



*UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET*


DOKTORSKA DISERTACIJA

*Strukturiranje poliuretanskih materijala
primenom različitih prekursora mreža*

*MENTOR:
prof. dr Jaroslava Budinski-Simendić*

*KANDITAT:
dipl. inž. Jelena Pavličević*


Novi Sad, 2010. godina



Zahvaljujem se mojim roditeljima za sve što su uradili za mene i umesto mene, i na taj način mi omogućili da se bezbrižno bavim onim što volim, i da uživam u čarima koje svet nauke pruža... Hvala im na neizmernoj podršci, vaspitanju, sigurnom osloncu, razumevanju i toplini doma... Hvala za poneku dobronamernu grdnju, za ljubav u oku i za svaku utabanu životnu stazu.

Želela bih da se neizmerno zahvalim svim članovima Komisije, a naročito mentoru dr Jaroslavi Budinski-Simendić, na prenesenom znanju, i naučnom i životnom iskustvu tokom zajedničkog rada, kao i na korisnim i nesebičnim savetima prilikom izrade doktorske disertacije. Veliko hvala i mojim dragim mladim kolegama sa Katedre za inženjerstvo materijala na iskrenom drugarstvu, uzajamnoj pomoći, i divnoj i uspešnoj saradnji.

Takođe, od srca hvala i dr Mileni Špirkovej i zaposlenima na Institutu za Hemiju makromolekula češke akademije nauka, iz Praga, koji su mi omogućili da učim i radim u okruženju poznatih naučnika, a pritom divnih i skromnih ljudi. Zahvaljujem im na pruženom znanju i dragocenom naučnom iskustvu koje sam stekla u timskom radu, na dostupnosti, prijateljstvu, brižnosti i nezaboravnoj srdačnosti.



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

REDNI BROJ: RBR	
IDENTIFIKACIONI BROJ: IBR	
TIP DOKUMENTACIJE: TD	Monografska publikacija
TIP ZAPISA: TZ	Tekstualni štampani materijal
VRSTA RADA: VR	Doktorska disertacija
AUTOR: AU	Jelena Pavličević
MENTOR/KO-MENTOR: MN	Prof. dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovan profesor
NASLOV RADA: NR	Strukturiranje poliuretanskih materijala primenom različitih prekursora mreža
JEZIK PUBLIKACIJE: JZ	Srpski (latinica)
JEZIK IZVODA: JI	Srpski/Engleski
ZEMLJA PUBLIKOVANJA ZP	Republika Srbija
UŽE GEOGRAFSKO PODRUČJE: UGP	AP Vojvodina
GODINA: GO	2010.
IZDAVAČ: IZ	Autorski reprint
MESTO I ADRESA: MA	21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1

FIZIČKI OPIS RADA:	7 poglavlja, 176 strana, 25 tabela, 174 slika, 171 literaturna navoda
FO	
NAUČNA OBLAST: OB	Hemijsko-tehnološke nauke
NAUČNA DISCIPLINA:	Sintetski polimeri, Tehnologija elastomernih materijala
ND	
PREDMETNA ODREDNICA/KLJUČNE REČI: PU	Prekursori mreža, poli(uretan-izocijanurati), nanočestice organski modifikovanih glina, segmentirani poliuretani, hibridni materijali
UDK	
ČUVA SE:	Biblioteka Tehnološkog Fakulteta u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1
ČU	
VAŽNA NAPOMENA: VN	Nema
IZVOD/APSTRAKT: I/A	

U ovom radu, sintetisani su poli(uretan-izocijanuratni) elastomeri sa kovalentnim čvorovima, katalitičkom ciklotrimerizacijom teleheličnih diizocijanata kao prekursora mreže na osnovu 2,4-toluen-diizocijanata, α,ω -dihidroksipoli(oksipropilen)diola i monoola dietilenglikolmonometiletra. Dobijeni su i termoplastični segmentirani poliuretani, sa čvorovima fizičkog umreženja, jednostepenim postupkom i metodom prepolimerizacije, reakcijom dve vrste alifatskog polikarbonatnog diola, koji se razlikuju u strukturi lanca, heksametilen-diizocijanata i produživača lanca (1,4-butandiola). Sintetisana je i serija poliuretanskih hibridnih materijala, dodatkom 1% *m/m* nanočestica organski modifikovanih glina (montmorilonita i bentonita). Prioritet rada je bio da se utvrdi uticaj udela elastično aktivnih i visećih lanaca na dinamičko-mehanička svojstva, toplotnu stabilnost i svojstva prigušenja poliuretanskih mreža sa izocijanurat(heksahidro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) prstenovima, kao čvorovima. Takođe, cilj istraživanja je bio da se ispita uticaj odnosa reaktivnih grupa diizocijanata, polikarbonatne komponente i produživača lanca, kao i dodatka nanočestica na svojstva površine, morfologiju, dinamičko-mehanička i toplotna svojstva segmentiranih neojačanih i ojačanih elastomera. Toplotna degradacija poli(uretan-izocijanuratnih) mreža i segmentiranih termoplastičnih poliuretana praćena je neizoternskim ispitivanjima, koristeći istovremenu termogravimetrijsku i masenu analizu (TG-MS), kao i istovremenu termogravimetriju i diferencijalno skenirajuću kalorimetriju (TG-DSC). Viskoelastična svojstva i svojstva prigušenja dobijenih poliuretanskih elastomera su ispitivana pomoću dinamičko-mehaničke analize (DMA). Toplotno ponašanje segmentiranih poliuretana i nanokompozita, dobijenih jednostepenim postupkom sinteze, je proučavano modulovanom diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom (MDSC). Temperatura prelaska u

staklasto stanje i termoplastična svojstva neojačanih i ojačanih poliuretanskih materijala, dobijenih postupkom prepolimerizacije, određeni su primenom diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC). Hemijska struktura i formiranje vodoničnih veza dobijenih elastomera proučavane su koristeći Furijeovu transmisionu infracrvenu spektroskopiju (FTIR). Uticaj udela tvrdih segmenata na morfologiju i svojstva površine segmentiranih poliuretana, ispitivan je pomoću mikroskopije atomskih sila (AFM). Stepem kristalnosti uzoraka i dispergovanje nanočestica u dobijenim hibridnim materijalima su određeni primenom metode rasipanja X-zraka pod širokim uglom (WAXS).

DATUM PRIHVATANJA TEME OD 01.04.2009.
STRANE NN VEĆA:
DP

DATUM ODBRANE TEME:
DO

ČLANOVI KOMISIJE (naučni stepen, ime i prezime, zvanje, fakultet):
KO

PREDSEDNIK: dr Radmila Radičević, vanredni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad
ČLAN/MENTOR: dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad
ČLAN: dr Dragoslav Stoilković, redovni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad
ČLAN: dr Katalin Mészáros Szécsényi, redovni profesor,
Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad
ČLAN: dr Milena Cincović-Marinović, viši naučni saradnik,
Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORDS DOCUMENTATION

ACCESSION NUMBER:
AN

IDENTIFICATION NUMBER:
IN

DOCUMENT TYPE: Monographic Publisher
DT

TYPE OF RECORD: Textual material, printed
TR

CONTENTS CODE: Ph.D. dissertation
CC

AUTHOR: Jelena Pavličević
AU

MENTHOR/CO-MENTHOR: dr Jaroslava Budinski-Simendić, full
MN professor

TITTLE: Structuring of polyurethane materials
TI using different network precursors

LANGUAGE OF TEXT: Serbian (latin)
LT

LANGUAGE OF ABSTRACT: Serbian/English
LA

COUNTRY OF PUBLICATION: Republic of Serbia
CP

LOCALITY OF PUBLICATION: AP Vojvodina
LP

PUBLICATION YEAR: 2010.
PY

PUBLISHER: Author reprint
PB

PUBLICATION PLACE: 21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1
PP

PHYSICAL DESCRIPTION:	7 chapters, 176 pages, 25 tables, 174 figures, 171 references
PD	
SCIENTIFIC FIELD:	Chemical-Technological Sciences
SF	
SCIENTIFIC DISCIPLINE:	Synthetic polymers, Technology of elastomeric materials
SD	
SUBJECT/KEY WORDS:	Network precursors, poly(urethane-isocyanurate), organically modified clay nanoparticles, segmented polyurethanes, hybrid materials
SX	
HOLDING DATA:	Library of Faculty of Technology, Novi Sad
HD	21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1
VC	
NOTE:	No notes
N	
ABSTRACT:	
AB	

In this work, poly(urethane-isocyanurate) elastomers, with covalent junction points, were synthesized by catalytic cyclotrimerization of telechelic diisocyanates as network precursors based on 2,4-tolylenediisocyanate, α,ω -dihydroxypoly(oxypropylene) and monool component 2-(2-metoxyetoxy)ethanol. Thermoplastic polyurethanes, with physical crosslinking, were obtained by one-step technique and pre-polymerization method, using two aliphatic polycarbonate diols (differening in chain constitution), hexamethylene-diisocyanate and chain extender (1,4-butane diol) as reactive components. One serie of polyurethane hybrid materials was prepared by addition of 1 wt. % of organically modified clay nanoparticles (bentonite and montmorillonite). The goal of this work was to investigate the influence of elastically active and dangling chains content on thermal stability, dynamic mechanical and damping properties of polyurethane networks with heat-resistant isocyanurate-(hexahydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) rings, as crosslinks. The aim was also to determine the influence of diisocyanate, macrodiol and chain extender reactive groups' ratio and nanoparticles addition on surface properties, morphology, dynamic mechanical and thermal properties of obtained segmented unfilled and filled elastomers. Thermal degradation of poly(urethane-isocyanurate) networks and segmented thermoplastic polycarbonate-based polyurethanes was investigated by nonisothermal analysis, using thermogravimetry coupled with mass spectroscopy analysis (TG-MS) and thermogravimetry coupled with differential scanning calorimetry (TG-DSC). Viscoelastic and damping properties of obtained polyurethane elastomers were estimated by dynamic mechanical measurements (DMA). Modulated differential calorimetry (MDSC) was used to investigate thermal behavior of segmented polyurethanes and nanocomposites, synthesized using one-step technique. The glass transition temperature and thermoplastic properties of unfilled and filled polyurethane

materials, prepared by pre-polymerization procedure were assessed by differential scanning calorimetry (DSC). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to investigate the hydrogen bond formation and chemical structure of prepared segmented elastomers. The investigation of the influence of hard segment content on morphology and surface topography of prepared segmented elastomers sheets was done by atomic force microscope (AFM). In order to determine the degree of crystallinity and to evaluate the dispersion of montmorillonite and bentonite in the polyurethane matrices, the prepared hybrid materials were characterized by wide angle X-ray scattering (WAXS).

ACCEPTED BY THE SCIENTIFIC BOARD ON: 01.04.2009.

ABS

DEFENDED ON:

DE

THESIS DEFENDED BOARD: (degree, name and surname, title, faculty):

DB

PRESIDENT: dr Radmila Radičević, associate professor,
Faculty of Technology, Novi Sad

MEMBER/MENTHOR: dr Jaroslava Budinski-Simendić, full professor,
Faculty of Technology, Novi Sad

MEMBER: dr Dragoslav Stoiljković, full professor,
Faculty of Technology, Novi Sad

MEMBER: dr Katalin Mészáros Szécsényi, full professor,
Faculty of Sciences, Novi Sad

MEMBER: dr Milena Cincović-Marinović, senior researcher,
Institute of nuclear sciences „Vinča“, Belgrade

S A D R Ž A J

1. UVOD I CILJ RADA	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Poliuretanske mreže.....	5
2.2. Strukturiranje modelnih poli(uretan-izocijanuratnih) elastomera primenom teleheličnih dizocijanata kao prekursora mreža.....	9
2.2.1. Svojstva teleheličnih makromolekula	9
2.2.2. Policiklotrimerizacija – mehanizam i kataliza	10
2.2.3. Viseći lanci, kao nepravilnosti u strukturi polimernih mreža	13
2.3. Strukturiranje segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih materijala primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže.....	14
2.3.1. Uticaj vrste veze na svojstva termoplastičnih poliuretanskih elastomera.....	18
2.3.2. Morfologija segmentiranih poliuretanskih materijala	19
2.3.3. Komponente za sintezu segmentiranih poliuretanskih elastomera.....	21
2.3.3.1. Polikarbonatni dioli	21
2.3.3.2. Izocijanatna komponenta.....	22
2.3.3.3. Produživač lanca	23
2.3.3.4. Katalizator	24
2.4. Strukturiranje poliuretanskih hibridnih materijala dobijenih primenom polikarbonatnog diola, ojačanih nanočesticama organski modifikovane gline sa slojevitom strukturom	25
2.4.1. Svojstva glina sa slojevitom strukturom.....	27
2.4.2. Organska modifikacija glina sa slojevitom strukturom.....	29
2.4.3. Vrste hibridnih materijala	33
3. EKSPERIMENTALNI DEO	38
3.1. Organizacija eksperimentalnog rada.....	38
3.2. Materijali.....	39
3.2.1. Polazne komponente za sintezu poli(uretan-izocijanuratnih) mreža.....	39
3.2.1.1. Poliolska komponenta	39
3.2.1.2. Izocijanatna komponenta.....	40
3.2.1.3. Ciklotrimerizacioni katalizator	41
3.2.1.4. Monoolna komponenta.....	41
3.2.2. Polazne komponente za sintezu segmentiranih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala	41
3.2.2.1. Polikarbonatni dioli, kao komponente za sintezu segmentiranih termoplastičnih elastomera	42
3.2.2.2. Izocijanatna komponenta.....	43
3.2.2.3. Produživač lanca	43
3.2.2.4. Katalizator	44
3.2.2.5. Nanočestice glina sa slojevitom strukturom.....	44
3.3. Priprema uzoraka	45
3.3.1. Dobijanje modelnih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža.....	45

3.3.2.	Dobijanje segmentiranih poliuretanskih materijala.....	46
3.3.2.1.	Jednostepeni postupak sinteze.....	46
3.3.2.2.	Sinteza segmentiranih poliuretanskih materijala i nanokompozita postupkom prepolimerizacije	47
3.4.	Ispitivanje svojstava dobijenih poliuretanskih materijala.....	49
3.4.1.	Termogravimetrijska metoda	49
3.4.2.	Istovremena termogravimetrijska i diferencijalno skenirajuća analiza (TG-DSC).....	49
3.4.3.	Istovremena termogravimetrijska i masena analiza (TG-MS)	50
3.4.4.	Modulovana diferencijalno skenirajuća metoda (MDSC)	50
3.4.5.	Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC).....	50
3.4.6.	Dinamičko-mehanička analiza (DMA)	51
3.4.7.	Merenja napon – izduženje	51
3.4.8.	Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR).....	51
3.4.9.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	52
3.4.10.	Mikroskopija atomskih sila (AFM).....	52
3.4.11.	Rasipanje X-zraka pod širokim uglom (WAXS).....	52
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	53
4.1.	Poliuretanski materijali dobijeni ciklotrimerizacijom teleheličnih makromolekula kao prekursora mreža.....	54
4.1.1.	Udeo gela, osnovnih lanaca i visećih lanaca mreže	56
4.1.2.	Toplotna stabilnost poli(uretano-izocijanurata) mreža dobijenih primenom teleheličnih diizocijanata kao prekursora.....	60
4.1.3.	Proračun kinetičkih parametara degradacije poli(uretano-izocijanurata) mreža primenom Freeman-Carroll-ove metode	69
4.1.4.	Dinamičko-mehaničko ponašanje poli(uretano-izocijanurata) mreža.....	71
4.2.	Struktura segmentiranih poliuretana i hibridnih materijala dobijenih primenom polikarbonatnih diola	80
4.2.1.	Toplotna stabilnost komponenti korišćenih za sintezu segmentiranih poliuretanskih materijala	81
4.2.2.	Toplotna degradacija poliuretanskih materijala, dobijenih jednostepenim postupkom, primenom polikarbonatnih diola	84
4.2.3.	Termogravimetrijska–masena analiza (TG-MS) poliuretanskih materijala, dobijenih jednostepenim postupkom, primenom polikarbonatnih diola	90
4.2.4.	Toplotna degradacija poliuretanskih materijala, dobijenih postupkom prepolimerizacije, primenom polikarbonatnih diola	91
4.2.5.	Toplotna svojstva segmentiranih poliuretana i hibridnih materijala, ispitivana primenom MDSC metode.....	100
4.2.6.	Toplotna svojstva segmentiranih poliuretana i hibridnih materijala, ispitivana primenom DSC metode.....	108
4.2.7.	Dinamičko-mehanička svojstva segmentiranih poliuretana i hibridnih materijala.....	111
4.2.8.	Mehanička svojstva segmentiranih poliuretanskih materijala.....	120
4.2.9.	Hemijska struktura višekomponentnih poliuretanskih materijala, ispitivana pomoću FTIR metode	123
4.2.10.	Morfologija poliuretanskih materijala i poliuretanskih nanokompozita, proučavana SEM metodom.....	129

4.2.11. Ispitivanje uticaja tvrdih segmenata na svojstva površine poliuretanskih materijala, primenom mikroskopije atomskih sila (AFM)	134
4.2.12. Morfologija poliuretanskih elastomera i nanokompozita, praćena pomoću metode rasipanja X-zraka pod širokim uglom (WAXS)	137
5. ZAKLJUČCI	144
6. LITERATURA	149
7. PRILOZI	159
7.1. Dijagrami dobijeni TG-DSC analizom modelnih poli(uretan-izocijanuratskih) mreža.....	159
7.2. Dijagrami dobijeni TG-DSC analizom segmentiranih poliuretanskih materijala sintetisanih postupkom prepolimerizacije.....	161
7.3. Dijagrami dobijeni primenom modulovane diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (MDSC)	163
7.4. Dijagrami dobijeni primenom diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC)	167
7.5. Dijagrami i tabele dobijeni dinamičko-mehaničkom analizom (DMA) segmentiranih poliuretana sintetisanih jednostepenim postupkom.....	170
7.6. Dijagrami dobijeni primenom FTIR analize segmentiranih poliuretanskih materijala dobijenih jednostepenim postupkom	174

SPISAK SLIKA:*strana*

<i>Slika 2.1.1.</i>	Moguće reakcije izocijanatne grupe	7
<i>Slika 2.1.2.</i>	Tri vrste čvorova koji mogu nastati u toku reakcije ciklotrimerizacije diizocijanata: (a) izocijanuratno umreženje, (b) uretansko umreženje, (c) biuretno umreženje	8
<i>Slika 2.2.1.1.</i>	Struktura teleheličnog diizocijanata kao prekursora mreže za dobijanje poli(uretan-izocijanuratnih) elastomera	9
<i>Slika 2.2.2.1.</i>	Prikaz analize nastajanja mreža postupkom ciklotrimerizacije teleheličnog diizocijanata, uvođenjem prividno prisutne trofunkcionalne jedinice označene sa C, a i je oznaka za izocijanatnu grupu	10
<i>Slika 2.2.2.2.</i>	Mehanizam reakcije ciklotrimerizacije uz tercijarni amin kao katalizator	12
<i>Slika 2.2.3.1.</i>	Prikaz vrsta mreža koje imaju viseće lance poznate dužine i poznate koncentracije dobijenih različitim postupcima sinteze uz (a) višak dvofunkcionalnih lanaca; (b) višak jednofunkcionalnih lanaca	14
<i>Slika 2.3.1.</i>	Osnovna reakcija diizocijanatne i alkoholne komponente, pri dobijanju poliuretanskih materijala	14
<i>Slika 2.3.2.</i>	Šematski prikaz dobijanja segmentiranih poliuretana na osnovu polaznih poliola, diizocijanatne komponente i produživača lanca	15
<i>Slika 2.3.3.</i>	Struktura uretanske grupe	15
<i>Slika 2.3.4.</i>	Reakcija nastajanja linearnog poliuretana	15
<i>Slika 2.3.5.</i>	Šematski prikaz uticaja primenjenog napona na segmentiranu strukturu linearnih poliuretana: a) struktura bez primene napona b) struktura pri izduženju od 200% i c) struktura pri izduženju od 500%	17
<i>Slika 2.3.1.1.</i>	Vodonične veze uretanske grupe: a) sa kiseonikom iz etra, b) sa kiseonikom iz etra i c) sa drugim uretanskim grupama	18
<i>Slika 2.3.2.1.</i>	Interakcije između lanaca tvrdih segmenata termoplastičnih poliuretana	20
<i>Slika 2.3.2.2.</i>	Šematski prikaz razdvajanja faza kod segmentiranih poliuretana, a) sa svim izreagovanim NCO grupama u toku dobijanja elastomera i b) kada su neizreagovane NCO grupe zarobljene unutar segmenata	20
<i>Slika 2.3.2.3.</i>	Šematski prikaz dvofazne morfologije segmentiranih kopolimera	21
<i>Slika 2.3.3.1.1.</i>	Hemijska struktura polikarbonatnog diola	22
<i>Slika 2.3.3.1.2.</i>	Reakcija dimetil karbonata sa alifatskim diolima	22
<i>Slika 2.4.1.</i>	Šematski prikaz dobijanja poliuretanskog nanokompozita pomoću polikarbonatnog diola i organski modifikovanih nanočestica montmorilonita, kao punila	27

<i>Slika 2.4.1.1.</i>	Šematski prikaz strukture glina koje pripadaju grupi filosilikata	28
<i>Slika 2.4.1.2.</i>	Struktura Na ⁺ montmorilonita	29
<i>Slika 2.4.2.1.</i>	Struktura površinski aktivnog alkilamonijumovog katjona	30
<i>Slika 2.4.2.2.</i>	Reakcija izmene katjona tokom obrazovanja organogline	31
<i>Slika 2.4.2.3.</i>	Šematski prikaz modifikacije gline sa slojevitom strukturom pomoću jonske izmene neorganskih sa organskim katjonima	31
<i>Slika 2.4.2.4.</i>	Moguć raspored (orijentacija) alkilamonijumovih jona u slojevitoj strukturi glina	32
<i>Slika 2.4.3.1.</i>	Prikaz uticaja načina pripreme polimernih nanokompozita na njihovu strukturu	33
<i>Slika 2.4.3.2.</i>	Šematski prikaz odnosa čestica gline i njihovih slojeva	34
<i>Slika 2.4.3.3.</i>	Šematski prikaz interkalacije iz rastvora, kao postupka dobijanja polimernih nanokompozita	35
<i>Slika 2.4.3.4.</i>	Šematski prikaz različitih vrsta polimernih nanokompozita (sa česticama gline slojevite strukture)	35
<i>Slika 2.4.3.5.</i>	Šematski prikaz polimernih lanaca umetnutih u slojeve organski modifikovane gline	36
<i>Slika 2.4.3.6.</i>	Prikaz difrakcionih pikova dobijenih rasipanjem X-zraka pod širokim uglom (WAXS) za hibridne materijale različite strukture: a) nemešljive, b) umetnute i c) raslojene	37
<i>Slika 3.2.1.1.1.</i>	Hemijska struktura α,ω -dihidroksipoli(oksipropilena)	40
<i>Slika 3.2.1.2.</i>	Hemijska struktura 2,4-toluen-diizocijanata	40
<i>Slika 3.2.1.3.1.</i>	Hemijska struktura katalizatora Polycat 41 (N,N',N''-tris(3-dimetilaminopropil)heksahidro-s-triazina)	41
<i>Slika 3.2.1.4.1.</i>	Hemijska struktura monoolne komponente, dietilenglikolmonometiletra (DEGME)	41
<i>Slika 3.2.2.1.1.</i>	Hemijska struktura lanca polikarbonatnog diola oznake T5651	42
<i>Slika 3.2.2.1.2.</i>	Hemijska struktura lanca polikarbonatnog diola oznake T4671	42
<i>Slika 3.2.2.2.1.</i>	Hemijska struktura alifatskog heksameten-diizocijanata (HMDI)	43
<i>Slika 3.2.2.3.1.</i>	Hemijska struktura 1,4-butandiola (1,4-BD), koji se najčešće koristi kao produživač lanca prilikom sinteze poliuretanskih materijala	43
<i>Slika 3.2.2.4.1.</i>	Hemijska struktura katalizatora dibutil-kalaj-dilaurata (DBTDL)	44
<i>Slika 3.2.2.5.1.</i>	Struktura montmorilonita, čije su nanočestice nakon organske modifikacije korišćene kao punila za ojačanje poliuretanskih elastomera	44
<i>Slika 3.2.2.5.2.</i>	Struktura bentonita, čije su nanočestice nakon organske modifikacije korišćene za strukturiranje poliuretanskih nanokompozitnih materijala	45

<i>Slika 3.3.2.1.1.</i>	Šematski prikaz jednostepenog postupka sinteze poliuretanskih elastomera i nanokompozita	46
<i>Slika 3.3.2.2.1.</i>	Šematski prikaz sinteze poliuretanskih elastomera i nanokompozita u obliku filma, postupkom prepolimerizacije	48
<i>Slika 4.1.1.</i>	Struktura poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola, sa stabilnim izocijanurnim prstenovima kao čvorovima mreže	54
<i>Slika 4.1.2.</i>	Struktura izocijanurat(heksahidro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) prstenova, kao čvorova mreže	55
<i>Slika 4.1.3.</i>	Struktura EALM za mreže dobijene ciklotrimerizacijom na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola modifikovane sa monoolom DEGME; (OL - osnovni lanac; VL - viseći lanac)	55
<i>Slika 4.1.4.</i>	Strukturalna formula monoheličnog makromolekula koji može nastati u malim udelima, pored teleheličnog diizocijanata, ukoliko samo jedna reaktivna NCO grupa na 2,4-TDI izreaguje sa dodatom monoolnom komponentom, a druga sa obrazovanim teleheličnim diizocijanatom	56
<i>Slika 4.1.5.</i>	Komponente mreža koje se nalaze u (a) ekstrahovanim i (b) neekstrahovanim uzorcima poli(uretan-izocijanurnih) mreža	56
<i>Slika 4.1.1.1.</i>	Zavisnost masenog udela elastično aktivnih lanaca (EALM), visećih lanaca (VL), osnovnih lanaca (OL) i sola (izračunatih primenom kaskadne teorije) od ostvarenog stepena konverzije NCO grupa u reakciji ciklotrimerizacije za mrežu sa diolom $M_n = 1900$	57
<i>Slika 4.1.1.2.</i>	Zavisnosti koncentracija elastično aktivnih i visećih lanaca (v_{EALM} i v_{VL}) (izračunatih pomoću kaskadne teorije) od udela gela tokom ciklotrimerizacije teleheličnih diizocijanata za mrežu sa molskom masom diola $M_n = 1900$, bez prisustva monoolne komponente ($X = 0,00$)	58
<i>Slika 4.1.1.3.</i>	Udeli visećih lanaca (w_{VL}) (izračunati pomoću kaskadne teorije) u zavisnosti od stepena konverzije u reakciji ciklotrimerizacije za mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente X	58
<i>Slika 4.1.2.1.</i>	Predložen mehanizam degradacije poliuretana u atmosferi azota	60
<i>Slika 4.1.2.2.</i>	Predložen mehanizam degradacije poliuretana u atmosferi vazduha	61
<i>Slika 4.1.2.3.</i>	DTG krive uzoraka na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih molskih masa, u atmosferi vazduha, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min	62
<i>Slika 4.1.2.4.</i>	DTG krive uzoraka na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih molskih masa, u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min	62

<i>Slika 4.1.2.5.</i>	TG/DSC – DTG krive ekstrahovanih i neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa diolom molske mase $M_n = 1900$ i udelom monoolne komponente DEGME $X = 0,25$, u atmosferi azota. Brzina zagrevanja je iznosila $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	64
<i>Slika 4.1.2.6.</i>	3D slika masenog spektra u zavisnosti od vremena, unificirane jedinice atomske mase i intenziteta fragmenata ekstrahovanog uzorka poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i udelom monoolne komponente DEGME $X = 0,50$, u opsegu od 35–70 amu	65
<i>Slika 4.1.2.7.</i>	3D slika masenog spektra u zavisnosti od vremena, unificirane jedinice atomske mase i intenziteta fragmenata ekstrahovanog uzorka poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i udelom monoolne komponente DEGME $X = 0,50$, u opsegu od 70–140 amu	65
<i>Slika 4.1.2.8.</i>	DTG krive ekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X , u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	66
<i>Slika 4.1.2.9.</i>	DTG krive ekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X , u vazduhu, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	66
<i>Slika 4.1.2.10.</i>	DTG krive neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X , u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	67
<i>Slika 4.1.2.11.</i>	DTG krive neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X , u vazduhu, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	67
<i>Slika 4.1.3.1.</i>	Dijagram dobijen primenom Freeman-Carrol-ove metode iz kojeg su određeni red reakcije i energija aktivacije druge etape degradacije ekstrahovanog uzorka mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i udelom monoolne komponente $X = 0,00$, uz faktor korelacije $R = 0,91$	70
<i>Slika 4.1.4.1.</i>	Zavisnost modula akumulacije G' od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih M_n	73
<i>Slika 4.1.4.2.</i>	Zavisnost modula gubitaka G'' od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih M_n	73
<i>Slika 4.1.4.3.</i>	Zavisnost $\tan \delta$ od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih M_n	74

<i>Slika 4.1.4.4.</i>	Promena modula akumulacije G' u zavisnosti od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoola DEGME X	74
<i>Slika 4.1.4.5.</i>	Promena modula gubitaka G'' u zavisnosti od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoola DEGME X	75
<i>Slika 4.1.4.6.</i>	Promena $\tan \delta$ u zavisnosti od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoola DEGME X	75
<i>Slika 4.1.4.7.</i>	a) Zavisnost opsega prigušenja od vrednosti w_{VL}/w_{EALM} , za mreže sa različitim molskim masama diola ($M_n = 730$; $M_n = 1230$; $M_n = 1900$; $M_n = 3260$) i b) zavisnost opsega prigušenja od vrednosti w_{VL}/w_{OL} , za mreže sa različitim molskim masama diola ($M_n = 730$; $M_n = 1230$; $M_n = 1900$; $M_n = 3260$)	79
<i>Slika 4.1.4.8.</i>	a) Zavisnost opsega prigušenja od vrednosti w_{VL}/w_{EALM} za poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME i b) zavisnost opsega prigušenja od vrednosti w_{VL}/w_{OL} , za poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoola DEGME	79
<i>Slika 4.2.1.</i>	Struktura termoplastičnih segmentiranih poliuretanskih materijala, dobijenih primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže	80
<i>Slika 4.2.1.</i>	Šematski prikaz stvaranja vodoničnih veza kod poliuretanskih elastomera koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreže i ojačani nanočesticama organski modifikovanog montmorilonita	80
<i>Slika 4.2.1.1.</i>	TG krive polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, koji su korišćeni kao prekursori za dobijanje segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih materijala, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	81
<i>Slika 4.2.1.2.</i>	DTG krive polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, koji su korišćeni kao prekursori za dobijanje segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih materijala, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	82
<i>Slika 4.2.1.3.</i>	TG krive diizocijanatne komponente HMDI i produživača lanca 1,4-BD, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	83
<i>Slika 4.2.1.4.</i>	DTG krive diizocijanatne komponente HMDI i produživača lanca 1,4-BD, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	83
<i>Slika 4.2.2.1.</i>	Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola	85

	oznake T5651, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	
<i>Slika 4.2.2.2.</i>	Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez produživača lanca, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	85
<i>Slika 4.2.2.3.</i>	DTG krive segmentiranih poliuretana, u obliku ploča, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, pri različitom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca (R), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	86
<i>Slika 4.2.2.4.</i>	DTG krive segmentiranih poliuretana, u obliku filma, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, pri različitom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca (R), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	86
<i>Slika 4.2.2.5.</i>	Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretana, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 i ojačanog nanočesticama montmorilonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	87
<i>Slika 4.2.2.6.</i>	DTG krive segmentiranih neojačanih i ojačanih poliuretana, u obliku ploča, koji su dobijeni primenom polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), u atmosferi azota. Brzina zagrevanja je iznosila 20 °C/min	88
<i>Slika 4.2.2.7.</i>	DTG krive segmentiranih neojačanih i ojačanih poliuretana, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), u atmosferi azota. Brzina zagrevanja je iznosila 20 °C/min	89
<i>Slika 4.2.3.1.</i>	Fragmenti (m/z) uočeni u temperaturnom opsegu od 120 do 220 °C, u atmosferi helijuma, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min	90
<i>Slika 4.2.3.2.</i>	Mogući mehanizam nastajanja proizvoda degradacije segmentiranih poliuretana, čija je registrovana molska masa iznosila $m/z = 50, 51$ i 52	91
<i>Slika 4.2.4.1.</i>	TG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku ploče, dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa	91

- nanočesticama, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota
- Slika 4.2.4.2.* DTG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku ploče, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa nanočesticama, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota 92
- Slika 4.2.4.3.* Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku ploče, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez nanočestica, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota 93
- Slika 4.2.4.4.* Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku ploče, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa nanočesticama bentonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota 93
- Slika 4.2.4.5.* Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku ploče, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa nanočesticama montmorilonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota 94
- Slika 4.2.4.6.* TG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa nanočesticama, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota 95
- Slika 4.2.4.7.* DTG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa nanočesticama, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota 95
- Slika 4.2.4.8.* Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez nanočestica, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz 97

	polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	
<i>Slika 4.2.4.9.</i>	Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa nanočesticama bentonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	97
<i>Slika 4.2.4.10.</i>	Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa nanočesticama montmorilonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	98
<i>Slika 4.2.4.11.</i>	DTG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671, bez i sa nanočesticama bentonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota	99
<i>Slika 4.2.5.1.</i>	MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	101
<i>Slika 4.2.5.2.</i>	MDSC krive ukupnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploče, koji su dobijeni primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	101
<i>Slika 4.2.5.3.</i>	MDSC krive povratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploča, dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	102
<i>Slika 4.2.5.4.</i>	MDSC krive „povratnog“ toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploče, dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	103
<i>Slika 4.2.5.5.</i>	MDSC krive nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploče, dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini	104

	zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	
<i>Slika 4.2.5.6.</i>	MDSC krive „nepovratnog“ toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploče, dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	105
<i>Slika 4.2.5.7.</i>	MDSC krive ukupnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za neojačane i ojačane poliuretanske elastomere, u obliku ploče, strukturirane primenom različitih polikarbonatnih diola, sa istim udelom tvrdih segmenata (31% <i>m/m</i> , <i>R</i> = 1), pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	106
<i>Slika 4.2.5.8.</i>	MDSC krive „povratnog“ toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, ojačane sa 1% <i>m/m</i> bentonita i montmorilonita, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	107
<i>Slika 4.2.5.9.</i>	MDSC krive „nepovratnog“ toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, ojačane sa 1% <i>m/m</i> bentonita i montmorilonita, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	107
<i>Slika 4.2.6.1.</i>	DSC krive zagrevanja i hlađenja segmentiranog termoplastičnog poliuretanskog filma, strukturiranog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri <i>R</i> = 1, u atmosferi azota	108
<i>Slika 4.2.6.2.</i>	DSC krive zagrevanja, za segmentirane poliuretanske elastomere i nanokompozite, u obliku filma, pri <i>R</i> = 1, u atmosferi azota	109
<i>Slika 4.2.6.3.</i>	DSC krive hlađenja, za neojačane i ojačane segmentirane termoplastične poliuretane, dobijene postupkom prepolimerizacije, pri <i>R</i> = 1, u atmosferi azota	110
<i>Slika 4.2.7.1.</i>	Krive zavisnosti modula akumulacije <i>G'</i> od temperature za segmentirane poliuretanske elastomere dobijene primenom obe vrste polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata	110
<i>Slika 4.2.7.2.</i>	Krive zavisnosti logaritma mehaničkog faktora gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature za segmentirane poliuretanske elastomere dobijene primenom obe vrste polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata	112
<i>Slika 4.2.7.3.</i>	Krive zavisnosti modula akumulacije <i>G'</i> od temperature za segmentirane poliuretane bez i sa dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri <i>R</i> = 1	114
<i>Slika 4.2.7.4.</i>	Krive zavisnosti modula akumulacije <i>G'</i> od temperature za segmentirane	114

	poliuretane bez i sa dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 1$	
<i>Slika 4.2.7.5.</i>	Krive zavisnosti logaritma mehaničkog faktora gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature za segmentirane poliuretane, bez i sa dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$	115
<i>Slika 4.2.7.6.</i>	Krive zavisnosti logaritma mehaničkog ugla gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature za segmentirane poliuretane, bez i sa dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 1$	115
<i>Slika 4.2.7.7.</i>	Krive zavisnosti apsolutnog izduženja ΔL od temperature, pri ispitivanju dinamičko-mehaničkih svojstava segmentiranih poliuretanskih elastomera dobijenih primenom obe vrste polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata i bez dodatka nanočestica	117
<i>Slika 4.2.7.8.</i>	Krive zavisnosti apsolutnog izduženja ΔL od temperature za segmentirane poliuretane, bez i sa dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$	118
<i>Slika 4.2.7.9.</i>	Krive zavisnosti apsolutnog izduženja ΔL od temperature za segmentirane poliuretane bez i sa dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 1$	119
<i>Slika 4.2.9.1.</i>	FTIR spektar poliuretanskog filma dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri odnosu $R = 1$	123
<i>Slika 4.2.9.2.</i>	FTIR spektar poliuretanskog filma dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri odnosu $R = 1$	124
<i>Slika 4.2.9.3.</i>	FTIR spektar poliuretanskog filma dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri odnosu $R = 10$	124
<i>Slika 4.2.9.4.</i>	FTIR spektar poliuretanskog nanokompozita, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$, sa 1% <i>m/m</i> nanočestica montmorilonita	126
<i>Slika 4.2.9.5.</i>	FTIR spektar poliuretanskog nanokompozita, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$, sa 1% <i>m/m</i> nanočestica bentonita	126
<i>Slika 4.2.9.6.</i>	Denkovolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanske filmove: a) sa 31% udela tvrdih segmenata ($R = 1$) i b) sa 17% <i>m/m</i> udela tvrdih segmenata ($R = 10$)	128

<i>Slika 4.2.10.1.</i>	SEM mikrograf (uvećanje od 50000 puta) poliuretanskog filma dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 10$	130
<i>Slika 4.2.10.2.</i>	SEM mikrograf organski modifikovanog montmorilonita (pri uvećanju od 5000 puta)	130
<i>Slika 4.2.10.3.</i>	SEM mikrograf organski modifikovanog bentonita (pri uvećanju od 5000 puta)	131
<i>Slika 4.2.10.4.</i>	SEM mikrograf (pri uvećanju od 100000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku ploče, dobijenog dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica montmorilonita u polikarbonatni diol oznake T5651, pri $R = 1$	131
<i>Slika 4.2.10.5.</i>	SEM mikrograf (pri uvećanju od 300000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku ploče, dobijenog dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica montmorilonita u polikarbonatni diol oznake T5651, pri $R = 1$	132
<i>Slika 4.2.10.6.</i>	SEM mikrograf (pri uvećanju od 50000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku filma, dobijenog dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica montmorilonita u polikarbonatni diol oznake T5651, pri $R = 1$	133
<i>Slika 4.2.10.7.</i>	SEM mikrograf (pri uvećanju od 300000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku filma, dobijenog dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica montmorilonita u polikarbonatni diol oznake T5651, pri $R = 1$	133
<i>Slika 4.2.10.8.</i>	SEM mikrograf (pri uvećanju od 300000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku ploče, dobijenog dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica bentonita u polikarbonatni diol oznake T4671, pri $R = 1$	134
<i>Slika 4.2.11.1.</i>	Snimci površine poliuretanskog uzorka strukturiranog primenom diola oznake T5651, bez produživača lanca, koji su dobijeni primenom mikroskopa atomskih sila u prekidajućem načinu rada pri stalnoj: a) visini, b) fazi i c) amplitudi	135
<i>Slika 4.2.11.2.</i>	Snimci površina segmentiranih poliuretana, u obliku ploče, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa različitim udelima tvrdih segmenata (15, 17 i 31% <i>m/m</i>), snimljeni AFM metodom u prekidajućem načinu rada (visinska skala iznosi 500 nm)	136
<i>Slika 4.2.12.1.</i>	Difraktogrami za poliuretanske elastomere, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 (uzorak filma koji ne sadrži produživač lanca ima 15% <i>m/m</i> tvrdih segmenata, uzorak sa $R = 10$ ima 17% <i>m/m</i> tvrdih segmenata, i uzorak sa $R = 1$ ima 31% <i>m/m</i> tvrdih segmenata)	138
<i>Slika 4.2.12.2.</i>	Difraktogrami za poliuretanske elastomere, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 (uzorak filma koji ne sadrži	139

	produživač lanca ima 15% <i>m/m</i> tvrdih segmenata, uzorak sa $R = 10$ ima 17% <i>m/m</i> tvrdih segmenata, i uzorak sa $R = 1$ ima 31% <i>m/m</i> tvrdih segmenata)	
<i>Slika 4.2.12.3.</i>	Difraktogrami nanočestica organski modifikovanog montmorilonita i bentonita, i segmentiranih poliuretanskih filmova ojačanih sa 1% <i>m/m</i> nanopunila	140
<i>Slika 4.2.12.4.</i>	Difrakcioni dijagrami neojačanog poliuretanskog elastomera i nanokompozita, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$	141
<i>Slika 4.2.12.5.</i>	Difrakcioni dijagrami neojačanog poliuretanskog elastomera i nanokompozita, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 1$	141
<i>Slika 4.2.12.6.</i>	Difrakcioni dijagrami poliuretanskih nanokompozita, pri malim uglovima rasejavanja, $\theta = 0-10^\circ$	142
<i>Slika 7.1.1.</i>	DTG krive (po vremenu) ekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od $20^\circ\text{C}/\text{min}$	159
<i>Slika 7.1.2.</i>	DTG krive (po vremenu) ekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u vazduhu, pri brzini zagrevanja od $20^\circ\text{C}/\text{min}$	159
<i>Slika 7.1.3.</i>	DTG krive (po vremenu) neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od $20^\circ\text{C}/\text{min}$	160
<i>Slika 7.1.4.</i>	DTG krive (po vremenu) neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u vazduhu, pri brzini zagrevanja od $20^\circ\text{C}/\text{min}$	160
<i>Slika 7.2.1.</i>	TG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma i ploče, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $20^\circ\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	161
<i>Slika 7.2.2.</i>	DTG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma i ploče, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $20^\circ\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	161
<i>Slika 7.2.3.</i>	TG krive segmentiranih poliuretanskih filmova, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez i sa nanočesticama bentonita, uz	162

	$R = 1$, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	
<i>Slika 7.2.4.</i>	DTG krive segmentiranih poliuretanskih filmova, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola T4671, bez i sa nanočesticama bentonita, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	162
<i>Slika 7.3.1.</i>	MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 10$, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	163
<i>Slika 7.3.2.</i>	MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez produživača lanca, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	163
<i>Slika 7.3.3.</i>	MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, i ojačan sa $1\% m/m$ nanočestica montmorilonita, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	164
<i>Slika 7.3.4.</i>	MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, i ojačan sa $1\% m/m$ nanočestica bentonita, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	164
<i>Slika 7.3.5.</i>	MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	165
<i>Slika 7.3.6.</i>	MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez produživača lanca, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	165
<i>Slika 7.3.7.</i>	DSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, i ojačan sa $1\% m/m$ nanočestica montmorilonita, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota	166
<i>Slika 7.3.8.</i>	MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u	166

	zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica bentonita, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota	
<i>Slika 7.4.1.</i>	DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u atmosferi azota	167
<i>Slika 7.4.2.</i>	DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica montmorilonita, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u atmosferi azota	167
<i>Slika 7.4.3.</i>	DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica bentonita, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u atmosferi azota	168
<i>Slika 7.4.4.</i>	DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u atmosferi azota	168
<i>Slika 7.4.5.</i>	DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica montmorilonita, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u atmosferi azota	169
<i>Slika 7.4.6.</i>	DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica bentonita, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u atmosferi azota	169
<i>Slika 7.5.1.</i>	Krive zavisnosti mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ od temperature, za segmentirane poliuretanske elastomere dobijene primenom obe vrste polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata	170
<i>Slika 7.5.2.</i>	Krive zavisnosti modula gubitaka G'' od temperature za segmentirane poliuretane u obliku ploča, strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica montmorilonita i bentonita, pri $R = 1$	170
<i>Slika 7.5.3.</i>	Krive zavisnosti modula gubitaka G'' od temperature za segmentirane poliuretane u obliku ploča, strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica montmorilonita i	171

	bentonita, pri $R = 1$	
<i>Slika 7.5.4.</i>	Krive zavisnosti mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ od temperature za segmentirane poliuretane u obliku ploča, strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica montmorilonita i bentonita, pri $R = 1$	171
<i>Slika 7.5.5.</i>	Krive zavisnosti mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ od temperature za segmentirane poliuretane u obliku ploča, strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez i sa dodatkom 1% <i>m/m</i> nanočestica montmorilonita i bentonita, pri $R = 1$	172
<i>Slika 7.6.1.</i>	Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez produživača lanca	174
<i>Slika 7.6.2.</i>	Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez produživača lanca	174
<i>Slika 7.6.3.</i>	Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 10$	175
<i>Slika 7.6.4.</i>	Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 10$	175
<i>Slika 7.6.5.</i>	Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 i ojačan sa 1% <i>m/m</i> nanočestica montmorilonita, pri $R = 1$	176
<i>Slika 7.6.6.</i>	Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 i ojačan sa 1% <i>m/m</i> nanočestica montmorilonita, pri $R = 1$	176
<i>Slika 7.6.7.</i>	Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 i ojačan	177

sa 1% *m/m* nanočestica bentonita, pri $R = 1$

Slika 7.6.8. Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 i ojačan sa 1% *m/m* nanočestica bentonita, pri $R = 1$

177

SPISAK TABELA:*strana*

<i>Tabela 3.2.1.1.1.</i>	Eksperimentalno dobijeni podaci svojstava poli(oksipropilen)diola	40
<i>Tabela 3.2.2.1.1.</i>	Svojstva polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671, japanske kompanije Asahi Kasei, koji su korišćeni kao prekursori mreže za sintezu segmentiranih poliuretanskih materijala	43
<i>Tabela 3.3.2.1.1.</i>	Udeo tvrdih segmenata u zavisnosti od odnosa $R = [\text{OH}]_{\text{PC}}/[\text{OH}]_{\text{BD}}$ kod poliuretana i hibridnih materijala strukturiranih primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, jednostepenim postupkom sinteze	47
<i>Tabela 3.3.2.2.1.</i>	Udeo tvrdih segmenata poliuretana i hibridnih materijala strukturiranih primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreže postupkom prepolimerizacije, pri istom broju hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = [\text{OH}]_{\text{PC}}/[\text{OH}]_{\text{BD}} = 1$)	48
<i>Tabela 4.1.1.1.</i>	Strukturni parametri nastalih mreža na osnovu 2,4-TDI, poli(oksipropilen)diola različitih molskih masa, bez monoola, izračunati primenom teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom	59
<i>Tabela 4.1.1.2.</i>	Strukturni parametri nastalih mreža na osnovu 2,4-TDI, poli(oksipropilen)diola molske mase $M_n = 1900$ i sa različitim udelima hidroksilnih grupa iz monoolne komponente DEGME, izračunati primenom teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom	59
<i>Tabela 4.1.2.1.</i>	Temperature na kojima dolazi do određenih gubitaka mase, očitane sa TG krivih, za ekstrahovane uzorke mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X	68
<i>Tabela 4.1.2.2.</i>	Temperature na kojima dolazi do određenih gubitaka mase, očitane sa TG krivih, za neekstrahovane uzorke mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X	68
<i>Tabela 4.1.2.3.</i>	Temperature pika DTG krivih za ekstrahovane uzorke mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u azotu i u vazduhu	69
<i>Tabela 4.1.2.4.</i>	Temperature pika DTG krivih, za neekstrahovane uzorke mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u azotu i u vazduhu	69
<i>Tabela 4.1.3.1.</i>	Kinetički parametri degradacije izocijanuratnih prstenova ekstrahovanih uzoraka poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa molskom masom diola	71

	$M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, izračunati primenom Freeman-Carrol-ove metode	
<i>Tabela 4.1.3.2.</i>	Kinetički parametri degradacije izocijanuratnih prstenova neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, izračunati primenom Freeman-Carrol-ove metode	71
<i>Tabela 4.1.4.1.</i>	Dinamička svojstva nekoliko vrsta modelnih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža, pri torzionom naprežanju i učestalosti $\nu = 1$ Hz	76
<i>Tabela 4.1.4.2.</i>	Položaj i visina maksimuma $\tan \delta$ poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa različitim M_n diola i različitim udelima hidroksilnih grupa iz monoola DEGME X. Dati su i eksperimentalno određen udeo ($w_g = w_{EALM}$), maseni udeli visećih lanaca (w_{VL}), koncentracije visećih lanaca (ν_{VL}) i udeli visećih lanaca u ukupnoj masi EALM (w_{VL}/w_{EALM})	77
<i>Tabela 4.1.4.3.</i>	Temperaturni interval prigušenja (ΔT) za poliuretanske mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, prema kriterijumu za određivanje opsega prigušenja da je mehanički tangens gubitaka $\tan \delta \geq 0,5$	78
<i>Tabela 4.1.4.4.</i>	Temperaturni interval prigušenja (ΔT) za poliuretanske mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u korelaciji sa odnosom w_{VL}/w_{OL}	78
<i>Tabela 4.1.4.5.</i>	Temperaturni interval prigušenja (ΔT) za mreže sa različitom molskom masom diolne komponente M_n , prema kriterijumu za određivanje opsega prigušenja da je $\tan \delta \geq 0,5$	78
<i>Tabela 4.2.8.1.</i>	Mehanička svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala, u obliku ploča, dobijenih jednostepenim postupkom sinteze	120
<i>Tabela 4.2.8.2.</i>	Mehanička svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala, u obliku ploča, sa istim udelom tvrdih segmenata ($R = 1$), dobijenih postupkom prepolimerizacije	122
<i>Tabela 4.2.9.1.</i>	Površine traka FTIR spektara segmentiranih poliuretanskih materijala u obliku filmova, koje odgovaraju karbonilnim grupama u oblasti talasnih brojeva od 1600 do 1850 cm^{-1}	127
<i>Tabela 4.2.11.1.</i>	Karakteristike površine neojačanih poliuretana, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671, sa 31% m/m tvrdih segmenata, određene pomoću AFM metode	137
<i>Tabela 4.2.12.1.</i>	Vrednosti stepena kristalnosti poliuretanskih materijala, u zavisnosti od udela tvrdih segmenata, vrste korišćenog polikarbonatnog diola i	142

	nanopunila	
<i>Tabela 7.5.1.</i>	Modul akumulacije G' segmentiranih poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom različitih polikarbonatnih diola, sa različitim udelom tvrdih segmenata, očitani za određene temperature	172
<i>Tabela 7.5.2.</i>	Modul gubitaka G'' segmentiranih poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom različitih polikarbonatnih diola, sa različitim udelom tvrdih segmenata, očitani za određene temperature	173
<i>Tabela 7.5.3.</i>	Mehanički faktor gubitaka $\tan \delta$ segmentiranih poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom različitih polikarbonatnih diola, sa različitim udelom tvrdih segmenata, očitani za određene temperature	173

1. UVOD I CILJ RADA

Industrija poliuretana je zabeležila značajan porast u proteklih dvadeset godina, i to naročito brzo u oblasti elastomera zbog jedinstvene kombinacije svojstava ove vrste polimernih materijala [1]. Poliuretani nalaze široku primenu zahvaljujući mogućnosti lakog krojenja svojstava u zavisnosti od želja i zahteva moderne tehnologije [2-4]. Mnogi činioci, kao što su molekulske karakteristike, interakcije i struktura faza, na različite načine utiču na svojstva poliuretanskih elastomera pa je poznavanje tih odnosa presudno za postizanje željenih svojstava [5]. U zavisnosti od pomenutih činioca, poliuretanski materijali se mogu koristiti kao pene (meke, tvrde ili polu-tvrde), lepkovi, boje i lakovi, i na taj način nalaze veliku primenu u građevinarstvu, u proizvodnji premaznih sredstava, u industriji nameštaja i u proizvodnji obuće [6-8]. Takođe, ovi elastomeri se koriste i u oblasti enterijera, kao dobri izolacioni materijali. Kombinacija fizičkih svojstava, hidrolitičke stabilnosti i male adsorpcione moći omogućava i primenu poliuretanskih materijala u inženjerstvu tkiva i za kontakt sa telesnom tečnošću [10]. Odgovarajućim strukturiranjem poliuretana (njihovih hemijskih, fizičkih, toplotnih i mehaničkih svojstava) već su ostvareni izvanredni rezultati i u oblasti materijala za svemirsku tehnologiju, farmakologiju i u građevinarstvu za zaštitu od buke i vibracija itd. Zahvaljujući odličnim mehaničkim svojstvima, poliuretanski elastomeri imaju širok spektar primene, ali ne pokazuju zadovoljavajuća toplotna svojstva u uslovima visokih temperatura, što zbog mogućnosti zapaljivosti otežava njihovu primenu iznad 90 °C. U cilju poboljšanja toplotnih svojstava, poliuretanske mreže se modifikuju dodavanjem veoma stabilnih izocijanurat(heksahidro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) prstenova kao čvorova mreže [11]. Poliuretanski elastomeri dobijeni primenom polikarbonatnih diola, zbog jedinstvenog hemijskog sastava, dobrih mehaničkih svojstava, biokompatibilnosti i biodegradabilnosti u širokom opsegu temperatura i deformacije služe kao polimerni materijali za specijalne namene, a njihova najznačajnija primena je u oblasti medicine [12-16]. Poliuretani dobijeni primenom alifatskog polikarbonatnog diola kao prekursora mreže mogu da se koriste i kao konstrukcioni materijali i u proizvodnji sportske opreme.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je strukturiranje poliuretanskih materijala primenom različitih prekursora mreža. Sintetisane se modelne poli(uretan-izocijanuratne) mreže, obrazovanjem izocijanuratnih prstenova, katalitičkom ciklotrimerizacijom teleheličnih diizocijanata kao prekursora. Koristeći teoriju granajućih procesa sa kaskadnom zamenom proračunati su strukturni parametri mreža sa kontrolisanim

udelom visećih lanaca i njihov uticaj na toplotnu stabilnost i dinamičko-mehanička svojstva modelnih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža. U ovom radu, posebna pažnja je posvećena i različitim postupcima sinteze i karakterizaciji poliuretana nastalih primenom polikarbonatnih diola sa različitom strukturom lanca, kao prekursora mreže, bez i u prisustvu rastvarača. Pravilan izbor molekulske strukture je bio presudan za ovu vrstu poliuretanskih materijala jer struktura prekursora mreže značajno utiče na morfologiju dobijenih materijala, na fazno razdvajanje mekih i tvrdih segmenata, kao i na toplotna i mehanička svojstva posmatranih materijala. Sintetisani su i poliuretanski hibridni materijali dodavanjem nanočestica glina (montmorilonita i bentonita) u poliuretane dobijene od polikarbonatnih diola.

Prioritet ove doktorske disertacije je da se primenom različitih prekursora mreža strukturiraju poliuretanski materijali za specijalne namene i da se pravilnim izborom postupka sinteze, menjanjem uslova sinteze, veličine i odnosa polaznih komponenata dođe do željenog sastava poliuretanskih elastomera kod modelnih kovalentnih mreža kao i kod segmentiranih poliuretana. Cilj je bio da se kod prve klase materijala, promenom udela elastično aktivnih i visećih lanaca utvrdi njihov uticaj na elastičnost, toplotnu stabilnost i svojstva prigušenja poli(uretan-izocijanuratnih) elastomera dobijenih primenom teleheličnih makromolekula kao prekursora mreže. Drugi cilj rada je bila sinteza poliuretanskih materijala na osnovu polikarbonatnog diola kao prekursora mreže i istraživanje uticaja strukture diolne komponente, kao i sirovinskog sastava tj. nastalih odnosa mekih i tvrdih segmenata na svojstva i morfologiju dobijenih materijala. Takođe, cilj je bila karakterizacija svojstava segmentiranih polimernih nanokompozita dobijenih primenom različitih organski modifikovanih nanočestica (montmorilonita i bentonita).

2. TEORIJSKI DEO

Razvojem novih tehnologija, za strukturiranje svojstava poliuretanskih materijala koriste se različiti prekursori mreža, prethodno obrazovani makromolekuli polimera. Prekursori mogu biti jednostavne građe ili mnogo češće su to prepolimeri složene strukture. Razvoj višefunkcionalnih umrežavajućih prekursora doveo je do napretka u tehnologiji dobijanja savremenih vrsta poliuretanskih materijala usled uticaja njihove strukture na arhitekturu mreže i topologiju čvorova mreže [17]. Odabirom odgovarajućih uslova sinteze poliuretanskih elastomera, vrste prekursora mreže, katalizatora i odnosa polaznih komponenti, može se predvideti njihova struktura, a time i konačna svojstva poliuretanskih materijala [11, 16, 18]. Razumevanje i poznavanje odnosa nastajanje – struktura – svojstva polimernih mreža predstavlja stalan izazov i veoma je važno u cilju saznanja sveukupnih događanja u realnoj mreži poliuretana i dobijanja željenih svojstava posmatranih materijala, a time i područja njihove primene. Uticaj strukture prekursora se ogleda kroz topologiju kasnije ostvarenih čvorova mreže, ali i kroz specifične interakcije koje mogu nastati u dobijenim materijalima. Za primenu, suštinski je značajno da se unapred predvidi nastajanje i nestajanje specifičnih interakcija, kao i topologija čvorova, koje uslovljavaju ponašanje materijala pri različitom dejstvu polja u uslovima primene [19]. Eksperimentalno potvrđene teorije primenljive za nastajanje realnih polimernih mreža su od izuzetnog značaja za razumevanje i predviđanje reakcija nastajanja poliuretanskih materijala dobijenih primenom različitih prekursora mreža.

Materijali nastali umrežavanjem preko izocijanuratnih prstenova ispoljavaju izuzetnu postojanost bilo da su to elastomeri, filmovi, laminati ili pene. Postoje već i razvijeni postupci za dobijanje modifikovanih tvrdih i mekih izocijanuratnih pena koje imaju malu zapaljivost, visoku toplotnu stabilnost i nisku gustinu dima [20]. Ove tehnologije specifično strukturiranih mikrocelularnih pena upućuju na brojne primene ne samo kao termoizolacionih materijala za energetska postrojenja i kriogene rezervore za svemirske letilice, već i za medicinu (za veštačka pluća, kao rezervoari proteina i za kontrolisano otpuštanje lekova iz mikrosfera) [14, 16]. Teorija granajućih procesa sa kaskadnom zamenom je od izuzetnog značaja za predviđanje strukture i proračunavanje topoloških parametara polimernih mreža [17]. Dokazano je da se ona može koristiti i za poli(uretan-izocijanuratne) mreže čak i u slučaju kada su mreže sa većim udelom visećih lanaca. Poslednjih godina, modelne nepravilne mreže sa kontrolisanim sadržajem visećih lanaca se primenjuju i u građevinarstvu, kao elastomeri sa

dobrom toplotnom stabilnošću, i kao odlični materijali za prigušenje od buke i vibracije [18, 21].

U novije vreme, predmet brojnih istraživanja u oblasti polimernih materijala predstavlja dobijanje poliuretanskih materijala primenom različitih makrodiolnih komponenti. Poseban pravac je usmeren ka različitim postupcima sinteze i karakterizacije poliuretanskih materijala dobijenih primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže [22]. Industrijska istraživanja su dovela do razvoja poliuretanskih elastomera na osnovu novih vrsta polikarbonatnih diola koji imaju znatno poboljšana mehanička [23], antihidrolizaciona i antioksidaciona svojstva u poređenju sa klasičnim vrstama poliuretana dobijenih primenom poliestra ili polietra kao makrodiolne komponente [24, 25]. Tetsushi i saradnici su za sintezu poliuretana za specijalne namene koristili polikarbonatne diole dobijene kopolimerizacijom 1,6-heksandiola, 1,5-pentandiola i 1,4-butandiola, koji se odlikuju mnogo većom savitljivošću u poređenju sa uobičajenim polikarbonatnim diolima [26]. Ispitivanje odnosa strukture i svojstava segmentiranih poliuretana je veoma važno zbog velike mogućnosti primene i prednost ovih materijala je što se njihova svojstva mogu krojiti veoma jednostavno, menjanjem sastava komponenti i uslova sinteze [27]. Utvrđeno je da struktura i molska masa polikarbonatne komponente kao prekursora mreže utiču na morfologiju materijala, a da odnos mekih i tvrdih segmenata utiče na toplotna i dinamičko-mehanička svojstva poliuretana dobijenih primenom polikarbonatnih diola [28].

Veliki izazov u nauci o polimerima jeste proširivanje mogućnosti primene tih materijala. Neophodno je zadržati postojeća dobra svojstva, a poboljšati nezadovoljavajuća [29]. Jedan od načina za postizanje tog cilja jeste modifikovanje polimera dodavanjem različitih punila [30]. Polimernoj matrici se obično u cilju ojačavanja dodaju neorganska vlakna ili čestice. Dispergovanje neorganskih punila u polimerne mreže daje mogućnost stvaranja novih materijala, sa poboljšanim toplotnim i mehaničkim svojstvima [31]. Među tako nastalim polimernim kompozitima posebno se ističu nanokompoziti kod kojih se veličina dispergovanih čestica kreće do nekoliko nanometara. Polimeri ojačani česticama slojevite gline, koji pokazuju izuzetno poboljšanje fizičkih, mehaničkih i barijernih svojstava, toplotne otpornosti i otpornosti na zapaljivost u poređenju sa tradicionalnim polimernim kompozitima, nazivaju se hibridnim materijalima [32]. Hibridni materijali su bili tema mnogih istraživanja, ali do sada, malo je poznat uticaj neorganskih čestica sa slojevitom strukturom na dinamičko-mehaničko ponašanje i toplotna svojstva polimera [33, 34]. Specifične vrste poliuretanskih materijala, dobijene primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreže, su njihovi nanokompoziti koji imaju poboljšana mehanička, električna,

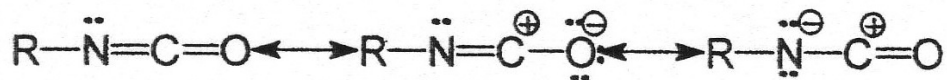
optička i toplotna svojstva [35, 36]. U novije vreme, sve više se primenjuju segmentirani poliuretani koji sadrže meke i tvrde oblasti različite polarnosti i hidrofilnosti, zbog sposobnosti interakcije sa neorganskim polarnim česticama [37, 38]. Za ojačanje poliuretana koriste se različite vrste nanočestica [39, 40]. Slojeviti aluminosilikati (bentonit i montmorilonit) su veoma pogodni za dobijanje hibridnih poliuretana, kako iz ekonomskih razloga, tako i zbog fizičko-hemijskih svojstava [41, 42]. Ustanovljeno je da su uspešna disperzija čestica i njihov veliki stepen raslojavanja u polimernoj matrici odgovorni za poboljšana svojstva polimernih nanokompozita punjenih nanočesticama gline sa slojevitom strukturom [43]. One se često, nakon modifikacije površine (obično sa organskim amonijumovim solima), koriste u cilju poboljšanja kompatibilnosti sa polimernom matricom [44]. Dokazano je da mali dodatak čestica, čiji su slojevi udaljeni nekoliko nanometara, utiče na svojstva površine, morfologiju i hemijsku strukturu, kao i na toplotna i mehanička svojstva posmatranih sistema [45].

2.1. POLIURETANSKE MREŽE

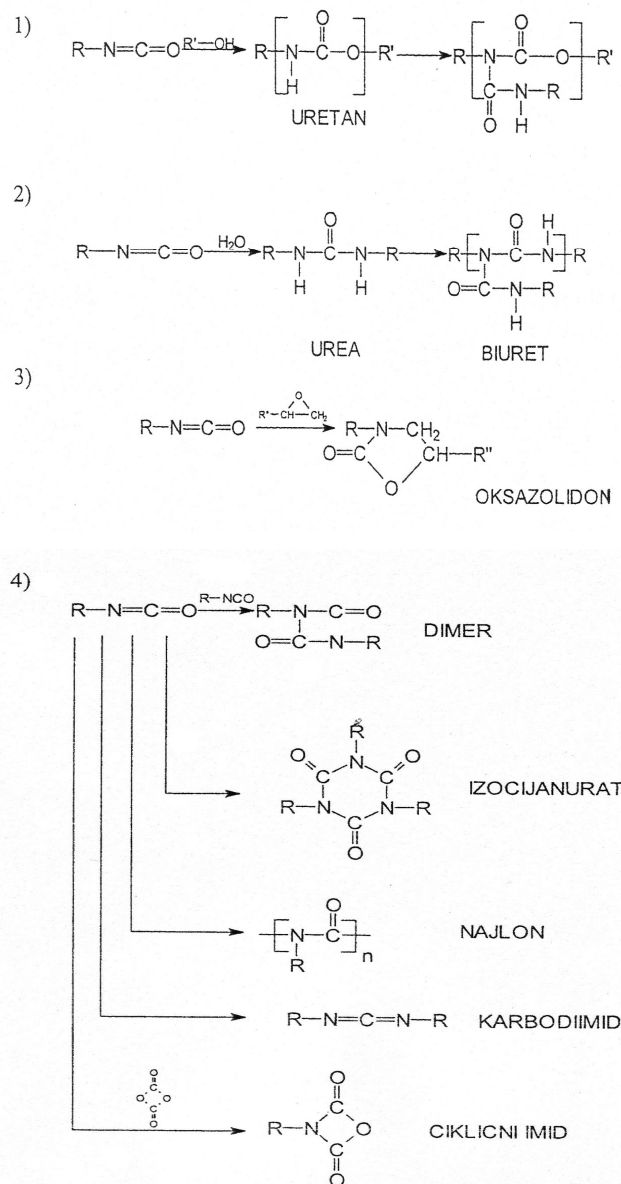
Suštinsko poznavanje načina strukturiranja poliuretana je veoma bitno jer daje mogućnost dobijanja veoma različitih materijala, od tvrdih pena do izuzetno elastičnih materijala. Kod poliuretanskih materijala postoje mnogi načini pomoću kojih se može uticati na njihova krajnja svojstva. Na primer, linearna i veoma elastična poliuretanska vlakna se dobijaju postizanjem odgovarajućeg odnosa između tvrdih i mekih segmenata. Varijacijom udela funkcionalnih OH grupa, mogu se postići dobra dinamičko-mehanička i toplotna svojstva poliuretanskih materijala. Veoma male promene u strukturi, reaktivnosti i funkcionalnosti odabranih reakcionih komponenti, načinu i uslovima sinteze, imaju uticaj na tok reakcije umrežavanja i kvalitet proizvoda [46]. Bitno svojstvo poliuretana je što se mogu reciklirati pri čemu se dobijaju polioli koji se mogu ponovo koristiti. Pored toga, primenom ovih materijala, mogu se dobiti i kompoziti sa prirodnim materijalima (npr. slamom i piljevinom). Usled prisustva uretanskih veza, poliuretani imaju relativno nisku toplotnu stabilnost [47].

Hemijske reakcije izocijanata, koje su osnove dobijanja poliuretana, veoma su raznovrsne. Razlog toga je izuzetna reaktivnost izocijanatne grupe NCO koja lako stupa u reakciju sa svim jedinjenjima koja sadrže aktivan proton (dioli, alkoholi, voda, amini, kiseline). Osobenost izocijanata ogleda se u tome što mogu reagovati međusobno, obrazujući

dimere ili trimere (1,3,5 triazin-2,4,6-trion) prstenove ili izocijanurate, a mogu i da se polimerizuju, gradeći poliizocijanate. Sposobnost izocijanata da trimerizuje zavisi od njegove elektronske strukture. Dvostruke veze između azota, ugljenika i kiseonikovog atoma su polarizovane zbog njihove razlike u elektronegativnosti:



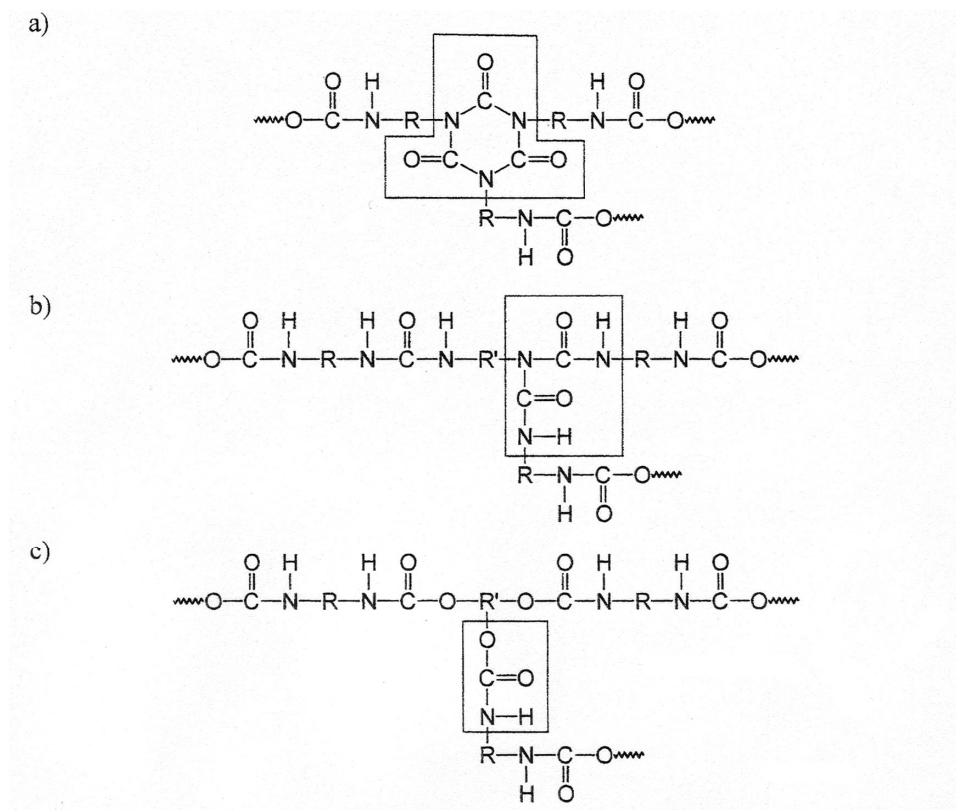
Izocijanati su podložni kako nukleofilnim tako i elektrofilnim napadima. Ugljenikov atom je pozitivno naelektrisan, pa samim tim i podložan napadu nukleofilnih čestica. Ove nukleofilne reakcije adicije mogu biti katalizovane ili Lewis-ovim bazama aktiviranjem tj. otvaranjem n-sistema izocijanatne grupe (tercijarni amin) ili Lewis-ovim kiselinama, kroz interakciju koja deformiše elektronski oblak i menja mu simetriju. Na osnovu elektronskih struktura se može zaključiti da je gustina negativnog naelektrisanja najmanja na ugljenikovom atomu, a poznato je da je azot nešto manje elektronegativan od kiseonika. Izocijanatna grupa veoma lako reaguje sa jedinjenjima koja sadrže aktivan vodonik. U praksi dobijanja poliuretana, izocijanatna grupa može da reaguje sa prethodno stvorenim uretanskim grupama, pri čemu nastaje alofanatna grupa, a u reakciji sa karbonilnom grupom daje biuret. Moguće reakcije izocijanatne grupe su date na slici 2.1.1.



Slika 2.1.1. Moguće reakcije izocijanatne grupe.

Izuzetna reaktivnost izocijanatne grupe je razlog za veoma česte poželjne ili nepoželjne sporedne reakcije u toku ili nakon sinteze poliuretana, koje uključuju i reakcije sa vodom i reakcije nastalih proizvoda [48]. Čvorovi koji mogu nastati tokom reakcije ciklotrimerizacije diizocijanata su prikazani na slici 2.1.2. Reakcijom uretana sa izocijanatom obrazuje se trofunkcionalna alofanatna grupa, a druga trofunkcionalna grupa nastaje ciklotrimerizacijom dajući izocijanurat. Obrazovanje trofunkcionalnih grupa omogućava želiranje i porast gustine umreženja. Tragovi vode su često prisutni u polioliima, naročito u industrijskim proizvodima. Kako je molska masa vode mala u odnosu na polioli, nezatni maseni udeli postaju značajni na molskoj skali. Nakon izdvajanja CO_2 stvara se amin koji reaguje sa izocijanatom i daje

dvofunkcionalnu urea grupu, što omogućuje produžavanje lanaca. Nastajanje trofunkcionalne grupe iz uree i izocijanatne grupe takođe omogućava umrežavanje.



Slika 2.1.2. Tri vrste čvorova koji mogu nastati u toku reakcije ciklotrimerizacije diizocijanata: (a) izocijanuratno umreženje, (b) uretansko umreženje, (c) biuretno umreženje.

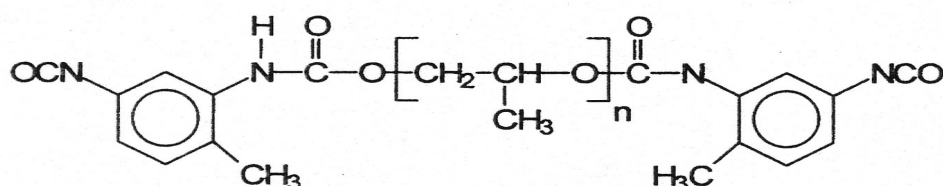
Sporedne reakcije sa izocijanatnom grupom u višku su obično neželjene, naročito u dvoetapnoj sintezi poliuretana, jer smanjuju stabilnost sistema nakon prve etape u kojoj nastaje proizvod kod koga se na krajevima nalaze NCO grupe. Međutim, umrežavanje preko tih sporednih reakcija je često poželjno. Tako se optimalna svojstva poliuretanskih proizvoda dobijaju sa oko 5-10% NCO grupa u višku. Hemijski najhomogenija mreža se dobija u dve etape, pri čemu izocijanat ispoljava negativni supstiticioni efekat. Proučavanjem kinetike (diferencijalno-skenirajućom metodom) pokazalo se da se kinetika menja u toku samog procesa, i to ne samo zbog mogućnosti sekundarnih reakcija, već i zbog fizičke promene stanja komponenti. Posebna odlika poliuretana je mogućnost dizajniranja strukture izborom polaznih komponenti i uslova sinteze, tako da je širok asortiman proizvoda koji se mogu dobiti i to od krutih pa sve do elastičnih kao što je meka guma. Elastičnost se postiže primenom poliola velike molske mase koji imaju savitljive lance.

2.2. STRUKTURIRANJE MODELNIH POLI(URETAN-IZOCIJANURATNIH) ELASTOMERA PRIMENOM TELEHELIČNIH DIIZOCIJANATA KAO PREKURSORA MREŽA

2.2.1. Svojstva teleheličnih makromolekula

Telehelični polimeri su dvofunkcionalni linearni polimeri koji imaju reaktivne grupe u krajnje udaljenim položajima, obično na krajevima lanca. Tehnološke prednosti polimernih materijala koji su dobijeni od teleheličnih polimera su malo skupljanje u toku reakcije i upravo zbog toga je primenljiva jedna od modernijih tehnologija prerade, kao što je reakciono i ojačano reakciono brizganje. Još jedna od bitnih prednosti je što se reaktivni krajevi teleheličnih polimera mogu spajati različitim reakcijama. Nastajanje mreža primenom teleheličnih makromolekula kao prekursora mreža se odlikuje sledećim svojstvima:

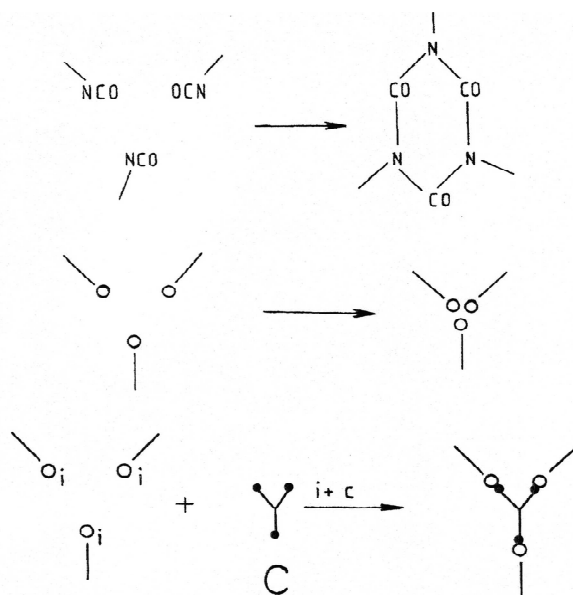
- Usled relativno velike molske mase teleheličnih polimera, koncentracija reaktivnih centara je mala, zbog čega je reakcija umrežavanja sporija;
- Telehelični polimeri imaju relativno nisku funkcionalnost reda od 2 do 4 (slika 2.2.1.1.).
- Kod teleheličnih polimera postoji velika udaljenost istovrsnih funkcionalnih grupa i zbog toga se javlja stupnjevit mehanizam umrežavanja, što kao posledicu ima nizak nivo nastajanja unutarmolekulskih veza.
- Veliki uticaj na izgradnju mreže imaju raspodela molskih masa i eventualna raspodela funkcionalnosti prekursora mreže.



Slika 2.2.1.1. Struktura teleheličnog diizocijanata kao prekursora mreže za dobijanje poli(uretan-izocijanuratnih) elastomera.

2.2.2. Policiklotrimerizacija – mehanizam i kataliza

Ciklotrimerizacija teleheličnih diizocijanata, tj. nastajanje izocijanurata je tehnološki značajna reakcija. Izocijanuratni prstenovi kao čvorovi mreže omogućavaju izuzetnu toplotnu i dimenzionu stabilnost i smanjuju zapaljivost gotovih proizvoda. Velike su mogućnosti primene ovih mreža kao termoizolacionih materijala za svemirske letelice i industrijske pogone kao i za biomedicinske materijale [49]. Poliizocijanatne jedinice se razlikuju prema broju proreagovalih izocijanatnih grupa. Može se uzeti u obzir i mogući supstitucionni efekat kod poliizocijanata. Tri izreagovale grupe formiraju prsten. Proces se simulira kvantitativnim spajanjem NCO grupe sa jednom prividno prisutnom trofunkcionalnom jedinicom. Opisan postupak ciklotrimerizacije je prikazan na slici 2.2.2.1.

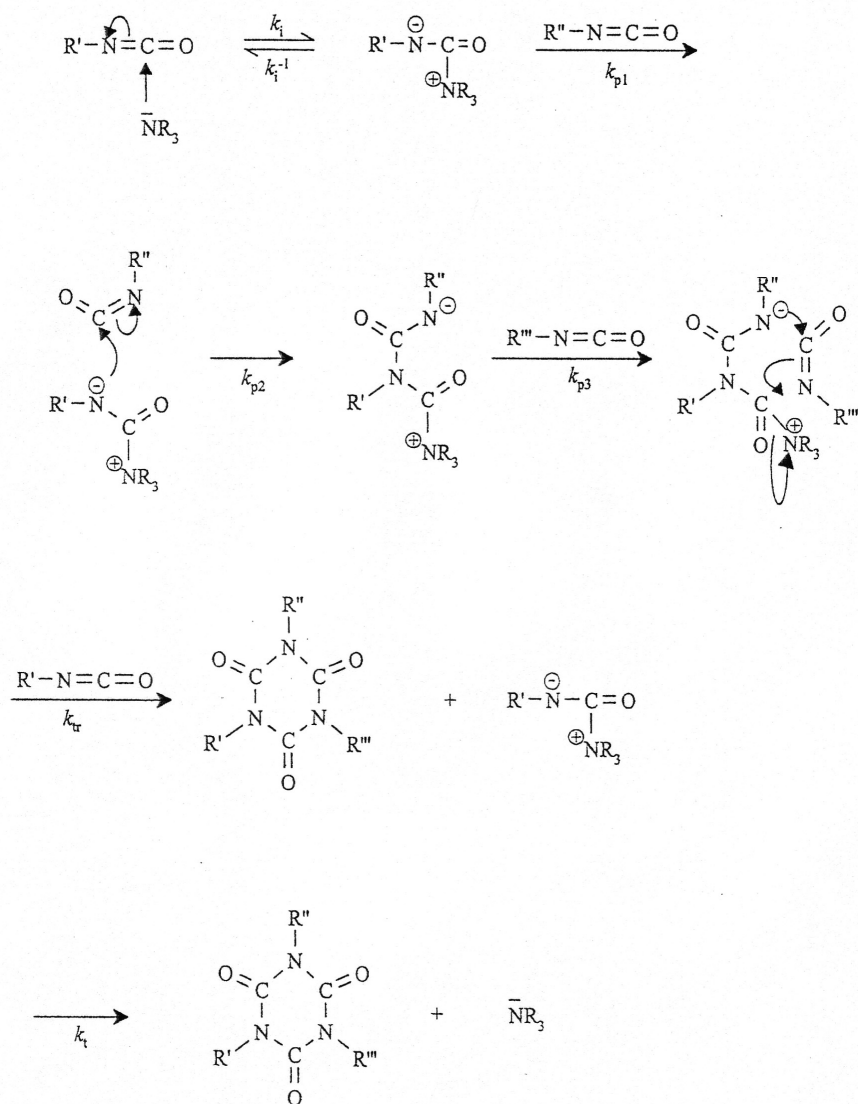


Slika 2.2.2.1. Prikaz analize nastajanja mreža postupkom ciklotrimerizacije teleheličnog diizocijanata, uvođenjem prividno prisutne trofunkcionalne jedinice označene sa C, a i je oznaka za izocijanatnu grupu.

Kao što je već naglašeno, izocijanati su podložni širokom spektru reakcija i od velike su važnosti za hemiju polimera. Najznačajnija reakcija je reakcija između izocijanata i alkohola pri čemu se obrazuje uretanska veza. Kod polimerizacije diizocijanata nastaje trodimenzionalni trofunkcionalni umreženi polimer sa izocijanuratnim prstenovima kao čvorovima mreže. Politrimerizacija ili policiklotrimerizacija se sve više koristi u hemiji poliuretana zbog poboljšanja toplotne stabilnosti, zapaljivosti i hemijske postojanosti dobijenih polimera. Poliuretani, poliuree i poliizocijanurati imaju jedno zajedničko obeležje, a to je da nastaju reakcijom adicije u toku koje nema sporednih proizvoda reakcije, što

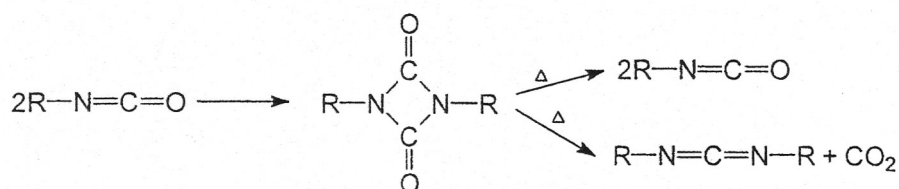
predstavlja veliku prednost u postupku nastajanja umreženih materijala. Da bi se dobili ovi materijali, potrebno je razmotriti pitanje katalizatora. Za strogo kontrolisanu trimerizaciju, katalizator je neophodan i predstavlja ključni činioc za dobijanje materijala izuzetnih svojstava. Veliki broj različitih katalizatora je analiziran i opisan u literaturi [50], pri čemu se za ove reakcije izdvajaju Lewis-ove baze (tercijarni amini, fosfini) ili Lewis-ove kiseline (različite organometalne legure). Ako se koristi odgovarajući difunkcionalni izocijanat, nastala trodimenzionalna mreža može da sadrži toplotno stabilne izocijanuratne prstenove kao čvorove mreže. Polimer je gusto umrežen pa samim tim i potpuno amorfan. Ovakvi materijali poseduju dobra mehanička, toplotna i optička svojstva. Reakcija trimerizacije počinje periodom indukcije. Ovaj period je objašnjen kao vreme neophodno za nastajanje kompleksa katalizator - izocijanat (običan ili telehelični). Nakon toga sledi propagacija (rast) i terminacija. Tokom polimerizacije prvo se stvara trimer, zatim dolazi do oligomerizacije i do polimerizacije. Monomer i trimer su prisutni sve vreme tokom polimerizacije i posle želiranja. Polifunkcionalni oligomeri će rasti i dalje u polimere dendritske strukture. Posmatrajući opisan mehanizam, reaktivnost zavisi od grupa koje su vezane za izocijanatnu grupu. Elektron - akceptorske grupe, vezane za NCO grupu, povećavaju reaktivnost jer ugljenikov atom iz izocijanatne grupe ima veću elektrofilnost. Elektron - donorske grupe, sa druge strane, smanjuju reaktivnost. Samim tim dolazi se do zaključka da će aromatični izocijanati reagovati, trimerizovati znatno brže od alifatskih ili cikloalifatskih izocijanata.

Katalizator je uglavnom specifičan za datu reakciju, ali u većini slučajeva može katalizovati širok spektar različitih reakcija. Sporedne reakcije, koje daju ciklične dimere i karbodiimide, se javljaju tokom reakcije trimerizacije. Obe ove reakcije tj. proizvodi reakcija se ponašaju kao produživači lanca i ne utiču mnogo na krajnja svojstva polimera. Mehanizam reakcije ciklotrimerizacije uz katalizator tercijarni amin (Polycat 41) je uopšteno prikazan na slici 2.2.2.2.



Slika 2.2.2.2. Mehanizam reakcije ciklotrimerizacije uz terciarni amin kao katalizator.

Dimeri koji potiču od alifatskih izocijanata nisu u potpunosti stabilni i na malo višim temperaturama se razlažu u prvobitne izocijanate ili reaguju dalje u karbodiimid ili ugljendioksid:



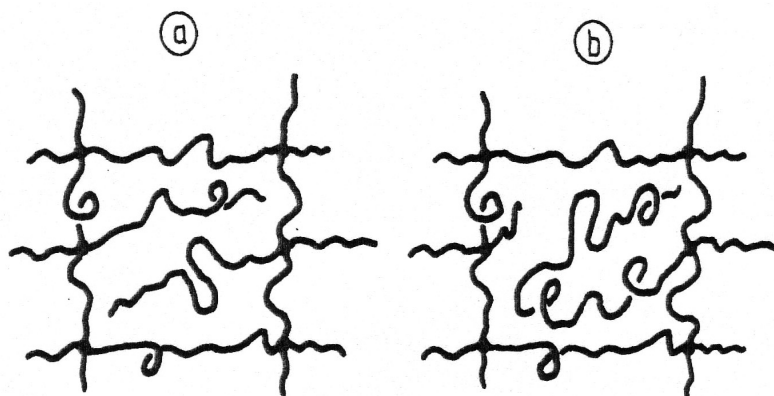
Ako dođe do ove reakcije, nastali izocijanati mogu dalje reagovati sa samim sobom dajući direktno karbodiimid. Ako postoji i treća izocijanatna grupa, dolazi do trimerizacije. Reakcija u kojoj se obrazuje ugljendioksid mora biti potpuno potisnuta ako se želi dobiti proziran

materijal. Da bi se izbeglo dobijanje žutih uzoraka poliuretana, monomer i katalizator moraju biti veoma suvi jer prisustvo vode takođe vodi žućenju što je mnogo češće kod aromatskih nego kod alifatskih izocijanata [51]. Ako postoje sporedne reakcije, dimeri koji su prisutni se ponašaju kao produživači lanca, što rezultira većom molskom masom, a kao posledica se javlja niža temperatura prelaska u staklasto stanje T_g . Katalizator Polycat 41 (N,N',N"-tri(3-dimetilaminopropil) je manje selektivan katalizator tj. katalizuje u manjoj meri i sporedne reakcije, verovatno reakciju nastajanja karbodiimida.

2.2.3. Viseći lanci, kao nepravilnosti u strukturi polimernih mreža

Kako viseći lanci predstavljaju nepravilnosti u strukturi mreže očekuje se i njihov ogroman uticaj na konačna svojstva, naročito na izduženje i napon pri kidanju [52]. Najveće vrednosti prekidne čvrstoće su dobijene na mrežama pripremljenim selektivnim spajanjem funkcionalnih grupa koje se odvija ili na krajevima lanaca ili na bočnim grupama duž lanca. To se očekuje usled malog broja visećih lanaca kod takvih mreža. Uticaj je naročito izražen kada su modelne mreže pripremljene od bimodalne smeše relativno dugih i relativno kratkih lanaca. Prema očekivanju, najniže vrednosti prekidne čvrstoće se postižu kod mreža nastalih primenom zračenja (ultraljubičastog ili elektronima visoke energije). Ovo svojstvo mreža dobijenih primenom peroksida zavisi prvenstveno od toga da li su nastali slobodni radikali dovoljno reaktivni da izazovu razaranje lanaca. Ali, kod takvih sistema nedostaju podaci o broju visećih lanaca. Mnogo pouzdaniji rezultati se dobijaju uvođenjem visećih lanaca na bolje kontrolisan način.

Modelne mreže koje sadrže viseće lance mogu se dobiti na dva načina (slika 2.2.3.1.). Ako je u toku povezivanja krajeva lanaca prisutno više dvofunkcionalnih lanaca nego što je potrebno za reagovanje sa svim funkcionalnim grupama na molekulu, sa reaktivnim grupama na krajevima lanca, tada je poznati višak krajeva lanaca jednak broju visećih lanaca (slika 2.2.3.1.a). Po ovom postupku, viseći lanci imaju istu prosečnu dužinu kao i elastično aktivni lanci EALM. Drugi metod prevazilazi ovo ograničenje uvođenjem jednofunkcionalnih lanaca bilo koje željene dužine (slika 2.2.3.1.b). Na ovaj način viseći lanci mogu biti ili mnogo kraći ili mnogo duži od EALM. Takođe, može se postići i smeša visećih lanaca različitih dužina.

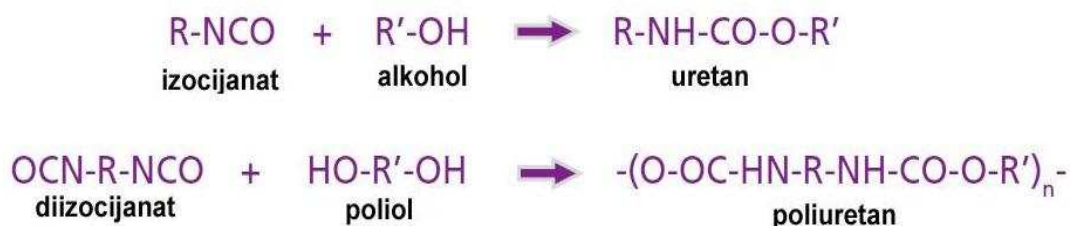


Slika 2.2.3.1. Prikaz vrsta mreža koje imaju viseće lance poznate dužine i poznate koncentracije dobijenih različitim postupcima sinteze uz (a) višak dvofunkcionalnih lanaca; (b) višak jednofunkcionalnih lanaca.

Konačna svojstva ovih mreža se upoređuju sa svojstvima dobijenih mreža kod kojih je broj visećih lanaca zanemarljiv. U literaturi je do sada dosta pažnje posvećeno istraživanju doprinosa EALM i zarobljenih prepletaja ravnotežnim svojstvima mreža, no veoma malo o uticaju nepravilnosti mreže na neravnotežna svojstva, a naročito o uticaju visećih lanaca na toplotna i viskoelastična svojstva mreža.

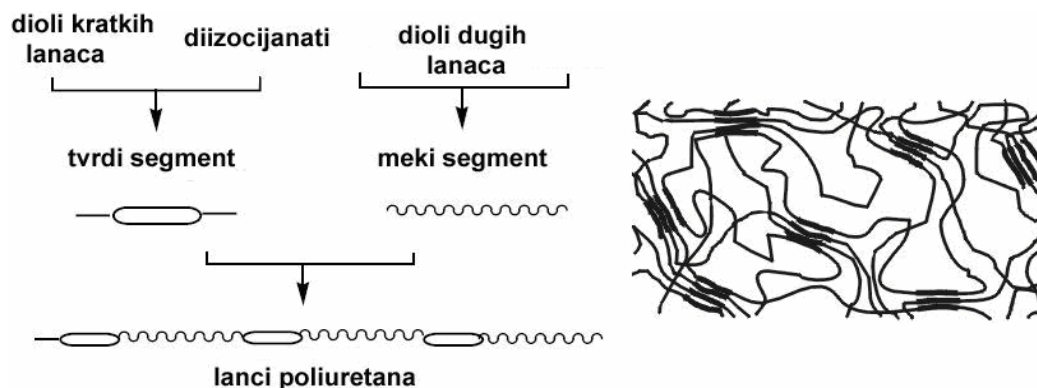
2.3. STRUKTURIRANJE SEGMENTIRANIH TERMOPLASTIČNIH POLIURETANSKIH MATERIJALA PRIMENOM POLIKARBONATNIH DIOLA KAO PREKURSORA MREŽE

Segmentirani poliuretanski materijali dobijeni primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreže predstavljaju veoma značajne materijale, sastavljene od nasumično izdijeljenih mekih (diol) i tvrdih (diizocijanat i produživač lanca) segmenata. Na slici 2.3.1. prikazana je osnovna reakcija nastajanja uretanske grupe, reakcija između diizocijanata i alkohola.



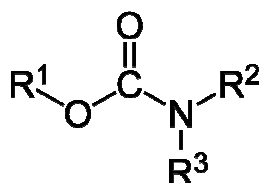
Slika 2.3.1. Osnovna reakcija diizocijanatne i alkoholne komponente, pri dobijanju poliuretanskih materijala.

Na slici 2.3.2. dat je šematski prikaz dobijanja termoplastičnih segmentiranih poliuretana, od polaznih komponenti (poliola dugih lanaca, diizocijanatne komponente i poliola kratkih lanaca, produživača lanca).



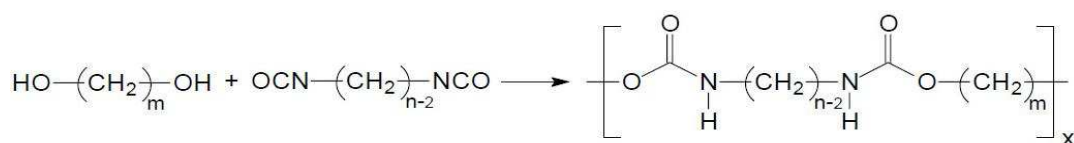
Slika 2.3.2. Šematski prikaz dobijanja segmentiranih poliuretana na osnovu polaznih poliola, diizocijanatne komponente i produživača lanca.

Struktura linearnih poliuretanskih elastomera se sastoji od alifatskih ili aromatskih delova povezanih polarnim uretanskim grupama (slika 2.3.3.).



Slika 2.3.3. Struktura uretanske grupe.

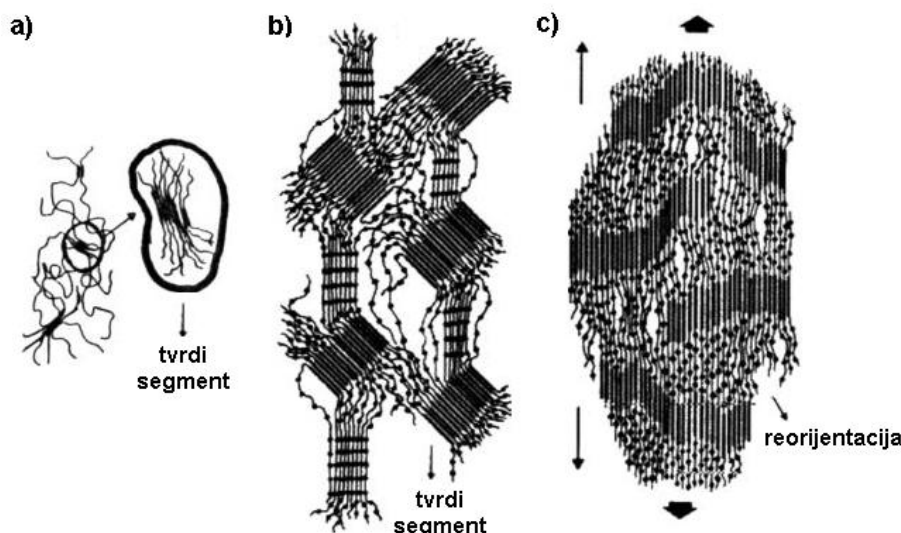
gde R^1 predstavlja alifatski, aromatski ili aliciklični radikal iz diizocijanata, R^2 kompleksniju grupu, koja potiče od poliolfne komponente (polikarbonatnog diola), a R^3 je najčešće vodonik. Kod poliuretanskih materijala, od stanja prekursora mreža, preko produženja lanaca i u zahtevanim uslovima u krajnjem umrežavanju, postoje mnogi načini pomoću kojih se može uticati na njihova krajnja svojstva. Linearni i veoma elastični segmentirani poliuretani (slika 2.3.4.) se dobijaju postizanjem odgovarajućeg odnosa između tvrdih i mekih segmenata.



Slika 2.3.4. Reakcija nastajanja linearnog poliuretana.

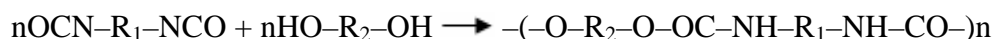
Veoma male promene u strukturi, reaktivnosti i funkcionalnosti odabranih reakcionih komponenti, načinu i uslovima sinteze, imaju uticaj na tok reakcije umrežavanja i kvalitet proizvoda. Proteklih godina, velika pažnja je posvećena razumevanju uticaja strukture na svojstva ovih poliuretanskih materijala [53-55]. 1990. godine, Gunatillake i saradnici su pripremili seriju poliuretanskih linearnih elastomera na osnovu polikarbonata koristeći poli(heksametilen-karbonat) diol, poli(dekan-karbonat) diol, poli(2,2-dietil-1,3-propan karbonat) diol i poli(1,3-bis(4-hidroksibutil)-1,1,3, 3-tetrametildisiloksan karbonat) diol kao meke segmente [56]. U novijim tehnologijama sinteze poliuretanskih materijala, od makrodiola (meki segmenti) najčešće se koriste poli(etilen-etar-karbonat) dioli, poli(heksametilen-karbonat) dioli, poli(tetrametilen-karbonat) dioli i poli(heksil-etil-karbonat) dioli [57, 58]. Neobična elastičnost ovih materijala potiče od termodinamičke nekompatibilnosti segmenata, a mehanička svojstva veoma zavise od stepena mikrofaznog razdvajanja, koji ne zavisi samo od sposobnosti tvrdih segmenata da obrazuju vodonične veze, nego i od hemijske strukture i sastava poliuretanskih materijala [59]. Sposobnost slaganja tvrdih segmenata je uslovljena sa nekoliko strukturnih parametara: veličine i simetrije diizocijanata, produživača lanca, vrste i molske mase diolne komponente, kao i njene funkcionalnosti [60, 23, 61]. Takođe, značajnu ulogu igra i raspodela tvrdih segmenata koja u mnogome zavisi od stehiometrije i stepena konverzije tokom polimerizacije [62, 63]. Stepenn mikrofaznog razdvajanja je takođe uslovljen i uslovima sinteze, u masi ili u rastvoru, sa rastvaračima različite polarnosti [64]. Pakovanje tvrdih segmenata je neravnotežni proces koji zavisi i od toplotne i mehaničke istorije uzorka [65-67]. Razumevanje ponašanja ovih materijala zahteva pažljivo razmatranje fizičkih i hemijskih činioca, omogućavajući njihovu primenu u mnogim oblastima. Utvrđeno je da odnos mekih i tvrdih segmenata utiče na morfologiju, toplotna i dinamičko-mehanička svojstva poliuretana dobijenih primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže. Struktura i molska masa prepolimera, polidisperznost tvrdih i mekih segmenata, umrežavanje koje se javlja u obe faze, utiču na morfologiju materijala, a naročito na stepen makro i mikro razdvajanja tvrdih i mekih komponenata. Tvrdi segmenti nastoje da obrazuju staklaste ili kristalne oblasti u matrici sačinjenoj od makrodiola [68]. Vrsta i dužina segmenata, sposobnost kristalizacije, težnja za obrazovanjem slabih vodoničnih veza, sastav uzorka i postupak pripreme su glavni činioci koji utiču na razdvajanje faza u strukturi poliuretanskih materijala [69, 70]. Oblasti tvrdih segmenata se ponašaju kao čvorovi fizičkih mreža. Tvrdoća poliuretanskih materijala raste sa povećanjem udela tvrdih segmenata u poliuretanskoj mreži. Kada se primeni mehanička sila, može doći do promene orijentacije i pokretljivosti struktura unutar oblasti tvrdih segmenata, a

koje su zavisne od temperature. Pri tome, inicijalni vodonični mostovi se narušavaju i uspostavljaju se novi, energetski poželjniji. Promena strukture izaziva poravnanje u pravcu primenjenog napona. Kao posledica, primenjeni napon se bolje raspoređuje i rezultat je povećanje otpornosti materijala. Ovaj efekat prikazan je na slici 2.3.5.



Slika 2.3.5. Šematski prikaz uticaja primenjenog napona na segmentiranu strukturu linearnih poliuretana: a) struktura bez primene napona b) struktura pri izduženju od 200% i c) struktura pri izduženju od 500%.

Pravilan izbor molekulske strukture makrodiolne komponente kao prekursora je presudan za dobijanje materijala željenih svojstava. Industrijska proizvodnja poliuretanskih materijala se skoro isključivo zasniva na procesu poliadicije koja uključuje diizocijanate i bifunkcionalne ili multifunkcionalne poliole sa krajnjim hidroksilnim grupama:



Poliuretani dobijeni primenom polikarbonatnog diola sadrže uretansku vezu nastalu u reakciji polikarbonatnog diola i butan diola, gde R_1 predstavlja alifatski radikal iz izocijanata, a R_2 kompleksniju grupu koja potiče od poliolne komponente. Izocijanatni indeks predstavlja odnos ekvivalentnih izocijanatnih i hidroksilnih grupa i definiše se kao:

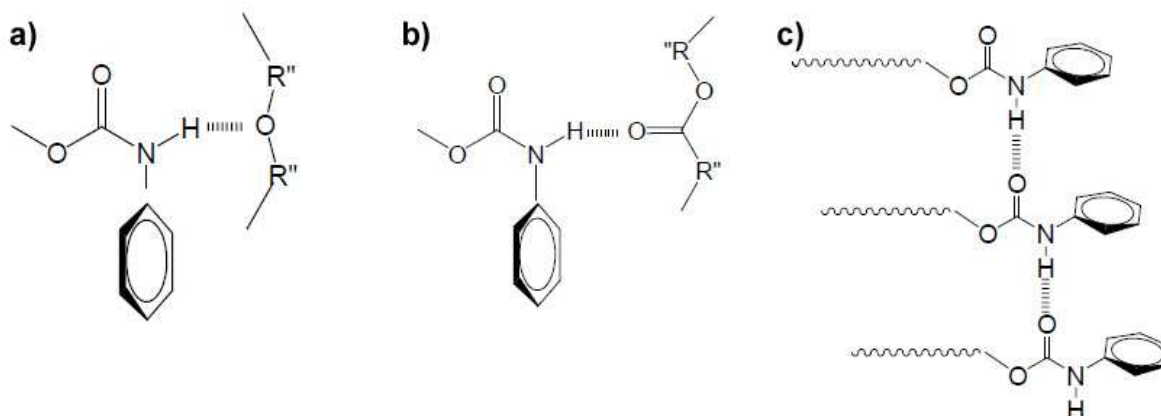
$$r = (\text{NCO})/([\text{OH}]_{\text{PC}} + [\text{OH}]_{\text{BD}}) \quad \text{jednačina 2.3.1.}$$

Kada je $r < 1$, diizocijanatne i hidroksilne grupe reaguju dajući uretan, a ako je $r > 1$, višak diizocijanatnih grupa će reagovati sa uretanskom grupom i nastaće alofanatne veze od kojih svaka predstavlja potencijalnu tačku umrežavanja. Kada je odnos $R = [\text{OH}]_{\text{PC}}/[\text{OH}]_{\text{BD}}$ jednak jedinici, tada se segmenti makrodiolne komponente i 1,4-butandiola statistički, mnogo

regularnije raspoređuju u dvostepenom, nego u jednostepenom postupku. Međutim, ako je $R \neq 1$, onda se obrazuju blokovi uretana u reakciji makrodiolne komponente i butandiola sa heksametilen-diizocijanatom. Ukoliko postoje tragovi vode, oni govore o prisustvu urea grupa, tako da se komponente koje sadrže segmente $-\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ili $-\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ takođe mogu naći u lancu.

2.3.1. Uticaj vrste veze na svojstva termoplastičnih poliuretanskih elastomera

Pri obrazovanju poliuretanskih elastomera, pored hemijskih, odigravaju se i procesi uređivanja nadmolekulske strukture. Kod termoplastičnih poliuretana, fizičke poprečne veze se uvode preko tvrdih segmenata koji svoju krutost duguju uretanskim ili karbamidnim vezama. Uretanske i karbamidne veze grade jake vodonične mostove sa susednim grupama. Velika elektronegativnost azota iz uretana ili uree dovodi do otpuštanja elektrona iz N-H veze i do stvaranja delimično pozitivnog naelektrisanja na vodoniku koje omogućava stvaranje vodonične veze sa susednim kiseonikom (slika 2.3.1.1.). U svim slučajevima, atom vodonika iz N-H grupe u uretanskoj ili urea vezi predstavlja donor protona, dok je grupa koja prima proton obično karbonilna, iz grupe imida, zatim uretanska, ureanska ili atom kiseonika iz estarske ili etarske veze.



Slika 2.3.1.1. Vodonične veze uretanske grupe: a) sa kiseonikom iz etra, b) sa kiseonikom iz estra i c) sa drugim uretanskim grupama.

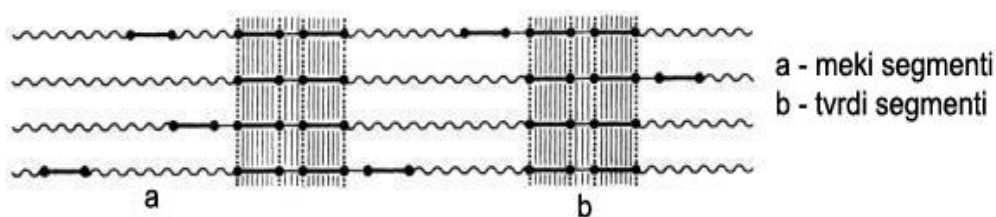
Poliuretani sadrže nekoliko veoma polarnih grupa koje međusobno ulaze u različite interakcije. Usled polarne prirode uretanskih grupa u tvrdim segmentima i sposobnosti da obrazuju vodonične veze, dolazi do međumolekulske asocijacije i segregacije segmenata. Priroda čvorova mreža može biti kako fizička tako i hemijska, a postoji i mogućnost njihove kombinacije. Fizičke poliuretanske mreže se obrazuju dodavanjem diola male molske mase.

U odnosu na fizičke, hemijske mreže bolje „pamte” prethodni oblik i imaju bolju toplotnu stabilnost. Međutim, njihova krajnja mehanička svojstva su ograničena. Prisustvo i fizičkih i hemijskih veza u poliuretanskoj mreži omogućava dobijanje materijala sa željenim mehaničkim svojstvima i toplotnom stabilnošću. Priroda vodoničnih veza kod tvrdih segmenata uzrokuje snažno privlačenje između segmenata, što vodi obrazovanju mekih i tvrdih oblasti. Dakle, specifične interakcije, termodinamičke i strukturne razlike između segmenata, dovode do razdvajanja oblasti i obrazovanja meke i tvrde faze, od kojih zavise svojstva segmentiranih poliuretana. Vodonične veze značajno utiču na makroskopska svojstva poliuretanskih materijala, dovode do fizičkog umrežavanja i samim tim ojačavaju poliuretansku matricu, poboljšavajući čvrstoću i krutost. Što je kraća vodonična veza, utoliko je jača. Prisustvo fizičkih čvorova, umesto hemijskih, omogućava lakšu preradu materijala na povišenim temperaturama [71]. Poznavanje raspodele vodoničnih veza i mikrofaznog razdvajanja u strukturi poliuretana, može biti značajan činioc pri predviđanju i kreiranju hemijskih i fizičkih svojstava novih elastomernih materijala. Struktura toplotno reverzibilne mreže segmentiranih poliuretana im obezbeđuje elastomerna ili prividno umrežena svojstva. Zahvaljujući razdvajanju faza, linearni poliuretanski elastomeri imaju neka svojstva umreženih elastomera, ali se za razliku od njih, mogu prerađivati postupcima prerade termoplastičnih polimera, pa se otuda i nazivaju termoplastičnim elastomerima.

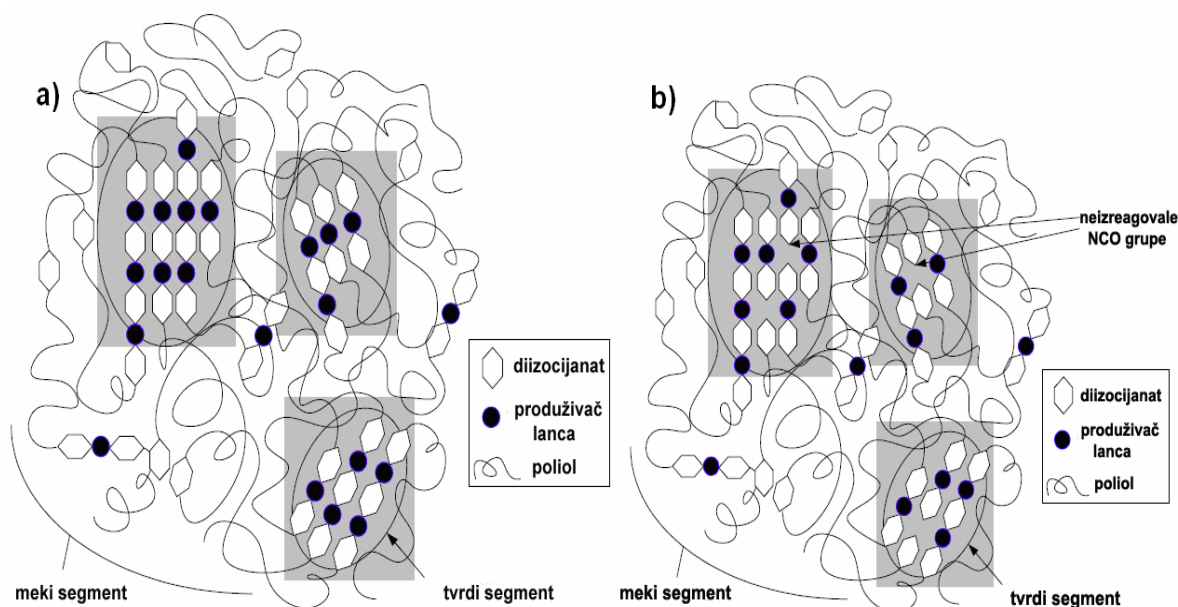
2.3.2. Morfologija segmentiranih poliuretanskih materijala

Termoplastični poliuretani (slika 2.3.2.1.) su linearni elastomeri koji se dobijaju sintezom diola, diizocijanata i produživača lanca. Tvrdi segmenti se sastoje od diizocijanatne komponente i jedinica produživača lanca, i obrazuju kristalne oblasti koji imaju visoku temperaturu topljenja, T_m . Udeo tvrdih segmenata kod poliuretanskih elastomera kontroliše njihova mehanička svojstva. Sa smanjenjem udela mekih segmenata, raste prekidna čvrstoća, ali i T_g , zahvaljujući nepotpunom razdvajanju faza koje se javlja usled nasumične raspodele dužina jedinica segmenata. Kratki segmenti se mogu rastvoriti u mekoj fazi i povećati T_g na taj način, dok se dugi segmenti mogu grupisati tokom polimerizacije i ne učestvovati dalje u reakciji, što dovodi do obrazovanja polimera male molske mase. S obzirom da su termoplastični elastomeri višefazni i višekomponentni materijali, njihova mehanička svojstva veoma zavise od morfologije. Poznato je da su svojstva poliuretana naročito uslovljena udelom, vrstom i molskom masom mekih segmenata. Meki segmenti, koje čine relativno dugi lanci poliola, kontrolišu savitljivost, omogućuju dobru elastičnost i nalaze se u amorfnom

stanju, koje utiče na svojstva poliuretana na niskim temperaturama i na pojavu kristalizacije samo pri malim udelima tvrdih segmenata. Na slici 2.3.2.2.a. šematski je prikazana morfologija termoplastičnih segmentiranih poliuretana, sa svim proreagovanim NCO grupama, a na slici 2.3.2.2.b. data je morfologija elastomera sa zaostalim neproreagovanim NCO grupama.



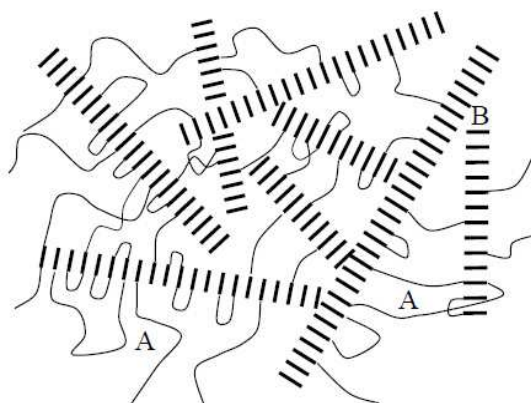
Slika 2.3.2.1. Interakcije između lanaca tvrdih segmenata termoplastičnih poliuretana.



Slika 2.3.2.2. Šematski prikaz razdvajanja faza kod segmentiranih poliuretana, a) sa svim izreagovanim NCO grupama u toku dobijanja elastomera i b) kada su neizreagovane NCO grupe zarobljene unutar segmenata.

Morfologija segmentiranih polimernih materijala je određena razdvajanjem faza mekih i tvrdih segmenata. Termoplastični elastomeri kod kojih dolazi do faznog razdvajanja pojavom kristalizacije poseduju morfologiju koja se sastoji od meke faze u kojoj su dispergovane kristalne lamele (slika 2.3.2.3.) [72, 73]. Lamelle su izgrađene od tvrdih segmenata koji kristališu i na slici su predstavljeni kao faza B. Neki tvrdi segmenti koji ne kristališu se mešaju sa amorfnim segmentima (označenim na slici 2.3.2.3. kao A). Ovo

nepotpuno fazno razdvajanje dovodi do povećanja temperature prelaska u staklasto stanje mekog segmenta, T_g .



Slika 2.3.2.3. Šematski prikaz dvofazne morfologije segmentiranih kopolimera [74].

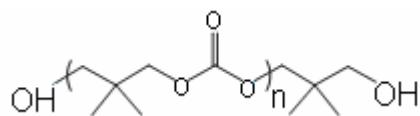
Lamele su dispergovane u mekoj fazi koja ima nisku temperaturu prelaska u staklasto stanje, T_g . Ove kristalne oblasti se ponašaju kao čvorovi fizičkog umreženja koji obezbeđuju poliuretanskom materijalu postojanost oblika i otpornost na rastvaranje. Meki segmenti niske T_g obrazuju neprekidnu fazu i daju elastomeru savitljivost na niskim temperaturama. Temperatura prelaska u staklasto stanje meke faze zavisi od T_g mekih segmenata, dužine segmenata između čvorova fizičkog umreženja i količine dispergovanih tvrdih segmenata. Između prelaska u staklasto stanje i prelaska u stanje rastopa, segmentirani poliuretani pokazuju elastično ponašanje. Da bi se dobio širok plato gumolike elastičnosti, neophodno je da temperatura prelaska u staklasto stanje meke faze bude niska, a da temperatura prelaska u stanje rastopa tvrde faze bude visoka.

2.3.3. Komponente za sintezu segmentiranih poliuretanskih elastomera

2.3.3.1. Polikarbonatni dioli

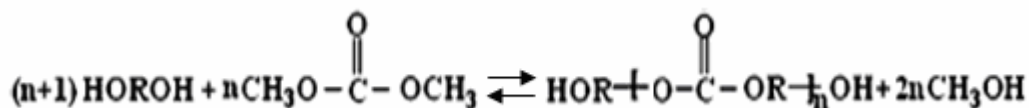
Kod poliuretanskih materijala mnoga krajnja svojstva se mogu „krojiti” zahvaljujući mogućnosti korišćenja različitih komponenti za sintezu u različitim količinama i zahvaljujući sposobnosti kontrole mesta unutar polimernog lanca gde bi određene komponente trebalo da se ugrade. Pravilan izbor molekulske strukture prekursora mreža je suštinski, jer raspored funkcionalnih grupa na makrodolu značajno utiče na kasnije razdvajanje faza mekih i tvrdih segmenata. U ovoj doktorskoj disertaciji, za strukturiranje segmentiranih poliuretanskih

elastomera korišćene su dve vrste polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, molske mase oko 1000, čiji je šematski prikaz hemijske strukture dat na slici 2.3.3.1.1.



Slika 2.3.3.1.1. Hemijska struktura polikarbonatnog diola.

Ova vrsta alifatskih diola poseduje krajnje hidroksilne grupe i može biti različitih molskih masa (od 500-12000). Podesnim izborom strukture lanca polikarbonatnog diola i njegove molske mase se mogu postići željena svojstva poliuretana. Poliuretanski materijali dobijeni primenom polikarbonatnog diola kao prekursora u odnosu na one koji su dobijeni od polietarskih ili poliestarskih diola imaju poboljšana mehanička svojstva, pokazuju veću toplotnu i hemijsku otpornost, otpornost na ulja, otpornost na oksidaciju itd. Polikarbonatni dioli se koriste u procesu proizvodnje poliuretanskih elastomera koji nisu podložni hidrolizi. Oni poseduju monomerne jedinice diola i karbonata, a monomerna jedinica sadrži najmanje jednu diolnu jedinicu iz grupe 1,5-pentandiola i 1,6-heksandiola. Polikarbonatni dioli se dobijaju sintezom 1,6-heksandiola i dimetil karbonata koja je praćena oligomerizacijom u vakuumu. Postoje brojni postupci za sintezu polikarbonatnih diola od kojih je najznačajnija reakcija dimetil karbonata, čija je reakciona šema prikazana na slici 2.3.3.1.2. [75].



Slika 2.3.1.2. Reakcija dimetil karbonata sa alifatskim diolima.

Odnos primarnih hidroksilnih grupa naspram svih postojećih grupa u polikarbonatnom diolu je visok. Alifatski polikarbonatni dioli reaguju sa izocijanatnom grupom stvarajući poliuretanske elastomere, koji su vodootporni, dok aromatski polikarbonatni dioli, dobijeni od cikloheksan dimetanola, reagujući sa izocijanatnom grupom, daju tvrde poliuretane [76].

2.3.3.2. Izocijanatna komponenta

Metod koji se danas najčešće koristi za dobijanje poliuretanskih elastomera je proces poliadicije diizocijanata i poliola. Način dobijanja i svojstva izocijanata imaju značajnu ulogu u proizvodnji poliuretana. Diizocijanati se mogu dobiti primenom Hetschel-ove metode, koja podrazumeva fosgenaciju amina [77]:



Ova reakcija je veoma jednostavna iako je sam postupak sinteze, koji je na njoj zasnovan, veoma složen. Takođe, ova reakcija je štetna za okolinu usled velike toksičnosti fosgena, amina i diizocijanatnih proizvoda. Prisustvo izocijanatne komponente sa dve ili više funkcionalnih grupa je poželjno za dobijanje poliuretanskih materijala. Aromatska izocijanatna grupa je znatno reaktivnija od alifatske i upotreba aromatskog izocijanata prilikom sinteze poliuretanskih materijala je ekonomičnija. Alifatski izocijanati se koriste samo ukoliko se zahtevaju posebna svojstva krajnjih proizvoda. Veoma velik uticaj na svojstva diizocijanata ima i položaj aromatskog prstena funkcionalnih grupa. Kod 2,4-toluen-diizocijanata, izocijanatna grupa koja se nalazi u para položaju u odnosu na metil grupu je znatno reaktivnija u odnosu na izocijanatnu grupu u orto položaju. Osnovni problem pri korišćenju diizocijanata je što bi ova komponenta trebalo da ima dovoljnu reaktivnost funkcionalnih grupa u odnosu na komponente koje sadrže nestabilne vodonične veze u molekulima. Izocijanatna grupa je veoma reaktivna zahvaljujući svojim dvostrukim vezama. Ipak, postoje znatne razlike u reaktivnosti u zavisnosti od položaja izocijanatne grupe unutar lanca, mogućih sternih smetnji i tzv. efekta supstitucije koji se često javlja kod nekih diizocijanata ili uretanskih izocijanata. Takve razlike mogu biti veoma bitne prilikom industrijske proizvodnje i kontrolišu se primenom odgovarajućih katalizatora. Dve najznačajnije vrste aromatskih izocijanata su toluen-diizocijanat (TDI) i difenilmetan-diizocijanat (MDI), a od alifatskih diizocijanata najpoznatiji je heksametilen-diizocijanat (HMDI), koji se koristi za sintezu termoplastičnih segmentiranih poliuretanskih materijala dobijenih primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreže. Heksametilen-diizocijanat (HMDI) se proizvodi u relativno malim količinama. Svega 3,4 % od ukupne proizvodnje diizocijanata u svetu, je proizvedeno u 2007-oj godini [78]. Alifatski diizocijanati imaju specijalnu primenu u industriji premaza koji se koriste za emajliranje, i koji su otporni na abraziju i degradaciju usled dejstva UV zračenja. Ova svojstva su naročito značajna prilikom nanošenja poliuretanskog premaza na spoljne površine aviona.

2.3.3.3. Produživač lanca

Produživači lanca su obično dvofunkcionalna jedinjenja male molske mase koja sadrže hidroksilne grupe. Oni imaju značajnu ulogu za morfologiju polimera poput poliuretanskih vlakana, elastomera, lepkova i mikrocelularnih pena. Elastična svojstva ovih

materijala potiču od faznog razdvajanja mekih i tvrdih segmenata polimera gde uretanski, tvrdi segmenti služe za umrežavanje između amorfnih oblasti mekih segmenata. Meki segmenti se dobijaju od poliola velike molske mase, pokretni su, dok su tvrdi segmenti, dobijeni od izocijanata i produživača lanca, kruti i nepokretni. Tvrdi segmenti su kovalentno vezani za meke segmente i sprečavaju kretanje polimernih lanaca. Posredstvom mehaničkih naprezanja, meki segmenti se izlažu izvijanju, dok se tvrdi segmenti poravnavaju u pravcu napona. Ova preorijentacija tvrdih segmenata i naizmenične vodonične veze povećavaju prekidinu čvrstoću, izduživanje i otpornost na kidanje polimera. Izbor produživača lanca utiče na elastičnost, hemijsku i toplotnu otpornost poliuretanskih mreža. Najvažniji produživači lanca su etilen glikoli, od kojih je najpoznatiji 1,4-butandiol (BD).

2.3.3.4. Katalizator

Katalizatori kod poliuretanskih materijala se mogu svrstati u dve grupe: aminske i metalorganske komplekse. Aminski katalizatori su tercijarni amini, izabrani na osnovu toga da li nastaju uretanskom, ureinskom ili reakcijom izocijanatne trimerizacije. Pošto se uglavnom mogu stvarati putem sve tri navedene reakcije, biraju se u zavisnosti od toga koliko pospešuju jednu reakciju u odnosu na drugu. Metalorganske komponente na osnovu žive, olova, kalaja, bizmuta i cinka se najčešće primenjuju kao poliuretanski katalizatori. Živini katalizatori se koriste u malim količinama radi obezbeđivanja dugog veka, dok se katalizatori na osnovu olova primenjuju u veoma reaktivnim, tvrdim penastim izolatorima jer zadržavaju svoje delovanje i na niskim temperaturama i pri velikoj vlažnosti [79]. Usled velike toksičnosti katalizatora koji sadrže živu, olovo ili njihove proizvode, javlja se potreba za uklanjanjem njihovog otpada pa se teži ka tome da se zamene nekim drugim, manje štetnim katalizatorima. Od 1990. godine, karboksilati bizmuta i cinka se koriste kao alternativna rešenja, ali i oni su pokazali određene nedostatke. Karboksilati alkila kalaja i oksidi merkaptida se primenjuju za sintezu svih vrsta poliuretanskih materijala. Merkaptidi kalaja se koriste u jedinjenjima koja sadrže vodu dok su karboksilati kalaja osetljivi na razgradnju prilikom hidrolize [80]. Standardni katalizator za dobijanje segmentiranih poliuretanskih materijala (elastomera, premaza, boja i lakova) predstavlja dibutil-kalaj-dilaurat (DBTDL).

2.4. STRUKTURIRANJE POLIURETANSKIH HIBRIDNIH MATERIJALA DOBIJENIH PRIMENOM POLIKARBONATNOG DIOLA, OJAČANIH NANOČESTICAMA ORGANSKI MODIFIKOVANE GLINE SA SLOJEVITOM STRUKTUROM

Nanokompoziti su nova vrsta kompozitnih materijala kod kojih je bar jedna dimenzija dispergovanih čestica reda veličine nekoliko nanometara. Ugradnja čestica slojevitih glina u polimerne matrice je poznata preko 50 godina, i u poslednje vreme, sve veća pažnja se poklanja strukturiranju hibridnih materijala usled njihovih boljih toplotnih i dinamičko-mehaničkih svojstava u odnosu na tradicionalne polimerne materijale [81, 75]. Detaljno ispitivanje i primena nanokompozitnih materijala su započeti od strane naučnika kompanije Toyota [82, 83]. Polimerni nanokompoziti se dobijaju ugradnjom dobro dispergovanih čestica glina sa slojevitom strukturom u polimernu matricu [84]. Ova vrsta punila ima slojevitost strukturu, čiji slojevi imaju debljinu nekoliko nanometara, dok su ostale dimenzije do nekoliko hiljada nanometara [85, 86]. Od svih vrsta čestica za ojačavanje elastomera, glina sa slojevitom strukturom se najčešće koriste, i hemija njihove ugradnje u polimernu matricu je, do sada, bila predmet brojnih istraživanja [87].

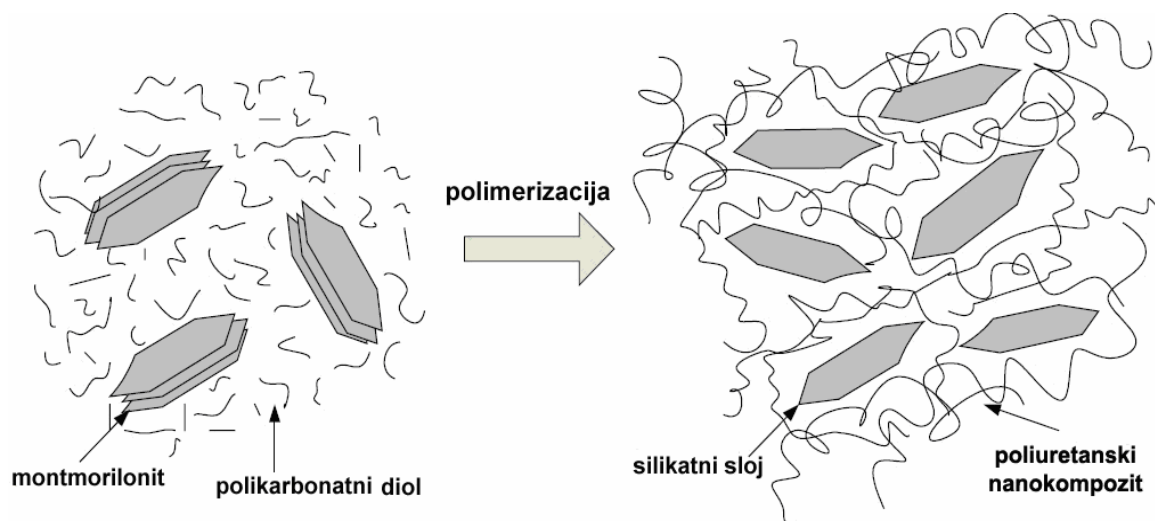
Nanočestice se polimernoj matrici dodaju u obliku praha. Neophodno je omogućiti dobru dispergovanost čestica različitih dimenzija i veličina, radi postizanja homogenosti hibridnih materijala i zato, uslovi i postupak sinteze nanokompozita moraju biti pažljivo odabrani [88]. Rezultujući hibridni materijali poseduju jedinstvena svojstva koja su u vezi sa veličinom nanočestica i izuzetno velikom specifičnom površinom dispergovane glina. Za primenu punila sa slojevitom strukturom, neophodno je voditi računa o sposobnosti čestica glina da disperguju u pojedinačne slojeve, kao i o mogućnosti modifikovanja hemije njihove površine, putem jonske izmene katjona. Ova dva svojstva glina sa slojevitom strukturom su međusobno zavisna jer stepen disperzije slojeva u polimernoj matrici zavisi od vrste katjona u međusloju [41]. Polimeri, ojačani nanočesticama glina sa slojevitom strukturom nalaze široku primenu jer poseduju bolja mehanička svojstva u poređenju sa tradicionalnim kompozitima, zato što se ojačanje nanopunilima javlja u 2D, a ne u 1D dimenzijama. Ovi hibridni materijali pokazuju znatno bolju toplotnu stabilnost kao i otpornost na zapaljivost. Kod njih se javlja i smanjena propustljivost gasova. Polimerni nanokompoziti ove vrste se mogu koristiti kao mogući modeli za proučavanje stanja mirovanja i dinamike polimernih lanaca, što je od značaja u mnogim industrijskim poljima, uključujući i različite tehnologije.

Poboljšana svojstva nanokompozita se ostvaruju pri veoma malom udelu neorganskih punila sa slojevitom strukturom (najviše do 5% *m/m*). Relativno lak način dobijanja, jedinstvena kombinacija svojstava i niske cene polimernih nanokompozitnih materijala omogućavaju njihovu široku primenu u različitim granama. Iako postoje mnogi radovi koji se bave proučavanjem nanokompozita, neophodno je u budućnosti još više pažnje posvetiti proučavanju odnosa između strukture i svojstava ovih materijala.

Strukturiranje poliuretanskih nanokompozita se vrši dispergovanjem nanočestica različitih vrsta glina sa slojevitom strukturom, u poliuretansku matricu. Kao nanopunila, najčešće se koriste organski modifikovane nanočestice glina (montmorilonit i bentonit). Poliuretanski nanokompoziti su privukli veliku pažnju usled neočekivano dobrih svojstava koje proizilaze iz sinergetskog dejstva mekih i tvrdih segmenata. Ovi hibridni materijali imaju poboljšanu čvrstoću, toplotnu stabilnost, jonsku provodljivost, biodegradabilnost itd. Oni imaju veću čvrstoću i veće module elastičnosti usled njihove nanostrukture [75, 89, 90]. Sva ova svojstva omogućavaju njihovu široku primenu u automobilskoj industriji, elektronici, ambalaži hrane, biotehnologiji i drugim oblastima. Kod poliuretanskih materijala, dodavanjem neorganskih nanočestica se u toku sinteze može lako uticati na postizanje željenih svojstava kao što su velika otpornost na abraziju, otpornost na kidanje, savitljivost i elastičnost. Zahvaljujući prisustvu hemijskih veza između slojevite strukture silikatnih slojeva i poliuretanske matrice, 1998 godine su dobijeni poliuretanski nanokompoziti koji su pokazali veću toplotnu stabilnost, prekidnu čvrstoću, izduženje pri kidanju i smanjenu apsorbciju vode u odnosu na neojačane poliuretanske materijale [30, 91]. Poliuretanski nanokompoziti sa većom prekidnom čvrstoćom i većim izduženjem pri kidanju se dobijaju primenom modifikovanih reaktivnih čestica gline koje su podložne bubrenju. Kada dolazi do povećanja broja hidroksilnih grupa kod supstanci podložnih bubrenju, slojevi gline se raslojavaju umesto da se umeću u polimernoj matrici. Ovako izmenjena morfologija poliuretanskih nanomaterijala utiče na poboljšanje mnogih svojstava, a naročito toplotnih i mehaničkih. Prema postojećoj literaturi, veoma je važan uticaj načina pripreme, strukture i udela tvrdih segmenata na mehanička svojstva, toplotnu stabilnost i higroskopnost poliuretanskih nanokompozita [92, 10]. Takođe, na pomenuta svojstva utiče i morfologija nanokompozitnih materijala i prisustvo vodoničnih veza [93].

Za pripremu poliuretanskih nanokompozita sa dobrim mehaničkim svojstvima veoma je važno snažno uzajamno dejstvo između slojeva gline i prekursora mreže. Na slici 2.4.1. je prikazana struktura sintetisanih poliuretanskih hibridnih materijala, dobijenih primenom

polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, i ojačanih nanočesticama organski modifikovanog montmorilonita.

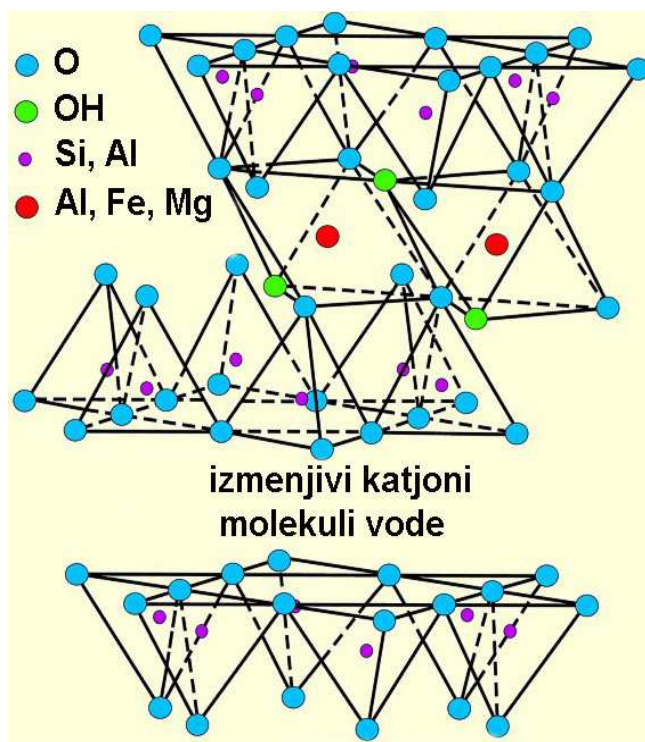


Slika 2.4.1. Šematski prikaz dobijanja poliuretanskog nanokompozita pomoću polikarbonatnog diola i organski modifikovanih nanočestica montmorilonita, kao punila.

2.4.1. Svojstva glina sa slojevitom strukturom

Gline sa slojevitom strukturom, čije se nanočestice koriste za dobijanje nanokompozita, su prirodni ili sintetski materijali, čija se struktura sastoji od veoma tankih slojeva koje na okupu drže relativno slabe elektrostatičke sile. Debljina slojeva je oko 1 nm, a bočne dimenzije mogu da variraju od 30 nm do nekoliko mikrona, ili još veće, zavisno od vrste, porekla gline i načina pripreme. Zato je odnos dužine i debljine ovih slojeva izuzetno velik, sa vrednostima većim od 1000 [94-96]. To je ujedno i razlog zašto se ovi minerali najčešće primenjuju kao punila za ojačavanje polimernih materijala. Ustanovljeno je da se strukturiranje „idealnih“ nanokompozitnih materijala sa poboljšanim svojstvima postiže primenom punila veoma malih dimenzija, koje dostižu atomski ili molekulski nivo. Pojedinačni listovi gline, debljine samo 1 nm, pokazuju savršenu kristalnu strukturu. Međutim, što su čestice gline manje, veća je njihova specifična površina i pokazuju veću sklonost ka aglomeraciji nego ka homogenom dispergovanju u polimernoj matrici. Zapravo, čestice gline sa slojevitom strukturom imaju sklonost da se organizuju i stvaraju aglomerate sa pravilnim razmacima između njih. Prostor između slojeva, u kome vladaju van der Waals-ove sile (van der Waals-ova praznina), naziva se međusloj ili galerija [97]. Dimenzije međusloja su određene kristalnom strukturom gline i iznose približno 1 nm.

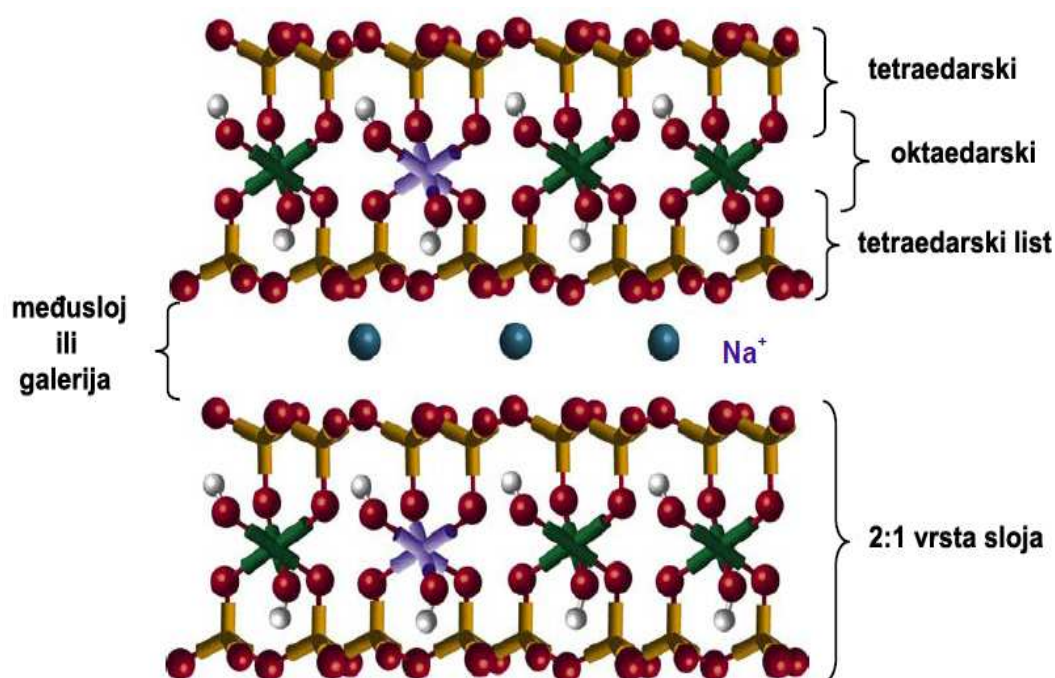
Osnovni blokovi od kojih su izgrađeni slojevi su tetraedarski listovi, u kojima je atom silicijuma okružen sa četiri atoma kiseonika, i oktaedarski listovi, u kojima je atom metala (najčešće aluminijum) okružen sa osam atoma kiseonika. Kod gline sa 1:1 vrstom slojeva u strukturi (kaolin), tetraedarski list je spojen sa oktaedarskim tako da dele atome kiseonika [98]. Sa druge strane, kristalna rešetka, sa 2:1 vrstom slojeva silikata (filosilikati), prikazana na slici 2.4.1.1., se sastoji od dvodimenzionalnih slojeva, gde je centralni oktaedarski list ivicama spojen sa dva spoljašnja tetraedra, tako da joni kiseonika oktaedarskog lista takođe pripadaju i tetraedarskim listovima. Većina glina se odlikuje izvesnim stepenom izomorfne zamene gde su tetraedarski ili oktaedarski katjoni zamenjeni katjonima nižeg oksidacionog broja što dovodi do promene naelektrisanja koje se uravnotežava katjonima metala smeštenim na površini ili u prostoru između slojeva. Količina izomorfne zamene i mesto njenog odvijanja (tetraedarski ili oktaedarski listovi), određuju ukupno naelektrisanje sloja, a na taj način i broj katjona koji je potreban da bi se neutralisalo naelektrisanje.



Slika 2.4.1.1. Šematski prikaz strukture gline koje pripadaju grupi filosilikata.

Minerali, koji u svojoj strukturi sa 2:1 vrstom slojeva, imaju atom silicijuma u tetraedarskim listovima i aluminijuma u oktaedarskim listovima, bez ikakve njihove zamene, nazivaju se pirofiliti. Kada se silicijum u tetraedarskim listovima zameni aluminijumom, glina sa nastalom strukturom se naziva liskun. Takođe, trovalentni aluminijumov katjon, u

oktaedarskom sloju originalne strukture pirofilita, se može zameniti dvovalentnim katjonom magnezijuma, pri čemu nastaje struktura montmorilonita (slika 2.4.1.2.), koji je najpoznatiji predstavnik grupe minerala gline koji se zovu smektiti. Minerali koji pripadaju smektičkoj grupi se nalaze u obliku veoma malih kristala i odlikuju se prisustvom različitih izmenjivih katjona u prostoru između slojeva. Molekuli vode u međusloju mogu da se zamene velikim brojem organskih molekula. Neutralni organski ligandi mogu obrazovati komplekse sa katjonima u međusloju, a oni se mogu zameniti različitim vrstama organskih katjona. Osim montmorilonita, za dobijanje nanokompozitnih materijala iz grupe smektita se još koriste i bentonit, saponit i hektorit.

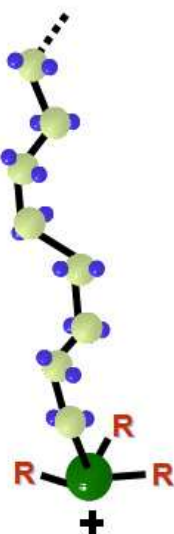


Slika 2.4.1.2. Struktura Na⁺ montmorilonita.

2.4.2. Organska modifikacija glina sa slojevitom strukturom

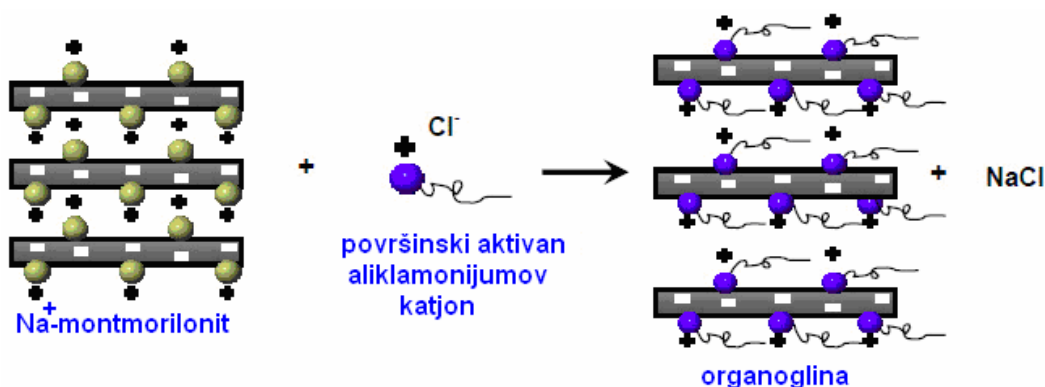
Nanočestice glina sa slojevitom strukturom ne disperguju lako u polimernoj matrici jer poseduju sklonost ka stvaranju aglomerisanih taktoida. Disperzija nastalih taktoida u pojedinačne monoslojeve je dalje onemogućena unutrašnjom nekompatibilnošću hidrofilnih slojevitih silikata i hidrofobne polimerne matrice. Gline sa slojevitom strukturom u prirodnom obliku sadrže hidratizane Na⁺ i K⁺ jone [99]. U takvom stanju, one su jedino mešljive sa hidrofilnim polimerima kao što su poli(etilen oksid) i poli(vinil alkohol) [100]. U cilju povećanja kompatibilnosti i mešanja glina ovog tipa sa različitim polimerima, i

dobijanja hibridnih materijala, neophodno je izvršiti organsku modifikaciju površine slojeva punila. Za površinski tretman čestica za ojačavanje polimerne matrice, najčešće se koriste površinski aktivni alkilamonijum joni (slika 2.4.2.1.), a glina nastala ovakvim modifikovanjem se naziva organoglina. Površinski aktivni alkilamonijum joni se sastoje od „glave“, koju čina polarna grupa i jednog ili više nepolarnih, alkilnih „repova“. Ostali supstituenti mogu biti nepolarne ili polarne funkcionalne grupe kao što su metil ili hidroksietil supstituenti, redom.



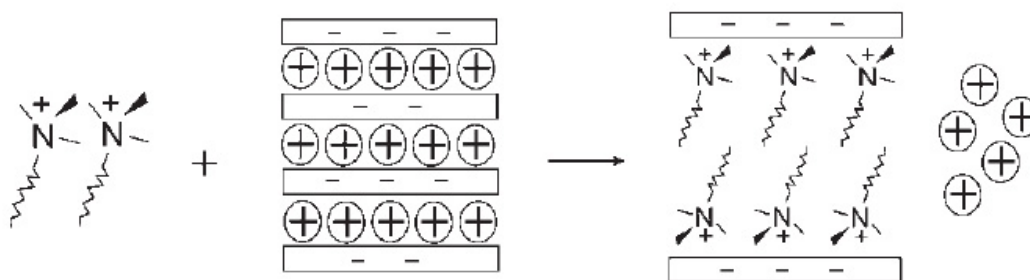
Slika 2.4.2.1. Struktura površinski aktivnog alkilamonijumovog katjona.

Umetanje alkilamonijum jona između slojeva gline ne samo da povećava njen organofilni karakter, već dovodi i do povećanja rastojanja između slojeva, usled čega dolazi do odvajanja pojedinih slojeva i do difuzije lanaca polimerne matrice u međusloj gline. Povećanje visine galerije zavisi od molske mase i zapremine koju je zauzeo jon, kao i od ukupnog naelektrisanja sloja ili kapaciteta razmene katjona, koji predstavlja sumu ukupnog broja izmenjivih katjona koji mogu biti adsorbovani. Slika 2.4.2.2. prikazuje reakciju izmene katjona koja se odvija tokom obrazovanja organogline. S obzirom da negativno naelektrisanje potiče od silikatnih slojeva, polarna „glava“ površinski aktivnog katjona ostaje na površini sloja, dok se „repovi“ uspešno smeštaju u prostor između slojeva.



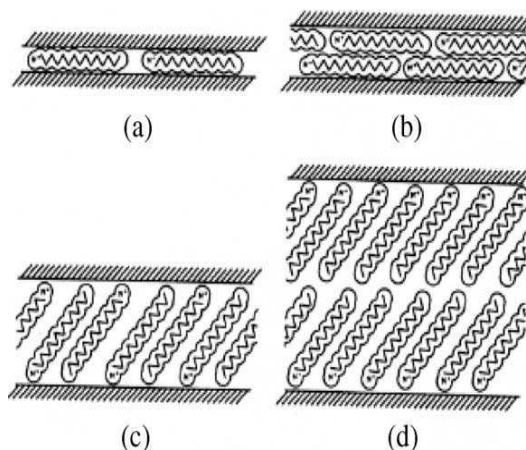
Slika 2.4.2.2. Reakcija izmene katjona tokom obrazovanja organogline.

Jonska zamena postojećih neorganskih katjona se odigrava na površini sa površinski aktivnim primarnim, sekundarnim, tercijarnim i kvaternim alkilamonijumovim ili alkilfosfonijumovim katjonima (slika 2.4.2.3.) i na taj način izaziva površinsku kompatibilizaciju čestica gline i hidrofobne polimerne matrice [101].



Slika 2.4.2.3. Šematski prikaz modifikacije gline sa slojevitom strukturom pomoću jonske izmene neorganskih sa organskim katjonima.

Organski katjoni snižavaju površinsku energiju neorganskih čestica, poboljšavaju kvašenje sa polimernom matricom i uzrokuju veće međuslojno rastojanje [102, 103]. Ovi katjoni obezbeđuju funkcionalne grupe koje mogu reagovati sa polimernom matricom, ili, u nekim slučajevima, mogu da iniciraju polimerizaciju monomera, povećavajući na taj način jačinu veze na graničnoj površini između punila i polimerne matrice [104, 105]. Za određivanje orijentacije i uređenja alkilnih lanaca koristi se metoda rasipanja X-zraka pod širokim uglom (WAXS). U zavisnosti od gustine pakovanja i dužine alkilnih lanaca, lanci se smeštaju ili paralelno sa slojevima gline, obrazujući mono ili dvoslojeve, ili obrazuju bimolekulske uređenje (slika 2.4.2.4.) [106].



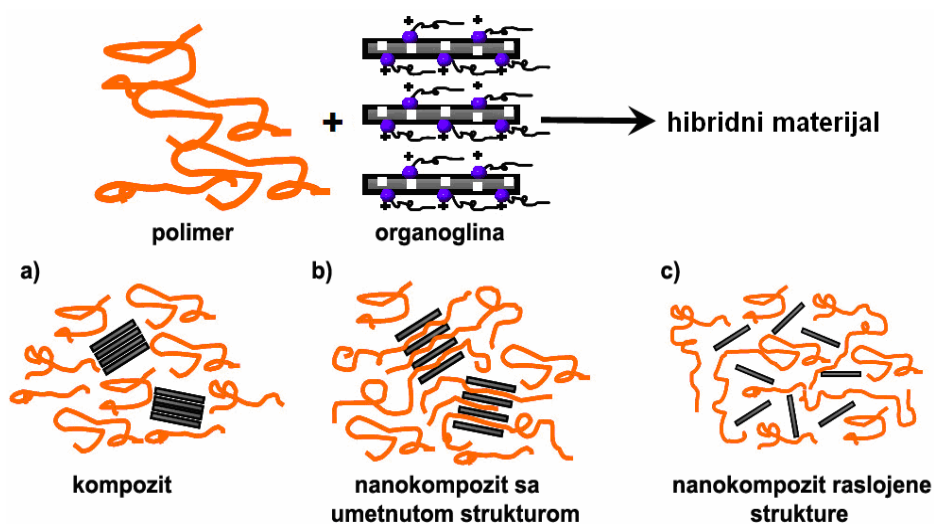
Slika 2.4.2.4. Mogući raspored (orijentacija) alkilamonijumovih jona u slojevitoj strukturi glina [107].

Izomorfna zamena između slojeva (npr. kada se sloj Al^{3+} zameni slojem Mg^{2+} ili Fe^{2+} , ili kada se sloj Mg^{2+} zameni slojem Li^+) stvara negativno naelektrisanje koje se nadoknađuje pomoću alkalnih i zemnoalkalnih katjona (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), smeštenih unutar galerije. Površinsko naelektrisanje (označava se i kao kapacitet katjonske izmene), nije konstantno, već se menja od sloja do sloja. Usled izostrukturalne zamene svakog šestog Al^{3+} jona sa Mg^{2+} jonom, alumosilikatni sloj montmorilonita je negativno naelektrisan. Višak negativnog naboja se uravnotežuje pozitivno naelektrisanim jednovalentnim i/ili dvovalentnim izmenjivim katjonima koji ulaze u međuslojni prostor. Kod montmorilonita, negativno naelektrisanje je uravnoteženo jonima natrijuma i kalcijuma koji se, hidratirani, nalaze u međusloju [108]. Između slojeva vladaju relativno slabe sile, pa voda i drugi polarni molekuli mogu da uđu između jedinica slojeva izazivajući širenje kristalne rešetke [109]. Katjoni koji nadoknađuju negativno naelektrisanje mogu biti potpuno zamenjeni drugim neorganskim, kao i velikim brojem organskih katjona. Zahvaljujući sposobnosti razmene katjona, montmorilonit može da se koristi za sintezu mnogih vrsta nanokompozita, sa različitim organskim komponentama u međuslojnom prostoru.

Druga vrsta gline sa slojevitom strukturom, koja takođe pripada grupi minerala sa 2:1 slojevima u strukturi, korišćena u ovom radu za sintezu poliuretanskih hibridnih materijala, je bentonit. Alkilamonijum joni se često koriste za modifikovanje bentonita. Bentonit je mekan, heterogeni mineral koji u svojoj strukturi sadrži montmorilonit koji mu obezbeđuje veliku sposobnost upijanja i razmene katjona, unutrašnjeg bubrenja nakon kontakta sa vodom, veliku plastičnost i sposobnost vezivanja. Osim montmorilonita, bentonit sadrži i druge minerale (kaolinit, ilit, beidelit), jedinjenja gvožđa, kvarc, feldspat, vulkansko staklo, itd.

2.4.3. Vrste hibridnih materijala

Fizička smeša polimera i slojevite gline ne mora uvek da obrazuje nanokompozit. Ova situacija je slična polimernim blendama, i u većini slučajeva, dolazi do pojave pojedinačnih faza. Kod nemešljivih sistema, koji odgovaraju polimerima ojačanim punilima na uobičajeni način, slaba fizička veza između organskih i neorganskih komponenti uzrokovala je i loša mehanička i toplotna svojstva. U suprotnom, jake interakcije između polimera i gline sa slojevitom strukturom dovode do stvaranja faza koje se disperguju na nanometarskoj skali. Kao rezultat, dobija se nanokompozit koji poseduje poboljšana, jedinstvena svojstva u poređenju sa tradicionalnim ojačanim polimerima [110, 111]. Šematski prikaz mogućih reakcija polimerne matrice i organski modifikovanih čestica gline, pri dobijanju nanokompozitnih materijala, dat je na slici 2.4.3.1.

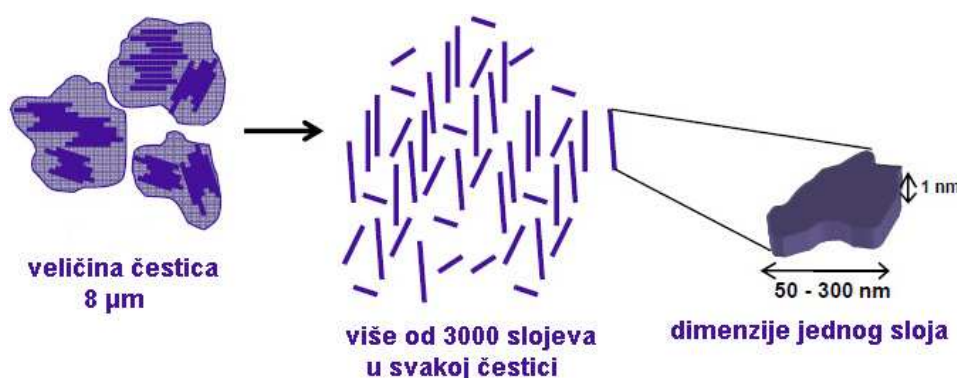


Slika 2.4.3.1. Prikaz uticaja načina pripreme polimernih nanokompozita na njihovu strukturu.

Organski molekuli, osim što imaju sposobnost adsorpcije na površinskim pozicijama za razmenu, takođe mogu da se umetnu u prostor između slojeva strukture smektita. Ugradnja ovih molekula u strukturu pomenute vrste gline može izazvati reakciju izmene jona, ukoliko se oni umeću kao katjoni. U slučaju da se organske komponente umeću kao neutralni organski molekuli, originalni katjoni ostaju delimično ili u celini u međusloju smektita.

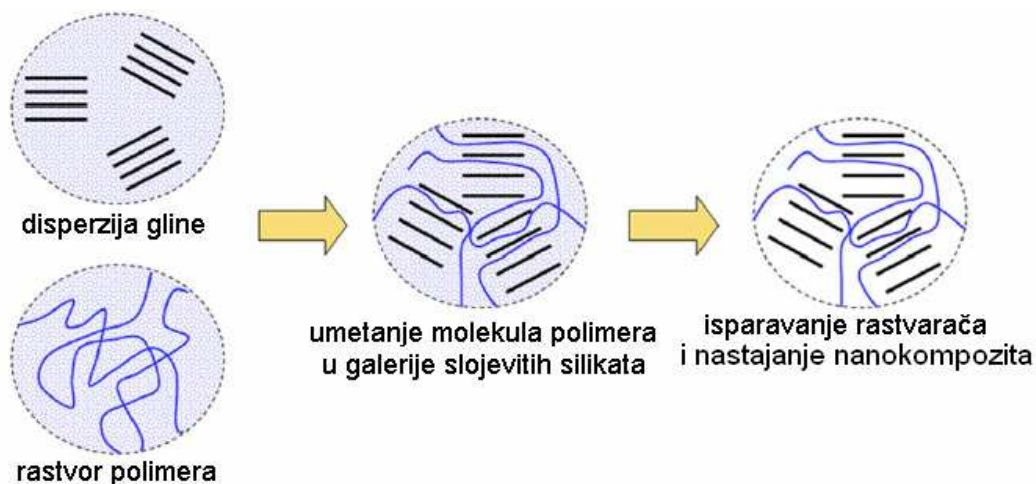
Ispitivanje raslojavanja gline je postalo predmet brojnih istraživanja u oblasti nanokompozita, s obzirom da svojstva hibridnih materijala dobijenih pomoću slojevitih silikata najviše zavise od stepena raslojenosti gline koji je određen prirodom korišćenih komponenti, vrstom polimerne matrice i organogline, kao i načinom dobijanja. Takođe,

svojstva polimernih nanokompozita zavise i od odnosa dužine i debljine slojeva čestica gline, koji je povezan sa stepenom raslojenosti, veličinom i dimenzijom izvornih čestica gline. Svaka čestica gline je otprilike veličine osam mikrona i sadrži preko tri hiljade pojedinačnih slojeva. S obzirom da se brojna svojstva materijala poboljšavaju sa porastom stepena dispergovanja pojedinačnih čestica gline, priprema nanokompozita zahteva potpunu disperziju ili raslojavanje slojeva gline u polimernoj matrici, bez ikakve agregacije u veće čestice (slika 2.4.3.2).



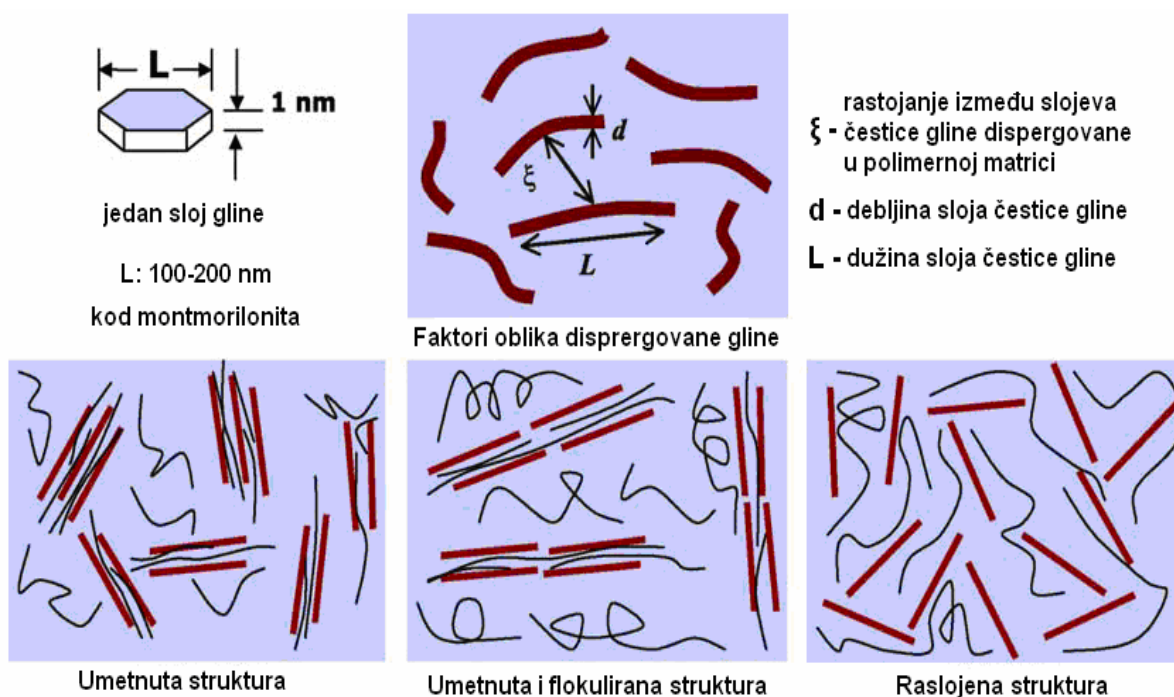
Slika 2.4.3.2. Šematski prikaz odnosa čestica gline i njihovih slojeva.

Veliki stepen raslojavanja zahteva poželjne interakcije polimer-organogлина i optimalne procesne uslove. Afinitet polimera prema površini gline i/ili ka organskoj površinski aktivnoj materiji organogline je odlučujući za interakcije između ovih vrsta i postizanje raslojavanja. U slučaju dobijanja nanokompozita iz rastopa, procesne veličine kao što su temperatura, naponi pri smicanju i vreme, utiču na viskoznost rastopa polimerne matrice i degradaciju organogline, što utiče na dispergovanje gline i njeno raslojavanje. Mogu se primeniti različiti pristupi za ispitivanje ugradnje slojevitih silikata sa izmenjivim jonima u polimer, u zavisnosti od strukture polaznih reaktanata i postupka prerade („in situ“ polimerizacija, interkalacija rastvora). Interkalacija (umetanje polimera između slojeva gline ili prepolimera iz rastvora) zahteva da se polimer ili prepolimer rastvara u određenom rastvaraču u kom gline sa slojevitom strukturom imaju sposobnost bubrenja. Nabubreno punilo meša se sa polimernim rastvorom, molekuli polimera ulaze između slojeva punila i istiskuju molekule rastvarača. Nakon isparavanja rastvarača, zadržava se umetnuta struktura nanokompozita (slika 2.4.3.3.). U pojedinim rastvaračima moguće je i potpuno razdvajanje silikatnih slojeva. Ključan činioc za umetanje molekula polimera između silikatnih slojeva je priroda rastvarača tj. njegova polarnost [112].



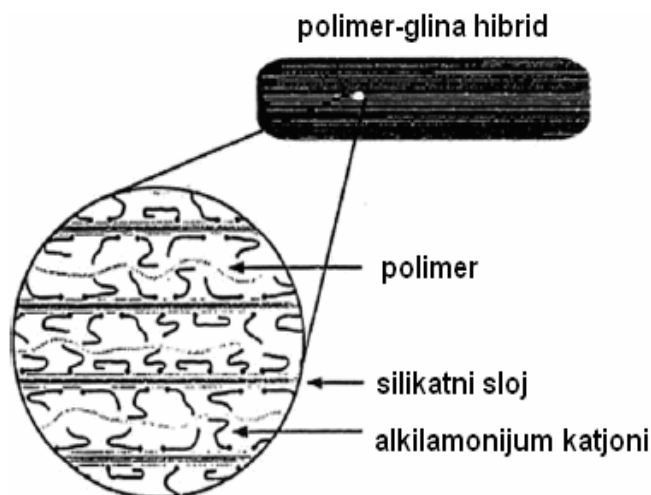
Slika 2.4.3.3. Šematski prikaz interkalacije iz rastvora, kao postupka dobijanja polimernih nanokompozita.

Kod „in-situ“ polimerizacije, gline sa slojevitom strukturom bubre u tečnom monomeru ili rastvoru monomera. Molekuli monomera migriraju u galerije slojevitih silikata, tako da se reakcija polimerizacije odvija između slojeva. Polimerizacija monomera može se inicirati toplotom, radijacijom ili inicijatorima. U zavisnosti od dejstva reakcije između polimerne matrice i čestica gline sa slojevitom strukturom, postoje tri vrste nanokompozita (slika 2.4.3.4.).



Slika 2.4.3.4. Šematski prikaz različitih vrsta polimernih nanokompozita (sa česticama gline slojevite strukture) [113].

Kod nanokompozita sa umetnutom strukturom (slike 2.4.3.4. i 2.4.3.5.), polimerna matrica se umeće između slojeva punila na pravilan i ponavljajući način, bez obzira na udeo gline u polimeru. U međusloju je obično smešteno nekoliko slojeva molekula polimera. Svojstva ovih nanokompozita su slična svojstvima keramičkih materijala.

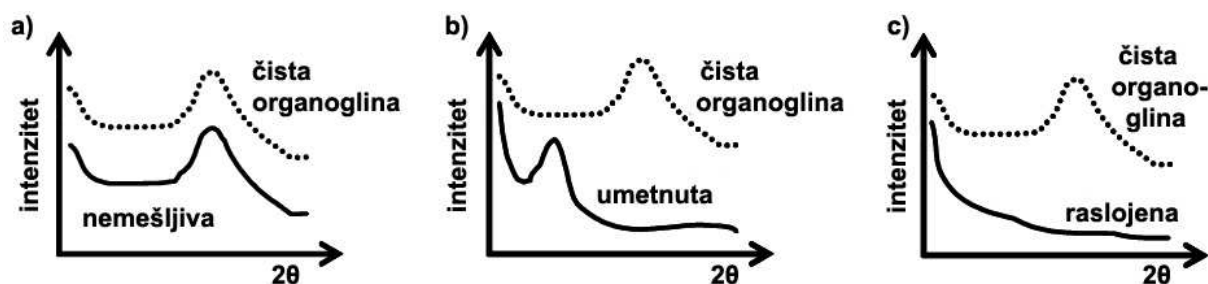


Slika 2.4.3.5. Šematski prikaz polimernih lanaca umetnutih u slojeve organski modifikovane gline [114].

Nanokompoziti sa flokuliranom strukturom su veoma slični nanokompozitima sa umetnutom strukturom. Nastaju kada se slojevi sa umetnutom strukturom međusobno približe zbog postojanja privlačnih sila, usled hidrosilatne reakcije između ivica slojeva. Nanokompoziti sa raslojenom strukturom su hibridni materijali kod kojih su slojevi gline potpuno međusobno odvojeni u neprekidnoj polimernoj matrici. Obično, udeo punila u raslojenim nanokompozitima, je znatno manji u poređenju sa nanokompozitima sa umetnutom strukturom. Raslojena struktura je i najpoželjnija jer omogućuje najveću dodirnu površinu između punila i polimera (za njihovo međudelovanje), a samim tim utiče i na poboljšana svojstva nanokompozitnih materijala. Slojevi se više ne nalaze dovoljno blizu da bi postojale neke interakcije, i nanočestice su u potpunosti dispergovane u polimernoj matrici [115]. Interkalacija (proces umetanja polimera među slojeve gline) se može postići na tri načina:

- reakcijom čvrsto-tečno, gde smektit (čvrsta faza) reaguje sa rastvorom organske supstance (tečna faza);
- reakcijom čvrsto-gas, gde smektit reaguje sa parama organskih supstanci;
- reakcijom čvrsto-čvrsto, gde se i smektit i organska supstanca nalaze u čvrstom stanju.

Morfologija nanokompozita se najčešće ispituje kombinacijom metoda rasipanja X-zraka pod širokim uglom (WAXS) i transmisione elektronske mikroskopije (TEM). Rasipanjem X-zraka pod širokim uglom se karakteriše ponavljajuća višeslojna struktura, koja se menja umetanjem polimera u galerije gline, tako što se određuje rastojanje između silikatnih slojeva. Ugao koji odgovara difrakcionom piku prvog reda je povezan sa rastojanjem između slojeva preko Bragg-ovog zakona. Kompoziti sa nemešljivom strukturom (slika 2.4.3.6.a) imaju difraktogramе sa osnovnim rastojanjem sličnim kao kod čiste organogline. Kod nanokompozita umetnute strukture, difrakcioni pik se pomera ka manjim uglovima ili većim rastojanjima reda veličine 2-3 nm (slika 2.4.3.6.b). Kako se povećava stepen umetanja, difrakcioni pik ima manju visinu i širi se sve dok ne nestane, što je tipična pojava na difraktogramu za nanokompozite sa raslojenom strukturom (slika 2.4.3.6.c). Kod nanokompozita sa potpuno raslojenom strukturom nema vidljivih pikova na difraktogramu zato što veliko rastojanje između slojeva prevazilazi osetljivost uređaja za rasipanje X-zraka. Osim ovih jasno određenih struktura, postoje i njihove mešovite strukture, a može se javiti i nesređenost strukture slojeva gline. Ove mešovite strukture šire difrakcioni pik i povećavaju interferenciju signala X-zraka. Pošto se ne mogu precizno odrediti metodom rasipanja X-zraka, za dobijanje više detalja o morfologiji poliuretanskih hibridnih materijala, poželjno je dodatno koristiti i metodu transmisione elektronske mikroskopije (TEM).



Slika 2.4.3.6. Prikaz difrakcionih pikova dobijenih rasipanjem X-zraka pod širokim uglom (WAXS) za hibridne materijale različite strukture: a) nemešljive, b) umetnute i c) raslojene.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. ORGANIZACIJA EKSPERIMENTALNOG RADA

Cilj ove doktorske disertacije je bio da se primenom različitih prekursora mreža strukturiraju poliuretanski materijali za specijalne namene i da se pravilnim izborom postupka dobijanja, variranjem uslova sinteze, veličine i odnosa polaznih komponenata dođe do željenih svojstava poliuretanskih elastomera. Prioritet je bio da se promenom udela elastično aktivnih i visećih lanaca utvrdi njihov uticaj na dinamičko-mehanička svojstva, toplotnu stabilnost i svojstva prigušenja poli(uretan-izocijanuratnih) elastomera dobijenih primenom teleheličnih makromolekula kao prekursora mreže. Toplotna degradacija sintetisanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa izocijanurat(heksahidro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) prstenovima, kao čvorovima, je praćena pomoću istovremene termogravimetrijske metode i diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (TG-DSC), koja uz promenu gubitka mase prilikom zagrevanja, prati i promenu protoka toplote. Uticaj udela visećih lanaca na dinamičko-mehaničko ponašanje (modul akumulacije, modul gubitaka i mehanički gubitak), u cilju utvrđivanja strukturnih parametara mreža koji uslovljavaju pojavu platoa prigušenja na dijagramima zavisnosti mehaničkog gubitka δ od temperature, ispitivan je primenom dinamičko-mehaničke analize (DMA). Pomoću teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom, proračunati su strukturni parametri modelnih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa visećim lancima koje sadrže kovalentne čvorove mreže, da bi se ustanovile kvantitativne korelacije između toplotne stabilnosti, kapaciteta prigušenja i strukturnih parametara mreža.

Drugi cilj ove doktorske disertacije je bio da se pravilnim izborom postupka sinteze i analizom eksperimentalnih podataka, pomoću mnogih metoda, ispita strukturiranje poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala dobijenih primenom dve vrste polikarbonatnih diola kao prekursora mreža, različitim postupcima sinteze. Prvenstveno, cilj je bio da se utvrdi uticaj odnosa reaktivnih grupa diizocijanata, makrodiola i produživača lanca na toplotna svojstva segmentiranih poliuretanskih materijala, dobijenih jednostepenim postupkom i postupkom prepolimerizacije. Toplotna degradacija poliuretana i nanokompozita, dobijenih primenom jednostepene sinteze, praćena je neizoternskom istovremenom termogravimetrijskom metodom i diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom (TG-DSC), kao i masenom analizom proizvoda degradacije (TG-MS metodom). U cilju što boljeg razumevanja odnosa između strukture i svojstava dobijenih elastomera, primenjena je

dinamičko-mehanička analiza (DMA). Temperatura prelaska u staklasto stanje poliuretanskih materijala sintetisanih jednostepenim postupkom je ispitivana u atmosferi azota, modulovanom diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom (MDSC), a temperatura prelaska u staklasto stanje poliuretanskih materijala sintetisanih metodom prepolimerizacije je određena u atmosferi azota, primenom diferencijalno skenirajuće metode (DSC). Uticaj udela tvrdih segmenata na svojstva površine segmentiranih poliuretana sintetisanih jednostepenim postupkom, proučavan je pomoću mikroskopije atomskih sila (AFM). Morfologija neojačanih poliuretanskih filmova dobijenih primenom polikarbonatnih diola i uticaj nanopunila na svojstva površine nastalih kompozita, ispitivani su primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Stepennost kristalnosti uzoraka i dispergovanje nanočestica u poliuretanskim materijalima dobijenim jednostepenim postupkom sinteze su određeni primenom metode rasipanja X-zraka pod širokim uglom (WAXS). Vodonične veze prisutne u tvrdim segmentima i hemijska struktura poliuretanskih materijala strukturiranih primenom polikarbonatne komponente su proučavane FTIR metodom.

3.2. MATERIJALI

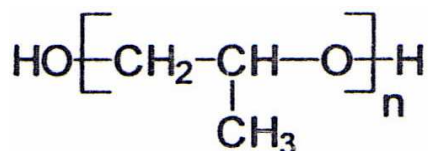
3.2.1. Polazne komponente za sintezu poli(uretan-izocijanuratnih) mreža

Prekursori su dobijeni nekatalisanom reakcijom između TDI (2,4-toluen-diizocijanata), PPD (α , ω -poli(oksipropilen)diola) i DEGME (2-(2metoksietoksi) etanola), uz konstantan odnos grupa $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}] = 2$, i željeni udeo OH grupa iz monoolne komponente, $X = 0-0,50$.

3.2.1.1. Poliolska komponenta

α, ω -dihidroksipoli(oksipropilen) (PPD), čija je hemijska struktura data na slici 3.2.1.1.1., nazivnih molskih masa $M_n = 725, 2000, 4000$ (Aldrich) i $M_n = 1200$ (Union Carbide), je korišćen nakon sušenja na $50\text{ }^\circ\text{C}$ pri smanjenom pritisku (oko 270 Pa), uz mešanje u toku vremena, radi dostizanje sadržaja vode od nekoliko desetina ppm. Na sobnim uslovima to su guste prozirne tečnosti. Za sve diole, eksperimentalno su određene srednja brojna molska masa M_n (osmometrijom napona para, VPO), i sadržaj OH grupa (fenilizocijanatnom metodom). Čistoća diola je proverena preko reakcije sa

fenil-izocijanatom u masi na 60 °C, u toku 3 dana. Potrošnja izocijanata je odgovarala koncentraciji OH grupa, što znači da dioli nisu sadržavali tragove supstanci koje bi eventualno iznad neke određene koncentracije delovale kao ciklotrimerizacioni katalizatori. U tabeli 3.2.1.1.1. prikazana su eksperimentalno određena svojstva poli(oksipropilen)diola, i u daljem radu su korišćene eksperimentalno određene vrednosti molskih masa diola, umesto pomenutih nazivnih.



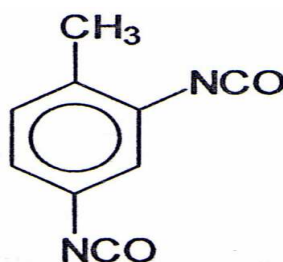
Slika 3.2.1.1.1. Hemijska struktura α,ω -dihidroksipoli(oksipropilena).

Tabela 3.2.1.1.1. Eksperimentalno dobijeni podaci svojstava poli(oksipropilen)diola

Naziv diola	M_n diola (VPO)	Sadržaj OH grupa (% <i>m/m</i>)
PPD 425	425	8,03
PPD 725	730	4,52
PPD 1200	1230	2,64
PPD 2000	1900	1,71
PPD 3000	2490	1,27
PPD 4000	3260	0,98

3.2.1.2. Izocijanatna komponenta

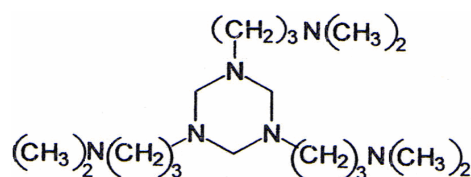
2,4-toluen-diizocijanat (2,4-TDI, Fluka), čija je struktura data na slici 3.2.1.2.1., je korišćen nakon prečišćavanja destilacijom (na temperaturi ključanja od 120 °C, i pri pritisku od 2,1 kPa). Njegova čistoća je ustanovljena potenciometrijskom titracijom (nakon reagovanja sa dibutil-aminom) i iznosila je 99,9% *m/m*. Na sobnim uslovima to je gusta bistra tečnost.



Slika 3.2.1.2. Hemijska struktura 2,4-toluen-diizocijanata.

3.2.1.3. Ciklotrimerizacioni katalizator

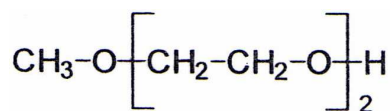
Katalizator Polycat 41 (N,N',N''-tris(3-di-metilaminopropil)heksahidro-s-triazin) (slika 3.2.1.3.1.), proizvođača Air Products, je korišćen u isporučenom stanju, i na sobnim uslovima to je žuta tečnost. Optimalna koncentracija katalizatora je iznosila 0.5 μl po gramu prekursora, da bi se obezbedilo bar nekoliko minuta za potpunu homogenizaciju katalizatora, za uklanjanje mogućih zaostalih mehurića vakuumiranjem, kao i za izlivanje reakcione smeše u kalupe.



Slika 3.2.1.3.1. Hemijska struktura katalizatora Polycat 41 (N,N',N''-tris(3-di-metilaminopropil)heksahidro-s-triazina).

3.2.1.4. Monoolna komponenta

Dietilenglikolmonometiletar (DEGME), (slika 3.2.1.4.1.), je prečišćavan destilacijom na temperaturi ključanja od 76 °C, pri pritisku od 1800 Pa). Odnos hidroksilnih grupa monoolne komponente u ukupnom broju hidroksilnih grupa je označen sa X i predstavlja udeo OH grupa iz monoola u odnosu na ukupan broj OH grupa: $X = [\text{OH}]_{\text{monool}} / ([\text{OH}]_{\text{monool}} + [\text{OH}]_{\text{diol}})$. Na sobnim uslovima to je bistra prozirna tečnost. Čuva se na molekulskim sitima.



Slika 3.2.1.4.1. Hemijska struktura monoolne komponente, dietilenglikolmonometiletra (DEGME).

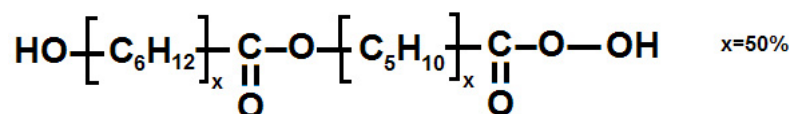
3.2.2. Polazne komponente za sintezu segmentiranih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala

Sintetisani su termoplastični segmentirani poliuretanski materijali sa fizičkim čvorovima mreže, primenom dve različite vrste polikarbonatnih diola, molske mase oko

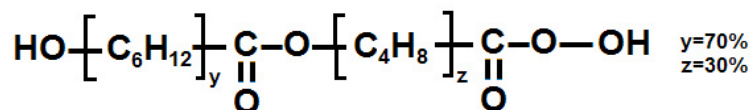
1000, jednostepenim postupkom i metodom prepolimerizacije, uz prisustvo katalizatora. Prilikom jednostepenog postupka sinteze, zadržan je konstantan izocijanatni indeks, $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}_{\text{diola}} + \text{OH}_{\text{produživača lanca}}] = 1,05$, a manjan je odnos hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola i hidroksilnih grupa iz produživača lanca ($R = 1, 10$). Ispitivani su i poliuretanski elastomeri koji ne sadrže produživač lanca. Sintetisane su i dve serije poliuretanskih elastomera ojačanih sa 1% *m/m* organski modifikovanih nanočestica gline (montmorilonita i bentonita). Dobijena je i serija poliuretanskih materijala sa i bez nanopunila, primenom metode prepolimerizacije, u rastvaraču tetrahidrofuranu (THF). U toku ovog postupka sinteze segmentiranih elastomera, zadržan je konstantan izocijanatni indeks, $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}_{\text{diola}} + \text{OH}_{\text{produživača lanca}}] = 1,05$, a odnos hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola i hidroksilnih grupa iz produživača lanca u svim uzorcima je bio jednak ($R = 1$).

3.2.2.1. Polikarbonatni dioli, kao komponente za sintezu segmentiranih termoplastičnih elastomera

U ovom radu, za sintezu poliuretanskih materijala korišćene su dve vrste polikarbonatnih diola kao prekursora mreža, oznaka T5651 i T4671, molskih masa oko 1000, od proizvođača Asahi Kasei, čije su strukture prikazane na slikama 3.2.2.1.1. i 3.2.2.1.2. Za sintezu poliuretanskih materijala primenom ove vrste poliolske komponente, najznačajnije je poznavati sadržaj OH grupa, izraženog u mg(KOH/g), i viskoznost polikarbonatnog diola (tabela 3.2.2.1.1.).



Slika 3.2.2.1.1. Hemijska struktura lanca polikarbonatnog diola oznake T5651.



Slika 3.2.2.1.2. Hemijska struktura lanca polikarbonatnog diola oznake T4671.

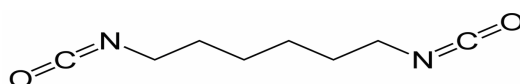
Polikarbonatni diol oznake T5651, kao prekursor mreže, u lancu sadrži isti broj pentanskih i heksanskih grupa kao ponavljajućih jedinica, a polikarbonatni diol oznake T4671 sadrži 30% butanskih i 70% heksanskih grupa u strukturi lanca.

Tabela 3.2.2.1.1. Svojstva polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671, japanske kompanije Asahi Kasei, koji su korišćeni kao prekursori mreže za sintezu segmentiranih poliuretanskih materijala.

Oznaka PC diola	M_n	Izgled	Sadržaj OH grupa (mgKOH/g)	Kiselinski broj (mgKOH/g)	Sadržaj vode % m/m	Viskoznost, mPa·s (na 50 °C)	Tačka topljenja, (°C)	pH vrednost
T5651	1000	Tečan	111,4	≤ 0,05	0,0052	1619	≤ -5	Neutralan
T4671	1000	Tečan	109,9	≤ 0,05	0,0072	2388	5-15	Neutralan

3.2.2.2. Izocijanatna komponenta

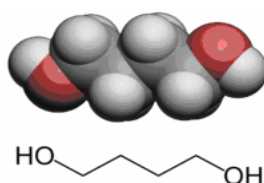
Kao diizocijanatna komponenta za sintezu poliuretanskih elastomera, korišćen je heksametilen-diizocijanat HMDI, (slika 3.2.2.2.1), koji je proizveden od strane kompanije Fluka.



Slika 3.2.2.2.1. Hemijska struktura alifatskog heksametilen-diizocijanata (HMDI).

3.2.2.3. Produživač lanca

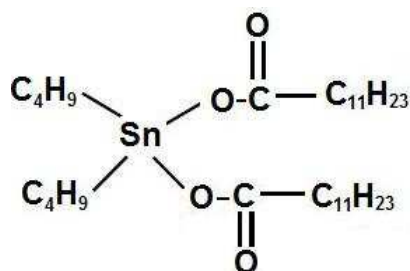
Kao produživač lanca, korišćen je 1,4-butandiol, formule $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (slika 3.2.2.3.1.), proizveden od strane kompanije Fluka. Ova bezbojna, viskozna tečnost se dobija od butana, umetanjem alkoholnih grupa na svaki kraj lanca i predstavlja jedan od četiri postojana izomera butandiola.



Slika 3.2.2.3.1. Hemijska struktura 1,4-butandiola (1,4-BD), koji se najčešće koristi kao produživač lanca prilikom sinteze poliuretanskih materijala.

3.2.2.4. Katalizator

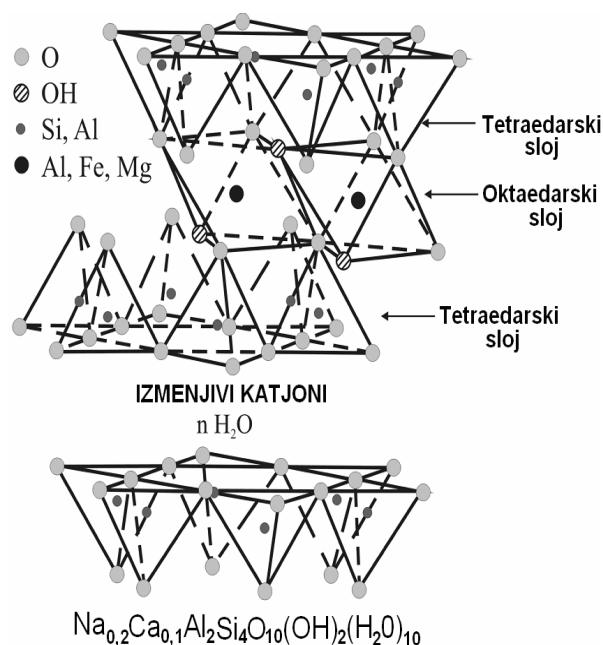
Za sintezu segmentiranih poliuretanskih materijala dobijenih primenom polikarbonatnih diola, kao katalizator je korišćen dibutil-kalaj-dilaurat DBTDL, (slika 3.2.2.4.1.) od proizvođača Fluka.



Slika 3.2.2.4.1. Hemijska struktura katalizatora dibutil-kalaj-dilaurata (DBTDL).

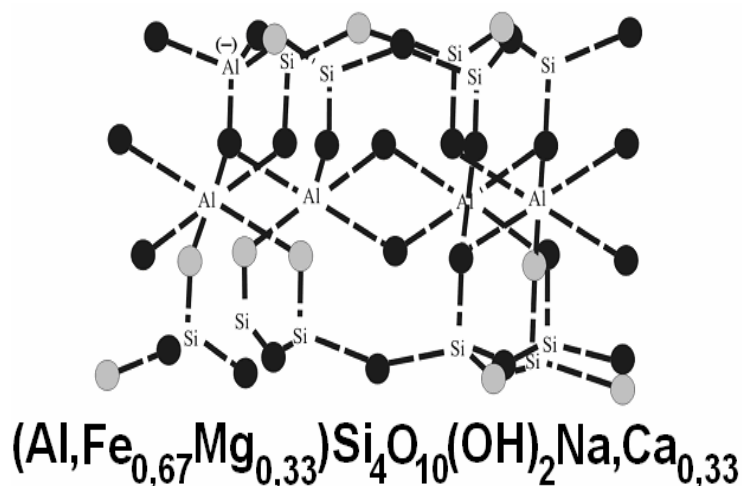
3.2.2.5. Nanočestice glina sa slojevitom strukturom

Segmentirani termoplastični poliuretanski materijali su ojačani nanočesticama glina sa slojevitom strukturom (montmorilonit i bentonit). Organski modifikovan montmorilonit, (slika 3.2.2.5.1.), je korišćen u stanju kako je isporučen od strane američke kompanije Southern Clay Products, Inc., Teksas.



Slika 3.2.2.5.1. Struktura montmorilonita, čije su nanočestice nakon organske modifikacije korišćene kao punila za ojačanje poliuretanskih elastomera.

Druga vrsta gline sa slojevitom strukturom, korišćena u ovom radu za sintezu poliuretanskih hibridnih materijala, koja takođe pripada grupi minerala sa 2:1 slojevima u strukturi, je bentonit (slika 3.2.2.5.2.). Organski modifikovan bentonit, oznake BO, je korišćen u stanju kako je isporučen od strane proizvođača Fluka.



Slika 3.2.2.5.2. Struktura bentonita, čije su nanočestice nakon organske modifikacije korišćene za strukturiranje poliuretanskih nanokompozitnih materijala.

3.3. PRIPREMA UZORAKA

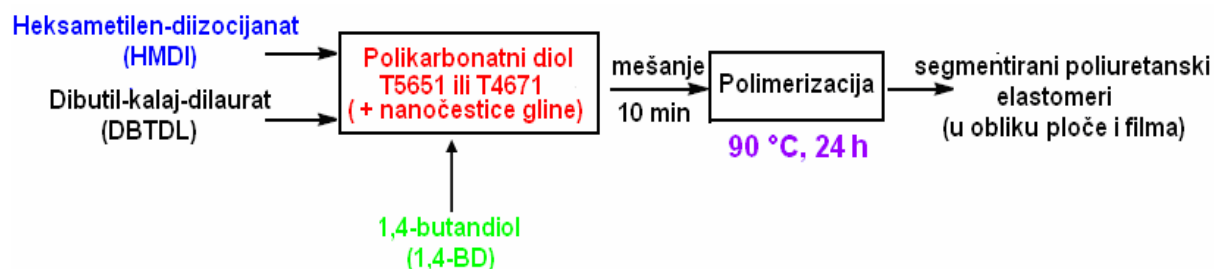
3.3.1. Dobijanje modelnih poli(uretano-izocijanuratnih) mreža

Poli(uretano-izocijanuratne) mreže su dobijene ciklotrimerizacijom teleheličnih diizocijanata kao prekursora mreže u prisustvu katalizatora, u masi. Reaktanti su mešani u balonu, u atmosferi azota na 60 °C. Nakon 15 minuta, balon je prenošen u termostatisiranu sušnicu radi nastavljanja reakcije. U drugoj etapi je mikrošpicem dodavan katalizator (Polycat 41). Nakon homogenizacije, masa je izlivena u teflonske kalupe. Umrežavanje je trajalo 5-7 dana, na 80 °C. Nakon vađenja iz kalupa, uzorci su držani u komori sa parama metanola, radi blokiranja neizreagovanih NCO grupa. Deo mase je ekstrahovan u ksilenu, (3-4 nedelje) i sušen pod vakuumom na 60 °C. Nakon toga su uzorci mereni i pomoću teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom, izračunati su udeo gela (ω_g) i ostali strukturni parametri, čije vrednosti su date u Poglavlju 4.1. Izborom optimalnih uslova sinteze dobijeni su toplotno izuzetno stabilni elastomeri sa izocijanurat(heksahidro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) prstenovima kao čvorovima mreže, sa kontrolisanim udelima visećih lanaca.

3.3.2. Dobijanje segmentiranih poliuretanskih materijala

3.3.2.1. Jednostepeni postupak sinteze

Jedna serija poliuretanskih materijala je dobijena primenom dve različite vrste polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, molskih masa oko 1000, jednostepenim postupkom sinteze, uz prisustvo katalizatora dibutil-kalaj-dilaurata (DBTDL) i bez rastvarača. Komponente (polikarbonatni diol, heksametilen-diizocijanat, 1,4-butandiol) su dodavane u željenom odnosu pomoću mikrošprica u reakcioni balon i mešane na sobnoj temperaturi dok se ne postigne homogenost smeše. Zatim je, mikrošpicem, dodat 20% *m/m* rastvor katalizatora DBTDL u Marcol ulju. Nakon nekoliko minuta mešanja, balon sa novom reakcionom smešom je stavljen na sistem za degazaciju u cilju uklanjanja mogućih zaostalih mehurova CO₂, koji, ukoliko ostanu, mogu da prouzrokuju nehomogenost poliuretanskog materijala. Nakon degazacije, jedan deo reakcione smeše je izlivan u teflonske kalupe, a drugi deo je nanošen na polipropilenske ploče, uz pomoć mikronoža debljine 300 μm, u cilju dobijanja filma elastomera. Zatim su kalupi i ploče postavljeni u sušnicu i umrežavanje je trajalo 24 h, na 90 °C. Izborom optimalnih uslova sinteze dobijeni su toplotno izuzetno stabilni elastomeri u obliku ploče i filma, primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže. Organski modifikovane nanočestice bentonita i montmorilonita, dodate u 1% *m/m*, su dispergovane u polikarbonatnoj komponenti i ostavljene 48 h, pre dodavanja produživača lanca, a zatim je postupak ponovljen po gore navedenom principu. Na slici 3.3.2.1.1. su prikazani šema i redosled dodavanja reakcionih komponenti u toku jednostepenog postupka sinteze poliuretanskih materijala. U tabeli 3.3.2.1.1. dati su maseni udeli tvrdih segmenata (*m/m*) u poliuretanskim elastomerima i nanokompozitima, koji su dobijeni jednostepenim postupkom sinteze.



Slika 3.3.2.1.1. Šematski prikaz jednostepenog postupka sinteze poliuretanskih elastomera i nanokompozita.

Tabela 3.3.2.1.1. Udeo tvrdih segmenata u zavisnosti od odnosa $R = [\text{OH}]_{\text{PC}}/[\text{OH}]_{\text{BD}}$ kod poliuretana i hibridnih materijala strukturiranih primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, jednostepenim postupkom sinteze.

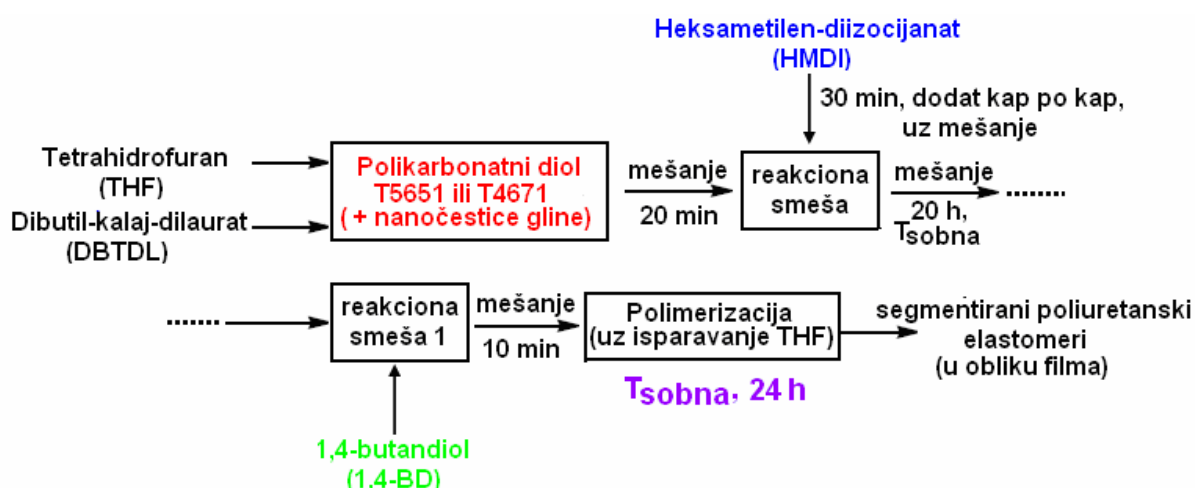
Oznaka PC diola (prekursora mreže)	Nanočestice	$R = [\text{OH}]_{\text{PC}}/[\text{OH}]_{\text{BD}}$	Udeo tvrdih segmenata (% <i>m/m</i>)
T5651	-	1	31
T4671	-	1	31
T5651	-	10	17
T4671	-	10	16
T5651	-	bez produživača lanca	15
T4671	-	bez produživača lanca	15
T5651	montmorilonit	1	30
T4671	montmorilonit	1	31
T5651	bentonit	1	30
T4671	bentonit	1	31

Udeo tvrdih segmenata sintetisanih poliuretanskih ploča i filmova koji sadrže produživač lanca je manji (16-31% *m/m*), u zavisnosti od odnosa mase polaznih reakcionih komponenti, a kod uzoraka koji ne sadrže produživač lanca, udeo tvrdih segmenata je iznosio oko 15% *m/m*.

3.3.2.2. Sinteza segmentiranih poliuretanskih materijala i nanokompozita postupkom prepolimerizacije

Sintetisana je serija poliuretanskih ojačanih i neojačanih elastomernih filmova, strukturiranih primenom dve vrste polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, koji se razlikuju u strukturi lanca, metodom prepolimerizacije, uz prisustvo katalizatora dibutil-kalaj-dilaurata (DBTDL) i rastvarača tetrahidrofurana (THF). Tetrahidrofuran, špricom, i 20% *m/m* rastvor katalizatora DBTDL, mikrošpricom, su dodati u željenom odnosu u reakcionu sud, u kome se nalazila odmerena količina polikarbonatnog diola. Zatim je sud prekriven parafinskim papirom da bi se izbeglo isparavanje rastvarača, i pripremljena reakciona smeša je mešana 20 minuta. Nakon toga, heksametilen-diizocijanat (HMDI) je pomoću šprica, kap po kap, u dužem vremenskom periodu (30 min), dodat u reakcionu sud. Ovako pripremljena smeša je ostavljena da se meša 20 h, na sobnoj temperaturi. Potom, pre dodavanja poslednje komponente, produživača lanca (1,4-BD), balon sa smešom je stavljen na sistem za degazaciju u cilju uklanjanja mogućih mehurova CO₂, koji ukoliko zaostanu, mogu da prouzrokuju nehomogenost poliuretanskog materijala. Nakon dodavanja produživača lanca, reakciona smeša je mešana 10 minuta, i ponovo je izvršena degazacija pripremljenog višekomponentnog reakcionog sistema. Posle ovog koraka, reakciona smeša je izlivena

pomoću mikronoža debljine 300 μm na polietilenske ploče, u cilju dobijanja uzorka u obliku filma. Umrežavanje pripremljene smeše i isparavanje rastvarača je trajalo 24 h, na sobnoj temperaturi. Sledećeg dana, uzorci u obliku filma su smeštani u vakuum sušnicu na 70 $^{\circ}\text{C}$, u cilju otklanjanja potencijalno zaostalog rastvarača u uzorcima segmentiranih poliuretanskih materijala. Dobijanje poliuretanskih nanokompozita (u obliku filma) je veoma slično opisanoj metodi prepolimerizacije poliuretanskih elastomera, pri čemu su nanočestice organski modifikovanih montmorilonita i bentonita u prvom koraku, pre dodavanja rastvora katalizatora, umešavane sa polikarbonatnim diolom i rastvaračem tetrahidrofuranom 30 minuta, a nakon toga, ostali koraci sinteze su bili isti. Na slici 3.3.2.2.1. su prikazani šema i redosled dodavanja reakcionih komponenti u toku sinteze poliuretanskih materijala postupkom. U tabeli 3.3.2.2.1. dati su udeli tvrdih segmenata poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala, sintetisanih postupkom prepolimerizacije.



Slika 3.3.2.2.1. Šematski prikaz sinteze poliuretanskih elastomera i nanokompozita u obliku filma, postupkom prepolimerizacije.

Tabela 3.3.2.2.1. Udeo tvrdih segmenata poliuretana i hibridnih materijala strukturiranih primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreže postupkom prepolimerizacije, pri istom broju hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz proizivača lanca ($R = [\text{OH}]_{\text{PC}}/[\text{OH}]_{\text{BD}} = 1$).

Oznaka PC diola (prekursora mreže)	Nanočestice	$R = [\text{OH}]_{\text{PC}}/[\text{OH}]_{\text{BD}}$	Udeo tvrdih segmenata (% m/m)
T5651	-	1	30
T5651	bentonit	1	31
T5651	montmorilonit	1	31
T4671	-	1	30
T4671	bentonit	1	31
T4671	montmorilonit	1	31

3.4. ISPITIVANJE SVOJSTAVA DOBIJENIH POLIURETANSKIH MATERIJALA

3.4.1. Termogravimetrijska metoda

Za praćenje toplotne degradacije sintetisanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža korišćen je instrument TGA Perkin Elmer Tip TGS-2. Instrument je konstruisan kao horizontalna vaga, sa dva kraka koji imaju oslonce na sredini. Platinske nehermetičke posudice su korišćene za postavljanje uzoraka ispitivanih mreža. Na drugom kraju vage se nalazi kontrateg koji služi za uravnoteženje platinske posudice. Krak vage predstavlja kvarcni štapić. Tačnost vage je reda veličine mikrograma. Degradacija uzoraka je praćena u azotu i u vazduhu, brzinom zagrevanja 10 °C/min, u opsegu od 20 do 550 °C. Masa uzorka je bila oko 3 mg, a protok atmosfere azota ili vazduha je iznosio 25 cm³/min. Registrovane su i krive promene mase uzoraka sa temperaturom, i istovremeno diferencijalne termogravimetrijske krive (DTG), tj. brzine promene mase uzoraka u toku zadanog opsega zagrevanja.

3.4.2. Istovremena termogravimetrijska i diferencijalno skenirajuća analiza (TG-DSC)

Toplotno ponašanje ekstrahovanih i neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitog udela monoolne komponente je ispitivano pomoću instrumenta SDT Q600 TA Instruments, u atmosferi azota i u vazduhu, u temperaturnom opsegu od 30-500 °C, brzinom zagrevanja 20 °C/min. Toplotna stabilnost segmentiranih poliuretanskih materijala i nanokompozita (u obliku filma i ploče), dobijenih primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže je praćena pomoću istog uređaja. Ispitivanje je vršeno u atmosferi azota, sa protokom gasa od 100 cm³/min, u temperaturnom opsegu od 30 do 400 °C, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min. Masa uzoraka poliuretanskih materijala strukturiranih primenom različitih prekursora mreža je iznosila oko 3 mg. Sva merenja su vršena u otvorenim aluminijumskim čunićima. Osetljivost instrumenta iznosi 10 mV/cm.

3.4.3. Istovremena termogravimetrijska i masena analiza (TG–MS)

Istovremena termogravimetrijska i masena analiza (TG–MS metoda) poliuretanskih materijala dobijenih primenom različitih prekursora mreža je rađena na uređaju 2960 SDT TA Instruments, koji sadrži deo za termogravimetrijska ispitivanja (TGA-DTA 1500 °C), povezan sa masenom kapilaram u kojoj je ugrađen termostat (Balzers Thermostar GSD 300 T capillary MS). Eksperimenti su vršeni u atmosferi helijuma čiji je protok iznosio 130 cm³/min. Masa ispitivanih uzoraka poli(uretan-izocijanuratnih) mreža i segmentiranih poliuretana je bila oko 10 mg i oni su smešteni u platinske čuniće i zagrevani do 350 °C, brzinom zagrevanja od 10 °C/min.

3.4.4. Modulovana diferencijalno skenirajuća metoda (MDSC)

Modulovani diferencijalno skenirajući kalorimetar (MDSC, Q1000 TA Instruments) je korišćen za određivanje temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata T_g , oblasti omekšavanja mekih i topljenja tvrdih segmenata termoplastičnih poliuretanskih materijala (u obliku ploče), dobijenih primenom polikarbonatnih diola, jednostepenim postupkom sinteze. Zagrevanje je vršeno od –80 do 200 °C u atmosferi azota, brzinom od 3 °C/min. Period modulacije je iznosio 40 s, a temperaturna amplituda modulacije je bila $\pm 0,5$ °C. Dobijeni podaci o toplotnim svojstvima su upoređeni sa rezultatima TG-DSC analize istih elastomernih uzoraka.

3.4.5. Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Za ispitivanje toplotnih svojstava segmentiranih poliuretanskih materijala, dobijenih metodom prepolimerizacije u rastvaraču THF, korišćen je diferencijalno skenirajući kalorimetar Q200, TA Instruments. Protok gasa (azota) tokom ispitivanja je bio 50 cm³/min. Vršeno je ciklično zagrevanje neojačanih i ojačanih elastomera dva puta u temperaturnom intervalu od –90 °C do 250 °C, u cilju poništenja prethodne toplotne istorije uzorka, uz istovremeno posmatranje i krive hlađenja. Brzina zagrevanja i hlađenja je iznosila 10 °C/min. Osetljivost instrumenta je 10 mV/cm. Masa ispitivanih uzoraka je iznosila oko 5 mg. Izvršena je standardna kalibracija pomoću indijuma čija je temperatura topljenja poznata i iznosi 157 °C. Pri prvom zagrevanju, dobijene su DSC krive koje prikazuju toplotne transformacije unutar materijala. Nakon toga je sledilo hlađenje uzorka, a potom i drugo zagrevanje.

Primenom DSC metode dobijeni su podaci o termoplastičnim svojstvima segmentiranih poliuretana, o T_g mekih segmenata, kao i o oblasti topljenja tvrdih segmenata.

3.4.6. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Radi ispitivanja dinamičko-mehaničkih svojstava poli(uretan-izocijanuratnih) mreža, korišćen je instrument Rheometrics Scientific System 4, uz torziono naprezanje, pri učestalosti (frekvenciji) od 1 Hz, u temperaturnom opsegu od -100 do 40 °C, uz hlađenje tečnim azotom. Brzina zagrevanja je iznosila 2 °C/min. Dinamičko-mehanička analiza segmentiranih poliuretana i hibridnih materijala u obliku ploče je izvedena pomoću istog instrumenta, na učestalosti od 1 Hz, u temperaturnom opsegu od -80 do 180 °C, pri brzini zagrevanja od 5 °C/min. Uzorci sintetisanih poliuretanskih materijala dobijenih primenom teleheličnih diizocijanata i polikarbonatnih diola kao prekursora mreža su isečeni pomoću skalpela u obliku traka, veličine $25 \times 3 \times 2$ mm. Registrovani izlazni podaci su modul elastičnosti G' , modul gubitaka G'' kao i mehanički faktor gubitaka $\tan \delta$. Temperature prelaska u staklasto stanje su na dijagramima temperature zavisnosti registrovane kao početak pada krive G' i kao temperature maksimuma krivih G'' i $\tan \delta$.

3.4.7. Merenja napon – izduženje

Relacije napon – izduženje su određene na instrumentu Instron, Universal Testing Machine, model 3365. Konstanta brzine zatezanja iznosila je 10 mm/min, a svi eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi. Za ispitivanje mehaničkih svojstava segmentiranih poliuretanskih elastomera u obliku filma, sa i bez nanočestica, korišćene su veslaste epruvete, veličine $25 \times 4 \times 1$ mm. Kao izlazni podaci, dobijene su vrednosti prekidne čvrstoće σ , prekidnog izduženja ϵ i Young-ovog modula elastičnosti E .

3.4.8. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR)

Za ispitivanje hemijske strukture poliuretanskih filmova dobijenih primenom polikarbonatnih diola, sintetisanih jednostepenim postupkom, korišćen je instrument Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR spectrometer. Apsorpcije rastvora su merene u infracrvenoj oblasti u opsegu talasnih brojeva od 500 do 4000 cm^{-1} , sa osetljivošću od 2 cm^{-1} . Merenja su vršena pomoću detektora DTGS (deuterisani triglicin sulfat).

3.4.9. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Za ispitivanje strukture segmentiranih poliuretanskih materijala i nanokompozita u obliku filma, dobijenih jednostepenim postupkom, primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreže, korišćen je skenirajući elektronski mikroskop JEOL JSM-6460 LV. Na sve posmatrane uzorke prethodno je nanešen sloj zlata koristeći „Sputter coater” postupak pomoću instrumenta BAL-TEC SCD 005, strujom jačine 30 mA, za vreme od 90 s, a razdaljina uzoraka (working distance, w_d) je bila 5 cm. Potom, na tako pripremljene uzorke nanet je sloj srebra u vidu paste, radi poboljšanja električnog kontakta.

3.4.10. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Ispitivanje uticaja tvrdih segmenata na svojstva površine poliuretanskih materijala, dobijenih od polikarbonatnih diola i pripremljenih jednostepenim postupkom u obliku ploča, izvedeno je pomoću mikroskopa atomskih sila (MultiMode Digital Instruments NanoScopeTM Dimension IIIa). Karakteristike korišćenog mikroskopa su sledeće: konstanta opruge 41 Nm^{-1} i rezonantna učestalost $\approx 150 \text{ kHz}$. Merenja su izvedena u sobnim uslovima, u prekidajućem režimu rada. Slike površine su određene u oblasti od 1 do $30 \mu\text{m}$. Upotrebene su silikonske sonde za rad u prekidajućem režimu (PPPNCRL NanosensorsTM Switzerland), radijusa 5-10 nm sa nominalnom konstantom 20–100 N/m i $125 \mu\text{m}$ dugim mikronosačima, pri osnovnim rezonantnim učestalostima, koje su obično menjane između 200 i 400 kHz. Ispitivani su poprečni preseki uzoraka u obliku ploča, dobijeni razaranjem, pomoću mržnjenja presovanih poliuretanskih uzoraka na temperaturi tečnog azota.

3.4.11. Rasipanje X-zraka pod širokim uglom (WAXS)

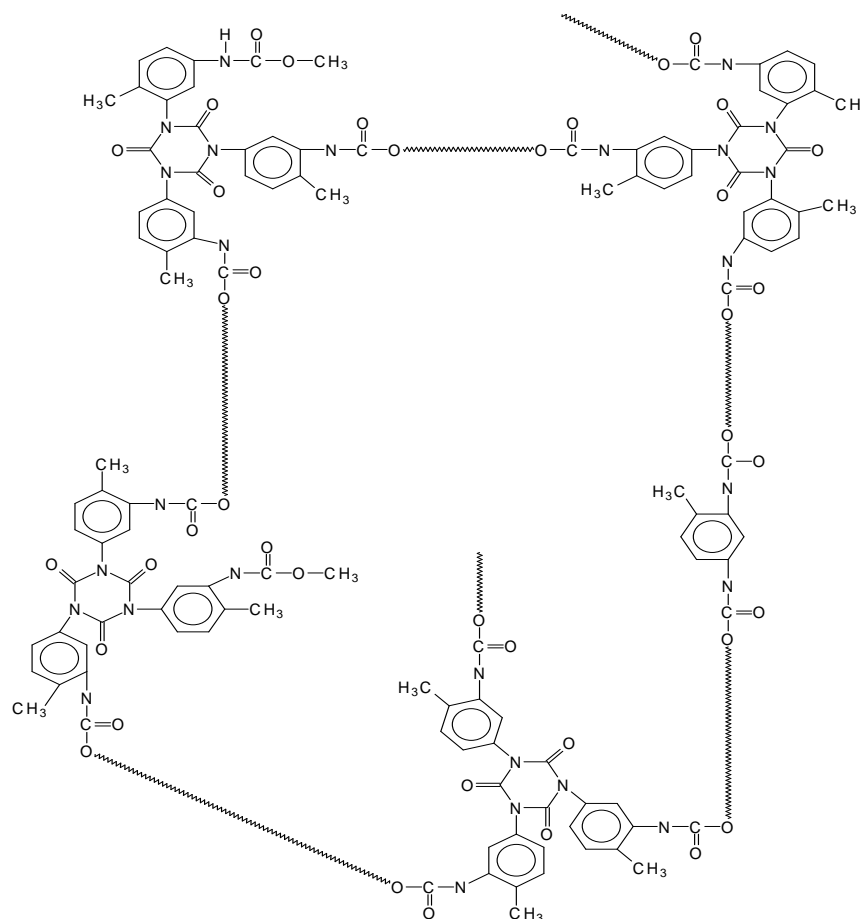
Određivanje stepena kristalnosti poliuretanskih materijala u obliku filma, dobijenih primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreža, jednostepenim postupkom, i proučavanje dispergovanja nanočestica u poliuretanskim materijalima je urađeno pomoću HZG/4A difraktometra (Seifert GmbH, Nemačka). Analiziran je položaj pikova na difraktogramima kako bi se ustanovile periodičnosti u saglasnosti sa Bragovim zakonom, $d = \lambda/2\sin \theta$, gde je λ talasna dužina X-zraka ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154 \text{ nm}$), a 2θ je ugao rasejanja.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Poliuretanski materijali za specijalne namene se mogu strukturirati primenom različitih prekursora mreža, i pravilnim izborom postupka sinteze, menjanjem uslova sinteze, veličine i odnosa polaznih komponenata može se doći do željenog sastava poliuretanskih elastomera kod modelnih kovalentnih mreža kao i kod segmentiranih poliuretana sa vodoničnim vezama. U ovoj doktorskoj disertaciji, poliuretanski materijali su strukturirani primenom različitih prekursora mreža. Sintetisane se modelne poli(uretan-izocijanuratne) mreže, obrazovanjem izocijanuratnih prstenova, katalitičkom ciklotrimerizacijom teleheličnih diizocijanata kao prekursora. Kod ove klase materijala, sa kovalentnim čvorovima mreže, promenom udela elastično aktivnih i visećih lanaca može se uticati na njihovu elastičnost, toplotnu stabilnost i svojstva prigušenja. Koristeći teoriju granajućih procesa sa kaskadnom zamenom mogu se proračunati strukturni parametri mreža sa kontrolisanim udelom visećih lanaca, a zatim i ustanoviti njihov uticaj na toplotnu stabilnost i dinamičko-mehanička svojstva modelnih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža. Primenom alifatskih polikarbonatnih diola sa različitom strukturom, dobijeni su poliuretanski materijali sa fizičkim čvorovima mreže, koji im obezbeđuju izuzetnu toplotnu stabilnost i mehanička svojstva. Pravilan izbor molekulske strukture polikarbonatne komponente je presudan za ovu vrstu poliuretanskih materijala jer njena struktura značajno utiče na morfologiju dobijenih materijala, na fazno razdvajanje mekih i tvrdih segmenata, kao i na toplotna i mehanička svojstva posmatranih materijala. Poliuretanski hibridni materijali se mogu strukturirati dodavanjem nanočestica organski modifikovanih glina (montmorilonita i bentonita) u poliuretane dobijene od polikarbonatnih diola.

4.1. POLIURETANSKI MATERIJALI DOBIJENI CIKLOTRIMERIZACIJOM TELEHELIČNIH MAKROMOLEKULA KAO PREKURSORA MREŽA

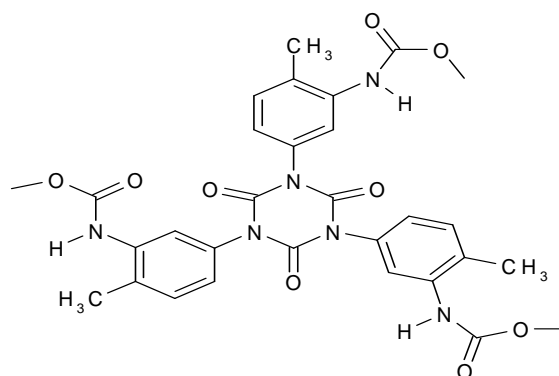
U ovoj doktorskoj disertaciji, modelne poli(uretan-izocijanuratne) mreže (slika 4.1.1.) su sintetizovane delimičnom zamenom poliola monohidroksi komponentom DEGME, da bi se potvrdila naučna hipoteza da će se sa povećanim udelom visećih lanaca dobiti specifična dinamičko-mehanička svojstva. Dobijeni telehelični prekursor je bio pogodan za projektovanje složene strukture mreže u drugom koraku, katalitičkom ciklotrimerizacijom.



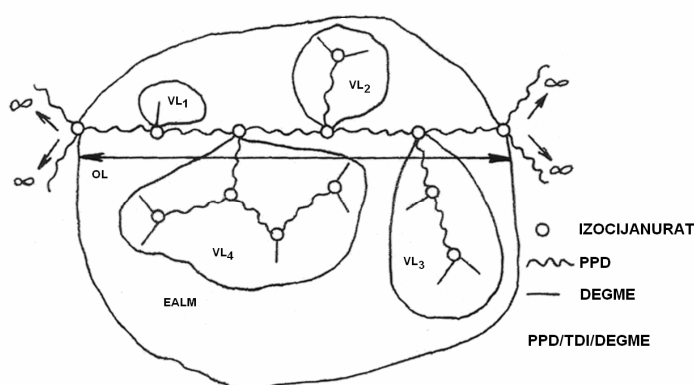
Slika 4.1.1. Struktura poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola, sa stabilnim izocijanuratnim prstenovima kao čvorovima mreže.

Izborom pogodnih uslova sinteze dobijeni su poliuretanski elastomeri sa izocijanurat(heksahidro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) prstenovima kao čvorovima (slika 4.1.2.), sa kontrolisanim udelima visećih lanaca. Viseći lanci poseduju prosečne molske mase koje, u velikoj meri, imaju usku raspodelu. Na slici 4.1.3. je prikazana struktura mreže sa elastično

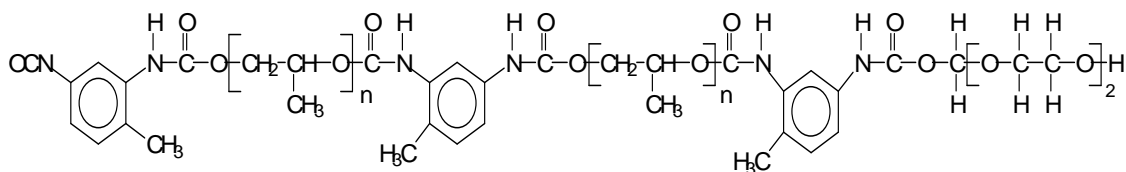
aktivnim lancima (EALM), dobijene ciklotrimerizacijom na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola, i modifikovane sa monoolom DEGME. Elastično aktivni lanci mreže sadrže viseće lance (VL) različitih dužina. Elastično aktivni čvorovi (EAČ) su oni iz kojih se najmanje tri lanca pružaju u beskonačnost. Na slici 4.1.4. data je struktura monoheličnog makromolekula koja, ukoliko samo jedna reaktivna NCO grupa na 2,4-TDI izreaguje sa dodatom monoolnom komponentom, a druga sa teleheličnim diizocijanatom, može, u malim udelima, nastati u prekursoru mreže pored teleheličnog diizocijanata. Deo uzoraka mreža sa definisanim udelom monoolne komponente je ekstrahovan u ksilolu. Mora se imati na umu da je u sintetisanim neekstrahovanim uzorcima mreža prisutan ansambl rastvornih granajućih struktura različite raspodele (sol) jer sintezom u masi nije moguće ostvariti potpunu konverziju NCO grupa katalitičkom policiklotrimerizacijom. Na slici 4.1.5. je prikazana struktura ekstrahovanih i neekstrahovanih uzoraka poli(uretana-izocijanurata) mreža.



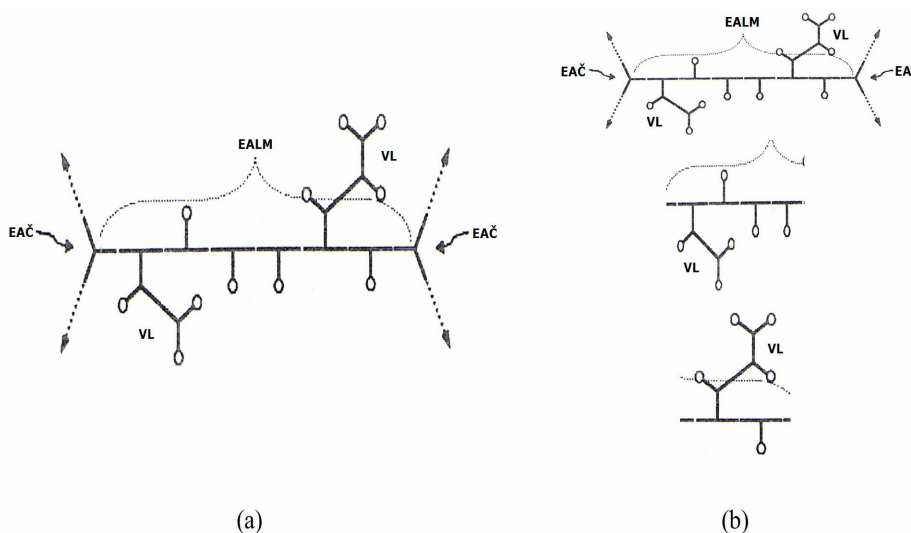
Slika 4.1.2. Struktura izocijanurat(heksahidro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) prstenova, kao čvorova mreže.



Slika 4.1.3. Struktura EALM za mreže dobijene ciklotrimerizacijom na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola modifikovane sa monoolom DEGME; (OL - osnovni lanac; VL - viseći lanac).



Slika 4.1.4. Strukturna formula monoheličnog makromolekula koji može nastati u malim udelima, pored teleheličnog diizocijanata, ukoliko samo jedna reaktivna NCO grupa na 2,4-TDI izreaguje sa dodatom monoolnom komponentom, a druga sa obrazovanim teleheličnim diizocijanatom.



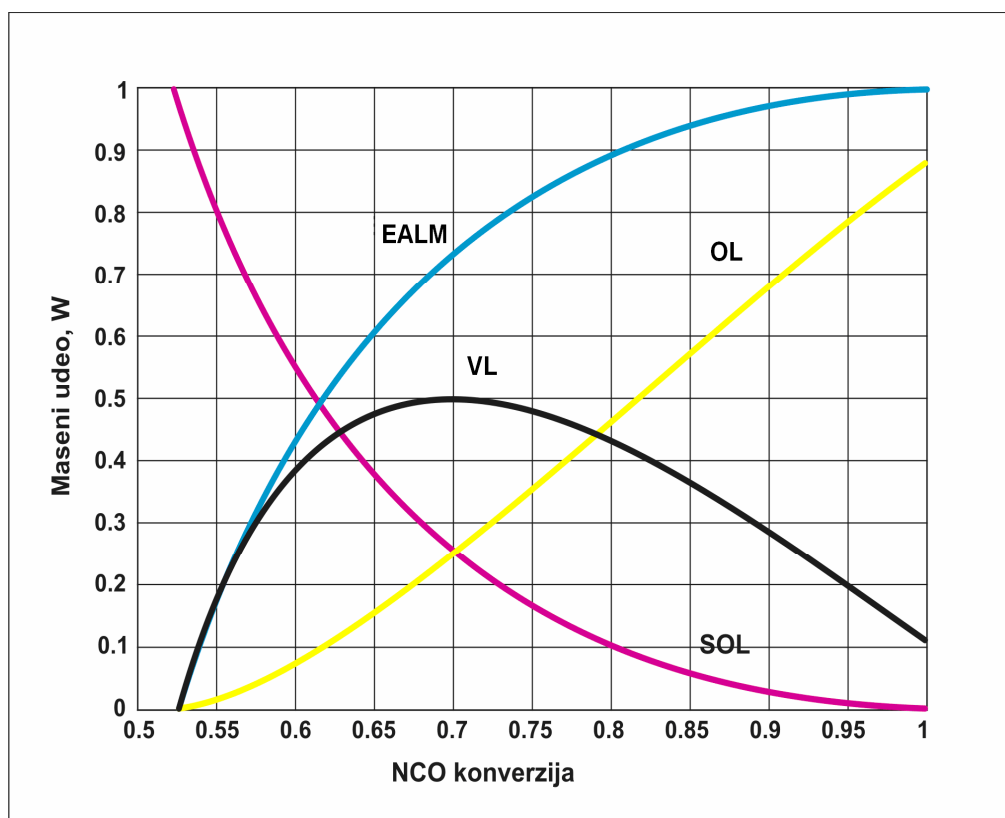
Slika 4.1.5. Komponente mreža koje se nalaze u (a) ekstrahovanim i (b) neekstrahovanim uzorcima poli(uretan-izocijanuratnih) mreža

4.1.1. Udeo gela, osnovnih lanaca i visećih lanaca mreže

Postupkom sinteze u masi, tokom ciklotrimerizacije teleheličnih diizocijanata nije moguće postići potpunu konverziju NCO grupa i proračun strukturnih parametara mreže se može izvršiti pomoću teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom, bilo korišćenjem konačne konverzije NCO grupa (α_{trim}) ili indirektnim putem na osnovu eksperimentalno određenog sadržaja gela (w_g). Detaljna karakterizacija prekursora mreže, tj. strukture teleheličnog diizocijanata i eksperimentalno potvrđene činjenice da prekursor mreže može sadržati pored monoizocijanata i dimere i trimere (u tragovima), a usled toga i slobodan 2,4-TDI, pruža mogućnost predviđanja strukture umreženog materijala. Nemogućnost dostizanja potpune konverzije kod umrežavanja u masi ciklotrimerizacijom teleheličnih diizocijanata, ukazuje na postojanje slobodnih NCO grupa, koje se blokiraju metanolom, ukoliko se u daljim ispitivanjima želi izbeći njihova reakcija sa vlagom. Nepotpuna konverzija takođe doprinosi i povećanom udelu visećih lanaca što je posebno izraženo u mrežama koje sadrže monoolnu komponentu (DEGME) jer je tada u prekursoru povećan udeo monofunkcionalnog

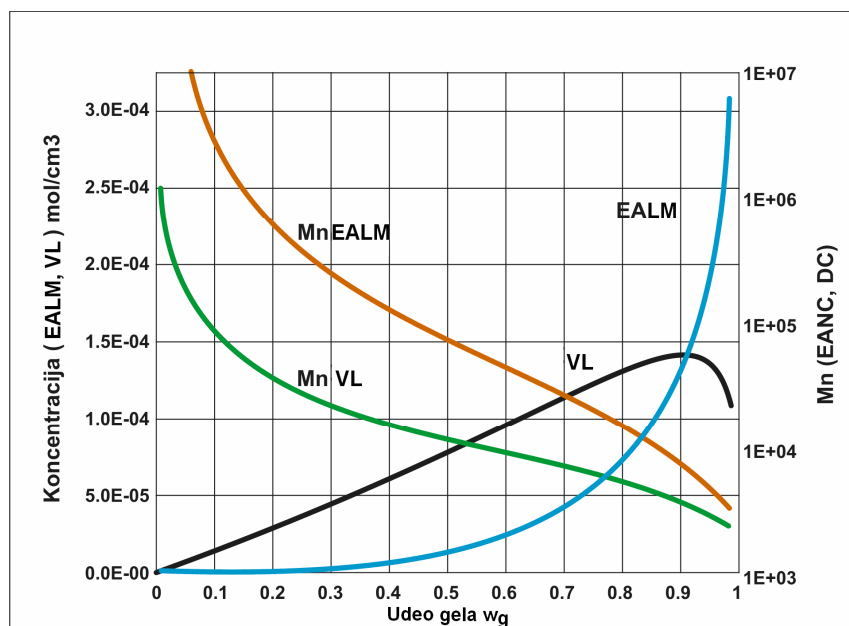
diizocijanata. Povećanjem udela monoola DEGME X u mreži (OH grupe iz diola su delimično zamenjene OH grupama iz monoola, $X = [\text{OHm}]/([\text{OHm}]+[\text{OHd}])$), povećava se i krajnja koncentracija visećih lanaca u mreži koja se teorijski procenjuje na osnovu ostvarenog udela gela. Određivanje udela gela se izvodi eksperimentalno i to višestrukim i dugotrajnim ekstrakcijama u ksilenu, i njegova vrednost se smanjuje sa porastom udela monoolne komponente.

Na slici 4.1.1.1. prikazana je zavisnost masenog udela elastično aktivnih lanaca mreže (EALM), visećih lanaca (VL), osnovnih lanaca (OL) i sola (izračunatih primenom teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom) od ostvarenog stepena konverzije NCO grupa u reakciji katalitičke ciklotrimerizacije, za poli(uretlan-izocijanuratnu) mrežu sa diolom molske mase $M_n = 1900$.



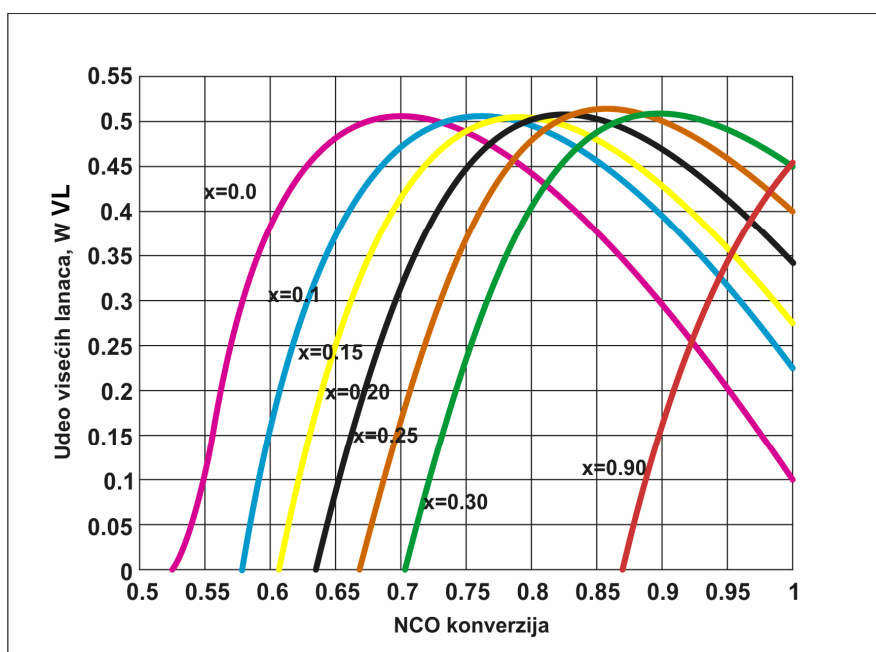
Slika 4.1.1.1. Zavisnost masenog udela elastično aktivnih lanaca (EALM), visećih lanaca (VL), osnovnih lanaca (OL) i sola (izračunatih primenom kaskadne teorije) od ostvarenog stepena konverzije NCO grupa u reakciji ciklotrimerizacije za mrežu sa diolom $M_n = 1900$.

Na slici 4.1.1.2. je prikazana zavisnost koncentracija elastično aktivnih i visećih lanaca (v_{EALM} i v_{VL}) od udela gela tokom ciklotrimerizacije teleheličnih diizocijanata, za mrežu sa molskom masom diola $M_n = 1900$, bez prisustva monoolne komponente DEGME ($X = 0,00$).



Slika 4.1.1.2. Zavisnosti koncentracija elastično aktivnih i visećih lanaca (v_{EALM} i v_{VL}) (izračunatih pomoću kaskadne teorije) od udela gela tokom ciklotrimerizacije teleheličnih diizocijanata za mrežu sa molnom masom diola $M_n = 1900$, bez prisustva monoolne komponente ($X = 0,00$).

Na slici 4.1.1.3. je prikazana zavisnost udela visećih lanaca (w_{VL}), izračunatih primenom teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom, od stepena konverzije u reakciji ciklotrimerizacije za mreže sa molnom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente X .



Slika 4.1.1.3. Udeli visećih lanaca (w_{VL}) (izračunati pomoću kaskadne teorije) u zavisnosti od stepena konverzije u reakciji ciklotrimerizacije za mreže sa molnom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente X .

U tabeli 4.1.1.1. dati su podaci o strukturi poli(uretan-izocijanuratnih) mreža, sa molskim masama diolne komponente $M_n = 730, 1200$ i 4000 , dobijeni primenom teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom, a u tabeli 4.1.1.2. predstavljeni su podaci za poli(uretan-izocijanuratne) mreže, sa molskom masom diolne komponente $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME, izračunati pomoću iste teorije [116].

Tabela 4.1.1.1. Strukturni parametri nastalih mreža na osnovu 2,4-TDI, poli(oksipropilen)diola različitih molskih masa, bez monoola, izračunati primenom teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom.

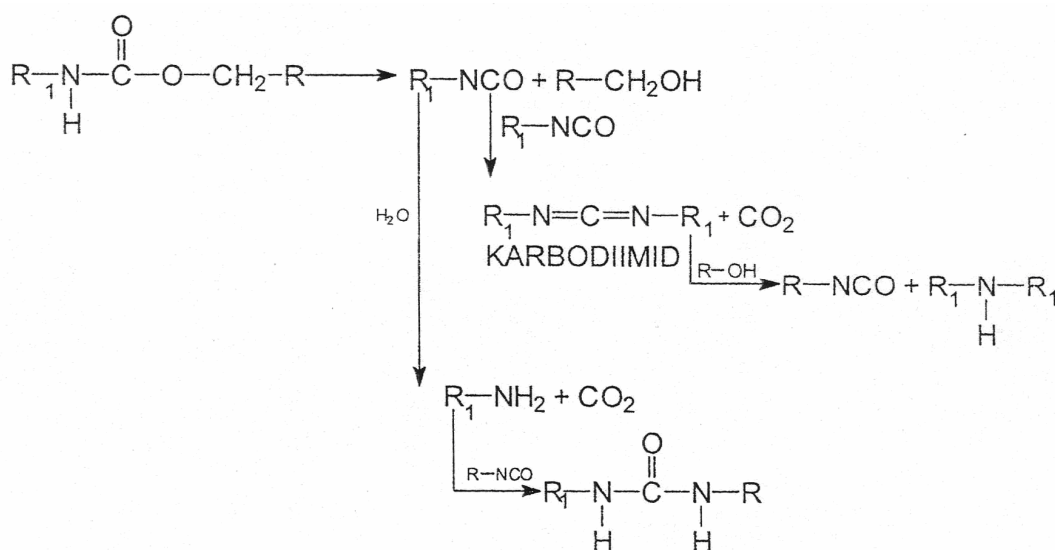
	PPD	PPD	PPD
Diol	725	1200	4000
M_n diola (VPO)	730	1230	3260
$X = [\text{OHm}]/([\text{OHm}]+[\text{OHd}])$	0	0	0
Udeo gela, ω_g	0,983	0,987	0,895
Konverzija NCO grupa tokom ciklotrimerizacije, α_{trim}	0,885	0,932	0,866
Koncentracija elastično aktivnih lanaca mreže, $v_{\text{EALM}}, 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	5,996	4,268	0,798
Koncentracija visećih lanaca, $v_{\text{VL}}, 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	1,818	1,038	0,849
Udeo visećih lanaca u mrežama, ω_{VL}	0,228	0,209	0,444

Tabela 4.1.1.2. Strukturni parametri nastalih mreža na osnovu 2,4-TDI, poli(oksipropilen)diola molske mase $M_n = 1900$ i sa različitim udelima hidroksilnih grupa iz monoolne komponente DEGME, izračunati primenom teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom.

	PPD	PPD	PPD	PPD	PPD	PPD	PPD
Diol	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
M_n diola (VPO)	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900
$X=[\text{OHm}]/([\text{OHm}]+[\text{OHd}])$	0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,50
Udeo gela, ω_g	0,979	0,943	0,896	0,865	0,820	0,759	0,409
Krajnja konverzija NCO grupa tokom ciklotrimerizacije, α_{trim}	0,918	0,910	0,889	0,894	0,900	0,901	0,955
Koncentracija elastično aktivnih lanaca mreže, $v_{\text{EALM}}, 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	2,77	1,92	1,312	1,090	0,855	0,611	0,106
Koncentracija visećih lanaca, $v_{\text{VL}}, 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	0,880	1,370	1,510	1,580	1,600	1,550	0,930
Udeo visećih lanaca u mrežama, ω_{VL}	0,254	0,366	0,439	0,470	0,493	0,504	0,357

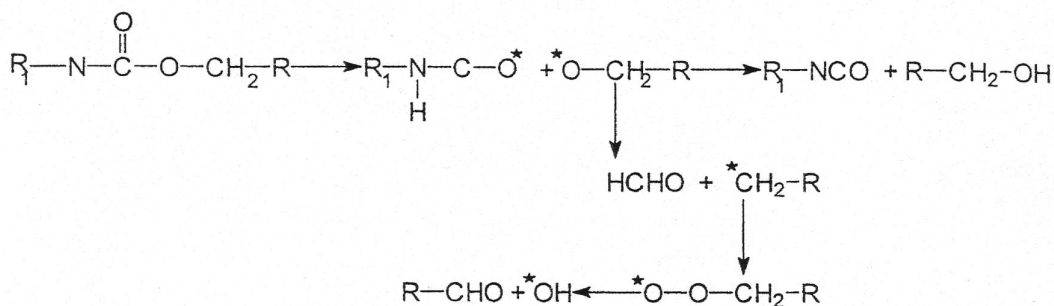
4.1.2. Toplotna stabilnost poli(uretano-izocijanuratskih) mreža dobijenih primenom teleheličnih diizocijanata kao prekursora

Poliuretani koji se najčešće koriste, su toplotno stabilni do 150-200 °C. Mehanizam toplotne degradacije je složen proces i uglavnom zavisi od vrste supstituenta na azotovom i kiseonikovom atomu uretanske grupe. U zavisnosti od atmosfere u kojoj se poliuretano izlaže povišenoj temperaturi, postoje različiti mehanizmi degradacije [117]. Reakcije degradacije poliuretana u inertoj atmosferi azota i u vazduhu su prikazane na slikama 4.1.2.1. i 4.1.2.2., redom. Na njima se vidi razlaganje poliuretana pri čemu nastaju izocijanati i alkohol [118]. Takođe, usled velike reaktivnosti izocijanatne grupe, može doći do reakcije polikondenzacije pri čemu se obrazuje karbodiimid, iz kog reakcijom sa alkoholom nastaje supstituisani amin. Ako se uzorak izlaže dejstvu vlage iz vazduha, može doći do nastajanja amina i ugljen-dioksida kao gasovitog proizvoda degradacije [119].



Slika 4.1.2.1. Predložen mehanizam degradacije poliuretana u atmosferi azota [119].

Ako se, sa druge strane, posmatra degradacija poliuretana u atmosferi vazduha, može se zaključiti da dolazi do drugačijeg mehanizma tj. usled prisustva kiseonika javljaju se razne reakcije oksidacije. Kiseonik pri reakcijama sa metilenskim grupama alkoholne komponente reaguje po radikalnom mehanizmu, pri čemu nastaje vodonik-peroksid. Vodonik-peroksid može nastati i reakcijom nestabilnog vodonikovog atoma u uretanskoj grupi. Kao sporedni proizvod ovih reakcija u atmosferi vazduha, nastaje ugljen-dioksid, a na višim temperaturama i ugljenmonoksid [120].



Slika 4.1.2.2. Predložen mehanizam degradacije poliuretana u atmosferi vazduha [119].

Hemijski sastav i sam proces proizvodnje poliuretana uz parametre molekulske i nadmolekulske strukture utiču na kasniju foto- i oksidacionu degradaciju polimera u toku primene materijala [121]. Uz dejstvo svetla i u prisustvu kiseonika, dolazi do homolitičkog spoja veza u uretanskoj grupi i do nastajanja radikala. Daljom razgradnjom primarnih radikala dolazi do nastajanja amino struktura i karbodiimida polikondenzacijom izocijanata [122]. Brzina degradacije je veoma različita i zavisi od vrste diolne komponente. Ona opada sledećim redosledom:

etilenglikol > dietilenglikol > poli(oksi)etilenglikol [123].

Na osnovu toga, može se zaključiti da gasoviti proizvodi nastaju raskidanjem veza u uretanskoj grupi. Svetlosna postojanost poliuretana zavisi od vrste izocijanata i raste sledećim redom:

MDI < TDI < HMDI [124]

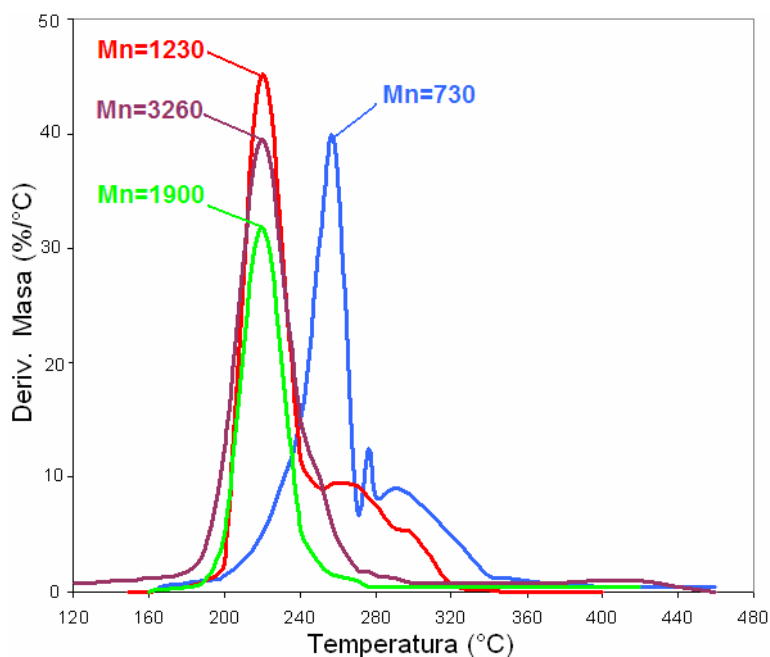
Ako postoji fotooksidaciona degradacija, bitna je i brzina apsorpcije kiseonika na površini, a ona u zavisnosti od vrste izocijanatne komponente ovako izgleda:

TDI > MDI > HMDI [125]

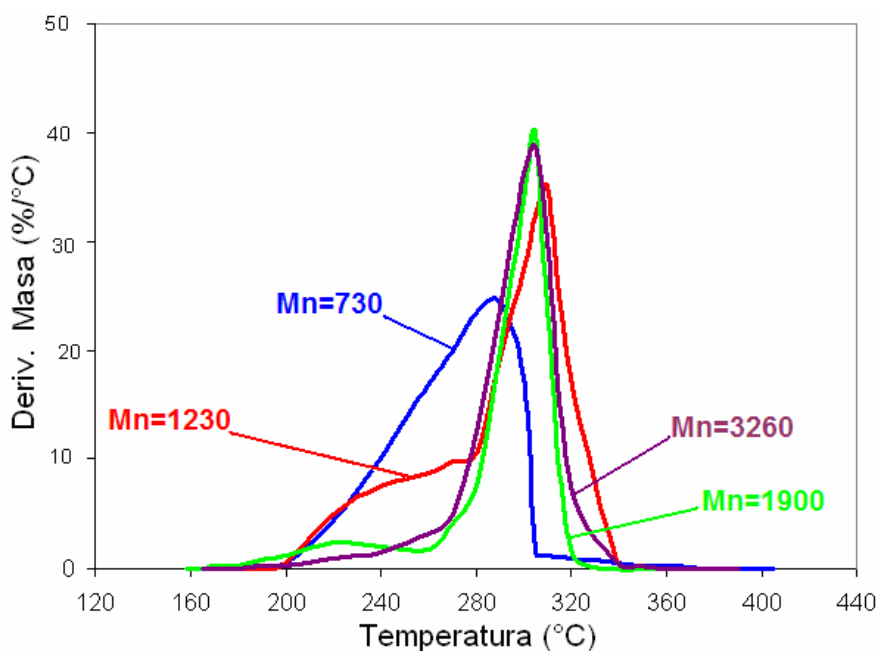
Toplotno razlaganje poliuretana se može odvijati na nekoliko načina, a najčešće se odigrava nasumičnim cepanjem lanaca i cepanjem lanaca sa krajeva mreže [126]. Raskidanje veza u masi, unutar polimerne matrice, zahteva veliku energiju. Nasuprot tome, energija cepanja veza u bočnim lancima je znatno niža. Zato, degradacija poliuretana počinje otkidanjem bočnih lanaca. Lako isparljive komponente odlaze na početku toplotnog razlaganja, i ovaj proces je praćen depolimerizacijom koja uzrokuje znatan gubitak mase. Naučnici Gupta i Adhikari su otkrili da povećanjem gustine umreženja poliuretana njihova toplotna stabilnost raste [117]. Primenom termogravimetrijske analize je utvrđeno da poliuretani sa izocijanuratnim prstenovima kao čvorovima mreže, imaju veću toplotnu

stabilnost u poređenju sa uobičajenim poliuretanima koji u svojoj strukturi imaju toplotno nestabilnu uretansku vezu [127].

Na slikama 4.1.2.3. i 4.1.2.4. su prikazane derivativne termogravimetrijske krive DTG u zavisnosti od vrste atmosfere (vazduh ili azot), za uzorke na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih molških masa, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.



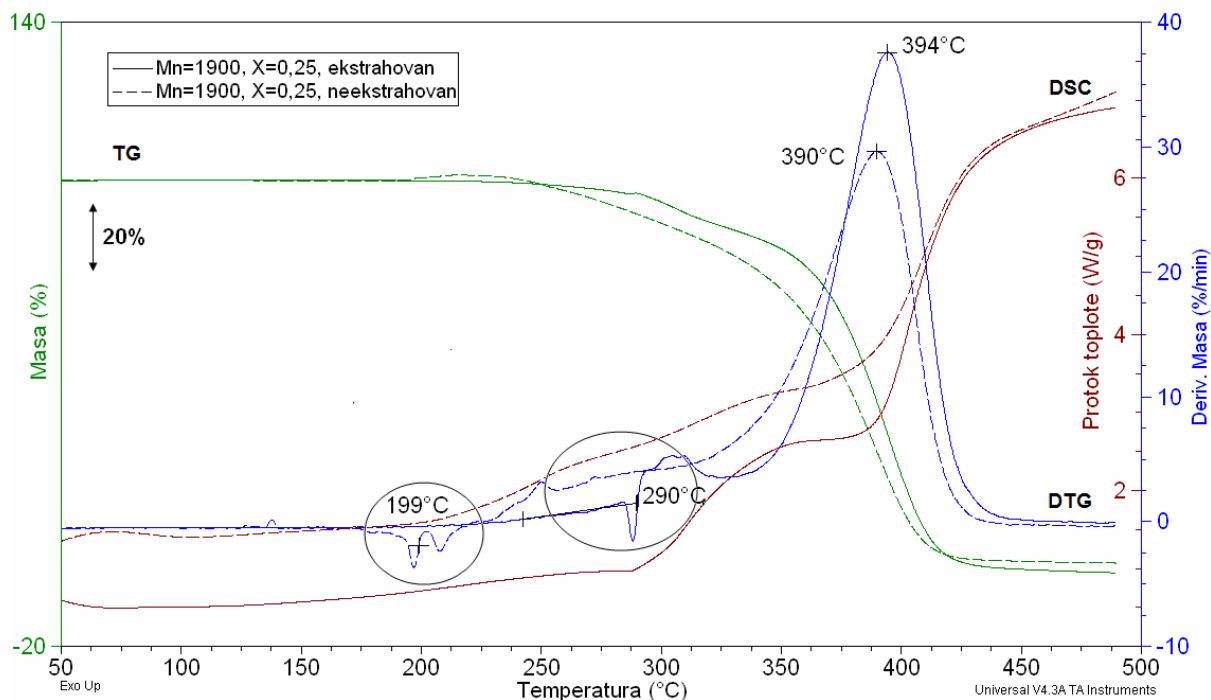
Slika 4.1.2.3. DTG krive uzoraka na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih molških masa, u atmosferi vazduha, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.



Slika 4.1.2.4. DTG krive uzoraka na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih molških masa, u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.

Derivativne termogravimetrijske krive (DTG) poli(uretan-izocijanuratnih) mreža na osnovu diola različite molske mase M_n , u vazduhu i azotu, pokazuju da toplotna degradacija poli(uretan-izocijanuratnih) mreža u velikoj meri zavisi od molske mase diola, kao i od vrste atmosfere kojoj je mreža izložena. Zahvaljujući složenoj strukturi modelnih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža, degradacija poliuretanskih materijala strukturiranih primenom teleheličnih polimera kao prekursora mreža se odvija u najmanje dva koraka, koji se preklapaju. Prevojna oblast na nižoj temperaturi predstavlja razlaganje uretanske veze [118], a na višim temperaturama dolazi do razlaganja izocijanuratne veze. Prisustvo više prevojnih oblasti se objašnjava različitim toplotnim stabilnostima veza i grupa koje grade poliuretansku mrežu. Kako je toplotna degradacija složen proces, prevojne tačke i delimično razdvojeni DTG maksimumi odgovaraju procesima koji teku istovremeno. Detekcijom gasovitih proizvoda (npr. pomoću masenog spektrometra) u nekim slučajevima je moguće predložiti najverovatniji mehanizam degradacije, ali češći je slučaj, naročito na visokim temperaturama, da je praktično nemoguće odrediti tok toplotnog razlaganja.

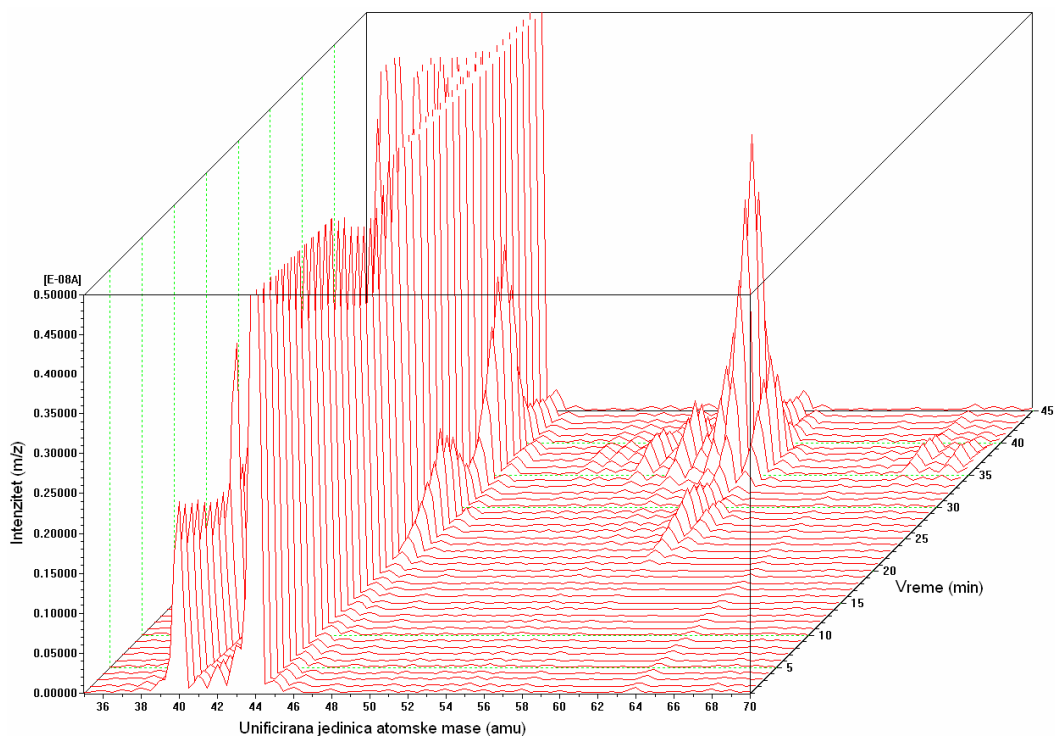
U atmosferi azota, DTG krive poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa diolom molskih masa 1230, 1900 i 3260 se skoro preklapaju. Mreža sa diolom najmanje dužine ($M_n = 730$) pokazuje manju toplotnu stabilnost u inertnoj atmosferi azota od uzoraka mreža sa diolnom komponentom većih molskih masa. U atmosferi vazduha uočen je suprotan trend: toplotna stabilnost poli(uretan-izocijanuratnih) uzoraka sa diolom većih molskih masa je manja, i preklapanje krivih njihovih razlaganja nije tako uočljivo kao u atmosferi azota. Mehanizmi degradacije i u vazduhu i u azotu su različiti za sve ispitivane uzorke modelnih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža. Istovremena termogravimetrijska i diferencijalno skenirajuća kalorimetrijska analiza je veoma pogodna metoda za ispitivanje toplotne degradacije polimernih materijala [128]. Tipične TG/DTG i DSC krive za ekstrahovane i neekstrahovane poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa diolom molske mase $M_n = 1900$ i udelom monoolne komponente DEGME $X = 0,25$ su prikazane na slici 4.1.2.5.



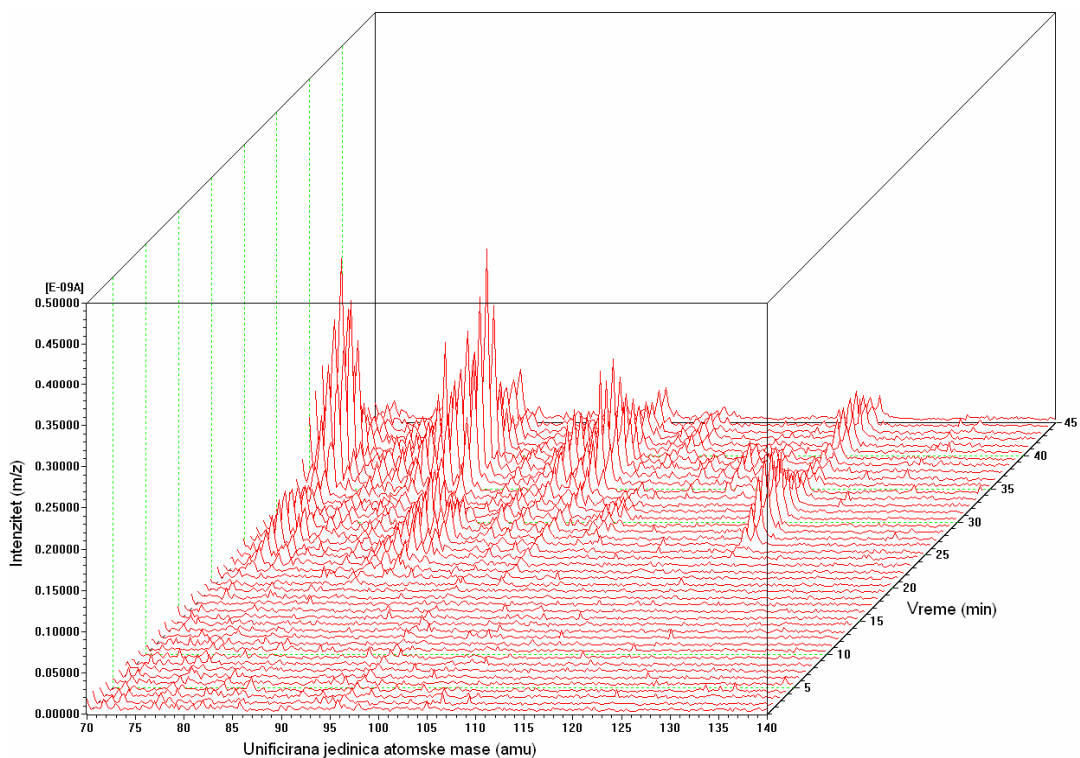
Slika 4.1.2.5. TG/DSC – DTG krive ekstrahovanih i neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa diolom molske mase $M_n = 1900$ i udelom monoolne komponente DEGME $X = 0,25$, u atmosferi azota. Brzina zagrevanja je iznosila $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pikovi na DTG krivoj neekstrahovanog uzorka, koji se javljaju u oblasti temperature od 200 do $300\text{ }^\circ\text{C}$, (na slici 4.1.2.5. označeni elipsom), su posledice vibracije kraka vage čiji uzrok može biti razlivanje uzorka u čuniću. Topljenje uzorka je praćeno njegovim toplotnim razlaganjem. Toplotna stabilnost neekstrahovane poli(uretan-izocijanuratne) mreže je manja, usled prisustva segmenata sola, koji utiče na proces omekšavanja sintetisanih poli(uretan-izocijanuratnih) elastomera [127].

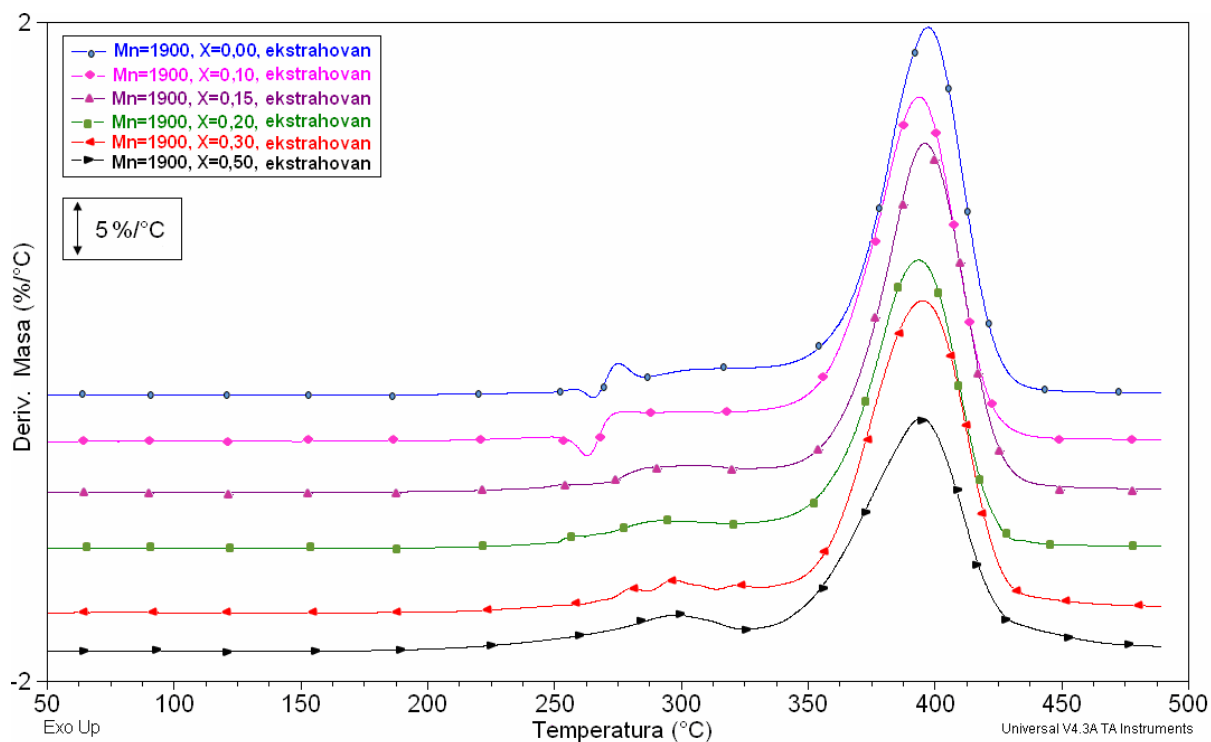
TG-MS krive ekstrahovanog uzorka poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa diolom molske mase $M_n = 1900$ i udelom monoolne komponente DEGME $X = 0,50$ ukazuju na oslobađanje CO_2 , gasovitog proizvoda degradacije (pik sa m/z 44 i 45 na slici 4.1.2.6.) iz uretanskog segmenta, u toku prve etape degradacije, što je u skladu sa literaturnim podacima [122]. Sledeći karakteristični pikovi (m/z 88 i 131) su povezani sa fragmentacijom 2,4-TDI (slika 4.1.2.7.). Derivativne termogravimetrijske krive (DTG) ekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa molskom masom diola od $M_n = 1900$ i sa različitim udelima monoolne komponente, u atmosferi azota i vazduha, prikazane su na slikama 4.1.2.8. i 4.1.2.9., a DTG krive neekstrahovanih uzoraka iste mreže, u različitim atmosferama, su date na slikama 4.1.2.10. i 4.1.2.11.



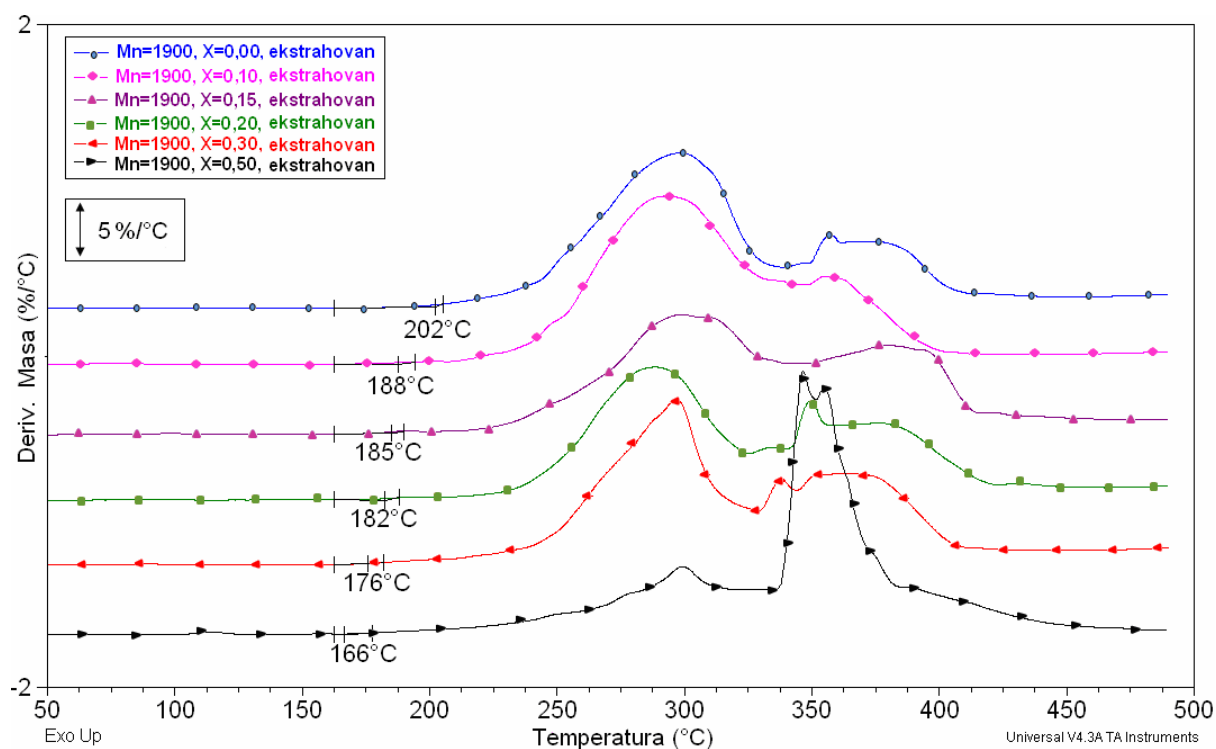
Slika 4.1.2.6. 3D slika masenog spektra u zavisnosti od vremena, unificirane jedinice atomske mase i intenziteta fragmenata ekstrahovanog uzorka poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i udelom monooolne komponente DEGME $X = 0,50$, u opsegu od 35–70 amu.



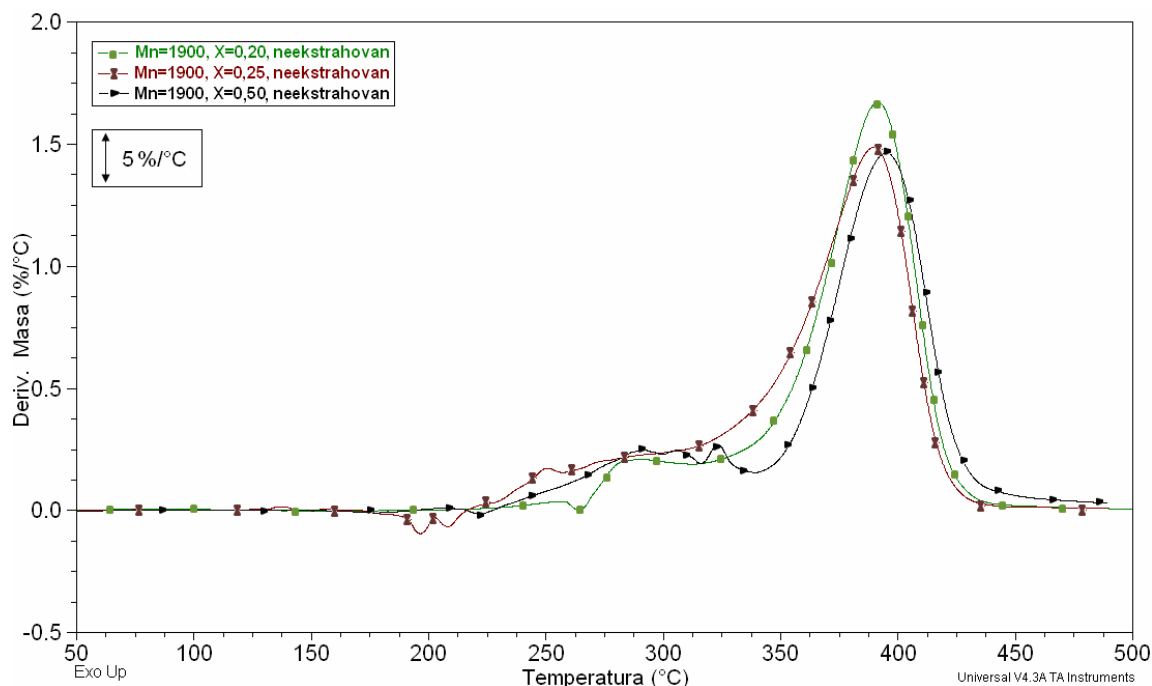
Slika 4.1.2.7. 3D slika masenog spektra u zavisnosti od vremena, unificirane jedinice atomske mase i intenziteta fragmenata ekstrahovanog uzorka poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i udelom monooolne komponente DEGME $X = 0,50$, u opsegu od 70–140 amu.



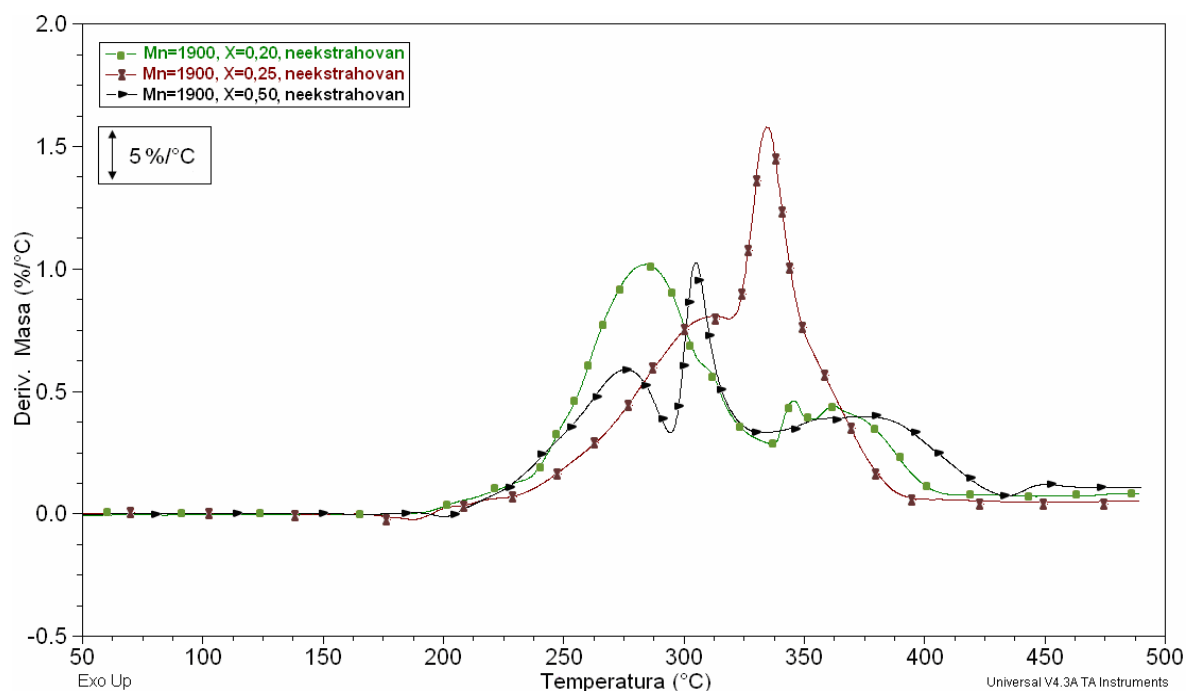
Slika 4.1.2.8. DTG krive ekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min.



Slika 4.1.2.9. DTG krive ekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u vazduhu, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min.



Slika 4.1.2.10. DTG krive neekstrahovanih poli(uretana-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



Slika 4.1.2.11. DTG krive neekstrahovanih poli(uretana-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u vazduhu, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Temperatura početka degradacije modelnih poli(uretana-izocijanuratnih) mreža u maloj meri zavisi od udela monoolne komponente DEGME X, dok je proces razlaganja različit za mreže sa različitim udelom DEGME. U atmosferi vazduha, degradacija počinje na oko $100\text{ }^\circ\text{C}$

nižim temperaturama u odnosu na degradaciju u atmosferi azota. U vazduhu na višim temperaturama, mogu se uočiti nekontrolisani oksidacioni procesi.

U tabelama 4.1.2.1. i 4.1.2.2. date su vrednosti temperatura koje odgovaraju gubicima mase od 10%, 20%, 50% i 75%, očitane sa TG krivih ekstrahovanih i neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) modelnih mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente X (0,00-0,50), u atmosferi azota i u vazduhu.

Tabela 4.1.2.1. Temperature na kojima dolazi do određenih gubitaka mase, očitane sa TG krivih, za ekstrahovane uzorke mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X .

Udeo monoola DEGME, X (u ekstrahovanim mrežama)	Azot				Vazduh			
	Temperatura određenog procentualnog gubitka mase uzorka (°C)							
	10%	20%	50%	75%	10%	20%	50%	75%
0,00	332	368	391	402	263	280	314	381
0,10	325	362	387	400	263	277	308	35
0,15	323	368	392	403	269	287	336	389
0,20	316	361	390	404	266	281	339	394
0,25	314	355	386	399	270	284	336	393
0,30	314	361	387	401	266	282	327	378
0,50	301	353	390	409	278	308	356	400

Tabela 4.1.2.2. Temperature na kojima dolazi do određenih gubitaka mase, očitane sa TG krivih, za neekstrahovane uzorke mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X .

Udeo monoola DEGME, X (u neekstrahovanim mrežama)	Azot				Vazduh			
	Temperatura određenog procentualnog gubitka mase uzorka (°C)							
	10%	20%	50%	75%	10%	20%	50%	75%
0,20	314	352	386	399	257	272	304	363
0,25	302	331	375	393	270	291	329	347
0,50	300	348	390	407	258	277	334	402

Na osnovu očitanih vrednosti sa termogravimetrijskih krivih zaključuje se da se sa porastom udela monoola DEGME, u atmosferi azota, temperatura koja odgovara gubitku mase od 10% smanjuje (za ekstrahovane uzorke za oko 30 °C, a za neekstrahovane za oko 15 °C), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min. Udeo monoolne komponente u uzorku ne utiče na temperature pri kojima dolazi do gubitka mase od 20%, 50% i 75%, kako u azotu tako i u vazduhu. Upoređujući temperature na kojima je postignut isti procentualni gubitak mase, uočava se da one uvek imaju niže vrednosti u atmosferi vazduha. Ova činjenica ukazuje da je toplotna

stabilnost ispitivanih poliuretanskih uzoraka veća u azotu, tj. da degradacija počinje na višim temperaturama i da su polimeri osjetljiviji na oksidacione procese. U tabelama 4.1.2.3. i 4.1.2.4. date su vrednosti temperature maksimalne brzine degradacije (temperatura maksimuma pika DTG krive) poli(uretan-izocijanuratnih) modelnih mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X.

Tabela 4.1.2.3. Temperature pika DTG krivih za ekstrahovane uzorke mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u azotu i u vazduhu.

Udeo monoola DEGME, X (u ekstrahovanoj mreži)	Temperature maksimuma DTG krivih, u azotu, (°C)	Temperature maksimuma DTG krivih, u vazduhu, (°C)
0,00	397	299
0,10	394	293
0,15	396	299
0,20	394	288
0,25	394	294
0,30	395	297
0,50	395	347

Tabela 4.1.2.4. Temperature pika DTG krivih, za neekstrahovane uzorke mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u azotu i u vazduhu.

Udeo monoola DEGME, X (u neekstrahovanoj mreži)	Temperature maksimuma DTG krivih, u azotu, (°C)	Temperature maksimuma DTG krivih, u vazduhu, (°C)
0,20	391	284
0,25	390	334
0,50	395	344

Temperature maksimuma pika DTG krivih potvrđuju već datu konstataciju da su polimeri osjetljivi na oksidacione procese, stoga njihova degradacija u atmosferi vazduha počinje na nižim temperaturama i odigrava se brže u odnosu na degradaciju u atmosferi azota.

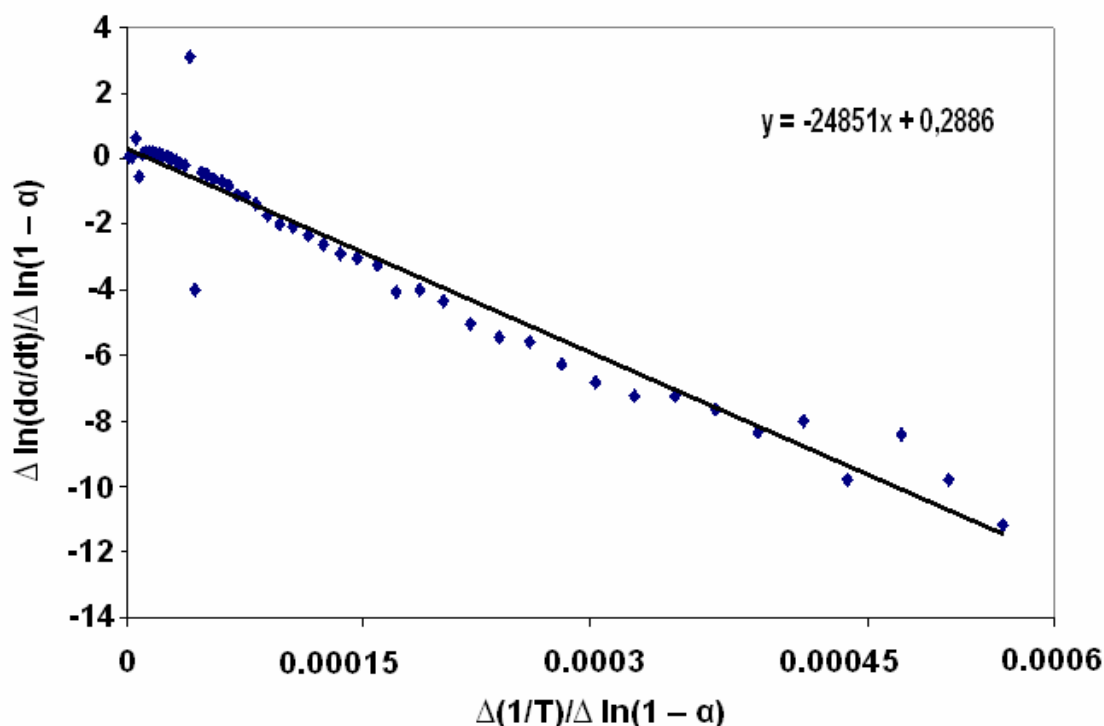
4.1.3. Proračun kinetičkih parametara degradacije poli(uretan-izocijanuratnih) mreža primenom Freeman-Carroll-ove metode

Za primenu poli(uretan-izocijanuratnih) mreža, veoma je značajno poznavati toplotnu stabilnost, proces i kinetiku degradacije. Kinetički parametri razlaganja izocijanuratnih prstenova (energija aktivacije i red reakcije) strukturiranih mreža su dobijeni primenom Freeman-Carroll-ove jednačine [129]:

$$\Delta \ln(da/dt)/\Delta \ln(1 - \alpha) = - (Ea/R) \Delta(1/T)/\Delta \ln(1 - \alpha) + n \quad \text{jednačina 4.1.3.1.}$$

Gde je α -stepen konverzije; t -vreme (s); T -temperatura (K); R -univerzalna gasna konstanta (kJ/mol·K); E_a -energija aktivacije (kJ/mol) i n -red reakcije.

Na slici 4.1.3.1. prikazan je dijagram linearne zavisnosti parametara $\Delta \ln(d\alpha/dt)/\Delta \ln(1 - \alpha)$ i $\Delta(1/T)/\Delta \ln(1 - \alpha)$, koji predstavljaju zavisnu i nezavisnu promenljivu u Freeman-Carrol-ovoj jednačini. Izračunati su kinetički parametri (E_a i n) razlaganja izocijanuratnih prstenova, za ekstrahovane i neekstrahovane uzorke poli(uretana-izocijanuratnih) mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoola DEGME, u atmosferi azota. Vrednosti promenljivih (temperature i vremena) u Freeman-Carrol-ovoj jednačini su dobijene očitavanjem vrednosti sa DTG krive i njihovim uvrštavanjem u izraze za zavisnu i nezavisnu promenljivu u jednačini. Iz nagiba prave se određuje energija aktivacije E_a , a iz odsečka red reakcije n . U tabelama 4.1.3.1 i 4.1.3.2. dati su kinetički parametri druge etape degradacije modelnih poli(uretana-izocijanuratnih) mreža, u atmosferi azota, izračunati pomoću Freeman-Carrol-ove metode. Za ispitivanje je odabrana serija ekstrahovanih uzoraka mreže kojima je menjan udeo monoolne komponente DEGME (0,00-0,50). Neekstrahovanim uzorcima, udeo monoola je iznosio: $X = 0,20$, $X = 0,25$ i $X = 0,50$. Molska masa diola svih uzoraka poli(uretana-izocijanuratnih) mreža je bila jednaka ($M_n = 1900$).



Slika 4.1.3.1. Dijagram dobijen primenom Freeman-Carrol-ove metode iz kojeg su određeni red reakcije i energija aktivacije druge etape degradacije ekstrahovanog uzorka mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i udelom monoolne komponente $X = 0,00$, uz faktor korelacije $R = 0,91$.

Tabela 4.1.3.1. Kinetički parametri degradacije izocijanuratnih prstenova ekstrahovanih uzoraka poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X , izračunati primenom Freeman-Carrol-ove metode.

Udeo monoola DEGME, X (u ekstrahovanoj mreži)	Energija aktivacije, E_a (kJ/mol)	Red reakcije, n
0,00	206,0	0,29
0,10	206,1	0,46
0,15	209,4	0,52
0,20	212,6	0,65
0,25	226,5	0,77
0,30	232,6	0,89
0,50	257,2	0,91

Tabela 4.1.3.2. Kinetički parametri degradacije izocijanuratnih prstenova neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X , izračunati primenom Freeman-Carrol-ove metode.

Udeo monoola DEGME, X (u neekstrahovanoj mreži)	Energija aktivacije, E_a (kJ/mol)	Red reakcije, n
0,20	131,5	0,31
0,25	162,2	0,47
0,50	186,8	0,71

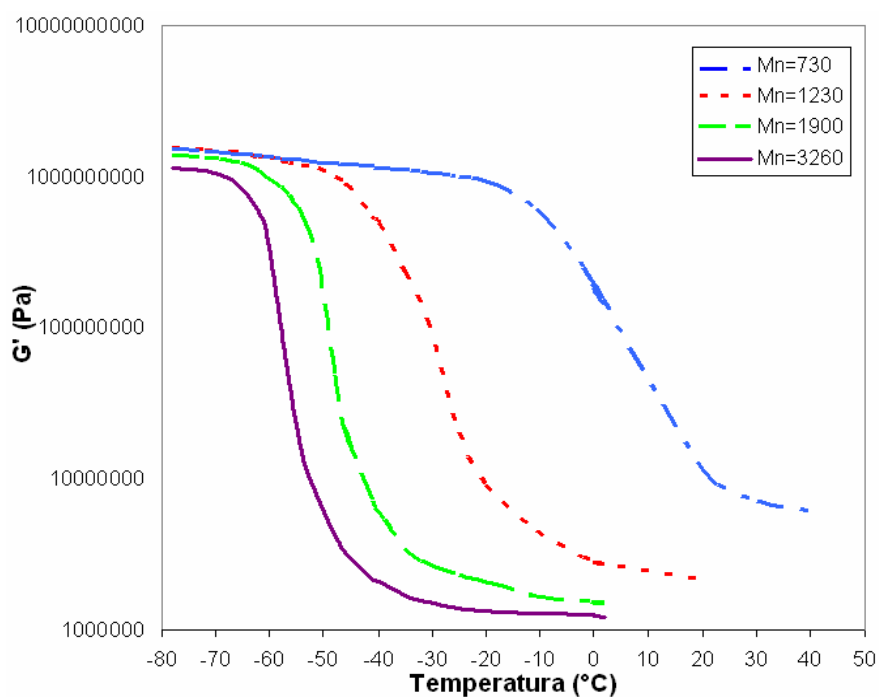
Na osnovu dobijenih rezultata, ustanovljeno je da porastom udela visećih lanaca od 0,25 do 0,50 koji potiču iz monoolne komponente DEGME, red reakcije degradacije za ovaj korak raste od 0,46 do 0,91. Prisustvo sola u neekstrahovanim uzorcima poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa udelom monoolne komponente od $X = 0,20$; 0,25 i 0,50 prouzrokovalo je niže vrednosti energije aktivacije u poređenju sa odgovarajućim uzorcima ekstrahovanih mreža sa istim udelom monoola.

4.1.4. Dinamičko-mehaničko ponašanje poli(uretan-izocijanuratnih) mreža

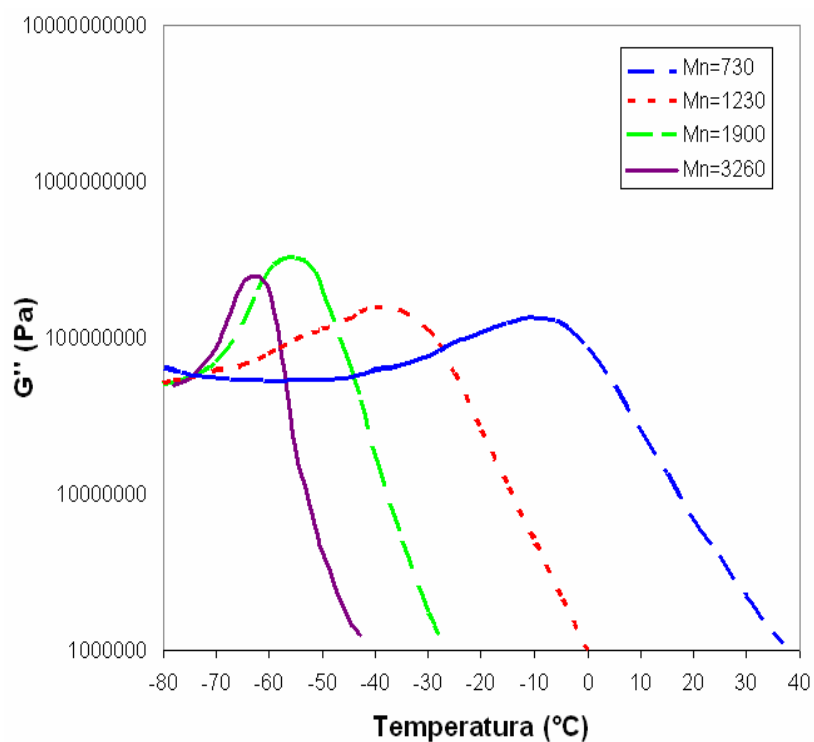
Svojstva prigušenja poliuretana se veoma izučavaju usled primene tih materijala kao prevlaka, spojnice, zaptivaka, nameštaja, strukturnih delova u građevinarstvu itd. Bitna činjenica za sposobnost absorbovanja energije kod mreža sa visećim lancima je to što je jedan kraj svakog visećeg lanca slobodan i može da se kreće [130]. Kapacitet mehaničkog prigušenja je najosetljiviji pokazatelj za mnoge vrste molekulskih kretanja koje postoje kod polimera u čvrstom stanju, i može da se dovodi u vezu sa različitim prelazima, relaksacionim procesima, strukturnim heterogenostima i morfologijom višefaznih i umreženih sistema [21]. Za industrijsku primenu neophodno je da materijali koji se koriste za prigušenje vibracija i

buke imaju svojstva elastičnosti i prigušenja koja su nezavisna od temperature i učestalosti. Viskoelastičnost polimera se često koristi kao mehanizam prigušenja [131]. U načelu, kada je vremenska skala viskoelastične relaksacije uporediva sa vibracijama, najveći deo vibracione energije može da se zadrži u polimeru kao toplota. Mehanički faktor gubitaka $\tan \delta$, koji se definiše kao količnik modula gubitaka G'' i modula akumulacije G' , može se koristiti kao kvantitativna mera prigušenja materijala i zadržavanja deformacione (vibracione) energije. Najopštije rečeno, poželjno je da materijal za prigušenje ima velik i konstantan $\tan \delta$ u širokim opsezima temperature i učestalosti. Iz eksperimentalnih podataka koja se dobijaju dinamičko-mehaničkom analizom, veličina maksimuma mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ se u naučnoj i stručnoj literaturi [132] obično označava kao kapacitet prigušenja (eng. damping capacity). To tumačenje se sada posmatra kritički, te je od mnogih autora prihvaćen i alternativni metod integraljenja površine ispod krive na dijagramu zavisnosti mehaničkog modula gubitaka G'' od temperature jer je mehanički modul gubitaka srazmeran oslobođenoj toploti po ciklusu dinamičko-mehaničke deformacije [133].

Za nekoliko odabranih vrsta poli(uretano-izocijanuratnih) mreža ispitano je dinamičko-mehaničko ponašanje pri torzionom naprezanju u zavisnosti od temperature. Pošto su primenom teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom, pored strukturnih parametara, dobijeni i podaci o broju, strukturi, koncentraciji i molskim masama visećih lanaca, udelu u ukupnoj masi mreže i masi elastično aktivnih lanaca, postoje svi potrebni podaci za nalaženje brojnih korelacija tih parametara mreže sa dinamičko-mehaničkim ponašanjem. Na slikama 4.1.4.1. i 4.1.4.2. date su promene realne G' i imaginarne G'' komponente dinamičkog modula za nemodifikovane mreže sa različitim M_n diola.

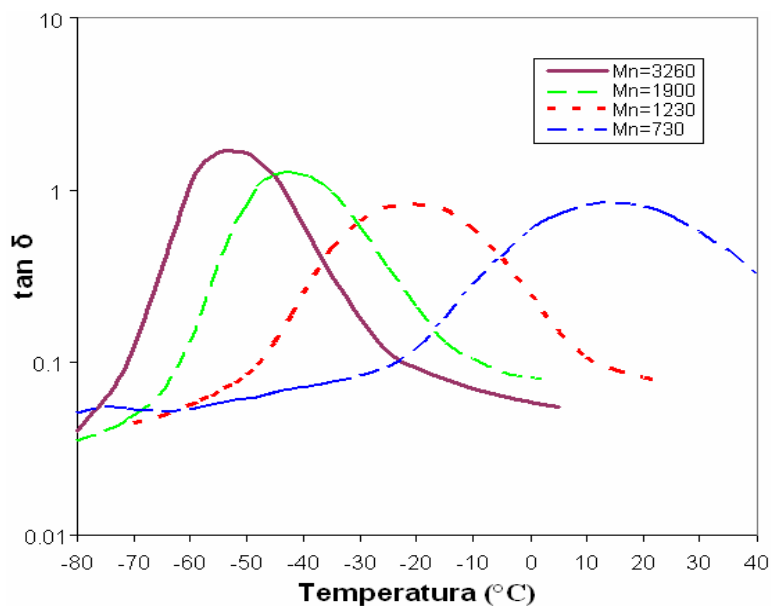


Slika 4.1.4.1. Zavisnost modula akumulacije G' od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih M_n .



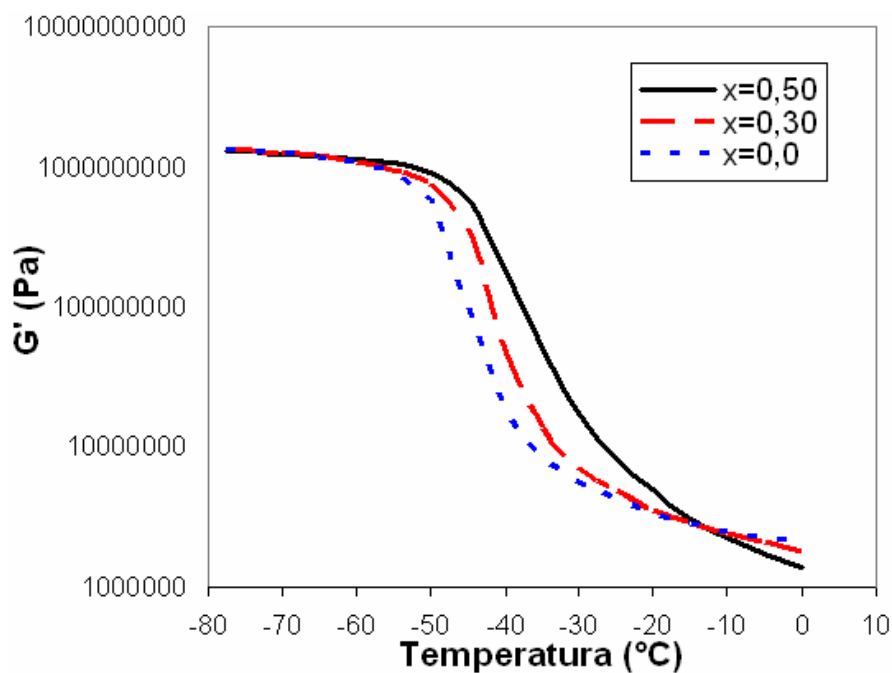
Slika 4.1.4.2. Zavisnost modula gubitaka G'' od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih M_n .

Na slici 4.1.4.3. data je zavisnost mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih M_n .

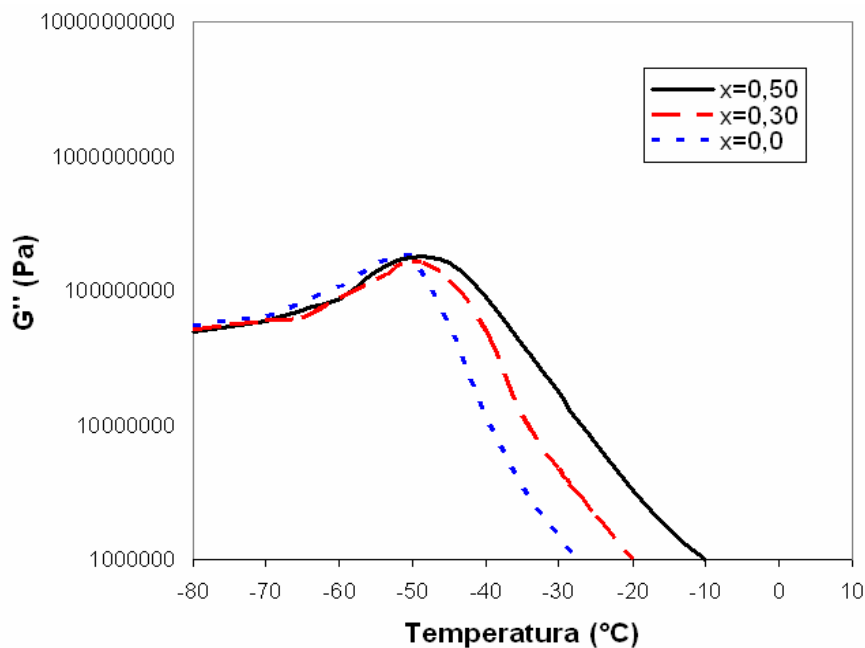


Slika 4.1.4.3. Zavisnost $\tan \delta$ od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i poli(oksipropilen)diola različitih M_n .

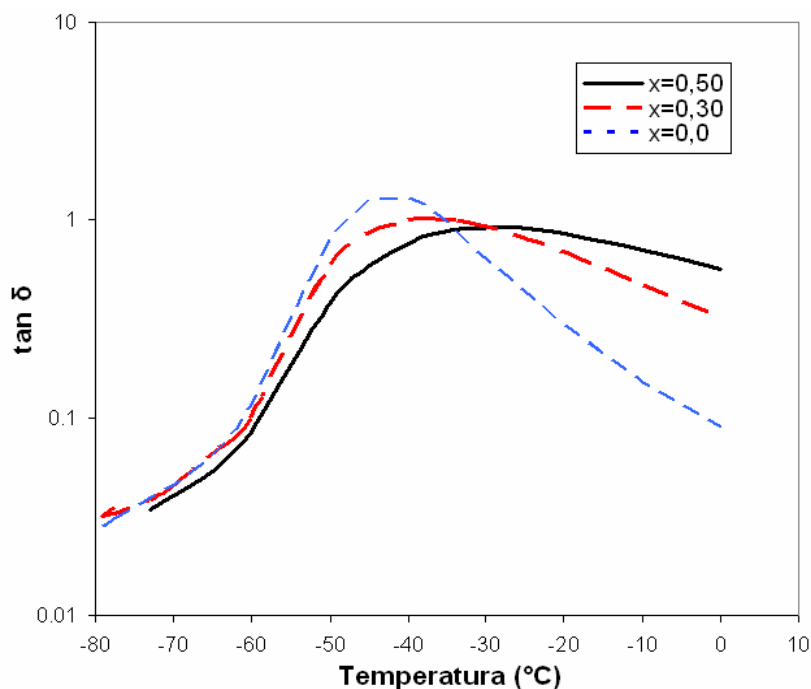
Slike 4.1.4.4. i 4.1.4.5. prikazuju promene dinamičkih modula G' i G'' u zavisnosti od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME. Na slici 4.1.4.6. data je zavisnost $\tan \delta$ od temperature za mreže na osnovu 2,4-TDI i diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoola DEGME X.



Slika 4.1.4.4. Promena modula akumulacije G' u zavisnosti od temperature za poli(uretan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoola DEGME X.



Slika 4.1.4.5. Promena modula gubitaka G'' u zavisnosti od temperature za poli(uretlan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoola DEGME X.



Slika 4.1.4.6. Promena $\tan \delta$ u zavisnosti od temperature za poli(uretlan-izocijanuratne) mreže na osnovu 2,4-TDI i diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoola DEGME X.

Porast udela monoolne komponente DEGME povećava krajnji sadržaj visećih lanaca u mrežama. Kao posledica, javlja se proširenje oblasti staklog stanja. Porastom udela monoola, visina $\tan \delta$ na temperaturi prelaza se smanjuje, ali se interval prelaza znatno

proširuje. Sa slike 4.1.4.1. se može uočiti, da se samo kod mreža sa kraćim diolom ($M_n = 730$) ne dostiže ravnotežna vrednost modula akumulacije G' na sobnim uslovima. Za ovu vrstu mreže, ravnotežna vrednost se postiže tek na 60 °C i tada iznosi $3,3 \cdot 10^6$ Pa, dok na 20 °C iznosi $9,9 \cdot 10^6$ Pa. Vrednosti realne komponente dinamičkog modula G' , određene na temperaturi prelaska u staklasto stanje (-80 °C), pokazuju da mreže sa najvećom prosečnom molskom masom ($M_n = 3260$) imaju najmanju vrednost realne komponente dinamičkog modula. U staklastom stanju, sa smanjenjem molske mase diola sa 3260 na 730, vrednosti modula akumulacije se neznatno povećavaju (od $1,3 \cdot 10^9$ do $1,6 \cdot 10^9$ Pa). Temperature početka pada modula G' ili maksimuma G'' predstavljaju temperaturu staklastog prelaza T_g . Mreže sa najmanjom prosečnom molskom masom ($M_n = 730$) diolne komponente imaju najvišu temperaturu početka pada G'' (-13 °C). Porastom M_n diola se snižava T_g poli(uretanoizocijanuratnih) mreža (od -13 do -62 °C). Ovaj pad T_g pri povećanju molskih masa diola se i očekivao usled smanjenja gustina umreženja tj. koncentracije elastično aktivnih lanaca mreže.

U tabeli 4.1.4.1. prikazane su dinamičko-mehaničke karakteristike mreža, određene mehaničkom analizom u uslovima torziona deformacije. U tabeli 4.1.4.2. date su visine maksimuma $\tan \delta$, za mreže sa različitim molskim masama diola i različitim udelima monoolne komponente DEGME. Takođe, dati su i eksperimentalno određeni udeo gela ($w_g = w_{EALM}$), udeo visećih lanaca (w_{VL}) i udeli visećih lanaca u ukupnoj masi elastično aktivnih lanaca mreže (w_{VL}/w_{EALM}).

Tabela 4.1.4.1. Dinamička svojstva nekoliko vrsta modelnih poli(uretanoizocijanuratnih) mreža, pri torzionom naprezanju i učestalosti $\nu = 1\text{ Hz}$.

M_n diola; Udeo monoola DEGME, X	Staklasto stanje G'' , (Pa) (na -80 °C)	Temperatura početka pada G' , ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura maksimuma G'' , ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura maksimuma $\tan \delta$, ($^{\circ}\text{C}$)	Gumoliko stanje G'' (Pa) (na $+20\text{ °C}$) (na $+60\text{ °C}$)
$M_n = 730$ $X = 0,00$	$1,6 \cdot 10^9$	-13	-10	$+12$	$9,9 \cdot 10^6$ $3,3 \cdot 10^6$
$M_n = 1230$ $X = 0,00$	$1,6 \cdot 10^9$	-36	-35	-20	$3,0 \cdot 10^6$ -
$M_n = 1900$ $X = 0,00$	$1,5 \cdot 10^9$	-55	-52	-43	$1,9 \cdot 10^6$ -
$M_n = 1900$ $X = 0,30$	$1,4 \cdot 10^9$	-52	-50	-38	$1,6 \cdot 10^6$ -
$M_n = 1900$ $X = 0,50$	$1,4 \cdot 10^9$	-50	-47	-33	$1,3 \cdot 10^6$ -
$M_n = 3260$ $X = 0,00$	$1,3 \cdot 10^9$	-64	-62	-55	$1,1 \cdot 10^6$ -

Tabela 4.1.4.2. Položaj i visina maksimuma $\tan \delta$ poli(uretana-izocijanuratnih) mreža sa različitim M_n diola i različitim udelima hidroksilnih grupa iz monoola DEGME X. Dati su i eksperimentalno određen udeo ($w_g = w_{EALM}$), maseni udeli visećih lanaca (w_{VL}), koncentracije visećih lanaca (v_{VL}) i udeli visećih lanaca u ukupnoj masi $EALM$ (w_{VL}/w_{EALM}).

M_n diola; Udeo DEGME, X	Temperatura maksimuma $\tan \delta$, (°C)	Visina maksimuma $\tan \delta$	$w_g = w_{EALM}$	v_{VL} [10^{-4} l/cm ³]	w_{VL}	w_{VL}/w_{EALM} (%)
$M_n = 730$ $X = 0,00$	+12	0,7	0,983	1,81	0,205	21
$M_n = 1230$ $X = 0,00$	-20	0,9	0,987	1,04	0,228	23
$M_n = 1900$ $X = 0,00$	-43	1,2	0,979	0,88	0,254	25
$M_n = 1900$ $X = 0,30$	-38	1,0	0,759	1,55	0,504	69
$M_n = 1900$ $X = 0,50$	-33 plato	0,8	0,409	0,93	0,356	89
$M_n = 3260$ $X = 0,00$	-55	1,9	0,899	0,85	0,439	49

Koncentracija visećih lanaca (v_{VL}), koja je teoretski procenjena na osnovu ostvarenog udela gela u mrežama, utiče na porast realne komponente dinamičkog modula akumulacije G' . Vrednosti temperature maksimuma $\tan \delta$ opadaju sa porastom prosečne molske mase diola. Visina $\tan \delta$ na temperaturi prelaza se smanjuje porastom udela monoola. Povećanjem udela monoola za mrežu sa diolom dužine $M_n = 1900$, raste i krajnja koncentracija visećih lanaca što uzrokuje proširenje oblasti staklastog prelaza, pri čemu se javlja plato. Za mrežu sa $M_n = 1900$ i udelom monoola $X = 0,50$, u kojoj je maseni udeo visećih lanaca u ukupnoj masi elastično aktivnih lanaca velik, (skoro 90%), umesto maksimuma dostiže se plato i smanjuje se visina $\tan \delta$. Ovo se i moglo očekivati, jer se uvođenjem visećih lanaca u polimerne mreže proširuje oblast staklastog stanja. Proširenje se javlja jer se na lance koji jednim delom vise na osnovnom lancu može preneti energija koju mreža apsorbira kada se izlaže spoljnjem polju. Dok se u staklastom stanju, vrednosti realne komponente dinamičkog modula G' neznatno smanjuju sa povećanjem molske mase, u gumolikom stanju, prilikom porasta M_n sa 730 na 3260, vrednosti G' znatno opadaju (sa $3,3 \cdot 10^6$ do $1,05 \cdot 10^6$ Pa).

Takođe, posmatran je temperaturni interval (ΔT), prema kriterijumu za određivanje kapaciteta prigušenja da je $\tan \delta \geq 0,5$, koji je koreliran sa odnosom w_{VL}/w_{EALM} i w_{VL}/w_{OL} , i vrednosti su prikazane u tabelama 4.1.4.3. i 4.1.4.4. U tabeli 4.1.4.5. date su vrednosti

temperaturnog intervala prigušenja (ΔT) za mreže sa različitom molskom masom diolne komponente M_n , prema kriterijumu za određivanje opsega prigušenja da je $\tan \delta \geq 0,5$.

Tabela 4.1.4.3. Temperaturni interval prigušenja (ΔT) za poliuretanske mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, prema kriterijumu za određivanje opsega prigušenja da je mehanički tangens gubitaka $\tan \delta \geq 0,5$.

Udeo monoola DEGME, X	Početna temperatura, (°C)	Krajnja temperatura, (°C)	Opseg prigušenja, ΔT (°C)	Udeo visećih lanaca, w_{VL}	w_{VL}/w_{EALM}
0,00	-52	-34	18	0,254	0,25
0,30	-49	-23	26	0,504	0,69
0,50	-46	-9	36	0,357	0,89

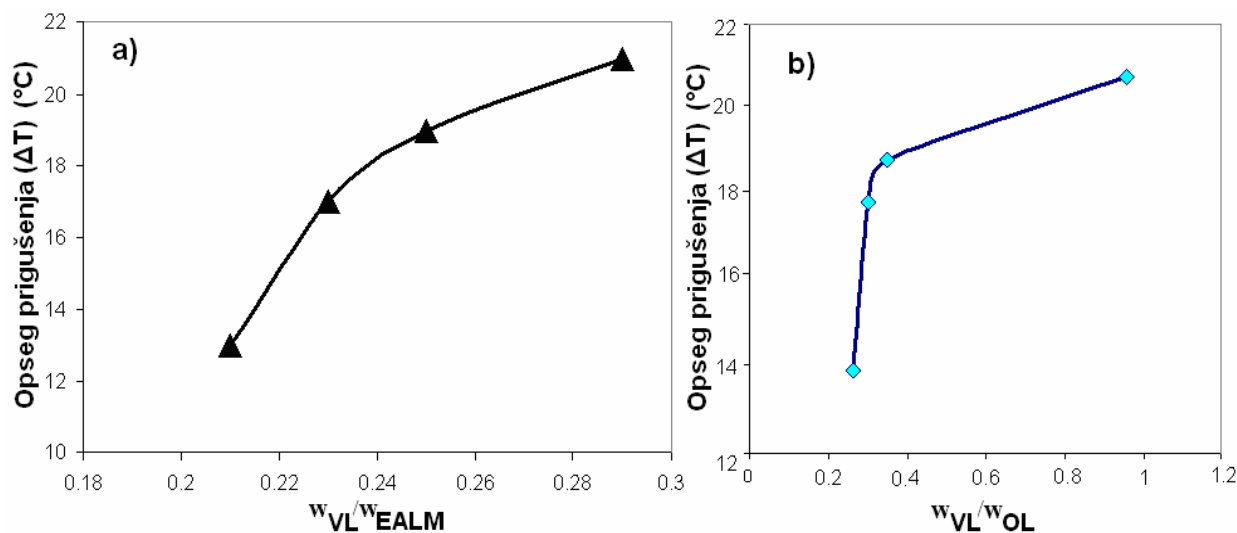
Tabela 4.1.4.4. Temperaturni interval prigušenja (ΔT) za poliuretanske mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u korelaciji sa odnosom w_{VL}/w_{OL} .

Udeo monoola DEGME, X	Opseg prigušenja, ΔT (°C)	Udeo visećih lanaca, w_{VL}	Udeo gela, w_g	Udeo osnovnih lanaca, $w_{OL} = w_g - w_{VL}$	w_{VL}/w_{OL}
0,00	18	0,254	0,979	0,725	0,351
0,30	26	0,504	0,759	0,255	1,981
0,50	36	0,357	0,409	0,053	6,783

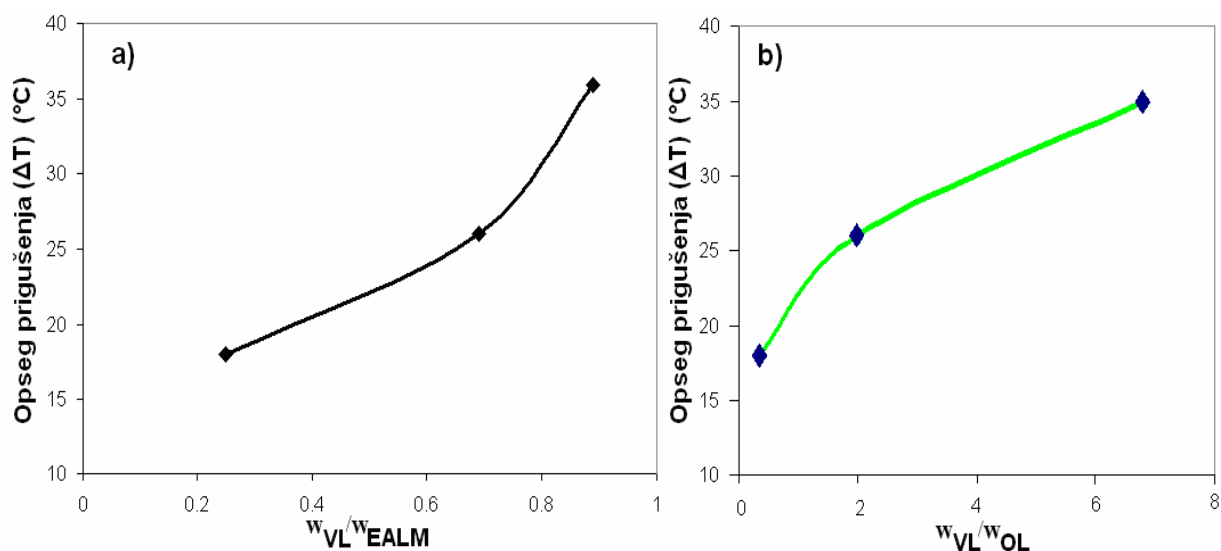
Tabela 4.1.4.5. Temperaturni interval prigušenja (ΔT) za mreže sa različitom molskom masom diolne komponente M_n , prema kriterijumu za određivanje opsega prigušenja da je $\tan \delta \geq 0,5$.

M_n diola	Početna temperatura, (°C)	Krajnja temperatura, (°C)	Opseg prigušenja, (ΔT) (°C)	w_{VL}/w_{EALM}	w_{VL}/w_{OL}
730	3	17	14	0,21	0,264
1230	-30	-13	17	0,23	0,300
1900	-52	-33	19	0,25	0,351
3260	-65	-44	21	0,49	0,955

Dinamičko-mehaničkom spektroskopijom poli(uretan-izocijanuratnih) mreža sa diolima različite molske mase je potvrđeno da porast udela monoola DEGME ima za posledicu izrazito povećanje prigušenja u materijalu (slika 4.1.4.7.). Ti zakačeni lanci mogu se smatrati kao viskozni fluidi, tj. uvođenje lanaca sa jednim slobodnim krajem povećava efikasnost prigušenja. Na slici 4.1.4.8. je prikazan porast opsega prigušenja pri povećanju udela visećih lanaca u odnosu na udeo elastično aktivnih lanaca i u odnosu na udeo osnovnih lanaca za poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa diolom molske mase $M_n = 1900$ i različitim udelima monoola DEGME.



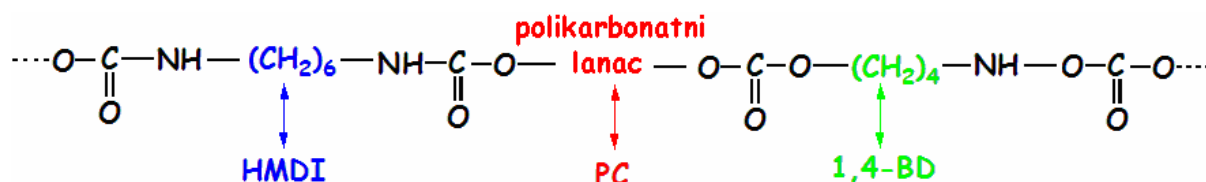
Slika 4.1.4.7. a) Zavisnost opsega prigušenja od vrednosti w_{VL}/w_{EALM} , za mreže sa različitim molskim masama diola ($M_n = 730$; $M_n = 1230$; $M_n = 1900$; $M_n = 3260$) i b) zavisnost opsega prigušenja od vrednosti w_{VL}/w_{OL} , za mreže sa različitim molskim masama diola ($M_n = 730$; $M_n = 1230$; $M_n = 1900$; $M_n = 3260$).



Slika 4.1.4.8. a) Zavisnost opsega prigušenja od vrednosti w_{VL}/w_{EALM} za poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoolne komponente DEGME i b) zavisnost opsega prigušenja od vrednosti w_{VL}/w_{OL} , za poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa molskom masom diola $M_n = 1900$ i različitim udelima monoola DEGME.

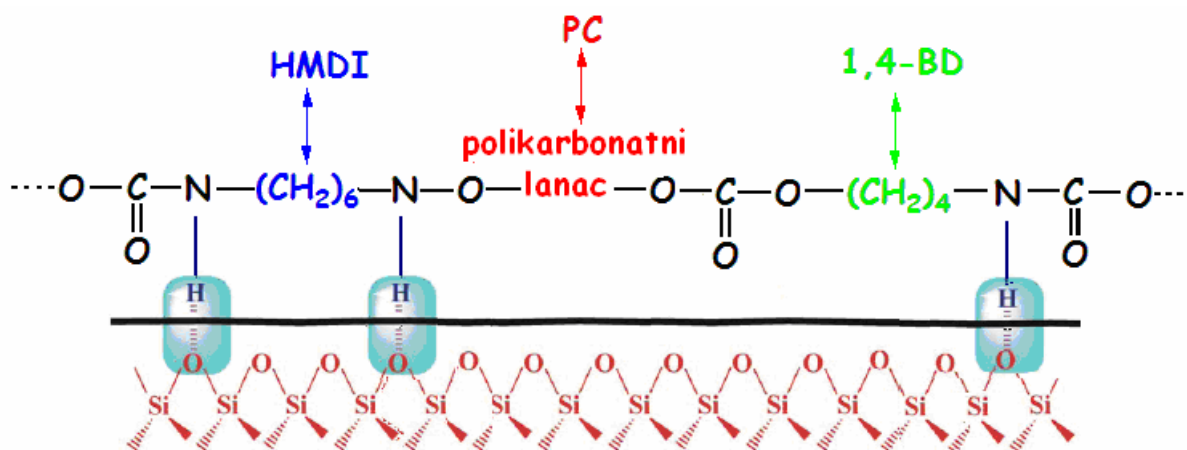
4.2. STRUKTURA SEGMENTIRANIH POLIURETANA I HIBRIDNIH MATERIJALA DOBIJENIH PRIMENOM POLIKARBONATNIH DIOLA

Segmentirani poliuretanski materijali dobijeni primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreže predstavljaju veoma značajne materijale čija se struktura (slika 4.2.1.) sastoji od nasumično raspoređenih mekih i tvrdih segmenata. Meki segmenti strukturiranih termoplastičnih poliuretana potiču od polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671, koji se razlikuju u ponavljajućim jedinicama u lancu, i od tvrdih segmenata, koji potiču od heksametilen-diizocijanata i od 1,4-butandiola, kao proizvođača lanca.



Slika 4.2.1. Struktura termoplastičnih segmentiranih poliuretanskih materijala, dobijeni primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže.

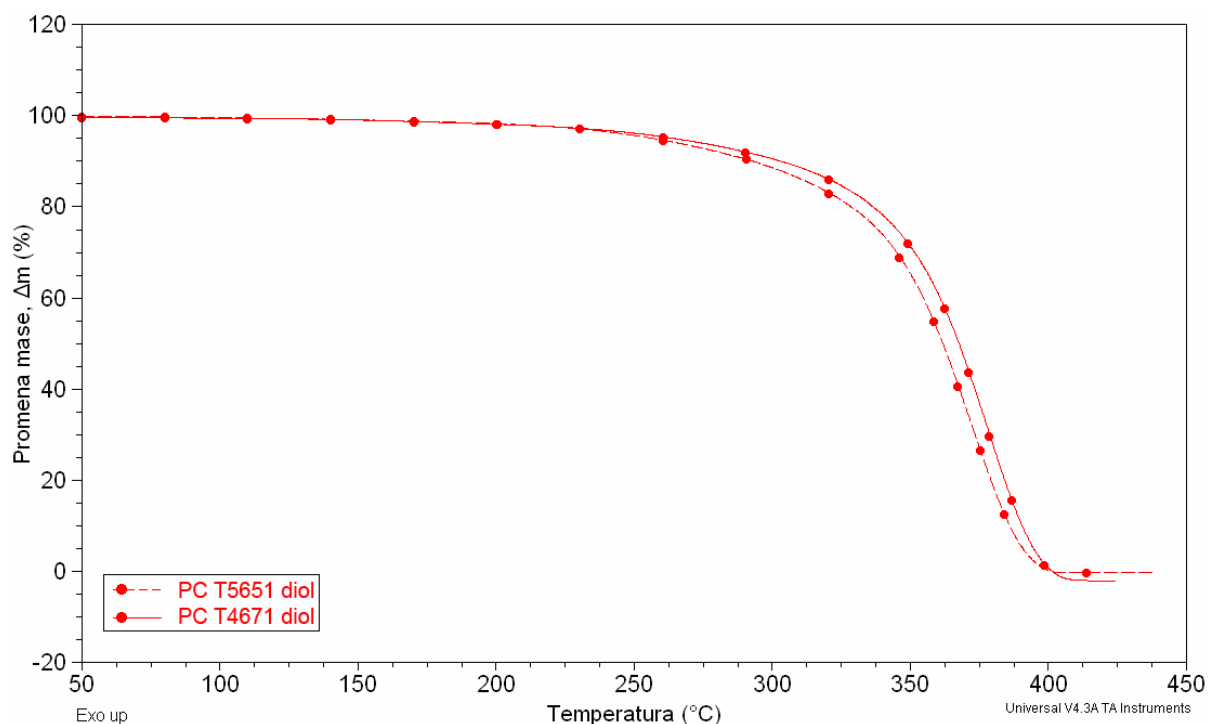
Za pripremu poliuretanskih nanokompozita, veoma je važno snažno uzajamno dejstvo između slojeva punila i prekursora mreže. Na slici 4.2.2. je dat šematski prikaz strukture sintetisanih poliuretana koji su dobijeni primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, i ojačani nanočesticama organski modifikovanog montmorilonita.



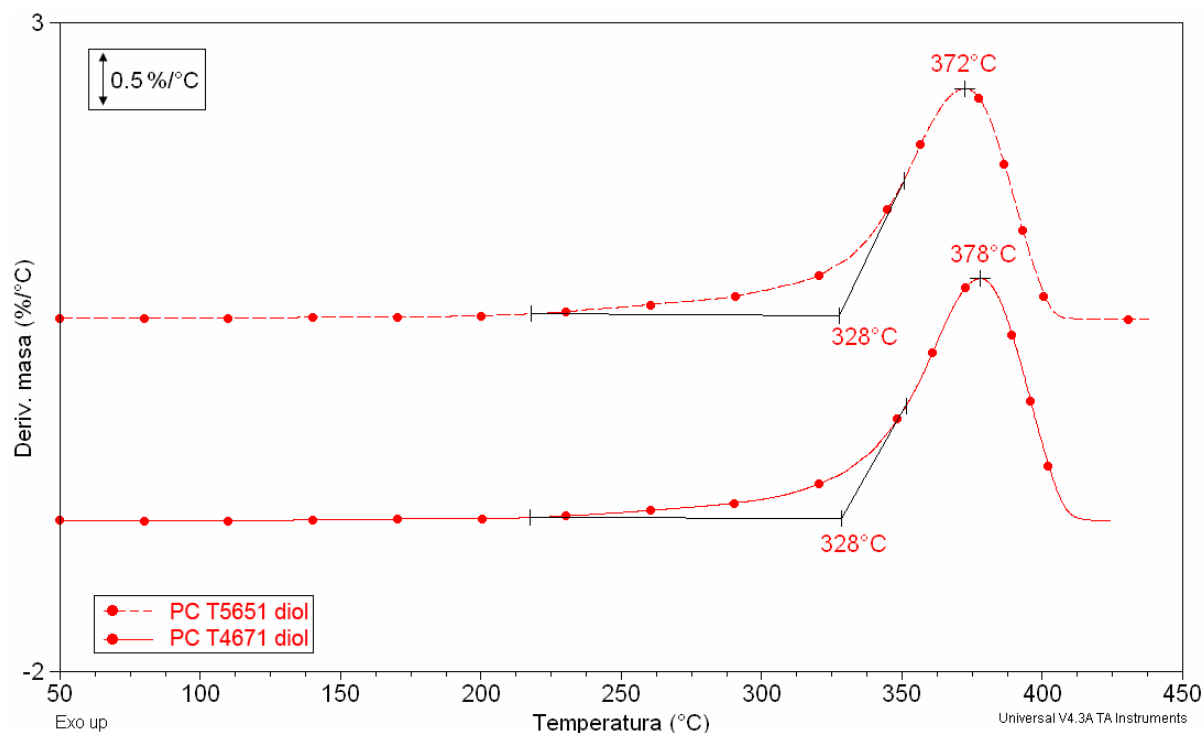
Slika 4.2.1. Šematski prikaz stvaranja vodoničnih veza kod poliuretanskih elastomera koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola kao prekursora mreže i ojačani nanočesticama organski modifikovanog montmorilonita.

4.2.1. Toplotna stabilnost komponenti korišćenih za sintezu segmentiranih poliuretanskih materijala

U cilju što preciznijeg tumačenja uticaja mekih i tvrdih segmenata na toplotnu stabilnost sintetisanih višekomponentnih poliuretanskih materijala, urađena je istovremena termogravimetrijska i diferencijalno skenirajuća kalorimetrijska analiza svih polaznih komponenti koje su korišćene u sintezi termoplastičnih materijala jednostepenim postupkom, u obliku filma i ploče. Na slikama 4.2.1.1. i 4.2.1.2. date su TG i DTG krive polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, korišćenih kao prekursori za sintezu poliuretanskih elastomera, redom.



Slika 4.2.1.1. TG krive polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, koji su korišćeni kao prekursori za dobijanje segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih materijala, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

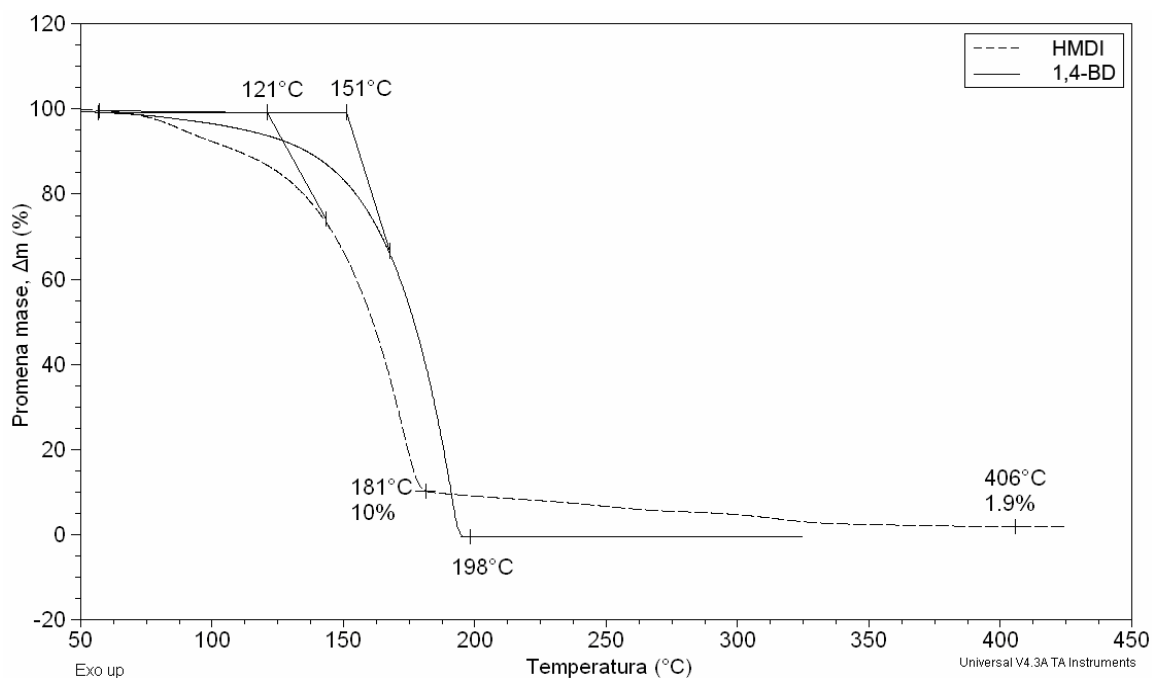


Slika 4.2.1.2. DTG krive polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, koji su korišćeni kao prekursori za dobijanje segmentiranih termoplastičnih poliuretanskih materijala, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

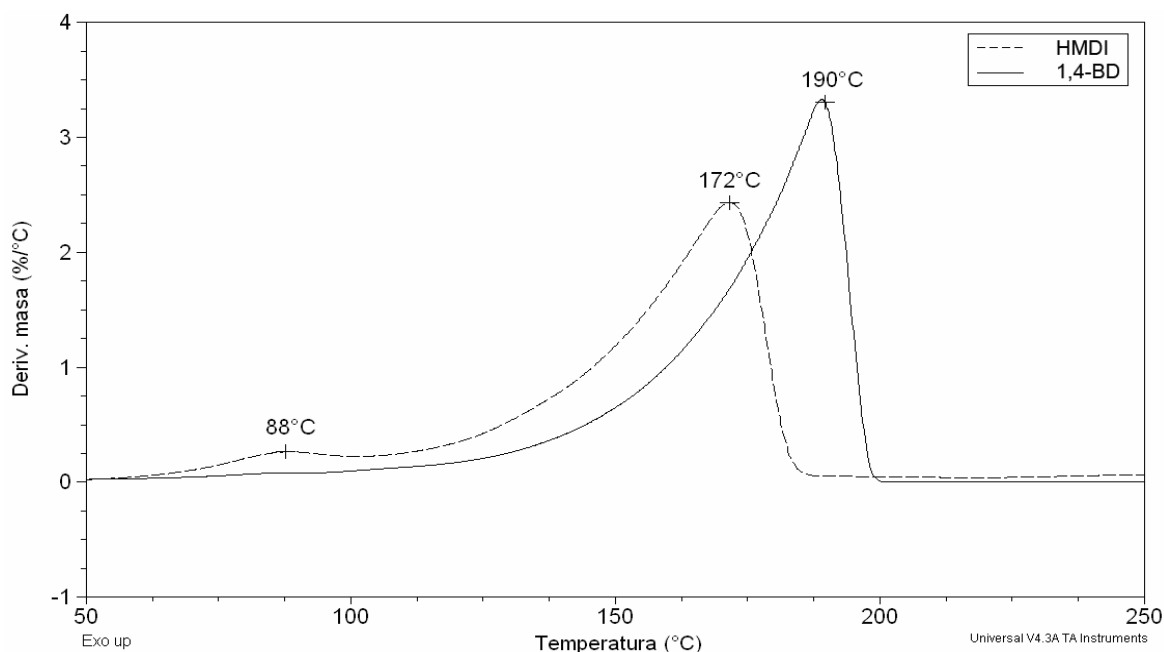
TG i mnogo osjetljivije DTG krive polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651 ukazuju da je proces razlaganja korišćenih prekursora mreža u atmosferi azota jednostepeni (odigrava se u jednom koraku). Početne (onset) temperature i temperature maksimalne brzine degradacije za obe vrste makrodiolne komponente sa istom molskom masom (oko 1000), su približno iste. Početna temperatura degradacije mekih segmenata poliuretanskih materijala, iznosi 327 ± 1 °C, sa temperaturom maksimuma odgovarajuće DTG krive oko 375 ± 3 °C. Primenjeni prekursori za sintezu segmentiranih poliuretanskih materijala pokazuju sličnu stabilnost do temperature od oko 240 °C u atmosferi azota, na kojoj njihov gubitak mase iznosi približno 3%. Na višim temperaturama, degradacija polikarbonatnog diola oznake T4671 je malo brža i ova vrsta prekursora poseduje nešto manju toplotnu stabilnost (na temperaturi od 300 °C gubitak mase iznosi ~12%) u odnosu na polikarbonatnu komponentu oznake T5651, čiji gubitak mase na istoj temperaturi iznosi ~9%. Najveća razlika u gubitku mase ispitivanih prekursora mreža, 48% za polikarbonatni diol oznake T4671 i 39% za diol oznake T5651, javlja se na temperaturi od 360 °C. Dobijena razlika gubitka mase od oko 10% se može protumačiti različitom degradacijom strukturnih jedinica u lancu polikarbonatnih diola, odnosno, prisustvom pentanskih i heksanskih grupa u lancu

polikarbonatnog diola oznake T5651, i butanskih i heksanskih grupa u strukturi polikarbonatnog diola oznake T4671.

Na slikama 4.2.1.3. i 4.2.1.4. prikazane su TG i DTG krive diizocijanatne komponente HMDI i produživača lanca 1,4-BD, od kojih potiču tvrdi segmenti sintetisanih termoplastičnih poliuretanskih materijala.



Slika 4.2.1.3. TG krive diizocijanatne komponente HMDI i produživača lanca 1,4-BD, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

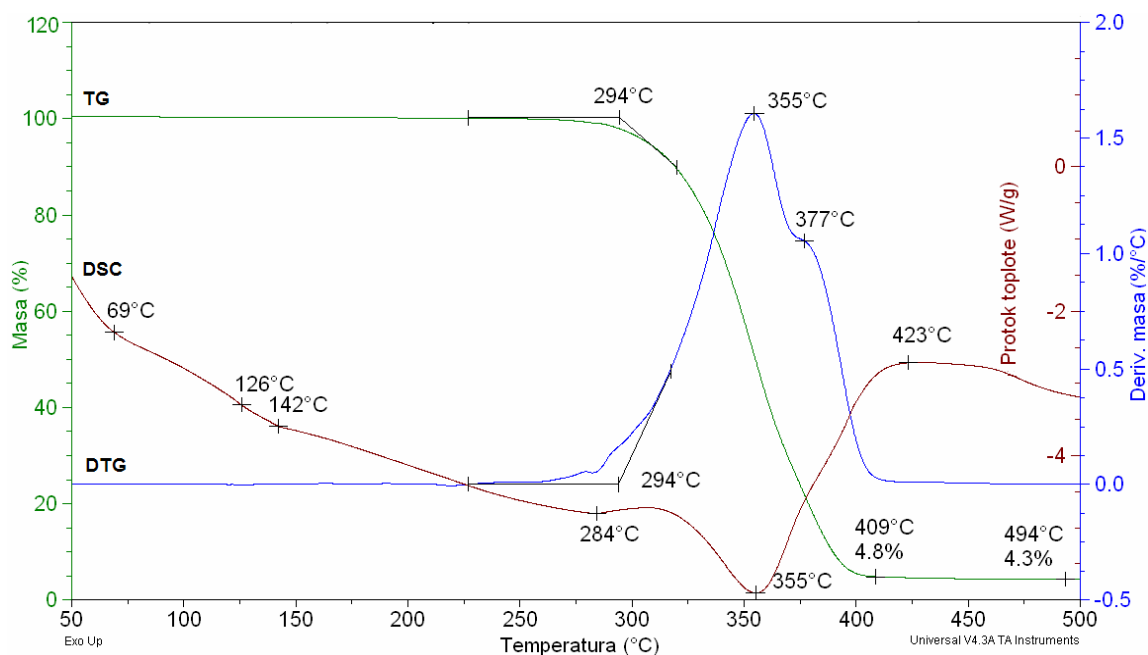


Slika 4.2.1.4. DTG krive diizocijanatne komponente HMDI i produživača lanca 1,4-BD, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

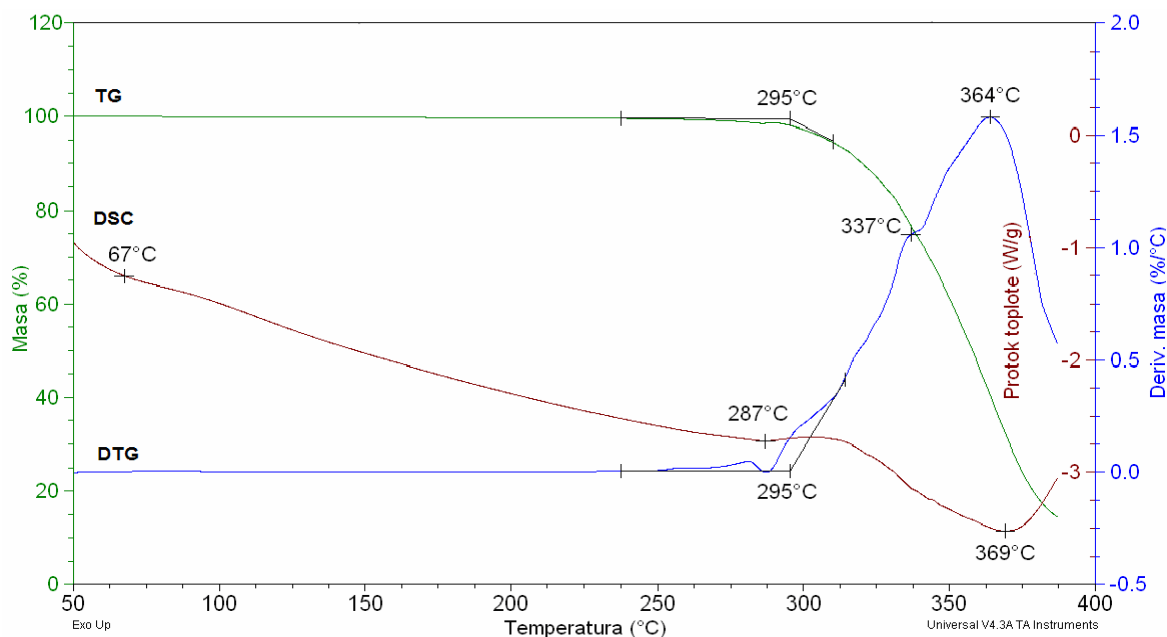
Na osnovu TG i DTG krivih diizocijanatne komponente heksametilen-diizocijanata (HMDI), može se uočiti da je proces njegove degradacije dvoetafni, sa temperaturom maksimalne degradacije prvog koraka od 88 °C, a drugi maksimum temperature se javlja na 172 °C. Toplotna stabilnost produživača lanca, druge komponente od kojih potiču tvrdi segmenti, je veća u odnosu na toplotnu stabilnost HMDI, i njegova toplotna degradacija se javlja na višoj temperaturi, sa maksimalnom brzinom degradacije na temperaturi od 189 °C. Na osnovu rezultata termogravimetrijske analize polaznih komponenti za dobijanje poliuretanskih elastomera, uočava se da meki segmenti (polikarbonatni dioli oznaka T5651 i T4671) imaju veću toplotnu stabilnost od tvrdih segmenata koji potiču od HMDI i 1,4-BD. Može se zaključiti da segmentirani poliuretani, u obliku filma i ploče, svoju toplotnu stabilnost duguju polikarbonatnoj komponenti, kao prekursoru elastomera.

4.2.2. Toplotna degradacija poliuretanskih materijala, dobijenih jednostepenim postupkom, primenom polikarbonatnih diola

Toplotnu degradaciju poliuretana je veoma važno ispitati iz tehnološke perspektive, jer poznavanje toplotne stabilnosti omogućava pronalaženje optimalnih uslova procesiranja i primene nosintetisanih polimernih proizvoda. Toplotno razlaganje poliuretana je spoj fizičkih i hemijskih pojava, i nije jednostavan jednoetafni proces. Koristeći instrument za istovremenu TG/DTG i DSC analizu, moguće je razdvojiti strukturne promene od promena koji se dešavaju prilikom degradacije uzorka. Primeri takvih eksperimenata su prikazani na slikama 4.2.2.1. i 4.2.2.2., na kojima su date TG/DTG i DSC krive poliuretanskih filmova dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa i bez produživača lanca, redom. TG/DTG krive pokazuju da je do 300 °C poliuretanski materijal hemijski stabilan. Do ove temperature je zapažen neprekidni mali gubitak mase (< 2%) što može biti posledica oslobađanja CO₂ ili isparavanja 2-propenonitrila, delova diizocijanatne komponente, dodate u višku (≈ 5%) tokom sinteze. DSC krive do 300 °C pokazuju najmanje tri prevojne tačke, na oko 70 i 130 °C i još jedne u temperaturnom opsegu od 250 – 290 °C. Prva registrovana promena se može prepisati relaksaciji mekih segmenata, druga topljenju tvrdih segmenata, što je u skladu sa MDSC rezultatima (poglavlje 4.2.4.).

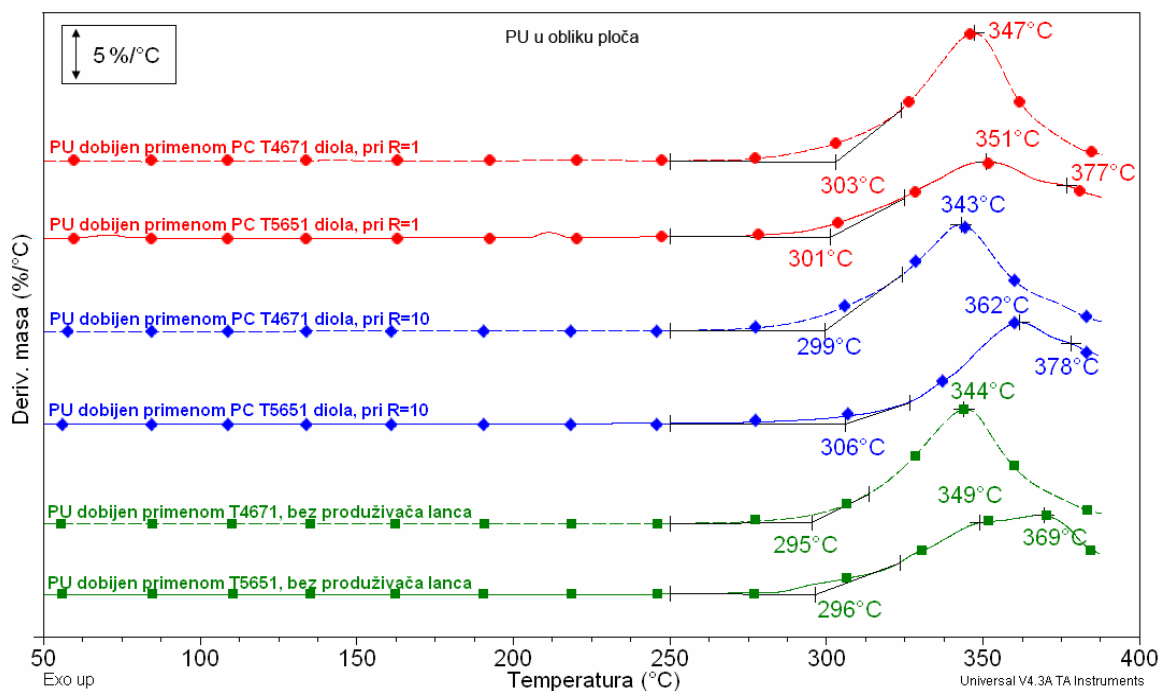


Slika 4.2.2.1. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

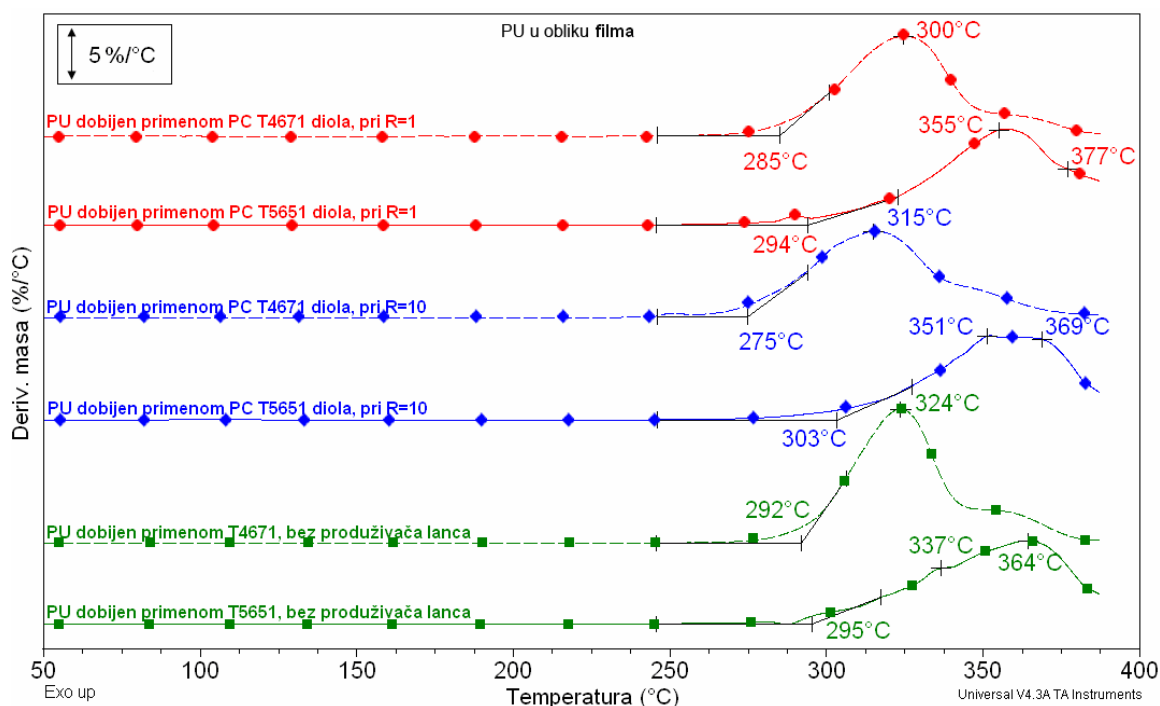


Slika 4.2.2.2. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez produživača lanca, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

TG krive ukazuju da je degradacija u atmosferi azota jednostepeni proces. Međutim, procesi se mogu lakše pratiti na mnogo osjetljivijim DTG krivama. Na slikama 4.2.2.3. i 4.2.2.4. su prikazane DTG krive segmentiranih poliuretana, pripremljenih u obliku ploča i filma, redom.

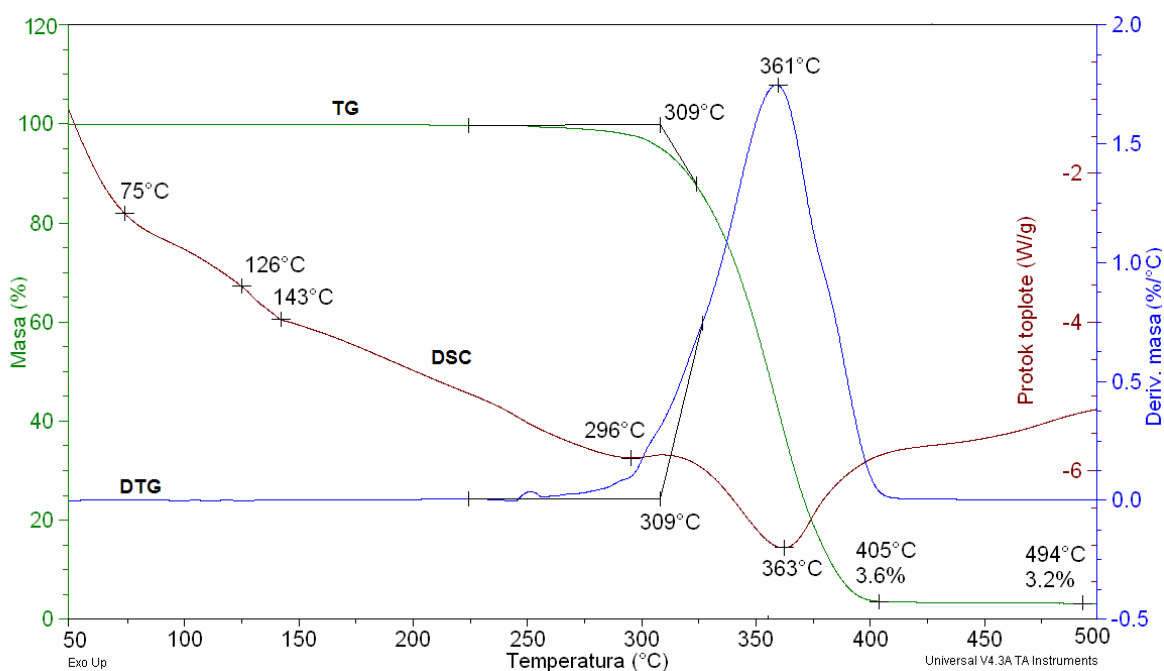


Slika 4.2.2.3. DTG krive segmentiranih poliuretana, u obliku ploča, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, pri različitom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca (R), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.



Slika 4.2.2.4. DTG krive segmentiranih poliuretana, u obliku filma, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, pri različitom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca (R), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

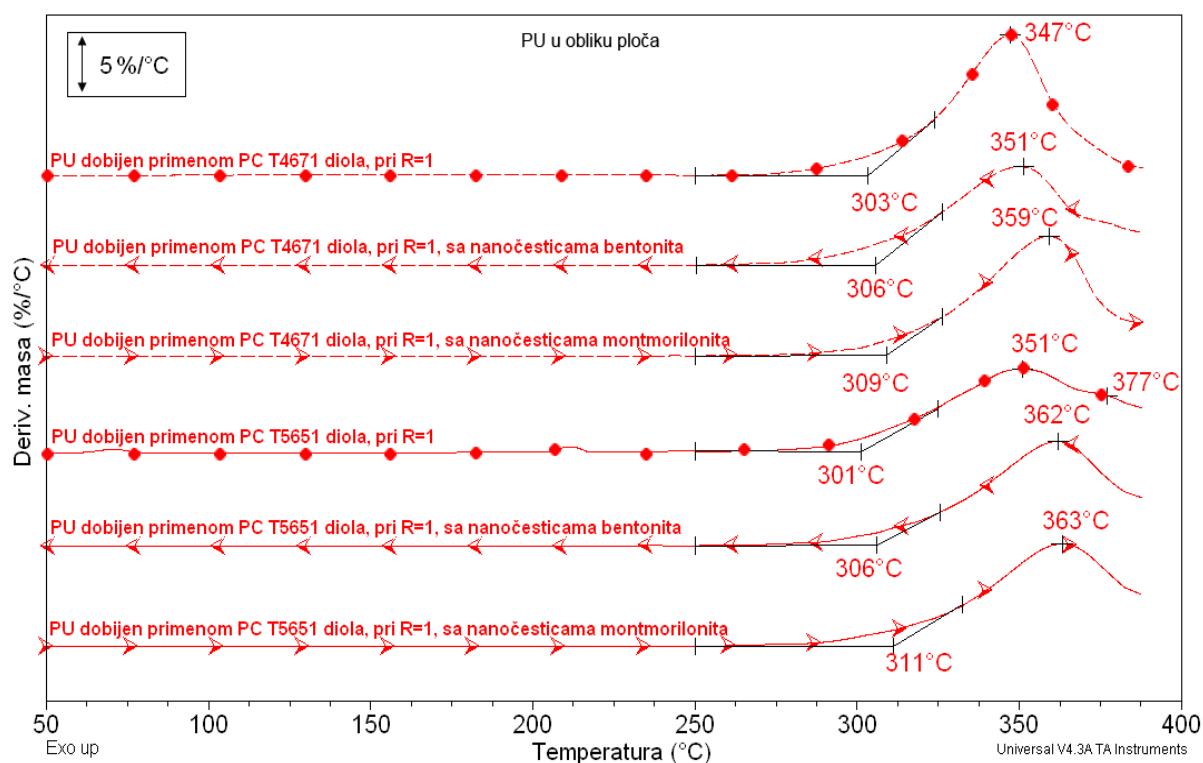
Na osnovu oblika DTG krivih može se zaključiti da je proces degradacije segmentiranih poliuretana višestepni proces i da reakcije razlaganja teku istovremeno. Prvi korak najverovatnije predstavlja degradaciju tvrdih segmenata (razdvajanje uretanskih veza) [134, 135]. Poliuretanski filmovi imaju nešto manju toplotnu stabilnost u odnosu na toplotnu stabilnost dobijenih elastomera u obliku ploča. Odsustvo produživača lanca ne utiče značajno na toplotnu stabilnost ispitivanih materijala. Toplotna stabilnost poliuretana i mehanizam degradacije zavise od vrste polikarbonatnog diola (oznake T5651, odnosno T4671), bez obzira na odnos hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca (R), tj. zavise od strukturnih jedinica u lancu makrodiola. Na DTG krivama poliuretana strukturiranih primenom diola oznake T5651, koji sadrži pentanske i heksanske molekule, jasno se vide najmanje dva maksimuma, u temperaturnom opsegu od 349 do 378 °C, (gde je uočen gubitak mase od 25%). Kod uzorka dobijenog primenom polikarbonatne komponente oznake T4671, koja u svom lancu sadrži butanske i heksanske jedinice, javlja se samo jedan, širi pik. Degradacija elastomera je završena do temperature od oko 400 °C, sa 0,6% zaostale mase. DSC krive pokazuju da je proces razlaganja svih uzoraka praćen endoternim reakcijama kao i kod drugih, sličnih polimera [136,137]. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala dobijenog od poliola oznake T5651 i ojačanog nanočesticama montmorilonita (1% m/m) su date na slici 4.2.2.5.



Slika 4.2.2.5. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretana, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 i ojačanog nanočesticama montmorilonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

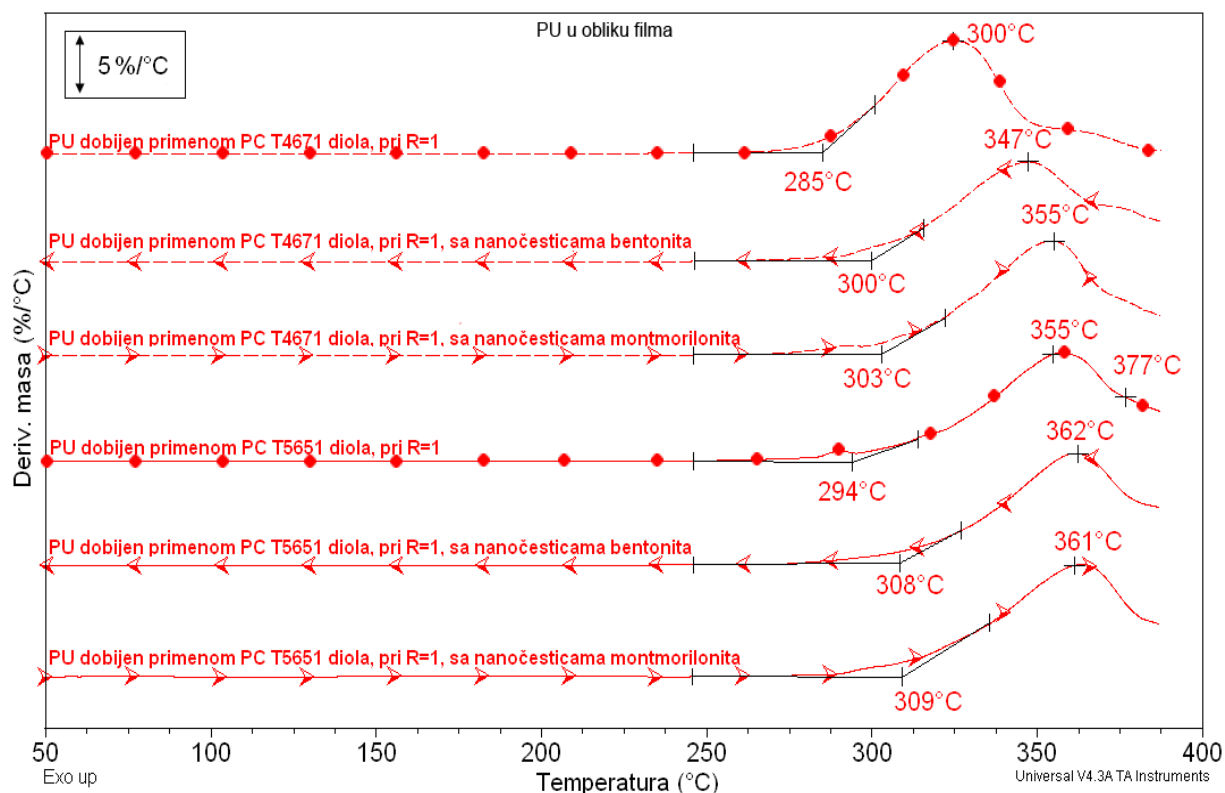
Uprkos činjenici da montmorilonit ne podleže promenama pri zagrevanju u ispitivanom temperaturnom opsegu (do 500 °C), ostatak poliuretanskog nanokompozitnog filma sa česticama pomenute slojevite gline na temperaturama iznad 400 °C u atmosferi azota je manji, u odnosu na isti ostatak za nepunjen poliuretanski film, pri vrednosti $R = 1$. Manja vrednost ostatka nakon toplotne degradacije hibridnih materijala na temperaturama iznad 490 °C je u skladu sa većom brzinom degradacije u temperaturnom opsegu od 300 do 400 °C i nekontrolisanim dekompozicionim procesima koji se javljaju na višim temperaturama u atmosferi azota.

Uticaj glina sa slojevitom strukturom na toplotno ponašanje nanokompozita je ispitivan za uzorke koji sadrže isti broj OH grupa u polikarbonatnom diolu i u produživaču lanca ($R = 1$). Odgovarajuće DTG krive su prikazane na slikama 4.2.2.6. i 4.2.2.7.



Slika 4.2.2.6. DTG krive segmentiranih neojačanih i ojačanih poliuretana, u obliku ploča, koji su dobijeni primenom polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), u atmosferi azota.

Brzina zagrevanja je iznosila 20 °C/min.

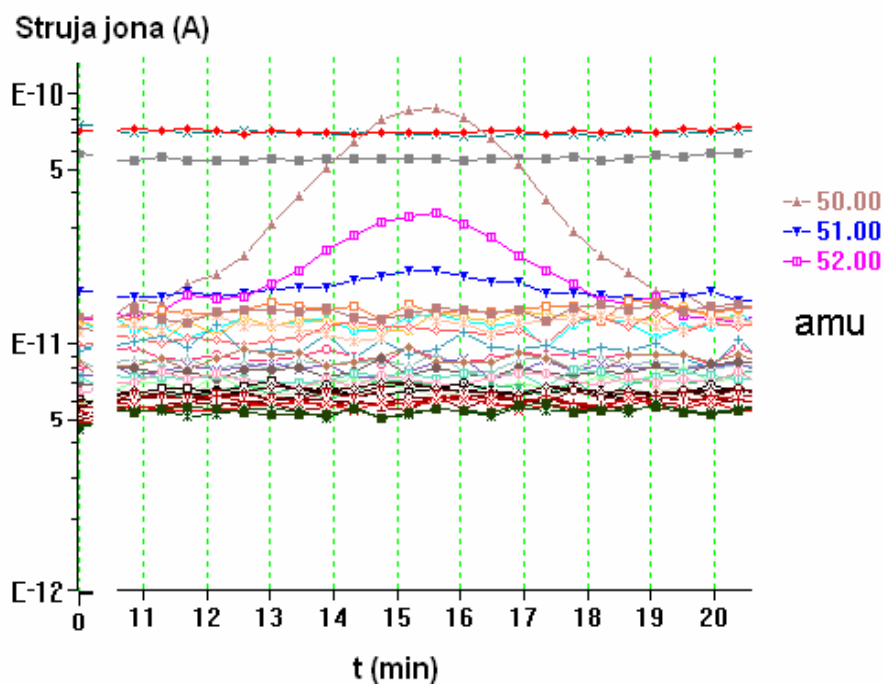


Slika 4.2.2.7. DTG krive segmentiranih neojačanih i ojačanih poliuretana, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnih diola oznaka T4671 i T5651, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), u atmosferi azota. Brzina zagrevanja je iznosila $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Toplotna stabilnost ojačanih elastomera je veća u odnosu na toplotnu stabilnost poliuretana bez punila, za oba oblika uzoraka. Za nanokompozite u obliku ploča, početna (onset) temperatura degradacije iznosi $308 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, a temperatura maksimalne brzine degradacije je $357 \pm 6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poliuretanski hibridni materijali, pripremljeni u obliku filma, imaju početnu temperaturu degradacije od $305 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, a maksimum pika njihovih DTG krivih se nalazi na temperaturi od $354 \pm 8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Za poliuretanske nanokompozite dobijene primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, složeni mehanizam degradacije, karakterističan za neojačane uzorke, je manje izražen. Entalpija egzotermne reakcije iznad $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ u atmosferi azota je manja kod elastomera sa punilima. Oblik DTG krivih za sve ojačane uzorke je sličan, ukazujući na istovetan mehanizam degradacije. Na osnovu toga, može se zaključiti da dodatak 1% *m/m* nanočestica (montmorilonita i bentonita) sa slojevitom strukturom stabilizuje morfologiju poliuretanskih materijala. Slično dejstvo stabilizacije dodatkom punila je uočeno i kod različitih vrsta poliuretana ojačanih česticama montmorilonita [138].

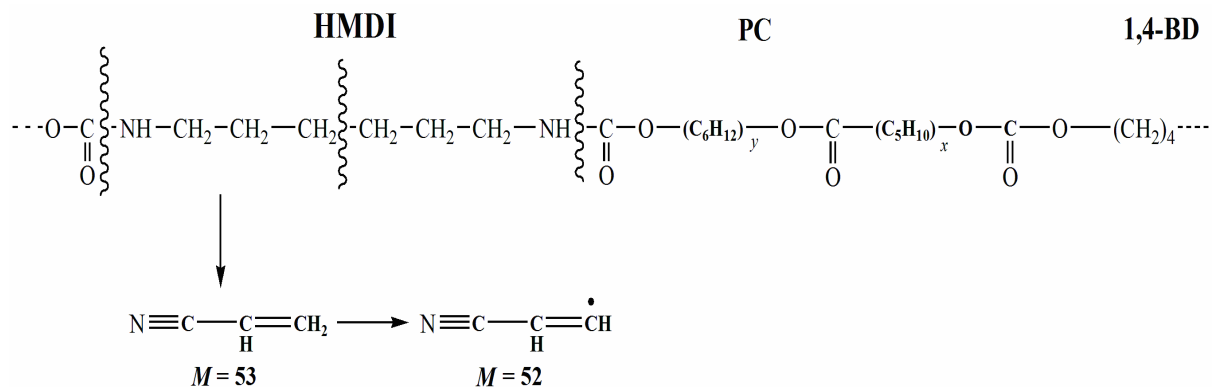
4.2.3. Termogravimetrijska–masena analiza (TG-MS) poliuretanskih materijala, dobijenih jednostepenim postupkom, primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže

U svim ispitivanim uzorcima segmentiranih termoplastičnih poliuretana u temperaturnom opsegu od 120 do 220 °C, mali neprekidni gubitak mase (< 2%) je zapažen. Da bi se razjasnilo poreklo gubitka mase, urađena je istovremena TG–MS analiza odabranih uzoraka segmentiranih poliuretana. Kod svih ispitivanih segmentiranih poliuretana u datom temperaturnom opsegu su registrovani proizvodi degradacije sa odnosom $m/z = 50$, 51 i 52 amu (unificirane jedinice atomske mase) sa opadajućim jačinom $50 > 52 > 51$ (slika 4.2.3.1.).



Slika 4.2.3.1. Fragmenti (m/z) uočeni u temperaturnom opsegu od 120 do 220 °C, u atmosferi helijuma, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.

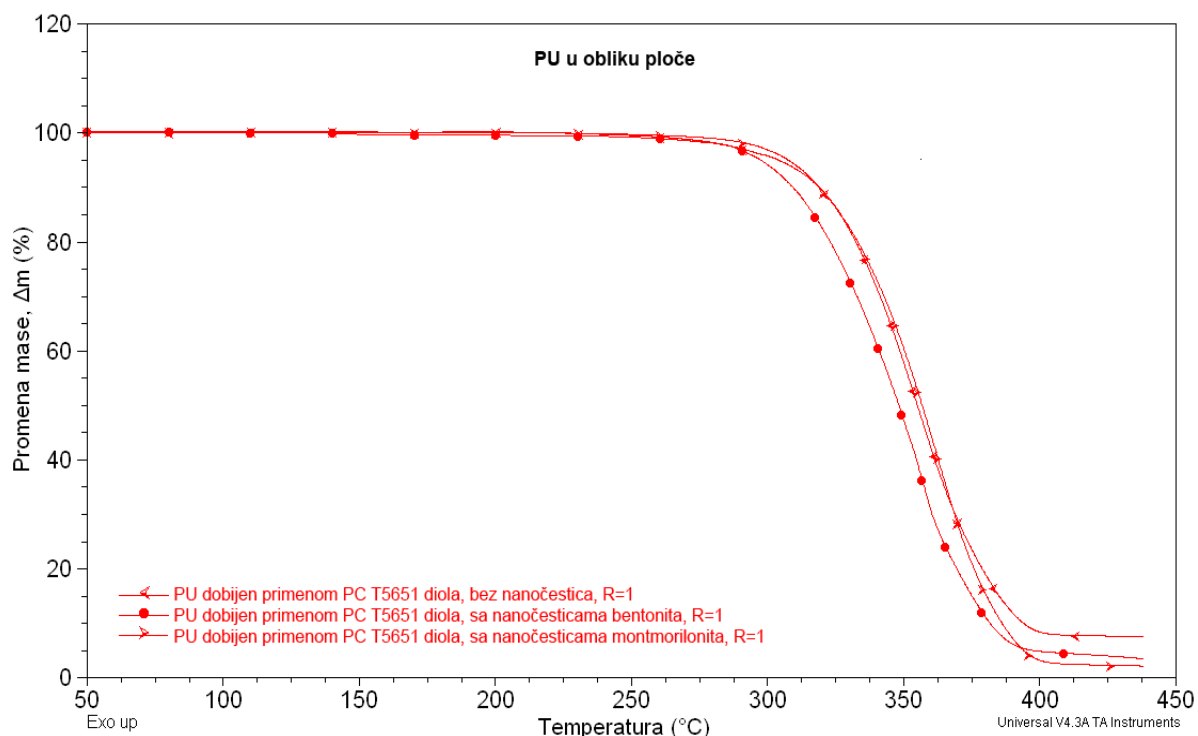
Na osnovu poznavanja polaznih komponenti za sintezu, uslova sinteze i strukture segmentiranih poliuretanskih elastomera, jedini mogući izvor zapaženog proizvoda degradacije predstavlja heksametilen-diizocijanat (HMDI), koji je u toku same sinteze dodat u višku od 5% (slika 4.2.3.2.).



Slika 4.2.3.2. Mogući mehanizam nastajanja proizvoda degradacije segmentiranih poliuretana, čija je registrovana molska masa iznosila $m/z = 50, 51$ i 52 .

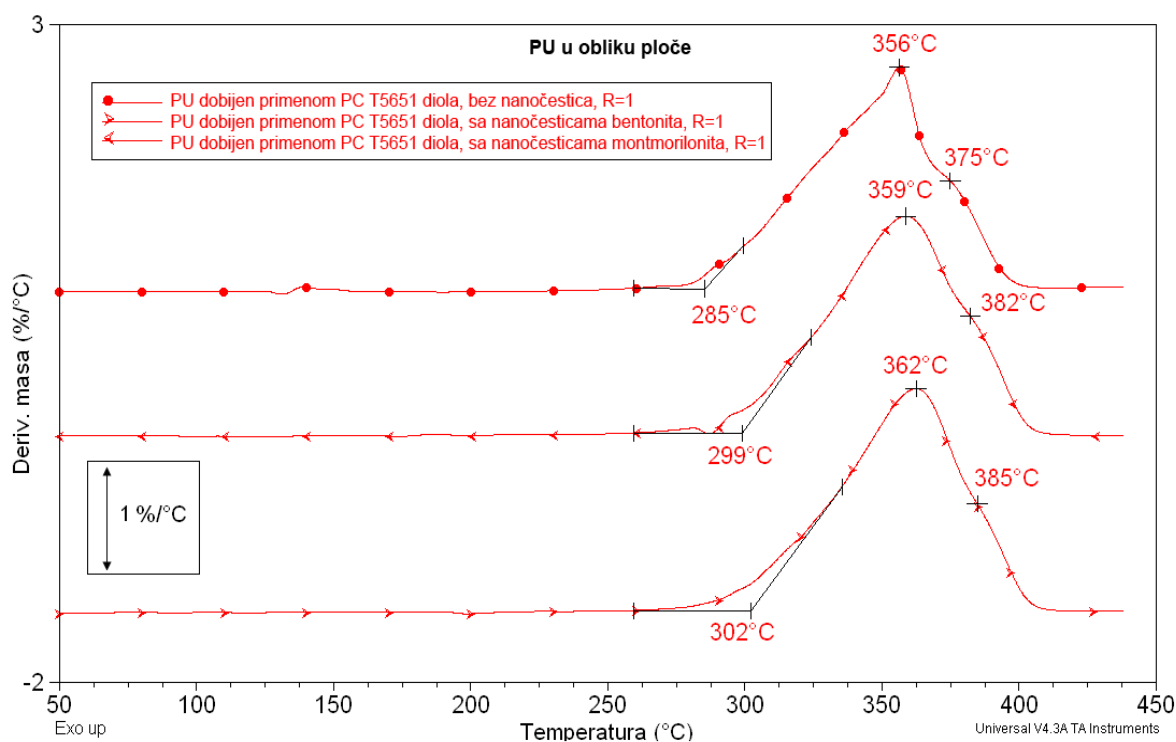
4.2.4. Toplotna degradacija poliuretanskih materijala, dobijenih postupkom prepolimerizacije, primenom polikarbonatnih diola

Uticaj punila na toplotno ponašanje nanokompozita, u obliku ploče, dobijenih postupkom prepolimerizacije, primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, je ispitivan za uzorke koji sadrže isti broj hidroksilnih grupa u polikarbonatnom diolu i u produživaču lanca ($R = 1$). Odgovarajuće TG krive su prikazane na slici 4.2.4.1.



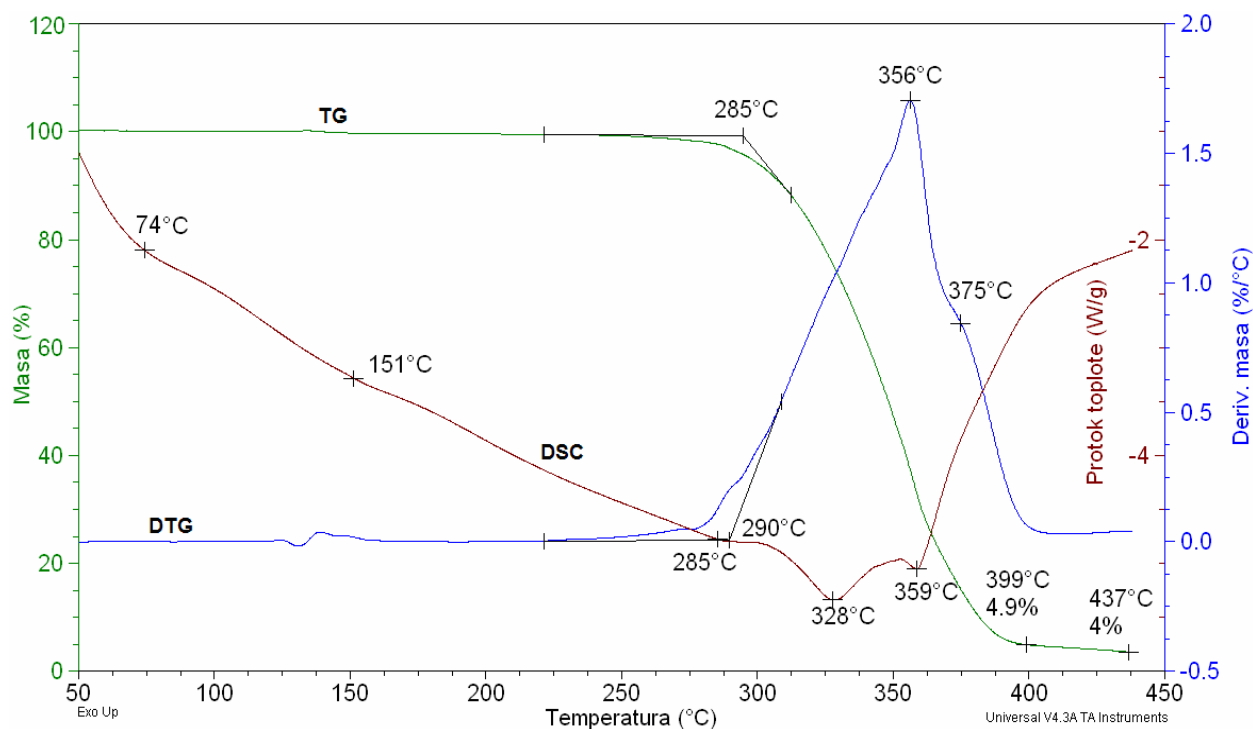
Slika 4.2.4.1. TG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku ploče, dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa nanočesticama, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

TG krive ukazuju da je razlaganje dobijenih poliuretana i hibridnih materijala postupkom prepolimerizacije u atmosferi azota jednostepeni proces. Međutim, budući da su DTG krive osjetljivije nego TG, za praćenje mehanizma degradacije pogodnije su DTG krive koje su za neojačane i ojačane poliuretanske ploče prikazane na slici 4.2.4.2.

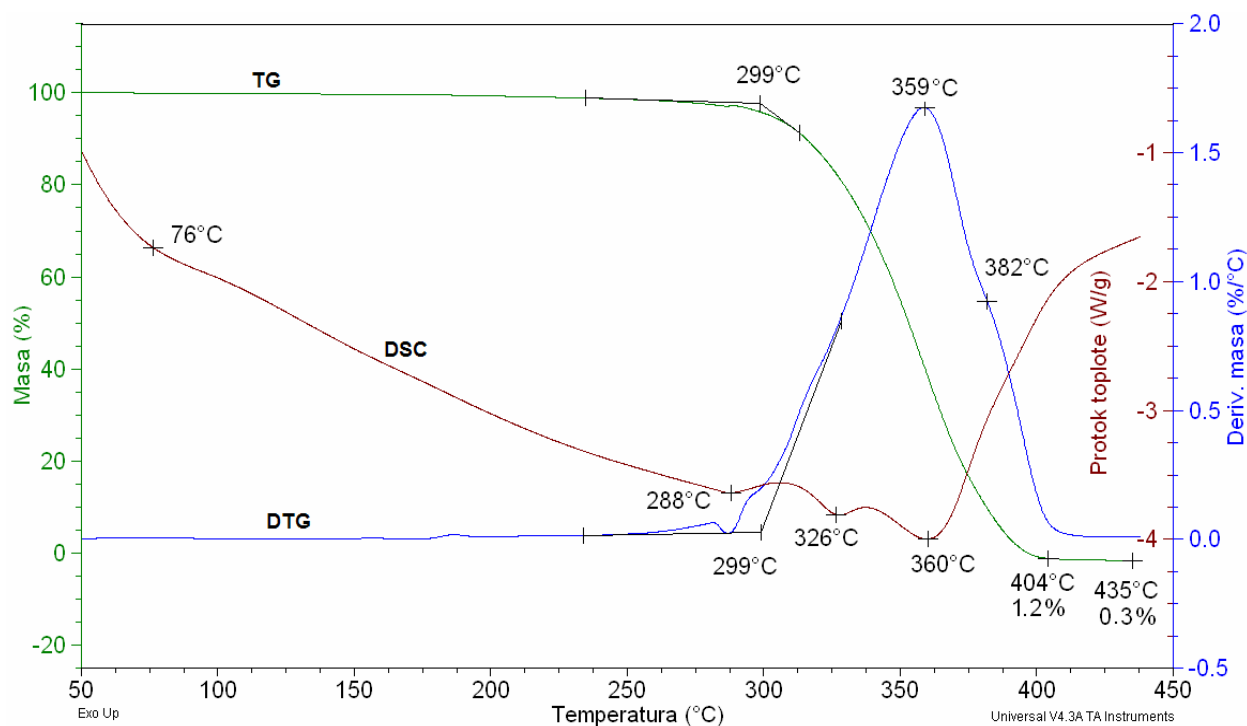


Slika 4.2.4.2. DTG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku ploče, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa nanočesticama, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min , u atmosferi azota.

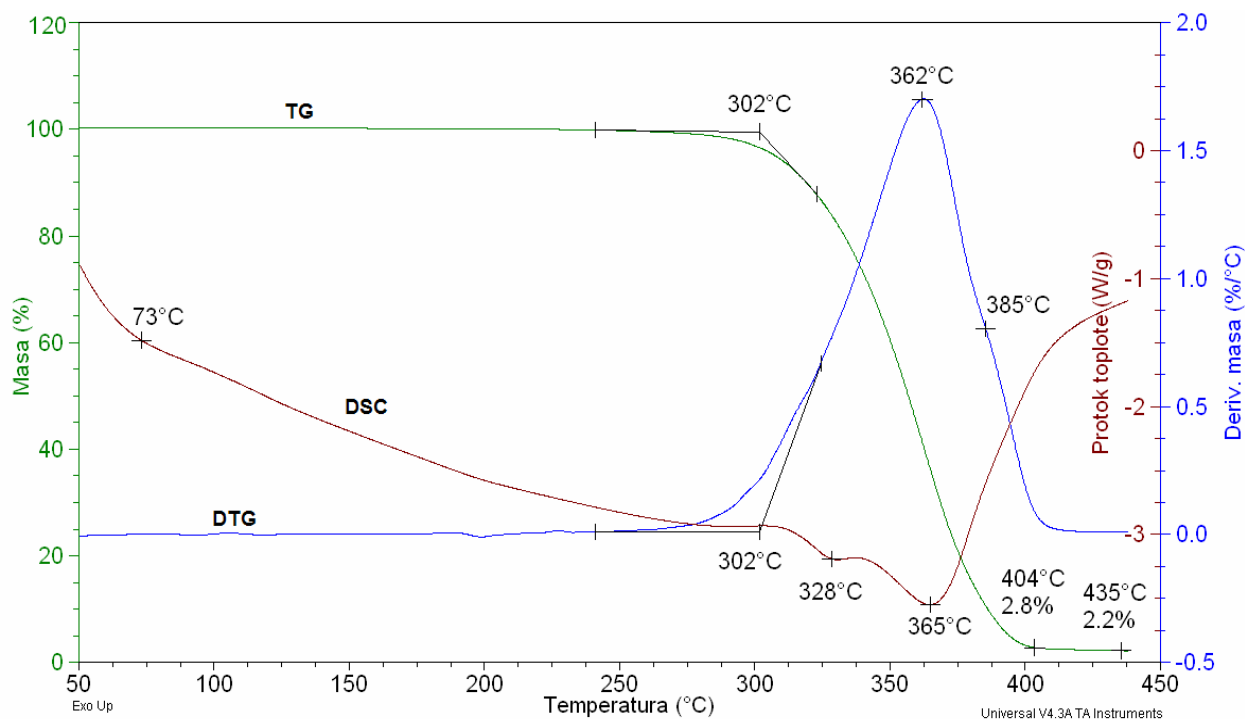
Na osnovu DTG krivih može se zaključiti da je proces degradacije segmentiranih poliuretanskih ploča, dobijenih metodom prepolimerizacije isti kao i kod poliuretanskih materijala sintetisanih jednostepenim postupkom. Proces se odvija istovremeno i ne mogu se razdvojiti. Prvi korak i kod njih predstavlja najverovatnije degradaciju tvrdih segmenata (razdvajanje uretanskih veza). Na slikama 4.2.4.3., 4.2.4.4. i 4.2.4.5. date su istovremene TG/DTG i DSC krive sintetisanih poliuretana u obliku ploče, bez nanočestica, sa $1\% m/m$ nanočestica bentonita i sa $1\% m/m$ nanopunila montmorilonita, redom.



Slika 4.2.4.3. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku ploče, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez nanočestica, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.



Slika 4.2.4.4. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku ploče, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa nanočesticama bentonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

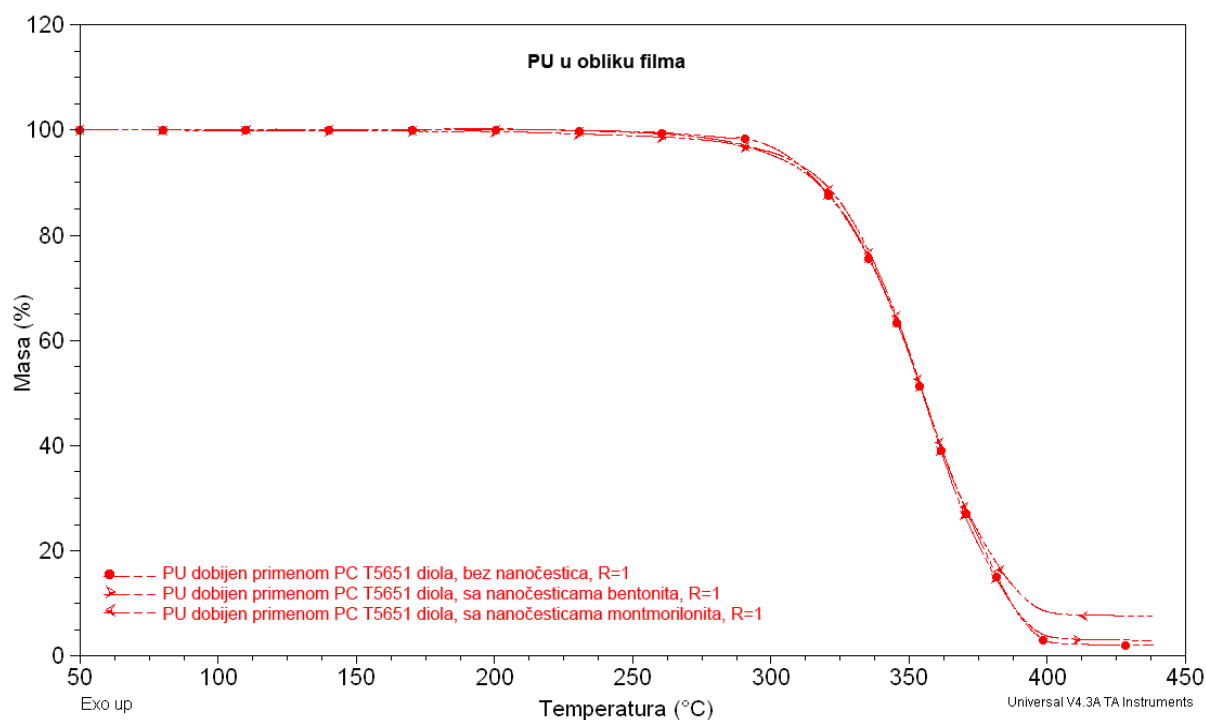


Slika 4.2.4.5. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku ploče, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa nanočesticama montmorilonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

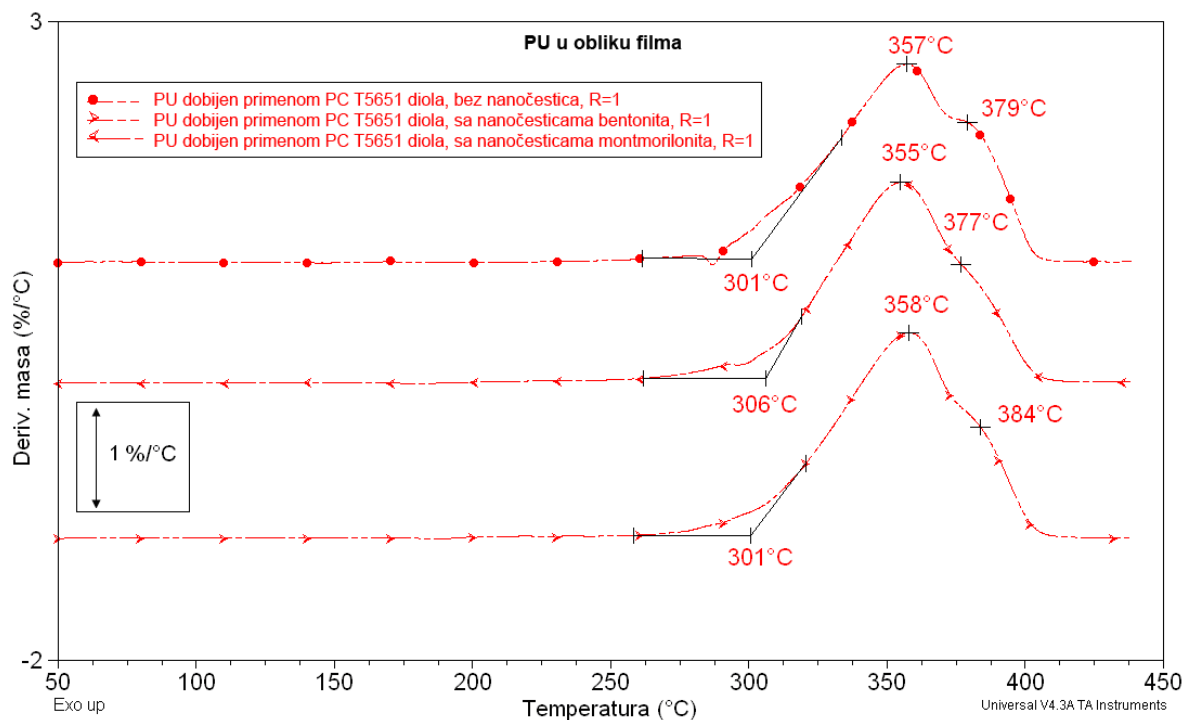
Temperatura početka degradacije neojačanog segmentiranog poliuretana, u obliku ploče, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, iznosi $285\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dodatkom $1\% m/m$ organski modifikovanih nanočestica gline, početna temperatura degradacije punjenih poliuretana raste: kod poliuretanskih nanokompozita sa nanočesticama bentonita iznosi $299\text{ }^{\circ}\text{C}$, a kod hibridnih materijala sa nanočesticama montmorilonita $303\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperature maksimalne brzine toplotne degradacije su takođe pomerene ka višim vrednostima u odnosu na istu temperaturu nepunjenog elastomera ($356\text{ }^{\circ}\text{C}$). Za poliuretanske elastomere, dobijene postupkom prepolimerizacije, u rastvaraču tetrahidrofuranu, ojačane sa $1\% m/m$ nanočestica bentonita, ova temperatura iznosi $359\text{ }^{\circ}\text{C}$, a za hibridne materijale sa istim udelom nanopunila montmorilonita, temperatura maksimuma DTG krive iznosi $362\text{ }^{\circ}\text{C}$. Oblik DTG krivih za sve ojačane uzorke je sličan, i prevoj (rame) koje se javlja na oko $380 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ nije tako izrazit kao na DTG krivama poliuretanskih elastomera bez punila, ukazujući na istovetan mehanizam degradacije. Reakcija postaje egzotermna iznad $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ u atmosferi azota, a entalpija reakcije za elastomere sa punilima je slična jačini reakcije za elastomer u obliku ploče bez nanopunila.

Na osnovu DTG krivih poliuretanskih nanokompozita u obliku ploče, dobijenih različitim postupcima sinteze (u masi i u rastvoru), može se zaključiti da dodatak 1% *m/m* nanočestica sa slojevitom strukturom značajnije stabilizuje morfologiju poliuretanskih hibridnih materijala u pomenutom obliku, koji su dobijeni postupkom prepolimerizacije. Razlog za to može biti rastvarač THF, koji u prvim koracima sinteze omogućava bolju reakciju između glina slojevite strukture i polimerne matrice (polikarbonatnog diola).

Na slici 4.2.4.6. prikazane su TG krive poliuretanskih elastomera, u obliku filma, koji su dobijeni postupkom prepolimerizacije, primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri istom broju hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola i iz produživača lanca ($R = 1$), a na slici 4.2.4.7., usled veće osetljivosti, date su DTG krive istih uzoraka.

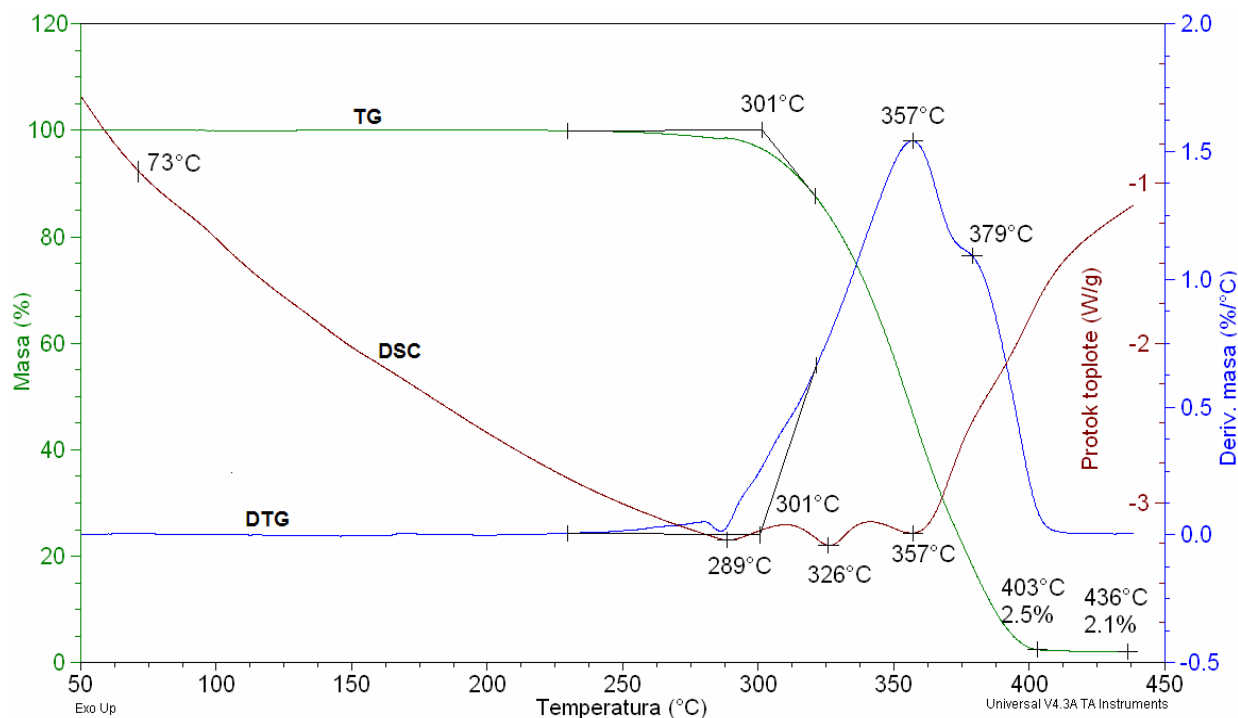


Slika 4.2.4.6. TG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa nanočesticama, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

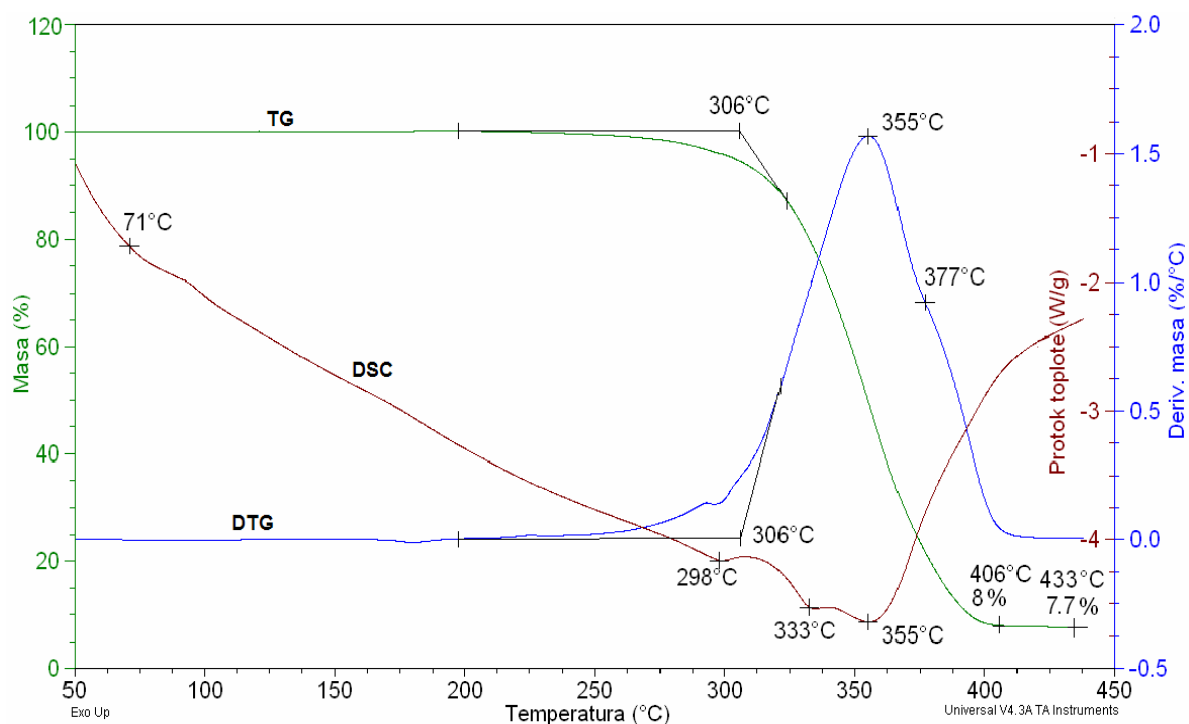


Slika 4.2.4.7. DTG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa nanočesticama, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

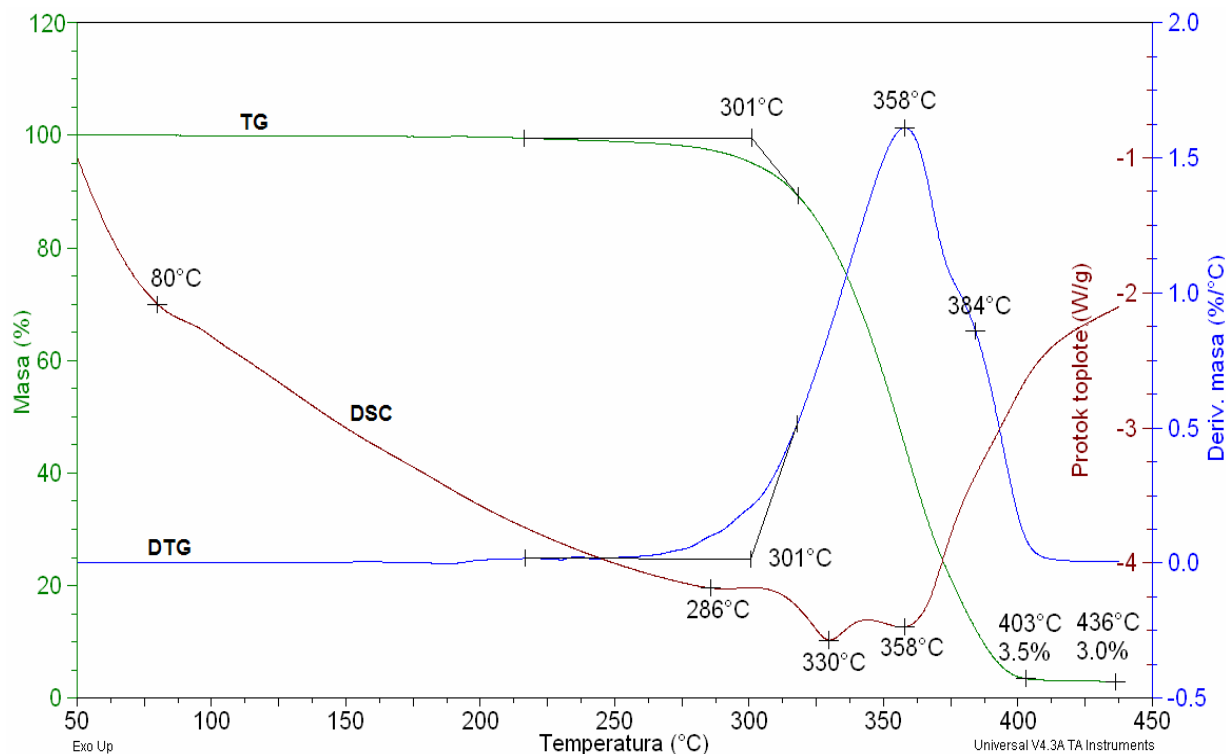
Na osnovu DTG krivih može se zaključiti da je degradacija ispitivanih segmentiranih poliuretana u obliku filma, dobijenih metodom prepolimerizacije slična kao i kod poliuretanskih filmova sintetisanih jednostepenim postupkom, sa istovremenim reakcijama razlaganja. Na slikama 4.2.4.8., 4.2.4.9. i 4.2.4.10., date su istovremene TG/DTG i DSC krive sintetisanih uzoraka poliuretanskih filmova, bez nanočestica, sa $1\% m/m$ nanočestica bentonita i sa $1\% m/m$ nanopunila montmorilonita, redom.



Slika 4.2.4.8. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez nanočestica, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.



Slika 4.2.4.9. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa nanočesticama bentonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

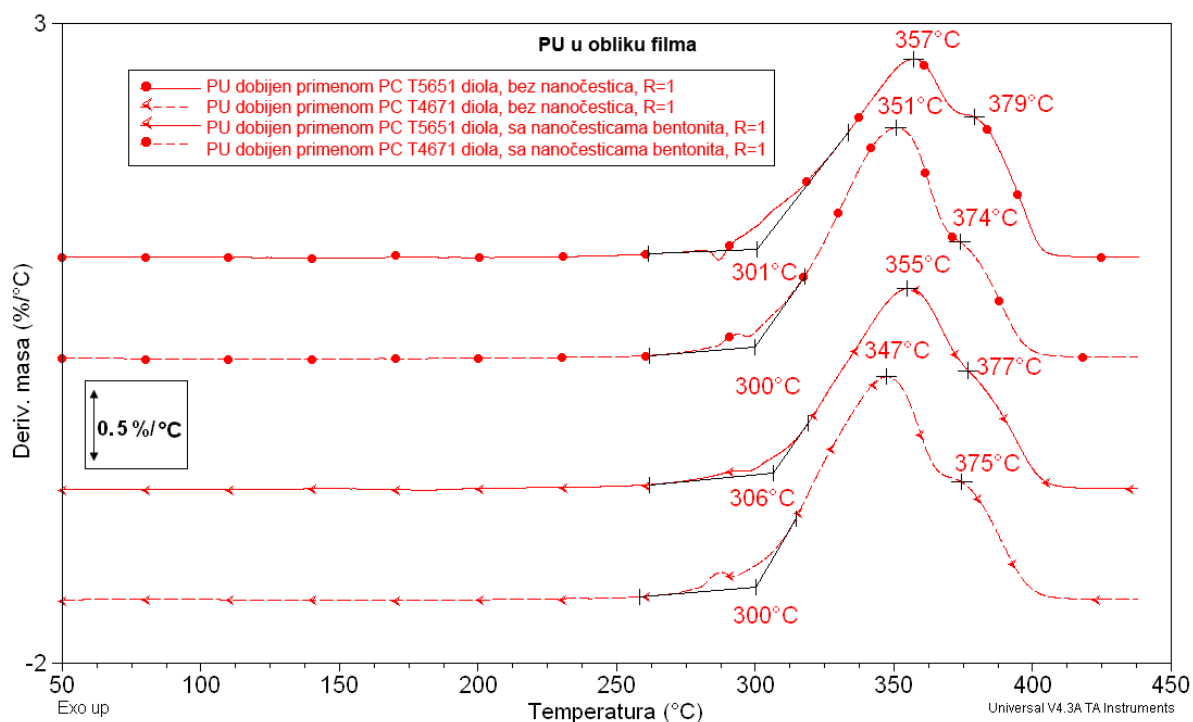


Slika 4.2.4.10. Istovremene TG/DTG i DSC krive segmentiranog poliuretanskog materijala, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa nanočesticama montmorilonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

Na osnovu DTG krivih može se zaključiti da uticaj dodatka nanočestica na toplotnu stabilnost poliuretanskih materijala dobijenih postupkom prepolimerizacije zavisi i od oblika uzorka. Kod hibridnih materijala u obliku filma, dodatak nanočestica ne uzrokuje bolje toplotno ponašanje, za razliku od istih uzoraka, dobijenih u obliku ploče. Početna temperatura degradacije nepunjenih i punjenih poliuretana se nalazi oko $303 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Maksimum DTG krivih za sve uzorke je na $356 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prema tome, dodatak 1% *m/m* organski modifikovanih nanočestica slojevite gline ne utiče na temperaturu maksimuma DTG krivih. Oblik DTG krivih za sve ojačane uzorke u obliku filma je sličan, i prevoj (rame), koji se javlja na oko $382 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ na DTG krivama poliuretanskih elastomera bez punila kao i kod uzoraka u obliku ploče, nije tako izrazit kod uzoraka sa punilom, ukazujući na istovetan mehanizam degradacije. Razlaganje do oko $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ u atmosferi azota je endotermno, a iznad te temperature postaje egzotermno. Oblik endoternog pika na DSC krivama poliuretanskih filmova dobijenih postupkom prepolimerizacije, u temperaturnom opsegu od 300 do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ je isto višestepni, ali se vrednosti minimuma endoterma javljaju na različitim temperaturama u poređenju sa endotermima na DSC krivama uzoraka u obliku ploče, u istom temperaturnom opsegu. Kod poliuretanskih filmova dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake

T5651 kao prekursora mreže postupkom prepolimerizacije, egzotermne reakcije iznad 400 °C za elastomere su slične jačine kod svih uzoraka u obliku ploče, bez nanopunila.

Da bi se utvrdio uticaj strukture lanca polikarbonatnog diola na toplotnu stabilnost ispitivanih poliuretanskih filmova sintetisanih postupkom prepolimerizacije, na slici 4.2.4.11. date su uporedne DTG krive poliuretanskih elastomera, koji su strukturirani primenom dve vrste polikarbonatnih diola, sa različitim strukturnim jedinicama lanca.



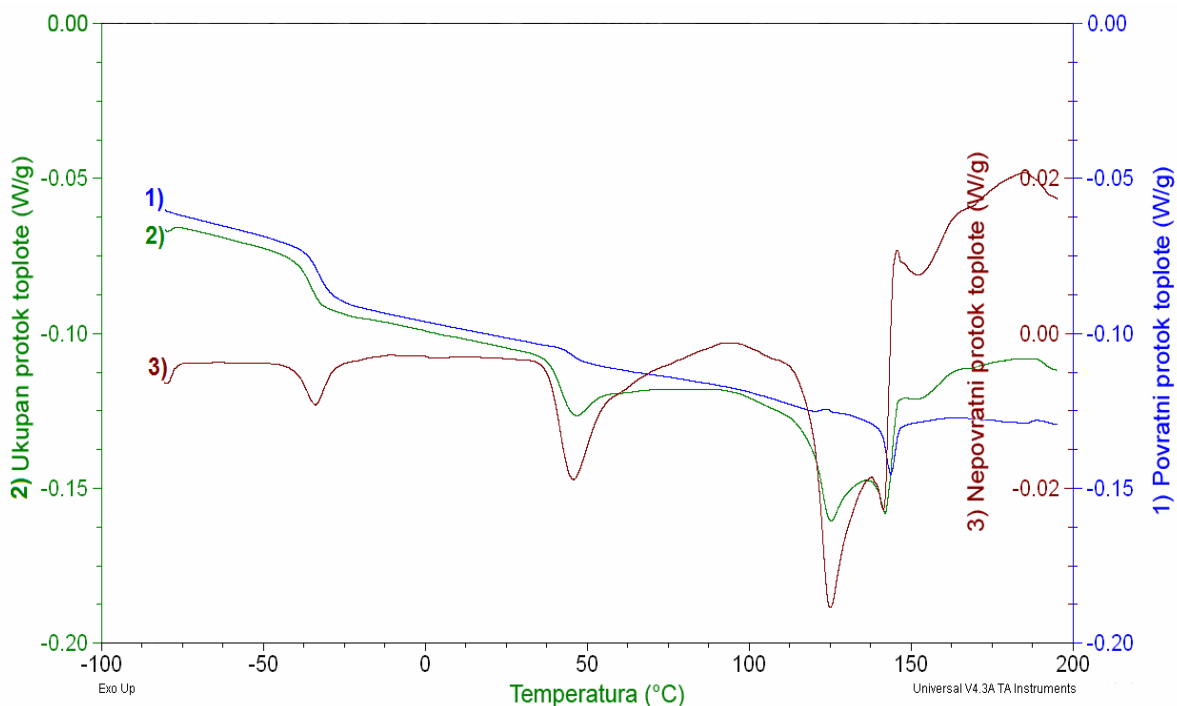
Slika 4.2.4.11. DTG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671, bez i sa nanočesticama bentonita, pri istom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca ($R = 1$), pri brzini zagevanja od 20 °C/min, u atmosferi azota.

Toplotna stabilnost, tj. početna temperatura degradacije za sve poliuretane, dobijene postupkom prepolimerizacije primenom diola oznake T4671 kao prekursora, je slična kao i za uzorke dobijene od polikarbonatne komponente oznake T5651. Početna temperatura degradacije poliuretanskih filmova dobijenih metodom prepolimerizacije iznosi oko 300 °C, sa odgovarajućom temperaturom maksimuma od 351 °C. Prevoj (rame) se javlja na temperaturi od 374 °C. Dodatak nanočestica bentonita ne poboljšava toplotnu stabilnost poliuretanskih hibridnih materijala u obliku filma. Razlog tome može biti prenos toplote koji je kroz film ujednačeniji u odnosu na prenos toplote kroz ploču.

4.2.5. Toplotna svojstva segmentiranih poliuretana i hibridnih materijala, ispitivana primenom MDSC metode

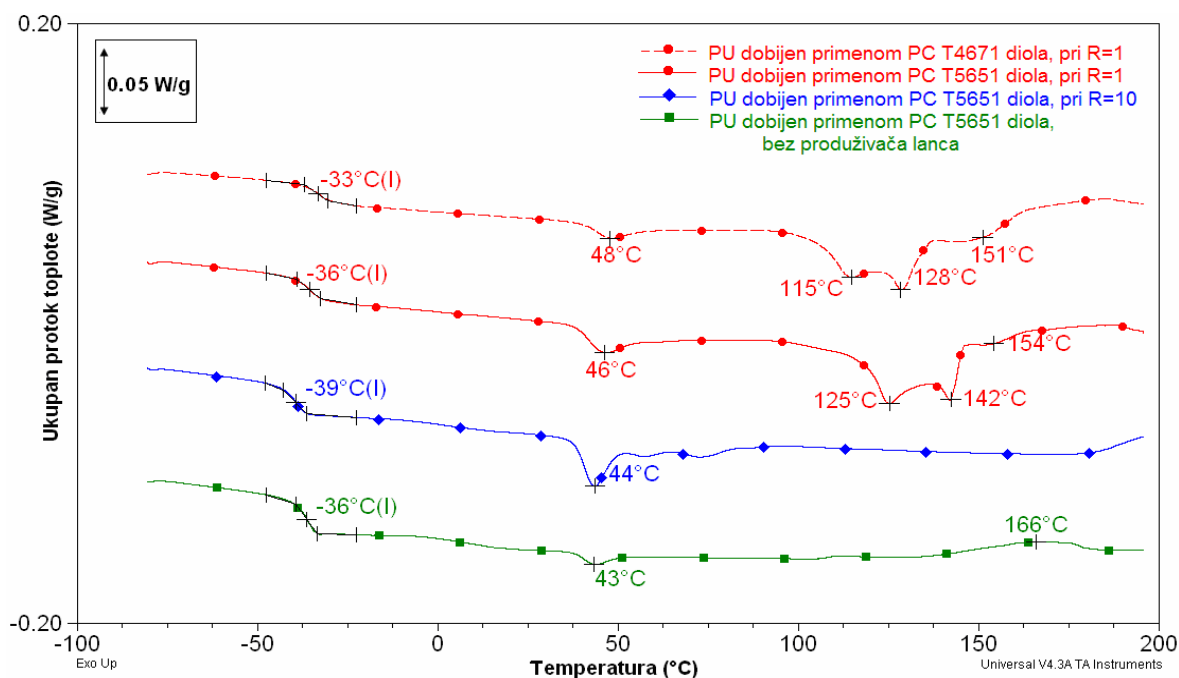
Modulovana diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (MDSC) se često primenjuje za proučavanje mešljivosti polimernih blendi, fizičkog starenja, kao i za ispitivanje faznog razdvajanja segmentiranih polimera [139]. MDSC analiza daje veoma važne podatke zahvaljujući mogućnosti razdvajanja povratnog i nepovratnog signala toplotnog fluksa u zavisnosti od temperature. Analizom MDSC krivih dobijaju se važne informacije o oblasti prelaska u staklasto stanje, topljenju i kristalizaciji [140, 29]. Na osnovu toga, razumno je očekivati da se primenom MDSC metode mogu dobiti detaljni podaci o pokretljivosti lanaca tokom izlaganja polimera povišenoj temperaturi. Primenom MDSC eksperimenata, morfološke promene, koje se kod segmentiranih termoplastičnih poliuretana javljaju u toku zagrevanja, su proučavane prethodnih 20 godina [42]. Kod poliuretana čija struktura ne sadrži puno kristalnih oblasti (udeo tvrdih segmenata je manji od 50%), mogu se uočiti tri tipična prelaza na MDSC krivama u temperaturnom opsegu od -80 do 190 °C. Prelaz uočljiv između -70 i -30 °C odgovara oblasti prelaska u staklasto stanje mekih segmenata. Druge fazne transformacije predstavljene su pojavom jednog endotermnog pika u temperaturnom opsegu od 35 do 70 °C i višestrukih endoterma u opsegu od $100 - 190$ °C. U literaturi postoje brojna istraživanja i tumačenja porekla ovih endoterma [42]. Velankar i Cooper su pokazali da se prvi endoterm može pripisati topljenju mekih segmenata, a druga temperaturna oblast, u kojoj se javlja više endoterma, predstavlja topljenje tvrdih segmenata i raskidanje vodoničnih veza [60]. Signal toplotnog protoka dobijen MDSC metodom koristeći sinusoidalni profil zagrevanja se lako može razdvojiti u povratni i nepovratni prelaz.

Primenom MDSC metode ispitivana su toplotna svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala dobijenih jednostepenim postupkom sinteze, u obliku filmova i ploča. Tipičan primer MDSC eksperimenta, za poliuretanski elastomer u obliku ploče, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$, dat je na slici 4.2.5.1., na kojoj je prikazan protok toplote u zavisnosti od temperature za ukupni proces, kao i za povratne i nepovratne prelaze.



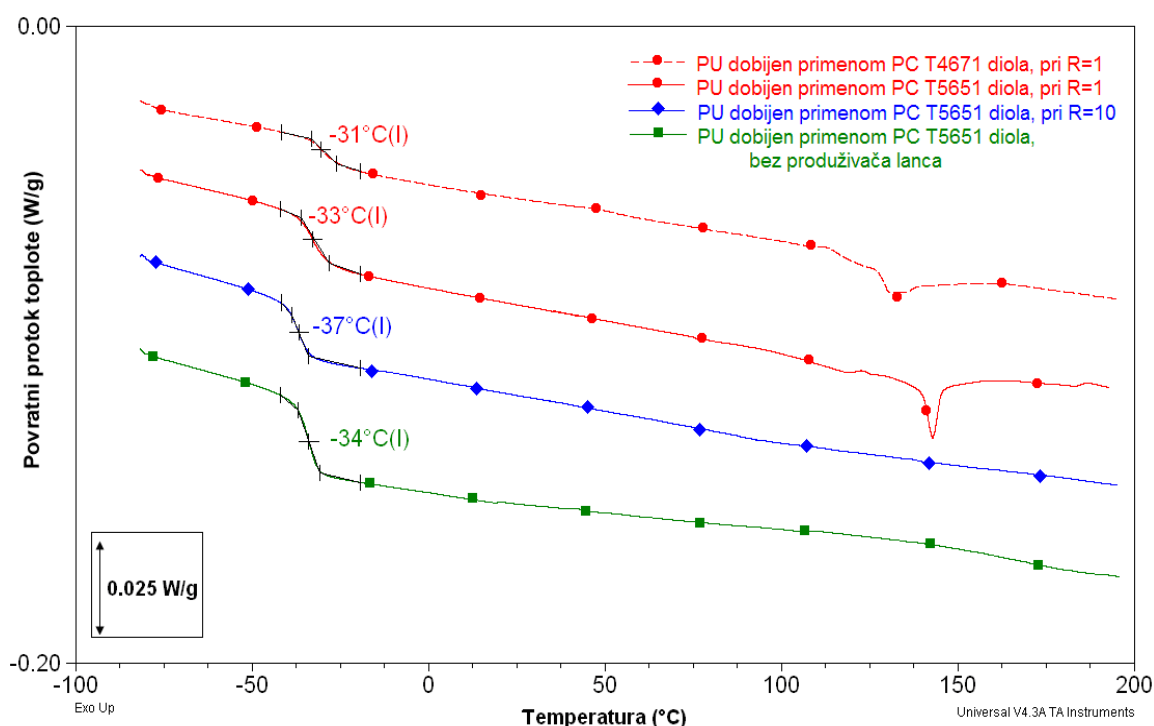
4.2.5.1. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

Ispitivana su toplotna svojstva poliuretana u obliku ploča koji sadrže različite udele tvrdih segmenata i koji su dobijeni primenom različitih vrsta polikarbonatnih diola, i njihove tipične MDSC krive ukupnog protoka toplote su date na slici 4.2.5.2.

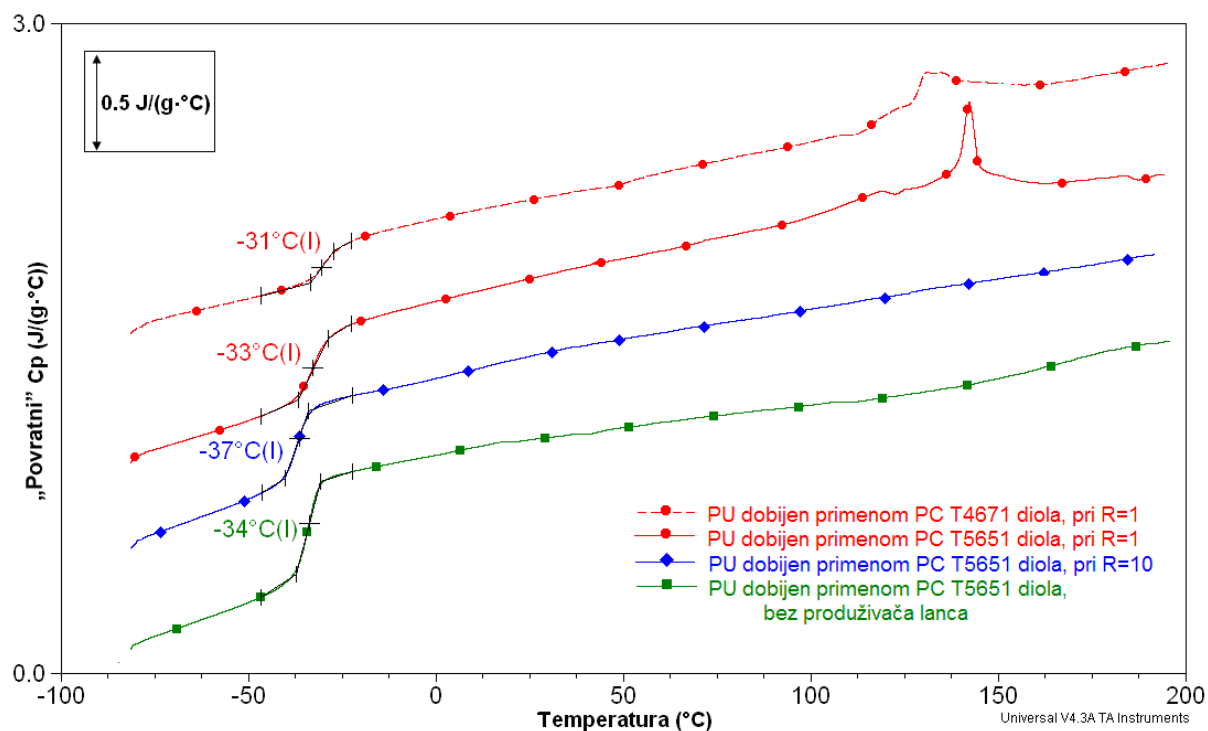


4.2.5.2. MDSC krive ukupnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploče, koji su dobijeni primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

Sa krivih ukupnog protoka toplote određena je oblast prelaska u staklasto stanje mekih segmenata između -40 i -20 °C. Uočen je jedan endotermni pik u temperaturnoj oblasti od 35 do 60 °C i tri visokotemperaturna endotermna pika u oblasti od 90 do 160 °C. Da bi se objasnilo poreklo ovih faznih transformacija neophodno je detaljnije izučiti krive povratnog i nepovratnog protoka toplote. Na slici 4.2.5.3. date su MDSC krive povratnog protoka toplote poliuretanskih elastomera dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata, a na slici 4.2.5.4. data je zavisnost „povratnog“ toplotnog kapaciteta, očitano sa krive zavisnosti povratnog protoka od temperature, za istu seriju ispitivanih poliuretana.



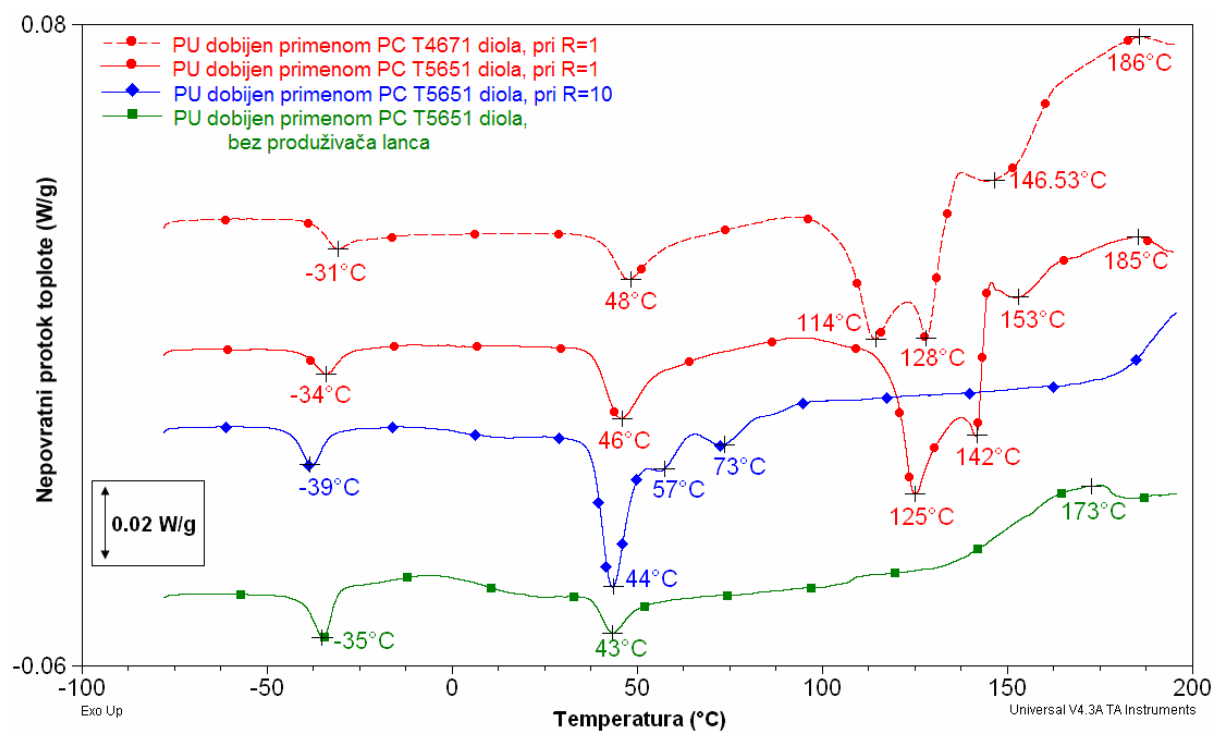
Slika 4.2.5.3. MDSC krive povratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploča, dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.



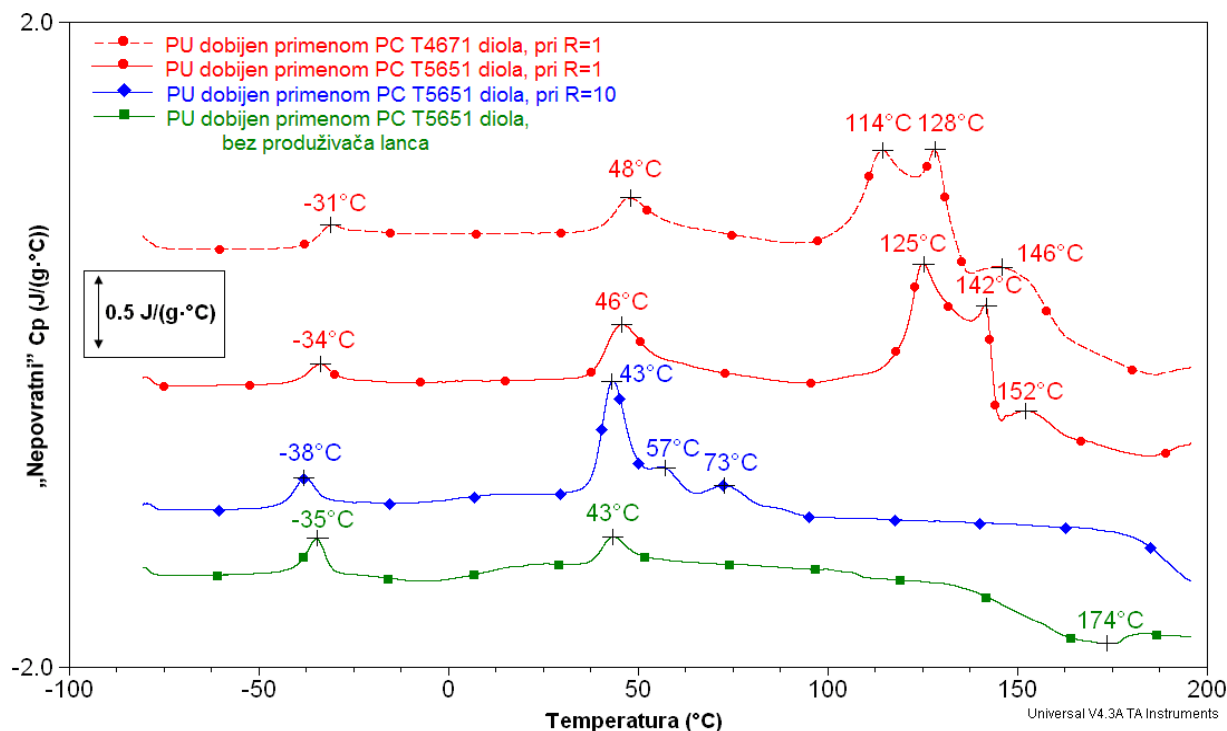
Slika 4.2.5.4. MDSC krive „povratnog“ toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploče, dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.

Tipični prelazi koji se mogu zapaziti na krivoj povratnog protoka toplote i toplotnog kapaciteta su staklasti prelaz i topljenje kristalnih oblasti. Na osnovu slika 4.2.5.3. i 4.2.5.4. može se zaključiti da T_g mekih segmenata iznosi -34 ± 3 °C. Neznatan uticaj udela tvrdih segmenata i razlike u strukturi lanca polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671 na T_g je u skladu sa očekivanjima, jer ova vrednost zavisi isključivo od molske mase mekih segmenata [29], koja za obe vrste polikarbonatne komponente iznosi oko 1000. Na krivama povratnog protoka toplote i „povratnog“ toplotnog kapaciteta (slike 4.2.5.3. i 4.2.5.4.), za uzorke kod kojih je prisutan mali udeo tvrdih segmenata, ($R = 10$ i bez produživača lanca) nisu uočena tri visokotemperaturna endotermna pika u oblasti od 90 do 160 °C, karakteristična za elastomere koji imaju veći udeo tvrdih segmenata (31% m/m , $R = 1$). Postojanje tri visokotemperaturna endoterma u pomenutom opsegu su povezana sa procesom topljenja tvrdih segmenata i početka nestajanja vodoničnih veza kao čvorova fizičkog umreženja. Postojanje višestapnog topljenja zavisi od veličine segmenata i različitog stepena kristalnosti strukture. Temperature ovih pikova su pomerene ka nešto višim vrednostima za poliuretane strukturirane primenom diola oznake T5651, u odnosu na temperature endoterma za uzorak dobijen primenom diola oznake T4671, sa istim udelom tvrdih segmenata (31% m/m). Ovo pomeranje temperaturnog minimuma topljenja tvrdih oblasti poliuretana sa različitim polikarbonatnim komponentama

se objašnjava uticajem različite strukture lanca mekih segmenata. Višu temperaturu topljenja kristalnih oblasti imaju uzorci strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, čiji lanci sadrže isti broj pentanskih i heksanskih grupa, i na taj način utiču na pravilniju, a samim tim i toplotno stabilniju strukturu segmentiranih poliuretanskih materijala. Endotermni efekat, koji je uočen na krivama ukupnog toplotnog protoka, u temperaturnom opsegu od 35 do 60 °C, na krivama zavisnosti povratnog protoka od temperature, nije zapažen. Radi dobijanja potvrde o poreklu pomenutog endotermnog pika na krivama ukupnog protoka, na slikama 4.2.5.5. i 4.2.5.6. su prikazane MDSC krive nepovratnog protoka toplote i „nepovratnog“ toplotnog kapaciteta poliuretanskih elastomera, koji su dobijeni primenom različitih polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata, redom.



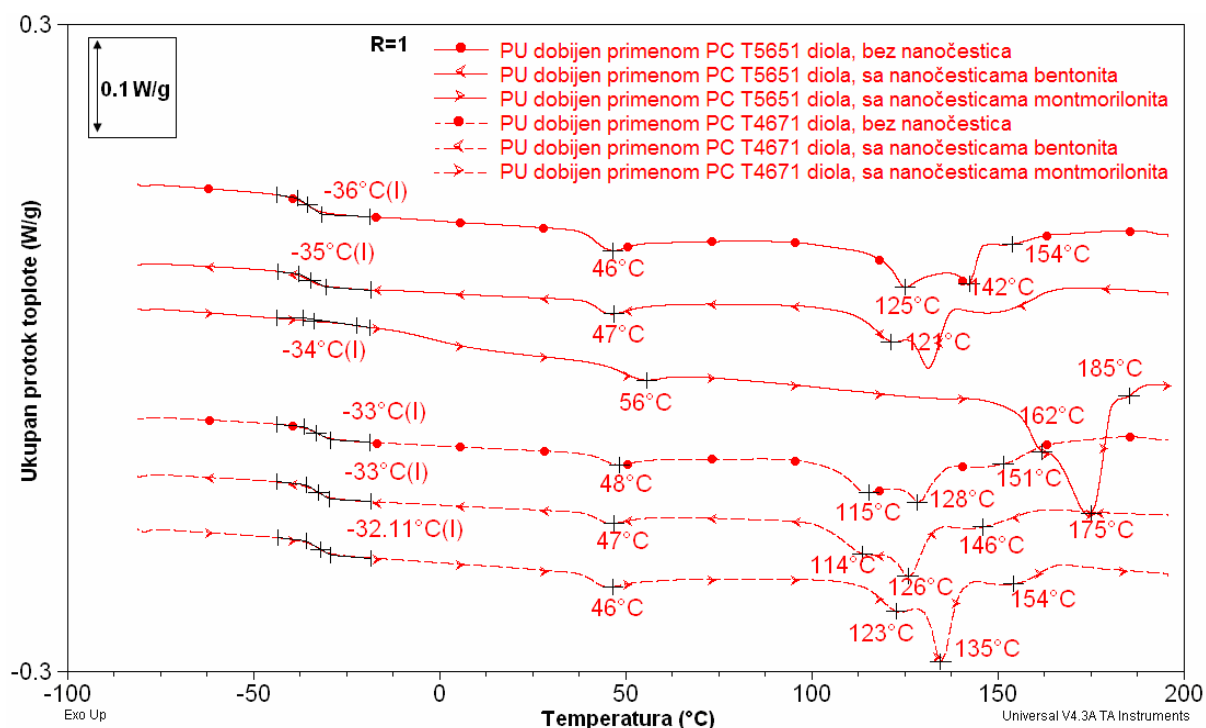
Slika 4.2.5.5. MDSC krive nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploče, dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.



Slika 4.2.5.6. MDSC krive „nepovratnog“ toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere sa različitim udelima tvrdih segmenata, u obliku ploče, dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.

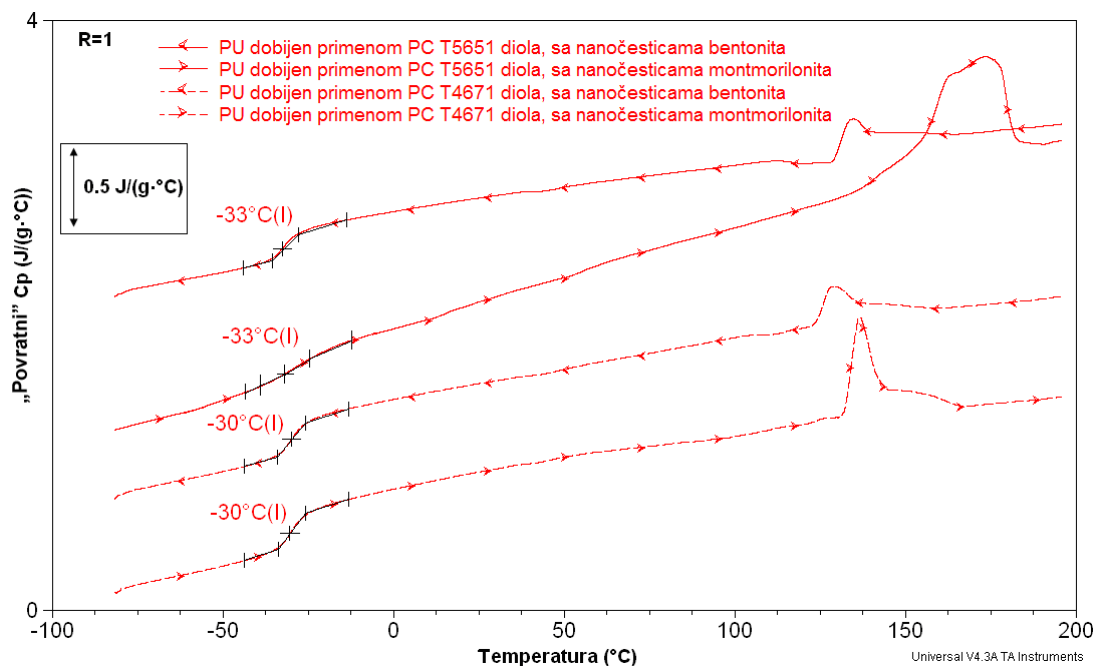
Prelazi koji se mogu zapaziti na osnovu nepovratnog signala protoka toplote su termodinamički nepovratne promene. Tipični nepovratni prelazi uključuju entalpijske relaksacije i degradaciju ispitivanog materijala. Na krivama zavisnosti nepovratnog protoka toplote i „nepovratnog“ toplotnog kapaciteta od temperature za sve ispitivane uzorke registrovan je endotermni efekat u temperaturnoj oblasti od 35 do 60 °C. Na osnovu toga može se zaključiti da u ovoj temperaturnoj oblasti dolazi do relaksacije mekih segmenata, odnosno, omekšavanja polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671. Takođe, uočljiv je i uticaj udela tvrdih oblasti na entalpiju relaksacije mekih segmenata. Poliuretanski elastomer u obliku ploče, dobijen primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa malim udelom tvrdih segmenata (17% *m/m*, $R = 10$), ima veću entalpiju omekšavanja u temperaturnoj oblasti od 35 do 60 °C, u iznosu od 8,7 J/g, u odnosu na entalpiju kod poliuretana strukturiranog primenom iste vrste diola, ali sa većim udelom tvrdih segmenata (31% *m/m*, $R = 1$), koja iznosi 4,9 J/g. To se i očekuje, jer se pretpostavlja da sa porastom udela mekog segmenta raste i entalpija omekšavanja ove komponente, tokom zagrevanja segmentiranog poliuretanskog elastomera.

MDSC metoda je primenjena i za ispitivanje uticaja dodatka 1% *m/m* organski modifikovanih glina na toplotna svojstva segmentiranih poliuretanskih nanokompozita, u obliku ploče, (slika 4.2.5.7.).

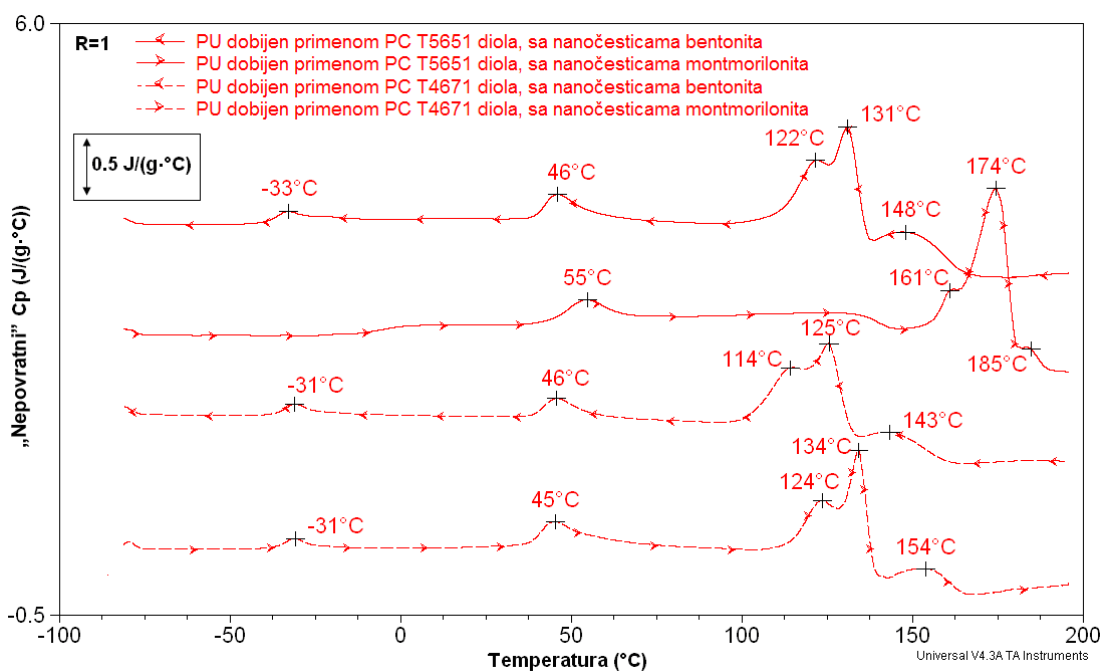


Slika 4.2.5.7. MDSC krive ukupnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za neojačane i ojačane poliuretanske elastomere, u obliku ploče, strukturirane primenom različitih polikarbonatnih diola, sa istim udelom tvrdih segmenata (31% *m/m*, $R = 1$), pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.

Na slici 4.2.5.8. date su MDSC krive „povratnog“ toplotnog kapaciteta hibridnih materijala dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola i dodatkom 1% *m/m* nanočestica organski modifikovanih punila. Radi ispitivanja uticaja nanočestica na oblast relaksacije lanaca mekih segmenata, na slici 4.2.5.9. prikazane su MDSC krive „nepovratnog“ toplotnog kapaciteta hibridnih materijala dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola i dodatkom 1% *m/m* nanočestica organski modifikovanih glina.



Slika 4.2.5.8. MDSC krive „povratnog“ toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, ojačane sa 1% *m/m* bentonita i montmorilonita, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.



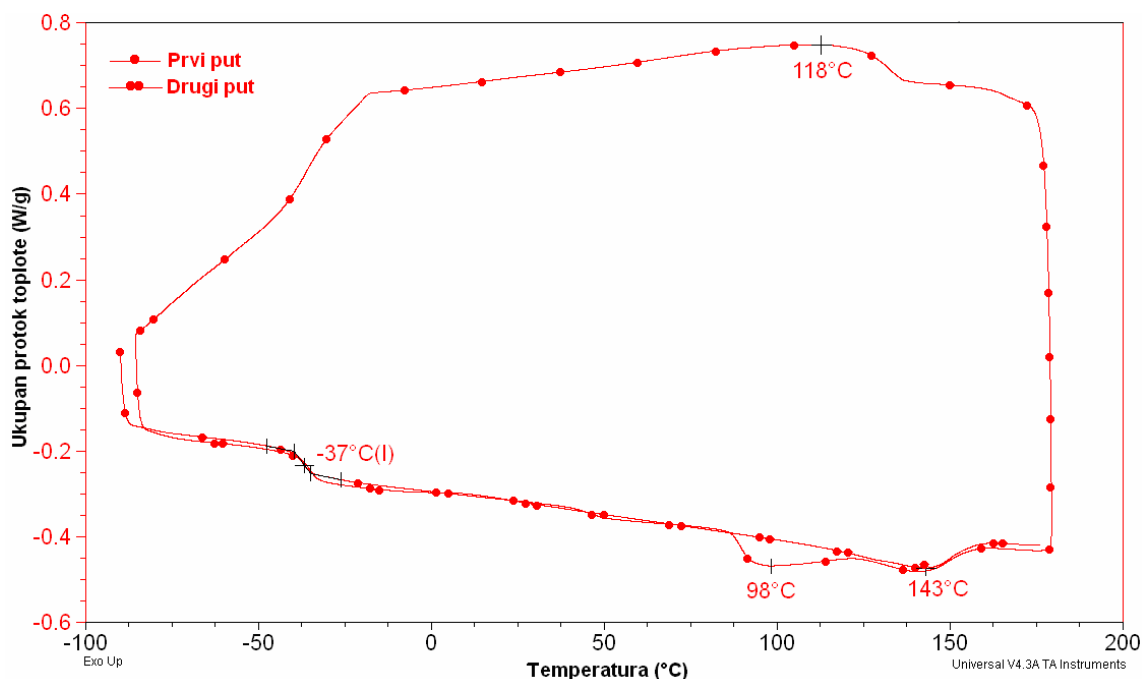
Slika 4.2.5.9. MDSC krive „nepovratnog“ toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature, za poliuretanske elastomere dobijene primenom različitih polikarbonatnih diola, ojačane sa 1% *m/m* bentonita i montmorilonita, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.

Na osnovu krivih zavisnosti „povratnog“ toplotnog kapaciteta od temperature, utvrđeno je da dodatak nanočestica ne utiče na promenu temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata T_g , ali utiče na pomeranje temperature topljenja tvrdih segmenata, koje je

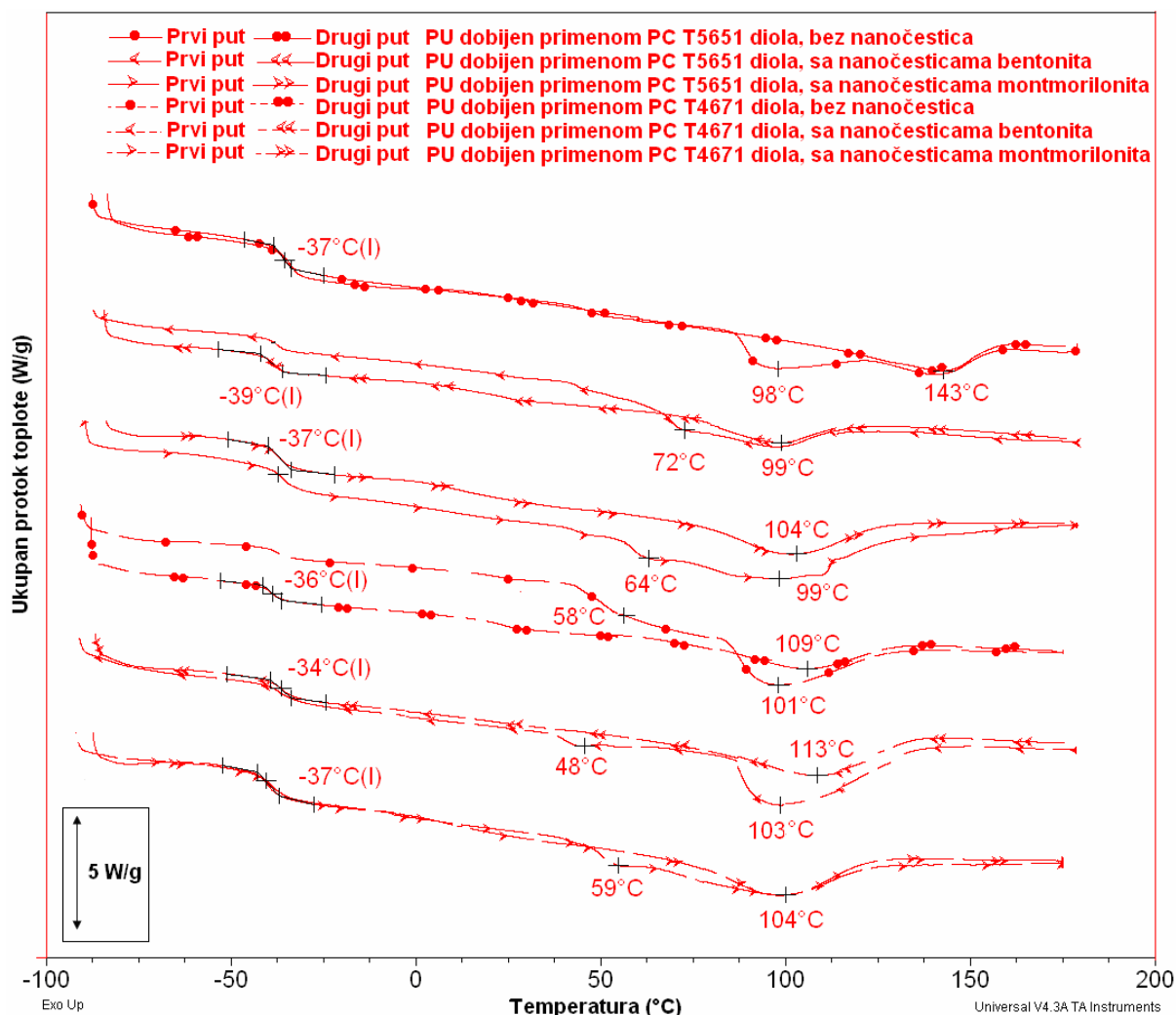
prouzrokovano smanjenjem uređenosti kristalnih oblasti. Posmatranjem procesa omekšavanja mekih segmenata poliuretanskih hibridnih materijala, može se ustanoviti da dodatak organski modifikovanih nanočestica ne utiče na temperaturu i entalpiju endoternog pika čije poreklo se objašnjava relaksacijom lanaca polikarbonatnih diola.

4.2.6. Toplotna svojstva segmentiranih poliuretana i hibridnih materijala, ispitivana primenom DSC metode

Primenom DSC metode praćen je kako način dobijanja neojačanih i ojačanih poliuretanskih elastomera utiče na njihova toplotna svojstva i fazne prelaze. Ispitivana je serija poliuretana u obliku filma, dobijena postupkom prepolimerizacije u rastvaraču tetrahidrofuranu (THF). Da bi se eliminisao uticaj mogućeg zaostalog tetrahidrofurana nakon umrežavanja na toplotno ponašanje, i da bi se izbrisala toplotna istorija, uzorci su prvo zagrevani do 180 °C, ohlađeni do -90 °C, a zatim ponovo zagrevani do iste temperature brzinom zagrevanja od 10 °C/min. Na slici 4.2.6.1. prikazana je DSC kriva zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, strukturiranog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez nanočestica. Na slici 4.2.6.2. date su DSC krive poliuretana i nanokompozita, na osnovu kojih je na krivama drugog zagrevanja, određena temperatura prelaska u staklasto stanje mekih segmenata T_g , kao i oblast topljenja tvrdih segmenata.



Slika 4.2.6.1. DSC krive zagrevanja i hlađenja segmentiranog termoplastičnog poliuretanskog filma, strukturiranog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$, u atmosferi azota.

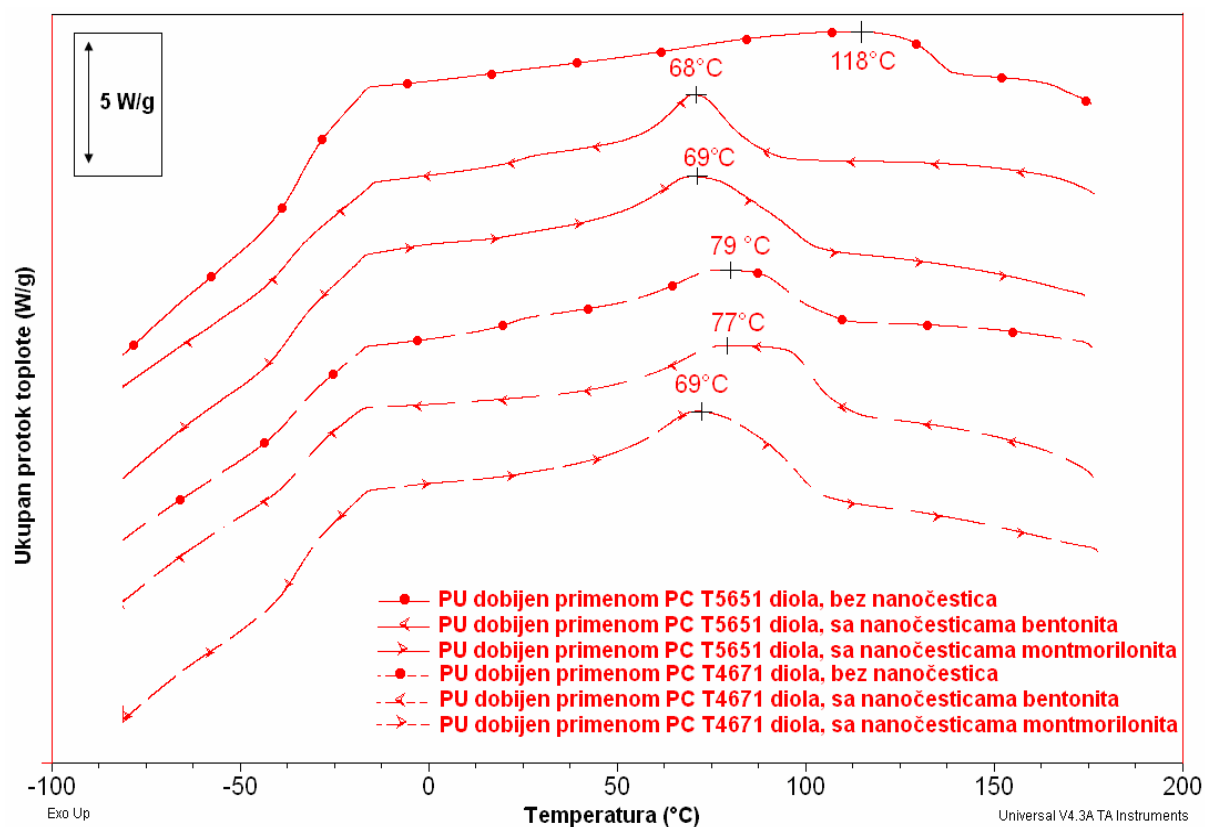


Slika 4.2.6.2. DSC krive zagrevanja, za segmentirane poliuretanske elastomere i nanokompozite, u obliku filma, pri $R = 1$, u atmosferi azota.

Može se zaključiti da temperatura prelaska u staklasto stanje mekih segmenata ne zavisi od postupka sinteze poliuretanskih elastomera dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola. Njena vrednost je određena nakon drugog zagrevanja i iznosi 36 ± 3 °C. Ovo se i očekivalo jer je molska masa obe polikarbonatne komponente ista i iznosi oko 1000. Na DSC krivama nekih uzoraka nakon prvog zagrevanja, može se uočiti endotermni pik u temperaturnoj oblasti od 50 do 75 °C, koji nestaje nakon naknadnog zagrevanja. Na osnovu toga može se pretpostaviti da ovaj endoterm odgovara isparavanju zaostalog rastvarača tetrahidrofurana čija temperatura isparavanja iznosi 79 °C. Na DSC krivama elastomera dobijenih postupkom prepolimerizacije, nema endotermnih pikova koji bi odgovarali topljenju tvrdih segmenata, a koji su karakteristični za topljenje tvrdih oblasti poliuretana sintetisanih jednostepenim postupkom. Takođe, endotermni pik na oko 48 °C, karakterističan za omekšavanje (relaksaciju) lanaca mekih segmenata elastomera dobijenih jednostepenim

postupkom sinteze, nije uočljiv na DSC krivama uzoraka sintetisanih postupkom prepolimerizacije. Pretpostavlja se da je razlog odsustva relaksacije mekih segmenata pri zagrevanju poliuretana to što su polimerni lanci u rastvaraču THF pokretljiviji i na taj način mogu da umreže već na sobnoj temperaturi.

Pošto su poliuretani strukturirani primenom polikarbonatnih diola termoplastični materijali, na krivoj hlađenja se može pratiti kristalizacija, tj. ponovno nastajanje vodoničnih veza, kao čvorova fizičkog umreženja. Na slici 4.2.6.3. date su DSC krive hlađenja za neojačane i ojačane uzorke, dobijene postupkom prepolimerizacije.

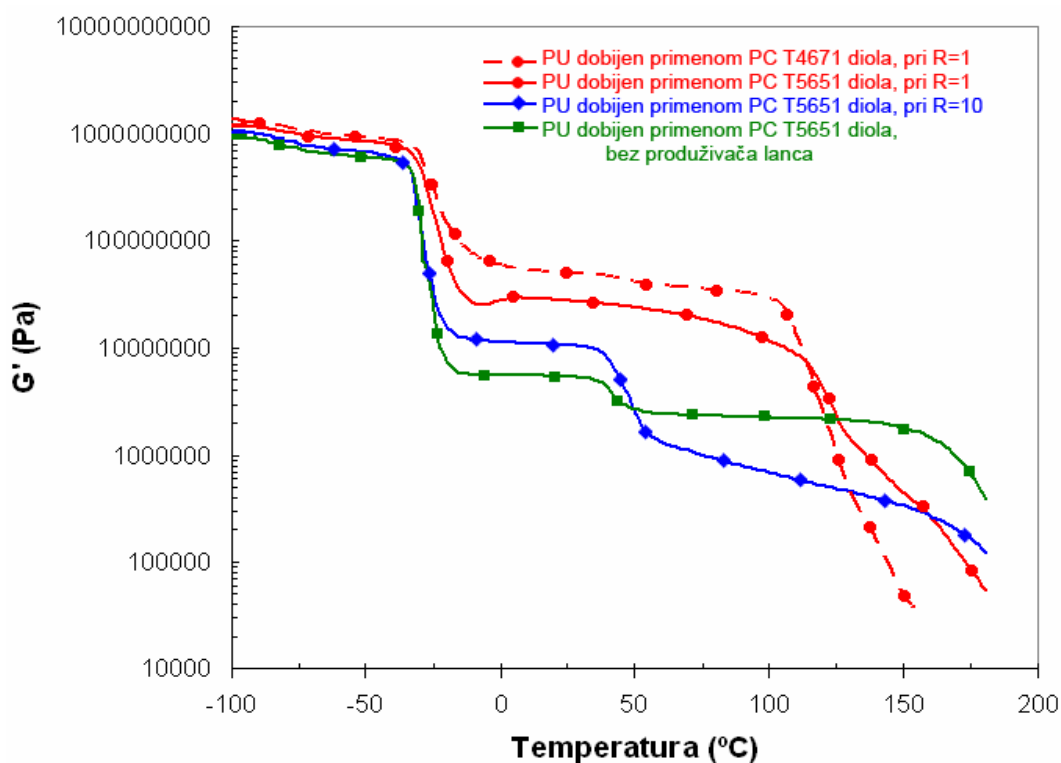


Slika 4.2.6.3. DSC krive hlađenja, za neojačane i ojačane segmentirane termoplastične poliuretane, dobijene postupkom prepolimerizacije, pri $R = 1$, u atmosferi azota.

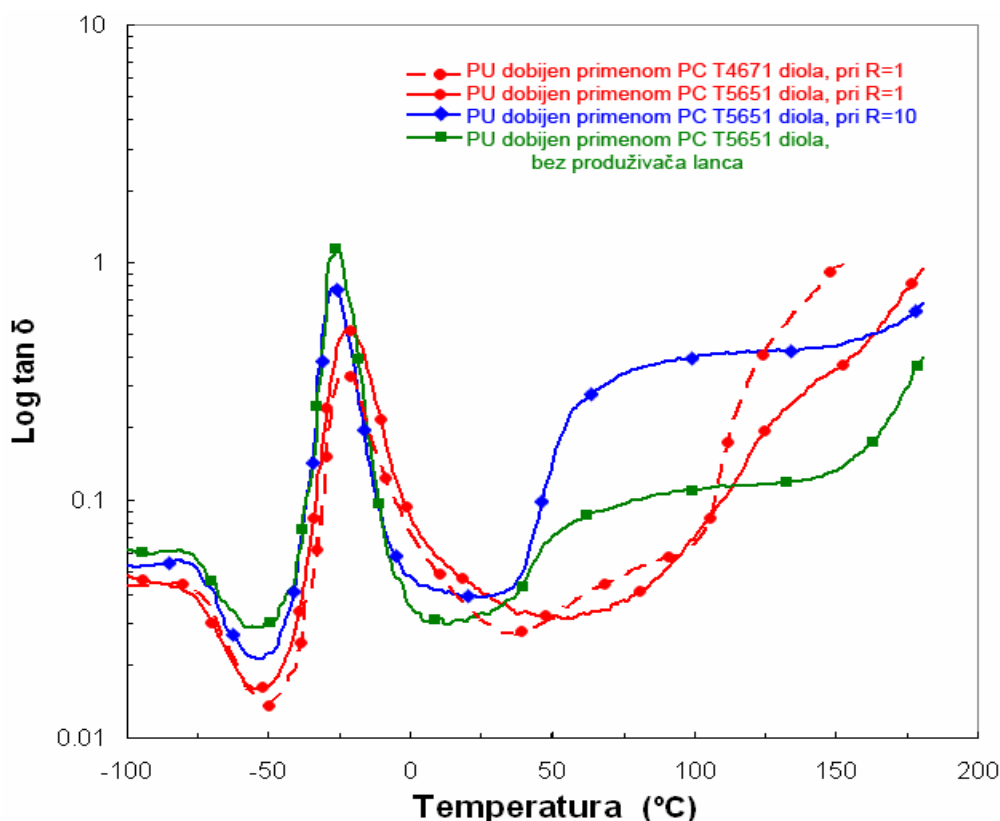
Na osnovu DSC krivih hlađenja, mogu se potvrditi termoplastična svojstva sintetisanih poliuretana, što je veoma značajno za mogućnost njihove ponovne prerade i primene. Početak nastajanja čvorova fizičkog umreženja se javlja na temperaturi od oko 100 °C, a maksimum pika kristalizacije tvrdih segmenata kao čvorova, iznosi oko 64 ± 6 °C. Takođe, na krivama hlađenja se može uočiti i prelaz iz gumolikog u staklasto stanje ispitivanih uzoraka u temperaturnom opsegu od -25 do -40 °C.

4.2.7. Dinamičko-mehanička svojstva segmentiranih poliuretana i hibridnih materijala

U cilju razumevanja odnosa struktura – svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera u obliku ploča dobijenih primenom polikarbonatnih diola kao prekursora, izvedena je dinamičko-mehanička analiza. Pomoću nje, određena su toplotna i mehanička svojstva ovih materijala koja proističu iz njihove fizičke i hemijske strukture. Na slici 4.2.7.1. prikazan je uticaj strukture polikarbonatnih diola, kao i udela tvrdih segmenata na modul akumulacije G' neojačanih elastomera. Na slici 4.2.7.2. data je zavisnost logaritma mehaničkog faktora gubitaka od temperature, za segmentirane poliuretane dobijene primenom obe vrste polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata.



Slika 4.2.7.1. Krive zavisnosti modula akumulacije G' od temperature za segmentirane poliuretanske elastomere dobijene primenom obe vrste polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata.

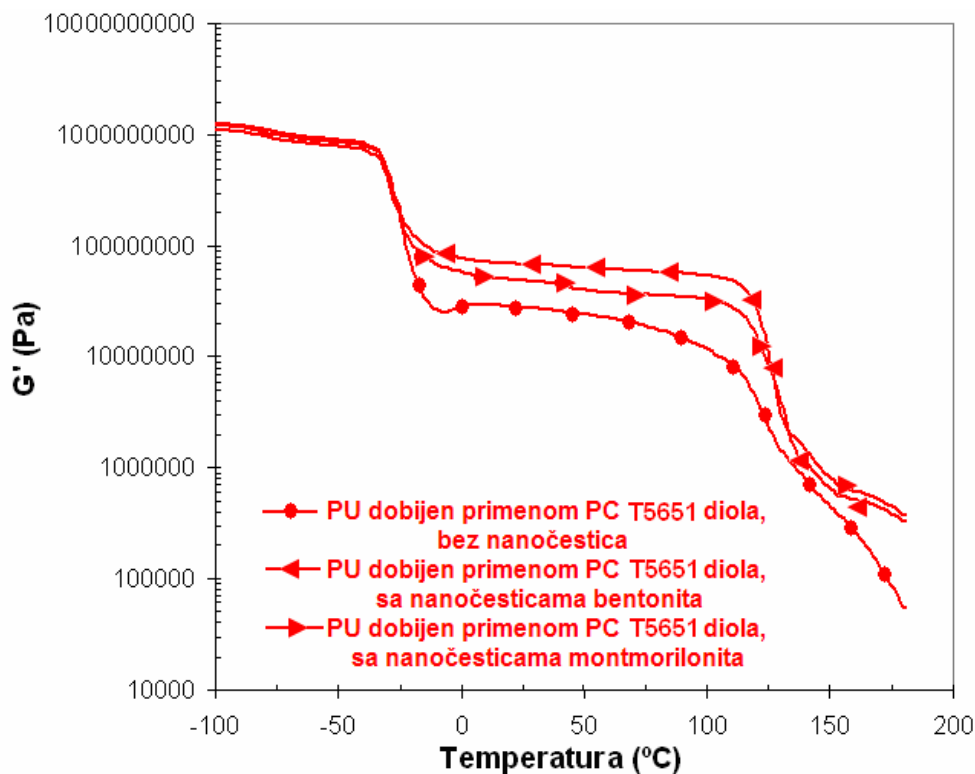


Slika 4.2.7.2. Krive zavisnosti logaritma mehaničkog faktora gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature za segmentirane poliuretanske elastomere dobijene primenom obe vrste polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata.

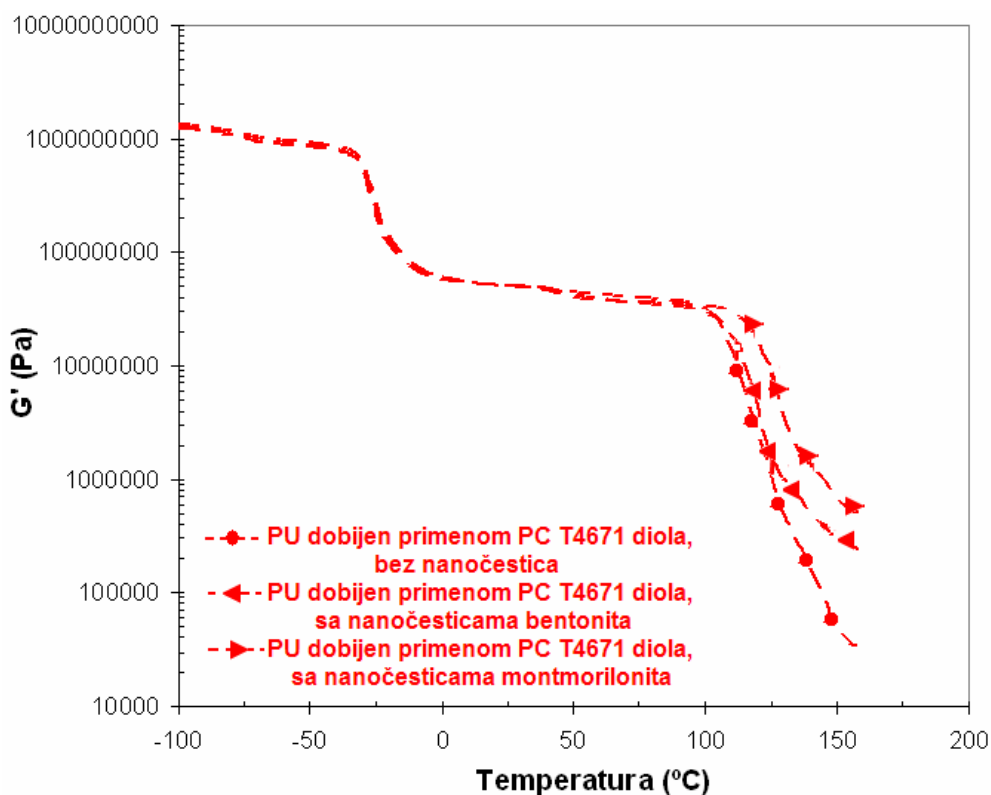
Pri niskim temperaturama (oko $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$) krive zavisnosti modula akumulacije G' od temperature za sve ispitivane poliuretanske materijale bez punila pokazuju nagli pad, a na krivama zavisnosti logaritma mehaničkog faktora gubitaka od temperature mogu se uočiti maksimumi koji su posledica prelaska u staklasto stanje mekih segmenata T_g (polikarbonatnih diola) [141, 58, 142]. Različita struktura lanaca polikarbonatnih komponenata oznaka T5651 i T4671 nema uticaj na T_g , što se i očekivalo jer na T_g značajno utiče samo molska masa koja je za oba diola ista, i iznosi približno oko 1000. Takođe, povećanje udela tvrdih segmenata ne utiče bitno na pomeranje temperature prelaska u staklasto stanje. Pri niskim temperaturama (oko $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$), krive logaritma mehaničkog faktora gubitaka pokazuju maksimum pika, kao relaksaciju pri prelasku u staklasto stanje [143, 144]. Položaj maksimuma pika ostaje skoro isti kako se udeo tvrdih segmenata povećava, i na osnovu toga može se pretpostaviti da je čistoća mekih segmenata ista za sve ispitivane uzorke. Kriva modula akumulacije G' poliuretana dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 31% m/m tvrdih segmenata ($R = 1$) pokazuje mali minimum nakon staklastog prelaza na temperaturi od $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, što je verovatno uzrokovano pojavom reorganizacije lanaca u uzorku i prisustvom većeg udela tvrdih kristalnih oblasti, koji se

ponašaju kao čvorovi fizičkog umreženja. Pri manjim udelima tvrdih segmenata i kod poliuretana strukturiranog primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, ovaj minimum na krivoj modula akumulacije nije uočen. Kod uzoraka dobijenih primenom polikarbonatnog prekursora oznake T5651, sa malim udelom tvrdih segmenata (pri $R = 10$ i bez produživača lanca), tj. sa velikim udelom mekih oblasti, jasno je vidljiv pad G' platoa na temperaturi od oko 50 °C. Ovaj pad se može pripisati omekšavanju lanaca mekih segmenata (polikarbonatnih diola). Kod uzoraka dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri većem udelu kristalnih oblasti (31% m/m) opisana promena u ovom regionu na G' platou nije izražena. Plato na krivoj akumulacije se širi sa povećanjem udela tvrdih segmenata. Omekšavanje uzoraka, povezano sa početkom topljenja tvrdih segmenata (raskidanja čvorova fizičkog umreženja), javlja se u temperaturnom opsegu od 100 do 200 °C. Daljim porastom temperature, dolazi do naglog pada krive modula akumulacije G' poliuretanskih elastomera i nestajanja platoa, što znači da tvrdi segmenti nisu u stanju da obrazuju dovoljnu količinu stabilnih kristalnih oblasti kao čvorova fizičkih umreženja.

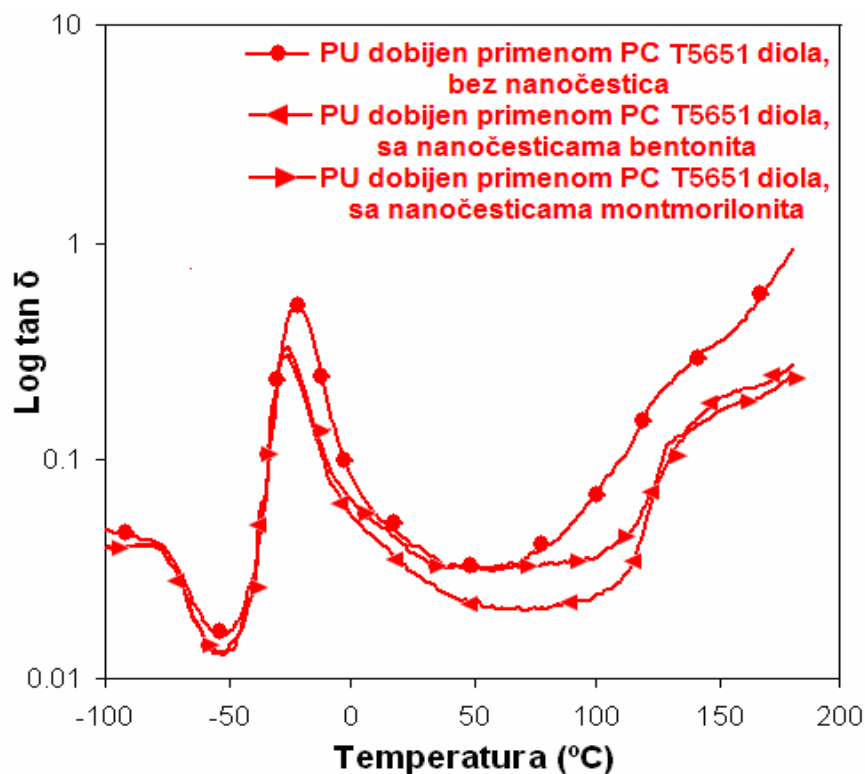
Na slikama 4.2.7.3. i 4.2.7.4. prikazan je uticaj dodatka 1% m/m nanopunila na modul akumulacije hibridnih materijala, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671, redom. Radi lakše uočljivosti i tumačenja oblasti prelaska u staklasto stanje, na slikama 4.2.7.5. i 4.2.7.6., prikazane su krive zavisnosti logaritma mehaničkog faktora gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature za segmentirane poliuretane koji su strukturirani primenom različitih polikarbonatnih diola, i ojačani sa 1% m/m organski modifikovanih glina.



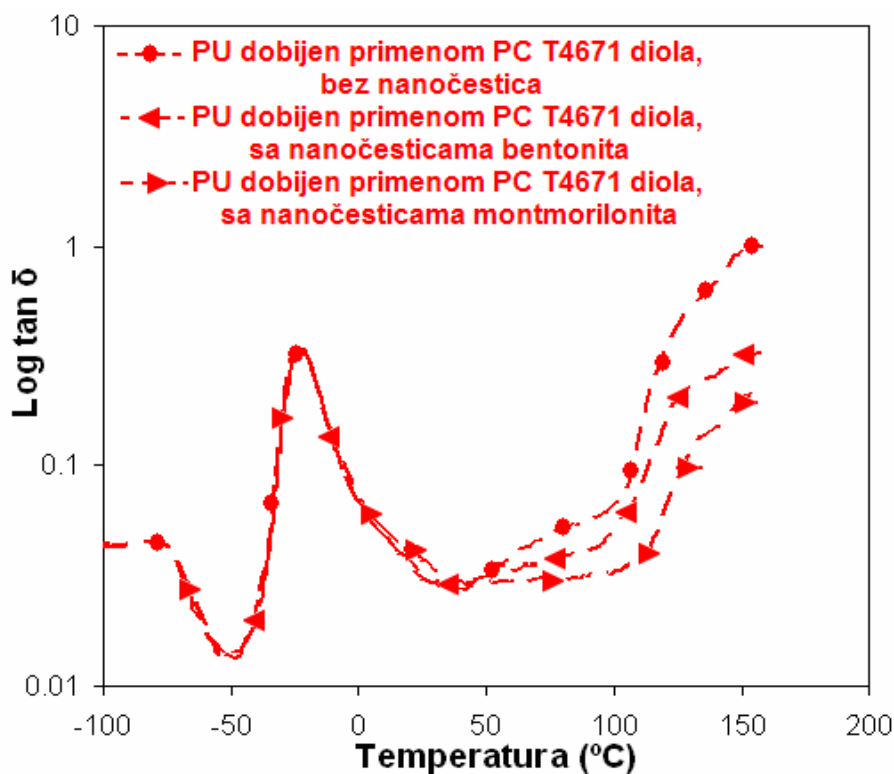
Slika 4.2.7.3. Krive zavisnosti modula akumulacije G' od temperature za segmentirane poliuretane bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$.



Slika 4.2.7.4. Krive zavisnosti modula akumulacije G' od temperature za segmentirane poliuretane bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 1$.



Slika 4.2.7.5. Krive zavisnosti logaritma mehaničkog faktora gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature za segmentirane poliuretane, bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$.

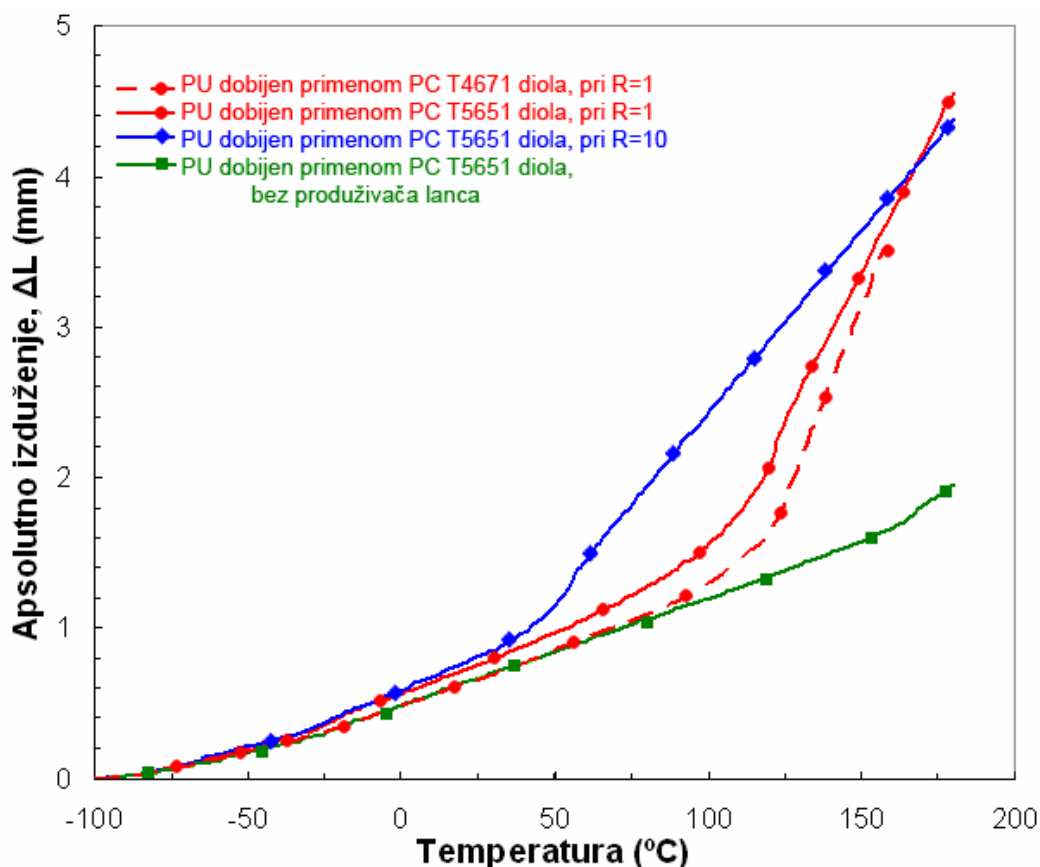


Slika 4.2.7.6. Krive zavisnosti logaritma mehaničkog ugla gubitaka ($\log \tan \delta$) od temperature za segmentirane poliuretane, bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 1$.

Na osnovu oblika krivih modula akumulacije G' za poliuretanske nanokompozite može se uočiti da one imaju sličan oblik kao i modul akumulacije neojačanih elastomera, dobijenih primenom istog prekursora mreža. Sličnost je naročito izražena kod poliuretana i hibridnih materijala dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake T4671. Nanokompozit sa 1% m/m nanočestica bentonita pokazuje nešto veći modul akumulacije nego poliuretan ojačan sa nanočesticama montmorilonita. Na temperaturama iznad temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, kada materijal omekšava, ojačavajuće dejstvo nanočestica gline postaje značajno, usled ograničenog kretanja polimernih lanaca, što je praćeno povećanjem modula akumulacije G' . Takođe, utvrđeno je da ne postoji znatna razlika temperatura prelaska u staklasto stanje i temperatura topljenja tvrdih kristalnih oblasti između neojačanih i ojačanih segmentiranih poliuretanskih elastomera, što je u saglasnosti i sa literaturom [91]. Poređenjem pika maksimuma krive logaritma mehaničkog faktora gubitaka u zavisnosti od temperature može se uočiti da dodatak 1% m/m nanočestica bentonita i montmorilonita utiče na smanjenje površine pika posmatranih krivih hibridnih materijala, dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 [145, 31]. Maksimum krive mehaničkog faktora gubitaka (na temperaturi prelaza u staklasto stanje T_g) za uzorak dobijen primenom diola oznake T5651, sa odnosom $R = 1$, iznosi 0,53, dok je za uzorke nanokompozita, sa istim odnosom R , uočeno pomeranje maksimuma na vrednost 0,22, za uzorak ojačan česticama montmorilonita i na 0,23, za uzorak ojačan česticama bentonita. Na osnovu toga može se zaključiti da dodatak 1% m/m nanočestica organski modifikovanih glina utiče na smanjenje sposobnosti prigušenja poliuretanskih materijala, dobijenih primenom polikarbonatnog prekursora oznake T5651. Ojačanje elastomera, strukturiranog primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, nema znatnog uticaja na svojstva prigušenja segmentiranih poliuretana jer nije zapaženo pomeranje maksimuma krive logaritma mehaničkog faktora gubitaka (slika 4.2.7.6.). Međutim, na osnovu vrednosti visine pika mehaničkog faktora ugla gubitaka $\tan \delta$ (tabela 7.5.3., u Prilogu) vidi se da je došlo do smanjenja vrednosti mehaničkog faktora gubitaka za poliuretanske hibridne materijale, sa vrednosti 0,35 za poliuretanski uzorak koji nije ojačan na 0,16 za uzorak ojačan česticama montmorilonita i 0,17 za uzorak ojačan česticama bentonita. Tako se može zaključiti da uticaj strukture diola oznake T4671 na svojstva prigušenja poliuretanskih materijala ipak postoji, ali nije značajan. Takođe, na osnovu vrednosti visine maksimuma krive mehaničkog faktora gubitaka, može se uočiti da samo uzorci poliuretana strukturiranih primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$ i $R = 10$ imaju zadovoljavajuća svojstva

prigušenja jer ispunjavaju dogovorom postavljen kriterijum da bi mehanički faktor gubitaka trebalo da bude veći ili jednak od 0,5 ($\tan \delta \geq 0,5$).

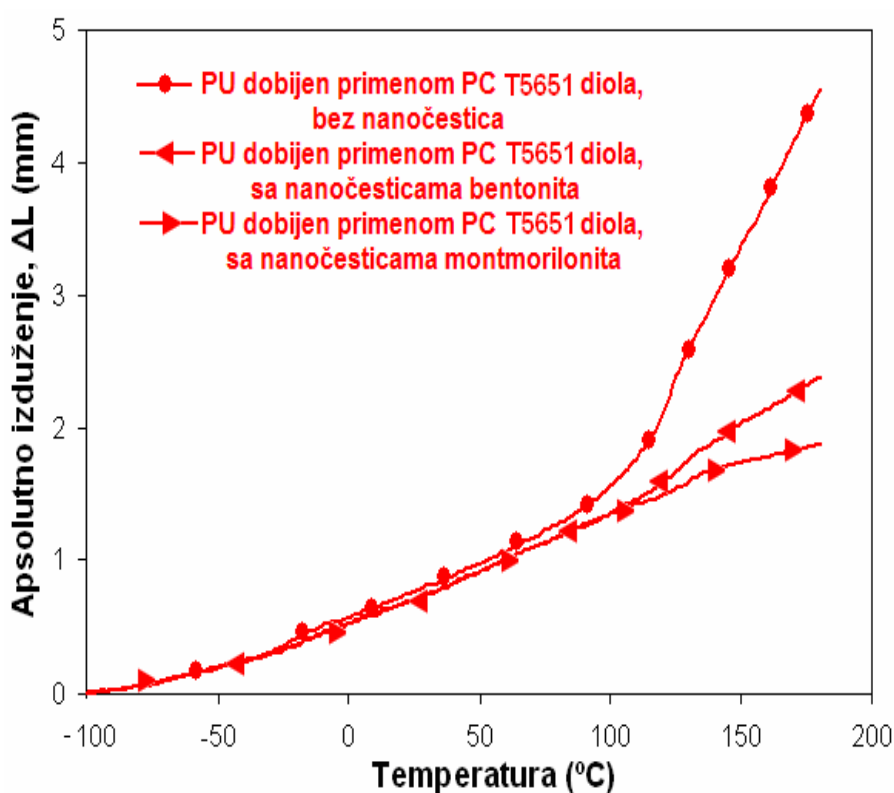
Na slikama 4.2.7.7., 4.2.7.8. i 4.2.7.9. prikazan je uticaj vrste polikarbonatnog diola, udela tvrdih segmenata kao i prisustva nanočestica glina u polimernoj matrici, na apsolutno izduženje ΔL poliuretanskih elastomera, tokom dinamičko-mehaničke analize.



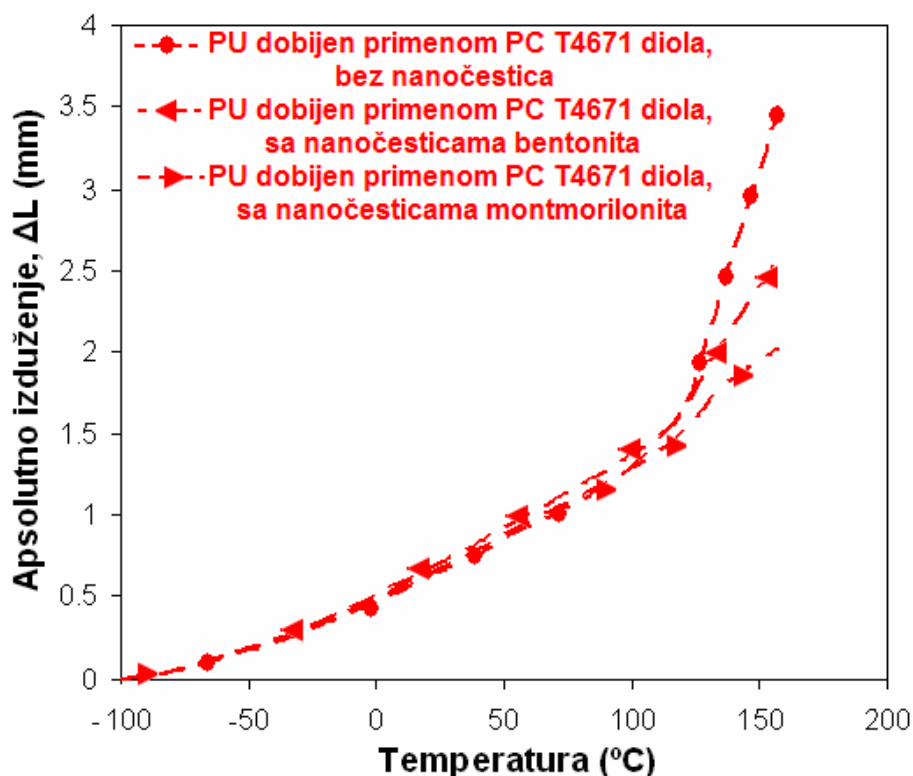
Slika 4.2.7.7. Krive zavisnosti apsolutnog izduženja ΔL od temperature, pri ispitivanju dinamičko-mehaničkih svojstava segmentiranih poliuretanskih elastomera dobijenih primenom obe vrste polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata i bez dodatka nanočestica.

Na osnovu slike 4.2.7.7., može se uočiti da se kod poliuretanskog materijala, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa malim udelom tvrdih segmenata ($R = 10$), naglo izduženje uzorka javlja na nižoj temperaturi (oko $45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Povećanjem udela tvrdih segmenata poliuretana ($R = 1$), znatno raste i vrednost temperature pri kojoj dolazi do naglog povećanja izduženja uzorka ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$). Međutim, vrednost krajnjeg apsolutnog izduženja ΔL na temperaturi od $195\text{ }^{\circ}\text{C}$, za uzorke sa malim i velikim udelom tvrdih segmenata, ima istu vrednost, i iznosi oko $4,5\text{ mm}$. Kod poliuretanskog elastomera strukturiranog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez produživača lanca, zavisnost apsolutnog izduženja uzorka od temperature je skoro linearna u celom posmatranom temperaturnom opsegu. Vrednost izduženja ovog poliuretana je najmanja u odnosu na izduženja ostalih ispitivanih

elastomera, i na temperaturi od 195 °C iznosi oko 2 mm. Oblik krive apsolutnog izduženja poliuretanskog elastomera dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, sa 31% *m/m* udela tvrdih segmenata ($R = 1$), je veoma sličan obliku krive apsolutnog izduženja elastomera dobijenog primenom polikarbonatne komponente oznake T5651, sa istim udelom tvrdih oblasti, ali do kidanja uzorka dolazi na mnogo nižoj temperaturi, od oko 150 °C, na kojoj vrednost krajnjeg apsolutnog izduženja iznosi oko 3,6 mm. Veća sposobnost izduženja segmentiranih poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom polikarbonatnog prekursora oznake T5651 se i očekuje, usled veće pravilnosti u strukturi lanca polikarbonatnog diola koji sadrži isti broj pentanskih i heksanskih grupa.



Slika 4.2.7.8. Krive zavisnosti apsolutnog izduženja ΔL od temperature za segmentirane poliuretane, bez i sa dodatkom 1% *m/m* nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$.



Slika 4.2.7.9. Krive zavisnosti apsolutnog izduženja ΔL od temperature za segmentirane poliuretane, bez i sa dodatkom 1% *m/m* nanočestica, koji su strukturirani primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 1$.

Dodatak 1% *m/m* nanopunila izaziva skoro linearnu zavisnost apsolutnog izduženja od temperature kod segmentiranih poliuretanskih nanokompozita, dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 (slika 4.2.7.8.). Elastičnost ojačanih poliuretana se znatno smanjuje u odnosu na elastičnost neojačanih elastomera, i na temperaturi od oko 175 °C, krajnje apsolutno izduženje hibridnog materijala sa nanočesticama bentonita iznosi 2,4 mm, a izduženje elastomera sa montmorilonitom je nešto niže (1,8 mm). Ove vrednosti su znatno manje u odnosu na vrednost krajnjeg apsolutnog izduženja na toj temperaturi za poliuretanski uzorak koji nije ojačan nanočesticama, a koja iznosi 4,4 mm. Kod segmentiranih poliuretana, strukturiranih primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 kao prekursora mreže, dodatak nanočestica organski modifikovanih glina ne utiče na pojavu linearne zavisnosti apsolutnog izduženja hibridnih materijala od temperature i ne menja znatno temperature naglog porasta izduženja (slika 4.2.7.9.). Poliuretanski elastomeri, ojačani nanopunilima, pokazuju manju vrednost izduženja na višim temperaturama, nego uzorak bez nanočestica, i na temperaturi od oko 175 °C, krajnje izduženje elastomera sa bentonitom iznosi oko 3,3 mm, a sa montmorilonitom je oko 2,6 mm.

4.2.8. Mehanička svojstva segmentiranih poliuretanskih materijala

Rezultati mehaničkih ispitivanja, zajedno sa udelima tvrdih segmenata, za neojačane i ojačane poliuretane u obliku ploče, dobijene primenom jednostepenog postupka sinteze, prikazani su u tabeli 4.2.8.1. Date su vrednosti prekidne čvrstoće σ , prekidnog izduženja ε i Young-ovog modula elastičnosti E .

Tabela 4.2.8.1. Mehanička svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala, u obliku ploča, dobijenih jednostepenim postupkom sinteze.

Oznaka PC diola; Vrsta punila	Udeo tvrdih segmenata (% <i>m/m</i>)	Prekidna čvrstoća σ (MPa)	Prekidno izduženje ε (%)	Young-ov modul elastičnosti E (MPa)
T5651; -	31	23,5	420	10,9
T5651; -	17	25,8	840	5,8
T5651; -	15	20,4	739	4,7
T5651; montmorilonit	30	21,5	458	8,7
T5651; bentonit.	30	46,7	702	8,5
T4671; -	31	58,0	839	9,3
T4671; -	16	23,4	633	5,5
T4671; -	15	27,3	699	8,3
T4671; montmorilonit.	31	28,4	517	9,5
T4671; bentonit.	31	49,0	651	9,3

Vrednosti prekidne čvrstoće σ za sve ispitivane neojačane poliuretanske ploče, dobijene primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 ne zavise od udela tvrdih segmenata i iznose 23 ± 3 MPa. Međutim, udeo tvrdih segmenata ima značajan uticaj na prekidnu čvrstoću elastomera strukturiranih primenom polikarbonatne komponente oznake T4671, koja za uzorke sa 31% *m/m* tvrdih segmenata iznosi 58,0 MPa, a za uzorke sa 17% *m/m* tvrdih segmenata, ova vrednost je 23,4 MPa. Segmentirani poliuretani u obliku ploča imaju izuzetno velike vrednosti prekidnog izduženja ε . Za poliuretanske elastomere dobijene primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 31% *m/m* tvrdih segmenata, prekidno izduženje iznosi 420%, a za uzorke na osnovu iste vrste diola, ali sa manjim udelom tvrdih oblasti (17% *m/m*), prekidno izduženje raste i iznosi 840%. Međutim, smanjenjem udela tvrdih segmenata, odnosno povećanjem sadržaja mekih segmenata (diola oznake T4671), prekidna

čvrstoća opada sa 839 MPa na 633 MPa, za poliuretanske uzorke sa 31% *m/m* i 17% *m/m* tvrdih segmenata, redom. Razlika u zavisnosti prekidnog izduženja poliuretanskih elastomera u obliku ploča od udela tvrdih segmenata, može se pripisati razlici u strukturi lanaca polikarbonatnih diola. Uticaj tvrdih segmenata nije značajan kod poliuretana strukturiranih primenom diola oznake T5651 jer ovi meki segmenti imaju pravilniju strukturu lanca zbog prisustva istog broja pentanskih i heksanskih ponavljajućih jedinica. Opadanje vrednosti prekidne čvrstoće elastomera pri povećanju udela diola oznake T4671 kao mekog segmenta se objašnjava nepravilnijom strukturom lanca ove polikarbonatne komponente, koja sadrži različit broj heksanskih i butanskih grupa kao ponavljajućih jedinica. Vrednost Young-ovog modula elastičnosti zavisi od udela mekih segmenata obe vrste polikarbonatnih diola. Za elastomere dobijene primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, koji sadrže 69% *m/m* mekih segmenata ($R = 1$), vrednost Young-ovog modula elastičnosti iznosi 10,9 MPa, a za uzorke sa istim udelom mekih segmenata, ali sa polikarbonatnom komponentom oznake T4671, ova vrednost iznosi 9,31 MPa. Povećanjem udela polikarbonatnog diola na 83% *m/m* ($R = 10$), Young-ov modul elastičnosti za poliuretane strukturirane primenom diola oznake T5651 iznosi 5,8 MPa, a za uzorke dobijene od polikarbonatne komponente oznake T4671, ova vrednost je 5,5 MPa.

Dodatak 1% *m/m* nanočestica organski modifikovanog bentonita utiče na znatno povećanje vrednosti prekidne čvrstoće i prekidnog izduženja poliuretanskih elastomera sa polikarbonatnom komponentom oznake T5651, kao mekim segmentom, i iznose 49,0 MPa i 702%, redom. Elastomeri strukturirani primenom diola oznake T4671 i ojačani nanočesticama montmorilonita i bentonita pokazuju pogoršana mehanička svojstva u odnosu na neojačane poliuretane sa istom vrstom polikarbonatne komponente kao mekog segmenta.

Rezultati mehaničkih ispitivanja, zajedno sa udelima tvrdih segmenata, za neojačane i ojačane poliuretanske elastomere u obliku filma, strukturirane primenom postupka prepolymerizacije, prikazani su u tabeli 4.2.8.2. Date su vrednosti prekidne čvrstoće σ , prekidnog izduženja ε i Young-ovog modula elastičnosti E .

Tabela 4.2.8.2. Mehanička svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala, u obliku ploča, sa istim udelom tvrdih segmenata ($R = 1$), dobijenih postupkom prepolimerizacije.

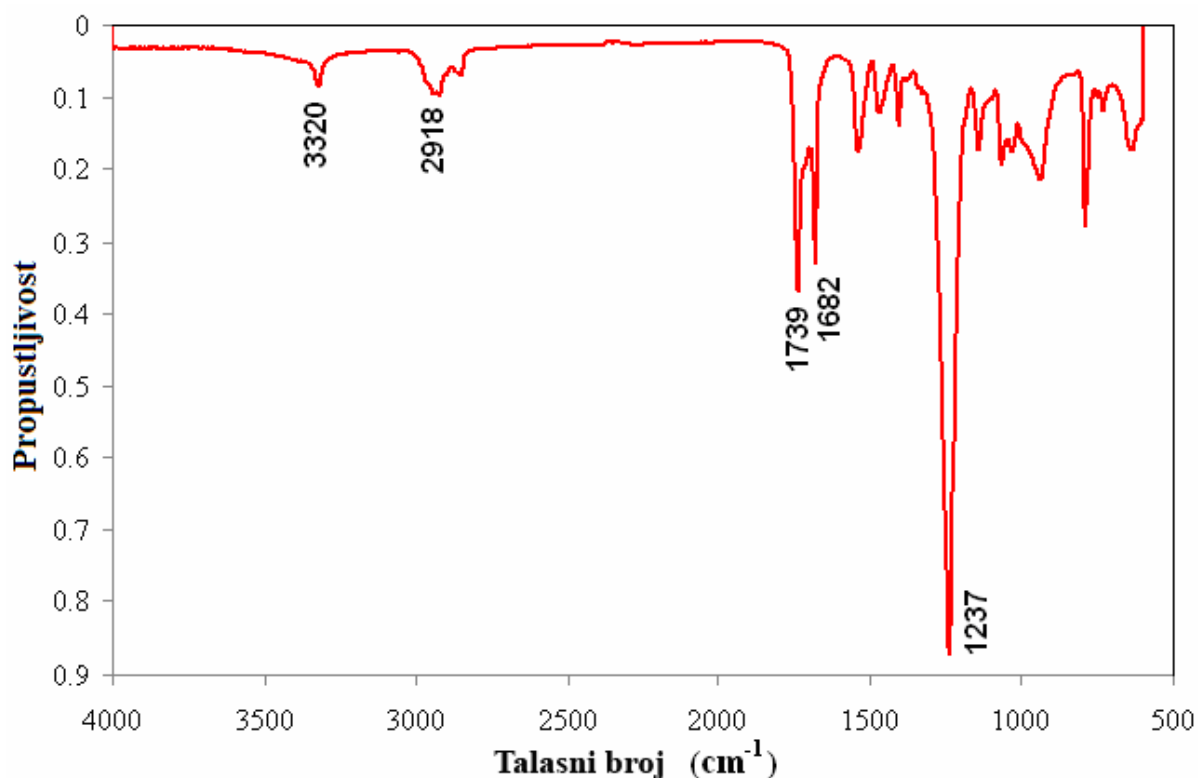
Oznaka PC diola; Vrsta punila	Udeo tvrdih segmenata (% <i>m/m</i>)	Prekidna čvrstoća σ (MPa)	Prekidno izduženje ε (%)	Young-ov modul elastičnosti E (MPa)
T5651; -	31	38,3	742	6,2
T5651; montmorilonit	31	6,4	11,2	156,0
T5651; bentonit	30	5,3	19,3	103,0
T4671; -	30	13,8	123	107,0
T4671 montmorilonit	31	7,7	11,0	179,7
T4671; bentonit	31	8,7	27,2	107,8

Mehanička svojstva poliuretanskih materijala dobijenih primenom postupka prepolimerizacije u rastvaraču tetrahidrofuranu veoma zavise od strukture lanca korišćene polikarbonatne komponente. Za poliuretanski elastomer u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, prekidna čvrstoća i prekidno izduženje iznose 38,3 MPa i 742%, redom. Vrednosti ovih mehaničkih svojstava poliuretana čiji meki segmenti potiču od polikarbonatne komponente oznake T4671 iznose 13,8 MPa i 123%. Young-ov modul elastičnosti takođe zavisi od strukture mekih segmenata. Za poliuretanski elastomer čiji meki segment sadrži isti broj pentanskih i heksanskih grupa, Youngov modul elastičnosti iznosi 6,2 MPa, a za ploče čiji meki segmenti imaju nepravilniju strukturu jer sadrže različit broj heksanskih i butanskih ponavljajućih jedinica, vrednost elastičnog modula znatno se povećava, i iznosi čak 107 MPa. Dodatak 1% *m/m* nanočestica organski modifikovanih glina utiče na smanjenje prekidne čvrstoće i prekidnog izduženja, dok se vrednost Young-ovog modula elastičnosti povećava. Naročito poboljšanje modula elastičnosti se javlja ojačavanjem poliuretanskih elastomera nanočesticama bentonita i iznosi 156 MPa.

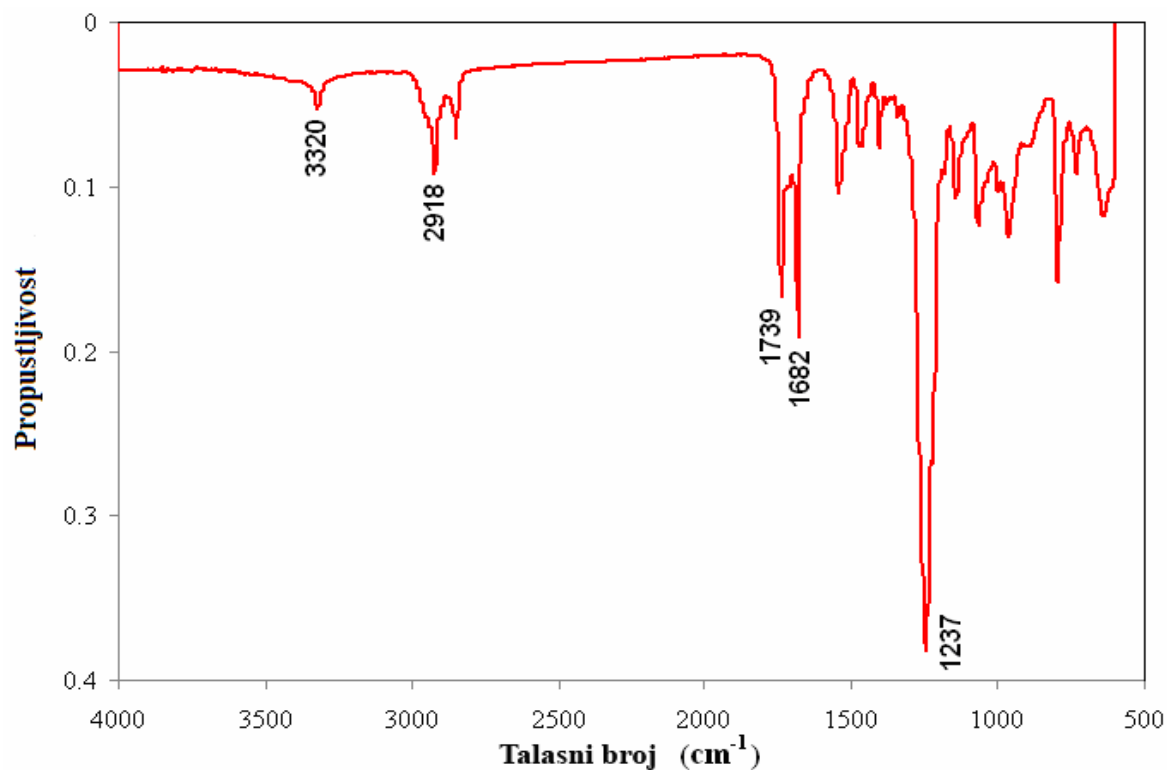
Na osnovu dobijenih rezultata može se ustanoviti da način sinteze segmentiranih poliuretanskih elastomera (jednostepeni postupak i postupak prepolimerizacije) i oblik uzoraka imaju veliki uticaj na mehanička svojstva dobijenih materijala. Uticaj udela tvrdih segmenata i dodatka nanočestica organski modifikovanih glina na mehaničko ponašanje poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala takođe zavisi od vrste korišćenih polikarbonatnih diola, odnosno od ponavljajućih jedinica u strukturi njihovih lanaca.

4.2.9. Hemijska struktura višekomponentnih poliuretanskih materijala, ispitivana pomoću FTIR metode

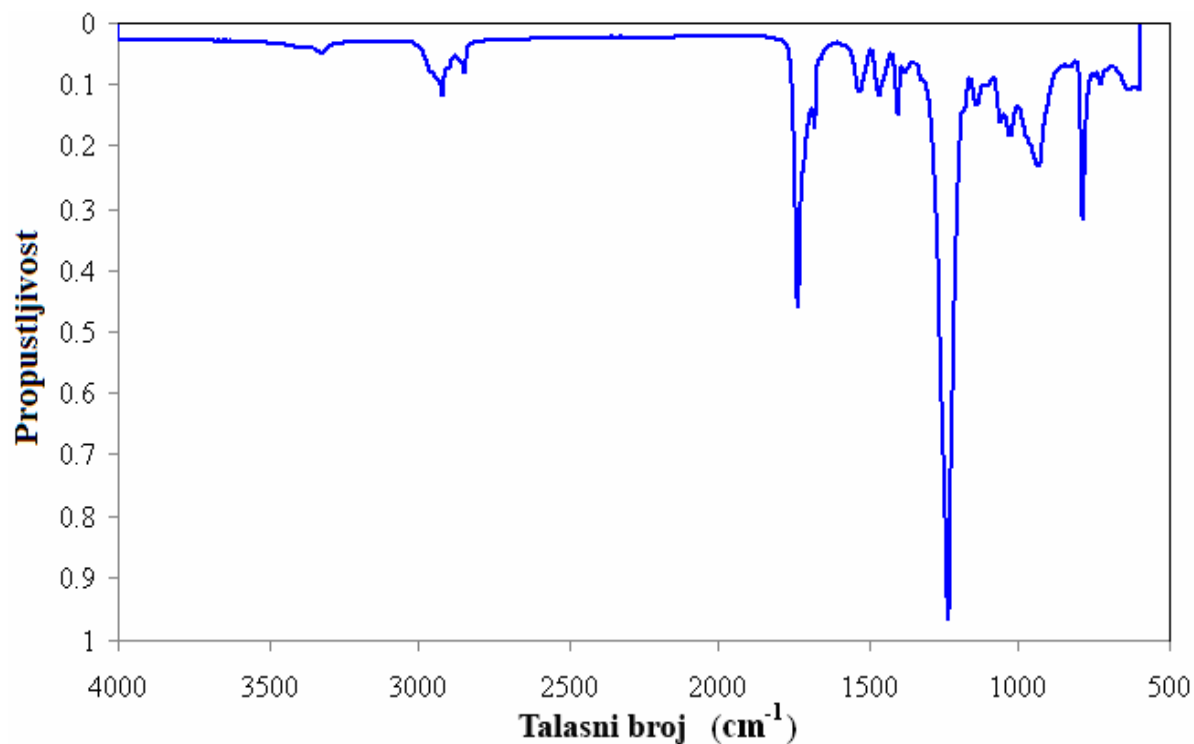
Na slici 4.2.9.1. dat je tipičan infracrveni spektar segmentiranog poliuretanskog filma, dobijenog jednostepenim postupkom, primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 kao prekursora mreže, a na slikama 4.2.9.2. i 4.2.9.3. su prikazani FTIR spektri višekomponentnih poliuretanskih filmova, strukturiranih primenom polikarbonatne komponente oznake T5651, sa različitim udelima tvrdih segmenata.



Slika 4.2.9.1. FTIR spektar poliuretanskog filma dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri odnosu $R = 1$.



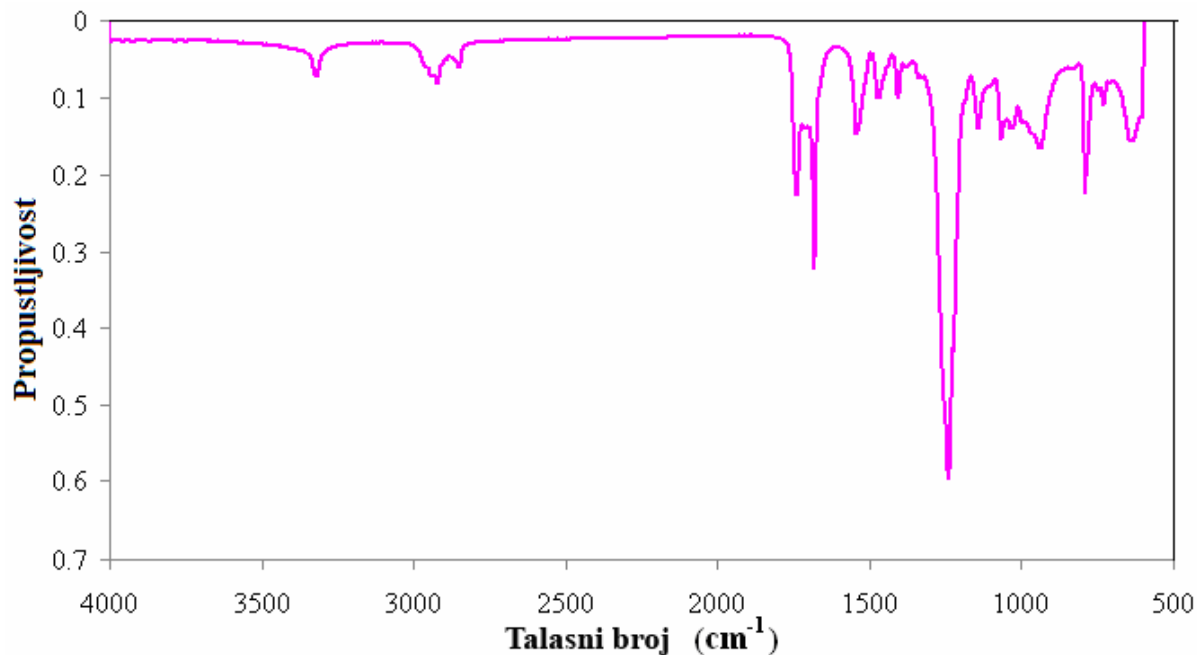
Slika 4.2.9.2. FTIR spektar poliuretanskog filma dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri odnosu $R = 1$.



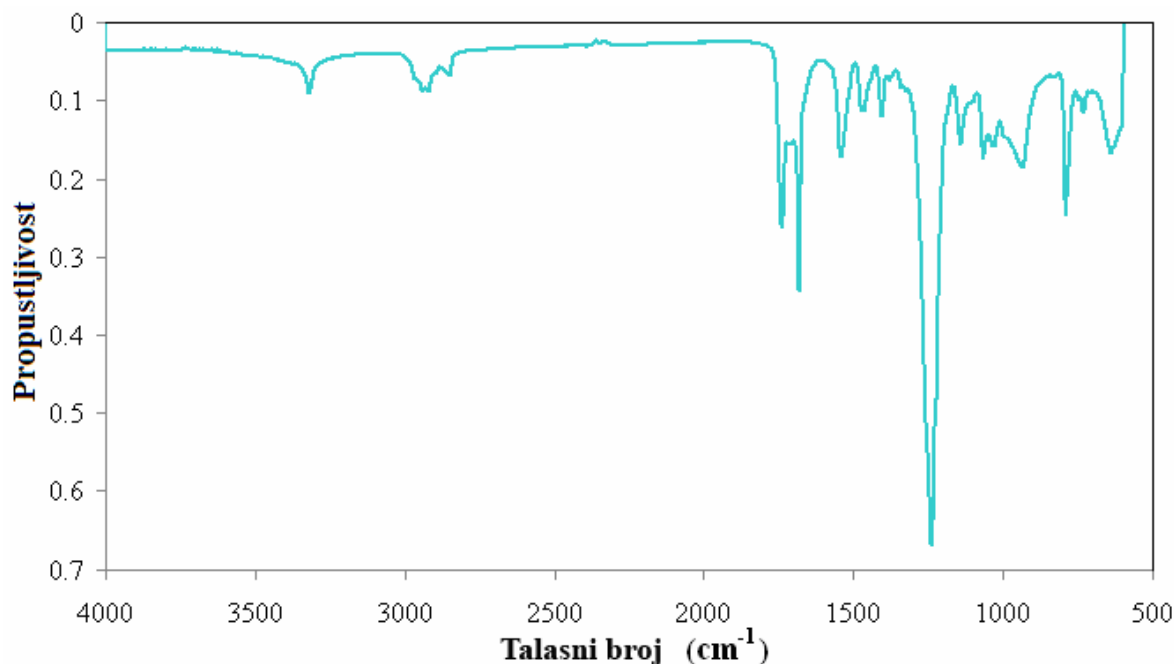
Slika 4.2.9.3. FTIR spektar poliuretanskog filma dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri odnosu $R = 10$.

Na osnovu FTIR spektara poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom različitih polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, može se ustanoviti da su u hemijskoj strukturi mreža prisutne NH slobodne veze iz amida, na talasnom broju oko 3320 cm^{-1} [146]. Sa povećanjem udela tvrdih segmenata, povećava se jačina pomenutog pika, koji odgovara vodoničnoj vezi u NH grupama. Takođe, javlja se i pik na oko 2918 cm^{-1} , karakterističan za CH vibracije. Na talasnom broju od 1739 cm^{-1} prisutna je CONH amidna I grupa, a na 1682 cm^{-1} karbonilna grupa [147]. Pik karakterističan za CN amidnu II grupu se javlja na talasnoj broju od 1540 cm^{-1} , i površina ovog pika raste sa povećanjem udela tvrdih segmenata [148]. CN amidna III grupa se javlja na 1237 cm^{-1} i pik je primetno velik u odnosu na pikove karakteristične za CN amidne I i CN amidne II grupe [146]. Na talasnoj broju od 2270 cm^{-1} , koji odgovara NCO grupi, nije uočen pik na FTIR spektrima svih ispitivanih uzoraka, što predstavlja potvrdu da su izreagovale sve izocijanatne grupe u toku sinteze segmentiranih poliuretanskih elastomera. Analizom i poređenjem FTIR spektara, ustanovljeno je da su u hemijskoj strukturi poliuretanskog materijala dobijenog primenom polikarbonatne komponente oznake T5651, pri malim udelom tvrdih segmenata ($R = 10$) i uzorka koji ne sadrži produživač lanca, neznatno prisutne NH slobodne veze iz amida. Odsustvo ove grupe u hemijskoj strukturi uslovljava i neznatno prisustvo (veoma mali pik) karbonilne grupe. Na osnovu toga može se pretpostaviti da ukoliko u poliuretanskim materijalima nije prisutan produživač lanca, prisustvo vodoničnih veza u hemijskoj strukturi poliuretanskih mreža je manje. Ostali pikovi, koji se javljaju na nižim vrednostima talasnih brojeva od 1200 cm^{-1} nisu značajni za tumačenje hemijske strukture ispitivanih materijala. Analizom FTIR spektara poliuretanskih filmova sintetisanih primenom dve različite vrste polikarbonatnih diola (slike 5.2.9.1. i 5.2.9.2.), uočava se izvesna razlika u jačini karakterističnih traka. Ovo odstupanje se može pripisati uticaju različite strukture lanaca korišćenih polikarbonatnih diola kao prekursora.

Na slikama 4.2.9.4. i 4.2.9.5. su prikazani FTIR spektri segmentiranih poliuretanskih filmova koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 i ojačani sa 1% *m/m* nanočestica montmorilonita i bentonita, redom.



Slika 4.2.9.4. FTIR spektar poliuretanskog nanokompozita, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$, sa 1% m/m nanočestica montmorilonita.



Slika 4.2.9.5. FTIR spektar poliuretanskog nanokompozita, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$, sa 1% m/m nanočestica bentonita.

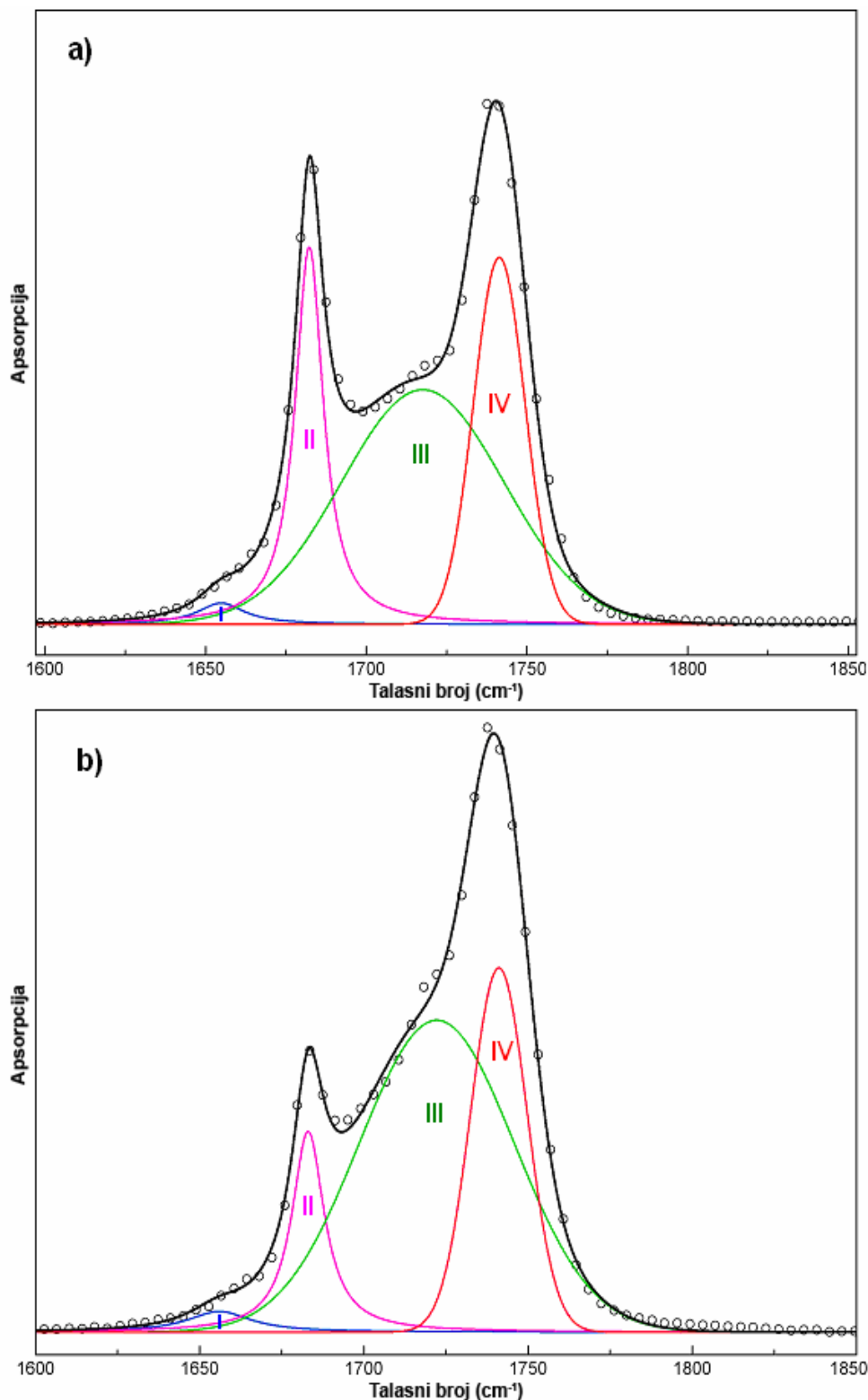
Poređenjem FTIR spektara uzoraka filmova koji su ojačani dodatkom montmorilonita i bentonita, može se uočiti da su oni skoro identični, što ukazuje da dodatak 1% m/m nanočestica gline u toku sinteze ne utiče na promenu u hemijskoj strukturi posmatranih nanokompozita, osim što su pikovi CH vibracija neznatno pomereni i javljaju se na talasnom broju od oko 2940 cm^{-1} .

Na osnovu analize svih FTIR spektara ispitivanih uzoraka, može se utvrditi da nema značajnih razlika u njihovim hemijskim strukturama. To je i dokaz stabilnosti strukture segmentiranih poliuretanskih materijala dobijenih primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, bez obzira na promenu odnosa reakcionih komponenti u toku sinteze.

U cilju ispitivanja uticaja udela tvrdih segmenata na nastajanje vodoničnih veza, na slici 4.2.9.6. je uvećano prikazana oblast talasnih brojeva od 1650 do 1800 cm^{-1} neojačanih i ojačanih poliuretana, koja odgovara istezajućim vibracijama karbonilne grupe. Primenom Gauss-ovih i Lorentzian-ovih transformacija karakterističnih pikova (traka) u ovoj oblasti, dobijeni rezultati su dati u tabeli 4.2.9.1.

Tabela 4.2.9.1. Površine traka FTIR spektara segmentiranih poliuretanskih materijala u obliku filmova, koje odgovaraju karbonilnim grupama u oblasti talasnih brojeva od 1600 do 1850 cm^{-1} .

Oznaka PC diola; Vrsta punila	Udeo tvrdih segmenata (% <i>m/m</i>)	Površina trake I (%) na $1/\lambda=1657 \text{ cm}^{-1}$	Površina trake II (%) na $1/\lambda=1682 \text{ cm}^{-1}$	Površina trake III (%) na $1/\lambda=1718 \text{ cm}^{-1}$	Površina trake IV (%) na $1/\lambda=1741 \text{ cm}^{-1}$
T5651; -	31	3,8	30,8	45,9	19,5
T5651; -	17	2,5	16,7	59,8	21,0
T5651; -	15	2,0	14,9	58,3	24,8
T5651; montmorilonit	30	2,8	29,8	53,0	14,4
T5651; bentonit	30	1,1	29,8	54,0	15,1
T4671; -	31	2,1	30,3	51,1	16,5
T4671; -	16	2,5	15,9	58,5	23,1
T4671; -	15	1,8	15,0	56,3	26,9
T4671; montmorilonit	31	4,2	30,3	46,6	18,9
T4671; bentonit	31	7,0	30,3	45,0	17,7



Slika 4.2.9.6. Denkovolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonske grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanske filmove: a) sa 31% *m/m* udela tvrdih segmenata ($R = 1$) i b) sa 17% *m/m* udela tvrdih segmenata ($R = 10$).

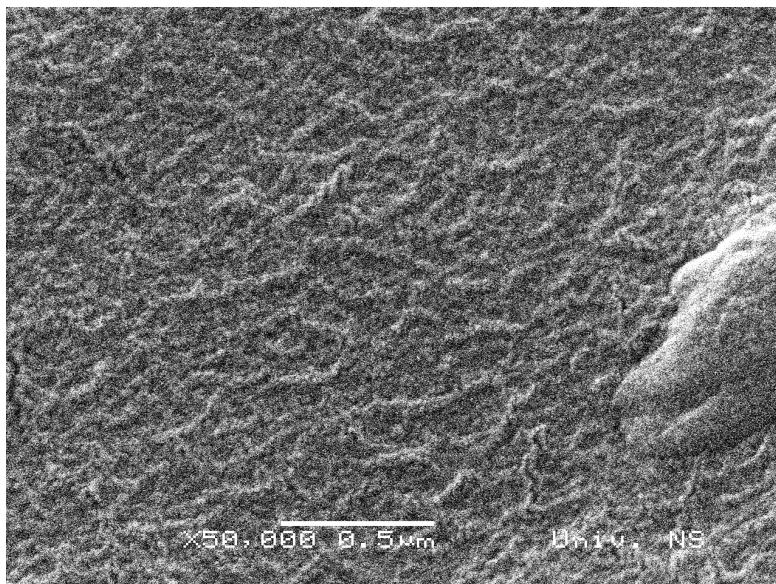
Ako je na FTIR spektrima amorfnih segmentiranih poliuretana ($R = 10$), na talasnim brojevima između 1741 i 1743 cm^{-1} (traka IV), prisutan pik karbonske grupe za koju nije

vezan atom vodonika, javlja se i pik u opsegu od 1714 do 1718 cm^{-1} (traka III), koji je karakterističan za karbonilnu grupu za koju je vezan H atom. Karbonilne grupe prisutne u kristalnim, tvrdim oblastima (uređenim segmentima) su uočene na talasnim brojevima od 1685 do 1706 cm^{-1} (traka II). Traka I (u obliku ramena), koja se nalazi u oblasti talasnih brojeva od 1650 do 1656 cm^{-1} potiče od karbonilne grupe za koju je vezan atom vodonika, a koje su prisutne u mekim segmentima sintetisanih poliuretanskih elastomera u obliku filmova [149].

Udeli karakterističnih traka u oblasti talasnih brojeva od 1600 do 1850 cm^{-1} određeni su pomoću Gauss-ovih i Lorentz-ovih transformacija, na osnovu površina dekonvuliranih krivih. Proračunate vrednosti udela trake II (koja se pripisuje vodoničnim vezama u tvrdim segmentima), za sve ispitivane neojačane i ojačane poliuretanske elastomere, su bile veoma slične vrednostima teorijskih udela tvrdih segmenata, izračunatih na osnovu mase početnih komponenti za sintezu. Udeo trake II na talasnom broju od 1682 cm^{-1} , raste sa povećanjem udela tvrdih segmenata, i na taj način utiče na nastajanje velikih oblasti tvrdih segmenata koje dovode do razdvajanja faza u strukturi poliuretanskih materijala [150]. Porastom udela tvrdih segmenata, udeo trake II raste, uz istovremeno smanjenje udela traka III i IV. Na osnovu toga može se pretpostaviti da tvrdi segmenti izgrađeni od više jedinica HMDI i 1,4-BD smanjuju interakciju na granici mekih i tvrdih segmenata i utiču na povećanje razdvajanja faza. Zbog tog razloga, poliuretanski elastomer sa najvećim udelom tvrdih segmenata (31% *m/m*) pokazuje veoma uređenu strukturu zahvaljujući ugrađenim dugim lancima tvrdih segmenata [151].

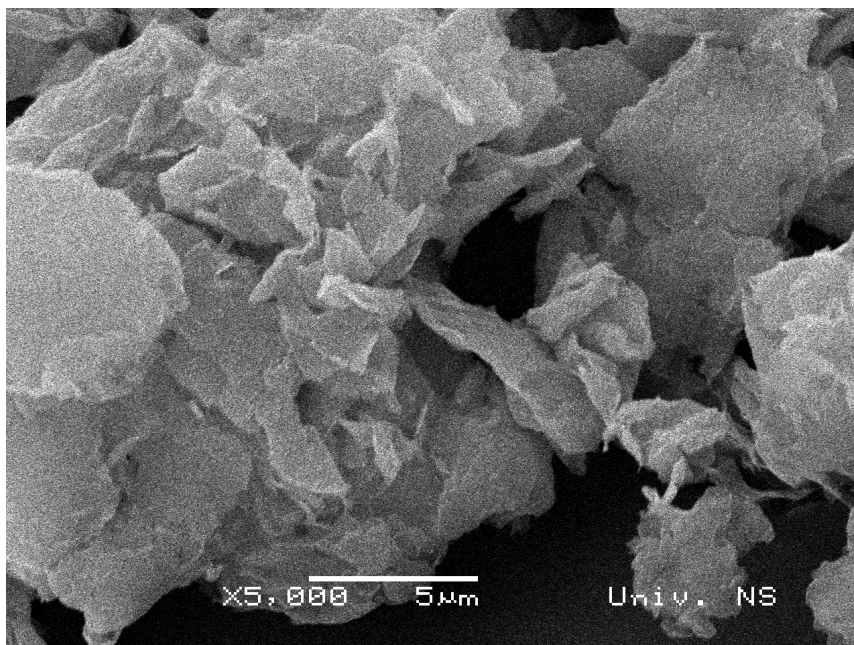
4.2.10. Morfologija poliuretanskih materijala i poliuretanskih nanokompozita, proučavana SEM metodom

Morfologija poliuretanskih elastomera, u obliku filmova i ploča, dobijenih primenom različitih vrsta polikarbonatnog diola, je proučavana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Na slici 4.2.10.1. je prikazan SEM mikrograf (pri uvećanju od 50000 puta) poliuretanskog elastomera, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 17% *m/m* udela tvrdih segmenata ($R = 10$).

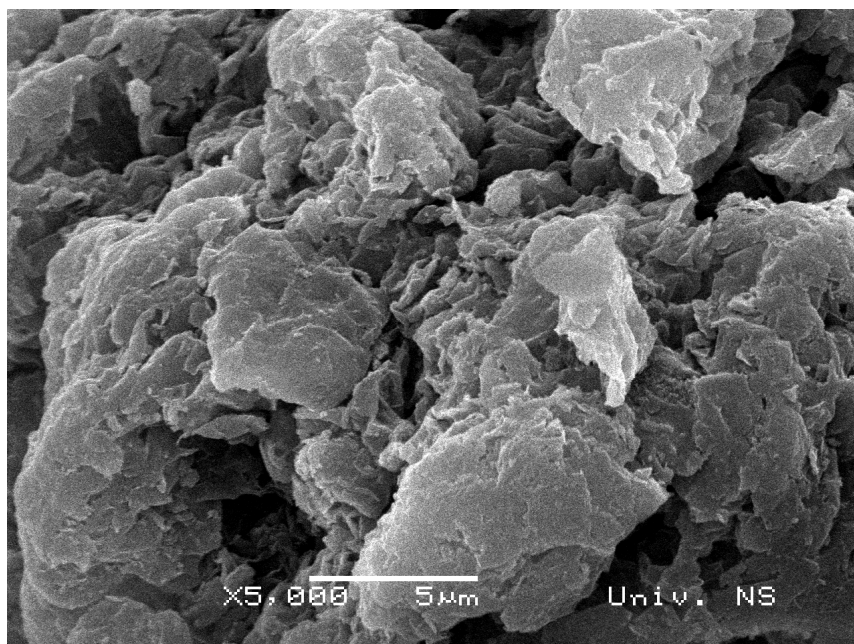


Slika 4.2.10.1. SEM mikrograf (uvećanje od 50000 puta) poliuretanskog filma dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 10$.

Kod poliuretanskih filmova gde je udeo mekih segmenata najveći (83% m/m), jasno se vidi reljef lanaca gde se polikarbonati slažu u kuglice čineći niz. Posmatrana je i morfologija poliuretanskih elastomera ojačanih sa 1% m/m nanočestica gline sa slojevitom strukturom (organski modifikovanog montmorilonita i bentonita). U cilju utvrđivanja njihovog uticaja na morfologiju dobijenih poliuretanskih hibridnih materijala, prvo su proučavane korišćene gline SEM metodom. Na slikama 4.2.10.2. i 4.2.10.3. prikazani su SEM mikrografi organski modifikovanog montmorilonita i bentonita, redom.

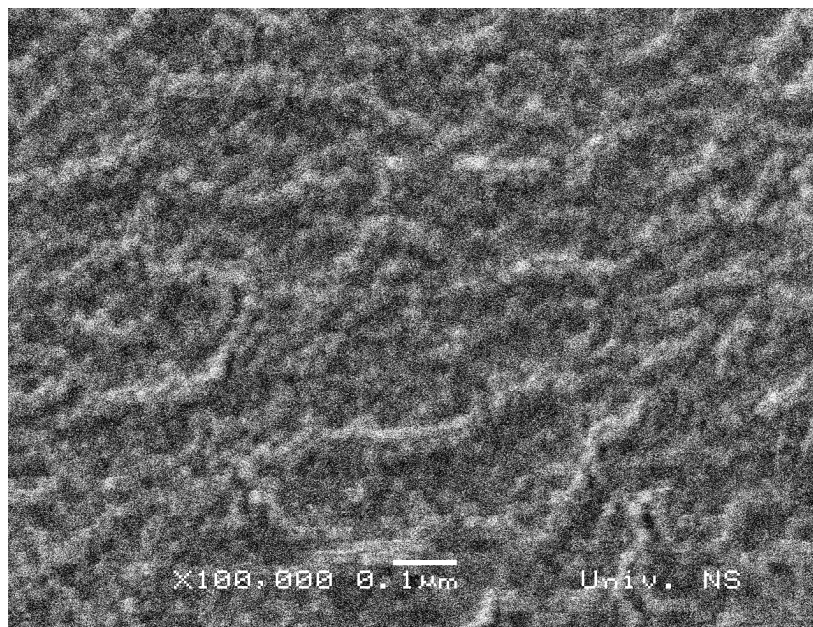


Slika 4.2.10.2. SEM mikrograf organski modifikovanog montmorilonita (pri uvećanju od 5000 puta).



Slika 4.2.10.3. SEM mikrograf organski modifikovanog bentonita (pri uvećanju od 5000 puta).

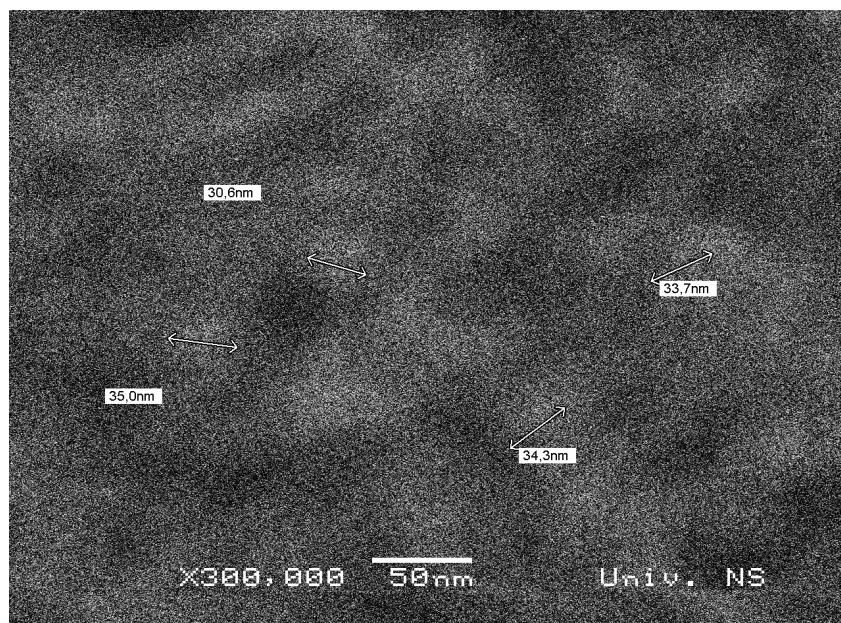
Na slici 4.2.10.4. je dat SEM mikrograf poliuretanskog elastomera, u obliku ploče, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri jednakom odnosu hidroksilnih grupa iz diola i iz produživača lanca ($R = 1$), ojačanog sa nanočesticama montmorilonita.



Slika 4.2.10.4. SEM mikrograf (pri uvećanju od 100000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku ploče, dobijenog dodatkom 1% *m/m* nanočestica montmorilonita u polikarbonatni diol oznake T5651, pri $R = 1$.

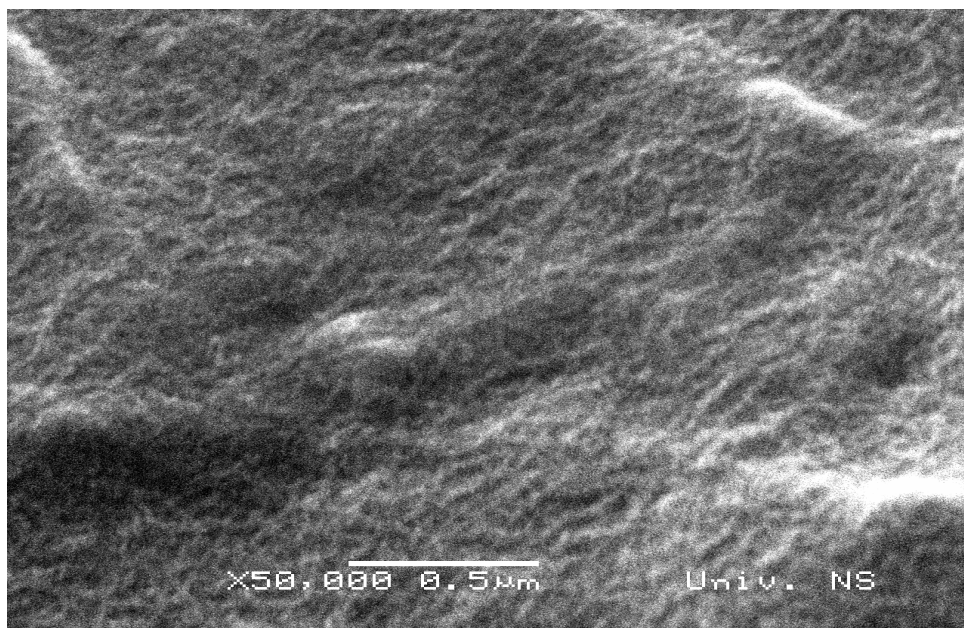
Na osnovu SEM mikrografa korišćenog modifikovanog montmorilonita i SEM mikrografa nanokompozita, može se zaključiti da su nanočestice montmorilonita (dodate u 1% *m/m*), fino

dispergovane u polimernoj matrici. Slika 4.2.10.5. predstavlja SEM mikrograf istog uzorka, ali veće rezolucije (300000 uvećanje). Pretpostavlja se da svetle tačke na mikrografu predstavljaju čestice korišćenog punila za ojačanje nanokompozita, čije su dimenzije oko 35 nm.

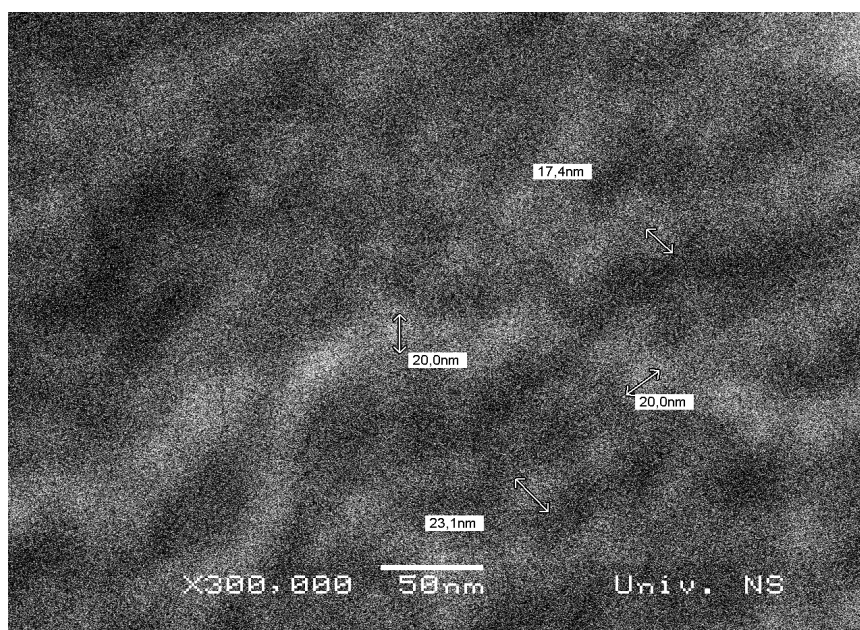


Slika 4.2.10.5. SEM mikrograf (pri uvećanju od 300000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku ploče, dobijenog dodatkom 1% *m/m* nanočestica montmorilonita u polikarbonatni diol oznake T5651, pri $R = 1$.

Na slici 4.2.10.6. je prikazan SEM mikrograf poliuretanskog nanokompozita sa nanočesticama montmorilonita, u obliku filma, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri jednakom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca. Slika 4.2.10.7. predstavlja SEM mikrograf istog uzorka, ali veće rezolucije (300000 uvećanje).



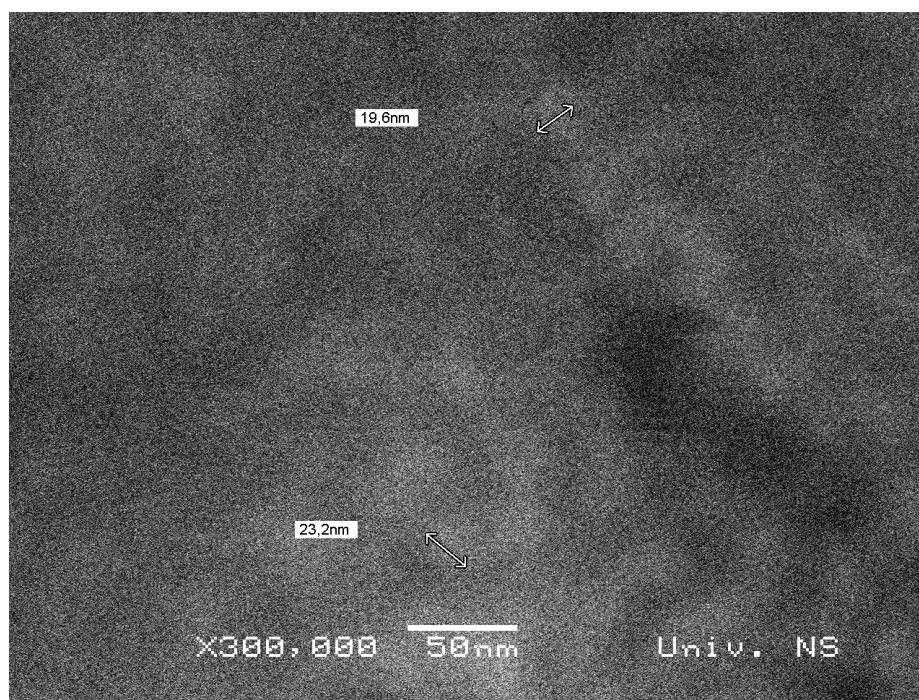
Slika 4.2.10.6. SEM mikrograf (pri uvećanju od 50000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku filma, dobijenog dodatkom 1% *m/m* nanočestica montmorilonita u polikarbonatni diol oznake T5651, pri $R = 1$.



Slika 4.2.10.7. SEM mikrograf (pri uvećanju od 300000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku filma, dobijenog dodatkom 1% *m/m* nanočestica montmorilonita u polikarbonatni diol oznake T5651, pri $R = 1$.

Na osnovu SEM mikrografa (slike 4.2.10.6. i 4.2.10.7.), može se uočiti da hibridni materijali u obliku filma poseduju paučinastu strukturu mreže. Veličina čestica montmorilonita u poliuretanskim nanokompozitnim filmovima su znatno manje u odnosu na čestice u nanokompozitima u obliku ploča i prečnik im iznosi oko 20 nm.

Na slici 4.2.10.8. prikazan je SEM mikrograf (pri uvećanju od 300000 puta) poliuretanskog elastomera, u obliku ploče, ojačanog sa nanočesticama bentonita i dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri jednakom odnosu hidroksilnih grupa iz polikarbonatne komponente i iz produživača lanca.



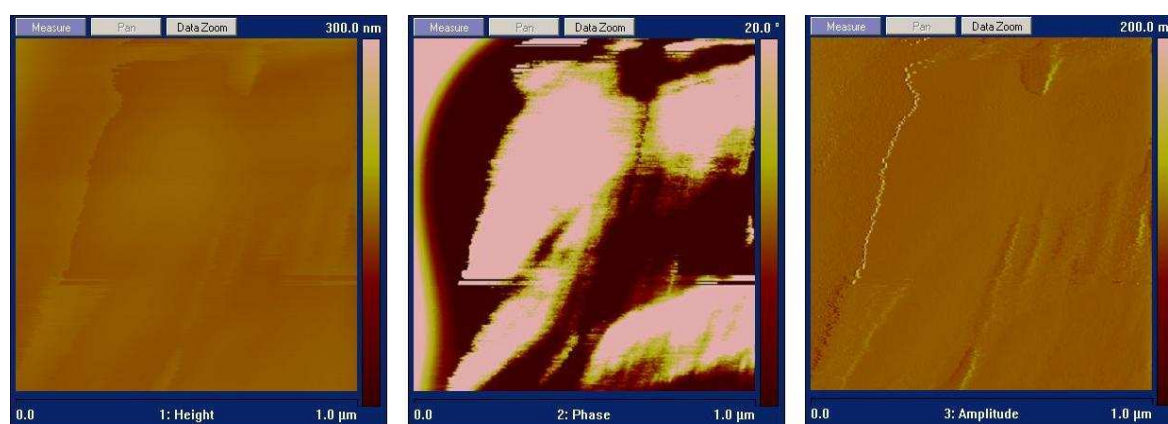
Slika 4.2.10.8. SEM mikrograf (pri uvećanju od 300000 puta) poliuretanskog nanokompozita, u obliku ploče, dobijenog dodatkom 1% *m/m* nanočestica bentonita u polikarbonatni diol oznake T4671, pri $R = 1$.

Na osnovu prethodnog mikrografa, može se uočiti da su dispergovane nanočestice bentonita u hibridnom elastomeru, u obliku ploče, koji je dobijen primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, znatno manje u odnosu na nanočestice montmorilonita u nanokompozitima, u obliku ploče, dobijenog primenom istog polikarbonatnog diola, i prečnik im iznosi oko 20 nm.

4.2.11. Ispitivanje uticaja tvrdih segmenata na svojstva površine poliuretanskih materijala, primenom mikroskopije atomskih sila (AFM)

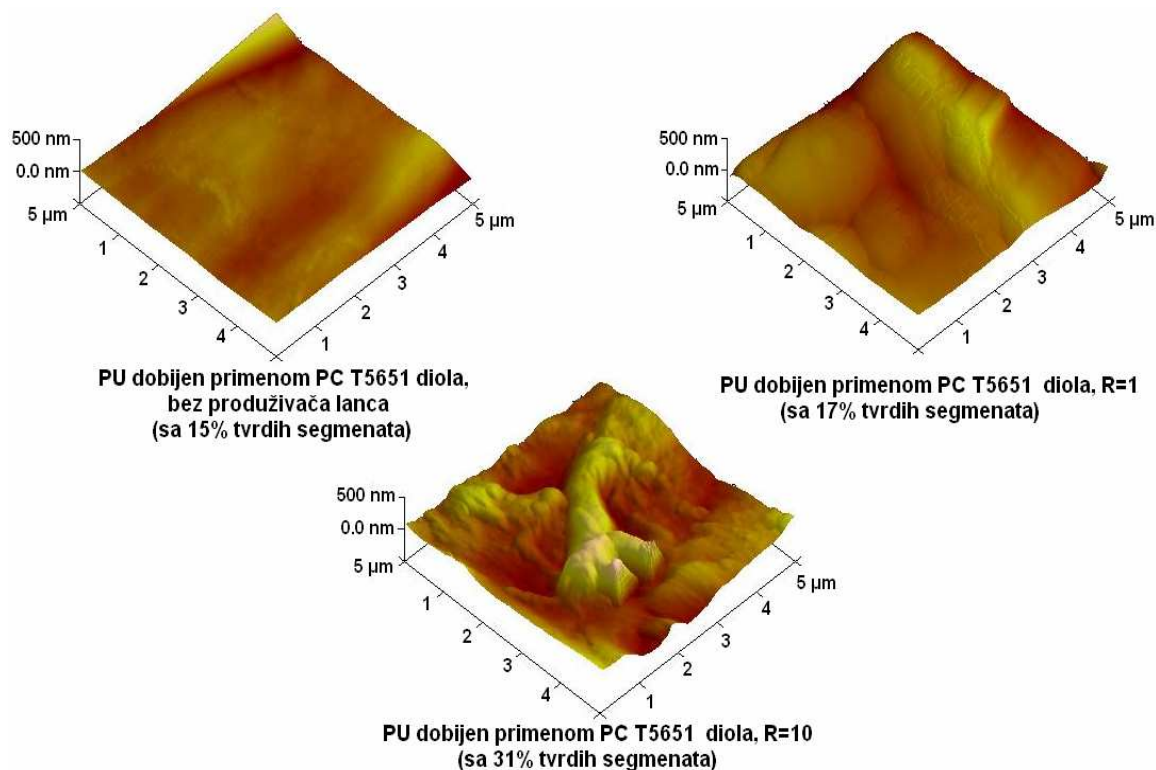
Poslednjih godina, mikroskopija atomskih sila je veoma značajna metoda za ispitivanje svojstava površine segmentiranih poliuretana [152, 153], pri čemu se posebno naglašava primena prekidajućeg (tapping) načina rada mikroskopa [154, 155]. Ovaj instrument je izuzetno značajan za ispitivanje mekih materijala [156], usled slabijeg

međudejstva između sonde i uzorka, a posebno su smanjene bočne sile koje mogu uzrokovati razaranje površine. U odnosu na kontaktni (dodirni) način rada, sile su manje jačine jer kontakt nije stalan, već sonda osciluje i nalazi se veoma kratko vreme u dodiru sa površinom uzorka [157]. Ova metoda omogućuje istovremeno prikupljanje podataka o visini i fazi, koji pružaju uvid u promene površine i lokalne čvrstoće, redom. S obzirom da međudejstvo između sonde i uzorka dovodi do promene amplitude, faze i rezonantne učestalosti kojom nosač osciluje, moguće je dobiti tri vrste snimka ovom metodom (slika 4.2.11.1.). Površina poprečnih uzoraka je pripremljena za snimanje pod mikroskopom atomskih sila tako što je prethodno obrađena tečnim azotom i presovana na temperaturi tečnog azota.



Slika 4.2.11.1. Snimci površine poliuretanskog uzorka strukturiranog primenom diola oznake T5651, bez proizvača lanca, koji su dobijeni primenom mikroskopa atomskih sila u prekidajućem načinu rada pri stalnoj: a) visini, b) fazi i c) amplitudi.

Za termoplastične poliuretane je nađeno da su površinski i fazni snimci veoma slični zato što tanak i ravan sloj mekog segmenta prekriva prvih nekoliko angstrema površine uzorka, što je posledica manje površinske energije u odnosu na tvrde segmente. Na slici 4.2.11.1. se može uočiti da ovi snimci zaista jesu slični, s tim što fazna slika daje više podataka o uzorku, tj. osetljivija je na promenu svojstava materijala, a naročito na mehanička, koja se razlikuju, i te razlike se mogu prevesti u razliku jačine sila koje deluju tokom merenja čime nastaju slike morfologije uzoraka. Opšte je prihvaćeno da na faznim slikama svetlije oblasti predstavljaju tvrde segmente, a tamnije meke segmente [158, 159]. Na slici 4.2.11.2. jasno se može uočiti uticaj tvrdih segmenata na svojstva površine poliuretanskih elastomera, u obliku ploče, bez nanočestica.



Slika 4.2.11.2. Snimci površina segmentiranih poliuretana, u obliku ploče, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa različitim udelima tvrdih segmenata (15, 17 i 31% *m/m*), snimljeni AFM metodom u prekidajućem načinu rada (visinska skala iznosi 500 nm).

S obzirom da su svi uzorci pripremljeni pomoću iste vrste polikarbonatnog diola oznake T5651 (mekog segmenta), obrazac površine im je sličan. Poliuretanske uzorke sa manjim udelom tvrdih segmenata odlikuje veoma glatka površina, dok uzorci sa većim udelom tvrdih oblasti imaju veću hrapavost ispitivane površine. Sa porastom udela tvrdih segmenata, lanci tvrdih segmenata postaju duži, čime se povećava stepen razdvajanja faza. Pomoću mikroskopa atomskih sila moguće je dobiti veoma značajne podatke o površini segmentiranih poliuretanskih materijala kao što su ukupna ispitivana površina uzorka, standardna devijacija za ispitivanu površinu (Rq^*), visina tvrdih segmenata određena na centru ispitivane površine uzorka (Ra^{**}) i faktor hrapavosti ($Rmaks^{***}$), čija vrednost predstavlja razliku u visini između najviše i najniže tačke u posmatranoj ravni. U tabeli 4.2.11.1. sumirane su pomenute karakteristike površine neojačanih poliuretana, sa 31% *m/m* tvrdih segmenata, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671.

Tabela 4.2.11.1. Karakteristike površine neojačanih poliuretana, dobijenih primenom polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671, sa 31% *m/m* tvrdih segmenata, određene pomoću AFM metode.

Oznaka PC diola, Vrsta nanočestica	Ukupna ispitivana površina uzorka, μm^2	Rq^* , nm	Ra^{**} , nm	$Rmax^{***}$, nm
T4671, -	2521	78	59	1056
T5651, -	2518	56	34	874
T5651, montmorilonit	2605	149	105	1694
T5651, bentonit	2524	91	63	1176

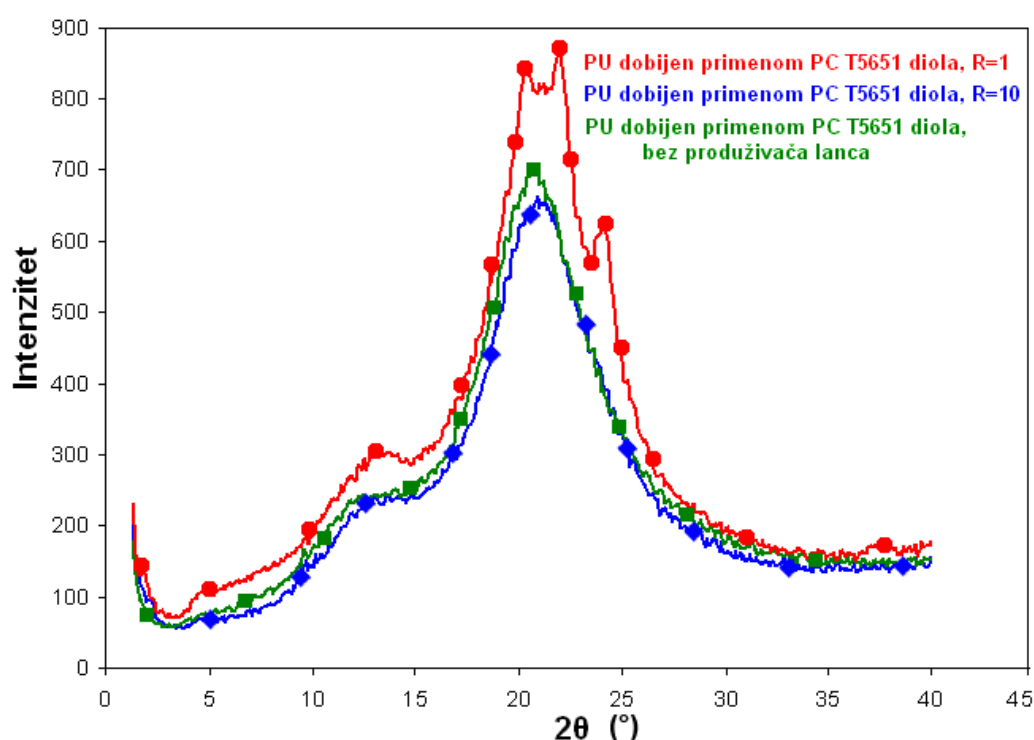
Na osnovu karakteristika površine ispitivanih uzoraka elastomera, može se uočiti da poliuretanski materijali dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 imaju više vrednosti pomenutih parametara u odnosu na poliuretane dobijene primenom polikarbonatne komponente oznake T5651. Ovo se moglo očekivati, s obzirom da je struktura lanca diola T4671 manje pravilna jer sadrži različit broj heksanskih i butanskih ponavljajućih jedinica, i kao takva deluje na povećanje uticaja tvrdih segmenata na hrapavost površine. Površina poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, čiji lanac ima pravilnu strukturu, sa istim brojem pentanskih i heksanskih grupa i na taj način utiče na povećanje glatkosti, odlikuje se manjim vrednostima svih posmatranih parametara. Dodatak 1% *m/m* organski modifikovanih nanočestica montmorilonita i bentonita u polikarbonatnu matricu oznake T5651, u toku sinteze poliuretanskih hibridnih materijala, utiče na dobijanje ojačanog materijala sa znatno većim vrednostima parametara karakterističnih za površinu ispitivanog poliuretanskog nanokompozita.

4.2.12. Morfologija poliuretanskih elastomera i nanokompozita, praćena pomoću metode rasipanja X-zraka pod širokim uglom (WAXS)

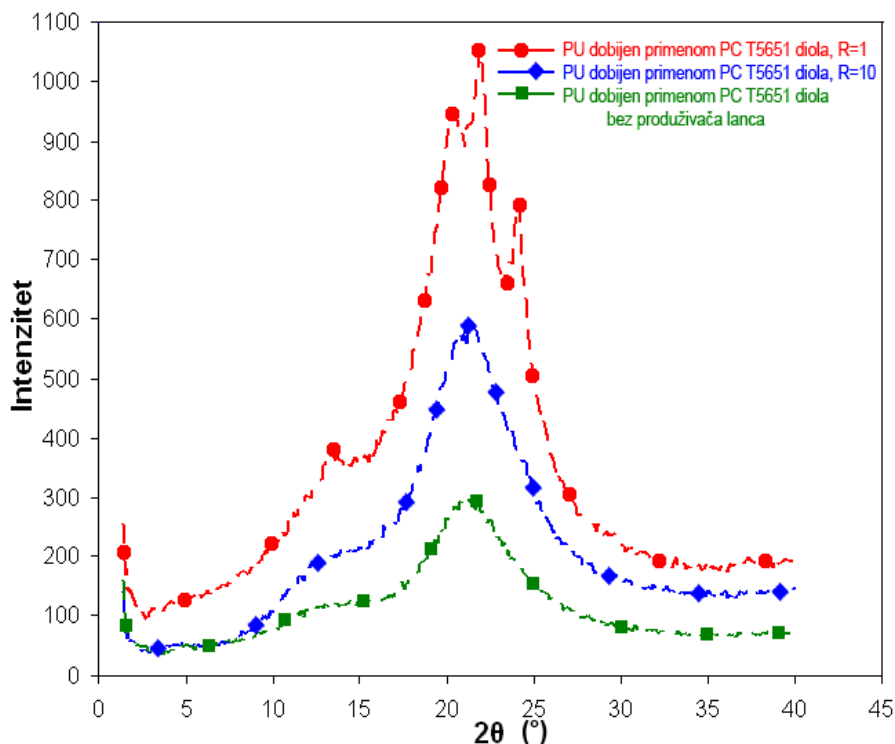
Rasipanje X-zraka pod širokim uglom (WAXS) je veoma značajan postupak za kvalitativnu i kvantitativnu analizu segmentiranih višekomponentnih poliuretanskih materijala [160], a dobijeni difrakcioni dijagrami zavise od ugla rasipanja zračenja sa različitim pikovima, koji se analiziraju po njihovoj jačini, položaju i visini.

Poliuretanski materijali su uglavnom amorfni [161]. Hasala i saradnici [162] su utvrdili da kod amornog polimera, sa neuređenom strukturom, dijagrami rasipanja X-zraka naročito zavise od veza konstantne dužine i uglova u ponavljajućoj jedinici polimernog lanca [163]. Difraktogram takvih materijala je jedinstven zahvaljujući njihovoj konfiguraciji i

konformaciji. Miller i saradnici [164, 165] su objasnili da odziv amorfno polimera na primenjeno zračenje odgovara van der Waals-ovom rastojanju između atoma. Međutim, kod segmentiranih poliuretanskih materijala očekivano je postojanje i izvesnog udela kristalne faze, zahvaljujući prisustvu tvrdih segmenata. Ta mala količina kristalnosti je nekad prikrivena prisustvom dugih lanaca polikarbonatnih diola i vodoničnih veza koje se javljaju između uretanskih grupa poliuretana [25]. Na slikama 4.2.12.1. i 4.2.12.2. dati su dijagrami rasipanja X-zraka pripremljenih poliuretanskih filmova, bez nanočestica, sa različitim udelima tvrdih segmenata, koji su dobijeni jednostepenim postupkom sinteze, primenom različitih polikarbonatnih diola kao prekursora.



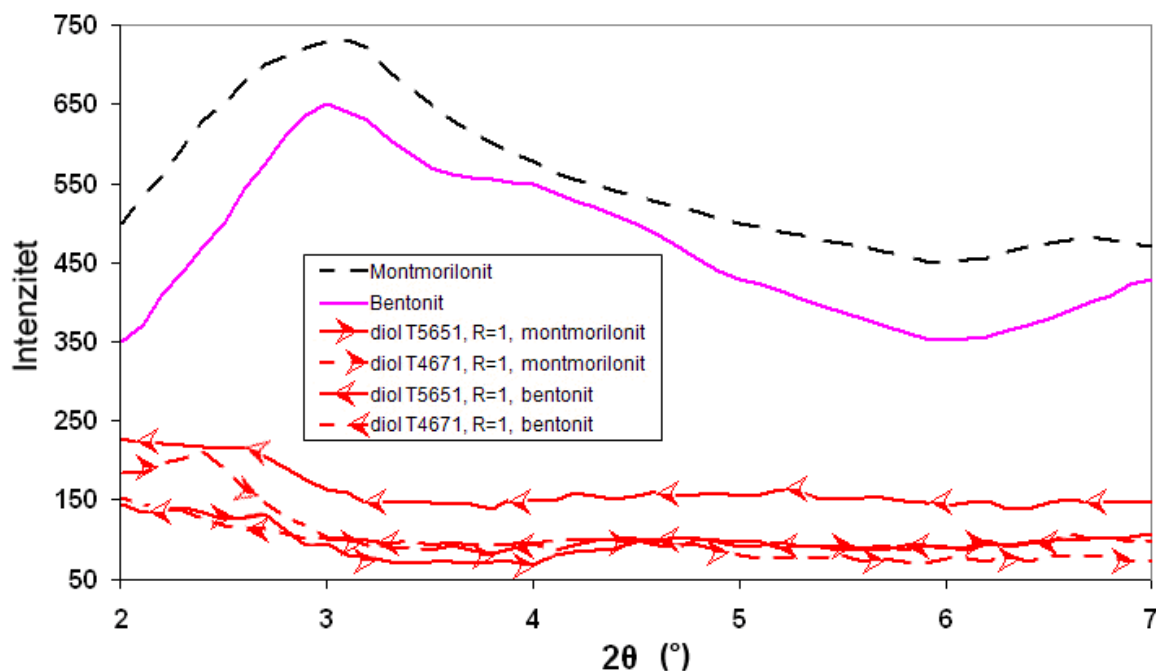
Slika 4.2.12.1. Difraktogrami za poliuretanske elastomere, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 (uzorak filma koji ne sadrži produživač lanca ima 15% *m/m* tvrdih segmenata, uzorak sa $R = 10$ ima 17% *m/m* tvrdih segmenata, i uzorak sa $R = 1$ ima 31% *m/m* tvrdih segmenata).



Slika 4.2.12.2. Difraktogrami za poliuretanske elastomere, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 (uzorak filma koji ne sadrži produživač lanca ima 15% *m/m* tvrdih segmenata, uzorak sa $R = 10$ ima 17% *m/m* tvrdih segmenata, i uzorak sa $R = 1$ ima 31% *m/m* tvrdih segmenata).

Dijagrami rasejanja X-zraka amorfni polimera pokazuju široke pikove koji su posledica prosečnih karakterističnih rastojanja između atoma. Kod semikristalnih polimernih materijala, što je stepen kristalnosti manji, difrakcioni pikovi će biti širi. Površina ispod kristalnih i amorfni pikova je srazmerna njihovom udelu u uzorku [166]. Za sve ispitivane poliuretanske filmove sa niskim udelima tvrdih segmenata (15 i 17% *m/m*), uočava se širok pik pri $2\theta = 23^\circ$, što znači da su uzorci amorfni na sobnoj temperaturi [167, 168], dok poliuretanski elastomer u obliku filma, sa 31% *m/m* tvrdih segmenata, ima mali stepen kristalnosti, oko 4% *m/m* (tabela 4.2.12.1.). Takođe, na osnovu poređenja difrakcionih dijagrama poliuretanskih filmova, dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola, može se uočiti da uzorci kod kojih meki segmenti potiču od polikarbonatnog diola oznake T4671, imaju nešto veći udeo kristalne faze, u odnosu na poliuretanske elastomere, dobijene primenom diola oznake T5651, pri većem udelu tvrdih lanaca. Primenom metode rasipanja X-zraka pod širokim uglom, može se pratiti i uspešnost dispergovanja nanočestica gline sa slojevitom strukturom u polikarbonatnom diolu kao polimernoj matrici [169, 170]. Jačina difrakcionih pikova obrnuto je srazmerna raslojavanju (eksfolijaciji) čestica punila. Proces kristalizacije tvrdih segmenata zavisi od prisustva nanopunila, koji značajno utiču na morfologiju poliuretanskih hibridnih materijala [171]. U cilju posmatranja načina

dispergovanja organski modifikovanih nanočestica montmorilonita i bentonita u toku dobijanja poliuretanskih hibridnih materijala, na slici 4.2.12.3. su dati dijagrami rasejanja X-zraka čistih čestica organske glina i elastomera ojačanih sa 1% *m/m* organski modifikovanih glina sa slojevitom strukturom.

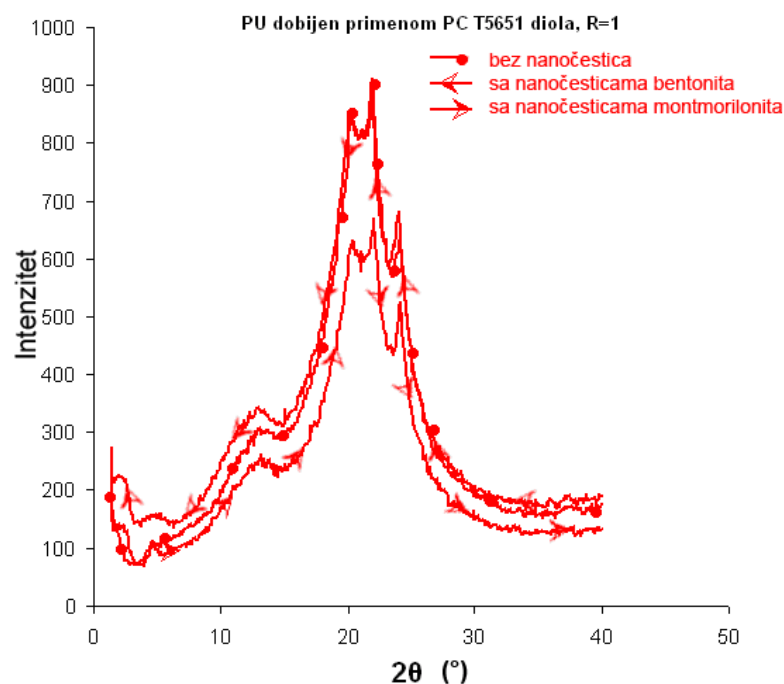


Slika 4.2.12.3. Difraktogrami nanočestica organski modifikovanog montmorilonita i bentonita, i segmentiranih poliuretanskih filmova ojačanih sa 1% *m/m* nanopolunila.

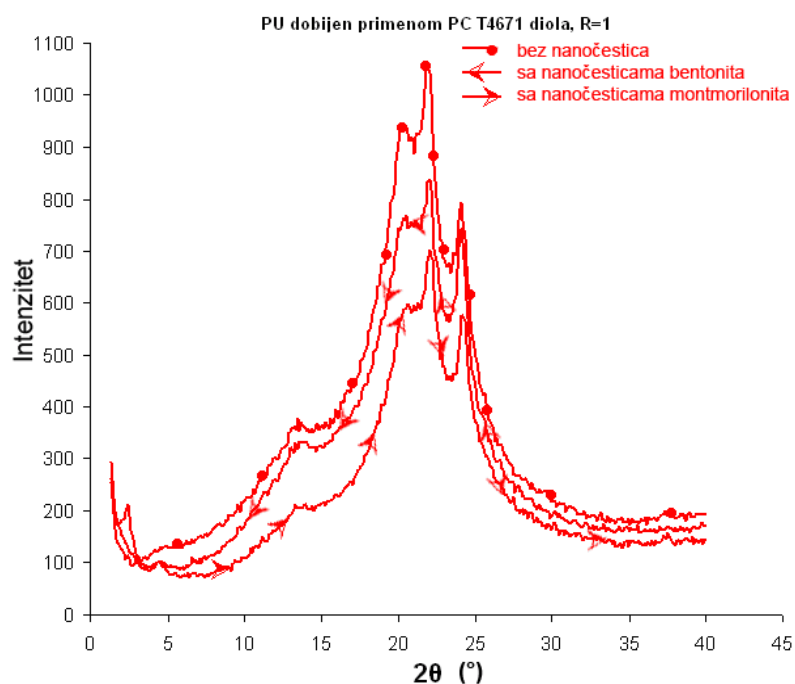
Na osnovu dijagrama rasejanja X-zraka hibridnih materijala, može se uočiti da je kod svih ispitivanih uzoraka disperzija nanočestica u poliuretanskoj matrici slična, a glavna razlika kod difrakcionih pikova nanokompozita poticala je od vrste korišćene glina. Nanočestice bentonita pokazuju glavni difrakcioni maksimum pri uglu od $2,95^\circ$ (usled organske modifikacije ima veće rastojanje među slojevima), a maksimum difrakcionog pika montmorilonita je zapažen pri uglu rasejanja od $3,25^\circ$. Kod poliuretanskog polimera ojačanog sa 1% *m/m* montmorilonita ovaj difrakcioni maksimum je pomeren na $2,4^\circ$, što ukazuje na umetanje (interkalaciju) slojeva glina u poliuretansku matricu nanokompozita (šire rastojanje slojeva glina, ali je još uvek zadržan paralelan raspored). Pomeranje pomenutog maksimuma, uočeno je i u drugim radovima [31]. Kod poliuretanskog nanokompozita sa česticama bentonita nije vidljiv jasan maksimum pri uglu od oko $2,4^\circ$ što ukazuje da je umetanje slojeva bentonita u poliuretansku matricu još izraženije.

Uticaj dodatka montmorilonita i bentonita na stepen kristalnosti segmentiranih poliuretana, u zavisnosti od strukture lanca korišćenih polikarbonatnih diola oznaka T5651 i

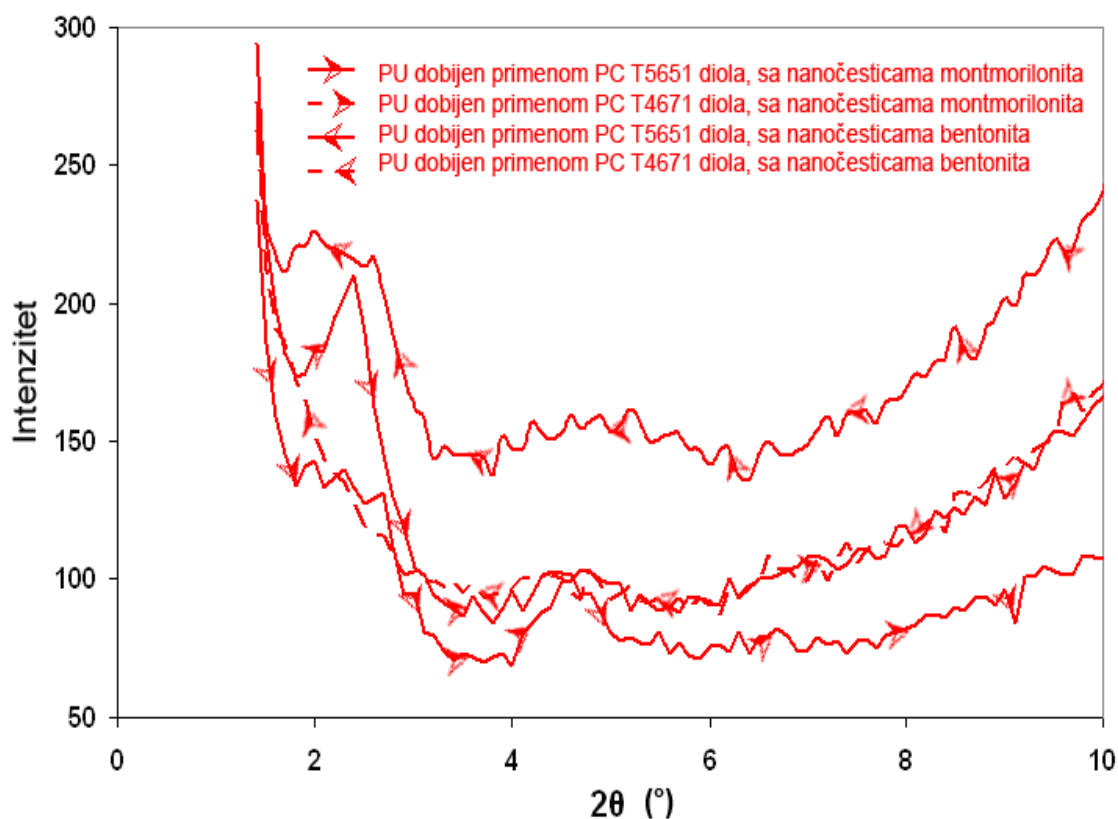
T4671, prikazan je na slikama 4.2.12.4. i 4.2.12.5. Vrednosti stepena kristalnosti strukturiranih hibridnih materijala su date u tabeli 4.2.12.1. Na slici 4.2.12.6. prikazan je dijagram rasipanja X-zraka poliuretanskih hibridnih materijala, pri malim uglovima rasejavanja ($\theta = 0-10^\circ$).



Slika 4.2.12.4. Difrakcioni dijagrami neojačanog poliuretanskog elastomera i nanokompozita, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 1$.



Slika 4.2.12.5. Difrakcioni dijagrami neojačanog poliuretanskog elastomera i nanokompozita, u obliku filma, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 1$.



Slika 4.2.12.6. Difrakcioni dijagrami poliuretanskih nanokompozita, pri malim uglovima rasejavanja X-zraka, $\theta = 0-10^\circ$.

Tabela 4.2.12.1. Vrednosti stepena kristalnosti poliuretanskih materijala, u zavisnosti od udela tvrdih segmenata, vrste korišćenog polikarbonatnog diola i nanopunila.

Oznaka PC diola (prekursora mreže)	Udeo i vrste nanočestica	R	Udeo tvrdih segmenata (% m/m)	Stepen kristalnosti (% m/m)
T5651	-	1	31	4
T4671	-	1	31	13
T5651	-	10	17	0
T4671	-	10	16	0
T5651	-	bez produživača lanca	15	0
T4671	-	bez produživača lanca	15	0
T5651	1% montmorilonita	1	30	11
T4671	1% montmorilonita	1	31	13
T5651	1% bentonita	1	30	11
T4671	1% bentonita	1	31	13

Na osnovu slika 4.2.12.4. i 4.2.12.5., može se zaključiti da uticaj dodatka nanočestica na kristalnost poliuretanskih nanokompozita zavisi od mekog segmenta, tj. od vrste polikarbonatne komponente. Kod poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom

polikarbonatnog diola oznake T5651, koji u svom lancu sadrži isti broj pentanskih i heksanskih jedinica, dodatak 1% *m/m* bentonita ili montmorilonita utiče na povećanje kristalnosti hibridnih materijala (sa 4 na 11% *m/m*). Ojačavanje poliuretanskog elastomera dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 (sa heksanskim i oktanskim grupama u lancu), nanočesticama montmorilonita i bentonita, ne utiče na povećanje kristalne faze (stepen kristalnosti ostaje isti, 13% *m/m*).

5. ZAKLJUČCI

Na osnovu iznesenih teorijskih razmatranja i velikog broja primenjenih eksperimentalnih tehnika, u radu su prikazani načini strukturiranja poliuretanskih materijala, kako sa kovalentnim čvorovima tako i segmentiranih poliuretana sa čvorovima fizičkog umreženja, kao i njihovih kompozita sa nanočesticama organski modifikovanih glina.

- 1) U radu su opisane strukturirane poli(uretan-izocijanuratne) mreže, dobijene katalitičkom ciklotrimerizacijom teleheličnih diizocijanata kao prekursora mreža na osnovu 2,4-toluen-diizocijanata (2,4-TDI), α,ω -hidroksipoli(oksipropilen)diola različitih molskih masa i monoola dietilenglikol-monometiletra (DEGME), uz tercijarni amin kao katalizator. Dobijeni su toplotno stabilni elastomeri sa izocijanurat(heksahidro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) prstenovima kao čvorovima mreže.
- 2) Primenom istovremene termogravimetrijske analize i diferencijalno skenirajuće kalorimetrije ustanovljeno je da toplotna degradacija poli(uretan-izocijanuratnih) mreža zavisi od dužine diola i od vrste atmosfere kojoj je mreža izložena. U atmosferi azota, mehanizam toplotne degradacije poli(uretan-izocijanuratnih) mreže sa diolom molskih masa 1230, 1900 i 3260 je sličan i odvija se u najmanje dva koraka koji se preklapaju. Prevojna oblast na DTG krivama predstavlja početak degradacije koja odgovara raskidanju uretanske veze, dok na višim temperaturama dolazi do kidanja izocijanuratne veze. Toplotna stabilnost modelnih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža u vazduhu je za oko 100 °C niža nego u atmosferi azota. Mehanizam toplotne degradacije elastomera u atmosferi vazduha se razlikuje od mehanizma u atmosferi azota kao posledica raznih oksidacionih procesa i značajno zavisi od udela monoolne komponente DEGME.
- 3) Ustanovljeno je kao što se i očekivalo da je toplotna stabilnost neekstrahovanih uzoraka mreža manja, usled prisustva sola jer se reakcijom u masi nikada ne dostiže potpuna konverzija izocijanatnih grupa teleheličnog diizocijanata. Zbog toga postoje i granajućí ansambli koji nisu spojeni u mrežu i rastvorni su, te se mogu ekstrahovati.
- 4) Energija aktivacije i red reakcije degradacije izocijanuratnih prstenova kao čvorova strukturiranih ekstrahovanih i neekstrahovanih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža su dobijeni primenom Freeman-Carroll-ove metode. Ustanovljeno je da porastom udela visećih lanaca red reakcije razlaganja izocijanuratnih prstenova raste. Prisustvo sola u neekstrahovanim uzorcima poli(uretan-izocijanuratnih) mreža je prouzrokovalo niže vrednosti odgovarajućih kinetičkih parametara.

- 5) Na osnovu istovremene termogravimetrijske i masene analize (TG-MS) ekstrahovanog uzorka poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa diolom molske mase $M_n = 1900$ i udelom hidroksilnih grupa iz monoolne komponente DEGME $X = 0,50$, ustanovljeno je da se na početku toplotne degradacije oslobađa CO_2 iz uretanske veze, a proizvod sledećeg koraka degradacije potiče od razlaganja izocijanuratnih prstenova, kao čvorova mreže.
- 6) Dinamičko-mehaničkom analizom u opsegu temperatura od -80 do 40 °C je ustanovljeno da se na sobnoj temperaturi samo kod poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa najkraćim diolom ($M_n = 730$) ne dostiže ravnotežna vrednost mehaničkog modula akumulacije G' . Za ovu vrstu mreže, ravnotežna vrednost G' se postiže tek na 60 °C. Dok se u staklastom stanju sa smanjenjem molske mase diola sa $M_n = 3260$ na $M_n = 730$, vrednosti realne komponente dinamičkog modula neznatno povećavaju, u gumolikom stanju, prilikom porasta dužine diola, vrednosti modula akumulacije znatno opadaju.
- 7) U ovom radu, temperature prelaska u staklasto stanje T_g su određene kao temperature početka pada krive modula akumulacije G' ili maksimuma krive modula gubitaka G'' . Mreže sa najmanjom dužinom poliola ($M_n = 730$) imaju najveću temperaturu početka pada modula akumulacije G' . Porastom M_n diola se snižava T_g mreže. Sniženje T_g sa povećanjem molske mase diola se i očekivao usled smanjenja gustine umreženja. Kod mreža sa udelom hidroksilnih grupa iz monoola DEGME $X = 0,50$ sadržaj visećih lanaca u masi elastično aktivnih lanaca mreže je izrazito velik, (skoro 90% m/m), te se umesto maksimuma prigušenja dostiže plato. Proširenje se javlja jer se na viseće lance može preneti energija koju mreža apsorbuje kada se izlaže spoljnjem polju.
- 8) Za mreže sa povećanim udelom visećih lanaca ustanovljena je korelacija između odnosa udela elastično aktivnih lanaca mreže i visećih lanaca, i temperaturnog opsega prigušenja, prema kriterijumu za određivanje opsega prigušenja da je $\tan \delta \geq 0,5$.
- 9) Na osnovu dinamičko-mehaničkih analiza, ustanovljeno je da sintetisane poli(uretan-izocijanuratne) mreže sa povećanim udelom visećih lanaca, zbog dobrih svojstava prigušenja, mogu da posluže kao materijali za specijalne namene, naročito za zaštitu od buke i vibracije.
- 10) Takođe, strukturirani su termoplastični segmentirani poliuretanski materijali sa čvorovima fizičkog umreženja, primenom dve različite vrste polikarbonatnih diola, molske mase oko 1000. Neojačani elastomeri su dobijeni jednostepenim postupkom i postupkom prepolimerizacije (u rastvoru), uz prisustvo katalizatora. Prilikom sinteze, variran je odnos hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola i iz produživača lanca.

- 11) Dobijene su i dve serije poliuretanskih elastomera ojačanih sa 1% *m/m* organski modifikovanim nanočesticama gline (montmorilonita i bentonita) jednostepenim postupkom i metodom prepolimerizacije (u rastvaraču tetrahidrofuranu).
- 12) TG/DTG krive segmentiranih neojačanih i ojačanih poliuretanskih elastomera, sintetisanih jednostepenim postupkom, pokazuju da je dobijeni materijal u atmosferi azota toplotno stabilan do 300 °C. Do ove temperature samo mali gubitak mase je zapažen na TG krivoj (<2%). Na osnovu TG-MS rezultata odabranih segmentiranih poliuretanskih materijala utvrđeno je da mala promena mase, koja je zapažena u temperaturnom opsegu od 120 do 220 °C, potiče od diizocijanatne komponente (HMDI), koja je u toku sinteze dodata u višku od 5% *m/m*.
- 13) Na osnovu DTG krivih poliuretanskih elastomera dobijenih jednostepenim i dvostepenim postupkom, zaključeno je da način sinteze ne utiče na mehanizam degradacije segmentiranih poliuretana i da reakcije razlaganja teku istovremeno.
- 14) Odsustvo produživača lanca ne utiče značajno na toplotnu stabilnost segmentiranih poliuretanskih materijala. Međutim, mehanizam degradacije zavisi od vrste polikarbonatne komponente, odnosno od ponavljajućih jedinica u strukturi njihovog lanca.
- 15) Dodatak 1% *m/m* nanočestica glina sa slojevitom strukturom više stabilizuje morfologiju poliuretanskih hibridnih materijala dobijenih prepolimerizacijom, u odnosu na morfologiju nanokompozita sintetisanih jednostepenim postupkom. Razlog tome je primena rastvarača tetrahidrofurana, koji u prvim koracima sinteze pospešuje reakciju između glina slojevite strukture i polimerne matrice (polikarbonatnog diola).
- 16) Pomoću MDSC analize utvrđena je temperatura prelaska u staklasto stanje mekih segmenata T_g poliuretanskih elastomera dobijenih jednostepenim postupkom sinteze koja iznosi oko -33 °C. Udeo tvrdih segmenata i razlike u strukturi lanca polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671 ne utiče na vrednost temperature prelaska u staklasto stanje. To je u skladu sa očekivanjima, jer vrednost T_g zavisi isključivo od molske mase mekih segmenata koja za obe vrste polikarbonatog diola iznosi oko 1000. Endotermni pik koji je uočen na krivama nepovratnog toplotnog protoka u temperaturnom opsegu od 35 do 60 °C potiče od relaksacije mekih segmenata, odnosno, omekšavanja polikarbonatnih diola oznaka T5651 i T4671. Postojanje tri endoterma na visokim temperaturama, u opsegu od 90 do 160 °C, na krivama povratnog protoka toplote je povezano sa topljenjem tvrdih segmenata i početkom nestajanja vodoničnih veza kao čvorova fizičkog umreženja. Dodatak nanočestica ne utiče na promenu temperature prelaska u staklasto stanje mekih

segmenata T_g , ali utiče na pomeranje temperature topljenja tvrdih segmenata ka višim vrednostima, koje je prouzrokovano smanjenjem uređenosti kristalnih oblasti.

- 17) Na osnovu DSC dijagrama registrovanih hlađenjem segmentiranih poliuretanskih materijala od 180 do -80 °C, potvrđena su njihova termoplastična svojstva, što je veoma značajno zbog mogućnosti ponovne prerade i primene dobijenih elastomera. Nastajanje vodoničnih veza kao čvorova fizičkog umreženja se javlja na temperaturi od oko 100 °C, a prelaz iz gumolikog u staklasto stanje kod segmentiranih poliuretanskih materijala je uočeno u temperaturnom opsegu od -25 do -40 °C.
- 18) Pomoću DMA metode određena je temperatura prelaska u staklasto stanje strukturiranih neojačanih i ojačanih segmentiranih poliuretana koja iznosi oko -33 °C, bez obzira na povećanje udela tvrdih segmenata. Topljenje tvrdih oblasti (raskidanje vodoničnih veza kao čvorova fizičkog umreženja) javlja se u temperaturnom opsegu od 100 do 200 °C. Dodatak 1% *m/m* nanočestica organski modifikovanih glina utiče na smanjenje sposobnosti prigušenja poliuretanskih materijala, dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake T5651. Ojačavanje elastomera, strukturiranog primenom polikarbonatne komponente oznake T4671, nema značajnog uticaja na svojstva prigušenja segmentiranih poliuretana.
- 19) Ustanovljeno je da postupak sinteze segmentiranih poliuretanskih elastomera (jednostepeni i dvostepeni postupak) ima veliki uticaj na mehanička svojstva dobijenih materijala. Uticaj udela tvrdih segmenata i dodatka nanočestica organski modifikovanih glina na mehaničko ponašanje poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala zavisi od strukture lanca alifatskog polikarbonatnog diola..
- 20) Na osnovu analize svih FTIR spektara ispitivanih uzoraka, može se utvrditi da nema značajnih razlika u njihovim hemijskim strukturama. To je i dokaz postojanosti segmentiranih poliuretanskih materijala strukturiranih primenom polikarbonatnih diola, bez obzira na promene odnosa reakcionih komponenti u toku sinteze.
- 21) Ispitivanjem svojstava površine poliuretanskih materijala strukturiranih primenom polikarbonatnih diola pomoću mikroskopije atomskih sila, ustanovljeno je da elastomere sa manjim udelima tvrdih segmenata odlikuje veoma glatka površina, dok uzorci sa većim udelom tvrdih oblasti imaju veću hrapavost ispitivane površine.
- 22) Primenom WAXS analize ustanovljeno je da su svi ispitivani segmentirani poliuretani sa malim udelima tvrdih segmenata amorfni na sobnoj temperaturi. Takođe, rezultati ukazuju na umetanje slojeva glina u poliuretansku matricu u toku dobijanja hibridnih materijala.

Navedeni rezultati doktorske disertacije predstavljaju dragoceni doprinos dubljem razumevanju suštine postupka nastajanja poliuretanskih mreža, kao i uticaja građe prekursora na njihovu strukturu i svojstva. Na taj način omogućena je kontrola udela elastično aktivnih i visećih lanaca, a samim tim i predviđanje konačnih svojstava poli(uretan-izocijanuratnih) elastomera. Potvrđena je naučna hipoteza da povećani udeo visećih lanaca utiče na pojavu platoa na dijagramu zavisnosti mehaničkog gubitka od temperature, tj. da su nastali materijali podobni za zaštitu od vibracija i buke. Istraživanja bi trebalo nastaviti ispitivanjem dinamičko-mehaničkih svojstava poli(uretan-izocijanuratnih) mreža kod kojih se dostiže plato prigušenja, pri različitim učestalostima deformacije, u cilju optimizovanja sirovinskog sastava poliuretanskih elastomera i dostizanja prigušenja koje je nezavisno od frekvencije. Primenom polikarbonatnih diola, dobijeni su poliuretanski materijali kod kojih udeo mekih i tvrdih segmenata znatno utiče na morfologiju, razdvajanje faza i na stepen kristalnosti. Usled specifične vrste nastalih čvorova mreža (vodoničnih veza), strukturirani poliuretanski materijali poseduju dobra dinamičko-mehanička svojstva i izuzetnu toplotnu stabilnost. Buduća istraživanja bi trebalo da se zasnivaju na proučavanju poliuretanskih materijala strukturiranih primenom polikarbonatnih diola veće molske mase (oko 2000) i druge vrste diizocijanatne komponente (aromatske), u cilju utvrđivanja uticaja njihove strukture na promenu toplotnih i dinamičko-mehaničkih svojstava, kao i na morfologiju segmentiranih poliuretanskih elastomera.

Osim značajnog naučnog doprinosa u tumačenju i boljem razumevanju nastajanja polimernih mreža, rad ima i praktični značaj zbog mogućnosti primene poli(uretan-izocijanuratnih) mreža projektovane strukture u industriji nameštaja i obuće, u automobilskoj industriji, a naročito u građevinarstvu za zaštitu od buke i vibracija. Poliuretanski elastomeri dobijeni primenom alifatskih polikarbonatnih diola, zbog jedinstvenog hemijskog sastava, dobrih mehaničkih svojstava, biokompatibilnosti i biodegradabilnosti u širokom opsegu temperatura i deformacije, služe kao polimerni materijali za specijalne namene, a njihova najznačajnija primena je u oblasti medicine, kao materijali za kontakt sa telesnom tečnošću.

6. LITERATURA

1. M. Rogulska, A. Kultys, W. Podkoscielny, Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. II. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI, *European Polymer Journal*, 43, **2007**, 1402–1414.
2. M. Lee, S.C. Hong, S.W. Lee, Effect of diisocyanate structures on the properties of liquid crystalline polyurethanes, *Polymer Engineering & Science*, 47, **2007**, 439–446.
3. D. Randall, S. Lee, *The polyurethanes book*, New York Wiley, **2003**.
4. W. Riese, H. Ulrich, *Reaction polymers*, Hanser, **1992**.
5. J.L. Stanford, R.H. Still, A.N. Wilkinson, Effects of soft-segment prepolymer functionality on the thermal and mechanical properties of RIM copolymers, *Polymer International*, 41, **1996**, 283–292.
6. B.F.D'Arilas, L. Rueda, K. De la Caba, I. Mondragon, A. Eceiza, Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI, *Polymer Engineering and Science*, 48, **2008**, 519–529.
7. M.S. Sánchez-Adsuar, Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 20, **2000**, 291–298.
8. P. Król, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Progress in Materials Science*, 52, **2007**, 915–1015.
9. N. Sarier, E. Onder, Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials, *Thermochimica Acta*, 454, **2007**, 90–98.
10. J.S. Ma, S.F. Zhang, Z.N. Qi, Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, **2001**, 1444–1448.
11. M. Špirkova, J. Budinski-Simendić, M. Ilavsky, P. Špaček, K. Dušek, Formation of poly(urethane-isocyanurate) networks from poly(oxypropylene)diols and diisocyanate, *Polymer Bulletin*, 31, **1993**, 83–88.
12. J.W. Boretos, W.S. Pierce, Segmented polyurethane: a new elastomer for biomedical applications, *Science*, 158, **1967**, 1481–1482.
13. E.M. Christenson, J.M. Anderson, A. Hiltner, Biodegradation mechanisms of polyurethane elastomers, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 42, **2007**, 312–323.
14. K.D. Andrews, P. Feugier, R.A. Black, J.A. Hunt, Vascular prostheses: performance related to cell-shear responses, *Journal of surgical research*, 149, **2008**, 39–46.
15. J. Urbano, F. Manzarbetia, C. Caramelo, Cholesterol embolism evaluated by polarized light microscopy after primary renal artery stent placement with filter protection, *Journal of Vascular and Interventional Radiology*, 19, **2008**, 189–194.
16. K.B. Chandran, S.H. Kim, G. Han, Stress distribution on the cusps of a polyurethane trileaflet heart valve prosthesis in the closed position, *Journal of Biomechanics*, 24, **1991**, 385–387.
17. J. Budinski-Simendić, M. Ilavsky, M. Špirkova, J. Šomvarsky, K. Dušek, Modelling of the structure and properties of poly(urethane-isocyanurate) elastomeric materials, *Material Science Forum*, 282, **1998**, 295–302.
18. J. Budinski-Simendić, M. Špirkova, K. Dušek, T. Dikić, R. Radičević, S. Prendzov, I. Krakovsky, M. Ilavsky, The properties of dangling chain networks prepared by cyclotrimerization of telechelic diisocyanates, *Material Science Forum*, 518, **2006**, 399–404.

19. J. Budinski-Simendić, Provera teorija nastajanja i gumolike elastičnosti polimernih mreža na modelnim poli(uretano-izocijanuratnim sistemima), Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, **1995**.
20. J. Šomvarsky, K. Nijenhuis, M. Ilavsky, Polyfunctional cross-linking of existing polymer chains, *Macromolecules*, **33**, **2000**, 3659-3670.
21. K. Urayama, T. Miki, T. Takigawa, S. Kobjiya, Damping elastomer based on model irregular networks of end-linked poly(dimethylsiloxane), *Chemistry of Materials*, **16**, **2004**, 173-178.
22. M. Ionescu, Chemistry and technology of polyols for polyurethanes, *Rapra Technology*, **2005**.
23. S. Velankar, S.L. Cooper, Effect of block incompatibility on the microstructure, *Macromolecules*, **33**, **2000**, 382-394.
24. M. Khan, N. Smith, E. Jones, D.S. Finch, R.E. Cameron, Analysis and evaluation of a biomedical polycarbonate urethane tested in vitro study and an ovine arthroplasty model. Part I: material selection and evaluation, *Biomaterials*, **26**, **2005**, 621-625.
25. M. Špírková, A. Strachota, M. Urbanová, J. Baldriand, J. Brus, M. Šlouf, A. Kuta, Z. Hrdlička, Structural and surface properties of novel polyurethane films, *Materials and Manufacturing Processes*, **24**, **2009**, 1185-1189.
26. K. Tetsushi, Z. Chen Yue, M. Tetsuo, Application of aliphatic polycarbonatediol for polyurethane coating, *Kotingu Jiho*, **220**, **2005**, 2-8.
27. V. Sekkar, S. Gopalakrishnan, K.A. Devi, Studies on allophanate-urethane networks based on hydroxyl terminated polybutadiene: effect of isocyanate type on the network characteristics, *European Polymer Journal*, **39**, **2003**, 1281-1290.
28. V. Sekkar, S.S. Bhagawan, N. Prabhakaran, M. Rao, K.N. Ninan, Polyurethanes based on hydroxyl terminated polybutadiene: modelling of network parameters and correlation with mechanical properties, *Polymer*, **41**, **2000**, 6773-6786.
29. M. Stankowski, A. Kropidłowska, M. Gazda, J.T. Haponiuk, Properties of polyamide 6 and thermoplastic polyurethane blends containing modified montmorillonites, *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, **94**, **2008**, 817-823.
30. T.K. Chen, Y.I. Tien, K.H. Wei, Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer*, **41**, **2000**, 1345-1353.
31. J.W. Xiong, Y.H. Liu, X.H. Yang, X.L. Wang, Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier, *Polymer Degradation and Stability*, **86**, **2004**, 549-555.
32. W.P. Liu, S.V. Hoa, P. Matrin, Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites, *Composites Science & Technology*, **65**, **2005**, 307-316.
33. C.M. Koo, S.O. Kim, I.J. Chung, Study on morphology evolution, orientational behavior, and anisotropic phase formation of highly filled polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, **36**, **2003**, 2748-2757.
34. X.H. Dai, J. Xu, X.L. Guo, Y.L. Lu, D.Y. Shen, N. Zhao, X.D. Luo, X.L. Zhang, Study on structure and orientation action of polyurethane nanocomposites, *Macromolecules*, **37**, **2004**, 5615-5623.
35. B. Xu, W.M. Huang, Y.T. Pei, Z.G. Chen, A. Kraft, R. Reuben, J.T.M. De Hosson, Y.Q. Fu, Mechanical properties of attapulgite clay reinforced polyurethane shape-memory nanocomposites, *European Polymer Journal*, **45**, **2009**, 1904-1911.
36. G. Schmidt, D. Shah, E.P. Giannelis, New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **6**, **2002**, 205-212.

37. G. Schmidt, M.M. Malwitz, Properties of polymer–nanoparticle composites, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8, **2003**, 103–108.
38. L.A. Utracki, Polymeric nanocomposites: compounding and performance, *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 8, **2008**, 1582–1596.
39. K.A Carrado, Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications, *Applied Clay Science*, 17, **2000**, 1–23.
40. F. Hussain, M. Hojati, M. Okamoto, Review article: polymer–matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview, *Journal of Composite Materials*, 40, **2006**, 1511–1575.
41. S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered Nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, **2003**, 1539–1641.
42. B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campbell, Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates, *Polymer* 45, **2004**, 2249–2260.
43. Q.M. Jia, M. Zheng, Y.C. Zhu, J.B. Li, C.Z. Xu, Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks, *European Polymer Journal*, 43, **2007**, 35–42.
44. A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, Synthesis of polypropylene-clay hybrid, *Journal of Applied Polymer Science*, 63, **1997**, 137-138.
45. J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, Plastic deformation behavior of thermoplastic clay nanocomposites, *Polymer*, 41, **2001**, 5841-5847.
46. K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, J. Huybrechts, Control of performance of polymer nanostructured polymer precursors by differences in reactivity of functional groups, *Journal of Nanostructured Polymer Nanocomposites*, 1, **2005**, 45-53.
47. K. Dušek, Networks from telechelic polymers: theory and application to polyurethane, In: telechelic polymers: synthesis and applications, CRS Press, Boca Raton, **1989**, 289-360.
48. J. Budinski-Simendić, M. Plavšić, Gumolika elastičnost - izazov za teoretsku fiziku i nauku o materijalima, *Svet polimera*, 3, **2000**, 1-11.
49. J. Budinski-Simendić, S. Šljukić, I. Popović, L. Katsikas, K. Dušek, The structure and thermal properties of model poly(urethane-isocyanurate) networks, Leskovac, Simpozijum „Savremene tehnologije i privredni razvoj“, Zbornik radova, **2000**, 97.
50. J. Budinski-Simendić, R. Radičević, M. Špirkova, M. Ilavsky, K. Dušek, Characterization of telechelic diisocyanates as end-reactive network precursor by size-exclusion chromatography, Proceeding 7th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, "Physical Chemistry 2004", **2004**, 607.
51. G.S. Svaneborg, G.S. Grest, R. Everaers, Disorder effects on the strain response of model polymer networks, *Polymer*, 46, **2005**, 4283-4295.
52. R. Verdejo, R. Stämpfli, M. Alvarez-Lainez, S. Mourad, M.A. Rodriguez-Perez, P.A. Brühwiler, M. Shaffer, Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, 69, **2009**, 1564–1569.
53. R. Adhikari, P.A. Gunatillake, S.J. McCarthy, G.F. Meijs, Mixed macrodiol-based siloxane polyurethanes: effect of the comacrodiol structure on properties and morphology, *Journal of Applied Science*, 78, **2000**, 1071-1082.
54. A. Saiani, W.A. Daunch, H. Verbeke, J.W. Leenslag, J.S. Higgins, Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 1. Thermodynamic investigation, *Macromolecules*, 34, **2001**, 9059-9068.

55. A. Saiani, C. Rochas, G. Eeckhaut, W.A. Daunch, J.W. Leenslag, J.S. Higgins, Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 2. Structural investigation, *Macromolecules*, 37, **2004**, 1411-1421.
56. P.A. Gunatillake, D.J. Martin, G.F. Meijs, S.J. McCarthy, R. Adhikari, Designing biostable polyurethane elastomers for biomedical applications, *Australian Journal of Chemistry*, 56, **2003**, 545-557.
57. S.H. Hsu, Z.C. Lin, Biocompatibility and biostability of a series of poly(carbonate)urethanes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 36, **2004**, 1-12.
58. R.F. Harris, M.D. Joseph, C. Davidson, C.D. Deporter, V.A. Dais, Polyurethane elastomers based on molecular weight advanced poly(ethylene ether carbonate) diols. I. Comparison to commercial diols, *Journal of Applied Polymer Science*, 41, **1990**, 487-507.
59. Y.S. Kim, J.S. Lee, Q. Ji, J.E. McGrath, Surface properties of fluorinated oxetane polyol modified polyurethane block copolymers, *Polymer*, 43, **2002**, 7161-7170.
60. S. Velankar, S.L. Cooper, Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 1. Effect of block length, *Macromolecules*, 31, **1998**, 9181-9192.
61. P.J. Sheth, A. Aneja, G.J. Wilkes, E. Yilgor, G.E. Atila, Influence of system variables on the morphological and dynamic mechanical behavior of polydimethylsiloxane based segmented polyurethane and polyurea copolymers: a comparative perspective, *Polymer*, 45, **2004**, 6919-6932.
62. T.A. Speckhard, P.E. Gibson, S.L. Cooper, V.S.C. Chang, J.P. Kennedy, Properties of polyisobutylene block copolymers: 2. Macroglycols produced by „inifer“ technique, *Polymer*, 26, **1985**, 55-69.
63. D.J. Martin, G.F. Meijs, G.M. Renwick, S.J. McCarthy, P.A. Gunatillake, The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. I. Characterization of the series, *Journal of Applied Polymer Science*, 62, **1996**, 1377-1386.
64. G. Boiteux, L. Cuve, J.P. Pascault, Synthesis and properties of polyurethanes based on polyolefin: 3. Monitoring of phase separation by dielectric relaxation spectroscopy of segmented semicrystalline polyurethane prepared in bulk by the use of emulsifiers, *Polymer*, 35, **1994**, 173-178.
65. B.K. Kim, Y.J. Shin, S.M. Cho, H.M. Jeong, Shape-memory behavior of segmented polyurethanes with an amorphous reversible phase: The effect of block length and content, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38, **2000**, 2652-2657.
66. W. Hu, J.T. Koberstein, The effect of thermal annealing on the thermal properties and molecular weight of a segmented polyurethane copolymer, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32, **1994**, 437-446.
67. T.K. Chen, T.S. Shied, J.Y. Chui, Analysis of an interface between an immiscible Ppolymer pair by electron spectroscopic imaging, *Macromolecules*, 31, **1998**, 1312-1314.
68. C. Hepburn, *Elastomers*, Elsevier Science Publishers, London, **1992**.
69. B. Bengtson, C. Feger, W.J. MacKnight, N.S. Schneider, Thermal and mechanical properties of solution polymerized segmented polyurethanes with butadiene soft segments, *Polymer*, 26, **1985**, 895-900.
70. W. Nierzwicki, E. Wysocka, Microphase separation and properties of urethane elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 25, **1980**, 739-746.
71. D. Husken, J. Feijen, R.J. Gaymans, Synthesis and properties of segmented block copolymers based on mixtures of poly(ethylene oxide) and poly(tetramethylene oxide) segments, *European Polymer Journal*, 44, **2008**, 130-143.

72. G. Holden, N.R. Legge, R.P. Quirk, H.E. Schroeder, Thermoplastic elastomers, 2nd edition, Hanser Publishers, **1996**.
73. S. Fakirov, H. Yamakawa, Handbook of condensation thermoplastic elastomers, Wiley-VCH, **2005**.
74. R.J. Cella, Morphology of segmented polyester thermoplastic elastomers, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 47, **1973**, 727-740.
75. J.W. Cho, D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, Polymer, 42, **2000**, 1083-1094.
76. R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates, Macromolecules, 30, **1997**, 7990-7999.
77. R.R. Lagasse, Domain structure and time-dependent properties of a crosslinked urethane elastomer, Journal of Applied Polymer Science, 21, **1977**, 2489-2503.
78. A. Eceiza, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, C. Marieta, M.A. Corcuera, I. Mondragon, Influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics of polycarbonate diols with 4,4-diphenylmethane diisocyanate, European Polymer Journal, 41, **2005**, 3051-3059.
79. K. Biskup, B. Keggenho, Process for the purification of mixtures of toluenediisocyanate incorporating a dividing-wall distillation column, US Patent, 5, **1998**, 947-954.
80. A.A. Caraculacu, S. Coseri, Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms, Progress in Polymer Science, 26, **2001**, 799-851.
81. W.Y. Huang, H. Pang, B. Liao, Polyurethane/clay nanocomposites (II). Characterization of structure and nature, Materials Science and Engineering, 21, **2005**, 195-198.
82. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6–clay hybrid, Journal of Materials Research, 8, **1993**, 1179-1184.
83. A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi T, O. Kamigaito, Interaction of nylon 6–clay surface and mechanical properties of nylon 6–clay hybrid, Journal of Applied Polymer Science, 55, **1995**, 119–123.
84. H. Fischer, Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications, Materials Science and Engineering: C, 23, **2003**, 763-772.
85. M. Alexandre, P. Dubois, Polymer–layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Materials Science and Engineering: R: Reports, 28, **2000**, 1–63.
86. E.P. Giannelis, Polymer layered silicate nanocomposites, Advanced Materials, 8, **1996**, 29-35.
87. G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, G. Galli, E. Chiellini, Transport and mechanical properties of blends of poly(ϵ -caprolactone) and a modified montmorillonite–poly(ϵ -caprolactone) nanocomposite, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 40, **2002**, 1118-1124.
88. R.A. Vaia, H.D. Wagner, Framework for nanocomposites, Materials Today, 7, **2004**, 32-73.
89. T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskula, D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, Polymer, 42, **2001**, 9929-9940.
90. S.S. Wu, D.J. Jiang, X.D. Ouyang, F. Wu, The structure and properties of PA6/MMT nanocomposites prepared by melt compounding, Polymer Engineering and Science, 44, **2004**, 2070-2074.
91. Y.I. Tien, K.H. Wei, High-tensile-property layered silicates/polyurethane nanocomposites by using reactive silicates as pseudo chain extenders, Macromolecules, 34, **2001**, 9045-9052.
92. J.S. Ma, Z.N. Qi, S.F. Zhang, Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane/clay nanocomposites, Acta Polymerica Sinica, 3, **2001**, 325-328.

93. I. Zarzyka-Niemiec, J.J. Lubczak, Hydroxyalkylation of parabanic acid. III. Polymers from parabanic acid and ethylene carbonate, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, **2006**, 1443-1449.
94. G. Beyer, Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, *Plastics Additives and Compounding*, 4, **2002**, 22-27.
95. T. McNally, W.R. Murphy, C.Y. Lew, R.J. Turner, G.P. Brennan, Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, 44, **2003**, 2761–2772.
96. M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan, Rheology of polypropylene/clay hybrid materials, *Macromolecules*, 34, **2001**, 1864–1872.
97. S.Y. Moon, J.K. Kim, C. Nah, Y.S. Lee, Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders, *European Polymer Journal*, 40, **2004**, 1615-1621.
98. J.C. Miranda-Trevino, C.A. Coles, Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Applied Clay Science*, 23, **2003**, 133-139.
99. S.W. Brindly, G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray diffraction*, Mineralogical Society, **1980**.
100. D.J. Greenland, Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite, *Journal of Colloid Science*, 18, **1963**, 647-664.
101. P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, 15, **1999**, 11–29.
102. X. Kornmann, H. Lindberg, L.A. Berglund, Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, *Polymer*, 42, **2001**, 1303-1310.
103. C.M. Kim, D.H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stoppelmann, Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide 12 nanocomposites, *Polymer*, 42, **2001**, 1095-1100.
104. A. Blumstein, Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3, **1965**, 2665–2673.
105. R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 8, **1996**, 1728–1734.
106. G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, *Solid State Ionics*, 22, **1986**, 43–51.
107. R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chemistry of Materials*, 6, **1994**, 1017–1022.
108. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T.C. Chung, Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties, *Chemistry of Materials*, 13, **2001**, 3516–3523.
109. I.J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H.C. Kim, T.P. Russell, J. Wang, On exfoliation of montmorillonite in epoxy, *Polymer*, 42, **2001**, 5947-5952.
110. R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, J. Lichtenhan, Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials, *Applied Clay Science*, 15, **1999**, 67-92.
111. M. Biswas, S.S. Ray, Recent progress in synthesis and evaluation of polymer–montmorillonite nanocomposites, *Advances in Polymer Science*, 155, **2001**, 167-221.
112. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials, *Chemistry of Materials*, 4, **1992**, 1395-1403.

113. S.S. Ray, K. Okamoto, M. Okamoto, Structure–property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, 36, **2003**, 2355–2367.
114. R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chemistry of Materials*, 5, **1993**, 1694–1696.
115. J.W. Gilman, Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites, *Applied Clay Science*, 15, **1999**, 31-49.
116. K. Dušek, J. Šomvarsky, Modelling of ring-free crosslinking chain (co)polymerization, *Polymer International*, 44, **1997**, 225-236.
117. T. Gupta, B. Adhikari, Thermal degradation and stability of HTPV-based polyurethanes and polyurethaneureas, *Thermochimica Acta*, 402, **2003**, 169-181.
118. G. Montaudo, C. Puglisi, E. Scamporrino, D. Vitalinit, Mechanism of thermal degradation of polyurethanes. Effect of ammonium polyphosphate, *Macromolecules*, 17, **1984**, 1605-1614
119. C. Rotival, E. Renacco, C. Arfi, A.M. Pauli, J. Pastor, Gases emitted during thermal decomposition of a polypropylene film and a polyurethane adhesive, *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*, 41, **1994**, 1519-1527.
120. F. Gao, D. Price, G. Milnes, B. Eling, C. Lindsay, P. McGrail, Laser pyrolysis of polymers and its relation to polymer fire behaviour, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40/4, **1997**, 217-231.
121. R.P. Lattimmer, M.J. Polce, C. Wesdemiotis, MALDI-MS analysis of pyrolysis products from a segmented polyurethane, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48, **1998**, 1-15.
122. M.A. Semsarzadeh, A.H. Navarchian, Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and crosslink density of poly(urethane-isocyanurate), *Journal of Applied Polymer Science*, 90, **2003**, 963-972.
123. I.B. Dorofeyeva, O.G. Tarakanova, Strength of chemical bonds in the main fragments of polyurethane macromolecules, *Polymer Science*, 27, **1985**, 692-698.
124. N. Yoshitake, M. Furukawa, Thermal degradation mechanism of α,γ -diphenyl alkyl allophanate as a model polyurethane by pyrolysis-high-resolution gas chromatography/FT-IR, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 33, **1995**, 269-281.
125. M. Paabo, B.C. Levin, A review of the literature on the gaseous products and toxicity generated from the pyrolysis and combustion of rigid polyurethane foams, *Fire and Materials*, 11, **1987**, 1-29.
126. D.K. Chattopadhyay, D.C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progress in Polymer Science*, 34, **2009**, 1068-1133
127. J. Pavličević, J. Budinski-Simendić, R. Radičević, L. Katsikas, I. Popović, K. Mészáros Szécsényi, M. Špírkova, Preparation and thermal stability of elastomers based on Irregular Poly(urethane-isocyanurate) networks, *Materials and Manufacturing Processes*, 24, **2009**, 1217-1223.
128. G.L. Laércio, K. Yoshio, Thermal degradation of biomedical polyurethanes—a kinetic study using high-resolution thermogravimetry, *Journal of Applied Polymer Science*, 79, **2001**, 910-919.
129. K. Freeman, B. Carrol, The applications of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate, *Journal of Physical Chemistry*, 62, **1958**, 394-397.
130. J. Budinski-Simendić, Kako nam polimerni materijali pomažu da se zaštitimo od vibracija i čujemo tišinu, *Svet polimera*, 2, **1999**, 52-57.

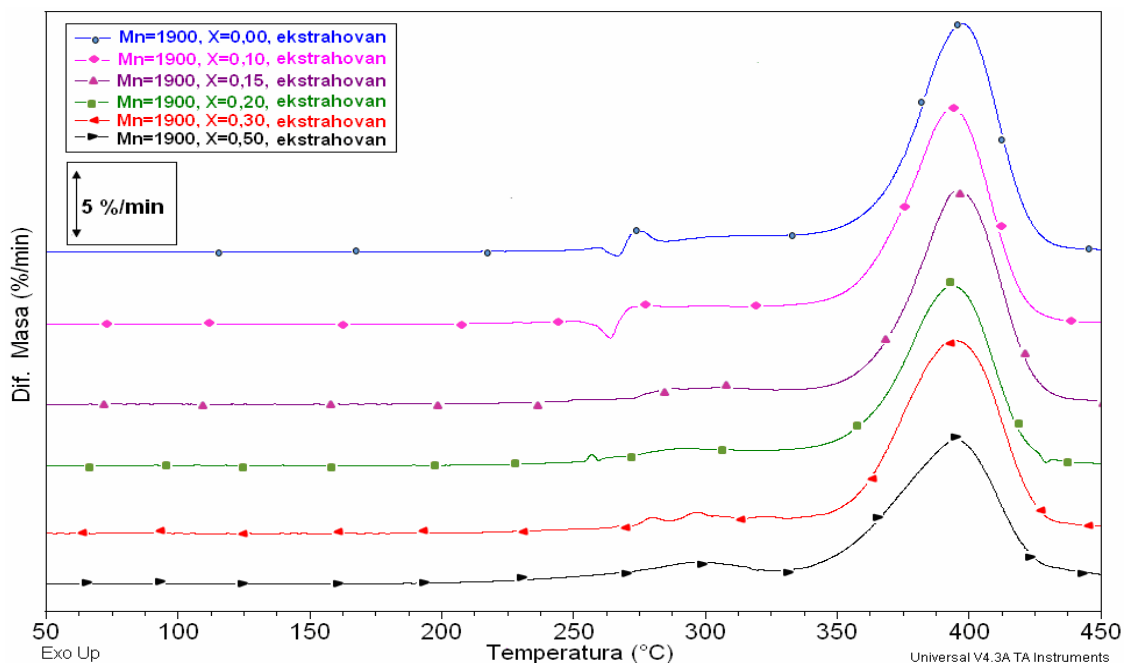
131. A. Gnatowski, P. Palutkiewicz, E. Bociąga, Numerical analysis of stress state during single point bending in DMTA examinations, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 28, **2008**, 47-50
132. A. Banik, A.K. Bhowmick, Influence of electron beam irradiation on the mechanical properties and crosslinking of fluorocarbon elastomer, *Radiation Physics and Chemistry*, 54, **1999**, 135-142.
133. D. Dieterich, Recent developments, in polyurethane handbook, Carl Hanser Publishers, **1985**, 24-30.
134. Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, Nanocomposites of poly(methyl methacrylate) and organically modified layered silicates by melt intercalation, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, **2004**, 2101-2115.
135. L. Jasińska, J.T. Haponiuk, A. Balas, Dynamic mechanical properties and thermal degradation process of the compositions obtained from unsaturated poly(ester urethanes) cross-linked with styrene, *Journal of Thermal Analytical Calorimetry*, 93, **2008**, 777-781.
136. K. Kulesza, K. Pielichowski, K.J. German, Thermal decomposition of bisphenol A-based polyetherurethanes blown with pentane Part I—Thermal and pyrolytical studies, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 76, **2006**, 243-248
137. Z. Yanhong, X. Zhenyhgbin, H. Huang, H. Chen, Thermal degradation of polyurethane based on IPDI, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 84, **2009**, 89-94.
138. K. Matsunaga, M. Tajima, Y. Yoshida, Thermal degradation of carboxylate-based polyurethane anionomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, **2006**, 573-576.
139. M. Song, B. Liao, A modulated DSC characterization of morphology of composite latex particles, *Thermochimica Acta*, 423, **2004**, 57-71.
140. W.G. Kampert, B. Sauer, Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) (PEN) and blends with poly(ethylene terephthalate) (PET), *Polymer*, 42, **2001**, 8703-8714.
141. D.J. Martin, G.F. Meijs, G.M. Renwick, P.A. Guanatillake, S.J. McCarthy, The Effect of average segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers, Part 2: SAXS-DSC annealing study, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, **1997**, 803-817.
142. R.F. Harris, M.D. Joseph, C. Davidson, C.D. Deporter, V.A. Dais, Polyurethane elastomers based on molecular weight advanced poly (ethylene ether carbonate) diols. II, Effects of variations in hard segment concentration, *Journal of Applied Polymer Science*, 41, **1990**, 509-525.
143. D.J. Martin, G.F. Meijs, G.M. Renwick, P.A. Gunatillake, S.J. McCarthy, The effect of soft Segment CH₂/O ratio on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, **1996**, 557-571.
144. T.W. Son, D.W. Lee, S.K. Lim, Thermal and phase behavior of polyurethane based on chain extender, 2,2-Bis-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propane, *Polymer Journal*, 31, **1999**, 563-568.
145. J.K. Mishra, I. Kim, C.S. Ha, New millable polyurethane/organoclay nanocomposite: preparation, characterization and properties, *Macromolecular Rapid Communication*, 24, **2003**, 671-675.
146. M.M. Coleman, K.H. Lee, D.J. Skrovanek, P.C. Painter, Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane, *Macromolecules*, 19, **1986**, 2149–2157.
147. L.R. Larraz, B.F. d’Arlas, A. Tercjak, A. Ribes, I. Mondragon, A. Eceiza, Synthesis and microstructure–mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a PCL–PTHF–PCL block copolymer as soft segment, *European Polymer Journal*, 45, **2009**, 2096–2109.

148. K. Gorna, S. Polowinski, S. Gogolewski, Synthesis and characterization of biodegradable poly(ϵ -caprolactone urethane)s. I. Effect of the polyol molecular weight, catalyst, and chain extender on the molecular and physical characteristics, *Journal of Polymer Science*, 40, **2002**, 156-170.
149. R.A. Gross, B. Kalra, Biodegradable polymers for the environment, *Science*, 297, **2002**, 803–807.
150. R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, T. Choi, E. Angelo, J.S. Lin, A comparison of phase organization of model segmented polyurethanes with different intersegment compatibilities, *Macromolecules*, 41, **2008**, 9767–9776.
151. K. Kojio, S. Nakashima, M. Furukawa, Microphase-separated structure and mechanical properties of norbornane diisocyanate-based polyurethanes, *Polymer*, 48, **2007**, 997–1004.
152. J.T. Garrett, C.A. Siedlecki, J. Runt, Microdomain morphology of poly(urethane urea) multiblock copolymers, *Macromolecules*, 34, **2001**, 7066-7070.
153. R.S. McLean, B.B. Sauer, Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers, *Macromolecules*, 30, **1997**, 8314-8317.
154. E. Tocha, H. Janik, M. Debowski, G.J. Vancso, Morphology of polyurethanes revised by complimentary AFM and TEM, *Journal of Macromolecular Science*, 41, **2002**, 1291-1304.
155. I. Revenko, Y. Tang, J.P. Santerre, Surface structure of polycarbonate urethanes visualized by atomic force microscopy, *Surface Science*, 491, **2001**, 346-354.
156. R. Brandsch, G. Bar, M.H. Whangbo, Effect of viscoelastic properties of polymers on the phase shift in tapping Mode atomic force microscopy, *Langmuir*, 13, **1997**, 6349-6353.
157. Y. Wang, R. Song, Y. Li, J. Shen, Understanding tapping-mode atomic force microscopy data on the surface of soft block copolymers, *Surface Science*, 530, **2003**, 136-148.
158. N. Magonov, V. Elings, V.S. Papkov, AFM study of thermotropic structural transitions in poly(diethylsiloxane), *Polymer*, 38, **1997**, 297-307.
159. D.B. Klinedinst, E. Yilgör, I. Yilgör, F.L. Beyerc, G.L. Wilkes, Structure-property behavior of segmented polyurethaneurea copolymers based on an ethylene–butylene soft segment, *Polymer*, 46, **2005**, 10191–10201.
160. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, **1978**.
161. T.S. Velayutham, W.H. Abd Majid, A.B. Ahmad, Y.K. Gan, S.N. Gan, The physical and mechanical properties of polyurethanes from oleic acid polyols, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, **2009**, 3554–3559.
162. A.F. Hasala, G.D. Wathen, A. Matrana, J.M. Massaie, Relationship between interchain spacing of amorphous polymers and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering, *Journal of Applied Polymer Science*, 43, **1991**, 183-190.
163. R. Adams, H.H.M. Balyuzi, R.E. Burge, The structure of amorphous polystyrene by X-ray scattering and simple conformational analysis, *Journal of Materials Science*, 13, **1978**, 391-401.
164. R.L. Miller, R.F. Boyer, Regularities in x-ray scattering patterns from amorphous polymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22, **1984**, 2043 – 2050.
165. R.L. Miller, R.F. Boyer, J. Heijboer, X-ray scattering from amorphous acrylate and methacrylate polymers: Evidence of local order, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22, **1984**, 2021 – 2041.
166. R.J. Young, P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd edition Stanley Thornes Ltd., **1991**.
167. B. Zhang, H. Tan, Studies of novel segmented copolyether polyurethanes, *European Polymer Journal*, 34, **1998**, 571-575.

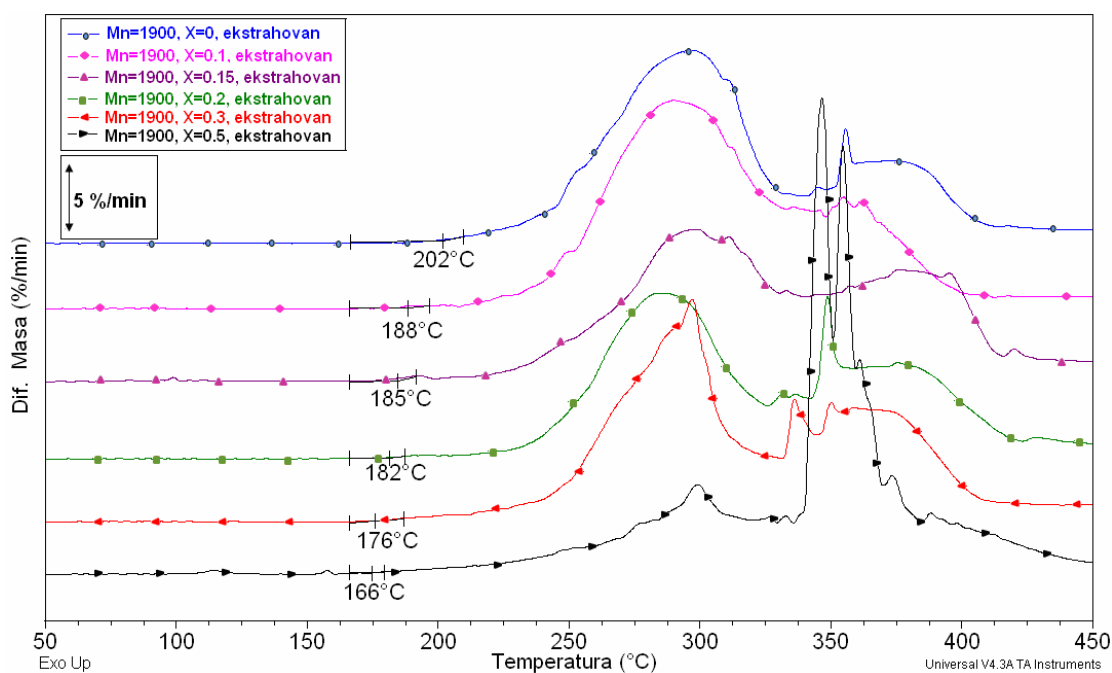
168. T.L. Wang, C.H. Yang, Y.T. Shieh, A. C. Yeh, Synthesis and properties of conducting organic/inorganic polyurethane hybrids, *European Polymer Journal*, 45, **2009**, 387–397.
169. A. Rehab, N. Salahuddin, Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay, *Materials Science and Engineering A*, 399, **2005**, 368–376.
170. A. Pattanayak, S.C. Jana, Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods, *Polymer*, 46, **2005**, 3275–3288.
171. G. Mago, F.T. Fisher, D.M. Kalyon, Effect of shearing on crystallization behavior of poly(butylene terephthalate) and PBT nanocomposites, *Proceedings of ASME International Mechanical Engineering Conference and Exposition (IMECE)*, November 5-10, **2006**, Chicago, Illinois, USA.

7. PRILOZI

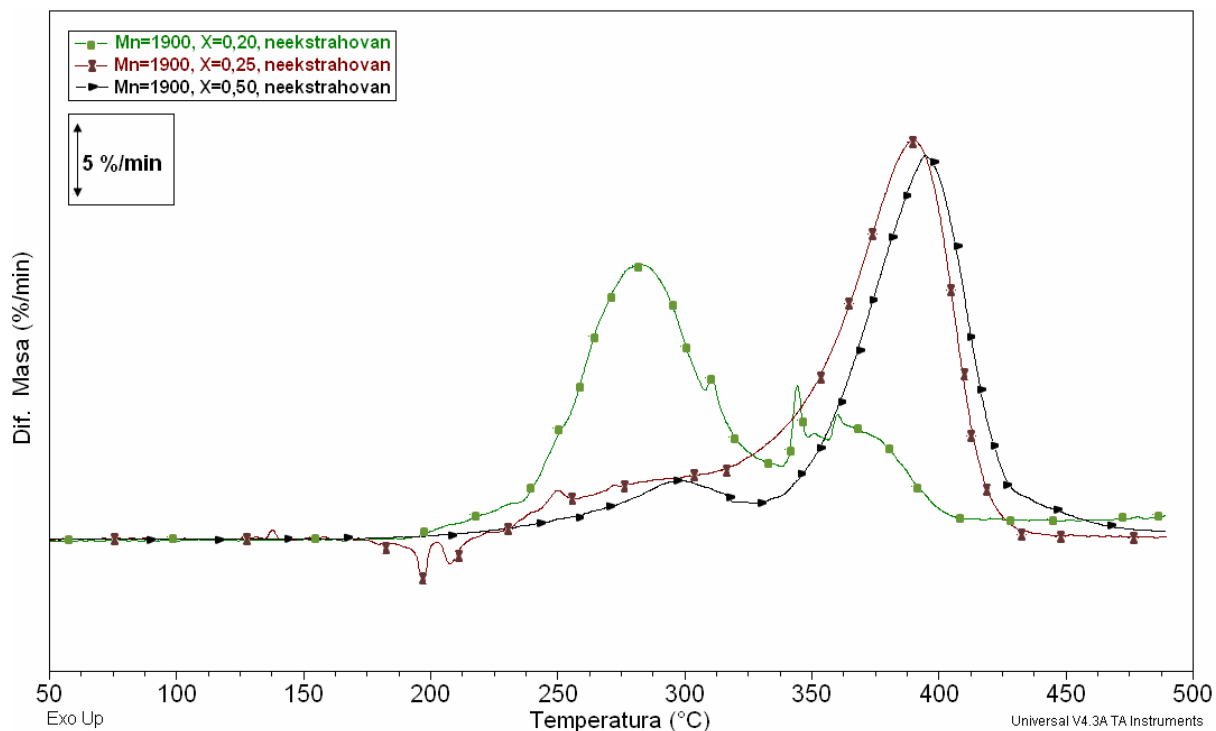
7.1. DIJAGRAMI DOBIJENI TG-DSC ANALIZOM MODELNIH POLI(URETAN-IZOCIJANURATNIH) MREŽA



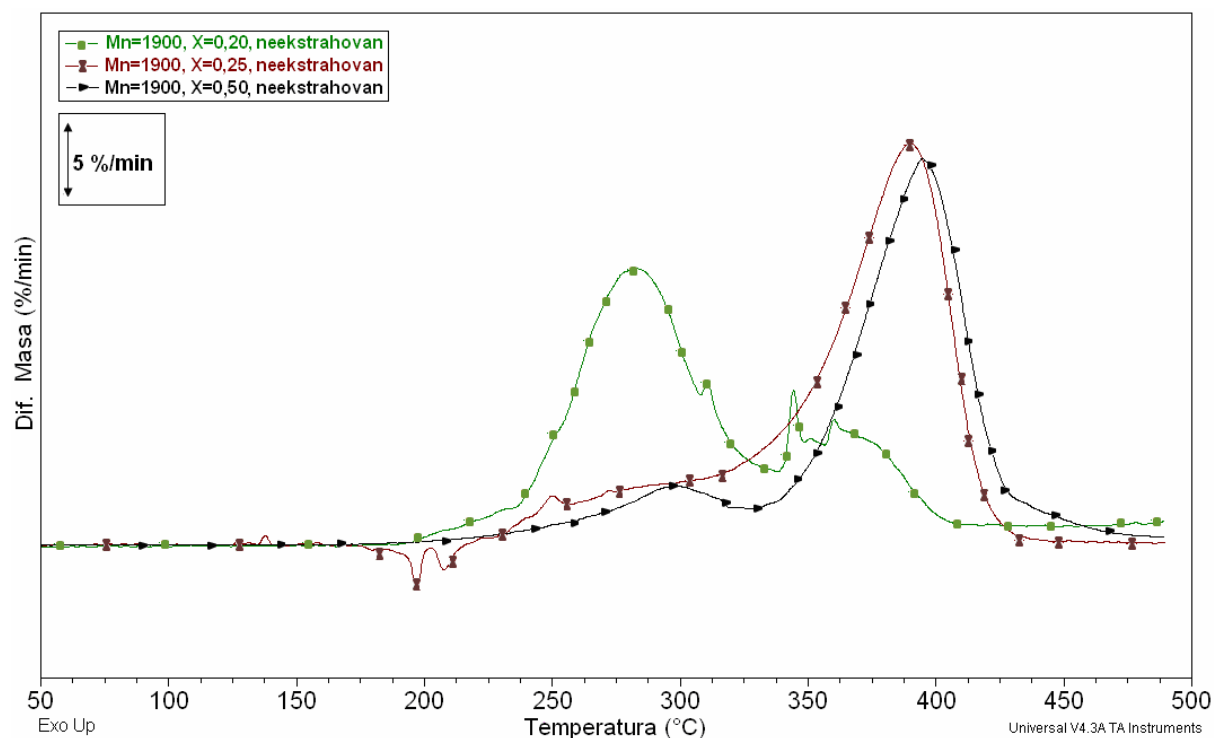
Slika 7.1.1. DTG krive (po vremenu) ekstrahovanih poli(uretana-izocijanurata) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min.



Slika 7.1.2. DTG krive (po vremenu) ekstrahovanih poli(uretana-izocijanurata) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u vazduhu, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min.

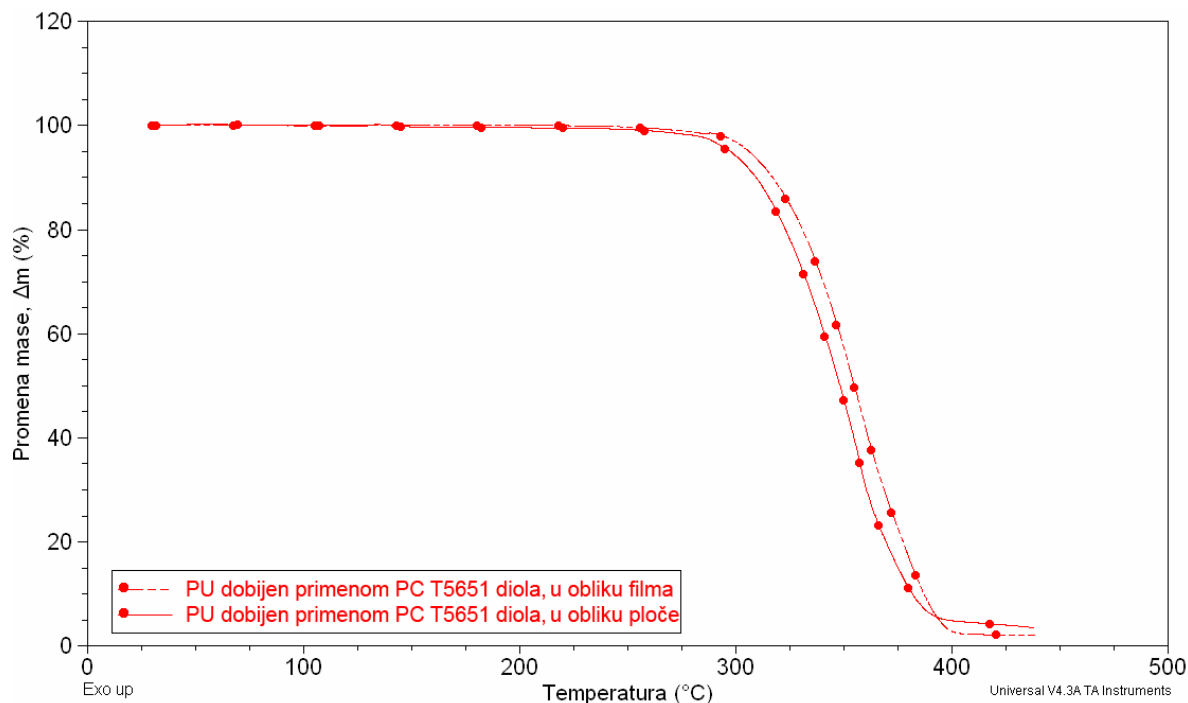


Slika 7.1.3. DTG krive (po vremenu) neekstrahovanih poli(uretano-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C/min}$.

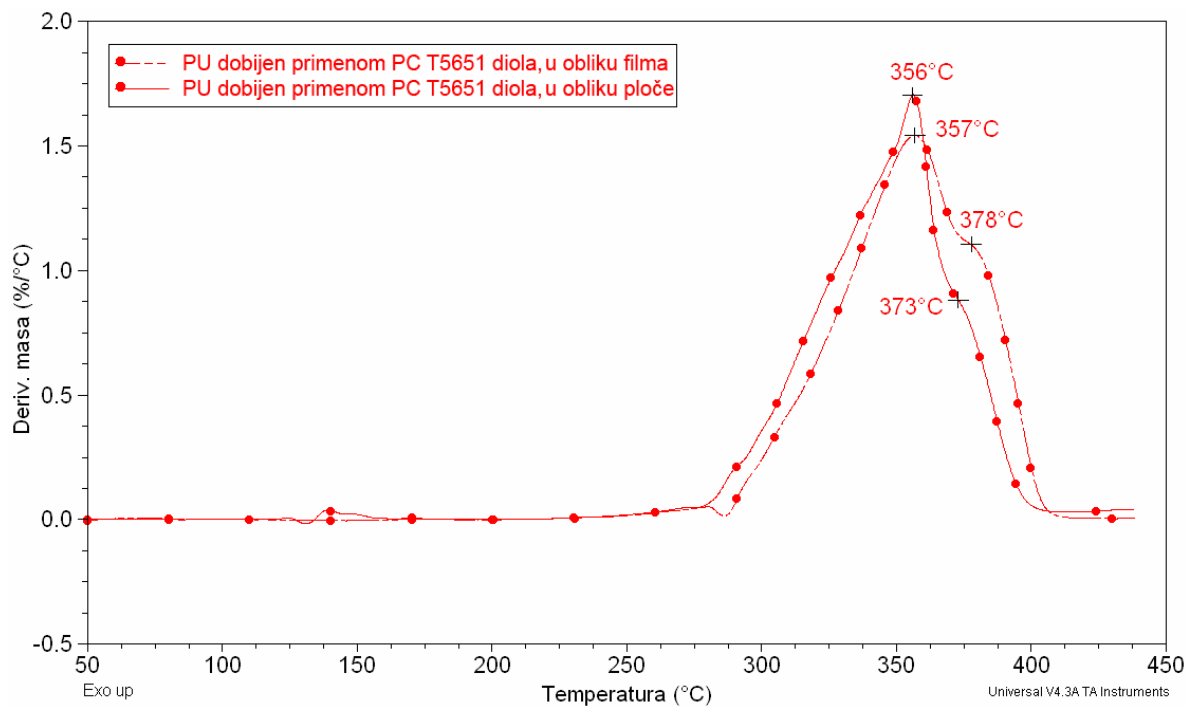


Slika 7.1.4. DTG krive (po vremenu) neekstrahovanih poli(uretano-izocijanuratnih) mreža molske mase diola $M_n = 1900$, sa različitim udelima monoolne komponente DEGME X, u vazduhu, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C/min}$.

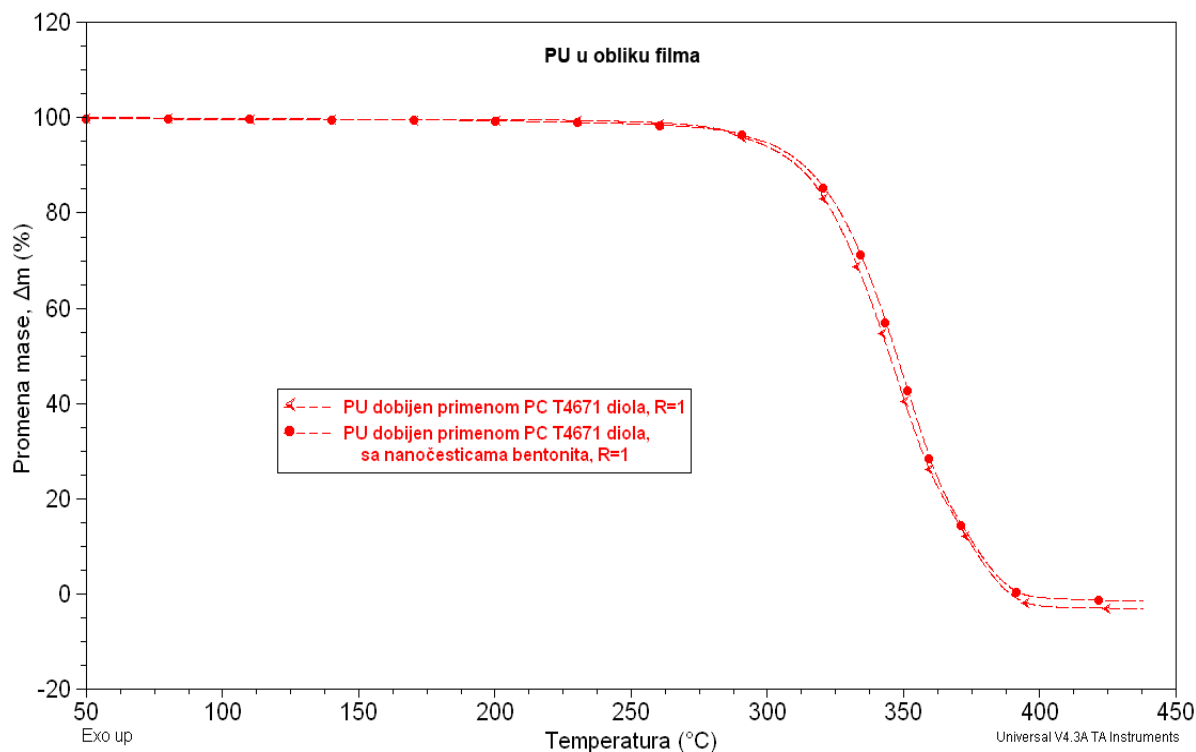
7.2. DIJAGRAMI DOBIJENI TG-DSC ANALIZOM SEGMENTIRANIH POLIURETANSKIH MATERIJALA SINTETISANIH POSTUPKOM PREPOLIMERIZACIJE



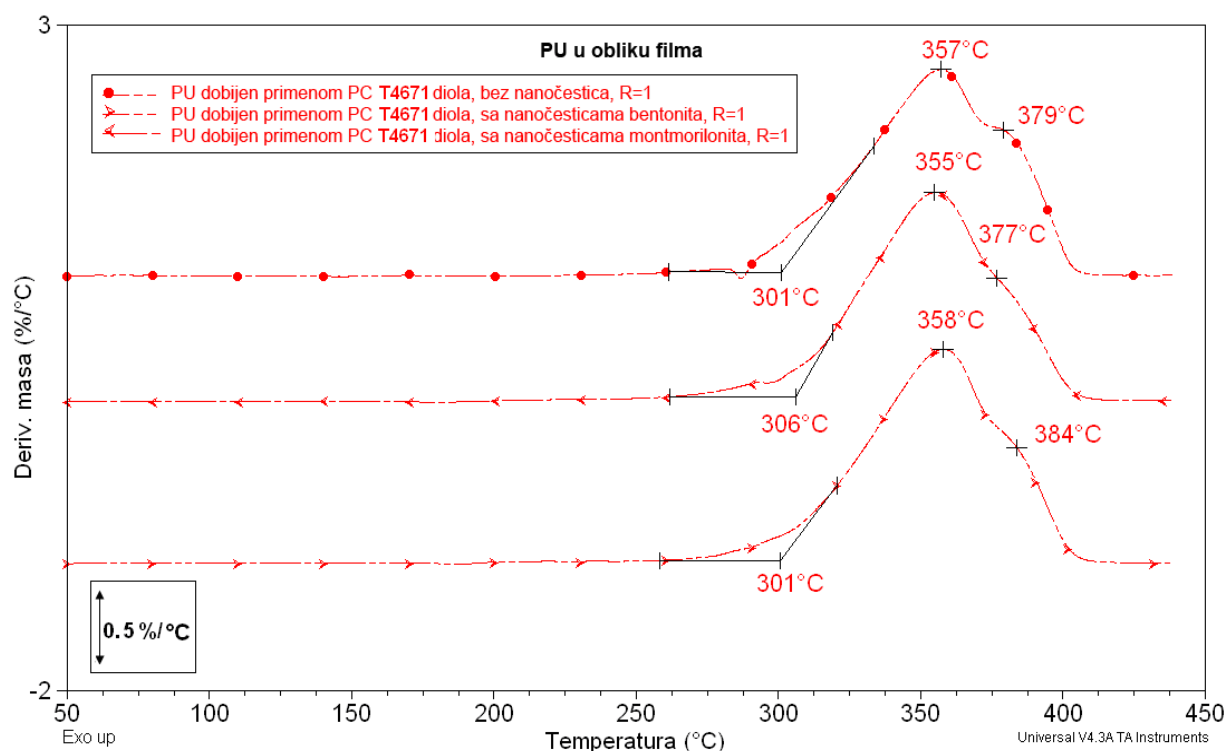
Slika 7.2.1. TG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma i ploče, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.



Slika 7.2.2. DTG krive segmentiranih poliuretanskih materijala, u obliku filma i ploče, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

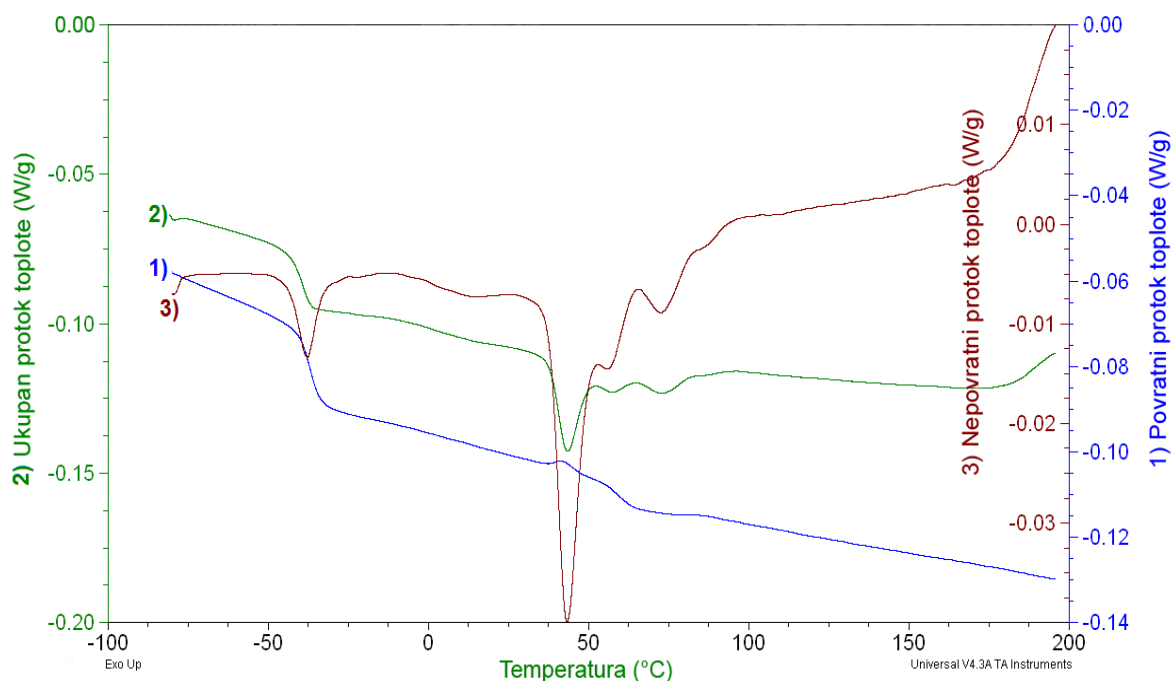


Slika 7.2.3. TG krive segmentiranih poliuretanskih filmova, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez i sa nanočesticama bentonita, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

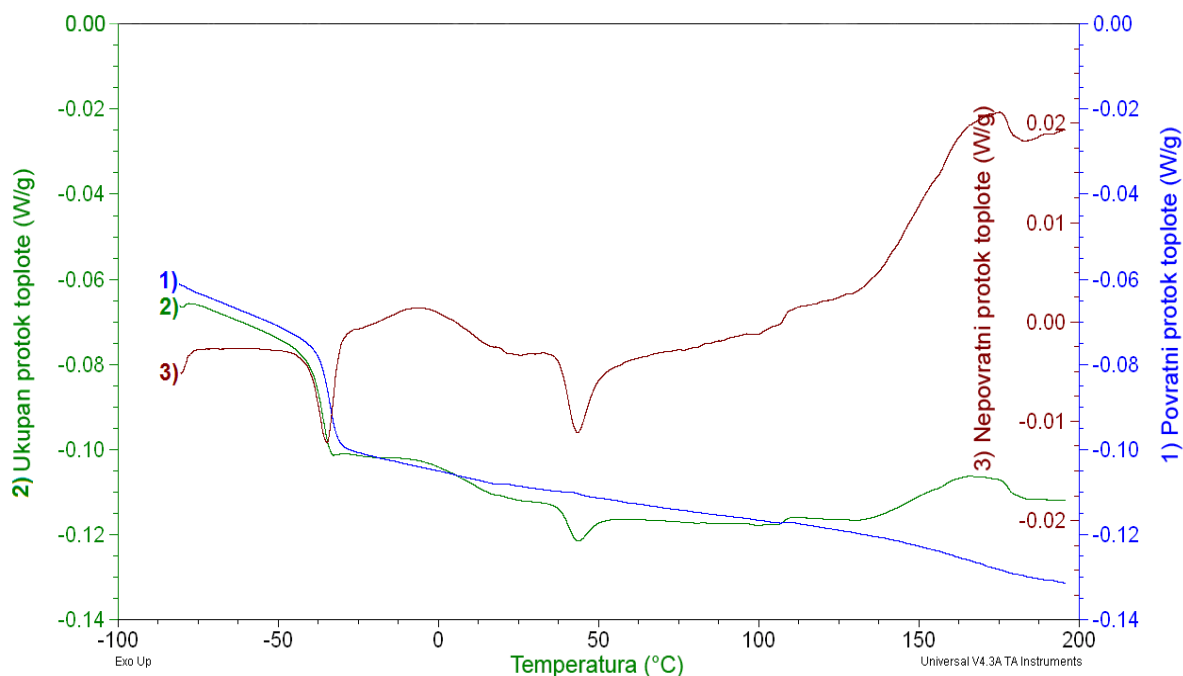


Slika 7.2.4. DTG krive segmentiranih poliuretanskih filmova, koji su dobijeni primenom polikarbonatnog diola T4671, bez i sa nanočesticama bentonita, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

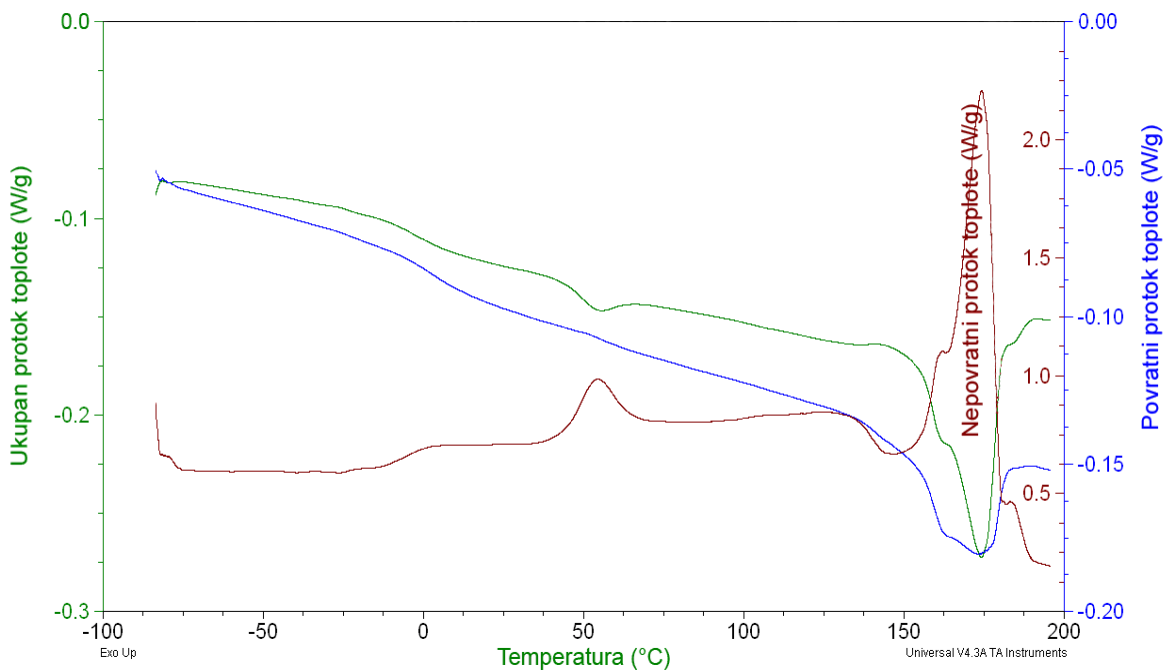
7.3. DIJAGRAMI DOBIJENI PRIMENOM MODULOVANE DIFERENCIJALNO SKENIRAJUĆE KALORIMETRIJE (MDSC)



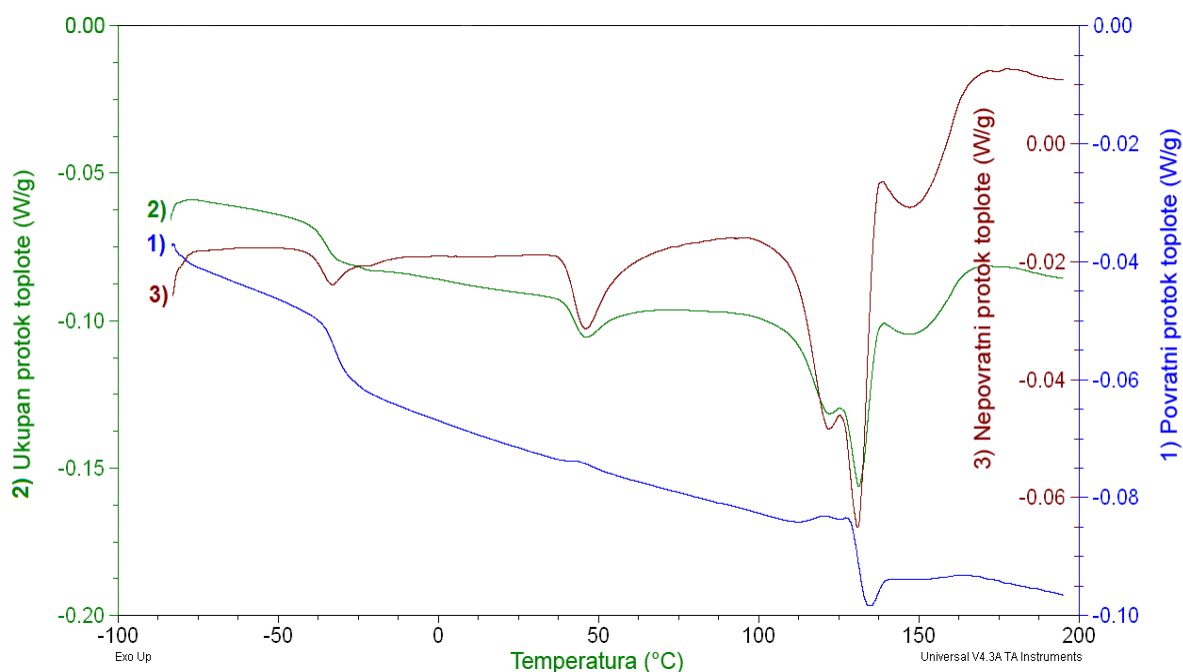
Slika 7.3.1. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 10$, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min , u atmosferi azota.



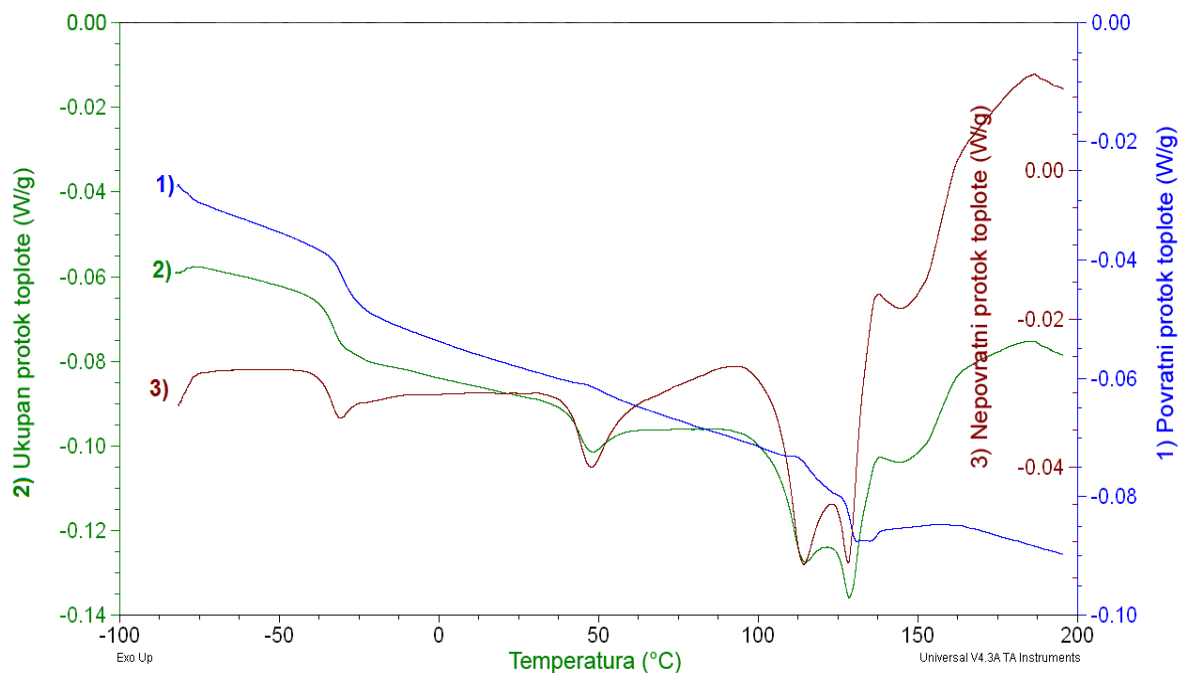
Slika 7.3.2. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez produživača lanca, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min , u atmosferi azota.



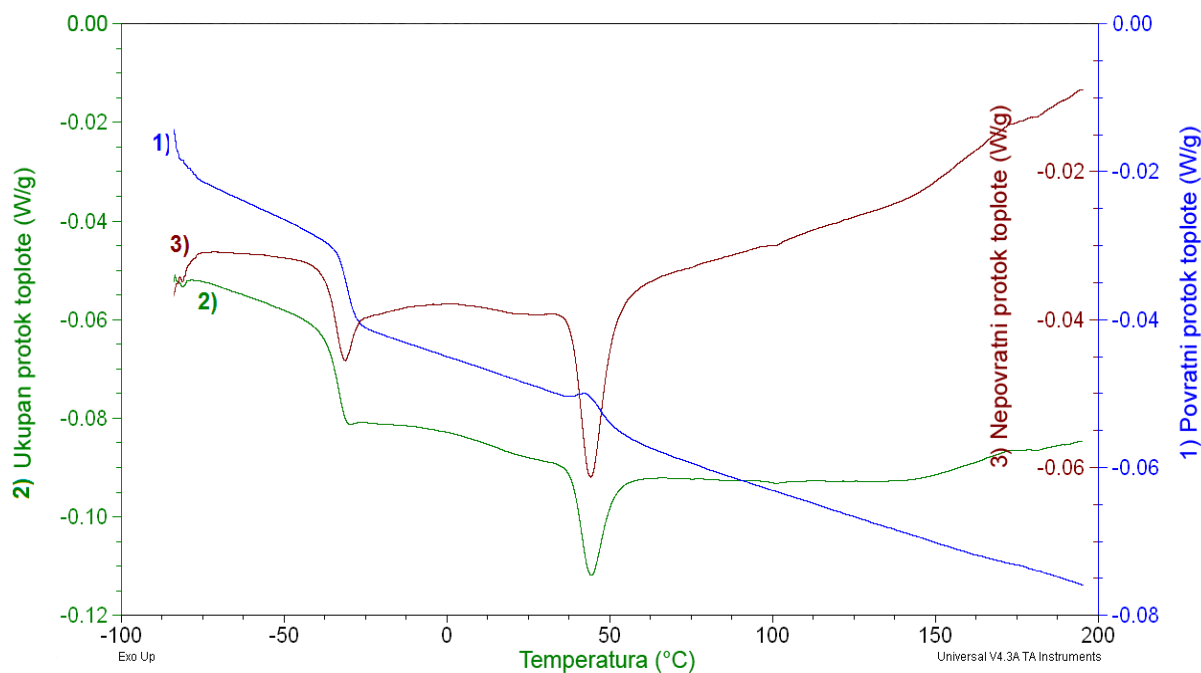
Slika 7.3.3. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica montmorilonita, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.



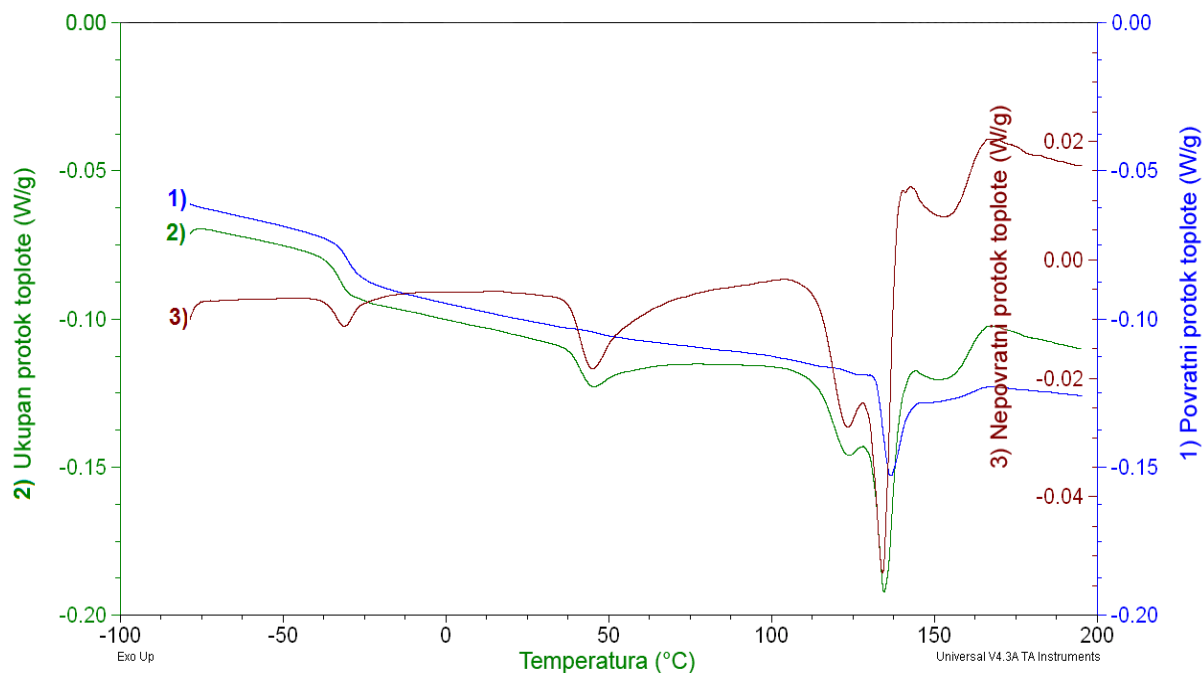
Slika 7.3.4. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica bentonita, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.



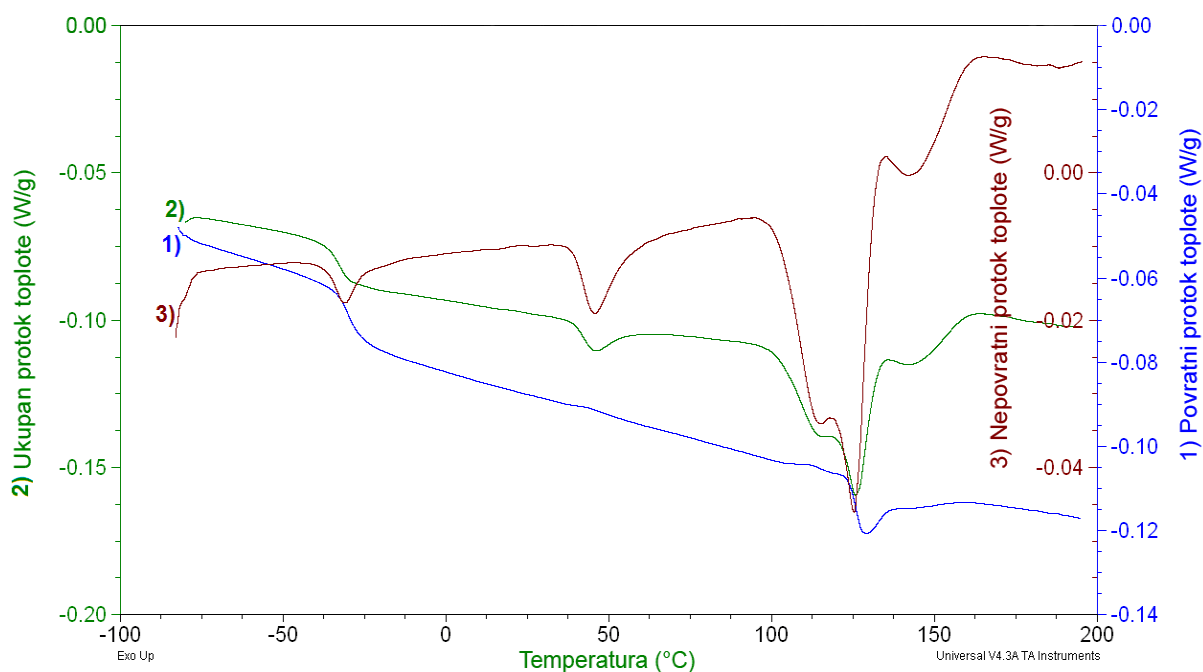
Slika 7.3.5. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.



Slika 7.3.6. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez produživača lanca, pri brzini zagrevanja od $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

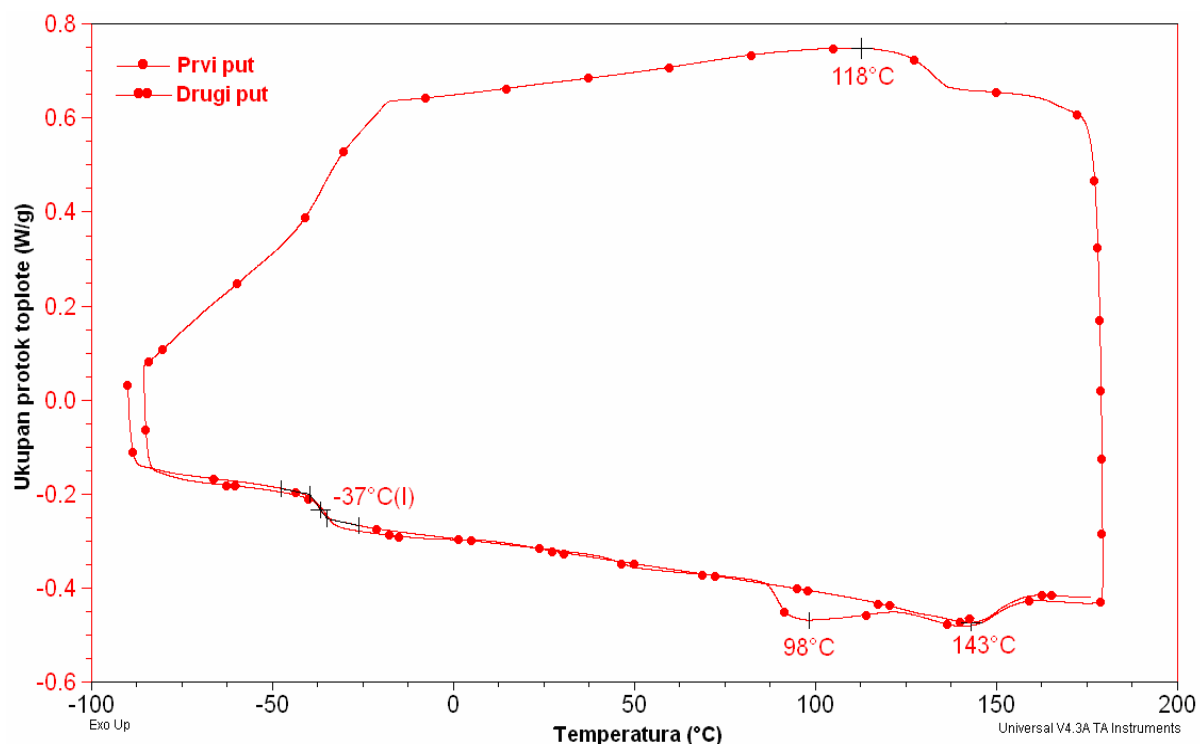


Slika 7.3.7. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica montmorilonita, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.

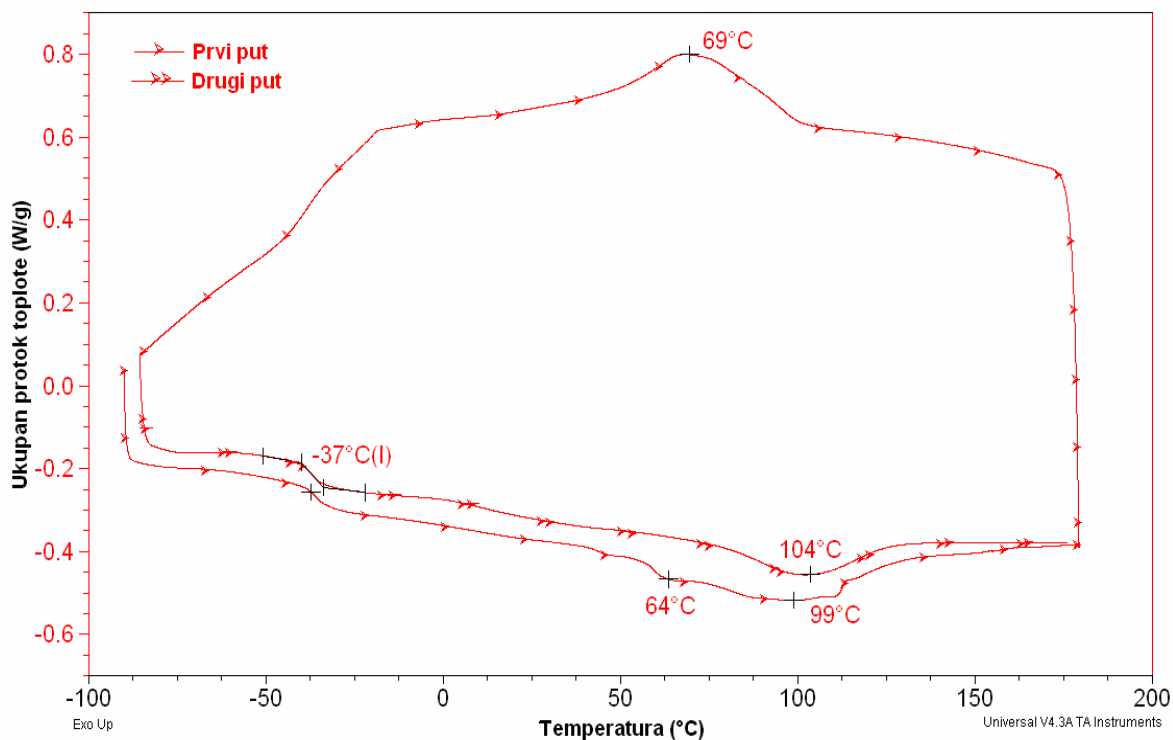


Slika 7.3.8. MDSC krive ukupnog, povratnog i nepovratnog protoka toplote u zavisnosti od temperature, za poliuretanski elastomer, u obliku ploče, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica bentonita, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u atmosferi azota.

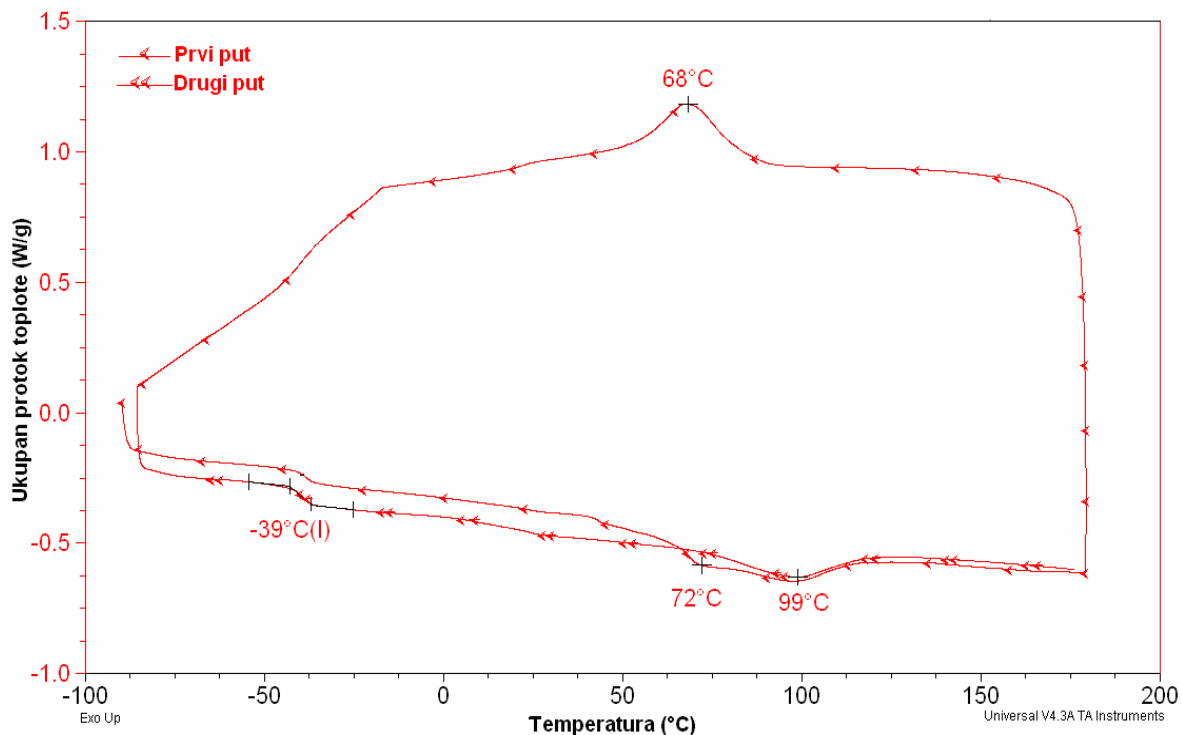
7.4. DIJAGRAMI DOBIJENI PRIMENOM DIFERENCIJALNO SKENIRAJUĆE KALORIMETRIJE (DSC)



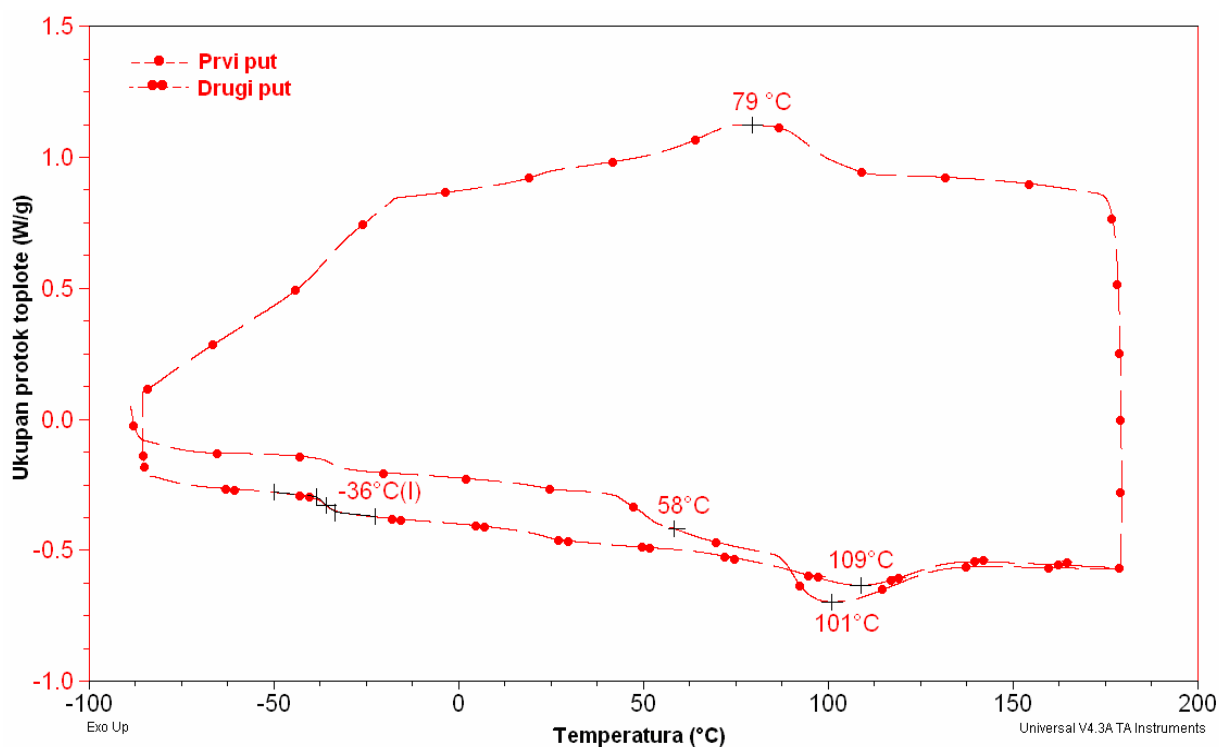
Slika 7.4.1. DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.



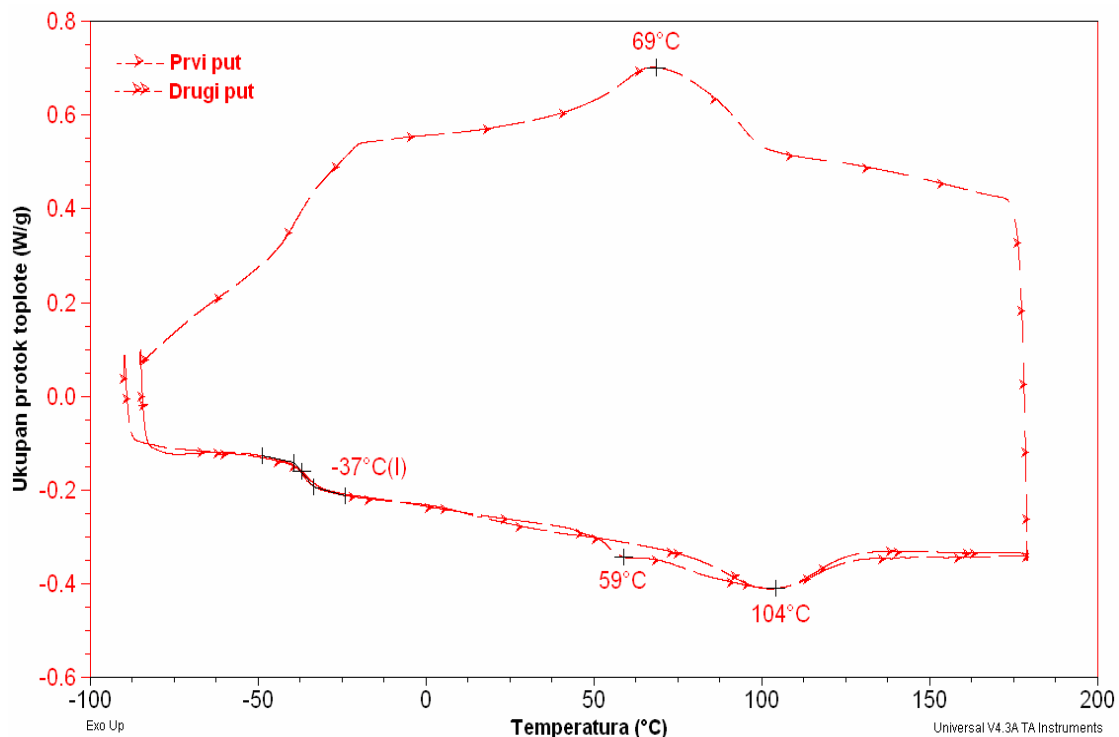
Slika 7.4.2. DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, i ojačan sa $1\% m/m$ nanočestica montmorilonita, pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.



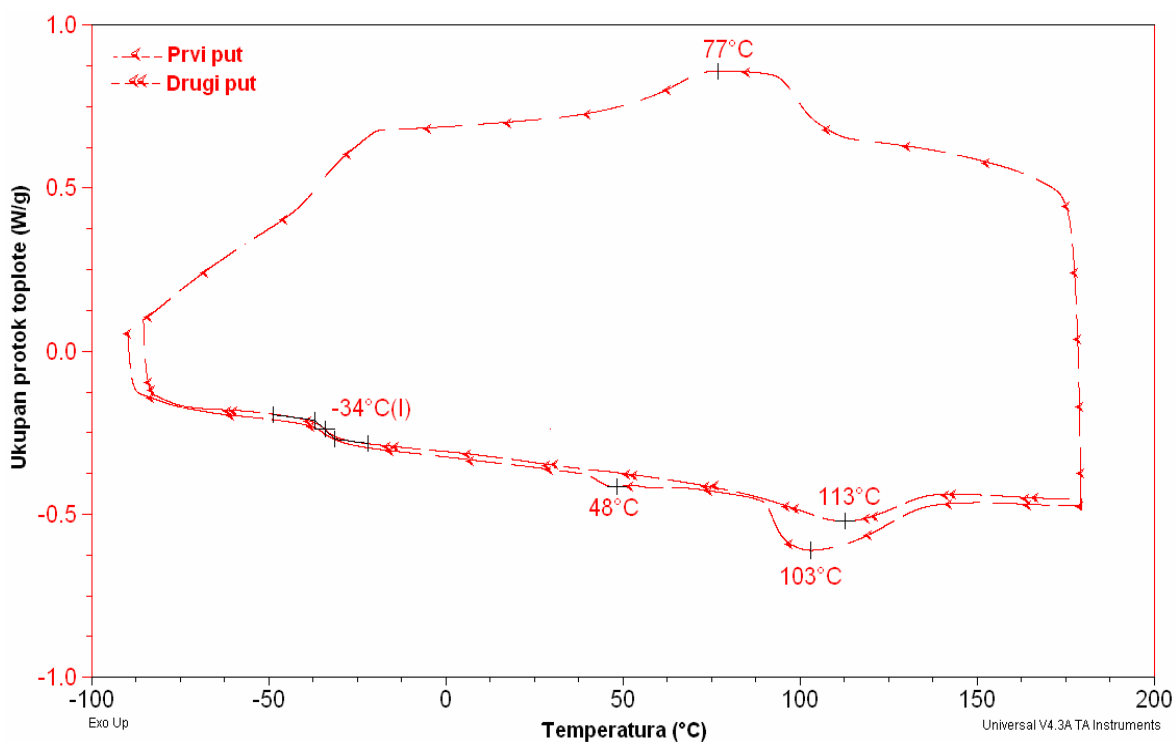
Slika 7.4.3. DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica bentonita, pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.



Slika 7.4.4. DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

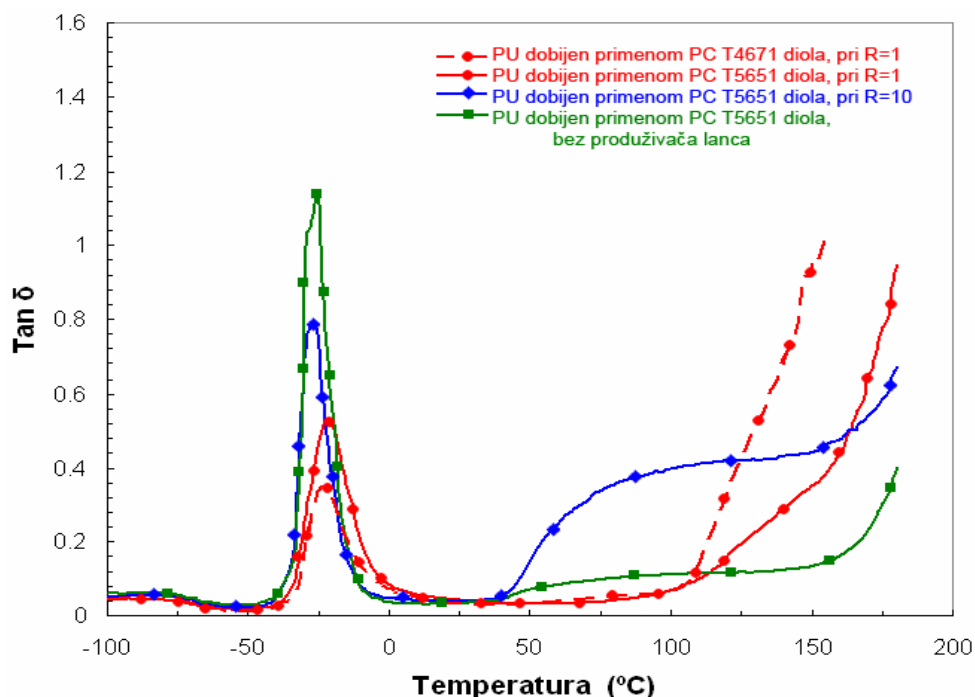


Slika 7.4.5. DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica montmorilonita, pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

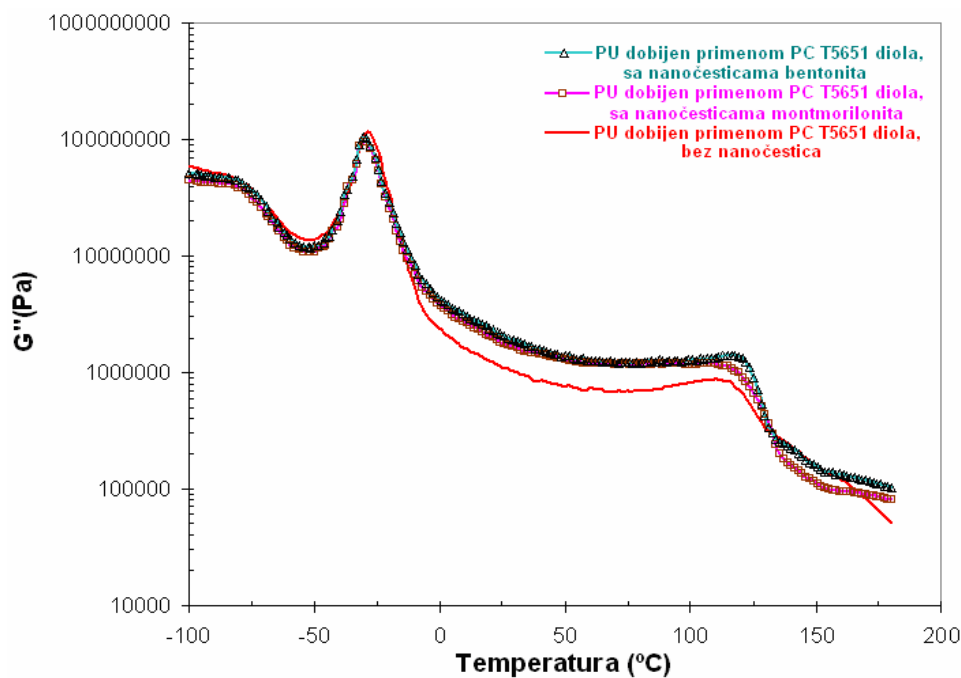


Slika 7.4.6. DSC krive zagrevanja i hlađenja poliuretanskog filma, koji je strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, uz $R = 1$, i ojačan sa 1% m/m nanočestica bentonita, pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u atmosferi azota.

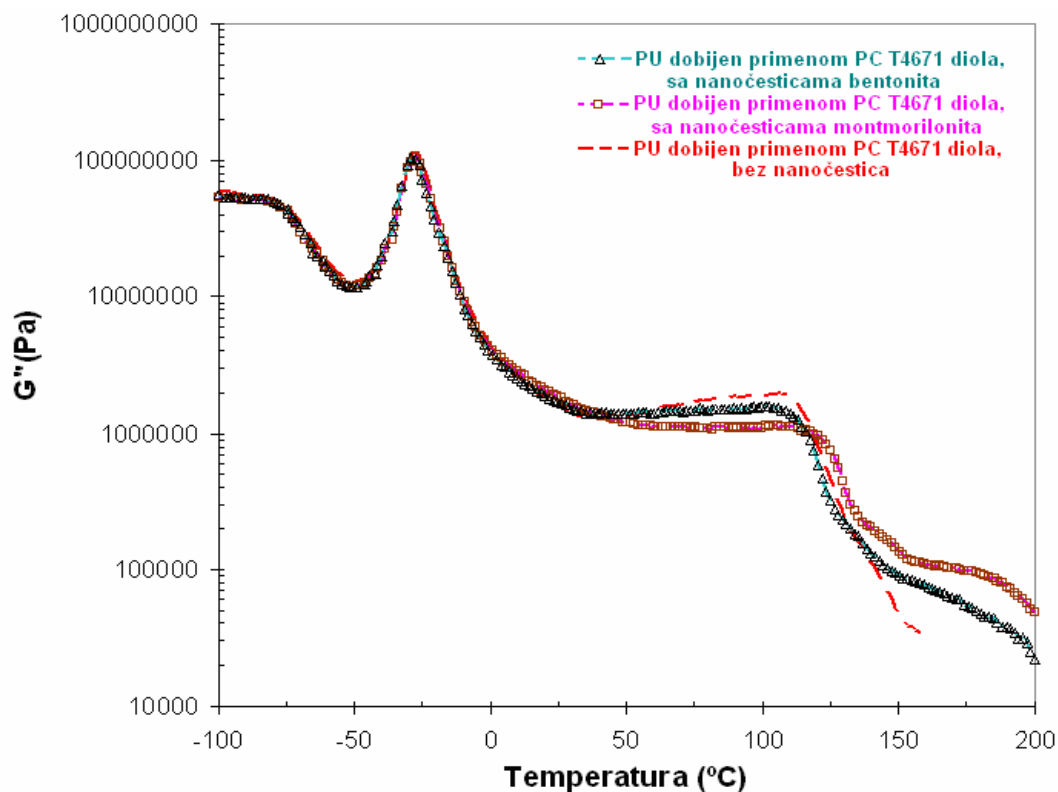
7.5. DIJAGRAMI I TABELE DOBIJENI DINAMIČKO-MEHANIČKOM ANALIZOM (DMA) SEGMENTIRANIH POLIURETANA SINTETISANIH JEDNOSTEPENIM POSTUPKOM



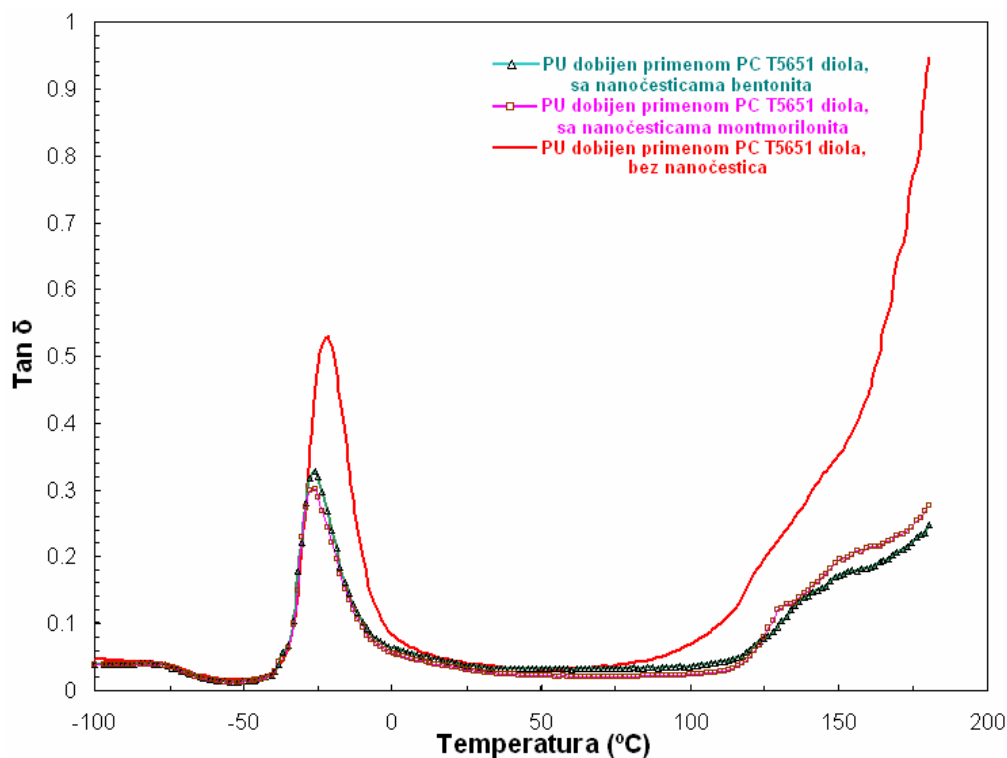
Slika 7.5.1. Krive zavisnosti mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ od temperature, za segmentirane poliuretanske elastomere dobijene primenom obe vrste polikarbonatnih diola, sa različitim udelima tvrdih segmenata.



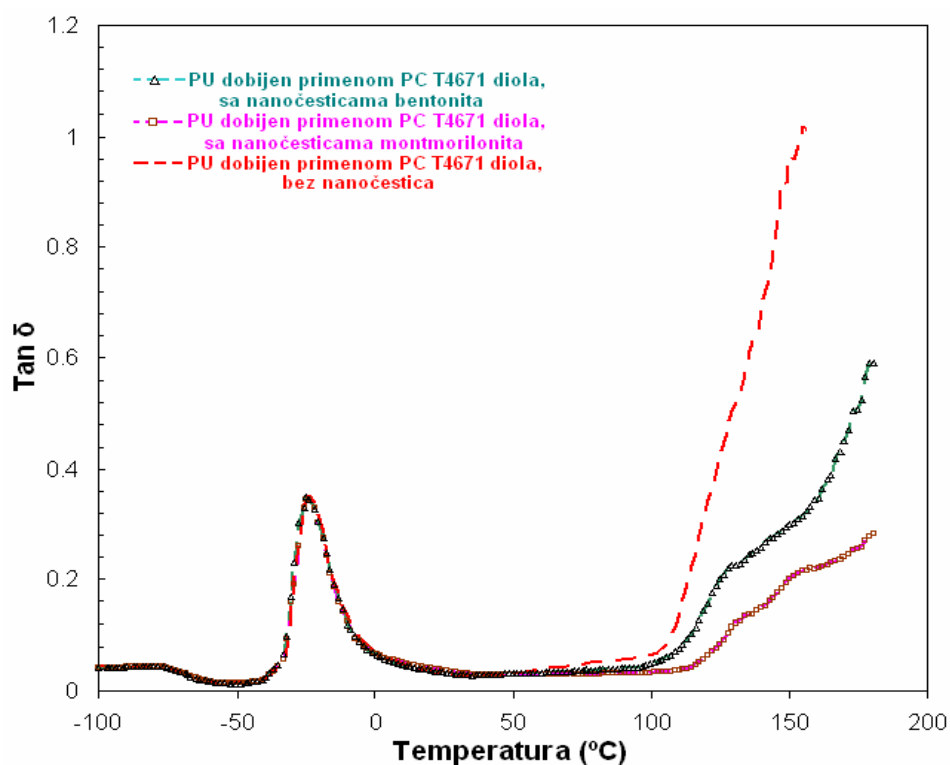
Slika 7.5.2. Krive zavisnosti modula gubitaka G'' od temperature za segmentirane poliuretane, u obliku ploča, strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica montmorilonita i bentonita, pri $R = 1$.



Slika 7.5.3. Krive zavisnosti modula gubitaka G'' od temperature za segmentirane poliuretane, u obliku ploča, strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica montmorilonita i bentonita, pri $R = 1$.



Slika 7.5.4. Krive zavisnosti mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ od temperature za segmentirane poliuretane, u obliku ploča, strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica montmorilonita i bentonita, pri $R = 1$.



Slika 7.5.5. Krive zavisnosti mehaničkog faktora gubitaka $\tan \delta$ od temperature za segmentirane poliuretane, u obliku ploča, strukturirane primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez i sa dodatkom 1% m/m nanočestica montmorilonita i bentonita, pri $R = 1$.

Tabela 7.5.1. Modul akumulacije G' segmentiranih poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom različitih polikarbonatnih diola, sa različitim udelom tvrdih segmenata, očitane za određene temperature.

Oznaka PC diola	Udeo tvrdih segmenata (% m/m)	Modul akumulacije, G' (Pa)					
		-50 °C (staklasto stanje)	-30 °C (T_g)	50 °C (gumoliko stanje)	100 °C	160 °C	180 °C
T4671	31	$9,52 \cdot 10^8$	$9,53 \cdot 10^8$	$4,18 \cdot 10^7$	$2,88 \cdot 10^7$	-	-
T5651	31	$9,46 \cdot 10^8$	$8,10 \cdot 10^8$	$2,38 \cdot 10^7$	$1,13 \cdot 10^7$	$2,67 \cdot 10^5$	53481
T5651	17	$6,77 \cdot 10^8$	$5,10 \cdot 10^8$	$2,73 \cdot 10^6$	$6,81 \cdot 10^5$	$2,67 \cdot 10^5$	$1,21 \cdot 10^5$
T5651	15	$6,13 \cdot 10^8$	$5,00 \cdot 10^8$	$2,73 \cdot 10^6$	$2,25 \cdot 10^6$	$1,46 \cdot 10^6$	$3,82 \cdot 10^5$
T5651	30	$7,95 \cdot 10^8$	$6,93 \cdot 10^8$	$3,96 \cdot 10^7$	$3,24 \cdot 10^7$	$5,22 \cdot 10^5$	$3,26 \cdot 10^5$
T5651	30	$9,05 \cdot 10^8$	$6,94 \cdot 10^8$	$6,26 \cdot 10^7$	$5,30 \cdot 10^7$	$6,27 \cdot 10^5$	$3,68 \cdot 10^5$
T4671	31	$8,62 \cdot 10^8$	$7,22 \cdot 10^8$	$4,05 \cdot 10^7$	$3,36 \cdot 10^7$	$5,07 \cdot 10^5$	-
T4671	31	$8,85 \cdot 10^8$	$7,28 \cdot 10^8$	$4,44 \cdot 10^7$	$3,20 \cdot 10^7$	$2,38 \cdot 10^5$	-

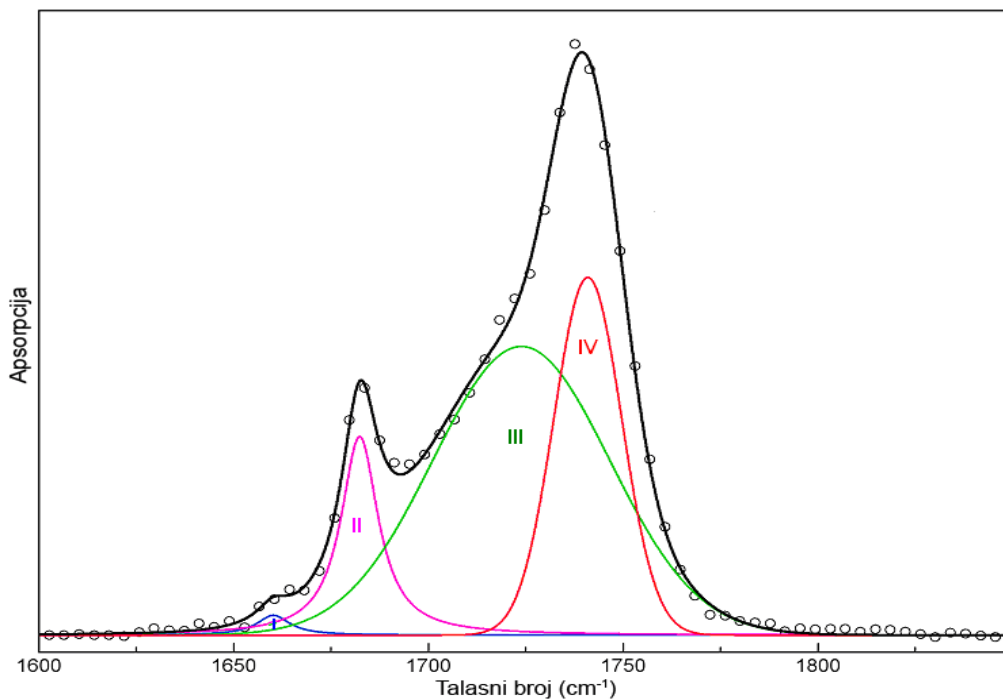
Tabela 7.5.2. Modul gubitaka G'' segmentiranih poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom različitih polikarbonatnih diola, sa različitim udelom tvrdih segmenata, očitana za određene temperature.

Oznaka PC diola	Udeo tvrdih segmenata (% m/m)	Modul gubitaka, G'' (Pa)					
		-50 °C (staklasto stanje)	-33 °C (T_g)	50 °C (gumoliko stanje)	100 °C	160 °C	180 °C
T4671	31	$1,29 \cdot 10^7$	$1,05 \cdot 10^8$	$1,34 \cdot 10^6$	$1,91 \cdot 10^6$	32473	-
T5651	31	$1,29 \cdot 10^7$	$1,18 \cdot 10^8$	$7,48 \cdot 10^5$	$8,11 \cdot 10^5$	$1,23 \cdot 10^5$	50592
T5651	17	$1,51 \cdot 10^7$	$1,17 \cdot 10^8$	$3,81 \cdot 10^5$	$2,71 \cdot 10^5$	$1,33 \cdot 10^5$	81583
T5651	15	$1,87 \cdot 10^7$	$1,17 \cdot 10^8$	$1,92 \cdot 10^5$	$2,50 \cdot 10^5$	$2,45 \cdot 10^5$	$1,53 \cdot 10^5$
T5651	30	$1,08 \cdot 10^7$	$9,49 \cdot 10^8$	$1,31 \cdot 10^7$	$1,18 \cdot 10^6$	$9,44 \cdot 10^4$	81013
T5651	30	$1,21 \cdot 10^7$	$1,03 \cdot 10^8$	$1,40 \cdot 10^6$	$1,32 \cdot 10^6$	$1,34 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^5$
T4671	31	$1,17 \cdot 10^7$	$1,08 \cdot 10^8$	$1,21 \cdot 10^6$	$1,08 \cdot 10^6$	$1,09 \cdot 10^5$	$9,21 \cdot 10^4$
T4671	31	$1,18 \cdot 10^7$	$1,07 \cdot 10^8$	$1,41 \cdot 10^5$	$1,59 \cdot 10^6$	77564	46669

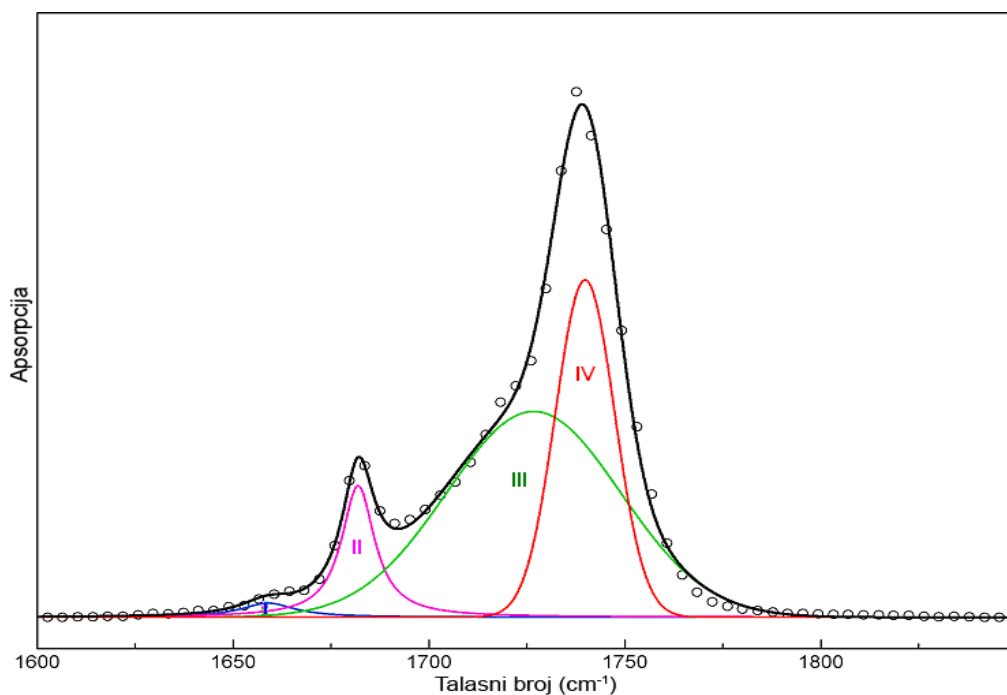
Tabela 7.5.3. Mehanički faktor gubitaka $\tan \delta$ segmentiranih poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom različitih polikarbonatnih diola, sa različitim udelom tvrdih segmenata, očitana za određene temperature.

Oznaka PC diola	Udeo tvrdih segmenata (%m/m)	Mehanički faktor gubitaka, $\tan \delta$					
		-50°C (staklasto stanje)	-33 °C (T_g)	50 °C (gumoliko stanje)	100 °C	160 °C	180 °C
T4671	31	0,01	0,35	0,03	0,06	-	-
T5651	31	0,01	0,53	0,03	0,06	0,44	0,95
T5651	17	0,01	0,79	0,14	0,40	0,48	0,68
T5651	15	0,03	1,15	0,07	0,11	0,16	0,40
T5651	30	0,01	0,22	0,03	0,04	0,18	0,25
T5651	30	0,01	0,23	0,02	0,02	0,21	0,28
T4671	31	0,01	0,16	0,03	0,03	0,22	0,28
T4671	31	0,01	0,17	0,03	0,05	0,34	0,59

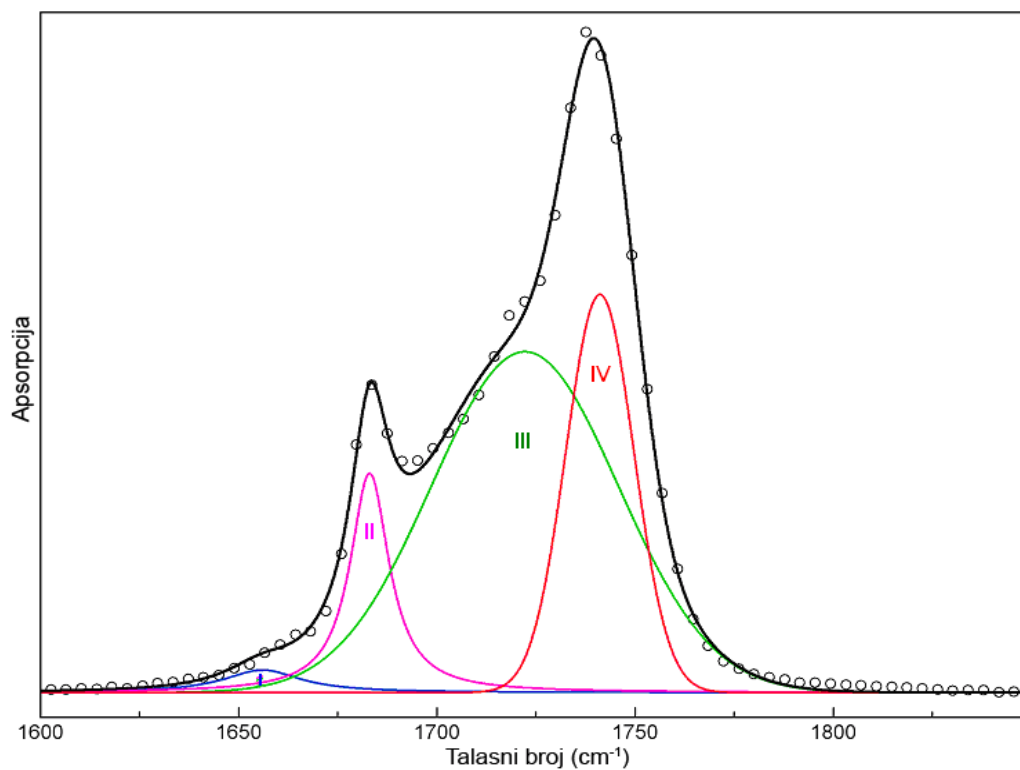
7.6. DIJAGRAMI DOBIJENI PRIMENOM FTIR ANALIZE SEGMENTIRANIH POLIURETANSKIH MATERIJALA DOBIJENIH JEDNOSTEPENIM POSTUPKOM



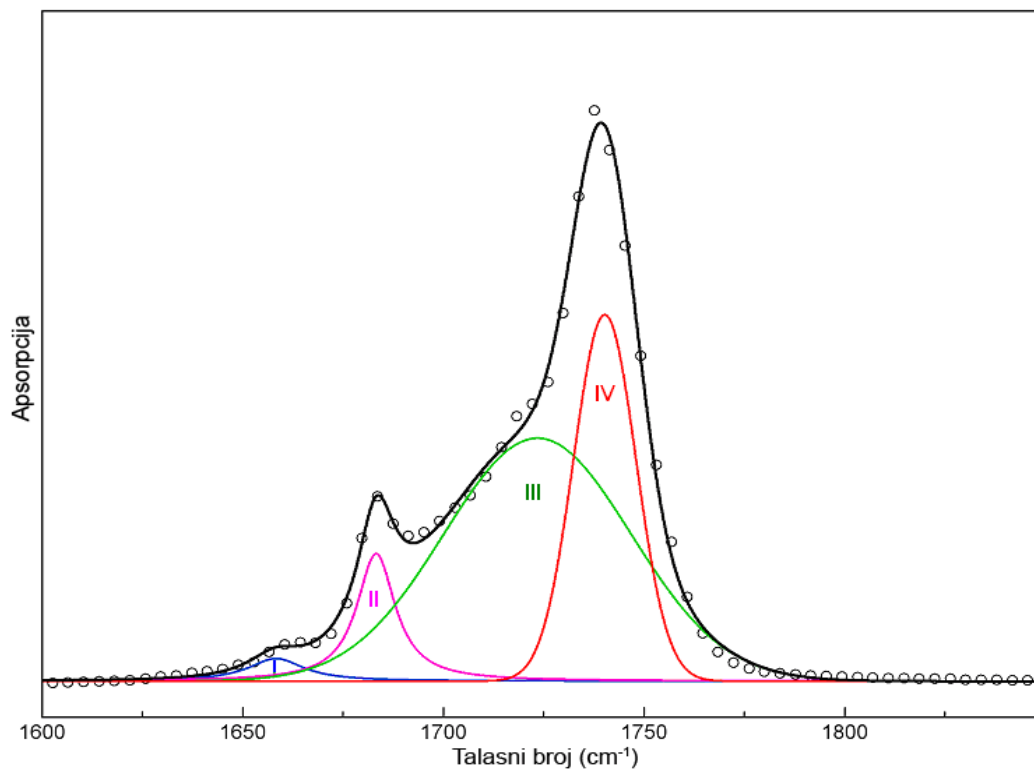
Slika 7.6.1. Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez produživača lanca.



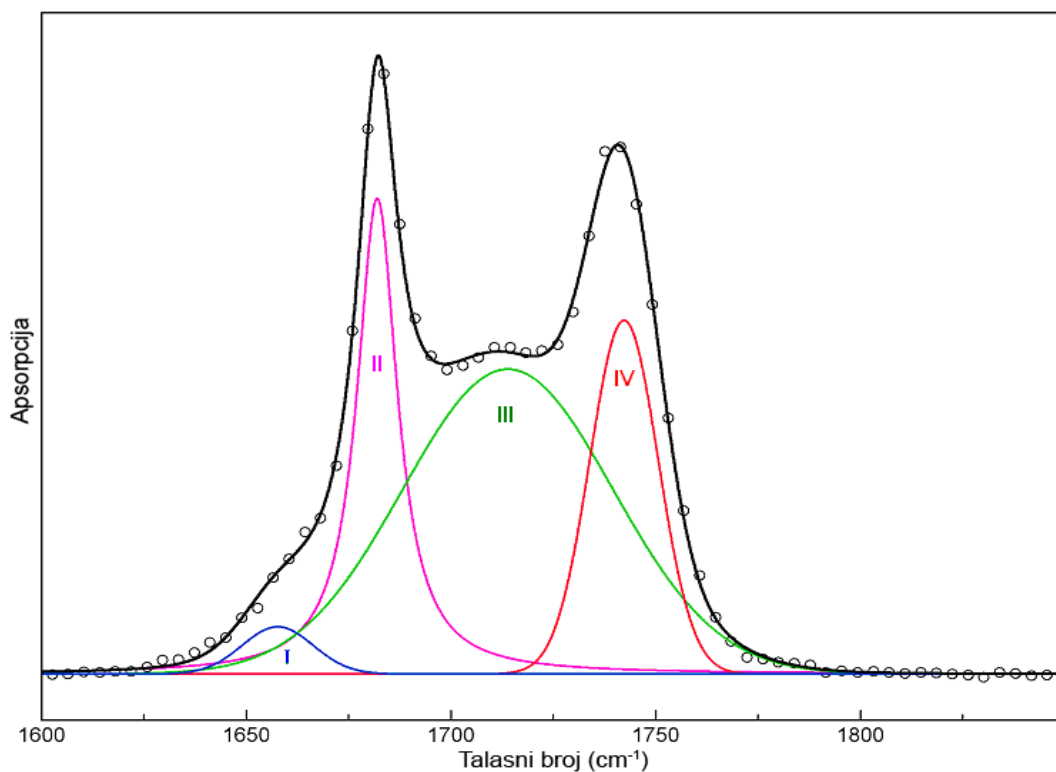
Slika 7.6.2. Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, bez produživača lanca.



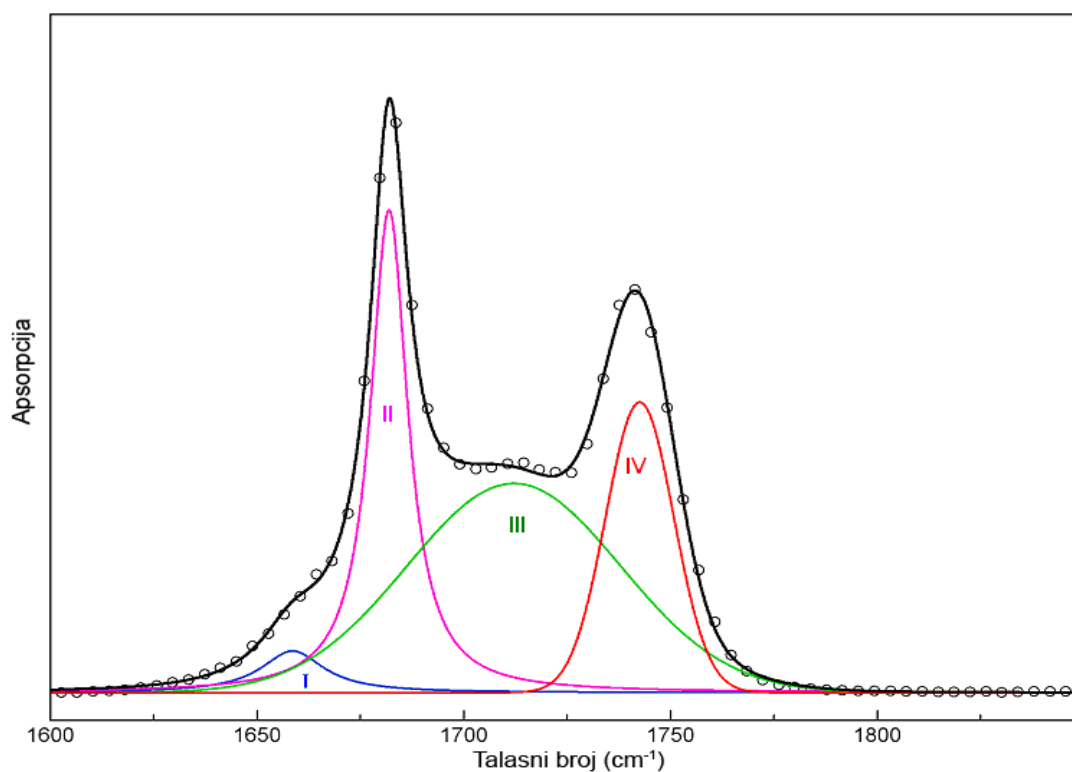
Slika 7.6.3. Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, pri $R = 10$.



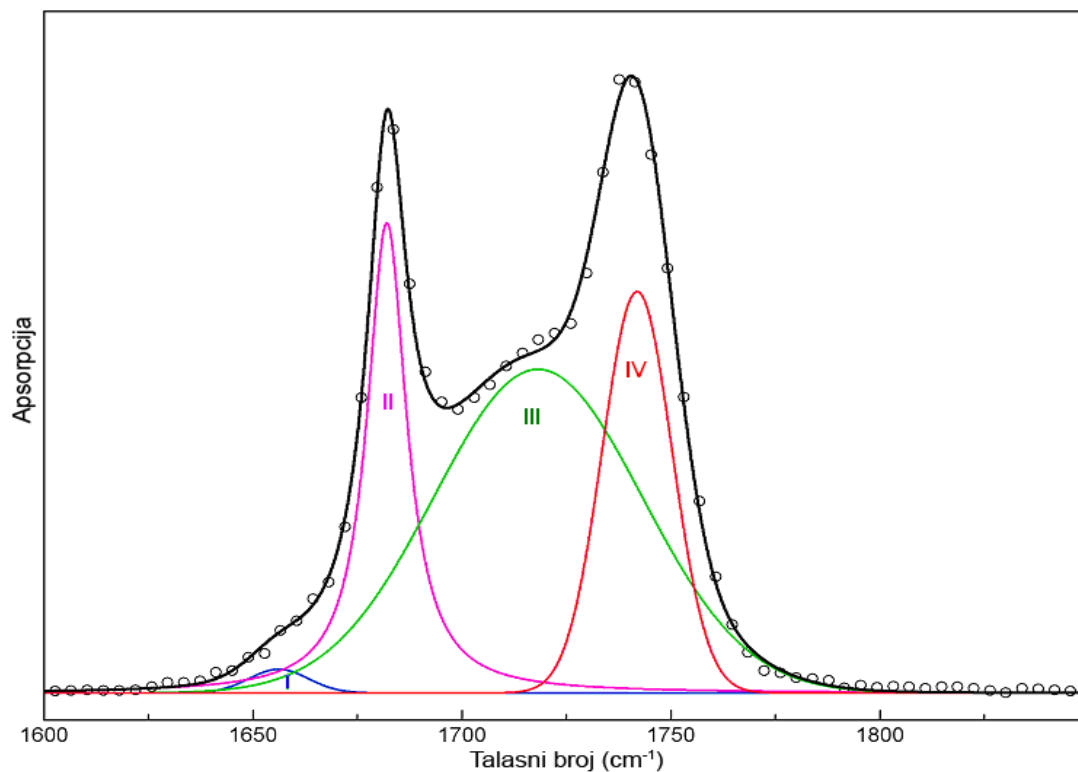
Slika 7.6.4. Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, pri $R = 10$.



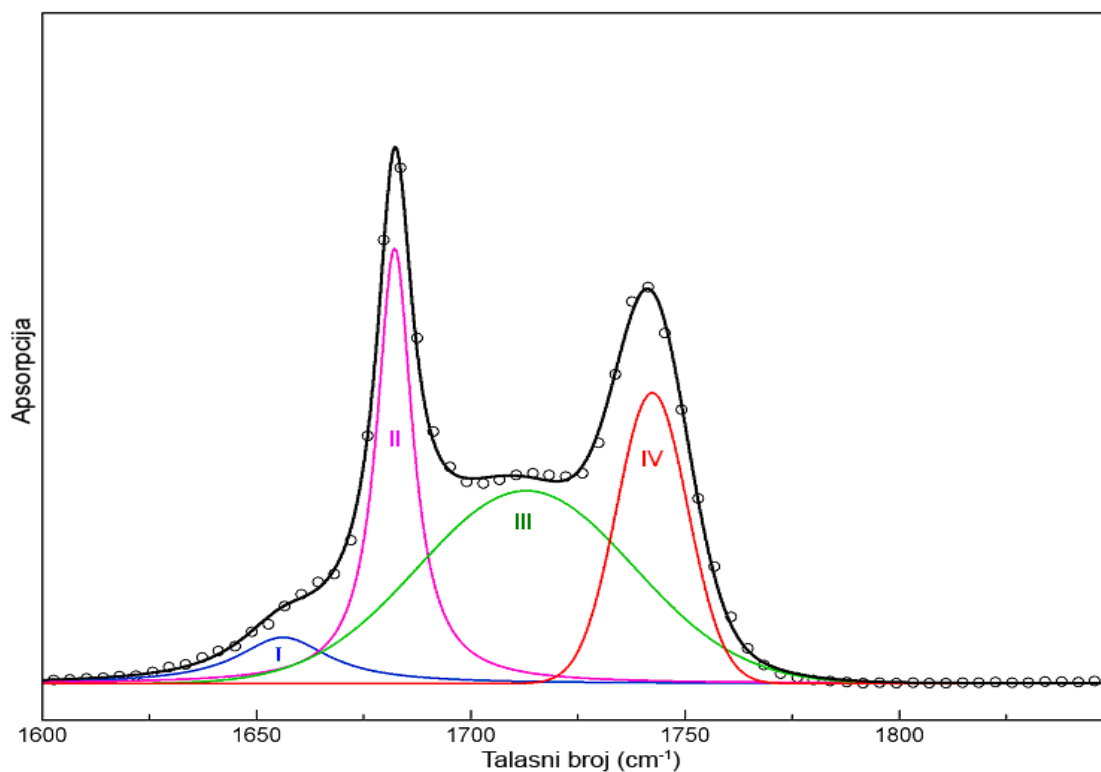
Slika 7.6.5. Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 i ojačan sa 1% *m/m* nanočestica montmorilonita, pri $R = 1$.



Slika 7.6.6. Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 i ojačan sa 1% *m/m* nanočestica montmorilonita, pri $R = 1$.



Slika 7.6.7. Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 i ojačan sa 1% *m/m* nanočestica bentonita, pri $R = 1$.



Slika 7.6.8. Dekonvolucija FTIR spektra koji prikazuje oblast apsorpcije karbonilne grupe, za koju su karakteristična četiri pika (trake I-IV), za poliuretanski film, strukturiran primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 i ojačan sa 1% *m/m* nanočestica bentonita, pri $R = 1$.