

UNIVERZITET U NOVOM SAOU  
**LF** TEHNOLOŠKI  
FAKULTET  
NOVI SAO



# **STRUKTURIRANJE FUNKCIONALNIH HIBRIDNIH MATERIJALA NA OSNOVU ALIFATIČNIH POLIURETANA I NEORGANSKIH PUNILA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**Mentori:**

dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor  
dr Jelena Pavličević, vanredni profesor

**Kandidat:**

Dejan Kojić

Novi Sad, 2018.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

Monografska publikacija

TD

Tip zapisa:

Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada:

Doktorska disertacija

VR

Autor:

Dejan Kojić, master inženjer tehnologije

AU

Mentor:

dr Jelena Pavličević, vanredni profesor

MN

dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor

Naslov rada:

Strukturiranje funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i neorganskih punila

NR

Jezik publikacije:

Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda:

Srpski/Engleski

JI

Zemlja publikovanja:

Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje:

AP Vojvodina

UGP

Godina: 2018.  
GO

Izdavač: Autorski reprint  
IZ

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

Fizički opis rada: Broj poglavlja: 7  
FO Broj strana: 134  
Lit. citata: 182  
Tabela: 23  
Slika/Grafikona: 89

Naučna oblast: Hemijsko-tehnološke nauke  
NO

Naučna disciplina: Inženjerstvo materijala  
ND

Predmetna odrednica / ključna reč: Funkcionalni hibridni elastomerni materijali; Alifatični  
poliuretani; Neorganska punila; Indeks vodoničnih veza;  
Morfološka, toplotna i mehanička svojstva

PO

UDK

Čuva se: Biblioteka Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Bulevar cara  
ČU Lazara 1, Srbija

Važna napomena: Nema  
VN

Izvod/apstrakt:

IA

U ovom radu, sintetisani su hibridni materijali na osnovu alifatičnih poliuretana i čestica silicijum(IV)oksida, mikrometarskih i nanometarskih dimenzija, kao i čestica aluminijum(III)oksida i titan(IV)oksida, nanometarskih dimenzija. Sa ekološkog aspekta, sintetisani hibridni materijali predstavljaju značajne inženjerske materijale jer su proizvodi njihove termičke degradacije znatno manje toksični u poređenju sa produktima degradacije poliuretana za čije dobijanje se koriste aromatični izocijanati. Primenom različitih metoda karakterizacije, sveobuhvatno je ispitan uticaj neorganskih punila na morfologiju, termička, mehanička, dinamičko-mehanička i izolaciona svojstva sintetisanih hibridnih materijala. Uniformna raspodela punila uticala je na poboljšanje toplotnih i mehaničkih svojstava dobijenih materijala. Proučavanjem kinetike termičke razgradnje sintetisanih funkcionalnih hibridnih materijala, dobijeni su podaci o energiji aktivacije termičke razgradnje, prinosu pojedinačnih etapa dekompozicije, kao i o maksimalnim temperaturama kojima hibridni materijali na osnovu alifatičnih poliuretana mogu biti izloženi termičkoj degradaciji u vremenskom intervalu od 60 minuta, a da pri tome ne dođe do gubitka mase veće od 5 mas. %. Nakon detaljnog istraživanja efekta neorganskih punila na toplotna svojstva hibridnih materijala, zabeležen je pozitivan uticaj uniformno dispergovanih neorganskih čestica na temperature relaksacije mekih segmenata, temperature topljenja tvrdih segmenata, kao i na temperature kristalizacije sintetisanih materijala. Dobijeni podaci predstavljaju značajne parametre i za proces njihovog

recikliranja. Dodatkom malih količina hidrofobnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5 i 1,0 mas. %) dobijeni su materijali sa dobrim izolacionim svojstvima, što omogućava njihovu primenu umesto tradicionalnih izolacionih materijala. Uniformna raspodela manjih količina punila (1,0 i 2,0 mas. % mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ ; 0,5 mas. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2,0 mas. %  $\text{TiO}_2$ ) uticala je i na poboljšanje mehaničkih svojstava materijala. Ovakva mehanička svojstva zajedno sa odgovarajućim termičkim svojstvima, omogućavaju da se hibridni materijali na osnovu alifatičnih poliuretana i neorganskih punila primene kao mehanički jaki i izdržljivi premazi ili filmovi u medicini ili kao ambalažni materijali. Podaci dobijeni ispitivanjem otpornosti na rastvorljivost, opisani su primenom novog predloženog modela, koji obuhvata pojave bubrenja i rastvaranja, sa visokim stepenom koeficijenta determinacije i niskom vrednosti srednje apsolutne greške. Dodatak mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  uticao je na smanjenje brzine i maksimalne vrednosti bubrenja u vodi, acetonu, toluenu i heksanu, kao i na smanjenje brzine bubrenja i smanjenje promene relativne mase nabubrelih uzoraka u acetonu, toluenu i heksanu.

Datum prihvatanja teme od strane

Senata: 06.09.2018.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(naučni stepen/ime i  
prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik:

dr Mirjana Jovičić, vanredni profesor,  
Tehnološki fakultet Novi Sad.

Mentor/Član:

dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor,  
Tehnološki fakultet Novi Sad.

Mentor/Član:

dr Jelena Pavličević, vanredni profesor,  
Tehnološki fakultet Novi Sad.

Član:

dr Milena Marinović-Cincović, naučni savetnik,  
Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd.

Član:

dr Pero Dugić, redovni profesor,  
Tehnološki fakultet, Banja Luka.

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF TECHNOLOGY**

**KEY INFORMATION DOCUMENTACION**

Ordinal number:

ON

Identification number:

IN

Document type:

Monographic publication

DT

Type of record:

Textual printed material

TR

Type of work:

Ph.D. Thesis

TW

Author:

M.Sc. Dejan Kojić

AU

Mentor:

Dr Jelena Pavličević, Associate professor

MN

Dr Jaroslava Budinsk-Simendić, Full professor

Title of work:

Functional hybrid materials based on aliphatic polyurethanes and inorganic fillers.

TI

Language of text:

Serbian (Latin)

LT

Language of abstract:

Serbian / English

LA

Country of publication:

Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina  
LP

Publication year: 2018.  
PY

Publisher: Author's reprint  
PB

Place and address: 21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1  
PA  
Serbia

Physical description: Number of chapters: 7  
PD  
Number of pages: 134  
Lit. quote: 182  
Table: 23  
Image / Graph: 89

Scientific field: Chemical-Technological Sciences  
SF

Scientific discipline: Materials Engineering  
SD

Subject / keyword: Functional hybrid elastomeric materials; Aliphatic  
SKW  
polyurethanes; Inorganic fillers; Hydrogen bonding index;  
Morphological, thermal and mechanical properties

Holding data: Library of the Faculty of Technology, Novi Sad, Bulevar  
HD  
cara Lazara 1, Serbia

UC:

Important note: No  
IN

Abstract:

AB

In this work, hybrid materials based on aliphatic polyurethanes and nano and submicron silicium(IV)oxide particles, as well as aluminium(IV)oxide and titanium(IV)oxide nanofillers, were synthesized. From the environmental aspect, obtained hybrids present significant engineering materials, since the products of their thermal degradation are remarkably less toxic in comparison with the products of thermal degradation of polyurethanes based on aromatic isocyanates. Using numerous characterization methods, the impact of inorganic fillers on the morphology, thermal, mechanical, dynamic-mechanical and insulation properties of prepared hybrids was examined in details. Uniform particles distribution in polyurethane matrix affected the significant improvement of thermal and mechanical properties of obtained materials. The detailed information on the influence of silica nanoparticles content on the individual decomposition step contribution and the maximum temperature to which the nanocomposites can be exposed at thermal degradation during 60 min, without the mass loss higher than 5 wt. %, was determined by studying the thermal degradation kinetics of prepared functional hybrid materials. Using thermal analyses (DSM and MDSC), the positive influence of uniform nanoparticles distribution on the temperature of soft segments relaxation, the melting of hard segments as well as crystallization temperature is observed. Obtained results present significant data for the recycling of prepared hybrid materials. The addition of small amount of alumina (0.5 and 1.0 wt. %) caused good

insulation properties of polyurethane nanocomposites, enabling them to be used instead of traditional insulation materials. Uniform distribution of low content of submicron silica (1.0 and 2.0 wt. %), alumina (0.5 wt. %) and titania nanoparticles (2.0 wt. %) improved mechanical characteristics of functional hybrid materials, allowing them to be potentially utilized as mechanically strong and durable coatings or films in biomedical applications or as packaging materials. The immersion test data are well described using novel proposed model covering swelling and dissolution phenomena (high coefficient of determination and low values of mean absolute error). The addition of submicron silica affected lowering rate and the amount of swelling in water, acetone, toluene and hexane was, as well as decreasing the rate and mass reduction of swollen sample in acetone, toluene and hexane.

Accepted on Senate on: 06.09.2018.

AS

Defended on:

DE

Thesis Defend Board:  
DB

Dr Mirjana Jovičić, Associate professor,  
Faculty of Technology Novi Sad, President

Dr Jaroslava Budinski-Simendić, Full Professor,  
Faculty of Technology Novi Sad, Menthor/Fellow

Dr Jelena Pavličević, Associate Professor,  
Faculty of Technology Novi Sad, Menthor/Fellow

Dr Milena Marinović-Cincović, Research Professor,  
Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Fellow

Dr Pero Dugić, Full Professor,  
Faculty of Technology Sciences, Banja Luka, Fellow

## **ZAHVALNICA**

*Veliku zahvalnost dugujem mentorkama, dr Jaroslavi Budinski-Simendić, redovnom profesoru i dr Jeleni Pavličević, vanrednom profesoru, Tehnološkog fakulteta Novi Sad, koje su mi ukazale priliku, imale poverenja, pružile svesrdnu, profesionalnu podršku i dragocene savete tokom studija i izrade ove disertacije.*

*Zahvaljujem se članovima komisije dr Mirjani Jovičić, vanrednom profesoru, dr Mileni Marinović Cincović, naučnom savetniku i dr Peri Dugiću, redovnom profesoru, na savetima i korisnim sugestijama u završnoj fazi izrade disertacije.*

*Zahvalnost dugujem i dr Mileni Špirkovej sa Instituta za hemiju makromolekula češke akademije nauka u Pragu, dr Mileni Marinović Cincović, naučnom savetniku sa Instituta za nuklearne nauke “Vinča” u Beogradu i dr Emi Govorčin Bajsić, redovnom profesoru sa Fakulteta hemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, kao i njihovim timovima, na velikoj pomoći tokom izrade eksperimentalnog dela disertacije.*

*Dragim koleginicama, m.sc. Neveni Vukić i m.sc. Tamari Erceg, sa katedre za inženjerstvo materijala dugujem zahvalnost na velikoj podršci.*

*Zahvaljujem se direktoru Univerziteta za poslovni inženjering i menadžment Banja Luka, dr Iliji Džombiću, redovnom profesoru, kao i mojim dragim kolegama na ukazanom povjerenju i podršci.*

*Porodici Alimpić iz Bačke Palanke se zahvaljujem na velikoj podršci i toplom prijemu u svoj dom.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj dragoj supruzi Božani, porodici i prijateljima na strpljenju, razumevanju i beskrajnoj podršci.*

*Najlepše vam hvala!*

## SADRŽAJ

SPISAK SLIKA.....	i
SPISAK TABELA.....	vii
<b>1. UVOD I CILJ RADA.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DEO .....</b>	<b>4</b>
2.1. POLIMERNE MREŽE.....	4
2.2. ZNAČAJ, PRIMENA I SINTEZA POLIURETANSKIH MREŽA.....	9
2.3. PREKURSORI POLIURETANSKIH MREŽA.....	14
2.3.1. Izocijanati kao prekursori poliuretanskih mreža.....	14
2.3.2. Polioli kao reaktanti za dobijanje poliuretanskih mreža.....	16
2.3.3. Produživači lanca kod dobijanja poliuretanskih materijala.....	18
2.4. STRUKTURIRANJE POLIURETANSKIH HIBRIDNIH MATERIJALA NA OSNOVU POLIKARBONATNIH DIOLA.....	19
2.4.1. Ojačanje elastomernih materijala.....	21
2.4.2. Ojačanje poliuretanskih materijala.....	22
2.4.2.1. Silicijum(IV)oksid kao ojačavajuće punilo.....	23
2.4.2.2. Aluminijum(III)oksid kao ojačavajuće punilo.....	26
2.4.2.3. Titan(IV)oksid kao ojačavajuće punilo.....	27
2.5. KINETIČKI PARAMETRI TERMIČKE RAZGRADNJE POLIURETANSKIH HIBRIDNIH MATERIJALA.....	29
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>31</b>
3.1. MATERIJALI I SIROVINE.....	31
3.2. PRIPREMA UZORAKA.....	35
3.2.1. Jednostepeni postupak sinteze.....	35
3.2.2. Dvostepeni postupak sinteze.....	38
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE.....	41
3.3.1. Infracrvena spektroskopija sa furijeovom transformacijom.....	41

3.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	41
3.3.3. Mikroskopija atomskih sila.....	41
3.3.4. Termogravimetrijska analiza.....	42
3.3.5. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija.....	42
3.3.6. Dinamičko-mehanička analiza.....	42
3.3.7. Merenje napon-izduženje.....	43
3.3.8. Analiza otpornosti na rastvaranje.....	43
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>44</b>
4.1. HIBRIDNI MATERIJALI DOBIJENI NA OSNOVU POLIURETANA I NEORGANSKIH ČESTICA SILICIJUM(IV)OKSIDA MIKROMETARSKIH DIMENZIJA.....	44
4.1.1. Hemijska struktura hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ .....	45
4.1.2. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ primenom skenirajuće elektronske mikroskopije.....	48
4.1.3. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ primenom mikroskopije atomskih sila.....	50
4.1.4. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ primenom termogravimetrijske metode.....	53
4.1.5. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije.....	55
4.1.6. Dinamičko-mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ .....	59
4.1.7. Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ .....	62
4.1.8. Otpornost na rastvaranje hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ .....	64
4.2. HIBRIDNI MATERIJALI DOBIJENI NA OSNOVU POLIURETANA I NEORGANSKIH ČESTICA SILICIJUM(IV)OKSIDA NANOMETARSKIH DIMENZIJA.....	66
4.2.1. Uticaj dodatka nanočestica $\text{SiO}_2$ na strukturu hibridnih materijala na osnovu poliuretana.....	66

4.2.2. Uticaj brzine zagrevanja na termičku stabilnost hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{SiO}_2$ .....	68
4.2.3. Uticaj vrste i udela nanopunila $\text{SiO}_2$ na termičku stabilnost i razgradnju hibridnih materijala na osnovu poliuretana.....	69
4.2.4. Uticaj dodatka nanopunila $\text{SiO}_2$ na energiju aktivacije degradacije i na maksimalnu temperaturu degradacije pri 1 i 5 mas.% gubitka hibridnih materijala na osnovu poliuretana.....	71
4.2.5. Termička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{SiO}_2$ .....	74
4.2.6. Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{SiO}_2$ .....	76
4.3. HIBRIDNI MATERIJALI DOBIJENI NA OSNOVU POLIURETANA I NEORGANSKIH ČESTICA ALUMINIJUM(III)OKSIDA NANOMETARSKIH DIMENZIJA.....	78
4.3.1. Hemijska struktura hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	78
4.3.2. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ primenom mikroskopije atomskih sila.....	80
4.3.3. Uticaj nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ na termička svojstva sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana.....	82
4.3.4. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije.....	84
4.3.5. Određivanje toplotne provodljivosti hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	88
4.3.6. Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	91
4.4. HIBRIDNI MATERIJALI DOBIJENI NA OSNOVU POLIURETANA I NEORGANSKIH ČESTICA TITAN(IV)OKSIDA NANOMETARSKIH DIMENZIJA.....	92
4.4.1. Hemijska struktura hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{TiO}_2$ .....	92
4.4.2. Analiza strukture hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{TiO}_2$ primenom mikroskopije atomskih sila.....	95
4.4.3. Termička stabilnost sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{TiO}_2$ .....	97

4.4.4. Analiza sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $TiO_2$ primenom MDSC.....	103
4.4.5. Određivanje toplotne provodljivosti sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $TiO_2$ .....	105
4.4.6. Mehanička svojstva sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $TiO_2$ .....	106
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>108</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>114</b>
<b>7. PRILOZI.....</b>	<b>130</b>

## LISTA SLIKA

Slika 1. Idealizovan šematski prikaz polimerne mreže: a) sa hemijskim (kovalentnim), b) sa fizičkim čvorovima mreže.

Slika 2. Šematski prikaz različitih tipova polimernih mreža: a) idealna polimerna mreža, b) polimerna mreža sa visećim krajevima, c) nasumično povezana polimerna mreža.

Slika 3. Šematski prikaz reverzibilnog umrežavanja preko fizičkih čvorova mreže.

Slika 4. Klasifikacija prekursora polimernih mreža.

Slika 5. Reakcije izocijanatne grupe u postupcima dobijanja poliuretanskih materijala.

Slika 6. Opšta hemijska struktura poliuretana.

Slika 7. Šematski prikaz komercijalne upotrebe poliuretanskih materijala.

Slika 8. Procentualan prikaz upotrebe različitih poliuretanskih materijala u svetu u 2013. godini.

Slika 9. Šematski prikaz jednog postupka dobijanja poliuretana.

Slika 10. Šematski prikaz ponavljajuće strukture tipičnih termoplastičnih poliuretanskih elastomera.

Slika 11. Šematski prikaz dvofaznog poliuretanskog materijala.

Slika 12. Prikaz jednostepenog postupka sinteze segmentiranih poliuretana.

Slika 13. Prikaz dvostepenog postupka sinteze segmentiranih poliuretana.

Slika 14. Opšta formula oligo-poliola za dobijanje poliuretana.

Slika 15. Opšta reakcija sinteze poliuretana na osnovu diizocijanata i oligo-poliola.

Slika 16. Uopštena struktura polikarbonatnih diola.

Slika 17. Reakcija alifatičnih glikola sa dimetil karbonatom.

Slika 18. Interakcije koje su tipične za hibridne materijale i njihova relativana jačina.

Slika 19. Šematski prikaz kristalne i amorfne strukture  $\text{SiO}_2$ .

Slika 20. Šematski prikaz: a) agregacija čestica punila i b) dobro dispergovanih čestica punila u polimernoj matrici.

Slika 21. Šematski prikaz silanolnih grupa prisutnih na površini silicijum dioksida: geminalnih, izolovanih i vicinalnih.

Slika 22. Šematski prikaz kristalne strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Slika 23. Šematski prikaz kristalnih struktura  $\text{TiO}_2$ .

Slika 24. Prikaz hemijske strukture polikarbonatnog diola oznake T5651.

Slika 25. Prikaz hemijske strukture polikarbonatnog diola oznake T4671.

Slika 26. Šematski prikaz hemijske strukture alifatičnog 1,6-diizocijanatoheksana (HMDI).

Slika 27. Šematski prikaz hemijske strukture 1,4-butandiola (BD).

Slika 28. Šematski prikaz strukture dibutil-kalaj-dilaurata (DBTDL).

Slika 29. Šematski prikaz hemijske strukture tetrahidrofurana (THF).

Slika 30. Šematski prikaz jednostepenog postupka sinteze alifatičnih hibridnih poliuretanskih elastomera.

Slika 31. Šematski prikaz dvostepenog postupka sinteze alifatičnih hibridnih poliuretanskih elastomera.

Slika 32. Šematski prikaz dvostepene sinteze hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ .

Slika 33. FT-IR spektri alifatičnih poliuretanskih hibridnih materijala sa različitim sadržajem mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  (0,0; 1,0; 2,0; 5,0 i 10,0 mas. %).

Slika 34. Dekonvolucija FT-IR spektra apsorpcione oblasti karbonilne grupe za poliuretan koji sadrži 1,0 mas. % čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija.

Slika 35. Zavisnost izračunate vrednosti *IVV* indeksa od udela čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija u alifatičnim poliuretanskim hibridnim materijalima.

Slika 36. SEM mikrograf čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija, pri uvećanju od 37 000 puta.

Slika 37. SEM mikrografi alifatičnih poliuretanskih kompozita sa različitim udelom mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ : a) 0,0; b) 1,0; c) 2,0; d) 5,0 i e) 10,0 mas. %.

Slika 38. Snimci površine alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa malim udelom  $\text{SiO}_2$  čestica mikrometarskih dimenzija: a) 0,0; b) 1,0 i c) 2,0 mas. %, snimljenih MAS metodom u prekidajućem načinu rada (visinska skala iznosi 1000 nm).

Slika 39. Snimci (u prekidajućem režimu) površine hibridnih filmova sa različitim udelom  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija: a) 0,0; b) 1,0; c) 2,0; d) 5,0 i f) 10,0 mas. %, primenom metode mikroskopije atomskih sila.

Slika 40. Termogravimetrijske krive hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitog udela mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ .

Slika 41. Derivativne termogravimetrijske (DTG) krive alifatičnih poliuretanskih kompozita sa različitim udelom  $\text{SiO}_2$  čestica mikrometarskih dimenzija.

Slika 42. DSC termogrami sa registrovanom oblašću prelaska u staklasto stanje poliuretanskih hibridnih materijala sa različitim udelom čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija.

Slika 43. Temperaturna zavisnost derivativnog povratnog toplotnog kapaciteta polikarbonatnog makrodiola, upotrebljenog kao meki segment (PCDL T5651).

Slika 44. DSC termogrami poliuretanskih kompozita sa različitim udelom mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  (za temperature iznad  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Slika 45. Oblasti kristalizacije na DSC krivama hlađenja hibridnih materijala na osnovu poliuretana, sa različitim udelom mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ .

Slika 46. Zavisnost modula sačuvane energije  $G'$  od temperature poliuretanskih kompozita sa različitim udelom mikročestica  $\text{SiO}_2$  (0,0; 2,0 i 10,0 mas. %).

Slika 47. Zavisnost modula izgubljene energije  $G''$  od temperature poliuretanskih kompozita sa različitim udelom mikročestica  $\text{SiO}_2$  (0,0; 2,0 i 10,0 mas. %).

Slika 48. Zavisnost relativne promene zateznih svojstava hibridnih materijala na osnovu poliuretana od različitog udela  $\text{SiO}_2$  čestica mikrometarskih dimenzija.

Slika 49. Zavisnost promene relativne mase od vremena, čistog uzorka, oznake PU-T5651-0,0% i uzorka sa 2,0 mas. %  $\text{SiO}_2$ , oznake PU-T5651-2,0%T120 u različitim rastvaračima.

Slika 50. FT-IR spektar i oblast dekonvolucije karbonilne apsorpcione trake uzorka PU-T5651-0,5%A380.

Slika 51. TG krive uzorka PU-T5651-0,5%A380 dobijene pri različitim brzinama zagrevanja (5, 10 i  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Slika 52. DTG krive nanokompozita na osnovu poliuretana sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  čestica tipa N999. Brzina zagrevanja je iznosila  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Slika 53. DTG krive nanokompozita na osnovu poliuretana sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  čestica tipa A380. Brzina zagrevanja je iznosila  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Slika 54. Zavisnost energije aktivacije nanokompozita na osnovu poliuretana od udela nanočestica  $\text{SiO}_2$  tipa A380, pri stepenu konverzije od 1 i 5 mas. %

Slika 55. Uticaj udela nanočestica  $\text{SiO}_2$  tipa A380 na vrednosti maksimalne temperature kojima nanokompoziti mogu biti izloženi pri termičkoj degradaciji u vremenskom intervalu od 60 min, a da pri tom ne dođe do gubitka mase većeg od 1 i 5 mas. %.

Slika 56. DSC krive nanokompozita na osnovu poliuretana: a) PU-T5651-0,0 i b) PU-T5651-0,15%A380 uzorka.

Slika 57. FTIR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 0,5 mas. % nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oznake Alu C.

Slika 58. FTIR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 1 mas. % nanočestica AluC.

Slika 59. Snimci površine (50 x 50  $\mu\text{m}$ ) alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čestica nanometarskih dimenzija: a) 0,0; b) 0,5; c) 2,0 i d) 3,0 mas. %, snimljenih MAS metodom u prekidajućem načinu rada (visinska skala iznosi 5  $\mu\text{m}$ ).

Slika 60. Snimci površine (50 x 50  $\mu\text{m}$ ) alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čestica nanometarskih dimenzija: a) 0,0; b) 1,0; c) 2,0 i d) 3,0 mas. %, dobijenih metodom mikroskopije atomskih sila (MAS) u prekidajućem režimu, pri stalnoj fazi.

Slika 61. Termogravimetrijske krive hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Slika 62. Šematski prikaz promene onset temperature u zavisnosti od udela hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Slika 63. DSC kriva nemodifikovanog poliuretanskog termoplastičnog materijala (oznaka uzorka PU-T5651-0,0).

Slika 64. Oblast temperatutre prelaska u staklasto stanje na DSC krivama dobijenih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Slika 65. DSC krive dobijenih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na kojima su uočene oblasti relaksacije amorfne faze i topljenja tvrdih demena.

Slika 66. Zavisnost toplotne provodljivosti od detektovane latentne toplote topljenja dobijenih poliuretanskih hibridnih materijala sa različitim udelom hidrofilnih čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Slika 67. Zavisnost toplotne provodljivosti poliuretanskih nanokompozita od udela hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Slika 68. FT-IR apsorpcione trake karakterističnih oblasti sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Slika 69. Dekonvulisana apsorpciona oblast karbonilne grupe nanokompozita na osnovu poliuretana i 1 mas. % čestica  $\text{TiO}_2$ .

Slika 70. 3D snimak površine PU uzoraka sa a) 0,0 mas. %; b) 0,5 mas. %; c) 1,0 mas. % i d) 2,0 mas. %  $\text{TiO}_2$ , dobijen primenom mikroskopije atomskih sila.

Slika 71. Fazni snimak PU uzoraka sa: a) 0,0 mas. %, b) 0,5 mas. %, c) 1,0 mas. % i d) 2,0 mas. %  $\text{TiO}_2$ , dobijen primenom mikroskopije atomskih sila.

Slika 72. 3D (levo) i 2D–fazni (desno) snimak uzorka koji sadrži 0,5 mas. % nanočestica  $\text{TiO}_2$  (objekti sekcione analize su označeni plavim krugovima) dobijeni primenom mikroskopije atomskih sila.

Slika 73. Termogravimetrijske krive hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Slika 74. DTG krive poliuretanskih nanokompozita na osnovu polikarbonatnog diola sa različitim udelom čestica titan(IV)oksida.

Slika 75. Uticaj udela nanočestica  $\text{TiO}_2$  na termičku stabilnost i degradaciju sintetisanih nanokompozita ( $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{\text{maks},1}$  i  $T_{\text{maks},2}$ ).

Slika 76. Dekonvolucija DTG krivih hibridnih materijala sa različitim udelu nanočestica  $\text{TiO}_2$ : a) 0,0 mas. %; b) 0,5 mas. %; c) 1,0 mas. % i d) 2,0 mas. %.

Slika 77. Zavisnost doprinosa prve faze degradacije (razgradnje tvrdih segmenata) od udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Slika 78. Ukupni, povratni i nepovratni toplotni protok u zavisnosti od temperature za uzorak sa 1,0 mas. %  $\text{TiO}_2$ .

Slika 79. Derivatni povratni toplotni kapacitet u zavisnosti od temperature za hibridne materijale na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Slika 80. Zavisnost površinskog prostora oblasti topljenja tvrdih segmenata od temperature za poliuretane na osnovu polikarbonatnog diola i različitog udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Slika 81. Zavisnost toplotne provodljivosti poliuretanskih nanokompozita od udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Slika 82. FT-IR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 2,0 mas. % nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oznake AluC.

Slika 83. FT-IR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 3,0 mas. % nanočestica AluC.

Slika 84. FT-IR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 1,0 mas. % nanočestica Alu C 805.

Slika 85. Snimci površine (5 x 5  $\mu\text{m}$ ) alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanometarskih dimenzija: a) 0,0; b) 0,5; c) 2,0 i d) 3,0 mas. %, snimljenih metodom MAS u prekidajućem načinu rada (visinska skala iznosi 1000 nm).

Slika 86. Snimci površine (5 x 5  $\mu\text{m}$ ) alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a) 0,0; b) 0,5; c) 2,0; i d) 3,0 mas. %, dobijenih metodom mikroskopije atomskih sila u prekidajućem režimu, pri stalnoj fazi.

Slika 87. Dijagram napon/izduženje za uzorak hibridnog materijala na osnovu poliuretana i 0,5 mas. % hidrofilnih čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Slika 88. Dijagram napon/izduženje za uzorak hibridnog materijala na osnovu poliuretana i 3,0 mas. % hidrofilnih čestica  $\text{TiO}_2$ .

Slika 89. SEM mikrograf čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija, pri uvećanju od 37 000 puta.

## **LISTA TABELA**

- Tabela 1. Najznačajniji aromatični i alifatični diizocijanati za sintezu poliuretanskih elastomera.
- Tabela 2. Pregled morfologije punila i njenog uticaja na svojstva ojačanog elastomera.
- Tabela 3. Svojstva polikarbonatnih diola komercijalnih oznaka T5651 i T4671.
- Tabela 4. Tehnički podaci o česticama  $\text{SiO}_2$  dobijeni od strane proizvođača.
- Tabela 5. Tehnički podaci o nanočesticama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dobijeni od proizvođača.
- Tabela 6. Tehnički podaci o nanočesticama  $\text{TiO}_2$  dobijeni od proizvođača.
- Tabela 7. Sastav poliuretanskih materijala na osnovu polikarbonatnih diola i različitih neorganskih nanočestica ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), dobijenih jednostepenim postupkom sinteze.
- Tabela 8. Sastav poliuretanskih materijala na osnovu polikarbonatnog diola i neorganskog punila  $\text{SiO}_2$ , mikrometarskih dimenzija, dobijenih dvostepenim postupkom sinteze.
- Tabela 9. Opis apsorpcionih pikova u oblasti karbonilne grupe dobijenih dekonvolucijom, primenom Gausovih transformacija.
- Tabla 10. Karakteristike površine uzoraka alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija: 0,0; 1,0; 2,0; 5,0 i 10,0 mas. %.
- Tabela 11. Entalpije relaksacije, kidanja fizičkih veza (topljenje tvrdih segmenata) i procesa kristalizacije hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ .
- Tabela 12. Zatezne karakteristike alifatičnih poliuretanskih filmova koji sadrže različite udele mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  (0,0; 1,0; 2,0; 5,0 i 10,0 mas. %), uključujući srednju vrednost prosečnog odstupanja.
- Tabela 13. Kinetički parametri promene relativne mase čistog uzorka poliuretanskog elastomera i uzorka hibridnog materijala na osnovu alifatičnog poliuretana i 2 mas. % mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ , u različitim rastvaračima, dobijeni predloženim matematičkim modelom.
- Tabela 14. Vrednosti  $E_a$  i  $T_{\text{maks}}$  nakon 60 min, za čist poliuretan i nanokompozite sa različitim udelom nanopunila  $\text{SiO}_2$  tipa A380, pri konverziji od 1 i 5 mas. %.
- Tabela 15. Temperatura prelaska u staklasto stanje, temperature relaksacije mekih segmenata i temperature topljenja tvrdih segmenata nanokompozita na osnovu poliuretana i nanočestica  $\text{SiO}_2$ .
- Tabela 16. Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu poliuretana i različitog udela dva tipa nanočestica  $\text{SiO}_2$  (A380 i N999).

Tabla 17. Karakteristike površine (50 x 50 µm) uzoraka alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mikrometarskih dimenzija: 0; 0,5; 2 i 3 mas. %.

Tabela 18. DSC podaci o registrovanoj relaksaciji amorfne faze (*MS*) i topljenju tvrdih segmenata (*TS*) dobijenih poliuretanskih nanokompozita sa različitim udelima hidrofilnih ili hidrofobnih nanočestica aluminijum(III)oksida.

Tabela 19. Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu poliuretana i različitog udela hidrofilnih nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alu C).

Tabela 20. Vrednosti hrapavosti dobijenih poliuretanskih nanokompozita sa različitim udelom nanočestica TiO<sub>2</sub>.

Tabela 21. Mehanička svojstva nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana i različitog udela nanočestica TiO<sub>2</sub>.

Tabla 22. Karakteristike površine (5 x 5µm) uzoraka alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mikrometarskih dimenzija: 0,0; 0,5; 2,0 i 3,0 mas. %.

Tabela 23. Vrednosti onset temperature, kao i vrednosti temperaturnog maksimuma degradacionih pikova hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitog udela nanočestica TiO<sub>2</sub>.

## **1. UVOD I CILJ RADA**

Ubrzan tehnološki razvoj i potreba za materijalima za specijalne namene doveli su do razvoja hibridnih i hijerarhijskih kompozitnih materijala. Materijali kao što su metali, keramika ili plastika nisu bili u mogućnosti da zadovolje sve zahtevnije uslove primene, pa su naučnici i inženjeri, korišćenjem najnovijih tehnologija obrade, strukturnog dizajna, modernih kompjuterskih simulacija i međusobnih relacija između obrade, strukture i performansi, razvili kombinovane materijale koji poseduju mnogo bolja svojstva od njihovih originalnih varijanti. Hibridni organsko-neorganski materijali i racionalno strukturiranje njihove međugranice, otvara pristup širokom spektru funkcionalnosti koje se ne mogu postići tradicionalnim konceptima nauke o materijalima [1]. Ova nova vrsta materijala ima veliki uticaj na različita područja primene, kao što su: optika, elektronika, mehanika, pretvaranje i akumulacija energije, zaštitne prevlake, kataliza, senzori, nanomedicina, pametni materijali i elastomeri za specijalne namene. Svojstva ovih materijala ne zavise samo od hemijske strukture i međusobnih interakcija njihovih gradivnih blokova na nano nivou, nego su takođe i pod snažnim uticajem međugranice koja ih deli. Jedan od najuspešnijih primera hibridnih materijala su kompoziti ili nanokompoziti koji se dobijaju inkorporacijom jednog materijala u matricu drugog materijala. Takvi materijali pokazuju velika poboljšanja mehaničkih svojstava, a najbolji primer za to su polimerni materijali ojačani neorganskim česticama, vlaknima ili slojevima [2-4]. Napredak u razumevanju mehanizama koji su kod hibridnih materijala odgovorni za ojačanje polimerne matrice punilima je od strateškog interesa za poboljšanje industrijskih procesa u kojima se dobijaju novi materijali [5, 6]. Jedno od ključnih otkrića je mogućnost da se ustanovi opšta i lokalna struktura punila (pojedinačna disperzija, međusobna povezanost, agregati i aglomerati), polimernog lanca i njihove korelacije sa makroskopskim mehaničkim svojstvima materijala [7, 8].

Funkcionalni hibridni elastomerni materijali na osnovu segmentiranih termoplastičnih poliuretana predstavljaju važnu vrstu poliuretanskih sistema, koji se zbog njihovih izuzetnih svojstava (prekidna čvrstoća, fleksibilnost, otpornost na hemikalije, kidanje, habanje itd), već dugo primenjuju u automobilskoj industriji, industriji obuće, za hidraulične zaptivke, ambalažne filmove, izradu creva, građevinske panele, itd. Takođe, poliuretanski elastomerni materijali se upotrebljavaju kao pene (meke, tvrde ili polutvrde), lepkovi, boje i lakovi, ali imaju i obećavajuća svojstva za upotrebu u biomedicinskim tehnologijama. Zahvaljujući prihvatljivoj

biokompatibilnosti poliuretanskih elastomera, njihovoj kontrolisanoj biorazgradivosti i prilagodljivom modulu elastičnosti, danas se primenjuju u farmakologiji, inženjerstvu tkiva i kao razgradivi biomaterijali (za medicinske uređaje, implantate, katetere itd) [9-13]. Poliuretani (PU) mogu da se dizajniraju izborom adekvatnih reakcionih komponenti. Dobijanje ovih materijala može da se ostvari u kalupu, ekstruderu ili kontinualno na konvejerima (blok pene, npr). Kod ovih materijala mogu da budu prisutne dve vrste mreža: hemijske, koje su zavisne od reakcionog mehanizma funkcionalnosti komponenti poliola i izocijanata, i fizičke mreže koje mogu da nastanu kao rezultat formiranja vodoničnih mostova kod nastajanja segmentiranih termoplastičnih poliuretana. Dobijanje poliuretanskih elastomera obično je bazirano na tri komponente: diolima - linearnim lancima koji se završavaju hidroksilnim grupama, molekulskih masa od 1000-3000 g mol<sup>-1</sup>, niskomolekulskim produživačima lanaca i alifatičnim ili aromačnim izocijanatima [14, 15]. Sa hemijske tačke gledišta, poliuretani su heterogeni multiblok kopolimeri, sa kratkim, tvrdim segmentima (izgrađeni od diizocijanata i produživača lanca) i mekim blokovima (izgrađenim od diola). Tvrdi segmenti sadrže uretanske (-NHCOO-) grupe koje grade jake intermolekularne ili intramolekularne vodonične veze između -NH- i -CO-jedinica, čime obezbeđuju dovoljno veliku kohezivnu čvrstoću poliuretana, dok meki segmenti, formirani od diola, obezbeđuju odgovarajuću fleksibilnost [16]. Industrijska istraživanja su dovela do razvoja alifatičnih poliuretanskih elastomera na osnovu polikarbonatnih diola koji imaju znatno poboljšana mehanička, antihidroizolaciona i antioksidacijska svojstva u poređenju sa tradicionalnim poliuretanima dobijenim na osnovu poliestera i polietera kao diolnih komponenti. Osim toga, sa ekološkog aspekta, hibridni materijali na osnovu alifatičnih poliuretana predstavljaju značajne inženjerske materijale jer su proizvodi njihove termičke razgradnje značajno manje toksični u poređenju sa produktima degradacije poliuretana za čije dobijanje su korišćeni aromatični diizocijanati. Segmentirani poliuretanski elastomeri na bazi polikarbonata imaju nasumično raspoređene tvrde i meke segmente, koji razdvajaju elastomer na dve faze [17, 18]. Tvrdi i meki segmenti su međusobno hemijski i termodinamički nekompatibilni što produkuje segmentirane strukture na mikro i nano nivou [19]. Stepen segregacije faza snažno utiče na adhezivna, mehanička i termička svojstva poliuretanskih elastomera zbog vodoničnih veza između karbonatnih grupa mekih segmenata i uretanskih grupa tvrdih segmenata [20]. Tvrdi segmenti, koji potiču od diizocijanatne komponente i produživača lanca, imaju ulogu fizičkih čvorova mreža i mogu da obrazuju kristalne domene, te se na taj

način ostvaruju povoljna mehanička svojstva poliuretanskih elastomera. Meka, amorfna faza, sačinjena od diola, omogućava dobru elastičnost i nisku temperaturu prelaska u staklasto stanje [21-23].

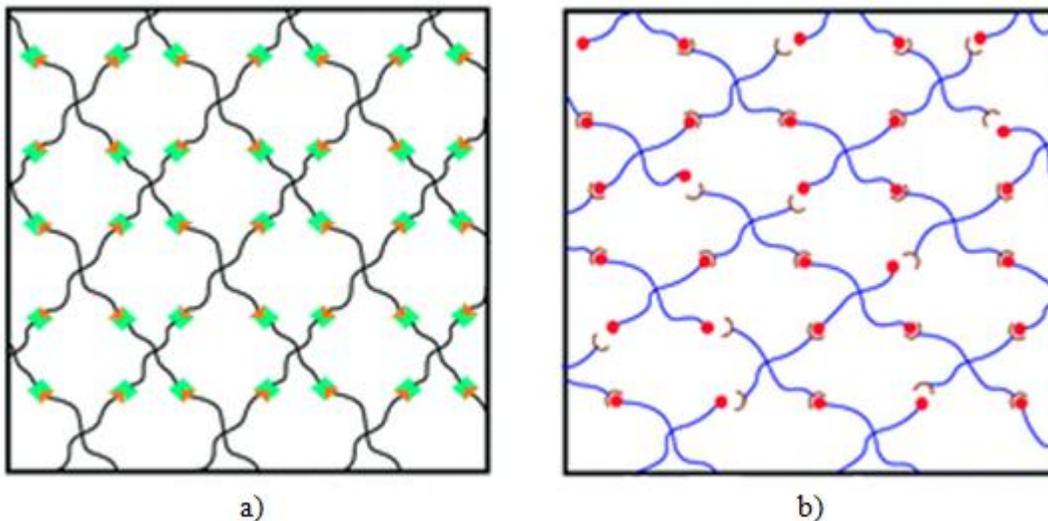
Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bila je sinteza i karakterizacija novih funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana dobijenih primenom različitih polikarbonatnih makrodiola kao prekursora mreže i različitih neorganskih punila nanometarskih ili mikrometarskih dimenzija, radi proširenja mogućnosti primene ovih značajnih inženjerskih materijala. Funkcionalni materijali na osnovu segmentiranih poliuretana nalaze široku primenu u mnogim industrijskim granama, međutim, do sada nema mnogo dostupnih podataka o mogućnosti dobijanja, karakterizaciji i primeni biorazgradivih i biokompatibilnih alifatičnih poliuretanskih hibridnih materijala.

Osnovni cilj rada bila je sinteza novih funkcionalnih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana dobijenih primenom različitih polikarbonatnih diola kao prekursora mreže i dodatkom neorganskih punila nanometraskih ili mikrometarskih dimenzija. Takođe, i da se utvrdi uticaj nanočestica titan(IV)oksida, aluminijum(III)oksida i silicijum(IV)oksida kao i čestica silicijum(IV)oksida mikrometarskih dimenzija, na strukturu, morfologiju, termička, izolaciona, mehanička i dinamičko-mehanička svojstva sintetisanih polimernih hibridnih materijala.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Polimerne mreže

Polimerne mreže se definišu kao sistemi koji se sastoje od velikog broja dugih polimernih lanaca međusobno povezanih hemijskim (kovalentnim) ili fizičkim vezama, odnosno čvorovima mreže, gradeći pritom trodimenzionalnu strukturu (slika 1) [24-26]. Umreženi polimerni materijali su veoma značajni u gumarskoj i građevinskoj industriji, industriji biomedicinskih materijala, štamparstvu, farmaceutskoj industriji, industriji plastičnih masa, premaza, smola, elektronici, avionskoj i drugim industrijama [27].



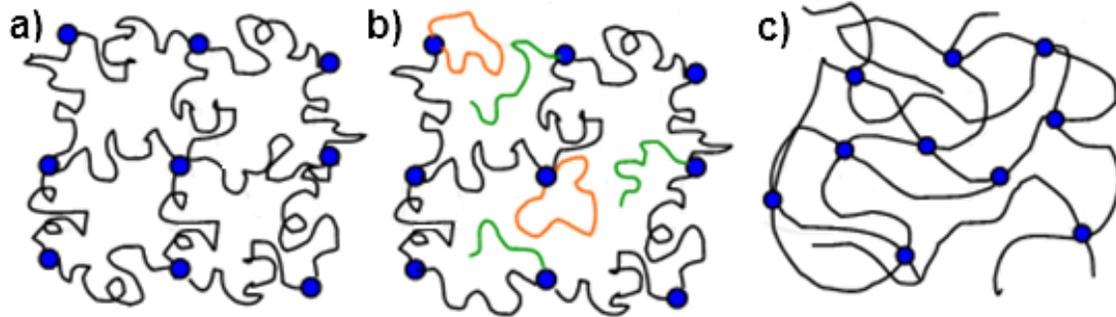
Slika 1. Idealizovan šematski prikaz polimerne mreže: a) sa hemijskim (kovalentnim) , b) sa fizičkim čvorovima mreže [26].

Na proces umrežavanja u velikoj meri utiču čak i veoma male promene u strukturi, funkcionalnosti i reaktivnosti odabranih polaznih komponenti, pa je gotovo nemoguće dobiti idealno umreženi materijal. Modelne mreže koje se razvijaju sintezama u laboratorijskim uslovima uvek sadrže određene defekte, dok industrijski dobijeni umreženi materijali pokazuju još manje savršenstvo. U cilju postizanja odgovarajućih svojstava, takvi defekti u strukturi polimernih mreža se često namerno stvaraju [8, 26]. Savremenim metodama umrežavanja se simulacijom nedostižnih prirodnih procesa nastoje dobiti umreženi materijali sa specifičnim svojstvima. Makromolekulske mreže se dele prema prirodi nastalih čvorova na: energetske (sa

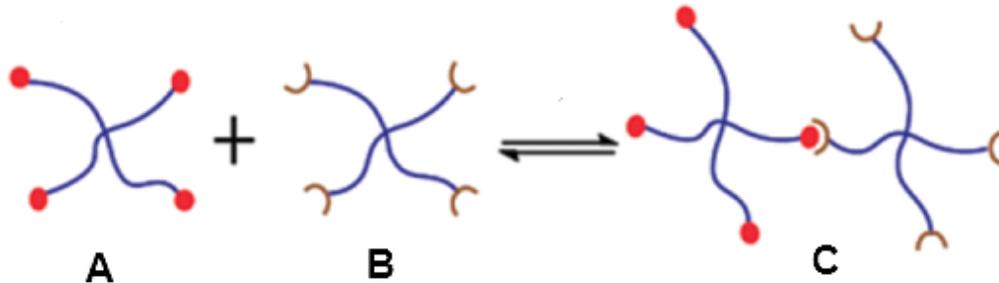
hemijskim ili ireverzibilno asociranim čvorovima) i topološke (sa zapletenim lancima). Vodonične veze ili druge nekovalentne interakcije se koriste da bi se modifikovala svojstva polimernih materijala kao i za dobijanje termoplastičnih elastomera (na primer, segmentiranih poliuretana) i samooporavljajućih materijala. Gumolika elastičnost kao sposobnost velikih povratnih deformacija pri dejstvu malih spoljnjih sila je jedna od suštinskih karakteristika elastomernih materijala. Molekularno razumevanje fizičkih svojstava polimernih mreža i dalje je nepotpuno jer umrežena struktura često nije dobro okarakterisana. Polimerne mreže dobijene nasumičnim spajanjem lanaca prekursora imaju nehomogenu strukturu sa širokom raspodelom dužine lanaca između čvorova. Dodatno, karakterizacija raspodele dužine lanaca u polimernim mrežama često nije moguća pomoću dostupnih analitičkih tehnika. Međutim spajanjem krajeva lanaca prekursora poznatih molekulskih masa sa reaktivnim krajnjim grupama primenom multifunkcionalnih umreživača omogućava nastajanje modelnih mreža sa dobro karakterisanom strukturom. Osnovni parametar koji opisuje polimerne mreže je gustina umreženosti, koja se može izraziti preko dve međusobno proporcionalne veličine: broja čvorova mreže ili broja elastično aktivnih lanaca po jedinici zapremine [29]. Gustina umreženosti je obrnuto proporcionalna prosečnoj dužini segmenata lanaca između čvorova mreže. Za elastomerne materijale broj monomernih jedinica između čvorova iznosi od 15 do 1500 [24]. Polimerne mreže mogu u celosti biti sastavljene od kovalentnih veza ili mogu sadržati fizičke čvorove, što je slučaj kod termoplastičnih elastomera sastavljenih iz segmenata različite polarnosti. Mreže sa potpuno kovalentnom submolekulskom građom (ireverzibilni ili hemijski gelovi) bubrenjem obrazuju gel i ne mogu reverzibilno da pređu u rastvor ili rastop, jer je za to potrebno razoriti kovalentne veze. U idealnoj polimernoj mreži svi krajevi lanaca su pospajani i takvi gelovi imaju najveću gustinu, što je prikazano na slici 2a. Ukoliko ne postoji ravnoteža među brojem polimernih lanaca i bočnih veza, onda se javljaju defekti u vidu petlji koje vise na krajevima i takvi gelovi su mekši (slika 2b). Treći slučaj su gelovi kod kojih se čvorovi formiraju nasumično, npr. zračenjem, i kao takvi imaju mnogo defekata (slika 2c) [30, 31].

Kod polimernih mreža sa fizičkim (reverzibilnim) čvorovima, polarni segmenti se međusobno privlače i posredstvom vodoničnih veza ili drugih sekundarnih veza, obrazuju kristalna područja koja predstavljaju fizičke čvorove mreže (npr. segmentirani poliuretani) [32]. Ovakvi čvorovi zagrevanjem nestaju i mreža reverzibilno prelazi u tečno stanje. Osnovu idealnih fizičkih mreža čine mali molekuli na čijim krajevima se nalaze funkcionalne grupe. Te

funkcionalne grupe su komplementarne i međusobno mogu formirati reverzibilne čvorove mreže. U ravnotežnom stanju, par komplementarnih grupa može postojati u obliku fizičkih čvorova (C) ili samostalno (A, B), kao što je to prikazano na slici 3 [26].



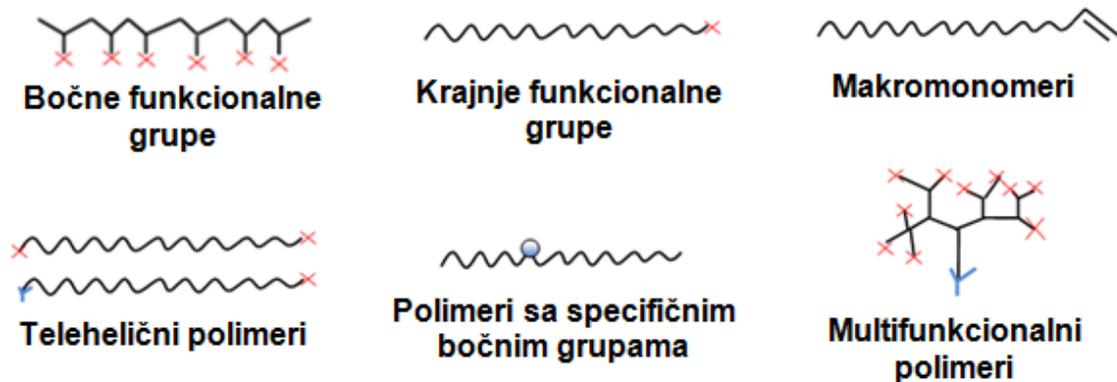
Slika 2. Šematski prikaz različitih tipova polimernih mreža: a) idealna polimerna mreža, b) polimerna mreža sa visećim krajevima, c) nasumično povezana polimerna mreža.



Slika 3. Šematski prikaz reverzibilnog umrežavanja preko fizičkih čvorova mreže.

Da bi se dostigla željena svojstva elastomernih materijala za odgovarajuću primenu, neophodno je poznavati relacije između nastajanja, strukture i svojstava polimernih mreža [33]. 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 mreže, koje uslovljavaju ponašanje materijala pri različitom dejstvu polja u uslovima primene. Fizička svojstva elastomernih mreža direktno zavise od gustine hemijskih veza mreže, odnosno, od stepena umreženosti materijala. Osnovna karakteristika takvih umreženih materijala je visoka ili gumolika elastičnost, odnosno, sposobnost vrlo velikih elastičnih deformacija istezanja i gotovo trenutnog povratka u početno stanje po prestanku sile deformacije i prvenstveno je entropijskog karaktera, za razliku od deformacija tvrdih tela gde istezanje čini trajnu deformaciju. Svi oblici deformacija praćeni su promenom potencijalne energije. Uz

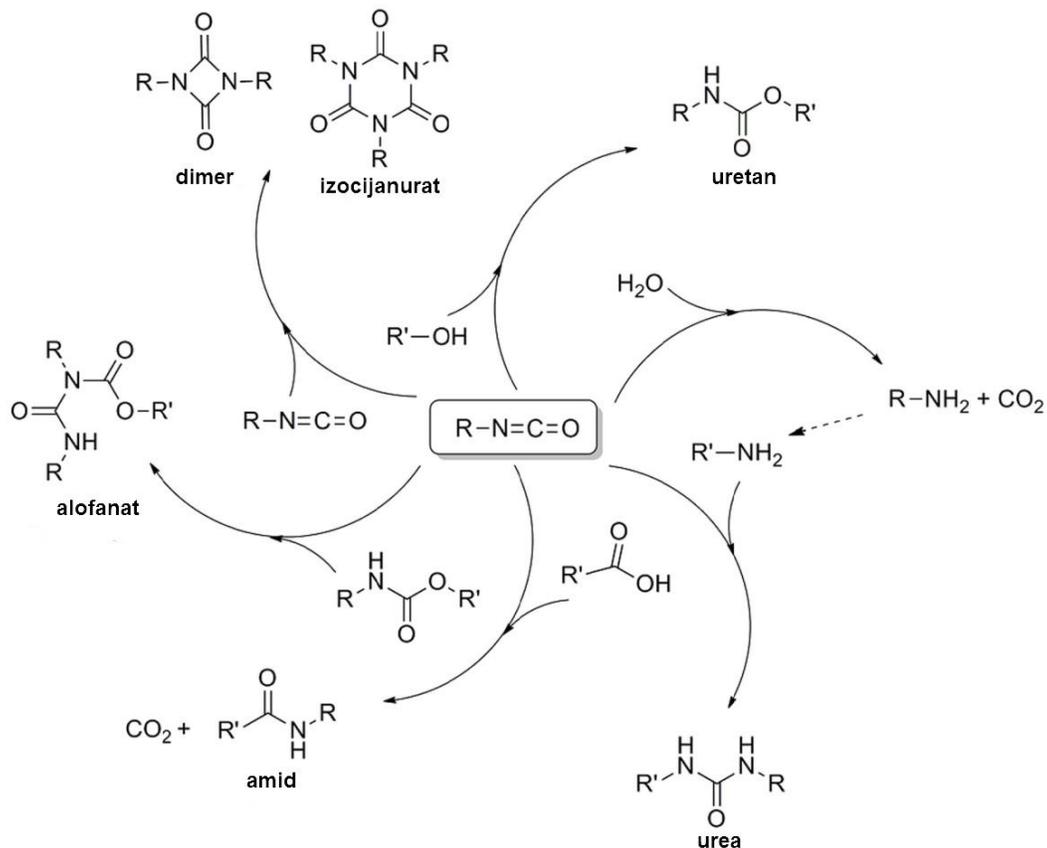
poboljšanje elastičnih i smanjenje viskoelastičnih svojstava, umreženost povećava toplotnu postojanost elastomera, iako se toplotna svojstva (toplotna provodljivost, specifični toplotni kapacitet) bitno ne menjaju [34]. Eksperimentalno potvrđene teorije primenljive za nastajanje realnih polimernih mreža su od izuzetnog značaja za razumevanje i predviđanje reakcija nastajanja poliuretanskih materijala dobijenih primenom različitih prekursora mreža (slika 4) [35]. Pod prekursorima polimernih mreža se podrazumevaju prethodno formirani molekuli polimera, koje obezbeđuju funkcionalne grupe, neophodne za odvijanje procesa umrežavanja. Elastomeri dobijeni od različitih prekursora mreža treba da imaju nagli i kompletan oporavak nakon velikih deformacija, čak i ako one traju duži vremenski period, kao i širok temperaturni okvir zadržavanja ovih svojstava [36]. Razvoj višefunkcionalnih prekursora specifične topologije doveo je do napretka u tehnologijama nanokompozitnih i hibridnih materijala usled uticaja njihove strukture na arhitekturu mreže.



Slika 4. Klasifikacija prekursora polimernih mreža.

Prekursori za dobijanje polimernih mreža mogu biti: makromonomeri koji sadrže jednu, dve ili tri krajnje grupe; telehelični polimeri koji obično poseduju dve monofunkcionalne grupe na svojim krajevima; funkcionalizovani kopolimeri, od kojih jedan od monomera nosi funkcionalnu grupu aktivnu kod umrežavanja, dendrimeri sa terminalnim funkcionalnim grupama, funkcionalizovane zvezde koje su obično mali molekuli u poređenju sa dendrimerima; reaktivni mikrogelovi ili mikromreže; funkcionalizovani „paketi“ ili kavezni prekursori; hiperrazgranati polimeri koji su mnogo jeftiniji od dendrimera, ali ispoljavaju raspodelu molskih masa i oblika [35].

Osnovu za dobijanje poliuretna predstavljaju hemijske reakcije izocijanata, koji poseduju izuzetno reaktivnu izocijanatnu grupu NCO. Izocijanatna grupa veoma lako reaguje sa jedinjenjima kao što su dioli, alkoholi, voda, amini i kiseline. Posebnost izocijanata ogleda se u tome što mogu reagovati sa samim sobom formirajući dimere ili trimere, izocijanurate, a mogu i da se polimerizuju sa samim sobom gradeći poliizocijanate. Sposobnost izocijanata da trimerizuje zavisi od njegove elektronske strukture. U praksi dobijanja poliuretana, izocijanatna grupa može da reaguje sa predhodno stvorenim uretanskim grupama, pri čemu grade alofanatnu grupu, a takođe izocijanat u reakciji sa karbonilnom grupom daje biuret. Mehanizmi mogućih reakcija izocijanat-hidroksilnih grupa date su na slici 5.



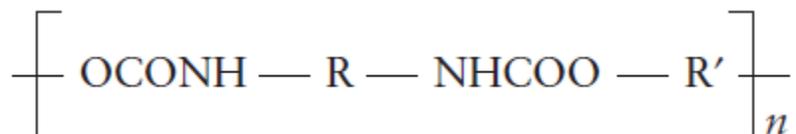
Slika 5. Reakcije izocijanatne grupe u postupcima dobijanja poliuretanskih materijala.

S obzirom na veliku reaktivnost izocijanatne grupe, tokom sinteze poliuretana ili nakon nje, odvijaju se česte sporedne reakcije, uključujući i reakcije sa vodom i reakcije nastalih proizvoda. Ovakve sporedne reakcije mogu biti poželjne ili nepoželjne [28]. Reakcijom uretana sa izocijanatom nastaje trofunkcionalna alofanatna grupa, a druga trofunkcionalna grupa nastaje

ciklotrimerizacijom dajući izocijanurat. Formiranje 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, neznatni maseni udeli postaju značajni na molskoj skali. Nakon izdvajanja CO<sub>2</sub> 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. Izocijanatna grupa se tokom sinteze poliuretana dodaje u višku i njene sporedne reakcije su obično neželjene, naročito u prepolimerizacijskom postupku, jer dovode do smanjenja stabilnosti sistema nakon prve faze u kojoj se dobijaju produkti na čijim su krajevima pozicionirane izocijanatne grupe. Međutim, ako sporedne reakcije dovode do dodatnog umrežavanja, takve reakcije su često poželjne. Da bi se dobila optimalna svojstva poliuretanskih proizvoda neophodno je dodati 5-10% izocijanatnih grupa u višku. Kinetika sinteze poliuretana se menja u toku samog procesa, kako zbog mogućih sporednih reakcija, tako i zbog fizičke promene stanja komponenti. Kod sinteze poliuretanskih proizvoda, veoma je važno da je moguće izborom uslova sinteze, dobiti veliki broj različitih proizvoda, od veoma krutih pa sve do veoma elastičnih kao što je npr. meka guma. Elastičnost poliuretanskih proizvoda potiče od poliola velike molekulske mase, koji u svom sastavu imaju veliki broj savitljivih lanaca [23].

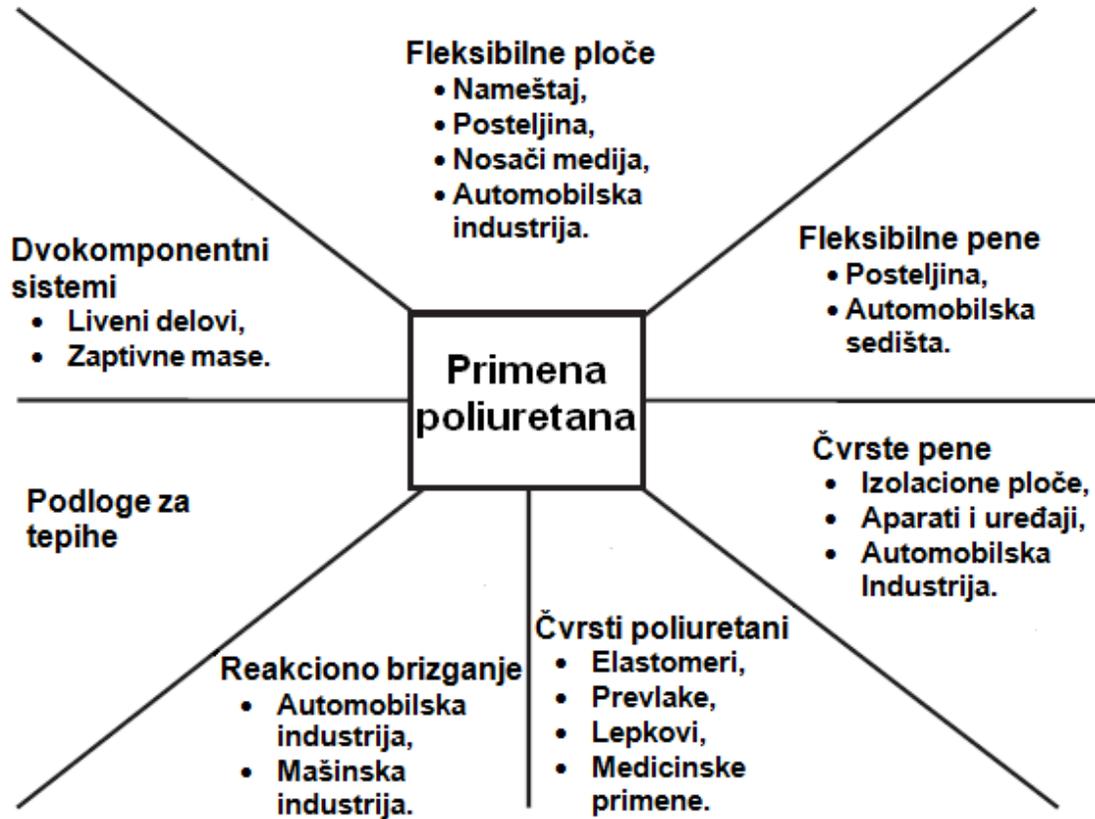
## 2.2. Značaj, primena i sinteza poliuretanskih mreža

Poliuretani obuhvataju široku grupu polimernih spojeva koji u svom sastavu imaju uretansku grupu (-NHCO-O-) na makromolekulskom lancu koja se ponavlja manje ili više puta (slika 6) [37-39].



Slika 6. Opšta hemijska struktura poliuretana.

Poliuretani predstavljaju specifičnu grupu polimernih materijala koji imaju veoma rasprostranjenu komercijalnu upotrebu. Na slici 7 je prikazana funkcionalnost poliuretana kroz sedam osnovnih grupa: fleksibilne ploče, fleksibilne pene, čvrste pene, čvrsti elastomeri, podloge za tepihe, dvokomponentne formulacije i proizvodi dobijeni reakcionim brizganjem (eng. reaction injection molding) [38].



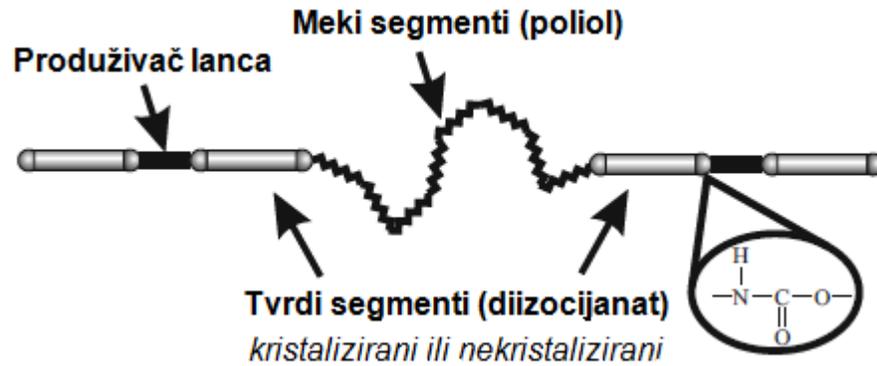
Slika 7. Šematski prikaz komercijalne upotrebe poliuretanskih materijala.

Osnovna oblast primene poliuretanskih materijala je industrija nameštaja. Oko 30% svetske proizvodnje poliuretanskih materijala odnosi se na proizvodnju dušeka sa fleksibilnim penama. Automobilska industrija je druga najvažnija oblast primene poliuretanskih materijala, fleksibilnih i polufleksibilnih pena za proizvodnju sedišta, presvlaka, branika, zvučnu izolaciju itd. Krute pene se koriste za toplotnu izolaciju zgrada, frižidera, hladnjaka, transportnih hladnjača, izolaciju cevi, ali i za toplotne izolacije u hemijskoj i prehrambenoj industriji. Poliuretanski elastomeri se primenjuju za proizvodnju đonova za cipele, atletskih patika, cijevi i ovojnice cijevi, industrijske gume itd. Na slici 8 je prikazana primena osnovnih vrsta poliuretanskih proizvoda u svetu [37].

Uretanska grupa se obično formira reakcijom izocijanata i hidroksilnih grupa [38], dok se poliuretanski elastomeri sintetišu reakcijom tri hemijska supstituenta: diizocijanata (aromatičnog ili alifatičnog), dugih lanaca diola, molekulske mase 1000 do 4000 g/mol i malih molekula diola ili amina, kao produživača lanca (slika 9) [40, 41].

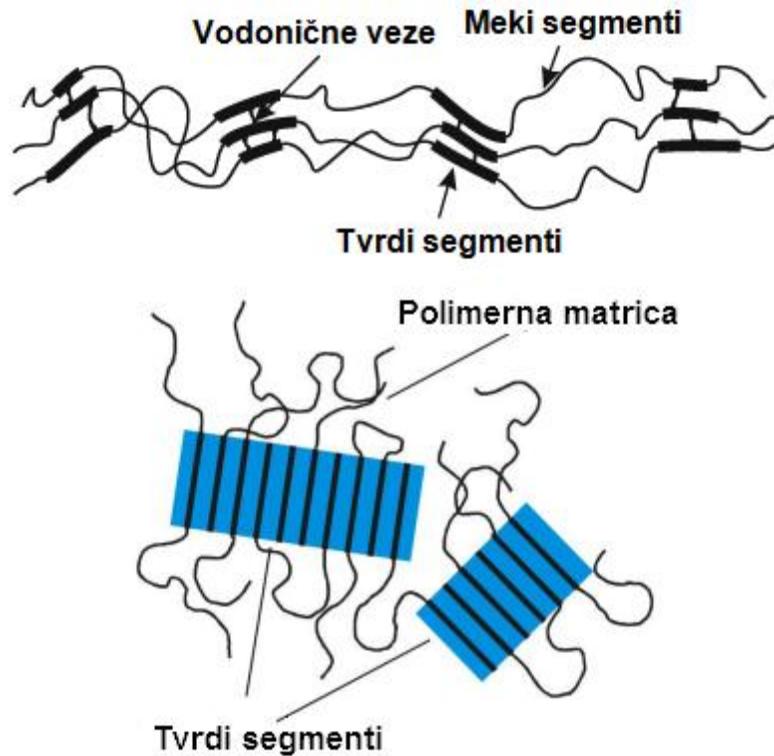


obično temperaturu staklastog prelaza ispod temperature okoline, dok tvrdi segmenti imaju temperaturu staklastog prelaza višu od temperature okoline.



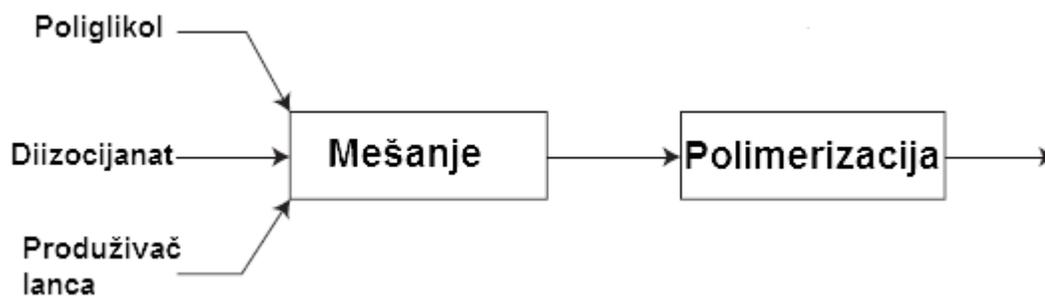
Slika 10. Šematski prikaz ponavljajuće strukture tipičnih termoplastičnih poliuretanskih elastomera.

Zbog njihove tvrdoće i vodoničnih veza, tvrdi segmenti, bilo da su u staklastom ili kristalnom stanju, imaju ulogu fizičkih čvorova mreže unutar matrice mekih segmenata (slika 11) [21, 38, 43]. Poliuretanski elastomeri imaju veliki industrijski značaj zbog njihove velike tvrdoće u odnosu na modul koji poseduju, dobre otpornosti na habanje, hemijske postojanosti, odličnih mehaničkih i elastičnih svojstava, krvne i tkivne kompatibilnosti, kao i drugih specifičnih svojstava [9, 15, 44]. Prednost poliuretanskih materijala predstavlja i mogućnost strukturiranja njihovih svojstava, variranjem udela tvrdih segmenata ili varijacijom udela funkcionalnih OH grupa. Značajna je i mogućnost da se recikliranjem poliuretana dobijaju polioli, koji se mogu ponovo upotrebiti [14, 45]. Osnovni nedostatak poliuretana je relativno niska toplotna stabilnost zbog prisustva uretanskih veza [22, 46]. Upravo ta niska toplotna stabilnost je osnovni ograničavajući faktor za tehničke primene poliuretanskih elastomernih materijala [47]. Makrostruktura i mehanička svojstva poliuretanskih elastomera veoma zavise od načina njihove sinteze. Metode za sintezu poliuretanskih elastomera mogu se podeliti na jednostepene i dvostepene (prepolimerizacijske) metode. Osnovna razlika između materijala dobijenih ovim postupcima je u izgradnji lanaca. Materijali dobijeni prepolimerizacijskim postupkom imaju više regularan raspored segmenata, za razliku od jednostepene sinteze kojom se dobijaju materijali sa nasumičnim rasporedom tvrdih i mekih segmenata.



Slika 11. Šematski prikaz dvofaznog poliuretanskog materijala.

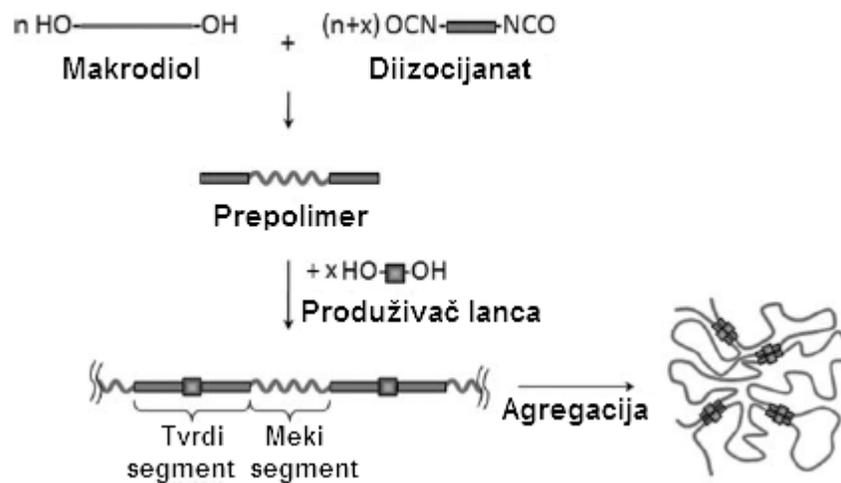
U jednostepenom postupku svi reagensi, makrodioli, diizocijanati i produživači lanca se dodaju odjednom, tokom inicijalne reakcije (slika 12). Ovaj postupak se najčešće koristi u industrijskim razmerama, iako se ne može kontrolisati raspored mekih i tvrdih segmenata, pa je on nasumičan [14, 48]. Ključ uspešnog jednostepenog postupka je izuzetno efikasno mešanje u veoma kratkom vremenskom intervalu.



Slika 12. Prikaz jednostepenog postupka sinteze segmentiranih poliuretana.

U dvostepenom postupku sinteze segmentiranih poliuretana prvo nastaju prepolimeri sa krajnjim NCO grupama, reakcijom poliola sa viškom diizocijanata. U suštini dolazi do reakcije

jedne grupe diizocijanata sa jednom OH grupom poliola (slika 13). Molarna masa NCO-terminiranog prepolimera zavisi od molarne mase makrodiola i molskog odnosa polaznih jedinjenja. Nakon toga, u drugom koraku se dodaje produživač lanca, etilen-glikol, dietilen-glikol, 1,4-butandiol ili diamin (slika 13) [49, 50]. Dvostepeni postupak je više kontrolisan, pa se tokom procesa, odvija manje sporednih reakcija i dobijaju se sređenije poliuretanske strukture u odnosu na jednostepeni postupak. Sintaza prepolimerizacijskim postupkom može da se koristi za dobijanje poliuretanskih elastomera, monokomponentnih poliuretana, prevlaka, zaptivnih masa, fleksibilnih pena, itd.



Slika 13. Prikaz dvostepenog postupka sinteze segmentiranih poliuretana.

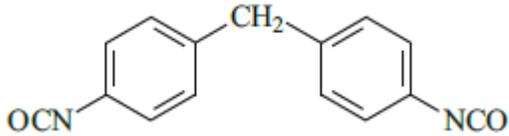
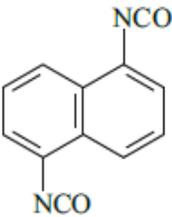
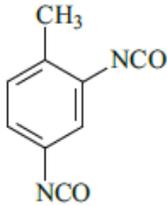
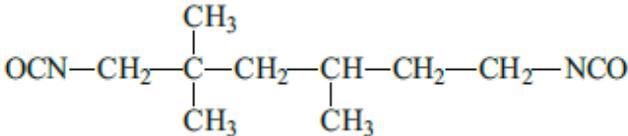
## 2.3. Prekursori poliuretanskih mreža

### 2.3.1. Izocijanati kao prekursori poliuretanskih mreža

Diizocijanati su molekuli koje sadrže dve izocijanatne grupe i koje u reakcijama adicije sa hidroksilnim grupama poliola grade poliuretanske elastomere. Iako je izocijanatna grupa veoma reaktivna, zahvaljujući dvostrukoj vezi, njena reaktivnost može značajno varirati i unutar identične klase diizocijanata u zavisnosti od njenog položaja u molekulu. Tako na primer, kod 2,4-toluen diizocijanata, izocijanatna grupa u orto položaju je značajno manje reaktivna od one u para položaju. Diizocijanati mogu biti alifatični i aromatični (tabela 1). Dve najznačajnije vrste aromatičnih diizocijanata za dobijanje segmentiranih poliuretanskih materijala na osnovu polikarbonatnih diola su: 2,4-toluen-diizocijanat (TDI) i 4,4-difenilmetan-diizocijanat (MDI), a

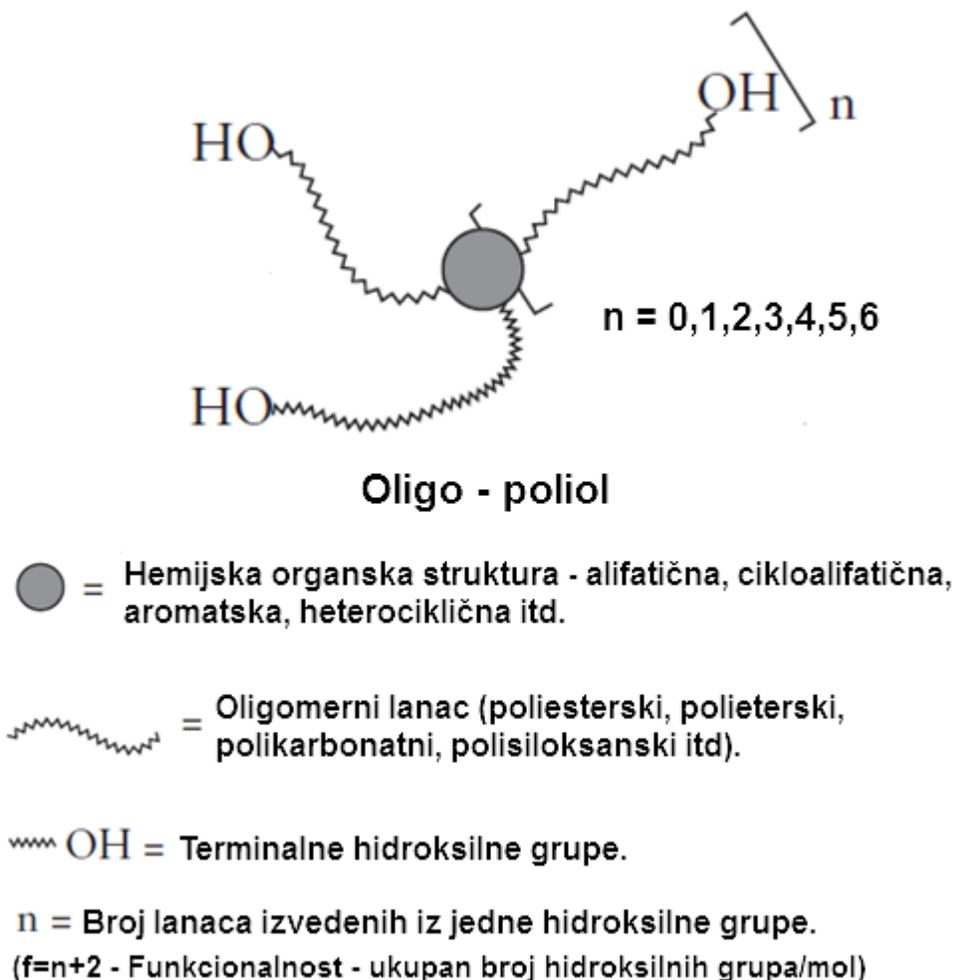
od alifatičnih diizocijanata najpoznatiji je 1,6-heksametilen-diizocijanat (HMDI). Sva tri imaju čvrstu, kristalnu geometrijsku strukturu [51, 52]. Diizocijanati, odnosno simetrija diizocijanata i izbor proizvođača lanca snažno utiče na stepen fazne separacije tvrdih i mekih segmenata u segmentiranim poliuratanskim elastomerima, pa tako oni koji imaju više simetričnu strukturu pospešuju faznu separaciju i poboljšanje elastomernih svojstava [46]. Aromatični diizocijanati su reaktivniji i ekonomičniji u reakcijama sinteze, ali su alifatični diizocijanati ekološki, odnosno, toksikološki prihvatljiviji, otporniji na dejstvo svetlosti i hidrolizu [10, 54, 55].

Tabela 1. Najznačajniji aromatični i alifatični diizocijanati za sintezu poliuretanskih elastomera.

<b>Diizocijanati</b>	
<b>Naziv</b>	<b>Strukturna formula</b>
4,4-metilen-bis-(penilizocijanat) (MDI)	
1,5-naftalen diizocijanat (NDI)	
2,4-toluene diizocijanate (TDI)	
2,2,4-trimetil-1,6-heksametilen diizocijanat (TMDI)	
1,6-heksametilen diizocijanat (HDI)	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$

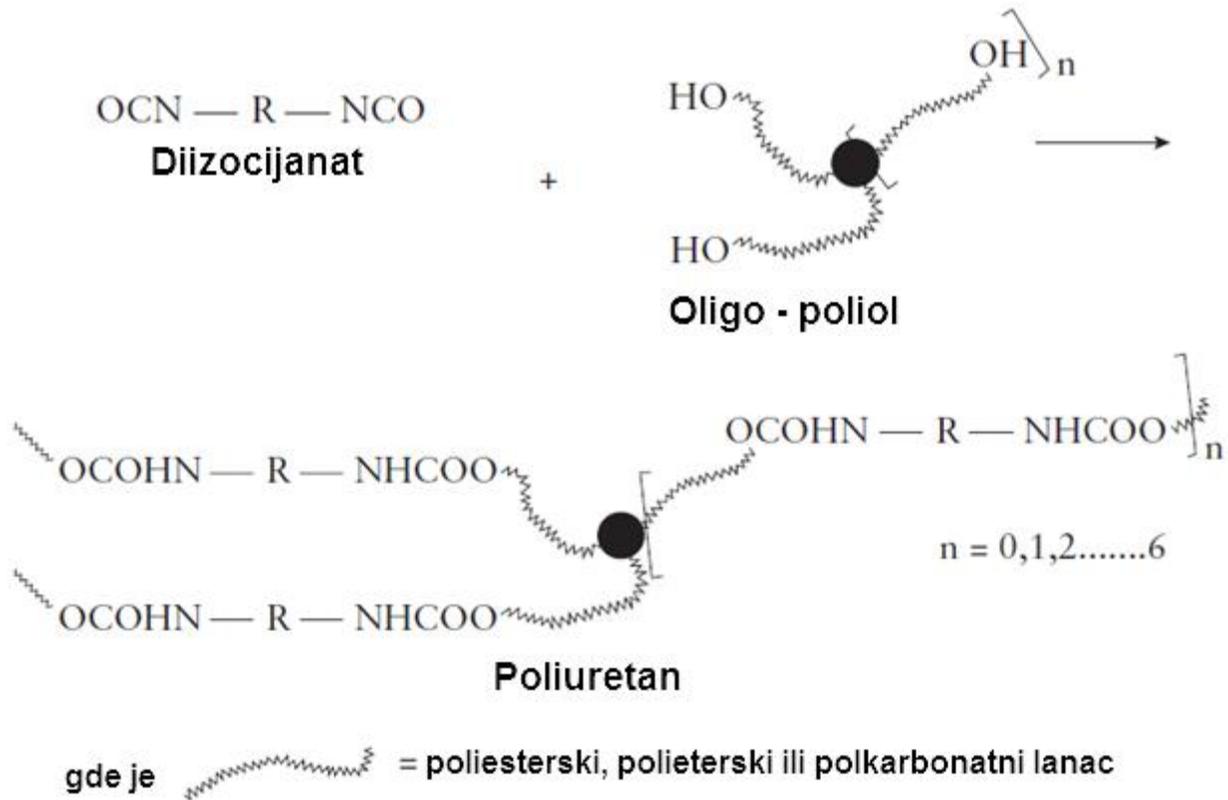
### 2.3.2. Polioli kao reaktanti za dobijanje poliuretanskih mreža

Polioli kao reaktanti za dobijanje poliuretana predstavljaju makropolioli, molekulske mase od 500 do 12000  $\text{g mol}^{-1}$  sa terminalnim hidroksilnim grupama (hidroksi telehelični oligomeri). Opšta formula poliola za dobijanje poliuretana prikazana je na slici 14, dok je uopštena reakcija sinteze umreženih poliuretana iz poliola prikazana na slici 15, [38, 56].



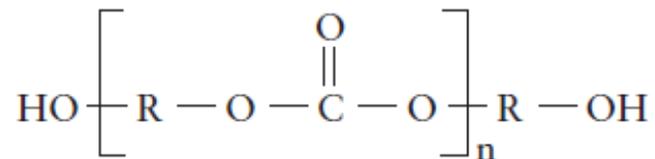
Slika 14. Opšta formula oligo-poliola za dobijanje poliuretana.

Neka od najznačajnijih svojstava makropoliola za dobijanje poliuretanskih elastomera su prisustvo krajnjih hidroksilnih grupa, koje su dostupne za reakciju sa diizocijanatima, njihova reaktivnost, funkcionalnost, kao ukupni broj hidroksilnih grupa u jednoj molekuli oligo-poliola, molekulska masa i distribucija molekulske mase [57-59].



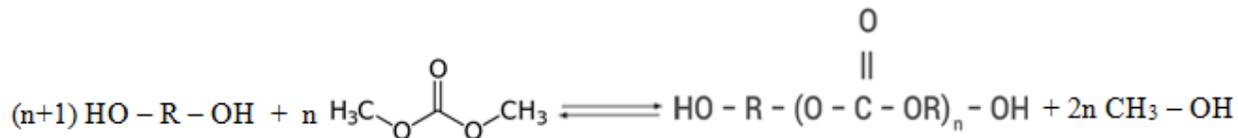
Slika 15. Opšta reakcija sinteze poliuretana na osnovu diizocijanata i oligo-poliola.

Mnoga svojstva poliuretanskih materijala mogu se projektovati kombinacijom različitih komponenti, ali i ugradnjom određene komponente na tačno i kontrolisano mesto unutar polimernog lanca. Molekulska struktura, odnosno raspored funkcionalnih grupa na makrodiolu, predstavlja suštinsku osnovu za kasnije razdvajanje mekih i tvrdih faznih segmenata. Polikarbonatni polioli imaju strukturu koju karakteriše alifatična karbonatna grupa kao ponavljajuća jedinica (slika 16).



Slika 16. Uopštena struktura polikarbonatnih diola.

Mogu se dobiti na različite načine, ali je najznačajniji postupak sinteze, reakcija glikola i dimetilkarbonata šematski prikazana na slici 17 [60].



Slika 17. Reakcija alifatičnih glikola sa dimetil karbonatom.

Poliuretanski materijali na osnovu polikarbonatnih diola imaju bolja mehanička svojstva, bolju toplotnu stabilnost, hemijsku otpornost, kao i otpornost na oksidaciju, ulja i druga svojstva u odnosu na poliuretanske materijale dobijene na osnovu poliesterskih i polieterskih diola [20, 61, 62]. Adekvatnom kombinacijom strukture polikarbonatnih diola i njihove molske mase moguće je ostvariti odgovarajuća svojstva poliuretana. Poliuretanski elastomeri dobijeni na osnovu polikarbonatnih diola (imaju najmanje jednu diolnu jedinicu iz grupe 1,5-pentandiola i 1,6-heksandiola) izuzetno su otporni na hidrolizu. Reprezentativan polikarbonatni diol, molekulskih masa od 1000 do 2000  $\text{g mol}^{-1}$  se može dobiti reakcijom 1,6-heksandiola i dimetil karbonata koja je praćena oligomerizacijom u vakuumu. Direktna posledica otpornosti na hidrolizu elastomera dobijenih na osnovu polikarbonatnih diola je njihova dugovečnost, pa se mogu primeniti za proizvodnju valjaka u mašinama za štampu, zaštitnih navlaka za kablove, vibracionih amortizera, premaza, lepkova u industriji obuće, ambalaže itd [37, 38].

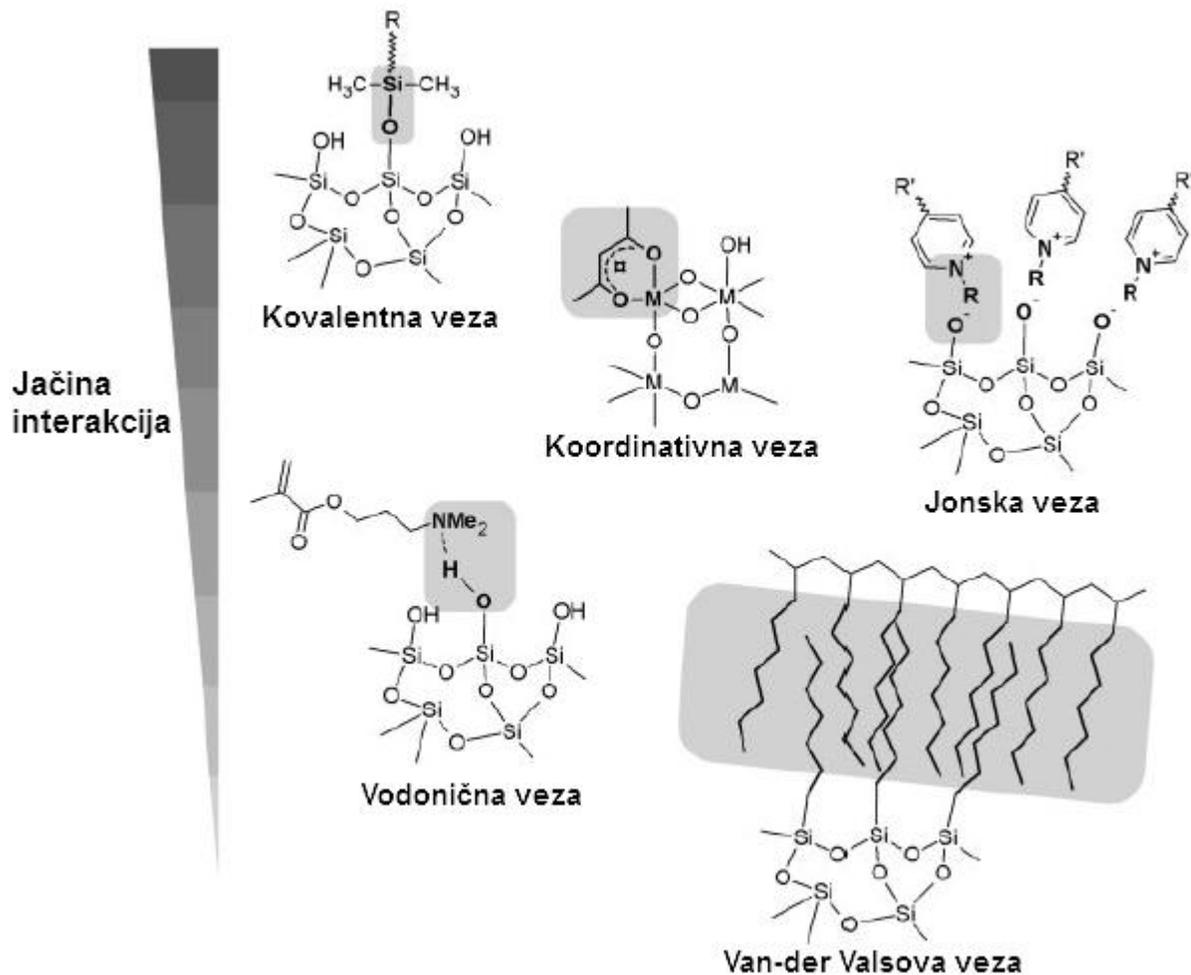
### 2.3.3. Produživači lanca kod dobijanja poliuretanskih materijala

Produživači lanca su obično dvofunkcionalni intermedijeri malih molekulskih masa (do 400  $\text{g mol}^{-1}$ ) oblikovani tako da reaguju sa izocijanatnim grupama gradeći tvrde segmente poliuretana. Produživači lanca uopšteno imaju veliki značaj u poliuretanima, zbog toga što bi direktno vezanje izocijanatnih grupa na makrodiole uslovalo veoma loša fizička svojstva i veoma često ne bi došlo do fazne separacije. Produživači lanca povećavaju dužinu čvrstih segmenata, omogućavaju faznu segregaciju, što rezultuje dobrim mehaničkim svojstvima [63, 64]. Mehaničkim naprežanjem, meki segmenti se izvijaju, 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. Produživači lanca mogu biti aromatični i alifatični dioli i diamini. Upotrebom alifatičnih diola, kao što su: etilen glikol ( $\text{HO} - (\text{CH}_2)_2 - \text{OH}$ ), butilen glikol ( $\text{HO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{OH}$ ) ili dietilen glikol ( $\text{HO} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{OH}$ ), u poliuretanskim elastomerima dobijaju se mekši materijali. Diamini kao produživači lanca u

poliuretanima pokazuju veću reaktivnost u odnosu na diole, zbog veće gustine vodoničnih veza, što rezultuje višom temperaturom staklastog prelaza i boljoj termičkoj stabilnošću, ali i lošijoj topljivosti. Produživači lanca u velikoj meri utiču na mehanička svojstva, hemijsku i toplotnu otpornost poliuretanskih elastomera [38, 43]. Najznačajniji i najčešće upotrebljavani produživač lanca je 1,4-butandiol [65].

## **2.4. Strukturiranje poliuretanskih hibridnih materijala na osnovu polikarbonatnih diola**

Polimerni hibridni materijali privlače pažnju naučnika širom sveta zbog mnogih naprednijih svojstava u poređenju sa tradicionalnim kompozitima. Jedan od najuspešnijih primera takvih materijala jesu kompozitni materijali dobijeni inkorporiranjem osnovnog strukturnog materijala u drugu supstancu, koja predstavlja matricu, najčešće u formi čestica, vlakana, lamela ili mreža. Većina rezultujućih materijala pokazuje poboljšana mehanička svojstva, a najpoznatiji primer predstavljaju polimeri ojačani neorganskim vlaknima. Danas se ovaj koncept intenzivno primenjuje za dobijanje materijala sa izuzetnim mehaničkim svojstvima koji se koriste u konstrukciji vozila i svih tipova sportske opreme. Strukturni gradivni blokovi u ovim materijalima, koji su umetnuti u matricu, pretežno su neorganske prirode, širokog opsega veličina koje se kreću od mikrometarskih do milimetarskih, tako da je njihov heterogeni sastav često vidljiv golim okom. Ubrzo je postalo jasno da smanjenje veličine neorganske komponente do nivoa koji odgovara gradivnim jedinicama organske faze rezultuje većom homogenošću materijala, što omogućava dalje podešavanje svojstava materijala na molekularnoj i nano skali, stvarajući nove materijale, koji imaju svojstva između njihovih sastavnih komponenti ili pokazuju nova svojstva [2]. Hibridni materijali su materijali sastavljeni iz dve komponente pomešane na molekularnoj skali [66]. Ovi materijali nisu nastali u laboratorijskim uslovima već u prirodi. Razlikuju se dve klase hibridnih materijala u pogledu jačine interakcija faza iz kojih se sastoje. Klasa I podrazumeva materijale kod kojih su interakcije između dve faze slabe – Van der Valsove sile, vodonične veze, elektrostatske interakcije. Klasa II se odnosi na hibridne materijale kod kojih postoje jake interakcije između sastavnih komponenti. Zbog postepene promene u jačini hemijskih interakcija postoji stalan prelaz između slabih i jakih interakcija (slika 18)[67].



Slika 18. Interakcije koje su tipične za hibridne materijale i njihova relativna jačina [2].

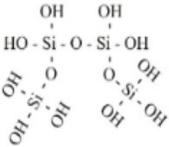
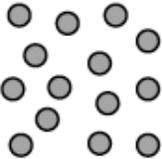
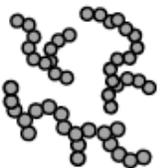
Jedna od najznačajnijih prednosti nanokompozita u odnosu na tradicionalne kompozite predstavlja značajno poboljšanje mehaničkih svojstava nanokompozitnih materijala uz veoma mali dodatak nanopunila [68-70]. Nanočestice se u pravilu definišu kao tela čija je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Za pripremu polimernih nanokompozita upotrebljavaju se nanočestice metala (Al, Fe, Au, Ag), oksida ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) i dr. Izbor nanočestica zavisi od željenih hemijskih, termičkih, mehaničkih i električnih svojstava nanokompozita. Najčešće se klasifikuju na osnovu morfologije, veličine, sastava, ujednačenosti i aglomeracije [71]. Poznat je veliki broj različitih vrsta nanočestica od kojih mnoge potiču iz prirodnih resursa. Posljednjih su godina nanočestice postale učestali materijal za razvijanje novih primena u komunikaciji, akumulaciji energije, industriji senzora, optici, prenosu, zaštiti okoline,

kozmetici, biologiji i medicini zbog svojih važnih optičkih, električnih i magnetnih svojstava [72, 73]. Koriste se za proizvodnju organskih i neorganskih nanokompozitnih materijala kod kojih dolazi do znatnih fizičko-hemijskih promena i promena mehaničkih svojstava. Nanočestice zbog svojih hemizama i elektromagnetskih svojstava mogu postojati u formi aerosola, suspenzija/koloida ili u aglomeratnom stanju. Veličina i morfologija nanočestice zavisi od oblika i odnosa unutar građe nanočestice. Čestice s velikim omerima u dimenzijama su nanotube i nanovlakna različitih oblika koje variraju u dužini, a čestice s malim odnosima u dimenzijama su sferičnog, ovalnog, kockastog ili spiralnog oblika [74]. Osim sastava, veličine, morfologije i svojstava nanočestica, važan faktor pri izradi nanokompozita je omer materijala i nanočestica. U nekim slučajevima različiti omeri mogu postići potpuno različita fizičko-hemijska svojstva materijala.

#### **2.4.1. Ojačanje elastomernih materijala**

Poznavanje detalja globalnog mehanizma ojačanja je ključno za razvoj novih sistema koji omogućavaju potrebno ojačanje. Na stvaranje mreže punila utiče aktivnost i morfologija punila. U tabeli 2 je dat pregled morfologije punila i njenog uticaja na svojstva ojačanog elastomera [34]. Napredak u razumevanju mehanizma ojačanja polimerne matrice punilima predstavlja strateški interes za poboljšanje industrijskog procesa dobijanja novih hibridnih materijala i njihovog dizajna. Jedno od ključnih otkrića je mogućnost da se ustanovi opšta i lokalna struktura punila (individualna disperzija, povezivanje u mrežu, aglomerati ili agregati), polimernih lanaca (nemodifikovanih, istegnutih ili komprimovanih) i njihova korelacija sa makroskopskim mehaničkim svojstvima materijala kao što su ojačanje, linearne ili nelinearne deformacije [5, 6]. Iako ne postoji opšti model za opisivanje uticaja punila (nanočestica ili ansambla nanočestica) ojačanju polimernih matrica, nedavno je napravljen veliki napredak, naročito u razdvajanju međusobnih privlačnih sila između čestica punila od onih koje se javljaju između punila i matrice u ojačanim materijalima kod dobro definisanih modela (Akcora i saradnici, Chevigny i saradnici, Sunday i saradnici, Robbes i saradnici) i u pojednostavljenim industrijskim sistemima (Ramier i saradnici, Stockelhuber i saradnici, Baeza i saradnici) [75-81].

Tabela 2. Pregled morfologije punila i njenog uticaja na svojstva ojačanog elastomera.

Morfologija	Dejstvo punila	Karakterizacija punila
 <p>Hemija površine (Red veličine - Å)</p>	<p>Punilo – punilo Punilo – polimer</p>	<p>Funkcionalne grupe na površini</p>
 <p>Primarne čestice Zapremina, oblik (Red veličine - Å-nm)</p>	<p>Hidrodinamičko/mehaničko ojačanje</p>	<p>Veličina, oblik Struktura Veličina površine</p>
 <p>Razgranati agregati (Red veličine - nm)</p>	<p>Hidrodinamičko</p>	<p>Struktura Veličina površine Fraktalne dimenzije Koeficijent grananja</p>
 <p>Aglomerisani agregati (Red veličine – nm- µm)</p>	<p>Nastajanje mreže punila</p>	<p>Struktura Veličina površine Fraktalne dimenzije</p>

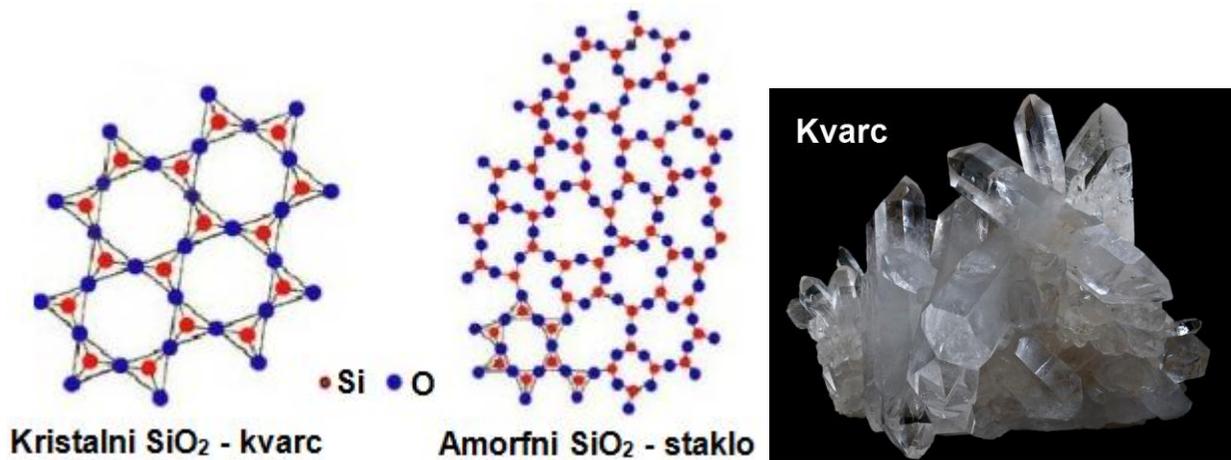
#### 2.4.2. Ojačanje poliuretanskih materijala

Poslednjih nekoliko godina obimna istraživanja su posvećena istraživanju veoma perspektivnih termoplastičnih segmentiranih poliuretana na bazi polikarbonata, usled njihove dobre biostabilnosti, biokompatibilnosti, superiornih fizičkih karakteristika, preradivosti, elastomernih svojstava na temperaturi primene [15, 82-84]. Popularnost termoplastičnih segmentiranih poliuretana i njihove mnogobrojne primene proizilaze iz mogućnosti upotrebe obnovljivih izvora kao početnih komponenti; postojanje fizički umrežene strukture koja omogućava ponovno korišćenje ili recikliranje; jednostavno strukturiranje njihovih funkcionalnih svojstava; njihov različit i prilagodljiv proces proizvodnje (metode injektiranja, ekstrudiranja ili livenja) [85-88]. U cilju poboljšanja termičke stabilnosti, toplotnih i mehaničkih svojstava vrši se dispergovanje različitih nanočestica u poliuretansku matricu ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , organske gline, ugljenične karbonske nanocevi, grafen, celulozna vlakna) [89-93]. Ovakvi hibridni materijali imaju veće module elastičnosti, poboljšanu čvrstoću, termičku stabilnost,

jonsku provodljivost, biodegradabilnost, gasne propustljivosti i drugih svojstava, usled njihove nanostrukture [94-97]. Dobijeni poliuretanski hibridni materijali, usled ostvarenog sinergističkog dejstva nanopunila i složenog višekomponentnog sistema, su pokazali poboljšanu termičku stabilnost, dinamičko-mehaničke karakteristike, kao i toplotona i mehanička svojstva [98].

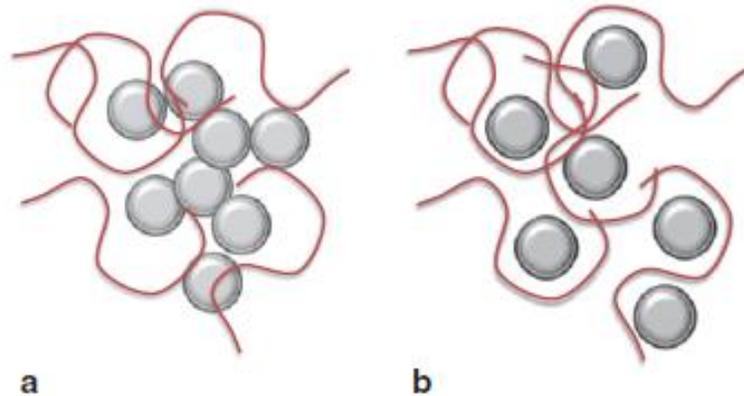
#### 2.4.2.1. Silicijum(IV)oksid kao ojačavajuće punilo

Silicijum(IV)oksid je mineral koji se u prirodi pojavljuje u više oblika od kojih je najpoznatiji kvarc (slika 19). Danas je dostupno nekoliko komercijalnih vrsta silicijum(IV)oksida ( $\text{SiO}_2$ ) za različite industrijske primene. Najčešće su u upotrebi dve vrste, proizvedene postupkom taloženja ili pirogenim procesom. Taložni silicijum dioksid se dobija hemijskom reakcijom natrijum silikata (vodeno staklo) i sumporne kiseline ili smesom HCl i  $\text{CO}_2$  u kontrolisanim uslovima [99]. Proizvod ove reakcije se propušta kroz filter presu, ispira, suši i deaglomerizuje, što dovodi do formiranja klastera koagulacijom primarnih čestica [100].



Slika 19. Šematski prikaz kristalne i amorfne strukture  $\text{SiO}_2$ .

Osnovna svojstva za karakterizaciju silicijum dioksida su: veličina primarnih čestica, njihova struktura i disperzija, kao i površinska aktivnost [100]. Veličina primarnih čestica silicijum dioksida je od 20 do 100 nm što zavisi od načina dobijanja u varijabli procesa.  $\text{SiO}_2$  punilo karakteriše velika energija specifične površine sa komponentom nisko disperzivne energije što uslovljava jake međusobne interakcije između čestica, a posledica su loša ojačavajuća svojstva [36, 101]. Kada se primarne čestice dovoljno približe grade agregate i aglomerate veličine 100 do 200 nm (slika 20).



Slika 20. Šematski prikaz: a) agregacija čestica punila i b) dobro dispergovanih čestica punila u polimernoj matrici [102,103].

Struktura silicijum dioksida je parametar koji u velikoj mjeri utiče na ojačavajući karakter. Taložni silicijum dioksid je amorfan i sastoji se od vrlo malih čestica koje formiraju agregate. Agregati mogu da imaju nekoliko stotina primarnih čestica i predstavljaju učinkovite jedinice za ojačanje elastomernih materijala. Formiranjem agregata postiže se mnogo različitih oblika koji snažno utiču na fizička svojstva i performanse silicijum dioksida [100]. Kompozicija površine silicijum dioksida bazirana je na siloksan i silanol grupama. Sadržaj silanol grupa na površini, uz stepen hidradacije, količinu adsorbovane vode i kiselosti ključni su parametri koji utiču na površinska svojstva silicijum dioksida. Na površini mogu da se nalaze tri kategorije hidroksilnih grupa (slika 21): izolovane (pojedinačne hidroksilne grupe), vicinalne (dvije hidroksilne grupe susjednim atomima silicijuma) i geminalne (dvije hidroksilne grupe na istom atomu silicijuma), čije formiranje zavisi od uslova taloženja [104]. Silanol grupe prisutne na površini silicijum dioksida imaju tendenciju da međusobno grade vodonikove veze čime se stvaraju agregati, ali mogu da reaguju i sa drugim hemijskim jedinjenjima. Broj silanol grupa direktno utiče na veličinu agregata, odnosno porastom njihovog broja raste i veličina agregata [102]. Energija na površini  $\text{SiO}_2$  je nepravilno raspoređena zbog raspodjele silanol i siloksan grupa, kao i zbog prisustva raznih nečistoća. Površinska energija ( $\gamma_s$ ) se može predstaviti na sledeći način:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (1)$$

gdje je:  $\gamma_s^d$  – disperzivna komponenta, a  $\gamma_s^{sp}$  – specifična komponenta.



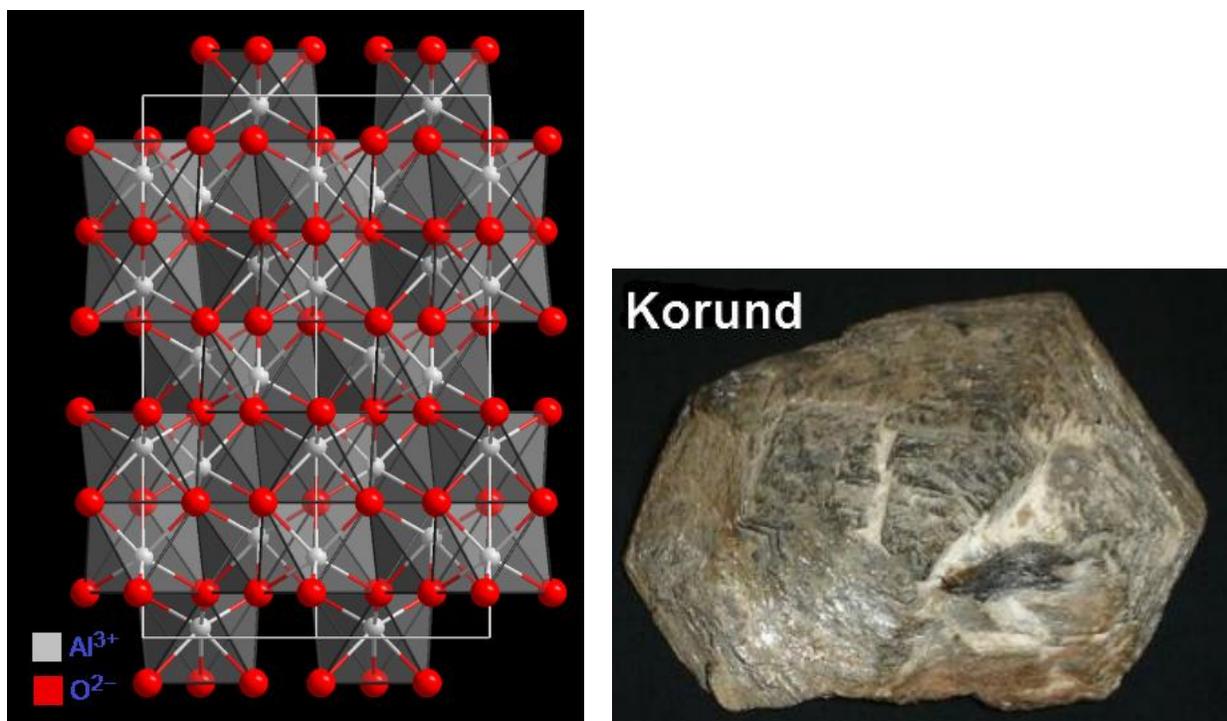
Slika 21. Šematski prikaz silanolnih grupa prisutnih na površini silicijum dioksida: geminalnih, izolovanih i vicinalnih.

Disperzivna komponenta se odnosi na interakcije elastomer – punilo i zavisi od stepena hidratacije  $\text{SiO}_2$ , odnosno, smanjuje se porastom sadržaja vode. Uobičajeno je da je disperzivna komponenta površinske energije  $\text{SiO}_2$  prilično niska, što rezultuje malim kapacitetom ojačanja, redukovanjem vezanog elastomera i niskim modulom u velikim i srednjim amplitudama. Specifična komponenta površinske energije se odnosi na interakcije između čestica punila. U slučaju silicijum dioksida, specifična komponenta je veoma važna zbog jakih veza između čestica punila što dovodi do povećanja viskoznosti. Čestice  $\text{SiO}_2$  se mogu modifikovati s ciljem smanjenja specifične komponente površinske energije, čime se postiže mnogo bolja disperzija čestica punila [102, 105]. Poliuretanski nanokompoziti dobijeni dodatkom čestica  $\text{SiO}_2$  su bili predmet brojnih istraživanja, usled potrebe za materijalima poboljšanih mehaničkih i termičkih svojstava, i jonske provodljivosti, i njihove primene u različitim industrijskim granama (u automobilskoj industriji, industriji nameštaja, elektronici, ambalaži hrane), kao i u medicini, i u biotehnologiji [91, 106-108]. Ustanovljeno je da poboljšanje mehaničkih svojstava zavisi od dimenzije čestica silicijum(IV)oksida, njihove raspodele u elastomernoj matrici, kao i od uspostavljanja dodatnih vodoničnih veza interakcijom neorganskog punila i mekih i tvrdih

segmenata poliuretana. Takođe, uočeno je da porastom udela nanočestica  $\text{SiO}_2$ , opadaju mehaničke karakteristike termoplastičnih poliuretanskih elastomera [109].

#### 2.4.2.2. Aluminijum(III)oksid kao ojačavajuće punilo

Aluminijum (III) oksid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pojavljuje se u prirodi uglavnom kao mineral korund (slika 22). Postoji nekoliko modifikacija – alfa, gama, delta i teta, ali je  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (korund) termodinamički najstabilniji. Ima visoki stepan tvrdoće, vrlo visoku temperaturu topljenja (2050 °C), veliku izolacionu sposobnost i prozirnost [110].  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pripada romboedarskom kristalnom sistemu, dok je sljedeća značajna modifikacija kubični  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Slika 22. Šematski prikaz kristalne strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

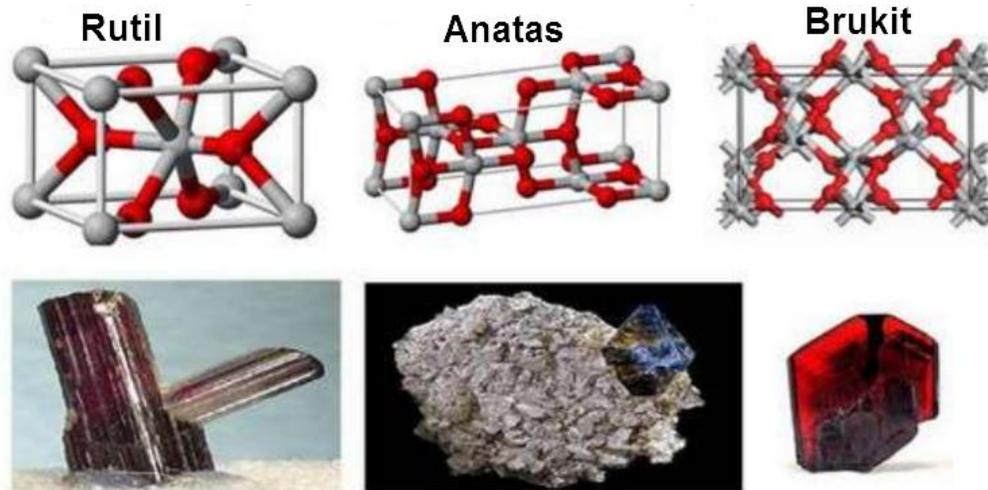
Nanočestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  imaju veliki značaj u naučnim istraživanjima jer imaju potencijalne primene u optici, biomedicini i elektrotehnici. Široko se upotrebljavaju kao: nanokompoziti, katalizatori, biomaterijali, tečnosti za prenos toplote, za vatrootporne materijale, za dopremu leka unutar organizma, izradu matičnih ploča, prozirni optički premazi, premazi za površine [111-116]. Modifikacija termoplastičnih segmentiranih poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola različitim nanočesticama je predmet brojnih istraživanja, u cilju ispitivanja uticaja dodatka nanopunila na strukturu i morfologiju dobijenih poliuretanskih nanokompozita, kao i na

poboljšanje njihovih toplotnih i mehaničkih svojstava, termičke stabilnosti i gasne propustljivosti [15,18, 96, 97,109]. Dobijeni poliuretanski hibridni materijali, usled ostvarenog sinergističkog dejstva nanopunila i složenog višekomponentnog poliuretanskog sistema, su pokazali poboljšanu termičku stabilnost, dinamičko-mehaničke karakteristike, kao i toplotona i mehanička svojstva. Ustanovljeno je da dodatak nanočestica aluminijum(III)oksida utiče na povećanje stepena faznog razdvajanja mekih i tvrdih segmenata, kao i na poboljšanje mehaničkih svojstava [97].

#### **2.4.2.3. Titan(IV)oksid kao ojačavajuće punilo**

Titan(IV)oksid ( $\text{TiO}_2$ ) se u prirodi pojavljuje u tri kristalne modifikacije: rutil, anatas i brukit (slika 23). Anatas i rutil imaju tetragonsku, a brukit rompsku kristalnu strukturu. Titan jon je u svim navedenim strukturama okružen deformisanim oktaedrom kiseonikovih jona [117]. Najčešći oblik titan-dioksida u prirodi, a ujedno i termodinamički najstabilniji, je rutil [118, 119]. Zagrevanjem anatas ili brukita na dovoljno visoku temperaturu oni prelaze u termodinamički stabilniju modifikaciju rutil [118, 120, 121]. Osim prirodnih modifikacija poznat je čitav niz sintetskih kristalnih struktura titan dioksida. U laboratoriji dodatnim termičkim tretmanom pod visokim pritiscima, od anatasnog ili rutilnog  $\text{TiO}_2$  može se dobiti veliki broj kristalnih struktura titan-dioksida, a najpoznatije su:  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (monoklinična), kolumbit- $\text{TiO}_2$  (ortorombična), badelit- $\text{TiO}_2$  (monoklinična), ramsdelit- $\text{TiO}_2$  (ortorombična), kotunit- $\text{TiO}_2$  (ortorombična), fluorit- $\text{TiO}_2$  (kubična), pirit- $\text{TiO}_2$  (kubična) [122]. Manje poznate kristalne strukture  $\text{TiO}_2$  uglavnom se proučavaju za potencijalne primene kod litijum-jonskih baterija [123]. U naučnim istraživanjima nanočestice  $\text{TiO}_2$  su veoma interesantne za moguću primenu u različitim područjima, zbog svoje netoksičnosti i ekološke prihvatljivosti, kao i zbog atraktivnih fizičkih i hemijskih svojstava, zadovoljavajuće UV i vremenske otpornosti, dobre otpornosti na hemijsku koroziju i niske materijalne cene [124-127]. Zbog veoma visokog indeksa loma ( $n=2,7$ )  $\text{TiO}_2$  se najčešće koristi kao beli pigment u bojama za zidove, u kremama, pasti za zube, hrani, polimernim materijalima, pa čak i duvanskoj industriji. Osim kao pigment  $\text{TiO}_2$  ima široku upotrebu za antikorozivne premaze i premaze za samočišćenje, u farmaciji, fotokatalizi, za senzore, memorijske medije, fotonaponske ćelije, poluprovodnike, u medicini kao ojačanje za dentalne i ortopedske implantate i druge upotrebe [128-133]. Nanočestice titan(IV)oksida predstavljaju veoma interesantna punila ne samo zbog sposobnosti fotokatalitičke degradacije supstanci organskog porekla, već i mogućnosti usporavanja procesa starenja polimerne matrice.

Iz tih razloga, nanokompoziti na osnovu poliuretana i nanočestica  $\text{TiO}_2$ , veoma su važni u industriji premaza sa aspekta zaštite životne sredine i regulative vezane za uklanjanje organskih rastvarača. Utvrđena je zavisnost između toplotnih i mehaničkih karakteristika takvih nanokompozita, od stepena razdvajanja mekih i tvrdih segmenata dobijenih elastomera [134, 135].



Slika 23. Šematski prikaz kristalnih struktura  $\text{TiO}_2$ .

Za primenu  $\text{TiO}_2$  nanočestica za ojačanje polimerne matrice je jako bitno da specifična površina čestica  $\text{TiO}_2$  bude što veća. Razvijen je veliki broj tehnika za dobijanje koloidnih čestica  $\text{TiO}_2$  s ciljem smanjenja dimenzija i povećanja specifične površine čestica  $\text{TiO}_2$  [136, 137].  $\text{TiO}_2$  ima relativno velik modul elastičnosti što omogućava često kombinovanje sa različitim polimerima s ciljem postizanja boljih mehaničkih svojstava nanokompozita. U mnogim radovima je proučavan uticaj različitih udela  $\text{TiO}_2$  nanočestica na fizička, toplotna i mehanička svojstva (modul elastičnosti, čvrstoća, izduženje, temperatura staklastog prelaza, toplotna stabilnost) u različitim nanokompozitima [138, 139]. Utvrđeno je da dolazi do znatnog poboljšanja mehaničkih svojstava, dinamičko-mehaničkih i toplotnih svojstava nanokompozita ojačanih česticama  $\text{TiO}_2$  [140-145]. *Chen* i saradnici su zaključili da nanočestice  $\text{TiO}_2$  poboljšavaju mehanička svojstva i toplotnu stabilnost termoplastičnih segmentiranih poliuretana zahvaljujući snažnom efektu adhezije i stabilnijoj umreženoj strukturi [146].

## 2.5. Kinetički parametri termičke razgradnje poliuretanskih hibridnih materijala

Za optimizovanje uslova procesiranja i upotrebu termoplastičnih poliuretanskih materijala na povišenim temperaturama, veoma je važno ispitati detaljno njihovu termičku stabilnost, složen mehanizam razgradnje (degradacije), kao i proceniti njihov vek trajanja (vreme nakon kojeg materijal postaje neupotrebljiv na određenoj temperaturi) [22, 96, 147-149]. Pod starenjem poliuretana se podrazumeva bilo kakva promena u molekulskoj, supermolekulskoj, odnosno, faznoj strukturi materijala koja dovodi do promene fizičko-hemijskih svojstava tokom proizvodnje, prerade, skladištenja ili upotrebe [150]. Razlikuju se hemijski i fizički procesi starenja, koji se u praksi odigravaju istovremeno [151]. Uzroci starenja mogu biti unutrašnji (nepotpuna poliadicija, nestabilna kristalizacija, nekompatibilnost polimera i drugih aditiva) i spoljašnji (vremenski uslovi, jonizujuće zračenje, temperatura, hemijska i biološka sredstva) [152]. Tačna procena veka trajanja termoplastičnih materijala i njihovih nanokompozita zavisi od načina ispitivanja i morfologije samog uzorka. Termogravimetrijska analiza (TG) je pogodna za proučavanje kinetike termičke degradacije nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana, kao i za procenu vrednosti maksimalne temperature kojima elastomeri mogu biti izloženi termičkoj degradaciji u vremenskom intervalu od 60 min, a da pri tom ne dođe do gubitka mase većeg od 1 i 5 mas. %. Pravilno tumačenje kinetičkih parametara dobijenih na osnovu podataka o procesu dekompozicije materijala nije jednostavan zadatak i veoma zavisi od izabrane metode [153]. Postoje nekoliko integralnih i diferencijalnih matematičkih modela koji se mogu primeniti za određivanje kinetičkih parametara procesa termičke degradacije, na osnovu obrade termogravimetrijskih podataka [154]. Energija aktivacije reakcije degradacije se može izračunati primenom Flynn–Wall-ove jednačine [155-157]. Prilikom ispitivanja degradacije termoplastičnih poliuretana, pretpostavlja se da je brzina hemijske reakcije degradacije ili brzina gubitka mase (konverzije) srazmerna koncentraciji supstanci koje reaguju [158]. Brzina konverzije može se izraziti osnovnom jednačinom (2) [159]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

gde je:  $\alpha$  stepen konverzije,  $t$  vreme (min),  $k$  ( $T$ ) konstanta brzine reakcije ( $\text{min}^{-1}$ ) i  $f(\alpha)$  diferencijalni kinetički model. U jednačini (3), konstanta brzine hemijske reakcije zavisi od temperature ( $T$ ) prema Arenijusovoj jednačini:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

gde je:  $R$  univerzalna gasna konstanta (J/Kmol),  $A$  pred eksponencijalni član ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  energija aktivacije (J/mol) i  $T$  temperatura (K).

Za jednostavne reakcije  $f(\alpha)$  se predstavlja u obliku  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , gde  $n$  predstavlja red reakcije. Uzimajući u obzir prethodni izraz, i uvrštavanjem jednačine (3) u jednačinu (2), dobija se jednačina (4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Jedan od matematičkih modela za izračunavanja energije aktivacije ( $E_a$ ) je Flynn-Wall-ova jednačina:

$$E_a = -\frac{R}{b} \cdot \left[ \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \right] \quad (5)$$

gde je  $b = 0,457$ , konstanta [160],  $\beta$  je brzina zagrevanja ( $\beta = dT/dt$  (K/s)),  $R$  je univerzalna gasna konstanta (8,314 J/molK) i  $T$  je temperatura reakcije (K).

Za izračunavanje vremena termičke razgradnje, koristi se matematički model koji je predložio Toop [161]:

$$\log t_f = \frac{E_a}{2.303 \cdot R \cdot T_f} + \log \left[ \frac{E_a \cdot p(x)}{\beta \cdot R} \right] \quad (6)$$

gde je  $t_f$  vreme razgradnje (h),  $T_f$  temperatura (K) na kojoj dolazi do termičke razgradnje,  $E_a$  je izračunata energija aktivacije (J/mol),  $\beta$  najmanja brzina zagrevanja ( $^{\circ}\text{C/h}$ ) i  $T_c$  apsolutna temperatura (K) koja odgovara konstantnom kriterijumu degradacije (1-5 % od gubitka mase) na TG krivoj, pri najmanjoj brzini zagrevanja. Funkcija  $p(x)$  ima sledeći oblik:

$$p(x) = x^{-1} \cdot e^{-x} - \int_x^{\infty} x^{-1} \cdot e^{-x} dx \quad (7)$$

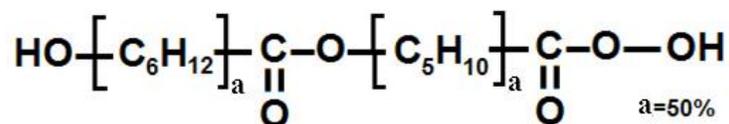
gde je  $x = E_a/(R \cdot T_c)$ .

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

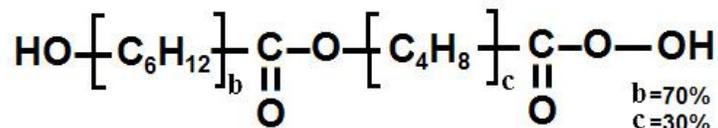
Eksperimentalni deo ove disertacije urađen je u Laboratoriji Katedre za inženjerstvo materijala Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Laboratoriji za termičku analizu Prirodno matematičkog fakulteta u Novom Sadu, Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku, Instituta za nuklearne nauke “Vinča” u Beogradu, Institutu za hemiju makromolekula češke akademije nauka u Pragu, Češka Republika i Laboratoriji Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku hemijsku tehnologiju, Fakulteta hemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Hrvatska.

#### 3.1. Materijali i sirovine

U ovom radu korišćene su dve vrste polikarbonatnih diola, komercijalnih oznaka PCDL T5651 i PCDL T4671, molskih masa oko 1000, japanske hemijske korporacije, Asahi Kasei. Na slici 24, prikazana je struktura polikarbonatnog diola, oznake T5651, koji se sastoji od istog broja pentanskih i heksanskih grupa kao ponavljajućih jedinica, dok je na slici 25 prikazana struktura polikarbonatnog diola oznake T4671, koji se sastoji od 70% heksanskih i 30% butanskih grupa kao ponavljajućih jedinica. Tehnički podaci o ove dve vrste polikarbonatnih diola, prikazani u tabeli 3, dobijeni su od strane proizvođača.



Slika 24. Prikaz hemijske strukture polikarbonatnog diola oznake T5651.

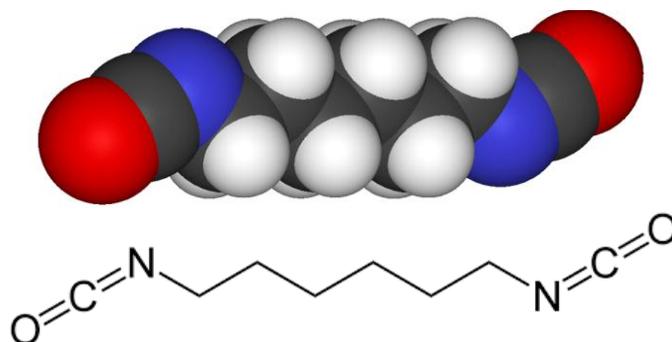


Slika 25. Prikaz hemijske strukture polikarbonatnog diola oznake T4671.

Tabela 3. Svojstva polikarbonatnih diola komercijalnih oznaka T5651 i T4671.

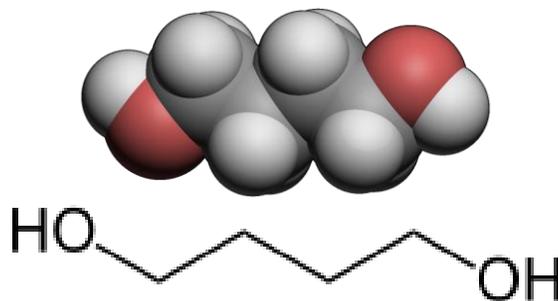
Oznaka PC diola	$M_n$ [g/mol]	Fizičko stanje na sobnoj temperaturi	Sadržaj OH grupa [mg KOH/g]	Sadržaj vode [mas. %]	Viskoznost na 50°C [mPas]	Tačka topljenja [°C]	pH vrednost
T5651	1000	Tečan	111,4	0,0052	1619	≤ -5	Neutralan
T4671	1000	Tečan	109,9	0,0072	2388	5-15	Neutralan

Kao izocijanatna komponenta korišćen je heksametilen-diizocijanat, HMDI, čija struktura je prikazana na slici 26, i koji je proizveden od strane njemačke hemijske kompanije Fluka.



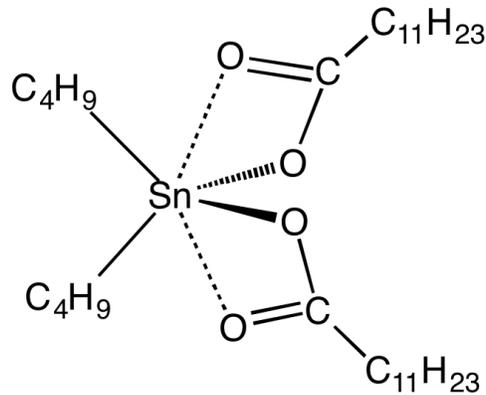
Slika 26. Šematski prikaz hemijske strukture alifatičnog 1,6-diizocijanatoheksana (HMDI).

Kao produživač lanca korišćen je 1,4-butandiol (BD), proizveden od strane hemijske kompanije Fluka. 1,4-butandiol (slika 27) je viskozna, bezbojna tečnost, jedan od četiri stabilna izomera butandiola. Dobija umetanjem hidroksilnih grupa u butan na svaki kraj lanca.



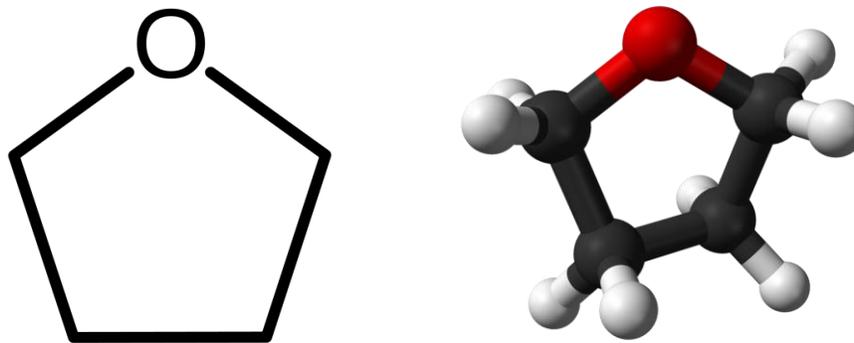
Slika 27. Šematski prikaz hemijske strukture 1,4-butandiola (BD).

Kao katalizator, korišćen je dibutil-kalaj-dilaurat, DBTDL, proizvođača Fluka. Hemijska struktura ovog katalizatora prikazana je na slici 28.



Slika 28. Šematski prikaz strukture dibutil-kalaj-dilaurata (DBTDL).

Kao rastvarač, korišćen je tetrahidrofurana (THF). Hemijska struktura tetrahidrofurana je prikazana na slici 29.



Slika 29. Šematski prikaz hemijske strukture tetrahidrofurana (THF).

Kao ojačavajuća punila korišćene su mikrometarske čestice silicijum(IV)oksida, komercijalne oznake Sidistar T120 i dve vrste nanočestica silicijum(IV)oksida, komercijalnih oznaka A380 i N999. Mikrometarske čestice komercijalne oznake Sidistar T120 i nanočestice komercijalne oznake N999 proizvedene su u norveškoj kompaniji *Elkem Silicon Materials*, dok su nanočestice komercijalne oznake A380 proizvedene u njemačkoj kompaniji *Evonik Industries*. Tehnički podaci o ove tri vrste čestica, dobijeni od strane proizvođača, nalaze se u tabeli 4.

Tabela 4. Tehnički podaci o česticama SiO<sub>2</sub>, dobijeni od strane proizvođača.

Oznaka čestica SiO <sub>2</sub>	Sadržaj amorfnog SiO <sub>2</sub> [%]	Specifična površina [m <sup>2</sup> /g] BET	Srednji prečnik čestica [nm]	pH vrednost
Sidistar T120	96 - 99	18 - 25	oko 150	7 – 9
A380	> 99,8	380	oko 7	3,7 – 4,5
N999	99,99	45 - 60	oko 40	3,8 – 4,8

Korišćene su dve vrste aluminijum(III)oksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanočestica, hidrofilne nanočestice komercijalne oznake Aeroxide Alu C, i hidrofobne nanočestice komercijalne oznake Aeroxide Alu C 805, njemačkog proizvođača *Evonik Industries*. Tehnički podaci o nanočesticama aluminijum(III)oksida, dobijeni od strane proizvođača, dati su u tabeli 5.

Tabela 5. Tehnički podaci o nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dobijeni od proizvođača.

Oznaka čestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Vrsta čestica	Sadržaj Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Specifična površina [m <sup>2</sup> /g] BET	Srednji prečnik čestica [nm]	pH vrednost
Aeroxide Alu C	hidrofilne	> 99,8	100	oko 13	4,5 – 5,5
Aeroxide Alu C 805	hidrofobne	> 95,0	100	oko 13	3,0 – 5,0

Sintetisana je i serija hibridnih materijala sa nanočesticama titan(IV)oksida (TiO<sub>2</sub>) kao neorganskog punila, komercijalne oznake Aeroxide PF2, njemačkog proizvođača *Evonik Industries*. Ove nanočestice imaju pretežno anatasnu strukturu. Odlikuju se velikom specifičnom površinom, toplotnom i hemijskom stabilnošću. U tabeli 6 su prikazani tehnički podaci o upotrebljenim TiO<sub>2</sub> nano-česticama, dobijeni od strane proizvođača.

Tabela 6. Tehnički podaci o nanočesticama TiO<sub>2</sub>, dobijeni od proizvođača.

Oznaka čestica TiO <sub>2</sub>	Vrsta čestica	Sadržaj TiO <sub>2</sub> [%]	Specifična površina, BET [m <sup>2</sup> /g]	Srednji prečnik čestica [nm]	pH vrednost
Aeroxide PF2	hidrofilne	> 99,0	57,5	oko 20	3,5 – 4,5

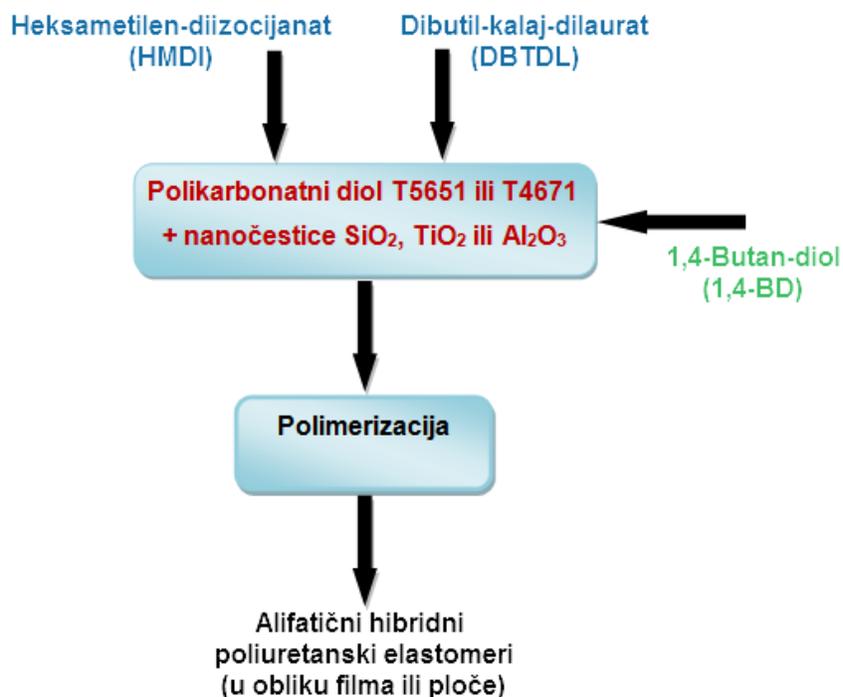
## 3.2. Priprema uzoraka

### 3.2.1. Jednostepeni postupak sinteze

Jednostepeni postupak sinteze poliuretanskih hibridnih materijala na osnovu polikarbonatnih diola, molske mase oko 1000, korišćen je za sintezu dve serije hibridnih materijala sa nanočesticama silicijum(IV)oksida. Broj izocijanatnih grupa bio je u malom višku u odnosu na ukupan broj hidroksilnih grupa iz makrodiolne komponente i iz produživača lanca (izocijanatni indeks  $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1,05$ ). Prilikom sinteze, broj hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola je bio jednak broju hidroksilnih grupa iz produživača lanca. U prvom koraku, silicijum(IV)oksid nanočestice (A380 ili N999) u različitim udelima (0,0; 0,15; 0,5; 1,0 i 3,5 mas. %) su dodate u reakcioni balon sa alifatičnim polikarbonatnim diolom, nakon čega je, radi postizanja homogenog dispergovanja čestica, vršeno mešanje 48 h, i nakon toga još 1 h u ultrazvučnom kupatilu. U tako pripremljenu smešu, dodat je produživač lanca butan-1,4-diol(1,4-BD), i nastavljeno je mešanje još oko 1 h da bi se smeša homogenizovala. Zatim je u reakcioni balon dodata određena količina katalizatora, dibutil-kalaj-dilaurata(DBTDL), u obliku 20 mas. % rastvora u parafinskom ulju. Kao poslednja komponenta, dodat je 1,6-diizocijanatoheksan (HMDI), nakon čega je vršeno mešanje nove reakcione smeše u vremenskom periodu od 30 min. U poslednjem koraku, radi uklanjanja eventualno zaostalih mehurova vazduha, izvršena je degazacija reakcione smeše. Pripremljena reakciona smeša je izlivana pomoću mikronoža debljine 350  $\mu\text{m}$  na polietilenske ploče, koje su nakon toga, u periodu od 28 h, stavljene u vakuum sušnicu na 90 °C, radi ostvarivanja potpune konverzije NCO i OH grupa u uretanske grupe. Na osnovu mase polaznih komponenata, izračunati udeo tvrdih segmenata dobijenih uzoraka je iznosio oko 29 mas. %.

Jednostepeni postupak sinteze je korišćen i za sintezu dve serije hibridnih materijala sa različitim udelima hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5; 1,0; 2,0 i 3,0 mas.%) komercijalne oznake, Aeroxide Alu C i hidrofobnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5 i 1,0 mas.%), komercijalne oznake, Aeroxide Alu C805. U toku sinteze segmentiranih elastomera, broj hidroksilnih grupa iz alifatskog polikarbonatnog diola i iz produživača lanca je bio jednak ( $R = [\text{OH}]_{\text{diol}}/[\text{OH}]_{\text{BD}} = 1$ ), dok je HMDI je dodat u višku  $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1,05$ . Na osnovu mase polaznih komponenata, izračunati udeo tvrdih segmenata svih uzoraka je iznosio oko 28 mas. %. U prvom koraku,

nanočestice aluminijum(III)oksida su dodate u reakcioni balon sa alifatskim polikarbonatnim diolom, nakon čega je vršeno mešanje 2 dana i još 1 h u ultrazvučnom kupatilu, radi homogenizacije. Produživač lanca, 1,4-butan diol, je dodat u drugom koraku, nakon čega je primenjeno mešanje u trajanju od 2 h da bi se postigla homogenost smeše. Zatim, u reakcioni balon je dodat rastvor katalizatora DBTDL-a (25 mas. %). Nakon toga, u poslednjem koraku sinteze, dodat je HMDI, kao diizocijanatna komponenta. Posle 30 minuta mešanja (reakcije između -NH i -OH grupa), balon sa reakcionom smešom je postavljen na sistem za degazaciju radi uklanjanja eventualno zaostalih mehurova vazduha. Pripremljena višekomponentna smeša je izlivana pomoću mikronoža debljine 350  $\mu\text{m}$  na polietilenske ploče, u cilju dobijanja poliuretanskih nanokompozita u obliku filma. Reakciona smeša je stavljena u vakuum sušnicu na 90 °C u vremenu od 26 h, radi ostvarivanja potpune konverzije NCO i OH grupa u uretanske grupe i dodatnog umrežavanja.



Slika 30. Šematski prikaz jednostepenog postupka sinteze alifatičnih hibridnih poliuretanskih elastomera.

Jednostepeni postupak je korišćen za sintezu hibridnih materijala na osnovu polikarbonatnog diola, oznake T4671 i nanočestica  $\text{TiO}_2$  [15, 162]. Izocijanatni indeks je održavan na konstantnom nivou (heksameten-diizocijanat je dodan u malom suvišku,  $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1,05$ ). Odgovarajuća masa polaznih komponenti izračunata je na osnovu

jednakog broja hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola i iz produživača lanca ( $R = [\text{OH}]_{\text{diol}}/[\text{OH}]_{\text{BD}} = 1$ ). Različite količine nanočestica  $\text{TiO}_2$  (0,0; 0,5; 1,0 i 2,0 mas. %) su dispergovane u diolu pomoću magnetne mešalice u trajanju od 2 h, i dodatno u ultrazvučnom kupatilu još 20 min. Nakon toga je u mešavinu dodat produživač lanca. Pripremljena višekomponentna smeša je izlivana pomoću mikronoža debljine 300  $\mu\text{m}$  na polietilenske ploče, u cilju dobijanja poliuretanskih nanokompozita u obliku filma, i ostavljena u vakuum sušnicu na 90 °C u vremenu od 24 h, radi ostvarivanja potpune konverzije NCO i OH grupa u uretanske grupe i dodatnog umrežavanja. Šematski redosled dodavanja reakcionih komponenti u toku jednostepenog postupka sinteze alifatičnih hibridnih poliuretanskih materijala prikazan je na slici 30.

Uzorci sintetisani u ovom radu, jednostepenim postupkom, označeni su tako da pokazuju oznaku polikarbonatnog diola, udeo i komercijalnu oznaku nanočestica. Sastav hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitih neorganskih nanočestica punila ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ ) i njihovi indeksi vodoničnih veza (*IVV*) su prikazani u tabeli 7.

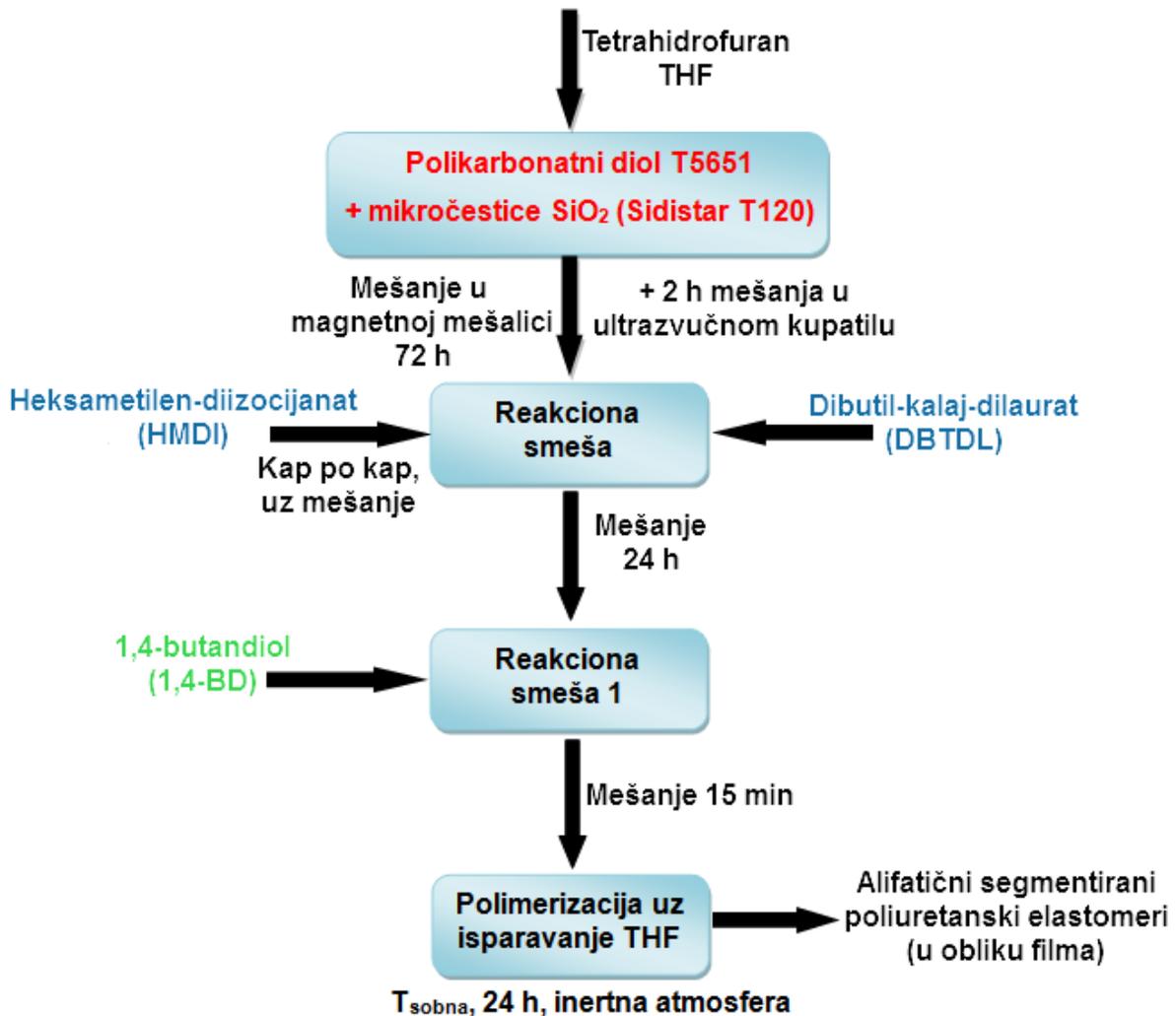
Tabela 7. Sastav poliuretanskih materijala na osnovu polikarbonatnih diola i različitih neorganskih nanočestica (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>), dobijenih jednostepenim posatupkom sinteze.

Oznaka uzorka	Oznaka polikarbonatnog diola	Tip nanopunila, (veličina čestica, nm)	Udeo nanočestica [mas. %]	Indeks vodoničnih veza [%]
PU-T5651-0,00	T5651	-	0,0	80,5
PU-T5651-0,15%A380	T5651	A380 (7)	0,15	78,9
PU-T5651-0,50%A380	T5651	A380 (7)	0,5	76,5
PU-T5651-1,00%A380	T5651	A380 (7)	1,0	75,4
PU-T5651-3,50%A380	T5651	A380 (7)	3,5	75,0
PU-T5651-0,15%N999	T5651	N999 (40)	0,15	75,6
PU-T5651-0,50%N999	T5651	N999 (40)	0,5	74,9
PU-T5651-1,00%N999	T5651	N999 (40)	1,0	74,4
PU-T5651-3,50%N999	T5651	N999 (40)	3,5	74,0
PU-T5651-0,0%	T5651	-	0,0	80,5
PU-T5651-0,5%AluC	T5651	Alu C (13)	0,5	83,5
PU-T5651-1,0%AluC	T5651	Alu C (13)	1,0	75,4
PU-T5651-2,0%AluC	T5651	Alu C (13)	2,0	65,6
PU-T5651-3,0%AluC	T5651	Alu C (13)	3,0	60,2
PU-T5651-0,5%AluC805	T5651	Alu C 805 (13)	0,5	-
PU-T5651-1,0%AluC805	T5651	Alu C 805 (13)	1,0	-
PU-T4671-0,0	T4671	-	0,0	72,4
PU-T4671-0,5%PF2	T4671	Aeroxide PF2 (20)	0,5	75,2
PU-T4671-1,0%PF2	T4671	Aeroxide PF2 (20)	1,0	77,4
PU-T4671-2,0%PF2	T4671	Aeroxide PF2 (20)	2,0	83,5

### 3.2.2. Dvostepeni postupak sinteze

Dvostepeni postupak sinteze je korišćen za sintezu serije alifatičnih segmentiranih poliuretanskih (PU) filmova sa različitim sadržajem čestica silicijum(IV)oksida mikrometarskih dimenzija. Tokom sinteze, 1,6-diizocijanatoheksan dodavan je u malom suvišku ( $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}_{\text{diola}} + \text{OH}_{\text{produživača lanca}}] = 1,05$ ), dok je odnos hidroksilnih grupa makrodiola i

produživača lanca održavan na konstantnom nivou ( $R = 1$ ). Prvi korak je bio rastvaranje polikarbonatnog diola u 50 vol.% rastvoru tetrahidrofurana (THF) uz kratkotrajno mešanje na sobnoj temperaturi, nakon čega je u taj rastvor dodavan različit sadržaj čestica  $\text{SiO}_2$  (0,0; 1,0; 2,0; 5,0 i 10,0 mas.%) i vršeno mešanje u trajanju od 72 h u magnetnoj mešalici. Nakon toga, dodatno je vršeno mešanje u ultrazvučnom kupatilu još 2 h, radi postizanja homogenije disperzije čestica  $\text{SiO}_2$  u makrodolu. Zatim je u reakcion sud dodat 0,05 mas. % rastvor katalizatora dibutil-kalaj-dilaurata (DBTDL) i kap po kap 1,6-diizocijanoheksan (HMDI) u vremenskom intervalu od 30 min., uz mešanje reakcione smese u trajanju od 24 h. U drugom stepenu u reakcionu smesu dodan je produživač lanca, 1,4-butandiol (1,4-BD), kao poslednja komponenta, uz mešanje u trajanju od 15 min. Na kraju je reakciona smesa degazirana radi uklanjanja potencijalno zaostalih mehurića vazduha, koji bi mogli da negativno utiču na homogenost poliuretanskog materijala. Ovako pripremljena reakciona smeša je izlivena pomoću mikronoža debljine 350  $\mu\text{m}$  na polietilensku ploču veličine 10x10 cm (prethodno dobro očišćenu od eventualnih nečistoća). Uklanjanje rastvarača i reakcija produživača lanca sa prethodno pripremljenom smešom trajala je 24 h na sobnoj temperaturi u inertnoj atmosferi. Konačni poliuretanski kompoziti u obliku filma su dobijeni sušenjem u vakuum sušnici na 90 °C, u trajanju od 2 h radi uklanjanja eventualno zaostalog rastvarača i ostvarivanja potpune konverzije NCO i OH grupa u uretanske grupe. Dobijeni su potpuno transparentni kompozitni materijali u obliku filma sa sadržajem tvrdih segmenata (HS) od  $30 \pm 3.9$  %. Na slici 31 prikazana je šema dodavanja reakcionih komponenti u toku sinteze alifatičnih hibridnih poliuretanskih materijala prepolimerizacijskim postupkom. Uzorci sintetisani u ovom radu, dvostepenim postupkom sinteze, označeni su tako da pokazuju oznaku polikarbonatnog diola, udeo i komercijalnu oznaku mikrometarskih čestica. Sastav hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i neorganskih mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  i njihovi indeksi vodoničnih veza (IVV) su prikazani u tabeli 8.



Slika 31. Šematski prikaz dvostepenog postupka sinteze alifatičnih hibridnih poliuretanskih elastomera.

Tabela 8. Sastav poliuretanskih materijala na osnovu polikarbonatnog diola i neorganskog punila SiO<sub>2</sub>, makrometarskih dimenzija, dobijenih dvostepenim postupkom sinteze.

Oznaka uzorka	Oznaka polikarbonatnog diola	Oznaka punila	Udeo SiO <sub>2</sub> čestica [mas. %]	Indeks vodoničnih veza [%]
PU-T5651-0,0%	T5651	Sidistar T120	0,0	80,5 %
PU-T5651-1,0% T120	T5651	Sidistar T120	1,0	83,1 %
PU-T5651-2,0% T120	T5651	Sidistar T120	2,0	85,4 %
PU-T5651-5,0% T120	T5651	Sidistar T120	5,0	74,3 %
PU-T5651-10,0% T120	T5651	Sidistar T120	10,0	72,1 %

### **3.3. Metode karakterizacije**

#### **3.3.1. Infracrvena spektroskopija sa furijeovom transformacijom**

Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR spektrometar je korišćen za ispitivanje hemijske strukture nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana, nastajanje novih vodoničnih veza i uticaja dodatka nanočestica na razdvajanje mekih i tvrdih domena. Apsorpcije su merene sa rezolucijom od  $2\text{ cm}^{-1}$ , u infracrvenoj oblasti u opsegu talasnih brojeva od 4000 do  $500\text{ cm}^{-1}$ .

#### **3.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija**

Raspodjela nanočestica u strukturi pripremljenih hibridnih materijala proučavana je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije, korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa 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, *WD*) je bila 5 cm. Nakon toga, na tako pripremljene uzorke nanet je sloj srebra u vidu paste, radi poboljšanja električnog kontakta.

#### **3.3.3. Mikroskopija atomskih sila**

Ispitivanje uticaja tvrdih segmenata na svojstva površine alifatičnih hibridnih poliuretanskih materijala, na osnovu polikarbonatnih diola, izvedeno je pomoću mikroskopa atomskih sila (MultiMode Digital Instruments NanoScope™ Dimension IIIa). Konstanta opruge, korišćenog mikroskopa iznosila je  $41\text{ Nm}^{-1}$ , a rezonantna učestalost  $\approx 150\text{ kHz}$ . Merenja su izvedena na sobnoj temperaturi, u prekidajućem režimu rada. Slike površine su određene u oblasti od 1 do  $30\text{ }\mu\text{m}$ . Upotrebene su silikonske sonde za rad u prekidajućem režimu (PPPNCRLR Nanosensors™ Switzerland), radijusa 5-10 nm sa nominalnom konstantom 20–100 N/m i  $125\text{ }\mu\text{m}$  dugim mikronosačima, pri osnovnim rezonantnim učestalostima, koje su obično menjane između 200 i 400 kHz. Ispitivani su poprečni presezi uzoraka u obliku ploča, dobijeni razaranjem, pomoću mržnjenja presovanih poliuretanskih uzoraka na temperaturi tečnog azota.

### 3.3.4. Termogravimetrijska analiza

Ispitivanje termičke stabilnosti i procesa degradacije alifatičnih poliuretana i dobijenih nanokompozita je vršeno primenom termogravimetrijskih uređaja Q600, TA Instruments i SETSYS Evolution TGA-DTA SETARAM Instruments. Takođe, termogravimetrijska analiza (TG) je upotrebljena za određivanje energije aktivacije termičke degradacije sintetisanih uzoraka, ali i za simulaciju njihovog veka trajanja. Masa ispitivanih uzoraka je bila oko 3 mg (greška instrumenta u merenju mase uzorka iznosi 0,1 µg). Merenja su vršena u inertnoj atmosferi azota, u temperaturnom intervalu od 40 do 500 °C, pri različitim brzinama zagrevanja (5, 10 i 20 °C/min). Osetljivost instrumenta iznosi 10 mV/cm.

### 3.3.5. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Uticaj nanočestica na termička svojstva (temperaturu ostakljivanja, relaksaciju mekih segmenata, topljenje tvrdih segmenata, proces kristalizacije) hibridnih materijala na bazi alifatičnih poliuretana i neorganskih punila je proučavan pomoću diferencijalno skenirajućeg kalorimetra Q100, TA Instruments. Protok inertnog gasa (azota) tokom ispitivanja je bio 50 cm<sup>3</sup>/min. Merenje je vršeno u temperaturnom intervalu od -90 °C do 180 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min. Masa ispitivanih uzoraka je iznosila od oko 3,5 mg do oko 5 mg. Standardna kalibracija instrumenta je izvršena pomoću indijuma ( $T_m = 156,6$  °C). Uticaj nanočestica punila na proces kristalizacije pripremljenih nanokompozita određen je iz DSC krivih hlađenja. Brzina hlađenja je iznosila 3 °C/min. Ispitivanje toplotne provodljivosti poliuretanskih hibridnih materijala, debljine od 350 µm je vršeno u temperaturnom intervalu od sobne do 100 °C, pri čemu su uzorci (mase oko 3,5 mg) stavljeni direktno na DSC termopar. Za process kalibracije izabrana je Laurinska kiselina.

### 3.3.6. Dinamičko-mehanička analiza

Dinamičko-mehanička analiza (DMA) alifatičnih hibridnih poliuretanskih materijala u obliku filma i ploče je izvedena pomoću istog instrumenta, na učestalosti od 1 Hz, u temperaturnom opsegu od -90 do 200 °C, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min. Merenja su vršena na dinamičko mehaničkom analizatoru DMA983, TA instruments. Za hlađenje uzoraka do temperature -90 °C korišćen je tečni azot. Uzorci sintetisanih hibridnih poliuretanskih materijala na osnovu polikarbonatnih diola kao prekursora mreža su isečeni pomoću skalpela u obliku

traka, veličine 25x3x2 mm. Registrovani izlazni podaci su modul sačuvane energije,  $G'$ , modul izgubljene energije,  $G''$  kao i mehanički faktor gubitaka  $\tan \delta$ . Temperature prelaska u staklasto stanje su na dijagramima temperaturne zavisnosti registrovane kao početak pada krive  $G'$  i kao temperature maksimuma krivih  $G''$ .

### 3.3.7. Merenje napon-izduženje

Relacije napon – izduženje su određene na instrumentu Instron model 6025 (Instron Limited, England) i tvrdoća korišćenjem Zvick 3100 durometra. Brzina zatezanja je bila konstantna i iznosila je 10 mm/min, na sobnoj temperaturi. Za ispitivanje mehaničkih svojstava alifatičnih, hibridnih, poliuretanskih elastomera, korišćene su veslaste epruvete, veličine 25x4x1mm. Kao izlazni podaci, dobijene su vrednosti prekidne čvrstoće  $\sigma$ , prekidnog izduženja  $\varepsilon$  i Young-ovog modula elastičnosti  $E$ .

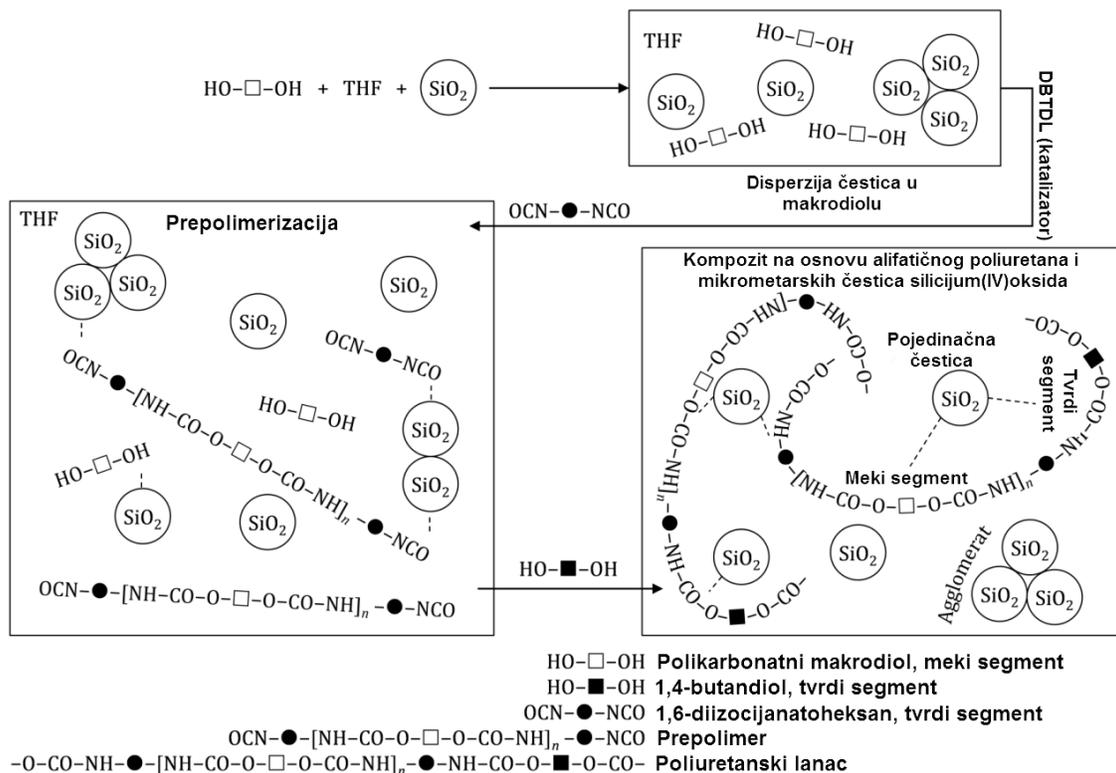
### 3.3.8. Analiza otpornosti na rastvaranje

Uzorci (oko 50 mg) sintetisanih poliuretanskih elastomernih filmova bez dodatka punila i sa dodatkom 2 mas. % mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  su potopljeni u različite rastvarače (vodu, aceton, toluen i heksan) u vremenskom period od 192 časa. Ispitivanje je provedeno u konstantnim uslovima temperature, 25 °C, i relativne vlažnosti, 50 %. U cilju određivanja uticaja mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  na bubrenje i rastvaranje sintetisanih elastomera, dobijeni podaci su opisani novim predloženim matematičkim modelom.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Hibridni materijali dobijeni na osnovu poliuretana i neorganskih čestica silicijum(IV)oksida mikrometarskih dimenzija

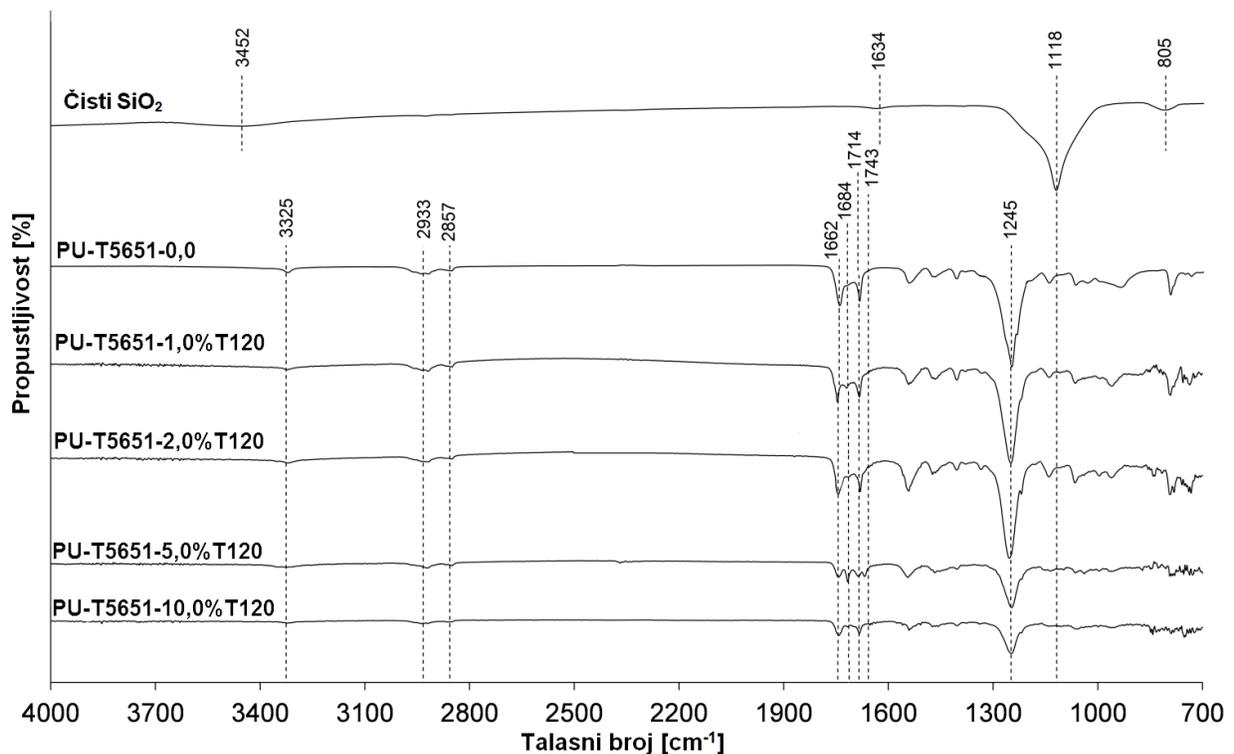
Imajući u vidu da disperzija različitih količina čestica silicijum(IV)oksida ima značajnu ulogu za faznu separaciju termoplastičnih poliuretana, može se pretpostaviti da mala količina sferičnih mikrometarskih čestica ujednačeno dispergovanih u polimernoj matrici omogućava jake interakcije između čestica  $\text{SiO}_2$  i lanaca tvrdih segmenata poliuretana, kao i jake interakcije između čestica  $\text{SiO}_2$  i karbonilne grupe mekih segmenata. S druge strane, heterogena disperzija čestica  $\text{SiO}_2$  i formiranje aglomerata, do kojih dolazi usled prisustva veće količine čestica  $\text{SiO}_2$ , onemogućava interakciju punila sa mekim segmentima i smanjuje njihovu interakciju sa tvrdim segmentima. Šematski prikaz sinteze hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ , dvostepenim postupkom je prikazana na slici 32.



Slika 32. Šematski prikaz dvostepene sinteze hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ .

#### 4.1.1. Hemijska struktura hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>

Za proučavanje strukture mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>, pripremljenih hibridnih elastomernih poliuretanskih materijala, kao i uticaja udela punila na vodonične veze, korišćena je Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR). Na slici 33 su prikazani FT-IR spektri pripremljenih uzoraka, sa markiranim područjima značajnim za diskusiju. Na svim FT-IR spektrima se može ustanoviti odsustvo apsorpcionih pikova koji pripadaju neizreagovanim izocijanatnim i hidroksilnim grupama, što ukazuje na to da čestice SiO<sub>2</sub> nemaju negativan efekat na formiranje uretanske grupe.



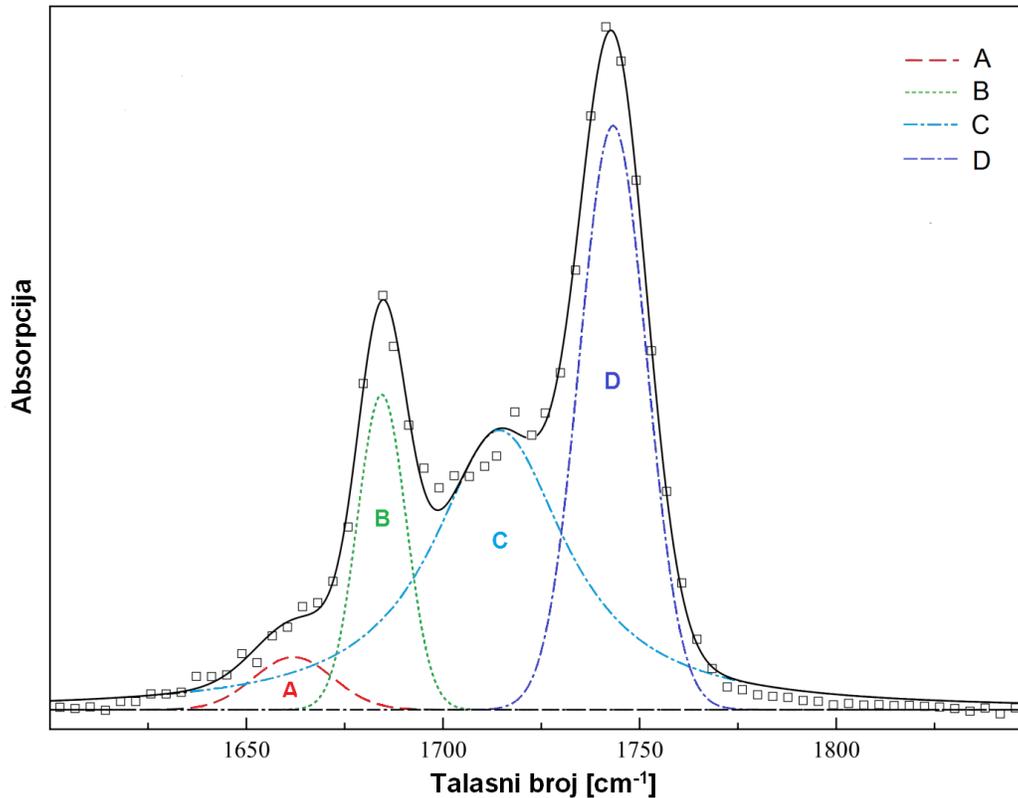
Slika 33. FT-IR spektri alifatičnih poliuretanskih hibridnih materijala sa različitim sadržajem mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> (0,0; 1,0; 2,0; 5,0 i 10,0 mas. %).

Na FT-IR spektru mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> su detektovani karakteristični pikovi koji odgovaraju: OH grupama, na 3452 cm<sup>-1</sup>, Si-O-Si grupama, na 1118 i 805 cm<sup>-1</sup> i H<sub>2</sub>O na 1634 cm<sup>-1</sup>. Prva apsorpciona oblast detektovana između 3322 and 3369 cm<sup>-1</sup>, predstavlja područje uretanske grupe (NH-istezanje, kombinovano sa vodoničnim vezama). Intenzitet pika

registrovanog na  $3325\text{ cm}^{-1}$  veći je u prisustvu manjih količina čestica  $\text{SiO}_2$  (1,0 i 2,0 mas. %), što potvrđuje da je postignuta dobra disperzija čestica  $\text{SiO}_2$  u polimernoj matrici i da je došlo do uspostavljanja dodatnih vodoničnih veza. S druge strane, intenzitet istog pika kod uzoraka sa većim sadržajem  $\text{SiO}_2$  (PU-T5651-5,0%T120 i PU-T5651-10,0%T120) je manji u odnosu na intenzitet pika kod uzorka bez prisustva čestica punila (PU-T5651-0,0), najverovatnije, zbog lošije disperzije čestica  $\text{SiO}_2$  i stvaranja aglomerata (potvrđeno SEM i AFM analizama, poglavlje 4.1.2. i 4.1.3). Kao posledica toga, ne javlja se dodatno formiranje vodoničnih veza, čime se smanjuje fazna separacija poliuretanskih materijala. Druga karakteristična apsorpciona oblast obuhvata područje talasnih brojeva od  $2927$  do  $2941\text{ cm}^{-1}$  i područje talasnih brojeva od  $2857$  do  $2869\text{ cm}^{-1}$ . Ova oblast odgovara apsorpcionom pikom polikarbonatnih diola, odnosno asimetričnim i simetričnim istezanjima  $-\text{CH}_2$  grupe. Pikovi u oblasti talasnih brojeva od  $1600$  do  $1850\text{ cm}^{-1}$ , odgovaraju vibracijama istezanja karbonilne grupe. Apsorpcioni pik detektovan na  $1245\text{ cm}^{-1}$ , potiče od polikarbonatnog diola i odgovara asimetričnim istezanjima C-O-C grupe [82]. Kao što se može videti sa slike 33, površina ovog pika raste kod uzoraka sa udelom  $\text{SiO}_2$  čestica od 1,0 i 2,0 mas. %, što je posledica adekvatne, ravnomerne distribucije čestica  $\text{SiO}_2$  i njihove interakcije sa mekim segmentima poliuretana. Nasuprot tome, kod većih udela  $\text{SiO}_2$  dolazi do stvaranja aglomerata što onemogućuje homogenu raspodelu čestica. Radi dobijanja više podataka o uticaju udela  $\text{SiO}_2$  čestica na formiranje vodoničnih veza, oblast karbonilne grupe je proučavana detaljnije. Dekonvolucija FT-IR spektra oblasti apsorpcije karbonilne grupe hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana sa udelom od 1,0 mas. % mikročestica  $\text{SiO}_2$  prikazana je na slici 34. Primenom Gausovih transformacija karakterističnih pikova, detektovanih na  $1662$ ,  $1684$ ,  $1714$  i  $1741\text{ cm}^{-1}$ , dobijeni su rezultati koji su opisani u tabeli 9.

Tabela 9. Opis apsorpcionih pikova u oblasti karbonilne grupe dobijenih dekonvolucijom, primenom Gausovih transformacija.

Taladni broj [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Apsorpciona oblast	Opis
1662	A	H – veze C=O grupa u makrodolu
1684	B	H – veze C=O grupa u sredeim tvrdim segmentima
1714	C	H – veze C=O grupa u amorfim konformacijama
1743	D	Slobodne C=O grupe u alifatičnom karbonatu



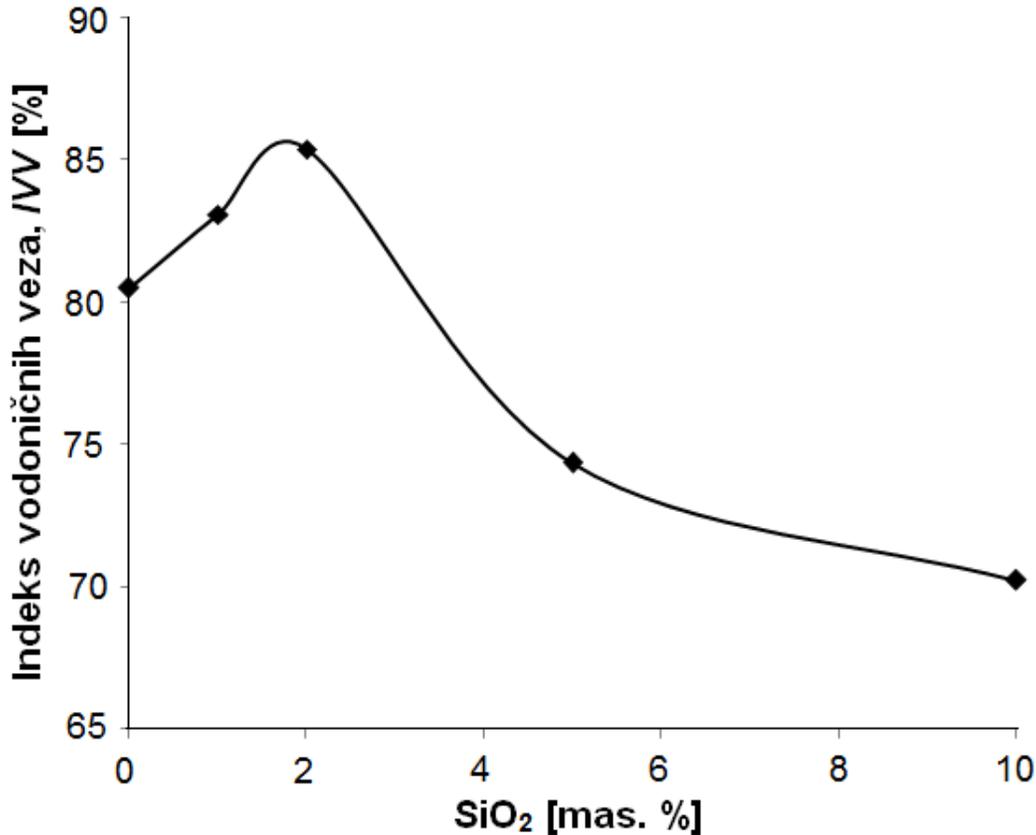
Slika 34. Dekonvolucija FT-IR spektra apsorpcione oblasti karbnilne grupe za poliuretan koji sadrži 1,0 mas. % čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija.

Na osnovu površine svake registrovane apsorpcione oblasti u regionu talasnih brojeva od 1600 do  $1850 \text{ cm}^{-1}$ , moguće je odrediti indeks vodoničnih veza (IVV), korišćenjem sledeće jednačine, koji ukazuje na stepen fazne separacije segmentiranih poliuretana [163]:

$$IVV [\%] = \frac{A_A + A_B + A_C}{A_A + A_B + A_C + A_D} \cdot 100 \quad (8)$$

Zavisnost izračunate vrednosti IVV indeksa od udela čestica  $\text{SiO}_2$  prikazana je na slici 35. Kod uzoraka sa malim udelom  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija čestica (1,0 i 2,0 mas. %) postignuta je homogena disperzija, što je omogućilo formiranje dodatnih vodoničnih veza i dovelo do povećanja IVV indeksa u odnosu na čist uzorak (od 80,5 % za PU-T5651-0,0 do 83,1 % za PU-T5651-1,0% T120 i 85,4 % za PU-T5651-2,0% T120, redom). Heterogena disperzija, detektovana pomoću SEM metode (poglavlje 4.1.2), uzrokovana pojavom aglomeracije mikrometarskih

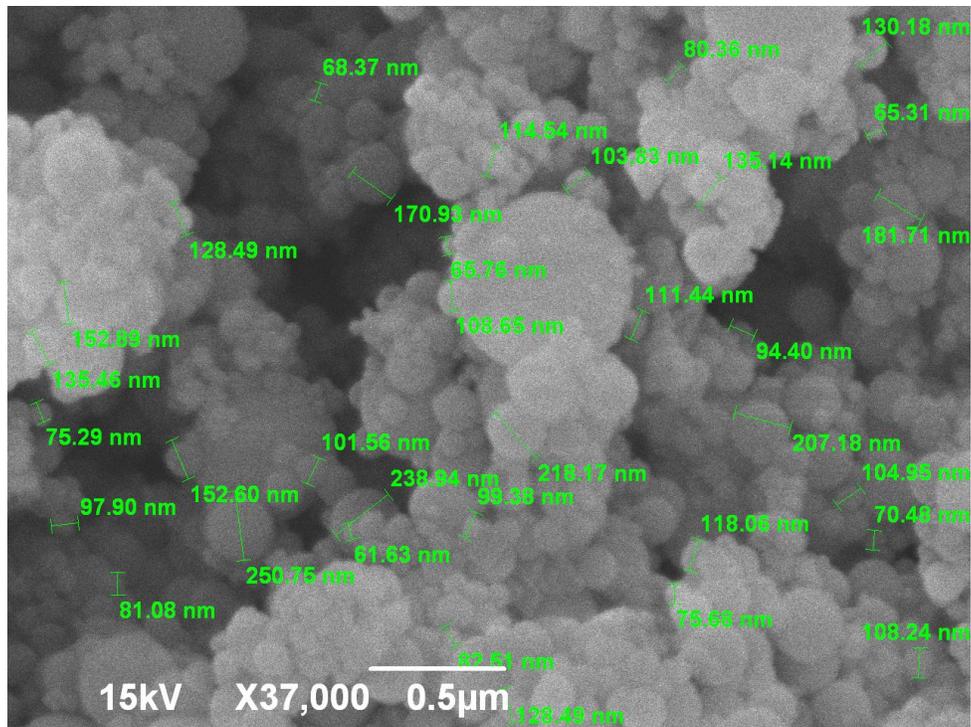
čestica sa većim udelom neorganskog punila, dovela je do značajnog pada *IVV* indeksa (oko 10 % za uzorak sa udelom  $\text{SiO}_2$  čestica od 10,0 mas. %).



Slika 35. Zavisnost izračunate vrednosti *IVV* indeksa od udela čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija u poliuretanskim hibridnim materijalima.

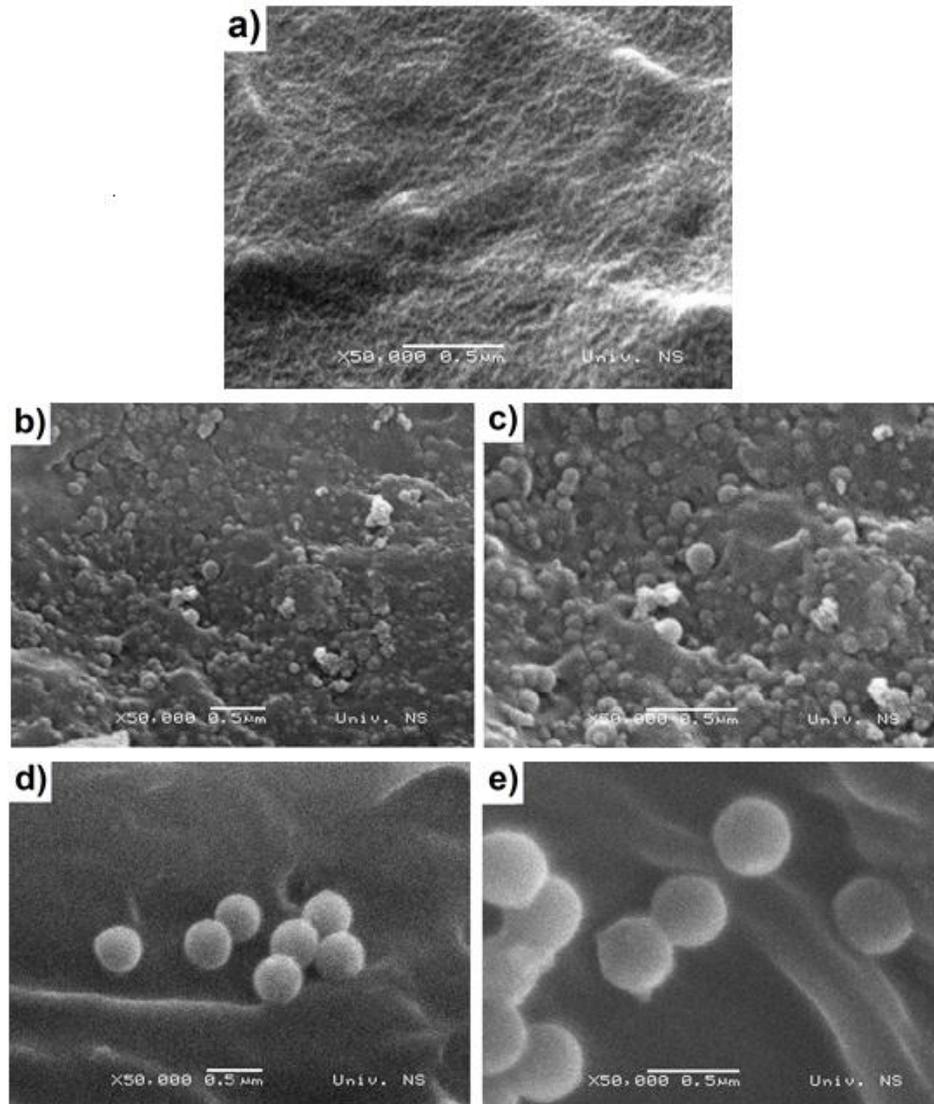
#### 4.1.2. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ primenom skenirajuće elektronske mikroskopije

Uticao udela čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija na distribuciju čestica i morfologiju dobijenih hibridnih materijala određen je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Prethodno je SEM metodom proučavana i morfologija mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ , komercijalnog naziva Sidistar T120. Utvrđeno je da ove čestice imaju pravilan sferičan oblik, da prosečna veličina mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  iznosi oko 140 nm i odgovara podacima dobijenim od strane proizvođača (slika 36). Na slici 37 su prikazani SEM mikrografi poliuretanskih kompozita sa različitim udelom čestica  $\text{SiO}_2$ .



Slika 36. SEM mikrograf čestica SiO<sub>2</sub> mikrometarskih dimenzija, pri uvećanju od 37 000 puta.

Na slici 37a prikazan je neregularan, brežuljkast reljef poliuretana bez dodatka punila. Na slikama 37b i 37c prikazani su SEM mikrografi alifatičnih poliuretanskih kompozita sa manjim udelom SiO<sub>2</sub> čestica, mikrometarskih dimenzija (1,0 i 2,0 mas. %). Kao što se vidi na slikama 37b i 37c, postignuta je ravnomerna disperzija čestica. S druge strane, prisustvo većeg udela SiO<sub>2</sub> čestica (5,0 i 10,0 mas. %) dovelo je do neravnomerne disperzije čestica i formiranja aglomerata u kompozitnoj strukturi (slike 37d i 37e). I kod većih udela čestica SiO<sub>2</sub>, zadržao se njihov pojedinačni sferični oblik, ali je prosečna veličina iznosila oko 450 nm. Identičan oblik, ali različit prečnik čestica SiO<sub>2</sub> u kompozitnom filmu se može objasniti različitim stepenom aglomeracije čestica tokom dvostepenog procesa sinteze. Pretpostavlja se da su različit prečnik i različita distribucija punila u poliuretanskoj matrici odgovorni za različita krajnja svojstva poliuretanskih hibridnih filmova određena drugim metodama (FT-IR, DSC, mehanička analiza).



Slika 37. SEM mikrografi alifatičnih poliuretanskih kompozita sa različitim udelom mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ : a) 0,0; b) 1,0; c) 2,0; d) 5,0 i e) 10,0 mas. %.

#### 4.1.3. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ primenom mikroskopije atomskih sila

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 ( $R_q$ ), visina tvrdih segmenata određena u centru ispitivane površine uzorka ( $R_a$ ) i faktor hrapavosti ( $R_{maks}$ ), čija vrednost predstavlja razliku u visini između najviše i najniže tačke u posmatranoj ravni. Hrapav, brežuljkasti reljef površine poliuretanskog filma bez punila dobijenog postupkom prepolimerizacije, nakon SEM analize (slika 37a),

potvrđen je i MAS analizom (slika 38a). Topografija hibridnih poliuretanskih filmova sa 1,0 i 2,0 mas. % udelom SiO<sub>2</sub> čestica mikrometarskih dimenzija (mali udeo punila), i filmova sa 5,0 i 10,0 mas. % udelom SiO<sub>2</sub> čestica (veliki udeo punila), je različita (slika 38 i tabela 10). Vrednosti ukupne ispitivane površine uzorka, standardne devijacije za ispitivanu površinu, visine tvrdih segmenata određene u centru ispitivane površine uzorka i faktor hrapavosti su sumirani u tabeli 9. Na osnovu rezultata dobijenih mikroskopijom atomskih sila, pretpostavlja se da nije samo velika količina čestica punila odgovorna za značajne razlike u površinskim karakteristikama sintetisanih hibridnih materijala. Dok poliuretanski elastomeri sa 2,0 mas. %, a naročito sa 1,0 mas. % mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> imaju manje hrapav reljef (svi parametri hrapavosti su u okvirima nanometarskih dimenzija) u odnosu na uzorak bez punila (slika 38), uzorci sa 5,0 i 10,0 mas. % punila imaju vrednosti  $R_a$  uporedive sa istom kod uzorka bez punila (PU-T5651-0,0).

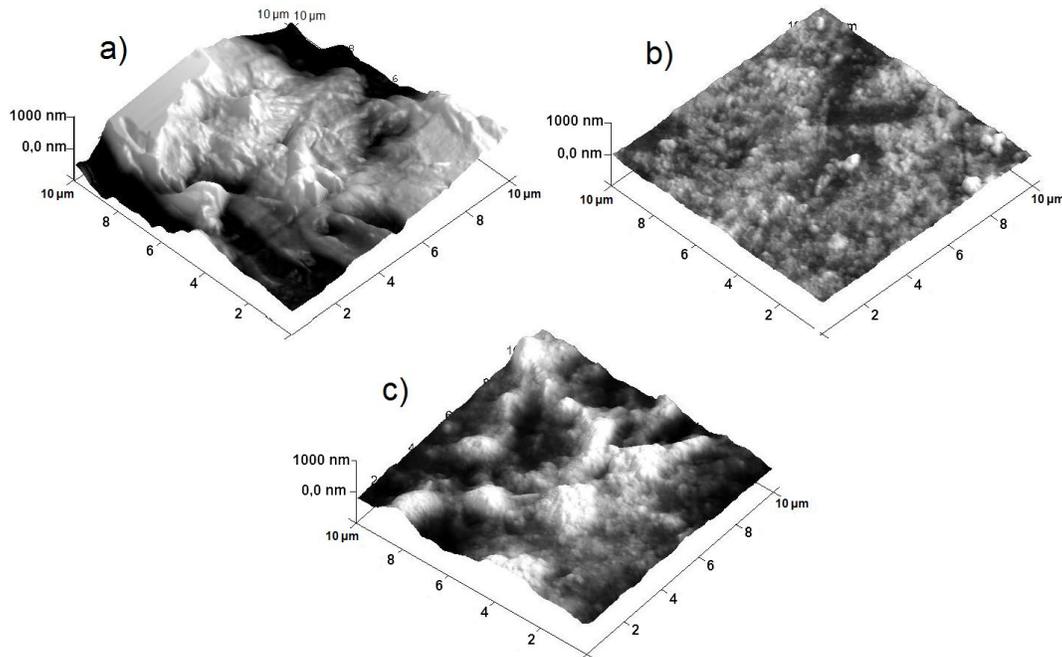
Tabla 10. Karakteristike površine uzorka alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom čestica SiO<sub>2</sub> mikrometarskih dimenzija: 0,0; 1,0; 2,0; 5,0 i 10,0 mas. %.

Oznaka uzorka	Ukupna ispitivana površina uzorka [ $\mu\text{m}^2$ ]	$R_q$ [nm]	$R_a$ [nm]	$R_{max}$ [nm]
PU-T5651-0,0	112	194	257	1829
PU-T5651-1,0%T120	104	33	26	275
PU-T5651-2,0%T120	109	120	93	795
PU-T5651-5,0%T120	117	460	373	2668
PU-T5651-10,0%T120	114	429	285	3102

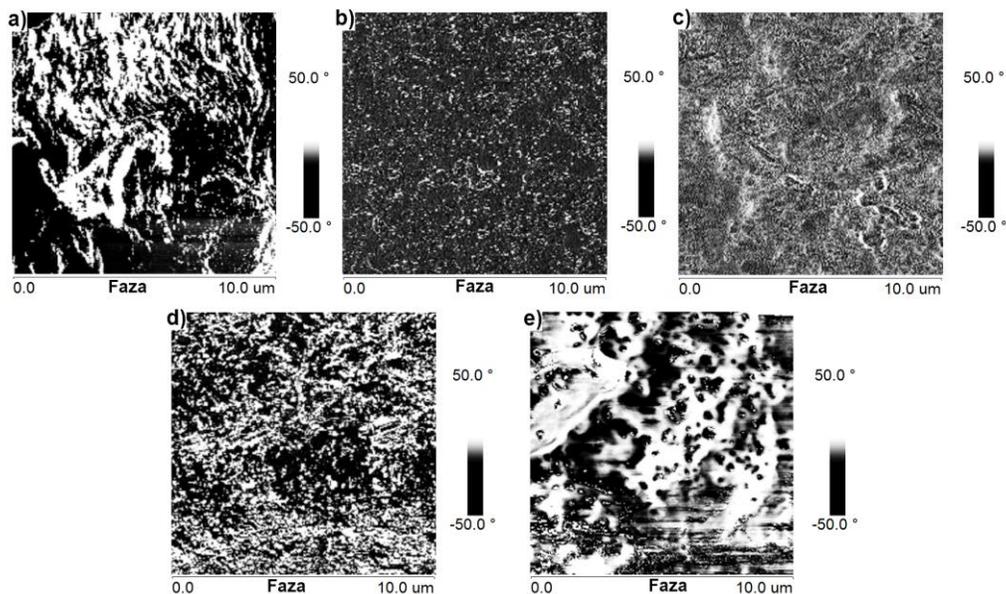
Da bi se odredio uticaj mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> na heterogenost materijala i raspored faznih segmenata u elastomernim kompozitima, urađena je mikroskopija atomskih sila (MAS) u prekidajućem režimu, pri konstantnoj fazi (slika 39). Na MAS snimcima površine sa slike 39 se može primetiti da uzorak bez punila, PU-T5651-0,0%, ima značajne razlike u faznom reljefu što ukazuje na heterogenost materijala. Meki segmenti očekivano daju tamniji kontrast na snimcima faza, dok se tvrdi segmenti pojavljuju kao svetli odraz [15].

S druge strane, tvrdi segmenti poliuretanskih uzoraka sa malim udelom SiO<sub>2</sub>, 1,0 i 2,0 mas. % (slika 39b i 39c), nisu izraženi u poređenju sa uzorkom bez punila (slika 39a), potvrđujući da je ostvarena veoma dobra disperzija čestica SiO<sub>2</sub>. Kod uzorka sa većim udelom

punila se javljaju izraženije razlike između tvrdih i mekih segmenata, slično kao i kod uzorka bez punila (naročito kod uzorka sa udelom punila od 10,0 mas. %).



Slika 38. Snimci površine alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa malim udelom  $\text{SiO}_2$  čestica mikrometarskih dimenzija: a) 0,0; b) 1,0 i c) 2,0 mas. %, snimljenih MAS metodom u prekidajućem načinu rada (visinska skala iznosi 1000 nm).

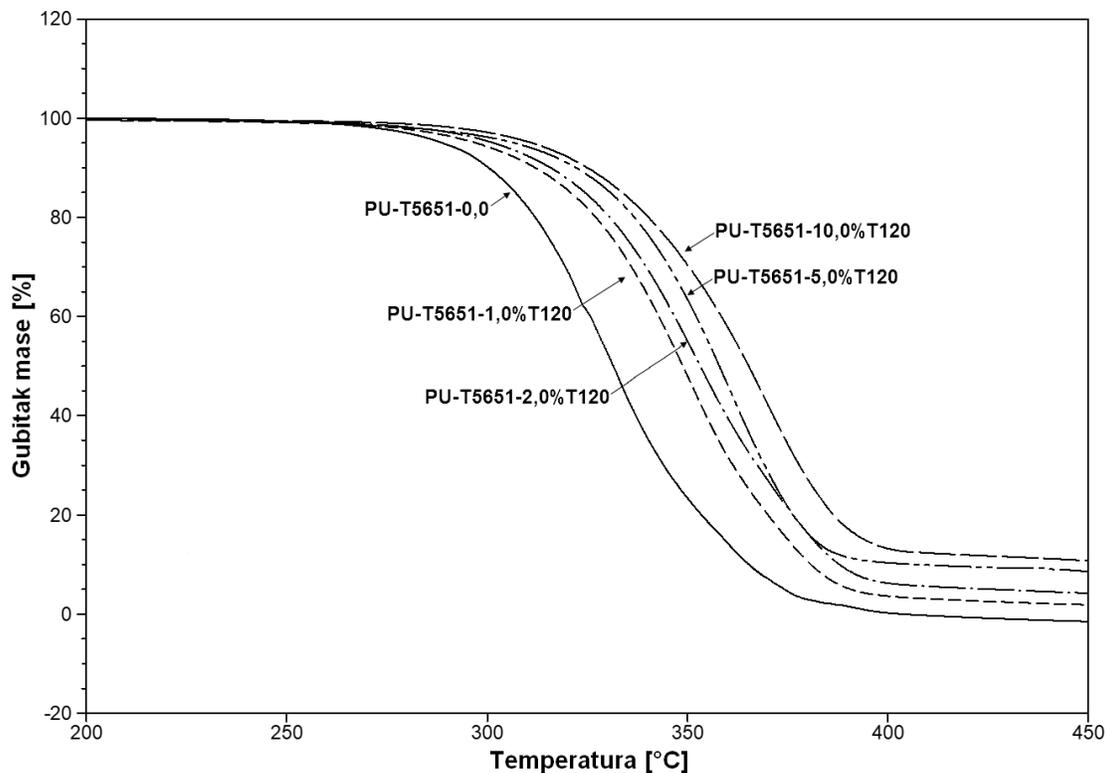


Slika 39. Snimci (u prekidajućem režimu) površine hibridnih filmova sa različitim udelom  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija: a) 0,0; b) 1,0; c) 2,0; d) 5,0 i f) 10,0 mas. %, primenom metode mikroskopije atomskih sila.

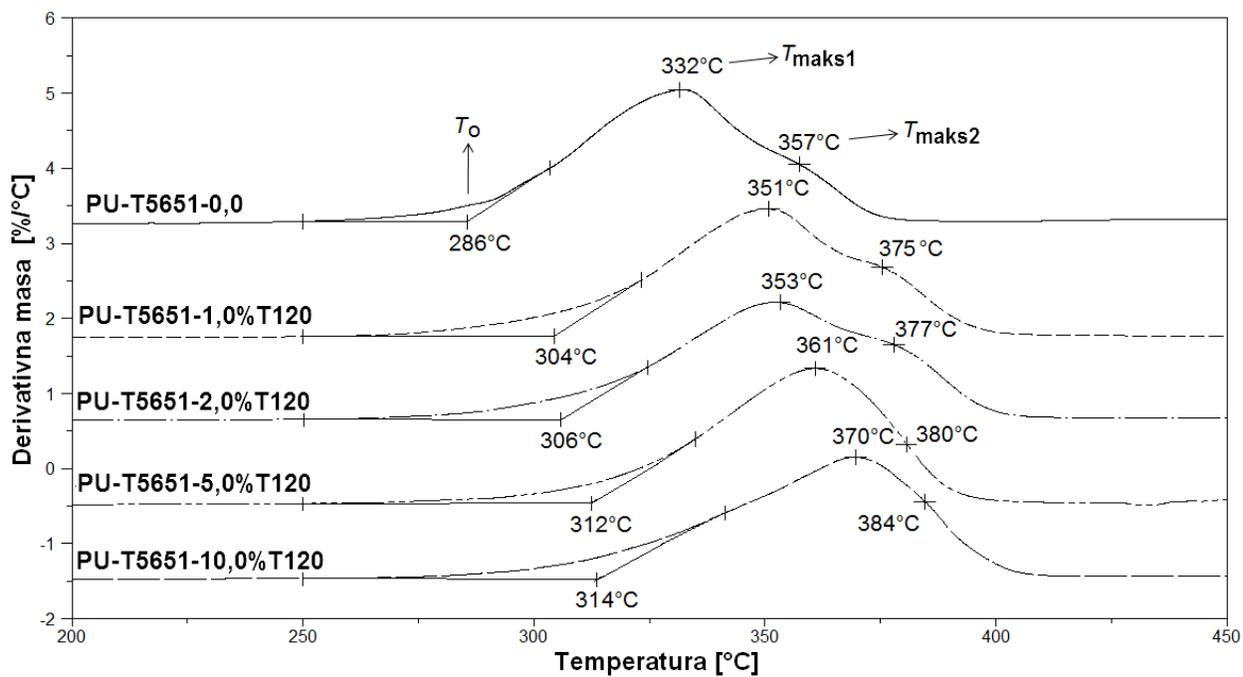
#### **4.1.4. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> primenom termogravimetrijske metode**

TG analiza je veoma često korišćena metoda za ispitivanje mogućnosti upotrebe polimernih materijala na visokim temperaturama, kao što je to slučaj sa dobijenim poliuretanskim kompozitima, kao potencijalnim materijalima za medicinske instrumente koji mogu biti izloženi dejstvu visokih temperatura tokom upotrebe. Zbog toga je neophodno dobiti informacije o uticaju čestica punila na termičku stabilnost i mehanizam termičke degradacije pripremljenih poliuretanskih hibridnih materijala. Procesi termičke degradacije u velikoj meri zavise od energije raskidanja vodoničnih veza i segmentirane morfologije složenih polimernih sistema [153]. Termogravimetrijske (TG) krive pripremljenih uzoraka sa različitim udelom SiO<sub>2</sub> mikrometarskih čestica su prikazane na slici 40. Procenjeno je da su svi sintetisani poliuretanski elastomeri stabilni do 265 °C. Uočeno je da dodatak čestica SiO<sub>2</sub> mikrometarskih dimenzija, ima pozitivan uticaj na termičku stabilnost sintetisanih alifatičnih poliuretanskih hibridnih filmova bez obzira na raspodelu čestica i formiranje aglomerata. Povećanjem udela SiO<sub>2</sub>, registrovan je značajan porast onset temperature,  $T_o$ , od 286 °C za uzorak bez dodatka punila do 314 °C za uzorak sa najvećim udelom čestica (PU-T5651-10,0%T120). Količina ostatka posle termičke razgradnje, registrovana na 450 °C, odgovara količini dodatog punila. Najmanja je za čisti uzorak, dok je najveća (oko 10,0 mas. %) zabeležena za uzorak sa najvećim udelom mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>, oznake PU-T5651-10,0%T120. Oblik TG krivih ukazuje na složen proces termičke razgradnje pripremljenih poliuretanskih kompozita, koji se odvija u više paralelnih etapa.

Da bi se dobile detaljnije informacije o uticaju mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> na termičku stabilnost i mehanizam termičke degradacije sintetisanih poliuretanskih kompozita na slici 41 su prikazane derivativne termogravimetrijske krive (DTG). Na osnovu slike 41 može se uočiti da su dve etape termičke degradacije opisane pikom i ramenom na DTG krivama svih uzoraka. Pik na DTG krivama je izraženiji i označava degradaciju tvrdih segmenata (raskidanje uretanskih veza), dok je razlaganje mekih segmenata (polikarbonatnih diola) opisano ramenom na DTG krivama [146].



Slika 40. Termogravimetrijske krive hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>.



Slika 41. Derivativne termogravimetrijske (DTG) krive poliuretanskih kompozita sa različitim udelom čestica SiO<sub>2</sub> mikrometarskih dimenzija.

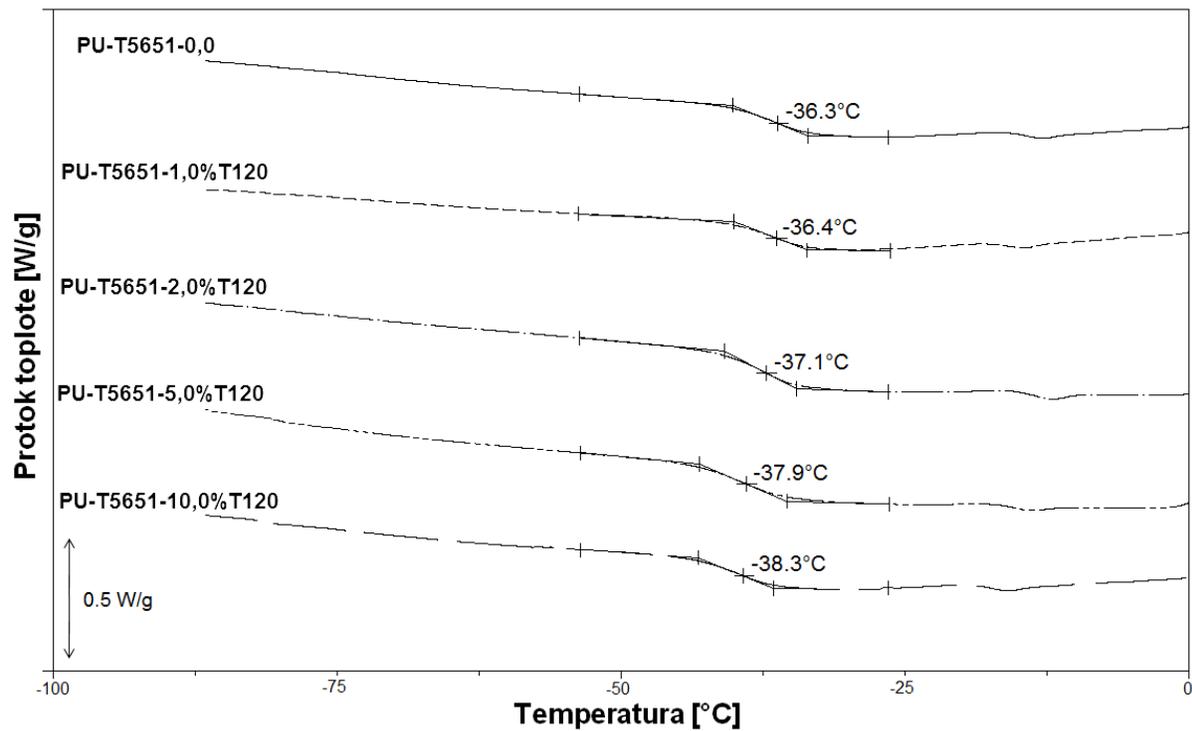
Rezultati DTG analize pokazuju da termička degradacija kompozitnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija počinje na znatno višim temperaturama, što je veoma značajan podatak za njihovu potencijalnu primenu u uslovima visokih temperatura. Naime, maksimalne temperature individualnih faza degradacije,  $T_{\text{maks1}}$  i  $T_{\text{maks2}}$ , imaju značajno više vrednosti, za  $38\text{ }^\circ\text{C}$  i  $27\text{ }^\circ\text{C}$ , redom. Iako nastajanje aglomerata dodatkom 5,0 i 10,0 mas. % čestica  $\text{SiO}_2$  nema negativan uticaj na termičku stabilnost i degradaciju uzoraka kompozitnih materijala, koje su karakterisane temperaturama,  $T_o$ ,  $T_{\text{maks1}}$  i  $T_{\text{maks2}}$ , primetan je njihov uticaj na mehanizam degradacije (različit oblik DTG krivih za uzorke 5,0 i 10,0 mas. %). S druge strane, profil DTG krivih za uzorke kompozitnih materijala sa udelom  $\text{SiO}_2$  čestica od 1,0 i 2,0 mas. % je veoma sličan DTG krivoj uzorka bez punila, što potvrđuje ravnomernu distribuciju  $\text{SiO}_2$  čestica.

#### **4.1.5. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica $\text{SiO}_2$ primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije**

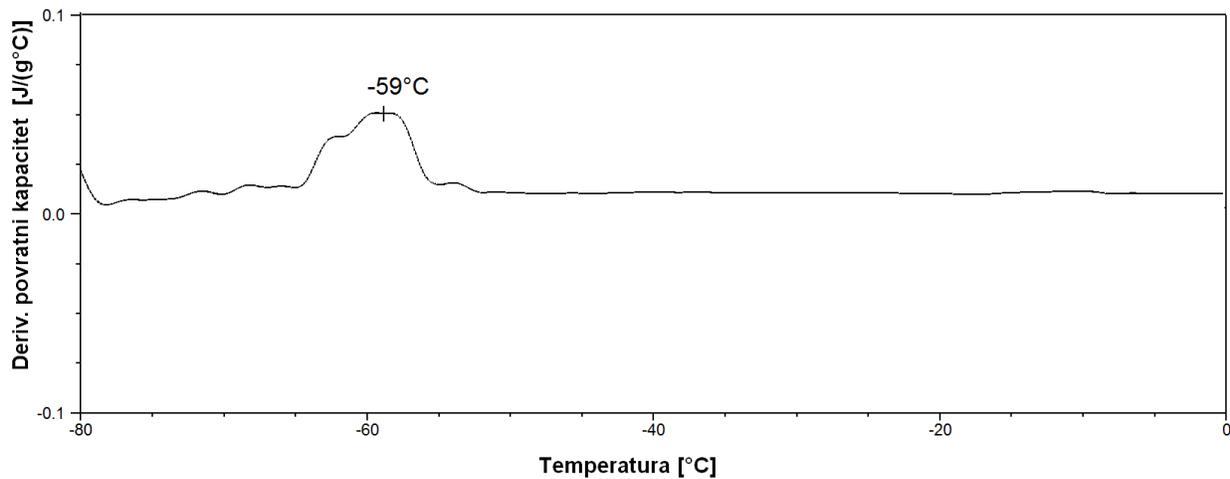
Za karakterizaciju termičkih svojstava kompleksnih poliuretanskih sistema, neophodno je ispitati uticaj dodatka različitog udela punila na temperaturu staklastog prelaza mekih segmenata,  $T_g$ , relaksaciju mekih segmenata, oblast topljenja tvrdih segmenata i temperaturu kristalizacije [96, 146]. Da bi se ispitao uticaj  $\text{SiO}_2$  čestica mikrometarskih dimenzija na temperature staklastog prelaza, na slici 42 su prikazane DSC krive kompozitnih poliuretanskih materijala, u temperaturnom opsegu od  $-100$  do  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na osnovu slike 42, utvrđeno je da svi pripremljeni uzorci imaju slične vrednosti temperatura prelaska u staklasto stanje ( $-37.3 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ovaj rezultat je u skladu sa očekivanjima, jer na temperaturu prelaska u staklasto stanje utiče samo molekulska masa makrodiole komponente (polikarbonatnog diola) [40, 164]. Takođe, može se uočiti da širina staklastog prelaza ne zavisi značajno od udela  $\text{SiO}_2$  čestica mikrometarskih dimenzija.

Kako se stepen faznog razdvajanja može proceniti iz razlike između  $T_g$  samog makrodiole i poliuretanskog materijala,  $\Delta T_g$  (niža vrednost  $\Delta T_g$  označava veću faznu separaciju), takođe je neophodno odrediti temperaturu prelaska u staklasto stanje mekih segmenata (na slici 43 je prikazana izmerena vrednost od  $-59\text{ }^\circ\text{C}$ ). Imajući u vidu različite  $T_g$  vrednosti sintetisanih hibridnih materijala i  $T_g$  vrednosti čistog polikarbonatnog diola, ustanovljeno je da stepen fazne separacije neznatno raste sa porastom udela  $\text{SiO}_2$  čestica mikrometarskih dimenzija.



Slika 42. DSC termogrami sa registrovanom oblašću prelaska u staklasto stanje poliuretanskih hibridnih materijala sa različitim udelom čestica SiO<sub>2</sub> mikrometerskih dimenzija.

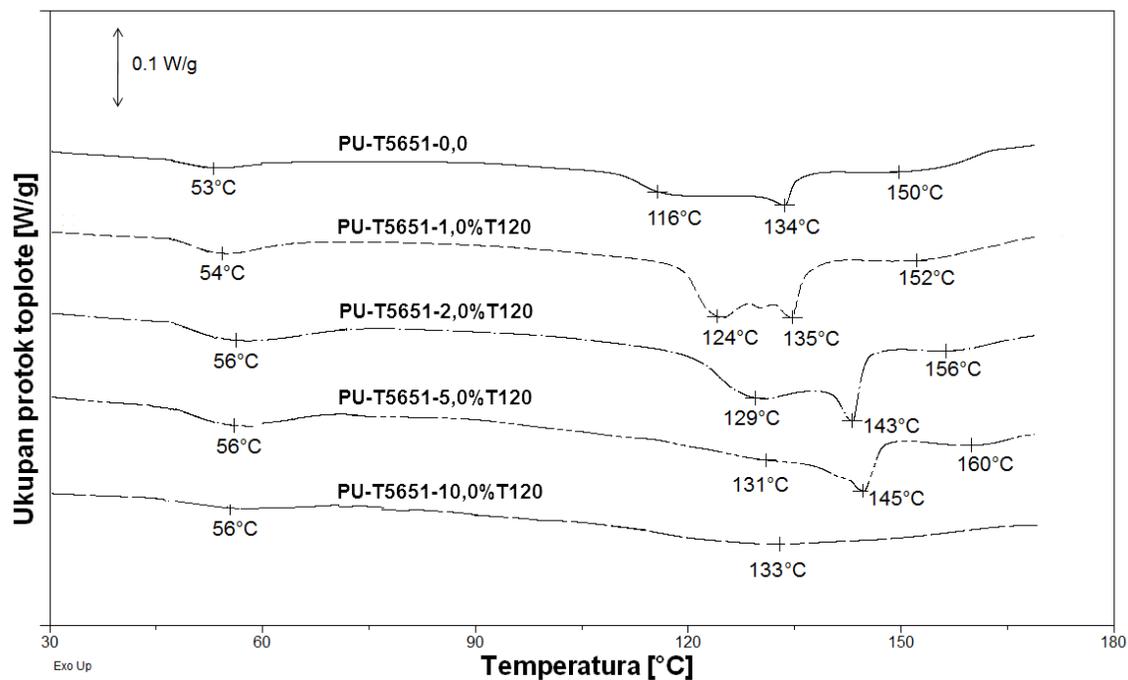


Slika 43. Temperaturna zavisnost derivativnog povratnog toplotnog kapaciteta polikarbonatnog makrodiola, upotrebljenog kao meki segment (PCDL T5651).

Na slici 44 je prikazan uticaj udela SiO<sub>2</sub> čestica na relaksaciju mekih segmenata na granici faza i topljenje tvrdih segmenata, koji su uočeni na DSC krivama u temperaturnoj oblasti od 45 °C do

170 °C. Krive hlađenja sa detektovanom temperaturom kristalizacije prikazane su na slici 45. Uticaj mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> na entalpiju relaksacije, raskidanje fizičkih veza i proces kristalizacije prikazan je u tabeli 11.

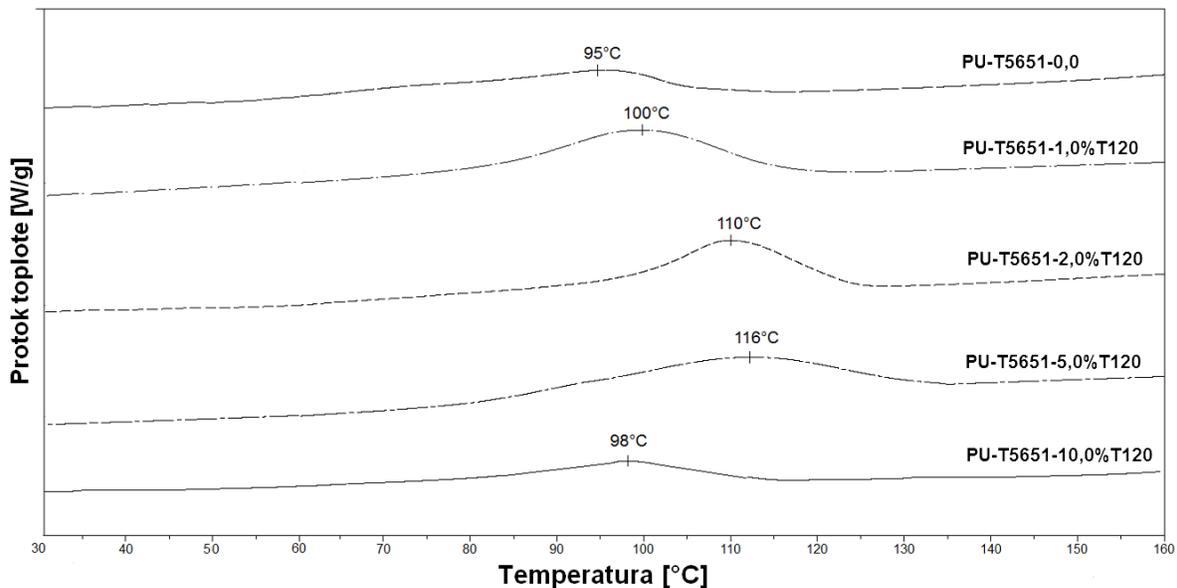
Prvi endotermni pik za sve uzorke se odnosi na relaksaciju mekih segmenata u difuznoj međufaznoj oblasti i pojavljuje se između 53 i 56 °C [165]. Uočeno širenje endoternog pika sa dodatkom male količine SiO<sub>2</sub> mikrometarskih čestica potvrđuje da prisustvo malog udela SiO<sub>2</sub> utiče na formiranje difuzne međugranične faze između mekih i tvrdih segmenata, usled relaksacije međufaznih poliuretanskih lančanih segmenata. Entalpija relaksacije,  $\Delta H_{rel}$ , raste sa 1,9 J/g za poliuretan bez punila, na 2,3 J/g za uzorke sa 2,0 mas. %. S druge strane, najniža entalpija  $\Delta H_{rel}$  (1,4 J/g) dobijena je za uzorke sa najvećim udelom mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> (PU-T5651-10,0%T120), što ukazuje na moguću pojavu interferencije u relaksaciji mekih segmenata u difuznoj zoni, zbog prisutnosti velikih agregata neorganskog punila. Opisani DSC rezultati su u skladu sa AMF analizama (poglavlje 4.1.3).



Slika 44. DSC termogrammi poliuretanskih kompozita sa različitim udelom mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> (za temperature iznad 30 °C).

Endotermni pikovi, detektovani iznad 100 °C su povezani sa raskidanjem fizičkih veza visoko uređenih ili kristalnih tvrdih segmenata u sintetisanim kompozitima na bazi alifatičnih poliuretana i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>. Na DSC krivama uzoraka sa 0,0; 1,0; 2,0 i 5,0 mas. %

SiO<sub>2</sub>, uočena su tri visokotemperaturna ednoterma, čije temperature minimuma rastu sa porastom udela mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> do 5,0 mas. % (od 116 do 131 °C; od 134 do 145 °C i od 150 do 160 °C, redom), ukazujući da je ostvarena homogena disperzija mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>. Uočeno je da je, i pored postojanja malog broja aglomerata (u strukturi uzoraka sa 5,0 mas. % SiO<sub>2</sub>) došlo do značajnog povećanja temperature topljenja tvrdih segmenata. Utvrđeno je da distribucija SiO<sub>2</sub> čestica u poliuretanskoj matrici, dakle i interakcije između SiO<sub>2</sub> čestica i tvrdih segmenata, utiču na entalpiju raskidanja fizičkih čvorova,  $\Delta H_{top}$ , (topljenje tvrdih segmenata). Vrednost  $\Delta H_{top}$  sintetisanih poliuretanskih kompozita je povećana od 19,8 do 22,1 i 27,6 J/g (tabela 11), pod uticajem homogene interkorporacije 1,0 i 2,0 mas. % mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>, redom. Formiranje brojnih SiO<sub>2</sub> aglomerata u uzorku sa najvećim udelom SiO<sub>2</sub> je dovelo do promene u mehanizmu topljenja tvrdih segmenata koji se karakteriše samo jednim endotermom uočenim na 133 °C i značajnog smanjenja entalpije raskidanja fizičkih veza (8,5 J/g za uzorak PU-T5651-10,0%T120, tabela 11). Nedostatak višestrukih endotermnih pikova na DSC krivi za uzorak PU-T5651-10,0%T120, kao i niska vrednost  $\Delta H_{top}$ , predstavlja dokaz niskog nivoa kristaliniteta u poliuretanima sa velikim udelom mikrometarskih čestica.



Slika 45. Oblasti kristalizacije na DSC krivama hlađenja hibridnih materijala na osnovu poliuretana, sa različitim udelom mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>.

Prelazak iz gumolikog u staklasto stanje detektovano je na DSC krivama hlađenja iznad 80 °C. Nakon topljenja tvrdih segmenata, proces kristalizacije svih pripremljenih poliuretanskih hibridnih materijala je okarakterisan jednim egzotermnim pikom (slika 45). Temperature i

entalpije kristalizacije tvrdih segmenata rastu povećanjem udela SiO<sub>2</sub> do 5,0 mas. %, od 95 do 116 °C, i od 18,6 do 25,9 J/g, redom. Registrovano zaostalo očvršćavanje se može objasniti sporijim procesom kristalizacije tvrdih segmenata. Uzorak sa 10,0 mas. % mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>, pokazuje drugačija svojstva (nižu temperaturu kristalizacije, skoro jednaku kao kod poliuretana bez punila) u poređenju sa ostalim sintetisanim poliuretanskim kompozitima, što se može objasniti uticajem prisustva velikih aglomerata na formiranje polimernih centara kristalizacije. Najniža vrednost entalpije kristalizacije,  $\Delta H_{kris}$ , uzorka sa najvećim udelom SiO<sub>2</sub> (9,8 J/g) je u skladu sa najnižom entalpijom raskidanja fizičkih veza.

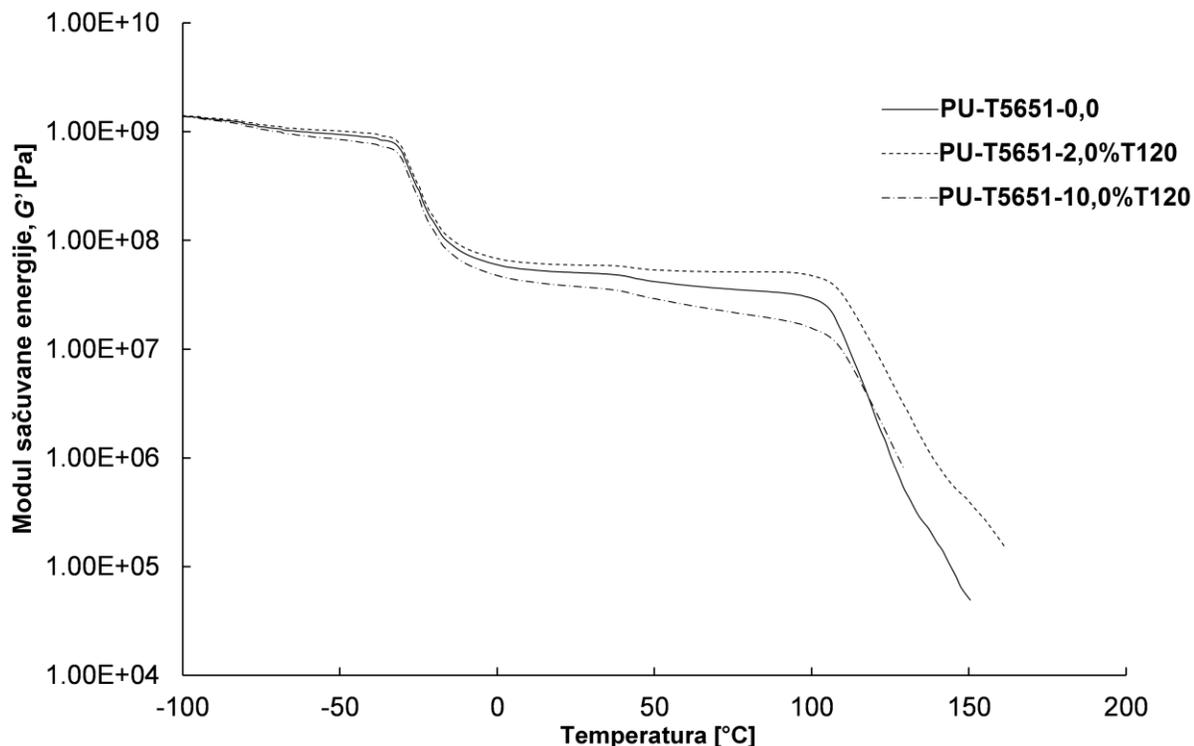
Tabela 11. Entalpije relaksacije, kidanja fizičkih veza (topljenje tvrdih segmenata) i procesa kristalizacije hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>.

Uzorak	Entalpija [J/g]		
	Relaksacija $\Delta H_{rel}$ [J/g]	Topljenje tvrdih segmenata (raskidanje fizičkih veza) $\Delta H_{top}$ [J/g]	
		Kristalizacija $\Delta H_{kris}$ [J/g]	
PU-T5651-0,0	1,9	19,8	18,6
PU-T5651-1,0%T120	2,1	22,1	26,2
PU-T5651-2,0%T120	2,3	27,6	27,1
PU-T5651-5,0%T120	2,2	18,9	25,9
PU-T5651-10,0%T120	1,4	8,5	9,8

#### 4.1.6. Dinamičko-mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>

U cilju proučavanja odnosa struktura – svojstva sintetisanih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>, urađena je dinamičko-mehanička analiza (DMA). S obzirom da se polimerni materijali pod dejstvom mehaničke sile mogu ponašati kao čvrsta tela, kao guma ili kao tečnost, u zavisnosti od fizičkog stanja u kom se nalaze, DMA metoda je iskorišćena za dobijanje podatka o mehaničkom ponašanju i prirodi polimernog materijala, ali i podataka o udelu elastične (modul sačuvane energije,  $G'$ ) i viskozne komponente (modul izgubljene energije,  $G''$ ), koje su naročito izražene u viskoelastičnom

stanju. Na slici 46 prikazana je zavisnost modula sačuvane energije poliuretanskih kompozita sa različitim udelima mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  (0,0; 2,0 i 10,0 mas. %) od temperature, a na slici 47 zavisnost modula izgubljene energije poliuretanskih kompozita sa različitim udelima mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  (0,0; 2,0 i 10,0 mas. %) od temperature, koji ukazuju na slične vrednosti parametra sintetisanih kompozita i čistog uzorka.

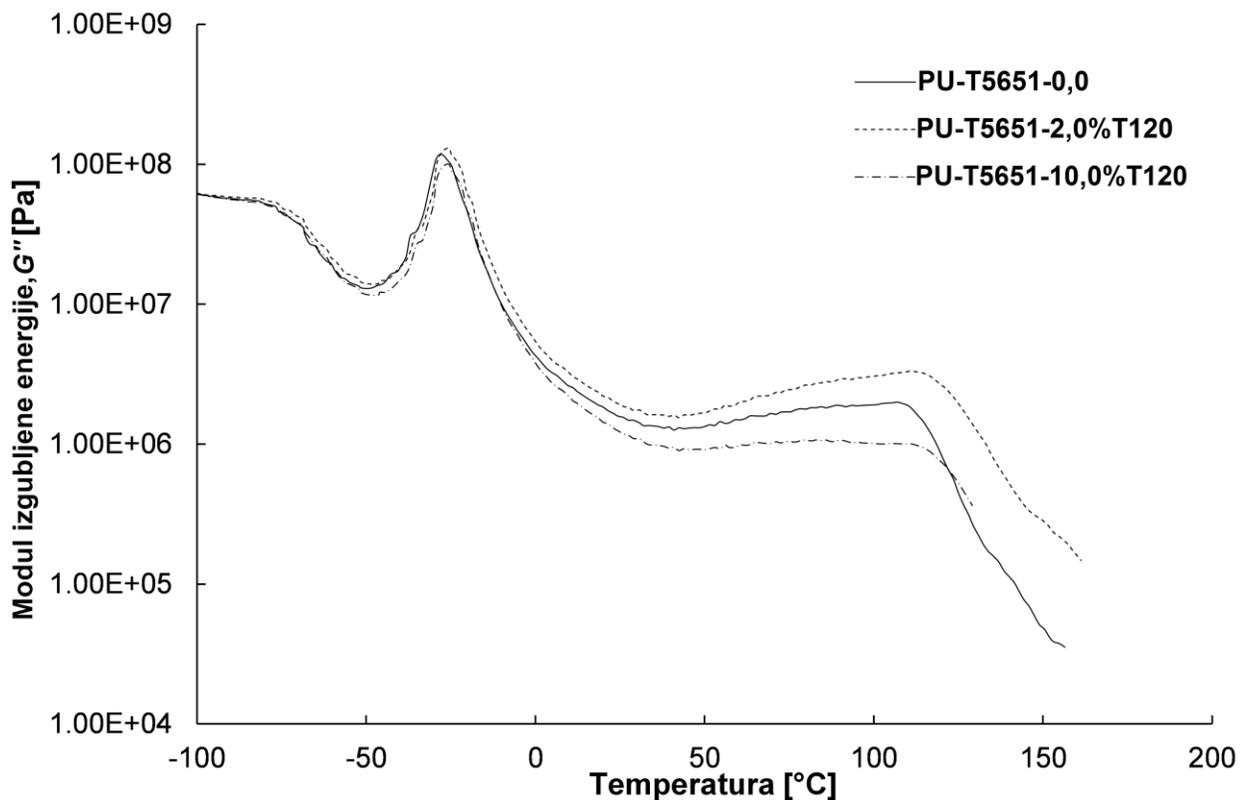


Slika 46. Zavisnost modula sačuvane energije  $G'$  od temperature poliuretanskih kompozita sa različitim udelom mikročestica  $\text{SiO}_2$  (0,0; 2,0 i 10,0 mas. %).

Krive zavisnosti modula sačuvane energije  $G'$  poliuretanskih kompozita pokazuju nagli pad na temperaturama od oko  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dok se na krivama temperaturne zavisnosti modula izgubljene energije, na istim temperaturama, mogu uočiti maksimumi kao posledica prelaska u staklasto stanje mekih segmenata (polikarbonatnih diola) [49, 166], što je u skladu sa rezultatima dobijenim DSC rezultatima (poglavlje 4.1.5). Utvrđena je nezavisnost temperature prelaska u staklasto stanje od tvrdih segmenata i udela punila. Na osnovu oblika krivih modula sačuvane energije  $G'$  za sintetisane poliuretanske kompozite može se uočiti da one imaju sličan DMA profil kao i modul sačuvane energije nejačanih elastomera. Kompozit sa 2,0 mas. %

mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  pokazuje nešto veći modul sačuvane energije nego poliuretan ojačan sa 10,0 mas. % mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ .

Na graficima zavisnosti modula sačuvane energije  $G'$  i modula izgubljene energije  $G''$  od temperature detektovana je relaksacija mekih segmenata u međufaznoj oblasti na temperaturama od 20 do 50 °C (detektovana takođe i na DSC krivama, poglavlje 4.1.5). Plato gumolike elastičnosti rangiran na temperaturama od -20 do 115 °C, se širi dodatkom mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  (najveći porast je zabeležen za uzorak sa dodatkom 2,0 mas. %  $\text{SiO}_2$ ). Raskidanje vodoničnih veza između uretanskih grupa (topljenje tvrdih segmenata) je registrovano na temperaturama oko 110 °C (slični podaci su dobijeni DSC analizom).



Slika 47. Zavisnost modula izgubljene energije  $G''$  od temperature poliuretanskih kompozita sa različitim udelom mikročestica  $\text{SiO}_2$  (0,0; 2,0 i 10,0 mas. %).

#### 4.1.7. Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>

Mehanička svojstva dobijenih elastomera značajno zavise od disperzije punila. Vrednosti zateznih parametara (Jungov modul elastičnosti, izduženje pri kidanju, energija kidanja, zatezna čvrstoća), kao i tvrdoće sintetisanih kompozita na bazi alifatičnih poliuretana i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> su prikazani u tabeli 12.

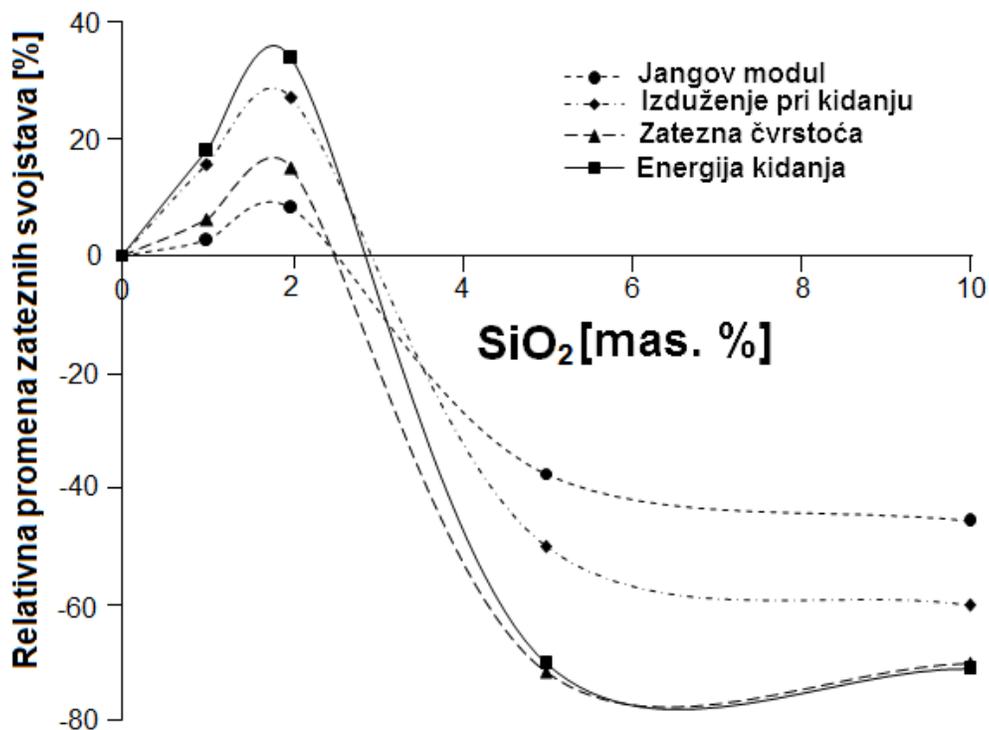
Tabela 12. Zatezne karakteristike alifatičnih poliuretanskih filmova koji sadrže različite udele mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> (0,0; 1,0; 2,0; 5,0 i 10,0 mas. %), uključujući srednju vrednost prosečnog odstupanja.

Oznaka uzorka	Jungov modul elastičnosti, $E$ [MPa]	Izduženje pri kidanju, $\varepsilon$ [%]	Zatezna čvrstoća, $\sigma$ [MPa]	Energija kidanja [mJmm <sup>-3</sup> ]	Tvrdoća [Šor A]
PU-T5651-0,0	87,1 ± 3,2	798 ± 25	60,2 ± 5,0	162,5 ± 10,2	95 ± 2
PU-T5651-1,0%T120	89,2 ± 3,2	921 ± 29	63,8 ± 5,2	191,4 ± 10,7	97 ± 2
PU-T5651-2,0%T120	94,1 ± 3,3	1014 ± 34	69,2 ± 5,0	217,5 ± 11,1	98 ± 2
PU-T5651-5,0%T120	54,4 ± 2,9	398 ± 27	17,0 ± 3,2	48,4 ± 8,0	89 ± 2
PU-T5651-10,0%T120	47,3 ± 2,7	317 ± 25	17,9 ± 4,4	46,9 ± 9,1	84 ± 2

Rezultati prikazani u tabeli 12 pokazuju pozitivan uticaj dodatka manjih količina punila (uzorci sa 1,0 i 2,0 mas. % SiO<sub>2</sub>) na mehanička svojstva, usled ravnomerne distribucije čestica punila. Nasuprot tome, prisustvo neorganskih aglomerata u strukturi poliuretanskih kompozita dovodi do dramatičnog pogoršanja mehaničkih svojstava. Najbolja mehanička svojstva pokazuje uzorak poliuretanskog kompozita sa 2,0 mas. % udela SiO<sub>2</sub> (Jungov modul elastičnosti od oko 94 MPa, odlično izduženje pri kidanju od 1014 %, zateznu čvrstoću oko 69 MPa i energiju kidanja 218 mJmm<sup>-3</sup>). Izuzetno visoka vrednost  $\varepsilon$  za uzorak PU-T5651-2,0%T120 se može objasniti postojanjem fizičkih čvorova mreže koji nastaju kao rezultat formiranja dodatnih vodoničnih veza između poliuretanske matrice i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>. Prisustvo agregata SiO<sub>2</sub> čestica detektovano mikroskopskim tehnikama i opadanje IVV indeksa usled porasta udela

SiO<sub>2</sub> su razlozi značajnog pogoršanja mehaničkih svojstava uzoraka PU-T5651-5,0%T120 i PU-T5651-10,0%T120, u poređenju sa poliuretanom bez punila.

Na slici 48 predstavljena je relativna promena zateznih svojstava poliuretanskih kompozitnih filmova. Može se uočiti da dodatak 2,0 mas. % SiO<sub>2</sub>, izaziva najveću relativnu promenu vrednosti izduženja pri kidanju i energije kidanja od 30 % i čak 38 %, redom. Negativan uticaj dodatka mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> je registrovan kod uzoraka sa 5,0 mas. % i 10,0 mas. % neorganskog punila, kod kojih je uočen veliki pad vrednosti zatezne čvrstoće i energije kidanja (71 i 70 %, redom).



Slika 48. Zavisnost relativne promene zateznih svojstava hibridnih materijala na osnovu poliuretana od različitog udela SiO<sub>2</sub> čestica mikrometarskih dimenzija.

Uočen je takođe, pozitivan uticaj homogene distribucije mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> na tvrdoću poliuretanskih kompozita (najveća tvrdoća od 98 šor A jedinica je zabeležena za uzorak sa 2,0 mas. % SiO<sub>2</sub>). Prisustvo aglomerata mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> dovodi do velikog pada u vrednosti tvrdoće (84 šor A za uzorak oznake PU-T5651-10,0%T120).

#### 4.1.8. Otpornost na rastvaranje hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub>

Podaci o otpornosti na različite rastvarače čistog elastomera i kompozita na osnovu alifatičnog poliuretana i 2,0 mas. % mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> ukazuju na dvostepeni proces: bubrenje i rastvaranje (osim u vodi gde je tokom ispitivanja detektovano samo bubrenje). Radi detaljnog ispitivanja uticaja dodatka mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> na kinetiku bubrenja i rastvaranja, predložen je novi matematički model koji obuhvata oba uočena procesa (jednačina 9).

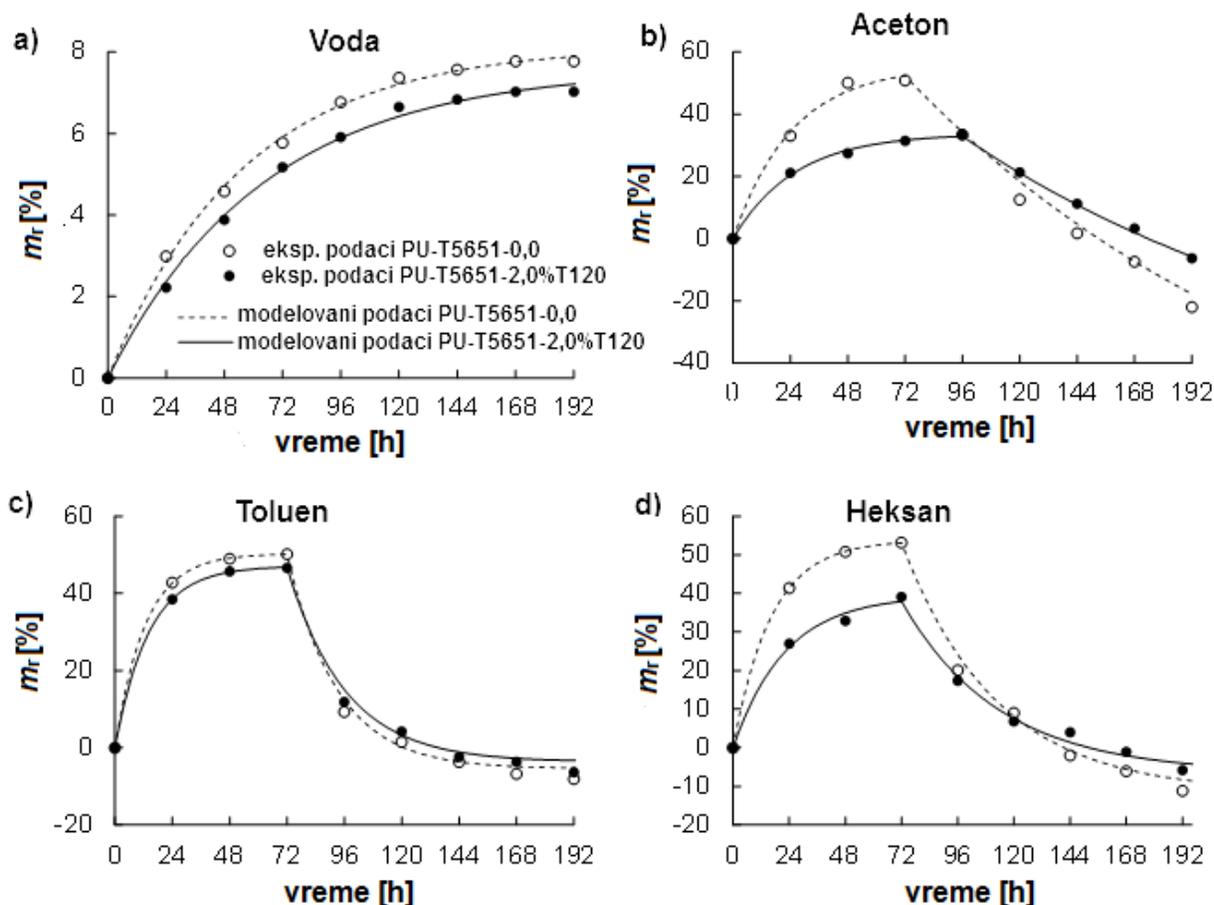
$$m_r = m_s \left(1 - e^{k_s t}\right) \text{ za } t \leq t_{maks}$$

$$m_r = m_s \left(1 - e^{k_s t_{maks}}\right) - m_d \left(1 - e^{-k_d (t - t_{maks})}\right) \text{ za } t > t_{maks} \quad (9)$$

gde je:  $t$  – vreme [čas];  $t_{maks}$  – vreme potrebno za početak rastvaranja [čas], tačka naglog pada vrednosti relativne mase;  $m_r$  – promena relativne mase [%],  $m_s$  – maksimalna vrednost bubrenja [%],  $m_d$  – promena relativne mase od stanja nabubrelog uzorka do ravnotežnog stanja rastvaranja [%],  $k_s$  – konstanta brzine bubrenja [1/čas] i  $k_d$  – konstanta brzine rastvaranja [1/čas]. Parametri  $k_s$ ,  $m_s$ ,  $k_d$  i  $m_d$  su dobijeni metodom najmanjih kvadrata.

Na slici 49 je prikazana promena relativne mase,  $m_r$  [%], registrovana nakon potapanja čistog elastomera i uzorka sa dodatkom 2,0 mas. % SiO<sub>2</sub> u različitim rastvaračima (vodi, acetonu, toluenu i heksanu), tokom 192 h. Kao što se može videti sa slike 49, predloženi model dobro opisuje eksperimentalne podatke, sa visokim stepenom koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) i niskom vrednosti srednje apsolutne greške (SAG, tabela 13).

Na slici 49a je primetno da se bubrenje uzorka bez punila i poliuretanskog kompozita sa dodatkom 2,0 mas. % mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> u vodi može opisati kinetikom prvog reda (veća početna brzina bubrenja i lagano približavanje gornjoj asimptoti). Uočeno je da prisustvo mikrometarskih čestica SiO<sub>2</sub> smanjuje kapacitet bubrenja,  $m_s$ , poliuretanskih kompozita. Maksimalna vrednost bubrenja za čisti uzorak i uzorak sa dodatkom 2,0 mas. % SiO<sub>2</sub> nakon 192h je bila 8,15 i 7,6 %, redom (tabela 9). Za razliku od ponašanja u vodi, gde je detektovano samo bubrenje uzoraka, krive zavisnosti promene relativne mase od temperature, za uzorke sa oznakama PU-T5651-0,0% i PU-T5651-2,0%T120 u acetonu, toluenu i heksanu, pokazuju dve etape: bubrenje i rastvaranje (razgradnju).



Slika 49. Zavisnost promene relativne mase od vremena, čistog uzorka, oznake PU-T5651-0,0% i uzorka sa 2,0 mas. %  $\text{SiO}_2$ , oznake PU-T5651-2,0%T120 u različitim rastvaračima.

U prvom koraku, pri bubrenju se javlja porast relativne mase,  $m_r$ , čistog uzorka i uzorka sa dodatkom punila. Nakon toga, sledi značajan gubitak mase u drugoj etapi. Posle 120 h, rastvaranje čistog uzorka i uzorka sa dodatkom 2,0 mas. %  $\text{SiO}_2$  u toluenu i heksanu je sporije u odnosu na rastvaranje u acetonu. Efekat mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  je veći u fazi bubrenja, pri čemu dodatak mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  smanjuje brzinu bubrenja ( $k_s$ ), maksimalnu vrednost bubrenja ( $m_s$ ), u vodi, acetonu, toluenu i heksanu (tabela 13). Takođe, brzina ( $k_d$ ) i relativna masa ( $m_d$ ), nabubrelih uzoraka u acetonu, toluenu, i heksanu opadaju sa dodatkom mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ . Najmanja razlika između faze bubrenja i faze rastvaranja uzorka sa oznakama PU-T5651-0,0 i PU-T5651-2,0%T120 je detektovana u toluenu.

Tabela 13. Kinetički parametri promene relativne mase čistog uzorka poliuretanskog elastomera i uzorka hibridnog materijala na osnovu poliuretana i 2 mas. % mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ , u različitim rastvaračima, dobijeni predloženim matematičkim modelom.

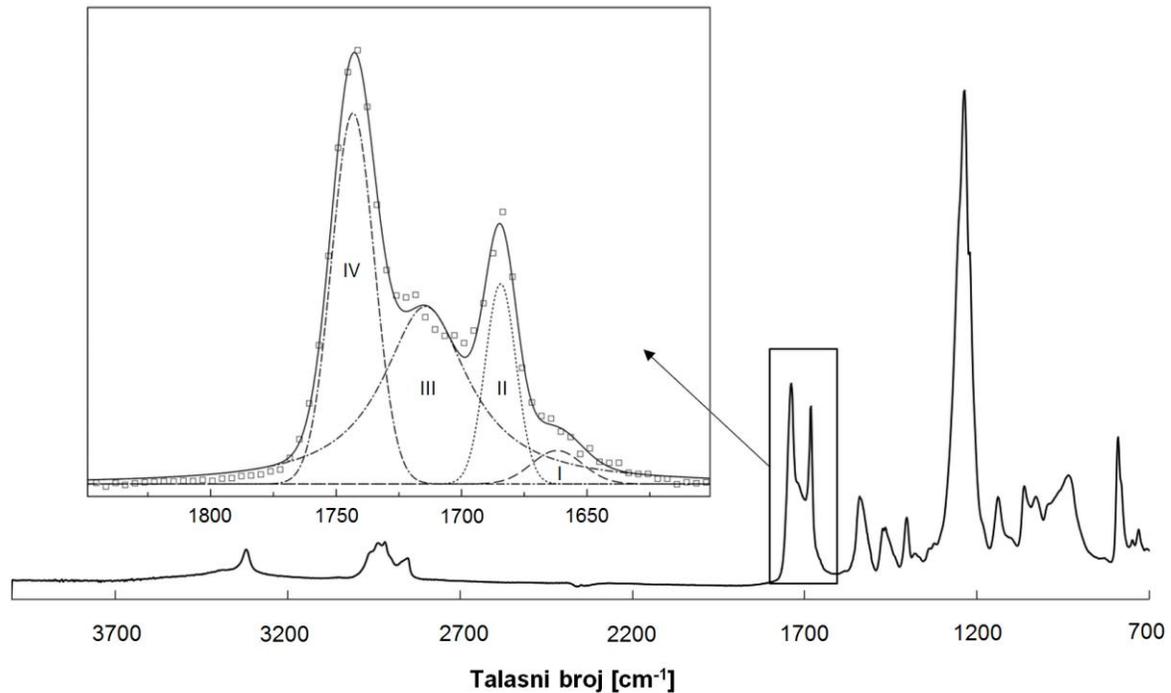
Rastvarač	Voda		Aceton		Toluen		Heksan	
Oznaka uzorka	PU-T5651-0,0	PU-T5651-2,0%T120	PU-T5651-0,0	PU-T5651-2,0%T120	PU-T5651-0,0	PU-T5651-2,0%T120	PU-T5651-0,0	PU-T5651-2,0%T120
$k_s$ [1/čas]	0,0180	0,0155	0,0406	0,0387	0,0790	0,0710	0,0613	0,0449
$m_s$ [%]	8,15	7,60	55,33	33,73	50,24	47,07	53,71	39,45
$k_d$ [1/čas]	/	/	0,0066	0,0059	0,0473	0,0413	0,0248	0,0241
$m_d$ [%]	/	/	131,00	89,93	55,53	50,48	64,66	44,35
SAG	0,09	0,093	1,638	0,494	0,907	0,796	0,957	1,25
$R^2$	0,9982	0,9974	0,9939	0,9981	0,9971	0,9968	0,9968	0,9914

## 4.2. Hibridni materijali dobijeni na osnovu poliuretana i neorganskih čestica silicijum(IV)oksida nanometarskih dimenzija

Sastav nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana i odgovarajućim udelima dva tipa nanočestica SiO<sub>2</sub> prikazan je u tabeli 7 (poglavlje 3.2.1).

### 4.2.1. Uticaj dodatka nanočestica SiO<sub>2</sub> na strukturu hibridnih materijala na osnovu poliuretana

Kao primer za uticaj nanočestica SiO<sub>2</sub> na strukturu nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana, na slici 50 je prikazan infracrveni spektar uzorka sa 0,5 mas. % udelom nanočestica tipa A380, oznake PU-T5651-0,5%A380, kao i dekonvolucija karbonilne C=O grupe, u oblasti talasnih brojeva od 1800 do 1600 cm<sup>-1</sup>. Odsustvo pikova koji odgovaraju vibracijama izocijanatnih i hidroksilnih grupa, u prikazanom spektru, potvrđuje da su svi nanokompoziti uspešno sintetisani i da prisustvo nanočestica tipa A380 ili N999 nije negativno uticalo na obrazovanje uretanskih grupa.



Slika 50. FT-IR spektar i oblast dekonvolucije karbonilne apsorpcione trake uzorka PU-T5651-0,5%A380.

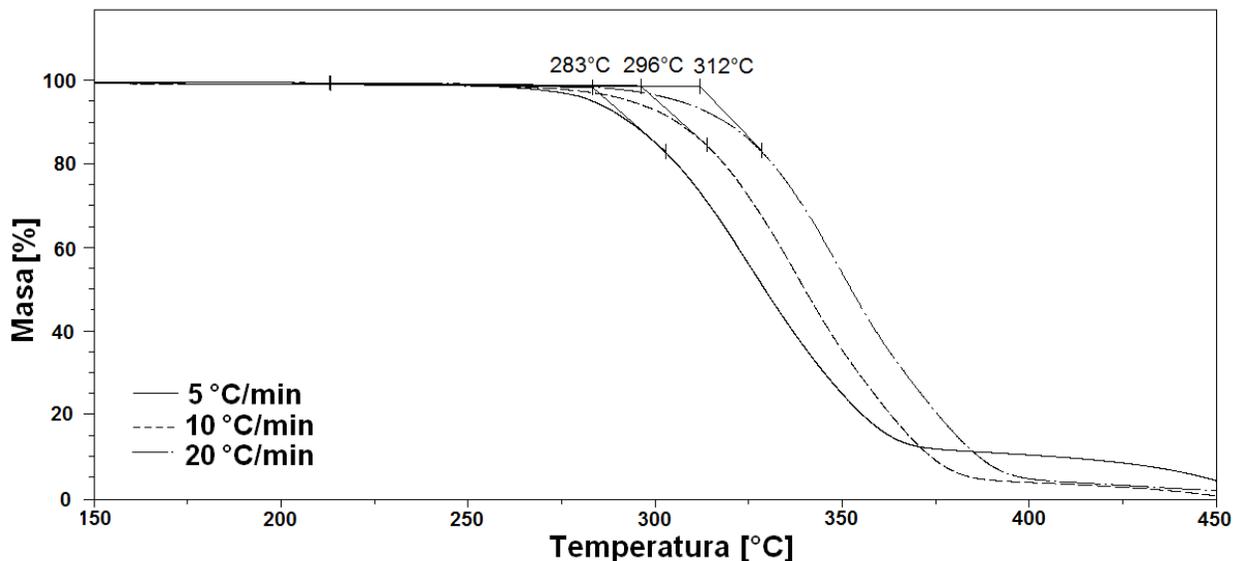
Apsorpcioni pik, registrovan u oblasti od 3321 do 3370  $\text{cm}^{-1}$  potiče od vibracija NH veza iz uretanske grupe. U opsegu talasnih brojeva od 2925 do 2943  $\text{cm}^{-1}$  je uočen pik koji pripada -CH<sub>2</sub> asimetričnom i -CH<sub>2</sub> simetričnom istezanju alifatičnog polikarbonatnog diola. Zatim, apsorpciona oblast u oblasti od 1600 do 1850  $\text{cm}^{-1}$  potiče od karbonilne C=O grupe. Na oko 1246  $\text{cm}^{-1}$  je registrovan apsorpcioni pik koji pripada C-O-C asimetričnom istezanju mekog segmenta [15].

Dekonvolucija oblasti apsorpcije karbonilne grupe (od 1600 do 1850  $\text{cm}^{-1}$ ) je urađena primenom Gausovih transformacija, sa ciljem da se odredi uticaj dodatka nanopunila SiO<sub>2</sub> na dodatno obrazovanje vodoničnih veza, tj. na indeks vodoničnih veza (IVV). Traka jedan, koja se pojavljuje na 1657  $\text{cm}^{-1}$ , vezana je za vodonične veze karbonilnih grupa u makrodolu. Traka dva se pojavljuje na 1682  $\text{cm}^{-1}$  i vezana je za vodonične veze karbonilnih grupa u sredeanim, tvrdim segmentima. Pik na 1718  $\text{cm}^{-1}$ , označen trakom tri, ukazuje na vodonične veze karbonilnih grupa u amorfnim komformacijama i traka 4 na 1741  $\text{cm}^{-1}$  odgovara slobodnim karbonilnim grupama, bez vodoničnih veza.

Nakon određivanja površine opisanih traka, moguće je dobiti vrednosti *IVV* indeksa (date u tabeli 7), primenom jednačine (8) iz poglavlja 4.1.1. Na osnovu vrednosti indeksa vodoničnih veza, može se uočiti da dodatak nanočestica silicijum(IV)oksida smanjuje razdvajanje faza (povećava mešanje mekih i tvrdih segmenata) koje je izraženije u prisustvu nanočestica većih dimenzija (N999), i na taj način utiče na pogoršanje mehaničkih svojstava sintetisanih elastomera. Nanokompozit na bazi alifatičnog poliuretana koji sadrži 0,15 mas. % A380 punila ima sličnu vrednost *IVV* indeksa koja iznosi 78,9 % u odnosu na čist poliuretan čija je *IVV* vrednost 80,5 % zbog čega se pretpostavlja da uzorci PU-T5651-0,15%A380 i PU-T5651-0,0 imaju slična mehanička svojstava (tabela 16, u poglavlju 4.2.6).

#### **4.2.2. Uticaj brzine zagrevanja na termičku stabilnost hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica SiO<sub>2</sub>**

Na slici 51 prikazane su TG krive uzorka PU-T5651-0,5%A380 pri različitim brzinama zagrevanja (5, 10 i 20 °C/min). Sa slike 51 se može uočiti da je elastomer termički stabilan do temperature od oko 260 °C, na kojoj se može uočiti mali gubitak od 0,5 mas. %. Sa porastom brzine zagrevanja (od 5 do 20 °C/min), raste i početna temperatura degradacije, tzv. onset temperatura ( $T_o$ ), koja opisuje termičku stabilnost. Pri brzini zagrevanja od 5 °C/min, početak termičke degradacije se javlja na temperaturi od 283 °C, i na oko 400 °C ostatak mase iznosi približno 8 mas. %. Pri brzinama zagrevanja od 10 i 20 °C/min, termička degradacija počinje na 296 °C i 312 °C, redom, i završava se na oko 400 °C, sa 1-2 % ostatka mase. U literaturi se može naći tumačenje uočenog bočnog pomeranja TG krivih pri povećanju brzine zagrevanja: toplota kroz polimer se sporo prenosi, pa se pri manjim brzinama zagrevanja lakše dostiže ravnotežno stanje na bilo kojoj tački porasta temperature, a kako brzine zagrevanja rastu, tako se stanje ravnoteže sporije uspostavlja, te se krive pomeraju ka višim temperaturama i zbog toga rastu i vrednosti temperature početka razgradnje [167-169].



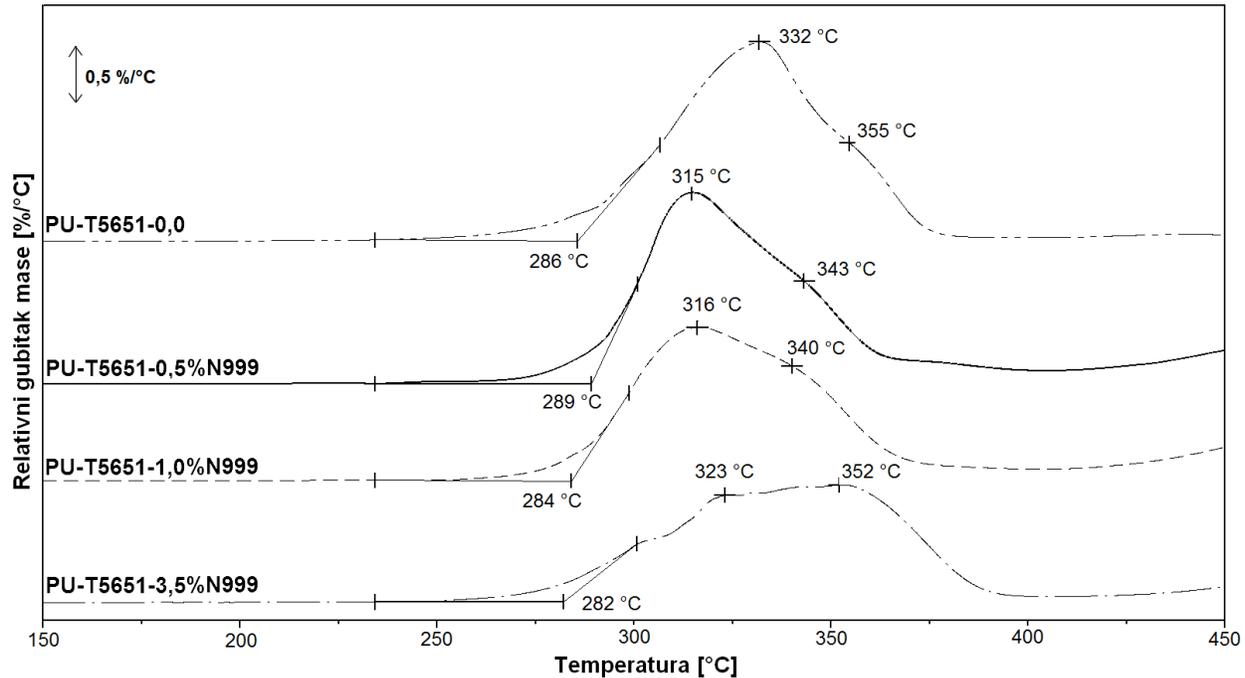
Slika 51. TG krive uzorka PU-T5651-0,5%A380 dobijene pri različitim brzinama zagrevanja (5, 10 i 20 °C/min).

#### 4.2.3. Uticaj vrste i udela nanopunila SiO<sub>2</sub> na termičku stabilnost i razgradnju hibridnih materijala na osnovu poliuretana

Oblik manje osjetljivih TG krivih u odnosu na diferencijalne termogravimetrijske (DTG) krive, može ukazati na jednostepen proces termičke razgradnje sintetisanih materijala. Međutim, na osnovu derivativnih termogravimetrijskih krivih (DTG), moguće je uočiti složen proces degradacije poliuretana koji se sastoji iz najmanje dva stupnja (dva pika na DTG krivoj). Prvi stupanj degradacije, uočen na DTG krivi, predstavlja raskidanje uretanskih veza, koje se javlja kao posledica relativno niske termičke stabilnosti tvrdih segmenata [21], dok drugi stupanj, registrovan na višim temperaturama, prikazuje termičko razlaganje mekih segmenata [170]. Na taj način, moguće je razdvojiti strukturne promene koje nastaju tokom procesa degradacije poliuretanskih elastomera i ispitati uticaj prisustva nanopunila SiO<sub>2</sub> na termičku stabilnost i degradaciju nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana. DTG krive elastomera dobijenih dodatkom nanopunila različitih dimenzija čestica (N999 i A380) su prikazane na slikama 52 i 53.

Na osnovu slike 52, može se uočiti neznatno poboljšanje termičke stabilnosti samo pri najmanjem udelu SiO<sub>2</sub> tipa N999 (vrednost  $T_0$  se povećala za samo 3 °C za uzorak PU-T5651-0,5%N999 u odnosu na isti parametar za uzorak PU-T5651-0,0). Uticaj SiO<sub>2</sub> čestica tipa N999 se može uočiti i na osnovu različitog mehanizma degradacije (različit oblik DTG krivih na slici 52), kao i na osnovu smanjenja temperatura maksimalnih brzina prvog i drugog stupnja degradacije,

registrovanih u temperaturnom opsegu od 315 °C do 355 °C (temperature pikova na DTG krivama). Na bazi opisanih DTG rezultata, pretpostavlja se da, usled veličine SiO<sub>2</sub> čestica tipa N999 (40 nm), nije postignuta njihova homogena raspodela u elastomeru, a samim tim, nije došlo do njihove interakcije sa tvrdom ili mekom fazom alifatičnih poliuretana.

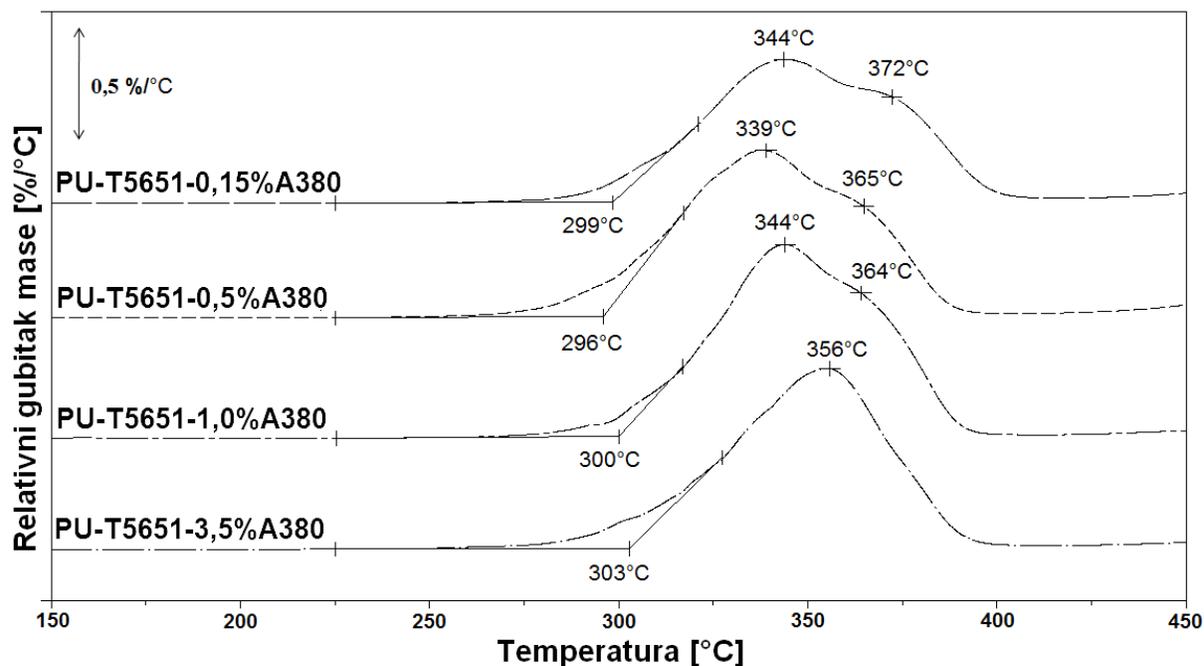


Slika 52. DTG krive nanokompozita na osnovu poliuretana sa različitim udelima čestica SiO<sub>2</sub> tipa N999. Brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min

Sa DTG krivih prikazanih na slici 53, uočeno je da dodatak čestica silicijum(IV)oksida manjih dimenzija (A380) ne utiče znatno na mehanizam reakcije degradacije (oblik DTG krivih je sličan), što može ukazati na homogenu raspodelu prisutnih nanočestica u poliuretanskim elastomerima. Međutim, dodatak SiO<sub>2</sub> tipa A380 poboljšava termičku stabilnost, povećavajući onset temperaturu sa 286 °C (za uzorak oznake PU-T5651-0,0) do 303 °C (za uzorak oznake PU-T5651-3,5%A380).

Takođe, prisustvo A380 čestica utiče na pomeranje maksimalne brzine prvog stupnja degradacije ka višim temperaturama. Temperatura maksimalne brzine prvog stupnja degradacije, povezane sa raskidanjem uretanskih veza iz tvrdih segmenata se povećala za 24 °C (sa 332 °C za nemodifikovani uzorak na 352 °C, za uzorak sa PU-T5651-3,5%A380), ukazujući na dobru interakciju tvrde faze sa nanopunilom. Takođe, temperature maksimalne brzine drugog stupnja

termičke degradacije sintetisanih poliuretanskih nanokompozita imaju veće vrednosti u odnosu na isti parametar koji za nemodifikovani uzorak iznosi 355 °C (očitan sa slike 52 za uzorak PU-T5651-0,0). Međutim, sa slike 53 se može uočiti da temperature maksimalne brzine drugog stupnja termičke degradacije sintetisanih materijala opadaju sa porastom udela SiO<sub>2</sub> čestica dimenzije od 7 nm (od 372 °C za elastomer sa 0,5 mas. % do 356 °C za uzorak sa 3,5 mas. % čestica A380), ukazujući da je samo kod uzorka sa najmanjim sadržajem A380 čestica (PU-T5651-0,15%A380) ostvarena interakcija punila sa mekom fazom.



Slika 53. DTG krive nanokompozita na osnovu poliuretana sa različitim udelima čestica SiO<sub>2</sub> tipa A380. Brzina zagrevanja je iznosila 10 °C/min.

#### 4.2.4. Uticaj dodatka nanopunila SiO<sub>2</sub> na energiju aktivacije degradacije i na maksimalnu temperaturu degradacije pri 1 i 5 mas.% gubitka hibridnih materijala na osnovu poliuretana

Zbog opisanog uticaja veličine nanočestica tipa N999 na mehanizam degradacije u poglavljima 4.2.2. i 4.2.3., nije bilo moguće izvesti pouzdane zaključke iz kinetičkih proračuna degradacije poliuretanskih hibridnih elastomera modifikovanih dodatkom ovog nanopunila. Vrednosti stepena konverzije  $\alpha$ , neophodne za izračunavanje kinetičkih parametara su određene na osnovu rezultata dobijenih TG analizom, primenom jednačine (10) [171]:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_T}{W_0 - W_K} \quad (10)$$

gde je  $W_T$  trenutna masa ispitivanog uzorka na temperaturi  $T$  dok su  $W_0$  i  $W_K$  vrednosti mase na početnoj i krajnjoj temperaturi TG analize.

Vrednosti energije aktivacije dobijene su primenom modela opisanog jednačinom (5), i date su u tabeli 14.

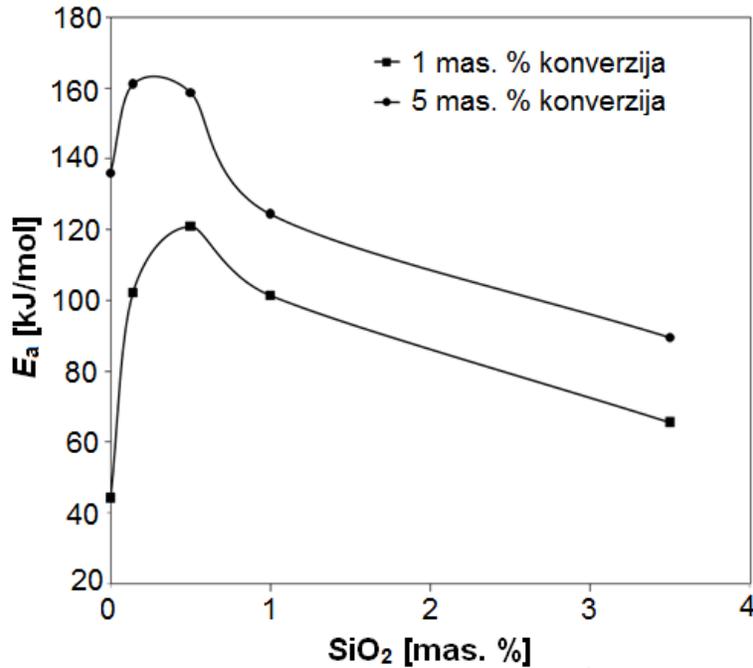
Tabela 14. Vrednosti  $E_a$  i  $T_{maks}$  nakon 60 min, za čist poliuretan i nanokompozite sa različitim udelom nanopunila SiO<sub>2</sub> tipa A380, pri konverziji od 1 i 5 mas. %.

Oznaka uzorka	Energija aktivacije, $E_a$ [kJ/mol]	$T_{maks}$ (nakon 60 min) [°C]	Gubitak mase [mas. %]
PU-T5651-0,0	44,26	272,0	1
PU-T5651-0,15%A380	102,3	270,6	1
PU-T5651-0,5%A380	121,0	270,4	1
PU-T5651-1,0%A380	101,4	263,9	1
PU-T5651-3,5%A380	65,61	270,7	1
PU-T5651-0,0	136,0	276,6	5
PU-T5651-0,15%A380	161,2	278,2	5
PU-T5651-0,5%A380	158,7	278,6	5
PU-T5651-1,0%A380	124,5	283,3	5
PU-T5651-3,5%A380	89,62	280,5	5

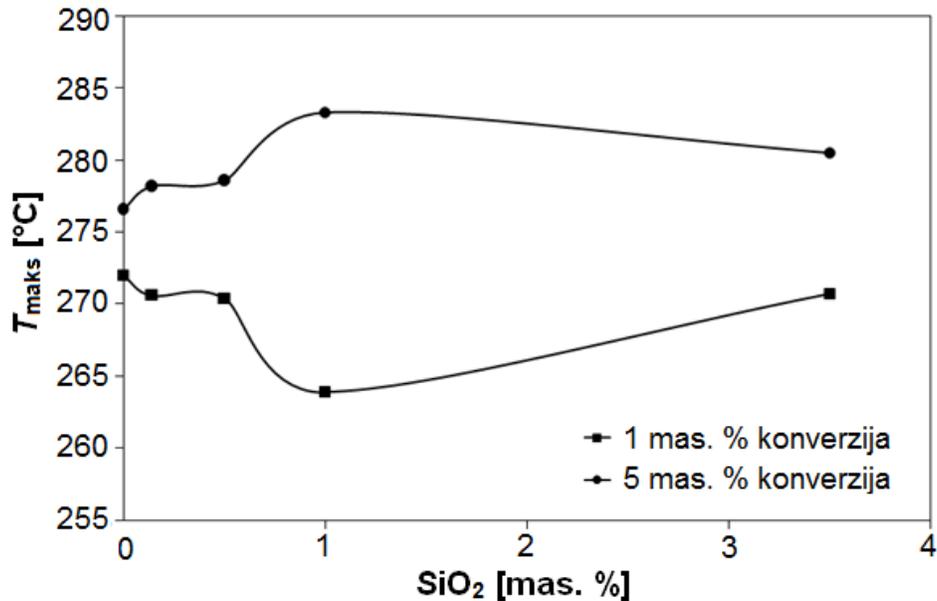
Takođe, u istoj tabeli su prikazane i vrednosti maksimalne temperature ( $T_{maks}$ ) kojima dobijeni nanokompoziti na bazi alifatičnih poliuretana mogu biti izloženi u vremenskom intervalu od 60 min, a da pri tom ne dođe do gubitka mase većeg od 1 i 5 %, usled termičke degradacije.

Zavisnosti vrednosti energije aktivacije i  $T_{maks}$  poliuretanskih materijala od udela SiO<sub>2</sub> čestica tipa A380, za gubitke mase do 1 i 5 % su prikazane na slikama 54 i 55. Na osnovu slike 54, uočeno je da dodatak nanočestica veličine od 7 nm utiče na povećanje energije aktivacije poliuretanskih nanokompozita u odnosu na vrednost energije aktivacije nemodifikovanog elastomera (44 kJ/mol). Prisustvo manjeg sadržaja nanopunila A380 (do 0,5 mas. %) utiče na veće povećanje energije aktivacije degradacije termoplastičnih poliuretanskih materijala. Dalje

povećanje sadržaja punila dovodi do smanjenja energije aktivacije reakcije degradacije dobijenih elastomera. Slična zapažanja su opisana u mnogim radovima [172-174]. Takođe, potvrđeno je da su vrednosti  $E_a$  pri gubitku mase od 5 % veće u odnosu na vrednosti  $E_a$  pri gubitku mase od 1 %, što se i očekivalo.



Slika 54. Zavisnost energije aktivacije nanokompozita na osnovu poliuretana od udela nanočestica  $\text{SiO}_2$  tipa A380, pri stepenu konverzije od 1 i 5 mas. %.

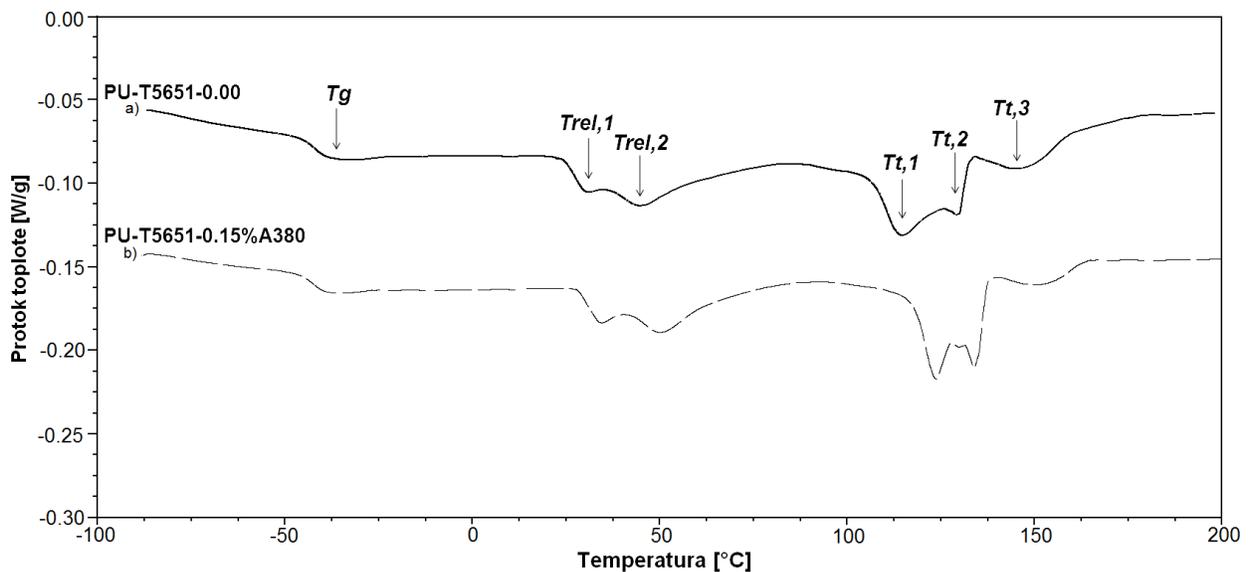


Slika 55. Uticaj udela nanočestica  $\text{SiO}_2$  tipa A380 na vrednosti maksimalne temperature kojima nanokompoziti mogu biti izloženi pri termičkoj degradaciji u vremenskom intervalu od 60 min, a da pri tom ne dođe do gubitka mase većeg od 1 i 5 mas. %.

Na osnovu slike 55, može se zaključiti da se, pri konverziji od 5 mas. %, vrednosti  $T_{maks}$  povećavaju za uzorke nanokompozita sa malim sadržajem punila (do 1,0 mas. %), dok je pri gubitku mase od 1 % uočen drugačiji trend, prisustvo male količine  $SiO_2$  dovodi do smanjenja maksimalne temperature na kojoj poliuretanski nanokompozit može biti izložen u periodu od 1 h, a da ne dođe do značajne degradacije (veće od 1 mas. %).

#### 4.2.5. Termička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $SiO_2$

U cilju ispitivanja uticaja dodatka nanočestica  $SiO_2$  na temperaturu prelaska u staklasto stanje, oblast relaksacije meke faze i topljenja tvrdih segmenata, tj. raskidanja fizičkih čvorova, korišćena je diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (slika 56, za uzorke PU-T5651-0,0 i PU-T5651-0,15%A380). U tabeli 15 su date vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje, relaksacije meke faze i topljenja tvrdih segmenata za sve ispitivane uzorke.



Slika 56. DSC krive nanokompozita na osnovu poliuretana: a) PU-T5651-0,0 i b) PU-T5651-0,15%A380 uzorka.

Na osnovu DSC rezultata, nije uočena promena temperature prelaska u staklasto stanje dodatkom različitih udela nanočestica silicijum(IV)oksida tipa A380 ili N999 (registrovane na -36 °C za sve ispitivane uzorke). Nepromenjena  $T_g$  vrednost se i očekivala, jer na nju utiče samo molekulska masa meke faze. U temperaturnom opsegu od 30 do 90 °C, u oblasti relaksacije

mekih segmenata u difuznoj oblasti između meke i tvrde faze, nije uočen značajan uticaj prisustva nanočestica na temperature endotermnih pikova ( $T_{rel,1}$  i  $T_{rel,2}$ ). Raskidanje fizičkih čvorova (topljenje tvrdih domena) je za sve uzorke uočeno iznad 100 °C, a na DSC krivama je predstavljeno sa tri endotermna pika na temperaurama  $T_{t,1}$ ,  $T_{t,2}$  i  $T_{t,3}$ , (slika 56). Dodatak nanočestica tipa A380 (manjih dimenzija) je uticao na povećanje vrednosti  $T_{t,1}$ ,  $T_{t,2}$  i  $T_{t,3}$ , a prisustvo većih čestica (N999) na njihovo smanjenje (tabela 15). Entalpija topljenja tvrdih segmenata za sve uzorke se kretala u opsegu od 18,2 - 21,5 J/g, na osnovu čega se može pretpostaviti da nije došlo do značajne promene stepena kristaličnosti ispitivanih nanokompozita u odnosu na stepen kristaličnosti čistog poliuretana sa oko 30 mas. % tvrdih segmenata koji iznosi 11 % [15].

Tabela 15. Temperatura prelaska u staklasto stanje, temperature relaksacije mekih segmenata i temperature topljenja tvrdih segmenata nanokompozita na osnovu poliuretana i nanočestica SiO<sub>2</sub>.

Oznaka uzorka	Temperatura prelaska u staklasto stanje, $T_g$ [°C]	Temperature relaksacije mekih segmenata		Temperature topljenja tvrdih segmenata		
		$T_{rel,1}$ [°C]	$T_{rel,2}$ [°C]	$T_{t,1}$ [°C]	$T_{t,2}$ [°C]	$T_{t,3}$ [°C]
PU-T5651-0,00	-36	31	46	116	128	146
PU-T5651-0,15%A380	-36	35	50	124	135	150
PU-T5651-0,50% A380	-36	34	48	118	131	147
PU-T5651-1,00% A380	-36	34	48	120	129	147
PU-T5651-3,50% A380	-36	34	47	117	129	147
PU-T5651-0,15%N999	-36	33	46	116	127	144
PU-T5651-0,50% N999	-36	33	46	114	123	144
PU-T5651-1,00% N999	-36	33	46	112	121	142
PU-T5651-3,50% N999	-36	33	47	112	120	142

#### 4.2.6. Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica SiO<sub>2</sub>

Podaci dobijeni nakon ispitivanja mehaničkih svojstava sintetisanih nanokompozita (vrednosti zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja, Jungovog modula elastičnosti i tvrdoće po Šoru A) su dati u tabeli 16. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 16, može se uočiti da prisustvo nanočestica silicijum(IV)oksida utiče na smanjenje vrednosti mehaničkih karakteristika hibridnih materijala. Dodatak SiO<sub>2</sub> čestica tipa N999 ima izraženiji negativan efekat na ispitivana mehanička svojstva poliuretanskih nanokompozita, u odnosu na dodatak silicijum(IV)oksida tipa A380, što je u skladu sa rezultatima termogravimetrijske analize. Nanokompozit na bazi alifatičnih poliuretana sa najmanjim udelom A380 nanočestica pokazuje najmanja odstupanja u vrednosti zatezne čvrstoće i Jungovog modula elastičnosti u odnosu na čist poliuretanski elastomer (vrednosti  $\sigma$  i  $E$  za uzorak PU-T5651-0,15%A380 iznose 28,4 MPa i 85 MPa, a za uzorak PU-T5651-0,0 iznose 29,9 MPa i 87 MPa, redom). Dalje povećanje udela nanočestica dovodi do značajnijeg opadanja vrednosti zatezne čvrstoće i Jungovog modula elastičnosti sintetisanih nanokompozita, i najmanja vrednost parametara  $\sigma$  i  $E$  je utvrđena za uzorak PU-T5651-3,5%N999 (18,7 MPa i 75 MPa, redom).

Tabela 16. Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu poliuretana i različitog udela dva tipa nanočestica SiO<sub>2</sub> (A380 i N999).

Oznaka uzorka	Zatezna čvrstoća $\sigma$ [Mpa]	Prekidno izduženje $\varepsilon$ [%]	Jungov modul elastičnosti $E$ [Mpa]	Tvrdoća [Šor A]
PU-T5651-0,00	29,9 ± 0,7	722 ± 28	87 ± 3	95 ± 2
PU-T5651-0,15%A380	28,4 ± 0,6	718 ± 15	85 ± 3	93 ± 2
PU-T5651-0,50% A380	27,2 ± 0,6	709 ± 25	84 ± 2	92 ± 2
PU-T5651-1,00% A380	26,7 ± 0,5	700 ± 22	84 ± 3	90 ± 2
PU-T5651-3,50% A380	25,9 ± 0,6	698 ± 18	82 ± 3	87 ± 2
PU-T5651-0,15%N999	25,1 ± 0,6	622 ± 15	81 ± 3	90 ± 2
PU-T5651-0,50% N999	22,4 ± 0,4	620 ± 18	78 ± 2	88 ± 2
PU-T5651-1,00% N999	20,8 ± 0,5	615 ± 18	87 ± 2	86 ± 2
PU-T5651-3,50% N999	18,7 ± 0,7	606 ± 15	75 ± 3	86 ± 2

Prisustvo nanočestica N999 u poliuretanskoj matrici dovodi do značajnog smanjenja vrednosti prekidnog izduženja u odnosu na  $\epsilon$  vrednost čistog poliuretana koja iznosi 722 %. Povećanjem udela ovog tipa nanočestica silicijum(IV)oksida sa 0,15 mas. % na 3,5 mas.%, prekidno izduženje se smanjuje za 16 %. Najmanji pad  $\epsilon$  vrednosti dodatkom nanočestica je utvrđen za nanokompozit modifikovan sa 0,15 mas. %  $\text{SiO}_2$  čestica tipa A380 (uzorak oznake PU-T5651-0,15%A380), što potvrđuje zapažanje da je kod alifatičnog poliuretana sa najmanjem udelom A380 čestica došlo do interakcije  $\text{SiO}_2$  sa mekim segmentima.

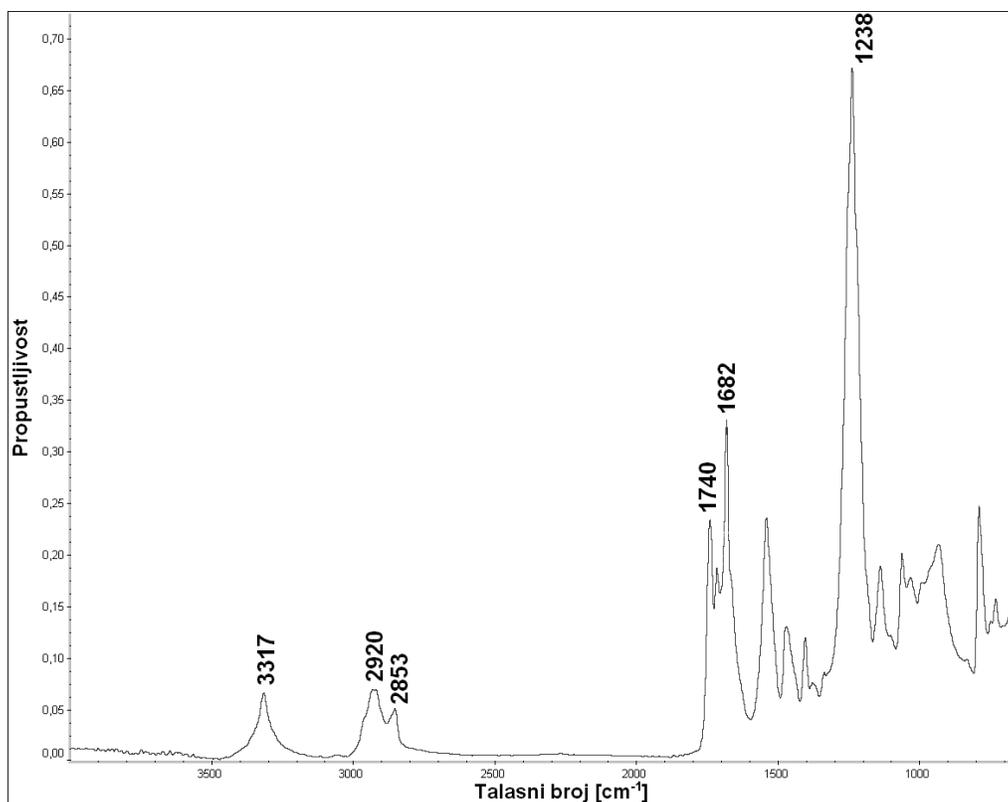
Na osnovu ovih rezultata i zaključaka prethodnih ispitivanja uticaja dodatka silicijum(IV)oksida na mehanička svojstva termoplastičnih poliuretana [15], pretpostavlja se da je pri dodatku malog udela nanočestica malih dimenzija postignuta relativno homogena raspodela  $\text{SiO}_2$  sa malim brojem obrazovanih aglomerata neorganskog punila, koji ne utiču na značajno opadanje mehaničkih karakteristika nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana. Daljim povećanjem sadržaja silicijum(IV)oksida interakcije punilo-punilo postaju sve izraženije, što ima za posledicu nehomogenu raspodelu  $\text{SiO}_2$  čestica, sa velikim brojem agregata, koji prouzrokuju značajno smanjenje vrednosti zatezne čvrstoće, Jungovog modula elastičnosti i prekidnog izduženja nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana, što je u skladu sa literaturnim podacima [109]. Svi ispitivani nanokompoziti imaju manju vrednost tvrdoće u odnosu na nemodifikovani poliuretan. Povećanjem udela A380 nanočestica, vrednost tvrdoće je opala za 8 Šor A (od 95 Šor A za uzorak PU-T5651-0,0 do 87 Šor A za uzorak oznake PU-T5651-3,5%A380). Dobijeni rezultati potvrđuju zapažanja izvedena na osnovu DTG podataka. Sa druge strane, kod serije nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana i  $\text{SiO}_2$  tipa N999, značajno opadanje tvrdoće (u vrednosti od 5 Šor A) je uočeno samo pri dodatku malog udela nanočestica (kod uzorka PU-T5651-0,15%N999).

### 4.3. Hibridni materijali dobijeni na osnovu poliuretana i neorganskih čestica aluminijum(III)oksida nanometarskih dimenzija

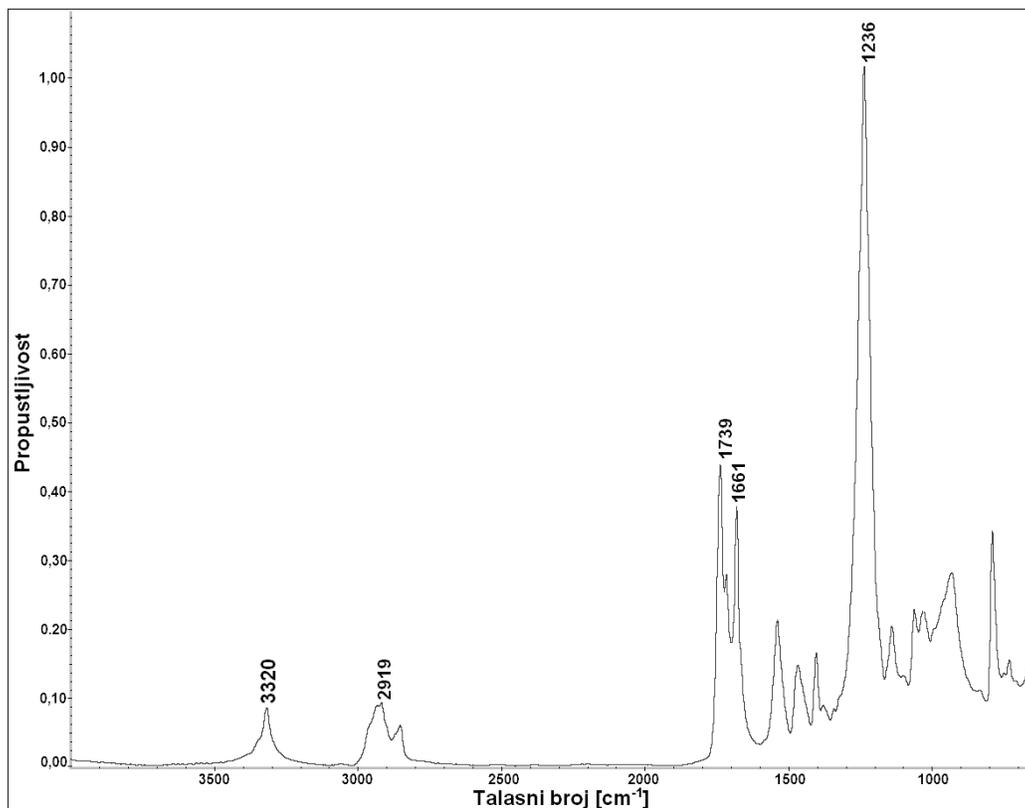
Sastav nanokompozita na bazi alifatičnih poliuretana i odgovarajućim udelima dva tipa punila  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su prikazani u tabeli 7 (poglavlje 3.2.1).

#### 4.3.1. Hemijska struktura hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$

Za proučavanje strukture pripremljenih kompozitnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i neorganskih čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kao i uticaja udela čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanometarskih dimenzija na vodonične veze, korišćena je Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR). Na slikama 57 i 58 (kao i slikama 82, 83 i 84 u prilogu) su prikazani FT-IR spektri uzoraka materijala na osnovu alifatičnog poliuretana, bez dodatka punila i sa dodatkom 0,5; 1,0; 2,0 i 3,0 mas.% nanočestica hidrofilnog  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oznake Alu C.



Slika 57. FTIR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 0,5 mas. % nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oznake Alu C.



Slika 58. FTIR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 1 mas. % nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Izostanak pikova koji povezanih sa hidroksilnim grupama polikarbonatnog diola i produživača lanca (na 3600 cm<sup>-1</sup>), kao i NCO grupa iz heksametilen diizocijanata (na 2300 cm<sup>-1</sup>) ukazuje na to da je došlo do potpune konverzije NCO i OH grupa u uretanske grupe, i da prisustvo nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nema negativan uticaj na taj proces. Svi sintetisani uzorci (slika 57, 58 i slike 82, 83 i 84 u prilogu) pokazuju apsorpcioni pik u oblasti talasnih brojeva 3314-3320 cm<sup>-1</sup> koji odgovara istežanjima NH grupe, kombinovano sa vodoničnim vezama. Intenzitet ovog pika raste za uzorke sa malim udelom hidrofilnih nanočestica punila (0,5 i 1 mas. % nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), u odnosu na uzorak bez dodatog punila, pa se može pretpostaviti da je kod ovih uzoraka došlo do formiranja dodatnih vodoničnih veza. Kod ostalih uzoraka, sa većim udelom hidrofilnih nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,0 i 3,0 mas. %, slike 82 i 83 u prilogu), kao i za uzorak sa udelom 1,0 mas. % hidrofobnih nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (slika 84 u prilogu), intenzitet ovog pika je isti ili niži u odnosu na uzorak bez dodatog punila, verovatno zbog redukovane disperzije čestica punila i stvaranja agregata, pri čemu se ne formiraju dodatne vodonične veze i dolazi do smanjenja fazne

separacije. Takođe, svi nanokompoziti na osnovu alifatičnog poliuretana i čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokazuju odsustvo pika u oblasti  $3640\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na istežanja slobodnih -NH grupa [174]. Dvostruki apsorpcioni pik koji se kod svih uzoraka javlja na  $2919\text{-}2934$  i  $2850\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$  odgovara apsorpcionom piku polikarbonatnih diola i asimetričnim i simetričnim istežanjima - $\text{CH}_2$  grupa. Karakteristična oblast talasnih brojeva od  $1600$  do  $1850\text{ cm}^{-1}$  odgovara istežajućim vibracijama karbonilne grupe. Još jedan karakterističan apsorpcioni pik, detektovan za sve uzorke na  $1236$  do  $1238\text{ cm}^{-1}$ , potiče od polikarbonatnog diola i odgovara asimetričnim istežanjima C-O-C grupe. Zapažen je porast intenziteta ovog pika za uzorke sa udelom hidrofobnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , do 2 mas. %, što je posledica njihove interakcije sa mekim segmentima poliuretana, i verovatno dobre disperzije nanočestica punila. Apсорpcioni pikovi koji se pojavljuju od  $730$  do  $933\text{ cm}^{-1}$ , pripadaju istežanju Al-O i Al-O-C veza.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 7 (poglavljje 3.2.1), može se uočiti da indeks vodoničnih veza (*IVV*), izračunat na osnovu rezultata dobijenih FT-IR analize, primenom jednačine 8, povećava za uzorke sa 0,5 mas. % udelom nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u odnosu na čisti uzorak (sa 80,5 na 83,5 %). Daljim povećanjem udela nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,0; 2,0 i 3,0 mas. %) dolazi do opadanja vrednosti indeksa vodoničnih veza, *IVV* (na 75,4; 65,6 i 60,2 %, redom). Ovakvi rezultati su u skladu sa dobijenim rezultatima za mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanometarskih čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (poglavljje 4.3.6). Pretpostavlja se da je pozitivan efekat dodatka manjih količina nanopunila na vrednost indeksa vodoničnih veza, rezultat ravnomerne distribucije nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u poliuretanskoj matrici, potvrđujući odsustvo aglomerata, koji bi doveli do pogoršanja indeksa vodoničnih veza.

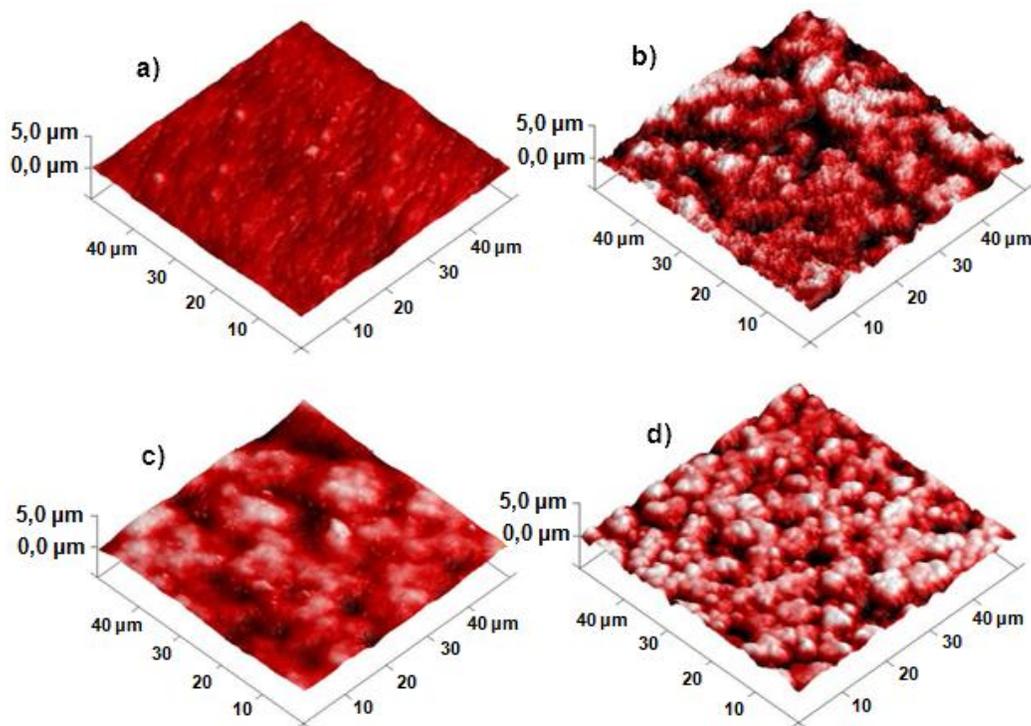
#### **4.3.2. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ primenom mikroskopije atomskih sila**

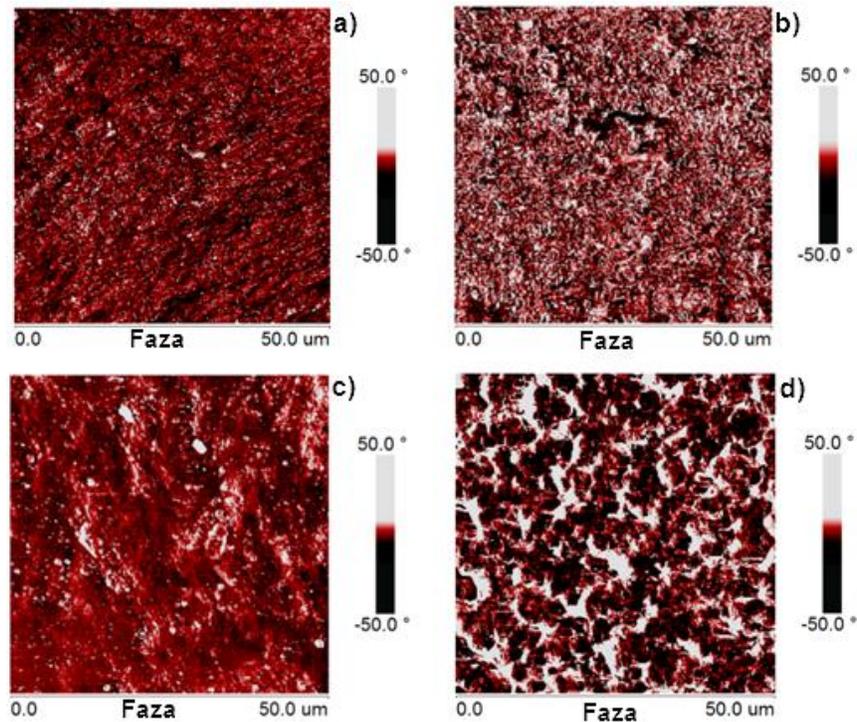
Mikroskopija atomskih sila (MAS) je analiza čijom primenom su dobijeni podaci o površini hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitih udela nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ukupna ispitivana površina uzorka, standardna devijacija za ispitivanu površinu ( $R_q$ ), visina tvrdih segmenata određena u centru ispitivane površine uzorka ( $R_a$ ) i faktor hrapavosti ( $R_{max}$ ). Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 17 i na slikama 59 i 60 za ispitivanu površinu uzorka  $50 \times 50\ \mu\text{m}$ .

Tabla 17. Karakteristike površine (50 x 50  $\mu\text{m}$ ) uzoraka alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mikrometarskih dimenzija: 0,0; 0,5; 2,0 i 3,0 mas. %.

Oznaka uzorka	Ukupna površina [ $\mu\text{m}^2$ ]	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]	$R_{\text{max}}$ [nm]
PU-T5651-0,0	2511	118	93	1024
PU-T5651-0,5% AluC	2773	337	265	2404
PU-T5651-2,0% AluC	2552	247	203	1442
PU-T5651-3,0% AluC	3013	418	347	2894

Na osnovu rezultata dobijenih mikroskopijom atomskih sila (MAS), uočena je razlika u površinskoj topografiji između čistog uzorka i nanokompozita sa različitim udelom hidrofilnih čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Oba snimka (3D i 2D) pokazuju da svi uzorci nanokompozita imaju hrapaviju površinu i da je uzorak bez dodatka nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  najhomogeniji. Uzorak sa 0,5 mas. % hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ima najhrapaviju površinu (svi parametri hrapavosti su veći u odnosu na uzorak bez dodatog punila, tabela 17).

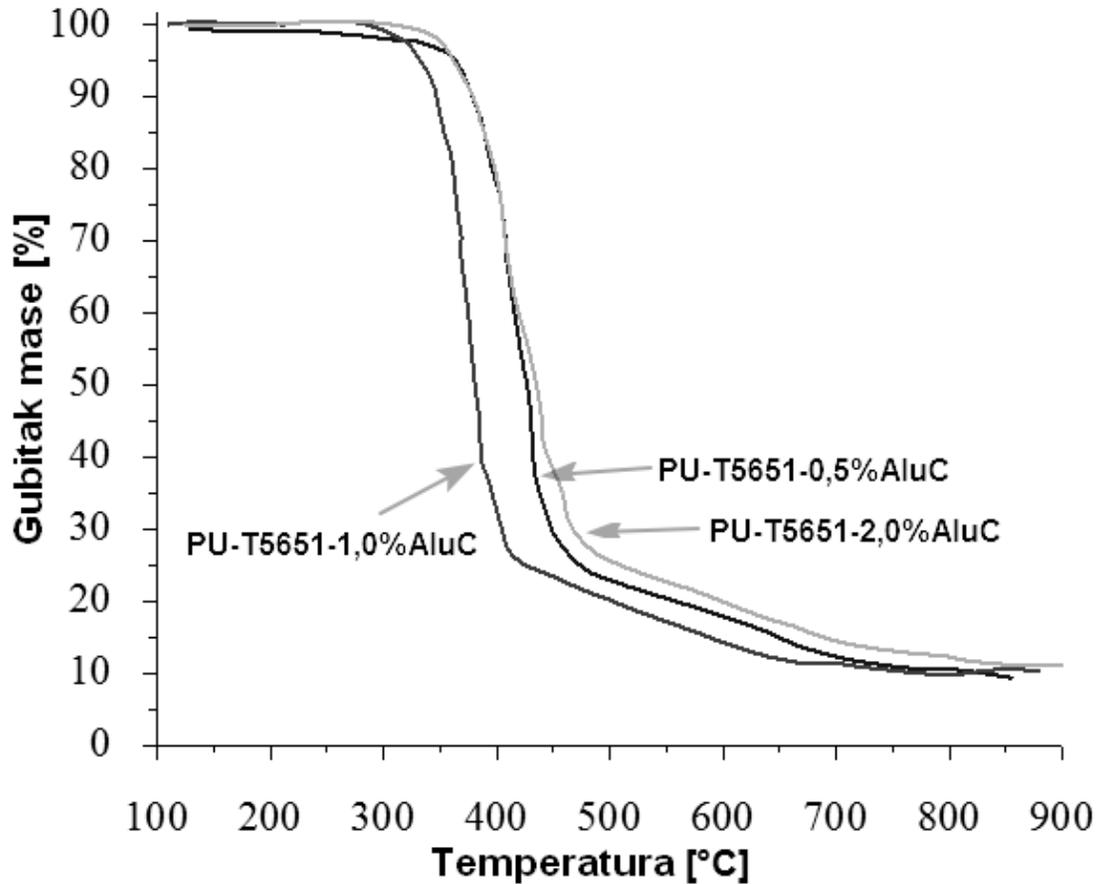
Slika 59. Snimci površine (50 x 50  $\mu\text{m}$ ) alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čestica nanometarskih dimenzija: a) 0; b) 0,5; c) 2 i d) 3 mas. %, snimljenih MAS metodom u prekidajućem načinu rada (visinska skala iznosi 5  $\mu\text{m}$ ).



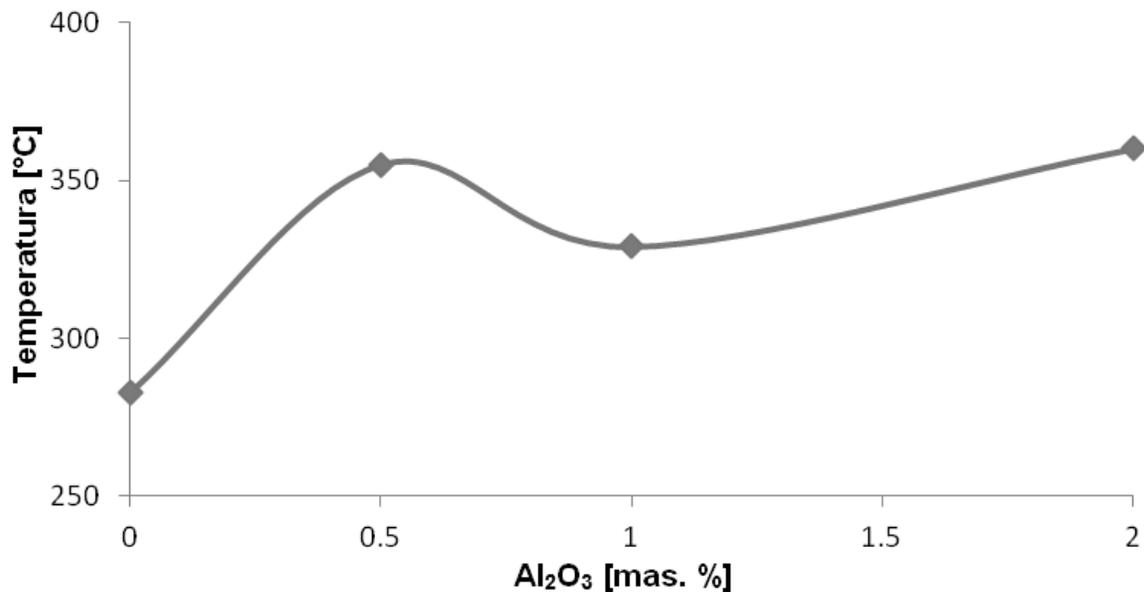
Slika 60. Snimci površine (50 x 50  $\mu\text{m}$ ) alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čestica nanometarskih dimenzija: a) 0,0; b) 1,0; c) 2,0 i d) 3,0 mas. %, dobijenih metodom mikroskopije atomskih sila (MAS) u prekidajućem režimu, pri stalnoj fazi.

#### 4.3.3. Uticaj nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ na termička svojstva sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana

Za određivanje uticaja nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na termička svojstva dobijenih hibridnih materijala korišćena je termogravimetrijska analiza. TG krive sintetisanih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitih udela hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5; 1,0 i 2,0 mas. %) prikazane su na slici 61. Dobijeni rezultati termogravimetrijske analize pokazuju da svi sintetisani uzorci poseduju visoku termičku otpornost (višu od 300  $^{\circ}\text{C}$ ), sa registrovanim gubitkom mase manjim od 5 mas. %. Povećanje udela nanočestica aluminijum(III)oksida značajno poboljšava termičku stabilnost dobijenih nanokompozita. Naime, detektovane temperature početka razgradnje (onset temperature,  $T_{\text{onset}}$ ) nanokompozita na osnovu alifatičnih poliuretana i hidrofilnih čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se značajno pomeraju na više vrednosti u odnosu na  $T_{\text{onset}}$  uzorka bez dodatka punila, koja je registrovana na 286  $^{\circ}\text{C}$  (poglavlje 4.1.4). Dodatak nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5; 1,0 i 2,0 mas. %) povećava vrednosti onset temperature na 375, 348 i 380  $^{\circ}\text{C}$ , redom (Slika 62).



Slika 61. Termogravimetrijske krive hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

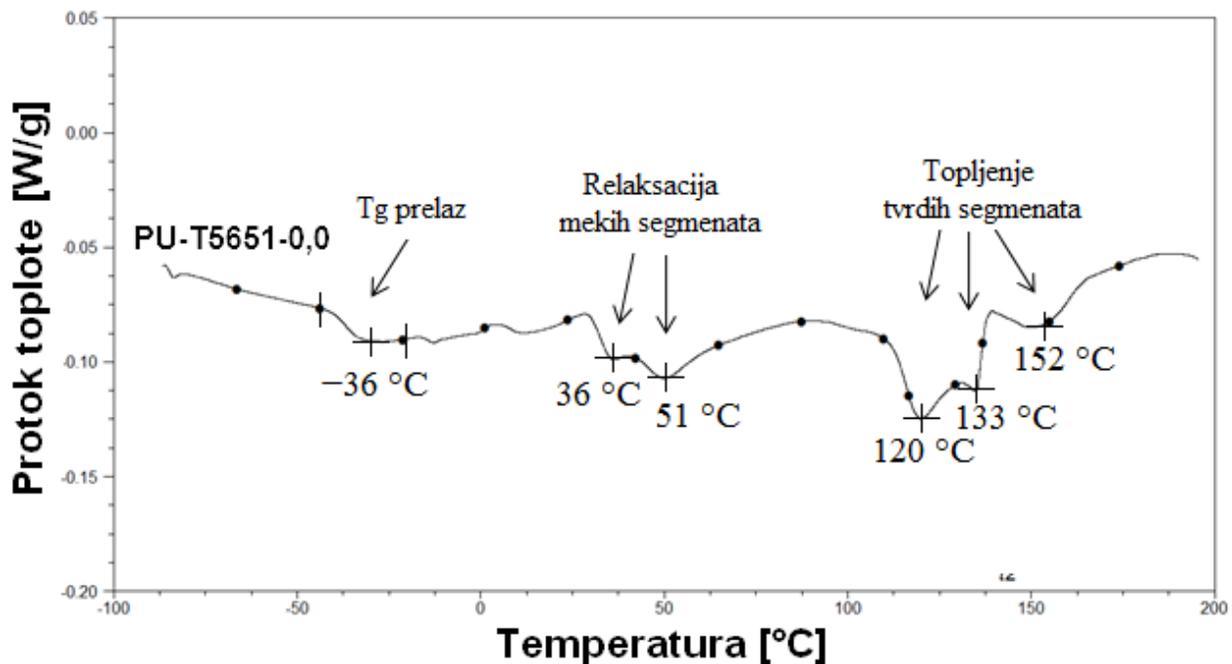


Slika 62. Šematski prikaz promene onset temperature u zavisnosti od udela hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.3.4. Analiza hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije

Na slici 63 prikazana je DSC kriva nemodifikovanog poliuretanskog termoplastičnog materijala, na kojoj su uočene oblast prelaska u staklasto stanje, relaksacija amorfne faze (mekih domena) i topljenje tvrdih segmenata (raskidanje fizičkih čvorova mreže).

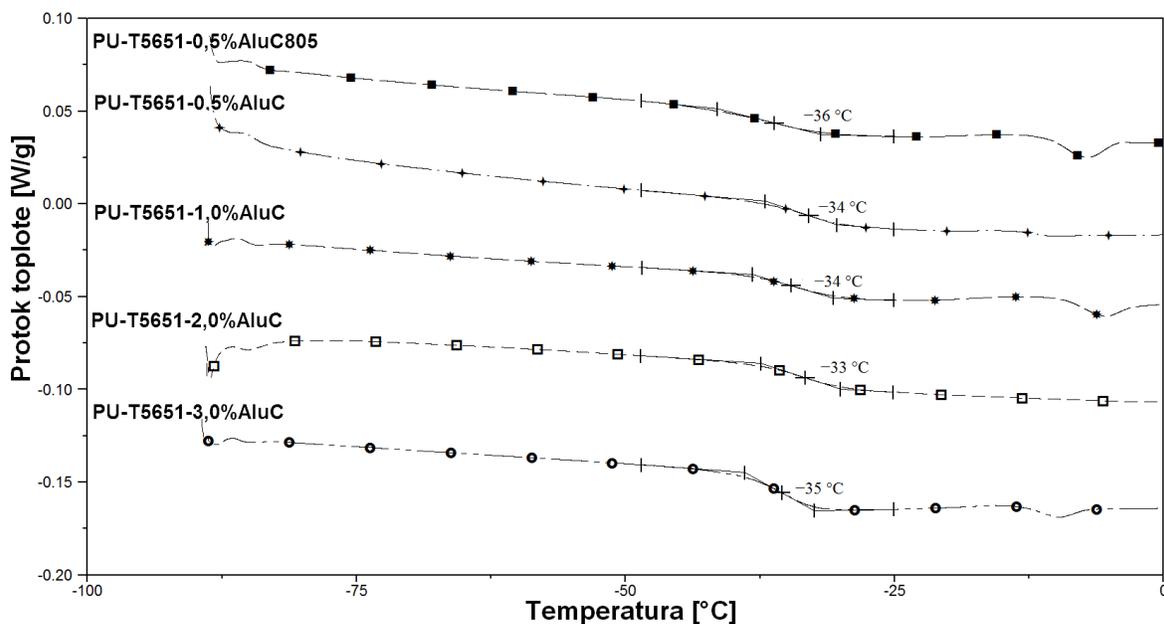
Na osnovu DSC rezultata, određena je temperatura prelaska u staklasto stanje,  $T_g$ , čistog poliuretanskog termoplastičnog materijala ( $-36^\circ\text{C}$ ). Relaksacija amorfne faze se odvija u temperaturnom intervalu od  $30^\circ\text{C}$  do  $70^\circ\text{C}$ , sa registrovanim temperaturama dva entotermna pika vezana za relaksacione promene polikarbonatnih lanaca na  $36^\circ\text{C}$  i  $51^\circ\text{C}$ , redom. Ukupna entalpija relaksacije mekih domena nemodifikovanog PU elastomera (uzorka oznake PU-T5651-0,00),  $\Delta H_{\text{rel}}$ , iznosi  $15,1 \text{ J/g}$ . Proces topljenja tvrdih segmenata (raskidanja vodoničnih veza) strukturiranog poliuretanskog elastomera počinje iznad  $100^\circ\text{C}$  i sastoji se od tri visokotemperaturna endoterma [ $176, 177$ ] čije su temperature minimuma pikova registrovane na  $120^\circ\text{C}$ ,  $133^\circ\text{C}$  i  $152^\circ\text{C}$ , redom. Entalpija topljenja,  $\Delta H_{\text{top}}$ , nemodifikovanog segmentiranog poliuretana na osnovu polikarbonatnog diola iznosi  $28,8 \text{ J/g}$ .



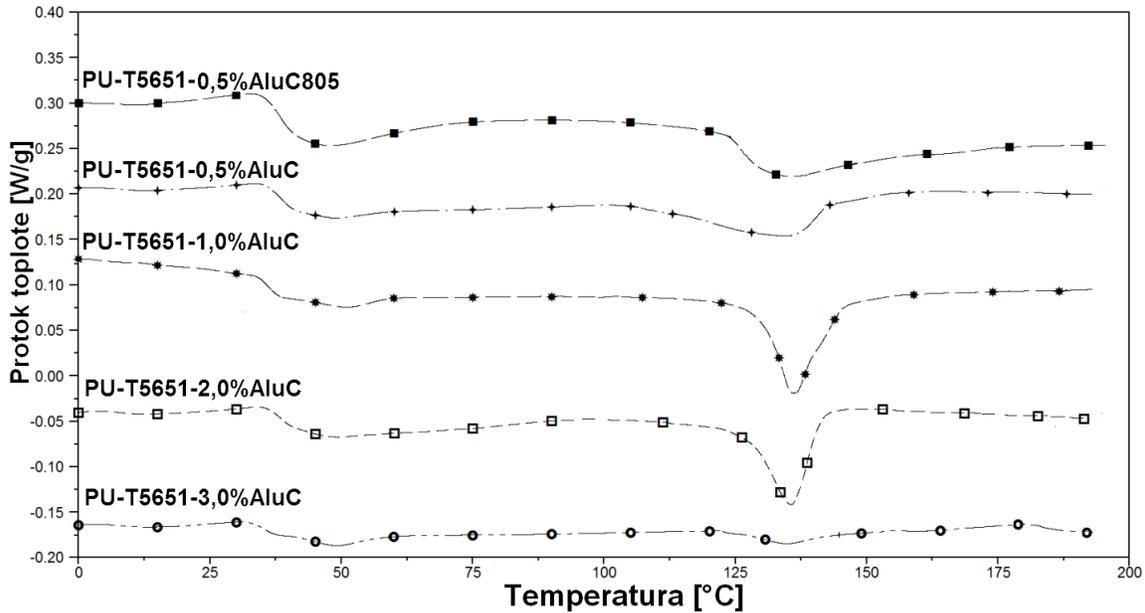
Slika 63. DSC kriva nemodifikovanog poliuretanskog termoplastičnog materijala (oznaka uzorka PU-T5651-0,0).

Radi detaljnijeg i preglednijeg predstavljanja DSC rezultata, na slikama 64 i 65 su prikazane DSC krive u temperaturnom opsegu od  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , na kojima je jasno registrovana oblast temperature prelaska u staklasto stanje poliuretanskih hibridnih materijala, i u temperaturnom intervalu od  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , u kojem su uočene toplotne promene vezane za relaksaciju lanaca polikarbonatnih diola i topljenje tvrdih segmenata sačinjenih od izocijanatne komponente i produživača lanca.

Na osnovu slike 64, može se zaključiti da dodatak hidrofilnih ili hidrofobnih nanočestica aluminijum(III)oksida (Alu C ili Alu C 805) u složen poliuretanski sistem na osnovu polikarbonatnih diola nije značajno uticao na promenu vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje u odnosu na isti parametar za nemodifikovani poliuretanski elastomer.  $T_g$  vrednosti svih uzoraka su slične i registrovane u temperaturnom opsegu od  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dobijeni rezultati su u skladu sa očekivanjima, jer na temperaturu prelaska u staklasto stanje segmentiranih termoplastičnih elastomera utiče samo molska masa makrodiole komponente (alifatičnog polikarbonatnog diola) [40]. Na slici 65 su prikazane DSC krive dobijene serije poliuretanskih hibridnih materijala, u temperaturnom intervalu od  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , u kome su uočene oblasti relaksacije amorfne faze i topljenje tvrdih domena hibridnih elastomera. Temperatura relaksacije,  $T_{rel}$ , entalpija relaksacije,  $\Delta H_{rel}$ , temperatura i entalpija topljenja tvrdih segmenata,  $T_{top}$ , i  $\Delta H_{top}$ , su dati u tabeli 18.



Slika 64. Oblast temperature prelaska u staklasto stanje na DSC krivama dobijenih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Slika 65. DSC krive dobijenih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na kojima su uočene oblasti relaksacije amorfne faze i topljenja tvrdih demena.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 65 i datih u tabeli 18, može se uočiti da dodatak i hidrofилnih i hidrofobnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočestica nema efekta na promenu temperaturnog intervala u kojem je uočena relaksacija amorfne faze, ali utiče na promenu odigravanja njenog mehanizma. Naime, na DSC krivama poliuretanskih nanokompozita, uočeno je da se javlja samo jedan endotermni pik u temperaturnoj oblasti od 30 °C do 70 °C, koji odgovara relaksaciji lanaca alifatičnog polikarbonatnog diola. Temperatura minimuma ovog endoterma, za sve hibridne elastomere na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se nalazi u temperaturnom intervalu od 45 °C do 49 °C. Registrovano je smanjenje vrednosti entalpije relaksacije usled dodatka hidrofилnih nanočestica aluminijum(III)oksida, sa 15,1 J/g za nemodifikovan elastomer do 4,2 J/g za uzorak koji sadrži 3 mas. % Alu C čestica. Na osnovu toga, može se pretpostaviti da je, usled prisustva ovog nanopunila, došlo do interakcije između lanaca polikarbonatnog diola u difuznoj oblasti između mekih i tvrdih segmenata, i da je na taj način, povećan stepen mešanja faza. Nasuprot tome, modifikacija segmentiranih poliuretana hidrofobnim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  punilom utiče na povećanje  $\Delta H_{rel}$ , čije vrednosti iznose 22,2 J/g i 19,8 J/g za poliuretanske uzorke oznaka PU-T5651-0,5%Alu805 i PU-T5651-1,0%Alu805, redom, što ukazuje da njihovo prisustvo otežava proces relaksacije meke faze.

Tabela 18. DSC podaci o registrovanoj relaksaciji amorfne faze (*MS*) i topljenju tvrdih segmenata (*TS*) dobijenih poliuretanskih nanokompozita sa različitim udelima hidrofilnih ili hidrofobnih nanočestica aluminijum(III)oksida.

Oznaka uzorka	Relaksacija amorfne faze, <i>MS</i>		Topljenje, <i>TS</i>	
	$T_{rel}$ , [°C]	$\Delta H_{rel}$ [J/g]	$T_{top}$ , [°C]	$\Delta H_{top}$ [J/g]
PU-T5651-0,0%	36 i 51	15,1	120 , 133 i 152	28,8
PU-T5651-0,5% Alu805	45	22,2	134	13,8
PU-T5651-0,5% AluC	46	14,4	135	11,7
PU-T5651-1,0% Alu805	49	19,8	134	12,9
PU-T5651-1,0% AluC	49	6,9	134	10,1
PU-T5651-2,0% AluC	47	6,3	133	8,8
PU-T5651-3,0% AluC	48	4,2	132	2,6

Dodatak hidrofilnih ili hidrofobnih  $Al_2O_3$  nanočestica utiče na mehanizam topljenja tvrdih segmenata, *TS*, tj. na uniformnost ovog fizičkog procesa. Naime, sa slike 65 može se uočiti da je raskidanje vodoničnih veza u nanokompozitima na osnovu alifatičnih poliuretana i čestica  $Al_2O_3$ , okarakterisano jednim visokotemperaturnim endotermom, za razliku od mehanizma topljenja tvrdih segmenata čistog uzorka, koji je predstavljen sa tri visokotemperaturna endotermna pika (slika 63). Temperature maksimalne brzine topljenja ne zavise značajno od udela i prirode nanočestica aluminijum(III)oksida, i registrovane su na oko  $134 \pm 2$  °C. Entalpija topljenja tvrdih segmenata,  $\Delta H_{top}$ , opada porastom udela nanočestica aluminijum(III)oksida (tabela 18), na osnovu čega se može zaključiti da prisustvo punila utiče na smanjenje stepena uređenosti blokova tvrdih segmenata, koje ukazuje da nije došlo do obrazovanja značajnih dodatnih vodoničnih veza u uretanskim grupama dobijenih poliuretanskih hibridnih materijala. Opisano zapažanje je u skladu sa dobijenim rezultatima o uticaju  $Al_2O_3$  nanočestica na toplotno ponašanje drugih segmentiranih poliuretanskih sistema [97].

#### 4.3.5. Određivanje toplotne provodljivosti hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fenomen prenosa toplote kroz polimerne nanokompozite zavisi od polimerne matrice, ali i od nanopunila [178]. Ravnomerna raspodela nanočestica, njihova veličina, oblik i površina veoma utiču na toplotnu provodljivost polimerne matrice [179]. Radi ispitivanja potencijalne primene dobijenih poliuretanskih nanokompozita kao izolacionih materijala, predložen je postupak za određivanje toplotne provodljivosti elastomernih hibridnih materijala (indirektno pomoću određivanja njihove termičke otpornosti), primenom DSC podataka.

U cilju određivanja termičke otpornosti,  $R$ , sintetisanih poliuretanskih nanokompozita primenom DSC podataka, neophodno je da su vrednosti  $Q$ ,  $S$  i  $\Delta T$  u jednačini (11) konstantne:

$$Q = K \cdot S \cdot \Delta T \quad (11)$$

gde su:

$Q$  - količina toplote (fluks),  $K$ - koeficijent prenosa toplote koji se sastoji od svih otpornosti koji se javljaju pri prenosu toplote sa DSC termopara na laurinsku kiselinu (za kalibraciju),  $S$ - površina razmene toplote i  $\Delta T$ -temperaturna razlika.

Pri konstantnoj masi laurinske kiseline u DSC čunićima za vreme procesa kalibracije, ne javlja se promena toplotnog fluksa. U ovom slučaju, neophodno je da se dovede ista količina toplote za topljenje. Površina za razmenu, i dinamička temperaturna razlika su konstantne za vreme trajanja DSC analize. Na ovaj način, može se zaključiti da će termička otpornost poliuretanskog elastomera postavljenog između čunića sa laurinskom kiselinom i površine DSC termopara jedino zavisiti od latentne toplote topljenja elastomernih materijala,  $Q_{lat}$  (jednačina 12) [15, 180].

$$Q_{lat} = f(R) \quad (12)$$

Kao što je poznato, termička otpornost,  $R$ , se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$R = \frac{d}{\lambda} \quad (13)$$

gde su:

$d$  - debljina materijala i  $\lambda$  - koeficijent toplotne provodljivosti dobijenih poliuretanskih nanokompozita.

Merenjem latentne toplote topljenja materijala poznate termičke provodljivosti i debljine (indirektno, merenjem  $R$  vrednosti iz jednačine (13)), moguće je dobiti kalibracionu krivu metodom najmanjih kvadrata. Jednačina 14, čiji su parametri dobijeni fitovanjem, je izvedena iz jednačine (12):

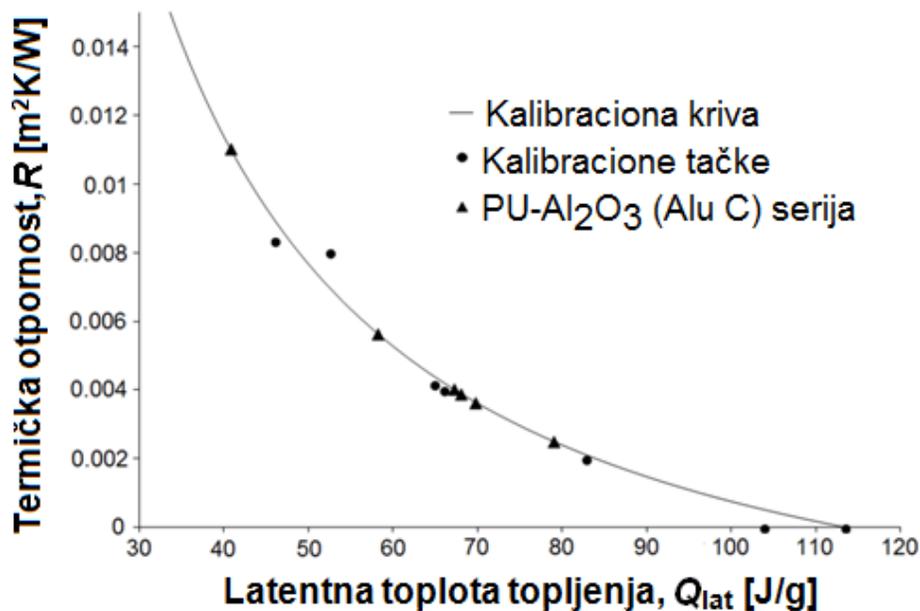
$$R = \frac{s}{Q_{lat}} - R_t \quad (14)$$

gde su:

$s$  - novi parametar ( $s=S\Delta T$ ) i  $R_t$  - konstantan parametar prenosa toplote, koji predstavlja sumu otpornosti prenosu toplote sa DSC instrumenta na materijal i sa materijala na DSC čunić.

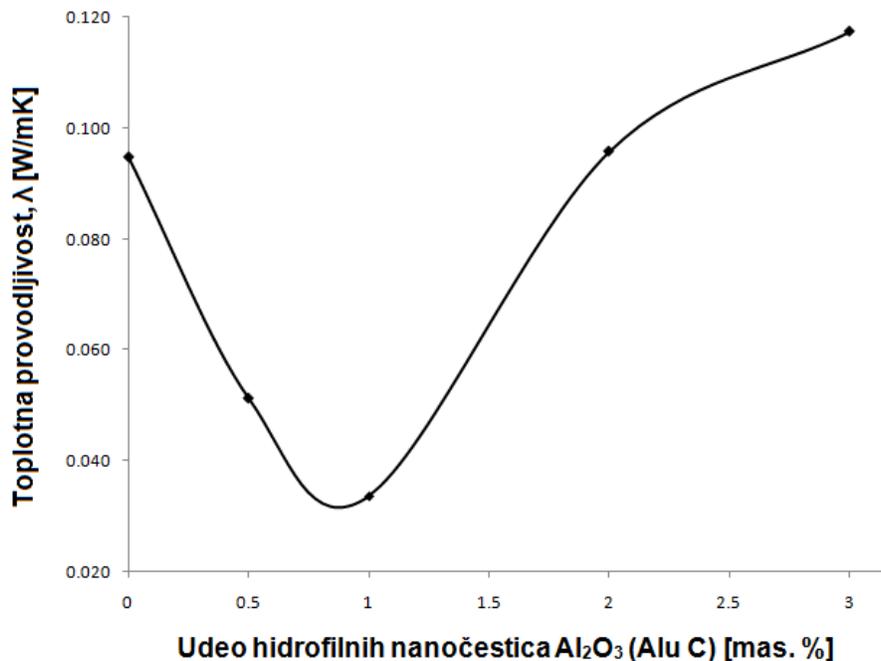
Na slici 66 prikazana je kalibraciona kriva dobijena opisanom metodom, kao i zavisnost latentne toplote topljenja poliuretanskih elastomera modifikovanih hidrofilnim nanočesticama aluminijum(III)oksida. Dobijen je visok koeficijent determinacije ( $R^2= 0,976$ ), koji potvrđuje primenljivost predloženog postupka za određivanje toplotne provodljivosti strukturiranih hibridnih materijala na osnovu DSC podataka koristeći jednačinu (15), poznavajući parametre  $d$ ,  $s$  i  $R_t$ , i merenjem  $Q_{lat}$ :

$$\lambda = d / \left( \frac{s}{Q_{lat}} - R_t \right) \quad (15)$$



Slika 66. Zavisnost toplotne provodljivosti od detektovane latentne toplote topljenja dobijenih poliuretanskih hibridnih materijala sa različitim udelom hidrofilnih čestica  $Al_2O_3$ .

Slika 67 pokazuje zavisnost izračunate toplotne provodljivosti poliuretanskih hibridnih materijala od udela hidrofilnih nanočestica aluminijum(III)oksida. Na osnovu slike 67, može se uočiti da prisustvo malog sadržaja hidrofilnih nanočestica Alu C (0,5 i 1 mas. %) pozitivno utiče na poboljšanje izolacionih svojstava poliuretana ( $\lambda$  vrednost opada sa 0,095 za nemodifikovan poliuretan do 0,051 i 0,034 W/mK za uzorke PU-0,5 i PU-1, redom). Najlošija izolaciona svojstva poseduje hibridni materijal sa 3 mas. % hidrofilnih nanočestica aluminijum(III)oksida, čija je vrednost toplotne provodljivosti najveća i iznosi 0,117 W/mK. Prisustvo hidrofobnih Alu C 805 čestica, takođe, ima pozitivan uticaj na poboljšanje izolacionih karakteristika poliuretanskih nanokompozita. Naime, toplotna provodljivost poliuretanskih nanokompozita sa hidrofobnim punilom Alu C 805 je manja u odnosu na toplotnu provodljivost nemodifikovanog elastomera, i  $\lambda$  vrednosti za uzorke oznaka PU-T5651-0,5%AluC805 i PU-T5651-1,0%AluC805 iznose: 0,072 W/mK i 0,065 W/mK, redom. Na osnovu poređenja vrednosti parametra toplotne provodljivosti poliuretanskih nanokompozita koji sadrže  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočestice različite prirode i površine, ali istog udela (0,5 i 1 mas. %), može se zaključiti da prisustvo hidrofobnog punila aluminijum(III)oksida punila utiče na smanjenje izolacionih svojstava poliuretanskih hibrida (porast  $\lambda$  vrednosti u odnosu na  $\lambda$  vrednosti poliuretanskih hibridnih materijala modifikovanim sa hidrofilnim Alu C česticama istog masenog udela).



Slika 67. Zavisnost toplotne provodljivosti poliuretanskih nanokompozita od udela hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.3.6. Mehanička svojstva hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$

Podaci dobijeni nakon ispitivanja mehaničkih svojstava nemodifikovanog alifatičnog poliuretana, kao i uzoraka nanokompozita sa 0,5; 1,0; 2,0 i 3,0 mas. %, hidrofilnih čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (vrednosti zatezne čvrstoće, maksimalnog izduženja i Jungovog modula elastičnosti) su dati u tabeli 19.

Tabela 19. Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu poliuretana i različitog udela hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alu C).

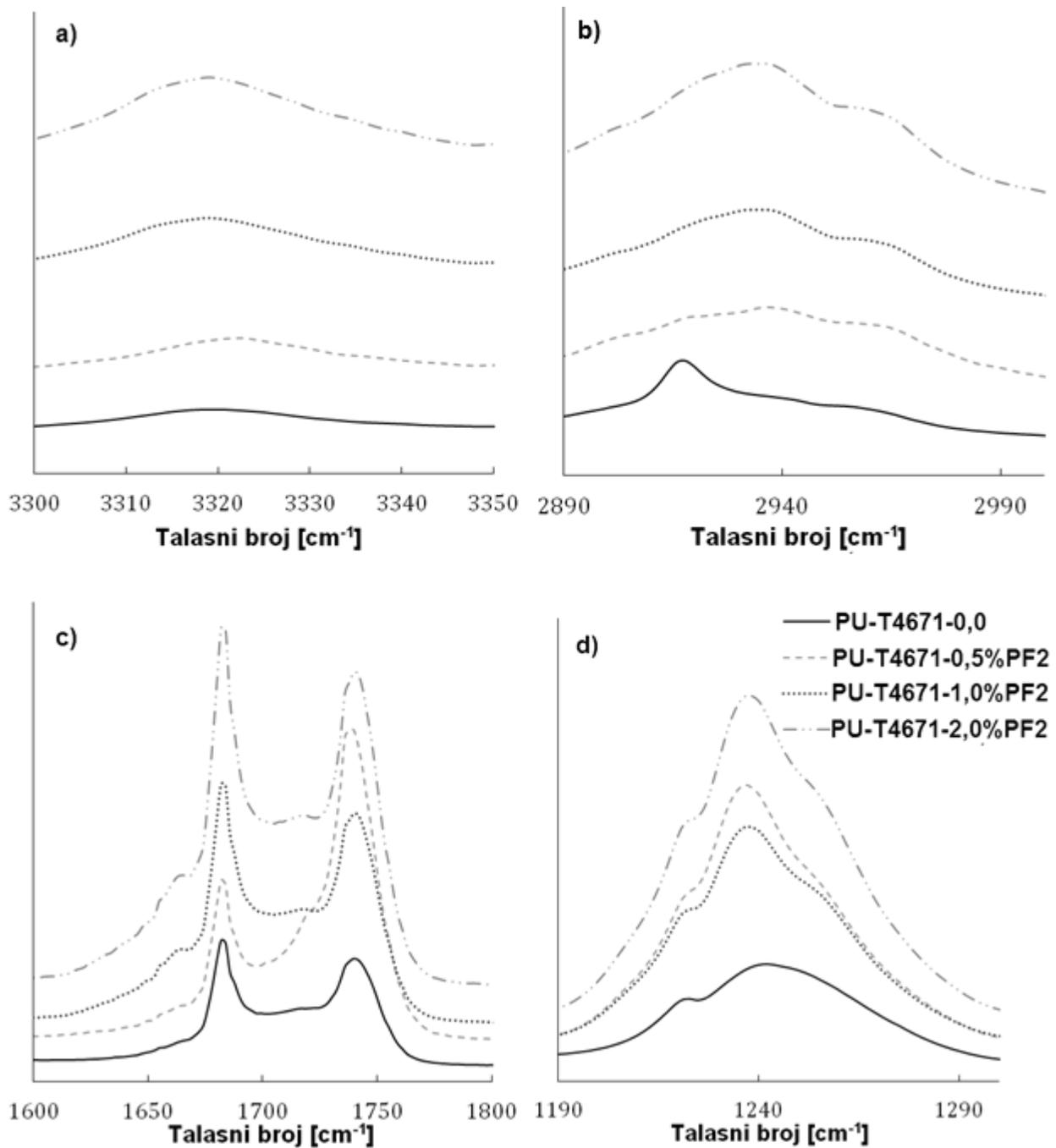
Oznaka uzorka	Zatezna čvrstoća $\sigma$ [MPa]	Modul elastičnosti $E$ [%]	Najveće izduženje $A_{\text{maks}}$ [%]
PU-T5651-0,0	41,58	53,38	450
PU-T5651-0,5% AluC	50,11	54,28	462
PU-T5651-1,0% AluC	28,5	70,25	325
PU-T5651-2,0% AluC	12,94	19,28	275
PU-T5651-3,0% AluC	7,97	10,39	175

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 19, može se uočiti da prisustvo male količine hidrofilnih nanočestica aluminijum(III)oksida (0,5 mas. %) utiče na poboljšanje vrednosti mehaničkih karakteristika, zatezne čvrstoće (sa 41,58 na 50,11 MPa), modula elastičnosti (sa 53,38 na 54,28 %), i maksimalnog izduženja (sa 450 na 462 %), sintetisanih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , u odnosu na čisti uzorak, bez dodatka nanočestica punila. Kod svih ostalih uzoraka (sa udelom 1,0; 2,0 i 3,0 mas. % hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) došlo do drastičnog opadanja vrednosti mehaničkih svojstava, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za indeks vodoničnih veza *IVV* (poglavlje 4.3.1).

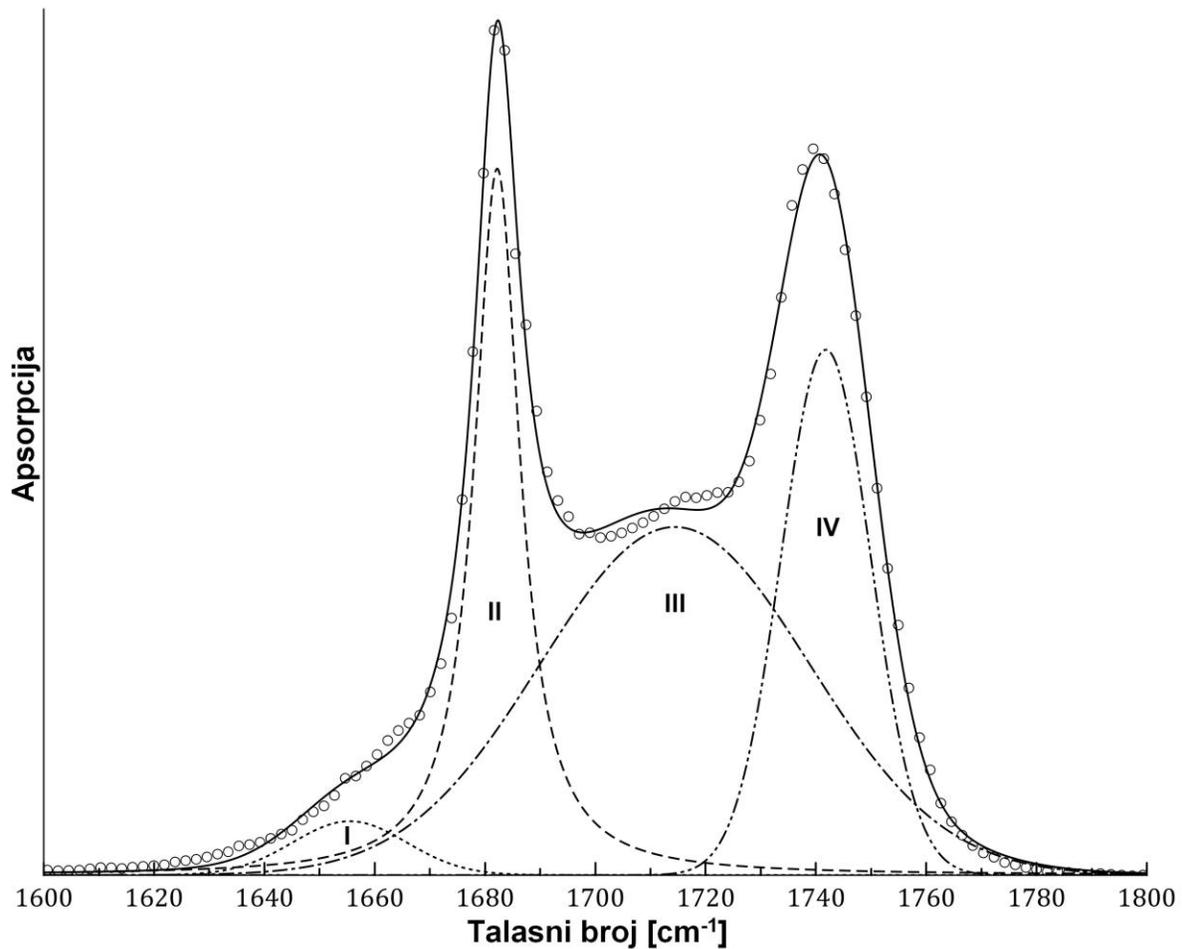
#### **4.4. Hibridni materijali dobijeni na osnovu poliuretana i neorganskih čestica titan(IV)oksida nanometarskih dimenzija**

##### **4.4.1. Hemijska struktura hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica TiO<sub>2</sub>**

Uticaj nanočestica TiO<sub>2</sub> na strukturu dobijenih nanokompozita i formiranje vodoničnih veza proučavan je Infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovim transformacijama (FT-IR). Na slici 68 su prikazane karakteristične oblasti povezane sa vodoničnim vezama vezanim karbonilnim i amino grupama kao i slobodnim amino i karbonilnim grupama. Apsorpciona oblast registrovana između 3300 cm<sup>-1</sup> i 3350 cm<sup>-1</sup> (slika 68a), odgovara istezanju vodoničnih veza amino grupa. Povećanje intenziteta pika kod uzoraka sa većim udjelom TiO<sub>2</sub> nanočestica u odnosu na uzorak bez punila ukazuje na dobru disperziju TiO<sub>2</sub> nanočestica koja rezultuje stvaranjem dodatnih vodoničnih veza i utiče na povećanje fazne separacije. Pik polikarbonatnih diola, odnosno, asimetrična i simetrična istezanja -CH<sub>2</sub> grupa odgovaraju oblasti talasnih brojeva od 2890 cm<sup>-1</sup> to 3000 cm<sup>-1</sup> (slika 68b). Oblast talasnih brojeva detektovana od 1600 cm<sup>-1</sup> to 1800 cm<sup>-1</sup> (slika 68c), pripada karbonilnoj grupi, čijim detaljnim proučavanjem je moguće dobiti značajne podatke o formiranju dodatnih vodoničnih veza. Intenzitet apsorpcionog pika registrovanog u oblasti talasnih brojeva od 1190 cm<sup>-1</sup> do 1300 cm<sup>-1</sup> (slika 68d), pripisan asimetričnim istezanjima C-O-C grupa, raste u prisustvu TiO<sub>2</sub> nanočestica, najverovatnije usled postignutih interakcija između meke faze i homogeno dispergovanih čestica punila [181]. Uticaj nanočestica TiO<sub>2</sub> na faznu separaciju dobijenih poliuretanskih hibridnih materijala proučavan je Gausovim transformacijama apsorpcionih pikova dobijenih dekonvolucijom karbonilne grupe. Na slici 69 prikazan je primer dokovolucije apsorpcione oblasti karbonilne grupe, za uzorak sa 1 mas. % nanočestica TiO<sub>2</sub>, oznake PU-T4671-1%PF2. Tri apsorpciona pika karbonilne grupe dobijena dekonvolucijom, registrovana na 1655, 1682 i 1715 cm<sup>-1</sup> i označena kao I, II i III na slici 69 potiču od vodoničnih veza karbonilne grupe (u mekim segmentima, u sredeanim tvrdim segmentima i u amorfim konformacijama, redom). Četvrti pik (označen brojem IV na slici 69) je detektovan nakon dekonvolucije na talasnom broju od 1742 cm<sup>-1</sup>, i pripada slobodnim karbonilnim grupama alifatičnog karbonata.



Slika 68. FT-IR apsorpcione trake karakterističnih oblasti sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica TiO<sub>2</sub>.

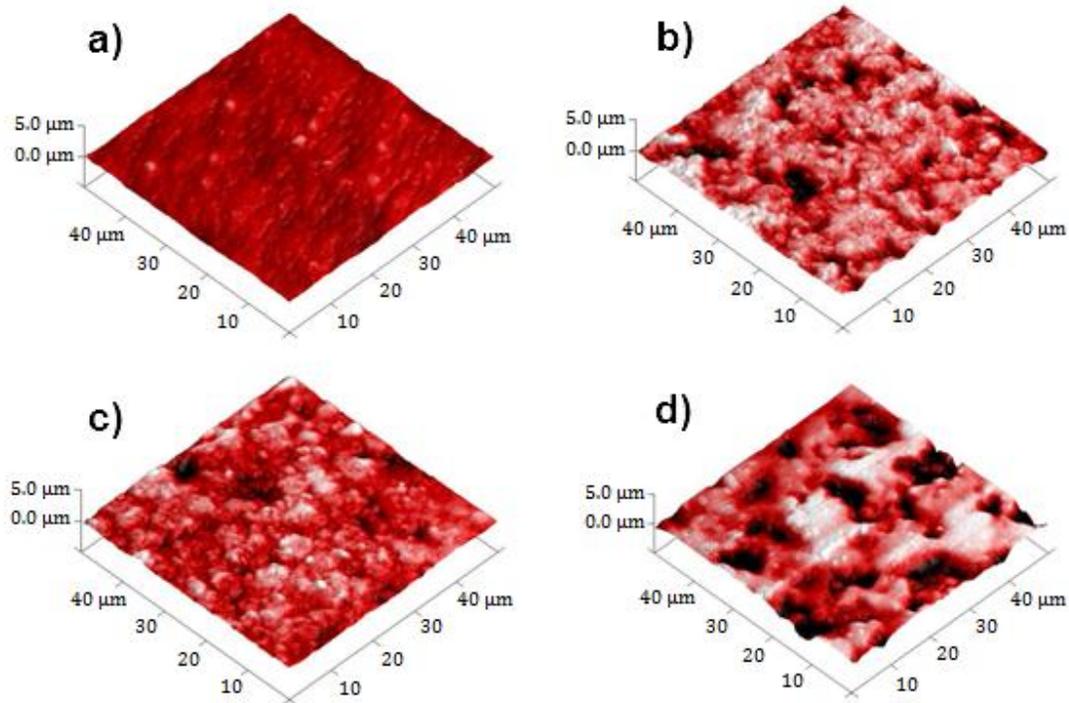


Slika 69. Dekonvolvisana apsorpciona oblast karbonilne grupe nanokompozita na osnovu poliuretana i 1mas. % čestica  $\text{TiO}_2$ .

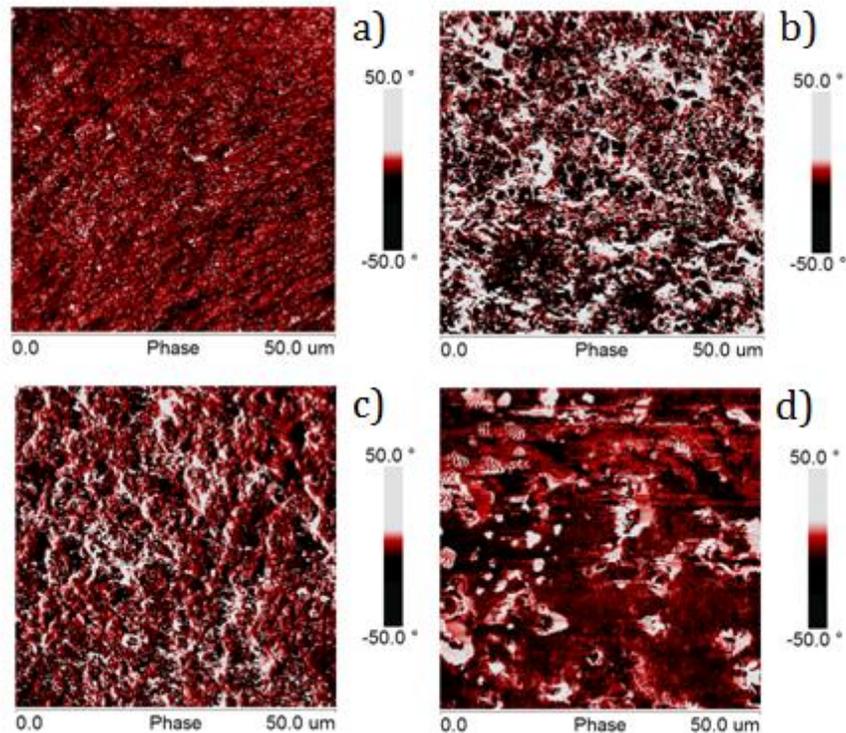
Vrednosti indeksa vodoničnih veza, *IVV*, date u tabeli 7 (poglavlje 3.2.1) za sve pripremljene poliuretanske elastomere sa različitim udelom  $\text{TiO}_2$ , dobijene primenom jednačine 8, na osnovu izračunatih površina apsorpcionih traka u oblasti karbonilne grupe. Iz rezultata prikazanih u tabeli 7 može se uočiti da indeks vodoničnih veza (*IVV*) raste sa porastom udela nanočestica titan(IV)oksida sa 72.4 % za uzorak bez dodatka punila do 83.5 % za elastomer sa 2 mas. % udelom  $\text{TiO}_2$ . Može se pretpostaviti da je pozitivan efekat dodatka nanopunila na vrednost indeksa vodoničnih veza, rezultat ravnomerne distribucije nanočestica  $\text{TiO}_2$  u poliuretanskoj matrici, potvrđujući odsustvo aglomerata, koji bi doveli do pogoršanja indeksa vodoničnih veza.

#### 4.4.2. Analiza strukture hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica TiO<sub>2</sub> primenom mikroskopije atomskih sila

Topografija površine i heterogenost reljefa na nanometarskom i mikrometarskom nivou pripremljenih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica TiO<sub>2</sub>, proučavana je metodom mikroskopije atomskih sila (MAS), u prekidajućem režimu. Skenirane su površine od 1 x 1 μm<sup>2</sup> do 50 x 50 μm<sup>2</sup>. Na slikama 70 i 71 su prikazane karakteristike površine 50 x 50 μm<sup>2</sup> nanokompozita sa različitim udelom punila (0,0; 0,5; 1,0 i 2,0 mas. % TiO<sub>2</sub>). Dobijene vrednosti hrapavosti površine sintetisanih nanokompozita su prikazane u tabeli 20. Rezultati MAS analize pokazuju da se nanokompoziti razlikuju od poliuretana bez dodatka punila, po hrapavosti, ali i po faznom odstupanju. Uzorak bez dodatog punila ima glatku i homogenu površinu, dok nanokompozit sa 2 mas. % TiO<sub>2</sub> ima najhrapaviju površinu.



Slika 70. 3D snimak površine PU uzoraka sa a) 0,0 mas. %; b) 0,5 mas. %; c) 1,0 mas. % i d) 2,0 mas. % TiO<sub>2</sub> dobijen primenom mikroskopije atomskih sila.



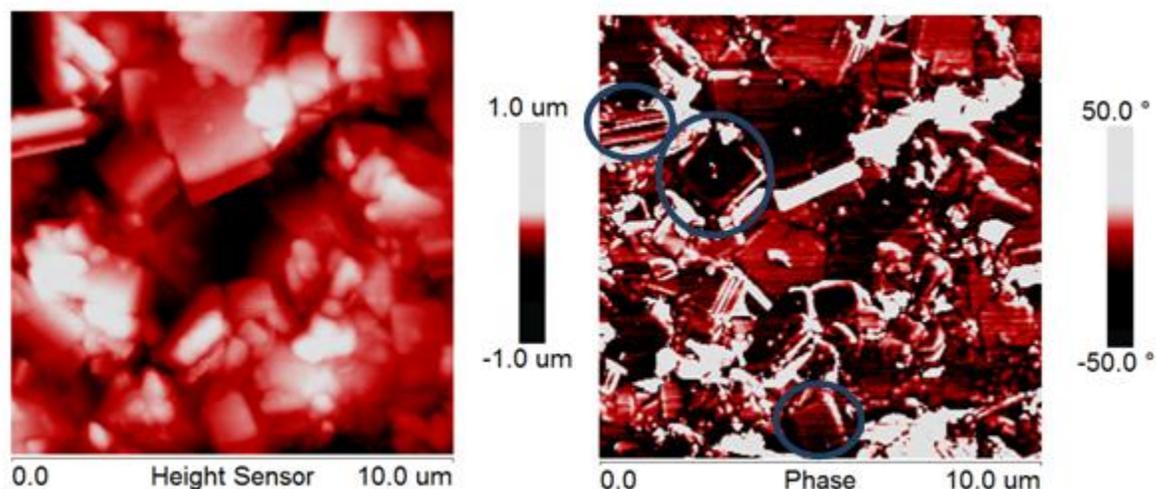
Slika 71. Fazni snimak PU uzoraka sa: a) 0,0 mas. %; b) 0,5 mas. %; c) 1,0 mas. % i d) 2,0 mas. %  $\text{TiO}_2$  dobijen primenom mikroskopije atomskih sila.

Uzorak koji sadrži 0,5 mas. %  $\text{TiO}_2$  je veoma zanimljiv, jer su detektovane individualne čestice  $\text{TiO}_2$  koje se ističu u poliuretanskoj matrici. Slika 72 pokazuje 2D hrapavost i fazni snimak  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  površine. Sekciona analiza je omogućila procenu veličine i oblika nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Individualne nanočestice  $\text{TiO}_2$  su loptastog oblika, veličine do  $1 \mu\text{m}$ , nasumično raspoređene po površini poluretanskog nanokompozita.

Tabela 20. Vrednosti hrapavosti dobijenih poliuretanskih nanokompozita sa različitim udelom nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Oznaka uzorka	Ukupna površina ( $\mu\text{m}^2$ )	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)	$R_{\text{max}}$ (nm)
PU-T4671-0,0%PF2	2541	118	93	1024
PU-T4671-0,5%PF2	2729	293	208	2825
PU-T4671-1,0%PF2	2612	195	150	1616
PU-T4671-2,0%PF2	2746	427	319	3770

Veličina čestica označena plavim krugovima na slici 72 iznosi  $1000 \times 1000 \text{ nm}$  (na dnu),  $1400 \times 1400 \text{ nm}^2$  (u sredini) i debljine oko  $150 \text{ nm}$  (levo). Međutim, treba uzeti u obzir da su nanočestice pokrivene slojem poliuretanske matrice, tako da se može utvrditi samo oblik, ali ne i prava veličina čistih nanočestica  $\text{TiO}_2$ , koja je manja nego što je detektovana MAS analizom.

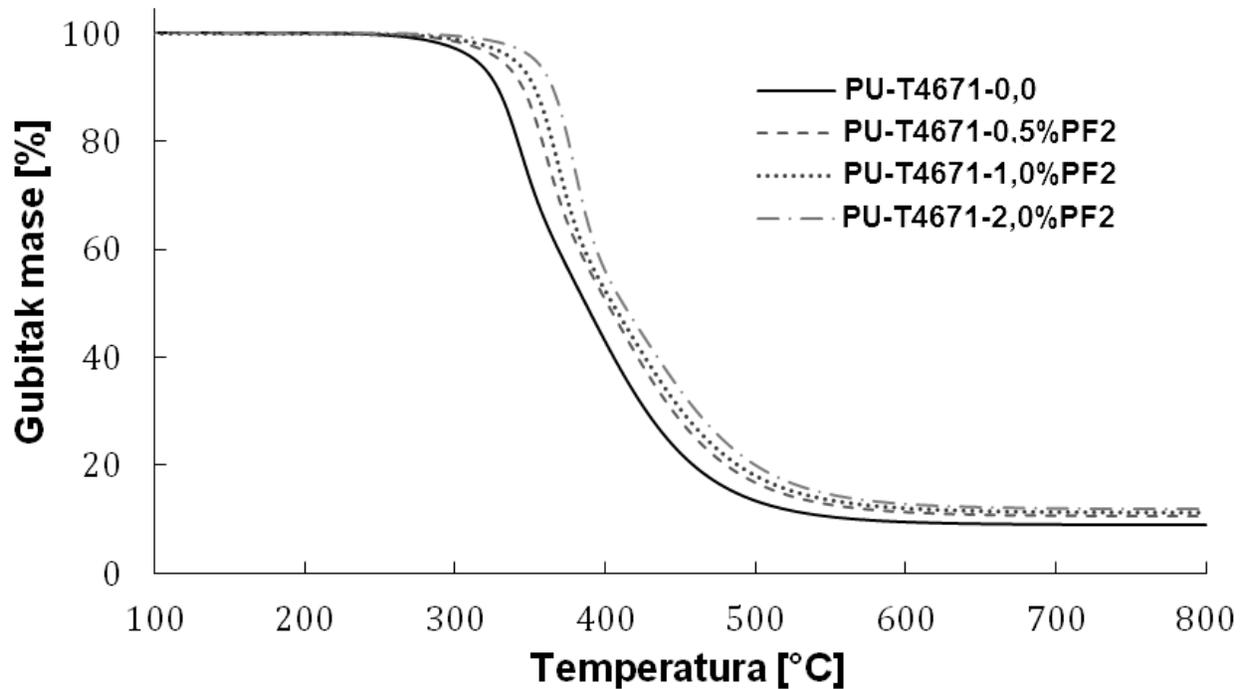


Slika 72. 3D (levo) i 2D–fazni (desno) snimak uzorka koji sadži 0,5 mas. % nanočestica  $\text{TiO}_2$  (objekti sekcione analize su označeni plavim krugovima) dobijeni primenom mikroskopije atomskih sila.

#### 4.4.3. Termička stabilnost sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $\text{TiO}_2$

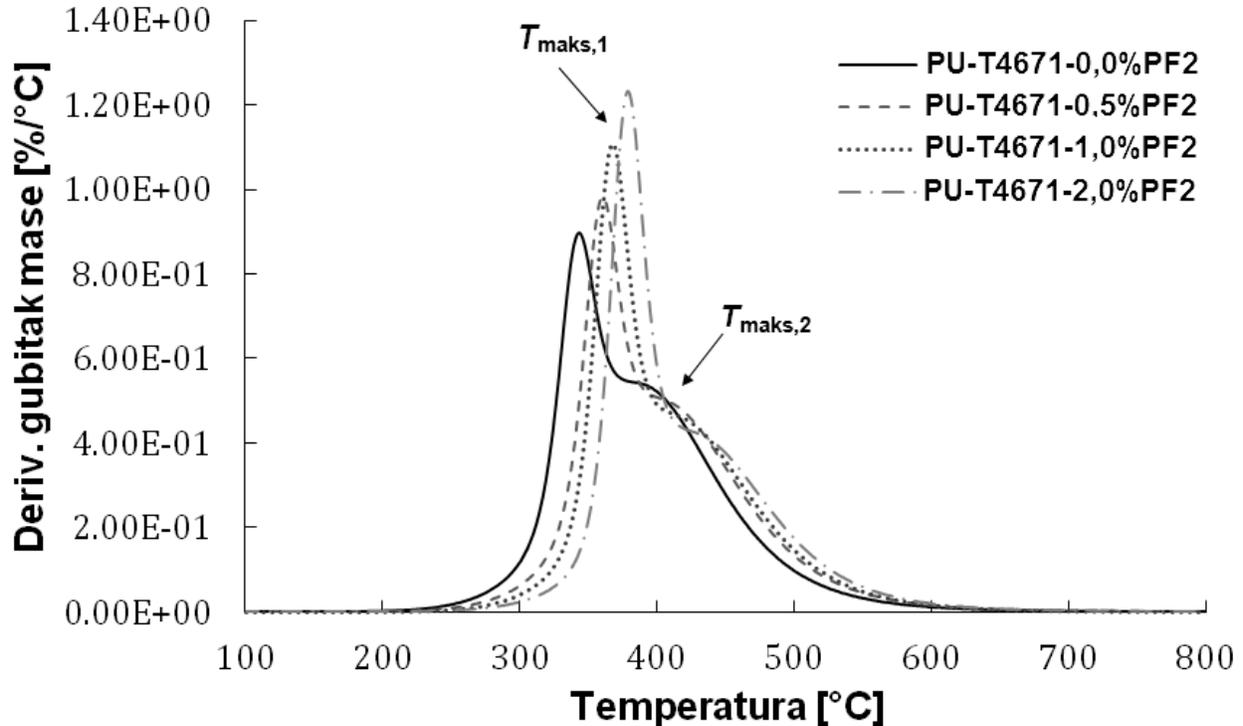
TG krive pripremljenih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitih udela nanočestica  $\text{TiO}_2$  prikazane su na slici 73. Dobijeni rezultati termogravimetrijske analize pokazuju da svi sintetisani uzorci poseduju visoku termičku otpornost do  $285 \text{ }^\circ\text{C}$ , sa registrovanim veoma malim gubitkom mase do te temperature, oko 1,5 mas. %. Povećanje udela nanočestica titan(IV)oksida značajno poboljšava termičku stabilnost dobijenih nanokompozita. Naime, detektovane temperature početka razgradnje (onset temperature,  $T_{\text{onset}}$ ) hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $\text{TiO}_2$  sumirane u tabeli 21, se značajno pomeraju na više vrednosti u odnosu na  $T_{\text{onset}}$  uzorka bez dodatka nanočestica  $\text{TiO}_2$ , koja je registrovana na  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dodatak nanočestica  $\text{TiO}_2$  (0,5; 1,0 i 2,0 mas. %) povećava vrednosti onset temperature na 344, 351 i  $363 \text{ }^\circ\text{C}$ , redom. Detektovan pozitivan uticaj prisustva nanočestica punila na termičku stabilnost pripremljenih nanokompozita se može objasniti

postignutom ravnomernom distribucijom čestica  $\text{TiO}_2$  u poliuretanskoj matrici [182]. Ostatak termičke razgradnje, registrovan na  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kao što je očekivano, raste sa porastom udela nanočestica  $\text{TiO}_2$  sa 8.9 mas. % za uzorak bez dodatog punila, do 12.0 mas. % za uzorak sa 2,0 mas. %  $\text{TiO}_2$ .



Slika 73. Termogravimetrijske krive hibridnih materijala na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Da bi se dobili detaljni podaci o uticaju dodatka  $\text{TiO}_2$  nanočestica na mehanizam termičke razgradnje pripremljenih hibridnih materijala, na slici 74 su prikazane derivatne termogravimetrijske krive (DTG). Asimetrični oblik DTG krivih ukazuje na dvofazni proces termičke dekompozicije hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Prva faza degradacije odgovara degradaciji tvrdih segmenata, kao posledica kidanja uretanskih veza, dok druga faza, registrovana kao prevoj (rame) na DTG krivama pripada dekompoziciji meke faze (polikarbonatni diol) [96].

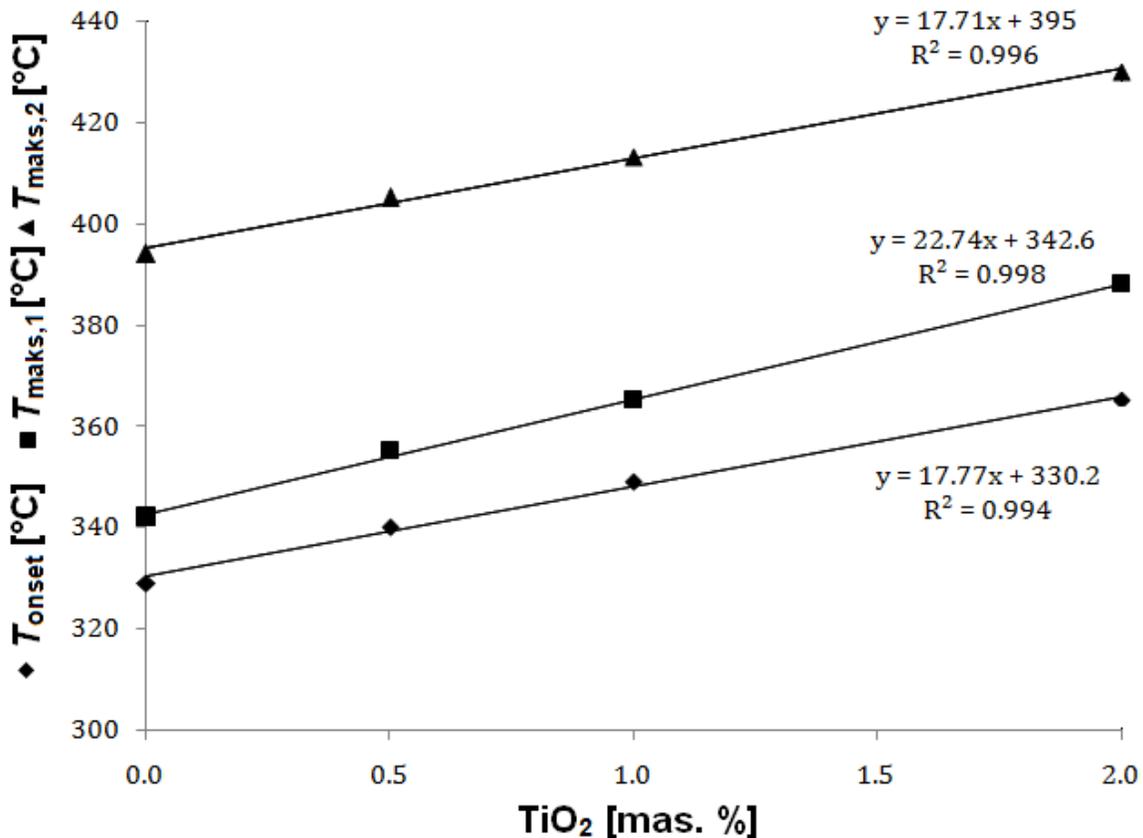


Slika 74. DTG krive poliuretanskih nanokompozita na osnovu polikarbonatnog diola sa različitim udelom čestica titan(IV)oksida.

Sa slike 74 je potvrđeno da dodatak nanočestica  $\text{TiO}_2$  povećava početnu temperature degradacije, odnosno onset temperaturu, dobijenih poliuretanskih kompozita. S druge strane, gubitak mase, za sve uzorke, registrovan na njihovim onset temperaturama ne zavisi od udela  $\text{TiO}_2$  nanočestica. Mehanizam termičke dekompozicije sintetisanih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $\text{TiO}_2$ , se može posmatrati ne samo kroz oblik DTG krivih, nego i na osnovu oblika i temperaturnog maksimuma dva detektovana individualna DTG pika ( $T_{\text{maks},1}$  i  $T_{\text{maks},2}$ ). Povećanje udela nanočestica  $\text{TiO}_2$  dovodi do značajnog pomeranja prvog DTG pika, povezanog sa degradacijom tvrdih segmenata prema višim vrednostima (do  $378\text{ }^\circ\text{C}$  za uzorak koji sadrži 2 mas. % nanočestica  $\text{TiO}_2$ ), u poređenju sa vrednosti  $T_{\text{maks},1}$  za uzorak bez nanočestica punila, koja je registrovana na  $342\text{ }^\circ\text{C}$ . Ovo zapažanje potvrđuje uspostavljanje interakcija između tvrdih segmenata i ravnomerno dispergovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$ , što je omogućilo stvaranje dodatnih vodoničnih veza, koje su odgovorne za poboljšanje termičke stabilnosti dobijenih poliuretanskih hibridnih materijala. Pozitivan uticaj prisustva nanočestica  $\text{TiO}_2$  primetan je i na temperaturni maksimum druge faze degradacije, zapažen kao prevoj (rame) na DTG krivama. Naime, povećanje udela nanočestica  $\text{TiO}_2$  dovodi do povećanja vrednosti

$T_{maks,2}$  (sa 390 °C za uzorak bez dodatka punila, na 428 °C za uzorak sa 2 mas. % nanočestica  $TiO_2$ ). Detektovani uticaj nanočestica titan(IV)oksida na rame DTG pika, povezanog sa dekompozicijom mekih segmenata, ukazuje na interakcije između dispergovanih nanočestica punila i mekih oblasti poliuretanskih hibridnih materijala. Ovakvi rezultati su u skladu sa podacima dobijenim FT-IR analizom strukture dobijenih hibridnih materijala (poglavlje 4.4.1).

Na slici 75 prikazana je linearna zavisnost onset temperature,  $T_{maks,1}$  i  $T_{maks,2}$  temperatura od udela nanočestica  $TiO_2$  za sintetisane hibridne materijale na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $TiO_2$ .

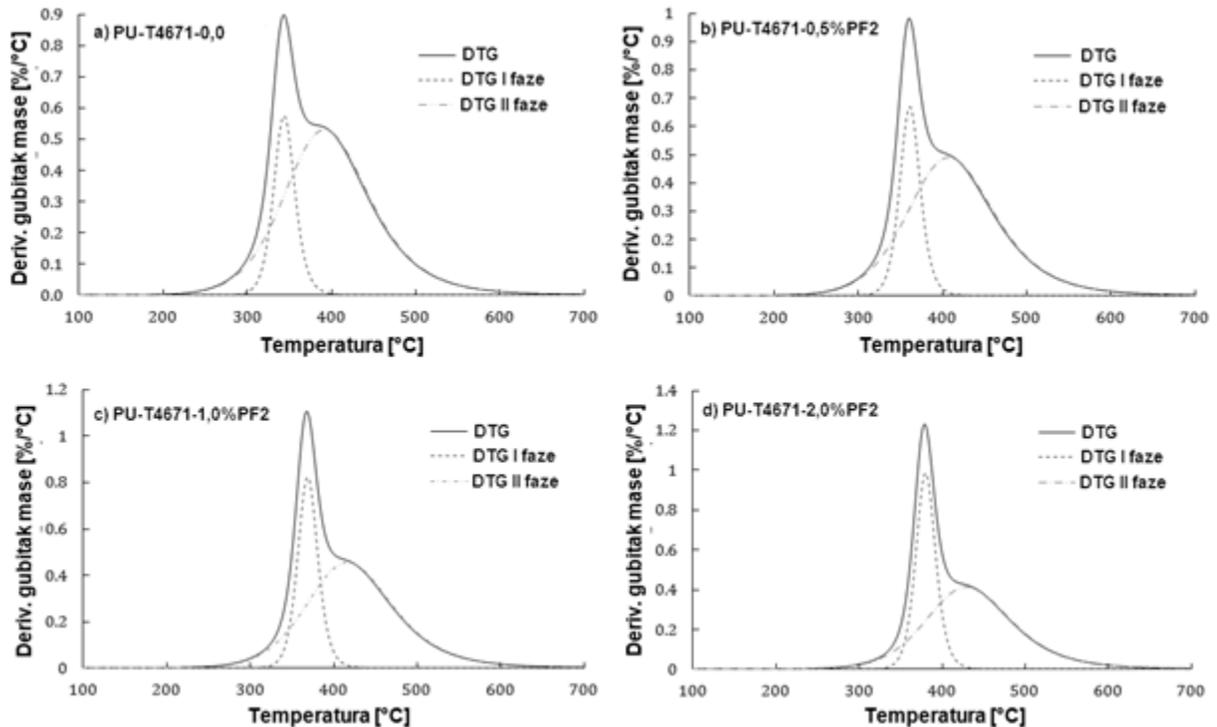


Slika 75. Uticaj udela nanočestica  $TiO_2$  na termičku stabilnost i degradaciju sintetisanih nanokompozita ( $T_{onset}$ ,  $T_{maks,1}$  i  $T_{maks,2}$ ).

Kada se onset temperature i temperature dva detektovana individualna pika na DTG krivama ( $T_{maks,1}$  i  $T_{maks,2}$ ) sintetisanih poliuretanskih nanokompozita prikažu u funkciji udela nanočestica  $TiO_2$  dobija se linearna zavisnost (sa visokom koeficijentom determinacije,  $R^2$ , koji

iznosi 0,994; 0,998; 0,996; redom). Na ovaj način, moguće je promenom udela nanočestica predvideti termičku stabilnost i degradaciju poliuretanskih nanokompozitnih materijala. Uzimajući u obzir potencijalnu primenu dobijenih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $\text{TiO}_2$  u uslovima visokih temperatura, dobijeni rezultati imaju veliki značaj, jer su pokazali da se njihova termička stabilnost značajno poboljšava dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$  i da termička dekompozicija sintetisanih nanokompozita počinje na znatno višim temperaturama.

Radi detaljnog proučavanja uticaja dodatka titan(IV)oksida na svaku pojedinačnu etapu mehanizma degradacije dobijenih poliuretanskih nanokompozita, Gausovim transformacijama urađena je dekonvolucija područja ispod DTG krivih hibridnih materijala sa različitim udelom nanopunila (slika 76).



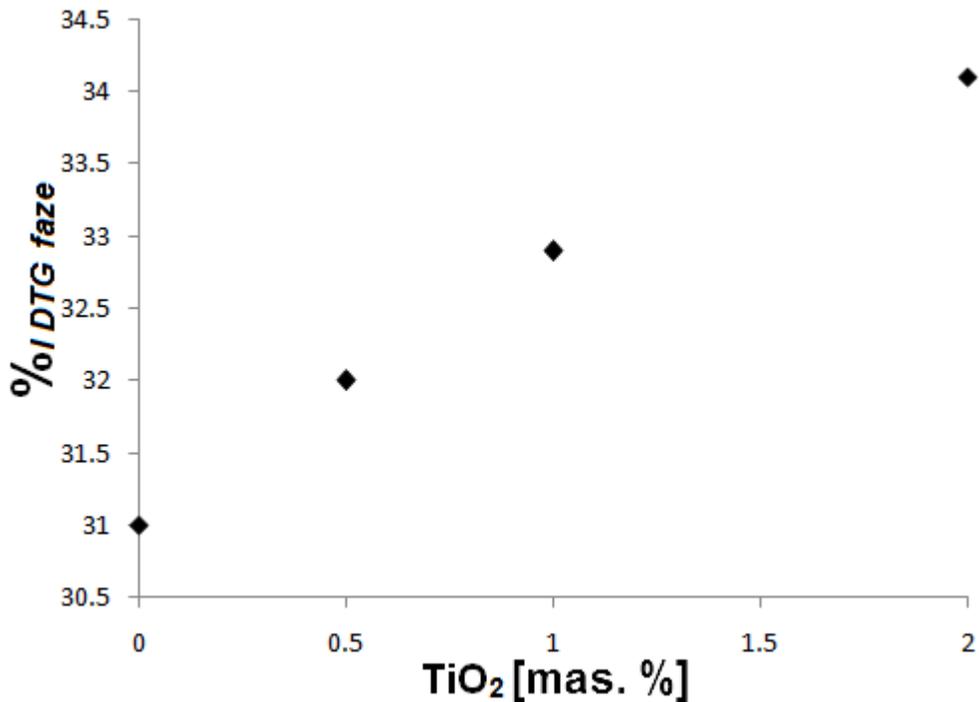
Slika 76. Dekonvolucija DTG krivih hibridnih materijala sa različitim udelu nanočestica  $\text{TiO}_2$ : a) 0,0 mas. %; b) 0,5 mas. %; c) 1,0 mas. % i d) 2,0 mas. %.

Na osnovu slike 76 potvrđeno je postojanje dva registrovana procesa degradacije hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $\text{TiO}_2$ , koji se odvijaju istovremeno. Izračunavanjem površine ispod dekonvoluisanih DTG koraka ( $A_{\text{I DTG}}$  i  $A_{\text{II DTG}}$ ,

redom) i korišćenjem jednačine 16, moguće je odrediti njihov individualni doprinos procesu termičke degradacije pripremljenih nanokompozita.

$$\%_{I\,DTG} = \frac{A_{I\,DTG}}{A_{I\,DTG} + A_{II\,DTG}} \cdot 100 \quad (16)$$

Uticaj udela nanočestica  $\text{TiO}_2$  na doprinos prve faze degradacije procesu termičke razgradnje sintetisanih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $\text{TiO}_2$ , prikazan je na slici 77.

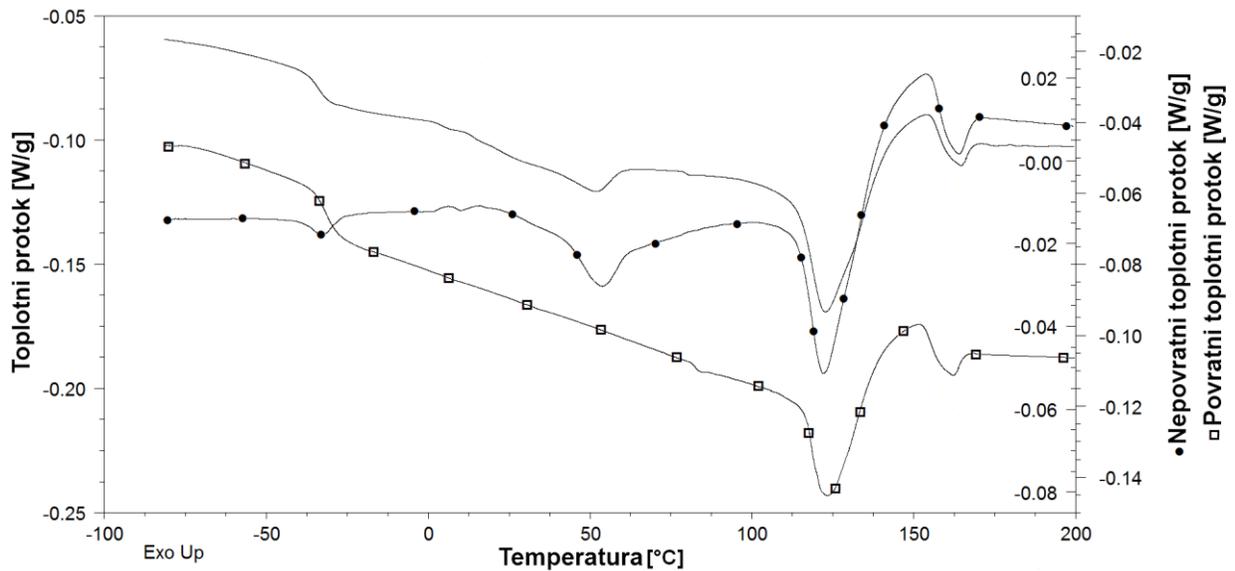


Slika 77. Zavisnost doprinosa prve faze degradacije (razgradnje tvrdih segmenata) od udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Na slici 77 se može videti da izračunati doprinos degradacije prve faze, koji predstavlja proces degradacije tvrdih segmenta u pripremljenim poliuretanskim nanokompozitima ima vrednosti od 31,0 do 34,2 %. Ovaj rezultat je u skladu sa udelom tvrdih segmenata u pripremljenim uzorcima (~31 mas. %), izračunat na osnovu masa upotrebljenih početnih komponenti i predstavlja vrednu potvrdu porekla prvog degradacionog procesa dobijenih poliuretanskih nanokompozita na osnovu polikarbonatnih diola.

#### 4.4.4. Analiza sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica TiO<sub>2</sub> primenom MDSC

MDSC analiza je veoma pogodna metoda za dobijanje podataka o uticaju nanočestica na termička svojstva dobijenih hibridnih materijala, jer omogućava odvajanje povratne i nepovratne komponente ukupnog toplotnog protoka. Na ovaj način je moguće preciznije razdvojiti kinetičke promene od termodinamičkih. Tipičan primer MDSC analize prikazan je na slici 78 za uzorak sa 1 mas. % udelom nanočestica TiO<sub>2</sub>.

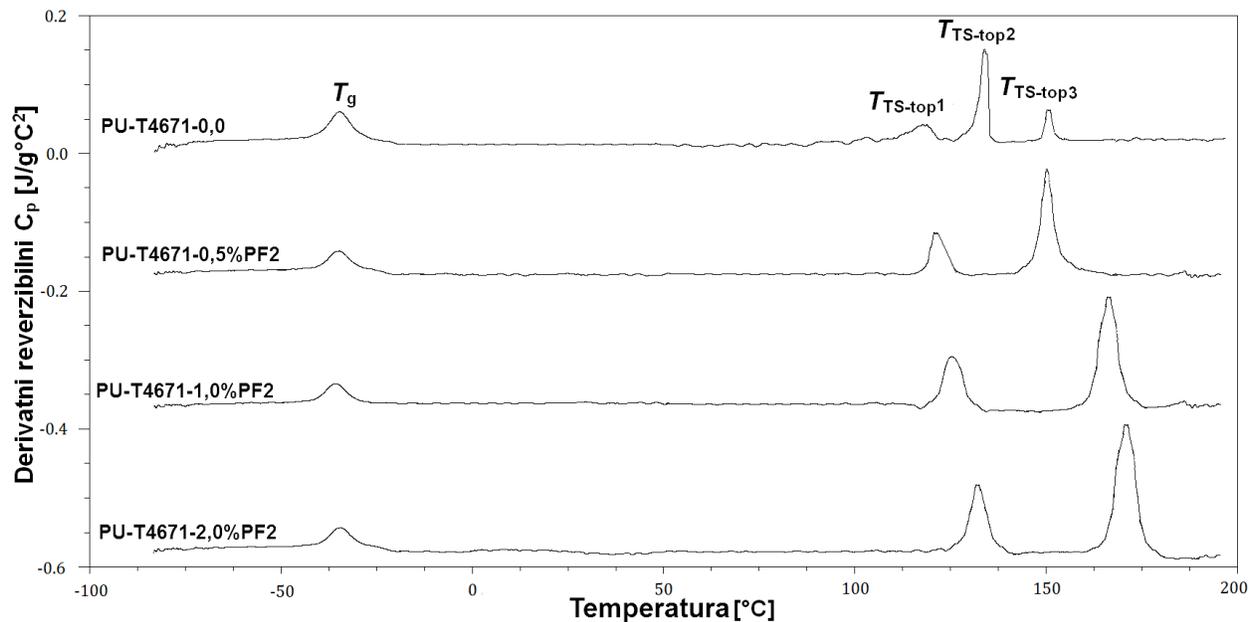


Slika 78. Ukupni, povratni i nepovratni toplotni protok u zavisnosti od temperature za uzorak sa 1 mas. % TiO<sub>2</sub>.

Na slici 78. se izdvajaju tri karakteristične temperaturne oblasti. Prva registrovana na sve tri krive u oblasti između -50 i -25 °C, pripada oblasti prelaska u staklasto stanje poliuretanskih elastomera na osnovu polikarbonatnog diola i nanočestica TiO<sub>2</sub>. Pretpostavlja se da druga temperaturna oblast, registrovana na krivama ukupnog i nepovratnog toplotnog protoka, između 25 i 70 °C, odgovara relaksacijama mekih segmenata u difuznoj fazi između mekih i tvrdih segmenata. Ta pretpostavka je potvrđena odsustvom pika u ovoj temperaturnoj oblasti na krivoj povratnog toplotnog protoka [164]. Temperaturni minimum (registrovan na oko 51 °C za sve uzorke), kao i entalpija koja odgovara relaksaciji u difuznom prostoru (određena sa nepovratnog toplotnog protoka: 0,12 J·min·g<sup>-1</sup>·°C<sup>-2</sup> za uzorak bez dodatka nanočestica punila i 0,18 J·min·g<sup>-1</sup>·°C<sup>-2</sup> za uzorak sa 2 mas. % nanočestica punila), nezavisna je od udela TiO<sub>2</sub>. Treća temperaturna oblast iznad 100 °C, okarakterisana sa više endotermnih pikova na krivama zavisnosti toplotnog

protoka od temperature, odgovara raskidanju fizičkih čvorova veza (topljenju tvrdih segmenata) dobijenih poliuretanskih elastomernih materijala.

Zavisnost derivatnog povratnog toplotnog kapaciteta od temperature za hibridne materijale na osnovu alifatičnog poliuretana sa različitim sadržajem nanočestica  $\text{TiO}_2$ , prikazan je na slici 79, radi dobijanja podataka o vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, kao i temperatura topljenja tvrdih segmenata (maksimuma registrovanih pikova na temperaturama iznad  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

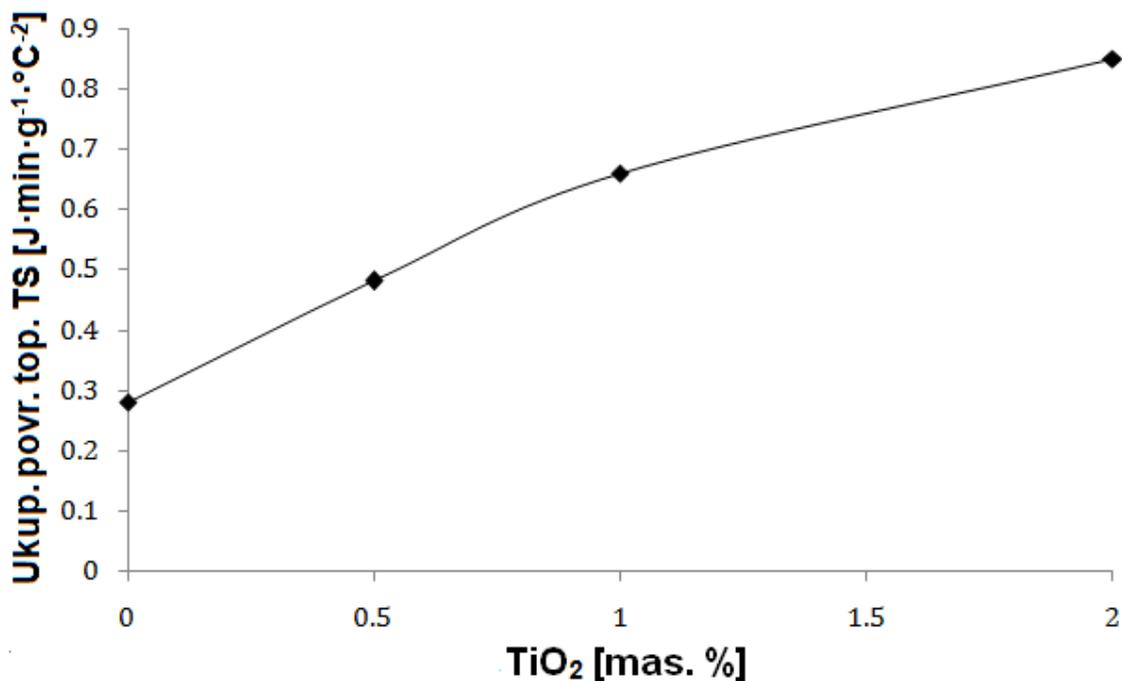


Slika 79. Derivatni povratni toplotni kapacitet u zavisnosti od temperature za hibridne materijale na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Temperatura prelaska u staklasto stanje uzoraka bez dodatka i sa dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$ , je na oko  $-36\text{ }^\circ\text{C}$ , što odgovara prethodnim rezultatima koji su pokazali da vrednost  $T_g$  zavisi samo od mekih segmenata (vrste polikarbonatnog diola). Blagi pomak vrednosti  $T_g$  prema nižim temperaturama (oko  $-1\text{ }^\circ\text{C}$ ) zabeležen je za uzorke sa dodatkom 1 i 2 mas. % nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Dodatak nanočestica  $\text{TiO}_2$  nije imao značajan uticaj na površinu pika povezanog sa temperaturom prelaska u staklasto stanje. Naime, entalpija pomenute termodinamičke promene blago je porasla dodatkom nanočestica titan(IV)oksida (sa  $2,6\text{ J}\cdot\text{min}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-2}$ ), za uzorak bez dodatka nanočestica punila, do  $3,0\text{ J}\cdot\text{min}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-2}$  za uzorak sa 2 mas. % nanočestica punila).

Kao što se može videti sa slike 79, raskidanje fizičkih veza (topljenje tvrdih segmenata) za uzorak bez dodatka punila, oznake PU-T4671-0,0, registrovano je sa tri temperaturna pika

$T_{TS-top1}$ ,  $T_{TS-top2}$  i  $T_{TS-top3}$ , (detektovani na 117, 134 i 151 °C, redom). Oblast topljenja tvrdih segmenata sintetisanih nanokompozita karakterišu samo dva temperaturna pika, koji se pojavljuju na znatno višim temperaturama od pikova registrovanih za uzorak bez dodatka nanočestica  $TiO_2$ , ( $T_{TS-top1}$ ;  $T_{TS-top2}$  su registrovane na 121 i 152 °C za poliuretanske elastomere sa 0,5 mas. % nanočestica  $TiO_2$ ; na 125 i 168 °C za poliuretanske elastomere sa 1,0 mas. %  $TiO_2$  i na 132 i 172 °C za poliuretanske elastomere sa najvećim udelom nanočestica  $TiO_2$  (2 mas. %). Površinski prostor individualnih pikova koji se odnose na topljenje tvrdih segmenata se povećava, porastom udela nanočestica  $TiO_2$ . Osim toga, ukupna površina pikova registrovanih na derivatnim povratnim krivama, koji se odnose na topljenje tvrdih segmenata, značajno raste porastom udela nanočestica titan(IV)oksida (slika 80).

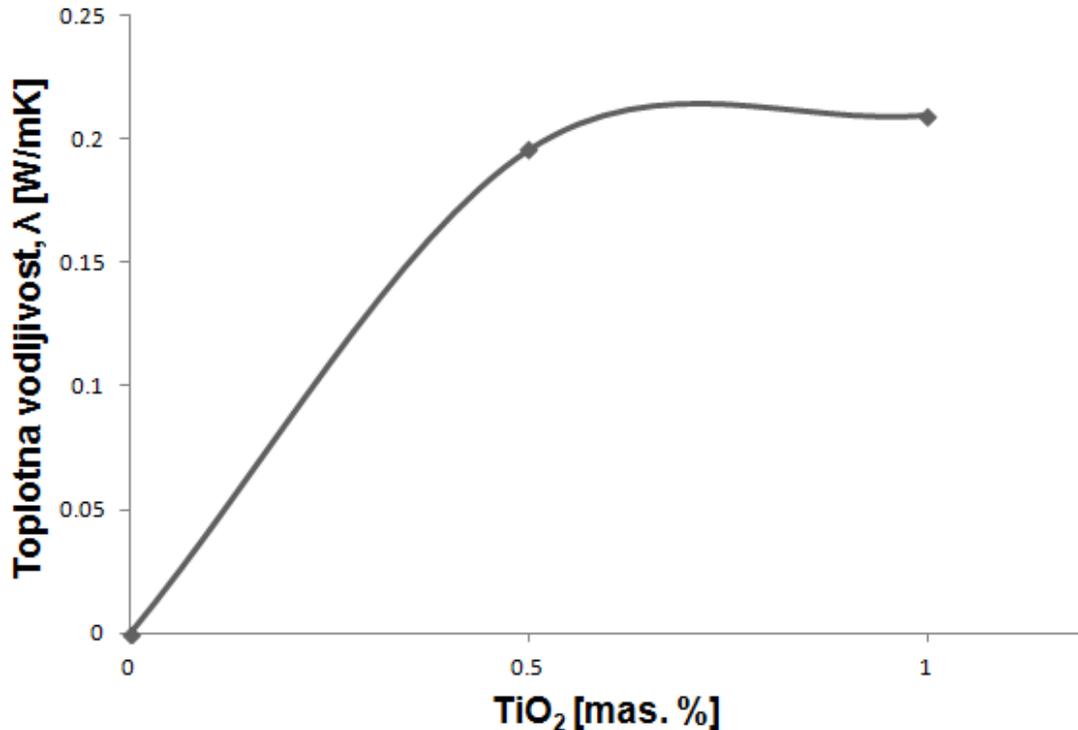


Slika 80. Zavisnost površinskog prostora oblasti topljenja tvrdih segmenata od temperature za poliuretane na osnovu polikarbonatnog diola T4671 i različitog udela nanočestica  $TiO_2$ .

#### 4.4.5. Određivanje toplotne provodljivosti sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica $TiO_2$

Radi ispitivanja potencijalne primene dobijenih hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $TiO_2$  kao izolacionih materijala, određena je toplotna provodljivost ovih nanokompozita na osnovu modela predloženog u poglavlju 4.3.5., indirektno pomoću određivanja njihove termičke otpornosti, primenom DSC podataka. Slika 81 prikazuje zavisnost

izračunate (jednačina 14, poglavlje 4.3.5) toplotne provodljivosti poliuretanskih hibridnih materijala od udela nanočestica titan(IV)oksida.



Slika 81. Zavisnost toplotne provodljivosti poliuretanskih nanokompozita od udela nanočestica TiO<sub>2</sub>.

Na osnovu slike 81, može se uočiti da prisustvo nanočestica TiO<sub>2</sub> (0,5 i 1,0 mas.%) negativno utiče na poboljšanje izolacionih svojstava ( $\lambda$  vrednost raste sa 0,069 za nemodifikovan poliuretan do 0,196 i 0,210 W/mK za uzorke PU-T4671-0,5%PF2 i T4671-1,0%PF2, redom), odnosno da dovodi do povećanja provodljivosti hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica TiO<sub>2</sub>. Dobijeni rezultati ukazuju na to da dodatak nanočestica TiO<sub>2</sub> utiče na smanjenje izolacionih svojstava poliuretanskih elastomera.

#### 4.4.6. Mehanička svojstva sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica TiO<sub>2</sub>

Podaci dobijeni nakon ispitivanja mehaničkih svojstava alifatičnog poliuretana, kao i uzoraka nanokompozita sa 0,5; 1,0 i 2,0 mas. %, čestica TiO<sub>2</sub> (vrednosti zatezne čvrstoće, maksimalnog izduženja i Jungovog modula elastičnosti) su dati u tabeli 21.

Tabela 21. Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica TiO<sub>2</sub>.

Oznaka uzorka	Zatezna čvrstoća $\sigma$ [MPa]	Jungov modul elastičnosti $\varepsilon$ [MPa]	Najveće izduženje $A_{maks}$ [%]
PU-T4671-0,0	41,58 ± 4,3	53,38 ± 3,2	450 ± 15
PU-T4671-0,5%PF2	33,93 ± 3,7	54,20 ± 3,3	425 ± 13
PU-T4671-1,0%PF2	37,72 ± 3,9	47,41 ± 2,9	337 ± 10
PU-T4671-2,0%PF2	49,16 ± 4,5	65,39 ± 3,5	437 ± 13

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 21, može se uočiti da najbolja mehanička svojstva ima uzorak nanokompozita sa 2,0 mas. % TiO<sub>2</sub> (prekidna čvrstoća od 49,16 MPa, Jungov modul elastičnosti u iznosu od 65,39 MPa i maksimalno izduženje 437 %). Najveći pad zatezne čvrstoće zabeležen je za uzorak sa 0,5 mas. % TiO<sub>2</sub> (sa 41,58 MPa, za čisti uzorak, na 33,93 MPa). Za isti uzorak nanokompozita sa 0,5 mas. % TiO<sub>2</sub> (oznake PU-T4671-0,5%PF2), Jungov modul elastičnosti i maksimalno izduženje za uzorak imaju slične vrednosti kao i uzorak bez dodatka punila (oznake PU-T4671-0,0). Kod uzorka nanokompozita sa 1,0 mas. % nanočestica TiO<sub>2</sub>, vrednosti Jungovog modula elastičnosti, zatezne čvrstoće i maksimalnog izduženja beleže blagi pad (na 47,41 MPa, 37,39 MPa i 337 %, redom) u odnosu na čisti uzorak nanokompozita, oznake PU-T4671-0,0. Dobijeni rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitog udela nanočestica TiO<sub>2</sub> su u skladu sa dobijenim vrednostima indeksa vodoničnih veza (poglavlje 4.4.1) i rezultatima termogravimetrijske analize (poglavlje 4.4.3)

## 5. ZAKLJUČCI

1. Dvostepenim, prepolimerizacijskim postupkom su dobijeni poliuretanski filmovi na osnovu polikarbonatnog diola komercijalne oznake T5651 i različitog udela (0,0; 1,0; 2,0; 5,0 i 10,0 mas. %) sferičnih mikrometarskih čestica silicijum(IV)oksida (oznake Sidistar T120).
2. Hemijska struktura sintetisanih hibridnih materijala i uticaj različitog udela mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  na indeks vodoničnih veza, *IVV*, proučavani su FT-IR spektroskopijom. Dodatak 1,0 i 2,0 mas. %  $\text{SiO}_2$  je doveo do povećanja *IVV* indeksa u odnosu na neojačan uzorak (sa 80,5 na 83,3 % i 85,4 %, redom). Prisustvo većeg sadržaja čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija (5,0 i 10,0 mas. %) je uticao na značajan pad *IVV* indeksa sintetisanih poluretanskih kompozita (za oko 10 %, za uzorak sa najvećim udelom  $\text{SiO}_2$ , u odnosu na čisti uzorak).
3. Mikroskopskim analizama (SEM i MAS) je potvrđena ravnomerna raspodela mikrometarskih čestica u hibridnim materijalima sa malim udelom  $\text{SiO}_2$  (1,0 i 2,0 mas. %), bez prisustva aglomeracije. Aglomeracija čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija u strukturi dobijenih poliuretana je uočena pri dodatku većeg udela punila (5,0 i naročito 10,0 mas. %).
4. Dodatak mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  nije značajno uticao na temperature prelaska u staklasto stanje, koje su registrovane na  $37,3 \pm 1$  °C za sve uzorke, što je u skladu sa očekivanjima, jer vrednost *T<sub>g</sub>* zavisi isključivo od molske mase mekih segmenata, odnosno polikarbonatog diola, koja iznosi oko 1000 g/mol.
5. Utvrđeno je poboljšanje termičke stabilnosti svih sintetisanih hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  u odnosu na neojačan poliuretan. Onset temperatura, kao i temperature maksimuma dve faze termičke razgradnje, rastu povećanjem udela  $\text{SiO}_2$  (nezavisno od formiranja aglomerata), za 28 °C, 38 °C i 27 °C, redom, za uzorak sa 10,0 mas. %  $\text{SiO}_2$  (PU-T5651-10,0%T120) u odnosu na čisti uzorak (PU-T5651-0,0). Osim toga, dolazi do značajnog porasta temperature topljenja, entalpije raskidanja fizičkih veza, kao i temperature kristalizacije i entalpije kristalizacije tvrdih segmenata sintetisanih hibridnih materijala sa povećanjem udela do 5 mas. %, mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  u odnosu na nemodifikovani elastomerni materijal.
6. Dinamičko-mehaničkom analizom je utvrđena je nezavisnost temperature prelaska u staklasto stanje od tvrdih segmenata i udela punila sintetisanih hibridnih materijala na osnovu

alifatičnih poliuretana i mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ . Na osnovu oblika krivih zavisnosti modula sačuvane energije sintetisanih poliuretanskih kompozita od temperature, utvrđeno je da one imaju sličan DMA profil kao i temperaturna zavisnost modula sačuvane energije neojačanih elastomera od temperature. DMA analizom je, takođe, uočena relaksacija mekih segmenata u međufaznoj oblasti na temperaturama od 20 do 50 °C. Registrovano je širenje platoa gumolike elastičnosti, u temperaturnom opsegu od -20 do 115 °C, dodatkom mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  (najveći porast je zabeležen za uzorak sa 2,0 mas. %  $\text{SiO}_2$ ). Raskidanje fizičkih čvorova mreže (topljenje tvrdih segmenata) je uočeno na temperaturi od oko 110 °C. Rezultati DMA analize su u skladu sa rezultatima DSC metode.

7. Hibridni materijali sa 1,0 mas. % mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$ , a naročito sa 2,0 mas. %  $\text{SiO}_2$ , pokazuju odlična mehanička svojstva (Jungov modul elastičnosti od  $94,1 \pm 3,3$  MPa, zatezna čvrstoća u iznosu od  $69,2 \pm 5,0$  MPa, prekidno izduženje od  $1014 \pm 34$  %, i energija kidanja od  $217,5 \pm 11,1$  mJmm<sup>-3</sup> za uzorak oznake PU-T5651-2,0%T120), što je u skladu sa dobijenim vrednostima *IVV* indeksa, odnosno, FT-IR analizom. Dobre mehaničke karakteristike, zajedno, sa odgovarajućim termičkim svojstvima, daju mogućnost primene hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  kao mehanički jaki i izdržljivi premazi, filmovi u biomedicini ili kao ambalažni materijali.

8. Podaci o otpornosti na rastvaranje čistog elastomera i kompozita na osnovu poliuretana i 2,0 mas. % mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  ukazuju na dvostepeni proces: bubrenje i rastvaranje (osim u vodi, gde je tokom ispitivanja registrovano samo bubrenje). Dodatak 2,0 mas. %  $\text{SiO}_2$  je uticao na smanjenje brzine i maksimalne vrednosti bubrenja poliuretanskih hibrida u vodi, acetonu, toluenu i heksanu. Takođe, prisustvo 2,0 mas. %  $\text{SiO}_2$  dovelo je do smanjenja brzine bubrenja i smanjenja promene relativne mase nabubrelih uzoraka u acetonu, toluenu i heksanu, što ukazuje na povećanje otpornosti na rastvaranje hibridnih materijala na osnovu poliuretana i mikrometarskih čestica  $\text{SiO}_2$  u odnosu na otpornost neojačanog elastomera.

9. Korišćenjem jednostepenog postupka sinteze i dodavanjem različitog udela nanočestica silicijum(IV)oksida prečnika 7 ili 40 nm (0,0; 0,15; 0,5; 1,0 i 3,5 mas.%) sintetisane su dve serije nanokompozita na osnovu poliuretana, radi ispitivanja uticaja dodatka ove dve vrste nanočestica silicijum(IV)oksida, različite veličine i specifične površine, na termičku stabilnost, termičku razgradnju, vek trajanja i mehanička svojstva.

10. FT-IR spektroskopijom proučavana je hemijska struktura sintetisanih materijala i uticaj različitog udela nanočestica  $\text{SiO}_2$  na indeks vodoničnih veza. Na osnovu vrednosti *IVV* indeksa, uočeno je da dodatak nanočestica silicijum(IV)oksida smanjuje razdvajanje faza koje je izraženije u prisustvu nanočestica većih dimenzija (prečnika 40 nm), i na taj način utiče na pogoršanje mehaničkih svojstava sintetisanih elastomera. Nanokompozit na osnovu poliuretana koji sadrži 0,15 mas. % punila manjih dimenzija (prečnika 7 nm) ima sličnu vrednost *IVV* indeksa, koja iznosi 78,9 %, u odnosu na čisti poliuretan čija je *IVV* vrednost 80,5 %, zbog čega se može pretpostaviti da uzorci PU-T5651-0,15%A380 i PU-T5651-0,0 imaju slična mehanička svojstava.

11. Dodatak manjih nanočestica silicijum(IV)oksida (prečnika 7 nm) ne utiče na sam mehanizam reakcije degradacije, ukazujući na homogenost prisutnih nanočestica ovog tipa u poliuretanskim elastomerima. Prisustvo nanočestica  $\text{SiO}_2$  manjih dimenzija, znatno poboljšava termičku stabilnost, povećavajući temperaturu početka degradacije sa 286 °C, za neojačan elastomer, do 303 °C, za hibridni materijal sa 3,5 mas. % ovog punila.

12. Utvrđeno je postojanje interakcije nanočestica  $\text{SiO}_2$  manjih dimenzija (prečnika 7 nm) sa tvrdim i mekim gradivnim blokovima, na osnovu povećanja temperature maksimalne brzine prvog i drugog stupnja termičke degradacije poliuretanskih elastomera, povezanih sa raskidanjem uretanskih veza iz tvrdih segmenata i razgradnjom meke faze.

13. Ustanovljen je negativan efekat dodatka nanočestica silicijum(IV)oksida na mehanička svojstva nanokompozita na osnovu alifatičnih poliuretana. Elastomeri modifikovani dodatkom manjih čestica  $\text{SiO}_2$  imaju veće vrednosti zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja, Jungovog modula elastičnosti i tvrdoće u odnosu na nanokompozite koji sadrže punilo većih dimenzija.

14. Sintetisani su i hibridni materijali na osnovu poliuretana i različitih udela hidrofilinih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5; 1,0; 2,0 i 3,0 mas. %) i hidrofobnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5 i 1,0 mas. %), jednostepenim postupkom sinteze. Struktura dobijenih nanokompozita je ispitana pomoću FT-IR analize. Takođe, na osnovu FT-IR analize je izračunat i indeks vodoničnih veza *IVV*. Uočen je porast vrednosti *IVV* indeksa za uzorak sa dodatkom 0,5 mas. % hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u odnosu na neojačan elastomer. Dalje povećanje sadržaja neorganskog punila  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dovodi do smanjenja vrednosti *IVV* indeksa, što je u skladu sa rezultatima mehaničkih ispitivanja.

15. Utvrđeno je da temperatura prelaska u staklasto stanje elastomernih nanokompozita na osnovu poliuretana i čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ne zavisi od modifikacije punilima, i registrovana je za sve

uzorke na temperaturama između  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Uočeno je da modifikacija hidrofilnim ili hidrofobnim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočesticama nema efekta na promenu temperaturnog intervala relaksacije amorfne faze, detektovanog između  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ali utiče na promenu odigravanja njenog mehanizma. Vrednosti entalpije relaksacije hibridnih materijala rastu dodatkom hidrofobnog punila, dok dodatak hidrofilnih nanočestica aluminijum(III)oksida dovodi do opadanja vrednosti  $\Delta H_{\text{rel}}$ , ukazujući na mogućnost da je, modifikacijom hidrofilnim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  punilom, ostvarena njihova interakcija sa lancima makrodiole komponente u difuznoj fazi između mekih i tvrdih segmenata, i na taj način, povećan stepen mešanja faza.

16. Dodatak nanočestica aluminijum(III)oksida je uticao na mehanizam procesa topljenja tvrdih segmenata koji se odigrava iznad  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dok nije uočena zavisnost temperature topljenja hibridnih materijala od udela i prirode korišćenih punila.

17. Poređenjem toplotne provodljivosti poliuretanskih hibridnih materijala dobijenih primenom postupka za određivanje  $\lambda$  vrednosti na osnovu DSC podataka, utvrđena su lošija izolaciona svojstva poliuretanskih nanokompozita sa hidrofobnim punilom u odnosu na izolacione karakteristike hibridnih materijala modifikovanih hidrofilnim aluminijum(III)oksidom pri istim masenim udelima. Poliuretanski elastomer koji sadrži 1,0 mas.% hidrofilnih nanočestica aluminijum(III) oksida poseduje najbolja izolaciona svojstva, odnosno, najmanju vrednost  $\lambda$ , koja iznosi  $0,034\text{ W/mK}$ .

18. Uočeno je da prisustvo male količine hidrofilnih nanočestica aluminijum(III)oksida (0,5 mas. %) utiče na poboljšanje vrednosti mehaničkih karakteristika hibridnih materijala na osnovu poliuretana u odnosu na neojačan elastomer: zatezne čvrstoće (sa  $41,58$  na  $50,11\text{ MPa}$ ), Jungovog modula elastičnosti (sa  $53,38$  na  $54,28\text{ MPa}$ ), i maksimalnog izduženja (sa  $450$  na  $462\%$ ). Kod poliuretanskih filmova sa 1,0; 2,0 i 3,0 mas. % hidrofilnih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je uočeno drastično opadanje vrednosti mehaničkih svojstava, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za indeks vodoničnih veza.

19. Hibridni materijali na osnovu poliuretana i dodatkom različitog udela nanočestica titan(IV)oksida (0,5; 1,0 i 2,0 mas. %) su dobijeni primenom jednostepenog postupka sinteze. Primenom FT-IR analize je utvrđen porast indeksa vodoničnih veza sintetisanih nanokompozita na osnovu poliuretana povećanjem udela nanočestica  $\text{TiO}_2$  (od  $72,4\%$  za nemodifikovani elastomer, do  $83,5\%$ , za uzorak sa 2,0 mas. %).

20. Metodom mikroskopije atomskih sila je potvrđena ravnomerna distribucija nanočestica  $\text{TiO}_2$  u hibridnim materijalima bez značajnih dokaza o aglomeraciji. Rezultati dobijeni primenom MAS metode pokazuju da se nanokompoziti razlikuju od poliuretana bez dodatka punila, po hrapavosti, ali i po faznom odstupanju. Uzorak bez dodatog punila ima glatku i homogenu površinu, dok nanokompozit sa 2 mas. %  $\text{TiO}_2$  ima najhrapaviju površinu ( $R_{\text{maks}}=3770$  nm).
21. Temperature početka razgradnje,  $T_{\text{onset}}$ , hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i nanočestica  $\text{TiO}_2$  značajno se pomeraju ka višim vrednostima (sa  $325$  °C, za poliuretan bez nanočestica  $\text{TiO}_2$ , na  $344$ ,  $351$  i  $363$  °C, za uzorke sa 0,5; 1,0 i 2,0 mas. %  $\text{TiO}_2$ , redom). Detektovan pozitivan uticaj prisustva nanočestica punila na termičku stabilnost pripremljenih nanokompozita se može objasniti postignutom ravnomernom distribucijom čestica  $\text{TiO}_2$  u poliuretanskoj matrici. Ostatak termičke razgradnje, registrovan na  $600$  °C, raste sa porastom udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ , sa 8,9 mas. % za neojačan elastomer, do 12,0 mas. % za uzorak sa 2,0 mas. %  $\text{TiO}_2$ .
22. Temperatura prelaska u staklasto stanje hibridnih materijala, bez i sa dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$ , je registrovana na oko  $-36$  °C, što odgovara prethodnim rezultatima koji su pokazali da vrednost  $T_g$  zavisi samo od mekih segmenata (molske mase i vrste polikarbonatnih diola). Neznatna promena vrednosti  $T_g$  prema nižim temperaturama (od oko  $-1$  °C) zabeležena je za uzorke sa dodatkom 1,0 i 2,0 mas. % nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Endotermni pik koji je uočen na krivama temperaturne zavisnosti ukupnog i nepovratnog toplotnog protoka, u oblasti između  $25$  i  $70$  °C, odgovara relaksacijama mekih segmenata u difuznoj fazi između mekih i tvrdih segmenata. Postojanje tri endoterma na visokim temperaturama, u oblasti od  $110$  do  $180$  °C, na krivama temperaturne zavisnosti povratnog protoka toplote, je povezano sa topljenjem tvrdih segmenata i početkom nestajanja vodoničnih veza kao čvorova fizičkog umreženja. Dodatak nanočestica  $\text{TiO}_2$  utiče na pomeranje temperature topljenja tvrdih segmenata ka višim vrednostima, koje je prouzrokovano smanjenjem uređenosti kristalnih oblasti.
23. Ustanovljeno je da termička provodljivost hibridnih materijala na osnovu poliuretana i nanočestica  $\text{TiO}_2$  raste dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$  (sa 0,069 za neojačani elastomer, do 0,210 W/mK za uzorak sa 1,0 mas. %  $\text{TiO}_2$ ).
24. Najbolja mehanička svojstva su utvrđena za hibridni materijal na osnovu poliuretana sa 2,0 mas. %  $\text{TiO}_2$  (vrednost prekidne čvrstoće od 49,16 MPa, Jungovog modula elastičnosti od

65,39 MPa i maksimalnog izduženja od 437 %). Najveći pad zatezne čvrstoće je uočen kod poliuretanskog filma sa najmanjim udelom nanočestica  $\text{TiO}_2$  (0,5 mas. %).

25. TG analiza je pokazala poboljšanje termičke stabilnosti svih sintetisanih elastomernih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitih vrsta neorganskih punila, bez obzira na tip i strukturu korišćene makrodiole komponente (T5651 ili T4671).

26. DSC analizom svih sintetisanih hibridnih materijala je utvrđeno da ne dolazi do značajne promene temperature prelaska u staklasto stanje  $T_g$  poliuretanskih elastomera, bez obzira na vrstu i udeo punila, ali je zabeležen pozitivan uticaj dodatka neorganskih čestica na temperaturu relaksacije mekih segmenata i temperaturu topljenja tvrdih segmenata, kod svih hibridnih materijala.

27. Kako dodatak određene količine neorganskih čestica punila može imati negativan uticaj na mehanička svojstva hibridnih materijala, neophodno je veoma pažljivo izvršiti strukturiranje poliuretanskih elastomera, odnosno, odabir vrste i odnosa polaznih komponenti, uslova i postupka sinteze, kako bi se dobili funkcionalni hibridni materijali sa odgovarajućim svojstvima za specijalne namene.

## 6. LITERATURA

1. Nicole L, Laberty-Robert C, Rozes L, Sanchez C, Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials, *Nanoscale*, 6, **2014**, 6267-6292.
2. Kickelbick G, eds, Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications, *John Wiley & Sons*, **2007**, 1-46.
3. Lee KE, Morad N, Teng TT, Poh BT, Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review, *Chemical Engineering Journal*, 203, **2012**, 370-386.
4. Sanchez C, Shea KJ, Kitagawa S, Recent progress in hybrid materials science, *Chemical Society Reviews*, 40, **2011**, 471-472.
5. Jancar J, et al., Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites, *Polymer*, 51, **2010**, 3321-3343.
6. Tjong SC, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53, **2006**, 73-197.
7. Mackay ME, et al., General strategies for nanoparticle dispersion, *Science*, 311, **2006**, 1740-1743.
8. Bouty A, et al., Interplay between polymer chain conformation and nanoparticle assembly in model industrial silica/rubber nanocomposites, *Faraday discussions*, 186, **2016**, 325-343.
9. Moravek SJ, Hassan MK, Drake DJ, Cooper TR, Wiggins JS, Mauritz KA, Storey RF, Seawater degradable thermoplastic polyurethanes, *Journal of applied polymer science*, 115, **2010**, 1873-1880.
10. Baudis S, et al., Hard-block degradable thermoplastic urethane-elastomers for electrospun vascular prostheses, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, **2012**, 1272-1280.
11. Mercado-Pagán ÁE, Kang Y, Park S, Yao J, Bishop J, Yang YP, Synthesis and characterization of novel elastomeric poly (D, L-lactide urethane) maleate composites for bone tissue engineering, *European polymer journal*, 49, **2013**, 3337-3349.
12. Dempsey DK, Robinson JL, Iyer AV, Parakka JP, Bezwada RS, Cosgriff-Hernandez EM, Characterization of a resorbable poly (ester urethane) with biodegradable hard segments, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 25, **2014**, 535-554.

13. Lamba MK, Polyurethanes in biomedical applications, *Routledge*, **2017**.
14. Petrović ZS, Ferguson J, Polyurethane elastomers, *Progress in Polymer Science*, 16, **1991**, 695-836.
15. Špírková M, Pavličević J, Strachota A, Poreba R, Bera O, Kaprálková L, Budinski-Simendić J, Novel polycarbonate-based polyurethane elastomers: Composition–property relationship, *European Polymer Journal*, 47, **2011**, 959-972.
16. Pořeba R, Kredatusová J, Hodan J, Serkis M, Špírková M, Thermal and mechanical properties of multiple-component aliphatic degradable polyurethanes, *Journal of applied polymer science*, 132, **2015**, 41872, 1-12, doi:10.1002/app.41872.
17. Fernandez-d’Arlas B, Corcuera M, Runtb J, Eceiza A, Block architecture influence on the structure and mechanical performance of drawn polyurethane elastomers, *Polymer International*, 63, **2014**, 1278–1287.
18. Pavličević J, Špírková M, Bera O, Jovičić M, Pilić B, Baloš S, Budinski-Simendić J, The influence of ZnO nanoparticles on thermal and mechanical behavior of polycarbonate-based polyurethane composites, *Composites Part B-Engineering*, 60, **2014**, 673-679.
19. Strankowski M, Korzeniewski P, Strankowska J, AS A, Thomas S, Morphology, Mechanical and Thermal Properties of Thermoplastic Polyurethane Containing Reduced Graphene Oxide and Graphene Nanoplatelets, *Materials*, 11, **2018**, 82.
20. Velankar S, Cooper SL, Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 2. Effect of block incompatibility on the microstructure, *Macromolecules*, 33, **2000**, 382-394.
21. Chattopadhyay DK, Webster DC, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progress in Polymer Science*, 34, **2009**, 1068-1133.
22. Pavličević J, Budinski-Simendić J, Mészáros Szécényi K, Lazić N, Špírková M, Strachota A, Termička stabilnost segmentiranih poliuretanskih elastomera ojačanih česticama gline, *Hemijska Industrija*, 63, **2009**, 621-628. (in Serbian).
23. Tien YI, Wei KH, The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane, *Journal of applied polymer science*, 86, **2002**, 1741–1748.

24. Samardžija-Jovanović S, Energetski efekti promena sastava polimernih smeša na bazi etilenpropilen-dien kaučuka i akrilonitril-butadien kaučuka, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Prištini, Prirodno-matematički fakultet, Kosovska Mitrovica **2002**.
25. Kloxin CJ, Scot TF, Adzima BJ, Bowman CN, Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers, *Macromolecules*, 43, **2010**, 2643-2653.
26. Parada G, Zhao X, Ideal Reversible Polymer Networks, *Soft matter*, **2018**, DOI: 10.1039/c8sm00646f.
27. Deepalekshmi P, Visakh PM, Mathew AP, Chandra AK, Thomas S, Advances in Elastomers: Their Composites and Nanocomposites: State of Art, New Challenges and Opportunities, *In Advances in Elastomers II*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**, 1-9.
28. Budinski-Simendić J, Plavšić M, Gumolika elastičnost-izazov za teoretsku fiziku i nauku o materijalima, *Svet polimera*, 3, **2000**, 1-11.
29. Davankov V, Tsyurupa MP, Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials: synthesis, properties, structure, and applications, *Elsevier*, Vol. 56, **2010**.
30. Ye YS, Rick J, Hwang BJ, Water soluble polymers as proton exchange membranes for fuel cells. *Polymers*, 4, **2012**, 913-963.
31. Candau S, Bastide J, Delsanti M, Structural, elastic, and dynamic properties of swollen polymer networks, *Polymer Networks*, Springer Berlin Heidelberg, **1982**, 27-71.
32. Vuković J, Pergal M, Jovanović S, Vodnik V, Umreženi poliuretani na bazi hiperrazgranatih polimera, *Hemijska Industrija*, 62, **2008**, 353-359.
33. Geissler E, eds, Functional Networks and Gels, *WILEY-VCH*, **2003**.
34. Jovanović V, Uticaj nanočestica punila na svojstva elastomernih materijala dobijenih od različitih prekursora mreža, doktorska disertacija, *Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad*, **2010**.
35. Tanasić J, Uticaj gama zračenja na svojstva elastomernih kompozita, master rad, *Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad*, **2016**.
36. Visakh PM, Thomas S, Chandra AK, Mathew AP, eds, Advances in elastomers I: blends and interpenetrating networks, *Springer Science & Business Media*, **2013**.
37. Ionescu M, Chemistry and technology of polyols for polyurethanes, *iSmithers Rapra Publishing*, **2005**
38. Szycher M, Szycher's Handbook of Polyurethanes, *CRC Press, Boca Raton, FL, USA*, **2012**.

39. Zia KM, Bhatti HN, Bhatti IA, Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review, *Reactive and functional polymers*, 67, **2007**, 675-692.
40. Pavličević J, Spirková, Strachota A, Mesáros-Secenji K, Lazić N, Budinski-Simendić J, The influence of montmorillonite and bentonite addition on thermal properties of polyurethanes based on aliphatic polycarbonate diols, *Thermochimica Acta*, 509, **2010**, 73-80.
41. Eceiza A, Martin MD, De La Caba K, Kortaberria G, Gabilondo N, Corcuera MA, Mondragon I, Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: mechanical and thermal properties. *Polymer Engineering & Science*, 48, **2010**, 297-306.
42. Bil M, Ryszkowska J, Woźniak P, Kurzydłowski KJ, Lewandowska-Szumieł M, Optimization of the structure of polyurethanes for bone tissue engineering applications, *Acta Biomaterialia*, 6, **2010**, 2501-2510.
43. Petrovic ZS, 2<sup>nd</sup> eds, Handbook of Polymer Synthesis, *Polyurethanes* (Marcel Dekker, Inc., New York, **2005**.
44. Prisacariu C, Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects, *Springer Science & Business Media*, **2011**.
45. Dušek K, Dušková-Smrčková M, Huybrechts J, Control of performance of polymer nanostructured polymer precursors by differences in reactivity of functional groups, *Journal of Nanostructured Polymer Nanocomposites*, 1, **2005**, 45-53.
46. Dušek K, Networks from telechelic polymers: theory and application to polyurethane, In: telechelic polymers: synthesis and applications, *CRS Press, Boca Raton*, **1989**, 289-360.
47. Yeganeh H, Shamekhi MA, Poly (urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability, *Polymer*, 45, **2004**, 359-365.
48. Pavlicevic J, Spirkova M, Jovicic M, Bera O, Poreba R, Budinski-Simendic J, The structure and thermal properties of novel polyurethane/organoclay nanocomposites obtained by pre-polymerization, *Composites Part B-Engineering*, 45, **2013**, 232-238.
49. Krol P, 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.
50. Rizk SD, Spradling JL, Pearson BA, U.S. Patent No. 5,817,860, *Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office*, **1998**.

51. Chattopadhyay DK, Raju KVS, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Progress in polymer science*, 32, **2007**, 352-418.
52. Eceiza A, de La Caba K, Kortaberria G, Gabilondo N, Marieta C, Corcuera MA, Mondragon I, 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.
53. Prisacariu C, Chemistry of polyurethane elastomers. In *Polyurethane Elastomers*, Springer, Vienna, **2011**, 1-22.
54. Li Y, Liu J, Yang H, Ma D, Chu B, (1993). Multiphase structure of segmented polyurethanes: its relation with spherulite structure, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31, **1993**, 853-867.
55. Honeychuck RV, Ho T, Wynne KJ, Nissan RA, Preparation and characterization of polyurethanes based on a series of fluorinated diols, *Chemistry of materials*, 5, **1993**, 1299-1306.
56. Herrington R, Kathy H, eds, Flexible polyurethane foams, *Dow Chemical Company, Midland, MI, USA*, **1997**, Chapter 2.
57. ASTM E1899, Standard Test Method for Hydroxyl Groups using Reaction with p-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and Potentiometric Titration with Tetrabutylammonium Hydroxide, *American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA*, **2002**.
58. ASTM E222, Standard Test Methods for Hydroxyl Groups using Acetic Anhydride Acetylation, *American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA*, **2000**.
59. ISO 14900, Plastics – Polyols for use in the Production of Polyurethane – Determination of Hydroxyl Number, *International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland*, **2001**.
60. Cho JW, Paul DR, Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, 42, **2000**, 1083-1094.
61. Špírková M, Strachota A, Urbanová M, Baldriand J, Brus J, Šlouf M, Kuta A, Hrdlička Z, Structural and surface properties of novel polyurethane films, *Materials and Manufacturing Processes*, 24, **2009**, 1185-1189.

62. Sekkar V, Bhagawan SS, Prabhakaran N, Rao M, Ninan KN, Polyurethanes based on hydroxyl terminated polybutadiene: modelling of network parameters and correlation with mechanical properties. *Polymer*, 41, **2000**, 6773–6786.
63. Delpech MC, Coutinho FM, Waterborne anionic polyurethanes and poly (urethane-urea) s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties, *Polymer testing*, 19, **2000**, 939-952.
64. Marquis ET, Yeakey EL, U.S. Patent No. 4,180,644, *Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office*, **1979**.
65. Pavličević J, Strukturiranje poliuretanskih materijala primenom različitih prekursora mreža, doktorska disertacija, *Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad*, **2010**.
66. Lafranche E, Krawczak P, Ciolczyk JP, Maugey P, Injection Moulding of Long Glass Fiber Reinforced Polyamide 66: Processing Condition/Microstructure/Flexurale Properties Relationship, *Advances in Polymer Technology*, 24, **2005**, 114-131.
67. Judenstein P, Sanches C, Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary, *Journal of Materials Chemistry*, 6, **1996**, 511-525.
68. Zheng J, Siegel RW, Toney CG, Polymer crystalline structure and morphology changes in nylon-6/ZnO nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, **2003**, 1033-1050.
69. Ivanković, M. (2008). Polimerni nanokompoziti, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, 28, **2008**, 156-167.
70. Manias E, Polizos G, Nakajima H, Heidecker MJ, Fundamentals of polymer nanocomposite technology, *Flame retardant polymer nanocomposites*, **2007**, 31-66.
71. Buzea C, Pacheco II, Robbie K, Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity, *Biointerphases*, 2(4), **2007**, MR17-MR71.
72. Descalzo AB, Martínez-Mañez R, Sancenon F, Hoffmann K, Rurack K, The supramolecular chemistry of organic–inorganic hybrid materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, **2006**, 5924-5948.
73. Vaseem M, Umar A, Hahn YB, ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications, *Metal oxide nanostructures and their applications*, 5, **2010**, 1-36.

74. Njuguna J, Ansari F, Sachse S, Zhu H, Rodriguez VM, Nanomaterials, nanofillers, and nanocomposites: types and properties, *In Health and Environmental Safety of Nanomaterials*, **2014**, 3-27.
75. Akcora P, Liu H, Kumar SK, Moll J, Li Y, Benicewicz BC, Schadler LS, Acehan D, Panagiotopoulos AZ, Pryamitsyn V, Ganesan V, Ilavsky J, Thiyagarajan P, Colby RH, Douglas J, Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles, *Nature materials*, **8**, **2009**, 354-359.
76. Chevigny C, Jouault N, Dalmas F, Boué F, Jestin J, (2011). Tuning the mechanical properties in model nanocomposites: Influence of the polymer-filler interfacial interactions, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **49**, **2011**, 781-791.
77. Sunday D, Ilavsky J, Green DL, A phase diagram for polymer-grafted nanoparticles in homopolymer matrices, *Macromolecules*, **45**, **2012**, 4007-4011.
78. Robbes AS, Cousin F, Meneau F, Dalmas F, Boué F, Jestin J, Nanocomposite materials with controlled anisotropic reinforcement triggered by magnetic self-assembly, *Macromolecules*, **44**, **2011**, 8858-8865.
79. Ramier J, Gauthier C, Chazeau L, Stelandre L, Guy L, Payne effect in silica-filled styrene-butadiene rubber: Influence of surface treatment. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **45**, **2007**, 286-298.
80. Stockelhuber KW, Svistkov AS, Pelevin AG, Heinrich G, Impact of filler surface modification on large scale mechanics of styrene butadiene/silica rubber composites, *Macromolecules*, **44**, **2011**, 4366-4381.
81. Baeza GP, Genix AC, Degrandcourt C, Petitjean L, Gummel J, Couty M, Oberdisse J, Multiscale filler structure in simplified industrial nanocomposite silica/SBR systems studied by SAXS and TEM, *Macromolecules*, **46**, **2012**, 317-329.
82. Zhu R, Wang Y, Zhang Y, Ma D, Wang X, Synthesis of polycarbonate urethane elastomers and effects of the chemical structures on their thermal, mechanical and biocompatibility properties, *Heliyon* **2**, **2016**, e00125.
83. Špírková M, Machová L, Kobera L, Brus J, Poręba R, Serkis M, Zhigunov A, Multiscale approach to the morphology, structure, and segmental dynamics of complex degradable aliphatic polyurethanes, *Journal of applied polymer science*, **132**, **2015**, 41590.

84. Oh SY, Kang MS, Knowles JC, Gong MS, Synthesis of bio-based thermoplastic polyurethane elastomers containing isosorbide and polycarbonate diol and their biocompatible properties, *Journal of Biomaterials Applications*, 30, **2015**, 327-364.
85. Saralegi A, Rueda L, Fernández-d'Arlas B, Mondragon I, Eceiza A, Corcuera MA, Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties, *Polymer International*, 62, **2013**, 106-115.
86. Lligadas G, Ronda JC, Galià M, Cádiz V, Novel Silicon-Containing Polyurethanes from Vegetable Oils as Renewable Resources, Synthesis and Properties, *Biomacromolecules*, 7, **2006**, 2420-2426.
87. Plummer K, Vasquez M, Majewski C, Hopkinson N, Study into the recyclability of a thermoplastic polyurethane powder for use in laser sintering, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 226, **2012**, 1127-1135.
88. Serkis M, Špírková M, Hodan J, Kredatusová J, Nanocomposites made from thermoplastic waterborne polyurethane and colloidal silica. The influence of nanosilica type and amount on the functional properties, *Progress in Organic Coatings*, 101, **2016**, 342-349.
89. Strankowski M, Strankowska J, Gazda M, Piszczyk L, Nowaczyk G, Jurga S, Thermoplastic polyurethane/(organically modified montmorillonite) nanocomposites produced by in situ polymerization, *Express Polymer Letters* 6, **2012**, 610-619.
90. Chung YC, Chung KH, Choi JW, Chun BC, Preparation of hybrid polyurethane–silica composites by a lateral sol-gel process using tetraethyl orthosilicate, *Journal of Composite Materials*, 52, **2017**, 159-168.
91. Petrović ZS, Javni I, Waddon A, Bánhegyi G, Structure and properties of polyurethane–silica nanocomposites, *Journal of applied polymer science*, 76, **2000**, 133–151.
92. Sarojini S, Avatar SR, Subhendu B, Lokesh C, Effects of nano-silica/nano-alumina on mechanical and physical properties of polyurethane composites and coatings, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 14, **2013**, 1-8.
93. Ameri E, Sadeghi M, Zarei N, Pournaghshband A, Enhancement of the gas separation properties of polyurethane membranes by alumina nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, 479, **2015**, 11-19.

94. Fornes TD, Yoon PJ, Keskula H, Paul DR, Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, **2001**, 9929-9940
95. Wu SS, Jiang DJ, Ouyang XD, Wu F, The structure and properties of PA6/MMT nanocomposites prepared by melt compounding, *Polymer Engineering and Science*, 44, **2004**, 2070-2074.
96. Poreba R, Špirková M, Pavličević J, Budinski-Simendić J, Mészáros Szécsényi K, Holló B, Aliphatic polycarbonate-based polyurethane nanostructured materials. The influence of the composition on thermal stability and degradation, *Composites Part B: Engineering*, 58, **2014**, 496–501.
97. Chen XP, Wang GY, Xu Q, Hu CP, Preparation and Properties of Polyurethane/Alumina Nanocomposites, *Journal of Functional Polymers*, 21, **2008**, 123.
98. Pandey S, Jana KK, Aswal VK, Rana D, Maiti P, Effect of nanoparticle on the mechanical and gas barrier properties of thermoplastic polyurethane, *Applied Clay Science*, 146, **2017**, 468-474.
99. Gamero Rodriguez MDC, Studies on the rubber-filler interactions in tyre tread compounds, MSc thesis, *Tampere University of Technology*, **2016**.
100. Rothon R, eds, Particulate-filled polymer composites, *iSmithers Rapra Publishing*, **2003**.
101. Ignatz-Hoover F, To, BH, Rodgers B, Rubber compounding: chemistry and applications, *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, **2004**.
102. Dierkes WK, Economic mixing of silica-rubber compounds: interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing, *University of Twente*, **2005**.
103. Kim CS, Randow C, Sano T, eds, Hybrid and hierarchical composite materials. *Berlin: Springer*, **2015**.
104. Katz HS, Mileski JV, eds, Handbook of fillers for plastics. *Springer Science & Business Media*, **1987**.
105. Mihara S, Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: new insight into the time- and temperature-dependence of silica rubber interaction, *University of Twente*, **2009**.
106. Petrovic ZS, Cho YJ, Javni I, Magonov S, Yerina N, Schaefer DW, Ilavsky J, Waddone A, Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes, *Polymer*, 45, **2004**, 4285–4295.

107. Hong Y, Guan J, Fujimoto KL, Hashizume R, Pelinescu AL, Wagner WR, Tailoring the degradation kinetics of poly(ester carbonate urethane)urea thermoplastic elastomers for tissue engineering scaffolds, *Biomaterials*, 31, **2010**, 4249–4258.
108. Vega-Baudrit J, Navarro-Bañón V, Vázquez P, Martín-Martínez JM, Addition of nanosilicas with different silanol content to thermoplastic polyurethane adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26, **2006**, 378–387.
109. Poreba R, Špírková M, Hrdlička Z, Mechanical and thermomechanical properties of polycarbonate-based polyurethane-silica nanocomposites, *Processing and Application Ceramics*, 5, **2011**, 155-159.
110. Piriya Wong V, Thongpool V, Asanithi P, Limsuwan P, Preparation and characterization of alumina nanoparticles in deionized water using laser ablation technique, *Journal of Nanomaterials*, **2012**, 2.
111. Ueda W, Sadakane M, Ogihara H, (2008). Nano-structuring of complex metal oxides for catalytic oxidation, *Catalysis Today*, 132, **2008**, 2-8.
112. Tyner KM, Schiffman SR, Giannelis EP, Nanobiohybrids as delivery vehicles for camptothecin, *Journal of Controlled Release*, 95, **2004**, 501-514.
113. Kim JH, Kim EK, Lee CH, Song MS, Kim YH, Kim J, Electrical properties of metal-oxide semiconductor nano-particle device, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 26, **2005**, 432-435.
114. Dalla Pria P, Evolution and new application of the alumina ceramics in joint replacement, *European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology*, 17, **2007**, 253-256.
115. Laachachi A, Ferriol M, Cochez M, Cuesta JML, Ruch D, A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the thermal stability and flammability of poly (methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, 94, **2009**, 1373-1378
116. Dillon AC, Mahan AH, Deshpande R, Parilla PA, Jones KM, Lee SH, Metal oxide nanoparticles for improved electrochromic and lithium-ion battery technologies, *Thin Solid Films*, 516, **2008**, 794-797.
117. Al-Rasheed RA, Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview, In *4th SWCC acquired Experience Symposium held in Jeddah*, **2005**, 1-14.
118. Austin RH, Lim SF, The Sackler Colloquium on promises and perils in nanotechnology for medicine, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, **2008**, 17217-17221.

119. Di Paola A, et al., Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in aqueous chloride solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317, **2008**, 366-376.
120. Tong T, Zhang J, Tian B, Chen F, He D, Preparation and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> microspheres with porous frameworks via controlled hydrolysis of titanium alkoxide followed by hydrothermal treatment, *Materials Letters*, 62, **2008**, 2970-2972.
121. Hanaor DA, Sorrell CC, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials science*, 46, **2011**, 855-874.
122. Muscat J, Swamy V, Harrison NM, First principles calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>, *Physical Review B*, 65, **2002**, 224112(1)–224112(15).
123. Gover RKB, Tolchard JR, Tukamoto H, Murai T, Irvine JTS, Investigation of ramsdellite titanates as possible new negative electrode materials for li batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 146, **1999**, 4348–4353.
124. Kapica-Kozar J, Piróg E, Wrobel RJ, Mozia S, Kusiak-Nejman E, Morawski AW, et al. TiO<sub>2</sub>/titanate composite nanorod obtained from various alkali solutions as CO<sub>2</sub> sorbents from exhaust gases, *Microporous and Mesoporous Materials*, 231, **2016**, 117–127.
125. Dahl M, Liu YD, Yin YD, Composite titanium dioxide nanomaterials, *Chemical Reviews*, 114, **2014**, 9853–9889.
126. da Silva VD, dos Santos LM, Subda SM, Ligabue R, Seferin M, Carone CL, Einloft S, Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization, *Polymer Bulletin*, 70, **2013**, 1819-1833.
127. Dastan D, Chaure NB, Influence of surfactants on TiO<sub>2</sub> nanoparticles grown by Sol-Gel Technique, *J. Mater. Mech. Manufact*, 2, **2014**, 21-24.
128. Klabunde KJ, Introduction to nanotechnology, *Nanoscale Materials in Chemistry*, **2001**, 1-13.
129. Song HJ, Zhang ZZ, Men XH, Tribological behavior of polyurethane-based composite coating reinforced with TiO<sub>2</sub> nanotubes, *European Polymer Journal*, 44, **2008**, 1012-1022.
130. Swami N, Cui Z, Nair LS, Titania nanotubes: novel nanostructures for improved osseointegration. *Journal of Heat Transfer*, 133, **2011**, 034002.

131. Wei X, Liu J, Nanocuboid TiO<sub>2</sub> based organic-inorganic hybrids for fast RhB trapping and photodegradation, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, **2016**, 139–145.
132. Drnovšek N, Rade K, Milačić R, Štrancar J, Novak S, The properties of bioactive TiO<sub>2</sub> coatings on Ti-based implants, *Surface and Coatings Technology*, 209, **2012**, 177-183.
133. Sawant VJ, Kupwade RV, Functionalization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and curcumin loading for enhancement of biological activity, *Der Pharmacia. Lettre*, 7, 2015, 37-44.
134. Salopek S, Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO<sub>2</sub> prevlaka na nehrđajućem čeliku, *Fakultet strojarstva i brodogradnje, Rektorova nagrada, Sveučilište u Zagrebu*, **2011**.
135. Holló BB, Ristić I, Budinski-Simendić J, Cakić S, Szilágyi IM, Szécsényi KM, Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of new metal-containing isocyanate-based polymers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132, **2018**, 215-224.
136. Wang ZL, Characterization of nanophase materials. *Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems*, 18, **2001**, 142-165.
137. Chen X, Mao SS, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chemical reviews*, 107, **2007**, 2891-2959.
138. Reid DL, Draper R, Richardson D, Demko A, Allen T, Petersen EL, Seal S, In situ synthesis of polyurethane–TiO<sub>2</sub> nanocomposite and performance in solid propellants, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, **2014**, 2313-2322.
139. Chen C, Wu W, Xu WZ, Charpentier PA, The effect of silica thickness on nano TiO<sub>2</sub> particles for functional polyurethane nanocomposites, *Nanotechnology*, 28, **2017**, 115709
140. Charpentier PA, Burgess K, Wang L, Chowdhury RR, Lotus AF, Moula G, Nano-TiO<sub>2</sub>/polyurethane composites for antibacterial and self-cleaning coatings, *Nanotechnology*, 23, **2012**, 425606.
141. Chiang PC, Whang WT, Tsai MH, Wu SC, Physical and mechanical properties of polyimide/titania hybrid films, *Thin Solid Films*, 447, **2004**, 359-364.
142. Agag T, Tsuchiya H, Takeichi T, Novel organic–inorganic hybrids prepared from polybenzoxazine and titania using sol–gel process, *Polymer*, 45, **2004**, 7903-7910.

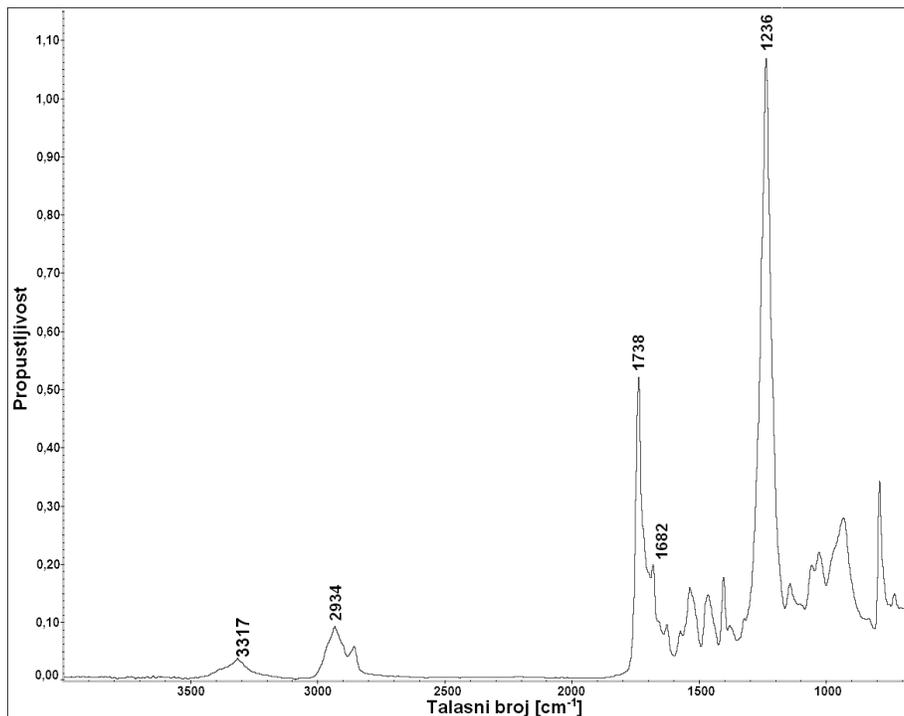
143. Zhu M, Xing Q, He H, Zhang Y, Chen Y, Pötschke P, Adler HJ, Preparation of PA6/nano titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) composites and their spinnability, In *Macromolecular Symposia*, WILEY-VCH Verlag, 210, **2004**, 251-261.
144. Saha MC, Kabir ME, Jeelani S, Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles, *Materials Science and Engineering: A*, 479, **2008**, 213-222.
145. Zebarjad SM, Sajjadi SA, Raoofian I, Effect of nano size TiO<sub>2</sub> on morphology of Polyurethane/TiO<sub>2</sub> nanocomposites, In *2nd International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites*, **2010**.
146. Chen X, Wang W, Li S, Qian Y, Jiao C, Synthesis of TPU/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by molten blending method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132, **2018**, 793-803.
147. Pavličević J, Špirková M, Bera O, Jovičić M, Mészáros Szécsényi K, Budinski-Simendić J, The influence of bentonite and montmorillonite addition on the thermal decomposition of novel polyurethane/organoclay nanocomposites, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 32, **2013**, 319–330.
148. Chuang FS, Tsen WC, Shu YC, The effect of different siloxane chain-extendors on the thermal degradation and stability of segmented polyurethanes, *Polymer Degradation and Stability*, 84, **2004**, 69–77.
149. Govorčin Bajsić E, Rek V, Agić A, Thermal degradation of polyurethane elastomers: determination of kinetic parameters, *Journal of Elastomers & Plastics*, 35, **2003**, 311-323.
150. Legge NR, Holden G, Schroeder HE, eds, Thermoplastic elastomers - a comprehensive review, *Munich, Hanser Publishers*, **1987**.
151. Boubakri A, Haddar N, Elleuch K, Bienvenu Y, Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane, *Materials & Design*, 31, **2010**, 4194–4201.
152. Ehrenstein G, Pongratz S, Resistance and stability of polymers, *Carl Hanser Verlag*, **2013**.
153. Petrovic ZS, Zavargo Z, Flynn JH, Macknight WJ, Thermal degradation of segmented polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, **1994**, 1087-1095.
154. Filip D, Macocinschi D, Vlad S, Thermogravimetric study for polyurethane materials for biomedical applications, *Composites Part B-Engineering*, 42, **2011**, 1474-1479.

155. Flynn JH, Wall LA, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, 4, **1966**, 323-328.
156. Jovičić M, Bera O, Pavličević J, Simendić V, Radičević R, Uticaj udela montmorilonita na kinetiku umrežavanja epoksidnih nanokompozita, *Hemijska Industrija*, 66, 2012, 863-870. (in Serbian)
157. Pavličević J, Jovičić M, Simendić V, Bera O, Radičević R, Špírková M, Modifikacija epoksidnih smola termoplastičnim segmentiranim poliuretanim na osnovu polikarbonatnog diola, *Hemijska Inndustrija* 68, **2014**, 755-765. (in Serbian).
158. Aboulkas A, El Harfi K, El Bouadili A, Thermal degradation behavior of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanism, *Energy Conversation and Management*, 51, 2010, 1363-1369.
159. Petrović Z, Zavargo Z, Reliability of methods for determination of kinetic parameters from thermogravimetry and DSC measurements, *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 1986, 4353-4367.
160. Flynn JH, Wall LA, General treatment of the thermogravimetry of polymers, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 70A, **1966**, 487-523.
161. Toop DJ, Theory of life testing and use of thermogravimetric analysis to predict the thermal life of wire enamels, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, EI-6, **1971**, 2-14.
162. Špírková M, Poręba R, Pavličević J, Kobera L, Baldrian J, Pekárek M, Aliphatic polycarbonate-based polyurethane elastomers and nanocomposites. I. The influence of hard-segment content and macrodiol-constitution on bottom-up self-assembly, *Journal of Applied Polymer Science*, 126, **2012**, 1016-1030.
163. Seymour RW, Ester GM, Cooper SL, Infrared studies of segmented polyurethane elastomers I. Hydrogen Bonding, *Macromolecules*, 3, **1970**, 579-583.
164. Nichetti D, Cossar S, Effects of molecular weight and chemical structure on phase transition of thermoplastic polyurethanes, *Journal of Rheology*, 49, **2005**, 1361-1376.
165. Poręba R, Špírková M, Brožová L, Lazić N, Pavličević J, Strachota A, Aliphatic polycarbonate-based polyurethane elastomers and nanocomposites. II. Mechanical, thermal, and gas transport properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 127, **2013**, 329-341.

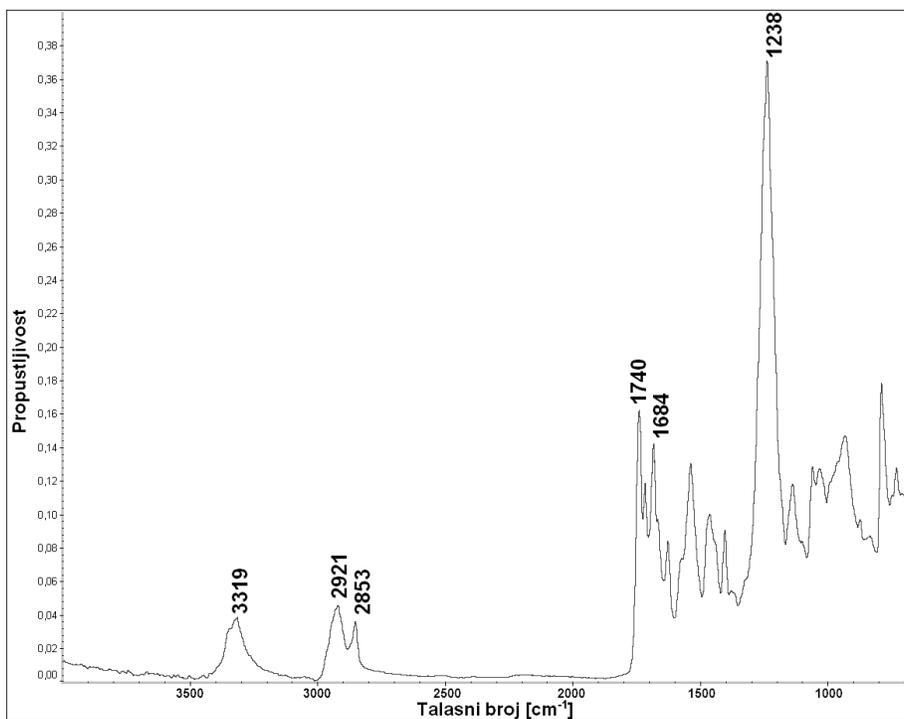
166. Martin DJ, Meijs GF, Renwick GM, Guanatillake PA, McCarthy SJ, The Effect of average segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers, Part 2: SAXS-DSC annealing study, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, **1997**, 803-817.
167. Yang J, Miranda R, Roy C, Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 73, **2001**, 455–461.
168. Paik P, Kar KK, Kinetics of thermal degradation and estimation of lifetime for polypropylene particles: Effects of particle size, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2008, 24-35.
169. Park JW, Oh SC, Lee HP, Kim HT, Yoo KO, A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method, *Polymer Degradation and Stability*, 67, **2000**, 535–540.
170. Jasińska L, Haponiuk JT, Balas A, Dynamic mechanical properties and thermal degradation process of the compositions obtained from unsaturated poly(ester urethanes) cross-linked with styrene, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93, **2008**, 777-781
171. Khawam A. Application of solid-state kinetics to desolvation reactions. PhD thesis, *University of Iowa, USA*, **2007**.
172. Ramirez NV, Sanchez-Soto M, Illescas S, Enhancement of POM thermooxidation resistance through POSS nanoparticles, *Polymer Composites*, 32, **2011**, 1584-1592.
173. Pandey JK, Reddy KR, Mohanty AK, Misra M, eds, Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application, *Volume A, London, Springer*, **2014**.
174. Kontou E, Anthoulis G, The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, **2007**, 1723-1731.
175. Kim SM, et al., Environmentally-Friendly Synthesis of Carbonate-Type Macrodiols and Preparation of Transparent Self-Healable Thermoplastic Polyurethanes, *Polymers*, 9, **2017**, 663.
176. Saiani A, Daunch WA, Verbeke H, Leenslag JW, Higgins JS, Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 1. Thermodynamic investigation, *Macromolecules*, 34, **2001**, 9059-9068.

177. Kultys A, Rogulska M, Pikus S, Skrzypiec K, The synthesis and characterization of new thermoplastic poly (carbonate-urethane) elastomers derived from HDI and aliphatic–aromatic chain extenders, *European Polymer Journal*, 45, **2009**, 2629-2643.
178. Huang X, Jiang P, Tanaka T, A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 27, **2011**, 8-16.
179. Kemalolu S, Ozkoc G, Aytac A, Thermally conductive boron nitride/SEBS/EVA ternary composites:“processing and characterization”, *Polymer Composites*, 31, **2010**, 1398-1408.
180. Xu Y, Wu X, Xie X, Zhong Y, Guidon R, Zhang Z, Fu Q, Synthesis of polycarbonate urethanes with functional poly(ethylene glycol) side chains intended for bioconjugates, *Polymer*, 54, **2013**, 5363-5373.
181. Polizos G, et al., Effect of polymer–nanoparticle interactions on the glass transition dynamics and the conductivity mechanism in polyurethane titanium dioxide nanocomposites, *Polymer*, 53, **2012**, 595-603.
182. Bajsić Govorčin E, Rek V, Thermal stability of polyurethane elastomers before and after UV irradiation, *Journal of Applied Polymer Science*, 79, **2001**, 864-873.

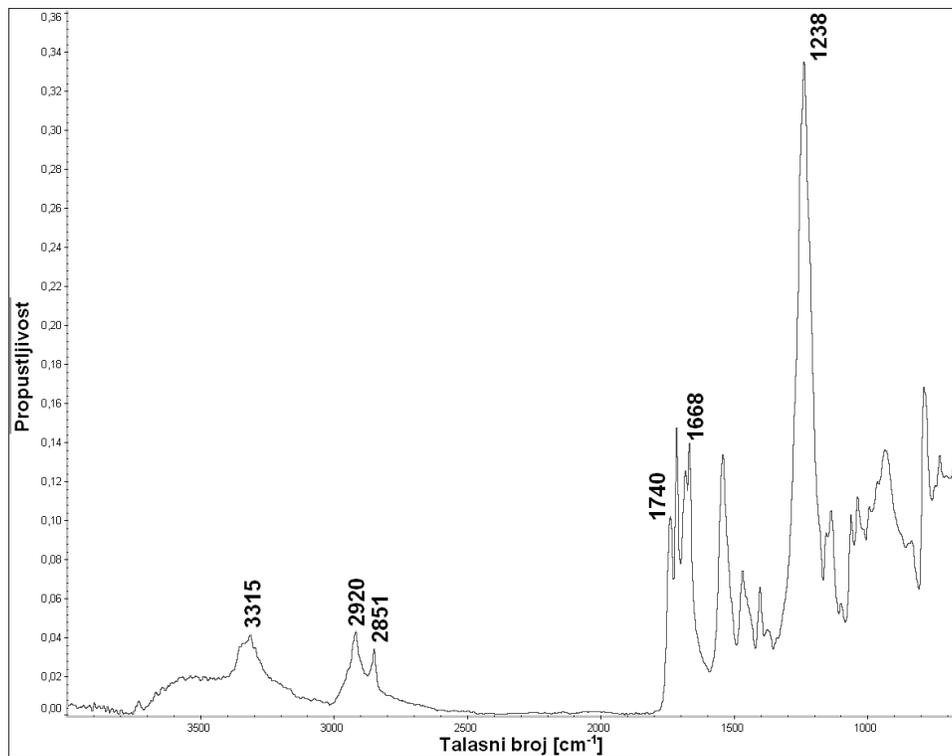
## 7. PRILOZI



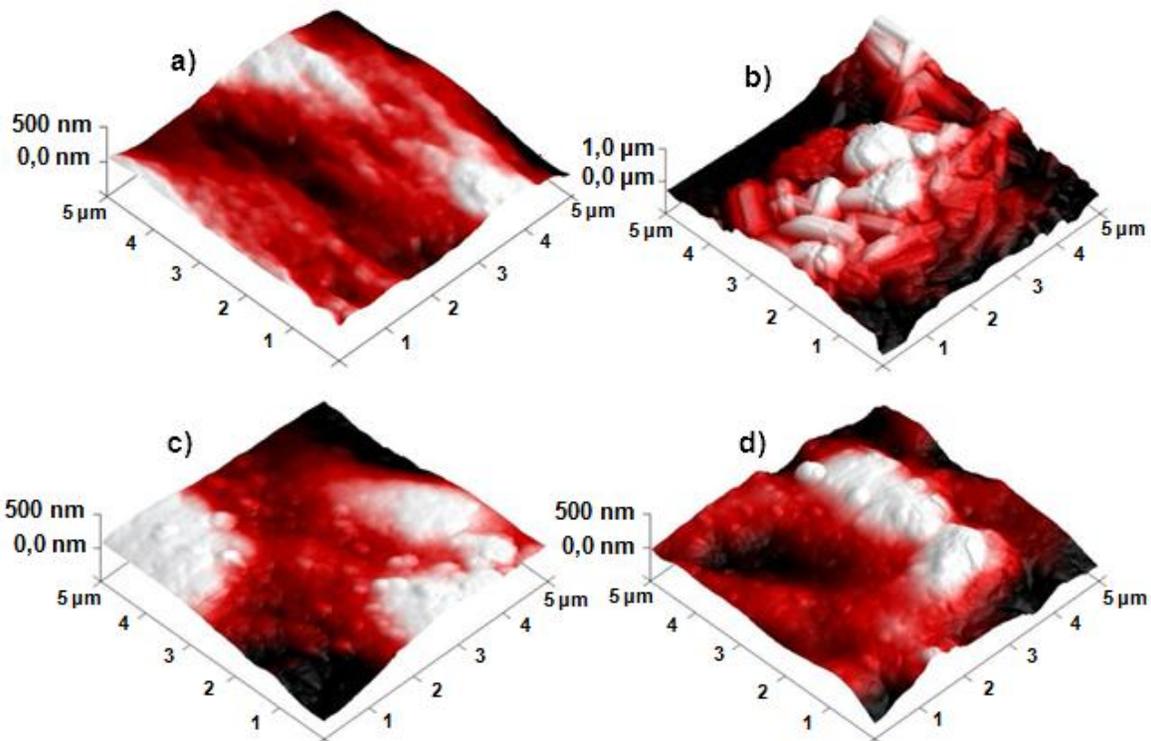
Slika 82. FT-IR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 2,0 mas. % nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oznake AluC.



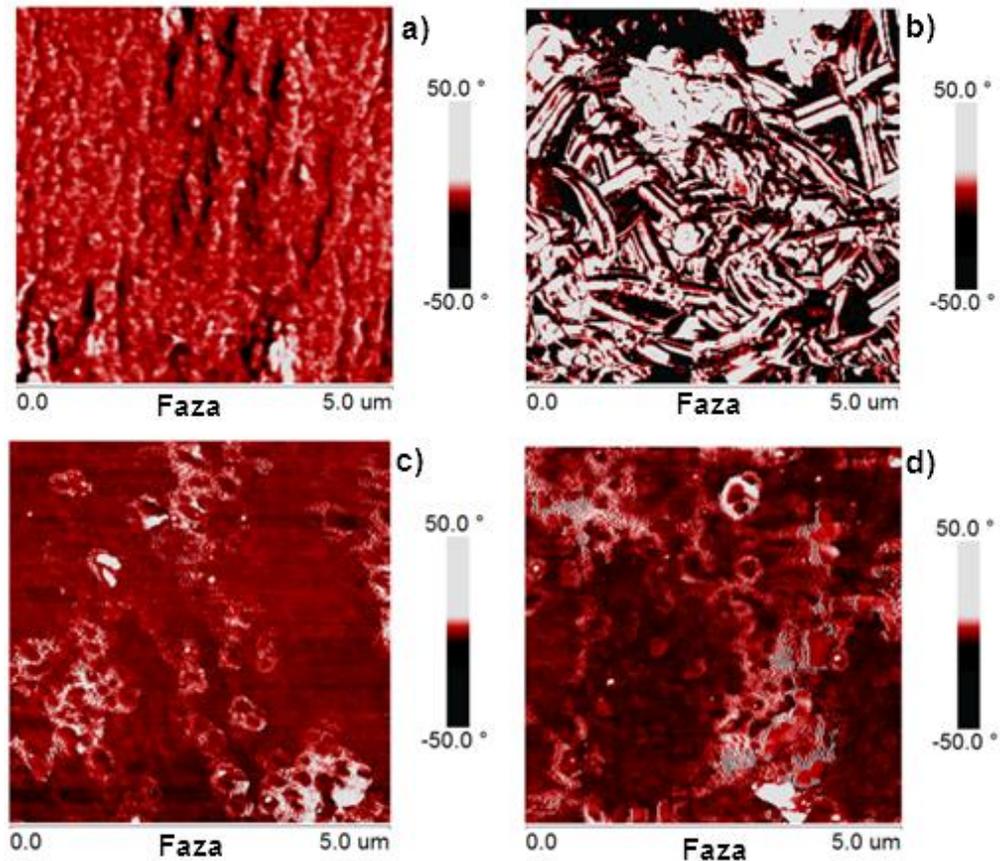
Slika 83. FT-IR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 3,0 mas. % nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oznake AluC.



Slika 84. FT-IR spektar poliuretanskog nanokompozita, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 1,0 mas. % nanočestica Alu C 805.



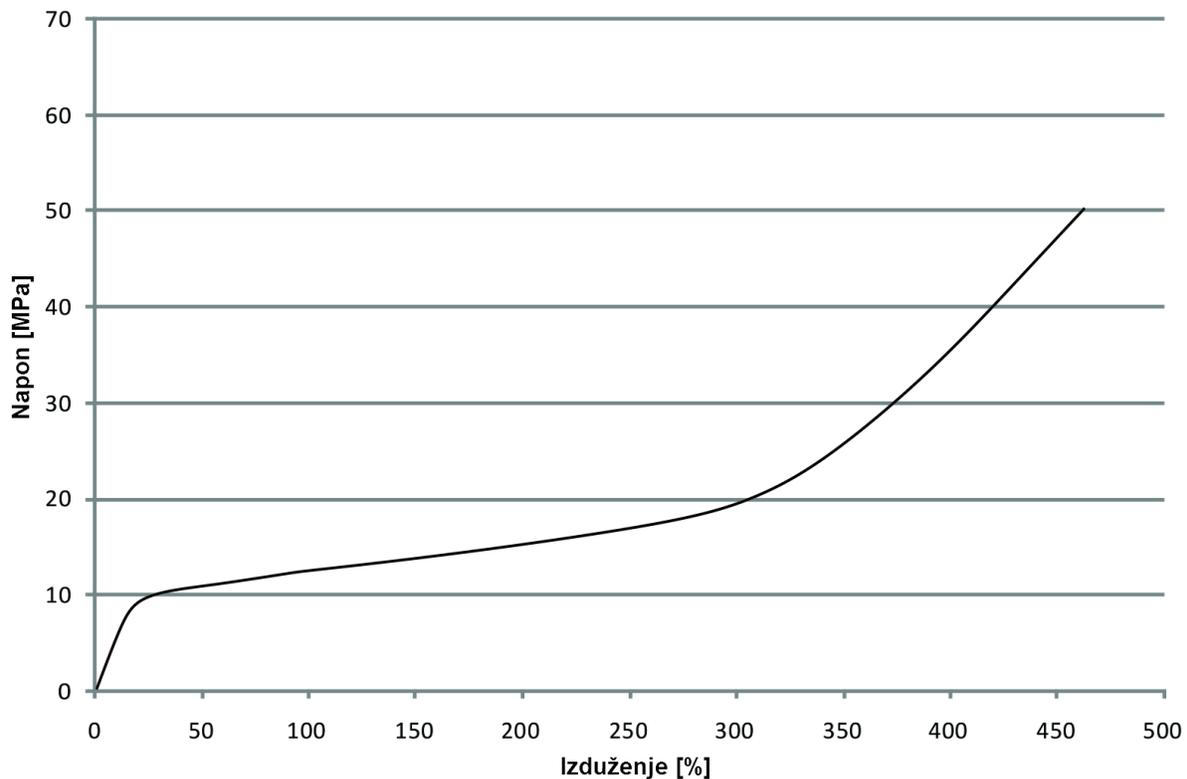
Slika 85. Snimci površine ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čestica nanometarskih dimenzija: a) 0,0; b) 0,5; c) 2,0 i d) 3,0 mas. %, snimljenih metodom MAS u prekidajućem načinu rada (visinska skala iznosi 1000 nm).



Slika 86. Snimci površine (5 x 5  $\mu\text{m}$ ) alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a) 0,0; b) 0,5; c) 2,0; i d) 3,0 mas. %, dobijenih metodom mikroskopije atomskih sila u prekidaujućem režimu, pri stalnoj fazi.

Tabla 22. Karakteristike površine (5 x 5  $\mu\text{m}$ ) uzoraka alifatičnog poliuretana i hibridnih filmova sa različitim udelom čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mikrometarskih dimenzija: 0,0; 0,5; 2,0 i 3,0 mas. %.

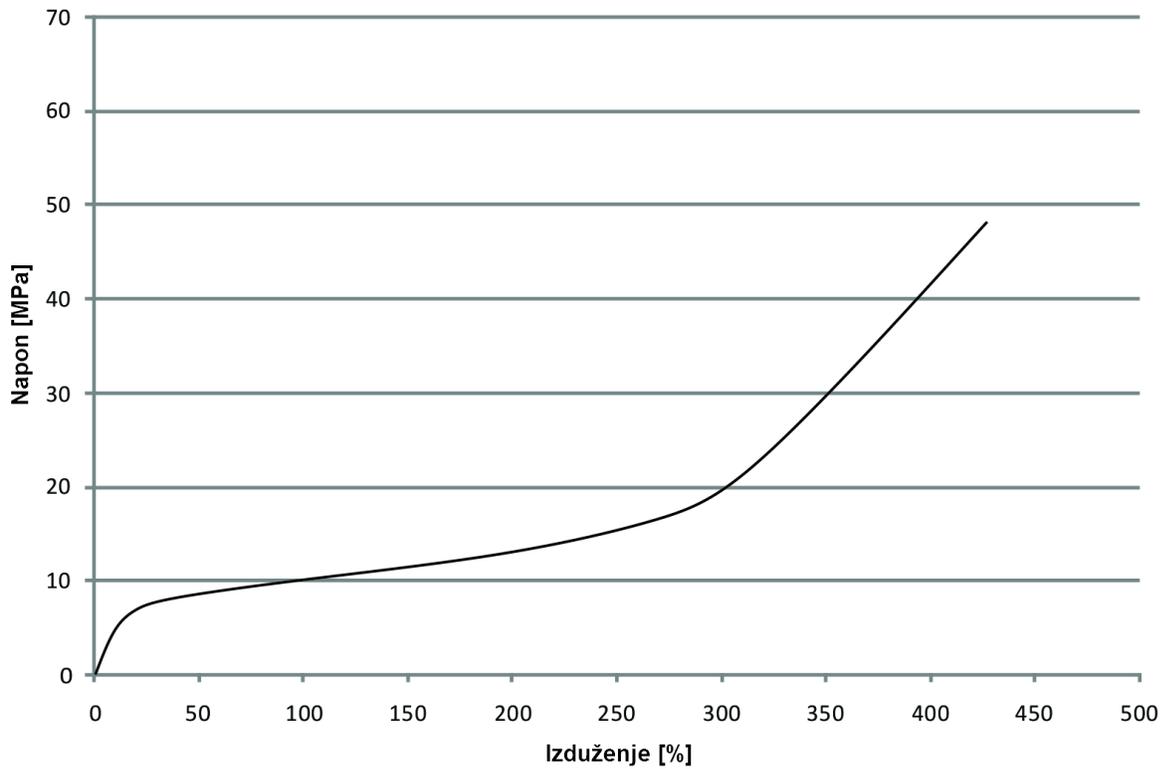
Oznaka uzorka	Ukupna površina [ $\mu\text{m}^2$ ]	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]	$R_{max}$ [nm]
PU-T5651-0% AluC	25.4	50	38	390
PU-T5651-0,5% AluC	37.3	275	232	1348
PU-T5651-2,0% AluC	25.5	76	61	411
PU-T5651-3,0% AluC	26.7	101	79	633



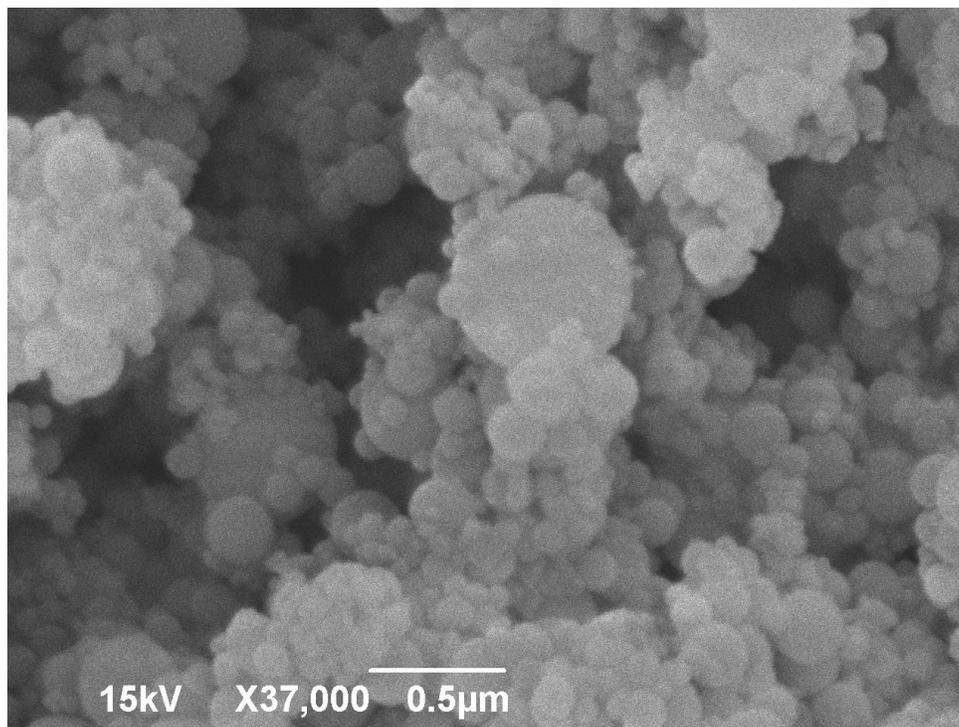
Slika 87. Dijagram napon/izduženje za uzorak hibridnog materijala na osnovu poliuretana i 0,5 mas. % hidrofilnih čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 23. Vrednosti onset temperature, kao i vrednosti temperaturnog maksimuma degradacionih pikova hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitog udela nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Oznaka uzorka	Onset temperatura, $T_{\text{onset}}$ [°C]	Maksimalna temperatura I DTG faze, $T_{\text{maks},1}$ [°C]	Maksimalna temperatura II DTG faze, $T_{\text{maks},2}$ [°C]
PU-T4671-0,0	325	342	390
PU-T4671-0,5%PF2	344	359	406
PU-T4671-1,0%PF2	351	367	415
PU-T4671-2,0%PF2	363	378	428



Slika 88. Dijagram napon/izduženje za uzorak hibridnog materijala na osnovu poliuretana i 3,0 mas. % hidrofilnih čestica  $\text{TiO}_2$ .



Slika 89. SEM mikrograf čestica  $\text{SiO}_2$  mikrometarskih dimenzija, pri uvećanju od 37 000 puta.