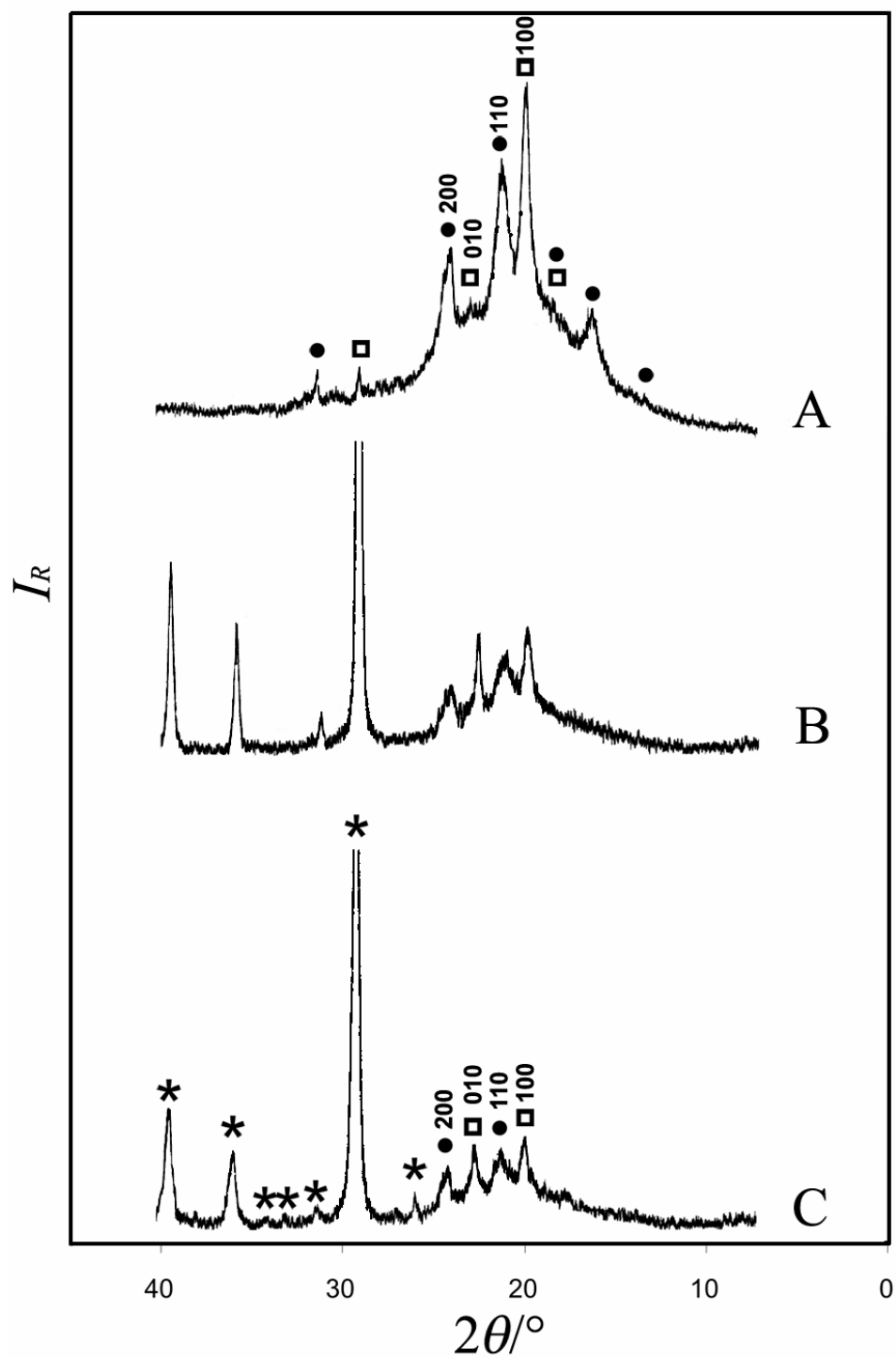
Usporedba vrijednosti specifične površine dobivene različitim metodama (metoda adsorpcijom dušika – BET i SAXS metodom) ukazuje na dobru korelaciju između metoda. Velika razlika pojavljuje se samo kod kompozita s U3 punilom što se može objasniti najviše naglašenom aglomeracijom U3 punila u kompozitu u usporedbi s aglomeracijom drugih punila. Predobrada U3 punila AMPTS silanom (150AM) smanjuje mogućnost aglomeracije punila, i vjerojatno zbog toga SAXS metoda pokazuje sličnije vrijednosti specifične površine predobrađenog punila u usporedbi s BET metodom.

#### 4.5.3. WAXD analiza

Fazna struktura čiste PU matrice i PU/CaCO<sub>3</sub> kompozita određena je WAXD analizom. Difraktogram čistog PU pokazuje djelomično kristalasti PU s nekoliko oštih maksimuma ( $d = 0,635; 0,527; 0,467; 0,437; 0,413; 0,383; 0,365; 0,328; 0,306$  i  $0,284$  nm) superponiranih na amorfnom širokom maksimumu u području  $2\theta = 10 - 35^\circ$  (Slika 33). Dodatak nanopunila mijenja intenzitet i širinu maksimuma kristalne faze na difraktogramu. Nakon dodatka nanopunila maksimum na  $0,527$  nm nestaje, dok maksimum na  $0,383$  nm postaje intenzivniji. Širenje dva maksimuma ( $0,413$  nm i  $0,365$  nm) na difraktogramima PU/U1 i PU/U3 kompozita (Slika 33 B, C) upućuje na činjenicu da dodatak nanopunila utječe na različite brzine kristalizacije u različitim kristalnim smjerovima ili na simultano postojanje dvaju kristalnih faza u PU matrici. Analiza difraktograma ukazuje također i na drugu pretpostavku kao

vjerojatniju, tj. na kristalizaciju meke poliesterske i polieterske domene u PU matrici. Kristalizacija domene tvrdog segmenta čini se manje vjerojatna, jer samo tri maksimuma ( $d = 0,413; 0,383; 0,365$  nm) u PU difraktogramu odgovaraju tvrdom segmentu (MDI/BDO) prema podacima Bogart et al. ( $0,417; 0,380; 0,353$  nm).<sup>86</sup> Dva proširena maksimuma odgovaraju 110 i 200 refleksijama kristalnih poliesterskih domena poli- $\epsilon$ -kaprolaktona (PCL)<sup>87-89</sup>, ili 110 i 020 refleksijama poli(etilen-adipata) (PEA).<sup>90,91</sup> S druge strane, opažena dva uska maksimuma ( $0,437$  i  $0,383$  nm) odgovaraju 100 i 110 refleksijama poli(tetrametilen-oksida) (PTMeO) ili poli(tetrametilen-glikola) (PTMG).<sup>89,92,93</sup>

Očito je da prisutnost nanopunila u PU kompozitu utječe na nukleaciju i rast kristala domena poliesterskog segmenta. Dok veličina kristalita  $L_{100}$  polieterskih domena varira od 87 do 117 nm (što dobro odgovara dugoj periodi 110 nm – utvrđenoj SAXS analizom), veličina  $L_{110}$  kristalita poliesterskih domena smanjuje se sa 51 nm u čistom PU (što dobro odgovara vrijednosti 55 nm drugog širokog maksimuma na Lorentz-korigiranoj SAXS krivulji čistog PU) na 30 nm. Iz svega navedenog zaključeno je da se čestice nanopunila radije smještaju u domene mekog segmenta poliuretana i da smanjuju veličinu kristalita poliesterskih domena. Smještanje nanopunila u poliesterskim domenama moglo bi biti posljedica optimalnijih uvjeta adhezije nanočestica s poliesterskim segmentima u PU matrici.



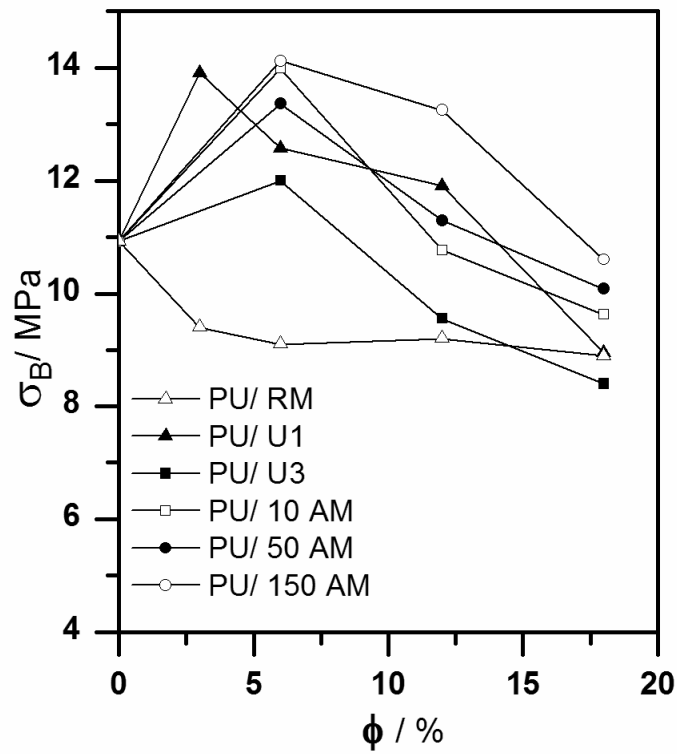
**Slika 33.** WAXD krivulje: A - čistog PU; B - PU kompozita s 18% U1 punila; C - PU kompozita s 18% U3 punila.

## 4.6. Mehanička svojstva

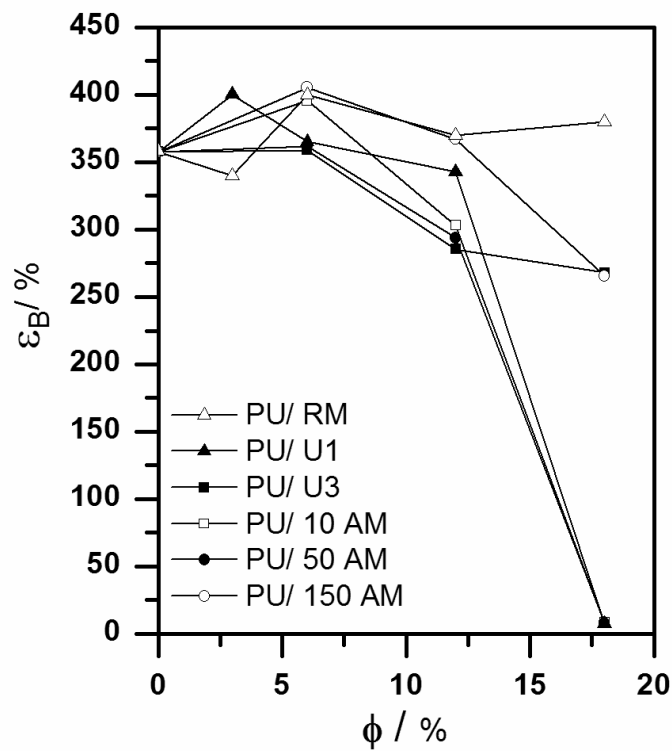
### 4.6.1. Mehanička svojstva PU kompozita

Rezultati rasteznih ispitivanja – prekidne čvrstoće ( $\sigma_B$ ) odnosno prekidnog istezanja ( $\varepsilon_B$ ) prikazani su na Slici 34 odnosno na Slici 35. Prekidnu čvrstoću punjenih polimera teško je predvidjeti jer izrazito ovisi o lokalnim interakcijama između polimera i punila. Neki su istraživači<sup>94-97</sup> pokazali da postoje dva osnovna ponašanja punjenih polimera tj. promjena prekidne čvrstoće u odnosu na količinu dodanog punila. Gornje-granično ponašanje (engl. *upper bound response*) podrazumijeva jaku adheziju između matrice i punila, gdje dodatak punila do optimalnog udjela povećava relativnu rasteznu čvrstoću kompozita do određenog maksimuma, dok se daljnjim povećanjem udjela ona snižava. Donje-granično ponašanje (engl. *lower bound response*) podrazumijeva slabu adheziju, ili nepostojanje adhezije između matrice i punila. U ovom slučaju dodatak punila snižava relativnu rasteznu čvrstoću kompozita. Međutim, većina polimernih kompozita pokazuje ponašanje negdje između ove dvije krajnosti.

Izračunati parametri adhezije kompozita PU/nanopunilo u Tablici 9, koji su bliži efektivnoj adheziji tj. pokazuju nižu energiju međupovršine i optimalan rad adhezije, predviđaju gornje-granično ponašanje, tj. pojačane interakcije. Donje-granično ponašanjem očekuje se za PU/mikropunilo kompozite zbog slabijih međudjelovanja na međupovršini. Rezultati na Slici 34 u dobroj su korelaciji s predviđanjima i izračunatim parametrima adhezije.



**Slika 34.** Rastezna prekidna čvrstoća PU/CaCO<sub>3</sub> kompozita u ovisnosti o udjelu CaCO<sub>3</sub> punila.



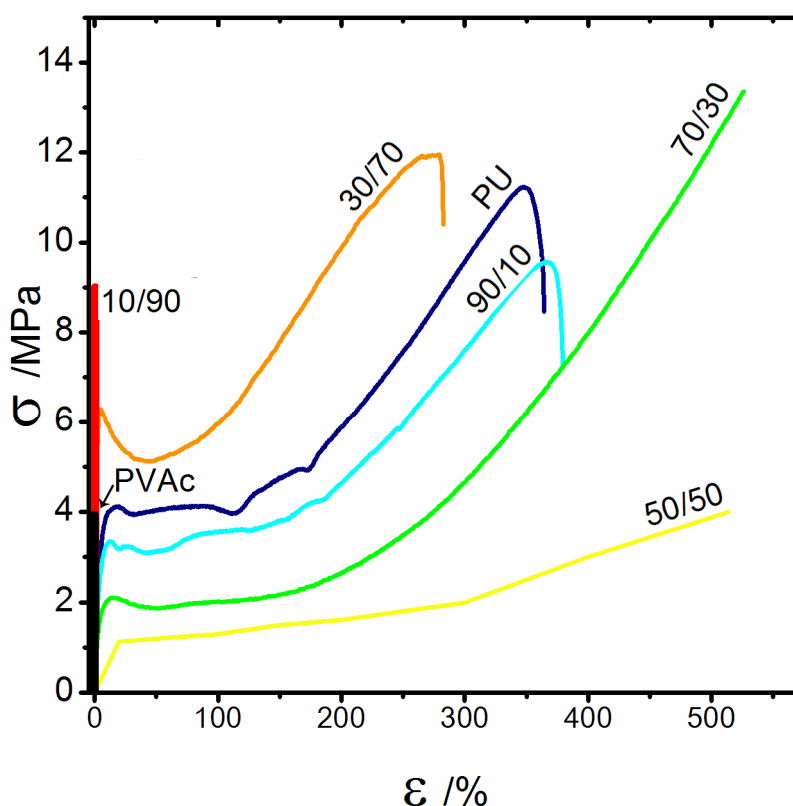
**Slika 35.** Rastezno prekidno istezanje PU/CaCO<sub>3</sub> kompozita u ovisnosti o udjelu CaCO<sub>3</sub> punila.

PU kompoziti punjeni  $\text{CaCO}_3$  nanopunilom pokazuju poboljšanu prekidnu čvrstoću u usporedbi s kompozitima s  $\text{CaCO}_3$  mikropunilom. Također, kompoziti sa silanom modificiranom površinom nanopunila U3 (10AM, 50AM, 150AM) imaju poboljšanu prekidnu rasteznu čvrstoću u odnosu na neobrađeno punilo zbog jačih interakcija između PU matrice i silanom predobrađenog punila (Slika 34). Rastezno prekidno istezanje prikazano na Slici 35 snižava se dodatkom nanopunila vjerojatno zbog problema aglomeracije. PU kompoziti s U1 (80 nm) nanopunilom imaju bolja mehanička svojstva od kompozita s U3 (20 nm) zbog činjenice da U3 punilo stvara više aglomerata koji predstavljaju „slaba mjesta“ gdje prije dolazi do popuštanja. Široka upotreba nanokompozita bazira se na činjenici da se zbog interakcija na nanorazini očekuje multifunkcionalnost u svojstvima npr. istovremeno poboljšanje i čvrstoće i prekidnog istezanja, kao npr. u kompozitu sa silanski predobrađenim punilom PU/150AM na Slici 34 i Slici 35. Standardna punila obično poboljšavaju ili čvrstoću ili istezanje, kao što je to slučaj s kompozitom punjenim mikropunilom (PU/RM) ili neobraobrađenim nanopunilom koje stvara aglomerate (PU/U3). Iako neobrađeno nanopunilo U3 i silanom predobrađeno punilo (U3150AM) imaju slične slobodne energije površine (Tablica 8), koje onda računanjem daju i slične vrijednosti rada adhezije (Tablica 9), rezultati pokazuju da silanom predobrađena punila uzrokuju značajan porast u mehaničkim svojstvima u odnosu na neobrađeno punilo. Rezultat porasta mehaničkih svojstava objašnjava se dokazanom povećanom funkcionalnošću površine (Slika 13) radi stvaranja silanske „ljestvaste“ strukture na površini punila. Također je moguće da silanska struktura stvara neku vrstu interpenetrirane mreže s PU matricom uzajamnom interdifuzijom polisiloksan lanaca i matrice.<sup>98</sup> Na taj način poboljšavaju se mehanička svojstva kompozita. Nadalje, moguće je da nisko-molekulni oligomerni lanci silana adsorbirani na površini punila (vezani fizikalnim silama za površinu – a ne kemijskim silama), difundiraju u polimernu matricu i ponašaju se kao plastifikatori<sup>23</sup>, te na taj način povećavaju prekidno istezanje kompozita. Rezultati pokazuju da kada se dodaje veća količina punila prekidna čvrstoća, kao i prekidno istezanje se smanjuju. Sniženje čvrstoće i prekidnog istezanja može se povezati s povećanom vjerojatnosti lomljenja i razdvajanja aglomeriranih nanočestica.<sup>63</sup> Optimalni udio punila u ispitivanim PU kompozitima iznosio je 6 vol. %. Slični rezultati porasta rastezne čvrstoće nanokompozita objašnjeni su stvaranjem djelomično stegnute (engl. *constrained*)

strukture koja je tipična za nanokompozite, gdje je omogućen bolji prijenos napreznja kroz kompozit zbog jakih interakcija na međupovršini između nanočestica i polimerne matrice.<sup>62</sup>

#### 4.6.2. Mehanička svojstva PU/PVAc polimernih mješavina

Mehanička svojstva, kao i druga svojstva, polimernih mješavina predodređena su različitim faktorima kao što su karakteristike komponenata, sastav, struktura, te međufazna međudjelovanja na međupovršini, tj. adhezijom između faza. Rezultati rasteznih ispitivanja polimernih mješavina bez i s dodatkom neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  nanopunila (U1) i punila predobrađenih radijacijskim cijepljenjem, koje dijelom stvara cijepljeni PVAc na površini (U1 g-PVAc), kao i kombiniranom predobradom, prvo silanom AMPTS a zatim cijepljenjem (U1 AM-g-PVAc), prikazani su u Tablici 16. Reprezentativne krivulje napreznje-istezanje čistih PU i PVAc polimera i njihovih polimernih mješavina prikazane su na Slici 36.



**Slika 36.** Reprezentativne krivulje napreznje-istezanje čistih PU i PVAc polimera i njihovih polimernih mješavina PU/PVAc (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90).

Dobro je poznato da fino dispergirani elastomer unutar krute polimerne matrice može efikasno poboljšati žilavost polimerne mješavine.<sup>99</sup> Iz rezultata u Tablici 16 vidljivo je da nepunjene polimerne mješavine PU/PVAc u sastavu 50/50 pokazuju vrlo nisku prekidnu rasteznu čvrstoću u usporedbi sa svim ostalim sastavima bez obzira na činjenicu da su faze u mješavini potpuno mješljive što je potvrđeno DSC analizom (Slika 23).

Ovaj rezultat ukazuje na činjenicu da se najbolja mehanička svojstva ne ostvaruju za potpuno mješljive polimerne mješavine, već u mješavinama u kojima se sačuvala fina disperzija elastomerne faze u krutoj matrici.<sup>99-102</sup> Pri tome su važne interakcije na međupovršini koje se ostvaruju dodatkom kompatibilizatora. U ovim ispitivanjima očekuje se da nanopunilo, kada je smješteno na međupovršini radi optimalne energije površine koja se postiže predobrađom, ima ulogu kompatibilizatora. Kao posljedica očekuje se finija morfologija PU/PVAc/CaCO<sub>3</sub> mješavine i bolja mehanička svojstva u usporedbi s nepunjenim sustavom.

U istraživanim polimernim mješavinama dodatak elastomerne poliuretanske faze u poli(vinil-acetatnu) matricu općenito povećava čvrstoću i prekidno istezanje (Tablica 16). Dodatak manje količine (3 i 6 vol%) neobrađenog (U1) i predobrađenih (U1 g-PVAc, U1 AM-g-PVAc) CaCO<sub>3</sub> punila u PU/PVAc polimernu mješavinu sastava 10/90 snižava prekidnu rasteznu čvrstoću, dok ju veće količine (12 i 18%) značajno povećavaju (Tablica 16, Slike 37, 38). Pri tom je znatno jači efekt poboljšanja elastičnih svojstava kao i žilavosti, uz porast čvrstoće u odnosu na PU/PVAc nepunjenu polimernu mješavinu sastava 10/90, postignut dodatkom CaCO<sub>3</sub> nanopunila koje je kombinirano predobrađeno (U1 AM-g-PVAc) u usporedbi s manjim efektom punila koje je obrađeno samo radijacijskim cijepljenjem (Slika 38).



$\sigma_B$  / MPa

Punilo%	0/100 (PVAc)		10/90		30/70		50/50		70/30		90/10		100/0 (PU)	
	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc
0		4,0		9,4		4,2/9,9		3,6		12,5		8,4		8,6
3	3,2	7,7	5,5	6,2	2,0/7,0	3,5/9,6	4,4/9,3	2,3	2,9	3,2			11,9	
6	4,3	13,7	5,7	9	1,7/7,0	4,7/10,0	2,5/7,1	6,6	3,6	2,3	17,3	14,9	22,1	33,0
12	3,2	10,5	13,4	10,5	3,1/7,1	3,9/7,9	3,2/7,4	6,8	3,6	2,9			13,6	
18		16,5	8,9	10,1	7,8	6,1	5,6	4,8	5,7	3,8	16,6	19,9	17,1	32,1
														26,5

 $\epsilon_B$  / %

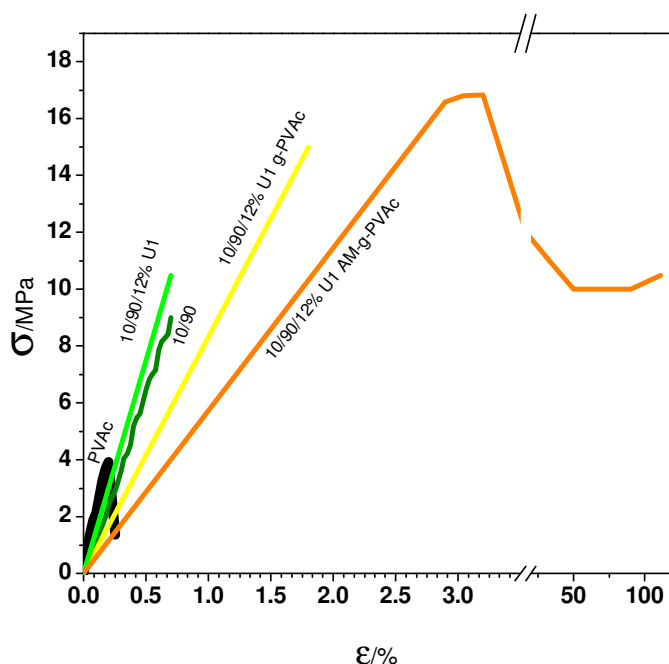
Punilo%	0/100 (PVAc)		10/90		30/70		50/50		70/30		90/10		100/0 (PU)	
	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc
0		0,2		0,9		37,1/283		528		529		400		369
3	0,1	0,5	1,0	0,9	450/297	354/319	420/264	505	547	490			460	
6	0,2	1,2	1,0	1,0	460/371	326/250	442/372	537	531	388	608	466	586	710
12	0,2	1,0	1,0	111,0	445/443	405/371	416/405	593	545	492			417	
18		1,3	164,0	87,0	430	531	484	493	353	531	546	516	461	639
														561

## E / MPa

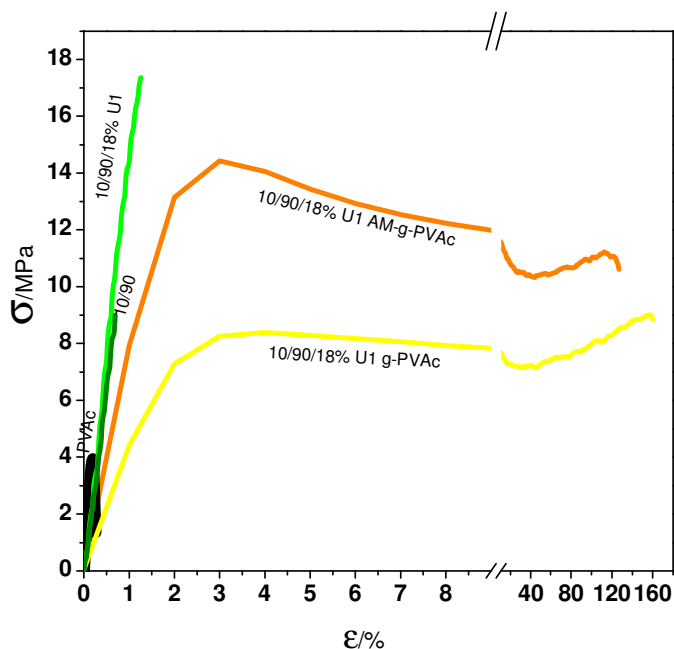
Punilo%	0/100 (PVAc)		10/90		30/70		50/50		70/30		90/10		100/0 (PU)	
	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc	U1	U1 g-PVAc U1 AM-g-PVAc
0		1072		1170		11,9/114,0		17,9		39,0		51,7		66,3
3	532	1550	1044	1375	4,6/25,6	11,1/73,7	19,3/94,3	8,0	10,0	9,6			88,4	
6	833	793	1302	1510	4,7/12,4	16,7/125,8	5,8/12,3	29,8	15,6	3,9	78,3	85,3	94,4	137,0
12	992	1383	913	594	4,6/5,2	3,8/19,0	4,9/9,4	27,5	10,3	5,3			91,0	
18		1300	272	513	12,3	5,7	4,1	14,9	23,8	6,1	96,3	147,8	115,2	133,35
														116,5

crveni podatci - mjereni brzinom 5 mm/min  
 crni podatci - mjereni brzinom 25 mm/min

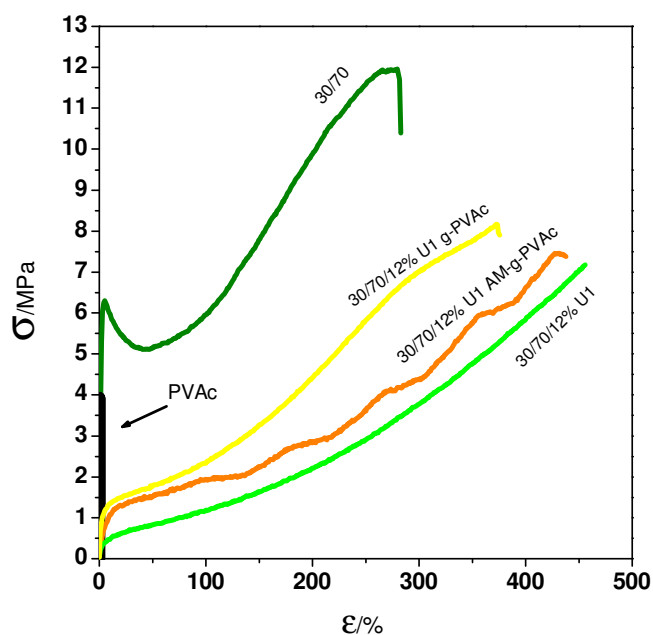
**Tablica 16.** Rezultati rasteznih ispitivanja PU/PVAc polimernih mješavina, te PU kompozita i PVAc kompozita. (prekidna čvrstoća  $\sigma_B$ , prekidno istežanje  $\epsilon_B$  i modul E).



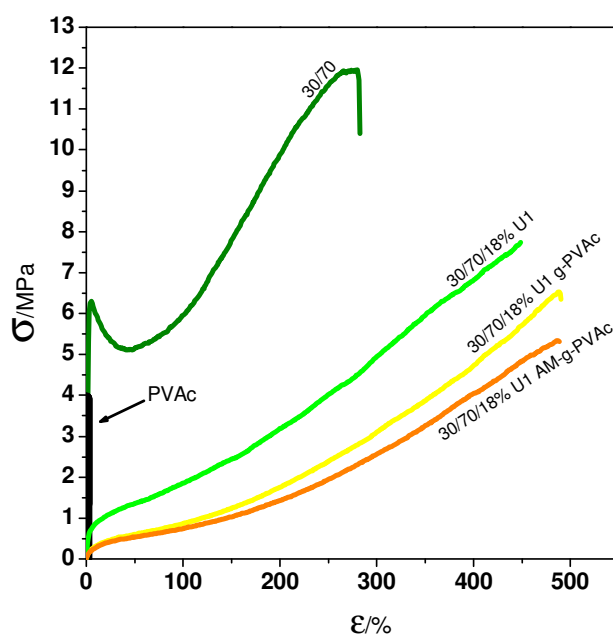
**Slika 37.** Reprezentativne krivulje naprezanje-istezanje čistog PVAc polimera i PU/PVAc (10/90) polimernih mješavina bez i s dodatkom 12% neobrađenog (U1) i  $\text{CaCO}_3$  punila predobrađenih radijacijskim cijepljenjem (U1 g-PVAc) i kombiniranom predobradom silanima i radijacijskim cijepljenjem (U1 AM-g-PVAc).



**Slika 38.** Reprezentativne krivulje naprezanje-istezanje čistog PVAc polimera i PU/PVAc (10/90) polimernih mješavina bez i s dodatkom 18% neobrađenog (U1) i  $\text{CaCO}_3$  punila predobrađenih radijacijskim cijepljenjem (U1 g-PVAc) i kombiniranom predobradom silanima i radijacijskim cijepljenjem (U1 AM-g-PVAc).



**Slika 39.** Reprezentativne krivulje naprezanje-istezanje čistog PVAc polimera i PU/PVAc (30/70) polimernih mješavina bez i s dodatkom 12% neobrađenog (U1) i  $\text{CaCO}_3$  punila predobrađenih radijacijskim cijepljenjem (U1 g-PVAc) i kombiniranom predobradom silanima i radijacijskim cijepljenjem (U1 AM-g-PVAc).



**Slika 40.** Reprezentativne krivulje naprezanje-istezanje čistog PVAc polimera i PU/PVAc (30/70) polimernih mješavina bez i s dodatkom 18% neobrađenog (U1) i  $\text{CaCO}_3$  punila predobrađenih radijacijskim cijepljenjem (U1 g-PVAc) i kombiniranom predobradom silanima i radijacijskim cijepljenjem (U1 AM-g-PVAc).

Razlog povećanog efekta kombinirane predobrade može biti u dokazanoj činjenici da silaniranje površine povećava funkcionalnost površine a radijacijsko cijepljenje dodatno optimira (snižava) energiju površine punila. U sastavu mješavine 10/90/18 neobrađeno punilo U1 uzrokuje izraziti porast rastezne čvrstoće ali mješavina ostaje krta, kao i nepunjena mješavina. Veći udio elastomernog poliuretana već u nepunjenoj PU/PVAc mješavini sastava 30/70 (Slika 36) izrazito povećava prekidnu elastičnost ( $\epsilon = \sim 250 \%$ ), a time i žilavost, u odnosu na 10/90 nepunjenu mješavinu ( $\epsilon = \sim 1 \%$ ). Međutim, dodatak punila (neobrađenog kao i predobrađenog) u polimernu mješavinu PU/PVAc s više udjela PU faze (30/70) znatno snižava čvrstoću kao i žilavost punjene polimerne mješavine uz samo izvjesni porast elastičnosti.

U skladu s tim, iz mehaničkih rezultata se može zaključiti da je znatno veći pozitivni kompatibilizacijski efekt punila u smislu porasta, čvrstoće, žilavosti i elastičnosti u mješavini s manjim udjelom PU faze (PU/PVAc = 10/90), nego u mješavini s većim udjelom PU faze (PU/PVAc = 30/70). Razlog takvog ponašanja može se objasniti DSC rezultatima u kojima smjesa koja pokazuje bolja mehanička svojstva (10/90/18 U1 AM-g-PVAc na Slici 38) pokazuju jasnu prisutnost dvije faze tj. (manji) prijelaz od PU faze (na  $\sim -40^\circ\text{C}$ ) i prijelaz od PVAc faze (na  $\sim +35^\circ\text{C}$ ). Istovremeno DSC termogram punjene smjese, koja pokazuje lošija mehanička svojstva 30/70/18 U1 AM-g-PVAc na Slici 40 ima samo jedan prijelaz (na  $\sim +5^\circ\text{C}$ ) koji karakterizira potpuno mješljivi sustav.

Navedeni rezultati potvrđuju pretpostavku da se bolja mehanička svojstva ostvaruju u polimernim mješavinama koje sadrže fino dispergiranu faznu strukturu gdje je ostvarena interakcija na međupovršini i gdje punilo ima ulogu kompatibilizatora kao u slučaju kombinirano predobrađenog punila U1 AM-g-PVAc.

Izračunati koeficijent kvašenja za kombinirano predobrađeno punilo U1 AM-g-PVAc koje se nalazi u optimalnom području  $-1 < \omega < 1$  (Tablica 12) u skladu je s gornjim rezultatima gdje punilo djeluje kao kompatibilizator. U polimernim mješavinama se dodatkom kompatibilizatora poboljšava dispergirano elastoimerne faze u kontinuiranoj fazi radi porasta interakcija. Izrazito poboljšanje mehaničkih svojstava punjenih PU/PVAc mješavina, tj. porast čvrstoće, elastičnosti i žilavosti (površina ispod krivulje) u odnosu na nepunjene mješavine potvrdilo je očekivanja na temelju

izračunatih koeficijenata kvašenja  $\alpha$  (Tablica 12), kada se kombinirano predobrađeno punilo smješta na međupovršini i ima ulogu kompatibilizatora. To je naročito izraženo u nemješljivoj mješavini sastava 90/10 (Slika 38). Predobrađena punila učinkovitija su u kompatibilizaciji polimerne mješavine i imaju jači učinak na povećanje žilavosti od neobrađenog punila. Taj efekt naglašeniji je s većim udjelima punila. Kod PU/PVAc 30/70 polimerne mješavine punilo uzrokuje poboljšanje mješljivosti PU i PVAc faze do te mjere da potpuno razrušava disperziju elastomerne PU faze u PVAc matrici (što je bilo potvrđeno i DSC mjerenjima) i stvara potpuno mješljivu polimernu mješavinu s mehaničkim svojstvima koja su se međutim pokazala kao lošija od svojstava polimerne mješavine bez punila.

Rezultati mehaničkih ispitivanja općenito su potvrdili da dodatak PU polimera u PVAc matricu znatno povećava čvrstoću mješavine u ovisnosti o kompoziciji mješavine. Manji udio elastomerne PU komponente u PVAc matrici (10/90) povećava rasteznu čvrstoću na  $\sim 9$  MPa u odnosu na početnu  $\sim 5,5$  MPa, ali mješavina je i dalje krta ( $\epsilon = \sim 1\%$ ) i vrlo male žilavosti. Veći udio PU komponente (30/70) mijenja znatnije svojstva mješavine s izrazitim porastom elastičnosti ( $\epsilon = \sim 250\%$ ) i žilavosti (površina ispod krivulje  $\sigma$  vs.  $\epsilon$ ) i s porastom čvrstoće na  $\sim 11,5$  MPa u odnosu na početnu  $\sim 5,5$  MPa. Očito je da je potreban veći udio elastomerne komponente da se svojstva mješavine znatnije promijene. Zanimljivo je analizirati efekt neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  nanopunila U1, koji u mješavini 10/90 izrazito povećava rasteznu čvrstoću (od početne  $\sim 9$  MPa na  $\sim 17$  MPa), ali punjena mješavina zadržava izrazitu krtost i malu elastičnost. Suprotno tome, neobrađeno punilo u mješavini 30/70 snižava rasteznu čvrstoću od  $\sim 11,5$  MPa na  $\sim 6$  MPa, ali povećava elastičnost od  $\sim 250\%$  na  $\sim 450\%$ . Rezultati izračuna koeficijenta kvašenja istovremeno indiciraju da neobrađeno nanopunilo U1 nije smješteno na međupovršini već u PVAc fazi. Navedeno objašnjava da je efekt neobrađenog punila znatno jači u mješavini s većim udjelom PVAc faze. Istovremeno predobrada punila U1 radijacijskim cijepljenjem (U1 g-PVAc) i/ili kombinacijom silaniranja i radijacijskog cijepljenja (U1 AM-g-PVAc) mijenja energiju i/ili funkcionalnost površine te se punilo preferirano smješta na međupovršinu. Međutim, u polimernoj mješavini s manjim udjelom PU faze (10/90) efekt punila, naročito kombinirano predobrađenog  $\text{CaCO}_3$ , je puno značajniji u smislu poboljšanja elastičnosti i žilavosti, nego u slučaju PU/PVAc mješavine (30/70) gdje punilo povećava elastičnost, ali djeluje suprotno nego u slučaju mješavine (10/90) tj.

izrazito snižava čvrstoću. Navedeni rezultati dobro ilustriraju važnost ciljanih površinskih karakteristika nanopunila postignutih predobradom za svojstva polimerne mješavine. Optimalno smještanje nanopunila na međupovršini i efekt kompatibilizacije nemješljive polimerne mješavine koja zadržava faznu strukturu rezultira optimalnim poboljšanjem svojstava dane polimerne mješavine.

## **5. ZAKLJUČCI**

## 5. Zaključci

### Strukturna i morfološka analiza punila

- Rezultati FTIR analize i EDX elementarne analize površine punila prije i nakon predobrade odabranim AMPTS silanom, potvrdili su promjenu strukture površine  $\text{CaCO}_3$  punila, čime je ostvaren cilj predobrade tj. funkcionalizacija površine u smislu stvaranja netopive polisiloksanske mreže koja se potencijalno može i vezati za površinu punila koja inicijalno sadrži tragove vode.
- Cilj predobrade radijacijskim cijepljenjem da se stvori cijepljeni PVAc na površini punila i time optimira (snizi) visoka energija površine inicijalnog  $\text{CaCO}_3$  punila postignut je jer je dokazana prisutnost netopivog sloja cijepljenog PVAc na površini.
- U kombiniranoj predobradi, prvo silaniranjem pa zatim radijacijskim cijepljenjem, koja je provedena s namjerom da se površina  $\text{CaCO}_3$  punila funkcionalizira i dodatno optimira energija površine, FTIR i EDX rezultati potvrđuju da je stvorena netopiva kombinirana struktura siloksana i cijepljenog PVAc na površini punila.
- Analiza specifične površine punila  $S_{\text{BET}}$ , raspodjele veličina čestica i morfologije primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pokazala je da  $\text{CaCO}_3$  nanopunila inicijalne nanoveličine primarnih čestica 80 nm i 20 nm pokazuju izrazitu sklonost aglomeraciji s aglomeratima reda veličine mikrodimenzija, čija prisutnost znatno proširuje krivulju distribucije čestica, koja se bitno ne mijenja predobradom površine punila.
- Značajna promjena nakon predobrade površine punila radijacijskim cijepljenjem, kao i kod kombinirane predobrade silaniranjem i radijacijskim cijepljenjem uočena je kao značajno sniženje specifične površine punila. Takvo drastično smanjenje, inače velike specifične površine nanopunila, nije uočeno kod predobrade površine samo silanom, osim u manjoj mjeri kod velikih koncentracija silana. Smanjenje specifične površine punila u korelaciji je s promjenama morfologije koje indiciraju penetraciju silanskih i PVAc lanaca u pore punila.



### **Međupovršina u PU/CaCO<sub>3</sub> kompozitu**

- Optimiranje fenomena međupovršine u punjenim kompozitima koje ovisi o promjeni energije površine punila, kao i o funkcionalizaciji površine predobradom, s ciljem optimiranja rada adhezije, energije međupovršine i koeficijenta kvašenja može se postići primjenom nanočestica umjesto mikročestica, kao i ciljanom predobradom površine nanopunila.
- Rezultati pokazuju trend porasta rada adhezije u PU nanokompozitu koji je indikacija jačih interakcija na međupovršini, pa posljedično i porasta čvrstoće kompozita kada se dodaju nanočestice u odnosu na standardne mikročestice punila.
- U radu je uočen problem aglomeracije CaCO<sub>3</sub> nanopunila koji nije adekvatno riješen, naročito kod dodatka čestica primarne veličine 20 nm koje u usporedbi s česticama primarne veličine 80 nm, iz razloga jake aglomeracije snizuju rad adhezije.
- Problem aglomeracije jedan je od ključnih problema općenito u pripravi nanokompozita i nije do sada adekvatno riješen u pripravi PU kompozita punjenih aglomeratima nanočestica. Iz tog razloga odabrano je punilo nižeg stupnja aglomeracije primarne veličine čestica 80 nm, umjesto punila veličine čestica 20 nm.
- Predobrada CaCO<sub>3</sub> punila primarne veličine čestica 80 nm AMPTS silanom, koja je aktivirala površinu netopivim silanskim strukturama na površini, nije bitno promijenila energiju površine punila, koja je niža od inicijalne, ali je i dalje ostala relativno visoka. Rezultanta je nešto niži rad adhezije nakon predobrade u odnosu na inicijalni prije predobrade.
- Porast udjela polarne komponente u energiji površine posljedica je stvaranja silanske strukture dokazane FTIR analizom.
- Viša energija međupovršine PU kompozita, nakon silanske predobrade u odnosu na inicijalno punilo, upućuje na nezadovoljavanje uvjeta efektivne adhezije koja zahtijeva minimalnu energiju međupovršine.

### **Međupovršina u PU/PVAc/CaCO<sub>3</sub> polimernoj mješavini**

- Dodatak neobrađenog CaCO<sub>3</sub> punila primarne veličine čestica 80 nm u PU/PVAc polimernu mješavinu mijenja parametre adhezije na međupovršini koji su još uvijek karakterizirani relativno visokom energijom međupovršine, naročito u kontaktu s PU matricom.

- Predobrada punila radijacijskim cijepjenjem koje stvara sloj cijepjenog PVAc-a na površini punila i znatno snizuje energiju površine punila izrazito snizuje vrijednosti energije međupovršine u punjenoj PU/PVAc mješavini u odnosu na neobrađeno punilo. To je dobra indikacija optimiranja međupovršine u punjenoj polimernoj mješavini koji se postiže ciljanom predobradom punila.
- Kombinirana predobrada punila koja na površini stvara silanske strukture i cijepjeni PVAc snizuje energiju uz dodatnu funkcionalizaciju površine, time se snizuje energija međupovršine i indicira približavanje uvjetima optimalne (efektivne) adhezije na međupovršini punjenih PU/PVAc polimernih mješavina.
- Pozitivna vrijednost ali i sniženje vrijednosti koeficijenta kvašenja bliže nuli posebno u kontaktu s PU matricom, nakon kombinirane predobrade punila, za razliku od negativnih vrijednosti istog punila u kontaktu s PVAc matricom, predstavlja dobru indikaciju približavanja uvjetima optimalne termodinamičke adhezije na međupovršini punila nakon predobrade.
- Kompatibilizacija nemješljivih PU/PVAc polimernih mješavina dodatkom punila optimalne energije površine može se postići ciljanom kombiniranom predobradom površine  $\text{CaCO}_3$  punila, koja optimira vrijednosti koeficijenta kvašenja i stvara termodinamički optimiranu međupovršinu, koja predviđa smještanje punila na međupovršinu između polimernih faza.
- Primjena anorganskih nanopunila kao kompatibilizatora u polimernim mješavinama predstavlja relativnu novost u istraživanjima zadnjih godina, koja su dijelom ostvarena i u našoj istraživačkoj grupi, u rezultatima prezentiranim u ovoj disertaciji, kao i dijelom u objavljenim radovima.

### **Morfologija PU/ $\text{CaCO}_3$ kompozita**

- Morfologija standardnih PU mikrokompozita gdje je  $\text{CaCO}_3$  mikropunilo smješteno "poput otoka" u matrici, razlikuje se bitno od morfologije PU nanokompozita s nanopunilom, iako s više ili manje aglomerata nakon predobrade, gdje je punilo smješteno "poput mreže" u PU matrici.
- Mikrografije ilustriraju popuštanje PU kompozita na slabim mjestima - na međupovršini u PU standardnom mikrokompozu, dok je u PU nanokompozitu popuštanje preusmjereno na matricu, pa se očekuje da ojačava kompozit.

### **Morfologija PU/PVAc polimerne mješavine**

- Mikrografije PU/PVAc mješavine s manjim udjelom PU (sastav 10/90) prikazuju izrazitu faznu strukturu s relativno neravnomjerno raspršenim PU domenama u kontinuiranoj PVAc matrici.
- PU domene postaju sve manje uočljive s porastom udjela PU faze u mješavini sve do njihovog potpunog nestanka kod stvaranja homogene mješljive smjese omjera 50/50.
- Popuštanje polimernih mješavina ovisi o sastavu mješavine, od širenja pukotina kod PU/PVAc mješavine sastava 10/90, do smičnog popuštanja kod polimernih mješavina sastava 30/70, sve do potpuno homogenog loma u mješavinama PU/PVAc sastava 50/50 i 70/30, koje su se pokazale kao potpuno mješljive.

### **Morfologija PU/PVAc/CaCO<sub>3</sub> polimerne mješavine**

- Na mikrografijama nepunjenih kao i punjenih polimernih mješavina u području loma nije moguće razlikovati PU i PVAc domene, kao na slikama prije popuštanja, te se ocjenjuje samo homogenost raspršivanja punila u polimernim fazama.
- Najveća homogenost kod popuštanja vidljiva je kod dodatka punila predobrađenog radijacijskim cijepljenjem, kao i kod kombinirano predobrađenog punila silaniranjem i radijacijskim cijepljenjem, što je u potpunom skladu s predviđenim optimalnim smještanjem predobrađenih punila na međupovršini preko izračuna koeficijenta kvašenja.

### **Toplinska svojstva nepunjenih i punjenih PU/PVAc polimernih mješavina**

- DSC rezultati su pokazali da polimerne mješavine PU/PVAc s većim udjelom PU faze sastava 90/10 do 50/50 pokazuju jedno zajedničko staklište, koje se pomiče u ovisnosti o smanjenju udjela PU faze, što je jasna indikacija mješljivosti.
- Nakon dodatka punila u potpuno mješljive PU/PVAc polimerne mješavine, neobrađenog kao i predobrađenog te bez obzira na koncentraciju punila, punjene smjese također pokazuju jedno staklište.

- Dodatak punila u nemješljive PU/PVAc polimerne mješavine s manjim udjelom PU faze (PU/PVAc 30/70 i 10/90), koje pokazuju faznu strukturu (PU elastomerna faza dispergirana u kontinuiranoj PVAc fazi) u nekim slučajevima uzrokuje pojavu samo jednog staklišta (kao rezultat kompatibilizacije).

### **Strukturne promjene PU matrice nakon dodatka $\text{CaCO}_3$ punila**

- Segmentirana PU struktura sadrži, osim uobičajenih sferulita, također i agregate zrna čije su veličine veće od domena, koje se značajno mijenjaju dodatkom  $\text{CaCO}_3$  punila primarne veličine 80nm i 20 nm. Čestice nanopunila od 20 nm više djeluju na smanjivanje veličine zrna PU matrice i time povećavaju heterogenu gustoću jezgara u PU matrici.
- Efekti strukturnih promjena koji nastaju u PU matrici dodatkom nanopunila proučavani su SAXS metodom koja se pokazala osjetljiva u analizi nanodomena.
- Široki signal raspršenja na SAXS krivulji PU matrice upućuje na široku raspodjelu veličina domena koja se dodatkom neobrađenog i obrađenog nanopunila više ne uočava. Očito je da nanopunilo izaziva strukturne promjene u PU matrici, što je u skladu s prethodno iznesenim rezultatima optičke polarizacijske mikroskopije.
- Nepostojanje oštrog maksimuma u inicijalnim SAXS krivuljama upućuje na nepostojanje regularne nadmolekulne organizacije u polimernim sustavima. Da bi se odredila točna pozicija maksimuma SAXS krivulje primijenjena je Lorentzova korekcija.
- $\text{CaCO}_3$  nanopunilo utječe na restrukturiranje domena/zrna PU matrice puno jače od  $\text{CaCO}_3$  mikropunila.
- Guinierov prikaz SAXS krivulja određuje tri radijusa giracije, koji predstavljaju debljinu meke kristalne domene, međusloj tvrde amorfne domene i vjerojatno lamelarnu debljinu. Stupanj kristalnosti određen iz ovih vrijednosti u dobrom je slaganju sa stupnjem kristalnosti određenim WAXD metodom.
- Rezultate raspršenja na PU/ $\text{CaCO}_3$  višefaznim sustavima proučavani pomoću Porodovog zakona (Porodova invarijanta) pokazali su dobru korelaciju rezultata specifične površine punila mjerene SAXS i BET metodama. Izuzetak predstavljaju neslaganja u slučaju nanopunila primarne veličine čestica 20 nm, vjerojatno zbog utjecaja jake aglomeracije.

- Dodatak nanopunila mijenja intenzitet i širinu maksimuma kristalne faze u WAXD difraktogramu što upućuje na činjenicu da dodatak nanopunila utječe na različite brzine kristalizacije u različitim kristalnim smjerovima ili na simultano postojanje dvaju kristalnih faza u PU matrici, odnosno što je vjerojatnije, ukazuje na kristalizaciju meke poliesterske i polieterske domene u PU matrici. Rezultati su potvrdili da prisutnost nanopunila u PU kompozitu utječe na nukleaciju i rast kristala domena poliesterskog segmenta.
- Zaključeno je da se čestice nanopunila radije smještaju u domene mekog segmenta poliuretana i da smanjuju veličinu kristalita poliesterskih domena. Smještanje nanopunila u poliesterskim domenama moglo bi biti posljedica optimalnijih uvjeta adhezije nanočestica s poliesterskim segmentima u PU matrici.

### **Mehanička svojstva PU kompozita**

- PU kompoziti punjeni s  $\text{CaCO}_3$  nanočesticama pokazuju poboljšanu prekidnu rasteznu čvrstoću u usporedbi kompozitima sa standardnim mikročesticama  $\text{CaCO}_3$  punila.
- Silanska predobrada površine nanopunila poboljšava prekidnu rasteznu čvrstoću PU kompozita u odnosu na efekt dodatka neobrađenog  $\text{CaCO}_3$  punilo zbog porasta interakcija između PU matrice i silanom predobrađenog punila.
- Dokazana jaka aglomeracija nanopunila, kao i nedovoljno postignuta homogena raspodjela punila u PU matrici kod pripreme PU kompozita, vjerojatni su razlozi da nisu postignuta očekivana izrazita poboljšanja mehaničkih svojstava kada se ostvaruju interakcije na nanorazini. U skladu s time nisu postignuti ni uvjeti efektivne adhezije na međupovršini, jer i nakon predobrade nanopunila silanima ostaje visoka energija međupovršine koja indicira ne-optimalne uvjete.
- Izvjesna multifunkcionalnost u svojstvima tj. istovremeno poboljšanje i čvrstoće i prekidnog istezanja, postignuta je u PU kompozitu s maksimalno silanski predobrađenim punilom.
- Rezultati pokazuju da silanom predobrađena punila ipak uzrokuju značajan porast u mehaničkim svojstvima PU kompozita, u odnosu na neobrađeno punila kao rezultat dokazane silanske funkcionalnosti površine koja pojačava interakcije s matricom.

### **Mehanička svojstva PU/PVAc polimernih mješavina**

- Nepunjene polimerne mješavine PU/PVAc u sastavu 50/50 pokazuju vrlo nisku prekidnu rateznu čvrstoću u usporedbi sa svim ostalim sastavima, bez obzira na činjenicu da su faze u mješavini potpuno mješljive što je potvrđeno DSC analizom.
- Dobra mehanička svojstva nisu ostvarena za potpuno mješljive PU/PVAc polimerne mješavine (PU/PVAc 50/50), unatoč toga što imaju jedno staklište, već za mješavine s manjim udjelom PU faze do sastava 30/70, u kojima je dokazano da se sačuvala fina disperzija elastomerne PU faze u krutoj PVAc matrici i kojima je vidljivo i staklište PU faze pored staklišta PVAc faze.
- Dodatak naročito kombinirano predobrađenog nanopunila u PU/PVAc kompoziciju s manjim udjelom PU (10/90), fazne strukture s dva izražena staklišta, izrazito krto i neistezljivu mješavinu s neobrađenim punilom, mijenja u viskoelastičnu punjenu polimernu mješavinu.
- Visoka ratezna čvrstoća ali i elastičnosti mješavine s velikom površinom ispod krivulje  $\sigma$  vs.  $\epsilon$ , koja indicira i izraziti porast žilavosti, postignut je dodatkom kombinirano predobrađenog  $\text{CaCO}_3$  nanopunila.
- U slučaju dodatka kombinirano predobrađenog  $\text{CaCO}_3$  punila u nemješljivu PU/PVAc polimernu mješavinu fazne strukture s manjim udjelom PU faze sastava 10/90, ostvareni su uvjeti termodinamički optimalnog koeficijenta kvašenja, koji je uzrokovao smještanje punila na međupovršinu, te efektom kompatibilizacije PU i PVAc faze u polimernoj mješavini s konačno finijom morfologijom i izrazitim porastom mehaničkih svojstava.

### ***Opći zaključak***

Promjena termodinamičkih uvjeta na međupovršini u smislu optimalne adhezije, koji se mogu postići ciljanom predobradom površine  $\text{CaCO}_3$  nanopunila u punjenim PU kompozitima i PU/PVAc polimernim mješavinama rezultira izrazitim poboljšanjem svojstava složenih polimernih sustava.

Ciljana predobrada površine  $\text{CaCO}_3$  nanopunila kontrolirano mijenja svojstva na međupovršini kako u punjenim PU kompozitima tako i u punjenim PU/PVAc polimernim mješavinama.

Rezultati dokazuju pretpostavljenu izrazitu vezu između optimalnih uvjeta na međupovršini i poboljšanja svojstava materijala u cjelini.

Ograničenja predstavljaju aglomeriranost nanopunila i nedovoljno homogena raspodijeljenost nanopunila u matrici radi neodgovarajuće pripreve nanosustava.

Iskorak od očekivanih rezultata predstavlja efekt  $\text{CaCO}_3$  nanopunila optimalne energije i/ili funkcionalnosti površine koja je najviše postignuta kombiniranom predobradom površine punila silanom i radijacijskim cijepjenjem PVAc-a na površinu, kada punilo djeluje kao kompatibilizator.

Kompatibilizacija PU/PVAc mješavine, dodatkom nanopunila optimirane površine nakon predobrade, pokazala se efikasna samo u nemješljivim polimernim sustavima koji imaju dva staklišta kada se punilo preferirano smješta na međupovršini radi optimirane termodinamičke ravnoteže i time poboljšava interakcije među fazama, koje sinergijski doprinose postizanju novih svojstava.

## **6. LITERATURA**



## 6. Literatura

1. D. E. Packham: Handbook of Adhesion, in D. M. Brewis, D. Briggs (Eds.): *Polymer Science and Technology Series*, Longman Scientific & Technical, Harlow Essex, England, 1992.
2. D. R. Paul, J. W. Barlow, H. Keskkula: Polymer Blends, in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (Ed.): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley-Interscience, New York, 1988, str. 399.
3. L. Mascia: *The role of additives in plastics*, Wiley, New York, 1974.
4. B. Harris: *Engineering Composite Materials*, The Institute of Metals, London, 1986.
5. D. Hull: *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, London, 1981.
6. G. Wypych: *Handbook of Fillers, 2nd ed.*, ChemTec Publishing, Toronto, 1999.
7. H. S. Katz, J. V. Milewski: *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1978.
8. R. Rothon, M. Hancock: General Principles guiding selection and use of particulate materials, in R. Rothon (Ed.): *Particulate - Filled Polymer Composites*, Longman Scientific & Technical, Essex, 1995, str. 1-45.
9. E. P. Plueddemann: Interfaces in Polymer Matrix Composites, in L. J. Broutman, R. H. Krock (Eds.): *Composite Materials*, Academic Press, London, 1974.
10. F. M. Fowkes: *Rubber Chem. Technol.* **57** (1984) 328.
11. S. Sahu, L. J. Broutman: *Polym. Eng. Sci.* **12** (1972) 91.
12. L. H. Lee: Roles of molecular interactions in adhesion, adsorption, contact angle and wettability, in K. L. Mittal (Ed.): *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, 1993, str. 45-96.
13. C. T. Onions: *The Oxford Dictionary on English Etymology*, Clarendon Press, Oxford, 1966.
14. R. J. Good: Intermolecular and interatomic forces, in R. L. Patrick (Ed.): *Treatise on Adhesion and Adhesives*, Marcel Dekker, New York, 1981, str. 293.

15. J. Schultz, M. Nardin: Theories and Mechanisms of Adhesion, in A. Pizzi, K. L. Mittal (Eds.): *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker, New York, 1994, str. 19-33.
16. A. J. Kinloch: *J. Mater. Sci.* **15** (1980) 2141.
17. D. E. Packham: *J. Adhesion* **39** (1992) 137.
18. A. J. Kinloch: *Adhesion and Adhesives*, Science and Technology Chapman & Hall, London, 1995.
19. K. L. Mittal: *Electrocomponent Science and Technology* **3** (1976) 21.
20. M. E. R. Shanahan: Surface characterization by contact angles – polymers, in D. E. Packham (Ed.): *Handbook of Adhesion*, Longman Scientific & Technical, Essex, 1992, str. 450-459.
21. R.J. Good: Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, in K. L. Mittal (Ed.): *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, 1993, str. 3-36.
22. Y. Erbil: *J. Adhes. Sci. Technol.* **3** (1989) 29.
23. S. Lučić Blagojević, V. Kovačević, M. Leskovac, D. Vrsaljko, V. Volovšek, C. Nover: *e-Polymers* (2004) 036.
24. M. K. Chaudhury: Surface free energies of alkylsiloxane monolayers supported on elastomeric polydimethylsiloxanes, in K. L. Mittal (Ed.): *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, 1993, str. 691-697.
25. T.G. Marcia-Agullo, J.C. Fernandez-Garcia, A. Torro-Palau, A.C. Orgiles Barcelo: *J. Adhesion* **50** (1995) 265.
26. J. Comyn: *Int. J. Adhes. Adhes.* **15** (1995) 9.
27. J. Comyn: *Int. J. Adhes. Adhes.* **12** (1992) 145.
28. T. Nguyen, W. E. Johns: *Wood Sci. Technol.* **12** (1978) 63.
29. R. J. Good, N. R. Srivatsa, M. Islam, H. T. L. Huang, C. J. Van Oss: Theory of the acid-base hydrogen bonding interactions, contact angles, and hysteresis of wetting: application to coal and graphite surfaces, in K. L. Mittal, H. R. Anderson (Eds.): *Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology* VSP, Utrecht, 1991, str. 79-89.
30. M.E.R. Shanahan: Effects of surface flaws on the wettability of solids, in K. L. Mittal (Ed.): *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, 1993.

31. G. Buckton: Assessment of the wettability of pharmaceutical powders, in K. L. Mittal (Ed.): *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, 1993, str. 437-451.
32. W. Duncan-Hewitt, R. Nisman: Investigation of the surface free energy of pharmaceutical materials from contact angle, sedimentation, and adhesion measurement, in K. L. Mittal (Ed.): *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, 1993, str. 791-811.
33. B. Liščić: *Bilten razreda za tehničke znanosti* 1 (1998) 30.
34. Y. S. Lipatov: *Polymer Reinforcement*, Chem. Tec. Publishing, Ontario, 1995.
35. J. Clarke, B. Clarke, P.K. Freakley, I. Sutherland: *Plastics, Rubber and Composites* **30** (2001) 39.
36. M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa: *Polym. Bull.* **25** (1991) 265.
37. M. Sumita, H. Abe, H. Kayaki, K. Miyasaka: *J. Macromol. Sci. – Phys. B* **25** (1986) 171.
38. S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekkers, V. H. Watkins: *Polymer Bulletin* **29** (1988) 1598.
39. K. L. Mittal: *Polym. Eng. Sci.* **17** (1977) 467.
40. K. L. Mittal: *Contact angle, Wettability and Adhesion, Adhesion Science and Technology, 19-22 November, Amsterdam*, 1990.
41. J. K. Backus, C. D. Blue, P. M. Boyd, F. J. Cama, J. H. Chapman, J. L. Eakin, S. J. Harasin, E. R. McAfee, C. G. McCarty, N. H. Nodelman, J. N. Rieck, H. G. Schmelzer, E. P. Squiller: Polyurethane Block Copolymers, in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (Eds.): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 13*, John Wiley & Sons, New York, 1985, str. 243-303.
42. Z. Janović: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
43. Z. S. Petrović, J. Ferguson: *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 695.
44. S. C. Temin: Adhesive Compositions, in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (Eds.): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 1*, John Wiley & Sons, New York, 1985, str. 564-566.
45. W. S. Stoy, F. J. Washabaugh: Fillers, in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (Eds.): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 7*, John Wiley & Sons, New York, 1985, str. 53-73.

46. Z. Demjen, B. Pukánszky, E. Foldes, J. Nagy: *J. Coll. Int. Sci.* **190** (1997) 427.
47. S. Wu: *J. Adhesion* **5** (1973) 9.
48. C. J. van-Oss, M. K. Chaundhury, R. J. Good: *Adv. Colloid Interface Sci.* **28** (1987) 35.
49. J. A. Dean: *The Analytical Chemistry Handbook*, McGraw Hill, Inc., New York, 1995, str. 15.11–15.15.
50. E. Pungor: *A Practical Guide to Instrumental Analysis*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995, str. 181–191.
51. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman: *Principles of Instrumental Analysis. Fifth Edition*, Brooks Cole, New York, 1998, str. 905–908.
52. W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 1989.
53. P. Dubček: *Rendgenografska i elektronska svojstva sistema Zr<sub>2</sub>Ni-H*, *Magistarski rad*, Prirodoslovno matematički fakultet, 1986.
54. B. Wunderlich: *Crystal Structure, Morphology, Defects: Macromolecular Physics vol. 1*, Academic Press, New York, 1973.
55. G. Pompe, A. Pohlers, P. Pötschke, J. Pionteck: *Polymer* **30** (1998) 5147.
56. P. Scherrer: *Nachr. Gess. Wiss. Göttingen* **2** (1918) 98.
57. M. Gilbert, I. Sutherland, A. Guest: *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 391.
58. R. M. Hexter: *Spectrochimica Acta* **10** (1958) 281.
59. A. Holmgren, L. Wu, W. Forsling: *Spectrochim. Acta* **50A** **11** (1994) 1857.
60. P. Zhu, M. Teranishi, J. Xiang, Y. Masuda, W. S. Seo, K. Koumoto: *Thin Solid Films* **473** (2005) 351.
61. B. Smith: *Infrared Spectral Interpretation, A Systematic Approach*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 1999.
62. M. Leskovic, V. Kovačević, S. Lučić Blagojević, D. Vrsaljko, V. Volovšek: *e-Polymers* (2004) 033.
63. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, K. Friedrich: *Polymer* **42** (2001) 167.
64. G. Cantero, A. Arbelaiz, R. Llano-Ponte, I. Mondragon: *Compos. Sci. Technol.* **63** (2003) 1247.
65. K. Oksman, C. J. Clemons: *J. Appl. Polym. Sci.* **67** (1998) 1503.

66. R. T. Woodhams, G. Thomas, D. K. Rodgers: *Polym. Eng. Sci.* **24** (1984) 1166.
67. K. L. Mittal: *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 1295.
68. F. Gubbels, S. Blacher, E. Vanlathem, R. Jérôme, R. Deltour, F. Brouers, Ph. Teyssié: *Macromolecules* **27** (1995) 412 .
69. K. Premphet, P. Horanont: *Polymer* **41** (2000) 9283.
70. H. L. Frisch, J.E. Mark: *Chem. Mater.* **8** (1996) 1735.
71. G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg: *Macromolecules* **28** (1995) 396.
72. R. Herrero, E. Morales, J. L. Acosta: *J. Appl. Polym. Sci.* **51** (1994) 1189.
73. L. E. Nielsen: *Mechanical properties of polymers and composites*, Dekker New York, 1974.
74. L. Mandelkern: *Crystallization of polymers*, McGraw-Hill, New York, 1970.
75. C. del Rio, J. L. Acosta: *Rev. Plast. Mod.* **412** (1990) 575.
76. C. S. Chang, E. M. Woo, J. H. Lin: *Macromol. Chem. Phys.* **207** (2006) 1404.
77. Z. Hrnjak Murgić, Ž. Jelčić, V. Kovačević, M. Mlinac Mišak, J. Jelenčić: *Macromol. Mater. Eng.* **287** (2002) 684.
78. J. Foks, G. Michler: *J. Appl. Polym. Sci.* **31** (1986) 1281.
79. J. Foks, G. Michler, I. Naumann: *Polymer* **28** (1987) 2195.
80. J. Foks, G. Michler, R. Russo, S. Winiecki: *Eur. Polym. J.* **1** (1989) 2531.
81. F. Cser: *J. Appl. Polym. Sci.* **80** (2001) 358.
82. Z. S. Petrović, I. Javni, A. Waddon, G. Banhegyi: *J. Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 133.
83. N. Striebeck: *Colloid Polym. Sci.* **280** (2002) 254.
84. G. Porod: *Kolloid-Z* **124** (1951) 83.
85. D. R. Vollet, D.A. Donatti, A. I. Ruiz: *J. Non-Cryst. Solids* **306** (2002) 11.
86. J. W. C. Van Bogart, P. E. Gibson, S. L. Cooper: *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **21** (1983) 65.
87. H. Bittiger, R. H. Marchessault, W. D. Niegisch: *Acta Cryst. B* **26** (1970) 1923.
88. B. Bogdanov, V. Toncheva, E. Schacht, L. Finelli, B. Sarti, M. Scandola: *Polymer* **40** (1999) 3171.
89. D. J. Liaw: *J Appl Polym Sci* **66** (1997) 1251.
90. A. Turner-Jones, C. W. Bunn: *Acta Cryst.* **15** (1962) 105.
91. V. Kovačević, I. Šmit, D. Hace, M. Sućeska, I. Mudri, M. Bravar: *Int. J. Adhes. Adhes.* **13** (1993) 126.

92. F. Yeh, B. S. Hsiao, B. B. Sauer, S. Michel, H. W. Siesler: *Macromolecules* **36** (2003) 1940.
93. K. Mitrach, D. Pospisch, L. Häußler, D. Vogt, D. Jehnichen, M. Rätzsch: *Polymer* **34** (1993) 3469.
94. G. Landon, G. Lewis, G. F. Boden: *J Mater Sci* **12** (1977) 1605.
95. A. Wambach, K. L. Trachte, A. T. DiBenedetto: *J. Compos. Mater.* **2** (1968) 266.
96. D. M. Bigg: *Polym Eng Sci* **16** (1979) 1188.
97. J. Abram, J. Bowman, J. C. Behiri, W. Bonfield: *Plast. Rubber Proc. Appl.* **4** (1984) 261.
98. Y. Nakamura, K. Nagata, Y. Tobit, N. Yokouchi, H. Nigo, T. Iida: *J. Adhes. Sci. Technol.* **16** (2002) 523.
99. Y. Matsuda, M. Hara, T. Mano, K. Okamoto, M. Ishikawa: *Polym. Eng. Sci.* **46** (2006) 29.
100. M. Ishikawa, I. Chiba: *Polymer* **31** (1990) 1232.
101. M. Ishikawa: *Polymer* **36** (1995) 2203.
102. M. Ishikawa: *Kobunshi Ronbunshu* **52** (1995) 669.

## ŽIVOTOPIS

Domagoj Vrsaljko je rođen 16. srpnja 1977. u Zagrebu, gdje je završio osnovno i gimnazijsko školovanje (VII. gimnazija). Godine 1995. upisao je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je u 2001., diplomski rad "Oblikovanje katalizatora tlačnim aglomeriranjem" izradio je pod mentorstvom prof. dr. sc. M. Hraste. Poslijediplomski studij upisao je 2001. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer: kemijsko inženjerstvo, pod mentorstvom prof. dr. sc. V. Kovačević.

Dva puta je bio na studijskom boravku u inozemstvu, u svibnju 2002. je dio eksperimentalnog rada vezanog uz disertaciju napravio u istraživačkom laboratoriju tvrtke Solvay u Rheinbergu u Njemačkoj, a drugi put u prosincu 2005. u Solvayevom istraživačkom laboratoriju u Salin de Giraudu u Francuskoj.

Objavio je 14 znanstvenih radova, od toga 8 u tercijarnim publikacijama, tj. 7 u časopisima citiranim u CC indeksu, 1 citiran u SCI bazi podataka, 1 u sekundarnim publikacijama, 3 u zbornicima radova s međunarodnog skupa i 2 u zborniku radova s domaćeg skupa. Sudjelovao je i na brojnim skupovima s nekoliko usmenih izlaganja za koje je dobio dvije nagrade: "Diploma of Distinction for Student Presentation", i "Prof. A. S. Brar 60th Birthday Celebration Award for the Best Oral Presentation".