

IVANKA POPOVIĆ<sup>1</sup>  
LYNNE KATSIKAS<sup>1</sup>  
SLOBODANKA ĐUROVIĆ<sup>1</sup>  
BRANKA ĆOSIĆ<sup>1</sup>  
LJILJANA ČEROVIĆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tehnološko–metalurški fakultet,  
11000 Beograd

<sup>2</sup>Institut za nuklearne nauke  
Vinča, 11001 Beograd

NAUČNI RAD

546.281\*261+547.1:541.113+543.57

## TERMIČKA DEGRADACIJA NANOKOMPOZITA POLI(METIL METAKRILAT)/SILICIJUM-KARBID

*U ovom radu je ispitana termička stabilnost kompozita poli(metil metakrilata) (PMMA) i silicijum–karbida (SiC) termogravimetrijom. Analiziran je uticaj veličine čestica, strukturne modifikacije i specifične površine čestica SiC na termičku stabilnost kompozitnog materijala. Utvrđeno je da najveći uticaj na termičku stabilnost kompozita PMMA/SiC ima veličina čestica i da su najstabilniji kompoziti sa najmanjim prečnikom čestica, odnosno najvećom specifičnom površinom. Vrednosti energije aktivacije termičke degradacije materijala su ukazale da u nekim slučajevima u kompozitu verovatno dolazi do deaglomeracije čestica SiC što omogućava interakciju polimera i punila na nanometarskom nivou i ukazuje da sistem PMMA/SiC može da obrazuje nanokompozite.*

Svojstva kompozitnih materijala u mnogome zavise od karakteristika pojedinačnih sastojaka. U većini slučajeva potrebno je napraviti materijale sa poboljšanim mehaničkim svojstvima, a ako se ostvari dobra interakcija polimer–punilo, druga svojstva kao što su barijerna ili termička stabilnost se takođe povećavaju. Sa razvojem nanometarskih neorganskih i organskih punila omogućeno je projektovanje nanokompozita.

Priprema nanokompozita predstavlja naučni i tehnički izazov čijim uspešnim rešavanjem se mogu dobiti polimerni materijali sa izrazito poboljšanim svojstvima. Punila se često i već tradicionalno dodaju polimerima radi pojeftinjenja finalnog proizvoda (neaktivna punila) ili za ojačavanje polimernih materijala (aktivna punila). U zavisnosti od prirode punila i tehnike umešavanja, može doći do ostvarivanja različitih stepena deaglomeracije punila i interakcije sa polimerom. Kod pravih nanokompozita deaglomeracija punila mora da bude izrazita i da dovodi do promena u sastavu i strukturi materijala na nanometarskoj skali [1]. Ovakvi kompoziti se mogu pripremiti umešavanjem rastopa polimera i punila, mešanjem rastvora polimera sa punilom i uparavanjem rastvarača i "in situ" polimerizacijom (ili polikondenzacijom) monomera u prisustvu dispergovanog punila.

U literaturi postoji veliki broj radova koji se bave nanokompozitima sa silikatnim punilima – glinama (za pregled videti ref. [2]). Na primer, u slučaju kompozita na bazi gline i poliamida 6, temperatura deformacije materijala pod opterećenjem od 18,5 kg/cm<sup>2</sup> se povećala za 80°C od 65°C za čisti polimer do 145°C za nanokompozit dodatkom 4,2 masena % gline [3].

Glina ostvaruje bolju interakciju sa polarnim polimerima tako da, na primer, kompoziti polistirena i silikata nemaju značajno poboljšana svojstva [4]. Sa druge strane, kompozit polistirena i nanometarskog CdS (do 5 ma-

senih %), dobijen uparavanjem iz rastvora ksilena, ima izrazito veću termičku stabilnost od čistog polimera [5]. Kompoziti polistirena sa mikrometarskim [6] i nanometarskim [7] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> česticama takođe značajno povećavaju termičku stabilnost materijala. Kompoziti "in situ" sintetizovanog poliuretana na bazi sojinog ulja sa nanometarskim česticama SiO<sub>2</sub> imaju veću termičku stabilnost u odnosu na čist polimer [8].

Zadatak ovog istraživanja bio je da se ispita termička stabilnost kompozita na bazi nanometarskog punila silicijum–karbida (SiC), materijala sa vrlo dobrim termičkim svojstvima. Poli(metil metakrilat) (PMMA) je izabran kao pogodan model sistem za polimernu komponentu zbog svog jednostavnog mehanizma termičke degradacije, depolimerizacije [9]. Zahvaljujući tome očekivani efekti SiC na termičku stabilnost polimernog materijala mogu lako da se uoče, a termogravimetrija (TG) može da se primeni za utvrđivanje postojanja interakcije polimer–punilo [10]. U ovom radu će se utvrditi uticaj veličine čestica, strukturne modifikacije i specifične površine čestica SiC na termičku stabilnost kompozitnog materijala.

### EKSPERIMENTALNI DEO

PMMA je dobijen radikalnom polimerizacijom monomera u hloroformu na 50°C koristeći  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutironitril (AIBN) kao inicijator. Srednja molska masa po masenoj zastupljenosti je određena gel propusnom hromatografijom i iznosi  $M_w = 1.25 \times 10^5$  g/mol. Korišćeni su različiti uzorci SiC raspona prečnika čestica od 20 do 500 nm. Uzorci  $\alpha$ -SiC su bili komercijalni proizvodi, dok su uzorci  $\beta$ -SiC sintetizovani u laboratoriji [11]. Svojstva uzoraka SiC predstavljena su u Tabeli 1. Količina punila u uzorku se kretala od 5 do 50 masenih %. Uzorci su pripremljeni u zatvorenim posudama dispergovanjem čestica SiC u rastvore PMMA u dihlormetanu u trajanju od 12 sati. Poklopci posuda su nakon toga sklonjeni i rastvarač je uparavan tokom stalnog mešanja magnetnom mešalicom. Uzorci su sušeni do konstantne mase u vakuum sušnici na sobnoj temperaturi.

Adresa autora: Ivanka Popović, Tehnološko–metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, e-pošta: ivanka@elab.tmf.bg.ac.yu  
Rad primljen: Oktobar 3, 2002.  
Rad prihvaćen: Novembar 4, 2002.

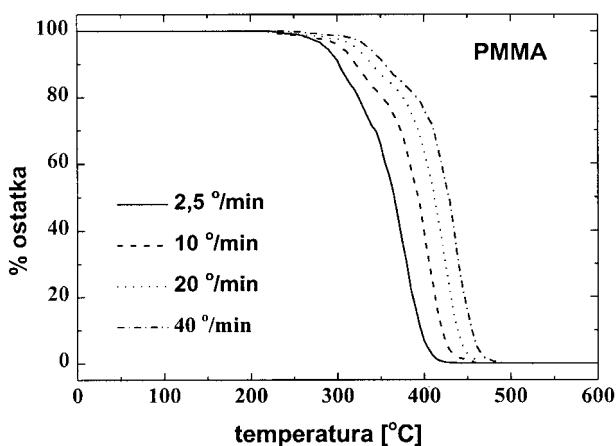
Tabela 1. Svojstva prahova SiC  
Table 1. SiC powder properties

Uzorak	Kristalna modifikacija	Prečnik (nm)	Specifična površina čestica (m <sup>2</sup> /g)
SiC-nano	β	20	75
SiC-25	α	76	25
SiC-15	α	127	15
SiC-10	α	190	10
SiC-9	β	500	9

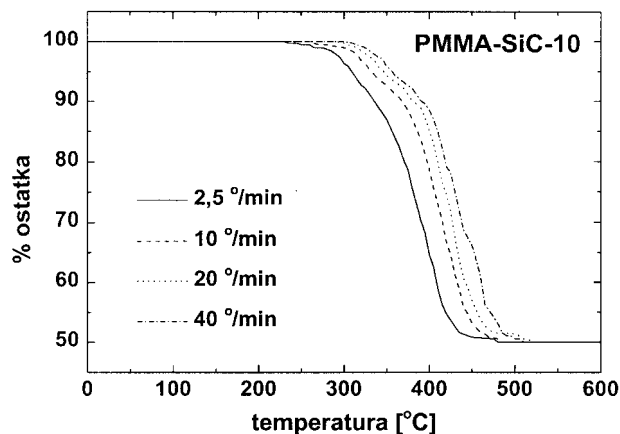
Termička stabilnost kompozita ispitana je u rasponu od sobne temperature do 600°C termogravimetrijom koristeći instrument Perkin Elmer TGS-2 pri brzinama zagrevanja od 2,5, 10, 20 i 40°/min u atmosferi azota protoka 25 cm<sup>3</sup>/min. Energije aktivacije termičke degradacije određene su na osnovu TG krivih koristeći metodu Flynn-Wall [12].

## REZULTATI I DISKUSIJA

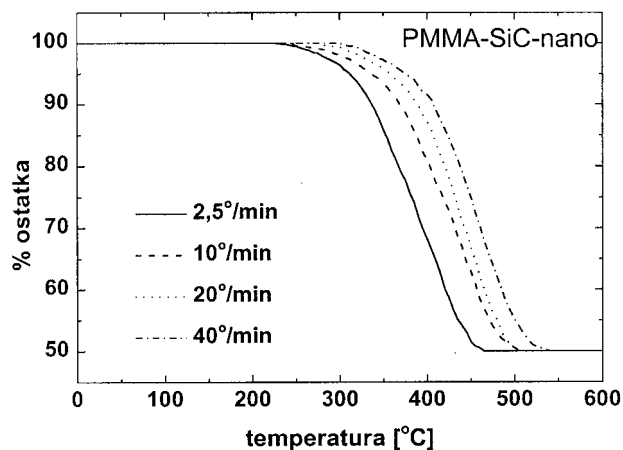
TG krive čistog PMMA, kompozita PMMA sa 50% masenih % SiC-10 i kompozita PMMA sa 50 mas% SiC-nano pri različitim brzinama zagrevanja su prikazane na slikama 1-3. TG krive ostalih uzoraka kompozita izgledaju slično. Može se uočiti da su TG krive međusobno paralelne i da njihov oblik ne zavisi od brzine zagrevanja. Na 500°C dolazi do potpune degradacije i volatilizacije polimera. Svi uzorci SiC ostaju nepromenjeni u ispitnom temperaturnom intervalu i ne uočavaju se nikakvi gubici mase. Takođe se vidi da kompoziti PMMA/SiC počinju da se razgrađuju na višoj temperaturi od čistog polimera. Ovaj trend se jasnije vidi na slici 4 na kojoj su prikazane TG krive kompozita sa 50 masenih % SiC, kao i TG kriva PMMA normalizovana na ukupan gubitak mase od 50%, sve pri brzini zagrevanja od 10°/min. Nagib TG krivih kompozita se menja u odnosu na TG krivu čistog polimera što ukazuje na verovatnu desorpciju sa-



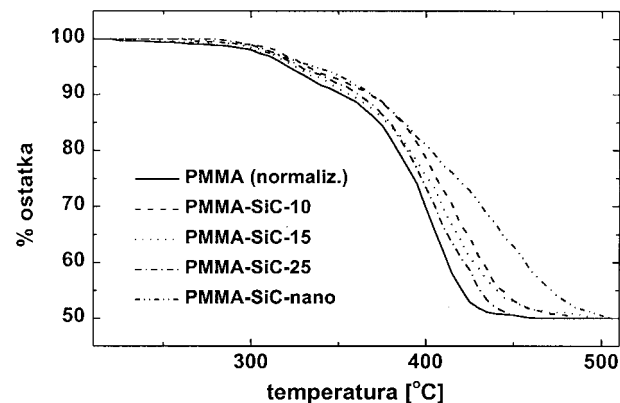
Slika 1. TG krive PMMA, protok azota 25 cm<sup>3</sup>/min  
Figure 1. TG curves of PMMA, nitrogen flowrate 25 cm<sup>3</sup>/min



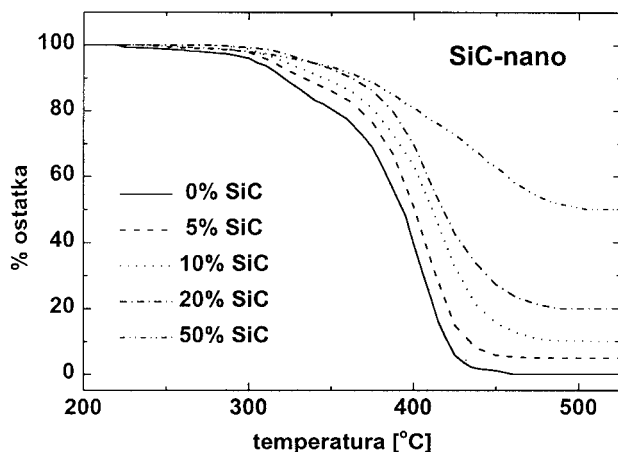
Slika 2. TG krive kompozita PMMA sa 50 mas% SiC-10, protok azota 25 cm<sup>3</sup>/min  
Figure 2. TG curves of a PMMA composite with 50 mass % SiC-10, nitrogen flowrate 25 cm<sup>3</sup>/min



Slika 3. TG krive kompozita PMMA sa 50 mas% SiC-nano, protok azota 25 cm<sup>3</sup>/min  
Figure 3. TG curves of a PMMA composite with 50 mass % SiC-nano, nitrogen flowrate 25 cm<sup>3</sup>/min



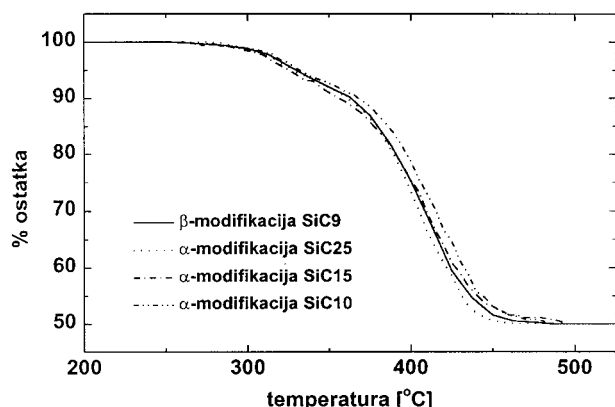
Slika 4. TG krive PMMA i kompozita sa 50 mas% SiC-10, SiC-15, SiC-25 i SiC-nano, brzina zagrevanja 10°/min, protok azota 25 cm<sup>3</sup>/min  
Figure 4. TG curves of PMMA and composites with 50 mass % SiC-10, SiC-15, SiC-25 and SiC-nano, heating rate 10°/min, nitrogen flowrate 25 cm<sup>3</sup>/min



Slika 5. TG krive PMMA i kompozita sa 5, 10, 20 i 50 mas% SiC-nano, brzina zagrevanja  $10^{\circ}/\text{min}$ , protok azota  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$   
 Figure 5. TG curves of PMMA and composites with 5, 10, 20 i 50 mass % SiC-nano, heating rate  $10^{\circ}/\text{min}$ , nitrogen flowrate  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$

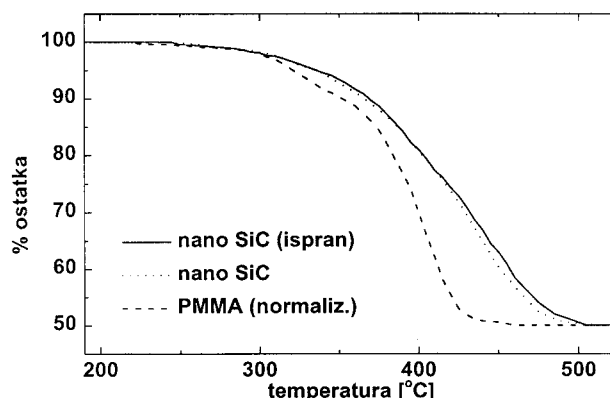
mog polimera ili proizvoda razgradnje sa čestica SiC. Sa smanjenjem veličine čestica, odnosno porastom njihove specifične površine, gubitak mase je pomećen ka višim temperaturama što je najizraženije je u slučaju kompozita PMMA/SiC-nano. Porast termičke stabilnosti kompozita sa rastućim udelom punila prikazan je na slici 5 za slučaj SiC-nano pri brzini zagrevanja od  $10^{\circ}/\text{min}$ . Sa dodatkom 20% SiC-nano dolazi do povećanja termičke stabilnosti za više desetina  $^{\circ}\text{C}$ .

Na slici 6 prikazane su TG krive kompozita sa 50 masenih % SiC slične specifične površine, ali različitim modifikacijama pri brzini zagrevanja  $10^{\circ}/\text{min}$ . Može se zapaziti da se TG krive međusobno značajno ne razlikuju, ukazujući na presudan uticaj prečnika čestica na termičku stabilnost kompozita PMMA/SiC. Čestice SiC-nano,  $d = 20 \text{ nm}$ , su izrazito manje od ostalih ispitanih uzoraka SiC,  $76 \text{ nm} < d < 500 \text{ nm}$ . Neki silikati, na primer, imaju



Slika 6. TG krive kompozita sa 50 mas%  $\beta$ -SiC-9,  $\alpha$ -SiC-25,  $\alpha$ -SiC-15 i  $\alpha$ -SiC-10, brzina zagrevanja  $10^{\circ}/\text{min}$ , protok azota  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$

Figure 6. TG curves of composites with 50 mass %  $\beta$ -SiC-9,  $\alpha$ -SiC-25,  $\alpha$ -SiC-15 and  $\alpha$ -SiC-10, heating rate  $10^{\circ}/\text{min}$ , nitrogen flowrate  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$



Slika 7. TG krive PMMA i kompozita sa 50 mas%  $\beta$ -SiC-nano pre i posle ispiranja, brzina zagrevanja  $10^{\circ}/\text{min}$ , protok azota  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$

Figure 7. TG curves of PMMA and composites with 50 mass %  $\beta$ -SiC-nano before and after rinsing, heating rate  $10^{\circ}/\text{min}$ , nitrogen flowrate  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$

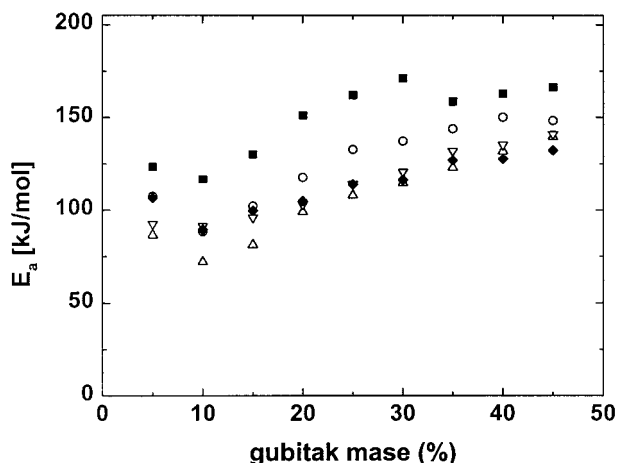
specifičnu površinu veću od  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ , što polimernim kompozitima sa takvim punilima daje izuzetno poboljšana svojstva [2]. Imajući u vidu da je specifična površina SiC-nano  $75 \text{ m}^2/\text{g}$ , uočeni efekti povećanja termičke stabilnosti su značajni.

Same površinske grupe na česticama SiC izgleda da nisu presudne za termičku stabilnost kompozita. Na slici 7 su prikazane TG krive kompozita PMMA sa 50 masenih % SiC-nano pre i nakon ispiranja sa acetonom i sušenja do konstantne mase. Uočava se da razlike između dve TG krive nisu značajne i da je, po očekivanju, kompozit sa ispranim SiC neznatno termički stabilniji što ukazuje na bolju mogućnost adsorpcije polimera na površinu ispranih čestica.

Energije aktivacije termičke degradacije,  $E_a$ , kompozita PMMA sa 50 masenih % SiC različitih prečnika čestica, u funkciji gubitka mase, prikazane su na slici 8, a srednje vrednosti  $E_a$  date su u tabeli 2. Ovi rezultati bi mogli da ukažu na stepen deaglomeracije čestica SiC u polimernoj matrici. Kod kompozita PMMA sa SiC-nano,  $d = 20 \text{ nm}$ , i SiC-25,  $d = 76 \text{ nm}$ , verovatno u nedovoljnoj meri dolazi do deaglomeracije čestica, te se zato vrednosti  $E_a$  za ova dva uzorka ne razlikuju značajno od  $E_a$  za čisti PMMA, iako su specifične površine čestica najveće. U slučaju kompozita sa krupnijim česticama,  $d \geq 127 \text{ nm}$ , u određenoj meri dolazi do deaglomeracije čestica i do jačih interakcija polimer-punilo, iako je specifična površina čestica manja.

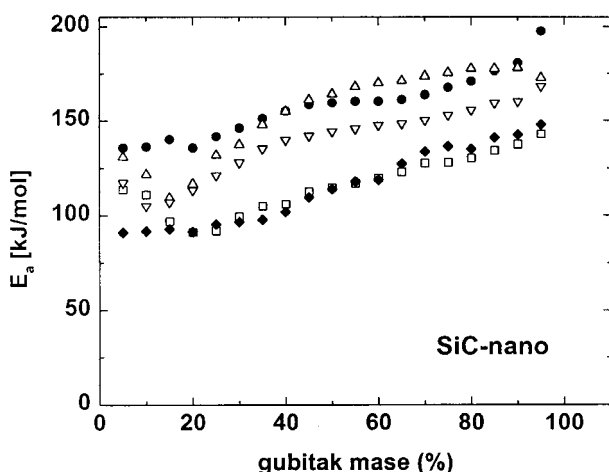
Slična pojava se uočava ako se analizira uticaj količine punila u kompozitu PMMA/SiC-nano na vrednosti  $E_a$ , slika 9 i tabela 3. Kada su u kompozitu prisutne manje količine SiC, verovatno lakše dolazi do deaglomeracije čestica i jače interakcije polimer-punilo. Sa porastom udela SiC, ta verovatnoća se smanjuje i vrednosti  $E_a$  se približavaju vrednosti  $E_a$  za čisti PMMA.

Ovi rezultati ukazuju na mogućnost da su pripremljeni kompoziti PMMA/SiC nanokompoziti u pravom smislu te reči. Dalja ispitivanja mehaničkih svojstava



Slika 8. Zavisnost energije aktivacije termičke razgradnje PMMA (♦) i kompozita PMMA sa 50 masenih % SiC-10 (...), SiC-15 (O), SiC-25 (Δ) i SiC-nano (▽) od gubitka mase (normalizovano na 50% gubitka mase)

Figure 8. Dependence of the overall thermal degradation activation energy of PMMA (♦) and composites of PMMA with 50 mass % SiC-10 (...), SiC-15 (O), SiC-25 (Δ) and SiC-nano (▽) on mass loss (normalized to 50% mass loss)



Slika 9. Zavisnost energije aktivacije termičke razgradnje PMMA (...) i kompozita PMMA sa 5 (●), 10 (Δ), 20 (▽) i 50 (♦) masenih % SiC-nano od gubitka mase (normalizovano na 100% gubitka mase)

Figure 9. Dependence of the overall thermal degradation activation energy of PMMA (...) and composites of PMMA with 5 (●), 10 (Δ), 20 (▽) i 50 (♦) mass % SiC-nano on mass loss (normalized to 100% mass loss)

kompozita PMMA/SiC bi dala značajan doprinos ispitivanju strukture ovih nanokompozita.

## ZAKLJUČAK

Dobijeni rezultati jasno ukazuju na postojanje interakcije polimer-punilo u kompozitu PMMA/SiC. Termička degradacija kompozita započinje na višim temperaturama nego u slučaju čistog polimera i temperature početka gubitka mase rastu sa porastom količine SiC u kompozitu. Razlike u obliku (nagibima) TG krivih verova-

Tabela 2. Srednje vrednosti energija aktivacije PMMA i kompozita PMMA/SiC (50 masenih % SiC)

Table 2. Mean values of the thermal degradation activation energies of PMMA and PMMA/SiC composites (50 mass % SiC)

Uzorak	$E_a$ (kJ/mol)
PMMA	$113,0 \pm 14,2$
PMMA/SiC-nano	$113,9 \pm 19,3$
PMMA/SiC-25	$106,2 \pm 23,3$
PMMA/SiC-15	$125,2 \pm 22,3$
PMMA/SiC-10	$149,1 \pm 20,4$
PMMA/SiC-9	$154,8 \pm 20,3$

Tabela 3. Srednje vrednosti energija aktivacije PMMA i kompozita PMMA/SiC-nano u zavisnosti od količine dodatog SiC-nano

Table 3. Mean values of the thermal degradation activation energies of PMMA and PMMA/SiC-nano composites as a function of the amount of added SiC-nano

Količina SiC-nano (mas. %)	$E_a$ (kJ/mol)
0	$116,0 \pm 15,2$
5	$157,9 \pm 16,7$
10	$154,8 \pm 23,0$
20	$139,0 \pm 18,7$
50	$114,9 \pm 20,1$

tno proističu od desorpcije PMMA sa površine punila. Može se zaključiti da termička stabilnost kompozita PMMA/SiC raste sa opadajućim prečnika SiC čestica, odnosno porastom njihove specifične površine. Strukturna modifikacija SiC ne utiče značajno na termičku stabilnost kompozita pod primenjenim eksperimentalnim uslovima. Vrednosti energije aktivacije termičke degradacije kompozita ukazuju na moguću deaglomeraciju čestica u slučaju krupnijih čestica SiC ili u slučaju manjih koncentracija SiC u kompozitu. Ovi rezultati ukazuju na interakciju polimera i punila na nanometarskom nivou i na stvaranje istinskih nanokompozita što se mora potvrditi ispitivanjem drugih svojstava nanokompozita.

\*\*\*

Ovaj rad je finansijski potpomoglo Ministarstvo za nauku, tehnologije i razvoj Republike Srbije u okviru projekta br. H 1948 »Sinteza, modifikovanje i karakterisanje sintetskih i prirodnih polimernih materijala«.

## LITERATURA

- [1] G. Lagaly, Appl. Clay Sci. **15** (1999) 1-9
- [2] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavia, Appl. Clay Sci. **15** (1999) 11-29
- [3] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res. **8** (1993) 1185-1189

- [4] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Macromolecules* **30** (1997) 8000–8009
- [5] D. Šajinović, Z.V. Šaponjić, N. Cvjetičanin, M. Marinović–Cincović, J.M. Nedeljković, *Chem. Phys. Letts.* **329** (2000) 168–172
- [6] V. Đoković, J.M. Nedeljković, *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 994
- [7] J. Kuljanin, M. Marinović–Cincović, S. Zec, M.I. Čomor, J.M. Nedeljković, *Chem. Phys. Letts.* 2002., predato za štampu
- [8] Z. Petrović, XIII Jug. Simpozijum o hemiji i tehnologiji makromolekula, Zlatibor, 2000., Knjiga izvoda, PP–8, str. 51–55
- [9] N. Grassie, G. Scott, *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985, str. 24–25
- [10] I.G. Popović, *Hem. pregled* **37** (1997) 13–19
- [11] Lj. Čerović, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2001.
- [12] J.H. Flynn, L.A. Wall, *Polym. Letts.* **4** (1966) 323

## SUMMARY

### THE THERMAL DEGRADATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE)/SILICON CARBIDE NANOCOMPOSITES

(Scientific paper)

Ivanka Popović<sup>1</sup>, Lynne Katsikas<sup>1</sup>, Slobodanka Čurović<sup>1</sup>, Branka Čosić<sup>1</sup>, Ljiljana Čerović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade,

<sup>2</sup>Vinča Institute of Nuclear Sciences, Materials Laboratory P.O. Box 522, 11001 Belgrade

The thermal stability of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and silicon carbide (SiC) composites was studied by thermogravimetry. The influence of particle size, SiC structural modification and particle specific surface was analysed. It was established that particle size had the greatest influence on PMMA/SiC thermal stability and that the most stable composites were those with the smallest particle diameter, i.e. the largest particle specific surface. The values of the thermal degradation activation energy indicated that in some cases particle deagglomeration probably did occur which enabled polymer–filler nanoscale interaction and indicated that the system PMMA/SiC could form nanocomposites.

Key words: Poly(methyl methacrylate) • SiC • Nanocomposite • Thermogravimetry •  
Ključne reči: Poli(metil metakrilat) • SiC • Nanokompozit • Termogravimetrija •