

Nanokompozitni poli(vinil-acetatni) i poliuretanski materijali

KUI 1/2005
Prispjelo 3. svibnja 2004.
Prihvaćeno 7. srpnja 2004.

S. Lučić Blagojević*, V. Kovačević, M. Leskovic i D. Vrsaljko

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Polimerni kompoziti punjeni nanopunilima mogu biti osnova za nove materijale i proizvode poboljšanih i/ili novih svojstava u odnosu na kompozite s mikropunilima. U nanokompozitnim sustavima velik je udjel polimerne matrice koja je pod utjecajem nanopunila velike specifične površine. Manja pokretljivost polimernih lanaca u međufazi uzrokuje zamjetne promjene svojstava kompozita. Za poboljšanje svojstava potrebno je osigurati i dobru raspodjelu punila u polimernoj matrici. Proces umješavanja nanopunila u polimernu matricu jedan je od načina na koji se mogu pripraviti nanostrukturirani materijali.

U ovom radu izneseni su rezultati istraživanja utjecaja dodataka nanopunila, odnosno mikropunila, kalcijevog karbonata, kao i utjecaj prethodne obrade površine punila stearatom i γ -aminopropiltrioksilanolom (AMPTES) na svojstva poli(vinil-acetatnih) i poliuretanskih sustava dobivenih procesom zamješavanja. Rezultati pokazuju da se ovisno o dodanom punilu morfologija i popuštanje kompozitnih filmova osjetno razlikuju. Obrada površine punila utječe na promjenu slobodne energije površine punila, odnosno na parametre adhezije na međupovršini matrica/punilo. Rezultati naših istraživanja kao i primjeri iz literature pokazuju kohezijsko popuštanje u matrici u sustavima s jakim interakcijama i/ili s punilima nanodimenzija, dok je u sustavima sa slabim interakcijama ili česticama punila mikrodimenzija pretežito popuštanje i odvajanje na međupovršini. Viši rad adhezije na međupovršini i razlike u popuštanju odražavaju se na povećanju mehaničkih svojstava nanokompozita u usporedbi sa svojstvima mikrokompozita, kao i sustava u kojima su obradom punila postignute više interakcije na međupovršini.

Ključne riječi: *PVAc i PU nanokompoziti, kalcijevo karbonatno punilo, adhezija na međupovršini, morfologija kompozita, popuštanje kompozita, mehanička svojstva*

Uvod

Polimerni nanokompoziti čine važnu skupinu materijala zahvaljujući njihovim jedinstvenim svojstvima koja proizlaze iz strukture na nanorazini. Između brojnih činitelja koji utječu na svojstva kompozita važnu ulogu imaju adhezija na međupovršini matrica/punilo i raspodjela punila u polimernoj matrici.^{1,2}

Morfologija kompozitnih sustava

Veličina čestica punila i adhezija na međupovršini povoljno utječu na morfologiju dvofaznih kompozitnih sustava. Izraz međupovršina definira dvodimenzionalno područje kontakta između dvije faze. Međutim, postupna promjena svojstava koja se javlja pri prijelazu iz jedne faze kompozitnog sustava u drugu, opisuje međupovršinu kao područje (međufazni sloj ili međufazu) unutar kojeg se svojstva polimera razlikuju od svojstava polimera u masi.³ Makromolekule polimera koje su u izravnom doticaju s površinom

punila mogu zauzeti znatno manji broj konformacija, odnosno imaju sniženu fleksibilnost. Međudjelovanjem molekula polimerne matrice i čestica nanopunila velike specifične površine to ograničenje u fleksibilnosti prenosi se na sljedeći sloj molekula i dublje u masu polimera. Prema istraživanjima koje je proveo Lipatov³ udjel polimerne matrice u međufaznom sloju ν funkcija je površine kontakta S između faza sustava, krutosti lanaca polimerne faze σ , omjera slobodne površine punila γ_p i termodinamičkog kohezijskog rada polimerne matrice W_c , kako slijedi:

$$\nu = f(S, \sigma, \gamma_p/W_c). \quad (1)$$

Jednolikost raspodjele punila u polimernoj matrici također je jedan od važnih čimbenika koje treba uzeti u obzir pri razmatranju utjecaja veličine čestica i adhezije na svojstva kompozitnih sustava. Homogenu raspodjelu nanočestica u polimernoj matrici vrlo je teško postići, zbog jake tendencije nanočestica da se aglomeriraju.^{4–6}

Popuštanje kompozitnih sustava

Prema Griffith-Irwinovoj teoriji^{7,8} popuštanje u višefaznim sustavima, kao i u homogenim sustavima, inicira se na lokalnim mjestima u strukturi gdje je najniži lokalni produkt modula E i energije loma G :

$$\sigma_f = K(E \cdot G/l)^{1/2}, \quad (2)$$

* Autor za komunikaciju:

Sanja Lučić Blagojević
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
10000 Zagreb
tel: 01/48 46 378; fax: 01/ 45 97 260
e-mail: slucic@marie.fkit.hr

gdje je K – konstanta, l – duljina kritične napukline, $E \cdot G$ – umnožak modula i energije loma. Vrijednost najnižeg umnoška $E \cdot G$ u višefaznim sustavima ovisi o adheziji na međupovršini. U sustavima sa slabim interakcijama na međupovršini polimerna matrica/punilo postoji minimum energije loma, dok se u sustavima s jakim interakcijama energija loma pri prijelazu iz polimerne faze u drugu fazu sustava kontinuirano povećava.

Pri djelovanju vanjskog naprezanja čestice punila u polimernoj matrici predočuju mjesta koncentracije naprezanja. Stoga se u kompozitnim sustavima na mjestima visokog naprezanja i niske energije loma može inicirati odvajanje polimerne matrice od punila. Prema modelu koji je izveo Pukanszky⁹ naprezanje kod kojeg se inicira odvajanje na međupovršini u kompozitnom sustavu σ_T^D funkcija je i termodinamičkog rada na međupovršini matrica/punilo i veličine čestice punila prema sljedećoj relaciji:

$$\sigma_T^D = -C_1 \sigma_T + \sqrt{C_2 W_{mf} / r}, \quad (3)$$

gdje je σ_T – termičko naprezanje, C_1 i C_2 – konstante koje se mogu odrediti prema eksperimentalnim podacima, W_{mf} – termodinamički rad adhezije između matrice i punila, r – polumjer čestice punila. Sniženje veličine čestica punila na nanodimenzije i povećanje rada adhezije vodi do povećanja naprezanja kod kojeg se može inicirati odvajanje polimerne matrice od punila.

Cilj ovog rada je ispitati morfološke promjene, popuštanje i mehanička svojstva kompozita PVAc i PU ovisno o: a) dodatku mikro i nano kalcijevog karbonatnog punila i b) promjeni interakcija na međupovršini polimerna matrica/punilo koje su ostvarene obradom površine punila stearatom ili γ -aminopropiltrioksisilanom (AMPTES).

Eksperimentalni dio

Za pripravu poli(vinil-acetatnih) (PVAc) i poliuretanskih (PU) mikro i nanokompozita uporabljena su kalcijev-karbo-

natna punila različite veličine primarnih čestica. Karakteristike punila prikazane su u tablici 1.

Uzorci punila obrađenih stearatom ($\text{CaCO}_3\text{-N1-S2}$) i γ -aminopropiltrioksisilanom (AMPTES) ($\text{CaCO}_3\text{-N3-AM}$) pripremani su laboratorijski. Detaljan postupak obrade punila stearatom i AMPTES-om opisan je u ranijim radovima.^{10,11} Za pripravu kompozitnih sustava PVAc služila je komercijalna vodena emulzija PVAc, Karbon d.d. Zaprešić, Hrvatska. PVAc-kompozicije pripravljene su zamješavanjem polimerne vodene emulzije (maseni udjel $w_{\text{PVAc}} = 55\%$) i ostalih komponenata sustava dibutil-ftalata, butildiglikol-acetata, vode i punila. Detaljan opis postupka pripreve tih sustava opisan je u ranijem radu.¹⁰ Iz pripremljenih emulzijskih kompozicija sušenjem na polietilenskoj foliji dobiveni su kompozitni filmovi. Pripremljeni su kompozitni sustavi s obujamnim udjelom nanopunila $\varphi_n = 3, 6, 9, 12\%$, odnosno s obujamnim udjelom mikropunila $\varphi_m = 5, 10, 16, 23\%$.

Za pripravu PU kompozitnih filmova uporabljena je komercijalna matrica na osnovi linearnog hidroksil-poliester poliuretana (Desmocoll 130, Bayer, Njemačka). Filmovi su pripremljeni zamješavanjem punila u otopinu PU-a u acetonu i sušenjem na teflonskoj podlozi. Pripremljeni su kompozitni filmovi s obujamnim udjelom punila $\varphi = 6, 12, 18\%$.

Morfologija i popuštanje kompozitnih filmova pri djelovanju vanjskog opterećenja ispitivani su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) na instrumentu JEOL JSM-330.

Prekidne čvrstoće kompozitnih filmova određene su na univerzalnoj kidalici Zwick 1445. PVAc – kompozitni sustavi ispitivani su pri ovim mjernim uvjetima: mjerni dio epruvete: širina $b = 15$ mm, debljina $\delta \approx 0,1$ mm, duljina $l \approx 50$ mm; brzina ispitivanja $v = 50$ mm min⁻¹; mjerna temperatura $T = 23$ °C, relativna vlažnost $\varphi_v = 60\%$. Mjerni uvjeti za određivanje prekidne čvrstoće PU-kompozitnih sustava bili su kako slijedi: – mjerni dio epruvete: širina $b = 10$ mm, debljina $\delta \approx 0,1$ mm, duljina $l = 30$ mm; brzina ispitivanja $v = 100$ mm min⁻¹; mjerna temperatura $T = 23$ °C, relativna vlažnost $\varphi_v = 60\%$.

Tablica 1 – Karakteristike punila

Table 1 – Characteristics of the fillers

Punilo Filler	Komercijalni naziv Commercial name	d_p	$\frac{2}{m^2 g^{-1}} \frac{S_{\text{BET}}}{m^2 g^{-1}}$	Obrada površine Surface pre-treatment
$\text{CaCO}_3 - \text{M}$	Kredafil RM-5, Industrokem, Pula	5 μm	0,96	–
$\text{CaCO}_3 - \text{N1}$	Socal U1, Solvay, Njemačka	80 nm	12,1	–
$\text{CaCO}_3 - \text{N1-S2}$	–	80 nm	11,8	$m_{\text{stearat}} / m_{\text{CaCO}_3} = 0,0135$
$\text{CaCO}_3 - \text{N3}$	Socal U3 Solvay, Njemačka	20 nm	70	–
$\text{CaCO}_3 - \text{N3-AM}$	–	20 nm	70	$m_{\text{AMPTES}} / m_{\text{CaCO}_3} = 0,3$

¹ promjer primarnih čestica
diameter of the primary particles

² specifična površina mjerena BET metodom
specific surface area measured by BET method

Rezultati i diskusija

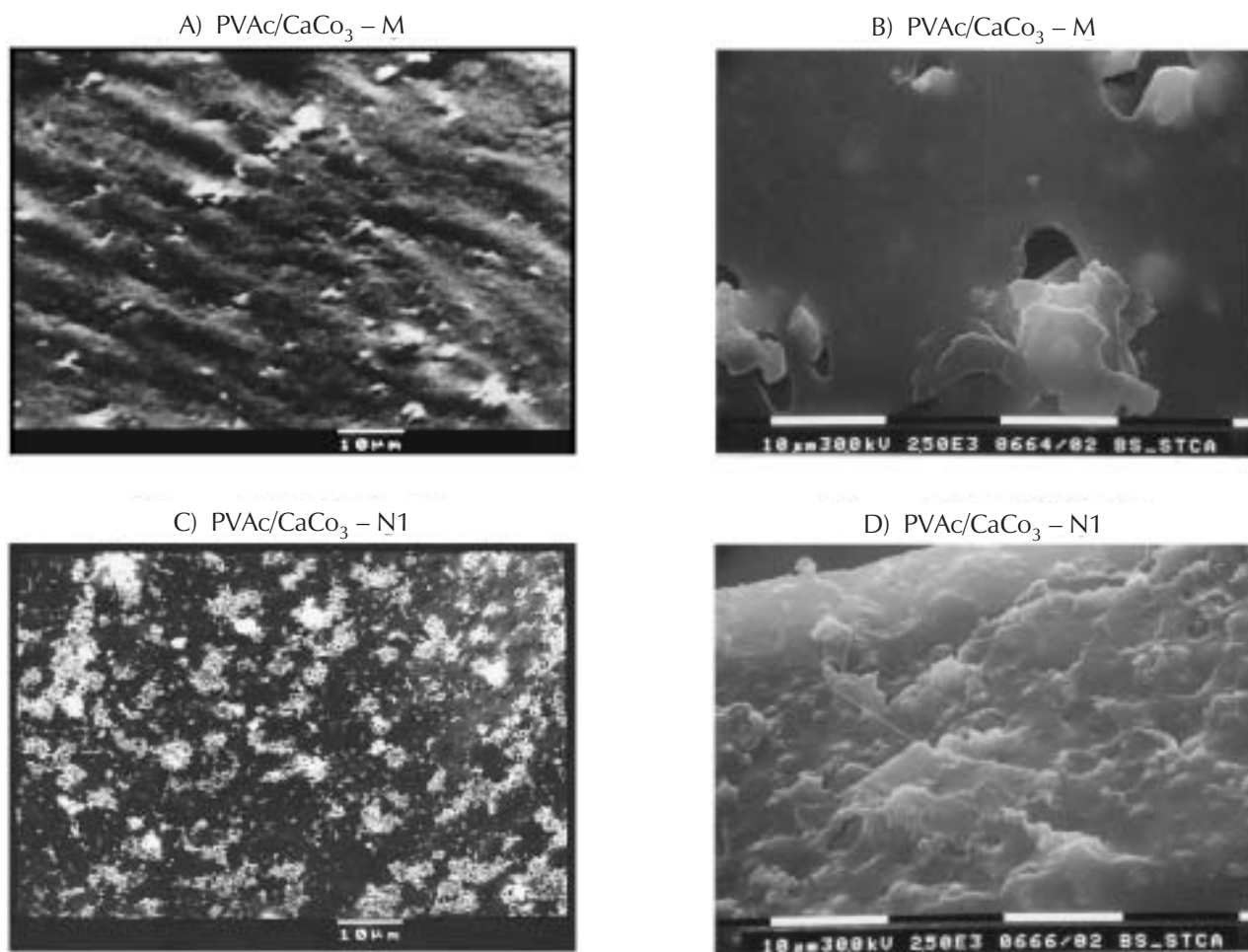
Mikro i nanokompozitni sustavi

U ovom dijelu izneseni su rezultati naših dosadašnjih ispitivanja, koji upućuju na razlike u morfologiji, popuštanju i svojstvima u sustavima punjenim nanopunilima u odnosu na sustave punjene mikropunilima.

Morfologija polimernih kompozitnih sustava, pored definiranja oblika i organizacije iznad reda veličine atoma, uključuje i definiranje dimenzije, oblika i raspodjelu faza unutar makrostrukture. Istraživanje morfologije i popuštanja pri djelovanju vanjskog opterećenja od velikog je značenja za objašnjenje svojstava kompozitnog sustava.

Na slikama 1. i 2. prikazane su mikrografije ispitivanih PVAc i PU uzoraka mikro i nanokompozita prije i nakon popuštanja. Usporedba mikrografija kompozitnih filmova s punilima mikro i nanodimenzija upućuju na bitne razlike u morfologiji tih sustava. Čestice mikropunila kalcijeva karbonata raspodijeljene su u matrici PVAc kao međusobno nepovezane, udaljene pojedinačne čestice (slika 1A). Nanopunilo kalcijev karbonat je raspoređen u matrici PVAc u obliku agregata i to zbog jakih interakcija između primarnih

čestica punila (slika 1C). Snižanjem promjera čestica na nanodimenzije povećava se stupanj agregacije, što je posljedica jakih kohezijskih interakcija između čestica punila. Rezultati naših ranijih istraživanja pokazala su da primarne čestice precipitiranih punila kalcijeva karbonata (20 nm) formiraju agregate sa srednjim promjerom $d \sim 2,7 \mu\text{m}$.¹¹ Jaka agregacija nanočestica i zbog toga slaba kvaliteta dispergirano punila u matrici na nanorazini mogu izazvati problem pri pripravi nanokompozita metodom jednostavnog zamješavanja. Precipitirano kalcijev-karbonatno punilo raspodijeljeno je kao "mreža" agregata uklopljena u matricu PVAc. U odnosu na morfološku sliku filma s punilom mikrodimenzija vidljivo je znatno skraćivanje udaljenosti između čestica i agregata. Daljnje razlike u morfologiji između sustava s mikro i nanočesticama proizlaze iz daleko veće specifične površine nanopunila, odnosno većem području međupovršine između polimerne matrice i nanopunila koja je odgovorna za očite promjene svojstava. Stoga se prema relaciji koju je izveo Lipatov³ – jednažba (1) u tim sustavima posve razlikuje udjel matrice u međufaznom sloju, u kojem je gibljivost makromolekula polimera smanjena. Rezultati ranijih istraživanja¹² pokazali su da se u PVAc/CaCO₃ nanokompozitima s dovoljno visokim udjelom nanopunila na krivulji tangensa gubitka u testu dinamičko-mehaničke



Slika 1 – SEM mikrografije kompozitnih filmova PVAc s mikropunilom (A) i nanopunilom (C) prije i nakon popuštanja (B, D); $\varphi = 10\%$ (A, B), $\varphi = 10\%$ (C, D)

Fig. 1 – SEM micrographs of the PVAc composite films with microfiller (A) and nanofiller (C) before and after failure (B, D); $\varphi = 10\%$ (A, C), $\varphi = 10\%$ (C, D)

termičke analize javlja drugi maksimum, koji se može pripisati znatnom udjelu matrice ograničene gibljivosti koja se nalazi u međufaznom sloju. Sličan rezultat dobiven je i za sustav PVAc/silika-čestice.¹³

Prema Griffith-Irwinovoj teoriji popuštanje se inicira na lokalnim mjestima u strukturi gdje je lokalni umnožak modula E i energije loma G najniži – jednadžba (2),⁸ a zatim propagira smičnim popuštanjem ili nastajanjem i širenjem napuklina. U polimernim kompozitima popuštanje se može inicirati u polimernoj matrici, na međupovršini polimer/punilo ili unutar aglomerata punila. S obzirom da čestice punila čine mjesta koncentracije naprezanja u kompozitnim sustavima, one mogu inicirati odvajanje polimerne matrice od punila. Prema jednadžbi za naprezanje kod kojeg se inicira odvajanje⁹ – jednadžba (3), ovaj tip popuštanja može se očekivati u sustavima s većim česticama i/ili slabim interakcijama na međupovršini. Na mikrografiji filma PVAc nakon popuštanja (slika 1B) na međupovršini matrica/punilo vidljive su šupljine nastale odvajanjem polimerne matrice od punila. Potpuno odvojene čestice mikro kalcijev-karbonatnog punila od polimerne matrice koje su vidljive na mikrografiji PU kompozita (slika 2B) upućuju da je i u tom kompozitu došlo do odvajanja polimerne matrice od punila. Prema dobivenim rezultatima u PVAc-u i PU-u sustavima s mikro kalcijev-karbonatnim punilima osim smičnog popuštanja u polimernoj matrici do popuštanja dolazi i na međupovršini polimerna matrica/punilo. Prema jednadžbi (3) sniženje veličine čestica predviđa više vrijednosti naprezanja potrebne da se inicira odvajanje. Na mikrografijama površine PVAc-a i PU-a kompozitnih filmova s nanopunilima (slika 1D i 2B) vidljive su "nakupine" paralelno orijentiranih makromolekula i šupljina nastalih kao posljedica smičnog popuštanja polimerne matrice. Mikrografije PVAc-a i PU-a sustava s nanočesticama kalcijevog karbonata pokazuju da, unatoč agregiranosti punila, nema izrazitih popuštanja na međupovršini koji upućuju na odvajanje matrice od punila. Visoka specifična površina punila i visoka vrijednost termodinamičkog rada adhezije na međupovršini između faza tih sustava upućuje na visoku vrijed-

nost naprezanja potrebnu da se inicira taj tip popuštanja. Rezultati upućuju da se u ispitivanim sustavima s nanopunilom kalcijevim karbonatom koncentracija naprezanja s međupovršine prenosi u matricu, gdje dolazi do kohezijskog popuštanja.

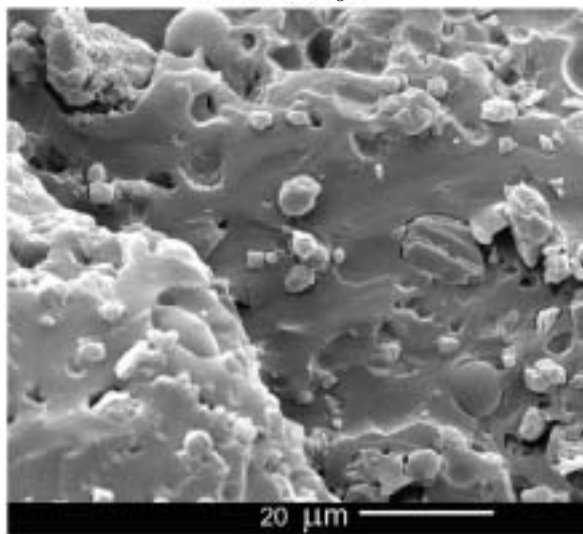
Prema rezultatima istraživanja vidljivo je da iz specifične morfologije nanokompozita, u odnosu na mikrokompozite proizlaze i bitne razlike u popuštanju pri djelovanju vanjskog opterećenja, pa tako i u mehaničkim svojstvima. Rezultati prekidne čvrstoće mikro i nanokompozitnih sustava PVAc-a (slika 3A) i PU (slika 3B) pokazuju znatno ojačanje nanokompozitnih sustava u odnosu na sustave s mikropunilima. Pri nižim obujamnim udjelima nanopunila utječu na gotovo dvostruko ojačanje kompozita u odnosu na učinak mikropunila.

Adhezija u nanokompozitnim sustavima

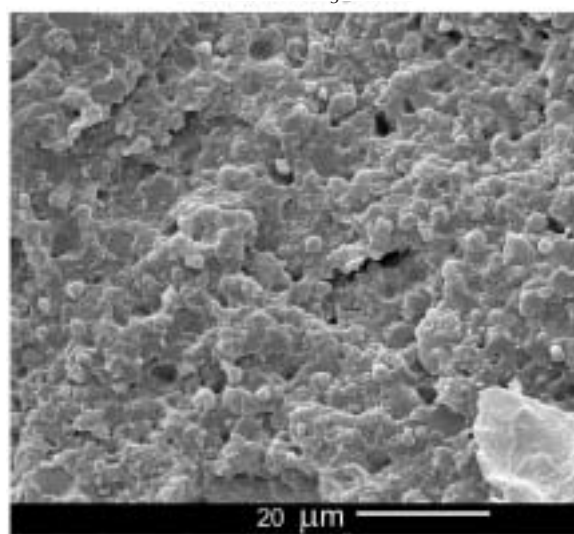
Obrada površine punila jedna je od mogućnosti modifikacije svojstava površine s ciljem da se poboljšaju interakcije na međupovršini između faza kompozitnog sustava, odnosno optimiraju parametri adhezije, a stoga i morfologija kompozitnog sustava. U okviru ovog rada izneseni su rezultati utjecaja obrade površine kalcijev-karbonatnog nanopunila stearatom i γ -aminopropiltrietsilanolom (AMPTES) na svojstva nanokompozita PVAc odnosno PU.

Silani su dvofunkcionalni spojevi koji imaju široku primjenu kao sredstva za vezivanje između punila i polimerne matrice.^{14,15} U svojoj strukturi s jedne strane sadrže skupine (obično klor, alkoksi ili acetoksi) koje hidroliziraju pri čemu nastaje silanolna skupina (SiOH), koja je sposobna za kondenzaciju sa sličnim skupinama na površini punila. S druge strane molekule silana čine spoj vezan preko hidrolitički stabilne veze C–Si koja može biti inertna ili sadržavati reaktivnu organsku skupinu kao vinilnu, amino, epoksi i sl. Alkoksilani, koji su u pravilu najčešće komercijalno obrađeni silani, sadržavaju alkoksi-skupinu koja nakon hidrolize može reagirati s hidroksilnim skupinama na površini punila, te se uspješno primjenjuju za obradu površine silika punila, silikata, oksida i hidroksida.¹⁴ Kalcijev-karbonatno punilo

A) PU/CaCO₃ – M

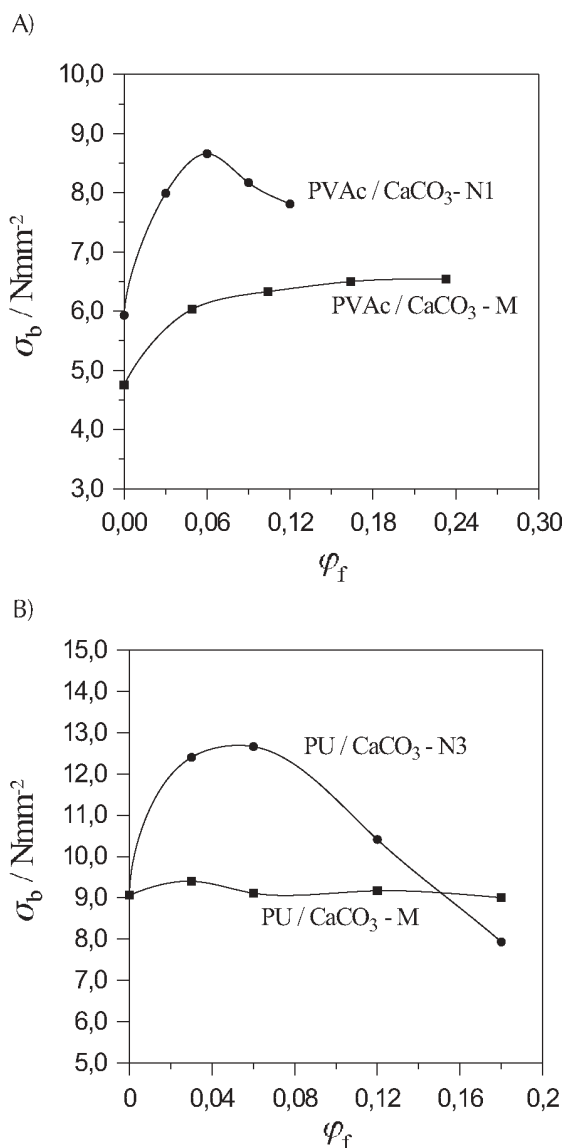


B) PU/CaCO₃ – N3



Slika 2 – SEM mikrografije PU kompozitnih filmova nakon popuštanja s mikropunilom (A) i nanopunilom (B); $\varphi = 18\%$

Fig. 2 – SEM micrographs of the PU composite films with microfiller (A) and nanofiller (B) after failure; $\varphi = 18\%$



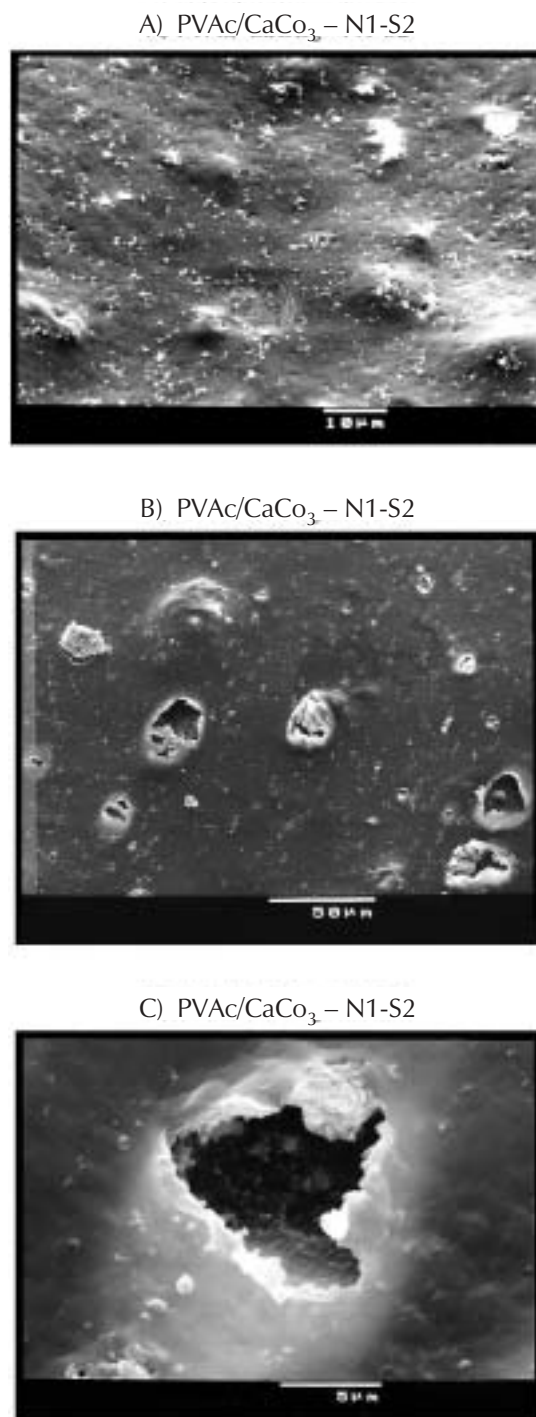
Slika 3 – Prekidna čvrstoća (σ_b) PVAc/CaCO₃ (A) i PU/CaCO₃ (B) kompozitnih filmova s mikropunilom i nanopunilom

Fig. 3 – Tensile strength at break (σ_b) of the PVAc/CaCO₃ (A) and PU/CaCO₃ (B) composite films with microfiller and nanofiller

ne sadrži na površini hidroksilne skupine i stoga se, općenito, pretpostavlja da obrada silanima nije djelotvorna za to punilo. Međutim, neka istraživanja upućuju da se obrada kalcijeva karbonata trialkoksisilanima može uspješno primijeniti.¹⁶ Dodatkom kalcijeva karbonata obrađenog γ -aminopropiltrietoksisilanom postignuta je bolja adhezija na međupovršini s polipropilenskom matricom i stoga su poboljšana svojstva kompozita.^{17,18} Naši raniji spektroskopski rezultati¹¹ punila (FTIR) obrađenih AMPTES-om upućuju da se na površini punila formira visoko molekulska "ljestvasta" struktura (engl "ladder") koja ostaje na površini punila i nakon ekstrakcije propanolom. Mehanizam vezivanja silanskih struktura na površinu CaCO₃ punila jedan je od predmeta budućih istraživanja.

Obrada stearatom koja se već dugo i komercijalno rabi i dokazano mijenja površinu CaCO₃ punila utječe na morfologiju odnosno raspodjeljenost punila. Naša ranija istraži-

vanja^{10,12,19} pokazala su da obrada stearatom utječe na sniženje slobodne energije punila, što je posljedica kemisorpcije nepolarnih molekula stearata na površinu punila. Zbog toga može očekivati i sniženje kohezijske energije između čestica punila i sniženje stupnja agregacije čestica nanopunila. Međutim, površinska energija punila utječe i na sniženje interakcija na međupovršini polimerna matri-



Slika 4 – SEM mikrografije PVAc kompozitnog filma s CaCO₃ nanopunilom obrađenim stearatom prije (A) i nakon popuštanja (B, C); $\phi = 12\%$

Fig. 4 – SEM micrographs of the PVAc composite films with stearate modified CaCO₃ filler before (A) and after failure (B, C); $\phi = 12\%$

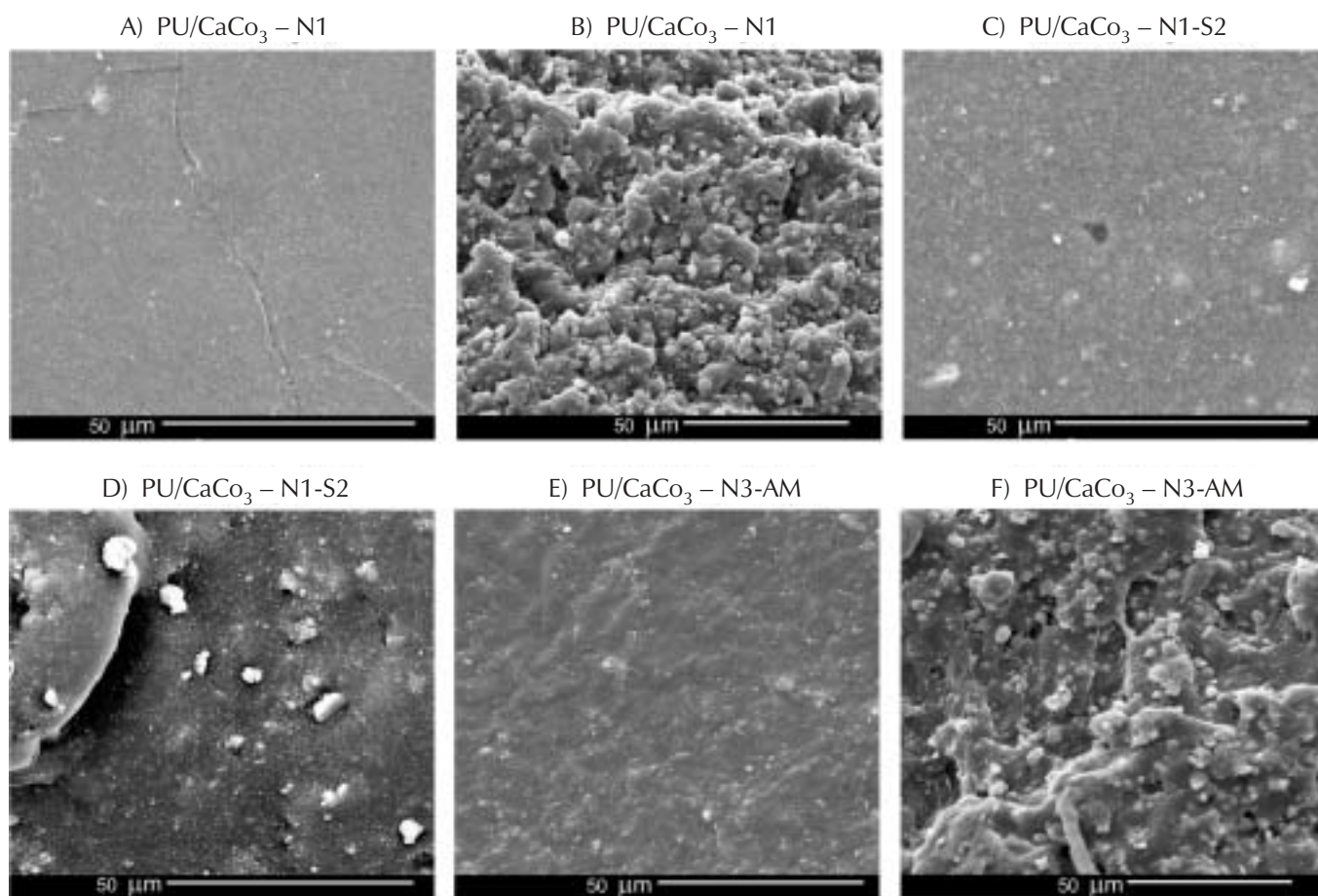
ca/punilo, što potvrđuju izračuni parametara adhezije na međupovršini matrica PVAc/obrađeno punilo.^{10,19} U okviru ovog rada prikazane su promjene morfologije i popuštanja kao posljedice promjene parametara adhezije na međupovršini u kompozitu. Na slici 4A prikazana je mikrografija kompozitnog filma s punilom obrađenim stearatom, gdje se uočava jasna promjena u morfologiji u odnosu na sustav s neobrađenim česticama nanopunila (slika 1C). U kompozitnom sustavu sa stearatom obrađenim nanopunilom CaCO_3 dolazi do dodatnog aglomeriranja primarnih agregata punila, i čestice punila postaju kao nepovezani otoci, slično kao u mikrokompozitu (slika 1A). Sniženje disperzne i polarne komponente slobodne energije površine punila CaCO_3 , kao posljedica obrade stearatom, utječe na povećanje hidrofobnih karakteristika površine punila u kontaktu s PVAc – vodenom emulzijom tijekom procesa zamješavanja. Može se zaključiti da je, unatoč uočenoj dimenzijskom umanjenju agregata zbog obrade stearatom, došlo do većeg sniženja iznosa interakcija između polarne matrice PVAc i obrađenog punila hidrofobne površine.

Razlike u morfologiji zbog promjene interakcija na međupovršini odražavaju se i na popuštanje ispitivanih sustava. Na slikama 4B i 4C prikazane su mikrografije kidanog filma PVAc s obrađenim punilom, prema kojima se uočava da u

tom kompozitnom sustavu dolazi do popuštanja odvajanjem polimerne matrice od agregata punila, za razliku od sustava s neobrađenim punilom, koji popuštaju u matrici (slika 1D). U navedenim sustavima dokazano je sniženje vrijednosti rada adhezije na međupovršini,^{10,19} što upućuje i na sniženje napreznja potrebnog za iniciranje odvajanja (jednadžba 3).

Obrada nanopunila CaCO_3 stearatom i AMPTES-om odražava se na morfologiju i popuštanje kompozitnog filma PU (slika 5). Na mikrografijama se uočava relativno dobra raspodjela stearatom obrađenog punila CaCO_3 hidrofobne površine (slika 5C) kao i AMPTES-om obrađenog punila hidrofилne površine (slika 5E). Prikazane mikrografije upućuju da u sustavima PU nije došlo do zamjetnog dodatnog aglomeriranja zbog obrade čestica punila kako je uočeno u sustavu PVAc sa stearatom obrađenim punilom.

Unatoč dobroj raspodjeli neobrađenog punila kao i stearatom i AMPTES-om obrađenog punila u matrici PU vidljive su određene razlike u popuštanju tih sustava pri djelovanju vanjskog opterećenja. Mikrografija kompozitnog sustava PU s neobrađenim punilom (slika 5B), na kojoj su vidljive nakupine i šupljine nastale smičnim popuštanjem polimerne matrice, bez znakova odvajanja matrice od punila, upućuje da u ovom sustavu do popuštanja dolazi kohezivski u matrici. U kompozitnom sustavu PU sa stearatom

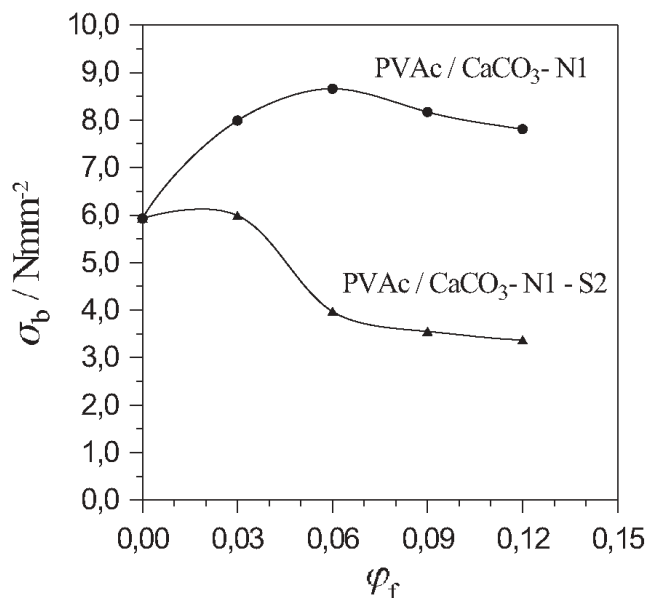


Slika 5 – SEM mikrografije kompozitnih filmova PU prije (A, C, E) i nakon popuštanja (B, D, F) s neobrađenim nanopunilom CaCO_3 (A, B), punilom obrađenim stearatom (C, D) i punilom obrađenim silanom (E, F); $\phi = 18\%$

Fig. 5 – SEM micrographs of the PU composite films before (A, C, E) and after failure (B, D, F) with unmodified CaCO_3 nanofiller (A, B), with stearate modified filler (C, D) and with silane modified filler (E, F); $\phi = 18\%$

obrađenim punilom CaCO_3 (slika 5D) vidljivo je da, unatoč dobroj raspodjeljenosti punila u matrici, dolazi do djelomičnog popuštanja na međupovršini između matrice PU i punila. Iniciranje tog tipa popuštanja pripisuje se sniženju slobodne energije površine punila zbog obrade stearatom, odnosno sniženja termodinamičkog rada adhezije na međupovršini polimerna matrica/punilo. U sustavu s AMPTES-om obrađenim kalcijev-karbonatnim punilom (slika 5F) do popuštanja dolazi u matrici kao i u sustavu s neobrađenim punilom (slika 5B). Međutim, homogenija površina kidanja, odnosno manji broj nakupina paralelno orijentiranih polimernih molekula i šupljina na površini kidanja kompozitnog sustava s AMPTES-om obrađenim punilom (slika 5F) posljedica je boljeg prijenosa naprezanja u tom sustavu¹¹ nego u sustavu s neobrađenim nanopunilom (slika 5B).

Uočene razlike u morfologiji i popuštanju, kao posljedica obrade punila stearatom odnosno silanom, odražavaju se na mehanička svojstva kompozita. Na slici 6. prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće kompozitnih sustava PVAc s neobrađenim i stearatom obrađenim nanopunilom. Snižene interakcija na međupovršini, dodatna aglomeracija punila i, kao posljedica, popuštanje na međupovršini utjecali su na veliko sniženje vrijednosti prekidne čvrstoće za sustave sa stearatom obrađenim punilom u cijelom području koncentracija. U kompozitima PU, unatoč dobroj raspodijeljenosti punila, vrijednosti prekidne čvrstoće također su niže za sustave sa stearatom obrađenim punilima (slika 7A) radi sniženja interakcija s matricom PU. Međutim, obrada površine punila CaCO_3 AMPTES-om uvjerljivo povećava vrijednosti prekidne čvrstoće kompozita PU (slika 7B) kao posljedice povećanja interakcija na međupovršini i boljeg prijenosa naprezanja kroz sustav.



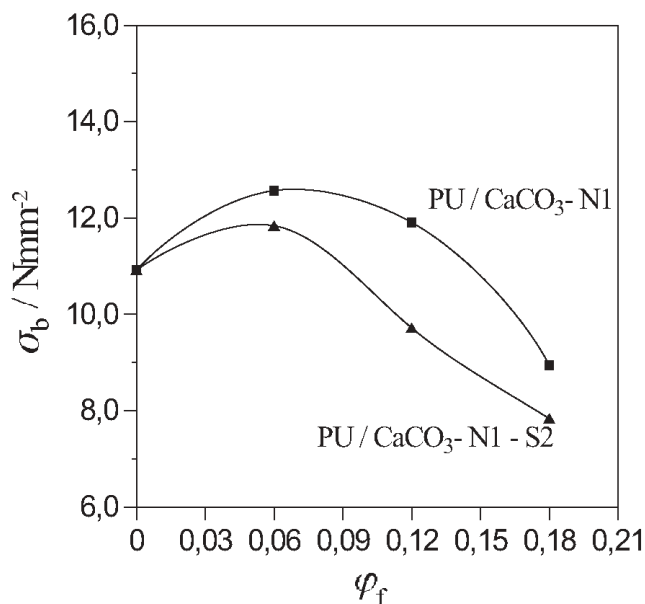
Slika 6 – Prekidne čvrstoće (σ_b) PVAc/ CaCO_3 kompozitnih filmova s neobrađenim CaCO_3 nanopunilom i punilom obrađenim stearatom

Fig. 6 – Tensile strength at break (σ_b) of the PVAc/ CaCO_3 composite films with unmodified CaCO_3 nanofiller and with stearate modified filler

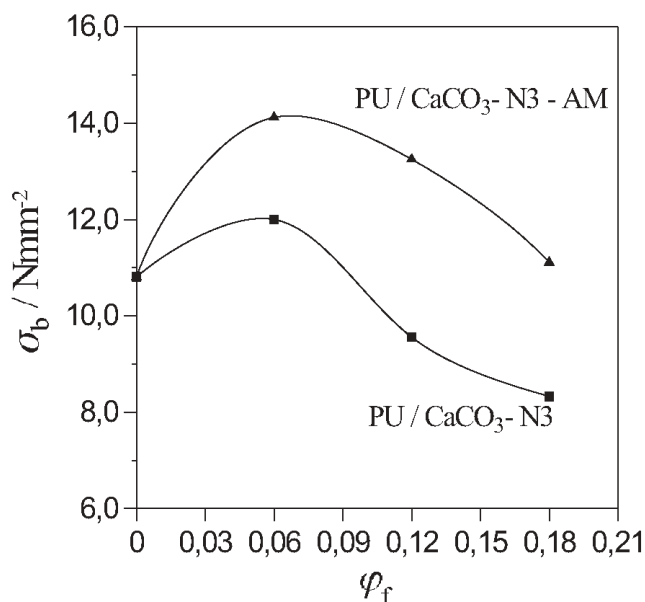
Zaključci

Morfologija i popuštanje kompozitnih filmova PVAc i PU osjetno se razlikuju ovisno o promjeru čestica punila kao i o interakcijama na međupovršini matrica/punilo. Mikropunilo kalcijev karbonat raspodijeljeno je u polimernoj matrici kao međusobno nepovezane, udaljene pojedinačne čestice. Rezultati upućuju da pri djelovanju vanjskog optereće-

A)



B)



Slika 7 – Prekidne čvrstoće (σ_b) kompozitnih filmova PU s neobrađenim nanopunilom CaCO_3 i punilom obrađenim stearatom (A) te s punilom obrađenim silanom (B)

Fig. 7 – Tensile strength at break (σ_b) of the PU/ CaCO_3 composite films with unmodified and with stearate modified CaCO_3 nanofiller (A) and with silane modified filler (B)

nja u kompozitnim sustavima PVAc i PU, osim popuštanja polimerne matrice, dolazi i do odvajanja polimerne matrice od punila. Specifična morfološka struktura nanokompozitnih sustava PVAc i PU utječe na viši stupanj ojačanja u usporedbi s dodatkom mikropunila. Primarne čestice nanopunila i njihovi čvrsto povezani agregati formiraju "mrežu" uklopljenu u polimernu matricu, a rezultati indiciraju na to da se naprezanje s međupovršine prenosi u polimernu matricu, gdje dolazi do kohezijskog popuštanja.

Interakcije na međupovršini bitno utječu na morfologiju, popuštanje i svojstva kompozitnog sustava. Rezultati upućuju na to da obrada površine punila stearatom utječe na sniženje prekidne čvrstoće kompozitnih filmova, što je posljedica sniženih interakcija na međupovršini matrica/punilo i/ili dodatne aglomeracije punila zbog čega dolazi do iniciranja popuštanja na međupovršini. Obrada površine kalcijev-karbonatnog punila γ -aminopropiltrioksilanom utječe na viši stupanj ojačanja kompozitnih sustava u odnosu na kompozitni sustav s neobrađenim punilom, što je posljedica boljeg prijenosa naprezanja kroz taj sustav pri djelovanju vanjskog opterećenja i povećanja interakcija na međupovršini.

Literatura

References

1. F. Yang, Y. Ou, Z. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **69** (1988) 355.
2. M. Y. Boluk, H. P. Schreiber, *J. Appl. Polym. Sci.* **40** (1990) 1783.
3. Y. S. Lipatov, *Polymer Reinforcement*, Chem. Tec. Publishing, Ontario, 1995, str. 117–152.
4. Z. Petrović, I. Javni, A. Waddon, G. Banhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 133.
5. Ph. Espiard, A. Guyot, *Polymer* **36** (1995) 4391.
6. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, K. Friedrich, *Polymer* **42** (2001) 3301.
7. C. Hall, *Polymer Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
8. D. E. Packham, *Mechanics of failure of adhesive bonds between metals and polyethylene and other polyolefins*, u A. J. Kinloch (uredn.) *Developements in Adhesives – 2* (ed.) Applied Science Publishers, 1981, str. 315–365.
9. B. Pukánszky, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **70/71**, (1993) 213.
10. S. Lučić, V. Kovačević, D. E. Packham, A. Bogner, A. Geržina, *Stearate-modified calcium carbonate fillers and their effect on the properties of poly(vinyl acetate) composite* u K. L. Mittal (uredn.) *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, Vol. 2, VSP, Utrecht, 2000, str. 505–525.
11. S. Lučić Blagojević, V. Kovačević, M. Leskovac, D. Vrsaljko, V. Volovšek, *Ch. Nover, e-Polymers*; no. 036 (2004) 1.
12. V. Kovačević, S. Lučić, M. Leskovac, *J. Adhesion Sci. Technol.* **16** (2002) 1343.
13. C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, M. R. Landry, J. J. Fitzgerald, V. K. Long, *Macromolecules* **26** (1993) 3702.
14. R. N. Rothon, *Surface modification and surface modifiers*, u R. N. Rothon (uredn.) *Particulate-filled polymer composites*, Longman Scientific and Technical, England, Essex, 1995, chap 4. str.123–163.
15. M. C. H. Lee, S. Tensa, *J. Adhesion Sci. Technol.* **3** (1989) 291.
16. Z. Demijen, B. Pukánszky, E. Foldes, J. Nagy, *J. Coll. Interface Sci.* **190** (1997) 427.
17. Z. Demijen, B. Pukánszky, *Polym.Comp.* **18** (1997) 714.
18. Z. Demijen, B. Pukánszky, J. Nagy, *Composites Part A* **29A** (1998) 323.
19. V. Kovačević, M. Leskovac, S. Lučić Blagojević, *J. Adhesion Sci. Technol.* **16** (2002) 1915.

SUMMARY

Nanocomposite Poly(vinyl acetate) and Polyurethane Materials*S. Lučić Blagojević, V. Kovačević, M. Leskovic, and D. Vrsaljko*

In this paper results of the calcium carbonate nanofillers and microfillers addition, as well as influence of the filler surface pre-treatment with stearate and with γ -aminopropyltriethoxysilane (AMPTES) on the properties of the poly(vinyl acetate) and polyurethane composite films respectively, are presented. The results indicate that morphology, failure and mechanical properties differ significantly depending on the type of fillers i.e. on the size on the filler particles and filler surface pre-treatment.

In the PVAc matrix the microfiller particles are distributed in the PVAc polymer matrix as the separated particles (Fig. 1A), that suppose the small amount of matrix under their influence in comparison to the great amount under the influence of nanoparticles distributed as "a net" in PVAc polymer matrix (Fig. 1C). The strong aggregation of the nanofillers primary particles, that cause the non-homogeneous filler dispersion in polymer matrix, could be a problem to nanocomposites preparation by simple mixing procedure. However, the micrographs of the PVAc and PU nanocomposites indicate that, despite of the filler aggregation, the stress transfer from the matrix/filler interface to the matrix occurs. The results of the tensile strength of PVAc (Fig. 3A) and PU (Fig. 3B) composites with micro and nanofillers indicate higher reinforcement in corresponding nanocomposites. The failure that prevailed in PVAc microcomposite, is dewetting at the interface (Fig. 1B), but cohesive failure in relevant nanocomposite (Fig. 1D). The similar behaviour is noticed in PU composites filled with CaCO_3 micro and nanofiller.

The filler surface pre-treatment influences the changes of surface free energy and the parameters of adhesion at the polymer/filler interface. The surface modification of the calcium carbonate nanofillers caused the changes in the morphology and failure of the PVAc/ CaCO_3 nanocomposites. By lowering the CaCO_3 surface free energy, due to the stearate surface modification, the interactions at the interface become weaker and dewetting occurs (Fig. 4), that result in composite weakening. The all micrographs of the PU nanocomposites, filled with CaCO_3 nanofillers untreated and treated one comparatively with stearate and silane coupling agents (AMPTES), indicate more homogeneous characteristic "net-like" distribution of nanocomposites. However, some signs of dewetting noticed at the micrograph of PU composites, filled with stearate pre-treated nanofiller result in composite weakening (Fig. 7A). On the contrary, the more cohesive failure in PU composites with AMPTES silane pre-treated CaCO_3 nanofiller is followed by the significant increase of composite strength (Fig. 7B) due to increased interactions and work of adhesion at the interface.

The homogeneous nanofillers dispersion in polymer matrix and increased interactions between matrix and fillers, that could be improved by relevant filler surface pre-treatment, result in significant improvement of composite properties in comparison to the corresponding microcomposites.

*Faculty of Chemical Engineering and Technology
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb*

*Received May 3, 2004
Accepted July 7, 2004*