

Znanstveni projekt *Inženjerstvo površina i međupovršina nanočestica u adhezijskim nanomaterijalima (e. Surface and Interface Engineering of Nanoparticles in Adhesive Nanomaterials)*

Priredila: Vera KOVAČEVIĆ

Uvod

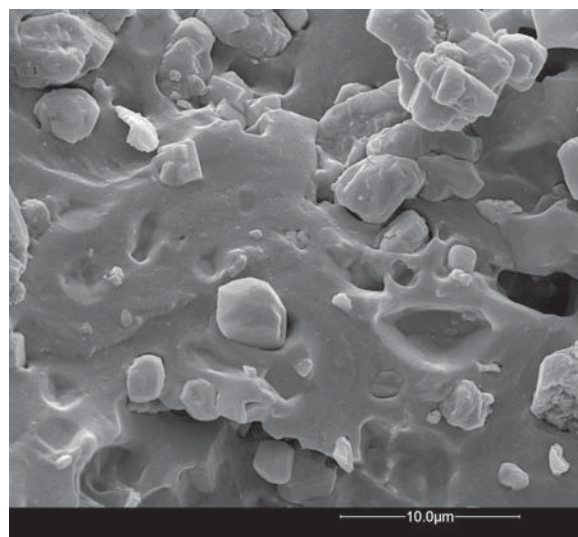
Istraživanje polimernih materijala jedan je od dugogodišnjih razvojnih pravaca na *Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije (FKIT)*. Rezultati rada navedeni su u popisu odabranih radova¹⁻²¹, kao i važni radovi uz ime pojedinog istraživača, te u popisu radova objavljenih u zbornicima¹⁻⁹ na kraju teksta.

Podlogu za dio istraživanja polimernih materijala na FKIT-u stvorili su profesori Drago Hace i Mladen Bravar još šezdesetih i sedamdesetih godina prošlog stoljeća svojim marnim radom i otvaranjem novih područja istraživanja starenja, degradacije i karakterizacije polimernih materijala i adhezijskih sustava. Stvorili su i niz međunarodnih kontakata, posebno u sklopu *Savjetovanja podunavskih zemalja* u Pragu. Stvorene su i osnove za iskorak u istraživanja koja se temelje na *inženjerstvu površina i novim nanomaterijalima* pod vodstvom prof. dr. sc. Vere Kovačević^{4,10,12,15-17,21} kao voditeljice znanstvenog projekta *Mikrokompoziti, nanokompoziti i polimerne mješavine punjene česticama* (e. *Particulate Filled Microcomposites, Nanocomposites and Polymer Blends*). Istražuje se utjecaj mikropunila i nanopunila na međupovršinu i svojstva odabranih kompozita i punjenih polimernih mješavina. Danas se područje znanstvenog interesa usmjerilo na ciljano modificiranje i promjenu svojstava međupovršine kontroliranom predobradom površine čestica nanopunila. Istraživanja se trenutačno provode u sklopu znanstvenog projekta *Inženjerstvo površina i međupovršina nanočestica u adhezijskim nanomaterijalima* pod vodstvom prof. dr. sc. Mirele Leskovic u suradnji s istraživačkim skupinama prof. Witolda Brostowa, *Sveučilište North Texas*, prof. Marriane Gilbert, *Sveučilište u Loughboroughu*, prof. Josea Martina Martineza, *Sveučilište Alicante* i prof. Vojka Musila, *Sveučilište u Mariboru*. Teme istraživanja su dio vršnog interesa u Europi i svijetu u području nanomaterijala i nanotehnologija.

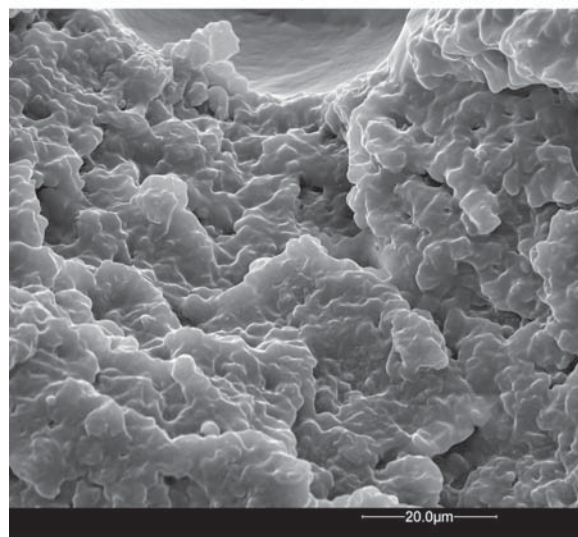
Pregled istraživanja

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic istraživanja je najprije usmjerila na kopolimerne sustave kao osnovne materijale za adhezijske proizvode na osnovi akrilata²⁰, na njihova svojstva i procese degradacije, odnosno toplinsku stabilnost, te na sustave poli(vinil-acetata) i poliuretana. Poseban interes u posljednje vrijeme za pripremu nanosustava *in situ* pokazao se ispravnim u odnosu na postignute rezultate homogene strukture nanokompozita¹⁴ (slika 1). Također je pozornost usmjerena na utjecaje anorganskih dodataka kao što su dijatomejske silike¹⁸, kalcijev karbonat i punilo *wollastonite*¹¹. Rezultati odabrane predobrade površine punila, kao što je obrada stearatima, silanima, odnosno zračenjem u prisutnosti vinilnih monomera, doveli su do zaključka o mogućnosti kontroliranog modificiranja površine punila i učinkovite adhezije na međupovršini koja vodi poboljšanju svojstava u kompozitu i polimernoj mješavini, što je i temeljna hipoteza novoga znanstvenog projekta. Suradnja

s kolegama unutar i izvan *FKIT*-a rezultirala je brojnim zajedničkim radovima^{6-8,11}.



a)

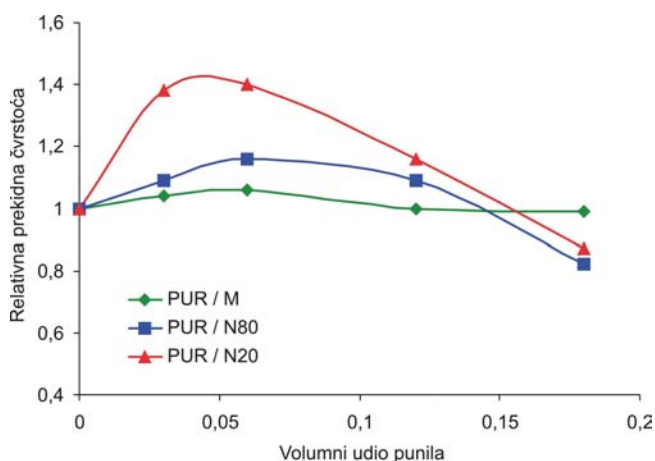


b)

SLIKA 1 - Mehanizam popuštanja a) polimernog kompozita s mikropunilom pripravljenoga zamješavanjem, b) polimernog kompozita s nanopunilom pripravljenoga *in situ* postupkom

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević zajedno sa suradnicima na projektu usmjerila je istraživanja na polimerne kompozicije u funkciji

adhezije i adheziva⁹. Poseban naglasak u istraživanjima je na utjecaju polimerne komponente, anorganske komponente i drugih dodataka u odabranom sastavu smjese na svojstva kompozita i adhezijskih proizvoda na osnovi poli(vinil-acetata) i poliuretana¹⁹. Razvijena je metoda istraživanja uzoraka u obliku tankih filmova i pojedinačnih utjecaja karakteristika punila i drugih dodataka na uporabna adhezijska svojstva. Na taj se način mogu točno istražiti toplinska, morfološka i mehanička svojstva kompozita i odgovarajućih formulacija u adhezijskom proizvodu. Pozornost je usmjerena na ciljano modificiranje CaCO₃ nanopunila odabranim silanima i utjecaju na međupovršinu te morfološka, mehanička i toplinska svojstva u poliuretanskim kompozitima⁹ (slika 2). Rezultati ilustriraju da se sniženjem veličine čestica do nanodimenzija mogu postići velika poboljšanja svojstava nanokompozita u odnosu na odgovarajuće mikrokompozite.



SLIKA 2 - Prekidna čvrstoća poliuretanskih kompozita s mikropunilom (PU/M), s nanopunilom veličine primarne čestice 80 nm (PU/N80) i nanopunilom veličine primarne čestice 20 nm (PU/N20)

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević zajedno s prof. dr. sc. Mirelom Leskovic suvoditeljica je trogodišnjega međunarodnog znanstvenog projekta s tvrtkom Solvay S.A. pod nazivom *Silane Pre-treated PCC (SILANEpPCC) for Polyurethane (PU) Sealants and Adhesives*. U suradnji s prof. dr. sc. Zlatom Hrnjak-Murgić kao voditeljicom radi se zajednički i na drugom projektu, također s tvrtkom Solvay S.A., pod nazivom *Application of Coated PCC(cPCC) Nanofillers in Immiscible SAN/EPDM Blend (Styrene-co-Acrylonitrile/Ethylene Propylene Diene)*. Koordinatorica za oba projekta je prof. dr. sc. Vera Kovačević.

Znanstveni novak dr. sc. Domagoj Vrsaljko, dipl. ing., koji je nedavno doktorirao pod vodstvom prof. dr. sc. V. Kovačević, uključen je u sve znanstvene aktivnosti *Laboratorija za adheziju i adhezive Zavoda za inženjerstvo površina*, a prije svega radi na istraživanju ključne veze međupovršine i uporabnih svojstava nanosustava kompozita i/ili polimernih mješavina punjenih nanočesticama kada se ostvaruju interakcije između nanopunila i polimerne matrice na nanorazini¹⁻². Istraživanja su posebno usmjerena na provedbu procesa predobrade površine nanopunila zračenjem i silanima. U suradnji s drugim istraživačima provedena su istraživanja površinskih fenomena na drvu⁵. Posljednja istraživanja, u suradnji sa suradnicima na projektu, proširena su na fenomene adhezije, optimiranja međupovršine u funkciji optimalne adhezije, mjerenjem površinskih karakteristika matrica i punila prije i nakon predobrade u odabranim kompozitima i PU/PVAC polimernim mješavinama³.

Znanstvena novakinja Zrinka Buhin, dipl. ing., nedavno se uključila u rad znanstvene grupe na novom znanstvenom projektu sa zadatkom daljnje razrade *in situ* polimerizacije i pripreme nanosustava.

Slika 3 prikazuje sve istraživače na opisanom projektu.



SLIKA 3 - Istraživači na projektu iz *Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala, Laboratorij za adheziju i adhezive, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu*

Znanstveno-istraživačka oprema

Istraživačka oprema, tvrtke *Dataphysics*, služi za karakterizaciju površina mjerenjem kontaktnoga kuta ispitnih kapljica na danoj površini. Na taj se način mogu izračunati energije površina te fenomeni (optimalne) adhezije kao što je adhezijski rad, koeficijent kvašenja i energija međupovršine. Uporabom kidalice s odgovarajućom programskom podrškom definiraju se mehanička svojstva: Youngov modul, čvrstoća, relaksacija i puzanje te mehanička ponašanja adhezijskih spojeva. Diferencijalna pretražna kalorimetrija omogućuje definiranje promjena toplinskog ponašanja materijala u odnosu na sastav i strukturu određivanjem staklišta, faznih prijelaza i kinetike kristalizacije.

Instrumenti za spektroskopske, morfološke i termičke karakterizacije strukture materijala koji se koriste u analizi pripremljenih materijala nisu smješteni u *Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala*, nego se mjerenja temeljem znanstvene suradnje provode na *Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije*, u *Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju* (spektroskopija u infracrvenom području s Fourierovom transformacijom signala, dinamička mehanička analiza). Nedavno je nabavljen novi instrument – ekstruder za kontroliranu pripremu polimernih mješavina s uređajem za pripremu epruveta za mehanička ispitivanja, kao rezultat dobre ocjene prethodnoga znanstvenog projekta i međunarodne suradnje s tvrtkom Solvay, koji je smješten u zajednički prostor *SVE-CIPOL-a Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*. Morfološka istraživanja provode se na *Institutu "Ruđer Bošković"* (rendgenska difrakcija, optički mikroskop) u dugogodišnjoj suradnji s dr. Ivanom Šmitom i kao koautorom na radovima.^{2,7,18,21} Dio karakterizacije strukture nanočesticama punjenih kompozita i polimernih mješavina provodi se u suradnji s inozemnim partnerom, tvrtkom Solvay (pretražna elektronska mikroskopija s detekcijom punila).

Znanstvena usavršavanja

Suradnici na projektu proveli su neko vrijeme na usavršavanju na *Sveučilištu Bath* u Velikoj Britaniji u sklopu međunarodnoga znanstvenog projekta *ALIS LINK Surface Studies in Adhesive and Rubber Technology Sveučilišta u Loughboroughu* iz Velike Britanije, kao i na kraćim usavršavanjima na *Sveučilištu u Mariboru*, Slovenija, *Sveučilištu North Texas, SAD*, *Sveučilištu Alicante*, Španjolska, i istraživačkim institutima tvrtki Solvay, Rheinberg, Njemačka, i *Salin de Giraud*, Francuska. Rezultat znanstvenih usavršavanja je izravna suradnja i zajednički radovi na realiziranim međunarodnim projektima te na novom znanstvenom projektu.

Ostale aktivnosti

Suradnici na projektu aktivni su u suradnji s industrijom, koja se realizira pod vodstvom prof. dr. sc. Vere Kovačević putem tehnoloških projekata *Mikrokompoziti i nanokompoziti u adhezivskim proizvodima* (Razvitak d.d. i Metakem d.o.o., Ludbreg) i *Proizvodnja dvokomponentnoga negorljivog trajnoelastičnog kita za graditeljstvo* (LIK KEM, Zagreb).

Suradnici na projektu članovi su uredništava međunarodnih časopisa i pozvani su recenzenti u međunarodnim i domaćim časopisima. Članovi su stručnih društava: *Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa*, *Društva za plastiku i gumu*, *Hrvatskog društva za materijale i tribologiju*, *Društva diplomiranih inženjera i prijatelja kemijsko-tehnološkog studija Sveučilišta u Zagrebu* te *Sekcije za petrokemiju Znanstvenog vijeća za naftu HAZU*.

Popis radova

Radovi objavljeni u indeksiranim publikacijama

- Vrsaljko, D., Lučić Blagojević, S., Leskovac, M., Kovačević, V.: *Effect of Calcium Carbonate Particle Size and Surface Pretreatment on Polyurethane Composite Part I: Interface and Mechanical Properties*, Mat. Res. Innov., 12(2008)1, 40-46.
- Vrsaljko, D., Šmit, I., Kovačević, V.: *Effect of Calcium Carbonate Particle Size and Surface Pretreatment on Polyurethane Composite. Part II: Phase Behavior*, Mat. Res. Innov., 12(2008)2, 72-77.
- Vrsaljko, D., Leskovac, M., Lučić Blagojević, S., Kovačević, V.: *Interphase Phenomena in Nanoparticulate Filled Polyurethane/Poly(Vinyl Acetate) Polymer Systems*, Polym. Eng. Sci. (2008), prihvaćeno za tisak (J_ID: PEN Customer A_ID:21055)
- Kovačević, V., Vrsaljko, D., Lučić Blagojević, S., Leskovac, M.: *Adhesion Parameters at the Interface in Nanoparticulate Filled Polymer Systems*, Polym. Eng. Sci. (2008), prihvaćeno za tisak (J_ID: PEN Customer A_ID: 21132)
- Jirouš-Rajković, V., Bogner, A., Mihulja, G., Vrsaljko, D.: *Coating Adhesion and Wettability of Aged and Preweathered Fir Wood and Pine Wood Surfaces*, Wood Research 52(2007), 39-48.
- Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Leskovac, M., Mlinac Mišak, M.: *Sinteza cijepjenih kopolimera različite strukture na osnovi etilen/propilen/diena i polistirena*, Polimeri, 27(2007)2, 73-79.
- Govorčin Bajsić, E., Šmit, I., Leskovac, M.: *Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene. Part I. Mechanical and Phase Behaviour*, Journal of Applied Polymer Science, 104(2007)6, 3980-3985.
- Bistričić, L., Volovšek, V., Dananić, V., Leskovac, M.: *Density Functional Study of Gamma-Aminopropyltriethoxysilane*, Journal of Physics: Conference Series, 28(2006), 131-134.
- Lučić Blagojević, S., Kovačević, V., Leskovac, M., Vrsaljko, D.: *Mikro i nanokompozitni PVAc i PU materijali i adhezija*, Kemija u industriji, 54(2005)1, 1-9.
- Kovačević, V., Leskovac, M., Lučić Blagojević, S., Vrsaljko, D.: *Complex Adhesion Effects of Inorganic Nanofillers vs Microfillers in Polymer Composites*, Macromol. Symp., 221(2005), 11-21.
- Švab, I., Musil, V., Leskovac, M.: *The Adhesion Phenomena in Polypropylene Wollastonite Composites*, Acta Chimica Slovenica, 52 (2005), 264-271.
- Kovačević, V., Lučić Blagojević, S., Leskovac, M.: *Filler-Matrix Adhesion*, in *Handbook of Adhesion*, 2nd Edition, Packham, D. E. (Ed.), Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 2005., 186-189.
- Lučić Blagojević, S., Kovačević, V., Leskovac, M., Vrsaljko, D., Volovšek, V., Nover, C.: *Silane Pre-treatment of Calcium Carbonate Nanofillers for Polyurethane Composites*, e-Polymers, (2004)36, 1-13.
- Leskovac, M., Kovačević, V., Lučić Blagojević, S., Vrsaljko, D., Volovšek, V.: *Pre-treatment of CaCO₃ Nanofiller by Irradiation in the Presence of Vinyl Monomers for the Preparation of*

- Poly(vinyl acetate) Composites*, e-Polymers, (2004)33, 1-12.
- Hrnjak-Murgić, Z., Jelčić, Ž., Kovačević, V., Mlinac-Mišak, M., Jelenčić, J.: *Molecular and Morphological Characterisation of Immiscible SAN/EPDM Blends Filled by Nano Filler*, Macromol. Mater. Eng., 287(2002), 684-692.
 - Kovačević, V., Lučić, S., Leskovac, M.: *Morphology and Failure in Nanocomposites. Part I: Structural and Mechanical Properties*, J. Adhes. Sci. Technol., 16(2002)14, 1915-1929.
 - Kovačević, V., Leskovac, M., Lučić Blagojević, S.: *Morphology and Failure in Nanocomposites, Part II: Surface Investigation*, Journal of Adhesion Science and Technology, 16(2002)14, 1915-1929.
 - Leskovac, M., Kovačević, V., Lučić, S., Perott, H. R., Šmit, I.: *Composites of Poly(Acrylate) Copolymer Filled with Diatomic Earth: Morphology and Mechanical Behavior*, Material Research Innovation, 6(2002), 206-213.
 - Lučić, S., Kovačević, V., Packham, D. E., Bogner, A., Geržina, A.: *Stearate-Modified Calcium Carbonate Fillers and their Effect on the Properties Poly(vinyl acetate) Composites*, in. *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, Mittal, K. L. (Ed.), Vol 2, VSP, Utrecht, 2000., 505-525.
 - Leskovac, M., Kovačević, V., Fleš, D., Hace, D.: *Thermal Stability of Poly(Methyl Methacrylate-co-Butyl Acrylate) and Poly(styrene-*c*-Butyl Acrylate) Polymers*, Polymer Engineering and Science, 39(1999), 600-608.
 - Kovačević, V., Packham, D., Lučić, S., Hace, D., Šmit, I.: *Composites of Poly(vinyl Acetate) filled with Calcium Carbonate: Microscopy Diffractometry and Thermophysical Properties*, Polym. Eng. Sci., 39(1999), 1433-1443.

Radovi objavljeni u zbornicima

- Kovačević, V., Leskovac, M., Lučić Blagojević, S., Vrsaljko, D.: *Utjecaj obrade površine kalcij karbonatnog nanopunila na međupovršinu u polimernim sustavima*, Zbornik radova savjetovanja *Polimerni materijali i dodatci polimerima*, Zagreb, 2007., 101-110.
- Tarbuk, A., Grancarić, A., Leskovac, M.: *Surface Free Energy of Pretreated and Modified Cotton Woven Fabric*, Proceedings of 7th Autex Textile Conference, Tampere University of Technology, Tampere, 2007., 1104-1110.
- Govorčin Bajsić, E., Rek, V., Leskovac, M.: *Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene*, Proceedings of 8th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Budapest, 2005., 1-3.
- Kovačević, V., Lučić Blagojević, S., Leskovac, M., Vrsaljko, D.: *Adhesion in Nanocomposites vs. Microcomposites as the Raw Materials in Adhesive Products*, Proceedings 18th International Symposium Swisbonding, Rapperswill, 2004., 38-46.
- Grancarić, A., Kovačević, V., Leskovac, M., Tarbuk, A., Kotek, R., Jung, D. W.: *Interface phenomena of Hydrolyzed Polyester Fabric*, Book of Proceedings of 2nd International Textile, Clothing & Design Conference, Magic World of Textiles, Dubrovnik, 2004., 364-369.
- Andračić, B., Kovačić, T., Klarić, I., Leskovac, M., Vrsaljko, D.: *Istraživanje mogućnosti kompatibilizacije (poli(vinil-klorida) i polipropilena površinski modificiranim punilom*, MATRIB 2004, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004., 9-14.
- Kovačević, V., Sutherland, I., Hrnjak-Murgić, Z., Lučić Blagojević, S., Leskovac, M.: *Interfacial Phenomena in Particulate Filled Blends and Composites, Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials*, B. Pukanszky (Ed.), Balatonfüred, 2003., 1-2.
- Kovačević, V., Lučić Blagojević, S., Hrnjak-Murgić, Z., Leskovac, M., Vrsaljko, D.: *Surface Engineering of Nanofillers*, Materials Tribology Processing, Vela Luka, 2003., 107-115.
- Kovačević, V., Leskovac, M., Lučić Blagojević, S., Vrsaljko, D.: *Complex Adhesion Effects of Inorganic Nanofillers vs Microfillers in Polymer Composites*, Eurofillers 2003, Alicante, 2003., 153-157.