



Univerzitet u Novom Sadu  
Tehnološki fakultet Novi Sad



Razvoj postupka sinteze polimernih mreža i linearnih polimera na  
osnovu siloksana

DOKTORSKA DISERTACIJA

**Mentor:**  
Doc. dr Ivan Ristić

**Kandidat:**  
MSc Darko Manjenčić, dipl. inž.

Novi Sad, 2020

**Univerzitet u Novom Sadu**

**Tehnološki fakultet Novi Sad**

**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa:

Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada (dipl., mag., dokt.):

Doktorska disertacija

VR

Ime i prezime autora:

Darko Manjenčić

AU

Mentor (titula, ime, prezime,  
zvanje):

Dr Ivan Ristić, docent

MN

Naslov rada:

Razvoj postupka sinteze polimernih mreža i linearnih  
polimera na osnovu siloksana

NR

Jezik publikacije:

Srpski, latinica

JP

Jezik izvoda:

Srpski / engleski

JI

Zemlja publikovanja:

Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje:

AP Vojvodina

UGP

Godina: 2020

GO

Izdavač: autorski

IZ

Mesto i adresa: Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija

MA

Fizički opis rada: 6 poglavlja, 185 stranica, 115 slika, 26 tabela,  
214 referenci

FO

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

NO

Naučna disciplina: Inženjerstvo materijala

ND

PREDMETNA ODREDNICA/KLJUČNE REČI: polisiloksani, polimerne mreže,  
nanokompoziti, termička svojstva, obnovljive sirovine

UDK

ČUVA SE: Biblioteka Tehnološkog fakulteta

ČU Novi Sad, 21000 Novi Sad, Bul. cara  
Lazara 1

VAŽNA NAPOMENA: Nema

VN

Izvod/apstrakt:

I/A

Istraživanja u okviru teze imaju za cilj dobijanje polimernih mreža kod kojih se regulacijom sirovinskog sastava i uslova sinteze mogu menjati svojstva siloksanskih materijala u skladu sa krajnjom primenom. Osnovni cilj istraživanja ove teze je razvoj novih postupaka sinteze hibridnih siloksanskih nanokompozita na osnovu različitih prekursora mreža. Takođe, ispitan je i

uticaj različitih tipova funkcionalizacije površina nanopunila silicijum(IV) oksida (sa hidrofobnom i hidrofilnom površinom) na svojstva kompozitnih materijala za specifične namene. Nanokompoziti na osnovu polimernih mreža se uglavnom koriste u onim primenama gde tradicionalne polimerne mreže ne mogu da zadovolje potrebe koje se pred njih stavljaju. Zato je potrebno razviti postupak koji bi omogućio dobijanje materijala na osnovu polimernih mreža sa poboljšanim mehaničkim, elastičnim i toplotnim svojstvima. Motivacija je vođena potrebom razvoja novih kompozitnih materijala koji imaju jedinstvena mehanička, toplotna, termomehanička svojstva sa mogućnošću da pomognu u rešavanju problema okoline, kao što su problem sa prostorom, sa automobilima, u elektronici i infrastrukturi, i naravno, oni će biti veliki izazov u nauci materijala i industriji.

Siloksanske mreže su dobijene od  $\alpha$ ,  $\omega$ -divinil poli(dimetilsiloksana) i poli(metil-hidrogen siloksana) u odnosu 60/40; 50/50 i 40/60. Nanokompoziti su sintetisani dodavanjem različitih sadržaja nanopunila silicijum(IV) oksida (1, 2, 5, 10 i 20 mas.%). Za potvrdu pretpostavljenog mehanizma reakcije umrežavanja siloksana korišćena je FTIR spektroskopija. TEM analiza je korišćena za procenu topologije i potvrdila je dobru disperziju punila u polimernom matriksu. Dodavanje nanopunila poboljšava mehanička svojstva dobijenih materijala i povećanje vrednosti prekidne jačine za kompozite sa hidrofobnim silicijum(IV)oksidom je veće u poređenju sa kompozitima sa hidrofilnim punilima, što je očekivano zbog bolje kompatibilnosti hidrofobne matrice i hidrofobnih punila. Termogravimetrijska analiza korišćena je za analizu uticaja vrste funkcionalizacije silicijum(IV) oksida na termičku stabilnost siloksanskih elastomernih materijala. Kao što se i očekivalo, porast sadržaja nanopunila povećava termičku stabilnost dobijenih hibridnih materijala. Uticaj punila na temperature faznog prelaza siloksanskih materijala analiziran je diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Zbog slabije kompatibilnosti hidrofilnog punila i hidrofobne matrice primećeno je smanjenje vrednosti  $T_m$ , a najmanja vrednost temperature topljenja primećena je za uzorak sa najvećim udelom hidrofilnog punila.

Uticaj nanopunila na mehaničke i termičke karakteristike dobijenih materijala biće detaljno analiziran, pri čemu je potvrđeno poboljšanje mehaničkih svojstava siloksanskih elastomera dodatkom nanopunila. U cilju razvoja novih biokompatibilnih materijala i poboljšanja svojstava biorazgradivosti siloksanskih materijala biće sintetisani ABA blok kopolimeri koji se sastoje od segmenata poli(dimetilsiloksana) i poli(laktida). Kao makroinicijator za sintezu blok kopolimera korišćen je polidimetilsiloksan, pa je polimerizacija laktida inicirana hidroksilnim grupama

siloksana. Poli(laktid) se odlikuje veoma dobrim mehaničkim svojstvima i biorazgradivošću, dok se kopolimerizacijom sa siloksanima utiče na mehanička svojstva kao i na svojstva površine sintetisanog kopolimera.

Datum prihvatanja teme od strane Senata: 06.09.2018.

DP

Datum odbrane:

DO,

Članovi komisije:

(ime i prezime/titula / zvanje /  
naziv organizacije / status)

KO

dr Branaka Pilić, redovni profesor,  
Tehnološki fakultet, Novi Sad, predsednik  
dr Ivan Ristić, docent,  
Tehnološki fakultet, Novi Sad, mentor  
dr Nevena Vukić, naučni saradnik,  
Tehnološki fakultet, Novi Sad, član,  
dr Suzana Cakić, redovni profesor,  
Tehnološki fakultet, Leskovac, član  
dr Vladan Mičić, redovni profesor,  
Tehnološki fakultet Zvornik, član

**University of Novi Sad**

**Faculty of Technology Novi Sad**

**KEY WORD DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monographic publication

DT

Type of record: Textual material, printed

TR

Contents code:: PhD Thesis

CC

Author: Darko Manjenčić

AU

Mentor: PhD Ivan Ristić, assistant professor

MN

Title: Development of the synthesis process of polymeric  
networks and linear polymer based on siloxane

TI

Language of text: Serbian, latin

LT

Language of abstract: Serbian / English

LA

Country of publication: Republic of Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2020

PY

Publisher: Author's reprint  
PU  
Publication place: Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad,  
PP  
Physical description: 6 chapters, 185 pages, 115 figures, 26 tables,  
PD 214 references  
Scientific field: Technology Engineering  
SF  
Scientific discipline: Materials Engineering  
SD  
Subject, Key words: Polysiloxane, polymer network, nanocomposites,  
thermal properties, biobased raw materials

SKW

UC

HOLDING DATA: Library of Faculty of Technology Novi Sad,  
HD 21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1

Note:

N

Abstract:

AB

Research in the thesis aims to obtain polymeric networks in which the regulation of the raw material composition and the conditions of the synthesis can alter the properties of the silicone materials in accordance with the final application. The main goal of the research of this thesis is the development of new procedures for the synthesis of hybrid silicone nanocomposites based on different precursors. The influence of different types of surface functionalisation of nanofillers (with hydrophobic and hydrophilic functionalised surface) on the properties of composite materials for specific purposes was investigated. Nanocomposites based on polymer networks are mainly used in those applications where traditional polymer networks cannot meet the needs that are expected. It is therefore necessary to develop a process that would enable the production of materials based on polymeric networks with improved mechanical, elastic and thermal properties. Motivation is driven by the need to develop new composite materials that have unique mechanical, thermal, thermo-mechanical properties with the ability to help solve environmental

problems, such as space problems, cars, electronics and infrastructure, and of course they will be a challenge in the material science and industry. Siloxane networks were prepared from  $\alpha,\omega$ -divinyl poly(dimethylsiloxane) and poly(methyl-hydrogen siloxane) with a ratio 60/40; 50/50 and 40/60. Nanocomposites were synthesised with the addition of different contents of silica nanofiller (1, 2 5, 10 and 20 wt%). For the confirmation of the presumed mechanism of siloxane crosslinking reaction FTIR spectroscopy was used. TEM analysis was used for topology evaluation and confirmed good dispersion of the fillers into the polymer matrix. Addition of nanofillers increased the mechanical properties of obtained materials and greater increase of the tensile strength for the composites based on hydrophobic silicon(IV)-oxide was assessed, compared with the hydrophilic ones. It was expected due to better compatibility of hydrophobic silicone matrix and hydrophobic filler particles. Thermogravimetric analysis was used for the evaluation of the influence of the types of silicon(IV)oxide functionalisation, on the thermal degradation of elastomeric materials. As it was expected the increases of nanofillers content increased the thermal stability of obtained hybrid materials. The influence of fillers on the phase transition temperatures of siloxanematerials was analysed with the differential scanning calorimetry. Due to the lower compatibility of hydrophilic filler and hydrophobic matrix decreasing of  $T_m$  values was observed, and the lowest value of melting temperature was noticed for the sample with the highest loading of hydrophilic filler.

In order to develop new biocompatible materials and improve the biodegradability properties of silicone materials, ABA types of block copolymers consisting of segments of poly(dimethylsiloxane) and poly(lactide) was synthesized. As a macroinitiator for the synthesis of the block copolymer, poly(dimethylsiloxane) was used, so the lactide polymerization starts from the hydroxyl groups of siloxanes. Poly(lactide) is characterized by poor mechanical properties and biodegradability, while copolymerization with silicones will affect the mechanical and surface properties of the synthesized copolymer.

Accepted on Senate on: 06.09.2018.

AS

Defended:

DE



Thesis Defend Board:  
DB

PhD Branka Pilić, full professor,  
Faculty of Technology, Novi Sad, chairman  
PhD Ivan Ristić, assistant professor,  
Faculty of Technology, Novi Sad, menthor  
PhD Nevena Vukić, Research Associate,  
Faculty of Technology, Novi Sad, member  
PhD Suzana Cakić, full professor,  
Faculty of Technology, Leskovac, member  
PhD Vladan Mičić, full professor,  
Faculty of Technology, Zvornik, member

## Sadržaj

1. UVOD I CILJ RADA .....	1
2. TEORIJSKI DEO .....	4
Siloksani - terminologija, klasifikacija i struktura .....	4
Struktura i svojstva poli(dimetilsiloksana) .....	9
Siloksanški blok kopolimeri i njihova primena .....	16
Sinteza siloksanških jedinjenja .....	19
Sinteza siloksanških smola .....	22
Polikondenzacija oligosilana .....	26
Anjonska polimerizacija siloksana otvaranja prstena .....	28
Katjonska polimerizacija siloksana otvaranja prstena .....	29
Reaktivni, funkcionalni telehelični siloksanški oligomeri .....	29
Katalizatori u sintezi polisiloksana .....	33
Inhibitori u reakcijama sinteze siloksanških polimera .....	37
Primena polisiloksanških jedinjenja .....	38
Strukturiranje hibridnih materijala .....	44
Polimerne mreže kao matrice hibridnih materijala .....	45
Siloksanški elastomeri .....	49
Siloksan-organske mreže .....	58
Strukturiranje nanokompozitnih elastomernih materijala .....	63
Silikatna punila kao ojačanje elastomernih materijala .....	69
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	74
3.1. Materijali i sirovine .....	74
Karakterizacija siloksanških elastomernih materijala .....	87
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	93
Analiza gel frakcije i gustine umreženja siloksanških elastomera.....	93
Analiza strukture siloksanških elastomera infracrvenom spektroskopijom .....	93
Analiza mehanička svojstva siloksanških elastomera .....	109
Analiza toplotnih svojstava siloksanških elastomera DSC metodom .....	125
Analiza termičke stabilnosti siloksanških elastomera TGA metodom.....	135
Analiza morfologije siloksanških elastomera .....	151
Analiza sintetisanih blok kopolimera PLA-PDMS-PLA .....	165
5. ZAKLJUČCI .....	170
6. LITERATURA .....	173

## 1. UVOD I CILJ RADA

Materijali na osnovu polimernih mreža postoje u različitim oblicima i nalaze svoju primenu i u klasičnim i u novim tehnologijama. Ono što razlikuje polimerne mreže od linearnih polimera je molekulska struktura koja se prostire kroz ceo sistem. Ta struktura može biti rezultat kovalentnog vezivanja među molekulima (nastajanje hemijskih, permanentnih, čvorova mreže), ili fizičkog združivanja jednostavnih molekula (nastajanjem privremenih čvorova). Međutim, dokle god je takva struktura prisutna, svojstva materijala su uslovljena nastalom strukturom. Svojstva umreženih materijala zavise od načina sinteze i u poređenju sa linearnim polimerima postoji veća zavisnost svojstava konačnog materijala od varijabli postupka dobijanja. Za primene kao inženjerskog materijala je od posebnog značaja mogućnost projektovanja svojstava, tj. strukturiranje materijala koje može biti ostvareno na nekoliko nivoa i na različite načine, a upravo tu mogućnost pružaju kompozitni materijali na osnovu umreženih ansambala makromolekula. Oblasti nanonauke i nanotehnologije su proširile postojeće primene fizike, hemije, biologije, inženjerstva i tehnologije u ranije nedostignute infinitezimalne skale.

Istraživanja nanokompozitnih materijala se pretežno fokusiraju na relacije struktura–svojstva. Pošto polimerni nanokompoziti postaju stub savremene industrije polimernih materijala, trajnost tih materijala u različitim uslovima eksploatacije, kao i razgradnja nakon njihovog perioda upotrebe su isto tako suštinsko područje istraživanja. Karakterizacija strukture i mogućnost manipulacije u toku dobijanja nanokompozita predstavljaju velike izazove sa eksperimentalne tačke gledišta. Istraživanje ovih materijala je uglavnom empirijsko i krajnji stepen kontrole svojstava nije još u potpunosti ostvariv. Nastajanje stabilnih nanokompozita zavisi od termodinamike posmatranog multikomponentnog sistema. U slučaju smeše polimer-nanočestica, krajnja svojstva materijala uslovljena su svojstvima nanočestica (veličinom, oblikom, fraktalnim dimenzijama) i svojstvima makromolekula (molekulska masa, struktura, polarnost i mogućnost ostvarivanja specifičnih interakcija sa česticama ili drugom vrstom ansambala makromolekula). U cilju dobijanja materijala sa željenim svojstvima važno je odrediti uticaje raznih faktora na krajnju strukturu i izolovati termodinamičke uslove koji su neophodni za stabilnu i uniformnu disperziju nanočestica u polimernoj matrici. Pored odabira pogodnog punila, svojstva nanokompozitnih materijala se mogu kontrolisati i odabirom polimerne matrice. Danas se sve veći broj polimernih materijala koristi kao polimerna matrica za dobijanje nanokompozitnih materijala različitih svojstava, ali se silikonski materijali sve više nameću kao pogodni sa aspekta dobijanja nanokompozita izvanrednih fizičko-mehaničkih svojstava [1,2]. Međutim, zbog nekih karakterističnih svojstava kao što su: slaba reaktivnost, niska kompatibilnost s vodom i mala

rastvorljivost u polarnim i nepolarnim rastvaračima, slaba mehanička svojstva, silikonski materijali nisu pogodni za određene primene. Sve više se proučava i istražuje kako poboljšati njihova svojstva i umanjiti nedostatke. Menjanjem dužine lanca, dodavanjem različitih organskih grupa u molekul polisiloksana, te dodatkom različitih punila mogu se promeniti njihova svojstva. Kreiranje nanokompozita dobijenih od umreženih ansambala silikonskih makromolekula tj. primena različitih prekursora mreža predstavlja stalan izazov u novim tehnologijama.

Nanokompoziti na osnovu polimernih mreža se uglavnom koriste u onim primenama gde tradicionalne mreže ne mogu da zadovolje potrebe koje se pred njih stavljaju. Zato je jedan od ciljeva ove doktorske disertacije i razvoj postupaka koji bi omogućio dobijanje silikonskih polimernih mreža sa poboljšanim mehaničkim, elastičnim i termičkim svojstvima. Motivacija je vođenja željom za razvojem novih kompozitnih materijala koji poseduju jedinstvena mehanička, termička, termo-mehanička svojstva koja bi omogućila širu primenu silikonskih materijala. Dovoljno je samo naglasiti primene silikonskih materijala u kozmetici, elektronici, sportskim proizvodima, zatim u građevinskoj i automobilskoj industriji (koje koriste hidrofobne osobine silikonskih elastomernih nanokompozita), zbog kojih je veoma bitno poznavati svojstva silikonskih nanokompozita, odnosno razviti takve postupke dobijanja koji će omogućiti kreiranje kompozitnih materijala željenih svojstava.

U okviru ove doktorske disertacije silikonski elastomeri su sintetisani na osnovu različitih prekursora kako bi se ispitaio uticaj različitih struktura na njihova fizičko-mehanička i termička svojstva. Dobijeni rezultati su iskorišćeni kako bi se kreirali silikonski nanokompoziti sa pravilno dispergovanim česticama, u kojima će se smanjiti uticaj međumolekulskih sila i zadržati željena struktura materijala tokom određenog perioda neophodnog za ugradnju čestica u materijal, s ciljem da se izradi materijal unapređenih svojstava. Nanokompoziti na osnovu silikonskih prekursora i nanočestica silicijum(IV)oksida sintetisani su zbog razumevanja interakcije polimer/punilo, kao i projektovanja željenih finalnih svojstava kompozitnog materijala. Korišćenje silicijum(IV)oksida kao punila imalo je za cilj da se ostvari interakcija između punila i polimera na supramolekularnom nivou. Cilj je bio da se na osnovu dobijenih rezultata analize mehaničkih svojstava silikonskih nanokompozita dodatno razjasni mehanizam interakcije polimer/punilo i omogući predviđanje ponašanja silikonskih nanokompozita pri različitim uslovima eksploatacije. Na osnovu rezultata toplotne stabilnosti dodatno je razjašnjen mehanizam razgradnje ovih materijala i uticaj nanopunila na toplotnu postojanost kompozita, što bi omogućilo dobijanje temperaturno stabilnih materijala. Specifičnost dobijenih silikonskih

materijala ogleda se i u strukturi samih prekursora mreža čija konzistentnost i mehanizam umrežavanja im daje izuzetne prednosti u obradi, pri kojoj se ne oslobađaju nikakvi sporedni neželjeni proizvodi. Proučavan je i uticaj parametara kao što su: struktura i udeo silikonskih prekursora, vrsta i struktura umreživača, uticaj katalizatora kao i funkcionalnost siloksan smole, uticaj tipa nanopunila na svojstva finalnih hibridnih materijala.

Korišćenje biorazgradivih i biokompatibilnih polimernih materijala iz obnovljivih izvora, kao građivnih blokova silikonskih elastomera, daje dodatnu vrednost istraživanju, jer je zadovoljen i ekološki aspekt materijala, što je u skladu sa strategijom cirkularne ekonomije Evropske Unije. Zbog sve većih potreba za materijalima iz obnovljivih sirovina razvijen je i postupak dobijanja silikonskih blok kopolimera sa biorazgradivim materijalima, naročito sa poli(laktidom), PLA. Poli(laktid) se odlikuje dobrim mehaničkim karakteristikama, biokompatibilnošću i biorazgradivošću, dok se blok kopolimerizacijom sa siloksanskim prekursorom može uticati na termička svojstva materijala kao i na svojstva površine. Projektovan je sirovinski sastav segmentiranih elastomera kod kojih postojanje mekih (oligosilanskih) i tvrdih segmenata (poli(laktida)) može da ima za posledicu i mikrofaznu separaciju, što u toku eksploatacije utiče na mehanička svojstva i mogućnost razgradnje materijala. Na taj način dobijeni su elastomeri željene čvrstoće, koja je manja od sintetisanog homopolimernog poli(laktida). Očekuje se da će sintetisani materijali biti podesni za primene u inženjerstvu tkiva, a posebno kao materijali za kontrolisano otpuštanje lekova. Dobijanje blok kopolimera na osnovu siloksana i PLA omogućava razvoj superhidrofobnih i biorazgradivih prevlaka, koje mogu da se primene kao sistemi za zaštitu od smrzavanja biljaka, jednokratnu prehrambenu ambalažu, kao plastične komponente za elektroniku, u sito štampi, za različite premaze u građevinskom sektoru, ili kao termoplastični adhezivi.

## 2. TEORIJSKI DEO

Ubrzani tehnološki razvoj i sve brojniji zahtevi savremenog društva otvaraju put razvoju novih hibridnih materijala. Mnogi, već poznati materijali poput metala, keramike i polimera ne zadovoljavaju standarde specifičnih primena i ne mogu odgovoriti potrebama brzog razvitka modernih tehnologija. Naučnici su već potvrdili da kombinacije pomenutih materijala mogu da se odlikuju superiornijim svojstvima u poređenju sa materijalima iz kojih su dobijeni. Jedan od najboljih primera je svakako grupa kompozitnih materijala koji se dobijaju ubacivanjem jednog materijala (obično neorganskog) u materijal "matricu" koji je obično organskog porekla (polimer). Najčešće je materijal koji se ubacuje u matricu u obliku sfernih čestica, niti, lamela ili agregata. Mnogi kompozitni materijali dobijeni na ovaj način pokazuju poboljšana svojstva, a jedan od najproučavanijih i prvi uspešno komercijalizovani materijal je polimer ojačan neorganskim vlaknima. Danas se ovi materijali koriste kao *ultra* laki materijali sa superiornim mehaničkim svojstvima, za primene u auto industriji ili kao delovi sportske opreme. Strukturni elementi koji se ubacuju u matricu su uglavnom neorganskog porekla sa veličinama u opsegu od milimetarske do nano skale. Smanjenje dimenzija neorganske faze dovodi do homogenog dispergovanja što omogućava dalje manipulisanje sa svojstvima krajnjeg materijala na mikro i nano skali [3]. Ovi materijali mogu pokazivati svojstva daleko bolja od svojstava materijala iz kojih su sintetisani. Razvoj postupaka sinteze hibridnih materijala je izazov za naučnu zajednicu i predstavlja predmet izučavanja brojnih istraživačkih grupa. Izučavanje hibridnih materijala sa siloksanskom polimernom maticom počelo je 1985. godine radom Vilkesove grupe na modifikaciji poli(dimetilsiloksana) (PDMS),  $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_n$ , jer se pretpostavilo da će sličnost građe njegovog glavnog Si-O-Si lanca sa  $\text{SiO}_2$  gelom olakšati povezivanje dveju faza [4]. Time se postiglo uporedno ojačanje i "vulkanizacija", tj. umrežavanje tog elastomera, uz znatno poboljšanje mehaničkih svojstava. Nakon ovog otkrića istraživanja su se proširila skoro na sve vrste polimera, od elastomera do termoplasta s celom lepezom neorganskih modifikatora [3].

### **Siloksani - terminologija, klasifikacija i struktura.**

Termin „silikon“ je prvi upotrebio Kipping [5,6] i odnosi se na formalnu analogiju između ovih jedinjenja i ekvivalentnih kiseonikovih jedinjenja ugljenika (polisilikoketoni). Međutim, Si-O-Si grupu je bolje opisati terminom „siloksan“. Strogo uzevši, sve silikone treba ispravno nazivati „polisiloksani“. Danas se termin silikonski uglavnom koristi u kombinaciji sa tehničkim primenama polisiloksana. Termin siloksan je počeo da se upotrebljava u ranim 1900-tim

godinama od strane Kipinga i bio je namenjen da se klasifikuje kategorija jedinjenja sa silikon-kiseoničnim dvostrukim vezama ( $R_2Si=O$ ), analogno ketonima ( $R_2C=O$ ). Dok većina polimernih hemičara i naučnika iz oblasti materijala preferira precizniji termin, polisiloksan, termin silikon nastavlja da se održava. U diskusiji o polisiloksanima, terminologija može biti konfuznija u poređenju sa drugim polimernim sistemima. Razlika u spelovanju između termina kao što su silicijum (eng. *silicon*), silikoni, silika i siloksani može biti suptilna, ali njihovo značenje je veoma različito. Silicijum je element; to je metaloid korišćen u proizvodnji mikroelektronskih kola. Silika je mineral, prirodno silikon-kiseonično jedinjenje i najčešći izvor čistog silicijuma, jednačina 1 [7].

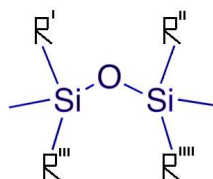


Silikon je komercijalni termin korišćen za polimere i elastomere sa silikon-kiseoničnim glavnim lancima, koji se pravilno nazivaju siloksanima. Ipak, terminu silikon nema mesta u naučnoj nomenklaturi [8]. Naučni termin za silikon-kiseonično bazirane polimere je polisiloksan i siloksan. Preciznije, silikon predstavlja jedinjenja koja sadrže silikon-oksidnu grupu  $R_2SiO$ , koja se izdvaja od ketona, koji sadrži ugljenik-kiseoničnu grupu  $R_2CO$ . Ipak, utvrđeno je da je silicijum nestabilan kada formira duple veze sa kiseonikom, nasuprot ugljenika, na niskim temperaturama, što ukazuje na tendenciju formiranja jednostrukih veza, Si-O-Si što vodi u stvaranje polimera. U njihovoj polimernoj formi, formiraju Si-O-Si jedinicu poznatu kao siloksan. Zbog toga termin silikon je korišćen samo za tehničke proizvode, dok je siloksan korišćen za naučno precizniju nomenklaturu.

Profesori Miler i Rou su nezavisno jedan od drugog otkrili kako da silicijum reaguje sa metil hloridom ( $CH_3Cl$ ) i da se dobiju tečni metilhlorsilani. Ovaj korak je obezbedio početni materijal za industrijsku proizvodnju siloksana i pokrenuo njihovu globalnu proizvodnju. Industrijski razvoj polisiloksana, kao što je poli(dimetilsiloksan), je odložen nekoliko godina od ovog otkrića iz dva razloga. Prvo, Kipling se fokusirao na karakterizaciju manjih molekula i nije uspeo da vidi značaj njegovih polimera i polimerizacije u celini. Drugo, monomeri se ne mogu konvencionalno sintetisati na komercijalnom nivou. Ipak, inicijativa koju su pokazale laboratorija u SAD (*Hyde, Corning Glass, Patonode and Rochow, General Electric*), Nemačkoj (*Muller, VEB Silikonchemie*) i bivšem SSSR (Dologov i Andrianov) koje su nezavisno proizvele organosiloksanske monomere i polimere utrla je put razvoju ovih veoma značajnih polimernih

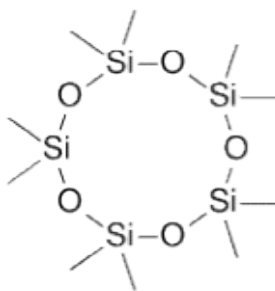
materijala. Trka kako bi se dobio prvi patent u razvoju komercijalnih organosiloksana je pripala Andrianovu 1939. godine. Ipak, Rohov je napravio značajan prodor sa razvojem takozvanog “direktnog procesa“ za ekonomičnu proizvodnju organohlorosilana korišćenih u sintezi polisiloksana [5,8–12].

Poliorganosiloksani su polimeri na osnovu silicijuma, kojeg u zemljinoj kori ima oko 37%. Oni u sebi sadrže siloksansku vezu, koja nastaje povezivanjem atoma silicijuma sa atomima kiseonika, kao što je to prikazano na Slici 1:



Slika 1. Struktura linearnih poliorganosiloksana

Siloksanske grupe čine glavni niz, koji se sastoji od atoma silicijuma i kiseonika, dok se organske grupe (koje sadrže atome ugljenika) povezuju u bočnim granama, pa tako poliorganosiloksani predstavljaju kombinaciju organskih i neorganskih supstanci. Poliorganosiloksani mogu biti linearni (Slika 1) i ciklični (Slika 2).



Slika 2. Struktura cikličnih poliorganosiloksana

Polimeri na bazi silicijuma počeli su se proizvoditi oko 1930. godine i tada su se koristili uglavnom u vojne svrhe. Kasnije je počela proizvodnja i za druge primene, tako da je do danas komercijalizovno nekoliko hiljada proizvoda svrstanih u nekoliko grupa: ulja, smole ili elastomeri. Od tih osnovnih proizvoda dalje se prave paste, sredstva za impregniranje, za odvajanje, dodaci za lakove itd. Termin siloksanska-organska jedinjenja se koristi za jedinjenja u



kojima su atomi silicijuma povezani preko atoma kiseonika, a svaki atom silicijuma nosi jednu ili nekoliko organskih grupa, obično metil ili fenil grupe. Sve metil grupe duž lanca mogu biti supstituisane mnogim drugim grupama (npr. fenil, vinil ili trifluoropropil). Simultana prisutnost „organskih” grupa pričvršćenih na „neorganske” osnove daje siloksanima kombinaciju jedinstvenih svojstava i omogućuje njihovo korišćenje u područjima kao što su različite vazduhoplovne namene (niske i visoke temperaturne performanse), u elektronici (električna izolacija), medicini (izvršna biokompatibilnost) ili u građevinskoj industriji (otpornost na vremenske uticaje) [13,14].

Siloksani, bazirani na silicijum-kiseoničnim lancima sa organskim grupama, obezbeđuju stabilne bazične strukture koje rezultuju u nekoliko različitih osobina koje su nepostojeće u ostalim jedinjenjima [15,16]. U formaciji polisiloksana, silicijum se može kombinovati sa jednom, dve ili tri organske grupe pored veze sa kiseonikom. Bazična formula siloksanskih jedinica se zasniva na činjenici da svaki kiseonik vezuje dva silicijumova atoma sa svake strane, stoga svaki silicijum deli samo jednu polovinu kiseonika, sledeće formule  $R_nSiO_{(4-n)/2}$ . Indeks „n” ima vrednost koja se kreće u intervalu od 1 do 3 rezultujući u monofunkcionalnoj, difunkcionalnoj ili trifunkcionalnoj siloksanskoj jedinici. Siloksani mogu takođe biti tetrafunkcionalne jedinice. Ipak  $R_4Si$ , ne može postojati u siloksanskom polimeru, jer nema veze sa kiseonikom [17].

Strukture polisiloksana koje su značajne za industriju mogu da uključuju jedinice navedene u Tabeli 1. Da bi se označile monomerne jedinice, strukture polimera se mogu opisati pomoću slova M, D, T i Q. Linearne polisiloksanske tečnosti se uglavnom sastoje od D jedinica. Osnovni polimeri za polisiloksanske elastomere ili siloksanske gume se sastoje od D jedinica koje nose unakrsne funkcionalne grupe. Osnovna karakteristika strukture visoko razgranatih polisiloksanskih smola su T jedinice koje se često kombinuju sa D jedinicama kako bi smole bile fleksibilnije. Siliko smole takođe mogu da sadrže Q i M jedinice.

Tabela 1. Funkcionalnost i oblasti primene strukturnih jedinica siliko-organskih jedinjenja

Početno jedinjenje	Strukturalna jedinica		Primena
	Simbol	Strukturna formula	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl Monohloro- trimetilsilan	M	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}_{0.5} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \left  \right.$ <p>Monofunkcionalan</p>	kraj lanca u siloksanskim fluidima, trimetilsilan zaštitne grupe
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> Dihlorodi- metilsilan	D	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}_{0.5} \\   \\ \text{O}_{0.5} \end{array} \left  \right.$ <p>Difunkcionalan</p>	linearni siloksanski polimeri, siloksanski fluidi, gume, elastomeri
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> Trihloro- metilsilan	T	$\begin{array}{c} \text{O}_{0.5} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}_{0.5} \\   \\ \text{O}_{0.5} \end{array}$ <p>Trifunkcionalan</p>	siloksanske smole za boje, impregnirajući agensi, zaštita za zidove
SiCl <sub>4</sub> Tetrahloro-silan	Q	$\begin{array}{c} \text{O}_{0.5} \\   \\ \text{O}_{0.5}-\text{Si}-\text{O}_{0.5} \\   \\ \text{O}_{0.5} \end{array} \left  \right.$ <p>Tetrafunkcionalan</p>	siloksanske smole

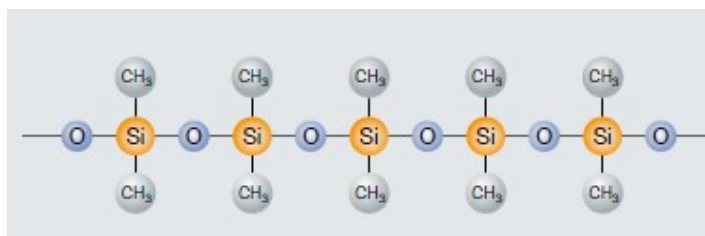
Komercijalni razvoj polisiloksana intenziviran je tokom II Svetskog rata, kada je postojala potreba za novom vrstom materijala koja je bila prikladna za veliki broj primena. Polisiloksani su korišćeni za vodoizolaciju, ali i kao tečnost za oblaganje instrumenata ili termoumrežavajuća smola za motorne glave. Nakon završetka rata, proizvodnja se značajno proširila na civilni sektor. Trenutno, siloksani se mogu naći u gumama, silantima-zaptivnim masama, izbeljivačima, bojama, vodo-odbijačima, opremi za ronioce, adhezivima, enkapsulantima, kao i u medicinskim uređajima kao zamena za srčane mišiće.

Postoji nekoliko prekretnica u razvoju siloksana koji su dobro naglašeni od strane *Dow Corning* studije:

- Period 1943-1960. Dominiraju klasični siloksan, poli(dimetilsiloksan) fluidi, elastomeri i jednostavne metil i fenil smole koje se, u principu, koriste u mehaničkim, kozmetičkim i biomedicinskim primenama i površinskim tretmanima.
- Period 1960-1980. Karakteriše razvoj fluorosiloksana, siloksan-polieter surfaktanata i silana sa organskim funkcionalnim grupama koje su otvorile put za nove zaptivače, gume, premaze i glazure za arhitekturu i građevinarstvo, novi premazi i hermetizirajući materijali za elektronsku industriju, proizvodi za zdravstvenu zaštitu i novi proizvodi za vazduhoplovstvo.
- Period 1980-2000. Razvoj novih funkcionalnih materijala zasnovanih na siloksanima kao što su aditivi sa kontrolom trenja koji obezbeđuju zaštitu od vlage i visoku toplotnu stabilnost, siloksani za apsorpciju buke za automobile, ekspanderi za kožu, novi tečni siloksanski premazi za gumu za poboljšane performanse vazdušnog jastuka, opreme za premazivanje osetljive na pritisak, ili kako bi se sprečilo pogrešno usmeravanje električnih signala na računarskim čipovima.
- Period od 2000. do danas. Razvoj novih hibridnih siloksanskih materijala sa definisanom strukturom i željenim svojstvima.

### Struktura i svojstva poli(dimetilsiloksana)

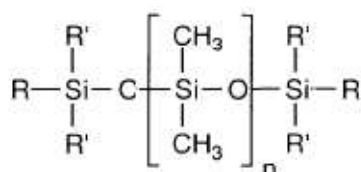
Poli(organosiloksani), opšte formule  $-(\text{SiR}_2\text{-O})_n-$ , gde je R jednovalentni organski supstituent, prvi su komercijalni i danas najvažniji predstavnici polimera sa potpuno neorganskom strukturom glavnog lanca. Najčešći organski supstituenti na atomu silicijuma su metil-, fenil-, 1,1,1-trifluoropropil-, vodonik(hidrogen)- i vinil-grupe, pri čemu poli(dimetilsiloksan), PDMS, ima daleko najveći značaj. Na Slici 3 je prikazana tipična struktura linearnog poli(dimetilsiloksana), PDMS. Napolarna metil grupa može slobodno da se okreće oko lanca silicijum-kiseonik, formirajući štit za polarni glavni lanac. Zaštita objašnjava nizak površinski napon i veliku silu širenja koji čine siloksane savršenim hidrofobnim agensima.



Slika 3. Struktura linearnog siloksanskog polimera (poli(dimetilsiloksana))

Promenom terminalnih grupa, PDMS-u se mogu dati mnoge druge primene, posebno zbog sposobnosti formiranja elastomera i umreženih struktura [18,19].

Aktivnost krajnjih grupa (R i R'), Slika 4, je važna u određivanju specifične reaktivnosti ove klase polimera.



Slika 4. Strukturna formula dimetilsiloksan homopolimera

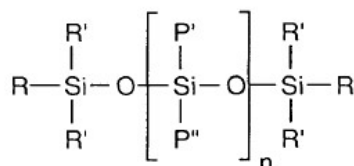
Nomenklatura za ovu vrstu siloksana ukazuje na to da funkcionalna grupa koja se označava prvim i poslednjim slovom grčke abecede određuje prvi i poslednji atom silicijuma u lancu, Tabela 2. Tako, na primer, PDMS terminisan sa vinil grupom postaje:  $\alpha,\omega$  divinil terminisan poli(dimetilsiloksan).

Tabela 2. Primeri dimetilsiloksan homopolimera sa specifičnim terminalnim grupama

Terminalne grupe	R	R'	Komentari
Trimetil	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Nereaktivan
Vinil dimetil	-CH=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	Komponenta adicijonih procesa
Divinil metal	-CH <sub>3</sub>	-CH=CH <sub>2</sub>	“
Silanol	-OH	-CH <sub>3</sub>	Brzo se kondenzuje
Metoksi	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Komponenta u sistemima koji umrežavaju sa vlagom
Etoksi	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	“
Acetoksi	-OC(O)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	“
Diacetoksi	-CH <sub>3</sub>	-OC(O)CH <sub>3</sub>	“
Etoksi	-OC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	“
Oksamino	-ON=CR <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	“
Amino	-N(CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>3</sub>	“
Aminopropil	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	Reaktivan prepolimer

Aminoetilamino-propil	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(H)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	“
Hidrogen	-H	-CH <sub>3</sub>	Umreživač itd
Hloro	-Cl	-CH <sub>3</sub>	Reaktant za produženje lanca
Metakriloksipropil	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	UV umreživanje
Merkaptopropil	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SH	-CH <sub>3</sub>	Absorbuje se na površine raznih metala

Iako je najčešći polimer poli(dimetilsiloksan), niz drugih siloksan polimera, baziranih na istoj ponavljajućoj jedinici, Slika 5, su dizajnirani da zadovolje specifična svojstva. Uglavnom se zadržava jedna od metil grupa, dok se druga zamenjuje sa, ili nereaktivnom grupom (koja poboljšava fizička svojstva siloksana), ili reaktivnom grupom (koji dozvoljava siloksanu da umrežava ili modifikuje drugi polimerni sistem itd.), Tabela 3.



Slika 5. Opšta struktura homopolimera siloksana

Tabela 3. Drugi uobičajeni siloksan homopolimeri

Funkcionalna grupa	P	P'	Komentari
Metil/Hidrogen	-H	-CH <sub>3</sub>	Adicioni umreživač
Akriksipropil/Metil	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)C(H)=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	Komponenta za UV umrežavanje
Metakriksipropil/Metil	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)C(H)=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	“
Merkaptopropil/Metil	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SH	-CH <sub>3</sub>	Premaz koji umrežava dejstvom UV zračenja
Cijanopropil/Metil	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CN	-CH <sub>3</sub>	Reaktivni intermedijer za

			gume koje malo bubre
Metil/3,3,3 Trifluoropropil	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	“
Metil/Oktadecil	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-CH <sub>3</sub>	Fizička modifikacija, mogli bi da imaju reaktivne krajnje grupe
Metil/Fenil	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	“
Dietil	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	“
Difenil	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	“

U većini slučajeva terminalne grupe su metil, a polimer je projektovan tako da mu hemijske ili fizičke osobine zavise od visećih grupa (P' i P''). Tamo gde grupa na glavnom lancu ima malu reaktivnost ili je inertna, terminisane grupe se mogu ponovo upotrebiti da prenose specifičnu reaktivnost ili karakteristike u polimer. Na primer, polidifenilsiloksan sa terminisanim metoksi grupama može se proizvesti za formiranje elastomera sa modifikovanim svojstvima, ali ipak se može sintetisati postupkom kondenzacije [20]. Kada su dve različite grupe povezane sa glavnim lancem, nomenklatura odražava prisustvo obe supstituentne grupe, npr. polimetil hidrogensiloksan [21].

Jedinstvena kombinacija svojstava poli(dimetilsiloksana) posledica je nekoliko važnih karakteristika siloksanske veze [22]. Zbog velike razlike u elektronegativnosti između atoma silicijuma i kiseonika (1,8 za silicijum i 3,5 za kiseonik, prema Paulingovoj skali), ova veza je delimično jonske prirode. Si–O veza sastoji se od  $\sigma$  veze koja nastaje preklapanjem  $sp^3$  hibridnih orbitala silicijuma sa  $p$  orbitalama kiseonika. Pored toga, siloksanska veza ima parcijalni karakter dvostruke veze, jer zbog relativno velike razlike u dimenzijama između ova dva atoma postoji dodatna  $\pi$  interakcija, odnosno  $p\pi-d\pi$  veza između nevezivnih  $p$  elektrona kiseonika i praznih  $3d$  orbitala silicijuma. Poli(dimetilsiloksan) je izuzetno fleksibilan molekul sa gotovo potpuno slobodnom rotacijom duž osnovnog lanca. Sloboda kretanja u molekulu poli(dimetilsiloksana), kako putem rotacije, tako i u obliku kooperativnih segmentalnih pokreta lanca, čini da su međumolekulska rastojanja veća i međumolekulske interakcije znatno slabije nego kod odgovarajućih ugljeničnih polimera, što je uzrok mnogih neobičnih svojstava ovih materijala.

Poli(dimetilsiloksani) imaju jednu od najnižih poznatih vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje ( $T_g = -123\text{ °C}$ ), kao i veliku vrednost molarne zapremine ( $75,5\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ ). Fleksibilnost i slabe intermolekulske sile, takođe, dovode do niskog površinskog napona, male vrednosti parametra rastvorljivosti i niske dielektrične konstante. Poli(dimetilsiloksani) su transparentni, otporni su na ozon i veoma stabilni prema delovanju atomskog kiseonika. Permeabilnost prema raznim gasovima, hidrofobnost, sposobnost formiranja filmova, površinska aktivnost, kao i izuzetna hemijska i fiziološka inertnost, su takođe interesantna svojstva poli(dimetilsiloksana). Poli(dimetilsiloksani) su otporni na homolitičko raskidanje veze. Međutim, zahvaljujući delimično jonskoj prirodi Si–O veze, oni su veoma podložni napadu polarnih jedinjenja, kao što su jake kiseline i baze. Dok većina polimera sa ugljeničnim osnovnim lancem počinje degradirati na temperaturama višim od  $250\text{ °C}$ , čisti poli(siloksani) su stabilni najmanje do  $300\text{--}400\text{ °C}$  u inertnoj atmosferi, odnosno do  $400\text{ °C}$  u prisustvu vazduha. Razlika u stabilnosti posledica je različitih mehanizama degradacije u ove dve sredine. U inertnoj atmosferi degradacija se odvija zahvaljujući redistribuciji siloksanskih veza, koja dovodi do formiranja niskomolekularnih cikličnih jedinjenja, dok na povišenoj temperaturi u prisustvu vazduha dolazi do oksidacije C–H veza, što slabi Si–C veze i uzrokuje intermolekulsko umrežavanje i druge procese degradacije. Za razliku od ostalih polimera, određena fizička svojstva poli(dimetilsiloksana) se veoma malo menjaju sa porastom temperature. Polimeri između čijih molekula postoje jake interakcije, kao što je, na primer, vodonična veza, održavaju svoja svojstva dok temperatura ne dostigne vrednost na kojoj ove međumolekulske sile prestaju da deluju i svojstva materijala se menjaju, obično sa neželjenim posledicama. Poli(dimetilsiloksani), sa slabo izraženim intermolekulskim silama, ne podležu raskidanju ovih veza na povišenoj temperaturi i prema tome, njihova svojstva nisu u velikoj meri zavisna od temperature. Smatra se da linearni poli(siloksani), zahvaljujući slabim dipolnim interakcijama i specifičnoj stereochemiji imaju konformaciju heliksa, pri čemu približno 6 do 7 siloksanskih jedinica učestvuje u izgradnji jednog navoja spirale od  $360^\circ$ . Zahvaljujući velikom radijusu atoma silicijuma i velikom uglu Si–O–Si veze, alkil-supstituenti na silicijumu su smešteni izvan heliksa, što u velikoj meri doprinosi nepolarnoj i hidrofobnoj prirodi poli(organosiloksana). Sa porastom temperature dolazi do narušavanja strukture heliksa, tako da konformacija nasumičnog klupka, koju karakterišu jače interakcije i povećanje broja prepletaja između polimernih lanaca, postaje dominantna, što se obično odražava na porast viskoziteta. Međutim, povećanje broja molekulskih prepletaja kod poli(siloksana) se kompenzuje povećanjem pokretljivosti molekula na povišenoj temperaturi, tako da se viskozitet poli(dimetilsiloksana)

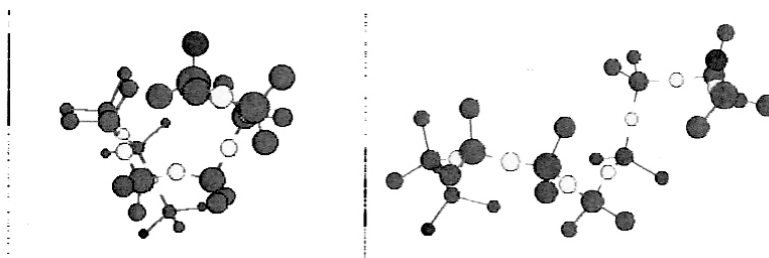
veoma malo menja sa porastom temperature. Energija aktivacije,  $\Delta E_v$ , za viskozno tečenje poli(siloksana) ima veoma malu vrednost i obično je manja od  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U seriji oligomera  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n\text{CH}_3$   $\Delta E_v$  vrednost eksponencijalno raste sa povećanjem dužine lanca i dostiže graničnu vrednost za stepen polimerizacije od oko 10. Nakon toga  $\Delta E_v$  postaje nezavisna od povećanja dužine lanca, tako da poli(siloksani) velikog stepena polimerizacije sa  $n > 100$  imaju konstantne i relativno male vrednosti ove energije bez obzira na vrstu supstituenata na atomu silicijuma.

Poli(dimetilsiloksani) su poznati po tome da mogu da izdrže kratkotrajnu izloženost ekstremnim uslovima, temperaturama višim od  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (u inertnoj atmosferi) i produženim izloženostima na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (u vazduhu) bez značajnih promena u njihovim osobinama [23]. Snažna Si-O veza doprinosi termičkoj i oksidativnoj stabilnosti siloksana. Energija veze Si-O ( $\sim 107 \text{ kcal}$ ) je više od  $20 \text{ kcal}$  veća od C-C veza ( $83 \text{ kcal}$ ) i C-O veza ( $85 \text{ kcal}$ ) [24]. Zbog toga, količina energije potrebne za raskidanje polisiloksanske osnove, pod neutralnim pH uslovima, je mnogo veća nego kod većine ostalih polimernih materijala. Ova visoka jačina veze je posledica tipa veze koja se javlja između silicijuma i kiseonika. U Si-O vezama, nedeljeni  $\pi$  elektroni kiseonika mogu se kuplovati sa silicijumovim  $3d$  orbitalama. Ovo  $p\pi-d\pi$  vezivanje doprinosi delimičnom karakteru dvostruke veze, što im pomaže da dobiju veću jačinu veze [25]. Dodatna podrška za ovu neobičnu  $p\pi-d\pi$  pseudo duplu vezu je skraćivanje očekivane Si-O dužine veze. Aritmetička suma atomskih radijusa silicijuma ( $1,17 \text{ \AA}$ ) i kiseonika ( $0,66 \text{ \AA}$ ) pokazuje dužinu veze od  $1,83 \text{ \AA}$ , dok je dužina veze koja je prihvaćena u literaturi značajno kraća i iznosi  $1,63 \text{ \AA}$  [26]. Neko bi pomislio da bi delimična  $\pi$  veza Si-O limitirala mobilnost vezanih atoma. Ipak, energetska rotaciona barijera oko Si-O veze je značajno niža ( $< 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) od većine ugljeničnih veza (C-C =  $15,1$ , CO =  $11,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [27]. Ovo je delimično zbog visoke jonske prirode Si-O veze, koja je procenjena na 40-50% kao jonska [25]. Ipak, niže rotacione barijere nisu svojstvene samo Si-O vezi, već i Si-C vezi koja takođe pokazuje veću mogućnost rotacije ( $6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) kad se porede sa ugljeničnim ekvivalentima ( $15,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [27]. Ponovo, ovo se može pripisati delimično jonskom karakteru ( $\sim 12\%$  za Si-C) kovalentnih veza [8]. Još jedan bitan faktor koji olakšava rotaciju je veliki ugao veze siloksanske osnove. Uobičajeno prihvaćeni uglovi veza zabeleženi u poli(siloksanima) su Si-O-Si  $\sim 144^\circ$  i O-Si-O  $\sim 110^\circ$ , dok C-Si-C ugao veze je  $111^\circ$  [25]. Ovi široki uglovi smanjuju sterna ograničenja pri rotaciji i zbog toga dozvoljavaju manje energetske barijere. Sa manjim rotacionim barijerama oko obe veze, duž ose lanca i visećih R-Si grupa, siloksanski lanci podležu lakim segmentalnim pokretima. Ovo se reflektuje na mikroskopskom



nivou ekstremno niskim temperaturama prelaska u staklasto stanje ( $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$  za polidimetilsiloksan) [16,25]. Dodatno, velike međulančane distance i molarni obimi  $\sim 75,5\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$  [28] (što vodi ka visokoj permeabilnosti) siloksana, kao i slabe intermolekularne sile [29], se obično manifestuju lakšom rotacijom veze i bočnih vezivnih uglova.

Zbog neobičnih uglova veza koji su svojstveni poli(siloksanima), helične strukture sa šest ili sedam siloksanskih jedinica su potrebne da se kompletira svaki krug. Ovo uvijanje siloksanske osnove se može objasniti intermolekularnim dipol-dipol interakcijama. Si-O veza je visoko jonska, što stvara velike dipole sa silicijumovim atomom noseći pozitivno naelektrisanje. Zbog velikih interlančanih distanci ovo rezultuje u lake rotacije, odnosno potrebne su intermolekularne asistencije kao jedini način na koji je moguće dostići konzistentnost dipolnog momenta, kako se molekulska masa uvećava [30]. Visoko polarna Si-O veza formira jezgro, dok nepolarni alkilni substituenti se projektuju ka spoljnim površinama. Ovaj strukturalni efekat može se pokazati koristeći sukcesivne -Si-O- Si-O-Si-O veze u energetski minimalizovanim kratkim poli(dimetilsiloksanskim) lancima, Slika 6.



Slika 6. Helične strukture siloksanskih lanaca

Helične strukture dozvoljavaju poli(siloksanima) nepolarni štit koji okružuje delimično polarno Si-O jezgro. Ovo rezultuje u čudnoj kombinaciji površinskih osobina i osobina rastvora konzistentnom sa nepolarnim delovima (hidrofobnost, niska površinska energija, rastvorljivost u nepolarnim rastvaračima), dok jonsko jezgro ostaje podložno jonskim napadima (i kiselim i baznim) [27]. Siloksani pokazuju neobičnu kombinaciju neorganskih lanaca sličnih silikatima i često asociraju sa velikim površinskim energijama, ali sa bočnim metil grupama koje su, nasuprot, organske i često povezane sa niskim površinskim energijama.

Zbog visoke fleksibilnosti siloksanskih lanaca rotacione barijere su niske i siloksanski lanci mogu prihvatiti mnoge promene. Rotaciona energija oko  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  veza u polietilenu je  $13,8\text{ kJ mol}^{-1}$  ali samo  $3,3\text{ kJ mol}^{-1}$  oko  $\text{Me}_2\text{Si-O}$  veza, što je skoro slobodna rotacija. Lančane interakcije su niske i rastojanje između susednih lanaca je takođe više u siloksanima. I pored veoma nepolarnog

lanca, siloksani mogu biti poređeni sa parafinima, sa niskim kritičnim površinskim energijama kvašenja [31].

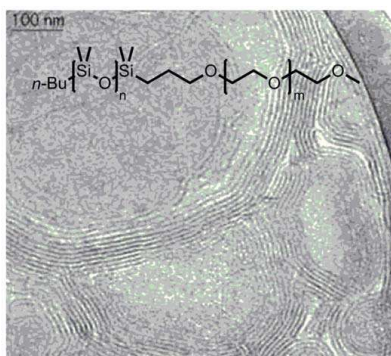
Uprkos izuzetnim karakteristikama i mogućnosti sinteze polimera velike molekulske mase, poli(dimetilsiloksani) nemaju zadovoljavajuća mehanička svojstva. Da bi se mogao koristiti kao elastomer, PDMS se mora hemijski umrežiti, jer polimer sa molekulskom masom od 500.000 g mol<sup>-1</sup> još uvek pokazuje hladno tečenje i veoma slabe karakteristike gume. Međutim, vulkanizovani PDMS bez punila nema dovoljnu prekidnu jačinu, što prilikom upotrebe dovodi do oštećenja ili mikropukotina u materijalu. Modifikacija siloksanskog lanca uvođenjem male količine različitih supstituenata umesto metil-grupa često ne omogućava da se mehanička svojstva poli(dimetilsiloksana) poboljšaju do željenog nivoa, tako da u mnogim komercijalnim primenama poli(siloksanske) gume nisu samo umrežene, već, takođe, sadrže do 40–50 mas% punila. Primenom punila moduli elastičnosti i prekidna jačina siloksanskih elastomera mogu se značajno povećati, međutim, naknadna prerada ovako umreženih i ojačanih sistema nije moguća [16].

### **Siloksanski blok kopolimeri i njihova primena**

Veoma efikasan način da se poboljšaju mehanička svojstva slabih, gumastih polimera, bez hemijskog umreženja, jeste kontrolisana sinteza blok-kopolimera, gde je meka, fleksibilna komponenta hemijski vezana na staklasti ili kristalinični segment. Primenom ovog pristupa, do sada je sintetisan i okarakterisan veliki broj blok-kopolimera koji sadrže PDMS kao meki segment i različite organske polimere kao tvrdi segment. Reaktivni, telehelični siloksanski oligomeri, koji na krajevima lanaca imaju različite funkcionalne grupe, predstavljaju najvažniji polazni materijal za sintezu ovakvih kopolimera [32]. Sinteza različitih reaktivnih  $\alpha,\omega$ -organofunkcionalno-terminisanih, odnosno teleheličnih siloksanskih oligomera i njihova kopolimerizacija sa velikim brojem konvencionalnih organskih monomera ili oligomera omogućila je dobijanje nove klase siloksanskih blok-, multiblok- (tj. segmentiranih) i razgranatih kopolimera sa novim svojstvima i primenama [33]. Novi materijali koji uključuju prilično zahtevne sintetičke procedure obično su oni koji se primenjuju u polju biomedicine. Ovde spadaju i brojne strukture u kojima se siloksani spajaju sa bilo kakvim biomolekulima poput šećera, amino kiselina ili čak proteina. Nešto jednostavnije strategije često se koriste za stvaranje amfifilnih siloksan blok kopolimera, koji se koriste kao emulgatori, stabilizatori pena ili slično. Međutim, sinteza takvih struktura može se smatrati jednako komplikovanom, zbog problema nekompatibilnosti hidrofилnih monomera sa hidrofobnim lancem ili obrnuto. Kako su amfifilni

blok kopolimeri na bazi siloksana uopšteno veoma dobri surfaktanti, postoji velika potreba za razvijanjem jednostavnijih pristupa za sintezu takvih struktura na kontrolisan i dobro definisan način. Noviji pristup je upotreba siloksana, kao makroinicijatora, za polimerizaciju otvaranjem prstena cikličnih estara ili amida. Siloksanski blok kopolimeri bili su i ostali od velikog akademskog i industrijskog značaja, zbog interesantnih osobina i velikog potencijala primene.

Najveći broj objavljenih radova o siloksanskim blok kopolimerima bavi se kombinacijom poli(dimetilsiloksana) PDMS i poli(etilen glikola) (PEG), iz dva osnovna razloga. Prvo, PEG je polimer koji je dostupan u raznim varijacijama na tržištu. Dalje, u pitanju je hidrofilni polimer, za koga se zna da je u potpunosti biokompatibilan, potvrđen od strane američke Administracije za hranu i lekove, pa je samim tim potpuno prikladan za biomedicinsku primenu. Za te svrhe, kombinuje se sa poli(siloksanom) na razne načine. Prva istraživanja o osobinama takvih materijala sproveo je Heslin, 1984. godine, koji je u svom prvom objavljanom radu proučavao PDMS-PEG di- i triblok kopolimere u pogledu mikroseparatorije i njihove kompatibilnosti sa vodom i uljima. Fazni dijagrami kopolimera u vodenim/cikloheksanskim mešavinama i ispitivanja na DSC uređaju, otkrili su izraženu tendenciju prema faznoj separatoriji, čak i kod uzoraka sa veoma niskom molekulskom masom [34]. U narednom radu, iz 1985. godine, uspeo je da pokaže kako takvi polimeri grade stabilne agregate manjih veličina u razblaženom rastvoru, što je dokazano viskozimetrijom i rasipanjem svetlosti i neutrona pod malim uglom [35]. Ovo je unapredila Kikelbikova grupa, 2003. godine, koja je koristila kriogenu transmisijsku elektronsku mikroskopiju da bi dokazala formiranje malih vezikula od PDMS-b-PEG u razblaženom rastvoru. Međutim, samo mnogo veće višeslojne strukture uočene su pri koncentracijama polimera preko 0,12 mas%, što je prikazano na Slici 7 [36].

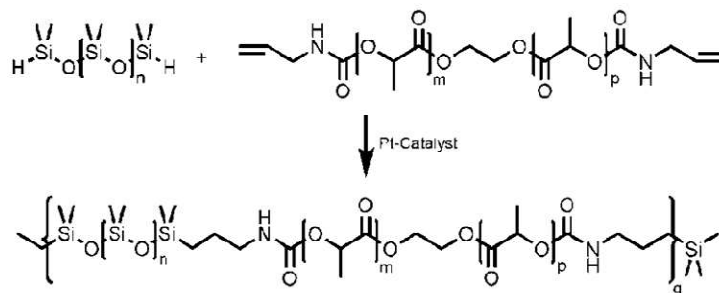


Slika 7. TEM slika višeslojnih struktura formiranih PDMS-b-PEG-om

Iste godine, urađena je detaljna studija o faznom ponašanju i mikrostrukturama takvih polimera u rastopu od strane Kunieda. U zavisnosti od dužina veza, mogu se uočiti kubna, heksagonalna i

višeslojna veza [37]. S druge strane, PDMS-b-PEG-b-PDMS bili su termodinamički i strukturno proučavani još ranije, a to je učinio Galin, 1981. godine, koji je otkrio istu snažnu tendenciju prema mikroseparaciji [38]. 1992. godine, Vegner je iskoristio prednosti ove mikroseparacije i sintetisao fotoumrežavajući PDMS-b-PEG-b-PDMS triblok kopolimer i iskoristio za stabilizaciju liotropne mezofaze [39]. Nešto noviji primer prilično kompleksnih struktura u ovom kontekstu objavio je Webster, 2011. godine. Predstavljeni telehelični polisiloksani nose PEG bočne lance i na kratko su izloženi eksperimentima proteinske adsorpcije [40].

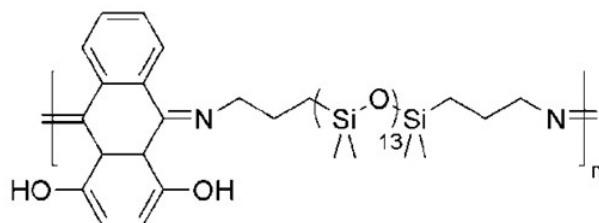
Osim poli(etilen glikola), druge vrste poliestra kombinovani su sa siloksanom u obliku blok kopolimera. Takvi polimeri su dobijeni korišćenjem polisiloksanskih makroinicijatora za polimerizaciju otvaranjem prstena laktona. Sauvet je sintetisao telehelični Si-H funkcionalan PDMS i uključio hidrogensilikonizaciju kako bi ga spojio sa poli(laktidom) (PLA) koji nosi duple veze na oba kraja lanca, u cilju formiranja PDMS-PDLA multiblok kopolimera [41], Slika 8.



Slika 8. Multiblok kopolimeri na osnovu PLA i PDMS

Kasnije, 2008. godine, Rifle je objavio rad o ABA-tipu tribloka kopolimera PDMS, okruženim sa dva bloka laktida. Ovi polimeri su korišćeni za disperziju magnetnih nanočestica [42]. 2010. godina, Hilmajerova grupa objavila je nov način sinteze istog blok kopolimera. Uz to, istraživanje polimera usmereno je na nanolitografsku primenu [43]. Nakon Hilmajerovog rada, od 2003. godine usledio je niz publikacija ove grupe, o sintezi triblok kopolimera poli(laktida) i poli(izoprena) ABA-tipa [44]. Kasnije je objavljeno još radova, od strane ove grupe, o triblok kopolimerima sa krajnjim PLA lancima [45,46]. Činjenica da je kombinacija PDMS i PLA lanca takođe interesantna u pogledu biomedicinske upotrebe istaknuta je još ranije, 2001. godine, od Bajsala i ostalih. Oni su sintetisali multiblok kopolimer koji se sastoji od PDMS i PLA i poli(kaprolakton) (PCL) jedinica. Eksperimenti rasta ćelija pokazali su da ovi polimeri dozvoljavaju dodavanje i rast konkretnih ćelija [47]. Iako su, u nekom pogledu, predodređeni za biomedicinsku primenu, PDMS-b-PCL-b-PLA polimeri takođe pokazuju potencijal za upotrebu kao biorazgradivi surfaktanti, što su pokazali Lazaroni i ostali [48]. Još jednu zanimljivu

kombinaciju poli(siloksana) i poliestra 2006. godine objavili su Đonlagić i sar., gde je PDMS kombinovan sa poli(butilentereftalom) (PBT) i proučavana su reološka i toplotna svojstva dobijenih kopolimera [49]. Treća bitna grupa siloksanskih blok kopolimera su poliuretani (PU), koji sadrže siloksan. Kako se siloksani često koriste kao stabilizatori PU pena, postoji veliki broj patenata koji se odnose na ovu temu. 2002. godine, Šmit i ostali koristili su amino-telehelične poli(dimetilsiloksane) kao makromonomer kojim su polimerizovali sa heksametil-diizocijanom. Dobijeni polimeri, rastvoreni u siloksanske tečnosti, pretvarali su se u gel [50]. Vraćajući se na svoja istraživanja iz 2006. godine pokazali su znatan uticaj dužine tvrdog segmenta na postupak želiranja materijala [51]. Mnogo ređi su siloksan-ketimin blok kopolimeri koje su pronašli Vlad i sar. 2008. godine, čija struktura je prikazana na Slici 9.



Slika 9. Struktura siloksan-ketimin kopolimera

Ova grupa je uspela da prikaže da opisani polimeri predstavljaju koristan alat za formiranje kompleksa sa metalnim nanočesticama [52]. Ipak, ovo je prilično neobičan primer blok kopolimera koji sadrže siloksan. Međutim, kombinacija siloksana i biokompatibilnih polimera, kao što su PEG ili poliestri, zasigurno je novi pravac za razvoj multifunkcionalnih materijala, ne samo za biomedicinske svrhe.

### Sinteza siloksanskih jedinjenja

Hemija siliko polimera obezbeđuje gotovo beskrajne mogućnosti za pripremu širokog spektra blok ili segmentiranih siloksansko-organskih kopolimera s interesantnim kombinacijama karakteristika; temperature prelaska u staklasto stanje niže od  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  i vrlo fleksibilne glavne lance, dobru toplotnu i oksidativnu stabilnost, veliku propustljivost za gasove, odlične dielektričke osobine, hidrofobne niskoenergetske površine sa odličnom vodonepropusnošću, fiziološku inertnost i biokompatibilnost. Iako je poli(dimetilsiloksan) najčešće korišćen, mogućnost vezivanja različitih inertnih ili reaktivnih supstituenata (R) na tetravalentnom silicijumovom atomu ( $\text{R}_2\text{SiO}$ ), zajedno sa lakoćom pripreme reaktivnog oligomera kroz kiselu ili

bazno katalisanu ravnotežnu reakciju, takođe igraju ključne uloge koje čine siloksane privlačnim intermedijerima u sintezi polimera. Veoma nizak parametar rastvorljivosti poli(dimetilsiloksana), oko  $15,5 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ , podrazumeva sintezu mikrofaznih blok i segmentiranih kopolimera sa zanimljivim ponašanjem - strukturom - morfologijom. Još jedna prednost koju nudi hemija siloksanskog polimera je mogućnost korišćenja različitih polimerizacionih tehnika za sintezu kopolimera, koje uključuju stupnjevite polimerizacije (kondenzaciju ili adiciju), lančane polimerizacije (radikalske, ATRP i anjonske polimerizacije) i metode polimerizacije otvaranja prstena. Ciklični siloksanski monomeri, reaktivni intermedijeri i funkcionalizovani oligomeri su komercijalno dostupni, što je bitno za hemijske sintetičke polimere. Fleksibilna hemija siloksana nudi jedinstvene prednosti za pripremu širokog spektra željenih kopolimera uz kombinacije zanimljivih svojstava, što ih čini korisnim za primene, kao što su biomaterijali, premazi sa samočišćenjem i membrane za separaciju gasa.

Dobro je poznato da su hemijski procesi koji su uključeni u sintezu siloksana vrlo kompleksni, niz polimerizacije otvaranja prstena, polikondenzacija, depolimerizacija i reakcija premeštanja u isto vreme. Zbog toga je od velikog značaja da se znaju uslovi u kojima se mogu dobiti željene strukture sa maksimalnim prinosima.

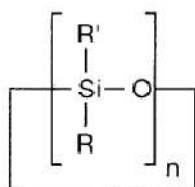
Polimerizacija otvaranja prstena se koristi za sintezu linearnih oligo- i polisiloksana. Ovaj proces ima značajne prednosti u odnosu na alternativnu polikondenzaciju, jer stvara bolje uslove za kontrolu reaktivnih krajnjih grupa i molekulskih masa. Polimerizacija može biti anjonska i katjonska i može biti ili termodinamički (kada reakcija dostigne termodinamičku ravnotežu) ili kinetički kontrolisana. Kao rezultat, molekulska masa može biti kontrolisana dodavanjem monofunkcionalnog silana ili siloksana manje molekulske mase. Funkcionalizovani siloksanski oligomeri i polimeri mogu se dobiti polimerizacijom odgovarajućih ciklosiloksana sa katalizatorima [53]. Hemijska transformacija koja omogućava funkcionalizaciju prekursora mreže može biti postignuta kroz različite hemijske reakcije, znajući da funkcionalne grupe pričvršćene za polimere na bazi silicijuma, održavaju svoju nepromenjenu reaktivnost. Među pomenutim reakcijama, kondenzacija i adicija se mogu koristiti za hemijsku modifikaciju siloksan monomera i polimera. Ove hemijske transformacije su ograničene samo stabilnošću siloksana u reakcionim uslovima.

Polikondenzacija definiše tip polimerizacije u kojoj bi-funkcionalni ili multifunkcionalni monomeri reaguju da bi formirali dimere, trimere, duže oligomere i na kraju polimere sa dugim lancem. Zbog prirode mehanizma polimerizacije, potreban je veliki stepen reakcije da se postigne

velika molekulska masa. Polikondenzacija silanola je najvažnija reakcija koja vodi do formiranja siloksanske veze. Ova reakcija se uglavnom koristi za sintezu različite molekularne arhitekture siloksana, kao što su linearni siloksanski polimeri i kopolimeri, silsekvioksani, silicijumske mreže. Istovremeno, ovaj tip reakcije je pogodan za pripremu dobro definisanih siloksanskih kopolimera. Direktna ili aktivirana polikondenzacija se koristi za određene sinteze, posebno u slučaju segmentiranog siloksan-organskog kopolimera jer ovo omogućava korišćenje velikog broja funkcionalnih monomera. Pored toga, mogu se dobiti modelna jedinjenja koja pomažu u karakterizaciji polimera. Prisustvo unutrašnjih polarnih funkcionalnih grupa (amid, amin, etar, silil-etar, estar, silil estar, azometin itd.) u polimernim strukturama takođe utiče na neke osobine. Siloksan-organski poliesteri i polietri mogu se pripremiti običnim procedurama koje se koriste u organskoj hemiji, bilo direktnom ili aktiviranom polikondenzacijom [54–58]. Takođe se mogu sintetisati poliestri ili polietri koji sadrže siloksane i helatne metale.

### Ciklični siloksani

Jedna od jedinstvenih karakteristika siloksanskih polimera je sposobnost formiranja cikličnih sistema male molekulske mase, Slika 10, koji su korisni kao prekursori linearnim polimerima ali mogu imati i druge primene. Uglavnom, n je između 3 i 6 (4 najčešće), mada postoje ciklični siloksani koji sadrže čak 30 atoma silicijuma [59].



Slika 10. Opšta struktura cikličnih siloksana

Iako je prikazana samo homopolimerna struktura, ciklična takođe može biti kopolimerna i zasniva se na tipičnim homopolimerima, Tabela 4. Nomenklatura uključuje izraz "cikličan" da bi ukazala na strukturu prstena. Tako se prsten sa četiri atoma silicijuma i metil i vinil grupama označava kao 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciklotetrasiloksan (Pozicijska numeracija se određuje označavanjem prvog silicijuma kao "1" i brojanjem kiseonika na glavnom lancu. Kiseonik terminisan alkoksi grupama se ne uzima u obzir). Ako su bočne grupe identične, često je brojanje izostavljeno.

Tabela 4. Primeri cikličnih siloksan oligomera

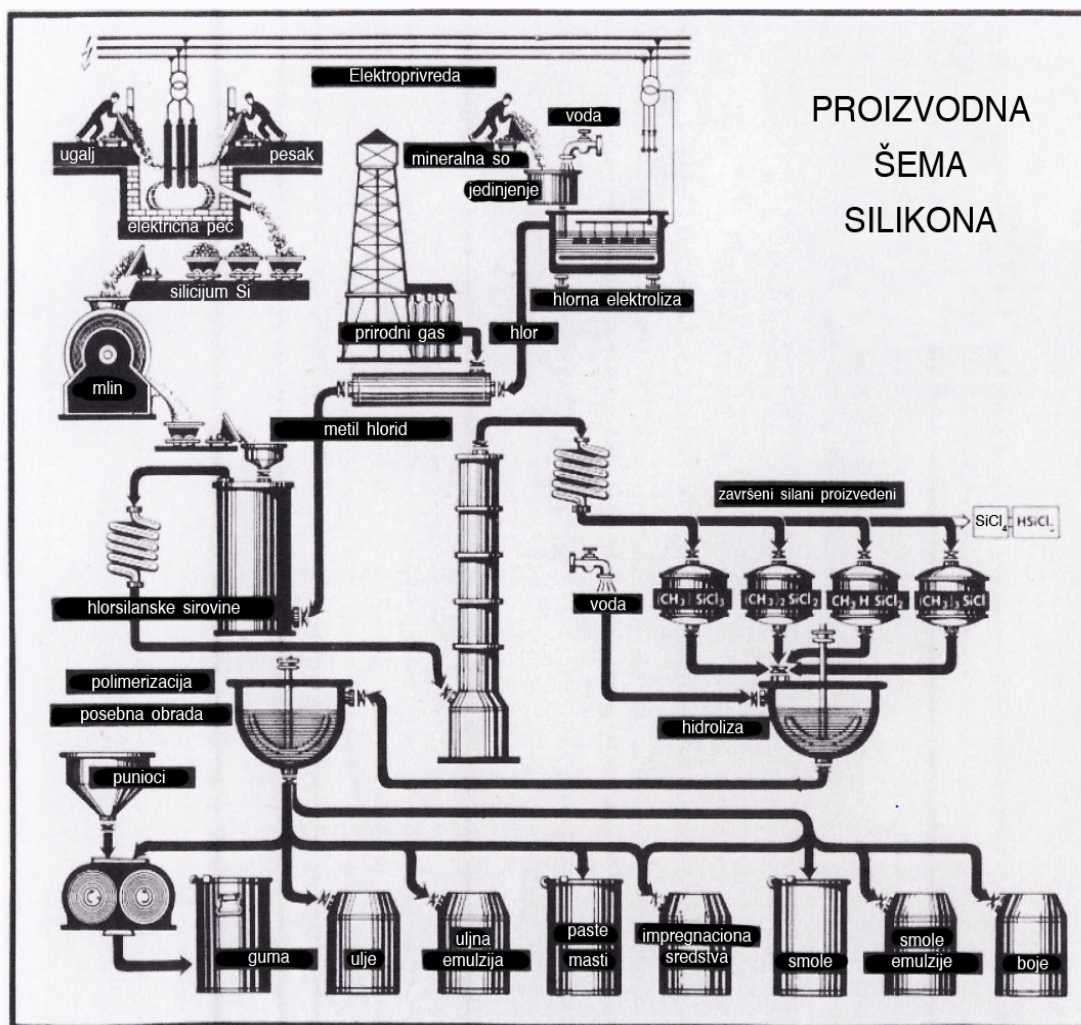
Substituentne grupe	R	R'	Komentari
Dimetil	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Osnova za PDMS
Vinil metil	-CH=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	Osnova za polimere sa krajnjim vinil grupama
Metil hidrogen	-H	-CH <sub>3</sub>	Osnova za umrežavanje polimera
Metil fenil	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	Za modifikaciju svojstava dimetil polimera
3,3,3 Trifluoropropil metal	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Osnova za elastomere otporne na rastvarače

Kao što je naznačeno u Tabeli 2.4, primarna upotreba cikličnih siloksana je u proizvodnji linearnih polimera sa većom molekulskom masom, koji se zatim mešaju sa drugim komponentama; dalje reaguju da bi se formirali specijalizovani siloksani ili umrežavaju (u prisustvo punila itd.) kako bi se formirali elastomeri.

### Sinteza siloksanskih smola

Siloksanske smole se mogu sintetisati istim mehanizmom kao i ulja, ali se koriste trihlorsilani koji mogu da umrežavaju tokom prerade. Potpuna hidroliza u kojoj ima viška vode se vrši neprestano u tečnoj fazi sa približno 25% hlorovodonične kiseline ili u gasnoj fazi na oko 100 °C. Hidroliza sa tečnom fazom daje ciklične i linearne oligomerne dimetilsiloksane u približnoj razmeri 1:1 do 1:2, u zavisnosti od uslova reakcije, a daje i oko 30% hlorovodonične kiseline. Hlorovodonična kiselina može da reaguje sa metanolom kako bi proizveli hlorometan, koji se koristi za proizvodnju metilhlorsilana u Rouhovej sintezi. Uslovi hidrolize čine da odnos cikličnih i linearnih dimetilsiloksana i dužina lanca linearnog oligomera mogu da variraju u relativno širokom opsegu. Na primer, brzo uklanjanje hlorovodonične kiseline iz reakcione smeše neutralizacijom skoro isključivo vodi ka siloksandiolima koji imaju kratak lanac. Nakon dobijanja monomernih siloksana, sledi njihova polimerizacija i dobijanje finalnog materijala, Slika 11.





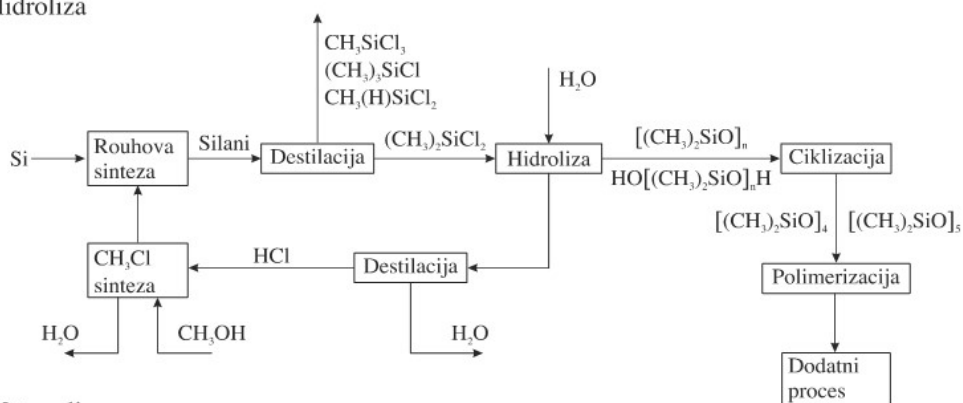
Slika 11. Prikaz etapa u proizvodnji poliorganosiloksana

Ciklični siloksani predstavljaju do dve trećine reakcionog proizvoda ukoliko se javi produženi kontakt sa HCl. Tetramer oktametilciklotetrasiloksana je dominantan ciklični siloksan. Kontrola reakcije hidrolize koja bi dala pretežno ciklične ili linearne oligomerne dimetilsiloksane je važna jer se i ravnotežnom polimerizacijom i polikondenzacijom proizvode poli(dimetilsiloksani) velike molekulske mase. Poželjni polazni materijali za ravnotežnu polimerizaciju su ciklični siloksani, dok je polikondenzacija moguća samo sa oligomerima sa krajnjim hidroksilnim grupama. Proces hidrolize se takođe može koristiti za proizvodnju organosiloksana koji se mogu funkcionalizovati uvođenjem različitih krajnjih grupa, Slika 12. Na primer, reakcija smeše dimetildihlorosilana, metilhidrogendihlorosilana i trimetilchlorosilana sa viškom vode, daje trimetilsilil krajnji linearni polimetilsiloksan sa slučajnom distribucijom dimetilsiloksi i metilhidrogensiloksi jedinica. Odnos

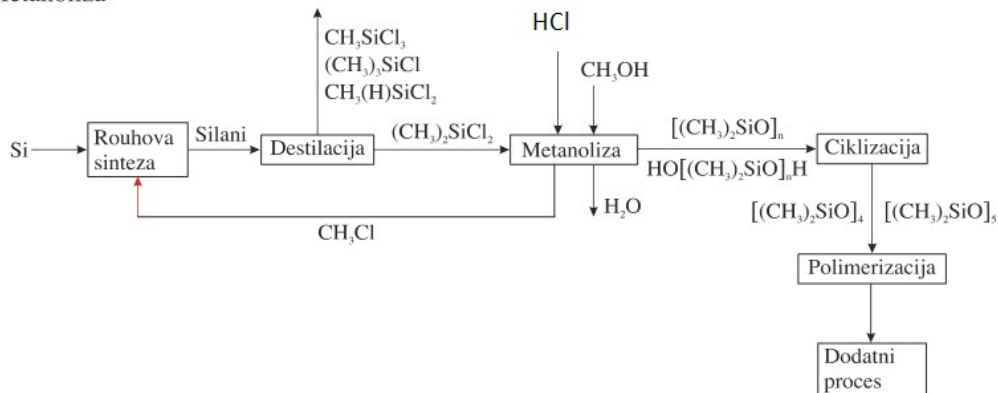
dve difunkcionalne metilsiloksan jedinice u smeši može da varira po želji. Prosečna dužina lanca formiranog siloksana se smanjuje sa povećanjem sadržaja trimetilhlorosilana u smeši.

Ciklizacijom se proizvode čisti ciklični siloksani. Oktametilciklotetrasiloksan i dekametilciklopentasiloksan su glavni industrijski proizvodi, koji se ili kao takvi pojavljuju na tržištu ili se koriste za proizvodnju polidimetilsiloksana. Ciklizacija se vrši zagrevanjem smeše sa kalijumhidroksidom, koji katalizuje ravnotežnu reakciju u kojoj se veze Si-O-Si cepaju i menjaju. Tokom reakcije oktametilciklotetrasiloksan koji ima nižu tačku ključanja i dekametilciklopentasiloksan se neprestano destiluju iz reakcione smeše. Siloksani se stalno menjaju da bi održali ravnotežu sve dok se siloksan smeša potpuno ne konvertuje u željeni ciklični siloksan.

### 1. Hidroliza



### 2. Metanoliza

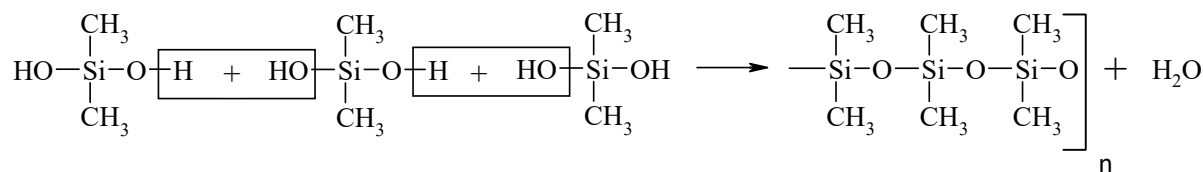


Slika 12. Hidroliza i metanoliza dimetildihlorosilana preko intermedijarnih cikličnih dimetilsiloksana u proizvodnji siloksanskih jedinjenja

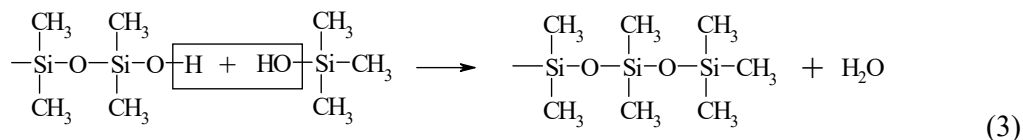
Linearni poliorganosiloksani se mogu pripremiti od cikličnih organosiloksana kada se uravnoteži polimerizacija otvaranja prstena, a nju potpomažu oba katalizatora i anjonski i katjonski. Oktametilciklotetrasiloksan je poželjan polazni materijal. Drugi siloksani se koriste za funkcionalizaciju lanaca na krajevima niza ili za proizvodnju kopolimera. Anjonska polimerizacija sa alkalnometalnim hidroksidnim katalizatorom je značajna za industriju. Reakcija polimerizacije se ubrzava kada se temperatura povisi iznad 140 °C po dodavanju ne više od nekoliko ppm KOH, npr. kao suspenzija u oktametilciklotetrasiloksanu. Mehanizam polimerizacije obuhvata inicijalno formiranje kalijumsiloksanolata, koji tada katalizuje rast lanca i uravnoteženje preko cepanja Si-O-Si veza. Kada se dostigne ravnoteža distribucije molekulskih masa, katalizator mora da se deaktivira. Brojne metode deaktivacije su već opisane. KOH se generalno neutralizuje sa fosfornom kiselinom ili hlorosilanima. Pažljiva neutralizacija je od suštinskog značaja za stabilnost polimera, jer oba i alkalni i kiselinski ostaci depolimerizacijom vode do degradacije siloksan lanca. Posle neutralizacije, isparljiva jedinjenja male molekulske mase (uglavnom ciklična jedinjenja) se uklanjaju destilacijom i vraćaju u ponovnu cirkulaciju u proces polimerizacije.

Katjonska polimerizacija ciklosiloksana se vrši sa jakom protonskom ili Luisovom kiselinom. Katalizatori važni za industriju su perfluoroalkansulfonska kiselina ili sumporna kiselina [60,61]. Mehanizam reakcije još uvek nije u potpunosti razjašnjen. Drugi metod katjonske polimerizacije se odlikuje korišćenjem kiselih čvrstih jedinjenja kao katalizatora, kao što su smole sa jonima koji se menjaju i silikati sa aktiviranim kiselinama. Katjonska polimerizacija takođe dovodi do ravnotežne smeše linearnih polisiloksana. Linearni i ciklični oligomeri dobijeni hidrolizom dimetildihlorosilana imaju prekratak lanac za većinu primena. Oni moraju biti kondenzovani (linearni) ili polimerizovani (ciklični) kako bi makromolekuli imali dovoljnu dužinu. Linearni oligomerni dimetilsiloksani iz procesa hidrolize ili metanolize mogu da se polimerizuju polikondenzacijom. Ovaj proces zahteva upotrebu dimetildihlorosilana velike čistoće ako treba da se proizvedu strogo linearni siloksan polimeri jer nije moguće prečistiti siloksandiole destilacijom. Funkcionalne grupe će reagovati sa vodom kako bi se iniciralo dobijanje siloksanskih polimera kako je navedeno ispod, koji onda formira bazu prvih tipova siloksanskih tečnosti i elastomera:





Polimerizacija bi se nastavila dok se ne uvede trimetilna jedinica koja služi kao blokator lanca:

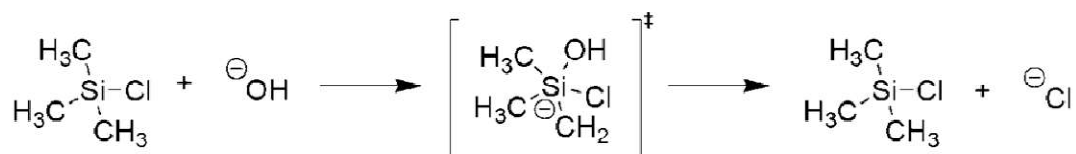


### Polikondenzacija oligosilana

Sinteza polisiloksana putem polikondenzacije dialkildihidroksisilana može se smatrati početkom „siloksanske hemije“, od kada su je praktično slučajno, uveli Diltey i Martins. Međutim, polikondenzacija nije prvi izbor za kontrolisanu sintezu polisiloksana jer takva polimerizacija podložna je mnogobrojnim mogućim neželjenim reakcijama, velikoj polidisperznosti, kao i slabijoj kontroli molekulske mase. Koristi se u reakcijama modifikacije polisiloksana i umrežavanja, koje se izvode pri sintezi siloksanskih elastomera i još važnije, u sintezi cikličnih siloksana, poput heksametilciklotrisiloksana (D3) ili oktametilkiklotetrasiloksana (D4). Ova jedinjenja se primenjuju u sintezi polisiloksana putem polimerizacije otvaranjem prstena i oni su samim tim, osnovni elementi u siloksanskoj hemiji. Njihova sinteza uključuje hidrolizu dihlorodimetilsilana „direktnom sintezom“ koju su otkrili Miler i Rohov, 1940. godine [62]. Brzina reakcije hidrolize hlorosilana i kondenzacije između silanola ili silanola i hlorosilana u velikoj meri zavisi od reakcionih uslova, kao što su temperatura, koncentracija i pH vrednost sredine.  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihidroksi- i  $\alpha$ , $\omega$ -dihloro- kao i  $\alpha$ -hidroksi- $\omega$ -hlorosilani su poznati kao intermedijarne vrste [63]. Na odnos produkata može se uticati promenom odgovarajućih uslova. Velika rastvorljivost, na primer, dovodi do obrazovanja manjih lanaca i cikličnih oligomera [64]. Manja rastvorljivost daje produkte sa većom molekulskom masom i formiranje lanaca se skoro u potpunosti može blokirati upotrebom organskih rastvarača [65].

Sve, gore pomenute reakcije, prate mehanizam nukleofilne supstitucije, koja se u osnovi razlikuje od supstitucije C- atoma. Postoje dve osobine koje omogućavaju atomu silicijuma da oformi petovalentno prelazno stanje, koje ugljenik ne može da oformi. Sa 117 pm, atomski radijus silicijuma mnogo je veći od ugljenika, koji je 77 pm, što pruža dovoljno prostora za dodavanje pet supstituenata. Uz to, kao element treće (četvrte) grupe, silicijum može da koristi svoje

slobodne d-orbitale za stvaranje veza. Prema tome, nukleofilna supstitucija na atomu silicijuma prelazi kroz petovalentno prelazno stanje. Tačan mehanizam je opisan kao S<sub>N</sub>Si i predstavljen je na Slici 13.



Slika 13. Mehanizam nukleofilne supstitucije (S<sub>N</sub>Si) na atomu silicijuma

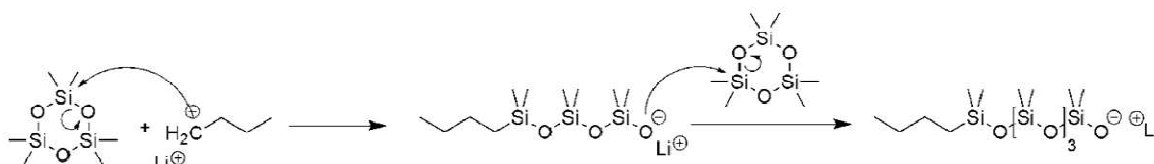
U industrijskim razmerama siloksani se obično proizvode ravnotežnom polimerizacijom, metoda koja omogućava dobru primenu za proizvodnju na veliko, ali ne i kontrolu molekulske mase i polidisperzije. Tokom ovog procesa, mešavina cikličnih i linearnih oligosiloksana je polimerizovana upotrebom kiselih ili baznih katalizatora. Katalizatori koji se načešće koriste su sumporna kiselina, trifluormetansulfonska kiselina ili baze, kao što su kalijum hidroksid ili tetraalkilamonijumhidroksid. Dobijeni polimeri prikazuju Šulc-Flori distribuciju sa vrednostima polidisperzije oko 2 [66].

Hidrolizom hlorosilana se dobijaju silanoli. Ovi silanoli nisu stabilni i dolazi do reakcije polikondenzacije, kao i do unutarmolekularne i intermolekularne kondenzacije. Intermolekularnom kondenzacijom se dobijaju linearni siloksani, a unutarmolekularnom kondenzacijom se dobijaju ciklični proizvodi. Kada se završi hidroliza trihlorosilana, dobijaju se veoma umrežene siloksanske smole. Ova reakcija se može katalizovati kiselinama. Može se uspostaviti ravnoteža između linearnih siloksana i cikličnih siloksana. Ako se katalizator deaktivira, kondenzacija se zaustavlja i ciklični proizvodi koji se uglavnom sastoje od tetramera, mogli bi da se uklone destilacijom. S druge strane, ciklični siloksani bi se mogli u prisustvu baza prevesti u polimere. Ukoliko se katalizator ne deaktivira, tada dolazi do formiranja cikličnih siloksana, sve dok se ravnoteža ne uspostavi. U ravnoteži, prisutno je oko 20% cikličkih proizvoda, što je bitno za recirkulaciju polisiloksana.

U toku reakcije polikondenzacije mogu da se dodaju reagensi koji prekidaju rast lanaca i kojima mogu da se uvedu stabilne funkcionalne krajnje grupe. Reakcija se odvija uz stalno kidanje i rekombinaciju veza siloksana i uglavnom je katalizovana kiselinama.

## Anjonska polimerizacija siloksana otvaranja prstena

Dobro definisani polisiloksani sa tačnom molekulskom masom i uskom polidisperzijom blago iznad 1, se mogu dobiti polimerizacijom cikličnih oligosiloksana, poput oktametilcikloterasiloksana (D4) ili heksametilciklotrisiloksana (D3) koji mogu biti korišćeni u anjonskoj polimerizaciji otvaranja prstena. Organske supstance niske polarnosti, kao što su THF, toluen i u nekim slučajevima, aceton, obično se koriste kao rastvarači. Organolitijumske baze, poput n-butillitijuma, koriste se kao inicijatori za živ proces u kojem, kao i kod svih živih polimerizacija, molekulska masa može biti podešena odnosom monomera i inicijatora. Osim toga, dokazano je da su inicijatori poput alkoholata i silanola sposobni da iniciraju polimerizaciju siloksana [67,68]. Nadalje, otkrivene su kompleksnije strukture, koje uključuju difunkcionalne inicijatore i inicijatorske grupe koje su dodate na naftalinske molekule [69,70]. Živa polimerizacija dozvoljava sintezu funkcionalnih polimera koristeći se modifikovanim agensima za terminaciju [71]. Anjonska polimerizacija otvaranja prstena ciklosiloksana završava se hlorsilanima. Prema tome, hlortrimetilsilan se koristi za nefunkcionalne polimere. Tačan mehanizam predstavljen je na Slici 14.



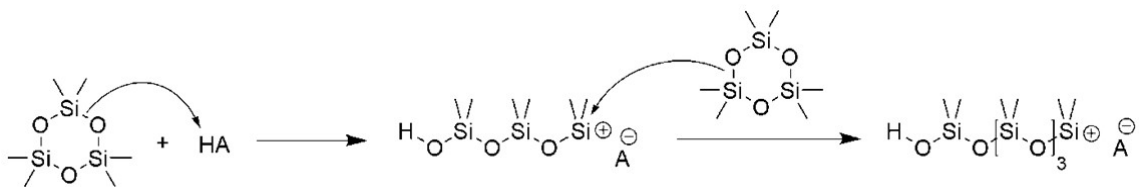
Slika 14. Mehanizmi anjonske polimerizacije otvaranja prstena D3 silana

Pokretačka sila za ovu brzu polimerizaciju je povećanje entropije, što se čini paradoksalnim na prvi pogled, s obzirom da je veliki broj manjih monomera sastavljen da oforme jedan makromolekul. Međutim, ključna stvar u ovom slučaju je mobilnosti atoma silicijuma unutar lanca polimera, koja se znatno povećava u okolnostima u kojima postoji šest ili osam članova u prstenu. Za razliku od ugljeničnih cikličnih struktura, šestočlani prsteni siloksana su više napregnuti od osmočlanih. Samim tim, anjonska polimerizacija otvaranja prstena D3 mnogo je brža od D4 [72], a razlog tome je činjenica da su veze između silicijuma i kiseonika pod većim uglom od ugljenik-ugljenik veze, što čini osmočlani prsten siloksana stabilnijim od šestočlanih. Kao posledica toga, D3 je monomer koji se češće koristi za kontrolisanu sintezu poli(dimetilsiloksana) i time se dobijaju molekulske mase od  $5000 \text{ g mol}^{-1}$  i naviše. Sintaza može da se završi za manje od dva sata, na ambijentalnoj temperaturi. Ako ciklični monomeri sadrže

veće bočne lance (voluminoznije od metil grupe), entropijski doprinos polimerizacije je smanjen i polimerizacija se odvija mnogo sporije [73]. Kao još jedan razlog ove pojave je činjenica da sterni zahtevi većih bočnih lanaca smanjuju mobilnost atoma unutar glavnog lanca polisiloksana. Sa druge strane, stepen polimerizacije može se povećati koristeći veće, suprotne jone, koji povećavaju jonske karakteristike rastućeg kraja lanca. Uz to, mogu da se dodaju male količine DMSO ili DMF kao promotori, koji podržavaju razdvajanja oksianjon sa kraja živog lanca i ubrzavaju nukleofilnu supstituciju time što mogu da stabilizuju anjonska i katjonska naelektrisanja [74].

### Katjonska polimerizacija siloksana otvaranja prstena

Kao alternativa, polimerizacija otvaranjem prstena može biti inicirana katjonom, koristeći protonske kiseline poput trifluormetansulfonske kiseline kao i Luisove kiseline [75,76]. Katjonska polimerizacija koristi se samo za posebne svrhe, jer dolazi od velikog broja mogućih neželjenih reakcija i znatno je sporija od anjonske polimerizacije. Tačan mehanizam predstavljen je na Slici 15.



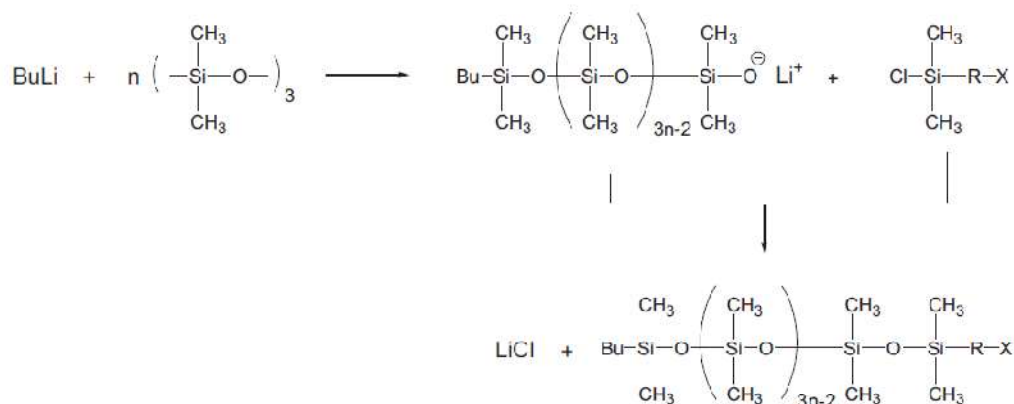
Slika 15. Mehanizam katjonske polimerizacije otvaranja prstena D3 silana

Ipak, postoje neke prednosti katjonske polimerizacije siloksana. Naime, ona toleriše neke funkcionalne grupe, poput bočnih lanaca karboksilnih kiselina ili Si-H veze [77]. Zbog toga se katjonska polimerizacija otvaranja prstena, posebno D3, detaljno proučava [78-80].

### Reaktivni, funkcionalni telehelični siloksanski oligomeri

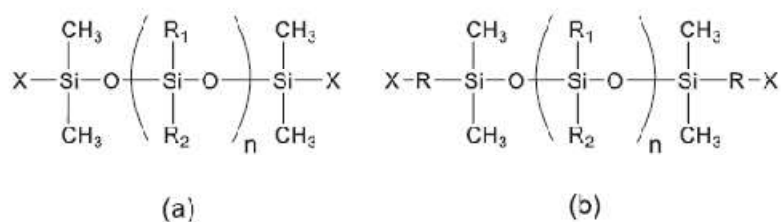
Funkcionalno telehelični siloksanski oligomeri sa jednom ili dve reaktivne krajnje grupe lako se mogu sintetisati. Monofunkcionalni PDMS oligomeri, koji se takođe nazivaju "makromonomeri", obično se sintetišu živom anjonskom polimerizacijom sa heksametil ciklotrisiloksanom (D3), kao što je prikazano na Slici 16. Upotreba monofunkcionalnih PDMS u reakcijama kopolimerizacije je prilično ograničena i ovo su bitni početni materijali za pripremu mnogih siloksanskih

kopolimera kroz postepeni porast molekulskih masa, radikalnom polimerizacijom i reakcijom polimerizacije otvaranjem prstena.



Slika 16. Priprema monofunkcionalnih PDMS oligomera anjonskom polimerizacijom

Na Slici 17 prikazane se opšte strukture dva različita tipa reaktivnih difunkcionalnih (teleheličnih) siloksanskih oligomera koji se najčešće koriste u reakcijama kopolimerizacije.



Slika 17. Strukture  $\alpha$ ,  $\omega$ -difunkcionalno "teleheličnih" siloksan oligomera: a) Si-X terminisani oligomeri, b) Si-R-X terminisani oligomeri

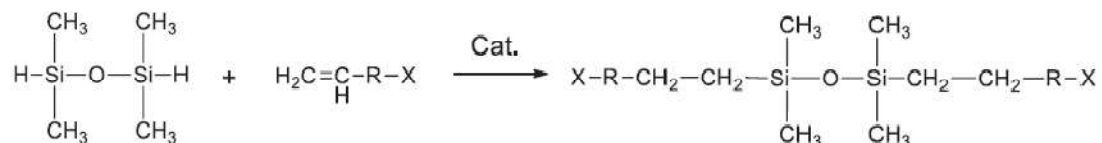
Prvi tip oligomera ima reaktivne funkcionalne grupe (X) koje su direktno povezane s krajnjim atomima silicijuma (Si-X terminisan). Drugi tip oligomera, koji se obično nazivaju "organofunkcionalni" oligomeri sa krajnjim siloksanskim blokom, imaju kratke ugljovodonične mostove (R) između krajnjih atoma silicijuma i reaktivnih funkcionalnih grupa (terminisani Si-R-X). (Si-X) oligomeri sa krajnjim silicijumom pokazuju veću reaktivnosti prema nukleofilnim reagensima nego njihovi (Si-R-X) pandani. Međutim, kopolimerizacija teleheličnih oligomera (Si-X) sa konvencionalnim organskim monomerima dovodi do



formiranja veza (Si—O—C), koje su termički stabilne, ali ipak prilično podložne hidrolizi u kiselim ili neutralnim uslovima. Kao što se može videti na Slici 17, postoje četiri značajne varijable u (Si—R—X) oligomerima, a to su:

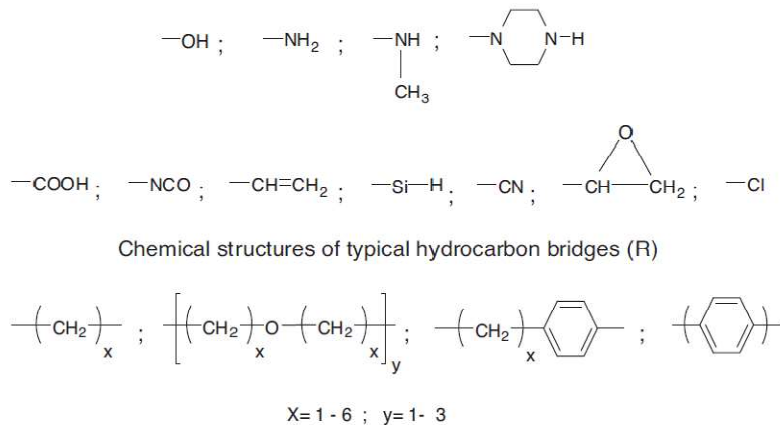
- (i) hemijska struktura reaktivne krajnje grupe (X),
- (ii) struktura i hemijski sastav ugljeničnog mosta (R),
- (iii) vrsta i priroda silicijumskih supstituenata (R1 i R2) u lancu i
- (iv) prosečan stepen polimerizacije (n) oligomera.

Oligomeri sa (Si—R—X) krajnjim grupama uglavnom se pripremaju reakcijom (Si—H) terminisanim siloksanima, sa funkcionalnim monomerima vinila ili alil siloksana kao što je prikazano na Slici 18 za dobijanje disiloksana [81].



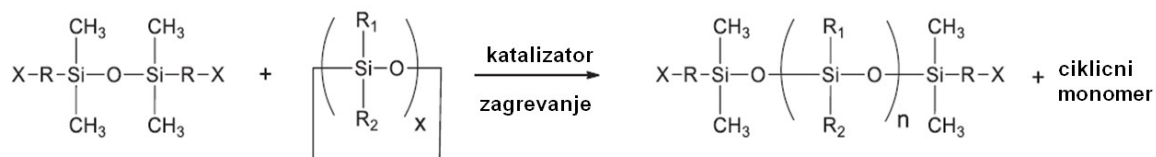
Slika 18. Priprema “teleheličnih” (Si—R—X) terminisanih siloksanskih oligomera reakcijom hidrogensilikonizacije

Hidrogensilikonizacija je naziv dat reakciji dodavanja hidrogensilil grupe u C=C vezu. Katalizuju je različite vrste metala (jedinjenja platine, paladijuma ili rodijuma), kao što je hlorplatinska kiselina, peroksidi, kao što je di-terc-butil peroksid, aminijski kompleksi ili aluminijum hlorid [82,83]. Hemijske strukture važnih reaktivnih krajnjih grupa (X) i ugljovodoničnih mostova (R) koje povezuju ove reaktivne grupe sa silicijumskim lancem su prikazane na Slici 19.



Slika 19. Hemijske strukture reaktivnih krajnjih grupa i ugljeničnih mostova na (Si—R—X) terminisanim teleheličnim siloksanskim oligomerima

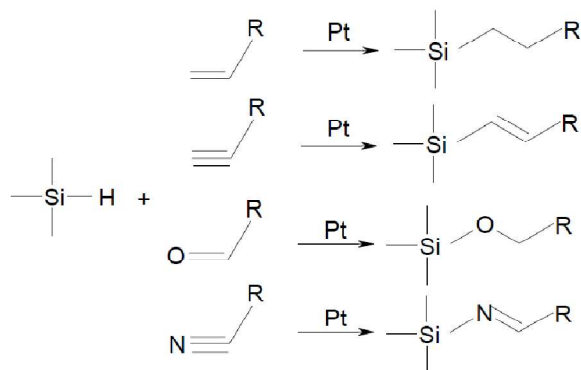
Kontrolisana sinteza teleheličnih, organofunkcionalnih oligomera sa terminisanim silicijumom i prosečnim molekulskim masama od oko 500 do 50.000 g mol<sup>-1</sup>, može se postići pomoću nekoliko različitih metoda. Kao što je prikazano na Slici 20, vrlo popularan i jednostavan pristup je kisela ili bazna ravnotežna lančana polimerizacija otvaranja prstena. U ovoj reakciji poželjan je disiloksan, kao što je prikazano u reakcionoj šemi, koji se obično naziva "krajnji blokator" i ciklični silicijumski monomer kao što je oktametilciklotetrasiloksan (D4) ili drugi [84,85]. Delimičan jonski karakter (Si—O) veze je glavni razlog postojanja ravnotežne reakcije. Tokom ravnotežne reakcije, prosečna molekulska masa oligomera koji se sintetiše, kontroliše se odnosom krajnjeg blokatora i cikličnog monomera u reakcionoj smeši. Jake kiseline kao što su sumporna kiselina, trihaloroacetatna kiselina i sulfonska kiselina i jake baze kao što su natrijum i kalijum hidroksid ili kvaterni amonijum hidroksidi mogu se koristiti kao katalizatori u ravnotežnim reakcijama.



Slika 20. Priprema teleheličnih siloksanskih oligomera sa ravnotežnim reakcijama (x = 3-5)

## Katalizatori u sintezi polisiloksana

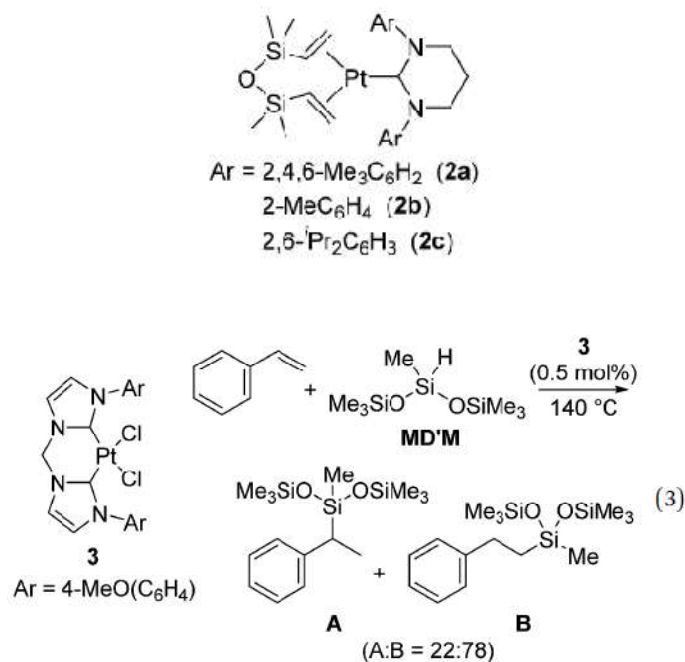
Katalitička hidrogensilikonizacija poli[(metil-H) siloksana] je prepoznata kao jedan od najelegantnijih i najefikasnijih načina za dobijanje siloksana sa organofunkcionalnim grupama, povezanog sa silicijumovim atomima. Hidrogensilikonizacija je katalizovana kompleksima prelaznih metala, pri čemu su kompleksi Pt najčešće korišćeni kao katalizatori, Slika 21 [86-88].



Slika 21. Hidrogensilikonizacija nezasićenih veza uz stvaranje silicijum-ugljenik (azot) veze

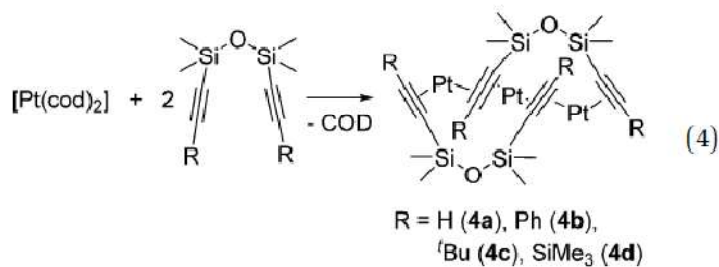
Jedinjenja platine se koriste u industriji kao katalizatori više od pola veka zbog velike katalitičke aktivnosti i selektivnosti i velike stabilnosti prema toploti, kiseoniku i vlazi. Jedan od najznačajnijih katalizatora na osnovu platine, Karstedtov katalizator, uspostavljen je kao referentna vrednost za druge hidrogensilikonske katalizatore u industrijskim postupcima hidrogensilikonizacije. Sa druge strane, poznati su katalizatori na osnovu platine koji poseduju neke mane kako što je formiranje crne patine tokom reakcije hidrogensilikonizacije, koja je odgovorna za neke neželjene proizvode i dovodi do kontaminacije proizvoda. Takođe, katalizator na bazi platine koji se koristi za umrežavanje siloksanskih proizvoda ne može se obnoviti, što dovodi do značajne potrošnje platine u industriji siloksana. Zbog toga, razvoj novog Pt-katalizatorskog sistema, koji postiže izuzetnu efikasnost i selektivnost i dalje privlači puno pažnje.

Mnogi kompleksi platine s karbenskim ligandom su istraživani i potvrđeno je da pokazuju katalitičku aktivnost u reakciji hidrogensilikonizacije sa stirenom [89]. Kavel i saradnici su razvili Pt(0) kompleks 2a-c koordinisan sa sterno zahtevnijim i jačim  $\sigma$ -doniranim 6-članim NHC ligandima (Slika 22) [90].



Slika 22. Strukture Pt-katalizatora 2a-c

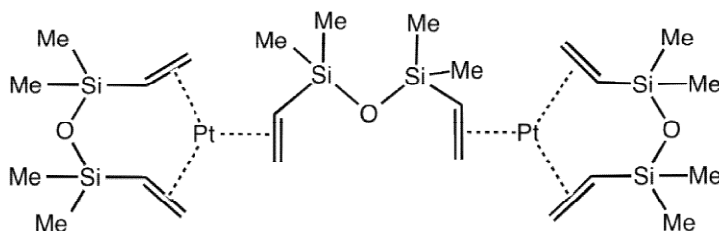
Skoro su razvijeni novi trinuklear Pt (0) katalizatori sa  $\eta$ -alkinskim ligandima 4 a-d [91], Slika 23. Ovi kompleksi imaju jedinstveni savijeni trinuklearni lančani skelet, u kojem su atomi Pt povezani samo sa  $\eta$ -alkinskim ligandima. Otkriveno je da se strukture trinuklear lanca održavaju čak i u rastvoru. Ovi kompleksi pokazuju komparativnu ili još veću katalitičku aktivnost prema hidrogensilikonizaciji 1-heksen ili vinilmetilbis(trimetilsiloksi)-silan sa MD'M na temperaturi 50 °C, u poređenju sa Karstedt katalizatorom.



Slika 23. Strukture Pt-katalizatora 4 a-d

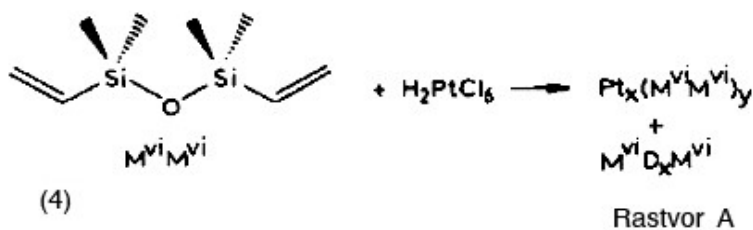
Stalno se radi na razvijanju novih katalizatora na bazi platine, kako bi se poboljšala aktivnost ovih katalizatorskih sistema. Jedan zanimljiv primer je razvoj Pt-katalizatora koji je otporan na trovanje sumporom. Široko je poznato da jedinjenja sumpora snažno koordiniraju sa Pt(0) i zato suzbijaju katalitičku aktivnost. S druge strane, Kung i saradnici su otkrili da dodavanje viška dietil-sulfida Karstedt katalizatoru sprečava nastanak koloida platine, što dovodi do poboljšanja aktivnosti katalizatora [92].

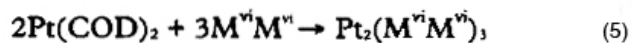
Jedinjenja platine koja se koriste kao katalizatori hidrosililacije su Pt (0) kompleksi koji sadrže vinil-siloksan ligande [93,94]. Primer takvog katalizatora je Karstedt katalizator,  $Pt_x(M^{Vi}M^{Vi})_y$  koji je nastao reakcijom diviniltetrametildisiloksana ( $M^{Vi}M^{Vi}$ ) sa hloroplatinskom kiselinom,  $H_2PtCl_6$ , Slika 24.



Slika 24. Struktura Karstedt katalizatora

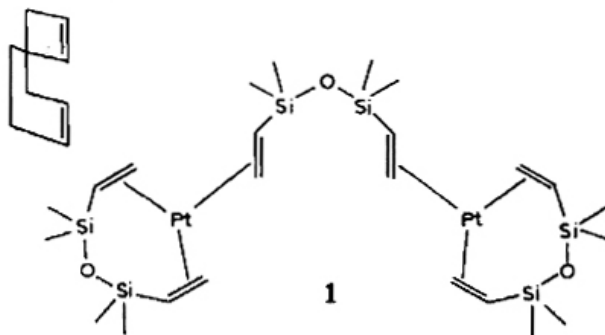
Karstedt katalizator je Pt (0) kompleks koji sadrži di-vinil ligande koji stvaraju i mostove i helatna jedinjenja [95,96]. Oznaka  $Pt_x(M^{Vi}M^{Vi})_y$  i  $M^{Vi}D_xM^{Vi}$  kao „rastvor A“ je preuzet iz rada Lapertove grupe i koristi se za opisivanje smeša proizvoda koji sadrže oligomere platine i vinilsiloksane [97,98]. U kasnim 1960-im i početkom 1970-ih godina, Viling (*Dow Corning*) [99] i Karstedt (*General Electric Company*) su opisali reakciju hloroplatinske kiseline i monomera siloksana koji sadrži vinil grupe da bi napravili komplekse platine rastvorljive u siloksanu. Malo se tada znalo [100] o strukturi kompleksa platine, koja je dobijena iz reakcije prikazane u jednačini (4) sve do rada Laperta i njegovih saradnika. Lapertova grupa je objasnila da jedinjenje platine 1, iz jednačine (5) sadrži most  $M^{Vi}M^{Vi}$  i svaka platina je imala helatnu grupu  $M^{Vi}M^{Vi}$ .





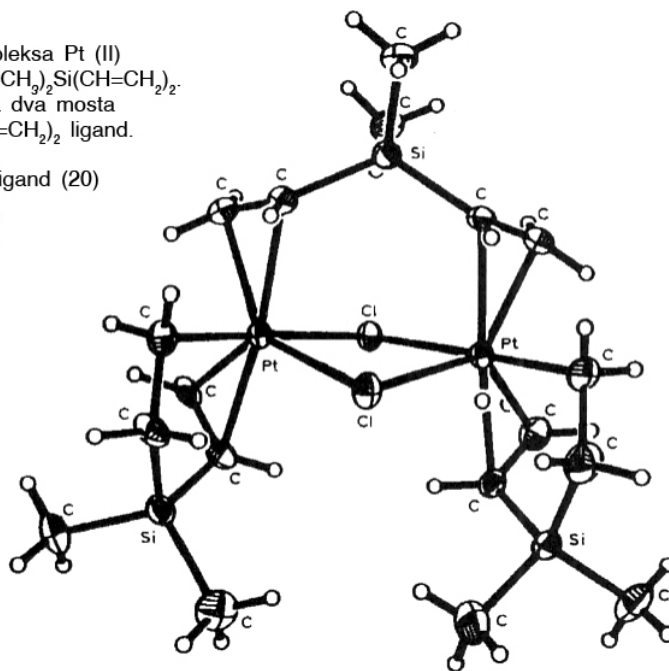
1

COD=1,5-ciklooktadien



Kompleks platine je dvonuklearni kompleks sa dva mosta atoma hlora i ligandni most  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . Osim toga svaki atom platine sadrži  $\eta:\eta$ -  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  ( $(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ) ligand, Slika 25.

Trodimenzionalni struktura Kompleksa Pt (II) dobijena iz reakcije  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  sa  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . Ovaj dvonuklearni kompleks ima dva mosta atoma hlora i most  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  ligand. Svaki atom platine sadrži  $\eta:\eta$ - $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$  ligand (20)



Slika 25. Trodimenzionalna struktura Kompleksa Pt (II)

Pored kompleksa platine, široko se primenjuju kompleksi rodijuma (npr.  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ) kao efikasni katalizatori hidrogensilikonizacije. Kontinuirano se pokušava sa korišćenjem rodijum

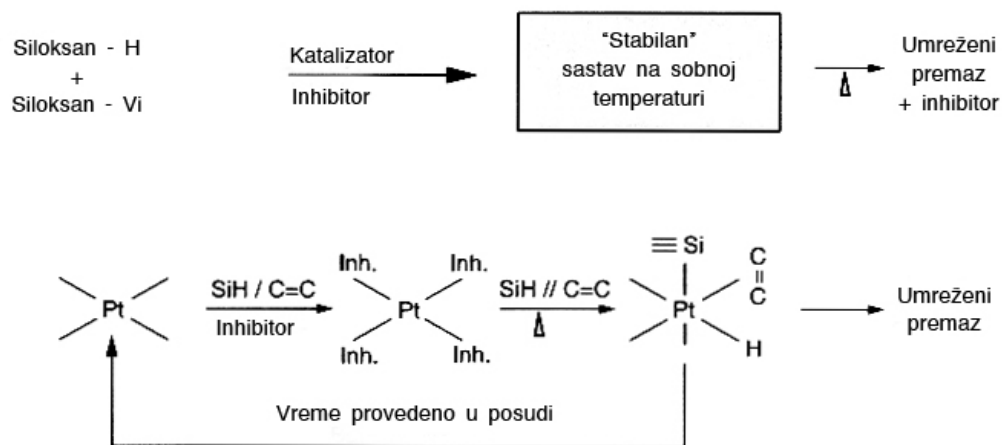
kompleksa, ali se kao alternative koriste različiti fosfin i fosfonijumski ligandi [101] sa snažno donirajućim N-heterocikličnim karbenom (NHC) [102] i super kritični CO<sub>2</sub> [103] sa jonskim tečnostima kao rastvorima [104]. Katalizatorski sistemi na bazi iridijuma pokazuju interesantnu hemio-selektivnost. Selektivna hidrogensilikonizacija olefina u prisustvu alkina je postignuta, uprkos tome što su alkini uglavnom reaktivniji u poređenju sa olefinima [105]. Zbog toga hidrogensilikonizacija alkilnih jedinjenja sa alkinhidrogensilanima je uspešna na temperaturi okoline. Iridijumski kompleks je korišćen za selektivnu hidrogensilikonizaciju alil acetata sa oktakisom-8-oktiloksietil -(dimetilsiloksi)-oktasilsekvioksan [(HSiMe<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(SiO<sub>1.5</sub>)<sub>8</sub>] [106].

Berke i saradnici su uspešno koristili kompleks renijuma [ReBr<sub>2</sub>(NO)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>] u reakcijama hidrogensilikonizacije [107].

### **Inhibitori u reakcijama sinteze siloksanskih polimera**

Brzina reakcije hidrogensilikonizacije dovodi do potrebe za inhibitorima koji bi kontrolisali reakciju. Tipična primena u industriji zahteva da se dugo radi na niskim temperaturama, a zatim da se reakcija očvršćavanja brzo odigra na povišenoj temperaturi. Dva inhibitora, dimetil fumarat i dimetil maleat, se obično dodaju formulacijama umrežavajućeg siloksana koje su katalizovane platinom, da bi umrežavanje dugo trajalo kod krajnjeg korisnika na temperaturama okoline, a na povišenoj temperaturi da se omogući brzo umrežavanje.

Izbor inhibitora utiče na brzinu umrežavanja i karakteristike finalnih siloksanskih materijala. Inhibitori se mogu odlikovati jakim inhibitornim dejstvom sa dugom, stabilnom kontrolom nad vremenom umrežavanja, imajuću u obzir i više početne temperature, do slabih inhibitora sa nižim početnim temperaturama i kraćim vremenom umrežavanja. Zato što su rastvorljivi u ugljovodoničnim rastvaračima, njihova upotreba u sistemima na bazi rastvarača je jednostavna. Međutim, za emulziona i sisteme bez rastvarača, oni moraju biti dispergovani u siloksanskom polimeru. Ovo automatski ograničava količinu smole koja se može ugraditi u siloksansku mrežu, jer se istovremeno dodaje u polimer. Ukoliko je sadržaj smola preveliki u sistemima bez rastvarača, nastaju problemi oblaganja, jer viskozitet raste brzo sa sadržajem smole. Da bi se kontrolisala viskoznost mogu se koristiti razne supstance koje koriste različite rastvarače, uključujući tu i organske materijale. Uloga inhibitora u formulaciji je da obezbedi smeši stabilno vreme za primenu, dok se ona ne nanese na podlogu, kao i da omogući da do umrežavanja dođe na željenoj temperaturi i da postoji vreme odlaganja početka reakcije umrežavanja, što je prikazano na Slici 26.



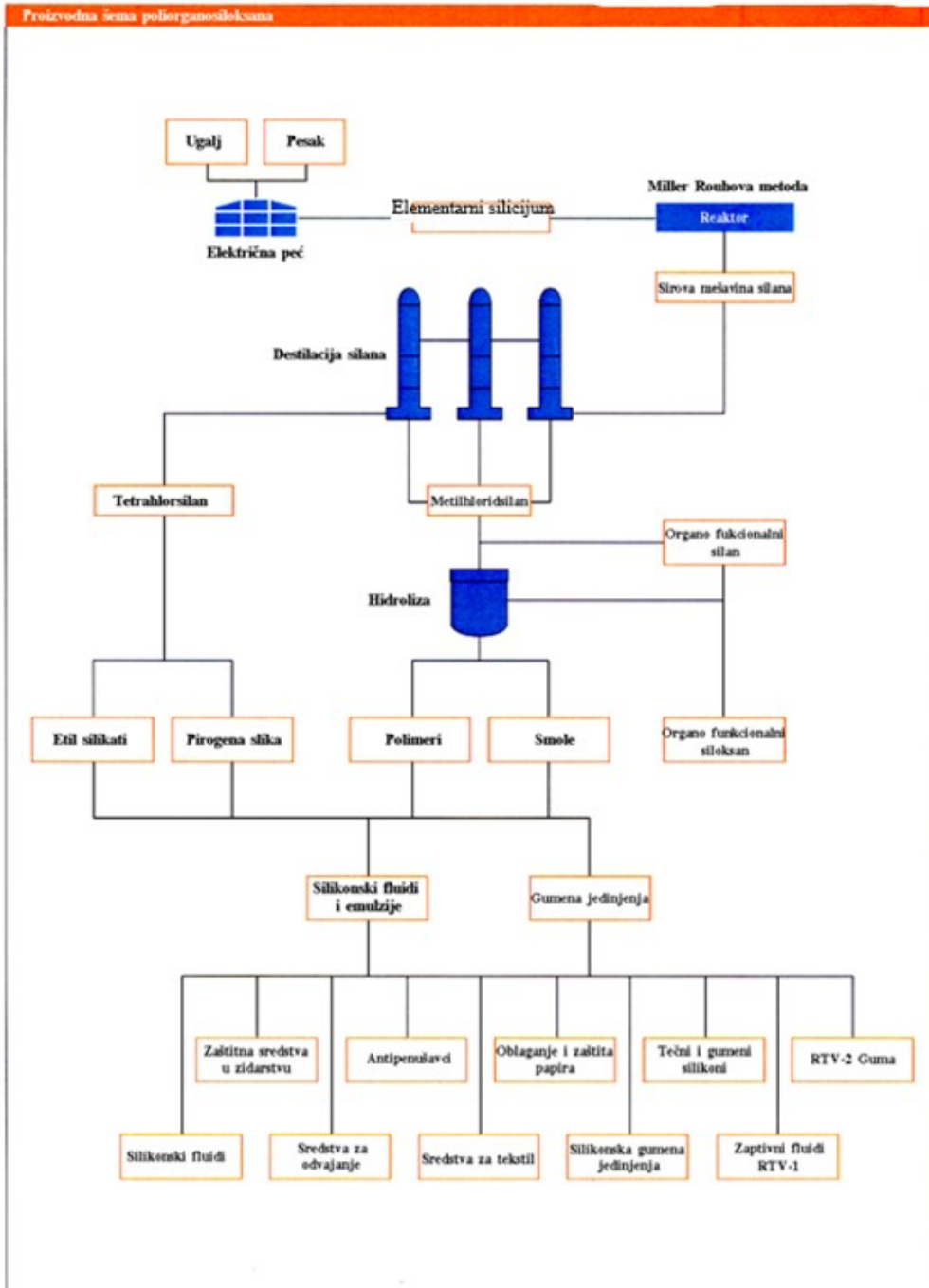
Slika 26. Uloga inhibitora u hemizmu adicionog umrežavanja

Ukoliko inhibitor formira nestabilno jedinjenje sa platinom, to znači da će niski energetska prag da razbije to jedinjenje i omogući umrežavanje na niskoj temperaturi, a tada se potrebno vreme za inhibiciju može produžiti dodatkom veće količine inhibitora. Ako je nestabilan i može da ispari iz posude, onda takođe često treba dodati veću količinu inhibitora. Važno je da smeša pre primene ima stabilan viskozitet, tako da uslovi za rukovanje opremom ostanu isti za vreme upotrebe. Za sisteme bez rastvarača, koji se nanose preko valjka, premaz treba da ostane u obliku tankog filma i ne sme da očvrstne, dok se prenosi sa jednog valjka na sledeći. Kada se premaz nanese na podlogu, ona treba da teče, i da izjednači eventualne nepravilnosti podloge (npr. papira) pre želiranja. Pošto inhibitor utiče na brzinu umrežavanja, takođe utiče i na vezivanje za podlogu. Razne hemijske vrste se koriste kao inhibitori, najčešće se koriste acetilenski alkoholi, maleati, n heksan, izoheksan, izopropilmiristat itd. Inhibitori reaguju ili sa Pt-katalizatorom, ili sa umreživačem i tako određuju kako se različite komponente mogu kombinovati i koliko složeno ili jednostavno može biti formulisanje.

### Primena polisiloksanskih jedinjenja

Hemijska struktura siloksana omogućava dobijanje proizvoda najrazličitijih struktura. U isto vreme, organske grupe vezane za silicijum otvaraju put za širok spektar modifikacija. To je ta varijabilnost koja omogućava impresivan niz siloksanskih proizvoda, kao što su masti, sredstava za odvajanje, antipenušavci, aditivi za boje, premazi papira, hidrofobni agensi, siloksanske gume vulkanizovane na visokoj ili sobnoj temperaturi i mnogi drugi proizvodi, Slika 27.





Slika 27. Osnovne primene poliorganosiloksana

Lanci siloksanskih fluida se uglavnom sastoje od atoma silicijuma i atoma kiseonika koji se smenjuju, sa slobodnim valencama silicijuma u kojima se nalaze organski radikali (obično metil grupe, mada u posebnim slučajevima, oni takođe mogu biti fenil, vinil ili amino grupe). Siloksanski fluidi su providne tečnosti, bez ukusa i bez štetnih mirisa. Siliko tečnosti veoma malo isparavaju, imaju odličnu otpornost na smicanje, nizak površinski napon i vodootporni su. Još jednu važnu karakteristiku predstavljaju njihova izuzetna električna svojstva u širokom opsegu temperatura. Siloksanski fluidi su idealni za upotrebu kao ulja za hidrauliku ili transformatore, tečnosti za gašenje požara, tečnosti za difuzione pumpe, toplotno otporna maziva, izolatori, antipenušavci i sredstva za odvajanje za fotokopire i laserske štampače. Specijalni siloksanski fluidi se mogu preraditi u impregnaciona sredstva za tekstil i kožu. Oni se takođe koriste u veoma malim količinama kao aditivi za boje. Druge važne primene se mogu naći u kozmetici, farmaciji i medicini. Anti-adhezivna svojstva siloksane čini idealnim za primenu kao efikasna sredstva za odvajanje. Izuzetan efekat odvajanja se može dobiti primenom siloksanskih fluida. Međutim, umrežena siloksanska jedinjenja (jedinjenja premaza) se češće koriste. Oni su na bazi poli(dimetilsiloksana) sa terminalnim umrežavajućim hidrosilnim ili vinil grupama. Ovi poli(dimetilsiloksani) se “stvrđavaju” u reakciji kondenzacije ili adicije sa silikat estrima ili poli(siloksanima) sa SiH grupama, da bi se formirali siloksanski elastomeri. Siloksanski antipenušavci, takođe su na bazi siloksanskih fluida. Zbog njihovog izrazito niskog površinskog napona, siloksanski antipenušavci mogu da se šire na lamele pene i presele površinske molekule koji stabilizuju penu, što izaziva slabljenje lamele pene. Tvrde hidrofobne komponente iz antipenušavaca se prenose zajedno sa siloksanskim kapljicama u lamele i dalje ih destabilizuju, što razbija lamele i izaziva razaranje pene. Za razliku od organskih antipenušavaca, siloksanski antipenušavci su veoma efikasni, hemijski otporni i toplotno stabilni. Antipenušavci se mogu koristiti za efikasnu kontrolu penušanja u širokom spektru industrija, od hemijske, petrohemijske, industrije boja i premaza, preko proizvodnje deterdženta, tekstila i celuloze, do prečišćavanja otpadnih voda. Zato što su fiziološki neutralni, razni siloksanski materijali se takođe mogu koristiti u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.

Tvrde siloksanske gume vulkanizovane na visokoj temperaturi se koriste u automobilskoj industriji, u sektoru elektro prenosa i distribucije, električnim aparatima, hrani i ličnoj higijeni, mašinama i postrojenjima, kao i u građevinskoj industriji. U tvrde siloksanske gume takođe spadaju tečne siloksanske gume koje vulkanizuju na visokoj temperaturi. Njihova konzistentnost i mehanizam stvrđavanja im daju izuzetne prednosti u obradi. Tečne siloksanske gume se

vulkanizuju reakcijom adicije. Komponenta A sadrži Pt katalizator i komponenta B SiH funkcionalan agens za umrežavanje. U poređenju sa peroksidnim umrežavanjem, tečne siloksanske gume ne oslobađaju nikakve nusproizvode. RTV-2 siloksanske gume su dvokomponente, tečne smese, koje mogu da se šire ili oblikuju i koje se vulkanizuju kada se doda sredstvo za očvršćavanje i formira se veoma elastična siloksanska guma. Oni se stvrdnjavaju na sobnoj temperaturi (eng. *RTV - Room Temperature Vulcanisation*). Postoje dva načina vulkanizacije: kondenzacija se izvodi sa organokalajnim katalizatorom, a alkohol se dobija kao nusproizvod. Adicija, s druge strane, koristi platinu kao katalizator i ne proizvodi nusproizvode. Posebni tipovi siloksanske gume se mogu brzo vulkanizovati pomoću UV svetlosti. Vreme vulkanizacije se može kontrolisati podešavanjem intenziteta UV zraka i vremenom izlaganja. Toplotna provodljivost RTV-2 siloksanskih guma uglavnom omogućava da se koriste za izolaciono električne energetske opreme bez izazivanja pregrevanja. RTV-1 siloksanske gume su jednokomponentni, gotovi RTV sistemi. Oni se sastoje od poli(dimetilsiloksana), sredstava za otvrdnjavanje, punila i aditiva. Nakon primene, umrežavaju kada dođu u kontakt sa vlagom iz okoline. Umrežavanje počinje formiranjem kore na površini primenjene siloksanske gume i postepeno gradi svoj put ka unutrašnjosti jedinjenja. U zavisnosti od prirode umreživača, mala količina amina, sirćetne kiseline ili neutralnog jedinjenja, kao što je alkohol, oslobađa se tokom vulkanizacije. RTV-1 siloksanske gume rešavaju brojne probleme u zaptivanju i premazivanju. Izuzetna otpornost na vremenske uslove i starenje je rezultat njihovih posebnih hemijskih svojstava. Siloksanske smole sa reaktivnim grupama se uglavnom koriste za modifikovanje alkidnih, epoksidnih i akrilnih premaza. Takvi modifikovani premazi nude odličnu otpornost na vremenske uslove i elastičnost (npr. za premazivanje kalema). U industriji, siloksanske smole se koriste i kao kalupi otporni na toplotu i razne premaze. Pored toga, siloksanske smole se koriste kao vodopisni materijali u zaštiti zidarske konstrukcije, ili kao veziva u fasadnim bojama od siloksanske smole [108].

U Tabeli 5 prikazana su fizička svojstva poli(dimetilsiloksana), a neke od navedenih vrednosti, predstavljaju prosečne vrednosti koje mogu da variraju u zavisnosti od proizvođača. Siloksan koji je najzastupljeniji na tržištu sadrži dve metil grupe vezane za silicijum.

Tabela 5. Fizička svojstva poli(dimetilsiloksana)

Svojstva	Prosečna molekulska masa, g mol <sup>-1</sup>					
	600	1.800	5.800	26.000	62.000	160.000
Viskoznost (25 °C), mPa·s	3	10	100	1.000	12.500	500.000
Koeficijent temperature i viskoziteta	0,55	0,57	0,60	0,61	0,61	0,61
Gustina (25 °C), g cm <sup>-3</sup>	0,90	0,94	0,97	0,97	0,97	0,97
Temp. paljenja (DIN 51 376), °C	62	170	300	320	>320	>320
Temp. topljenja, °C	-100	-90	-50	-50	-50	-40
Indeks refrakcije, n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	1,390	1,398	1,402	1,403	1,404	1,404
Toplotna provodnost (150 °C), W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	0,10	0,14	0,16	0,17	0,17	0,17
Specifična toplota (20 °C), J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Koeficijent toplotnog širenja (0-150 °C), cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	11,4x10 <sup>-4</sup>	10,3x10 <sup>-4</sup>	9,9x10 <sup>-4</sup>	9,9x10 <sup>-4</sup>	9,9x10 <sup>-4</sup>	9,9x10 <sup>-4</sup>
Površinski napon, mN m <sup>-1</sup>	19,3	19,9	20,9	21,2	21,4	21,5
Dielektrična konstanta (25 °C, 50 Hz)	2,5	2,6	2,6	2,7	2,8	2,8
Dielektrična snaga, kV mm <sup>-1</sup>	13	14	14	14	15	15
Specifični otpor (25 °C), Ω·cm	2x10 <sup>14</sup>	2x10 <sup>14</sup>	2x10 <sup>14</sup>	2x10 <sup>14</sup>	2x10 <sup>14</sup>	2x10 <sup>14</sup>
Faktor gubitka crnila δ (25 °C, 50 Hz)	5x10 <sup>-5</sup>	5x10 <sup>-5</sup>	5x10 <sup>-5</sup>	5x10 <sup>-5</sup>	5x10 <sup>-5</sup>	5x10 <sup>-5</sup>

Koristeći odgovarajuće količine agensa za blokiranje krajeva lanaca, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO-, viskozitet se može podešavati u granicama između 0,65 centistoka, pa sve do jednog miliona ili više. Ovo su po izgledu svetlucave bistre tečnosti sa uljastim opipom, rastvorne u aromatičnim hlorovanim rastvaračima, ali slabo rastvorne u alkoholima, parafinima i biljnim uljima. Skoro su potpuno nerastvorne u vodi, ali apsorbuju manju količinu vodene pare. Otpornost na uticaj povišene temperature i oksidaciju sasvim je dobra; postojane su duže vremena na 150 °C na otvorenom,

kao i na 200 °C u inertnoj atmosferi. Tačka zapaljivosti siloksanskih fluida sa viskozitetom iznad 100 centistoka iznosi 315 °C. Površinski napon varira između 16 i 21, u zavisnosti od viskoziteta. Dielektrična konstanta kreće se u granicama između 2,2 i 2,8, takođe u zavisnosti od viskoziteta. Faktor snage je reda veličine, 0,0005 do učestanosti od 103. Pri promeni temperature viskozitet je neuobičajeno konstantan, dok koeficijent viskoziteta i temperature (izražene kao  $1 - V \frac{99}{37,8} \text{ °C/V}$ ) za dobro mazivo ulje dobijeno iz nafte iznosi oko 0,75, koeficijenti siloksanskih ulja pri istim uslovima variraju između 0,31-0,62 u zavisnosti od viskoziteta. Velika hidrofobnost siloksanskih materijala omogućava njihovu primenu kao zaštitne prevlake i politure. Odlikuju se izrazitom „nelepljivošću“ tako da su vrlo korisne za podmazivanje kalupa pri izradi plastičnih i gumenih predmeta presovanjem. Mala promena viskoziteta sa temperaturom je podstakla upotrebu ovih fluida u amortizerima i kao hidrauličnih ulja. Jedan od najinteresantnijih proizvoda na bazi siloksana su sredstva za suzbijanje penušanja. Dobijaju se iz siloksanskih fluida kojima se dodaju male količine naročite vrste silicijum dioksida. Sasvim male količine ovog proizvoda razbijaju penu u velikom broju sistema. Usled malog napona para sredstvo ostaje u šarži i pri destilovanju u vakuumu, a zbog vrlo male potrebne količine (10 ppm ili manje) izaziva minimalno onečišćenje proizvoda. Njihova fiziološka inertnost čini siloksanske fluide pogodnim da budu aditivi za masti i kozmetičke preparate [109].

Siloksani se odlikuju svojstvima koja ispunjavaju uslove za primenu u medicini, kao što su biokompatibilnost, biološka inertnost, netoksičnost (ne izazivaju iritaciju), efikasnost (npr. mogu da se stavljaju na kožu i propuštaju terapijske supstance) i stabilnost (dobra hemijska inertnost i zadržavanje fizičko-hemijskih svojstava na temperaturi kože). Siloksanski materijali se sve više koriste u medicini, tamo gde je namenjeno da budu u kontaktu sa kožom. Napredak u razvoju medicinskih siloksana je omogućio da se uspešno koriste kao sredstva za lečenje ožiljaka i u nekim proizvodima za negu rana, posebno za netraumatično skidanje zavoja [110]. Nizak površinski napon svojstven svim siloksanima im omogućava da se dobro lepe i prijanjaju za različite tipove kože, kao i da pokvase i prilagode se reljefu kože. Siloksani se već neko vreme koriste u terapijama transdermalnog (transdermalni flaster - flaster koji sadrži lek) davanja leka i takva upotreba se nastavlja i danas. Premazi dizajnirani za transdermalno davanje leka moraju da propuštaju farmakološki aktivne supstance, da nisu reaktivni u prisustvu aktivne materije i sposobni da zadrže adhezivne i kohezivne osobine u prisustvu leka. Siloksani odlično rastvaraju i propuštaju hidrofobne lekove, ali u nekim slučajevima je poželjno dati hidrofilni lek. Premazi koji se koriste u medicini, na kraju moraju da imaju odgovarajuću biokompatibilnost, koja je

dokazana za njihovu posebnu upotrebu, pre nego što se oni izaberu. Mnogi poli(dimetilsiloksan) derivati, uključujući tu i neke siloksanske kopolimere, navedeni su u Američkoj Agenciji za hranu i lekove (*FDA*) kao farmakopejska vezivna sredstva i pružili su dokaze o biokompatibilnosti siloksanske matrice. PDMS siloksani, ključna komponenta u siloksanskom premazu, dosta se koriste kao losioni za kožu i balzami za usne.

Siloksanska gel tehnologija je takođe korisna u lečenju neonatalnih i drugih hroničnih rana ili povreda. Upotreba siloksanskih gelova za poboljšanje izgleda ožiljaka je poznata već neko vreme. Posten [111] je sproveo metastudiju od 27 odvojenih studija i zaključio je da je siloksanska gel oplata superiornija u odnosu na druge zavoje, u tretiranju i nezi ožiljaka, čak i kod crvenih uzdignutih ili hipertrofičnih ožiljaka. Od objavljivanja ovih rezultata, na tržištu se povećala prodaja siloksanskih gel oplata koje se koriste u lečenju ožiljaka.

### **Strukturiranje hibridnih materijala**

Zahvaljujući brojnim mogućnostima kombinovanja organskih i neorganskih polaznih jedinjenja i različitih reakcija sinteze, siloksani omogućuju dobijanje materijala najrazličitijih struktura, što je vrlo privlačno područje istraživanja. Nemešljivost različitih faza uzrokuje mikrofazno razdvajanje tokom nastajanja materijala gradeći dvofazni sistem. Kako je razdvojenost faza vrlo mala, a veza među njima jaka, materijal se ponaša kao jednofazni, što je i glavna karakteristika hibridnih materijala. Step en faznog razdvajanja zavisi od više faktora: velika molekulska masa organske komponente smanjuje međusobnu mešljivost, a time i mesta kontakta između faza; različita brzina nastajanja organske i neorganske faze može dovesti do izdvajanja brže nastajuće faze; iste posledice može izazvati i pojava faznog prelaza u jednoj od faza. Da bi se fazno razdvajanje ublažilo, potrebno je poboljšati mešljivost sastava bilo stvaranjem hemijskih veza, bilo poboljšanjem fizičkih međudelovanja faza [112,113]. Iako se za “rođendan” siloksanskih hibridnih materijala uzima, već pomenuta, 1985. godina, jasno je da su mešavine organske i neorganske faze poznate još od davnina. Tada je dobijanje različitih slikarskih boja bilo pokretač permanentnih pokušaja umešavanja neorganskih pigmenata i organske matrice što ustvari predstavlja početak razvoja hibridnih i nano materijala. Prema tome, hibridni materijali i nanotehnologija nisu inovacije novijeg datuma već su razvijane mnogo godina ranije. Ipak, kao naučna disciplina počinju da se razvijaju krajem XX i početkom XXI veka, pre svega zbog razvoja brojnih tehnika karakterizacije fizičko-hemijskih svojstava. Kombinacija postojećih i razvoj novih analitičkih metoda rezultuju u jasnijem uvidu u svojstva nano i hibridnih materijala i

omogućavaju kreiranje i manipulisanje svojstvima materijala na molekulskom nivou koristeći pristup *bottom-up*. Pored toga, korišćenje neorganskih punila u polimernim matricama, kao što je guma, poznato je mnogo godina pre bilo kakvih naučnih aktivnosti na polju nanonauke. Neorgansko-organski hibridni materijali mogu da se koriste u mnogim granama industrije, jer se mogu pogodnim postupcima dizajnirati na molekulskoj skali. U sklopu napretka na polju inženjerstva materijala, sve su češća pitanja koja zahtevaju analizu uticaja proizvodnje i primene materijala na životnu sredinu. Neophodno je projektovati nove materijale izuzetnih svojstava koji će moći da zadovolje potrebe modernog društva. Sem toga, već sada postoji potreba za pronalaženjem novih ekonomičnih izvora energije, naravno uz efikasnije iskorišćenje postojećih resursa.

### **Polimerne mreže kao matrice hibridnih materijala**

Mogućnost umrežavanja makromolekula i konformaciona promenljivost lanaca spadaju u bazna svojstva, ne samo polimerne strukture, već molekuskog sveta uopšte. Elastične mreže su dugo privlačile pažnju relativno uskih krugova inženjera koji su se bavili proučavanjem proizvoda od gume. Savremeno dizajniranje bio-kompozitnih materijala, ne može se zamisliti bez polimernih mreža. Sa druge strane, elastične polimerne mreže kao primarne strukturne jedinice postaju predmet pažnje u naučnim disciplinama u kojima ranije nisu pominjane, kao što su medicina i biohemija, a dobijaju zasluženno mesto i u nizu drugih disciplina srodnih nauci o materijalima. Polimerne mreže različitog tipa javljaju se u elastomernim materijalima i termoumrežavajućim polimerima. Ova pragmatična nomenklatura proizašla je iz želje da se naglasi razlika u odnosu na treću osnovnu grupu materijala u ovoj podeli, termoplaste. Nasuprot njima stoje elastomeri ili gumasti materijali. Osnovu njihove strukture čine “meke”, ali visoko elastične mreže. Međutim, pojam “mekih” mreža vrlo se široko shvata danas i nije uslovljen samo konformacionom pokretljivošću lanaca već i mikrookolinom pri deformisanju i upotrebi mreža. Širok je spektar materijala u podeli prema nameni, čiju osnovu strukture čine polimerne mreže.

Polimerna mreža bi se mogla definisati kao trodimenzionalna struktura polimernih lanaca međusobno povezanih hemijski ili fizički nastalim čvorovima mreže. Kako je mehanizam većine procesa umrežavanja poznat, najopštije rečeno ne postoje nikakve ozbiljne teškoće oko kontrolisanja nivoa nastajanja mreža u datom sistemu polimer – umrežavajući agens. Mnogo manja kontrola postoji u odnosu na prostorni raspored čvorova tzv. topologiju mreža. Kao prvo, kvalitativno je očigledno da distribucija čvorova mora biti uniformno nasumična. Ne smeju da postoje oblasti sa domenima male ili velike gustine umreženja. Nepotpuno umreženi delovi

mreže biće suviše meki i favorizovaće bubrenje i hemijsku ili termičku degradaciju. Prekomerno umreženi delovi biće suviše tvrdi i porašće akumulacija napona sa rezultujućom krtošću materijala i relativno malim brzinama relaksacije, što će imati neželjene posledice na histerezisne karakteristike elastomera. Pronalaženje idealnog sistema sa fiksnim tačkama umreženja je delikatan problem koji je doveo do koncepta da se najbolji rezultati dobijaju ako je prisutno nekoliko vrsta čvorova koji imaju različite stepene sigurnosti i jačine veza. Izgleda da je vrlo poželjno imati veoma razblažen sistem izuzetno jakih i potpuno ireverzibilnih čvorova koji postoje pri svim uslovima i sprečavaju nastanak bilo koje trajne deformacije. Za inženjerske svrhe je od posebnog značaja mogućnost projektovanja željenih svojstava (elastičnosti, tvrdoće, termičke stabilnosti itd.) tj. strukturiranje materijala. Imajući u vidu da su elastomerni materijali u suštini najčešće kompoziti, ovo strukturiranje se vrši na nekoliko skala: (a) na nivou nadmolekulske strukture kada se kombinuju nepolimerne komponente npr. punila i polimerna matrica, (b) na nivou intermolekulske strukture kada se spajaju lanci u mrežu čiji su čvorovi hemijske ili fizičke prirode pri čemu se prostorni raspored (topologija čvorova) kod elastomera može ostvariti na veoma maštovite načine i (c) na nivou hemijske strukture makromolekula kada se projektuje elastičnost lanca molekulskim inženjeringom (Tabela 6) [114,115].

Tabela 6. Nivoi strukturiranja elastomernih materijala

	Nivo strukture	Suština strukturiranja	Uticaj na materijal
1	Nadmolekulska	Kombinovanje više faza i komponenti a) punila u polimernoj matrici b) smeše različitih elastomera c) prožimajuće mreže	
2	Intermolekulska	Nastajanje umrežene strukture preko hemijskih ili fizičkih čvorova	Topologija čvorova određena je funkcionalnošću čvorova, dužinom lanaca između spojeva mreže
3	Molekulska	Projektovanje elastičnosti lanca molekulskim inženjeringom (sinteza fleksibilnih lanaca)	Lakoća slobodne rotacije ili „intimna gipkost“ lanaca ima esencijalnu ulogu kod brzine oporavka elastomera

Važni parametri za obrazovanje umreženih sistema uključuju:



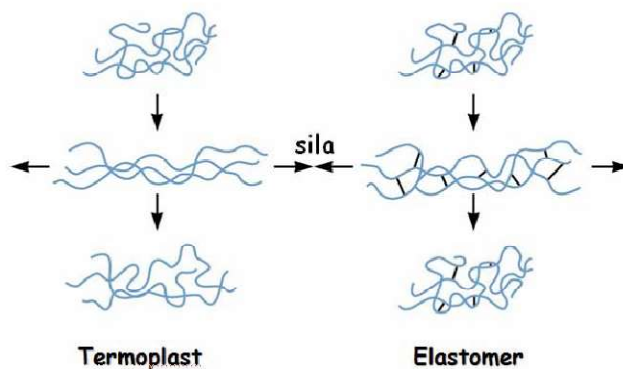
1. dužinu lanaca prekursora,
2. zapreminski udeo polimera neposredno pre umrežavanja,
3. funkcionalnost umreživača,
4. stepen interakcije između polimera i rastvarača korišćenog u sintezi.

Gustina umreženosti definiše najvažnija svojstva umreženih materijala i može biti izražena preko broja čvorova mreže ili broja elastično aktivnih lanaca po jedinici zapremine [116]. Ove dve veličine su proporcionalne jedna drugoj i njihov stvaran odnos zavisi od funkcionalnosti čvorova, odnosno broja lanaca koji se granaju iz čvora. Gustina umreženosti po Hencfortu je definisana kao broj čvorova mreže po jedinici zapremine. Gustina umreženosti je obrnuto proporcionalna prosečnoj molekulskoj masi lanaca između čvorova mreže, preko koje se takođe mogu izraziti svojstva mreže. Vrednost gustine umreženosti može biti reda veličine  $10^{-3}$  mol /cm<sup>3</sup> za tipične elastomerne materijale, što odgovara broju od 15 do 1.500 monomernih jedinica između čvorova mreže. Gustina umreženosti je od fundamentalnog značaja za polimerne mreže i određuje mnoga fizička svojstva finalnog materijala. Brojne tehnologije, često egzotične po prirodi [117] koriste se kako bi se dobili porozni ili višeslojni umreženi materijali primenljivi u medicini ili kao separacione membrane.

Pospajani lanci makromolekula u mreži predstavljaju elastično aktivne lance. Za fizička svojstva umreženih materijala, odnosno elastomernih materijala, bitno je koliko lanaca određena veza poseduje i taj broj predstavlja funkcionalnost veza. Broj lanaca koji izlaze iz jednog čvora predstavlja funkcionalnost čvora. Postoji niz veza koje nastaju pri umrežavanju, a da pritom ne doprinose obrazovanju mreže. Nespojani krajevi lanaca nisu poželjni u sistemu, jer predstavljaju mesta gde nastaju degradacioni procesi, dolazi do porasta bubrenja i ne doprinose prenosu napona ili smicanja [118]. Aktivni čvorovi mreže umreženog materijala, pri delovanju sila deformacije, primaju celokupno opterećenje. Zahvaljujući prisustvu neaktivnih čvorova, deo molekula polimera može biti neumrežen. Ranije se smatralo da čvorovi mreže povezuju četiri lanca, to jest da su oni tetrafunkcionalni. Mogu postojati čvorovi sa proizvoljnom funkcionalnošću, od dva pa na više [119,120]. Danas je moguće kontrolisati izradu mreža sa čvorovima željene funkcionalnosti. Izradom mreža sa kontrolisanom strukturom, omogućeno je proučavanje niza pitanja o gumolikoj elastičnosti, defektima kristalne rešetke, interpenetrirajućih mreža itd. Zbog prostornih interpenetracija topoloških domena, elastomerni materijali u stvari predstavljaju topološki neuređene strukture i upravo na tome se temelje novije teorije gumaste elastičnosti

(Florijeva teorija gumolike elastičnosti). Naposredno sa nastajanjem trodimenzionalne mreže pri umrežavanju, teče i povratna reakcija koja dovodi do raskidanja hemijskih veza u tehnološkoj praksi poznata kao „reverzija” (eng. *reversion*).

Ukoliko u materijalu preovladavaju fizičke interakcije koje dovode do umreženja, onda govorimo o termoplastičnim materijalima. Termoplasti su materijali koji su na sobnoj temperaturi u čvrstom stanju, a na povišenim temperaturama se tope, lako se oblikuju i postaju preradljivi, a nakon hlađenja ponovo se vraćaju u čvrsto stanje i zadržavaju svoja prvobitna svojstva. Najčešće su to polimeri sa linearnim ili razgranatim lancima koji su međusobno vezani međumolekulskim vezama. Kod termoplastičnih elastomera trodimenzionalna mreža se formira fizičkim interakcijama što sprečava intermolekulsko viskoelastično tečenje. Na dovoljno visokim temperaturama, pomenute fizičke interakcije se raskidaju, što omogućava polimerima da omekšaju i da teku, Slika 28.



Slika 28. Ponašanje termoplasta i hemijski umreženih elastomera pri dejstvu napona

Jedna od glavnih pogodnosti termoplastičnih elastomera je ta što oni mogu da se prerađuju konvencionalnim procesima kao što su livenje pod pritiskom, ekstruzija i modelovanje duvanjem. Zahvaljujući ovom svojstvu, termoplastični elastomeri se mogu nakon upotrebe reciklirati. Strukturno, termoplastični elastomeri su višefazni kopolimeri dobijeni od dva ili više kovalentno vezana segmentirana lanca ili bloka koju su termodinamički nemešljivi. Fizičko, reverzibilno umreženje rezultat je faznog razdvajanja nekompatibilnih segmenata. Jedna od komponenti, blokova, termoplastičnog elastomera je polimer sa temperaturom prelaska u staklasto stanje i/ili temperaturom topljenja koja je dovoljno viša od temperature eksploatacije materijala i taj segment se naziva „tvrđi“ segment. Drugi segment se pak odlikuje temperaturom prelaska u

staklasto stanje koja je znatno niža od temperature na kojoj će se materijal koristiti i ovaj segment se označava kao „meki“ segment. Obično se termoplastični elastomeri označavaju sa A-B-A, pri čemu je A tvrdi segment, a B meki, elastični segment. Najkorišćeniji tipovi termoplastičnih elastomera sa segmentalnom blok strukturom se baziraju na poliestarskim tvrdim segmentima. Poliestarski blokovi u ovim polimerima uglavnom imaju uređenu strukturu koja može da se fazno odvoji u kristalne domene koji maksimiziraju intermolekulske interakcije između tvrdih segmenata i amorfni, elastomernih segmenata, ponašajući se na taj način kao fizičko umreženje. Ovi materijali zadržavaju svoj oblik i fizička svojstva do temperatura bliskim temperaturama topljenja kristalne faze i na povišenim temperaturama teku i mogu se prerađivati. Iako je veliki broj struktura termoplastičnih poliestara moguć, komercijalno dostupni termoplastični poliestri se uglavnom baziraju na ftalatnim estarskim tvrdim segmentima i polietarskim diolnim mekim segmentima. Blok kopolimeri se mogu dobiti ili polikondenzacijom dvofunkcionalnih oligomera, koji su najčešće meki blokovi, uz prekursore koji su tvrdi blokovi, ili polikondenzacijom ili sjedinjavanjem dva, ili više, dvofunkcionalnih oligomera.

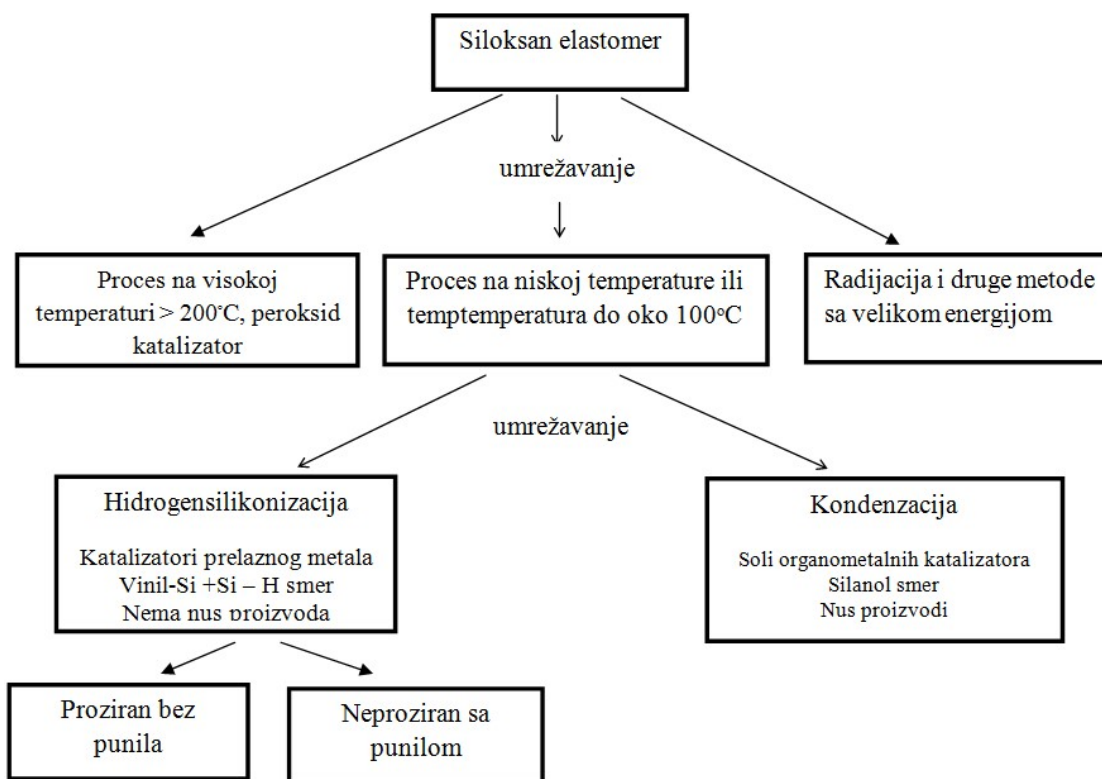
### **Siloksanski elastomeri**

"Elastomeri visokih performansi" na bazi neorganskih polimera dobijaju sve veći značaj [121-124] kako bi premostili praznine koje su organski polimeri ostavili i otvorili nova polja primene. Elastomeri zasnovani na siloksanskim polimerima su veliki i dobro uspostavljeni deo ovog napora. Dvornik i Lenc [125] su nabrojali osobine koje razdvajaju siloksanske elastomere od organskih elastomera:

- toplotno-oksidativna stabilnost;
- hidrolitička stabilnost;
- fleksibilnost ispod minimalne temperature okoline (niska  $T_g$ );
- korisna mehanička svojstva u širokom opsegu temperature;
- konstantna električna svojstva;
- hemijska inertnost;
- otpornost na rastvarače (omekšavanje, bubrenje i rastvaranje);
- relativno ekonomična proizvodnja i
- prerada tradicionalnim postupcima.

Ovim svojstvima se mogu dodati i osobine otpornosti na habanje [126,127] i mali površinski napon [128].

Umrežavanje siloksanskih elastomera može se postići zagrevanjem u prisustvu katalizatora ili umreživača, Slika 29. Umrežavanje se može odvijati pri niskoj temperaturi (eng. *LTV - Low Temperature Vulcanisation*), ili češće kao vulkanizacija na sobnoj temperaturi (eng. *RTV - Room Temperature Vulcanisation*), ali se umrežavanje ponovo može podeliti i po tipu reakcije, a to su reakcija adicije (obično se naziva "hidrosilacija" ili "hidrogensilikonizacija") i reakcija kondenzacije. Elastomeri proizvedeni hidrogensilikonizacijom mogu se dalje podeliti na elastomere sa punilom ili bez punila. Proizvodi bez punila su optički transparentni, dok proizvodi sa punilom, u zavisnosti od količine i tipa korišćenog punila, mogu biti blago zamućeni do potpuno neprozirni. Određena istraživanja usmerena su na pripremu punjenih siloksanskih elastomera koji su optički transparentni. Uspeh u ovoj oblasti postignut je površinskim tretiranjem punila [129], dok je otkriveno i da menjanje indeksa refrakcije polimera, ugrađivanjem visećih aril grupa na siloksanski glavni lanac, daje željenu transparentnost [130].



Slika 29. Podela siloksanskih elastomera na osnovu metoda umrežavanja [131]

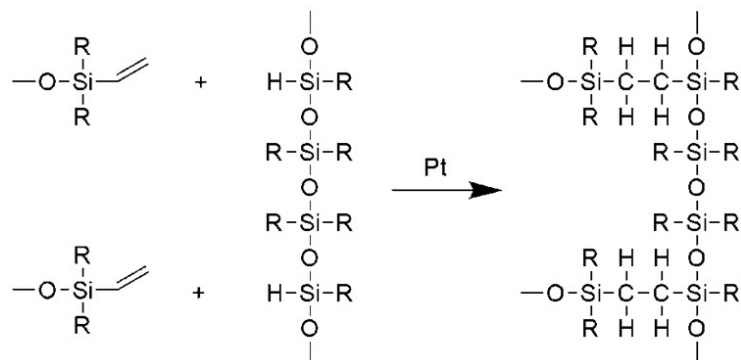
Siloksanski elastomeri koji su proizvedeni visokotemperaturnim umrežavanjem, koriste se u industriji gume gde je neophodna specijalna oprema za mešanje, prenos toplote, pa shodno tome, većina stečenih znanja o preradi gume koja su dostupna [132-135] se takođe primenjuju za obradu siloksana na visokim temperaturama, gde se kao inicijator koristi peroksid. Rajt i Oliver su prvi put patentirali, 1948. godine, upotrebu benzoil peroksida za stvaranje takvih siloksanskih elastomera [136]. Radni uslovi i konačna svojstva elastomera su u velikoj meri određeni vrstom i količinom peroksida kao inicijatora koji se koristi u reakcijama umrežavanja. Klas i Graso su pokazali da je razlika u efikasnosti inicijatora u velikoj meri rezultat variranja slobodnih radikala; što je slobodniji radikal manje stabilan, a to se dešava u većini slučajeva, time je veća i efikasnost unakrsnog povezivanja [137]. Marsden je 1948. godine, prvi pokazao da inkorporacija, odnosno ugrađivanje, malog udela vinilne grupe (0,1 do 0,15 mas%) u polimernu osnovu, omogućava da se umrežavanje nastavi sa manjim udelom inicijatora [138]. Molarni odnos krajnjih umreženih mesta i početnog broja vinil grupa je približno 0,9:1.

Umrežavanje na sobnoj ili umereno povišenoj temperaturi, kod proizvodnje siloksanskih elastomera, važno je za manje procesne uređaje. Dva mehanizma se uglavnom koriste za objašnjenje sinteze siloksanskih elastomera, a to su kondenzacija i mehanizam adicije.

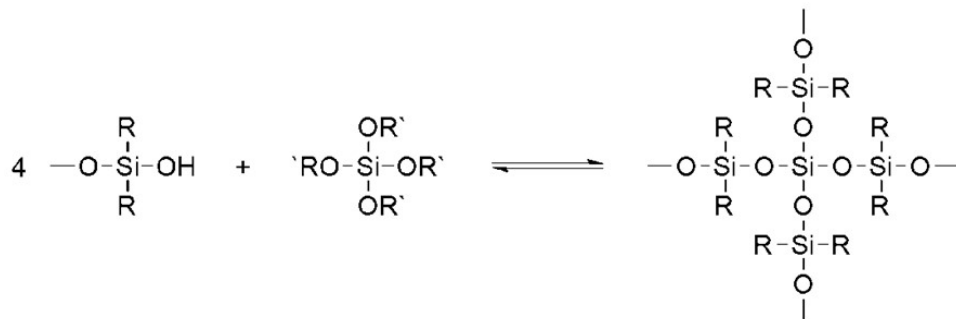
Za umrežavanje siloksanskih elastomera mogu se koristiti i tehnike umrežavanja visokoenergetskim zračenjem i umrežavanje putem svetlosti. Visokoenergetsko zračenje stvara slobodne radikale unutar organskog dela siloksana za olakšano umrežavanje. Gama zraci (od  $^{60}\text{Co}$ ) ili elektroni (iz Van der Graf generatora ili generatora elektronskog snopa) su uobičajeni izvori zračenja, iako Nol primećuje da su pogodni i linearni akceleratori, kaskade ili betatroni. Mikrotalasi se takođe mogu koristiti kao izvor energije [139,140]. Uprkos tvrdnjama da ovaj metod daje stabilnije proizvode [141-143] i ima sposobnost velikog energetskog zračenja da prodre u duboke delove i UV neprozirnih materijala, industrija u velikoj meri nije usvojila ovaj metod. Umrežavanja putem svetlosti koristi UV zračenje da inicira stvaranje reaktivnih intermedijera od posebnih organofunkcionalnih grupa povezanih sa siloksanskim glavnim lancem. Slobodni radikali ili reaktivni katjoni koji se formiraju reaguju međusobno ili sa drugim visećim organskim grupama, da bi proizveli umreženi elastomer. UV-vidljivo svetlo koje je potrebno za iniciranje umrežavanja jeste ~250-550 nm.

Tri različite vrste reakcija koriste se za formiranje poprečnih veza, odnosno umrežavanje polisiloksanskih lanaca. U procesu umrežavanja, hidridno funkcionalni siloksanski polimeri

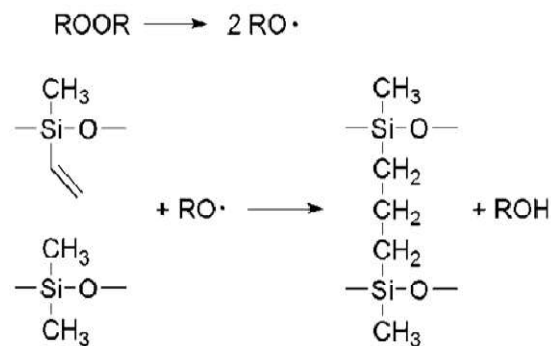
povezuju se za lance polisiloksana koji nose vinil radikale u reakciji hidrogensilikonizacije katalizovane platinom. Još jedan pristup koji se često koristi jeste kondenzaciono umrežavanje, u kome se alkoksisilani vezuju jedan za drugi u reakciji kondenzacije. Gustina umreženja može da varira dodavanjem tri- ili tetrafunkcionalnih alkoksisilana koji predstavljaju tačke spajanja u dobijenom elastomeru. Uz to, treba naglasiti da je ovo jedini proces poprečnog vezivanja koji je u potpunosti povratni, te ne vodi do velike konverzije. Dalje, umrežavanje vinilfunkcionalnih polisiloksana može se postići u reakcijama radikalne polimerizacije katalizovane peroksidima. Sve tri metode prikazane su na Slikama 30-32.



Slika 30. Adiciono umrežavanje siloksana putem hidrogensilikonizacije

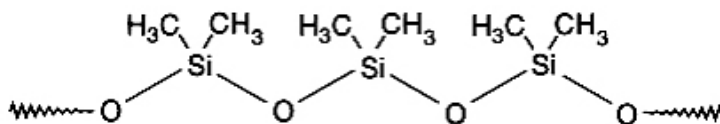


Slika 31. Kondenzaciono umrežavanje siloksana



Slika 32. Radikalno umrežavanje siloksana peroksidima na povišenim temperaturama

Do danas, istraženo je još nekoliko metoda za formiranje poprečnih veza – umrežavanja siloksana. Noviji pristupi, na primer, uključuju polimerizaciju ili koriste prednosti „klik“ hemije. Osnovna funkcionalna komponenta siloksanskih umreženih sistema je poli(dimetilsiloksan) (PDMS) (Slika 33). Da bi došlo do umrežavanja, potrebno je supstituisati metil grupe drugim funkcionalnim grupama. Tu leži neprekidni konflikt između brzine očvršćavanja, koja je povećana zbog visoke koncentracije funkcionalnih grupa i katalizatora i fizičko-mehaničkih svojstava koja su poboljšana maksimalnom koncentracijom dimetil siloksan grupa.



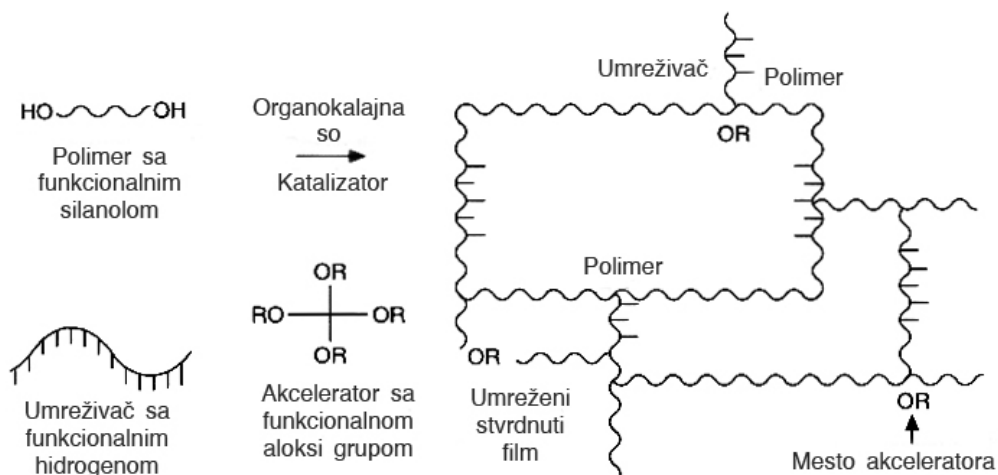
Slika 33. Struktura PDMS polimera

Prilikom umrežavanja poli(dimetilsiloksana) odvijaju se sledeće reakcije:

- A.  $\text{Si-OH} + \text{SiH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2$
- B.  $\text{Si-OH} + \text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{HOH}$
- C.  $\text{Si-OH} + \text{Si-OR} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{ROH}$
- D.  $2\text{Si-OR} + 2\text{HOH} \rightarrow 2\text{Si-OH} + 2\text{ROH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{HOH}$
- E.  $\text{Si-CH=CH}_2 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$
- F. umrežavanje silikon akrilata elektromagnetnim zračenjem (EB)
- G. Umrežavanje siloksana ultraljubičastim (UV) zračenjem

### Kondenzacija

Primer A je primarni mehanizam umrežavanja, dok je primer B sekundarni, ali i dalje veoma rasprostranjen. C i D su dodatne reakcije koje se odvijaju kada se dodaju materijali poznati kao aditivi koji brzo umrežavaju. Jedna od prednosti ovih reakcija ogleda se u tome što su veoma brze kada se koristi odgovarajući katalizator. Mana je što se SiOH grupa dosta teško kopolimerizuje. Osim toga, ovom sistemu treba katalizator, uglavnom organokalajna so, u količinama od 2 do 15 mas%. Zbog svoje visoke reaktivnosti, čak i na sobnoj temperaturi, ovaj hemijski sastav se može koristiti samo kada se razblažuje u rastvaraču, ili pretvara u reaktivni emulzioni sistem. Šema ovog sistema prikazana je na Slici 34.

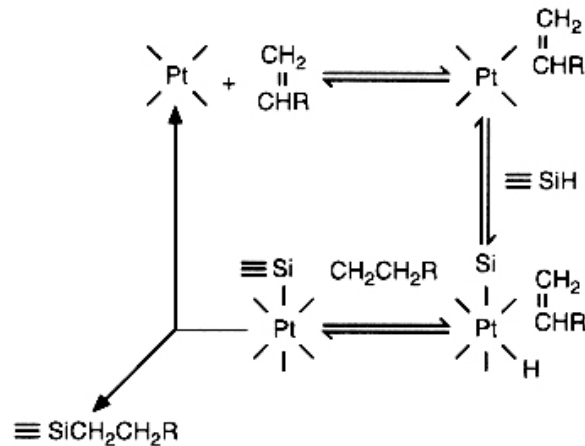


Slika 34. Šema kondenzacionog umrežavanja siloksana sa solima kalaja kao katalizatorom

Ovi sistemi su korišćeni kao premazi od kasnih 1950-ih, do sredine 1970-ih godina. Sa ovim hemijskim sastavom, kontrola umrežavanja podrazumeva kontrolu elastičnosti, ili gustinu umrežavanja, očvrslag siloksanskog filma. Ovo se lako postiže kontrolisanjem dužine lanca polimera. Koriste se polimeri u rasponu od 20 do 5.000 siloksanskih jedinica. Prednosti su brzo umrežavanje na niskoj temperaturi, relativno dobro odvajanje kao i slobodno inhibiranje podloga. Migracija, takođe, ima tendenciju da se češće javlja kod ovog hemijskog sastava.

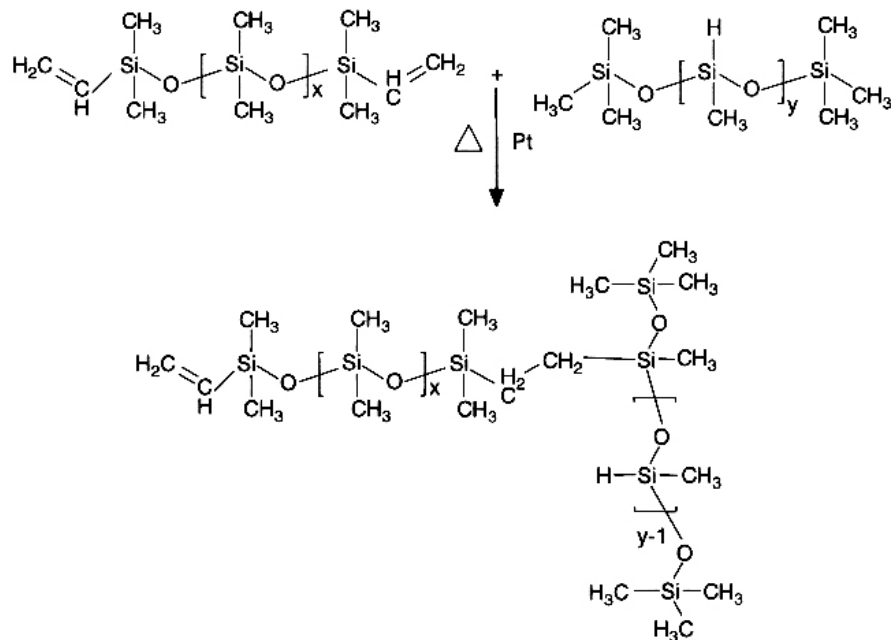
Proces umrežavanja koji se danas najviše koristi je primer E, poznat kao „reakcija adicije“ koja je prikazana na Slici 35. Siloksan sa slobodnim vodonikom, hidrogen siloksan, reaguje sa vinil grupom i tokom umrežavanja nema izdvajanja sporednih proizvoda. U prisustvu katalizatora, adicija ide veoma brzo uz oslobađanje toplote. Inhibitori koji se obično koriste efikasno blokiraju vinil grupe iz platine na temperaturama oko sobne. Na povišenim temperaturama, iznad 80 °C, ovi inhibitori isparavaju, disociraju od platine, ili reaguju sa SiH i postaju deo umrežene matrice.





Slika 35. Mehanizam adicije siloksanskih jedinjenja

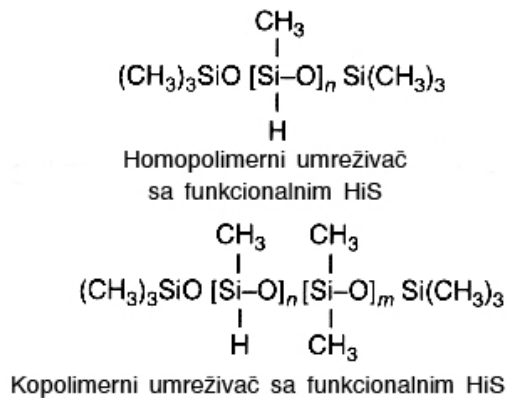
U oba slučaja, oni više ne mogu blokirati polimerne vinil grupe i odmah dolazi do reakcije dvostruke i trostruke ugljenik-ugljenik veze. Materijali kao što su amini, sulfidi, fosfini i organokalajne soli se upotrebljavaju kao katalizatori u kondenzacionim sistemima koji formiraju nešto jače umreživačke osnove u odnosu na osnove sa platinom i generalno se referišu kao otrovi. Njihovim prisustvom je teže, ako ne i nemoguće, da se adicioano umreži i dobije tvrdi premaz. Velika prednost adicionog umrežavanja je kontrola hemijskog sastava i lakoća dobijanja polimera. Dok je samo silanol grupe moguće uvoditi terminalno, vinil grupe se mogu postavljati ne samo terminalno, već i bilo gde duž polimernog lanca, prema želji. Osim toga, ovi polimeri će bolje podnositi toplotu nego funkcionalni silanol polimeri, a u procesu polimerizacije lakše se uklanjaju isparljive materije. Ovo dalje omogućava bolja svojstva premaza bez migracije molekula. Tako, pored sposobnosti da se dužinom lanca polimera kontroliše elastičnost mreže, postoji još i spektar mogućnosti da se to radi brojem i distribucijom vinil grupa koje se nalaze duž lanca. Velika mana je osetljivost na trovanje i onečišćenje. Reakcija adicije u siloksanskim elastomerima nudi mnoge prednosti obrade. Ukoliko se koristi Pt-katalizator reakcija adicije može se odvijati na relativno niskim temperaturama (čak i na sobnoj) i ne proizvodi nijedan nusproizvod. Prema tome, reakcija adicije u siloksanskim elastomerima može biti energetska efikasnija nego kada slobodne radikale inicira peroksid. Siloksanski polimeri u reakciji adicije kod siloksanskih premaza sadrže reaktivne funkcionalne grupe, silicijum vodonik (SiH) i veze silicijum vinil (Si-Vi) i uz platinu kao katalizator formiraju mrežu, kako je ilustrovano na Slici 36.



Slika 36. Formiranje mreže siloksanskog polimera katalizovano Pt u reakciji adicije

Brojni parametri se moraju uzeti u obzir kod reakcije adicije siloksanskih elastomera. Naime, razmatra se struktura reaktivnog siloksanskog polimera (vrsta i broj funkcionalnih alkenil grupa po molekulu i molekulskoj masi), vrsta i struktura umreživača, vrsta, funkcionalnost i struktura siloksan smole. Pošto su funkcionalni siloksanski polimeri sve dostupniji, omogućeno je da se razvijaju reakcije adicije u siloksanskim premazima. Reakcija adicije u smeši siloksanskog premaza bi mogla dalje da uključi reaktivne razblaživače i aditive koji omogućavaju smanjenje koeficijenta toplotnog širenja, povećanje čvrstoće, ili poboljšanje visoko temperaturnih svojstava. Veoma čvrsti, siloksanski premazi nastali reakcijom adicije, bez rastvarača, približavaju se siloksanskim premazima na bazi rastvarača, u pogledu kidanja i lepljenja [144].

Kao umreživači siloksanskih sistema koriste se i homo- i kopolimeri sa funkcionalnim SiH grupama (Slika 37). Homopolimeri se prvenstveno biraju zbog njihovog brzog želiranja. Kopolimeri nude dugotrajnije i postojanije vreme provedeno u pripremi i primeni, kao i ujednačenije umrežavanje.

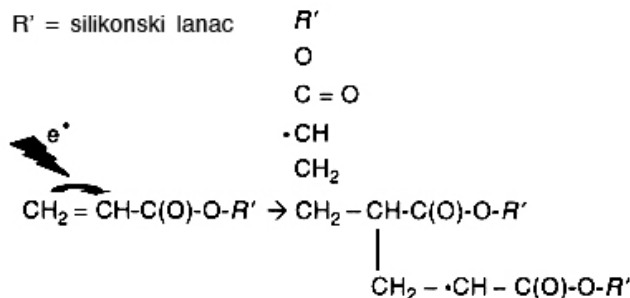


Slika 37. SiH homo- i kopolimerni umreživači

Kao što je prethodno pomenuto, dve osnovne vrste umreživača su homopolimeri i kopolimeri, ali oni takođe mogu imati razne molekulske mase i stepen supstitucije metil grupa. Oba parametra imaju veliki uticaja na brzinu umrežavanja. Dodatna fleksibilnost siloksana se obezbeđuje prilagođavanjem odnosa umreživača i polimera koji ulaze u sastav mreža. Siloksanski polimeri bez rastvarača mogu da imaju viskozitet od 200 Pa·s pa do 2000 Pa·s. Međutim, za premaz u praksi, uobičajeni viskozitet je u rasponu od 200 do 700 Pa·s.

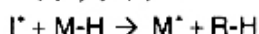
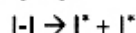
Ekstremna fleksibilnost siloksanskog lanca omogućava da se molekuli PDMS slobodno kreću u širokom opsegu temperatura i frekvencija, o čemu svedoči njegova izrazito niska temperatura prelaska u staklasto stanje. Takođe, PDMS je polukristalni polimer sa tačkom topljenja blizu -45 °C, ali na temperaturi normalne upotrebe lanci PDMS su amorfni. Kada su PDMS polimerni lanci umreženi, slobodna pokretljivost polimernih segmenata između mesta umrežavanja daje siloksanski materijal koji je veoma elastičan. Elastični materijali efikasno skladište energiju i vraćaju je kada se ukloni izvor energije.

Iako su bili dostupni u ograničenom obimu 1980-ih godina, siloksani umreženi zračenjem su dobili veću pažnju 1990-ih. Zbog prednosti koje ove metode donose i sistemi umreženi elektromagnetnim zracima i sistemi umreženi UV zracima su uspešno komercijalizovani (Slike 38 i 39). U ovim sistemima, siloksan polimer takođe ima metil grupe supstituisane funkcionalnim grupama koje učestvuju u reakciji umrežavanja. Veća koncentracija reaktivnih grupa omogućava bržu reakciju i time se brže kompletira struktura mreže. Umrežavanje elektronskim zracima i UV zracima pruža prednost što do potpunog umrežavanja dolazi na relativno niskim temperaturama. Za sve sisteme umrežene UV zracima koji su do danas komercijalizovani, bilo je potrebno razvijati posebne sisteme, a to je ograničilo njihovu opštu upotrebu.

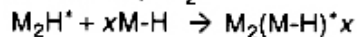
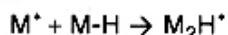


Slika 38. Siloksanški akrilat umrežen dejstvom elektromagnetnog zračenja

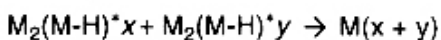
#### Fotoinicijacija



#### Propagacija



#### Terminacija



Slika 39. Mehanizam umrežavanja siloksana UV zračenjem

### Siloksan-organske mreže

Umreženi siloksani su dobro poznati i korišćeni sistemi koji se mogu dobiti umrežavanjem na sobnoj temperaturi (RTV ili LTV) ili pri visokoj temperaturi (HTV), u zavisnosti od molekulske mase siloksanškog lanca, pomoćnih sredstava za umrežavanje i katalizatora. U poslednje vreme, istraživanja se sve više proširuju na hibridizaciju takvih sistema, tako što se ubacuju organske grupe, bilo kao linearni lanci/mreže polu-/interpenetirajuće mreže (polu-IPN ili IPN) sa siloksanском mrežom ili kao međusobno povezivanje blokova siloksan lanaca (amfifilne ko-mreže). Hibridni siloksan-organski polimeri sa dve komponente koje imaju u sebi, prave kombinaciju različitih svojstava u zavisnosti od njihove prirode, odnosa i tehnike pripreme. Zbog toga se lako mogu kontrolisati osobine hibrida siloksanških polimera. U takvim sistemima nekompatibilnost između siloksana i skoro bilo kog od organskih dodataka je ograničena zbog nametnutih umrežavanja, iako jedinstvena svojstva hibrida postaju izraženija kada se bar jedna od frakcija razdvoji na nanometarskoj skali.

Kada se bar dva polimera pomešaju, smatra se da je dobijen multikomponentni polimerni materijal. Postoji nekoliko načina mešanja dva tipa polimera: jednostavno mešanje dva polimera u ekstruderu koje dovodi do pravljenja blendi polimera i ako se lanci povežu, mogu se dobiti blok, kalemljeni kopolimeri ili umrežene strukture. Većina materijala je hemijski umrežena, ali

takođe može da dođe i do fizičkog umrežavanja. Kombinacija neorganskih i organskih mreža olakšava dizajn novih inženjerskih materijala sa zanimljivim osobinama koji bi imali brojne primene [145]. Takvi hibridni materijali omogućavaju da se kombinuju željena svojstva organskih polimera (žilavost, elastičnost) sa svojstvima neorganskih materijala (tvrdoća, hemijska otpornost). Kombinacije organske i neorganske komponente omogućavaju brojne varijacije u sastavu, strukturi i svojstvima siloksanskih mreža, koje čine dobijene materijale konkurentnim i obećavajućim materijalima za primene u mnogim oblastima poput optike, elektronike, mehanike, senzora i katalizatora [146-148].

Mnogi organsko-neorganski hibridni materijali sa mehaničkim svojstvima keramike i polimera su razvijeni i imaju poboljšane optičke, katalitičke i membranske osobine [149]. Još jedan način dobijanja hibridnih materijala je umrežavanje koje predstavlja povezivanje polimernih lanaca, tako da polimer, kao mreža, postaje jači i otporan na rastvaranje. Takve reakcije su započete pod pritiskom, ili mešanjem nepolimerizovane ili delimično polimerizovane smole sa specifičnim jedinjenjima koja se nazivaju umreživači. Ovi umreživači sadrže reaktivne grupe koje stupaju u reakciju sa specifičnim funkcionalnim grupama koje se mogu naći u molekulima polimera. Umrežavanje se takođe može indukovati u materijalima koji su uobičajeno termoplastični posle izloženosti zračenju. U većini slučajeva, umrežavanje je nepovratno i dobijeni termorezistentni materijal će se degradirati ili zapaliti na visokim temperaturama, bez topljenja. Kada je supstanca umrežena, teško je ili nemoguće je reciklirati. Umrežene strukture mogu se naći u siloksanskim gumama, organsko-neorganskim hibridima i interpenetirajućim polimernim mrežama. Organsko-neorganski hibridi su dobijeni hemijskom modifikacijom polisiloksanskog lanca sa organskim funkcionalnim grupama. Uspostavljanje hemijskih veza između organskih funkcionalnih grupa i polisiloksanske matrice dovodi do takozvanih "pravih hibrida". Hibridi zasnovani na siloksanu [150] mogu se lako sintetisati jer su veze  $\text{Si-Csp}^3$  prilično kovalentne i stoga ih hidroliza ne razbija.

### **Primena siloksan-organskih mreža**

Mnoge primene siloksan-organskih mreža zavise od svojstava prekursora. Uzimajući u obzir specifična svojstva (niska  $T_g$ , niska površinska energija, dobre izolacione osobine, biološka i hemijska inertnost i odlična termička i oksidativna stabilnost) koja nastaju uglavnom kao posledica prirode siloksanske veze, poliorganosiloksani se mogu koristiti kao površinski premazi. Ovi materijali mogu se primeniti u različitim oblastima: optičke komponente, antikorozivne prevlake, kontaktne sočiva, materijali za hemijske senzore i membranski materijali. Bilo je

mnogo istraživanja o primenama hibridnih materijala kao funkcionalnih premaza na staklu i polimernim podlogama. Premazi na osnovu polisiloksana su otporniji na degradaciju zbog polisiloksanog lanca. Veza Si-O je jača od C-C veze koja daje povećanu otpornost na toplotu i UV zračenje. Takođe je otporna na atmosferski kiseonik i druge oksidante, jer je već oksidovana. Zbog toga su polisiloksanski premazi otporniji od poliuretanskih, čuvaju sjaj i boju dugo vremena. Organski modifikovani premazi polisiloksana odlikuju se boljim unapređenim svojstvima (adhezija, fleksibilnost, pokrivna moć itd.), a to se odnosi i na organsko-neorganske hibridne prevlake. Ovo se može učiniti mešanjem organske smole sa polisiloksanom smolom ili organskom modifikacijom polisiloksan smole. PDMS se koristi za poboljšanje žilavosti epoksidnih smola [151].

Poliorganosiloksani se koriste kao membrane za gasove i separaciju pare, prečišćavanje i koncentraciju, pružajući dobar kompromis između visoke propustljivosti i umerene selektivnosti. Zbog mogućnosti lake prerade poliorganosiloksana moguće je dobiti ultra fine kompozitne membrane. Organske grupe koje su prikačene na atom silicijuma, imaju značajan uticaj na svojstva siloksana, menjaju temperaturu omekšavanja, termo-oksidacionu stabilnost, rastvorljivost i hemijsku reaktivnost. Zbog toga se lako mogu koristiti kao katalitička podrška, jonska razmena i membrane za separaciju gasa. Neki polisiloksani sa krajnjim ili bočno-funkcionalizovanim derivatima piridina su sintetisani kao prekursori za dobijanje membrana za separaciju gasa. Vinil grupe su takođe uvedene kao bočne grupe koje se koriste kao tačke umrežavanja. Brijmohan i saradnici [152] su pripremili seriju membrana sa protonskom razmenom, na osnovu sulfonisanih umreženih polistirenskih mikro čestica koje su raspršene u PDMS. Oni su izabrali ovaj polimer kao modelnu matricu jer ima nisku viskoznost u neumreženom stanju i lako se širi na većini površina. U ovom slučaju preparat membrane nije zahtevao nikakav rastvarač jer se reakcija umrežavanja odvija na sobnoj temperaturi.

Sol-gel sistemi su kompatibilni sa mnogim hemijskim agensima i omogućavaju inkorporiranje osetljivih elemenata u sol-gel podloge. Uzimajući u obzir da se sol-gel proces obavlja na niskoj temperaturi ili nezavisno od temperature, organski molekuli osetljivi na temperaturu moraju biti inkorporirani u gel. Ova enkapsulacija obično se postiže korišćenjem drugih procesa dopinga ili kalemljenja kako bi se dobili organski funkcionalizovani sol-gel materijali. Doping uključuje fizičko uranjanje reaktanata u podlogu, dok kalemljenje uključuje vezivanje agenasa pomoću kovalentnih veza. Sol-gel sistemi obično se koriste za optičke senzore, jer su transparentni u vidljivom spektru. Ovi senzori razvijeni su da prate pH, jone metala i mnoge druge analitičke

materijale. Sol-gelovi se takođe koriste u elektrohemiji, spektroelektrohemiji itd [153]. Kolila i sar. su pokušali da dobiju hibridne materijale sa funkcionalnim amino grupama, kao aktivnu fazu potenciometrijskih senzora za detekciju anjona. Amino grupe deluju kao osnovni katalizatori za reakcije hidrolize i kondenzacije, koje se sprovode na sobnoj temperaturi. U toku procesa sinteze dodat je grafitni prah kako bi se dobili elektroprovodni kompoziti za elektrohemijske senzore. Ovi senzori su stabilni tokom vremena, pokazuju moćne i praktične elektroanalitičke performanse u potenciometrijskoj detekciji anjona u rastvorima [154].

Organsko-neorganske mreže mogu delovati kao napredni optički materijali zbog efikasne inkorporacije molekularnih luminescentnih boja [155]. Hibridne mreže se koriste u optoelektronici kao pasivni ili aktivni slojevi za zaštitna sočiva, kontaktna sočiva, filmovi visokog indeksa refrakcije, tanki filmovi za tranzistore, solarne ćelije, diode koje emituju svetlost i fotohromski materijali [156].

Medicinski materijali su takođe tipična područja primene siloksan-organskih mreža, ukoliko njihova mehanička svojstva mogu biti prilagođena biomedicinskim zahtevima. Jedan od primera je nanokompozit za punjenje zubnih materijala. Visok sadržaj neorganskih čestica u ovim materijalima obezbeđuje neophodnu žilavost i malo skupljanje, dok organske komponente obezbeđuju osobine umrežavanja u kombinaciji sa pastoznim ponašanjem. Amfifilne mreže često imaju osobine koje ih čine pogodnim za medicinske primene kao što su kontaktna sočiva, dostava lekova i inženjering tkiva [157]. Ovi materijali se obično morfološki odlikuju separacijom faza, što omogućava brzu reorganizaciju površine hidrofobnih i hidrofilnih domena, za koje se smatra da utiču na biološka svojstva. Erdodi i sar. [158] su smatrali da APCN unosi revoluciju u polje kontaktnih sočiva. Polu-/interpenetirajuće mreže na osnovu poli(dimetilsiloksana) i politetrafluoroetilen (PDMS/PTFE) mogu se koristiti za tretiranje rana. Zavoj za ranu treba da bude mekan i fleksibilan i da eliminiše sav vazduh oko rane. PDMS/PTFE polu-interpenetirajuće mreže imaju svojstva slična koži i odgovaraju za takve primene. Polu-interpenetirajuće mreže imaju mogućnost da budu napunjene lekovima, što omogućava kontrolisano oslobađanje leka tokom dugog vremenskog perioda [159].

Alternativa za poboljšanje i raznovrsnost svojstava siloksana se odnosi na sintezu siloksan-organskih mreža kombinovanjem sa organskim jedinjenjima različite strukture. Tehnologije sinteze su napredovale na takav način da siloksanski blokovi mogu biti uključeni u bilo koju arhitekturu; stoga postoje neograničene mogućnosti kombinovanja istih sa drugim polimerima, što rezultira širokim spektrom željenih svojstava. Organska jedinjenja koja mogu da se

kombinuju sa siloksanjskim jedinjenjima su uglavnom: imidi, sulfoni, karbonati i derivati aromatičnih ugljovodonika. Dobijeni sistemi se odlikuju dualnom morfologijom, zbog velike nekompatibilnosti između polisiloksana i većine organskih polimera. Obično komponente organskih polimera takvih materijala imaju dobru elastičnost, žilavost, malu gustinu, dok su neorganske-keramičke komponente čvrste, krute i termički stabilne [160].

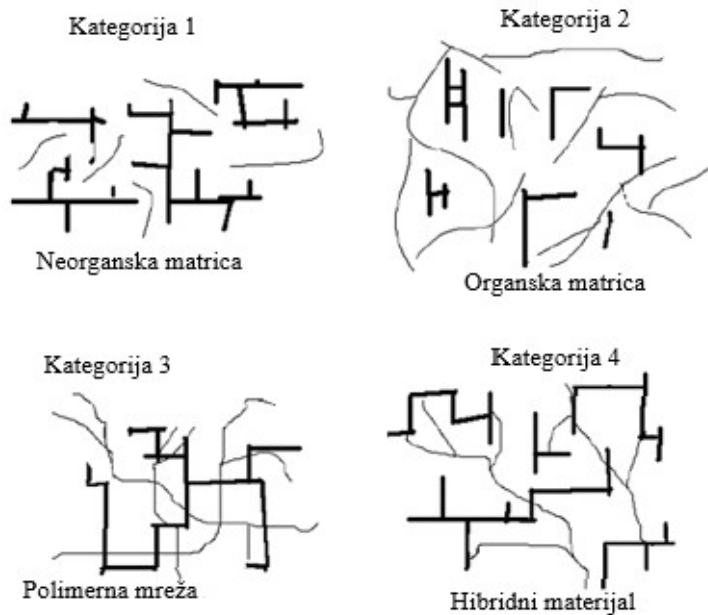
Hibridni neorgansko organski materijali mogu se podeliti na nekoliko načina, međutim opšta podela se može uraditi na osnovu tipa veza prisutnih u sistemu i na taj način razlikujemo dva tipa organsko neorganskih materijala. Klasa I odgovara svim sistemima u kojima ne postoje kovalentne ili jono-kovalentne veze između organske i neorganske komponente. U takvim materijalima različite komponente interaguju preko Van der Valsovih sila, vodoničnih veza ili elektrostatičkih sila. Nasuprot tome, u materijalima klase II, neke od organskih i neorganskih komponenti povezane su kroz jake hemijske veze (kovalentne ili jono-kovalentne) [161-162].

Sa druge strane, zavisno od morfoloških kombinacija, organsko-neorganski hibridi su klasifikovani u sledeće kategorije:

- Kategorija 1: neorganska matrica - organski materijali se dodaju u neorganski polimer.
- Kategorija 2: organska matrica - neorganski materijali se dodaju u organski polimer. Tipični primeri za ovu kategoriju su boje dobijene disperzijom neorganskih pigmenata u organskom vezivu.
- Kategorija 3: interpenetirajuće mreže - organske i neorganske polimerne mreže su nezavisno formirane bez hemijskih veza između njih.
- Kategorija 4: pravi hibridi - su organsko-neorganski polimerni sistemi sa hemijskom vezom između njih (Slika 40) [163-164].

Najočiglednija prednost neorgansko-organskih hibrida je u tome što u novom materijalu mogu dobro da se kombinuju različita svojstva organskih i neorganskih komponenti. Od mnogih mogućih kombinacija komponenti, ovo polje je veoma kreativno i pruža priliku za osmišljavanje gotovo neograničenog skupa materijala sa velikim spektrom svojstava. Još jedna pokretačka snaga u području hibridnih materijala jeste mogućnost stvaranja multifunkcionalnih materijala.





Slika 40. Organsko-neorganske hibridne strukture

### Strukturiranje nanokompozitnih elastomernih materijala

Fleksibilne mreže makromolekula ispoljavaju elastično i termoelastično ponašanje koje se suštinski razlikuje od ostalih čvrstih materijala. Kristali, metali, keramika ili stakla mogu da se istežu samo minimalno. Male deformacije uzoraka prostiru se do atomskih skala i dovode do porasta unutrašnje energije. Gumasti materijali ostvaruju reverzibilne deformacije i do 1000% sa malim modulom elastičnosti koji je četiri do pet reda veličine niži od ostalih čvrstih materijala. Elastičnost se ostvaruje ekskluzivno usled smanjenja entropije. Ključni problem teorija gumolike elastičnosti, a u širem smislu i inteligentnog strukturiranja elastomernih materijala je korektna identifikacija mikroskopskih izvora tih izmena entropije. Takvi polimeri zauzimaju konformacije nasumičnog klupka i ponašaju se kao entropijske opruge, a to je i dan danas problematika veoma kontraverznih naučnih analiza. Danas se posebna pažnja pridaje razvoju i razumevanju ponašanja nanostrukturnih elastomernih materijala, kod kojih se dodatkom nanoojačanja žele postići superiorna svojstva finalnog materijala. U području nano-nauka i nano-tehnologija je neophodna primena fizike, hemije, biologije, inženjerstva u posmatranju ranije gotovo nedoticanih infinitezimalnih skala dužina. Sve aktuelnija tema koja zaokuplja pažnju naučne i stručne javnosti postajupolimerni nanokompoziti i pretežno se fokusiraju na relacije struktura–svojstva. Kako su polimerni nanokompozitni materijali izuzetno značajni za savremenu industriju, njihova trajnost i

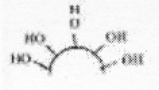
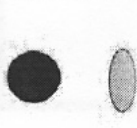

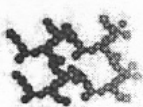
termička stabilnost u različitim uslovima eksploatacije, kao i mogućnost razgradnje nakon upotrebe su takođe značajni sa aspekta ekologije. Komercijalni proizvodi od elastomernih materijala predstavljaju kompozite sa neorganskim ili organskim punilima čije su primarne čestice nano veličina, pa u stvari takvi proizvodi predstavljaju nanokompozite. U poslednjih nekoliko decenija, ugradnja nano-materijala u polimernu matricu, postala je predmet istraživanja za razvoj polimernih nanokompozitnih materijala specifičnih svojstava. Primena nanomaterijala zavisi od interakcije punila sa polimernom matricom koja se koristi, kao i od toplotne postojanosti tj. degradacije u različitim uslovima sredine u toku eksploatacije.

Osnovu nanotehnologije čine zapravo nanočestice, njihove osobine i ponašanje u međudejstvu sa drugim jedinjenjima sa posebnim akcentom na međudejstvo na supramolekularnom nivou. Nanočestice su od velikog značaja i iz razloga što predstavljaju most između materijala i struktura na molekulskom nivou [165]. Poznavanje strukture nanočestica i njihovih osobina dalje omogućava izbor odgovarajućih nanočestica kako bi se dobili materijali određenih željenih svojstava. Za odgovarajuće strukturiranje i karakterizaciju nanočestica neophodno je posebnu pažnju posvetiti različitim metodama pripreme, kao i međudejstvu određenih čestica prema različitim sredinama [166]. Prelaz sa mikročesticama na nanočestice, može dovesti do značajnih promena u fizičkim osobinama materijala. Dva glavna faktora u ovom slučaju jesu povećanje specifične površine u odnosu na ukupnu zapreminu i prelazak čestice u domen u kome usled malih dimenzija najznačajniji uticaj na fizičke osobine imaju kvantni efekti [167]. Povećanje specifične površine u odnosu na zapreminu čestica (što predstavlja postepeni porast površine od smanjenja dimenzija čestice) dovodi do pojačanja uticaja atoma na površini čestice u poređenju sa atomima u unutrašnjosti [168]. Neke od osobina nanočestica ne mogu biti predviđene jednostavno samo na osnovu razumevanja povećanog uticaja površinskih atoma i kvantnih efekata. Naime, dokazano je da savršeno formirane nanosfere silicijuma sa prečnikom reda veličine 40 - 100 nm nisu bile samo tvrđe od čestica većih dimenzija, već i da spadaju među najtvrdje poznate materijale, zauzimajući poziciju na skali tvrdoće između safira i dijamanta [169]. Prema najšire prihvaćenoj definiciji, barem jedna od dimenzija nanočestica mora biti manja od 100 nm, ali se u novim primenama upotrebljavaju i čestice dimenzija reda veličine do 300 nm koje se pritom i dalje klasifikuju kao nanočestice, iako nisu u skladu sa navedenom definicijom. Nanočestice silicijum(IV)oksida imaju strukturu pahuljica prosečne debljine od oko 1 nm, a prečnika u opsegu od 100 do 1000 nm. Kako je potražnja za nanočesticama na tržištu visokih tehnologija sve veća, tako je i sve veći značaj tačno definisanih oblika i dimenzija

nanočestica. Hemijsko modifikovanje strukture nanočestica je od velikog značaja za njihove osobine i ponašanje u međudejstvu sa materijalima u koje se ugrađuju. Ovo za rezultat ima dodatnu modifikaciju osobina materijala u poređenju sa česticama ugrađenim u materijal, a koje nisu naknadno tretirane. Konkretno, u slučaju nanočestica silicijum(IV)oksida u zavisnosti od ugrađivanja određenih grupa na površinu čestice, dobijaju se pored hidrofilnih nanočestica i hidrofobne, što omogućava njihovu primenu u većem broju različitih sistema [170].

Poznavanje detalja mehanizma ojačanja je ključno za razvoj novih sistema koji se odlikuju superiornim svojstvima. Nastajanje mreže punila, ponašanje kompozita pod dejstvom napona, fenomen omekšanja pod dejstvom napona (eng. *stress softening*): Pejne i Mulins efekat su predmet intenzivnih proučavanja [171-178]. Na stvaranje mreže punila utiče aktivnost i morfologija punila. U Tabeli 7 je dat pregled morfologije punila i njen uticaj na svojstva ojačanog elastomera. Prilikom projektovanja sirovinskog sastava elastomera potrebno je obratiti pažnju na dva zahteva: kvalitet i ekonomsku opravdanost proizvodnog procesa. Kvalitet se razmatra kroz tehnički uslov za konkretan proizvod pod kojim se podrazumevaju: namena proizvoda, faktori koji utiču na proizvod u uslovima eksploatacije (temperaturni opseg primene, radni medijum, prisustvo mehaničkih naprezanja po vrsti i intezitetu) i kritični režimi rada uz napomenu na njihov period i frekvenciju.

Tabela 7. Pregled morfologije punila i njen uticaj na svojstva ojačanog elastomera

	Morfologija	Dejstvo punila	Karakterizacija punila
	Hemija površine (Å skala veličine)	Punilo-punilo Punilo-polimer	Funkcionalne grupa na površini
	Osnovna čestica Zapremina, oblik (Å-nm skala veličine)	Hidrodinamičko/mehaničko ojačanje	Veličina, oblik Struktura Veličina površine čestice
	Razgranati agregati (nm skala veličine)	Hidrodinamičko Apsorpcija kaučuka	Struktura Veličina površine čestice Fraktalne dimenzije Koeficijent grananja
	Aglomerisani agregati (nm-µm skala veličine)	Nastajanje mreže punila Zarobljeni kaučuk	Struktura Veličina površine čestice Fraktalne dimenzije

Struktura punila je veoma bitna karakteristika za proces umrežavanja i određuje se preko šupljina u zapremini punila pod standardnim uslovima „pakovanja” čestica. Površinska aktivnost je određena hemijom površine punila: tipom funkcionalnih grupa, koncentracijom i rasporedom funkcionalnih grupa na površini punila, kao i reaktivnošću funkcionalnih grupa kako međusobno, tako i sa polimernom matricom i drugim agensima, što određuje primenu punila [179]. Mehanizam ojačavajućeg efekta je bio predmet izučavanja mnogih autora i generalno je prihvaćeno da taj fenomen zavisi u velikoj meri od osobina polimera i punila kao i uslova procesa proizvodnje [180,181]. Uopšteno govoreći, primarni faktori uticaja punila na ojačanje elastomera su veličina i struktura čestica, površinska aktivnost, kao i geometrijski faktori.

Sadržaj punila u umreženim materijalima može se menjati u širokim granicama. Optimalna količina punila se određuje na osnovu željenih eksploatacionih karakteristika umreženih materijala i podataka o ekonomičnosti procesa. Punila se, prema stepenu njihovog dejstva, dele na „aktivna” i „neaktivna”. Aktivnost punila opada sa povećavanjem veličine čestice, usled smanjene aktivne površine. Naime, na površini čestice punila nalaze se aktivni centri funkcionalnih grupa sposobni da obrazuju radikale, što vodi stvaranju fizičke ili hemijske veze između punila i elastomera. Postoje ispitivanja koja pokazuju da je veza između punila i polimera čisto fizičke prirode, a u izvesnim slučajevima dolazi do formiranja vodoničnih veza u pojedinim slučajevima i Van der Valsovih i pravih hemijskih veza [182].

Povećavanjem koncentracije punila dolazi do neposrednog dodira između pojedinih čestica punila. Kada se postigne određena koncentracija, punilo formira svoju prostornu mrežu [183]. Na površini čestice punila se tada javlja adsorpcioni sloj polimera koji je manje mobilan od nevezanog polimera [184]. U slučaju kada je interakcija između punila i polimera slabijeg intenziteta, stvaraju se adsorpcioni slojevi ili se razvija mreža punila [185].

Stabilizacija čestica velike površine predstavlja jedan od važnijih problema i neophodno je u sistemima obezbediti dobru stabilizaciju i disperziju istih. Neophodno je kreirati suspenzije u kojima će čestice biti pravilno dispergovane, u kojima će se smanjiti uticaj međumolekulskih sila i zadržati struktura suspenzije tokom određenog perioda neophodnog za ugradnju čestica u materijal, s ciljem da se izgradi materijal čije će osobine biti poboljšane prisustvom nanočestica [186]. Velika specifična površina s jedne strane omogućava kreiranje materijala visokog kvaliteta. Međutim, kako svaki sistem teži što stabilnijem stanju, odnosno stanju sa smanjenim sadržajem površinske energije, ovi sistemi su izrazito nestabilni što dovodi do nastanka aglomerata i agregata.

U poslednje vreme postoji velika zainteresovanost za nanokompozite kao racionalne alternative konvencionalnim polimerima sa punilima [187]. Nanokompozit predstavlja višefazni materijal gde jedna od faza ima jednu, dve ili tri dimenzije manju od 100 nm, ili strukture koje imaju nano razmake između različitih faza materijala. U najširem smislu ovaj izraz može uključivati porozne medije, koloide, gelove i kopolimere, ali obično se koristi za kombinaciju između matrice i različitih nanodimenzionalnih punila različitih u svojstvima zbog različitosti u strukturi i hemiji. Mehaničke, električne, termičke, optičke, elektrohemijske i katalitičke osobine nanokompozita su znatno drugačije od osobina komponenti materijala [188]. Prema tome, nanokompoziti se razlikuju od konvencionalnih kompozitnih materijala zbog izuzetno velikog odnosa površine prema zapremini faza. Materijal za ojačanje može biti sastavljen od čestica (npr. minerala), slojeva (npr. glina) ili vlakana (npr. ugljenične nanocevi ili elektrospirovana vlakana) [189,190]. Među proučavanim nanopunilima, ugljenične nanocevi su obezbedile bez presedana poboljšanja u svojstvima siloksanskih nanokompozitnih elastomera, čak i sa izuzetno niskim sadržajem punila (<0,5 mas%). Ovo je zbog činjenice da siloksani pokazuju jedinstveni afinitet za ugljenične nanocevi, koji se prenosi u značajno povećanje viskoznosti kada se doda mala količina ugljeničnih nanocevi u polisiloksan. Ovaj visoki afinitet se pripisuje jakoj CH- $\pi$  interakciji i potvrđen je dinamičkom molekularnom simulacijom. Srebro ili ugljenik sa veličinama čestica od 1-2  $\mu$ m i 40-100 nm, koje su inkorporirane u PDMS gel, imaju odličnu provodljivost, kao i dobre mehaničke i termičke osobine. Prednost korišćenja PDMS kompozita je lakoća vezivanja i ugrađivanja ovih mikrostruktura u mikro čipove na osnovu PDMSa, čime se značajno povećava potencijal njihove funkcionalnosti [191]. Umrežavanje i inkorporiranje neorganskih prahova, obično silikata, kao punila u polisiloksansku matricu su obično mere za minimiziranje nedostataka siloksana (loša mehanička svojstva i visoki troškovi). Silikat je koristan aditiv za poboljšanja raznih svojstava brojnih polimera (termička stabilnost, mehanička čvrstoća, izolaciona svojstva itd.). Međutim, efekti silicijum dioksida na svojstva kompozita zavise od metoda pripreme. Obično, takva punila su uvedena u polimernu matricu mehaničkim mešanjem koje je praćeno umrežavanjem same matrice. Ultrasonifikacija, mehaničko mešanje i mešanje u rastvoru se takođe koriste za inkorporiranje punila u polimere. Umrežavanje dobijenih mešavina je potrebno u slučaju siloksana, a može se izvesti pomoću: kondenzacije (posebno sol-gelom), slobodnih radikala (peroksidom) i adicije (siloksanhidrogensilikonizacije). Specifična metoda za neorgansku hemiju jeste sol-gel tehnika koja je počela da se primjenjuje 1980-ih godina, da bi se pripremile poli(dimetilsiloksan) mreže koje sadrže precipitiran silicijum pomoću *in situ*

polimerizacije [192-195]. Glavna prednost mreže koja se dobija ovim *in situ* pristupkom jeste izbegavanje problema povezanih sa mehaničkim mešanjem. Pored toga, u slučaju *in situ* ojačavanja materijala, neke osobine rezultirajućih materijala su poboljšane, u poređenju sa onim dobijenim klasičnom metodom. Ali ovaj proces i dalje zahteva relativno veliku količinu dodatog punila (>10 mas%).

Punila su suštinska komponenta u većini siloksan elastomera, gde su potrebne poboljšane mehaničke osobine. Iako su definisani kao inertni materijali, koji se koriste da prošire upotrebu proizvoda, smanje cenu i obezbede tvrdoću [196], termin "punila" se odnosi i na sredstva za ojačavanje. Takva punila su fini prahovi koji se koriste za povećanje čvrstoće, tvrdoće i otpornost na habanje.

Kritični faktori u ojačavanju siloksanskih elastomera su:

- stepen disperzije punila tokom mešanja i umrežavanja;
- veličina i oblik čestica (što je manja čestica, veće je ojačanje);
- površinske karakteristike čestice (površinski napon, vlaženje, kontaktni ugao);
- fizička i/ili hemijska interakcija između površine punila i polimera; i
- međufazni pritisak izazvan tokom želiranja [197].

Moraju se uzeti u obzir i sledeći faktori kao što su molekulska masa siloksana, polidisperznost, stepen umrežavanja i brzine umrežavanja. Svi faktori se sagledavaju kako bi se razvio prediktivni model za elastomerna svojstva usred različitih interaktivnih efekata između punila i elastomera. Takođe je predloženo nekoliko modela interakcije punilo-polimer [198,199], ali je potrebno još dosta rada kako bi se integrisale teorije o elastičnosti gume sa takvim modelima elastomera koji sadrže ove tipove punila.

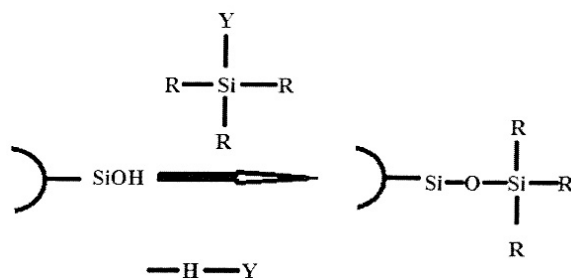
## Silikatna punila kao ojačanje elastomernih materijala

Silicijum je drugi najrasprostranjeniji element (posle kiseonika) u zemljinoj kori sa zastupljenošću od 27,8 mas%. U prirodi, silicijum se skoro uvek nalazi vezan sa kiseonikom gradeći silicijum(IV)oksid ( $\text{SiO}_2$ ) ili u obliku silikata uz prisustvo dodatnih elemenata. Prirodni silikati formiraju osnovu sirovih materijala koji imaju primenu u značajnim proizvodima kao što su cement, staklo, porcelan, cigla itd. Čisti silicijum(IV)oksid može se pojaviti u amorfnom i kristalnom obliku.

U današnje vreme, sintetički silicijum dioksid predstavlja jednu od najvažnijih i najčešće upotrebljivanih komponenti u sirovim materijalima sa primenom u velikom broju različitih visokotehnoloških produkata. Različiti načini proizvodnje silicijum dioksida utiču i na različite tehničke osobine, kao i na oblasti primene. Najčešće primenjivani postupci proizvodnje silicijum dioksida su:

- Termički postupak
- Mokri postupak
- Postupak ostakljivanja.

Nakon postupka dobijanja, silicijum dioksid se u cilju poboljšanja osobina naknadno obrađuje kako bi se poboljšale fizičke i hemijske osobine, a samim tim i osobine materijala u koji se ugrađuje. Ovaj postproizvodni tretman najčešće podrazumeva tretiranje dobijenog silicijum dioksida određenim hemijskim sredstvima kako bi im se modifikovala hemijska struktura. Opšti postupak proizvodnje hidrofobnog silicijum dioksida prikazan je na Slici 41.



Slika 41. Šema postproizvodnog tretmana za dobijanje hidrofobnog silicijum dioksida

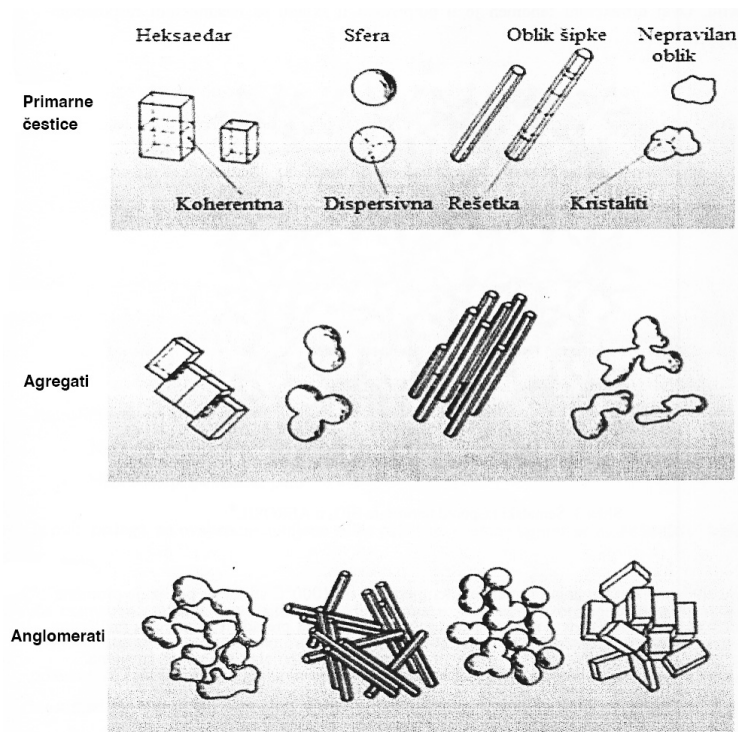
Hidrofobni tipovi silicijum dioksida, između ostalog razlikuju se od hidrofilnih po sledećim osobinama:

- Niža gustina silanolnih grupa.

- Niža adsorpcija vodene pare.

Iz ovih razloga, ovako dobijeni silicijum dioksid, pokazuje osobine koje mu omogućavaju proširenje tehničkih primena. Za razmatranje međudejstva silicijum dioksida sa jedinjenjima u suspenziji neophodno je uzeti u obzir i termostabilnost i amorfnu strukturu ovih materijala. U poređenju sa staklom koje formira trodimenzionalne strukture, amorfni silicijum dioksid formira specifične partikularno raspoređene strukture. U prilog tome ide i činjenica da sintetički silicijum dioksid ne proizvodi oštru refleksiju X-zraka, već samo slabu difundovanu intenzivnu modulaciju. Ovaj difrakcioni fenomen je u potpunosti u skladu sa nasumičnim rasporedom tetraedara.

Već pomenuta ključna osobina silicijum dioksida je zapravo površina čestica koja utiče na ponašanje istih u različitim sredinama kao i na sklonost ka stvaranju aglomerata, sedimentaciji itd. Postoji četiri različita definisana oblika primarnih čestica. Ukoliko se govori o suspenziji mogu se formirati aglomerati različitih oblika (Slika 42) u zavisnosti od oblika, koncentracije i međudejstva sa rastvaračem.

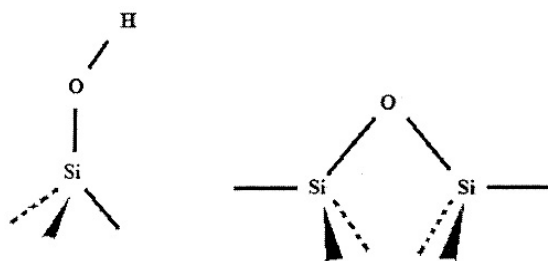


Slika 42. Različiti tipovi primarnih čestica punila, agregati i aglomerati

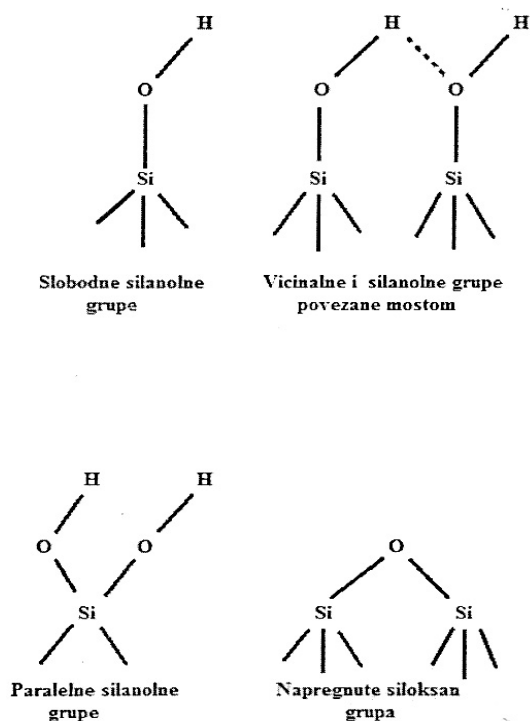


Kako primarna čestica silicijum dioksida predstavlja osnovu strukture u proučavanju, neophodno je definisati njene dimenzije. Primarna čestica silicijum dioksida izgrađena je od u proseku 10.000  $\text{SiO}_2$  jedinica. Može se pretpostaviti da će čestice specifičnih osobina pokazati različite fizičko - hemijske osobine i afinitete prema različitim organskim jedinjenjima pri nastajanju stabilnih suspenzija. Zbog velike specifične površine, silicijum dioksid pokazuje drugačiju termičku provodljivost, indeks refrakcije, rastvorljivost itd. Važno je napomenuti da pored finoće čestica i specifične površine, na ponašanje silicijum dioksida u određenim sredinama prilikom pripreme nanosuspenzija, utiče i hemija površine datih čestica, tj. karakteristične funkcionalne grupe koje su ugrađene u silicijum dioksid u postproizvodnom postupku. Suštinska razlika između hidrofilnih i hidrofobnih silicijum dioksida je zapravo u razlici između silanolnih i siloksan funkcionalnih grupa u okviru određenog silicijum dioksida (Slika 43). Kako su silanolne funkcionalne grupe hidrofilne, one su zapravo uzročnik hidrofilnog karaktera silicijum dioksida koji ih sadrži. Njihova reaktivnost s druge strane potpomaže stvaranje siloksan grupa zahvaljujući kojima određeni silicijum dioksidi imaju hidrofobni karakter. Zahvaljujući ovim grupama hidrofobni silicijum dioksidi su i pored prethodno pomenute karakteristike relativno nereaktivni. Ove grupe mogu stajati slobodne ili biti povezane na određene načine što proširuje moguću reaktivnost i afinitet grupa ka određenim atomima, molekulima i jedinkama (Slika 44). Razlikujemo:

- slobodne silanolne grupe,
- silanolne grupe povezane mostom,
- paralelne silanolne grupe,
- vicinalne silanolne grupe,
- napregnute i manje napregnute siloksan grupe.



Slika 43. Silanolna grupa (levo) i siloksan grupa (desno)

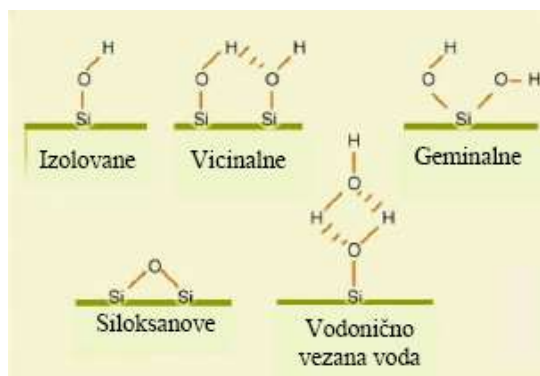


Slika 44. Položaj silanolnih i siloksan funkcionalnih grupa

Na površini čestice  $\text{SiO}_2$  punila nalaze se silanolne grupe i nekondenzovane hidroksilne grupe. Broj i raspored silanolnih grupa zavisi od stepena oštećenosti strukture čestice. Utvrđeno je da se na neporoznoj, termički stabilizovanoj, amorfnoj površini  $\text{SiO}_2$  punila, koja je u potpunosti hidroksilirana, nalazi od četiri do pet silanolnih  $-\text{SiOH}$  grupa na  $1 \text{ nm}^2$ , koje su termički stabilne do  $+150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dokazano je da se na površini rehidratisanog pirogenog  $\text{SiO}_2$  punila nalazi 4,6  $-\text{OH}$  grupa na  $1 \text{ nm}^2$ , pri čemu  $1,4 \pm 0,1$  predstavljaju slobodne hidroksilne grupe koje nisu vodonično vezane sa susednim grupama, a  $3,2 \pm 0,1$  su vodonično vezane. Osim toga, postoje i unutrašnje silanolne  $-\text{SiOH}$  grupe čiji broj iznosi oko 1,6  $-\text{OH}$  grupa po  $1 \text{ nm}^2$  koje se nepovratno gube pri žarenju. Međutim, broj silanolnih grupa ne karakteriše površinu  $\text{SiO}_2$  punila u potpunosti. Od velikog značaja za karakterizaciju površine  $\text{SiO}_2$  punila je i raspored silanolnih grupa (Slika 45 i 46).



Slika 45. Reaktivne grupe na površini čestice punila  $\text{SiO}_2$



Slika 46. Šema mogućih tipova silanolnih grupa na površini amorfno  $\text{SiO}_2$

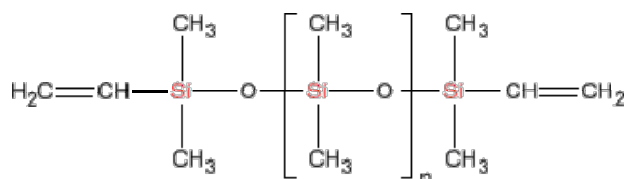
Broj silanolnih grupa, njihov raspored i rastojanje imaju veliki uticaj na adsorpciju polarnih molekula, naročito vode.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. Materijali i sirovine

##### Prekursori mreža

Kao prekursor za sintezu polisilokanskih umreženih elastomera korišćen je  $\alpha,\omega$ -divinil poli(dimetildisiloksan), ViPDMS,  $-(C_2H_6OSi)_n C_8H_{18}OSi_2$  (HANSA SFA 42500, proizvođača CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem vinila  $0,19 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $M_w 34.500 \text{ g mol}^{-1}$ , viskozitet po Brukfildu na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ mPas}$ . Struktura ovog prekursora mreže data je na Slici 47, a karakteristike u Tabeli 8.



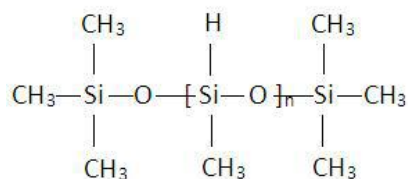
Slika 47. Struktura  $\alpha,\omega$ -divinil poli(dimetildisiloksana)

Tabela 8. Osnovne karakteristike ViPDMS HANSA SFA 42500

Karakteristika	Vrednost
Hemijska struktura	Modifikovan PDMS sa vinilnim grupama
Izgled	Bistra, bezbojna tečnost
Gustina	$0,97 \text{ g cm}^{-3}$
Viskozitet po Brukfildu	$500 \text{ mPas}$
Sadržaj vinila	$0,19 \text{ mmol g}^{-1}$
Isparljivost (mas%)	Nizak udeo $<1\%$
Stabilnost	12 meseci, u zatvorenim posudama
Polimerizacija	Anjonska, jonska

Kao drugi prekursor korišćen je polisiloksan kod kog je određeni broj metil grupa supstituisan vodonikom, poli(metil-hidrogen siloksan), HPDMS,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-((\text{CH}_3)\text{Si}(\text{H})-\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (HANSA SFA 11230, proizvođač CHT GMBH BEZEMA), sa sadržajem vodonika  $2,3 \text{ mmol g}^{-1}$ ,

Mw 19.800 g mol<sup>-1</sup>, viskozitet po Brookfieldu na 25 °C, 210 mPas. Struktura ovog prekursora mreže data je na Slici 48, a karakteristike u Tabeli 9.



Slika 48. Struktura poli(metil hidrogen polisiloksana)

Tabela 9. Osnovne karakteristike HPDMS HANSA SFA 11230

Karakteristika	Vrednost
Hemijska struktura	Vodonikom modifikovan PDMS
Izgled	Bistra, bezbojna tečnost
Gustina	0,97 g cm <sup>-3</sup>
Viskozitet po Brukfildu	210 mPas
Sadržaj SiH	2,3 mmol g <sup>-1</sup>
Isparljivost (mas%)	Nizak udeo <1%
Stabilnost	12 meseci, u zatvorenim posudama
Polimerizacija	Anjonska, jonska

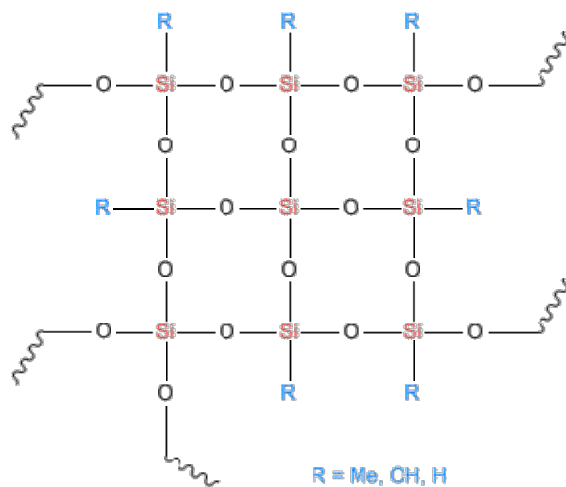
### Inhibitor umrežavanja

Kao inhibitor reakcije umrežavanja korišćena je silikonska smola, tipa Me<sub>n</sub>SiH<sub>m</sub>O<sub>y</sub>, MQ silikonska smola (ALPA-RETARD A, proizvođač CHT GMBH BEZEMA), sa sadržajem 20% aktivne komponente, Mw 5.640 g mol<sup>-1</sup>, viskozitet na 25 °C, 75 mPas.

Za podešavanje i produžavanje vremena obrade silikonskih elastomera i za sisteme dodatnog umrežavanja koriste se inhibitori umrežavanja. Ovi proizvodi efikasno inhibiraju katalizator, koji je obično jedinjenje platine. Kao rezultat toga, vreme obrade može se produžiti do deset puta, što omogućava lakšu manipulaciju materijalom, da se reakcija umrežavanja može ponovo ubrzati povećavanjem temperature. Ovaj efekat se koristi za tipove elastomera gde je potrebna veća koncentracija inhibitora da bi se sprečilo umrežavanje na sobnoj temperaturi.

U sastav korišćenog inhibitora ALPA-RETARD A ulaze 20% silikonske smole MMR 5640 tipa  $\text{Me}_n\text{SiH}_m\text{O}_y$ , 50% cikloheksana, 15% n-heksana i 15% i-propil-miristata.

Struktura silikonske smole koja ulazi u sastav korišćenog inhibitora data je na Slici 49, a karakteristike su date u Tabeli 10.



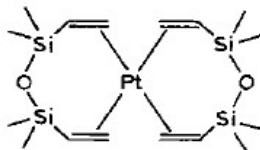
Slika 49. Struktura silikonske smole

Tabela 10. Osnovne karakteristike *ALPA-RETARD* silikonske smole

Karakteristika	Vrednost
Hemijska struktura	Silikonska smola u rastvaračima
Izgled	Bistra, bezbojna tečnost
Gustina	1,1 g cm <sup>-3</sup>
Viskozitet po Brukfildu	75 mPas
Sadržaj aktivne komponente	20%
Stabilnost	36 meseci, u zatvorenim posudama
Polimerizacija silikonske smole	Polikondenzacija

### Katalizator umrežavanja siloksanskih elastomera

Kao katalizator reakcije umrežavanja polisiloksanskih prekursora mreža korišćen je kompleks platine u poli(dimetilsiloksanu) (ALPA-KAT 1 proizvođač CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem vinil grupa  $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ , viskozitet po Brukfildu na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ mPas}$ . Struktura ovog katalizatora data je na Slici 50, a karakteristike u Tabeli 11.



Slika 50. Struktura kompleksa platine

Tabela 11. Osnovne karakteristike ALPA-KAT 1 kompleksa platine

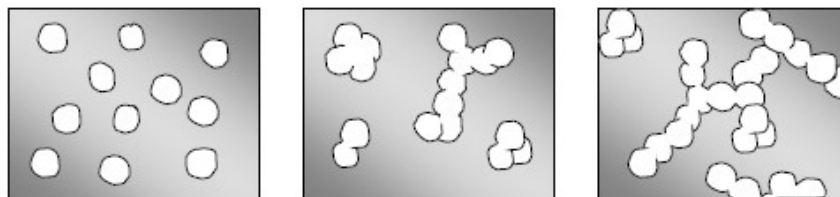
Karakteristika	Vrednost
Hemijska struktura	Kompleks platine u PDMS
Izgled	Žuta tečnost
Gustina	$1 \text{ g cm}^{-3}$
Viskozitet po Brukfildu	$800 \text{ mPas}$
Sadržaj platine	1%
Sadržaj vinila	$0,5 \text{ mmol g}^{-1}$
Stabilnost	12 meseci, u zatvorenim posudama
Tačka paljenja	$90 \text{ }^\circ\text{C}$

Za poboljšanje svojstava siloksanskih elastomera kao reaktivna komponenta korišćen je i predformulisani koncentrat “masterbač” (proizvođač CHT GMBH BEZEMA), sa sadržajem vinila  $0,06 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $M_w 27.352 \text{ g mol}^{-1}$ , viskozitet po Brukfildu na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $850 \text{ Pas}$ . Korišćeni masterbač je visoko punjena smeša siloksana koja sadrži vinilne funkcionalne grupe i ojačavajuća punila. Primenjeni masterbač sadrži  $3,8 \text{ mas\% SiO}_2$ , sa hidrofobnom površinom, srednje veličine čestica  $1 \text{ } \mu\text{m}$  i aktivne površine  $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Uvođenje punila kao što je silicijumdioksid u formulacijama silikonskog elastomera zahteva određeno vreme i energiju. Pred-formulisani koncentraci imaju prednost u tome što se mogu lako razblažiti drugim prekursorima mreže za sintezu elastomera.

### Punila korišćena za sintezu siloksanskih nanostrukturnih elastomera

Za sintesu ojačanih nanokompozitnih siloksanskih elastomera korišćene su nanočestice silicijum(IV)oksida, sa različitim svojstvima površine (hidrofobne i hidrofilne). Silicijum(IV)oksid specifične površine  $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i prosečne veličine primarnih čestica 16 nm (Aerosil R 972, proizvođač Degussa) i silicijum(IV)oksid specifične površine  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , prosečne veličine primarnih čestica 12 nm (Aerosil A 200, proizvođač Degussa).

AEROSIL® je fini, beli, laki i amorfni prah koji se sastoji od primarnih čestica u rasponu od 10 do 40 nm, što rezultira vrlo velikom specifičnom površinom ( $50\text{-}400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Primarne čestice nisu izolovane, već su spojene zajedno u relativno stabilnim agregatima nalik lancima, koji zauzvrat formiraju veće aglomerate u domet mikrometra, slika 51.

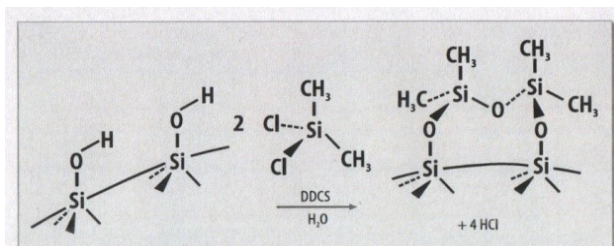


Slika 51. Primarne čestice, agregati, aglomerati AEROSIL® čestica

Primarne nanočestice silicijum(IV)oksida formiraju agregate lančaste strukture. Ovakvi agregati, koji čine sekundarnu strukturu predstavljaju funkcionalne čestice čije su dimenzije kontrolisane tehnološkim procesima. Treba napomenuti da se pojmovi „agregat“ i „aglomerat“ ponekad koriste sa obrnutim značenjima. Primarne čestice su najmanje komponente pirogenog oksida. Ništa se ne dešava kada su izolovane, ali mogu se spajati i formirati agregate. Stoga je agregat grupa primarnih čestica koje su se spojile zajedno. Ako se koristi odgovarajući elektronski mikroskop, primarne čestice se mogu identifikovati u agregatu. Agregati koji čine aglomerat ne formiraju jedinicu zajedničkim spajanjem. Oni se drže zajedno kao rezultat slabih interakcija (kao što su Van der Valsove sile ili vodonične veze) [200].

Silanolske grupe AEROSIL® koje se javljaju na površini hidrofilnih čestica, mogu da reaguju sa organosilicijumskim jedinjenjima i da formiraju hidrofobne AEROSIL® nanočestice, slika 52. Sveže pripremljen hidrofilni AEROSIL® se tretira odmah nakon koraka deaktiviranja. Hidrofobnim tretmanom gustina silanola po  $\text{nm}^2$  opada od 2 za hidrofilni AEROSIL® do približno 0,75 za hidrofobne tipove.





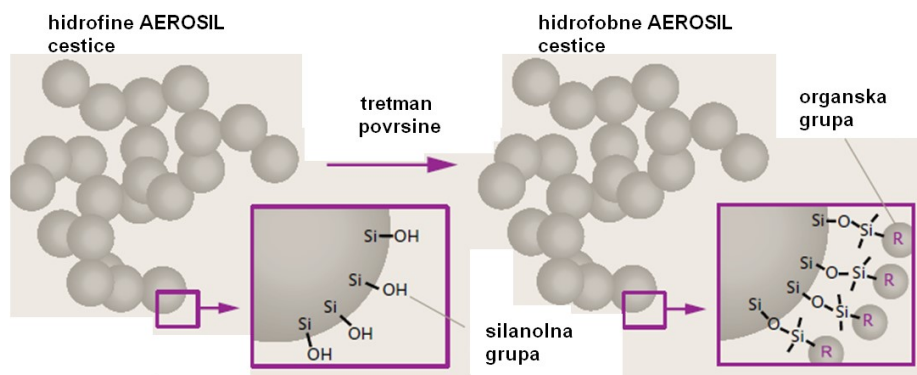
Slika 52. Hidrofobizacija AEROSIL® silicijum dioksida

Na prvi pogled, žareni hidrofilni i hidrofobni oksidi su identični - oba su fini beli prah. Međutim, osnovna razlika postaje jasna, kada se mešaju sa vodom. Dok se hidrofilni proizvodi mogu potpuno navlažiti vodom, hidrofobni se uopšte ne mešaju sa vodom, Slika 53. Ovakvo vodoodbojno ponašanje uzrokovano je kratkim lancem siloksanske grupe ili dugolančanim organskim grupama koje su uvedene na površinu žarenog silicijuma.



Slika 53. Vodena disperzija aerosol hidrofilnih (levo) i hidrofobnih (desno) nanočestica

Hidrofobno ponašanje nastaje reakcijom hidrofilne silanolske grupe sa organskim grupama (Slika 54). Nakon ovog koraka obrade, organske grupe su vezane za površinu (kovalentnim vezama) da se mogu ukloniti samo procesom termičkog raspadanja, koji će takođe izmeniti strukturu AEROSIL®-a.



Slika 54. Dijagram površinske obrade koja pretvara hidrofilni AEROSIL® u hidrofobni AEROSIL®

Fizičko-hemijska svojstva hidrofilnih i hidrofobnih koloidnih tipova silicijum dioksida korišćenih u eksperimentalnom delu ove disertacije data su u Tabeli 12.

Tabela 12. Osnovne karakteristike koloidnog amorfno silicijum dioksida

Karakteristika	AEROSIL 200	AEROSIL R 972
Izgled	beli prah	beli prah
Sadržaj SiO <sub>2</sub> (mas%)	>99,8	>99,8
Srednja veličina čestice (nm)	12	16
BET površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	200	130
Specifična gustina (g cm <sup>-3</sup> )	2,2	2
Gustina silanolnih grupa (nm <sup>-2</sup> )	oko 2	oko 0,75
Ponašanje prema vodi	Hidrofilna	Hidrofobna

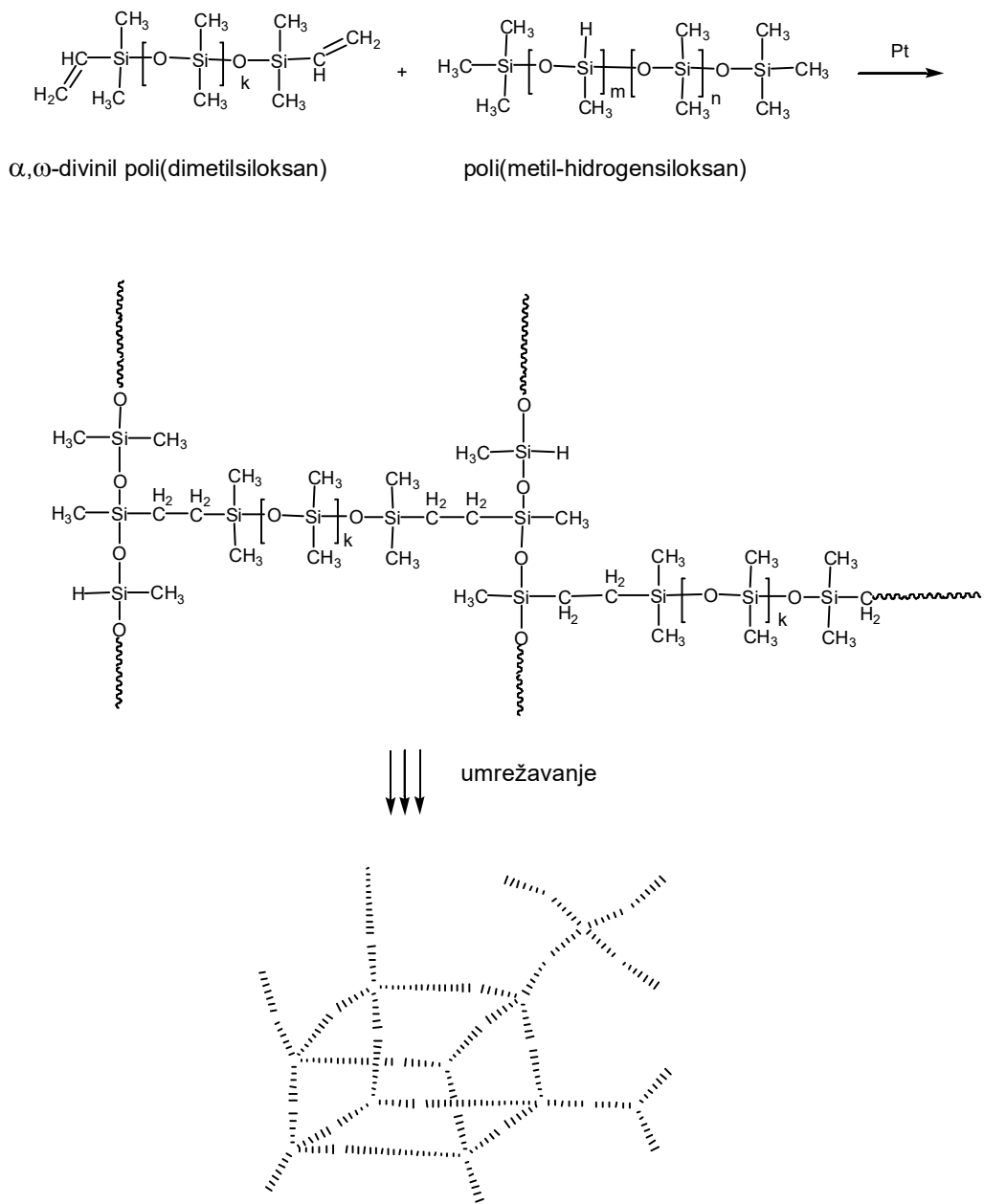
### Materijali za sintezu tri-blok kopolimera PLA-PDMS-PLA

Sinteza tri-blok kopolimera PLA-PDMS-PLA je urađena na osnovu  $\alpha,\omega$ -bishidroksi poli(dimetilsiloksana) (HS, 2311, Evonic) i L-laktida (3,6-dimetil-dioksan-2,5-dion), proizvođača Sigma Aldrich. Kao katalizator jonske polimerizacije korišćena je trifluorometansulfonska kiselina, dok je neutralizacija kiseline na kraju reakcije vršena anjonskom smolom (proizvođač Sigma Aldrich). Kao rastvarač za kopolimerizaciju korišćen je dihlormetan (proizvođač Fisher Chemical).

### **Priprema smeša za umrežavanje**

Pripremljeni su i ispitani umrežavajući sistemi dobijeni od  $\alpha,\omega$ -divinil poli(dimetilsiloksana) (ViPDMS) i poli(metil-hidrogensiloksana) (HPDMS) i sistema dobijenih od njihovih ViPDMS/HPDMS smeša. Takođe, sintetisani su i njihovi nanokompoziti sa različitim sadržajem hidrofobnog i hidrofilnog silicijum dioksida kao punila sa i bez dodatka masterbača. Kako bi se ispitaio uticaj dodatka nanopunila na svojstva silikonskih elastomernih materijala sintetisane su serije nanokompozita sa dodatkom 1, 2, 5, 10, i 20 mas% funkcionalizovanih nanočestica silicijum(IV)oksida Tabele 13 i 14. Uzorci silikonskih elastomera su pripremljeni konvencionalnim postupkom.

Silikonski elastomeri su sintetisani sa sledećim odnosima vodonik funkcionalizovanih i vinilnih silikona 60:40; 50:50; 40:60. Sve sinteze su rađene uz dodatak 0,2 mas% katalizatora i 0,4 mas% inhibitora umrežavanja. Umešavanje reakcionih komponenti je teklo sledećim redom; najpre je dodavan vinil siloksan, zatim je u reakcionu sud dodat inhibitor umrežavanja i homogenizovan mehaničkim mešanjem u periodu od dva minuta. Zatim je dodat katalizator umrežavanja i homogenizacija je nastavljena dodatna dva minuta, nakon čega je dodat hidrogen siloksan, a reakciona smeša je homogenizovana narednih 60 minuta. Kod uzoraka koji su sintetisani sa dodatkom maserbača, isti je dodavan zajedno sa hidrogen siloksanom i homogenizacija je rađena na opisan način. Nakon homogenizacije svih komponenti, uzorci su izliveni u kalupe i umrežavani na 80 °C. Imajući u vidu da je sintetisan veliki broj uzoraka, na osnovu dobijenih rezultata termičkih i fizičko mehaničkih svojstava odlučeno je da se za sintezu nanokompozita koristi odnos vinila i hidrogena 60:40; 50:50; 40:60. Nanokompoziti su sintetisani dodavanjem nanočestica odmah u reakcionu smešu i mešanjem zajedno sa svim komponentama u period od sat vremena. Pre izlivanja u kalup, reakciona smeša je tretirana u ultrazvučnom kupatilu 15 minuta i zatim izlivena i ostavljena da umreži, po mehanizmu prikazanom na Slici 55.



Slika 55. Šematski prikaz umrežavanja siloksanskih elastomera

Vreme umrežavanja je bilo jednako za sve smeše i iznosilo je 10 min, na temperaturi od 80 °C. Međutim, primećeno je da sa povećanjem udela silicijum(IV)oksida dolazi do produženja vremena umrežavanja, kao i u slučaju smanjenja udela hidrogen siloksana. Takođe je uočeno da dodatak masterbača produžava vreme umrežavanja u odnosu na uzorke bez masterbača. Vremena umrežavanja su duža kod uzoraka dobijenih dodatkom hidrofilnog, nego kod hidrofobnog

silicijum(IV)oksida. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi ViPDMS/HPDMSi elastomera, kao i sistema dobijenih od ViPDMS/HPDMSi smeša dati su u Tabeli 13.

Tabela 13. Sirovinski sastav siloksanskih elastomera i nanokompozita sa hidrofobnim punilima

Oznaka uzoraka	Komponenta			
	HPDMS, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofobni
Sil H/Vi 60/40	60	40	/	/
Sil H/Vi 50/50	50	50	/	/
Sil H/Vi 40/60	40	60	/	/
<b>1 SERIJA 60/40-h-phob</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofobni
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob	60	40	/	1
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob	60	40	/	2
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob	60	40	/	5
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob	60	40	/	10
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob	60	40	/	20
<b>2 SERIJA 60/40-h-phob-5MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofobni
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob-5MB	60	40	5	1
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob-5MB	60	40	5	2
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-5MB	60	40	5	5
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob-5MB	60	40	5	10
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob-5MB	60	40	5	20
<b>3 SERIJA 60/40-h-phob-10MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofobni
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob-10MB	60	40	10	1
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob-10MB	60	40	10	2
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-10MB	60	40	10	5
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob-10MB	60	40	10	10
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob-10MB	60	40	10	20
<b>4 SERIJA 50/50-h-phob</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofobni

Sil H/Vi 50/50-1-h-phob	50	50	/	1
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob	50	50	/	2
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob	50	50	/	5
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob	50	50	/	10
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob	50	50	/	20
<b>5 SERIJA 50/50-h-phob-5MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofobni
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob-5MB	50	50	5	1
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob-5MB	50	50	5	2
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-5MB	50	50	5	5
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob-5MB	50	50	5	10
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob-5MB	50	50	5	20
<b>6 SERIJA 50/50-h-phob-10MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -h- hidrofobni
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob-10MB	50	50	10	1
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob-10MB	50	50	10	2
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-10MB	50	50	10	5
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob-10MB	50	50	10	10
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob-10MB	50	50	10	20
<b>7 SERIJA 40/60-h-phob</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofobni
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob	40	60	/	1
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob	40	60	/	2
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob	40	60	/	5
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob	40	60	/	10
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob	40	60	/	20
<b>8 SERIJA 40/60-h-phob-5MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofobni
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob-5MB	40	60	5	1
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob-5MB	40	60	5	2
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-5MB	40	60	5	5
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob-5MB	40	60	5	10
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob-5MB	40	60	5	20

<b>9 SERIJA 40/60 -h-phob-10MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofobni
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob-10MB	40	60	10	1
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob-10MB	40	60	10	2
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-10MB	40	60	10	5
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob-10MB	40	60	10	10
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob-10MB	40	60	10	20

Tabela 14. Sirovinski sastav siloksanskih elastomera i nanokompozita sa hidrofilnim punilima

<b>10 SERIJA 60/40-h-phil</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofilni
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil	60	40	/	1
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil	60	40	/	2
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil	60	40	/	5
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil	60	40	/	10
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil	60	40	/	20
<b>11 SERIJA 60/40-h-phil-5MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofilni
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil-5MB	60	40	5	1
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil-5MB	60	40	5	2
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-5MB	60	40	5	5
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil-5MB	60	40	5	10
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil-5MB	60	40	5	20
<b>12 SERIJA 60/40-h-phil-10MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofilni
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil-10MB	60	40	10	1
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil-10MB	60	40	10	2
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-10MB	60	40	10	5
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil-10MB	60	40	10	10
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil-10MB	60	40	10	20
<b>13 SERIJA 50/50-h-phil</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofilni
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil	50	50	/	1
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil	50	50	/	2
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil	50	50	/	5
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil	50	50	/	10

Sil H/Vi 50/50-20-h-phil	50	50	/	20
<b>14 SERIJA 50/50-h-phil-5MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofilni
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil-5MB	50	50	5	1
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil-5MB	50	50	5	2
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-5MB	50	50	5	5
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil-5MB	50	50	5	10
Sil H/Vi 50/50-20-h-phil-5MB	50	50	5	20
<b>15 SERIJA 50/50-h-phil-10MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofilni
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil-10MB	50	50	10	1
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil-10MB	50	50	10	2
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-10MB	50	50	10	5
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil-10MB	50	50	10	10
Sil H/Vi 50/50-20-h-phil-10MB	50	50	10	20
<b>16 SERIJA 40/60-h-phil</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofilni
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil	40	60	/	1
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil	40	60	/	2
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil	40	60	/	5
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil	40	60	/	10
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil	40	60	/	20
<b>17 SERIJA 40/60-h-phil-5MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofilni
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil-5MB	40	60	5	1
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil-5MB	40	60	5	2
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-5MB	40	60	5	5
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil-5MB	40	60	5	10
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil-5MB	40	60	5	20
<b>18 SERIJA 40/60-phil-10MB</b>				
	HPDMSi, mas%	ViPDMS, mas%	Masterbač	SiO <sub>2</sub> -hidrofilni
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil-10MB	40	60	10	1
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil-10MB	40	60	10	2
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-10MB	40	60	10	5
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil-10MB	40	60	10	10
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil-10MB	40	60	10	20



## **Karakterizacija siloksanskih elastomernih materijala**

### **Ispitivanje mehaničkih svojstava umreženih materijala**

Mehanička svojstva, kao što su prekidna jačina i prekidno istezanje su određena na osnovu standarda ASTM 412-98a, primenom univerzalne mašine za ispitivanje mehaničkih svojstava (Shimatzu, Japan) sa brzinom istezanja od 10 cm min<sup>-1</sup>. Tvrdoća je određivana primenom standarda ASTM D2240 pomoću durometra model 306L tip A. Vrednosti za tvrdoću su iskazane kao Shore A. Određivanje mehaničkih svojstava umreženih materijala vršeno je nakon stajanja uzoraka 24 h posle sinteze na sobnoj temperaturi. Standardne epruvete su pripremljene isecanjem gumenih ploča pomoću podesnih noževa. Za sve uzorke ploče su dobijene procesom umrežavanja pod istim uslovima. Pri ispitivanju umreženih materijala istezanjem do kidanja, pored prekidne čvrstoće, mogu se odrediti i parametri koji u većoj ili manjoj meri određuju elastična i deformaciona svojstva tog materijala kao što su: prekidno izduženje, modul pri zadatom izduženju itd. Prekidna čvrstoća predstavlja opterećenje po jedinici površine poprečnog preseka ispitivanog uzorka, koje izaziva kidanje uzorka pri istezanju. Prekidna čvrstoća se izračunava iz jednačine:

$$\sigma = F / a \cdot b \quad (6)$$

gde su:  $\sigma$  prekidna čvrstoća (MPa), a širina epruvete (mm), b debljina epruvete (mm), F sila u momentu kidanja (N). Vrednost prekidne čvrstoće za elastomerne materijale se uobičajeno kreće u opsegu od 5 do 30 MPa, pa su i parametri na instrumentu podešeni za ove očekivane vrednosti. Prekidno izduženje je izduženje uzorka između mernih linija u momentu kidanja. Prekidno izduženje se izračunava iz jednačine:

$$\epsilon, \% = [(L_i - L_0) / L_0] \cdot 100\% \quad (7)$$

gde su:  $L_0$  rastojanje između mernih linija,  $L_i$  rastojanje između mernih linija u trenutku kidanja. Prekidno izduženje se kreće u opsegu od 100 do 1000%, povezano je maksimalnim stepenom deformacije umreženog materijala pri istezanju.

Tvrdoća je važna karakteristika umreženih materijala. Definiše se kao otpor kojim se materijal suprotstavlja prodiranju drugog tela u njegovu površinu. Telo koje se utiskuje ima određen oblik, dimenziju i tvrđe je od materijala koji se ispituje. Tvrdoća je jedno od svojstava materijala koje se

ispituje, mada je nedovoljna za karakterisanje kvaliteta materijala. Određuje se po standardizovanom postupku. Dogovorna maksimalna tvrdoća, prema tvrdoći stakla ili metala iznosi 100 relativnih jedinica. Guma, u zavisnosti od sastava i stepena umreženja, ima tvrdoću u opsegu od 40 do 90 jedinica. Vrednosti za tvrdoću rastu sa povećavanjem sadržaja punila i trajanjem procesa umrežavanja.

### **Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom**

Infracrvena spektroskopija se zasniva na činjenici da atomi u molekulu nisu statični, odnosno, da se nalaze u stanju neprekidnog vibriranja. U zavisnosti od njegove složenosti i geometrije, svaki molekul je okarakterisan određenim brojem vidova vibracije. Svaki vid vibracije ima svoju vibracionu frekvenciju koja zavisi od mase atoma i jačine veza između njih. Neke od molekulskih vibracija su karakteristične za molekul kao celinu, dok su druge odraz prisustva određenih funkcionalnih grupa u njima. Vibracione frekvencije se obično izražavaju kao talasni broj, čija je jedinica  $\text{cm}^{-1}$ . Izražena na ovaj način, frekvencija predstavlja recipročnu vrednost talasne dužine  $\lambda$ . Talasne dužine molekulskih vibracija nalaze se u infracrvenoj oblasti spektra elektromagnetnog zračenja. Molekuli koji apsorbuju u ovoj oblasti, a to je velika većina organskih molekula, mogu apsorbovanu energiju da pretvore u vibracionu energiju. Ova apsorpcija je kvantovana, odnosno molekul može da apsorbuje samo one frekvencije zračenja koje se poklapaju sa vibracionim frekvencijama unutar samog molekula. Poređenjem intenziteta ulaznog i izlaznog zraka dobija se infracrveni apsorpcioni spektar. Apsorpcija određene frekvencije zračenja dovodi do pobuđivanja odgovarajućih vibracija molekula, odnosno karakterističnih grupa u molekulu, što je pokazatelj strukture ispitivanog uzorka. Nasuprot tome, iz srednje infracrvene oblasti mogu se dobiti informacije o strukturi (identifikacija organskih jedinjenja). Za izvođenje merenja u infracrvenoj oblasti, danas je na raspolaganju veliki broj usavršenih uređaja, uključujući FTIR (eng. *Fourier Transform InfraRed*) koji nudi velike mogućnosti za tumačenje spektara, kao i za primenu veoma malih količina uzoraka. U infracrvenom području spektra elektromagnetnog zračenja dobijaju se apsorpcioni spektri koji potiču od rotacionih i vibracionih stanja molekula. Zbog toga, infracrvena spektroskopija je jedno od najmoćnijih sredstava za proučavanje građe molekula.

Postoje dva tipa molekulskih vibracija: valencione vibracije i deformacione vibracije. Pri deformacionoj vibraciji dolazi do promene ugla veze između dva atoma. Na primeru metilenske grupe možemo da razlikujemo sledeće deformacione vibracije:

1. Koseća (eng. *rocking*) deformaciona vibracija se odvija u ravni simetrije molekula. Oba vodonikova atoma skreću istim pravcem.
2. Makazasta (eng. *scissor*) deformaciona vibracija se takođe odvija u ravni simetrije molekula, ali atomi vodonika skreću u suprotne pravce, slično vrhovima makaza.
3. Klimajuća (eng. *wagging*) deformaciona vibracija odvija se upravno na ravan simetrije molekula. Pošto oba atoma vodonika skreću u isti pravac, dobija se utisak klimanja.
4. Torziona (eng. *twisting*) deformaciona vibracija se takođe odvija upravno na ravan simetrije molekula, pri čemu se jedan vodonikov atom kreće ispod, a drugi iznad ravni.

Furijeova transformacija predstavlja matematičku operaciju, koja kada se primeni na interferogram (pomoću računara) direktno daje intenzitet zračenja propuštenog kroz uzorak u zavisnosti od frekvencije  $I(\nu)$ , što odgovara infracrvenom spektru snimljenom na jednozračnom instrumentu. Da bi se dobila zavisnost transmitancije ( $T[\%]=I/I_0 \times 100$ ), od frekvencije, koju direktno daju klasični dvozračni instrumenti, funkcija  $I(\nu)$  se deli sa referentnom funkcijom  $I_0(\nu)$ , smanjenom pod istim uslovima kao i  $I(\nu)$ , samo bez uzorka. Promena intenziteta monohromatskog interferisanog zračenja sa veličinom  $X$  (pomeranje) je interferogram.

Uzorci silikona su snimljeni na FTIR spektrofotometru Thermo-Nicolet, Nexus 670. Za snimanje je korišćen dodatak za oslabljenu totalnu refleksiju (ATR) sa jednom refleksijom na kristalu germanijuma. Za svaki uzorak korišćen je isti pritisak radi obezbeđivanja iste dubine penteracije zraka. Svaki uzorak je snimljen sa 100 skenova pri rezoluciji od  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Kao detektor korišćen je deuterisani triglicin sulfat DTGS. Za obradu spektara korišćen je softver Thermo-Nicolet Omnic 6.0.

### **Određivanje frakcije gela i gustine umrežavanja siloksanskih elastomera**

Određivanje frakcije gela i gustine umrežavanja siloksanskih elastomera zasnovano je na činjenici da je iz polimernih mreža, kada se urone u rastvarač, u kome nabubre do ravnotežnog stanja, moguće ukloniti sve rastvorljive komponente i izračunati frakciju gela. Uzorci siloksana koji su sintetisani u okviru istraživanja ove disercije stavljeni su u toluen na sobnoj temperaturi i lagano mešani (magnetnom mešalicom) 48 h da bi se postiglo stanje ravnotežnog bubrenja (što je određeno kada težina uzorka postane konstantna). Potom su nabubrela uzorci vađeni i osušeni do konstantne težine. Frakcija gela je izračunata iz jednačine 8:

$$\text{Sadržaj gela(\%)} = \frac{wt_2}{wt_1} * 100 \quad (8)$$

gde je  $w_{t1}$  = početna težina siloksanskog elastomera (približno 1 g),  $w_{t2}$  = težina nerastvorljive frakcije siloksanskog elastomera (posle odvajanja).

Korišćenjem Flori-Renerove [201] jednačine može se izračunati gustina umreženja (molekularna težina između tačaka umreženja) prema jednačini 9:

$$M_c = \frac{\rho_r \cdot V_s (V_r^{1/3} - 0,5V_r)}{-[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2]} \quad (9)$$

gde je  $\chi$  = Flori-Hugins parametar interakcije polimera-rastvarača,  $\rho_r$  = gustina uzorka,  $V_s$  = molarna zapremina rastvarača,  $V_r$  = zapreminski udeo gela u nabubrelom gelu, izračunato prema literaturi [202].

## **Proučavanje toplotnih svojstava sintetisanih materijala**

### **Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija**

Toplotna svojstva siloksanskih elastomera su analizirana na DSC Q20 uređaju, TA Instruments. Korišćene su hermetički zatvorene aluminijumske posudice sa 3-5 mg uzorka. Najpre su uzorci zagrevani od 25 °C do 180 °C u dinamičkom režimu pri brzini zagrevanja 10 °C min<sup>-1</sup>, zatim ohlađeni do -90 °C pri brzini od 10 °C min<sup>-1</sup> i onda je vršeno zagrevanje do 200 °C, brzinom 10 °C min<sup>-1</sup>. Prazna posudica je korišćena kao referentni uzorak. Kalibracija uređaja je izvršena pomoću indijuma. Polimerni materijali ne pokazuju oštre fazne prelaze, već se promena dešava u određenom temperaturnom intervalu. Toplotni efekat se dobija iz razlika temperature ispitivanog uzorka i referentnog standarda i registruje se kao odstupanje od bazne linije. Primenom DSC metode dobijeni su podaci o temperaturnim oblastima topljenja sintetisanih uzoraka.

### **Termogravimetrijska analiza**

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda ispitivanja fizičkih i hemijskih modifikacija indukovanih promenom temperature. Pri ovoj metodi meri se masa ili promena mase uzorka u zavisnosti od vremena ili temperature u toku njegovog grejanja ili hlađenja željenom brzinom. Merenje se izvodi pomoću termovage. Uređaji za TGA analizu imaju veoma širok temperaturni opseg rada, koji se kreće od sobne temperature, pa do 1200 °C. Aparati za TGA ne rade na osnovu upoređivanja sa referentnim materijalom i ne mere toplotne promene uzorka, pretvarač impulsa je veoma specifičan i bazira se na fotoelektričnom efektu. Za praćenje toplotne razgradnje sintetisanih materijala, odnosno za praćenje degradacije materijala uzorci su analizirani na uređaju TGA Leco. Ispitivanja su vršena u intervalu temperatura od 25 do 700

°C u atmosferi vazduha pri protoku gasa  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  i brzini zagrevanja  $20 \text{ °C min}^{-1}$ . Termička stabilnost se može definisati temperaturom početka razlaganja materijala pri programiranoj brzini zagrevanja, ali se kao karakteristične vrednosti mogu posmatrati i temperature kada se dostigne definisani gubitak mase, uobičajeno 5%, 10% ili 50%.

### **Transmisijaska elektronska mikroskopija**

Transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) ispitivana je morfologija uzoraka kao i disperzija čestica silicijum(IV)oksida u silikonskim nanokompozitima. Za TEM analizu uzorci su odsečeni pomoću Leica UC7 ultramikrotoma. Korišćeni model ultramikrotoma omogućava laku pripremu poluproizvoda i ultratankih preseka, kao i savršene, glatke površine bioloških i industrijskih uzoraka za TEM ispitivanja. Motorizovano i precizno kretanje noža sa gornjim i donjim faznim stepenastim pokretima je najvažnija karakteristika Leica UC7 ultramikrotom. Rezani su tanki uzorci, debljine 100 nm uz održavanje temperature od  $-150 \text{ °C}$ . Odsecci su naknadno snimljeni pod svetlim specifičnim uslovima koristeći transmisijski elektronski mikroskop JEOL JEM-2800. Ovaj model TEM mikroskopa poseduje elektronski optički sistem sposoban i za snimanje slike visoke rezolucije i za visoku propusnost. Operator može koristiti različite načine snimanja i lako dobija slike u rasponu od široke strukture do sub- nanometarske rešetkaste slike u zavisnosti od cilja istraživanja.

### **Sinteza triblok kopolimera PLA-PDMS-PLA**

Sinteza kopolimera je rađena u reaktoru od 100 ml, pri čemu je dodato najpre 40 ml rastvarača, dihlormetana, u prethodno zagrejanom vodenom kupatilu na temperaturi od  $35 \text{ °C}$ , a zatim poli(dimetilsiloksan), PDMS i nastavljeno je mešanje još 30 minuta (u cilju homogenizacije makroinicijatora). Nakon toga, dodata je potrebna količina monomernog laktida, u zavisnosti od željene molske mase finalnog kopolimera, Tabela 15. Nakon rastvaranja laktida dodat je katalizator (trifluorsulfonska kiselina) zapremine 0,5 ml i reakcija je nastavljena narednih 5 časova. Nakon završene sinteze, neutralizacija katalizatora je izvršena anjonskom smolom sve dok indikatorska hartija nije pokazala pH neutralnu sredinu. Nakon neutralizacije, uzorci su profiltrirani i ostavljeni kako bi ispario rastvarač.

Tabela 15. Sastav reakcione smeše sinteze triblok siloksanskih kopolimera PLA-PDMS-PLA

Oznaka uzorka	Laktid, g	OH-PDMS, g	Molska masa <sup>#</sup>
PLA-PDMS-PLA-3000	1,4	5	35
PLA-PDMS-PLA-4000	2,5	5	28
PLA-PDMS-PLA-6000	5	5	20
PLA-PDMS-PLA-10000	10	5	11

<sup>#</sup>Molska masa sintetisanih uzoraka je određena na osnovu vrednosti OH broja, dobijenih analizom na automatskom titratoru Titroline 7000 (SI Analytics).

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### Analiza gel frakcije i gustine umreženja siloksanskih elastomera

Na osnovu rezultata iz Tabele 16, pokazano je da porast odnosa HPDMS/ViPDMS iznad 50/50, povećava sadržaj gela, zbog homogenog umrežavanja. Sa odnosom HPDMS/ViPDMS 50/50, FTIR spektar nije pokazao neproreagovale C=C veze  $\alpha,\omega$ -divinil poli(dimetilsiloksana), a dalje povećanje HPDMS/ViPDMS odnosa dovodi do viška neproreagovanih vodonik polisiloksana. Ovo je potvrđeno vrednostima molekulske mase između tačaka umrežavanja sintetisanih uzoraka polisiloksana, Tabela 16.  $M_c$  vrednost za uzorak sa odnosom HPDMS/ViPDMS 40/60 iznosila je  $11.200 \text{ g mol}^{-1}$  i opala je do vrednosti oko  $2.700 \text{ g mol}^{-1}$  za oba uzorka sa većom koncentracijom poli(metil-hidrogensiloksana), što je i očekivano zbog nepotpune reakcije poli(metil-hidrogensiloksana). U literaturnim podacima se može pronaći da su određene istraživačke grupe takođe otkrile da optimalni odnos [vodonik]/[vinil] odstupa od teorijskog odnosa 1/1, do 6/1 mol/mol, kada se koristi katalizator na osnovu platine [203,204].

Tabela 16. Sadržaj gela i molekulska masa između tačaka umrežavanja sintetisanih uzoraka polisiloksana

Uzorak	Sadržaj gela, %	$M_c$ , $\text{g mol}^{-1}$
Sil H/Vi 50/50	93	2720
Sil H/Vi 60/40	91	2680
Sil H/Vi 40/60	79	11200

### Analiza strukture siloksanskih elastomera infracrvenom spektroskopijom

Infracrvena spektroskopija je brza metoda, koja se koristi za određivanje strukture polimera. Zasniva se na mogućnosti da segmenti makromolekula kvantno osciluju oko ravnotežnih položaja kada se osvetle infracrvenom svetlošću talasnih dužina od 2 do  $15 \mu$ . Kaučuci i polimeri imaju svoj karakterističan spektar, na osnovu koga se mogu identifikovati. Infracrveni spektar daje informacije o vrsti segmenta u polimerima, o prostornoj raspodeli monomernih jedinica u kopolimeru, o konfiguraciji molekula, o izomeriji itd. U daljem radu su prikazani FTIR-ATR spektri umreženih materijala dobijenih od različitih prekursora mreže, kao što su ViPDMSi i HPDMS siloksanski elastomeri i njihove ViPDMSi/HPDMS smeše, sa različitom vrstom i sadržajem nanopunila.

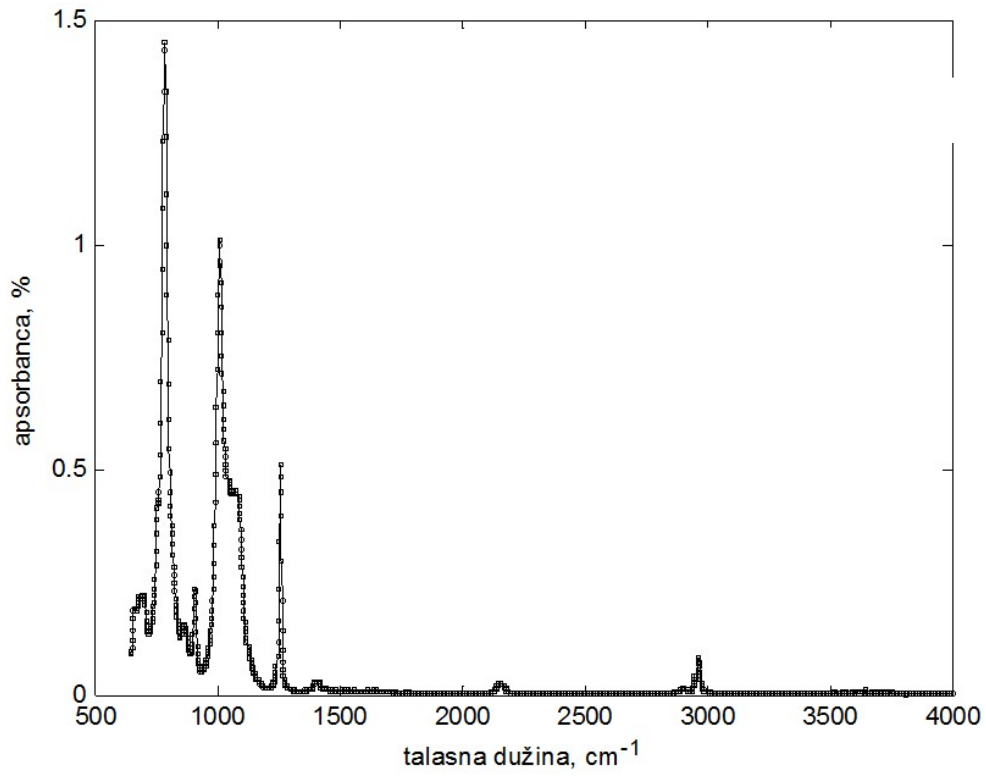
Rezultati FTIR analize molekulske strukture su prikazani na Slikama 56 do 64 i u Tabeli 17. Jasno se uočavaju karakteristični pikovi siloksanskih materijala koji potiču od funkcionalnih grupa Si-CH<sub>3</sub>, Si-O-Si, Si-C. Odsustvo pikova na talasnim dužinama većim od 3000 cm<sup>-1</sup> pokazuje kvantitativno reagovanje C=C veza u vinilnim siloksanima, što potvrđuje da je odabrani odnos reakcionih komponenti optimalan. Na slikama se takođe može videti da ne postoji hemijska interakcija nanopunila sa polimernom matricom, već dolazi do fizičkih interakcija, koje su rezultat istovetnosti hemijske strukture punila i matrice.

Tabela 17. Prikaz karakterističnih traka u FTIR spektru uzoraka siloksanskih elastomera

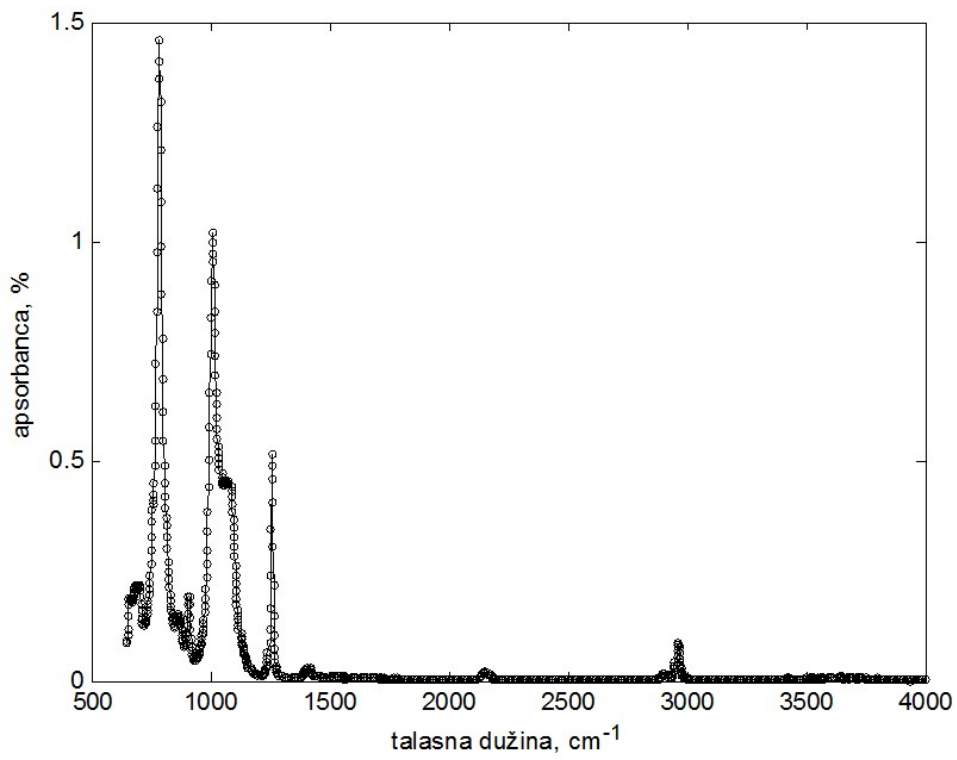
Talasna dužina, cm <sup>-1</sup>	Funkcionalna grupa
3000 - 2800 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> i CH <sub>2</sub> grupa
1450 cm <sup>-1</sup>	Asimetrično istežanje CH <sub>3</sub>
~1420 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>2</sub> savijanje
~1260 cm <sup>-1</sup>	Si-CH <sub>3</sub>
~1250 cm <sup>-1</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - Si
1130 - 1000 cm <sup>-1</sup>	Si-O-Si
1000 cm <sup>-1</sup>	Si-O
790 cm <sup>-1</sup>	Si-C i CH <sub>3</sub> uvijanje

Rezultati FTIR analize molekulske strukture sintetisanih elastomera prikazani su na Slici 56. Dve oštre trake na 2961 cm<sup>-1</sup> i 2905 cm<sup>-1</sup> nastale su od asimetričnih i simetričnih C-H vibracija Si-CH<sub>3</sub>. Jasno se uočavaju karakteristični pikovi siloksanske matrice koji potiču iz funkcionalnih grupa Si-CH<sub>3</sub>, Si-O-Si i Si-C. Odsustvo vrhova na talasnim dužinama većim od 3000 cm<sup>-1</sup> pokazuje kvantitativnu reakciju dvostruke veze C=C u vinil siloksanima, što potvrđuje da je odabrani odnos reakcionih komponenti 50:50 optimalan. Uzorak Sil H/Vi 40/60 sa viškom vinil siloksana pokazuje pik slabijeg intenziteta na 3080 cm<sup>-1</sup>, nastao iz neizreagovane dvostruke veze.

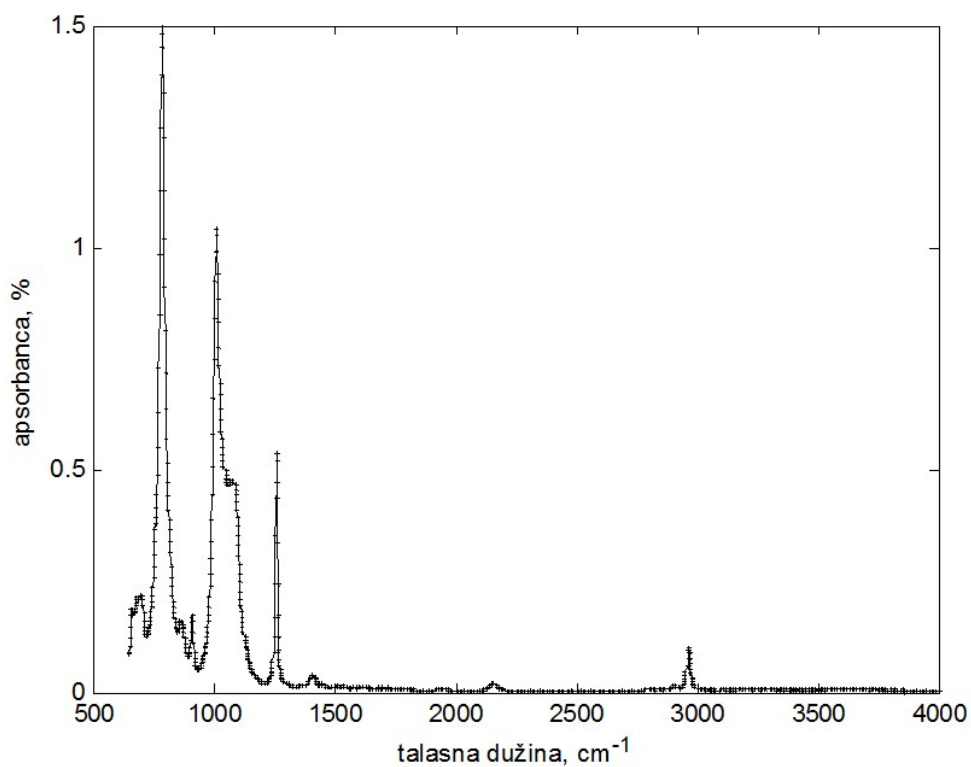




a)



b)

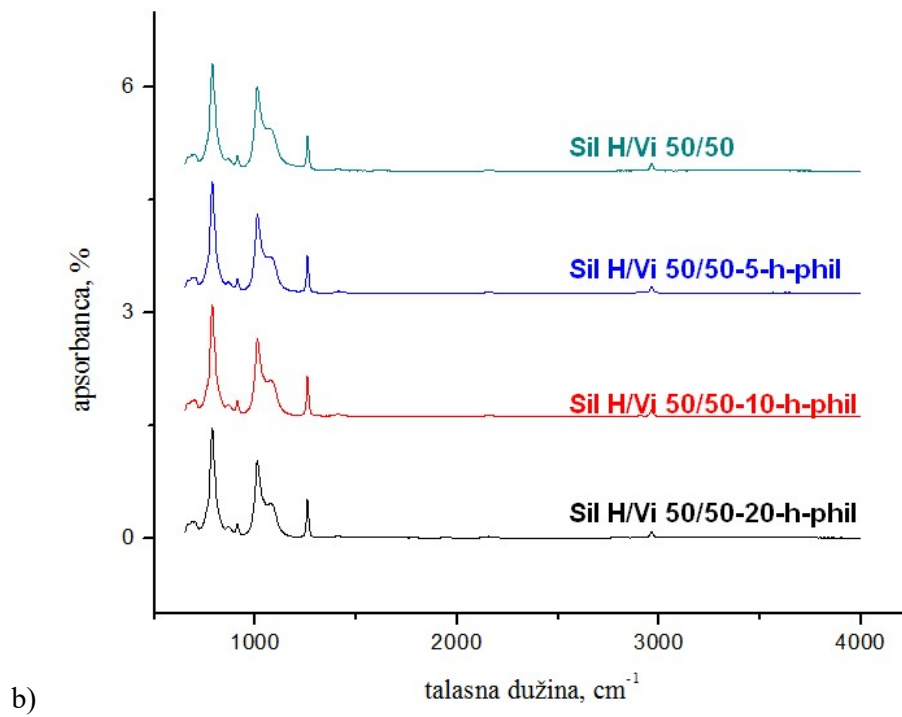
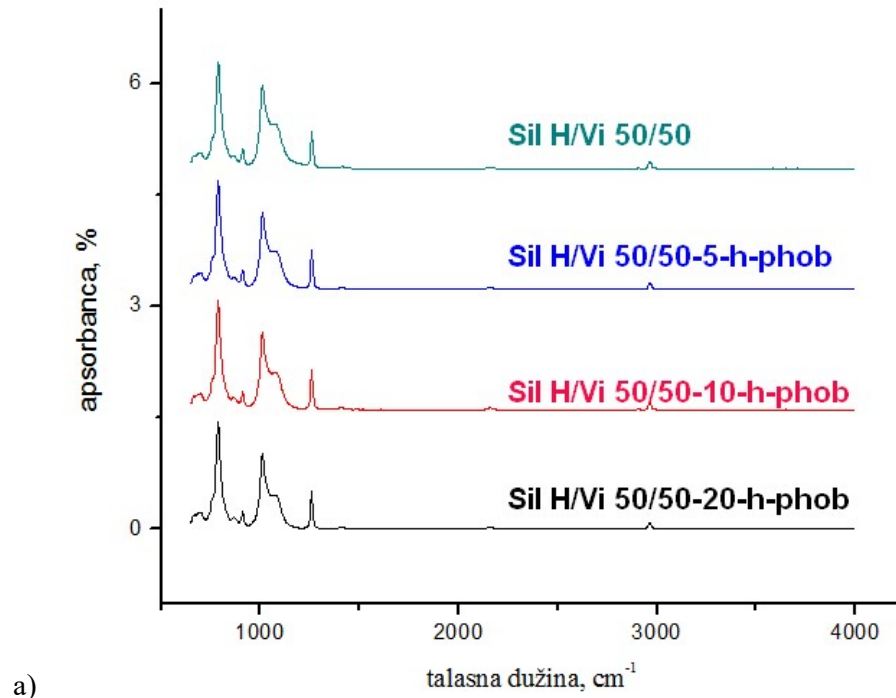


c)

Slika 56. FTIR spektri umreženih siloksanskih elastomera dobijenih od HPMS i ViPDM:

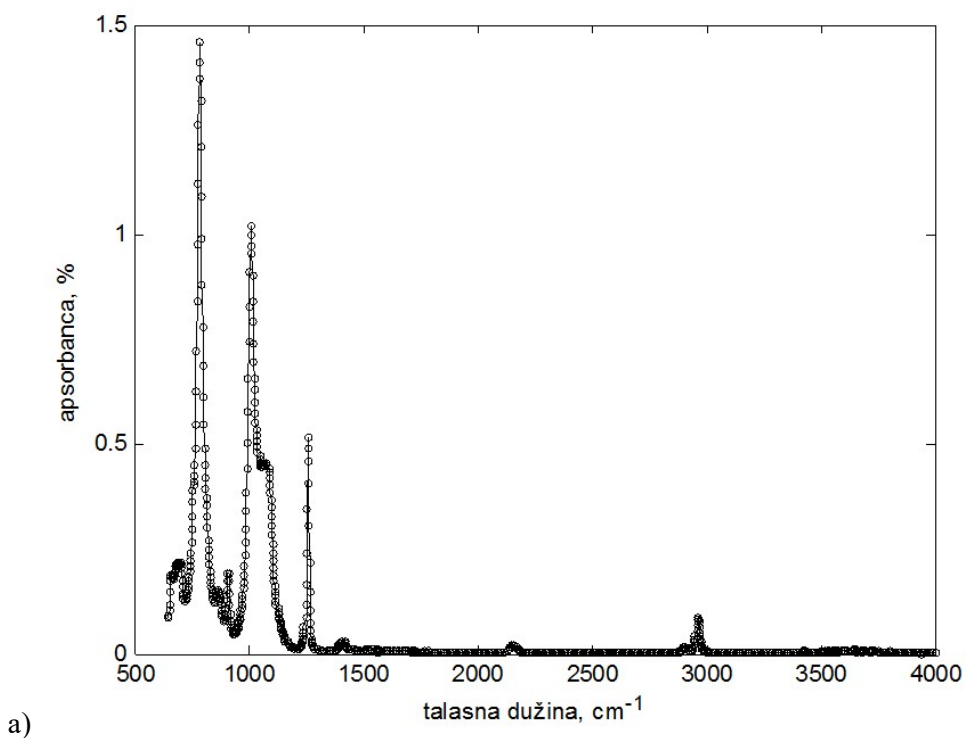
a) Sil H/Vi 50/50, b) Sil H/Vi 60/40 i c) Sil H/Vi 40/60

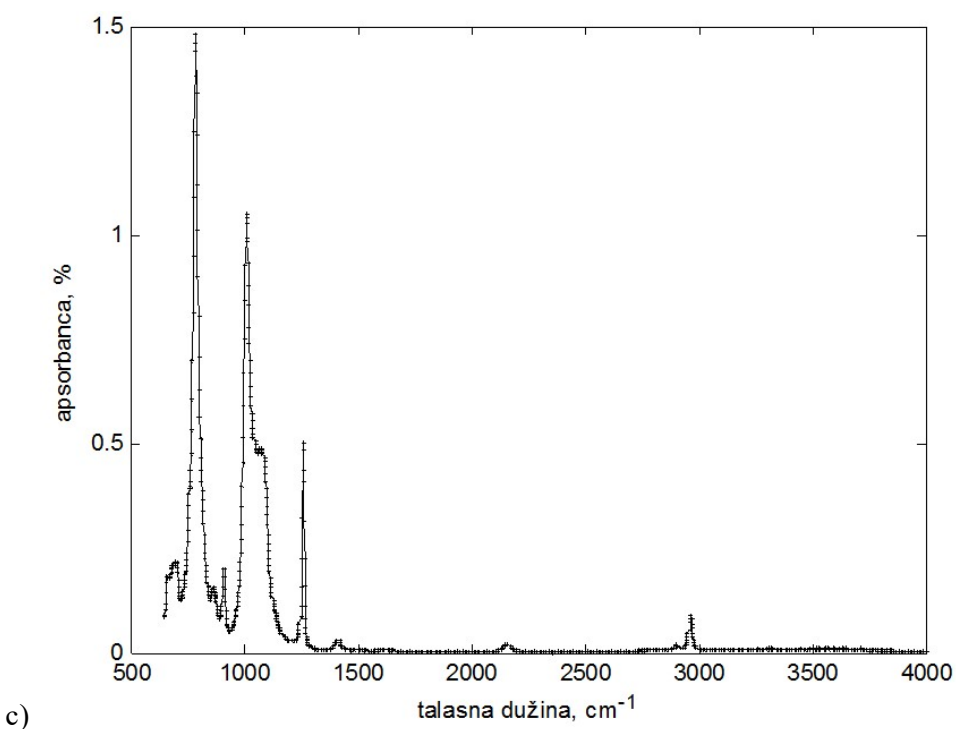
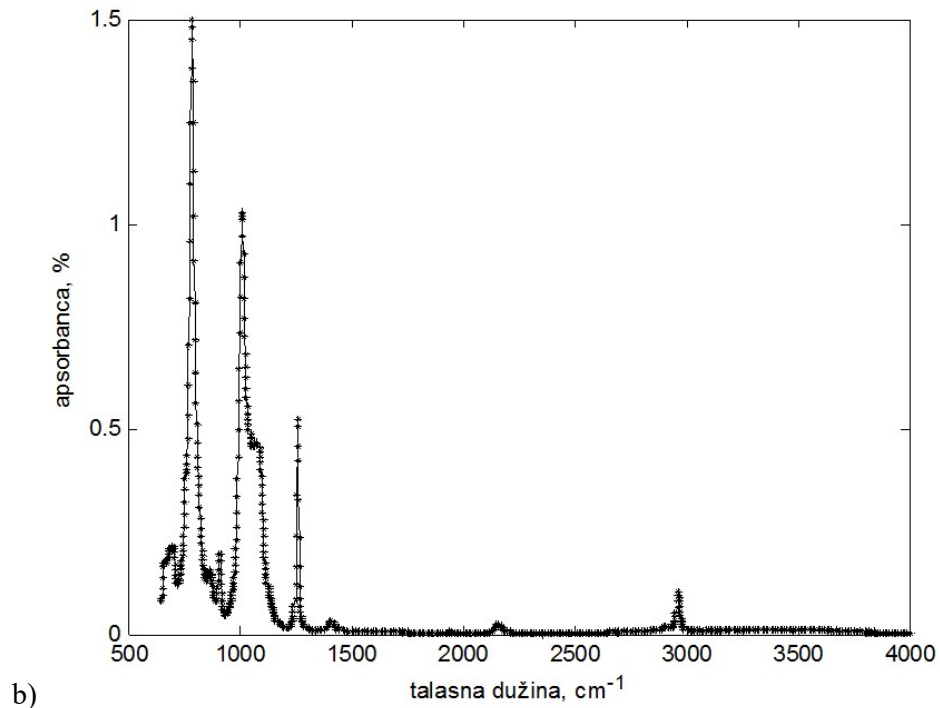
Dodatak nanočestica u siloksansku polimernu matricu dovodi do odsustva vibracija hidroksilne veze između  $3200\text{ cm}^{-1}$  i  $4000\text{ cm}^{-1}$  i znači da su površinske OH grupe silicijum dioksida uspješno vezane sekundarnim interakcijama (tipa vodoničnih veza) sa atomom silicijuma u siloksanskom delu u PDMS. Ovo se uočava kako kod uzoraka sa hidrofilnim, tako i sa hidrofobnim nanopunilima, Slika 57.



Slika 57. FTIR spektri umreženih silokanskih elastomera i njihovih kompozita sa dodatkom:  
 a) hidrofobnih i b) hidrofilnih nanopunila

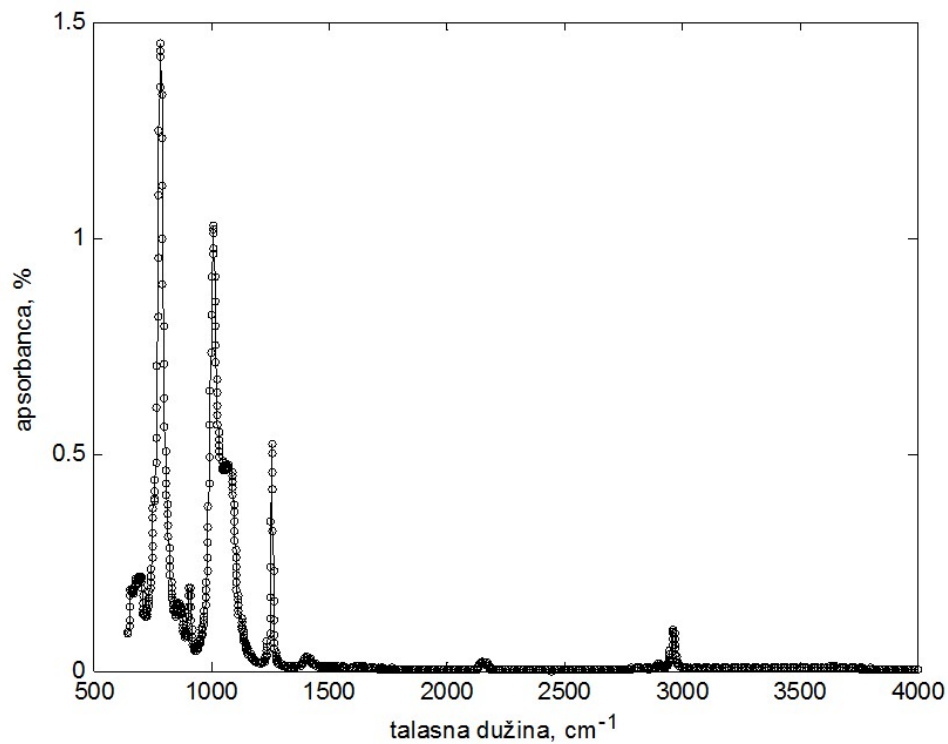
Na Slici 58 se takođe može videti da punilo nije hemijski reagovalo sa polimernom matricom, ali postojale su fizičke interakcije, kao rezultat strukturne sličnosti punila i matrice koje su pogodovale takođe jakim interakcijama između  $\text{SiO}_2$  hidrofilnih punila i siloksanke matrice. Najviši Si-O opseg pomerao se na  $1100 \text{ cm}^{-1}$  u kompozitima koji sadrže hidrofilni silicijum(IV)oksid, što pokazuje slabije fizičke interakcije punila i matrice. Na osnovu površinske aktivnosti i geometrijskog faktora punila, punilo-punilo i polimer-polimer su pokazali samo fizičku interakciju kao primarni mehanizam ojačanja.



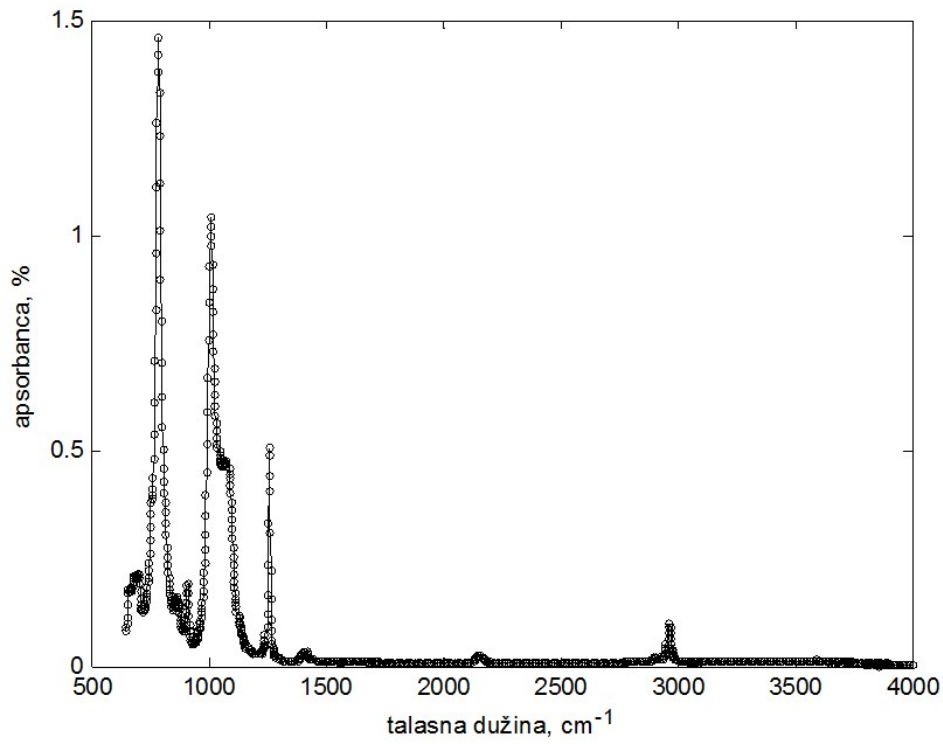


Slika 58. FTIR spektar: a) siloksana Sil H/Vi 50/50 i njegovih kompozita sa: b) hidrofilnim punilima, uzorak Sil H/Vi 50/50-10-h-phil i c) hidrofobnim Sil H/Vi 50/50-10-h-phob

Dodatak masterbača u uzorke Sil H/Vi 50/50 ne utiče na pomeranje traka (čak ni dodatak od 10 mas%), iako oni nose u sebi određeni sardžaj vinila, verovatno jer je u sistemu moguće naknadno umrežavanje sa preostalim H iz poli(metil-hidrogen siloksana), pa se trake C=C veza ne mogu uočiti, kao i zbog male koncentracije istih i zatopljenosti u umreženu strukturu siloksanske mreže, Slika 59.

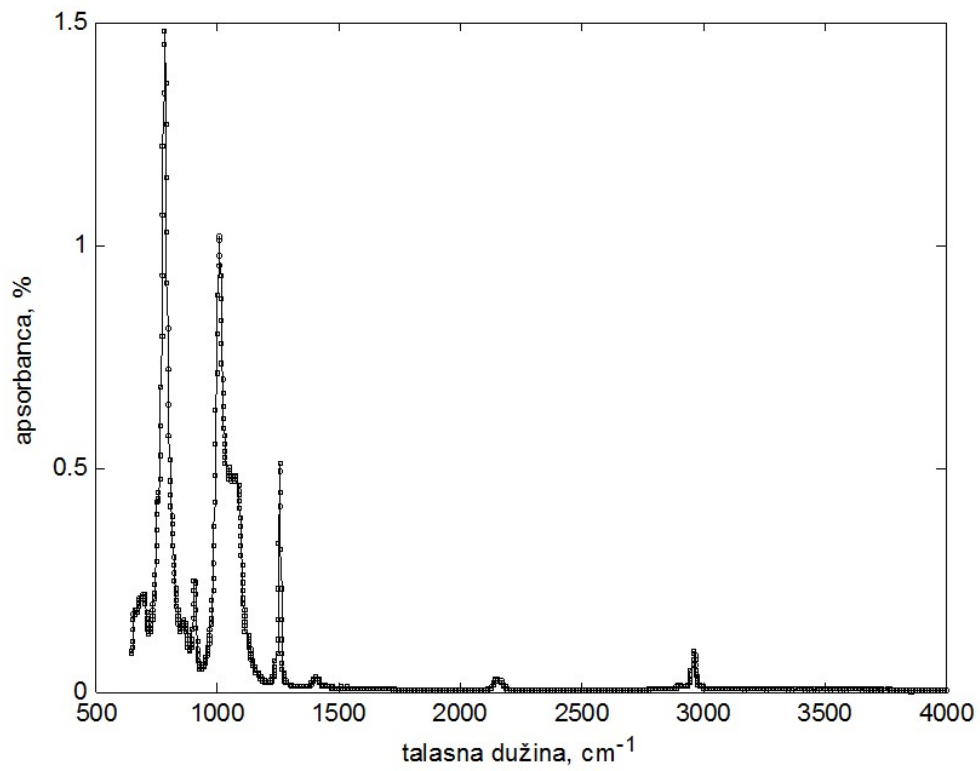


a)

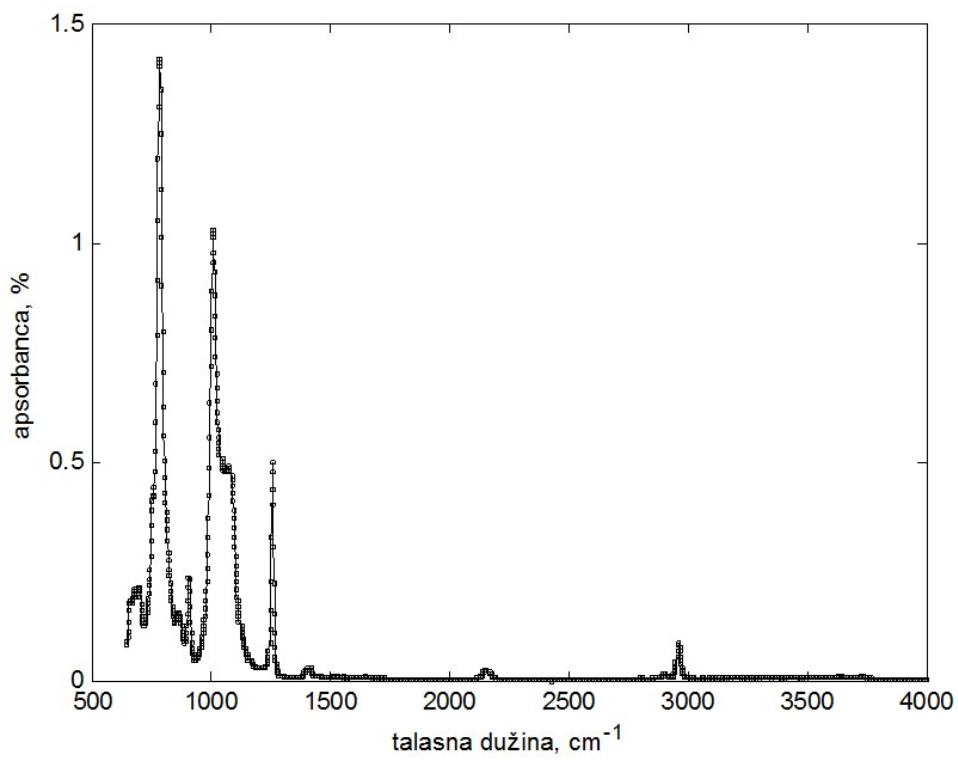


b) Slika 59. FTIR spektri siloksanskih elastomera dobijenih od HPMS i ViPDM a) Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-5MB i b) Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-10MB

Dodatak masterbača u uzorke Sil H/Vi 60/40 takođe nema uticaja na položaje traka u FTIR spektrima dobijenih siloksna jer je u sistemu već u višku H iz poli(metil-hidrogen siloksana), tako da dodat masterbač može samo da proreaguje sa poli(metil-hidrogen siloksanom) što ne dovodi do stvaranja novih traka u FTIR spektru, Slika 60.



a)

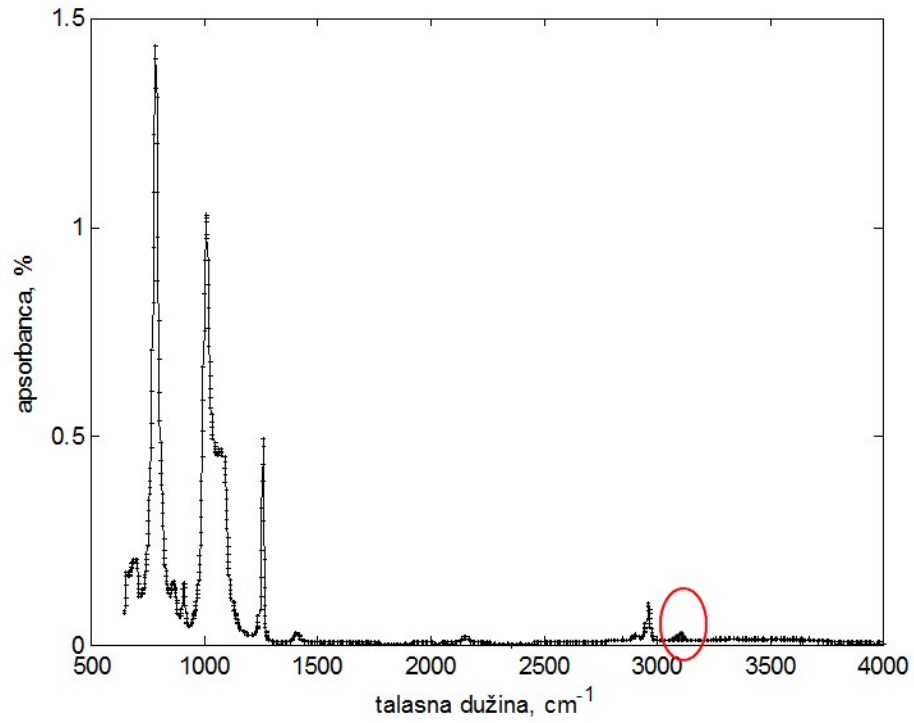


b)

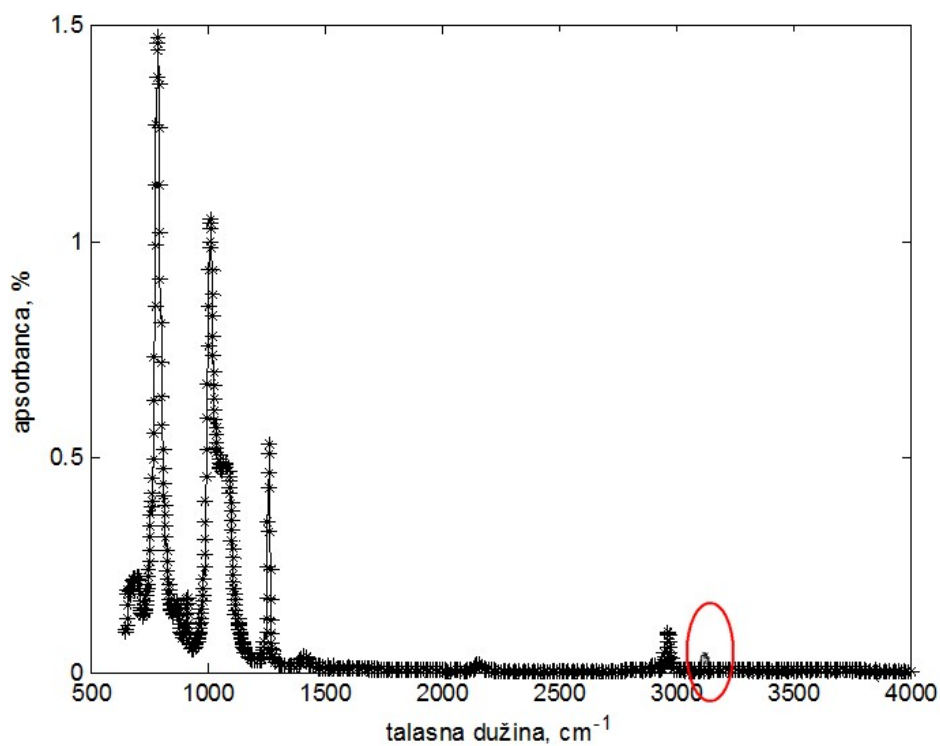
Slika 60. FTIR spektri siloksanskih elastomera dobijenih od HPMS i ViPDM: a) uzorak Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-5MB i b) uzorak Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-10MB



Međutim, kod sistema sa odnosnom H/Vi 40/60 dodatak masterbača povećava koncentraciju neproreagovanih vinila, što se uočava u spektrima kao blago povećanje trake na  $3080\text{ cm}^{-1}$ , Slika 61.



a)

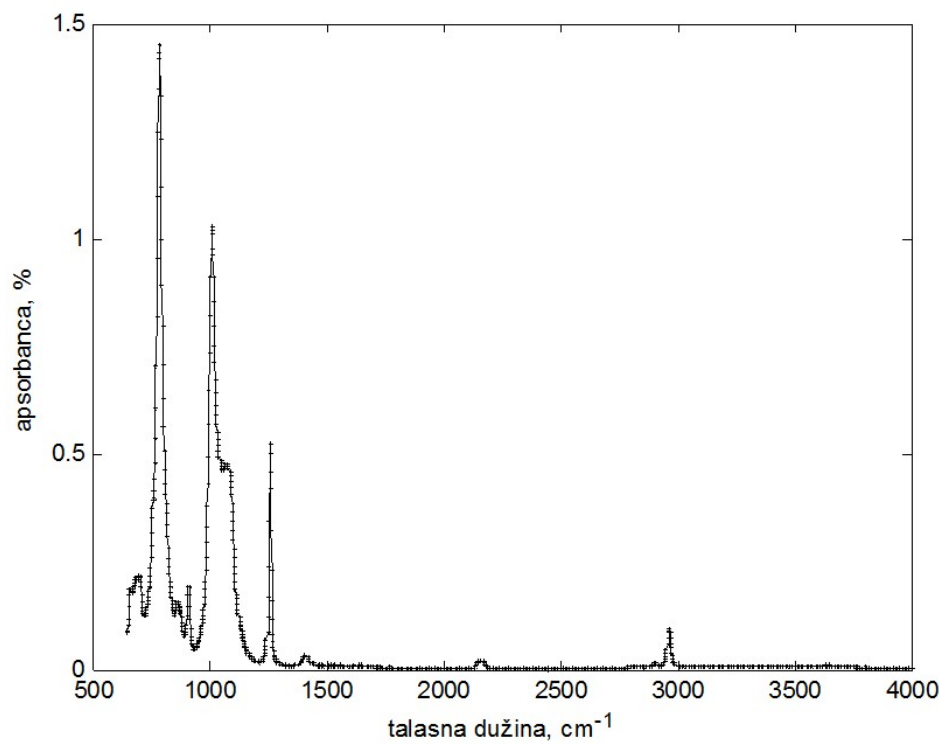


b)

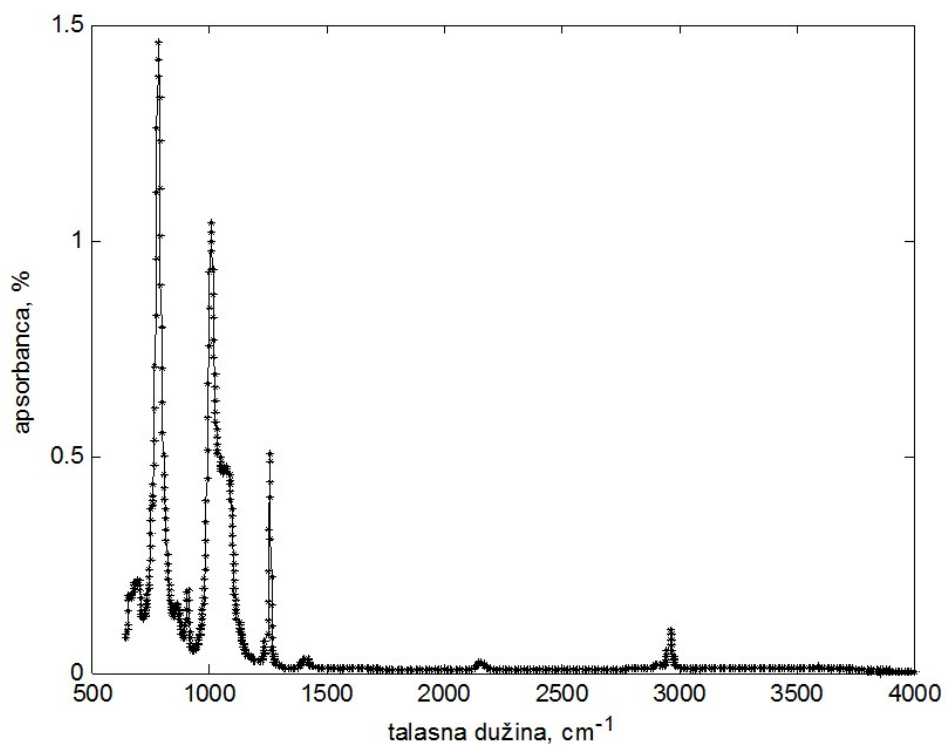
Slika 61. FTIR spektri siloksanskih elastomera dobijenih od HPMS i ViPDM: a) uzorak Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-5MB i b) uzorak Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-10MB

Ovo je očekivano s obzirom da je pri odnosu HPDMS i ViPDMS 40/60 već u višku vinila, dalji dodatak vinilnog masterbača može samo da poveća koncentraciju C=C veza i intenzitet trake na  $3080\text{ cm}^{-1}$ .

Analizom FTIR spektara siloksanskih elastomera sa dodatkom hidrofobnih punila može se izvući isti zaključak kao i u slučaju siloksanskih kompozita sa dodatkom masterbača. Naime, kod odnosa HPDMS/ViPDMS 50/50 dodatak masterbača ne dovodi do pomaranja, niti pojave novih traka u FTIR spektrima, jer višak vinila iz masterbača će proreagovati sa HPDMS (koji je ostao neproreagovan), ali i sama koncentracija C=C grupa je dovoljno mala da bude vidljiva na FTIR spektru, Slika 62.



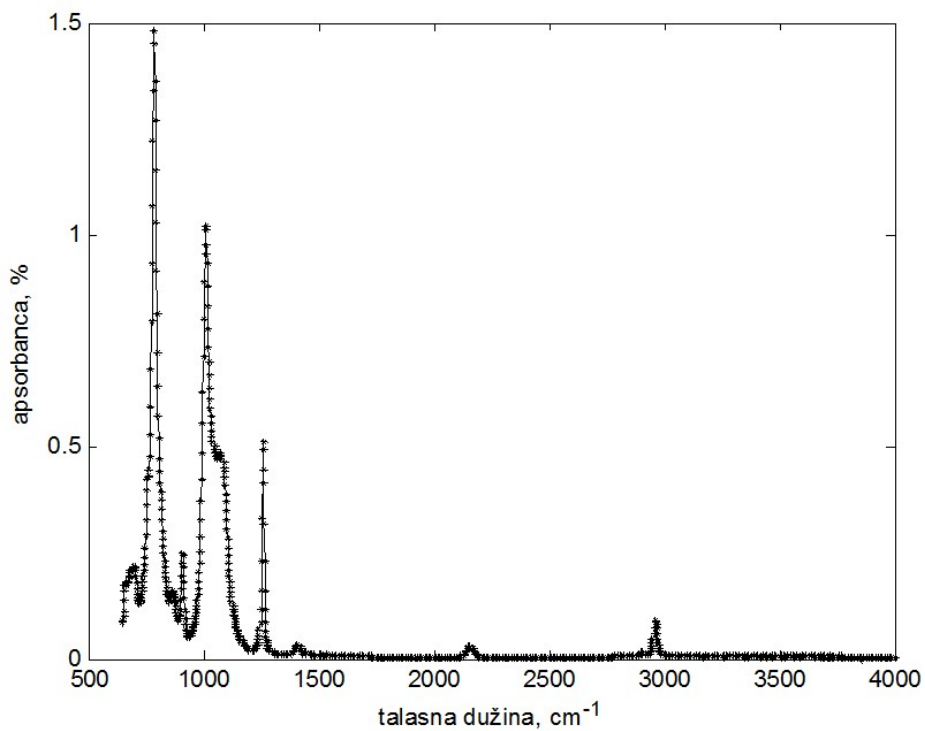
a)



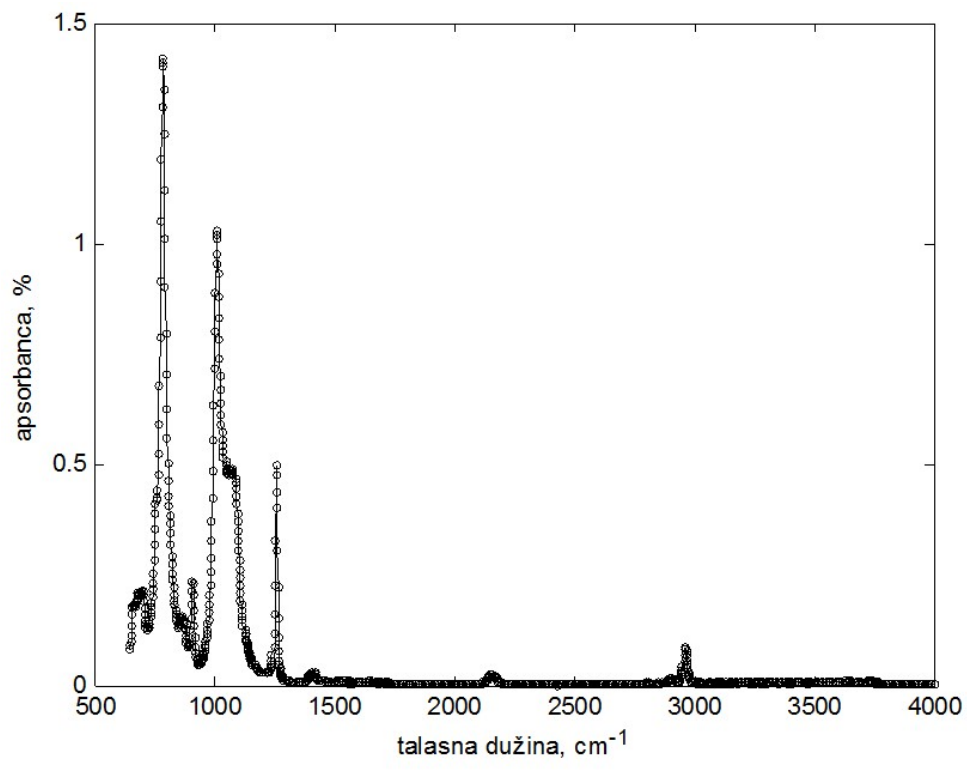
b)

Slika 62. FTIR spektri siloksanskih elastomera dobijenih od HPMS i ViPDM: a) uzorak Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-5MB i b) uzorak Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-10MB

Dodatak masterbača u uzorke Sil H/Vi 60/40 (sa hidrofobnim punilima), takođe nema uticaja na položaje traka u FTIR spektrima dobijenih siloksana jer se u sistemu već nalazi višak poli(metil-hidrogen siloksana), tako da dodat masterbač može samo da proreaguje sa poli(metil-hidrogen siloksanom) što ne dovodi do stvaranja novih traka u FTIR spektru, Slika 63.



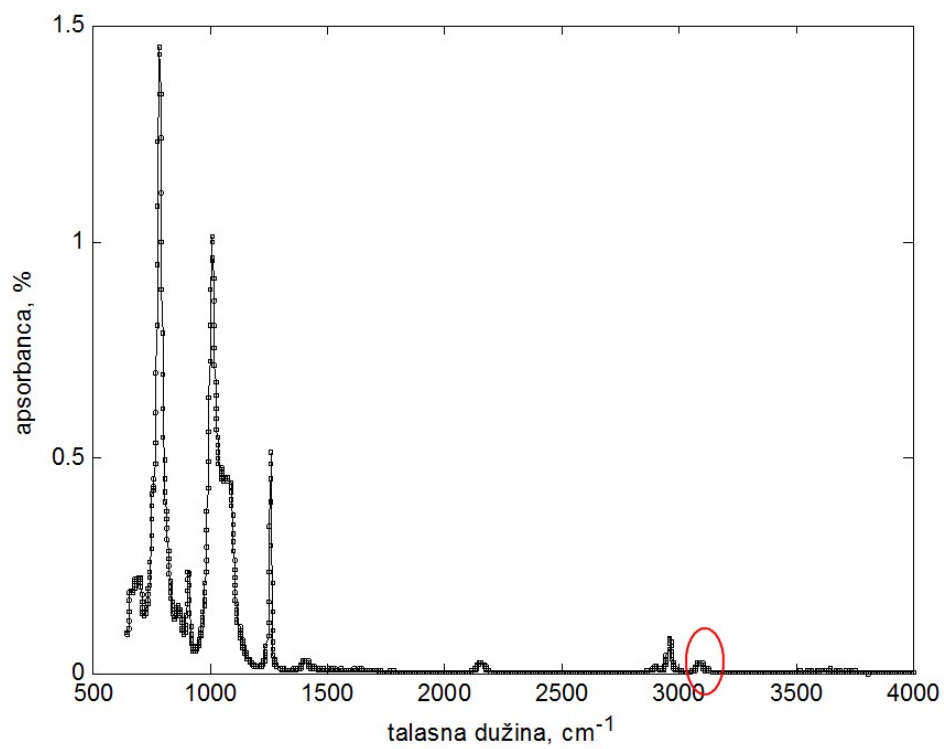
a)



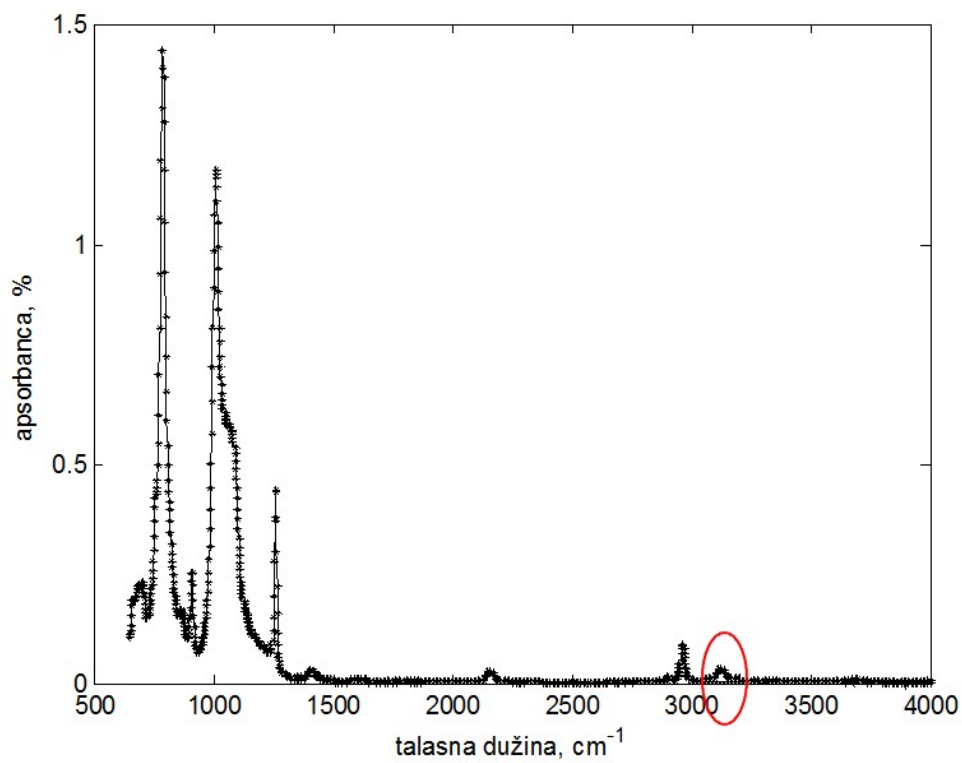
b)

Slika 63. FTIR spektri siloksanskih elastomera dobijenih od HPMS i ViPDM: a) uzorak Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-5MB i b) uzorak Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-10MB

U slučaju odnosa HPDMS/ViPDMS 40/60, dodatak masterbača povećava koncentraciju neproreagovanih vinila, što se i u ovom slučaju uočava u spektrima kao blago povećanje trake na  $3080\text{ cm}^{-1}$ , Slika 64.



a)



b)

Slika 64. FTIR spektri siloksanskih elastomera dobijenih od HPMS i ViPDM: a) uzorak Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-5MB i b) uzorak Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-10MB

## **Analiza mehanička svojstva siloksanskih elastomera**

Da bi se projektovao sirovinski sastav elastomernih materijala željenih svojstava, morala se odabrati povoljna kombinacija prekursora mreža i sa strukturnog i sa tehnološkog aspekta. Imajući u vidu strukturu elastomernih nanokompozita na različitim skalama posmatranja ansambala prekursora mreža i agregata silicijum dioksida (10-100 nm), kao aktivnih punila, dobijeni su elastomerni materijali koji su zatim ispitivani da bi se proverile karakteristike potrebne za specifične uslove eksploatacije, po pitanju mehaničkih svojstava, starenja materijala i toplotne postojanosti. Optimizovanje sirovinskog sastava umreženih materijala koji sadrže nanopunila mora da uključi i mogućnost ostvarenja umešavanja komponenti, umrežavanja, pa i vađenja gotovih proizvoda iz kalupa u realnim tehnološkim postrojenjima gumarske industrije. Istovremeno se mora voditi računa da sve bude u skladu sa zahtevima ekologije i uštede energije. Siloksani, naročito siloksanske gume, pronašli su upotrebu u širokom spektru primene, kao prenosnika ili pojedinih komponenata transportnih traka. Neojačane umrežene siloksanske polimerne mreže su vrlo slabe. Međutim, kada je dodato punilo sa precipitiranim ili žarenim silicijum dioksidom, dolazi do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstava elastomera ili siloksanskih guma. Specifične siloksanske gume mogu imati prekidnu jačinu od  $60 \text{ kN m}^{-1}$  i prekidnu jačinu iznad 10 MPa, ali sa niskom relativnom gustinom.

Siloksanske grupe koje formiraju glavni polimerni lanac sastoje se od vezanih atoma silicijuma i kiseonika i nazivaju se neorganskim delom, dok su organske komponente (koje sadrže atome ugljenika) povezane kao bočni lanci, pa poliorganosiloksani predstavljaju kombinaciju organskih i neorganskih delova. Broj i vrsta bočnih funkcionalnih grupa važni su faktori u određivanju finalnih svojstava polimera. Zbog raznolikosti strukture, siloksani se javljaju u obliku tečnosti, smole ili kao čvrsti ili elastični proizvodi. Prva zapažena svojstva siloksanskih materijala bila su visoka temperaturna stabilnost, otpornost na oksidaciju i hidrofobnost. Brojne studije su pokazale da mnogi siloksanski proizvodi imaju izvanredna električna svojstva, da se mogu lako ukloniti iz kalupa, da deluju kao sredstvo protiv penjenja, zadržavaju svojstva na niskim temperaturama i da imaju mnoga druga jedinstvena svojstva koja su korisna u brojnim industrijskim procesima [205]. Poli(organosiloksani), opšte formule  $-(\text{SiR}_2\text{-O})_n-$ , gde je R monovalentni organski supstituent, su prvi komercijalni i danas najvažniji predstavnici polimera sa neorganskom strukturom glavnog lanca. Najčešći organski supstituenti na atomu silicijuma su metil, fenil-, 1,1,1-trifluoropropil-, vodonik i vinil grupa, pri čemu poli(dimetilsiloksan) (PDMS) ima najveći značaj. Jedinstvena kombinacija PDMS svojstava je posledica karakteristike siloksanske veze. PDMS je izuzetno

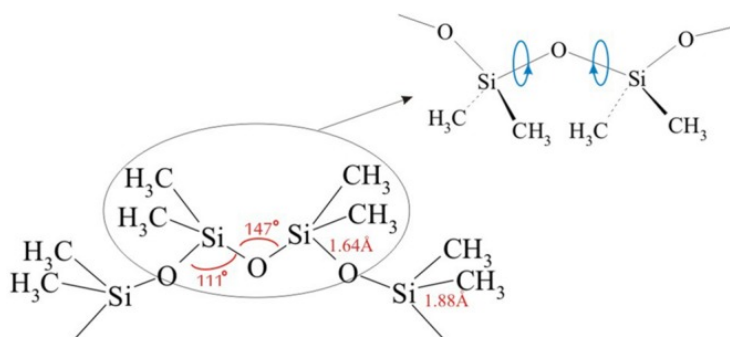
fleksibilan molekul sa skoro potpuno slobodnom rotacijom duž glavnog lanca. Sloboda kretanja u molekulu PDMS, kako kroz rotaciju, tako i u obliku kooperativne pokretljivosti segmentalnog lanca, omogućava povećanje međulančanog rastojanja, a slabe intermolekularne interakcije čine ga znatno elastičnijim u poređenju sa odgovarajućim ugljeničnim polimerima, što je uzrok mnogih neobičnih svojstava ovih materijala. Fleksibilnost i slabe intermolekularne sile, takođe dovode do niske površinske energije, niske vrednosti parametra rastvorljivosti i niske dielektrične konstante. Poli(dimetilsiloksani) su prozirni i otporni na UV svetlost i ozon, a vrlo su stabilni na atomski kiseonik. Propusnost za razne gasove, hidrofobnost, sposobnost stvaranja filmova, površinska aktivnost, kao i izuzetna hemijska i fiziološka inertnost, ostala su zanimljiva svojstva poli(dimetilsiloksanskih) materijala [206].

Uprkos izuzetnim karakteristikama i mogućnostima sinteze polimera visoke molekulske mase, PDMS nema zadovoljavajuća mehanička svojstva. Da bi se koristio kao elastomer, PDMS mora biti hemijski umrežen, jer polimer sa molskom masom od  $500.000 \text{ g mol}^{-1}$  i dalje pokazuje hladno tečenje i vrlo loše elastične karakteristike. Međutim, umreženi PDMS bez punila ima nedovoljnu čvrstoću, pre svega prekidnu jačinu. Modifikacija lanca siloksana uvođenjem male količine različitih supstituenata umesto metil grupa, često ne utiče na mehanička svojstva poli(dimetilsiloksana), tako da u mnogim komercijalnim primenama polisiloksanska guma ne samo da je umrežena, već sadrži i do 40-50 mas% punila. Primenom punila može se značajno povećati modul elastičnosti i prekidna jačina siloksanskih elastomera, međutim naknadna obrada takvih umreženih i ojačanih sistema nije moguća [207]. Funkcionalizacija makromolekula korišćenjem silikonskih hidridnih grupa sa naknadnom hidrofilizacijom i kopolimerizacijom je efikasna metoda za pripremu blok kopolimera [208]. Odgovarajuće čvrstoće se dobijaju samo upotrebom punila, a jedno od najčešće korišćenih punila predstavljaju silikati. Iako se čađ najčešće koristi za poboljšanje svojstava klasičnih organskih elastomera, najadekvatnije punilo za ojačanje siloksana predstavlja silicijum dioksid, prosečne veličine čestica od 7 do 30 nm [209]. Prozirni siloksanski elastomeri mogu se proizvesti sa silikatnim punilima jer imaju čestice malih primarnih veličina. Prekidna jačina siloksanskih elastomera, ojačanih silicijum dioksidom velike površine, može biti i do 50 puta veća od one za samu siloksansku matricu, tako da može dostići i do 12 MPa [210]. Punila takođe utiču na nisku temperaturu kristalizacije elastomera [211]. Veći sadržaj punila, baš kao i veća gustina umrežavanja, dovodi do povećanja i modula i tvrdoće elastomera. Ako se sadržaj punila ili površina punila poveća, oni će takođe povećati prekidnu



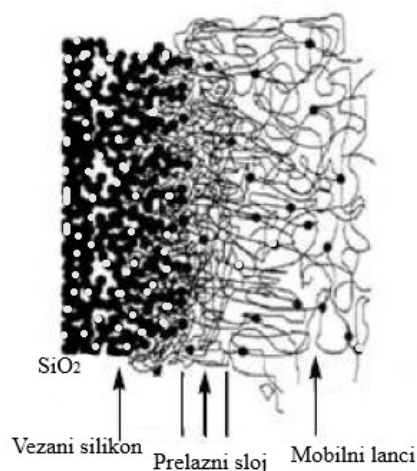
jačinu, a istovremeno će uzrokovati pogoršanje relaksacije polimerne mreže. Prekidna jačina dostiže maksimalne vrednosti pri koncentracijama punila od 25 do 30 mas%.

Hemijska struktura siloksana uzrokovala je njihova izvanredna svojstva koja su im omogućila dinamični razvoj, raznolikost i široku primenu. Posebno je značajna neobična statička fleksibilnost siloksanskih lanaca koja se manifestuje ogromnim brojem raspoloživih konformacija, kao i dinamička fleksibilnost povezana s lakoćom brzih konformacijskih promena. Izuzetna fleksibilnost polisiloksanskih lanaca rezultat je relativno dugih veza Si-O (oko 1,64 Å) i Si-C (oko 1,88 Å) i nedostatka supstituenata na svakom drugom atomu osnovnog lanca. Fleksibilnost lanca olakšava rotaciju oko hemijskih veza (Slika 65). Naizmenična lokacija (Si i O) atoma rezultira specifičnim rasporedom interakcija elektrona. Si-O veza takođe ima visok udeo jonskog karaktera (oko 50%), što izaziva veću čvrstoću vezivanja u poređenju sa C kao ekvivalentom vezivanja. Posledice pomenutih efekata su vrlo niska energetska barijera ugla Si-O-Si ( $<0,5$  kcal mol<sup>-1</sup>) i rotacija oko Si-O veze. To rezultira u vrlo brzom opuštanju konformacijskog naprezanja, što dovodi do prilagođavanja lančane konformacije okolnim uslovima.



Slika 65. Prikaz siloksanskog lanca

Zbog pomenutih karakteristika i morfologija faza HPDMS i ViPDMS, siloksanski materijali su “evoluirali” do nestabilne morfologije siloksanskih faza, sa veoma širokom veličinom distribucije naprezanja unutar samog materijala, Slika 66. Adhezija između različitih područja je veoma slaba, što rezultuje slabijim mehaničkim svojstvima siloksanskih elastomera i u zavisnosti od karaktera vezivanja, čvorovi mreže mogu da pokazuju različitu funkcionalnost.



Slika 66. Prikaz faza u kompozitnom siloksanskom elastomeru pri naponu

Na osnovu istraživanja na materijalima sa različitim prekursorima mreža, ustanovljeno je da se pokretljivost ansambla makromolekula oko čestica nanopunila menja, čime se objašnjava njihov uticaj na ojačanje materijala.

U Tabeli 18 dati su podaci mehaničkih svojstava sintetisanih uzoraka siloksanskih kompozita sa dodatkom hidrofobnih punila. Date su vrednosti prekidne jačine (napona), prekidnog izduženja, energije potrebne za deformaciju uzorka (određena na osnovu površine ispod krive), kao i tvrdoće (po Šoru A). Pokazano je da mehanička svojstva siloksanskih elastomera zavise od odnosa HPDMS/ViPDMS i da se elastomer sa odnosom H/Vi 50/50 odlikuje najvišim vrednostima prekidne jačine i izduženja. Pri odnosu H/Vi 40/60 dolazi do nepotpunog umreženja, odnosno u sistemu zaostaje veća količina neproreagovanog vinilnog monomera, pa je stoga prekidna jačina 2,09 MPa, a prekidno izduženje svega 19,95%. Ovo je očekivano, s obzirom da viseći lanci vinilnih siloksana ostaju neproreagovani i nastala polimerna mreža ima veliki broj defekata. Kada se odnos H/Vi poveća na 60/40, prekidna jačina neočekivano pada na 0,546 MPa, a izduženje se povećava na 37,48%, verovatno zbog bolje konformacije nastale mreže, jer u ovom slučaju nema neproreagovanih vinila, samo HPDMS-a u višku, ali oni su manje molske mase, pa se na taj način lakše mogu uklopiti u topologiju mreže. Najviše vrednosti prekidne jačine (9,53 MPa) i prekidnog izduženja (53,14%) se dobijaju za sistem sa odnosom H/Vi 50/50, što u ovom slučaju predstavlja optimalni odnos komponenti za dobijanje siloksanskih elastomera željenih mehaničkih svojstava. Takođe, poređenjem energije potrebne za deformaciju, kidanje uzoraka,

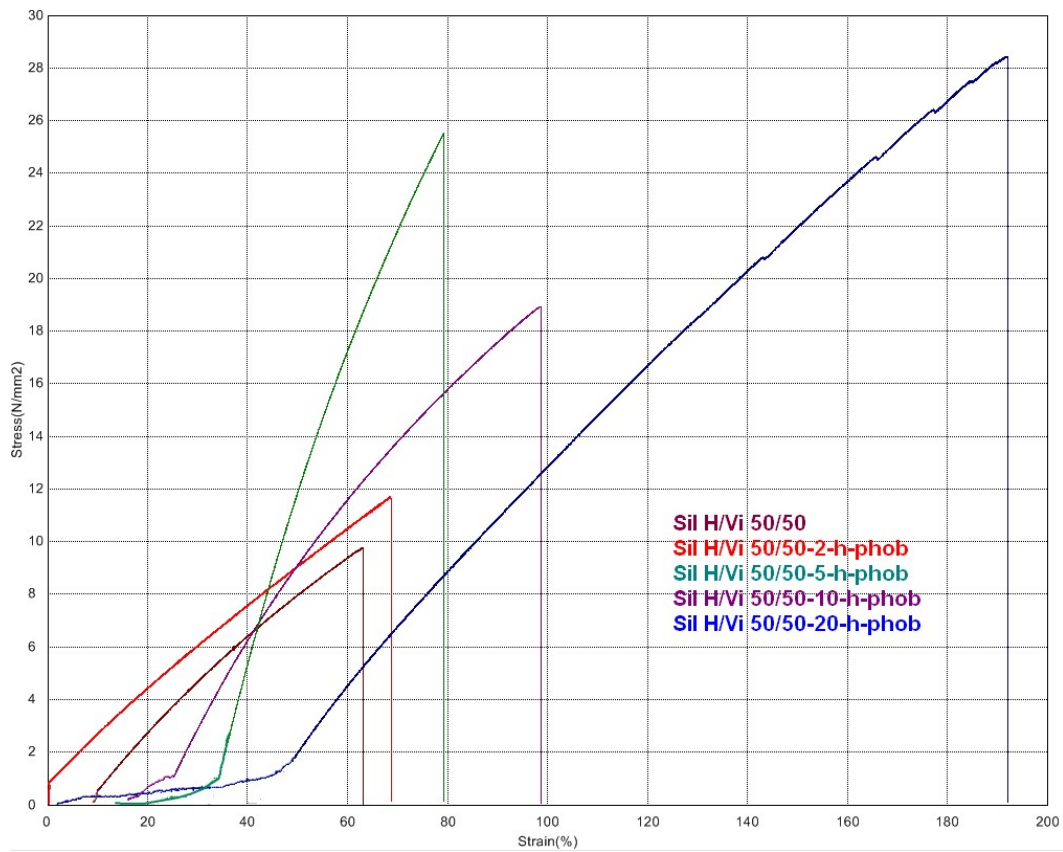
jasno se vidi da je najslabije umrežen siloksanski elastomer sa odnosom H/Vi 40/60, dok je najjači polimer sa odnosom H/Vi 50/50.

Tabela 18. Mehanička svojstva siloksanskih elastomera sa različitim odnosima HPDMS i ViPDMS i dodatkom hidrofobnog nanopunila

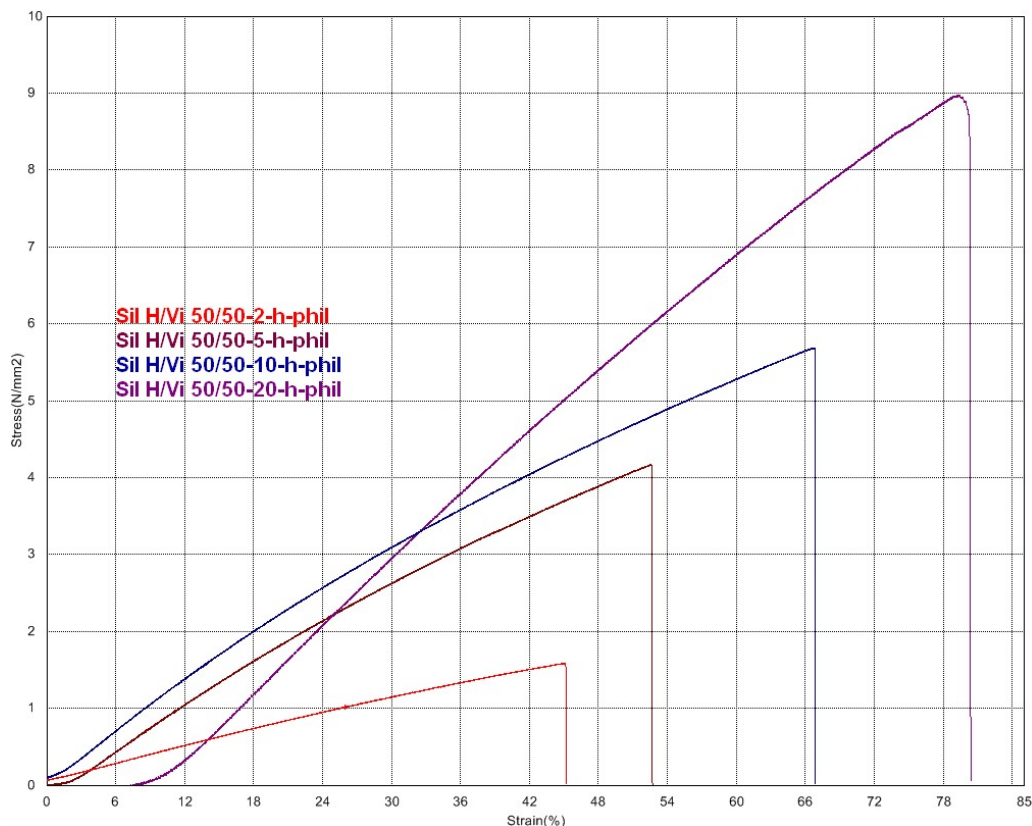
Uzorci	Prekidna jačina, MPa	Prekidno izduženje, %	Energija deformacije, J	Tvrdoća, Šor A
Sil H/Vi 60/40	0,546	37,48	0,00638	62
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob	0,787	37,29	0,00680	65
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob	1,132	36,78	0,011	65
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob	2,97	44,82	0,031	70
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob	6,82	80,21	0,065	71
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob	5,307	86,38	0,053	73
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob-5MB	4,91	48,99	0,0025	65
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob-5MB	7,87	69,25	0,0030	67
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-5MB	9,22	71,58	0,0102	67
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob-5MB	11,59	92,50	0,0119	73
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob-5MB	12,01	100,08	0,0499	75
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob-10MB	8,10	102,78	0,00475	70
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob-10MB	11,25	110,33	0,0106	73
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-10MB	13,837	116,72	0,0154	75
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob-10MB	9,354	121,83	0,01534	78
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob-10MB	13,77	198,93	0,0408	80
Sil H/Vi 50/50	9,53	53,14	0,0132	50
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob	11,25	54,11	0,0138	55
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob	11,51	68,71	0,0148	55
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob	25,46	78,64	0,0312	60
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob	18,91	98,77	0,0329	67
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob	28,17	193,3	0,043	75
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob-5MB	12,00	52,65	0,0123	57

Sil H/Vi 50/50-2-h-phob-5MB	14,33	54,98	0,0140	58
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-5MB	24,85	66,58	0,0151	60
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob-5MB	25,67	77,89	0,0334	70
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob-5MB	32,89	97,88	0,0381	70
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob-10MB	12,23	51,00	0,0140	61
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob-10MB	13,88	52,35	0,0150	65
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-10MB	26,17	61,99	0,0167	65
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob-10MB	26,78	72,81	0,0441	75
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob-10MB	38,02	89,22	0,0509	78
Sil H/Vi 40/60	2,09	19,95	0,00189	38
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob	2,58	20,87	0,0029	39
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob	3,96	26,83	0,0062	39
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob	5,06	32,43	0,0128	42
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob	4,42	43,83	0,011	47
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob	4,82	93,77	0,0328	51
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob-5MB	0,454	45,2	0,0057	40
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob-5MB	0,858	58,03	0,0098	41
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-5MB	1,989	69,1	0,198	45
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob-5MB	4,581	78,8	0,0412	50
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob-5MB	5,89	90,11	0,5658	55
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob-10MB	0,401	46,2	0,0051	45
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob-10MB	0,788	64,21	0,0087	45
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-10MB	2,004	69,88	0,165	51
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob-10MB	4,321	82,45	0,0401	57
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob-10MB	5,011	102,25	0,511	61

Na Slikama 67 i 68 prikazane su dobijene krive napon/deformacija siloksanskog elastomera sa odnosom PDMS/ViPPDMS 50/50 i njegovih nanokompozita sa različitim sadržajem čestica hidrofobnog silicijum dioksida.

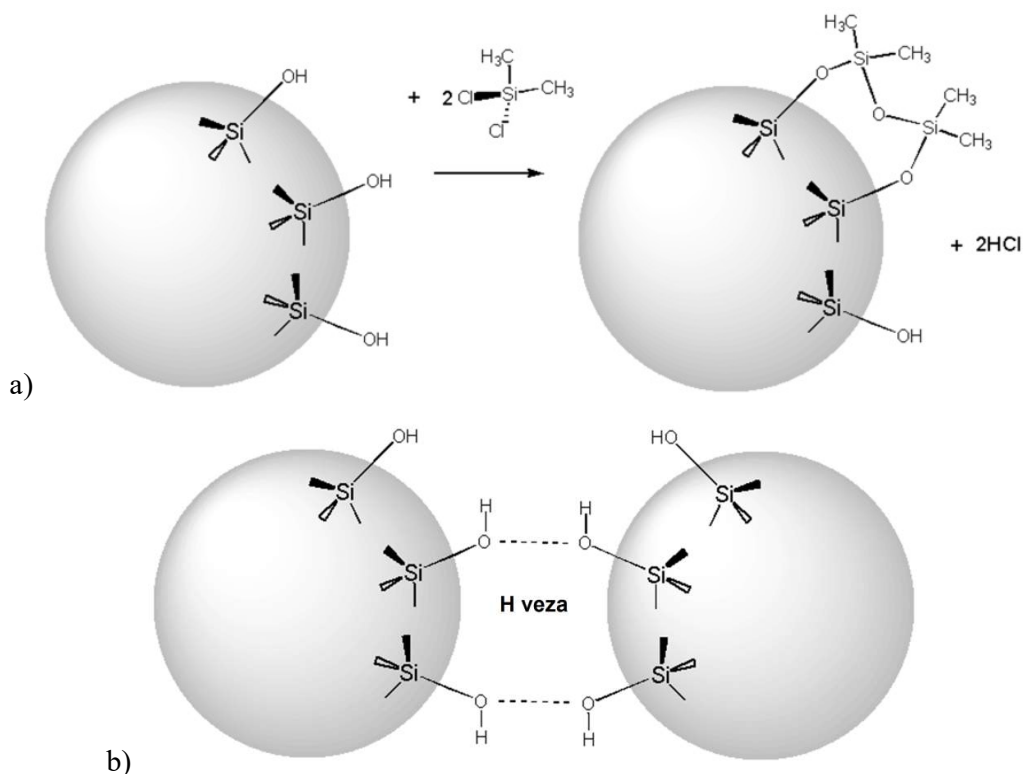


Slika 67. Kriva napon/deformacija za siloksanški elastomer Sil H/Vi 50/50 i njegov nanokompozit sa različitim udelima čestica hidrofobnog SiO<sub>2</sub> punila



Slika 68. Kriva napon/deformacija nanokompozitnih siloksanski elastomera sa različitim udelima hidrofilnog SiO<sub>2</sub> punila i odnosom PDMS/ViPDMS 50/50

U oba slučaja uočava se trend rasta napona, kao i prekidnog izduženja dodatkom nanopunila, dok je taj trend izraženiji kod uzoraka sa hidrofobnim punilom. Za uzorke dobijene sa dodatkom hidrofobnog nanopunila, napon se kreće u granicama od 11,25 MPa (1 mas% punila), do čak 28,17 MPa (za uzorak sa 20 mas% punila) dok je prekidno izduženje u granicama od 54,11 do 193,3 % (za 1 mas%, odnosno 20 mas%, respektivno). Dakle, zbog sličnosti u hemijskoj strukturi polimerne matrice i hidrofobnog punila dolazi do jakih interakcija polimer/punilo, što omogućava povećanje i napona i prekidnog izduženja i to višestruko u odnosu na siloksanski elastomer. S obzirom da je površina hidrofilnih čestica manje kompatibilna sa hidrofobnom matricom i da same formiraju agregate uspostavljanjem vodoničnih veza, Slika 69, interakcija polimer/punilo je znatno slabija, pa su i vrednosti mehaničkih svojstava manje. Tako se vrednost napona kreće od 1,55 do 8,97 MPa, dok je prekidno izduženje u granicama od 35,28 do 79,42% (za uzorke sa 1 i 20 mas%, respektivno).

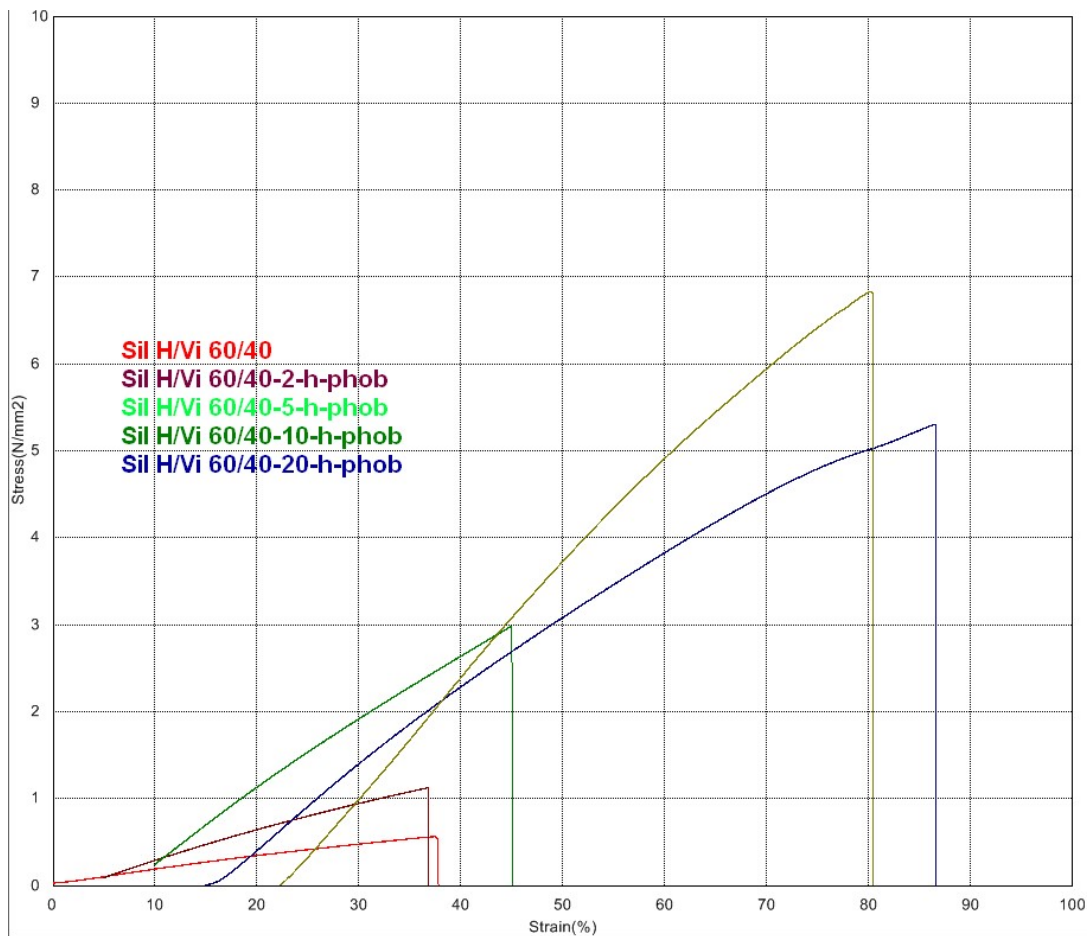


Slika 69. Šematski prikaz površina: a) hidrofobnih i b) hidrofilnih čestica silicijum (IV)oksida

Jača interakcija hidrofobnog punila sa siloksanskom matricom, takođe je potvrđena merenjem energije prekida. Procenjeno je da je energija prekida za uzorak siloksana Sil H/Vi 50/50 0,0132 J i povećava se na 0,0435 J za uzorak sa 20 mas% hidrofilnog silicijuma i 0,053 J za uzorak sa 20 mas% hidrofobnog silicijuma. Procenjeno je da je potrebno mnogo više energije za deformaciju nanokompozita u poređenju sa siloksanskim elastomerima, ali takođe su dobijeni i mnogo jači materijali uz dodavanje hidrofobnog silicijum-dioksida. Može se zaključiti da dodavanje nanočestica silicijum-dioksida dovodi do povećanja prekidne jačine materijala, pri čemu je povećanje značajnije kod većih udela punila, uzorka sa 20 mas% punila.

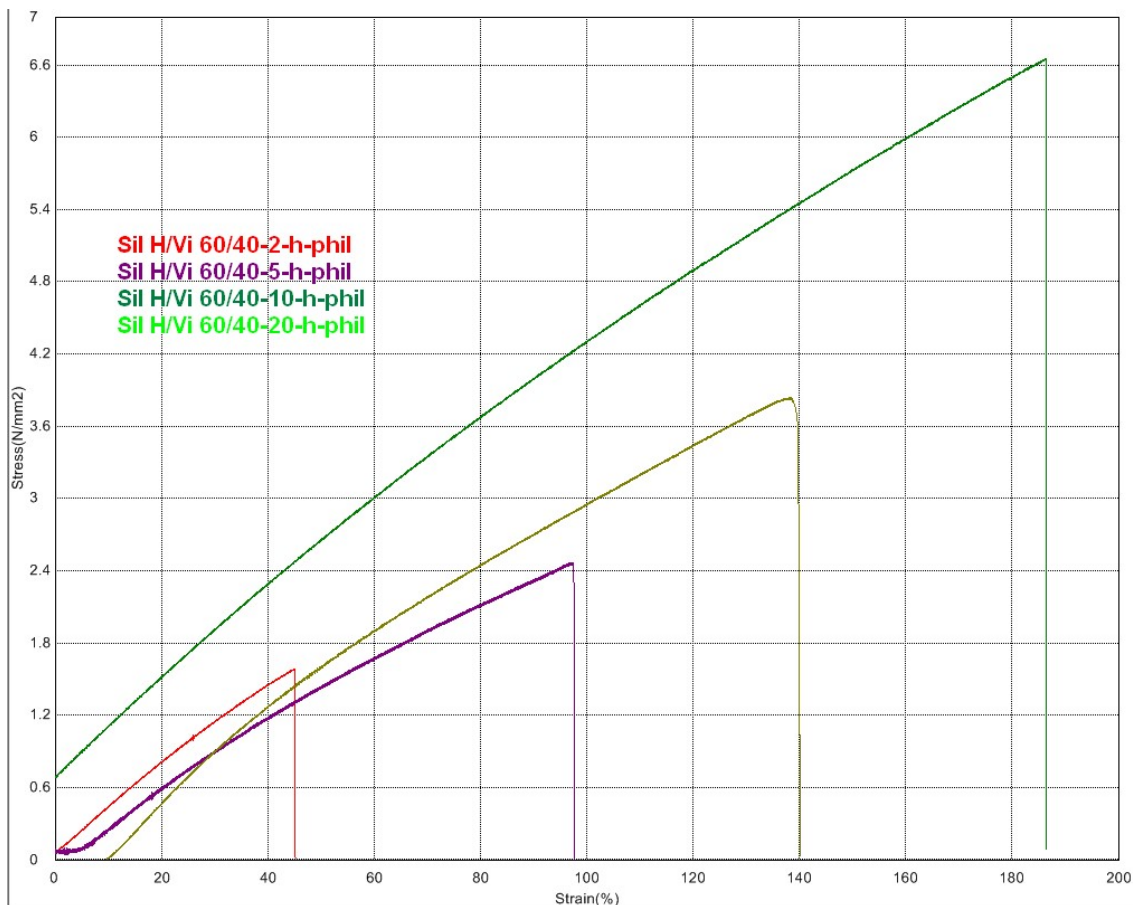
Kod uzoraka sa odnosom H/Vi 60/40 dodatak punila značajno povećava vrednosti napona i prekidnog izduženja, Slike 70 i 71. Međutim, razlike u vrednostima ovih veličina prilikom korišćenja hidrofobnih, odnosno hidrofilnih punila su značajno manje, pogotovu ako se posmatraju vrednosti napona. Za uzorke sa dodatkom hidrofilnih čestica, vrednosti napona se kreću u rasponu od 0,699 do 6,65 MPa, a sa hidrofobnim od 0,787 do 5,307 MPa (za uzorke sa 1 i 20 mas%, respektivno). Razlog ovome je verovatno nepravilnost polimerne mreže, zbog viška HPDMS-a i nemogućnost uspostavljanja jačih interakcija polimer/punilo. Međutim, ako se

posmatra prekidno izduženje, jasno se uočava da je njegova vrednost kod uzoraka sa hidrofilnim punilima znatno veća, nego kod uzoraka sa hidrofobnim, pri čemu se to može objasniti nekompatibilnošću površina polimer/punilo.



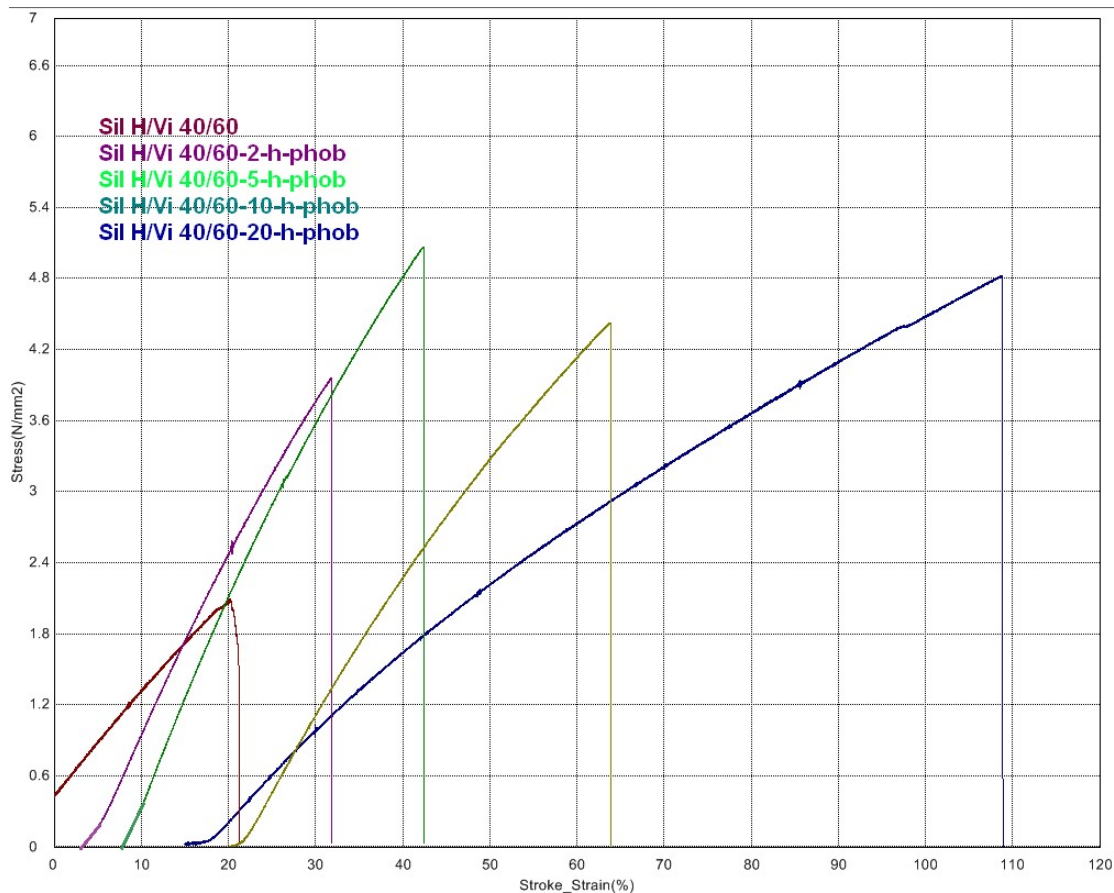
Slika 70. Kriva napon/deformacija za siloksanski elastomer Sil H/Vi 60/40 i njegove nanokompozite sa različitim udelima hidrofobnog SiO<sub>2</sub> punila





Slika 71. Kriva napon/deformacija nanokompozitnih siloksanški elastomera sa različitim udelima hidrofilnog SiO<sub>2</sub> punila i odnosom PDMS/ViPDMS 60/40

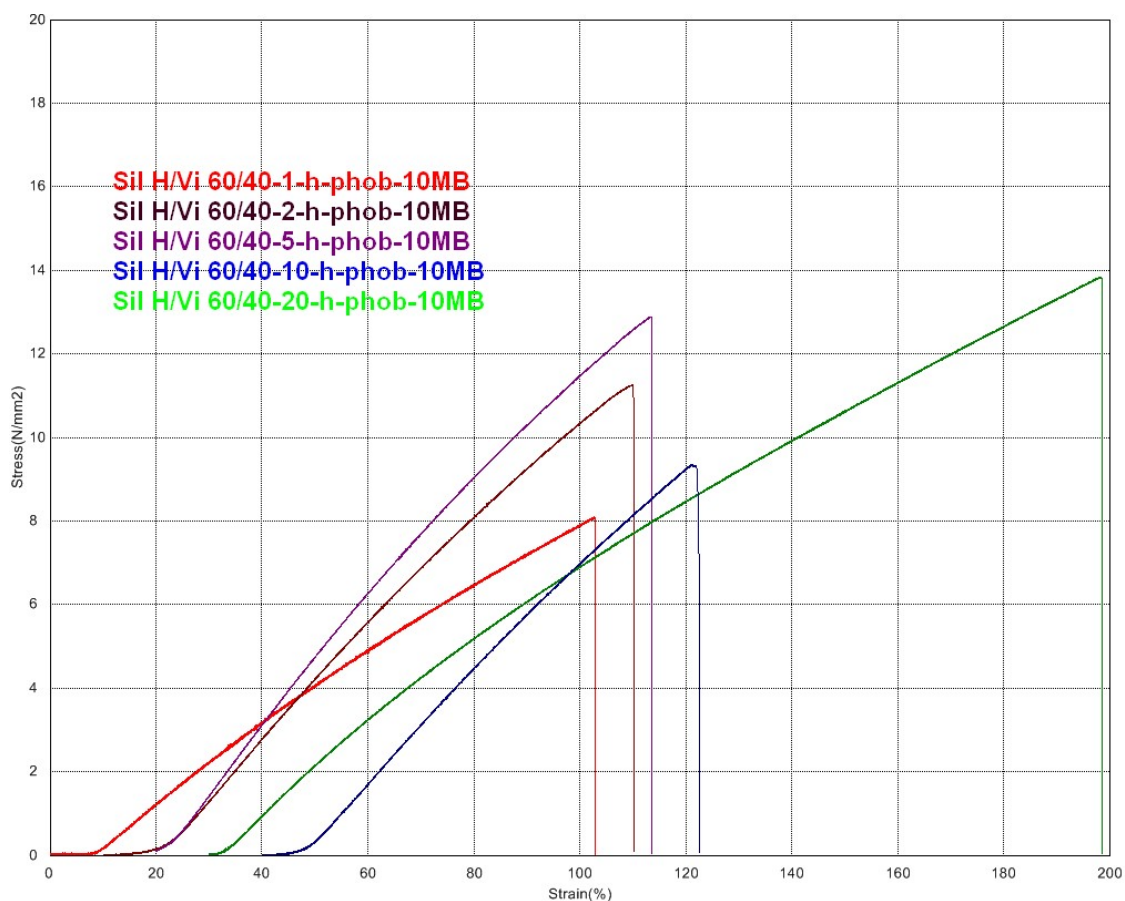
Uzorci sa viškom vinilnih polisiloksana (H/Vi 40/60) pokazuju obrnuto ponašanje što se tiče interakcije polimer/punilo, odnosno do većeg rasta napona dolazi kod uzoraka kod kojih je dodato hidrofilno punilo, verovatno zbog bolje kompatibilnosti vinilnog polisiloksana sa hidrofilnom površinom punila, Slika 72. Zbog toga su i vrednosti prekidnog izduženja uzoraka sa hidrofilnim punilom nešto niže, upravo usled pomenute jače interakcije polimer/punilo.



Slika 72. Kriva napon deformacija za siloksanski elastomer Sil H/Vi 40/60 i njegove nanokompozite sa različitim udelima hidrofobnog SiO<sub>2</sub> punila

U cilju poboljšanja, pre svega mehaničkih svojstava, ali i topologije samih siloksanskih mreža dodavan je masterbač (MB), odnosno visoko punjena smeša siloksana koja sadrži vinilne funkcionalne grupe i ojačavajuća punila. Predformulisani koncentraciji (koji sadrže silicijum dioksidna punila) imaju prednost u tome što se mogu lako razblažiti drugim prekursorima mreže za sintezu elastomera. U okviru istraživanja ove doktorske disertacije, korišćen je masterbač koji sadrži 3,8 mas% SiO<sub>2</sub>, sa hidrofobnom površinom, pa je i očekivana olakšana interakcija punila masterbača sa polimernom matricom. Tako u slučaju sistema H/Vi 60/40 sa hidrofobnim punilima, serija 1, dodatak 5 mas% MB značajno povećava prekidnu jačinu elastomera, dok dolazi do blagog povećanja elastičnosti materijala. Ovo je očekivano jer je u sistemu u višku HPDMS koji dodatno interaguje sa vinilnim masterbačom ojačavajući na taj način polimernu mrežu i čineći je krućom, pa je porast elastičnosti manji u poređenju sa porastom prekidne jačine. Energija deformacije raste jer se dobija čvršći materijal. Ovo je još izraženije u sistemu sa

dodatkom 10 mas% MB, jer u izvornom siloksanu postoji 20 mas% viška HPDMS koji može proreagovati sa celokupnom dodatom količinom masterbača. Ovo dovodi do drastičnijeg porasta napona, ali i do značajnog porasta elastičnosti uzoraka, Slika 73, jer masterbač pored dodatne umreženosti doprinosi i pojačanoj interakciji hidrofobnih punila (iz masterbača) i polimerne matrice.



Slika 73. Kriva napon/deformacija nanokompozitnih siloksanski elastomera sa različitim udelima hidrofилnog SiO<sub>2</sub> punila i 10 mas% masterbača, pri odnosu PDMS/ViPDMS 60/40

U sistemu H/Vi 50/50 sa hidrofobnim česticama, očekivano dodatak masterbača ne dovodi do značajnijeg porasta prekidne jačine, jer je neproregovalih mesta u PDMS lancima jako malo, pa je i uređenost, tj. pravilnost i dodatna umreženost samog elastomera manja, kako u slučaju dodatka 5 mas% tako i dodatkom 10 mas% MB. U prilog ovoj tvrdnji ide blago smanjenje elastičnosti uzorka (zbog dodatnog umreženja), kao i povećanje energije deformacije uzorka, Tabela 4.3.

U siloksanima elastomerima u kojima već ima u višku vinila, odnos H/Vi 40/60, dodatak masterbača smanjuje prekidnu jačinu, što je posebno izraženo prilikom dodatka 10 mas% MB, jer dolazi do narušavanja strukture već nedovoljno umreženog siloksana i pojave većih fraktala u mreži, pa je i jačina same mreže manja i energija deformacije se smanjuje. Međutim, kod sistema sa većim udelom punila, 10 i 20 mas%, dodatak masterbača dovodi do blagog povećanja napona i elastičnosti, jer onda dolazi do stvaranja mreže punila (dodate u siloksanu matricu na početku i punila iz masterbača), čija kompatibilnost omogućava ostvarivanje ojačavajućeg efekta i povećanja napona, Tabela 4.3. Na osnovu rezultata analize mehaničkih svojstava siloksanikih elastomera sa hidrofilnim punilima u koje je dodat masterbač, može se izvući opšti zaključak da je uticaj masterbača identičan odgovarajućim serijama sa hidrofobnim punilom, Tabela 19.

Kod odnosa H/Vi 60/40 sa hidrofilnim punilima dodatak 5 mas% MB višestruko povećava napon, ali neznatno smanjuje elastičnost, zbog pomenutog dodatnog umrežavanja masterbača sa viškom HPDMS, Tabela 19. Prilikom dodatka 10 mas% MB povećanje napona je još izraženije dok dolazi i do blagog povećanja elastičnosti uzorka, verovatno zbog dodatka hidrofobnog punila iz masterbača koja pojačavaju interakcije polimer/punilo.

Ovaj dodatak hidrofobnih punila se takođe može primetiti kod uzorka sa odnosom H/Vi 50/50, gde pored naknadnog umrežavanja sa vinilima iz MB dolazi i do pomenutih interakcija punilo/polimer, pa dolazi do povećanja kako prekidne jačine, tako i prekidnog izduženja, a efekat je izraženiji prilikom dodatka 10 mas% MB.

Tabela 19. Mehanička svojstva siloksanikih elastomera sa različitim odnosima HPDMS i ViPDMS i dodatkom hidrofilnog nanopunila

Uzorci	Prekidna jačina, MPa	Prekidno izduženje, %	Energija deformacije, J	Tvrdoća, Šor A
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil	0,699	39,39	0,0061	64
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil	1,584	45,08	0,0086	65
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil	2,46	97,19	0,014	67
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil	3,84	138,19	0,046	70
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil	6,65	186,34	0,326	75
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil-5MB	3,89	26,55	0,0025	64
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil-5MB	6,13	45,96	0,0032	67
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-5MB	9,07	54,89	0,0181	71

Sil H/Vi 60/40-10-h-phil-5MB	11,47	61,21	0,0257	75
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil-5MB	13,11	115,96	0,0581	80
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil-10MB	6,78	39,85	0,0029	69
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil-10MB	9,58	68,21	0,0040	75
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-10MB	12,05	84,11	0,0201	78
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil-10MB	12,64	99,56	0,0291	80
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil-10MB	13,71	126,78	0,0651	82
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil	1,51	35,28	0,0059	56
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil	1,58	45,08	0,0062	68
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil	4,16	52,60	0,011	60
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil	5,68	66,79	0,0118	65
Sil H/Vi 50/50-20-h-phil	8,97	79,42	0,0435	75
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil-5MB	1,68	37,02	0,0062	60
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil-5MB	1,77	49,11	0,0063	62
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-5MB	5,02	55,69	0,013	65
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil-5MB	7,36	68,97	0,0151	68
Sil H/Vi 50/50-20-h-phil-5MB	9,87	85,65	0,0802	72
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil-10MB	1,74	38,21	0,0068	62
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil-10MB	1,91	50,78	0,0072	68
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-10MB	5,55	57,69	0,0161	67
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil-10MB	8,91	71,05	0,0180	75
Sil H/Vi 50/50-20-h-phil-10MB	11,69	83,98	0,1002	77
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil	2,31	25,98	0,00185	62
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil	4,05	38,3	0,0049	68
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil	7,18	45,38	0,0100	67
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil	8,54	54,96	0,0105	75
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil	10,09	95,96	0,0258	77
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil-5MB	0,681	42,58	0,0067	38

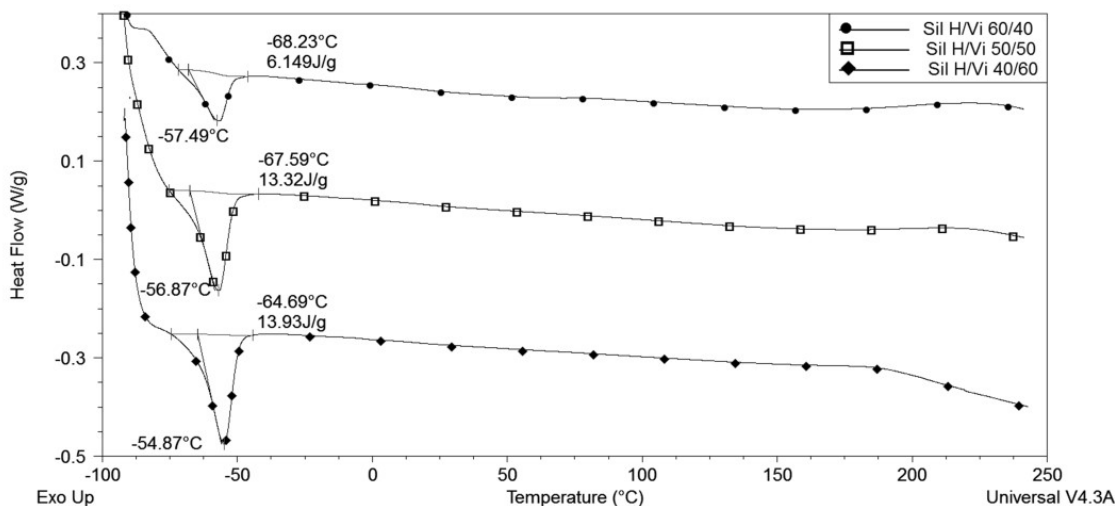
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil-5MB	1,49	60,38	0,0091	40
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-5MB	2,09	91,97	0,0149	41
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil-5MB	2,98	145,13	0,058	47
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil-5MB	5,81	198,68	0,310	50
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil-10MB	0,656	45,78	0,0071	40
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil-10MB	1,35	64,98	0,0101	42
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-10MB	2,22	95,13	0,0158	45
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil-10MB	3,35	158,09	0,0610	52
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil-10MB	6,29	204,08	0,3581	58

Prilikom dodatka masterbača u siloksane sa odnosom H/Vi 40/60 dolazi do pada napona, zbog pomenutog narušavanja topologije mreže i povećanog udela fraktala. Ali bitno je napomenuti da u ovom slučaju, čak ni pri velikim udelima punila (10 i 20 mas%), nije primećen izraženiji ojačavajući efekat. Ovo se može objasniti time da je siloksanska matrica sa dodatkom hidrofilnih punila, a masterbačom se dodaju hidrofobna, pa je interakcija ova dva punila slaba i ne dovodi do značajnijeg ojačanja elastomera, Tabela 19.

Odnos reakcionih komponenti, HPDMS i ViPDMS, značajno utiče na vrednosti tvrdoće dobijenih materijala, Tabela 4.3, pri čemu se očekivano za najumreženiji uzorak sa viškom kratkih lanaca HPDMS-a dobija najveća vrednost tvrdoće, 62 Šor A, dok je najmanja za sistem sa viškom dugolančanih neproreagovanih vinila, 38 Šor A. Dodatak punila uticao je na povećanje tvrdoće kod svih sintetisanih uzoraka, bez obzira na tip površinske modifikacija. Najveću tvrdoću su očekivano pokazivali uzorci sa 20 mas% punila i maksimalne vrednosti su se kretale do 75 Šor A. Dodatak masterbača je uticao na dodatno povećanje tvrdoće uzoraka (kako zbog dodatnog umrežavanja u sistemu H/Vi 60/40, tako i zbog dodatka nove količine punila), pa su vrednosti tvrdoće uzoraka sa dodatkom masterbača dostizale vrednosti do 82 Šor A.

## Analiza toplotnih svojstava siloksanskih elastomera DSC metodom

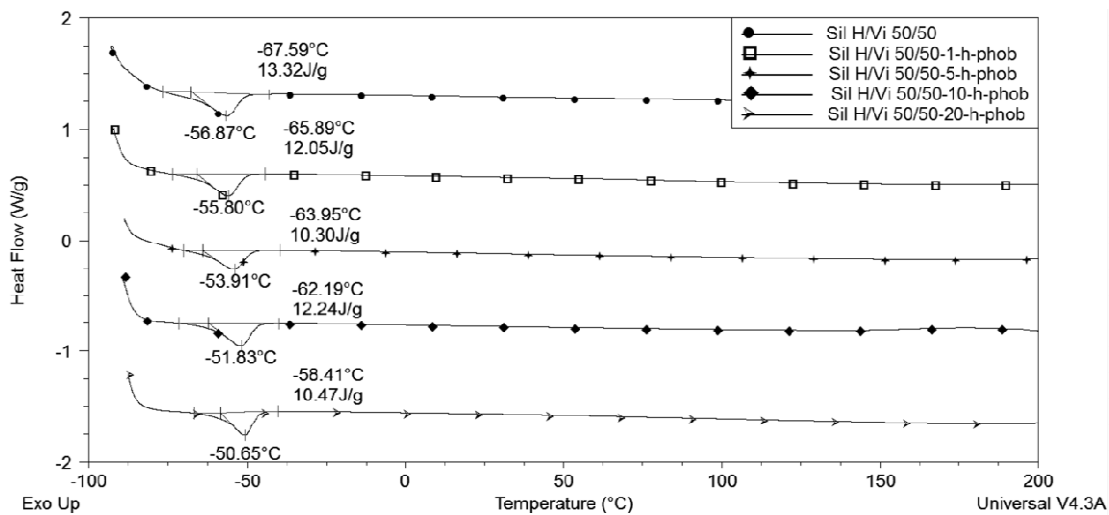
Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (eng. *Differential Scanning Calorimetry, DSC*) je metoda koja omogućava analizu faznih promena u uzorku koje su praćene promenom temperature. Naime, kada u uzorku dođe do određenih faznih promena, temperatura uzorka se razlikuje od temperature reference, što se beleži kao endo ili egzo pik ili pak promena bazne linije. Analiza toplotnih svojstava sintetisanih siloksanskih materijala i njihovih nanokompozita sa dodatkom hidrofilnih i hidrofobnih čestica silicijum(IV)oksida izvršena je pomoću DSC uređaja, a dobijeni termogrami prikazani su na Slikama 74 do 80. Na osnovu DSC termograma siloksanskih elastomera sa različitim masenim odnosom HPMHS i ViPDMS (60/40; 50/50; 40/60 mas/mas), Slika 74, jasno je da molekulska struktura ima blagi uticaj na temperature topljenja elastomernih materijala. Naime, sa povećanjem udela vodonikom funkcionalizovanog siloksana u elastomeru, dolazi do pada vrednosti temperature topljenja, od -54 do -57 °C. Dobijeni rezultati se mogu objasniti povećanjem pokretljivosti lanaca HPDMS sa porastom njihovog udela, posebno za uzorak Sil H/Vi 60/40.



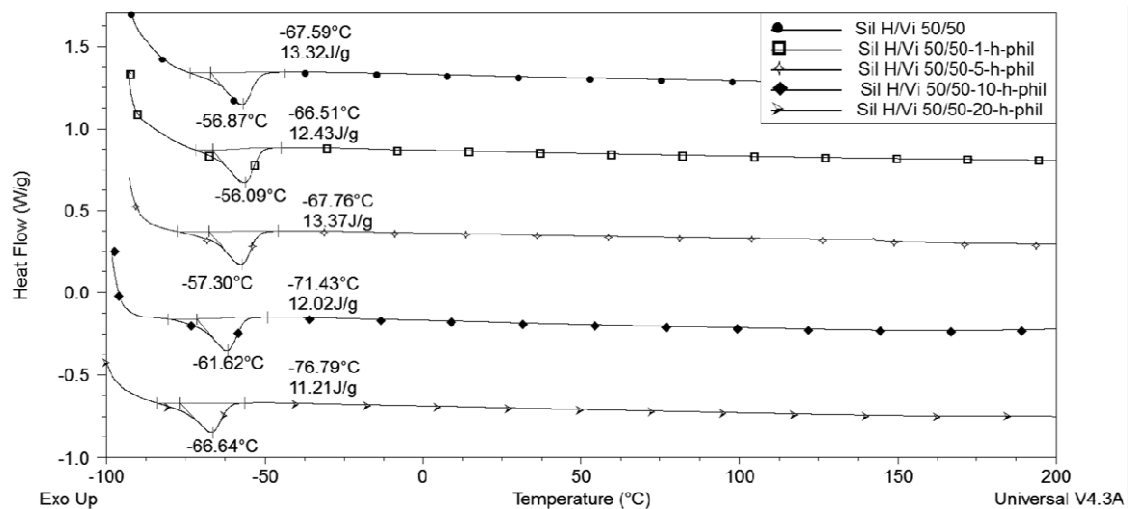
Slika 74. DSC termogrami uzoraka siloksanskih elastomera

Porast udela nanopunila značajno utiče na vrednosti temperatura topljenja silikonskih elastomernih materijala. Temperatura topljenja uzorka silikonskih elastomera (Sil H-Vi 50/50) iznosi -56,87 °C, dok sa dodatkom nanopunila dolazi do značajnih promena ove vrednosti kod svih sintetisanih uzoraka, sa hidrofobnim i hidrofilnim punilima. Tačnije, dodatak hidrofobnih čestica silicijum(IV)oksida povećava T<sub>m</sub> vrednosti, što se pretpostavlja da je prouzrokovano

jakom interakcijom nanopunilo/polimerna matrica, Slika 75. Lošija kompatibilnost hidrofobne matrice i hidrofilnog nanopunila uzrokuje opadanje vrednosti temperature topljenja, usled interakcije punilo/polimer koja nije jaka, zbog čega nanopunilo iskazuje ponašanje plastifikatora, Slika 76. Dodatak obe vrste nanočestica utiče na blagi pad vrednosti entalpija topljenja uzoraka, što se može tumačiti time da nanopunilo prouzrokuje neuređenost lanaca polisiloksana, Tabela 20.



Slika 75. DSC termogrami silikonskog elastomera (Sil H/Vi 50/50) i njegovih kompozita sa dodatkom različitih udela hidrofobnih nanočestica silicijum(IV)oksida



Slika 76. DSC termogrami silikonskog elastomera (Sil H/Vi 50/50) i njegovih kompozita sa dodatkom različitih udela hidrofilnih nanočestica silicijum(IV)oksida



Tabela 20. Rezultati DSC analize toplotnih svojstva sintetisanih siloksanskih elastomera i njihovih nanokompozita

Uzorak	$T_m$ , °C	Entalpija topljenja, J g <sup>-1</sup>
Sil H/Vi 50/50	-56,87	13,32
Sil H/Vi 60/40	-57,49	6,149
Sil H/Vi 40/60	-54,87	13,93
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob	-55,80	12,05
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob	-53,91	10,30
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob	-51,83	12,24
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob	-50,65	10,47
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil	-56,09	12,43
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil	-57,30	13,37
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil	-61,62	12,02
Sil H/Vi 50/50-20-h-phil	-66,64	11,21

Toplotna svojstva se takođe mogu pratiti preko promene entalpije topljenja (Tabela 20). Kod silikonskog elastomera sa povećanjem udela vodonikom funkcionalizovanog silikona raste i entalpija topljenja, što ukazuje da treba da se uloži veća energija da bi došlo do topljenja, a razlog povećanja entalpije je velika pokretljivost lanaca. To se može primetiti poređenjem rezultata uzoraka Sil H/Vi 50/50 i Sil H/Vi 60/40.

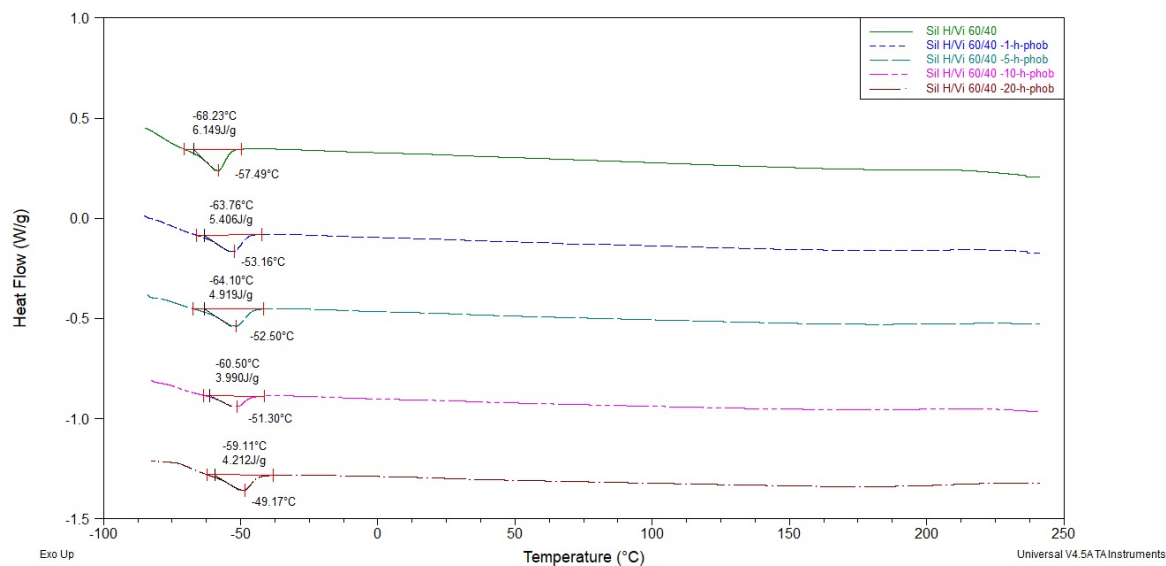
Entalpija topljenja uzorka silikonskog elastomera (Sil H/Vi 50/50), koji služi za poređenje sa njegovim kompozitima sa dodatkom hidrofobnih čestica, iznosi 13,32 J g<sup>-1</sup>. Sa dodatkom hidrofobnih čestica silicijum(IV)oksida variraju vrednosti entalpije, jer je interakcija nanopunila i polimerne matrice jaka. Poređenje rezultata uzoraka Sil H/Vi 50/50 i Sil H/Vi 50/50-20-h-phob ukazuje da sa povećanjem udela nanopunila dolazi do smanjenja energije koja je potrebna za topljenje, tj. entalpije topljenja.

Vrednosti entalpije silikonskog elastomera (Sil H/Vi 50/50) se porede sa njegovim kompozitima sa dodatkom hidrofilnih čestica. Ovde takođe dolazi do variranja vrednosti entalpija topljenja, ali ako bi se uporedile vrednosti uzoraka Sil H/Vi 50/50 i Sil H/Vi 50/50-20-h-phil uočava se pad entalpije, što dovodi do tumačenja da interakcija hidrofilnog nanopunila i hidrofobne matrice nije jaka (neuređenost lanaca).

Dodatkom nanopunila u siloksanški elastomer sa odnosom HPDMS/ViPDMS 60/40 dolazi do povećanja vrednosti  $T_m$  sa dodatkom hidrofobnih čestica, što nedvosmisleno pokazuje jaku interakciju punilo/polimerna matrica, slika 77 i Tabela 21. Međutim, dodatak hidrofilnih punila, zbog slabije interakcije i kompatibilnosti sa hidrofobnom siloksanском matricom dovodi do blagog smanjenja  $T_m$ , dok se kod svih kompozita sa povećanjem udela punila smanjuje vrednost entalpije topljenja, verovatno zbog separacije faza, Tabela 21.

Tabela 21. Rezultati DSC analize toplotnih svojstava siloksanškog elastomera (Sil H/Vi 60/40) i njegovih kompozita sa dodatkom hidrofobnih i hidrofilnih nanočestica

Uzorak	$T_m$ , °C	Entalpija topljenja, J g <sup>-1</sup>
Sil H/Vi 60/40	-57,49	6,149
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob	-53,16	5,406
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob	-52,50	4,919
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob	-51,30	3,990
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob	-49,17	4,212
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil	-58,04	6,040
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil	-59,11	6,112
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil	60,08	5,845
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil	62,45	4,117

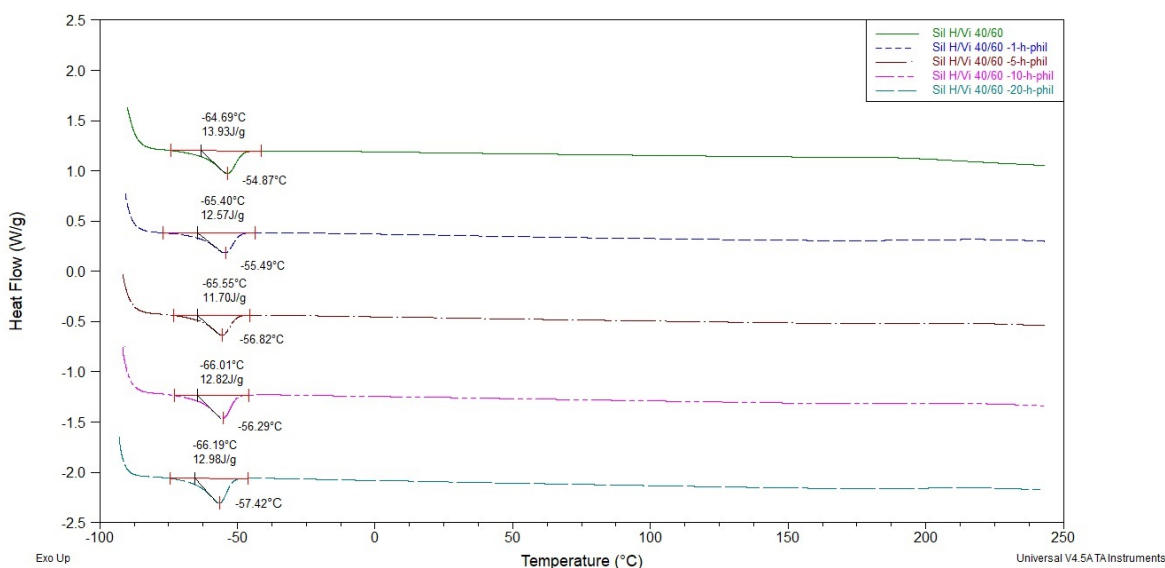


Slika 77. DSC termogrami silikonskog elastomera (Sil H/Vi 60/40) i njegovih kompozita sa dodatkom različitih udela hidrofobnih nanočestica silicijum(IV)oksida

Dodatak nanopunila silicijum(IV) oksida u polimernu matricu sa odnosom HPDMS/ViPDMS 40/60 dovodi do smanjenje vrednosti  $T_m$ , u obe serije nanokompozita, jer je zbog viška vinilnih siloksana velikih molskih masa interakcija punilo/polimer otežana, pa se punilo ponaša kao plastifikator, slika 78 i tabela 22.

Tabela 22. Rezultati DSC analize toplotnih svojstava siloksanskog elastomera (Sil H/Vi 40/60) i njegovih kompozita sa dodatkom hidrofobnih i hidrofilnih nanočestica

Uzorak	$T_m$ , °C	Entalpija topljenja, J g <sup>-1</sup>
Sil H/Vi 40/60	-54,87	13,93
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob	-55,19	12,54
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob	-55,92	11,45
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob	-57,14	10,87
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob	-58,64	11,07
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil	-55,49	12,57
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil	-56,82	11,70
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil	-56,29	12,82
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil	-57,42	12,98



Slika 78. DSC termogrami silikonskog elastomera (Sil H/Vi 40/60) i njegovih kompozita sa dodatkom različitih udela hidrofilnih nanočestica silicijum(IV)oksida

DSC termogrami ukazuju da sa dodatkom nanopunila ( $\text{SiO}_2$ ) sa većim udelom hidrosilikona u polimernu matricu dolazi do povećane pokretljivosti lanaca. Da bi nanokompozit našao svoju primenu, pokretljivost lanaca treba da se smanji, a to može da se postigne usklađivanjem udela hidrogen i vinilsilikona tj. smanjenjem udela vodonikom funkcionalizovanih silikona. Ovi umreženi silikonski materijali se mogu koristiti u različitim područjima.

Interakcija hidrofobnih čestica silicijum(IV)oksida i polimerne matrice je veoma jaka. To dovodi do zaključka da je smanjena pokretljivost polimernih lanaca i potvrđuje pretpostavku o homogenoj disperziji punila u polimernoj matrici i dobroj kompatibilnosti, što se ne može reći za interakciju hidrofilnih čestica nanopunila i polimerne matrice. Jasno je da molekulska struktura ima uticaj na temperature topljenja elastomernih materijala i da se pravilnim odabirom molskog odnosa komponenti može dobiti elastomer željenih svojstava.

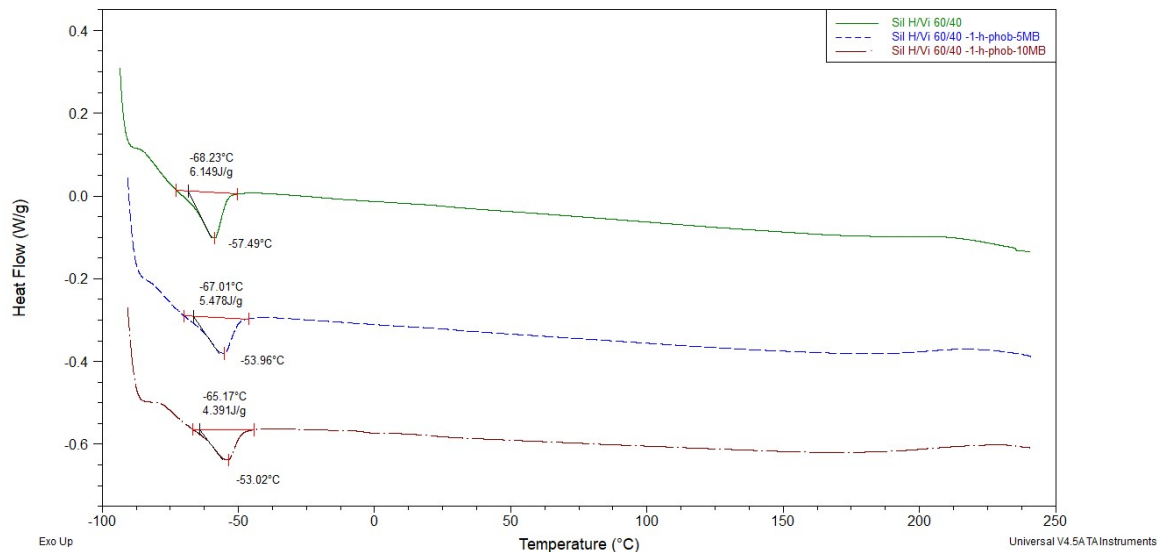
DSC termogrami ukazuju da sa dodatkom punila u polimernu matricu dolazi do separacije faza i pojave topljenja mekih segmenata na temperaturama oko  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . Ovo se može pripisati smanjenoj pokretljivosti polimernih lanaca, zbog prisustva punila i međusobne interakcije, što potvrđuje pretpostavku o homogenoj disperziji punila u polimernoj matrici i dobroj kompatibilnosti.

U tabelama 23 i 24 dati su rezultati DSC analize siloksanskih nanokompozitnih mreža uz dodatak masterbeča. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da dodatak masterbeča ne pokazuje značajnije drugačiji uticaj na svojstva siloksanskih kompozitnih elastmera, bez obzira da li su dodati u kompozite sa silicijum dioksidom sa hidrofilnom ili hidrofobnom površinom.

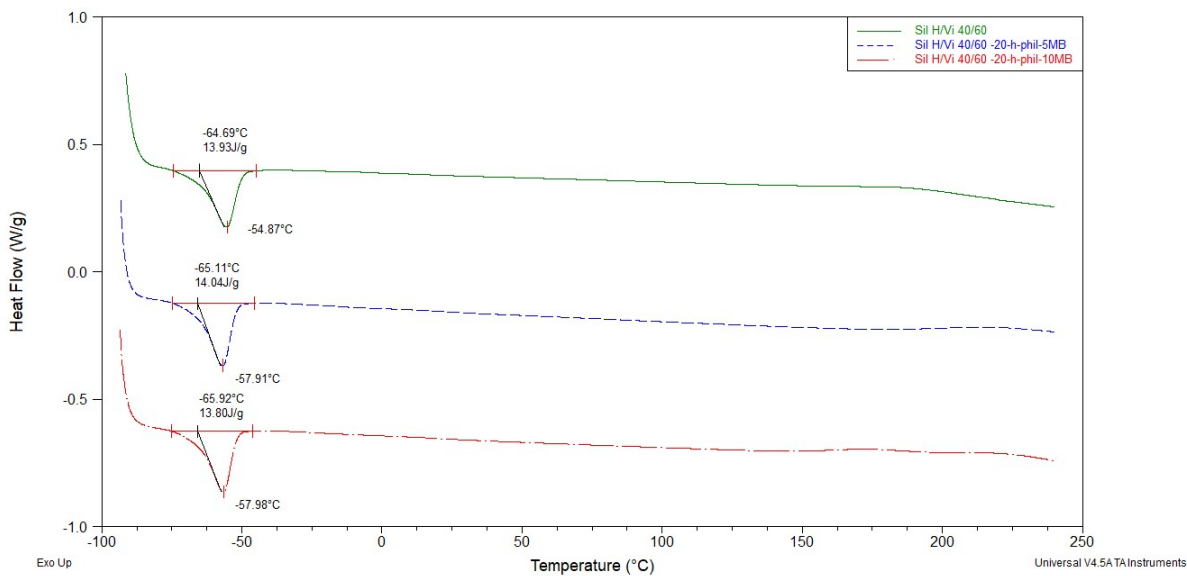
Kod uzoraka Sil H/Vi 60/40 dodatak vinilnog MB dovodi do dodatnog umreženja siloksanskih elastomera jer se u sistemu nalazi višak HPDMS. Zbog ovoga dolazi do povećanja vrednosti  $T_m$  kao i entalpije u odnosu na čist elastomer. Ovo povećanje je izraženije sa dodatkom 10 mas% MB jer se na ovaj način u reakcionu smešu unese više vinilnih MB siloksana koji mogu stupiti u reakciju sa HPDMS-om, slika 79.

Dodatkom MB kod nanokompozitnih siloksanskih mreža sa odnosom HPDMS/ViPDMS 50/50 ne dolazi do značajnijih promena u vrednostima  $T_m$  i entalpije topljenja jer je reakcija sa odnosom HPDMS/ViPDMS skoro kvantitativna pa dodatak vinilnog MB ne dovodi do dodatnog umrežavanja, niti pokazuje značajniji efekat plastifikacije s obzirom na pravilnost nastale mreže. Pri odnosu HPDMS/ViPDMS 40/60 dodatak MB dovodi do dodatnog smanjenje vrednosti  $T_m$  zbog efekta plastifikacije, jer dodatni MB nema sa čim da proreaguje, pa u sistemu ostaju u

velikom višku vinilni polisiloksani, Slika 80. Međutim, ovo dovodi do intenzivnijeg razdvajanja faza, što se vidi i na TEM snimcima, pa dolazi do povećanja vrednosti entalpije topljenja, jer se umreženi domeni lakše sada orijentišu.



Slika 79. DSC termogrami silikonskog elastomera (Sil H/Vi 60/40) i njegovih kompozita sa dodatkom masterbača i 1 mas% hidrofobnih nanočestica silicijum(IV)oksida



Slika 80. DSC termogrami silikonskog elastomera (Sil H/Vi 40/60) i njegovih kompozita sa dodatkom masterbača i 20 mas% hidrofobnih nanočestica silicijum(IV)oksida

Tabela 23. Rezultati DSC analize toplotnih svojstva siloksanskih elastomernih nanokompozita sa hidrofobnim punilima

Uzorci	$T_m$ , °C	Entalpija topljenja, J g <sup>-1</sup>
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob-5MB	-54	5.47
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob-5MB	-52	6.01
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-5MB	-52	5.68
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob-5MB	-49	6.74
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob-5MB	-49	5.21
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob-10MB	-53	4.39
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob-10MB	-52	5.89
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-10MB	-50	5.12
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob-10MB	-47	5.11
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob-10MB	-45	6.57
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob-5MB	-55.53	11.35
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob-5MB	-54.65	10.98
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-5MB	-51.08	10.12
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob-5MB	-51.65	11.11
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob-5MB	-50.87	10.06
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob-10MB	-55.21	10.98
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob-10MB	-54.98	11.35
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-10MB	-52.47	11.09
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob-10MB	-51.69	12.45
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob-10MB	-49.68	11.36
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob-5MB	-55.83	12.70
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob-5MB	-56.32	12.12
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-5MB	-56.11	12.91
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob-5MB	-57.50	13.33
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob-5MB	-59.22	13.48

Sil H/Vi 40/60-1-h-phob-10MB	-56.89	13.97
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob-10MB	-56.08	14.01
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-10MB	-57.12	14.13
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob-10MB	-57.58	12.77
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob-10MB	-57.98	12.98

Tabela 24. Toplotna svojstva nanokompozitnih siloksanskih elastomera sa hidrofilnim punilima

Uzorak	$T_m$ , °C	Entalpija topljenja, J g <sup>-1</sup>
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil-5MB	-56.25	6,35
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil-5MB	-57.09	7,98
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-5MB	-57.63	6,69
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil-5MB	-58.11	5,91
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil-5MB	-59.59	5,17
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil-10MB	-55.96	6.98
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil-10MB	-55.02	6.01
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-10MB	-56.87	6.55
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil-10MB	-58.93	5.68
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil-10MB	-61.28	5.32
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil-5MB	-56.98	11.68
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil-5MB	-56.27	12.91
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-5MB	-58.61	11.96
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil-5MB	-59.31	11.02
Sil H/Vi 50/50-20-h-phil-5MB	-59.71	11.35
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil-10MB	-56.26	12.98
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil-10MB	-57.98	10.96
Sil H/Vi 50/50-4-h-phil-10MB	-57.06	11.58
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-10MB	-56.75	11.61



Sil H/Vi 50/50-7-h-phil-10MB	-60.67	12.55
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil-5MB	-55.78	12.05
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil-5MB	-55.99	13.55
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-5MB	-56.71	13.89
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil-5MB	-58.08	14.73
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil-5MB	-57.91	14.04
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil-10MB	-56.89	13.69
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil-10MB	-56.08	14.98
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-10MB	-57.12	14.65
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil-10MB	-57.58	13.29
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil-10MB	-57.98	13.80

### **Analiza termičke stabilnosti siloksanskih elastomera TGA metodom**

Termogravimetrija (TGA) je pogodna metoda za procenu termičke stabilnosti polimera, pri čemu je za kompletnu analizu dovoljna miligramska količina uzorka. Termička stabilnost se može okarakterisati temperaturom početka razlaganja materijala pri nekoj programiranoj brzini zagrevanja, ali se kao karakteristične vrednosti mogu uzeti i temperature pri kojima dolazi do gubitka 10%, 20% ili 50% mase. Drugi način karakterisanja termičke stabilnosti uključuje određivanje kinetičkih parametara-energije aktivacije, konstanti brzine reakcije i reda reakcije procesa degradacije. Ovom analizom određuje se promena mase uzorka (gubitak ili porast mase) u funkciji temperature ili vremena. TGA se koristi za analizu sastava elastomernih smeša, pri čemu se dobijaju podaci o tipu makromolekula, vrsti punila, kao i ostalim aditivima.

Velike promene u fizičkim i hemijskim svojstvima mogu biti uočene kada se elastomerni materijali izlože visokim temperaturama i/ili vazduhu. Ove promene se mogu odvijati kroz tri karakteristična procesa: a) naknadno umrežavanje koje rezultira većom gustinom umreženja i povećanjem krtosti materijala kada nastaju dodatni čvorovi mreže; b) raskidanje lanaca i c) hemijska izmena u polimernom lancu uz formiranje polarnih ili drugih grupa. Termička energija potrebna za razbijanje polisiloksanske osnove, pod neutralnim pH uslovima, je mnogo veća nego kod većine ostalih polimernih materijala. Ova visoka jačina veze je posledica tipa veze koja se javlja između silicijuma i kiseonika. Simultana prisutnost „organskih” grupa pričvršćenih na

„neorganske” osnove daje siloksanima kombinaciju jedinstvenih svojstava i omogućuje njihovo korišćenje u područjima kao što su različite vazduhoplovne namene (niske i visoke temperaturne performanse), u elektronici (električna izolacija), zdravstvu (izvrsna biokompatibilnost) ili u građevinskoj industriji (otpornost na vremenske uticaje). Termičko razlaganje siloksana može biti izazvano različitim hemijskim procesima u zavisnosti od uslova sredine rada i to može biti povezano sa hidrolizom siloksanskih veza, razmenom siloksanskih veza, oksidacijom ugljovodoničnih grupa koje čine ukrštene veze, oksidacijom ugljovodoničnih bočnih grupa, depolimerizacijom, kondenzacijom silanolnih grupa, kao i formiranjem silikata. Ovi procesi mogu dovesti do smanjenja efikasnosti gustine umrežavanja, ali TGA samo otkriva gubitke mase zbog formiranja cikličnih jedinjenja (depolimerizacije) i drugih gasova nastalih usled oksidacije ugljovodoničnih-siloksanskih grupa.

Termogravimetrijska kriva ima samo jedan stepen (koleno), a kod složenijih procesa čak i više. Svakom procesu gubitka mase odgovara maksimum na krivoj brzine gubitka mase u funkciji temperature. Obično svaki od ovih procesa je nezavisan jedan od drugog i može se posmatrati zasebno.

Toplotna razgradnja elastomera na osnovu ViPDMS i HPDMS siloksanskih elastomera je višestepeni proces koji počinje na 350 °C i završava se na 700 °C. U tom temperaturnom intervalu dolazi do otkidanja dela lanca makromolekula koji sadrži siloksanski deo lanca elastomera.

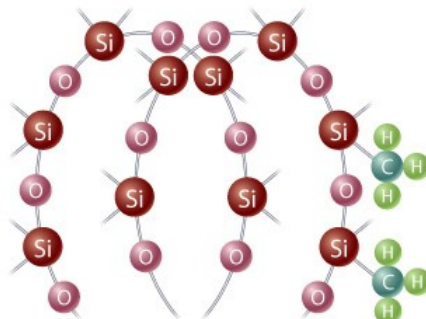
Prilikom zagrevanja nanočestica silicijum dioksida na 150 °C može doći do gubitka mase od oko 5% što znači da je došlo do desorpcije vode sa površine. Dehidratacija silanolnih grupa u intervalu od 400-700 °C takođe dovodi do manjeg gubitka mase. Daljim povišenjem temperature čestice ostaju nepromenjene do oko 800 °C kada dolazi do stapanja površina između čestica punila. Na toj temperaturi se nalazi tačka ostakljenja i mehanička čvrstoća čestica punila raste. Na temperaturi od oko 1200 °C dolazi to kristalizacije ( $T_c$ ) u kristobalit. Tačka topljenja je u temperaturnom interval od 1600-1700 °C.

Veza Si-O ( $450 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) je jača od C-C veze ( $350 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), što znači da se teže raskida. Ugao veze O-Si-O iznosi  $150^\circ$ . Snažna Si-O veza sama pomaže toplotnu i oksidativnu stabilnost siloksana. Zbog toga, količina toplotne energije potrebne za razbijanje polisiloksanske osnove, pod neutralnim pH uslovima, je mnogo veća nego kod većine ostalih polimernih materijala. Ova visoka jačina veze je posledica tipa veze koja se javlja između silikona i kiseonika. Ove orbitale

su sposobne da participiraju u  $\pi$  vezivanju sa ostalim atomima. U Si-O vezama, nedeljeni  $\pi$  elektroni kiseonika mogu se okupirati sa silikonskim 3d orbitalama.  $p\pi-d\pi$  vezivanje pokazuje delimični karakter duple veze, što omogućava veću jačinu veze. Dodatna podrška za neobičnu  $p\pi-d\pi$  pseudo duplu vezu je skraćivanje očekivane Si-O dužine veze. Aritmetička suma atomskih radijusa silicijuma (1,17 Å) i kiseonika (0,66 Å) pokazuje dužinu veze od 1,83 Å, dok je dužina koja je prihvaćena u literaturi značajno kraća 1,63 Å. Ovo tumačenje bi dovelo do zaključka da  $\pi$ -slična veza Si-O veze bi limitirala mobilnost vezanih atoma. Ipak, energetska rotaciona barijera oko Si-O veze je značajno niža ( $<0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) od većine ugljeničnih veza (C-C=15,1 i CO=11,3  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), delimično zbog visoke jonske prirode Si-O veze (40-50%). Silicijumovi atomi visoke elektropozitivne prirode (1,7 na Paulingovoj elektronegativnosti) povezani sa kiseoničnom visokom elektronegativnošću ( $\sim 3,5$ ) prave uverljivu procenu stabilnosti. Ipak, niže rotacione barijere nisu ograničene na Si-O veze. Si-C veze takođe pokazuju veću mogućnost rotacije (6,7  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) kad se porede sa ugljeničnim ekvivalentima (15,1  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Ovo se može pripisati delimično jonskom karakteru ( $\sim 12\%$  za Si-C) kovalentnih veza. Još jedan bitan faktor koji olakšava rotaciju je veliki ugao veze siloksanske osnove. Uobičajeno prihvaćeni uglovi veza zabeleženi u polisiloksanima su Si-O-Si  $\sim 144^\circ$  i O-Si-O  $\sim 110^\circ$ , dok C-Si-C ugao veze je  $111^\circ$ . Ovi široki uglovi smanjuju verovatnoću ograničenja sternih interakcija pri rotaciji i zbog toga dozvoljavaju manje energetske barijere. Sa manjim barijerama u rotaciji oko obe veze duž ose lanca i visećih R-Si grupa, siloksanski lanci podležu lakim segmentalnim pokretima. Ovo se reflektuje na mikroskopskom nivou ekstremno niskim temperaturama prelaska u staklasto stanje ( $-123^\circ \text{C}$  za PDMS). Dodatno, velike međulančane distance i molarni obimi  $\sim 75,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (što vodi ka visokoj permeabilnosti) siloksana, kao i niskih intermolekularnih sila, se obično manifestuje lakšom rotacijom veze i bočnih uglova.

Sekundarni rezultat neobičnih uglova veza koji se nalaze kod polisiloksana, posmatranje heličnih struktura sa šest ili sedam siloksanskih jedinica su potrebni da se kompletira svaki krug. Zbog velikih slobodnih prostora između lanaca dolazi do lake rotacije. Ovo uvijanje silikonske osnove se može objasniti intermolekularnim dipol-dipol interakcijama, koje su potrebne da bi se dostigao stalan dipolni momenat. Si-O veza je parcijalno jonska, što stvara velike dipole sa silikonskim atomom noseći pozitivno naelektrisanje. Visoko polarna Si-O veza formira jezgro, dok se nepolarni alkilni substituenti projektuju ka spoljnim površinama. Ovaj strukturalni efekat

može se pokazati koristeći sukcesivne -Si-O- Si-O-Si-O veze u energetski minimalizovanim kratkim poli(dimetilsiloksanskim) lancima (Slika 81).

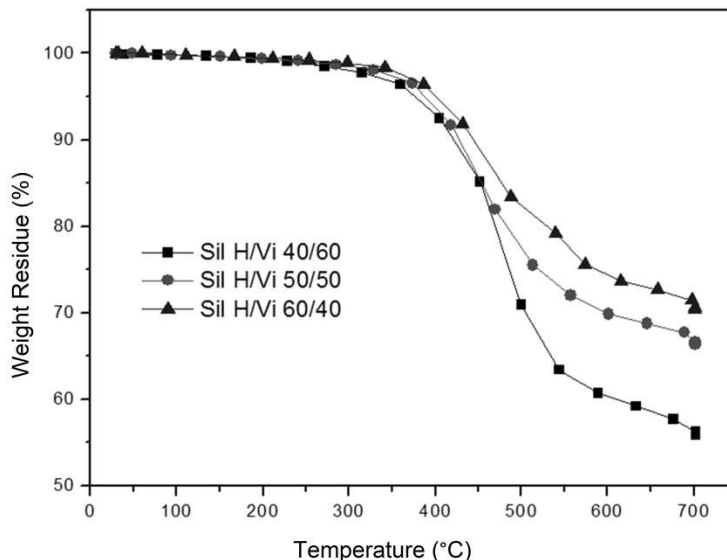


Slika 81. Struktura siloksanskih lanaca

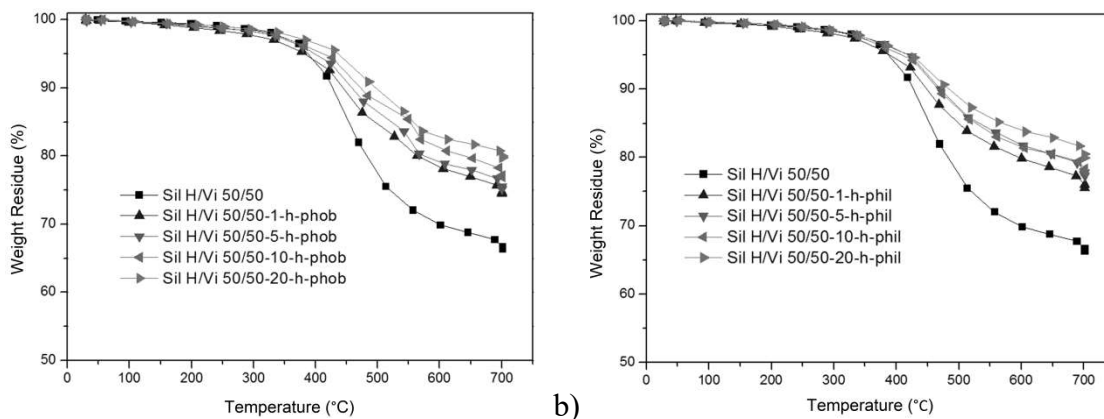
Helične strukture dozvoljavaju polisiloksanima nepolarni štiti koji okružuju delimično polarno Si-O jezgro. Ovo rezultuje u čudnoj kombinaciji površinskih osobina i osobina rastvora konzistentnom sa nepolarnim delovima (hidrofobnost, niska površinska energija, rastvorljivost u nepolarnim rastvaračima), dok jonsko jezgro ostaje podložno jonskim napadima (i kiselim i baznim).

Termička razgradnja siloksana može biti prouzrokovana različitim hemijskim procesima u zavisnosti od uslova okoline, a to može biti povezano sa hidrolizom siloksanskih veza, izmenom siloksanskih veza, oksidacijom ugljovodoničnih grupa koje formiraju umrežavanje, oksidacijom ugljovodonika iz bočnih grupa, depolimerizacijom, kondenzacijom silanola, kao i formiranjem silikata, što može dovesti do narušavanja fizičko-mehaničkih svojstava.

Termička stabilnost siloksanskih elastomernih uzoraka sa sadržajem divinil siloksana manjim od 60 mas% je gotovo identična, Slika 82. Termička razgradnja čistih elastomera započinje razgradnjom siloksan grupa na temperaturama višim od 350 °C, pri čemu je termička stabilnost Si1 H/Vi 40/60 elastomera najniža. To se očekuje zahvaljujući hemijskoj strukturi makromolekula vinil siloksana i zbog smanjenja sadržaja vodonik siloksana koji utiče na gustinu polimerne mreže. Sa povećanjem sadržaja hidrogen siloksana, porasla je i termička stabilnost elastomera, a ostatak na 700 °C takođe je porastao jer hidrogen siloksan ima nešto veći sadržaj Si.



Slika 82. Termogravimetrijska kriva siloksanskih elastomera na osnovu HPDMS/ViPDMS siloksana



Slika 83. Termogravimetrijska kriva siloksanskih elastomera i njihovih nanokompozita sa: a) hidrofobnim i b) hidrofilnim punilima

Korišćeni silicijum(IV)oksid kao punilo značajno poboljšava toplotnu stabilnost elastomernih nanokompozita na osnovu vodonik/vinil siloksana, Slika 83 i Tabela 25. Povećanje termičke stabilnosti je posledica povećane interakcije između silicijum(IV)oksida i silicijumske matrice, kao i zbog povećanog udela čestica silicijuma(IV)oksida. Uzorak koji sadrži 1 mas% hidrofobnog silicijum(IV)oksida nije pokazao značajne razlike u termičkoj stabilnosti u poređenju sa čistim siloksanskim elastomerom, dok svako naredno povećanje količine hidrofobnog silicijum(IV)oksida, pokazuje veću toplotnu stabilnost u poređenju sa polimernom

matricom, Slika 83a. Izrazitije poboljšanje termičke stabilnosti postignuto je najvećim udelom punila od 20 mas%, pri čemu je vrednost  $T_{ons}$  porasla za skoro 20 °C. Ovo objašnjava uticaj silicijum(IV)oksida na poboljšanje termičke stabilnosti elastomernih nanokompozita. Siloksanski kompoziti sa 20 mas% punila (hidrofobnog ili hidrofilnog) gube samo 20% svoje mase na temperaturi iznad 700 °C, što je ukazivalo da se ovi materijali mogu koristiti na veoma visokim temperaturama. Može se primetiti da je termička stabilnost elastomernih nanokompozita sa hidrofilnim silicijum(IV)oksidom veća u poređenju sa hidrofobnim. Razlike u termičkoj stabilnosti primećene su kao funkcija temperature kalcinacije koja može biti povezana sa fizičkim interakcijama siloksanskih lanaca sa silanolnim grupama (Si-OH) na površini silicijum(IV)oksida, u skladu sa brojem silanolnih grupa. Interakcije između siloksanske matrice i hidrofilnih punila treba da budu slabije u tim uslovima i olakšaju prenos toplote, povećavajući temperaturu razgradnje, Slika 83b. Mreža hidrofilnih punila, potvrđena TEM analizom prikazanom u narednom poglavlju ove disertacije, takođe je povećala vrednosti temperature razgradnje nanokompozitnog elastomera. Međutim, u svim slučajevima, interakcija punila i matrice ipak je povećala temperaturu raspadanja elastomernog nanokompozita. Termička stabilnost nanokompozitnog elastomera sa 20 mas% hidrofilnog punila bila je najveća u poređenju sa ostalim uzorcima. Može se primetiti da se termička stabilnost dobijenih elastomernih materijala značajno poboljšava dodavanjem nanopunila koji su industrijski prihvatljiva za određene vrste elastomera. Povećanje termičke stabilnosti nastaje usled snažne interakcije između punila i polimerne matrice, kao i zbog povećanog sadržaja funkcionalnih grupa silanola i siloksana unutar silicijum(IV)oksida.

Tabela 25. Rezultati TGA analize toplotnih svojstva siloksanskih elastomernih nanokompozita sa hidrofobnim punilima

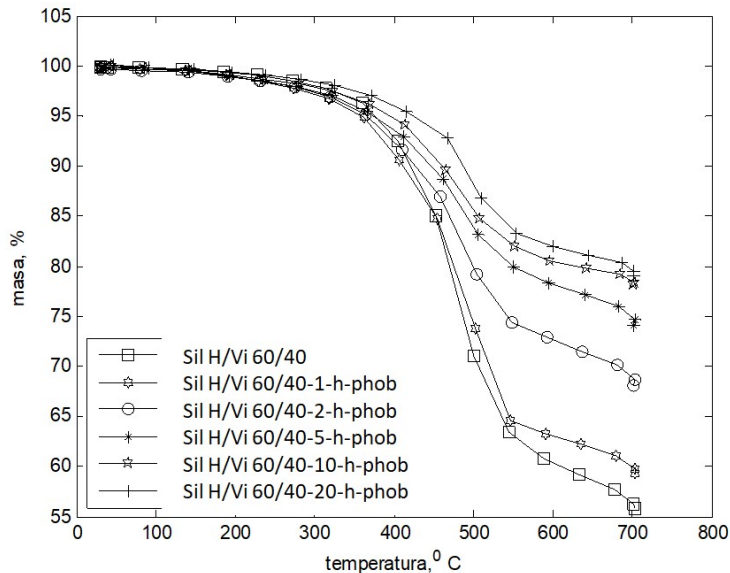
Uzorci	$T_{ons}$	$T_{der}$
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob	422	451,9
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob	431	453,8
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob	440	455,6
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob	449	457,8
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob	450	460,2

Sil H/Vi 60/40-1-h-phob-5MB	422	465,3
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob-5MB	425	467,8
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-5MB	438	470,2
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob-5MB	439	472,6
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob-5MB	455	519,6
Sil H/Vi 60/40-1-h-phob-10MB	450	469,9
Sil H/Vi 60/40-2-h-phob-10MB	455	472,4
Sil H/Vi 60/40-5-h-phob-10MB	460	474,8
Sil H/Vi 60/40-10-h-phob-10MB	461	477,5
Sil H/Vi 60/40-20-h-phob-10MB	465	525,2
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob	465	517,9
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob	455	474,7
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob	510	477,0
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob	511	484,1
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob	515	485,1
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob-5MB	460	484,1
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob-5MB	465	486,5
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-5MB	462	488,7
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob-5MB	470	491,1
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob-5MB	471	493,3
Sil H/Vi 50/50-1-h-phob-10MB	452	482,3
Sil H/Vi 50/50-2-h-phob-10MB	458	484,3
Sil H/Vi 50/50-5-h-phob-10MB	461	486,6
Sil H/Vi 50/50-10-h-phob-10MB	475	489,1
Sil H/Vi 50/50-20-h-phob-10MB	476	491,2
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob	455	488,3
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob	475	489,8
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob	478	490,6

Sil H/Vi 40/60-10-h-phob	480	491,7
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob	482	511,2
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob-5MB	455	498,0
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob-5MB	451	500,4
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-5MB	451	502,7
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob-5MB	455	504,8
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob-5MB	465	507,1
Sil H/Vi 40/60-1-h-phob-10MB	455	495,7
Sil H/Vi 40/60-2-h-phob-10MB	457	497,8
Sil H/Vi 40/60-5-h-phob-10MB	458	500,0
Sil H/Vi 40/60-10-h-phob-10MB	465	502,3
Sil H/Vi 40/60-20-h-phob-10MB	470	504,4

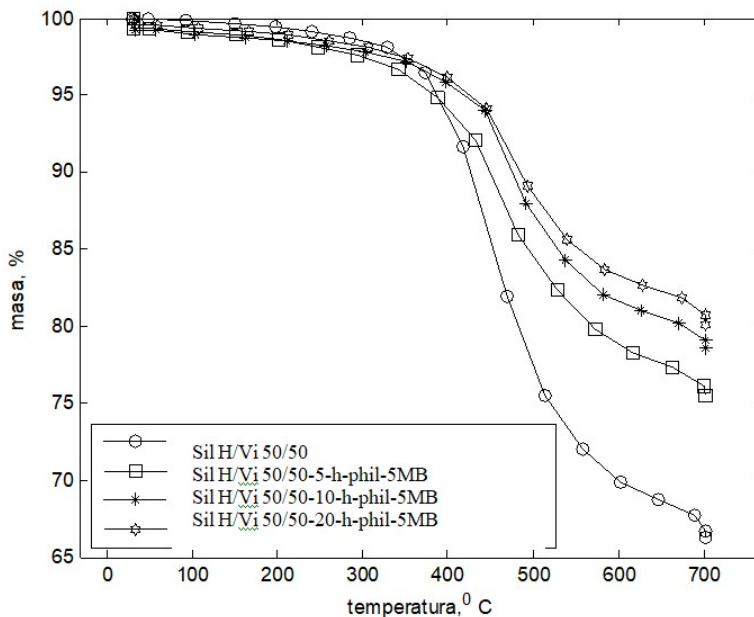
Kod sistema sa odnosom H/Vi 60/40, dodatak masterbača dovodi do povećanja toplotne stabilnosti dobijenih siloksanskih elastomera jer u sistemu ima H-siloksana u višku, pa dodatak vinilnog masterbača reaguje sa tim viškom i omogućava formiranje pravilnije umrežene strukture. Ovo dovodi do formiranja siloksanskih mreža sa smanjenom koncentracijom fraktala u mreži, što za posledicu ima povećanje toplotne stabilnosti sistema u poređenju sa odgovarajućim uzorcima bez masterbača. U prilog ovoj tvrdnji ide i dodatno povećanje toplotne stabilnosti dobijenih hibridnih materijala sa dodatkom 10 mas% MB, gde je efekat povećanja toplotne stabilnosti još izraženiji. Tako uzorak Sil H/Vi 60/40-1-h-phob ima  $T_{ons}$  422 °C, dok za uzorak Sil H/Vi 60/40-1-h-phob-10MB, sa dodatkom 10 mas% MB,  $T_{ons}$  vrednost iznosi čak 450 °C, uz povećanje od značajnih 28 °C. Isti trend je primećen i kod uzoraka sa dodatkom masterbača, odnosno da povećanje udela nanopunila povećava toplotnu stabilnost, što je prethodno već objašnjeno Slika 84.





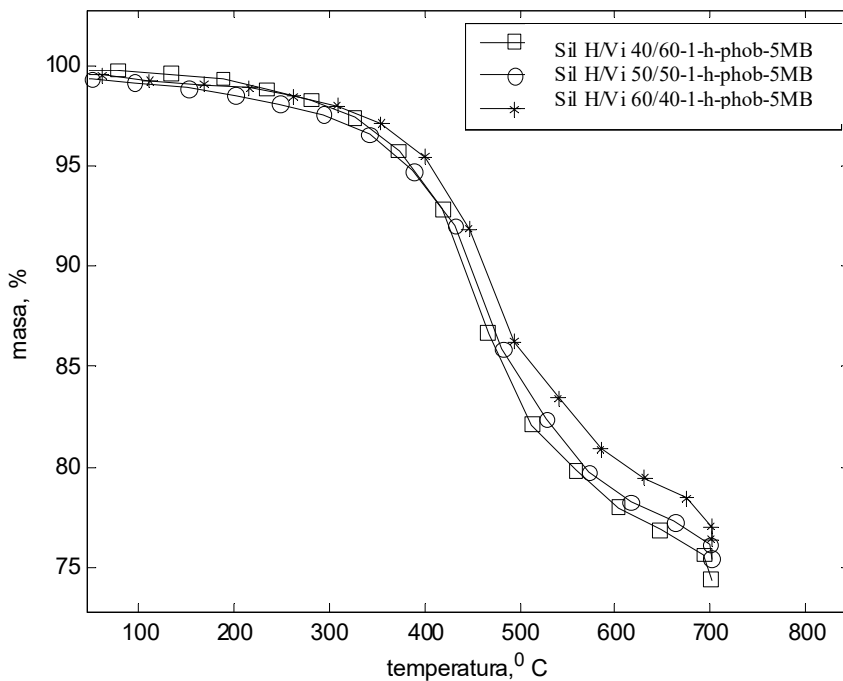
Slika 84. TG krive umreženih materijala dobijenih sa odnosom H/Vi 60/40 i različitim udelima hidrofobnih punila

Drugačije ponašanje se može zapaziti kod sistema sa odnosom H-Vi siloksana 50/50, gde dodatak vinilnog masterbača narušava stehiometriju i ostavlja vinilne siloksane u višku, slika 85. Ovo dovodi do smanjenja toplotne stabilnosti, jer se nestabilne C=C veze na povišenim temperaturama raspadaju, uz stvaranje radikala koji dodatno pospešuju termičku degradaciju siloksanskih elatomera. Tako uzorak Sil H/Vi 50/50-1-h-phob pokazuje vrednosti  $T_{\text{ons}}$  465 °C, dok Sil H/Vi 50/50-1-h-phob-10MB ima  $T_{\text{ons}}$  vrednost 452 °C.



Slika 85. TG krive siloksanskih elastomera dobijenih odnosom H/Vi 50/50 uz dodatak 5, 10 i 20 mas% punila i 5 mas% MB

Serijsa sa odnosom H/Vi 40/60 koja u formulaciji već ima višak divinil siloksana, ne pokazuje značajna odstupanja vrednosti toplotne stabilnosti sa dodatkom masterbača. U samoj reakcionoj smeši je na početku dodat višak divinil siloksana, pa dalji dodatak vinilnih masterbača ne pokazuje značajnije odstupanje od siloksanskih elastomera. Ali i u ovoj seriji povećanje udela nanopunila povećava toplotnu stabilnost, Slika 86.



Slika 86. TG krive nanokompozitnih siloksanskih elastomera sa različitim odnosima HPDMS/ViPDMS i sa dodatkom 5 mas% MB

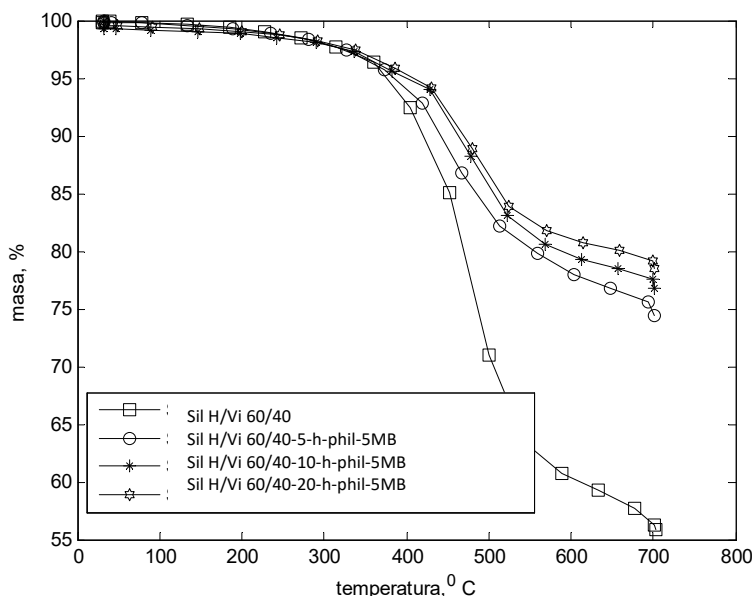
Tabela 26. Toplotna svojstva nanokompozitnih siloksanskih elastomera sa hidrofilnim punilima

Uzorak	T <sub>ons</sub>	T <sub>der</sub>
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil	432	499,0
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil	441	501,1
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil	448	503,3
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil	455	505,6
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil	459	508,0
Sil H/Vi 60/40-1-h-phil-5MB	450	488,5
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil-5MB	455	490,6
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-5MB	440	492,6
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil-5MB	462	496,6
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil-5MB	465	514,6

Sil H/Vi 60/40-1-h-phil-10MB	460	495,0
Sil H/Vi 60/40-2-h-phil-10MB	450	497,5
Sil H/Vi 60/40-5-h-phil-10MB	430	499,6
Sil H/Vi 60/40-10-h-phil-10MB	465	501,6
Sil H/Vi 60/40-20-h-phil-10MB	465	503,6
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil	455	475,7
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil	458	478,0
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil	465	480,4
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil	466	483,2
Sil H/Vi 50/50-20-h-phil	472	485,4
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil-5MB	444	471,9
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil-5MB	449	474,1
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-5MB	450	476,4
Sil H/Vi 50/50-10-h-phil-5MB	460	478,7
Sil H/Vi 50/50-20-h-phil-5MB	464	480,9
Sil H/Vi 50/50-1-h-phil-10MB	440	460,2
Sil H/Vi 50/50-2-h-phil-10MB	452	508,0
Sil H/Vi 50/50-4-h-phil-10MB	435	464,8
Sil H/Vi 50/50-5-h-phil-10MB	448	472,2
Sil H/Vi 50/50-7-h-phil-10MB	450	474,9
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil	450	477,7
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil	458	479,8
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil	465	481,8
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil	470	484,2
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil	472	486,3
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil-5MB	448	483,3
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil-5MB	460	485,4
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-5MB	462	487,7

Sil H/Vi 40/60-10-h-phil-5MB	462	490,0
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil-5MB	475	492,6
Sil H/Vi 40/60-1-h-phil-10MB	450	477,2
Sil H/Vi 40/60-2-h-phil-10MB	461	480,1
Sil H/Vi 40/60-5-h-phil-10MB	464	482,6
Sil H/Vi 40/60-10-h-phil-10MB	440	460,6
Sil H/Vi 40/60-20-h-phil-10MB	458	462,6

U slučaju korišćenja hidrofilnih punila može se izvesti isti zaključak o povećanju toplotne stabilnosti sintetisanih siloksanskih elastomera dodatkom nanopunila, Tabela 26. pri čemu je u svim serijama najveće povećanje toplotne stabilnosti zabeleženo za uzorke sa najvećim udelom punila (20 mas%). Takođe, do istog ponašanja dolazi i kada se u sistem doda MB, pri čemu se najveće poboljšanje postiže u sistemu H/Vi 60/40, Slika 87, zbog objašnjenog mehanizma delovanja vinilnog masterbača. U sistemu sa H/Vi 50/50 dodatak masterbača smanjuje toplotnu stabilnost, dok u sistemu sa H/Vi 40/60 nema velikog uticaja, kako je to i objašnjeno kod sistema sa hidrofobnim punilima.

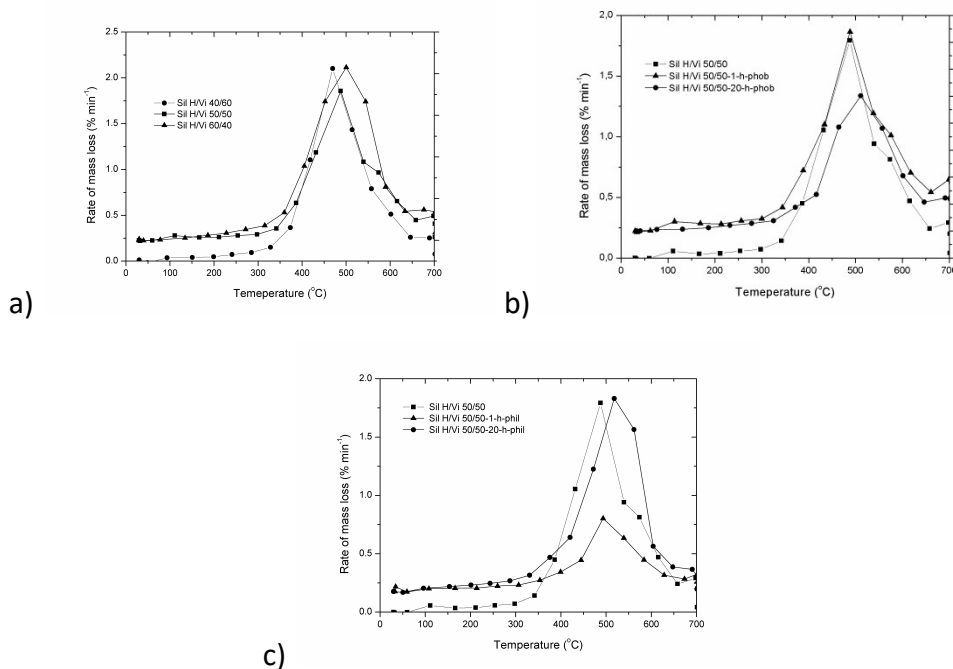


Slika 89. TG krive umreženih materijala dobijenih sa odnosom H/Vi/ 60/40, različitim udelima hidrofilnog punila i 5 mas%MB

Toplotna stabilnost hibridnih elastomernih uzoraka povećavava se u odnosu na umreživački sistem koji ne sadrži punilo i MB. Povećanjem udela punila dolazi do veće toplotne postojanosti između svih serija umreživačkih sistema koje sadrže hidrofilno punilo i dolazi do povećanja toplotne stabilnosti u odnosu na sistem koji sadrži samo MB. Primećuje se znatno veći ostatak mase u odnosu na umrežene elastomere koji ne sadrže punilo. Može se primetiti da umreženi elastomerni nanokompoziti imaju slične vrednosti toplotne stabilnosti kao i umreženi sistemi dobijeni sa istim odnosima siloksanskih elastomera sa 5% dodatog MB i istim udelima punila. Ovo se može objasniti sličnom disperzijom nanočestica punila i njihovom interakcijom sa ansamblima makromolekula siloksana. Značajno poboljšana svojstva siloksanskih elastomera se mogu očekivati u strukturi u kojoj su nanočestice uniformno dispergovane u polimernoj matrici, što se može potvrditi TEM analizom. Sa TEM snimaka prikazanih u narednom poglavlju, može se uočiti da je i hidrofilni  $\text{SiO}_2$  imao stabilnu i uniformnu disperziju. Razlike u termičkoj stabilnosti su posmatrane kao funkcija temperature kalcinacije koja može biti povezana sa fizičkim interakcijama lanaca siloksanskih elastomera sa silanol grupama (Si-OH) na površini silicijum(IV)oksida, s obzirom na broj silanolnih grupa. Očekuje se da će površina silicijum(IV)oksida smanjiti još više toplotnu stabilnost elastomernih nanokompozita. Interakcije između siloksanskih matrica i punila trebaju biti slabije pod ovim uslovima. Međutim, u svim slučajevima, interakcija punila sa matricom je ipak povećala temperature razlaganja elastomernih nanokompozita. Mehanizam koji je prethodno predložen za poboljšanu toplotnu stabilnost siloksana sa nanopunilom degradiran je reakcijom depolimerizacije silanol grupa na punilu. Formulacije već sa 1% nanopunila imaju veće vrednosti toplotne postojanosti od uzorka koji ne sadrži nanopunilo, što se takođe objašnjava pojačanom interakcijom između silicijum(IV)oksida i siloksanske matrice. Takođe, kod nanokompozitnog elastomera sa 20% hidrofilnog silicijum(IV)oksida toplotna stabilnost je povišena.

Diferencijalne termogravimetrijske krive sintetisanih siloksanskih elastomera i njihovih nanokompozita sa hidrofobnim i hidrofilnim napunilima prikazane su na Slici 90. Pokazano je da svi sintetisani uzorci imaju jednostepenu razgradnju tokom programiranog zagrevanja. DTG krive imaju slične oblike za uzorke sa različitim odnosima HPDMS/ViPDMS siloksana koji deluju na vodonik i vinil, a maksimumi pikova se pomeraju ka većim vrednostima temperatura s povećanjem sadržaja punila u elastomerima. Takođe, povećanje količine nanočestica silicijum-dioksida u siloksanskoj matrici izaziva pomeranje ovih pikova termičke degradacije na 511 °C i

517 °C, za uzorke sa hidrofobnim i hidrofilnim napunilima, koji su veći od vrednosti čistih elastomera (487 °C) (Sl. 8b i 8c). Ove karakteristične temperature na maksimumima DTG, koje su premeštene na veće vrednosti, verovatno se mogu pripisati jačoj interakciji između polidimetilsiloksana i silicijum(IV)oksidnih nanočestica [212].

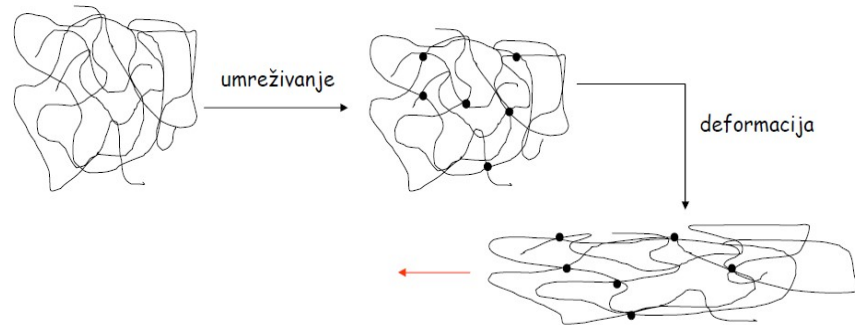


Slika 90. DTG krive a) siloksanskih elastomera i b) njihovih nanokompozita sa hidrofobnim i c) hidrofilnim punilima

Može se primetiti da se termička stabilnost dobijenih elastomernih materijala značajno poboljšava dodavanjem nanopunila koji su industrijski prihvatljivi za veći broj elastomernih materijala. Povećanje termičke stabilnosti nastaje usled snažne interakcije između silicijum(IV) oksida i polimerne matrice, kao i zbog povećanog sadržaja i interakcija između funkcionalnih grupa silanola i siloksana unutar silicijum(IV) oksida.

Primećuje se da umreženi elastomeri sa 20% silicijum dioksida i 10% MB, imaju veće toplotne postojanosti i veće toplotno odstupanje od svih prethodnih umreživačkih sistema koji sadrže vinil siloksana manje od 60%, a takođe i bolji rezultat u odnosu na sisteme koji sadrže samo 5%MB, a toplotna postojanost je poboljšana u poređenju sa umreživačkim sistemima koji sadrže samo punilo u odnosima siloksana 40/60. Ovo se može objasniti projektovanjem sirovinskog sastava elastomernih umreženih materijala kojima će biti poboljšana svojstva, pa se morala odabrati

povoljna kombinacija prekursora mreža i sa strukturnog i sa tehnološkog aspekta. Budući da je ViPDMS elastomer kao prekursor mreže nezasićen i MB sadrži dodatne interakcije vinila dvostruke veze koje omogućavaju naknadno umrežavanje (povećanu gustinu umreženja), možemo reći da je došlo do veće gustine umrežavanja i sprečavanja klizanja jedne makromolekule pokraj druge, što omogućava elastičnu deformaciju (Slika 91).



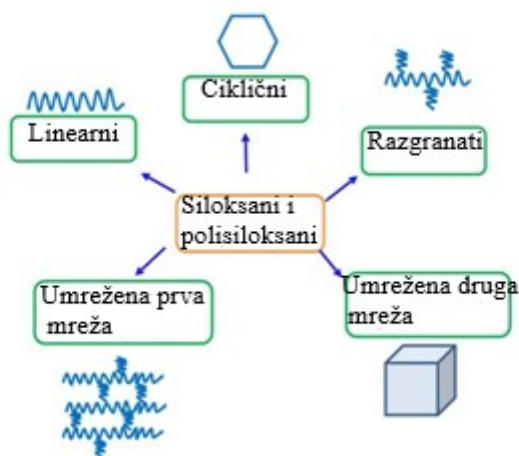
Slika 91. Prikaz umrežavanja i deformacije materijala



## Analiza morfologije siloksanskih elastomera

Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) može poslužiti kao metoda proučavanja površine materijala radi boljeg razumevanja strukturnog rasporeda punila u umreženim sistemima. Dobro je poznato da struktura faza u smešama elastomera zavisi od nekoliko faktora, uključujući karakteristike površina elastomera, udeo svakog elastomera u smeši HPDMS i ViPDMS siloksana, viskoznost komponenti, kao i proces umešavanja. Ogroman je izazov predvideti i ustanoviti najosnovnije strukture silikona koje imaju bezbrojne mogućnosti i koje moraju biti potvrđene raznim metodama kako bi se uverili u kompatibilnost samih molekula.

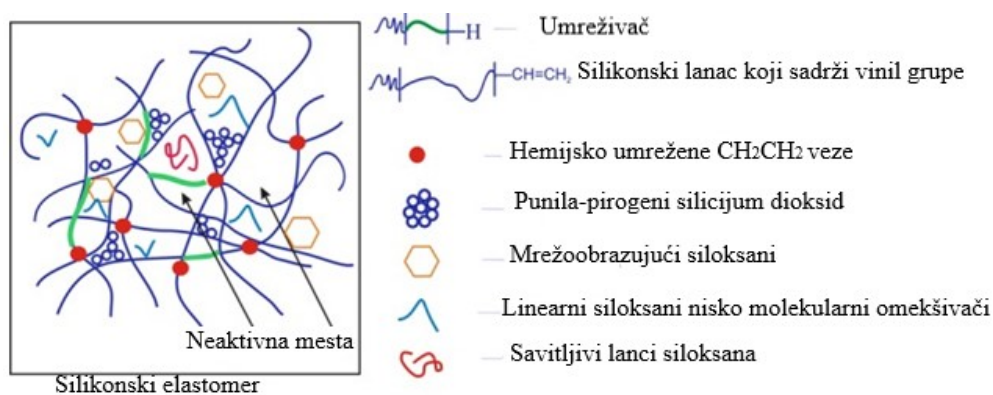
Slika 92 prikazuje strukture siloksanskih materijala koje se koriste za stvaranje direktnih Si-O, Si-H, Si-Vi veza koje se koriste u procesu umrežavanja.



Slika 92. Osnovne strukture siloksana

Sa Slike 93 možemo videti da duži lanci mogu formirati tzv. zamke za jedinjenja male molekulske mase (sa kratkim lancima). Ovo je moguće zbog činjenice da su kratki i dugi lanci hemijski kompatibilni jedni sa drugima. Zbog specifičnosti reakcije sinteze siloksana, koja je uzrok stvaranja lanaca sa različitim brojem strukturnih jedinica u molekuli, dobijeni proizvod treba tretirati ne kao specifično jedinjenje, već kao smešu polimera, oligomera i čak i jedinjenja male molekulske težine različite dužine lanca i samim tim različite molekulske težine. Iako u svakom uzorku nakon sinteze preovlađuje frakcija određenog stepena polimerizacije, koja se takođe naziva i dominantna frakcija, postoji mogućnost pojave niske molekularne kontaminacije.

Sinteza siloksanskih elastomera uključuje proces vulkanizacije kao rezultat umrežavanja linearnih siloksanskih polimera, tzv. reaktivnih polimera. Proces umrežavanja uključuje konverziju linearnih polimernih molekula u prostornu makromolekulu, što je posledica unakrsnih veza, tzv. mostova (čvorova) i formiranja veza između njih. Delovi A i B pojedinačnih komponenti doprinose hemijskim reakcijama koje dovode do umrežavanja gume. Umreživač je multifunkcionalni H-polisiloksan, a druga komponenta je osnovni siloksan polimer sa vinil grupama (-CH=CH<sub>2</sub>-). Mešanje dve komponente A i B prati reakcija brzog umrežavanja (hidrogensiloksanizacija). To uključuje vezivanje jednog molekula na drugi, što rezultira samo jednim proizvodom, bez nus-produkata. Reakcija poliadiacije Si-H veza na vinilne grupe rezultira formiranjem brojnih mostova ugljovodonika koji povezuju lance polisiloksana. Ovo je vrsta umrežavanja sa učešćem njihovih krajeva (krajnje povezivanje) [213].



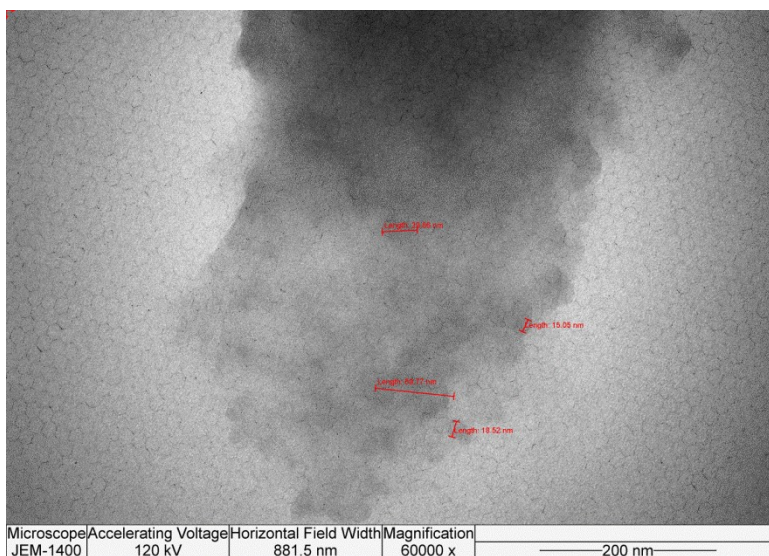
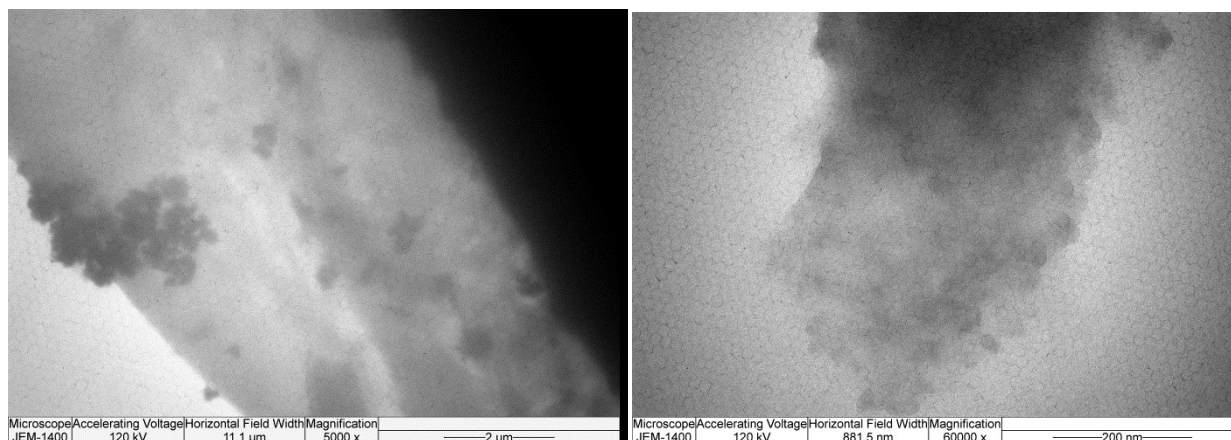
Slika 93. Prikaz strukture siloksanskih lanaca u mreži elastomera

To se objašnjava nekompatibilnošću samih elastomera, ali zbog istih struktura osnovnog lanca postoji veoma dobra mešljivost siloksanskih elastomera. Kod siloksanskih polimernih smeša najveća prednost je “ravnotežna” mešljivost ili rastvorljivost polimernih komponenti jedne u drugoj. Za predviđanja mešljivosti koriste se tzv. Hildenbrandovi parametri rastvorljivosti. Prema ovom pristupu, dva polimera su mešljiva ako im se unutrašnji pritisci poklapaju ili su bliski po vrednostima. Time se potvrđuje pravilo rastvaranja, odnosno da se neka supstanca bolje rastvara u rastvaraču slične strukture (slično se u sličnom rastvara) [214]. Postoje različite metode za određivanje heterogenosti binarnih sistema, odnosno delimične rastvorljivosti jednog polimera u drugom na molekulskom nivou, kao što je npr. diferencijalna skenirajuća

kalorimetrija. Mešljivost takvih smeša treba ispitivati tek nakon određivanja njihove homogenosti. Da bi smeše različitih kaučuka bile mešljive potrebno je zadovoljiti niz uslova: približna rastvorljivost komponenti; približne  $T_g$  vrednosti; slično reološko ponašanje; slične vrednosti za molekulsku masu između dva čvora umreženja ( $M_c$ ); približno ista raspodela molekulskih masa; slične molekulske strukture kaučuka itd. Siguran način za određivanje mešljivosti je određivanje temperature prelaska u staklasto stanje. U slučajevima idealne mešljivosti polimera vrednost za  $T_g$  polaznih polimera se nalazi na sredini. Kod polimernih smeša koje pokazuju jednu vrednost za  $T_g$  govori se o mešljivosti ili molekulskoj homogenosti. Kod nemešljivih smeša postoje dve vrednosti za  $T_g$ . Ako se uzme u obzir gustina veza, onda će okrugla forma (sfera) sa malim poluprečnikom posedovati oko 40 veza, što znači da će oko 40 veza datoj vezi biti prostorno bliže nego njen prvi sused. Uopšte, broj prostornih susednih veza (topoloških) unutar delovanja date veze zavistan je od dužine lanca, odnosno od gustine veza i konformacijskih karakteristika lanaca, tj. od prosečne vrednosti kvadrata rastojanja između krajeva lanaca. Razlikovanjem susedne veze i topološki susedne veze znatno se menja slika o strukturi elastomernih materijala. Klasična slika mreže kao trodimenzionalne topološki uređene strukture ne razlikuje te dve susedne veze i datoj vezi najbliža veza je ujedno i najbliža topološka veza. Zbog prostornih interpenetracija topoloških domena, elastomerni materijali u stvari predstavljaju topološki neuređene strukture i upravo na tome se temelje novije teorije gumaste elastičnosti (Florijeva teorija gumolike elastičnosti).

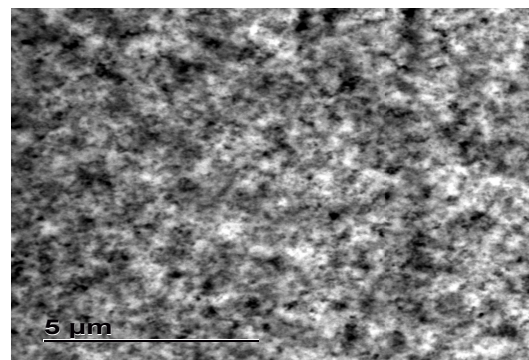
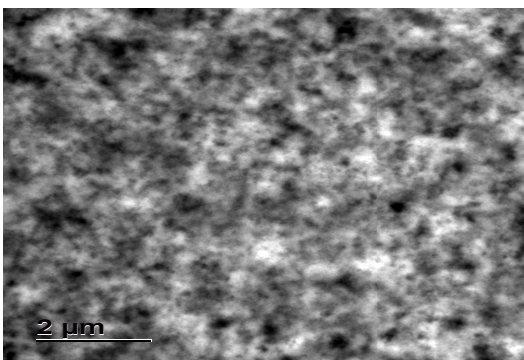
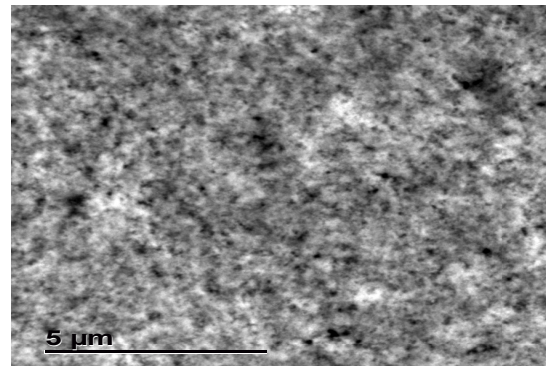
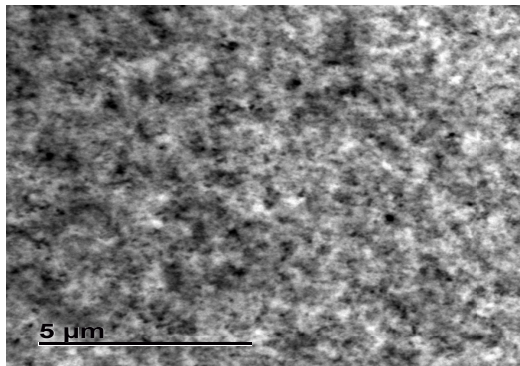
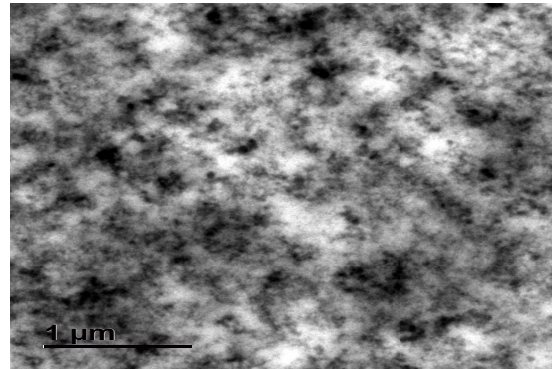
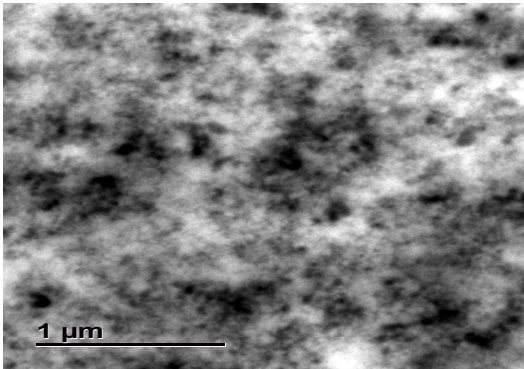
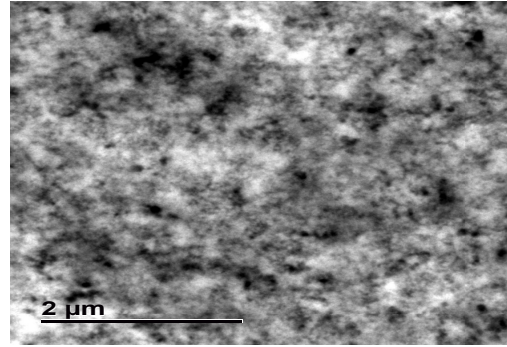
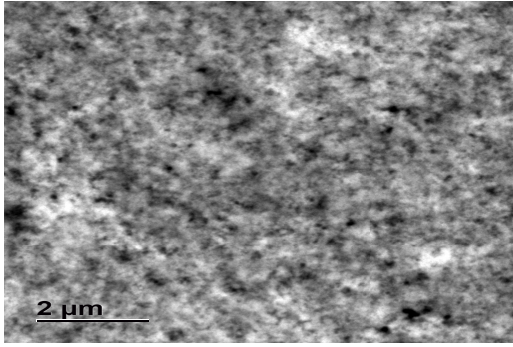
Prema literaturi na osnovu istraživanja na materijalima sa različitim prekursorima mreža ustanovljeno je da se pokretljivost ansambla makromolekula oko čestica nanopunila menja, čime se objašnjava uticaj ojačanja. Već u postupku umešavanja punila i prekursora mreža dolazi do smanjene pokretljivosti u „kori“ između čestica punila, dolazi do smanjenja rastojanja između njih, što vodi do stvaranja „mreže punila“ u elastomernoj matrici.

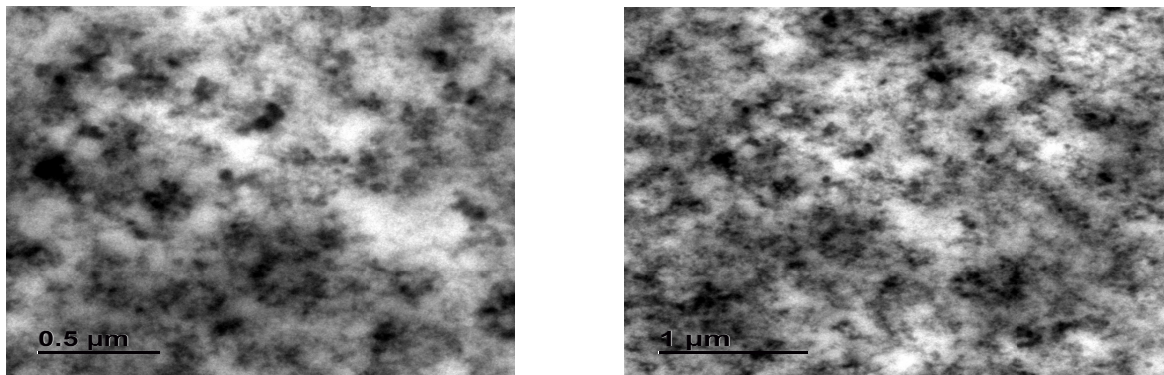
Kao jedna od metoda koja daje dovoljno informacija o topologiji i raspodeli punila u polimernoj matrici je TEM mikroskopija. Ova metoda se zasniva na analizi jako tankih slojeva materijala koji se bombarduju elektronima visoke energije koji se zatim detektuju i prikazuju topološku sliku analiziranog uzorka. Kod elastomernih materijala, kakvi su siloksanski elastomeri, pravi izazov predstavlja dobijanje tankih filmova uzorka koji su podesni za analizu, a takođe i elastično svojstvo samog siloksana ometa dobijanje slika dobre rezolucije, Slika 94.



Slika 94. TEM snimci elastomera HMPSi i ViPDMSi 50/50 sa 20% hidrofobnog punila i 10% MB snimljenih na uređaju JEM-1400, korišćenjem bakarnih mrežica

Sa Slike 95 se uočava da nije dobijena dovoljna rezolucija i vidljivost čestica i da se na pojedinim mestima uočava raspon čestica od 15-90 nm. Slike potvrđuju da se prisustvo  $\text{SiO}_2$  registruje u vidu njihovih aglomerata koji nisu velikih veličina, sa dobrom homogonešću polimerne matrice oko čestica  $\text{SiO}_2$ . Prisustvo  $\text{SiO}_2$  punila se registruje u vidu delimično dobre disperzije i rasporeda čestica u matrici siloksanskog kompozita. Primećuje se manja ili veća penetracija siloksanske matrice među agregatima i aglomeratima punila.



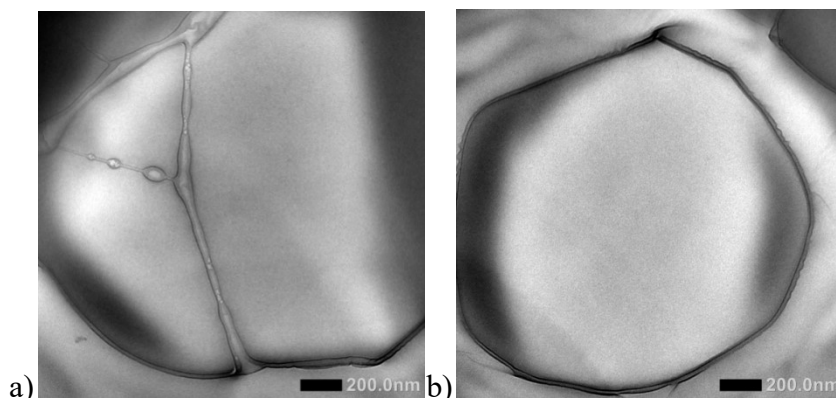


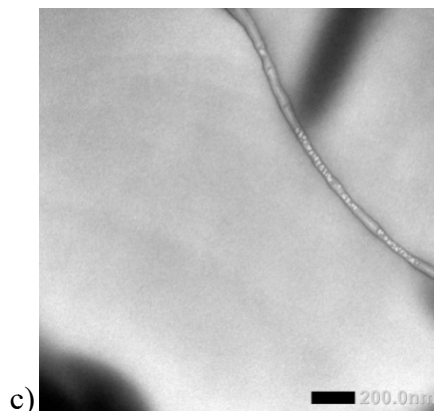
Slika 95. TEM snimci elastomera HPDMS i ViPDMS 50/50 sa 20% hidrofobnog punila i 10% MB snimljenih na uređaju Philips CM 100 (100 kV)

Uzorci koji su sečeni staklenim nožićima bez adekvatne pripreme, jer su elastomeri imali deblji sloj na nosećim mrežicama, takođe nisu dali dobre rezultate. Tanji odresci uzoraka su ključni korak za veoma kvalitetne snimke i jasnije slike.

Sa prethodnih slika možemo videti čestice silicijum dioksida koje su pravilno dispergovane, ali zbog debljine uzorak nije transparentan za elektrone (osim na krajnjem rubu). Svi prikazani snimci su pokazali da je TEM analiza sintetisanih uzoraka vrlo izazovna, kako zbog svojstava matrice tako i veličine čestica punila, pa je nastavak analize urađen u Centru za nanomikroskopiju Alto Univerziteta u Finskoj.

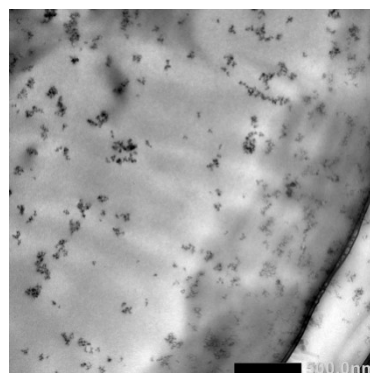
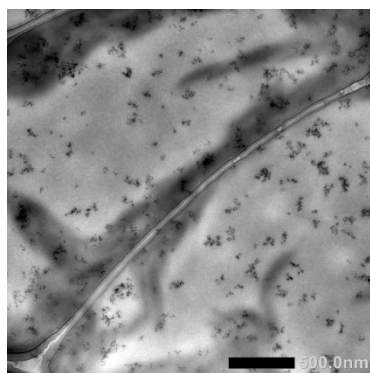
TEM snimci siloksanskog elastomera prikazani su na Slici 96, gde se jasno primećuje razdvajanje faza HPDMS i ViPDMS siloksana. Rezultati mehaničke i termičke analize siloksanskih elastomera potvrdili su fazno razdvajanje i uticaj vodonik siloksana na svojstva finalnog elastomernog materijala.

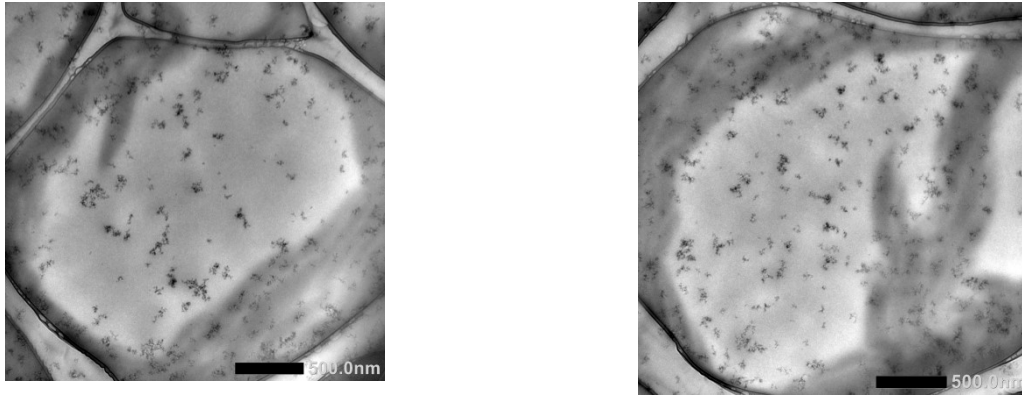




Slika 96. TEM snimci: a) elastomera H/Vi 60/40, b) H/Vi50/50 i c) H/Vi 40/60 bez punila i bez MB

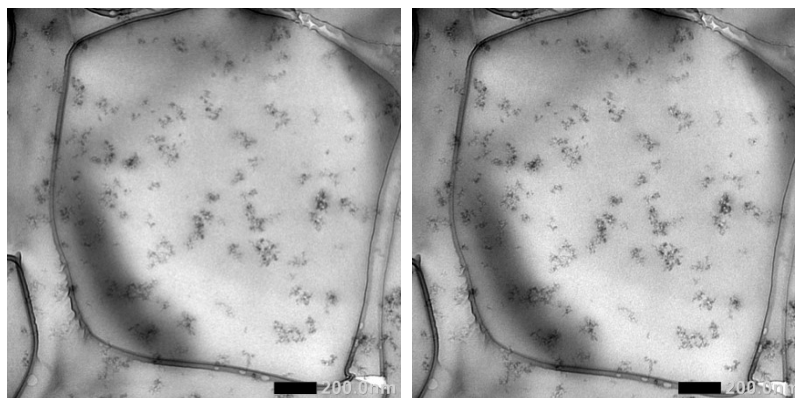
Upoređivanjem morfologije površine preloma umreženih materijala sa dodatkom MB uočava se prisustvo  $\text{SiO}_2$  punila u vidu sitnih tačkica na površini uzorka. Ovo je i očekivano pošto je pri umešavanju korišćen MB koji u sebi ima dodat hidrofobni silicijum dioksid, koji usled iste hemijske strukture sa matricom ostvaruje veoma dobar raspored punila bez prisustva aglomerata. Čestice su ravnomerno raspoređene, što pokazuje da je primenjena metoda sinteze siloksanskih elastomera optimalna. Prisustvo nehomogenih čestica u umreženom materijalu praktično ne postoji, takođe ne uočavaju se ni praznine ni mikropukotine, što nam pokazuje da dodatak vinila u MB dodatno pravi homogenije strukturne mreže koje doprinose boljim mehaničkim svojstvima umreženih materijala, Slika 97.





Slika 97. TEM snimci elastomera H/Vi 60/40 bez punila i sa 10% MB

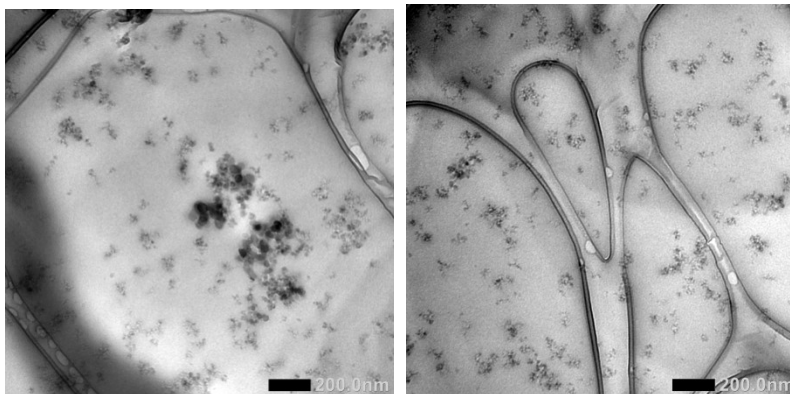
Umreženi elastomerni nanokompoziti sa 1 mas% hidrofobnog punila imaju ravnomernu raspodelu nanopunila u matrici, slika 98. Dodatne interakcije punilo-punilo i punilo-polimer su imale dodatne adhezije koje su pokazale pozitivno dejstvo na termičke osobine ovih kompozita.



Slika 98. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 1% hidrofobnog punila

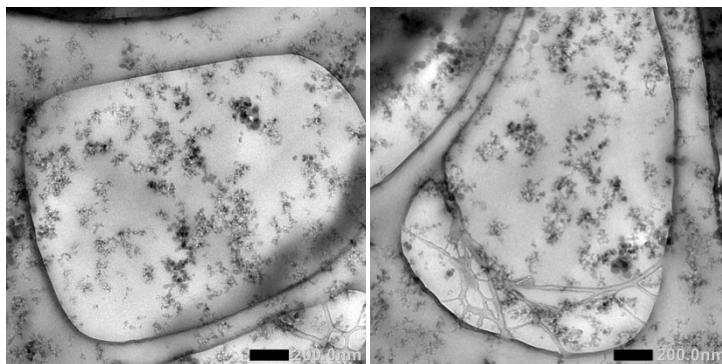
Dodatak masterbača, koji u sebi sadrži znatno veće čestice  $\text{SiO}_2$  dovodi do stvaranja aglomerata, koji su vidljivi na Slici 99. Ti aglomerati se javljaju i zbog slabije kompatibilnosti punila iz masterbača i dodatih punila, što će i na narednim slikama biti potvrđeno.





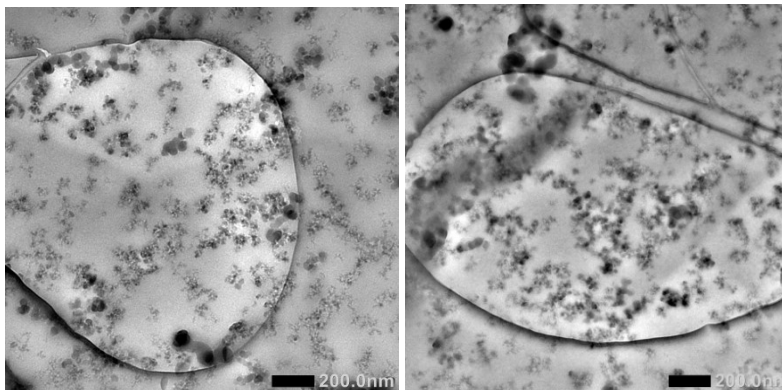
Slika 99. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 1% hidrofobnog punila i sa 10% MB

Siloksanski elastomerni nanokompoziti sa 10 mas% punila pokazuju takođe ravnomernu raspodelu punila, ali se primećuje gušće pakovanje čestica u polimernoj matrici, Slika 100. Dodatne interakcije punilo-punilo i punilo-polimer su izazvale dodatne adhezije koje su pored pozitivnog dejstva na termičke osobine, pokazale i pozitivan uticaj na mogućnosti primene ovih materijala pri težim eksploatacionim uslovima rada. Kako se na površini čestica punila nalaze hidrofobne siloksan grupe, dolazi do jakih fizičkih veza i interakcija punilo-punilo koje imaju važnu ulogu u brzini umešavanja i umrežavanja ovih prekursora mreža.



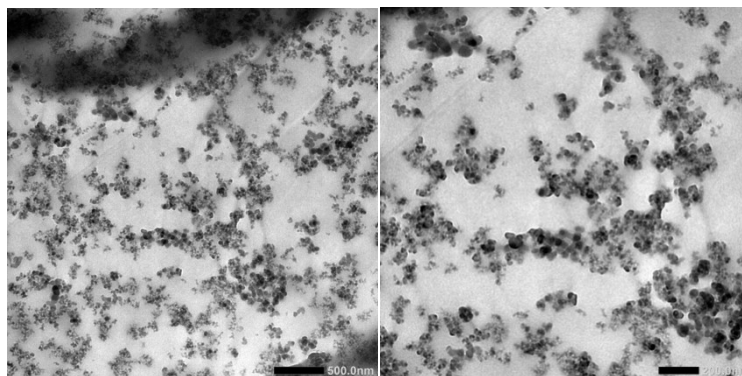
Slika 100. TEM snimci elastomera H/ViPDMSi 50/50 sa 10% hidrofobnog punila

Kao i kod sistema sa 1 mas% punila i u slučaju dodatka 10 mas% punila masterbač stvara dodatne agregate, koji se jasno mogu uočiti na TEM snimcima, Slika 101.



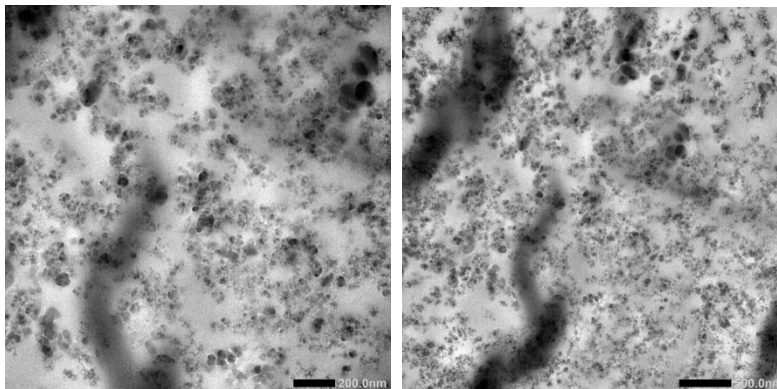
Slika 101. TEM snimci elastomera H/ViPDMSi 50/50 sa 10% hidrofobnog punila i sa 10% MB

Kod siloksanskih elastomernih nanokompozita sa većim sadržajem hidrofobnih punila (20 mas%) nije primećeno stvaranje većih aglomerata, tj. potvrđena je dobra disperzija punila unutar matrice, Slika 102. U postupku umešavanja punila i prekursora mreža dolazi do smanjene pokretljivosti u „kori“ između čestica punila i do izraženijeg zapetljavanja lanaca, što dovodi do smanjenja rastojanja između čestica punila i do stvaranja „mreže punila“ u elastomernoj matrici, što se u ovom slučaju nije desilo. Sa teoretskog aspekta, usled male veličine čestica i visoke specifične površine punila, očekiva se stvaranje velikih agregata. U ovom kompozitu nije primećeno stvaranje većih aglomerata, tj. potvrđena je dobra disperzija punila unutar matrice, što je još jedan dokaz da istovetna struktura punila sa siloksanskom matricom ne dovodi do stvaranje mreže punila i dobre distribucije punila u matrici.



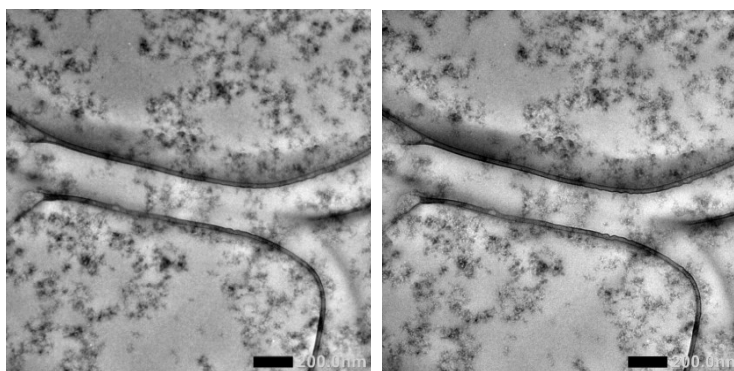
Slika 102. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 20% hidrofobnog punila

Dodatak masterbača i 20 mas% silicijum(IV)oksida dovodi do stvaranja značajnijih aglomerata, ali su oni odvojeni mrežom dodatih punila i na taj način omogućavaju dobru disperziju punila u siloksanskoj matrici, Slika 103.



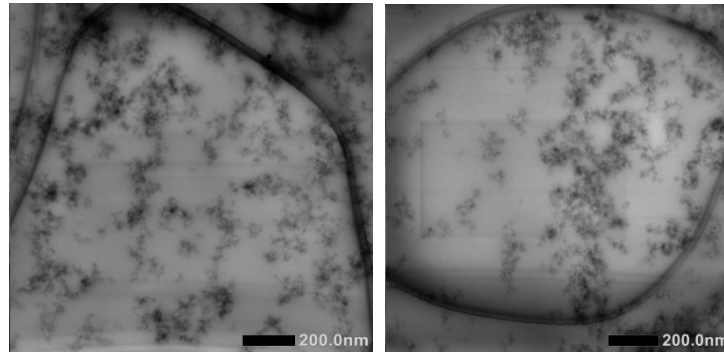
Slika 103. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 20% hidrofobnog punila i sa 10% MB

Dodatkom hidrofilnih čestica hidrofobnoj siloksanskoj matrici može izazvati stvaranje sporadičnih predela sa aglomeratima, zbog nekompatibilnosti punila i polimerne matrice, slika 104. Kod umreženih elastomernih kompozita već sa sadržajem od 1 mas% hidrofilnog punila, primećeno je stvaranje manjih aglomerata (dimenzija ispod 50 nm), usled slabije kompatibilnosti punila i matrice, pa se može reći da tip punila, odnosno njegove funkcionalne grupe utiču na disperziju i distribuciju čestica u polimernoj matrici.



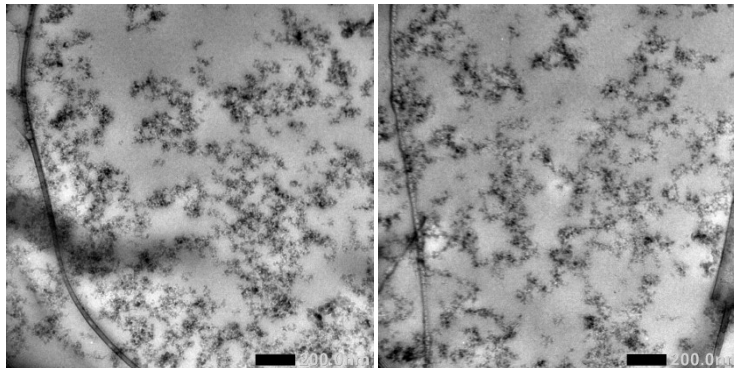
Slika 104. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 1% hidrofilnog punila

Dodatak masterbača sa hidrofilnim česticama dodatno otežava homogenizaciju hidrofilnih punila u siloksanskoj matrici što je jasno uočljivo na Slici 105.



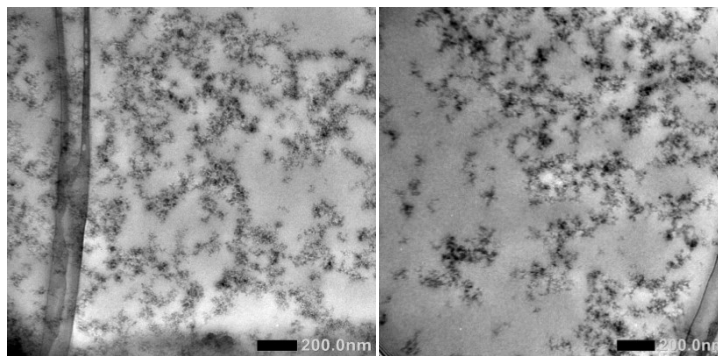
Slika 105. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 1% hidrofilnog punila i sa 10% MB

Povećanje udela hidrofilnog punila na 5 mas% ne dovodi do formiranja većih aglomerata, odnosno još uvek je distribucija nanočestica zadovoljavajuća i svi agregati su ispod 100 nm, Slika 106. Ovim je potvrđeno da je primenjena metoda sinteze pogodna i za sintezu fazno nekompatibilnih hidrofilnih punila i hidrofobne matrice.



Slika 106. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 5% hidrofilnog punila

Dodatak masterbača kao i u prethodnim slučajevima dovodi do blagog povećanja veličine aglomerata, koji verovatno potiču od hidrofobnih punila MB koja ne mogu da se termodinamički zadovoljavajuće pomešaju sa hidrofilnim punilima, Slika 107.

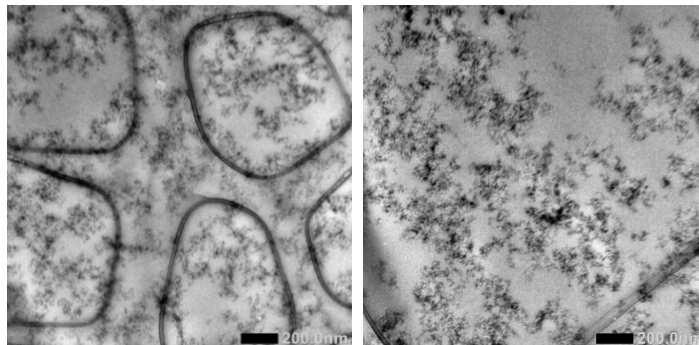


Slika 107. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 5% hidrofilnog punila i sa 10% MB

Kao što je već rečeno, u postupku umešavanja punila i prekursora mreža dolazi do smanjene pokretljivosti u „kori“ između čestica punila. Kod uzoraka sa hidrofilnim punilom (više od 5 mas%) umešavanje je bilo značajno teže i zapetljavanje lanaca izraženije, što je dovelo do smanjenja rastojanja između čestica punila i do stvaranja „mreže punila“ u elastomernoj matrici. Sa teoretskog aspekta usled male veličine čestica i visoke specifične površine punila očekivano je stvaranje velikih agregata. U analiziranom kompozitu primećeno je stvaranje manjih aglomerata tj. na nekim slikama se uočava da su pojedine čestice međusobno dovoljno razdvojene da je svaka obavijena slojem siloksana, a takođe na nekim mestima raspodela čestica se menja, tj. u siloksanu dolazi do nastajanja mesta sa većim i manjim koncentracijama punila.

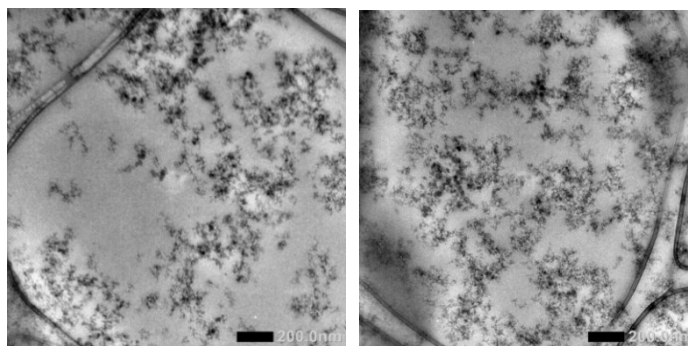
Kod sistema sa dodatkom 10 mas% punila primećuje se da je došlo do većih kontakata između pojedinih čestica i da je punilo počelo da formira sopstvenu mrežu. S obzirom da je interakcija između punila i polimera slabijeg intenziteta, počinju se razvijati mreže punila, (Slika 108) koje pokazuju pozitivno dejstvo na povećanje termičke stabilnosti ovih kompozita. Mora se uzeti u obzir da AEROSIL 200 ima manju veličinu čestica, ali veću specifičnu površinu, što vodi usavršavanju mehanizma ojačavanja. Površina pirogenih SiO<sub>2</sub> punila sadrži uglavnom izolovane silanolne grupe koje imaju izraženu površinsku aktivnost za interakcije punilo-punilo i punilo-polimer. Ovo vodi ka povećanju mogućnosti za stvaranje mreže punila i na površini čestica punila se tada javlja adsorpcioni sloj polimera koji je manje mobilan od nevezanog polimera, što je dokaz da ova punila utiču na smanjenje vrednosti T<sub>g</sub>. Na osnovu morfoloških analiza možemo primetiti da umrežena prostorna struktura ima podjednak udeo mekih i tvrdih blokova makromolekula siloksana koji utiču na toplotnu stabilnost kompozita i smanjenje T<sub>g</sub>. Već sa

ovim udelom punila nastaju “pseudohomoge” strukture gde se povećava jačina interakcija u sistemu koje ojačavaju umreženi sistem.



Slika 108. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 10% hidrofilnog punila

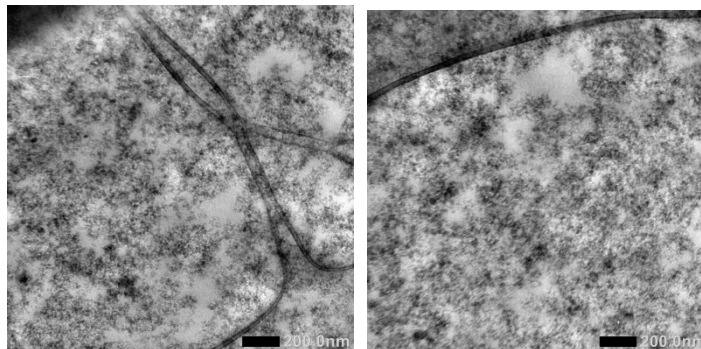
I u ovom slučaju dodatkom masterbača dolazi do stvaranja manjih aglomerata, ali ne dolazi do stvaranja većih, koji bi urušavali svojstva dobijenih hibridnih materijala, Slika 109.



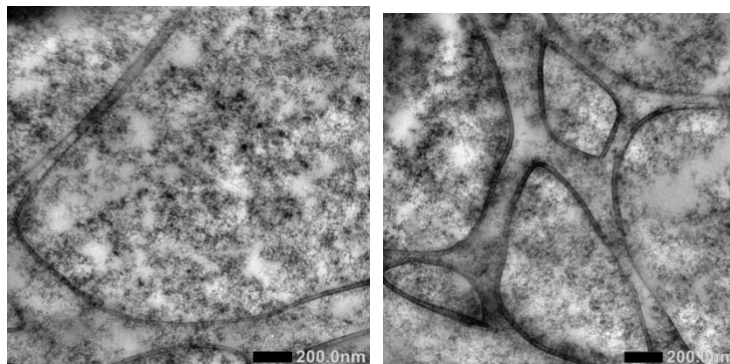
Slika 109. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 10% hidrofilnog punila i sa 10% MB

Kod umreženih elastomernih nanokompozita povećanje udela hidrofilnih punila dovodi do stvaranja mreže punila, Slika 110. Može se reći da dolazi do jakih punilo-punilo interakcija uspostavljanjem vodoničnih veza čestica silicijum dioksida gde se nalaze hidrofilne silanolne ili hidroksilne grupe. Polimerna matrica parcijalno obavija čestice agregata  $\text{SiO}_2$ , ali bez iniciranja preloma materijala zbog pojačanih stvarajućih klastera interakcija makromolekula siloksana i punila u ojačanim elastomernim materijalima. Morfološka analiza nanokompozita pokazuje da nema kriogenog preloma polimernih materijala i određenih deformacija (nastajanje pukotina i

propagacija pukotina koje dovode do loma), što se može pripisati ojačavajućem efektu SiO<sub>2</sub> punila.



Slika 110. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 20% hidrofilnog punila



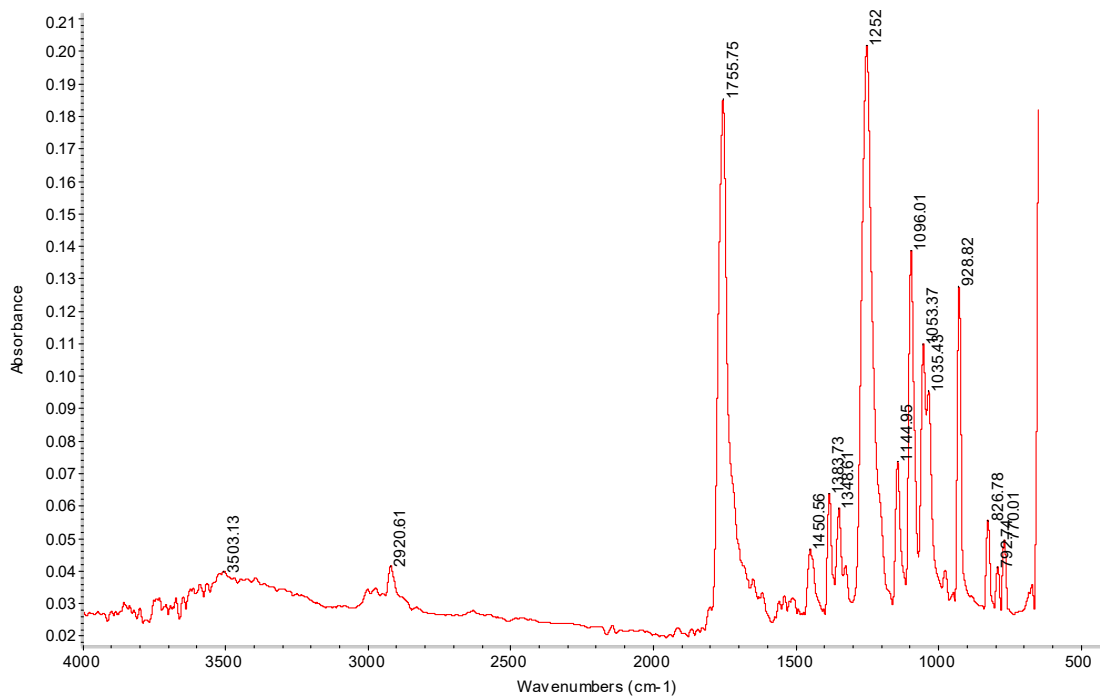
Slika 111. TEM snimci elastomera H/Vi 50/50 sa 20% hidrofilnog punila i sa 10% MB

Kod umreženih elastomernih nanokompozita povećanje udela hidrofilnih punila posebno u uzorku Sil H/Vi 50/50-20-h-phil-10MB dovodi do izraženije strukture mreže punila, što se pozitivno pokazuje u povećanju termičke stabilnosti ovih kompozita, Slika 111.

### **Analiza sintetisanih blok kopolimera PLA-PDMS-PLA**

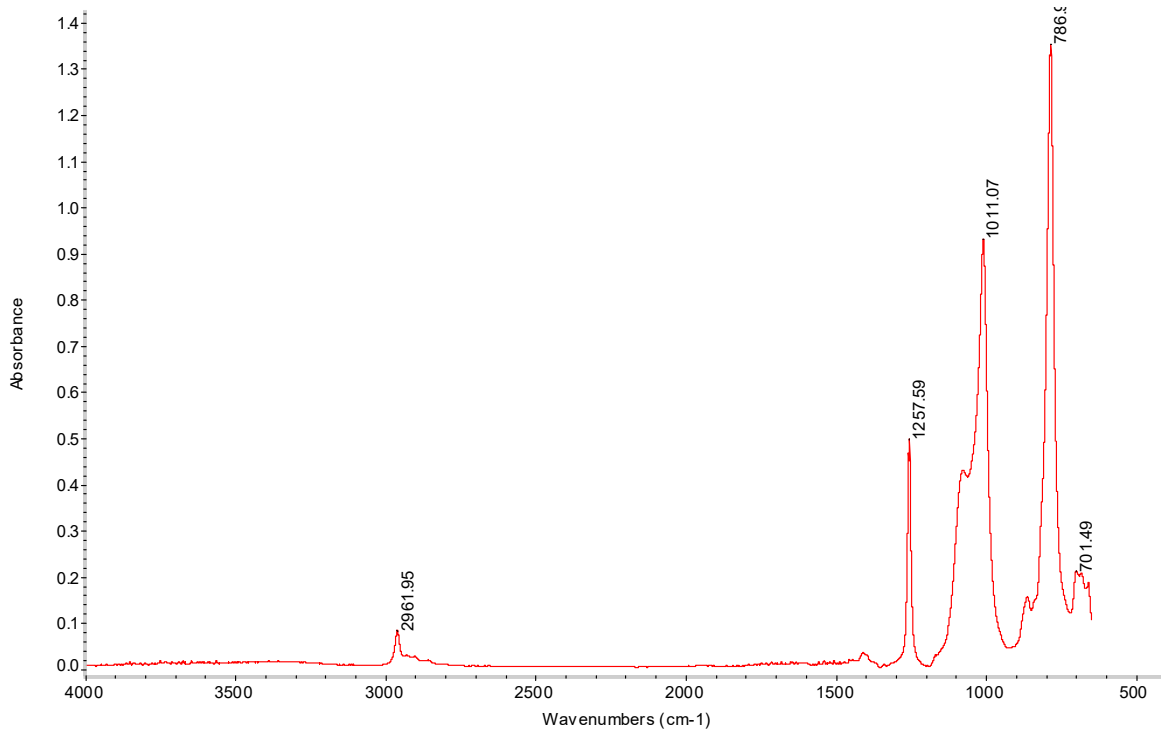
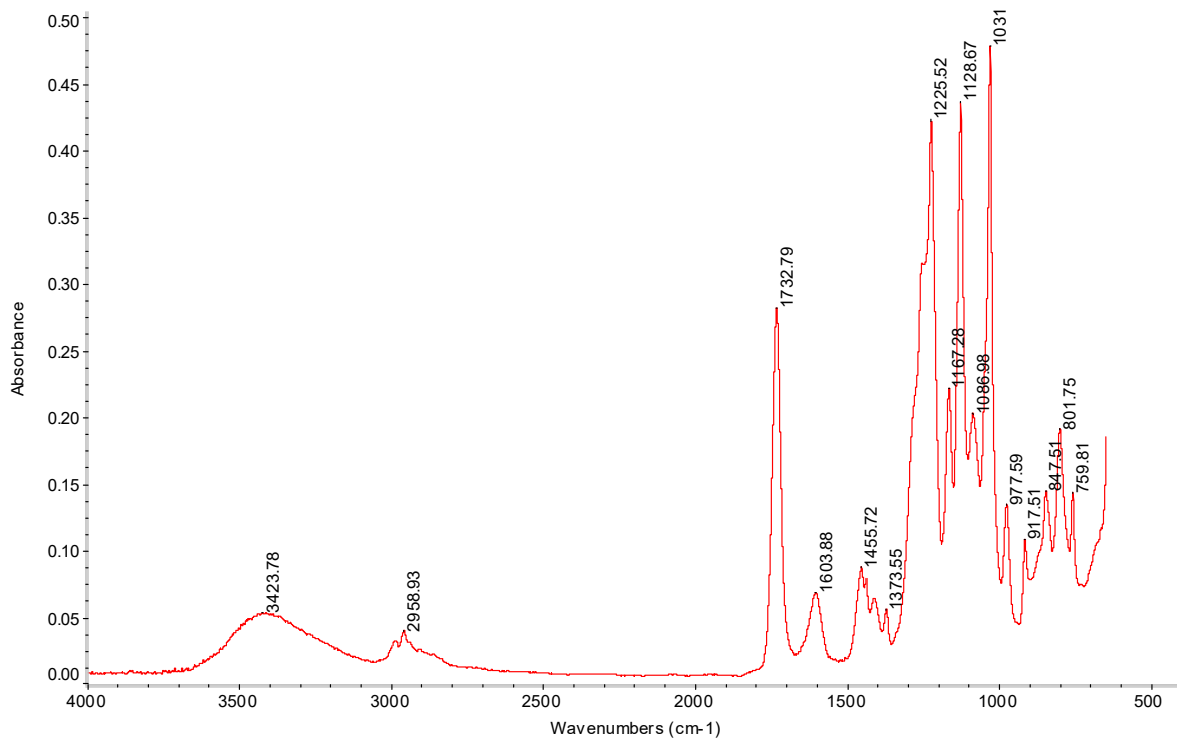
Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom je korišćena za potvrdu strukture sintetisanih kopolimera. Na Slikama 112 i 113 su prikazani FTIR spektri monomernog laktida i makroinicijatora  $\alpha,\omega$ -dihidroksi poli(dimetilsiloksan). Kod monomernog laktida javljaju se valenciona C=O vibracija iz cikličnog laktida na 1750 cm<sup>-1</sup> i njen overton na oko 3503 cm<sup>-1</sup> (Slika 112). Otvaranjem prstena ova keto grupa iz laktonskog oblika prelazi u oblik alifatičnog estera koji pokazuje pik aprospcije na 1732 cm<sup>-1</sup>. Pri tom se gubi i njen overton, odnosno biva

prekriven apsorpcijom koja potiče od valencione apsorpcije OH-grupe na  $3423\text{ cm}^{-1}$  kod kopolimera (Slika 114). Otvaranjem prstena laktida prilikom polimerizacije na svim molekulima PLA pojavljuju se krajnje -OH grupe, s obzirom da je kao makroinicijator korišćen  $\alpha,\omega$ -bishidroksi poli(dimetilsiloksana) sa krajnjim OH grupama. Traka koja se javlja na  $2958\text{ cm}^{-1}$  predstavlja preklapanje vibracija koje potiču od istežanja C-H iz  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  grupa PLA i OH-PDMS. Traka koja se javlja na  $1225\text{ cm}^{-1}$ , takođe potiče od preklapanja pika usled vibracije istežanja C-O-C veze u PLA i prisustva  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si}$  veze u PDMS. Pik koji se uočava na  $1031\text{ cm}^{-1}$  potiče od prisustva Si-O veze iz PDMS.



Slika 112. FTIR spektar monomernog laktida

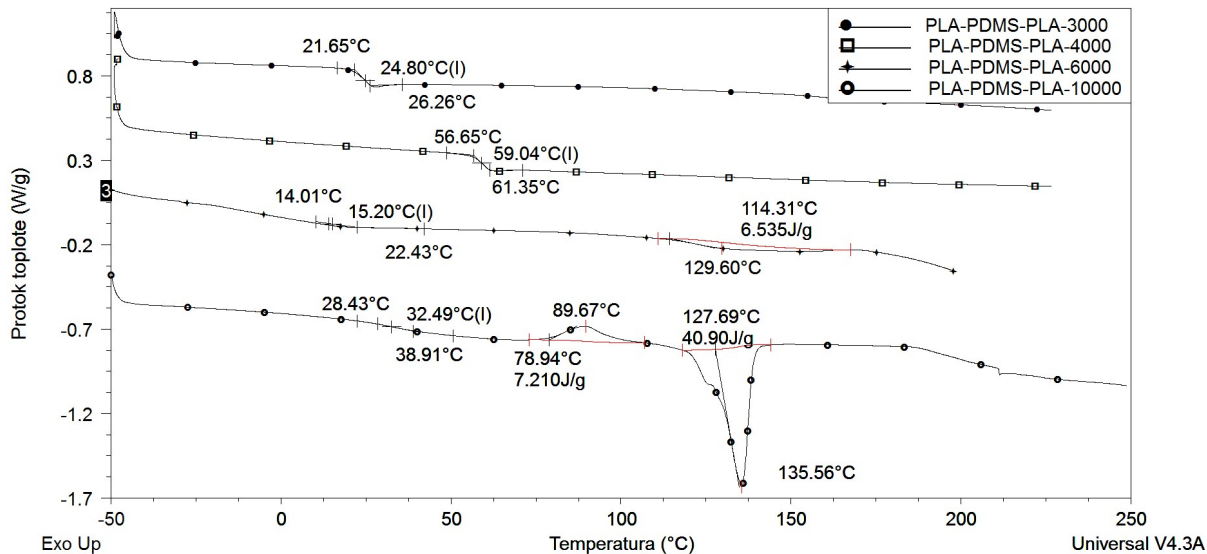


Slika 113. FTIR spektar  $\alpha,\omega$ -bishidroksi poli(dimetilsiloksana)

Slika 114. FTIR spektar dobijenog kopolimera PLA-PDMS-PLA

Određivanjem OH broja za uzorke različitih molskih masa dobijeni su rezultati prikazani u Tabeli 15 i na osnovu njih je potvrđeno da predloženi mehanizam sinteze daje dobru kontrolu molskih masa i da su dobijene planirane molske mase sintetisanih kopolimera.

Ispitivanjem termičkih svojstava dobijenih kopolimera potvrđeno je da povećanje dužine segmenata PLA u lancu dovodi do povećanja temperature prelaska u staklasto stanje zbog separacije faza PDMS i PLA (tako da se PLA lanci lakše organizuju). Ovo je očekivano ponašanje s obzirom na krtost strukture PLA, koji se odlikuje velikim stepenom uređenosti, kao i zbog fleksibilnosti strukture PDMS. Takođe, uočava se da nema prisustva kristalizacije PLA segmenata za kopolimere molskih masa 3.000 i 4.000 g mol<sup>-1</sup>, što pogoduje njihovoj potencijalnoj biomedicinskoj primeni, jer nema topljenja kristalnih PLA domena jer su zatopljeni u amorfnom poli(dimetilsiloksanu). Međutim, porastom molske mase PLA segmenata, za uzorke kopolimera 6.000 i 10.000 g mol<sup>-1</sup>, uočava se jasan oblik DSC krive poli(laktida), sa karakterističnim pikovima tranzicije uređenih domena. Kod uzorka PLA-PDMS-PLA-6000 uočava se samo pik topljenja na temperaturi od 129 °C, dok se kod uzorka sa većom molskom masom, od 10.000 g mol<sup>-1</sup>, gde do izražaja dolaze dugački lanci poli(laktida), topljenje javlja na temperaturi od 135 °C, a kristalizacija na 89 °C. Ovde je očigledno da je molska masa segmenata PLA koja dostiže vrednost 4.000 g mol<sup>-1</sup> (u uzorku kopolimera PLA-PDMS-PLA-10.000) dovoljna da „zatopi“ meke segmente OH-PDMS i da se kopolimer termički ponaša kao čist PLA. Entalpija topljenja uzorka PLA-PDMS-PLA-6000 (6,53 J g<sup>-1</sup>) je očekivano manja od uređenijeg uzorka PLA-PDMS-PLA-10000 čija je entalpija topljenja 40,9 J g<sup>-1</sup>. Takođe je interesantno primetiti da su temperature prelaska u staklasto stanje PLA segmenata uzorka sa manjom molskom masom (za uzorke PLA-PDMS-PLA-3000 i PLA-PDMS-PLA-4000 T<sub>g</sub> iznosi 24 °C, i 59 °C, respektivno) znatno veće u odnosu na vrednosti T<sub>g</sub> uzoraka sa većim molskim masama PLA segmenata, Slika 115. Ovo je verovatno zbog činjenice da dolazi do inverzije faza, odnosno, pri manjim vrednostima molskih masa kopolimera, tvrdi segment PLA biva „zatopljen“ u meki PDMS, dok porastom molske mase dolazi do obrnutog slučaja, tj. meki PDMS biva „zatopljen“ u tvrdi segment PLA, što smanjuje vrednost T<sub>g</sub> PLA segmenata (usled delovanja PDMS kao omekšivača). Tako uzorak PLA-PDMS-PLA-6000 ima vrednost T<sub>g</sub> 15 °C, a uzorak PLA-PDMS-PLA-10000 32 °C, jer je u ovom slučaju omekšavajući efekat PDMS znatno smanjen.



Slika 115. DSC termogrami triblok kopolimera PLA-PDMS-PLA

Ispitivanjem svojstava dobijenih kopolimera može se zaključiti da se odabirom pomenutih komponenti mogu uspešno sintetisati hibridni materijali polimerizacijom laktida iniciranom –OH grupama makroinicijatora PDMS , uz nastanak triblok kopolimera PLA-PDMS-PLA. Takođe, utvrđeno je da predloženi mehanizam omogućava sintezu pod veoma blagim uslovima i kontrolu molske mase kopolimera.

## 5. ZAKLJUČCI

Siloksani, odnosno, polisiloksani, su zasigurno jedna od najinteresantnijih klasa polimera. Siloksani se izdvajaju od svih ostalih polimera zbog svojih jedinstvenih svojstava, pokazuju izuzetno veliku dinamičnost polimernih segmenata i ravnotežnu fleksibilnost, što dovodi do izvanrednih površinskih osobina i najnižih vrednosti temperature prelaza u staklasto stanje od svih polimera. Siloksani zadržavaju svoju fleksibilnost u velikom temperaturnom opsegu, pogotovo kada su u pitanju nisko temperaturne primene. Izvanredno su stabilni na visokim temperaturama, kao i prilikom oksidacije i redukcije.

U ovoj doktorskoj disertaciji sintetisana je nova klasa umreženih siloksanskih materijala na osnovu različitih prekursora mreža,  $\alpha,\omega$ -divinil poli(dimetildisiloksana) (ViPDMS) i poli(metilhidrogen siloksana) (HPDMS). Radi optimizacije procesa umrežavanja korišćeni su pored klasičnih Pt katalizatora i usporivači umrežavanja, kako bi se reakciona smeša mogla pravilno homogenizovati, što je posebno bitno kod dobijanja nanokompozitnih materijala.

Ispitan je uticaj odnosa HPDMS/ViPDMS na svojstva dobijenih mreža. FTIR spektroskopija potvrdila je pretpostavljenu strukturu polisiloksana i dobijenih siloksan elastomernih nanokompozita. Pokazano je da u slučaju odnosa HPDMS/ViPDMS 40/60 dolazi do nepotpunog reagovanja vinilnih grupa što ima za posledicu slabija fizičko-mehanička svojstva čistih siloksana ali i njihovih kompozita u poređenju sa ostalim sintetisanim uzorcima. Kako bi se dodatno ojačali dobijeni hibridni materijali, dodavan je i masterbač u količinama 5 i 10 mas% u odnosu na masu reaktanata. Kao što je i očekivano u sistemima sa viškom HPDMS siloksana dodatak vinil funkcionalizovanog masterbeča doveo je do poboljšanja fizičko-mehaničkih svojstava, dok je uticaj u sistemima sa odnosom HPDMS/ViPDMS 50/50 i 40/60 manje izražen. Takođe, pošto masterbeč sadrži hidrofobna punila ovo je uticalo na mehanička svojstva zbog olakšane interakcije sa hidrofobnom matricom, što je posebno vidljivo prilikom dodatka 10 mas% masterbeča. Kako bi se na pravi način strukturirali siloksanski hibridni materijali kao dodatno ojačanje dobijenih elastomera korišćena su nanopunila silicijum(IV)oksida sa hidrofilnom i hidrofobnom površinom. Na ovaj način je odgonetnut uticaj interakcije polimer/punilo na svojstva siloksanskih elastomera i pokazan očekivan jači stepen interakcije hidrofobnih punila sa siloksanskom matricom, što je dovelo do povećanja vrednosti prekidne jačine i prekidnog izduženja, pri čemu je povećanje značajnije kod većih udela punila, uzoraka sa 10 i 20 mas% punila. Povećavanje prekidne jačine u materijalima sa hidrofilnim silicijum

dioksidom primetno je, ali niže u poređenju sa nanokompozitima sa hidrofobnim punilima, zbog slabije interakcije između hidrofobne matrice i hidrofilnih punila, tj. slabije kompatibilnosti dve faze. Poboljšanje mehaničkih svojstava rezultat je povećanja gustine mreže, pa je pokazano da su silicijum(IV)oksidna punila veoma dobra za podešavanje svojstva siloksanskih elastomera. Ispitivanje mehaničkih i termičkih svojstava potvrdilo su da je interakcija hidrofobnih čestica silicijum(IV)oksida i polimerne matrice veoma jaka. To dovodi do zaključka da je smanjena pokretljivost polimernih lanaca i potvrđuje pretpostavku o homogenoj disperziji punila u polimernu matricu i dobroj kompatibilnosti, što se ne može reći za interakciju hidrofilnih čestica nanopunila i polimerne matrice. DSC rezultati pokazuju da dodavanje punila u polimernu matricu dovodi do razdvajanja faza i topljenja na temperaturama od oko  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , što ukazuje da se ovi umreženi materijali mogu koristiti u različitim oblastima. Jasno je da molekulska struktura ima uticaj na temperature topljenja elastomernih materijala i da se pravilnim odabirom molskog odnosa komponenti može dobiti elastomer željenih svojstava.

Takođe, ispitivanjem termičkih svojstava dobijenih siloksanskih materijala može se izvesti zaključak da se termička stabilnost dobijenih elastomernih materijala značajno poboljšava dodavanjem silicijum(IV)oksida koji je industrijski prihvatljiv. Najveće povećanje termičke stabilnosti primećeno je u uzorku sa 20 mas% hidrofilnog punila u odnosu na funkcionalne grupe siloksana unutar specifičnog silicijum-dioksida i formirane mreže punila zbog manje kompatibilnosti hidrofilnog punila i hidrofobne siloksanske matrice.

Ispitivanjem svojstava dobijenih kopolimera može se zaključiti da je došlo do polimerizacije laktida inicirane  $-\text{OH}$  grupama PDMS-a uz nastanak triblok kopolimera PLA-PDMS-PLA. FTIR analiza je potvrdila mogućnosti sinteze triblok kopolimera sa PDMS kao makroinicijatorom i polilaktidom. Takođe, utvrđeno je da predloženi mehanizam sinteze daje dobre rezultate kako u strukturnom pogledu nastalog jedinjenja tako i u pogledu kontrole očekivane molske mase. Ispitivanjem termičkih svojstava dobijenih kopolimera potvrđeno je da povećanje dužine segmenata PLA u lancu dovodi do povećanja temperature prelaska u staklasto stanje zbog razdvajanja faza PDMS i PLA tako da se PLA lanci lakše organizuju. Ovo je očekivano ponašanje s obzirom na krutost strukture PLA, koji se odlikuje velikim stepenom uredenosti, i fleksibilnošću strukture PDMS. Međutim sa porastom molske mase PLA segmenata, za uzorke kopolimera 6000 i 10000  $\text{g mol}^{-1}$ , uočava se jasan oblik DSC krive PLA, sa karakterističnim pikovima tranzicije uređenih domena. Kod uzorka PLA-PDMS-PLA-6000 uočava se samo pik topljenja na

temperaturi od 129 °C, dok se kod uzorka sa većom molskom masom, od 10000 g mol<sup>-1</sup>, gde do izražaja dolaze dugački lanci PLA topljenje javlja na temperaturi od 135 °C a kristalizacija na 89 °C. Ispitivanjem svojstava dobijenih kopolimera može se zaključiti da se odabirom pomenutih komponenti mogu uspešno sintetisati hibridni materijali polimerizacijom laktida inicirane –OH grupama makroinicijatora PDMS-a uz nastanak triblok kopolimera PLA-PDMS-PLA. Takođe, utvrđeno je da predloženi mehanizam omogućava sintezu pod veoma blagim uslovima i kontrolu molske mase kopolimera.

## 6. LITERATURA

- [1] Witt N, Tang Y, Ye L, Fang L. Silicone rubber nanocomposites containing a small amount of hybrid fillers with enhanced electrical sensitivity. *Mater Des.* 2013;45:548-554.
- [2] Xie Y, Geng C, Liu X, Xu S, Xing W, Zhang X, Zhang ZH, Zhang Y, Bi W. Synthesis of highly stable quantum-dot silicone nanocomposites via in situ zinc-terminated polysiloxane passivation. *Nanoscale.* 2017;9(43):16836-16842.
- [3] Manjenčić D, Cakić S, Pilić B, Aleksić V, Budinski-Simendić J, Rackov S, Ristić I. The influence of nanofiller on the properties of biocompatible silicone based on different network precursors. *Zast Mater.* 2018;59(1):31-38.
- [4] And JW, Wilkes GL. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol–Gel Approach. *Chem Mater.* 1996;8(8):1667-1681.
- [5] Kipping F. Proceedings of the Chemical Society, vol. 20, no. 278. In: Proceedings of the Chemical Society, London. Vol 20. The Royal Society of Chemistry; 1904:57-74.
- [6] Dilthey W. Ueber die Einwirkung von Titantetrachlorid auf 1.3-Diketone. *Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft.* 1904;37(1):588-592.
- [7] Donald A. McQuarrie PAR. Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid State Chemistry - Glen E. Rodgers.; 1985.
- [8] Hardman, B, Torkelson A. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. In: New York; 1991.
- [9] McGregor R. Silicones and Their Uses. 1st ed. New York: McGraw-Hill; 1954.
- [10] Andrianov KA. Russ. Patent. 1939:55, 889.
- [11] Rochow E G. US. Patent General Electric Co. 1941:2,380,995.
- [12] Muller R. East German Patent. 1942:5,348.
- [13] Mark H. High Performance Polymers - Natural and Synthetic. In: Elsevier; 1986:3-8.
- [14] Rochow EG. Silicon and silicones Springer-Verlag, Berlin. *Br Polym J.* 1988;20(5):452-452.
- [15] Ranney WM. Silicones, Volume 1. Noyes Data Corporation: New Jersey; 1977.
- [16] Noll W. Chemistry and Technology of Silicones. New York: Academic Press; 1968.
- [17] Saunders KJ. Basic Concepts. In: Organic Polymer Chemistry. Dordrecht: Springer Netherlands; 1988:1-45.

- [18] Correia M. Antiperspirant Containing an Alkyl Ester Siloxane, United Kingdom Patent, GB. 1996:2,299,024.
- [19] Holmes RR. Progress in organosilicon chemistry. Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem. 1995;101(1-4):305-305.
- [20] Clarson, S.J. and Semlyen. J.A., eds.; Prentice Hall; Englewood Cliffs, New Jersey USA. Chapt. 9. In: Beevers, M.S., Siloxane Polymers. ; 1993.
- [21] Stepp, M., Oberneder, S. and Pilzweger, E. (Wacker-Chemie GmbH). Siloxane Compositions Curable with Elimination of Alcohols to Form Elastomers, European Patent. 1995:EP 686,670.
- [22] P. R. Dvornic RWL. High Temperature Siloxane Elastomers. Hüthing & Wepf, Heidelberg and New York; 1990.
- [23] Liebhasfsky HA. Silicones under the Monogram. John Wiley & Sons, Inc.: New York; 1978.
- [24] Eaborn C. Organosilicon Compounds. Butterworth Scientific Publications: London, UK; 1960.
- [25] Voronkov, M. G.; Milileshevich, V. P.; Yuzhelevich YA. The Siloxane Bond. Consultants Bureau: New York; 1978.
- [26] Barry, A. J.; Beck, H. N.; Stone, F. G. A.; Graham, W. A. G. E. Inorganic Polymers. Academic Press, Inc.: New York; 1962.
- [27] Stark, F. O.; Falender, J. R.; Wright AP. Comprehensive Organometallic Chemistry. Pergamon Press: New York; 1982.
- [28] Hurd CB. Studies on Siloxanes. I. The Specific Volume and Viscosity in Relation to Temperature and Constitution. J Am Chem Soc. 1946;68(3):364-370.
- [29] Rochow, E. G.; LeClair HG. . J Inorg Nucl Chem. 1955:92.
- [30] Brandt PJA. Ph.D. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University: Blacksburg, VA. 1986.
- [31] Owen MJ. Why silicones behave funny. Chim Nouv. 2005;11:1-11.
- [32] Yilgor, I JM. Advances in Organosiloxane Copolymers. Adv Polym. 1988.
- [33] Balaban MR. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd. 2013.
- [34] Haesslin HW, Eicke HF, Riess G. Dimethylsiloxane-ethylene oxide block copolymers. I:



Microphase separation of low segment mass copolymers and their compatibility with water and oil. *Die Makromol Chemie*. 1984;185(12):2625-2645.

[35] Haesslin H-W. Dimethylsiloxane-ethylene oxide block copolymers. II: Preliminary results on dilute solution properties. *Die Makromol Chemie*. 1985;186(2):357-366.

[36] Kickelbick G, Bauer J, Hüsing N, Andersson M, Palmqvist A. Spontaneous vesicle formation of short-chain amphiphilic polysiloxane-b-poly(ethylene oxide) block copolymers. *Langmuir*. 2003;19(8):3198-3201.

[37] Uddin, H.; Rodriguez, C.; López-Quintela, A.; Leisner, D.; Solans, C.; Esquena, J.; Kundieda H. . *Macromolecules*. 2003;36:1261.

[38] Galin M, Mathis A. Structural and Thermodynamic Study of Dimethylsiloxane-Ethylene Oxide PDMS-PEO-PDMS Triblock Copolymers. *Macromolecules*. 1981;14(3):677-683.

[39] Yang J, Wegner G. Polymerization in Lyotropic Liquid Crystals. 2. Synthesis of Photo-Cross-Linkable PEO-PDMS-PEO Triblock Copolymers and Permanent Stabilization of Their Supermolecular Structures in Lyotropic Mesophases. Vol 25.; 1992.

[40] Bodkhe, R.B.; Webster, D.C. *Proc. PMSE Div. Am Chem Soc*. 2011.

[41] Bachari A, Bêlorgey G, Hêlary G, Sauvet G. Synthesis and characterization of multiblock copolymers poly[poly(L-lactide)-block-polydimethylsiloxane]. *Macromol Chem Phys*. 1995;196(1):411-428.

[42] Ragheb RT, Riffle JS. Synthesis and characterization of poly(lactide-b-siloxane-b-lactide) copolymers as magnetite nanoparticle dispersants. *Polymer (Guildf)*. 2008;49(25):5397-5404.

[43] Rodwogin MD, Spanjers CS, Leighton C, Hillmyer MA. Polylactide-poly(dimethylsiloxane)-polylactide triblock copolymers as multifunctional materials for nanolithographic applications. In: *ACS Nano*. Vol 4. ACS Nano; 2010:725-732.

[44] Frick EM, Zalusky AS, Hillmyer MA. Characterization of polylactide-b-polyisoprene-b-poly(lactide) thermoplastic elastomers. *Biomacromolecules*. 2003;4(2):216-223.

[45] Wanamaker CL, Bluemle MJ, Pitet LM, O'Leary LE, Tolman WB, Hillmyer MA. Consequences of polylactide stereochemistry on the properties of polylactide-poly(menthane)-polylactide thermoplastic elastomers. *Biomacromolecules*. 2009;10(10):2904-2911.

[46] Boudouris BW, Frisbie CD, Hillmyer MA. Polylactide-polythiophene-poly(lactide) triblock copolymers. *Macromolecules*. 2010;43(7):3566-3569.

- [47] Kayaman-Apohan N, Karal-Yilmaz O, Baysal K, Baysal BM. Poly(DL-lactic acid)/triblock PCL-PDMS-PCL copolymers: Synthesis, characterization and demonstration of their cell growth effects in vitro. *Polymer (Guildf)*. 2001;42(9):4109-4116.
- [48] Viville P, Lazzaroni R, Dubois P, Kotzev A, Geerts Y, Borcia G, Pireaux JJ. Impact of silicone-based block copolymer surfactants on the surface and bulk microscopic organization of a biodegradable polymer, poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Biomacromolecules*. 2003;4(3):696-703.
- [49] Antic V V., Djonlaji J. Synthesis, structure and properties of thermoplastic poly(ester-siloxane) elastomers. *J Serbian Chem Soc*. 2006;71(7):839-842.
- [50] Riess G, Mendolia MS, Schmidt H. Novel urea-siloxane polymers as gelling agents for silicone fluids. *Macromol Symp*. 2002;181(1):123-134.
- [51] Riess G, Schmidt HW. Novel urea-siloxane polymers as gelling agents for silicone fluids: Influence of the hard segment. In: *Monatshefte Fur Chemie*. Vol 137. Springer; 2006:935-941.
- [52] Racles C, Nistor A, Cazacu M. A silica-silver nanocomposite obtained by sol-gel method in the presence of silver nanoparticles. *Cent Eur J Chem*. 2013;11(10):1689-1698.
- [53] Cazacu M, Marcu M, Dragan S, Matricala C, Simionescu M, Holerca M. Dimethyldiphenylsiloxane copolymers synthesis by ion exchanger catalysis. *Polymer (Guildf)*. 1997;38(15):3967-3971.
- [54] Racles C, Airinei A, Cozan V, Cazacu M, Sajo IE. New arylidene-siloxane polyethers: Liquid-crystalline and photosensitive properties. *J Appl Polym Sci*. 2003;90(11):3093-3099.
- [55] Racles C, Filip D, Cazacu M, Cozan V, Tóth A, Ioanid G. New Siloxane-Organic Polyesters with Azobenzene Side Chains. Synthesis, Thermotropic Behavior and Surface Properties. *Macromol Chem Phys*. 2006;207(17):1599-1609.
- [56] Racles C, Cozan V, Cazacu M. New Arylidene—Siloxane Polyesters. *High Perform Polym*. 2003;15(3):231-242.
- [57] Racles C, Gaina C, Marcu M, Cazacu M, Caraiman D, Cozan V. Synthesis and characterization of new poly[3,3'-(disiloxane-ester)-4,4'-(dichloro)-bismaleimides]. *Des Monomers Polym*. 1999;2(3):247-258.
- [58] Racleş C, Avram E, Marcu M, Cozan V, Cazacu M. New siloxane-ester modified polysulfones by phase transfer catalysis. *Polymer (Guildf)*. 2000;41(23):8205-8211.
- [59] Flaningham, O.A., Langley NR. *The Analytical Chemistry of Silicones*, Chapt. 7; Smith, A.L., Ed.; John Wiley and Sons, Inc.; New York, U.S.A.; 1991.

- [60] T. C. Kendrick, B. Parbhoo JWW. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York.; 1989.
- [61] Wright P V. K. I. Ivin, T. Saegusa (Eds.): *Ring-Opening Polymerisation*, Vol. 2, Chap. 14, Elsevier, New York.; 1984.
- [62] Rochow, E.G.; Gilliam W. (Gen Electric Canada) CA 460 707. 1949.
- [63] Cypryk M, Rubinsztajn S, Chojnowski J. Kinetics of the condensation of oligosiloxanes containing acetoxyl and hydroxyl end groups catalyzed by uncharged nucleophiles in an acid-base inert solvent. *J Organomet Chem.* 1989;377(2-3):197-204.
- [64] Braun, D.; Cherdron, H.; Ritter H. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Third Edition, Springer-Verlag Berlin.; 2001.
- [65] Brook MA. *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley Interscience.; 2000.
- [66] Kantor, S.W.; Grubb, W.T.; Osthoff, R.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 5190.
- [67] Zhang, Y.; Zhang, Z.; Wang, Q.; Xie, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 3510.
- [68] Aoyagi, T.; Nakamura, T.; Yabuchi, Y.; Nagase, Y. *Polym. J.* 1992, 24(6), 545.
- [69] Saxena, A.; Rajaraman, S.; Leatherman, M. *Macromolecules* 2007, 40, 752..
- [70] Finch, R.C.; Post, H.W. *J. Org. Chem* 1959, 24(7), 969.
- [71] Lee, C.L.; Frye, C.L.; Johannson, O.K. *Polym. Prep.* 1969, 10, 1361.
- [72] Davidson, I.M.T.; Thompson, J.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 251.
- [73] Molenberg, A.; Klok, H.-A.; Möller, M.; Boileau, S.; Teyssié, D. *Macromolecules*, 1997, 30, 792.
- [74] Veith, C.A.; Cohen, R.E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1989, 27, 1241.
- [75] Lebrun, J.J.; Sauvet, G.; Sigwalt, P. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1982, 3, 757.
- [76] Sigwalt, P.; Nicol, P.; Masure, M. *Polym. Prep.* 1988, 29(2), 27.
- [77] Cancouet, P.; Daudet, E.; Hélyary, G.; Moreau, M.; Sauvet, G. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 2000, 38, 826.
- [78] Toskas, G.; Moreau, M.; Masure, M.; Sigwalt, P. *Macromolecules* 2001, 34, 4730.
- [79] Toskas, G.; Moreau, M.; Sigwalt, P. *Macromol. Symp.* 2006, 240, 68.
- [80] Wang; Q.; Zhang, H.; Surya Prakash, G.K.; Hogen-Esch, T.E.; Olah, G.A. *Macromolecules* 1996, 29, 6691.

- [81] Yilgor I., Riffle JS, McGrath JE. Reactive difunctional siloxaneoligomers: synthesis and characterization. In: Harris FW, SpinelliHJ, editors. Reactive oligomers, ACS symposium series, 282. Washington, DC: ACS; 1985. 161–74.
- [82] Marcienc B, editor. Hydrosilylation: a comprehensive review on recent advances. Dordrecht: Springer; 2009. 1–158.
- [83] Marcienc B. Comprehensive handbook on hydrosilylation. New York: Pergamon Press; 1992. 1–98.
- [84] McGrath JE, Riffle JS, Banthia AK, Yilgor I, Wilkes GL. An overview of the polymerization of cyclosiloxanes. In: Vandenberg EJ, Blumstein A, Bowden MJ, Arthur JC, Lal J, Ottenbrite RM, Bailey Jr FE, Vandenberg EJ, Blumstein A, Bowden MJ, Arthur JC, Lal J, Ottenbrite RM, ed. Initiation of polymerization. ACS symposium series, Washington, DC: ACS; 1983. 145–72.
- [85] Jacobsen H, Stockmayer WH. Intramolecular reaction in poly-condensations, I. The theory of linear systems. *J Chem Phys* 1950;18:1600–6.
- [86] Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 974-979.
- [87] Marciniak, B., Ed.; *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Pergamon Press: Oxford, 1992.
- [88] Hayash, T. *Catal. Surv. Japan* 1999, 3, 127–135.
- [89] Sprengers J. W., Mars M. J., Duin M. A., Cavell K. J., Elsevier C. J., *J. Organomet. Chem.*, 2003, 679, 149; Bernhammer J. C., Huynh H. V., *Organometallics*, 2014, 33, 172.
- [90] Sprengers J. W., Mars M. J., Duin M. A., Cavell K. J., Elsevier C. J., *J. Organomet. Chem.*, 2003, 679, 149.
- [91] Marciniak B., Posala K., Kownacki I., Kubicki M., Taylor R., *Chem. Cat. Chem.*, 2012, 4, 1935.
- [92] Downing C. M., Kung H. H., *Catal. Commun.*, 2011, 12, 1166.
- [93] Lewis L.N., Lewis N., *Chim. Muter.*, 1989, 1, 106.
- [94] Lewis L. N., Uriarte R. J., *Organometallics*, 1990, 9, 621.
- [95] Lewis L. N., Lewis N., Uriarte R. J., in *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions*; *Adv. Chem. Ser.* 230, eds. W. R. Moser, D. W. Slocum, American Chemical Society, Washington, D.C., 1992, 541.
- [96] Karstedt B. D., US. Patent 3,775,452; 1973.

- [97] Chandra G., Lo P. Y., Hitchcock P. B., Lippert M. F., *Organometallics*, 1987,6, 191.
- [98] Hitchcock P. B., Lippert M. F., Warhmt N. J. W, *Angew. Chem., Inr. Ed Engl.*, 1991,30,438.
- [99] Willing D. N., US. Patent 3, 419, 593; 1968.
- [100] Ashby B. A., Modic F. J., US. Patent 4, 288, 345; 1981.
- [101] Xue M., Li J., Peng J., Bai Y., Zhang G., Xiao W., Lai G., *Appl. Organomet. Chem.*, 2014, 28, 120.
- [102] Truscott B. J., Slawin A. M. Z., Nolan S. P., *Dalton Trans.*, 2013, 270.
- [103] Li J., Peng J., Zhang G., Bai Y., Lai G., Li X., *New J. Chem.*, 2010, 34, 1330.
- [104] Li J., Peng J., Bai Y., Zhang G., Lai G., Li X., *J. Organomet. Chem.*, 2010, 695, 431.
- [105] Muchnij J. A., Kwaramba F. B., Rahaim R. J., *Org. Lett.*, 2014, 16, 1330.
- [106] Igarashi M., Matsumoto, T. Kobayashi, K. Sato, W. Ando, S. Shimada, M. Hara, Uchida H., *J. Organomet. Chem.*, 2014, 752, 141.
- [107] Dong H., Jiang Y., Berke H., *J. Organomet. Chem.*, 2014, 750, 17.
- [108] Wacker, *Elastomers, Plastics&Composites, Silicones, Compounds and Properties*, 2011.
- [109] Roidl J., *Seifen ole Fette Wachse* 109 (1983) 91-94.
- [110] Sigurjonsson, G. 2006. Method for producing a wound dressing. U.S. Patent 7154017.
- [111] Posten, J. 2002. The use of silicone gel sheeting in the management of hypertrophic and keloid scars. *J. Wound Care*, 9(10).
- [112] Sanchez C., Ribot F., *New Journal of Chemistry* 18 (1994) 1007-1047.
- [113] Matějka L., Dukh O., Kolařík J., *Polymer*, 41 (2000) 1449-1459.
- [114] Plavšić M., *Polimerni materijali*, Naučna knjiga Beograd 1996.
- [115] Budinski Simendić J., *Elastomerni materijali*, Naučna knjiga, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad. 2007.
- [116] Budinski-Simendić J., Spirkova M., Dusek K., Dikic T., Radicevic R., Prendzov S., Krakovsky I., Ilavsky M., The properties of dangling chain-networks prepared by cyclotrimerisation of telechelic diisocyanates, *Mat. Science Forum*, 2006, 518, 399- 404.
- [117] Budinski-Simendić J., Ilavsky M., Šomvarsky J., Špirkova M., Korugic-Karasz Lj., Radičević R., Dikić T., Dušek K., Rubber Elasticity Study of Polyurethane Networks Prepared by Cyclotrimerisation Crosslinking Reaction of Isocyanate Groups, *Materials Science Forum*, 2007, 555, 495-500.

- [118] Milosavljević M., Opšta tehnologija gume, Viša politehnička škola, Beograd, 1991.
- [119] Sharc, B. Dinzburg, Sovmesheniye kauchukov s plastikami i sinteticheskim smolami, Khimiya, Moskva, 1979.
- [120] Budinski-Siemendić J., Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1996.
- [121] Mark, J.E., Allock, H.R., West, R.; Inorganic Polymers; Prentice Hall; Englewood Cliffs, New Jersey., U.S.A.; 1992.
- [122] Zeldin, M., Wynne, K.J., Alicock, H.R., eds.; Inorganic and Organometallic Polymers; ACS Symposium Series 360; American Chemical Society; Washington, D.C., U.S.A.; 1988.
- [123] Wisian-Neilson, P, M., Alicock, H.R., Wynne, K.J., eds.; Inorganic and Organometallic Polymers 11: Advanced Materials and Intermediates; ACS Symposium Series 572; American Chemical Society; Washington, D.C., U.S.A.; 1994.
- [124] Jones, R.G., ed.; Silicon-Containing Polymers; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, U.K.; 1995.
- [125] Dvornic, P.R., Lenz R.W.; High Temperature Siloxane Elastomers; Huthig & Wepf Verlag Basel; Heidelberg, New York; 1990.
- [126] Musci, G.; New Applications of Silicones in the Building Industry; Adesione; 1, 16-24, 1992.
- [127] Shin-Etsu, Silicon Rubber Compound; Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; Tokyo, Japan; 5; 1989.
- [128] Owen, M.J., Graiver, D.; Organosilicon Chemistry and Technology; Workshop held at the University of South Australia, The Levels, South Australia, Aust.; 19-25th. June, 1996.
- [129] Kohli, P.; Characterization and Properties of Treated Fumed Silica; Masters Thesis; University of South Australia; The Levels, South Australia, Aust.; 1995.
- [130] Christ, R., Nash, B.A., Petraitis, D.J., (Allergan, Inc.); U.S. Patent 5,236,970; - 1993.
- [131] Folland PD., Matisoni J.G., Enciklopedija polimernih materijala, 10; Salamone, J.C., ed., 7760; Copiright CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A .; 1996.
- [132] Babbit, R.O., ed.; The Vanderbilt Rubber Handbook; R.T. Vanderbilt Company; Norwalk, Connecticut, U.S.A., 1978.
- [133] Barlow; F.W.; Rubber Compounding: Principles, Materials and Techniques; Marcel Dekker Inc.; New York, U.S.A.; 17- 25, 87- 94; 1988.

- [134] Blow, C.M., Hepburn, C.; *Rubber Technology and Manufacture*, 2nd. Edn.; Butterworth Scientific; London, U.K.; 24- 25, 56- 61, 275- 277; 1982.
- [135] Blow, C.M., Hepburn, C.; *Rubber Technology and Manufacture*, 2nd. Edn.; Butterworth Scientific; London, U.K.; 24-25, 56- 61, 275- 277; 1982.
- [136] Wright, G., Oliver, C.S.; U.S. Patent 2, 448, 565; 1948.
- [137] Class, J.B., Grasso, R.P.; *Rubber Chem. Technol.*; 66, 605, 1993.
- [138] Marsden, J.; U.S. Patent 2, 448, 565; 1948.
- [139] Wrobel, A.M., Wertheimer, M.R., Dib, J., Schreiber, H.P.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; A14, 321; 1980.
- [140] Wrobel, A.M., Klemberg, J.E., Wertheimer, M.R., Schreiber, H.P.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; A15, 197, 1981.
- [141] Averyanov, S.V., Poddubnii, I.A., Trenke, Y.V., Averyanov, L.A.; *Soviet Rubber Technology*; 20 (12), 2, 1961.
- [142] Poddubnii, I.A., Averyanov, S.V., Averyanov, L.A.; *Doki. Akad. Nauk. SSSR Physical Chem. Sect.*, 139, 651, 1961.
- [143] Vokal, A., Kourim, P., Susmilchova, J., Heidingsfeldova, M., Kopecky, B.; *Radiat. Phys. Chem.*; 28, 497, 1989.
- [144] Kanar, N. 2006. Silicone PSAs: Trends in the east and west. In: *Proceedings of 29th Pressure Sensitive Tape Council Technical Seminar*, May 2006, Las Vegas, Nevada.
- [145] Gómez-Romero, P. *Adv. Mater.* 2001, 13(3), 163-174.
- [146] Sanchez, C.; Ribot, R. *New J. Chem.* 1994, 18, 1007-1047.
- [147] Schmidt, H.; Seiferling, B. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986, 73, 739-750.
- [148] Ogoshi, T.; Chujo, Y. *Compos. Interfaces* 2005, 11(8-9), 539–566.
- [149] Sanchez, C.; Ribot, F.; Lebeau, B. *J. Mater. Chem.* 1999, 9(1), 35-44.
- [150] Han, Y. H.; Taylor, A.; Mantle, M. D.; Knowles, K. M. *J. Non-Crystal. Solids* 2007, 353(3), 313–320.
- [151] Canto, C. F.; De A. Prado, L. A. S.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P. *Polym. Eng. Sci.* 2008, 48(1), 141-148.
- [152] Brijmohan, S. B.; Shaw, M.T.; *Polymer* 2006, 47(8), 2856-2864.
- [153] Carrington, N. A.; Xue, Z.-L. *Acc. Chem. Res.* 2007, 40(5), 343-350.

- [154] Colilla, M.; Darder, M.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *J. Mater. Chem.* 2005, 15(35-36), 3844-3851.
- [155] Boettcher, S. W.; Fan, J.; Tsung, C.-K.; Shi, Q.; Stucky, G. D. *Acc. Chem. Res.* 2007, 40(9), 784-792.
- [156] Da, Z. L.; Zhang, Q. Q.; Wu, D. M.; Yang, D. Y.; Qiu, F. X. *Express Polymer Letter* 2007, 1(10), 698-703.
- [157] Bruns, N.; Tiller, J. C. *Macromolecules* 2006, 39(13), 4386-4394.
- [158] Erdodi, G.; Kennedy, J. P. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31(1), 1-18.
- [159] Dillon, M. E. *Silicone and Poly(tetrafluoroethylene) Interpenetrating Polymer Networks, Brief History, Summary of Recent Developments, and Discussion of Applications*, in *Interpenetrating Polymer Networks*; ed.: D. Klemperer, L. H. Sperling, L. A. Utracki, *Advances in Chemistry*; Am. Chem. Soc.: Washington, DC, 1994, 239, 393-404.
- [160] KICKELBICK, G., *Introduction to Hybrid Materials in Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*; ed.: KICKELBICK, G.; Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [161] Jana, S.; Lim, M. A.; Baek, I. C.; Kim, C. H.; Seok, S. I. *Mater. Chem. Phys.* 2008, 112(3), 1008-1014.
- [162] Chauhan, B. P. S.; Latif, U. *Macromolecules*, 2005, 38(15), 6231-6235.
- [163] Kalfat, R.; Ben Ali, M.; Mlika, R.; Fekin-Romdhane, F.; Jaffrezic-Renault, N.; *Int. J. Inorg. Mater.* 2000, 2(2-3), 225-231.
- [164] Frings, S.; Van Nostrum, C. F.; Van der Linde R., *The performance of polyester based organic-inorganic hybrid coatings for prefinish construction steel and aluminium*; *Proceedings 5th Nurnberg Congress Creative advances in Coatings Technology*, 1999, 61.
- [165] Zwrah M. F., El-Kheshena A. A., Haitham M. Abd-El-Aal; *Facile and economic synthesis of silica nanoparticles*; National Research Centre Cairo, Egypt, *Journal of Ovonic Research*, 6.
- [166] Hyunjoon S., Robert M., *Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties*; Dept. of Chemistry, Berkeley, University of California, *JACS Articles*, 2005, 8.
- [167] Evonik Industries, *Technical Bulletin Fine Particles 11, Basic Characteristics of AEROSIL fumed silica*, Evonik, Germany, 2006; 3;7;10,12.



- [168] Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N., Garcia-Celma M. J.; Nanoemulsions, CSIC/IIQAB, Jordi Girona 18-26, 08034-Barcelona, Spain, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 10, 2005, 102-110, 9.
- [169] Zhang K., Yu B. Pang; Sonochemical Preparation of Polymer Nanocomposites, Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon, Korea; *Molecules* 2009; 11.
- [170] Lakshmi P., Ashwini Kumar G.; Nanosuspension Technology: A Review, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2010, 14.
- [171] Gerspacher M., O'Farrell C., Yang H., Nikiel L., Filler-filler and filler-polymer interactions as a function of in-rubber carbon black dispersion, *Rubber World* 220, 1999, 27-33.
- [172] Leblanc J. L., Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Progress in Polymer Science*, 27, 2002, 627-687.
- [173] Zaborski M., Donnet J. B., Activity of fillers in elastomer networks of different structure, *Macromolecular Symposia*, 194, 2003, 87-100.
- [174] Rajeev R., De S., Crosslinking of rubbers by fillers, *Rubber Chemistry and technology*, 75, 2002, 475-510.
- [175] Park S., Liechti K., Rate-Dependent Large Strain Behavior of a Structural Adhesive, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 7, 2003, 143-164.
- [176] Heinrich G., Kluppel M., Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers, *Advances in Polymer Science*, 160, 2003, 1-44.
- [177] Plavšić M., Lazić V., Nanostructure of silica fillers and reinforcement of SBR Elastomers, A fractal approach, *Contemporary studies in advanced materials and processes*, 413, 2003, 213-218.
- [178] Kluppel M., Elasticity of fractal filler networks in elastomers, *Macromolecular Symposia*, 194, 2003, 39-45.
- [179] Wagner M., *Rubber World* 164, 5, 1971, 45-54.
- [180] Marković G., Marinović-Cincović M., Valentova H., Ilavsky M., Radovanović B., Budinski-Simendić J., Curing characteristics and dynamic mechanical behaviour of reinforced acrylonitrilebutadiene, *Material Science*, 494, 2005, 475-480.
- [181] Brennan J., Jermyn T., Bonnstra B., Carbon black polymer interaction: A measure of reinforcement, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1964, 2687-2706.

- [182] Ljubić B., Zbornik radova Savetovanja Dodaci polimerima, Dubrovnik, 1974.
- [183] Vinogradov G., Malkin A., Rheology of Polymers, Mir, Moskva, 1980.
- [184] Leblanc J.L., Practical rheology of rubber compounds, Rubber World 2001.
- [185] Litvinov V., Vasilev V., Vysokomolek. Soed. A 11, 1990, 2330.
- [186] Shenar R.; Polymer mediated nanoparticle assembly; *Advanced Materials*, 2009.
- [187] Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Dubois, P. *Adv. Mater.* 2008, 20, 1003–1007.
- [188] Camarago, P. H. C.; Satyanarayana, K. G., Wypych, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mat. Res.* 2009, 2, 1, 1-39.
- [189] Okamoto, M.; Ray, S. S. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1539-1641.
- [190] Alexandre, M. ; Dubois, Ph. *Mater. Sci. Eng.* 2000, R28, 1-63.
- [191] Niu, X.; Peng, S.; Liu, L.; Wen, W.; Sheng, P., *Adv. Mater.* 2007, 19, 2682–2686.
- [192] Mark, J. E. *Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 881-888.
- [193] Mark, J.E.; Pan, S.J. *Macromol. Rapid. Commun.* 1982, 3, 681-685.
- [194] Rajan G.S., Sur G.S., Mark J.E., Schaefer D.W., Beaucage G., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2003, 41, 1897-1901.
- [195] Alexandru, M.; Cristea, M.; Cazacu, M.; Ioanid, A.; Simionescu, B. C. *Polym. Compos* 2009, 30, 6, 751-759.
- [196] Sax, N.J., Lewis, R.J., Sr., eds.; *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11th. Van Nostrand Reinhold Company; New York, U.S.A.; 1987.
- [197] Vidal, A., Haidar, B; *Die Angew. Makromol. Chem.*; 202/203, 133, 1992.
- [198] Medalia, A.I.; *Rubber Chem. Technol.*; 60, 45, 1987.
- [199] Reichert, W.F., Göritz, D., Duschl, E.J.; *Polymer*; 34, 1216, 1993.
- [200] Burneau, J.P. Gallas, in the surface properties of silica, A.P. Legrand ed. Wiley, Chichester, 1998, 147.
- [201] Flory P.J., Rehner J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J Chem Phys.* 1943;11, 11:521-526.
- [202] Bhowmick A.K., Hall M.A., Benarey H.A., *Rubber Products Manufacturing Technology*, Marcel Dekker, New York, 1994, 317-320.
- [203] Arkles B.C. Patent: 11, 45, Curable Silicone Containing Compositions and Methods of Making Same; 1985.

- [204] Rajesh G., Maji P.K., Bhattacharya M., Choudhury A., Roy N., Saxena A., Bhowmick A.K., Liquid Silicone Rubber Vulcanizates: Network Structure - Property Relationship and Cure Kinetics. *Polym Polym Compos.* 2010, 18(9), 477-488.
- [205] Pearce, C. *Silicon chemistry and Applications*, New York, NY: The Chemistry Society, 1972.
- [206] Koerner G., Schulze M., Weis J., *Silicones: chemistry and technology*, Essen, Germany: Vulkan Verlag, 1991.
- [207] Brook, M. *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, New York, NY: Wiley Interscience, 2000.
- [208] Bulgakova S., Mazanova L., Semchikov D., Gribkov B. Synthesis of Polystyrene–Poly(methacrylic acid) Amphiphilic Block Copolymers by Free-Radical Polymerization Through Chain-Transfer and Hydrosilylation Reactions. *Polymer Science Serie A*, 48, 470–476, 2006.
- [209] Bode R., Ferch H., Fratzscher H. *Gummi Asbest Kunststoffe*, 20(12), 699-706, 1967.
- [210] Todani Y., Ueda A. *Nippon Gomu Kyokaishi*, 50(6), 379-385, 1977.
- [211] Warrick E., Pierce O., Polmanteer K., Saam J., *Silicone Elastomer Developments, Rubber Chemistry and. Technology*, 52, 437-525, 1979.
- [212] Chen D., Chen F., Hu X., Zhang H., Yin X., Zhou Y. Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin. *Compos Sci Technol.* 117, 307-314, 2015.
- [213] Mojsiewicz-Pieńkowska K, Jamróiewicz M, Zebrowska M, Sznitowska M, Centkowska K *J Pharm Biomed Anal.* 2011 Aug 25; 56(1):131-8.
- [214] S. Krause, *The theoretical and practical aspects of polymer-polymer miscibility*, 1986.

## План третмана података

<b>Назив пројекта/истраживања</b>
Развој поступка синтезе полимерних мрежа и линеарних полимера на основу силоксана
<b>Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање</b>
а) Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, (Србија) б) Природно математички факултет, Нови Сад в) Научни институт за прехранбене технологије у Новом Саду г) Институт за хемију за трансмисијски електронски микроскоп, Центар за наномикроскопију, Алто Универзитет, Финска
<b>Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање</b>
Истраживања у оквиру ове дисертације представљају део обимног рада на реализацији пројекта III45022 финансираног од стране Министарства просвете, Науке и Технолошког развоја
<b>1. Опис података</b>
<p>1.1 Врста студије</p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p>Докторска дисертација</p> <hr/> <hr/> <hr/>
<p>1.2 Врсте података</p> <p><input type="checkbox"/> квантитативни</p> <p><input type="checkbox"/> квалитативни</p>

## 1.3. Начин прикупљања података

- а) анкете, упитници, тестови
- б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи
- в) генотипови: навести врсту \_\_\_\_\_
- г) административни подаци: навести врсту \_\_\_\_\_
- д) узорци ткива: навести врсту \_\_\_\_\_
- ђ) снимци, фотографије: навести врсту \_\_\_\_\_
- е) текст, навести врсту \_\_ литература \_\_\_\_\_
- ж) мапа, навести врсту \_\_\_\_\_
- з) остало: описати \_\_ лабораторијски експерименти и мерења \_\_\_\_\_

## 1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

## 1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

- а) Excel фајл, датотека \_\_ Microsoft Excel, ver. 2016, .xlsx \_\_\_\_\_
- б) SPSS фајл, датотека \_\_\_\_\_
- в) PDF фајл, датотека \_\_\_\_\_
- д) Текстфајл, датотека \_\_ Microsoft Word, ver. 2016, .docx \_\_\_\_\_
- е) JPG фајл, датотека \_\_ Adobe Photoshop \_\_\_\_\_
- ф) Остало, датотека \_\_ Origin8, MATLAB \_\_\_\_\_

## 1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- а) број варијабли \_\_\_\_\_
- б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) \_\_\_\_\_

## 1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је \_\_\_ нема правила \_\_\_\_\_

б) варијабле које се више пута мере односе се на \_\_\_ експерименти су понављани 10 пута, мерење вискозитета еластомера, топлотна својства умрежених система, термичка стабилност хибридних материјала, мерење времена умешавања компонената са регулацијом сировинског састава за услове синтезе, побољшање својстава биоразградивости силоксана \_\_\_\_\_

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као \_\_\_\_\_

Напомене: \_\_\_\_\_

*Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?*

а) Да

б) Не

*Ако је одговор не, образложити* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## 2. Прикупљање података

### 2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

#### 2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент, навести тип \_\_\_ синтеза и карактеризација силоксанских материјала \_\_\_\_\_

б) корелационо истраживање, навести тип \_\_\_\_\_

ц) анализа текста, навести тип \_\_\_\_\_

д) остало, навести шта \_\_\_\_\_

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

\_ Трансмисијски електронски микроскопом, инфрацрвена спектроскопија, диференцијална сканирајућа калориметрија DSC, Механичка својства материјала, термогравиметријска анализа.

## 2.2 Квалитет података и стандарди

### 2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да **Не**

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података? \_\_\_\_\_

б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да **Не**

в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

### 2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан применом статистичких метода и одбацивањем екстрема.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

---

---

### 3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у \_\_\_\_\_ репозиторијум \_\_\_\_\_.

3.1.2. URL адреса \_\_\_\_\_

3.1.3. DOI \_\_\_\_\_

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) Да

б) Да, али после ембарга који ће трајати до \_\_\_\_\_

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог \_\_\_\_\_

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

---

---



### 3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? \_\_\_\_\_

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

---

---

*Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.*

---

---

---

---

---

### 3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? \_\_\_\_\_

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да  Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да  Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да  Не

Образложити

---

#### 4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

##### 4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности ([https://www.paragraf.rs/propisi/zakon\\_o\\_zastiti\\_podataka\\_o\\_licnosti.html](https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html)) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
- b) Подаци су анонимизирани
- ц) Остало, навести шта

#### 5. Доступност података

##### 5.1. Подаци ће бити

a) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

---

---

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

---

---

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

---

## 6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

\_\_\_\_\_ Мањенчић Дарко, manjend@gmail.com \_\_\_\_\_

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

\_\_\_\_\_ Мањенчић Дарко, manjend@gmail.com \_\_\_\_\_

*6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима*

\_\_\_\_\_ Мањенчић Дарко, manjend@gmail.com \_\_\_\_\_