

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Ivan S. Stefanović

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
POLIURETANSKIH KOPOLIMERA NA BAZI  
POLI(PROPILENOKSID)-*block*-  
POLI(DIMETILSILOKSAN)-*block*-  
POLI(PROPILENOKSIDA) I NJIHOVIH  
NANOKOMPOZITA SA  
ORGANOMODIFIKOVANOM GLINOM**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Ivan S. Stefanović

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
POLYURETHANE COPOLYMERS BASED ON  
POLY(PROPYLENE OXIDE)-*block*-  
POLY(DIMETHYLSILOXANE)-*block*-  
POLY(PROPYLENE OXIDE) AND THEIR  
NANOCOMPOSITES WITH  
ORGANOMODIFIED CLAY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

KOMISIJA:

Mentori:

---

**Dr Marija Pergal**

viši naučni saradnik Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,  
Centra za hemiju,  
Univerziteta u Beogradu

---

**Dr Vele Tešević**

vanredni profesor Hemijskog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

---

**Dr Jasna Đonlagić**

redovni profesor u penziji Tehnološko-metalurškog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu

---

**Dr Ljubodrag Vujsić**

docent Hemijskog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane

---

*Posveta*

*Ovu doktorsku disertaciju posvećujem mojim roditeljima, bratu i najdivnijim bratanicama Leni i Anđeli za svu bezrezervnu ljubav, neizmenu podršku i razumevanje koje su mi pružali tokom svih godina mog školovanja i olakšali put ka ostvarenju cilja.*

*Ivan S. Stefanović*

**Sinteza i karakterizacija poliuretanskih kopolimera na bazi  
poli(propilen-oksida)-*block*-poli(dimetilsiloksan)-*block*-poli(propilen-oksida)  
i njihovih nanokompozita sa organomodifikovanom glinom**

***Izvod:***

Dve serije segmentiranih poliuretanskih kopolimera (SPU) i njihovih nanokompozita (SPUNC) su sintetisane na bazi  $\alpha,\omega$ -dihidroksi-poli(propilen-oksida)-*b*-poli(dimetilsiloksan)-*b*-poli(propilen-oksida) (PPO-PDMS,  $M_n = 3060 \text{ g mol}^{-1}$ ) kao dela mekog segmenta i 4,4'-metilendifenildiizocijanata (MDI) i 1,4-butandiola (BD) kao komonomera tvrdog segmenta. Serija SPU-a je sintetisana dvostepenim postupkom poliadicije u smeši rastvarača tetrahidrofurana (THF) i *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) (1/1, v/v), uz prisustvo kalaj-oktoata kao katalizatora. Serija SPUNC-a je sintetisana postupkom *in situ* polimerizacije, pod istim uslovima kao i serija SPU-a. Komercijalna organomodifikovana montmorilonitna glina (Cloisite 30B<sup>®</sup>) je korišćena kao nanopunioc (1 mas.%) kod serije SPUNC-a. Eksperimentalni uslovi za sintezu segmentiranih poliuretana i njihovih nanokompozita su bili: temperatura prve i druge faze poliadicije od 80 °C; vreme prve faze od 40 min i vreme druge faze od 10 sati; molski odnos –NCO i –OH grupa u iznosu 1,1/1; koncentracija reaktanata u reakcionoj smeši od ~15 mas.% i koncentracija katalizatora u iznosu od 0,15 mol.% u odnosu na polazni PPO-PDMS pretpolimer. Promenom molskog odnosa PPO-PDMS : MDI : BD reaktanata u sintezama od 1:2:1 do 1:15:14, dobijeni su poliuretanski kopolimeri i njihovi nanokompoziti sa različitim sadržajem tvrdih segmenata od 10 do 60 mas.%.

Poliuretanski kopolimeri i njihovi nanokompoziti su detaljno okarakterisani u pogledu strukture, termičkih, mehaničkih, površinskih i morfoloških svojstava. Struktura i sastav SPU-a i SPUNC-a su potvrđeni <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, 2D NMR i FTIR spektroskopijom. Kvantitativna <sup>13</sup>C NMR spektroskopija je pokazala da je prosečna dužina tvrdih segmenata bila nedovoljna za postizanje većeg stepena kristaliničnosti ovih poliuretana. SPU kopolimeri sa sadržajem tvrdih segmenata iznad 30 mas.% su pokazivali svojstva semikristaliničnih kopolimera dok su oni sa manjim sadržajem tvrdih segmenata bili amorfni. Kod obe serije poliuretana, FTIR spektroskopija je potvrdila postojanje jakih vodoničnih veza u strukturi tvrdih segmenata koje su vodile do pojave mikrofazno razdvojene morfologije. Termička analiza je potvrdila veću termičku stabilnost serije SPUNC-a u odnosu na seriju SPU-a, usled skoro potpune delaminacije nanočestica gline u

poliuretanskoj matrici. Na osnovu DSC i DMTA analiza potvrđeno je prisustvo višestrukih prelaza koji ukazuju na višefazne polimerne sisteme. Usled postojanja vodoničnih veza unutar tvrdih segmenata i odgovarajućeg stepena mikrofazno razdvojene morfologije, dobijene su velike vrednosti modula elastičnosti i zateznih čvrstoća, koje su bile dodatno poboljšane dodatkom nanočestica gline kod serije SPUNC-a. Svi poliuretani su posedovali izrazitu hidrofobnost površina, dok je serija SPUNC-a u odnosu na seriju SPU-a imala i nižu površinsku energiju i veći stepen mikrofazne separacije. TEM analiza je pokazala da serija SPUNC-a poseduje mešovito eksfolirano/interkalarnu morfologiju nanočestica gline. Poliuretanski kopolimeri i njihovi nanokompoziti na bazi PPO-PDMS-a, su pokazivali zadovoljavajuća termička, mehanička i površinska svojstva, koja su dodatno poboljšana kod serije SPUNC-a, a koja su neophodna za njihovu potencijalnu upotrebu kao poliuretanski elastomeri, vodootporni premazi i materijali za biomedicinsku primenu.

**Ključne reči:** segmentirani poliuretani, poliuretanski nanokompoziti, poli(dimetilsiloksani), glina, termička svojstva, mehanička svojstva, površinska svojstva, hidrofobnost, morfologija, mikrofazna separacija

**Naučna oblast:** Hemija

**Uža naučna oblast:** Primenjena hemija

**UDK broj:** 547

**Synthesis and characterization of polyurethane copolymers based on  
poly(propylene oxide)-*block*-poly(dimethylsiloxane)-*block*-poly(propylene oxide)  
and their nanocomposites with organomodified clay**

***Abstract:***

Two series of segmented polyurethane copolymers (SPU) and their nanocomposites (SPUNC) were synthesized based on  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-poly(propylene oxide)-*b*-poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(propylene oxide) (PPO-PDMS,  $M_n = 3060 \text{ g mol}^{-1}$ ) as the part of the soft segment and 4,4'-methylenediphenyldiisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BD) as the comonomers of the hard segment. Series of SPU was synthesized via a two-step polyaddition reaction in solvent mixture of tetrahydrofuran (THF) and *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) (1/1, v/v) and in the presence of tin-octoate as a catalyst. Series of SPUNC was synthesized by *in situ* polymerization, under the same conditions as the series of SPU. Commercial organomodified montmorillonite clay (Cloisite 30B<sup>®</sup>) was used as the nano-filler (1 wt.%) in SPUNC series. Experimental conditions for the synthesis of segmented polyurethanes and their nanocomposites were as follows: temperature of the first and the second phase of polyaddition reaction was 80 °C, duration of the first phase was 40 min and duration of the second phase was 10 hours, molar ratio of –NCO and –OH groups was 1.1/1; the concentration of the reactants in the reaction mixture was ~15 wt.% and the concentration of the catalyst was 0.15 mol.% with regard to the PPO-PDMS prepolymer. By changing the molar ratio of PPO-PDMS : MDI : BD reactants in synthesis from 1:2:1 to 1:15:14, polyurethane copolymers and their nanocomposites with different content of hard segments from 10 to 60 wt.% were obtained.

Polyurethane copolymers and their nanocomposites were in detail characterized in terms of structure, thermal, mechanical, surface and morphological properties. The structure and composition of the SPU and SPUNC polymers were confirmed by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, 2D NMR and FTIR spectroscopy. Quantitative <sup>13</sup>C NMR spectroscopy showed that the average length of the hard segments was not sufficient to achieve higher degree of crystallinity of the polyurethanes. SPU copolymers with hard segment content above 30 wt.% showed the properties of semi-crystalline copolymers, while those with the lower content of hard segments were amorphous. In both series, FTIR spectroscopy confirmed the existence of strong hydrogen bonds in the structure of hard segments that led to the appearance of microphase separated morphology. Thermal stability

of SPUNC series was higher than thermal stability of copolymers from SPU series, due to the extensive delamination of clay nanoparticles inside the polyurethane matrix. Based on DSC and DMTA analyses, the presence of multiple transitions was confirmed, indicating existence of multi-phase polymer systems. Due to the existence of hydrogen bonds within the hard segments and an appropriate degree of microphase-separated morphology, large values of the modulus of elasticity and tensile strength were determined which were further enhanced by the addition of clay nanoparticles in the SPUNC series. All polyurethanes had a distinct hydrophobicity of the surface, while SPUNC series showed lower surface energy and higher degree of microphase separation compared to the SPU series. TEM analysis has shown that the SPUNC series has mixed exfoliated/intercalary morphology of clay nanoparticles. Polyurethane copolymers and their nanocomposites based on PPO-PDMS, show satisfactory thermal, mechanical and surface properties, which are further enhanced in SPUNC series, necessary for their potential use as polyurethane elastomers, waterproof coatings and materials for biomedical application.

**Keywords:** segmented polyurethanes, polyurethane nanocomposites, poly(dimethylsiloxane), clay, thermal properties, mechanical properties, surface properties, hydrophobicity, morphology, microphase separation

**Scientific field:** Chemistry

**Field of Academic Expertise:** Applied chemistry

**UDC number:** 547



## ***LISTA SKRAĆENICA:***

SPU – segmentirani poliuretanski elastomeri

SPUNC – segmentirani poliuretanski nanokompoziti

PPO-PDMS –  $\alpha,\omega$ -dihidroksi-poli(propilen-oksidi)-*b*-poli(dimetilsiloksan)-*b*-poli(propilen-oksidi)

PPO – poli(propilen-oksidi)

PDMS – poli(dimetilsiloksan)

MDI – 4,4'-metilendifenildiizocijanati

BD – 1,4-butandiol

Cloisite 30B<sup>®</sup> – komercijalna organomodifikovana montmorilonitna glina

THF – tetrahidrofur

DMAc – *N,N*-dimetilacetamid

DMF – *N,N*-dimetilformamid

NMP – *N*-metilpirolidon

*d*<sub>6</sub>-DMSO – deuterisani dimetil-sulfoksid

TDI – toluendiizocijanati

ED – etilen-diamin

DBTDL – dibutil-kalaj-dilaurat

PEO – poli(etilen-oksidi)

PHMO – poli(heksametilen-oksidi)

PTMO – poli(tetrametilen-oksidi)

PEA – poli(etilen-adipat)

PBA – poli(butilen-adipat)

PCL – poli( $\epsilon$ -kaprolakton)

PLA – polilaktidi

PHC – poli(heksametilen-karbonat)

ATR-FTIR – prigušena totalna refleksija - Furijeova transformacija infracrvena spektroskopija

NMR – nuklearna magnetna rezonantna spektroskopija

COSY – homonuklearna H-H korelaciona spektroskopija

HSQC – heteronuklearna korelaciona spektroskopija preko jednostrukih prelaza

HMBC – heteronuklearna višestruka korelaciona spektroskopija

GPC – gel-propusna hromatografija

XPS – fotoelektronska spektroskopija  
TGA – termogravimetrijska analiza  
DSC – diferencijalna skenirajuća kalorimetrija  
WAXS – difrakcija rendgenskih zraka pri velikim uglovima  
SAXS – difrakcija rendgenskih zraka pri malim uglovima  
DMA – dinamičko-mehanička analiza  
DMTA – dinamičko-mehanička termička analiza  
WA – apsorpcija vode  
WCA – kontaktni ugao sa vodom  
FCA – kontaktni ugao sa formamidom  
ICA – kontaktni ugao sa dijud-metanom  
SFE – slobodna površinska energija  
SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija  
AFM – mikroskopija atomskih sila  
TEM – transmisiona elektronska mikroskopija

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DEO</b> .....	5
2.1. Segmentirani poliuretanski elastomeri, njihov razvoj i značaj .....	5
2.2. Struktura i sinteza segmentiranih poliuretanskih elastomera.....	7
2.2.1. Polazna jedinjenja za sintezu segmentiranih poliuretanskih elastomera.....	8
2.2.1.1. <i>Diizocijanati</i> .....	8
2.2.1.2. <i>Makrodioli</i> .....	9
2.2.1.3. <i>Produživači lanca</i> .....	11
2.2.2. Hemija izocijanatne grupe .....	12
2.2.2.1. <i>Karakteristike izocijanatne grupe</i> .....	12
2.2.2.2. <i>Reakcija izocijanatne grupe sa alkoholima i aminima</i> .....	13
2.2.2.3. <i>Katalizatori u reakciji stupnjevite poliadicije između izocijanata i alkohola</i> .....	14
2.2.2.4. <i>Sporodne reakcije izocijanatne grupe</i> .....	16
2.2.3. Postupci sinteze segmentiranih poliuretanskih elastomera .....	18
2.3. Uticaj strukture segmenata na svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera .....	20
2.3.1. Meki segmenti .....	20
2.3.2. Tvrdi segmenti.....	22
2.3.2.1. <i>Uticaj vrste diizocijanata na svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera</i> 22	
2.3.2.2. <i>Uticaj vrste produživača lanaca na svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera</i> .....	24
2.4. Segmentirani poliuretanski elastomeri sa mekim segmentima na bazi poli(dimetilsiloksana).....	24
2.4.1. Struktura i svojstva poli(dimetilsiloksana) .....	24
2.4.2. Telehelični poli(dimetilsiloksanski) oligomeri.....	27
2.4.3. Sinteza segmentiranih poliuretanskih elastomera na bazi poli(dimetilsiloksana).....	29
2.4.4. Svojstva i primena segmentiranih poliuretanskih elastomera na bazi poli(dimetilsiloksana) .....	32
2.5. Polimerni nanokompoziti .....	37
2.5.1. Segmentirani poliuretanski nanokompoziti.....	39

2.5.1.1. Nanopunioci.....	39
2.5.1.2. Struktura slojevitih silikata (gline) .....	41
2.5.1.3. Vrste poliuretanskih nanokompozita sa dodatkom nanočestica gline .....	44
2.5.1.4. Priprema poliuretanskih nanokompozita sa dodatkom nanočestica gline .....	47
2.5.1.5. Svojstva segmentiranih poliuretanskih nanokompozita.....	52
2.5.1.6. Priprema i svojstva segmentiranih poliuretanskih nanokompozita na bazi poli(dimetilsiloksana) .....	57
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>61</b>
3.1. Reaktanti.....	61
3.2. Katalizator .....	62
3.3. Rastvarači .....	62
3.4. Optimizacija uslova sinteze poliuretanskih kopolimera.....	62
3.5. Postupak sinteze poliuretanskih kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih i mekih segmenata .....	63
3.6. Postupak izrade polimernih filmova poliuretanskih kopolimera .....	66
3.7. Postupak pripreme poliuretanskih nanokompozita sa različitim sadržajem tvrdih i mekih segmenata .....	67
3.8. Postupak određivanja izocijanatnog broja poliuretanskih kopolimera .....	69
3.9. Postupak određivanja stepena bubrenja organogline Cloisite 30B <sup>®</sup> u smeši rastvarača THF/DMAc-a .....	70
3.10. Metode karakterizacije poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita.....	70
3.10.1. NMR spektroskopija (1D i 2D NMR analiza).....	70
3.10.2. FTIR spektroskopija .....	71
3.10.3. Gel-propusna hromatografija (GPC analiza).....	71
3.10.4. Fotoelektronska spektroskopija (XPS analiza).....	72
3.10.5. Termogravimetrijska analiza (TGA analiza).....	72
3.10.6. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC analiza).....	72
3.10.7. Rasipanje rendgenskih zraka na malim uglovima (SAXS analiza).....	72
3.10.8. Rasipanje rendgenskih zraka na velikim uglovima (WAXS analiza) .....	73
3.10.9. Dinamičko-mehanička termička analiza (DMTA analiza).....	73
3.10.10. Ispitivanje mehaničkih svojstava polimera.....	74

3.10.11. Kontaktni uglovi sa vodom, formamidom i dijod-metanom ( <i>WCA</i> , <i>FCA</i> i <i>ICA</i> )....	74
3.10.12. Apsorpcija vode ( <i>WA</i> ) .....	75
3.10.13. Određivanje slobodne površinske energija ( <i>SFE</i> analiza).....	75
3.10.14. Skenirajuća elektronska mikroskopija ( <i>SEM</i> analiza).....	76
3.10.15. Mikroskopija atomskih sila ( <i>AFM</i> analiza).....	76
3.10.16. Transmisiona elektronska mikroskopija ( <i>TEM</i> analiza) .....	77
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	<b>78</b>
4.1. Karakterizacija siloksanskog ( <i>PPO-PDMS</i> ) prepolimera .....	79
4.2. Optimizacija uslova sinteze poliuretanskih kopolimera.....	82
4.3. Karakterizacija segmentiranih poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita.....	85
4.3.1. Ispitivanje strukture i sastava poliuretanskih kopolimera pomoću <i>NMR</i> spektroskopije .....	85
4.3.2. <i>FTIR</i> spektroskopija i određivanje stepena fazne separacije sintetisanih poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita.....	92
4.3.3. <i>GPC</i> analiza poliuretanskih kopolimera .....	100
4.3.4. Ispitivanje površinskog sastava filmova poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita pomoću fotoelektronske spektroskopije ( <i>XPS</i> analiza) .....	102
4.3.5. Termogravimetrijska analiza poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita	106
4.3.6. Termička svojstva poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita određena <i>DSC</i> analizom.....	110
4.3.7. Rezultati <i>SWAXS</i> analize poliuretanskih kopolimera i <i>WAXS</i> analize poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita.....	116
4.3.8. Dinamičko-mehanička termička analiza poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita.....	120
4.3.9. Ispitivanje mehaničkih svojstava poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita .....	126
4.3.10. Merenja kontaktnih uglova sa vodom na poliuretanskim kopolimernim i poliuretanskim nanokompozitnim filmovima .....	129
4.3.11. Ispitivanje hidrofobnosti poliuretanskih kopolimernih i poliuretanskih nanokompozitnih filmova merenjem mase apsorbovane vode.....	130

4.3.12. Rezultati površinske slobodne energije filmova poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita.....	133
4.3.13. Ispitivanje morfologije poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita pomoću SEM-a.....	135
4.3.14. Ispitivanje morfologije poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita pomoću AFM-a .....	137
4.3.15. Ispitivanje morfologije poliuretanskih nanokompozita pomoću TEM-a .....	143
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>145</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>150</b>
<b>7. PRILOZI.....</b>	<b>158</b>
Prilog I – Kalibraciona kriva za GPC analizu .....	159
Prilog II – GPC hromatogrami PPO-PDMS prepolimera i uzoraka SPU-a.....	160
Prilog III – <sup>1</sup> H NMR spektri poliuretanskih kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima i <sup>1</sup> H i <sup>13</sup> C NMR spektri uzoraka SPU-a.....	163
Prilog IV – FTIR dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzoraka SPU-a i SPUNC-a.....	171
Prilog V – Dekonvolucionirani XPS spektri C1s regiona poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita .....	177
Prilog VI – Rezultati fitovanja SAXS i WAXS regiona .....	179

## **Biografija**

### **Spisak radova i saopštenja koji su proistekli iz doktorske disertacije**

**Prilog 1.** Izjava o autorstvu

**Prilog 2.** Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije dokorskog rada

**Prilog 3.** Izjava o korišćenju

## 1. UVOD

Segmentirani poliuretanski elastomeri (SPU) su blok kopolimeri koji se dobijaju u reakciji između diizocijanata, makrodiola i produživača lanca male molarne mase. Kombinacijom ovih reaktanata dobijaju se linearni, segmentirani kopolimeri koji se sastoje od naizmeničnih „tvrdih” i „mekih” blokova, koji se dosta razlikuju po svojim hemijskim i fizičkim svojstvima. Tvrdi segmenti su izgrađeni od diizocijanata i kratkih produživača lanaca, dok su meki segmenti pretežno izgrađeni od polietarskih ili poliestarskih makrodiola. Termodinamička nekompatibilnost tvrdih i mekih segmenata kod poliuretana vodi nastanku fazne segregacije i stvaranju dvofazne morfologije. Tvrdi segmenti obično formiraju kristalinične domene, povezane sekundarnim vezama i predstavljaju fizičko umreženje unutar mekih segmenata koji uglavnom predstavljaju i izgrađuju amorfnu matricu. Svojstva SPU-a prevashodno zavise od hemijske strukture, sadržaja tvrdih i mekih segmenata, dužine određenih segmenata, stepena mikrofazne separacije između tvrdih i mekih segmenata, postignutih molarnih masa i postojanja inter- i intra- vodoničnih veza.

Stalna potreba za novim poliuretanskim materijalima sa poboljšanim svojstvima je dovela do upotrebe različitih makrodiola kao dela mekih segmenata, a isto tako i do upotrebe različitih komonomera za formiranje tvrdih segmenata. Stoga se u novije vreme, za sintezu SPU-a umesto klasičnih polietarskih i poliestarskih makrodiola koriste poli(dimetilsiloksanski) (PDMS) makrodioli kao meki segmenti. Ova vrsta poliuretanskih elastomera na bazi PDMS-a je privukla interesovanje naučne i stručne javnosti zbog moguće kombinacije odličnih svojstava poliuretana sa jedne i PDMS-a sa druge strane. Poliuretani obezbeđuju dobra mehanička svojstva, dok PDMS makrodioli poboljšavaju biostabilnost i biokompatibilnost SPU-a. Pored toga, PDMS makrodioli poseduju odlična termička i oksidativna svojstva, nisku temperaturu ostakljivanja, nisku površinsku energiju, otpornost na UV zračenje, veliku hidrofobnost, hemijsku inertnost, dobru gasnu propustljivost i odsustvo bilo kakve toksičnosti. Segmentirani poliuretani na bazi samo PDMS makrodiola poseduju loša mehanička svojstva, koja se mogu znatno poboljšati kada se u poliuretanske kopolimerne lance ugrade PDMS makrodioli u kombinaciji sa raznim polietarskim ili poliestarskim makrodiolima.

Najveći problem prilikom sinteze SPU kopolimera jeste velika razlika u polarnosti i nekompatibilnost nepolarnih PDMS makrodiola sa jedne i polarnih uretanskih komonomera sa druge strane. Da bi se prevazišao ovaj problem i dobili SPU kopolimeri velikih molarnih masa a

samim tim i sa dobrim mehaničkim svojstvima, jedan od načina je upotreba teleheličnih tj.  $\alpha,\omega$ -difunkcionalnih PDMS makrodiola, sa završnim hidroksi-alkil grupama koje imaju ulogu da povećaju mešljivost između nepolarnog PDMS makrodiola i polarnih komonomera. Pored ovog, još bolji način za sintezu SPU-a je upotreba triblok polietarskog-*b*-PDMS-*b*-polietarskog ili poliestarskog-*b*-PDMS-*b*-poliestarskog makrodiola, koji već u sebi poseduju polietarske ili poliestarske i PDMS blokove. Na ovaj način, polietarski ili poliestarski terminalni blokovi imaju ulogu kompatibilizera između polarnih uretanskih komonomera i nepolarnih PDMS makrodiola, što u znatnoj meri olakšava sintezu SPU-a.

Međutim, u poslednje vreme se za još veća poboljšanja svojstava SPU-a koristi i dodatak različitih čestica nanometarskih veličina „*nanopunilaca*“. Na ovaj način se dobijaju novi poliuretanski kompozitni materijali „*poliuretanski nanokompoziti*“ (SPUNC), koji kombinuju svojstva polaznih materijala i dodatih nanopunilaca. Za pripremu SPUNC-a se često kao nanopunioč koristi prirodna glina (slojeviti alumosilikati), od kojih je najzastupljeniji montmorilonitni tip gline. Jedan od ključnih zahteva kod sinteze ovih SPUNC-a je kako postići homogenu disperziju nanoslojeva gline unutar poliuretanske matrice, što je veoma teško postići zbog nekompatibilnosti prirodne gline i organofilnih-hidrofobnih polimera. Shodno tome, da bi se poboljšala disperzija gline unutar poliuretanske matrice, nanoslojevi gline se moraju modifikovati sa organofilnim surfaktantima (npr. alkil-fosfonijum ili alkil-amonijum jonima). Na ovaj način se smanjuje površinska energija nanoslojeva gline i povećava rastojanje između slojeva gline što vodi stvaranju interkalarne (umetnute) ili eksfolirane (razlistane) strukture gline. Kod sinteze ovih SPUNC-a, cilj je postići eksfoliranu morfologiju gline jer se na taj način povećava interakcija između polimera i gline. Homogena disperzija gline i stepen raslojenosti gline, kao i krajnja svojstva SPUNC-a u velikoj meri zavise od načina pripreme, hemijskih svojstava gline, modifikatora gline i polarnosti gline. Svojstva SPUNC-a se uglavnom poboljšavaju dodatkom malih količina gline, u opsegu od 1 do 5 mas.%. Na ovaj način se dodatno mogu poboljšati barijerna, termička, mehanička i površinska svojstva SPUNC-a u donosu na polazna svojstva SPU-a.

Predmet ovog doktorskog rada je sinteza i karakterizacija SPU kopolimera i njihovih nanokompozita sa tvrdim segmentima na bazi 4,4'-metilendifenildizocijanata (MDI-a) i 1,4-butandiola (BD-a) i mekim segmentima na bazi  $\alpha,\omega$ -dihidroksi-poli(propilen-oksida)-*b*-poli(dimetilsiloksan)-*b*-poli(propilen-oksida) (PPO-PDMS-a). SPU kopolimeri su sintetisani



dvostepenim postupkom poliadicije u smeši rastvarača tetrahidrofurana/*N,N*-dimetilacetamida (THF/DMAc = 1/1, v/v), u prisustvu kalaj-oktoata ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) kao katalizatora. Serija SPUNC-a je sintetisana *in situ* polimerizacijom, pod istim eksperimentalnim uslovima kao i serija SPU-a. Poliuretanski kopolimeri i njihovi nanokompoziti su sintetisani sa različitim sadržajem tvrdih segmenata, u opsegu od 10 do 60 mas.%. Serija SPUNC-a je pripremljena uz dodatak 1 mas.% komercijalne organski modifikovane montmorilonitne gline, Cloisite 30B<sup>®</sup>. Obe serije, SPU i SPUNC, su sintetisane na bazi PPO-PDMS prepolimera, koji poseduje spoljašnje poli(propilen-oksidge) (PPO) blokove i unutrašnji poli(dimetilsiloksanski) (PDMS) blok. PPO blokovi na kraju prepolimernog lanca su služili kao kompatibilizatori u sintezi između nepolarnog PDMS-a i polarnih uretanskih komonomera (MDI-a i BD-a). PPO blokovi takođe mogu doprineti poboljšanim površinskim svojstvima, ali i povećanoj hidrofobnosti SPU-a i SPUNC-a. Očekuje se da serije SPU-a i SPUNC-a, zahvaljujući dobrim svojstvima, mogu imati potencijalnu primenu kao elastomeri, vodootporni premazi i kao razni biomaterijali u medicini.

Struktura, sastav i dužina tvrdih segmenata SPU-a su potvrđeni <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, 2D NMR i FTIR spektroskopijama. FTIR spektroskopija je takođe korišćena za ispitivanje prisustva mikrofazne separacije između tvrdih i mekih segmenata SPU-a i SPUNC-a, usled postojanja jakih vodoničnih interakcija u tvrdim segmentima. Molarne mase i raspodela molarnih masa SPU-a su određeni gel-propusnom hromatografijom (GPC). Struktura, sastav, molarne mase i odgovarajući stepen mikrofazne separacija su imali najvećeg uticaja na postignuta termička, mehanička, površinska i morfološka svojstva SPU-a i SPUNC-a. Termička svojstva SPU-a i SPUNC-a su ispitana termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalno-skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Reološka svojstva su okarakterisana pomoću dinamičko-mehaničke termičke analize (DMTA), dok su vrednosti modula elastičnosti, zateznih čvrstoća i maksimalnih izduženja pri kidanju određeni u ogledima istezanja SPU-a i SPUNC-a. Trodimenzionalna mikrostruktura SPU-a i SPUNC-a je okarakterisana pomoću difrakcije X-zraka na velikim (WAXS) i malim (SAXS) uglovima. Postignuta morfoloģija, tj. stepen raslojenosti gline, kod serije SPUNC-a je takođe ispitana WAXS analizom. Površinska svojstva su ispitana merenjem kontaktnih uglova površina SPU i SPUNC filmova sa vodom (WCA), formamidom (FCA) i dijod-metanom (ICA), kao i određivanjem slobodne površinske energije (SFE) i fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). Prisustvo mikrofazne separacije i morfoloģija (poprečnog preseka) SPU-a i SPUNC-a, su

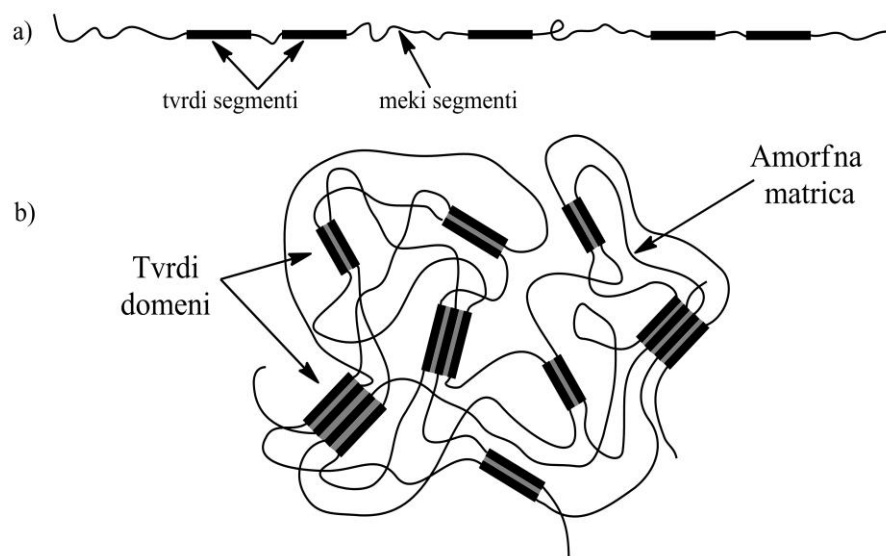
ispitani pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), mikroskopije atomskih sila (AFM) i transmisiona elektronske mikroskopije (TEM).

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Segmentirani poliuretanski elastomeri, njihov razvoj i značaj

Linearni segmentirani poliuretanski elastomeri (SPU), se prevashodno dobijaju u reakciji poliadicije između diizocijanata, makrodiola i produživača lanaca (dioli ili diamini malih molarnih masa). Zbog dobrih hemijskih i mehaničkih svojstava SPU materijala, lakog načina dobijanja i oblikovanja, kao i lake prerade ovi polimerni materijali nalaze veoma široku primenu. SPU su polimerni materijali koji se odlikuju visokom elastičnošću, tj. lako podležu velikim povratnim deformacijama<sup>1,2</sup>. Pored ovog svojstva, SPU materijali poseduju i veliku zateznu čvrstoću, veliku otpornost na habanje, fleksibilnost na niskim temperaturama, otpornost na rastvarače i ulja, kao i dobru stabilnost u biološkom okruženju<sup>3-5</sup>.

SPU poseduju elastomerno ponašanje i korisna svojstva zahvaljujući jedinstvenoj strukturi, koja je izgrađena od tvrdih i mekih segmenata, kao i prisustvu fizičkog umreženja između polimernih lanaca. Naizmeničnim ponavljanjem tvrdih i mekih segmenata nastaju multiblok kopolimeri. S obzirom da unutar multiblok kopolimera segmenti imaju različitu strukturu, kao i različita hemijska i fizička svojstva, ali i određen stepen nekompatibilnosti i/ili nemešljivosti između segmenata, neminovno dolazi do fazne razdvojenosti tj. separacije u SPU materijalima i do nastanka dvofazne mikrostrukturne morfologije.



**Slika 2.1.** a) Multiblok struktura linearnih segmentiranih kopolimera<sup>6</sup> i b) dvofazna mikrostruktura između tvrdih i mekih segmenata kod SPU-a<sup>7</sup>.

Na Slici 2.1. shematski su prikazane: a) multiblok struktura linearnih segmentiranih kopolimera<sup>6</sup> i b) dvofazna mikrostruktura između tvrdih i mekih segmenata kod SPU multiblok kopolimera<sup>7</sup>.

Tvrđi segmenti su izgrađeni od „diizocijanat-produživač lanca“ strukturnih jedinica, od čije strukture i sadržaja u velikoj meri zavise svojstva SPU materijala. U strukturi SPU-a tvrdi segmenti predstavljaju krute delove lančastog molekula, koji se mogu intermolekulski povezivati sekundarnim vezama i formirati kristalne tvrde domene, i koji predstavljaju fizičko umreženje unutar materijala. Na povišenim temperaturama, iznad temperature topljenja, usled raskidanja intermolekulskih veza tvrdi segmenti se tope i počinju da teku. Tvrđi segmenti su odgovorni za dobra mehanička svojstva, i sa povećanjem njihovog sadržaja u kopolimerima povećavaju se tvrdoća i moduli elastičnosti SPU-a. Priroda tvrdih segmenata je odgovorna za opseg temperaturne primene SPU materijala. Meki segmenti su obično alifatični polietarski ili poliestarski makrodioli ( $M_n = 500$  i  $10000$  g mol<sup>-1</sup>), koji su veoma fleksibilni i odgovorni za elastičnost, sa veoma niskim temperaturama ostakljivanja što SPU materijalima omogućava dobra svojstva i pri veoma niskim temperaturama. Meki segmenti još mogu doprineti povećanoj hidrofobnosti, hidrolitičkoj i oksidativnoj stabilnosti, kao i inertnosti prema različitim hemikalijama SPU materijala.

Svojstva SPU-a takođe zavise i od hemijskog sastava tvrdih i mekih segmenata, masenog odnosa ovih segmenata, dužine pojedinačnih segmenata, oblika polimernog lanca, molarne mase dobijenog polimera i u najvećoj meri od stepena mikrofazne razdvojenosti između tvrdih i mekih segmenata<sup>5,8,9</sup>.

Istorijski razvoj današnjih SPU-a je započeo Otto Bayer, koji je zajedno sa svojim saradnicima iz *I.G. Farben* (Leverkuzen, Nemačka), prvi uspešno sintetisao poliuretane 1937. godine<sup>10</sup>. Zatim su 1942. godine poliuretani sintetisani reakcijom poliadicije polazeći od alifatičnih diizocijanata i diola, i komercijalizovani u Nemačkoj pod nazivom Perlon U (vlakno) i Igamid U (plastika)<sup>11</sup>. Značajniji porast proizvodnje poliuretanskih elastomera i pena počinje posle 1954. godine, kada su diizocijanati kao što je toluendiizocijanat (TDI) postali komercijalno dostupni i rasprostranjeniji. Među prvima, *DuPont* je 1956. godine sintetisao poli(uretan-urea) kopolimere na bazi poli(tetrametilen-oksida) (PTMO-a), 4,4'-metilendifenildiizocijanata (MDI-a) i etilen-diamina (ED-a), koji su i danas komercijalno poznati kao Lycra<sup>®</sup>. Primena ovih polietarskih makrodiola je dobila na većem značaju zbog niže cene, lakše obrade i velike

otpornosti prema vodi u odnosu na primenu poliestarskih makrodiola<sup>12</sup>. Kasnije je industrija poliuretana doživela veliku ekspanziju koja ni danas nije prestala da se uvećava. Neki od komercijalnih poliuretanskih elastomera danas su poznati pod nazivom: Estane<sup>®</sup> (*Goodrich*)<sup>13,14</sup>, Desmopan<sup>®</sup> (*Bayer*), Elastollan<sup>®</sup> (*BASF* i *Elastgran*), Irogran<sup>®</sup> (*Huntsman*), Pellethane<sup>®</sup> (*Lubrizol*), Isothane<sup>®</sup> (*Greco*)<sup>1</sup>, itd.

Sinteza SPU-a na bazi poliola dobijenih iz biljnih ulja (ricinusovog, kukuruznog, sojinog, itd.) je 2004. godine doživela ekspanziju, zbog povećanja cena petrohemijskih sirovina, ali i zbog potrebe za ekološki prihvatljivijim reagensima<sup>15</sup>.

Značaj ovih materijala je danas ogroman, što ujedno pokazuju i globalni zahtevi za poliuretanimi koji su u 2015. godini iznosili oko 17 miliona tona. Poliuretanski materijali trenutno zadovoljavaju 15% zahteva za elastomerima na svetskom tržištu<sup>15</sup>. Hemijski umreženi u odnosu na linearne poliuretane pokazuju bolja mehanička svojstva i još širu primenu. Međutim, umreženi poliuretani poseduju i lošiju termičku stabilnost. Svojstva linearnih i hemijski umreženih poliuretana se mogu značajno poboljšati dodatkom odgovarajućih nanopunioaca<sup>16</sup>. Danas se poliuretani najviše koriste za proizvodnju delova u unutrašnjosti automobila, obuće, fleksibilnih creva i cevi, elastomernih vlakana, adheziva, izolacionog materijala u građevinarstvu, premaza i prevlaka, implantiranih medicinskih uređaja, sportske odeće, opreme za prečišćavanje vode<sup>3-5</sup>, itd.

## 2.2. Struktura i sinteza segmentiranih poliuretanskih elastomera

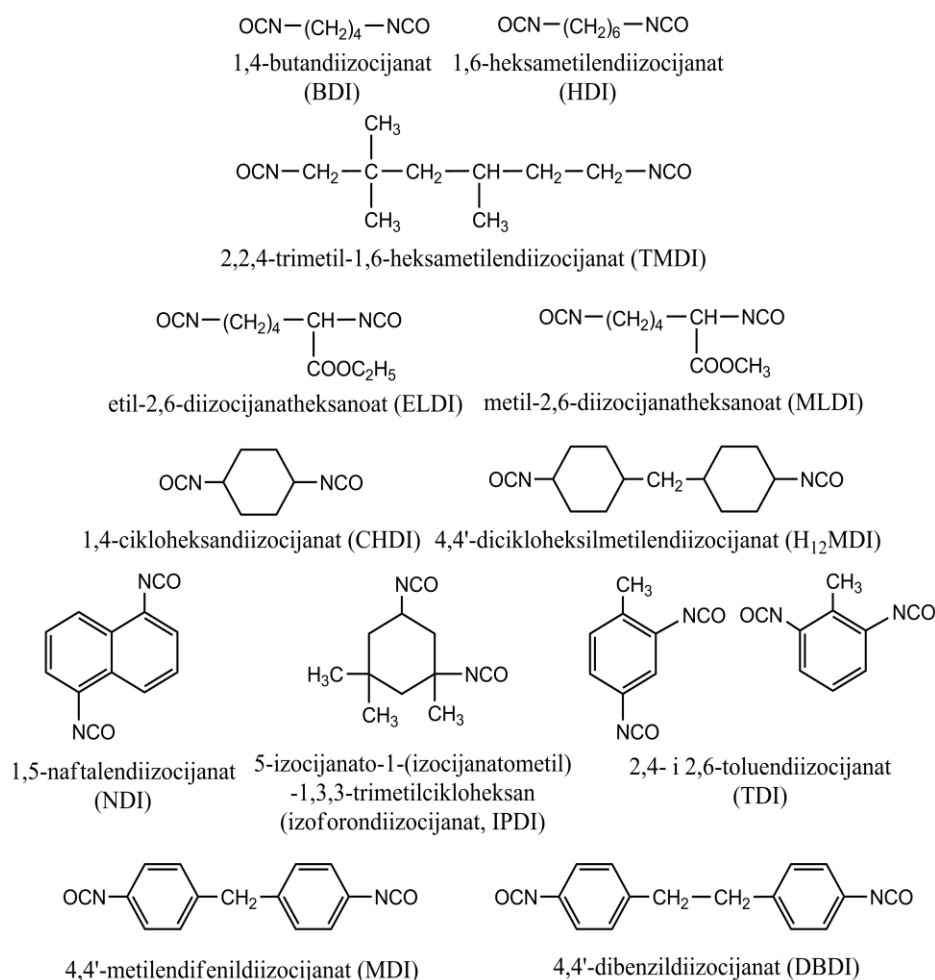
Poliuretani su polimeri koji sadrže karakteristične karbamat-estarske tj. uretanske veze ( $R_1-NHCOO-R_2$ ). Kao što je već pomenuto, linearni poliuretani velikih molarnih masa nastaju u reakciji između diizocijanata i diola, dok se u reakciji između višefunkcionalnih izocijanata ili višefunkcionalnih poliola stvaraju umreženi poliuretani (tvrde, meke pene i elastomeri). Za dobijanje linearnih segmentiranih poliuretanskih elastomera koriste se još telehelični (difunkcionalni) pretpolimeri sa hidroksilnim ili amino završnim grupama. U zavisnosti od strukture polaznih sirovina poliuretani mogu posedovati još i estarske, etarske, imidne i urea veze.

Dužina tvrdih i mekih segmenata se može kontrolisati izborom načina sinteze, izborom reaktanata i sastavom reakcione smeše, tako da se na taj način mogu dobiti proizvodi željenih svojstava, od tvrdih materijala do mekih elastomera<sup>17</sup>.

## 2.2.1. Polazna jedinjenja za sintezu segmentiranih poliuretanskih elastomera

### 2.2.1.1. Diizocijanati

Diizocijanati predstavljaju osnovne polazne monomere koji se koriste za sintezu poliuretanskih elastomera, pa se zbog toga hemija poliuretana još naziva i hemija izocijanata. Diizocijanati koji se najčešće upotrebljavaju u sintezi poliuretana prikazani su na Shemi 2.1.



**Shema 2.1.** Diizocijanati koji se koriste u sintezi segmentiranih poliuretanskih elastomera.

Za industrijsku proizvodnju poliuretana najviše su u upotrebi 4,4'-metilendifenildiizocijanat (MDI) i smeša 2,4- i 2,6-toluendiizocijanat (TDI). Pored ovih aromatičnih diizocijanata još se koriste i 4,4'-dibenzildiizocijanat (DBDI) i 1,5-naftalendiizocijanat (NDI). Poželjno je da diizocijanati imaju simetričnu strukturu, jer se na taj način postiže veća reaktivnost, bolja uređenost tvrdih segmenata, a samim tim se postižu i bolja mehanička svojstva poliuretana. Aromatični diizocijanati nalaze široku primenu u sintezi poliuretana zbog povećane reaktivnosti i

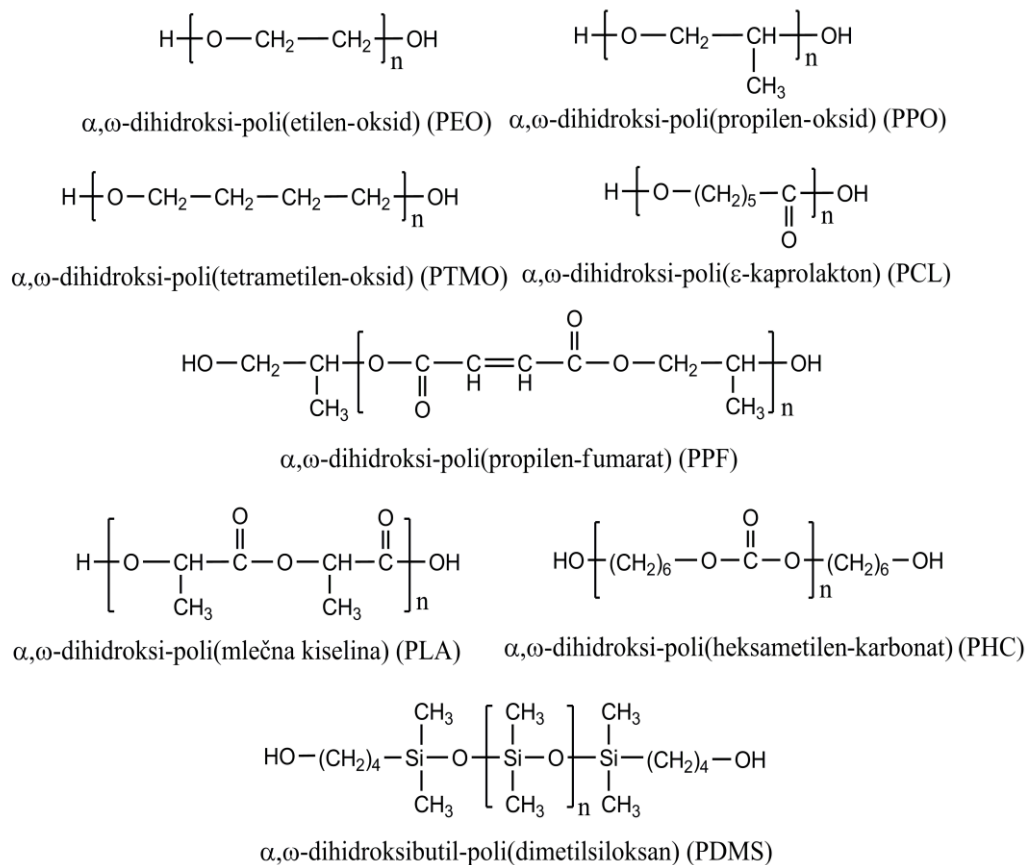
niske isparljivosti. Međutim, aromatični diizocijanati su podložniji fotodegradaciji, što kao proizvod degradacije vodi stvaranju toksičnih aromatičnih diamina<sup>18,19</sup>.

Za biomedicinsku upotrebu više se koriste alifatični diizocijanati jer ne podležu fotodegradaciji i njihovi proizvodi degradacije su često biokompatibilni<sup>20,21</sup>. Alifatični diizocijanati nalaze primenu i u proizvodnji poliuretanskih prevlaka<sup>22</sup>. Svi diizocijanati prikazani u Shemi 2.1. su danas komercijalno dostupni iz različitih izvora.

#### 2.2.1.2. Makrodioli

Makrodioli koji se koriste za proizvodnju linearnih poliuretana su difunkcionalni oligomeri sa završnim hidroksilnim grupama. Na Shemi 2.2. su prikazani najčešće korišćeni polietarski i poliestarski makrodioli u sintezi poliuretanskih elastomera.

Za sintezu poliuretanskih elastomera u upotrebi su različiti makrodioli ( $M_n$  od 500 do 10000 g mol<sup>-1</sup>), ali su najzastupljeniji polietarski i poliestarski makrodioli molarnih masa od 1000 do 2000 g mol<sup>-1</sup>. Vrsta, molarna masa, funkcionalnost i kompatibilnost ovih makrodiola sa drugim reaktantima u sintezi, u velikoj meri utiču na termostabilnost, mehanička i površinska svojstva dobijenih poliuretanskih kopolimernih elastomera. Hemijska struktura makrodiola ima veliki uticaj na hidrolitička, oksidativna i hidrofobna svojstva poliuretanskih elastomera<sup>15</sup>. Polietarski makrodioli koji su našli najširu primenu su poli(etilen-oksidi) (PEO), poli(propilen-oksidi) (PPO), poli(tetrametilen-oksidi) (PTMO), kao i njihova kombinacija u blok-kopolimerima, npr. PPO-*b*-PTMO i PEO-*b*-PPO-*b*-PEO<sup>23-25</sup>.



**Shema 2.2.** Makrodioli koji se koriste u sintezi segmentiranih poliuretanskih elastomera.

Poliuretani na bazi polietarskih makrodiola, poli(etar-uretani), pokazuju odličnu fleksibilnost, hidrolitičku stabilnost i biokompatibilnost, ali i nisku oksidativnu stabilnost. Poli(etar-uretani) sa najboljim mehaničkim svojstvima, izuzetnom hidrolitičkom i termičkom stabilnošću su na bazi PTMO-a. Uprkos tome što PTMO makrodiol doprinosi najboljim svojstvima poli(etar-uretana), PPO makrodiol se danas dosta koristi u industrijskoj proizvodnji poli(etar-uretana). PPO makrodiol doprinosi lošijim mehaničkim svojstvima, zbog prisutne bočne metil grupe, ali se dosta koristi u sintezi poli(etar-uretana) zbog niske cene i relativno zadovoljavajućih krajnjih svojstava<sup>25</sup>.

Pored ovih makrodiola, u poslednje vreme, radi poboljšanja termičkih i oksidativnih svojstava, kao i izuzetne biokompatibilnosti i biostabilnosti, sve više se koriste poli(dimetilsiloksanski) (PDMS) makrodioli sa završnim hidroksilnim grupama za proizvodnju poliuretanskih elastomera (Shema 2.2.). Takođe, dosta pažnje privlači i upotreba kombinacije PDMS-a i drugih polietarskih<sup>26,27</sup> ili poliestarskih<sup>27,28</sup> makrodiola kao mekog segmenta, što je

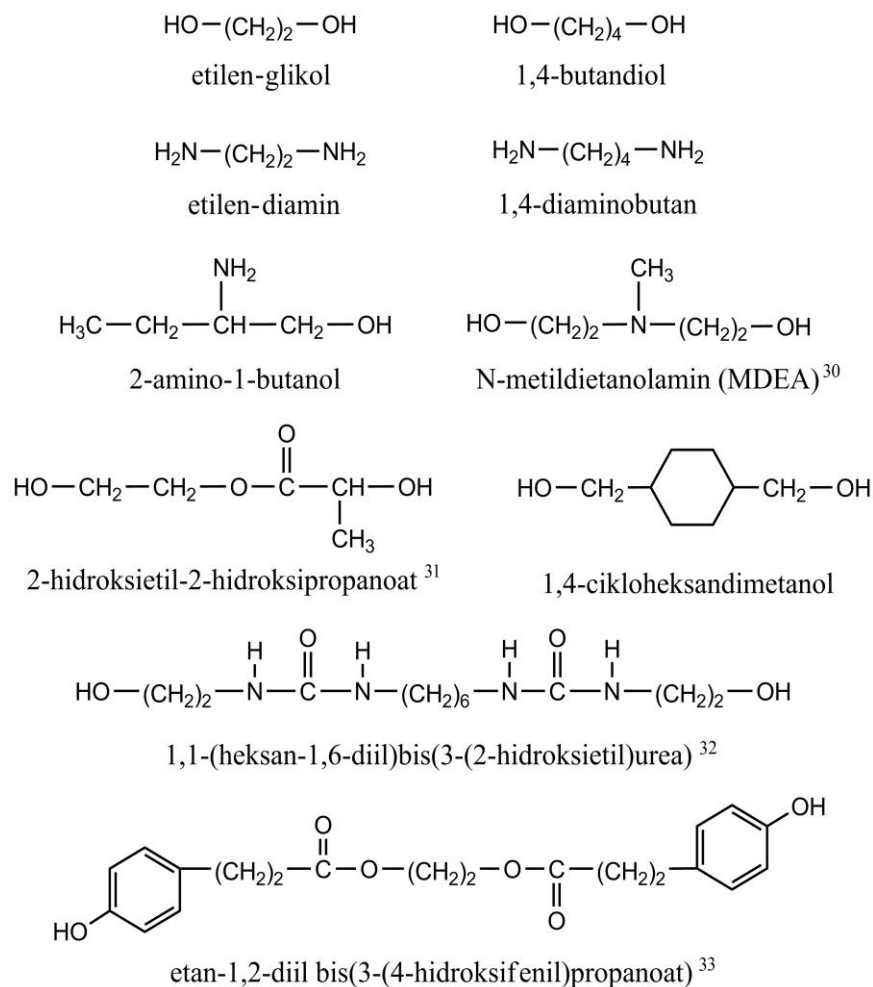


ujedno i tema ovog doktorskog rada. Upotrebom triblok kopolimera kao dela mekog segmenta obezbeđuju se poboljšana mehanička svojstva, veća termička stabilnost, postojanje mikrofazne separacije, što daje preduslov za primenu ovih poliuretana kao različitih elastomera, vodootpornih premaza ili biomedicinskih materijala. Više reči o strukturi i svojstvima PDMS makrodiola će biti u Poglavljima 2.4.1. i 2.4.2.

### 2.2.1.3. Produživači lanca

Pored reakcije između diizocijanata i makrodiola, u toku sinteze SPU-a se takođe odvija i reakcija između diizocijanata i diola ili diamina malih molarnih masa, koji imaju ulogu produživača lanaca. U reakciji izocijanata sa diolima nastaju uretanske, dok u reakciji sa diaminima nastaju urea veze. Dioli ili diamini zajedno sa izocijanatnim komponentama ulaze u sastav tvrdih segmenata. Svojstva i veličina tvrdih segmenata, a samim tim i fizička svojstva poliuretanskih elastomera, u velikoj meri zavise od vrste upotrebljenog produživača lanca. Bez upotrebe produživača lanaca svojstva poliuretanskih elastomera bi u znatnoj meri bila lošija i bez prisustva dvofazne mikrostrukture. Produživači lanaca unutar tvrdih segmenata omogućavaju kristalizaciju i uređenje tvrdih segmenata unutar meke matrice, što dalje vodi do bolje fazne razdvojenosti i do nastanka dvofazne mikrostrukture. Na ovaj način se mogu poboljšati mehanička svojstva, zatezna čvrstoća i povećati temperature topljenja tvrdih segmenata, što ujedno i proširuje opseg temperature primene SPU-a. Generalno, kraći i simetričniji molekuli produživača lanaca favorizuju bolja uređenja tvrdih segmenata. Izbor produživača lanaca u velikoj meri utiče i na termičku degradaciju tvrdih segmenata. Variranjem molskog odnosa makrodiola i produživača lanaca u sintezi se menja i sadržaj tvrdih i mekih segmenata u kopolimerima, što dalje utiče na postignuta svojstva poliuretana koja se mogu menjati od mekih elastomera, preko krutih i žilavih materijala, do krutih i jakih termoplasta<sup>16,29</sup>.

Na Shemi 2.3. su prikazani neki od produživača lanaca koji se koriste u sintezi segmentiranih poliuretanskih elastomera. Zbog veće nukleofilnosti diamina u odnosu na diole oni znatno brže reaguju sa izocijanatima, formirajući veći broj vodoničnih veza (bidentatnih), koje vode i do povećanog stepena mikrofazne separacije. Na ovaj način se mogu povećati termička stabilnost i kristaliničnost tvrdih segmenata kao i krajnja mehanička svojstva poliuretanskih elastomera.

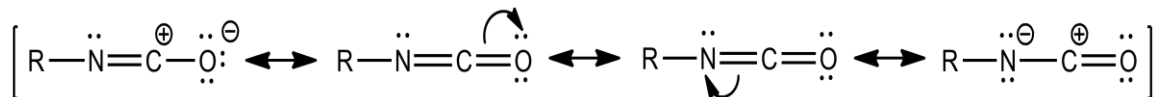


**Shema 2.3.** Produživači lanaca koji se koriste u sintezi segmentiranih poliuretanskih elastomera<sup>30-33</sup>.

## 2.2.2. Hemija izocijanatne grupe

### 2.2.2.1. Karakteristike izocijanatne grupe

Izocijanatna grupa,  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , se sastoji od dve kumulativno povezane dvostruke veze ( $\text{C}=\text{O}$  i  $\text{N}=\text{C}$ ), koje leže na istoj osi.  $\pi$  elektroni u dvostukim vezama se nalaze u dve ravni koje su normalne jedna na drugu. Sa stanovišta elektronegativnosti O ( $\chi = 3,44$ ) i N ( $\chi = 3,04$ ) atomi su elektronegativniji u odnosu na C ( $\chi = 2,55$ ) atom, što se može dovesti u vezu sa povećanom elektron deficitarnošću i elektropozitivnim karakterom C atoma unutar  $-\text{NCO}$  grupe. Usled toga postoji delokalizacija elektrona na kiseonikovom i azotovom atomu što stvara negativnu šaržu na ovim atomima. Na Slici 2.2. su prikazane moguće rezonantne strukture izocijanatne grupe.

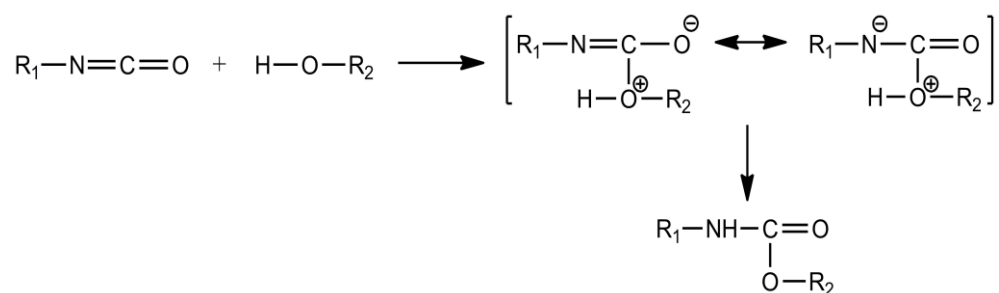


**Slika 2.2.** Rezonantne strukture izocijanatne grupe.

Shodno svojim strukturnim i hemijskim karakteristikama, izocijanatna grupa je pogodna za nukleofilne i elektrofilne napade jedinjenjima koja poseduju aktivan vodonikov atom. Kod aromatičnih izocijanata postoji dodatna delokalizacija elektrona na aromatičnom prstenu što dodatno povećava reaktivnost  $-\text{NCO}$  grupe u odnosu na alifatične izocijanate. Postojanje elektron-privlačnih, akceptorskih grupa u *orto* i *para* položajima na aromatičnom prstenu, usled negativnog induktivnog efekta, dodatno povećavaju reaktivnost  $-\text{NCO}$  grupe. Postojanje elektron-odbojnih grupa na aromatičnom prstenu smanjuje reaktivnost  $-\text{NCO}$  grupe. Međutim, kod diizocijanata brzina reakcije druge izocijanatne grupe značajno opada nakon što prva izocijanatna grupa izreaguje, usled smanjene elektropozitivnosti nastale uretanske grupe u odnosu na neizreagovanu izocijanatnu grupu<sup>15,34</sup>. Sterne smetnje prisutne metil grupe kod TDI-a, doprinose većoj reaktivnosti *para*  $-\text{NCO}$  grupe u odnosu na *orto*  $-\text{NCO}$  grupu.

#### 2.2.2.2. Reakcija izocijanatne grupe sa alkoholima i aminima

U reakciji između izocijanatne grupe i alkohola (nastaju uretanske veze, Shema 2.4.) dolazi do oslobađanja velike količine energije ( $\sim 180 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>16</sup>, po čemu se ona svrstava u egzotermne reakcije. Reakcija dobijanja poliuretana po mehanizmu je stupnjevita polimerizacija i poliadicija, gde se ne izdvajaju sporedni proizvodi. Shematski se reakcija između izocijanatne grupe i alkohola može prikazati na sledeći način<sup>15</sup>:

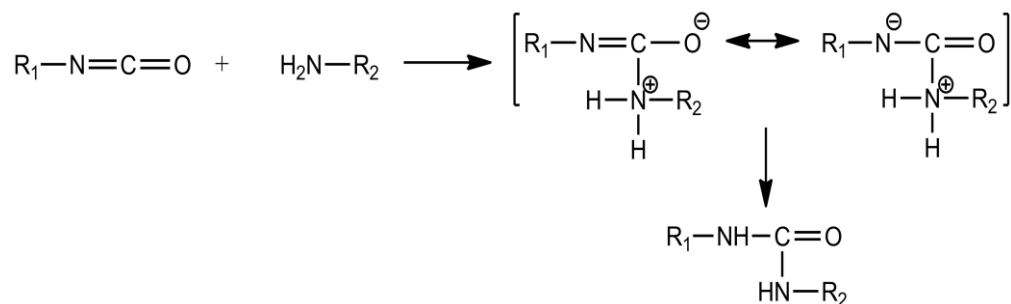


**Shema 2.4.** Reakcija između izocijanatne grupe i alkohola.

U ovoj reakciji alifatični primarni alkoholi reaguju najbrže (više od tri puta), u odnosu na alifatičnu sekundarnu hidroksilnu grupu, dok je reakcija sa tercijarnih alkoholima veoma spora. Odgovarajuće aromatične u odnosu na alifatične hidroksilne grupe reaguju dosta sporije. Za

odvijanje ove stupnjevite reakcije između diizocijanata i diola neophodno je prisustvo katalizatora (organo-metalnih jedinjenja ili tercijarnih amina)<sup>35</sup>.

U reakciji između izocijanatne grupe i amina nastaju urea veze, tj. urea grupe (Shema 2.5.). U reakciji između diizocijanata i diamina nastaju linearne poliuree. Shematski se reakcija nastanka urea veze može prikazati na sledeći način<sup>15</sup>:

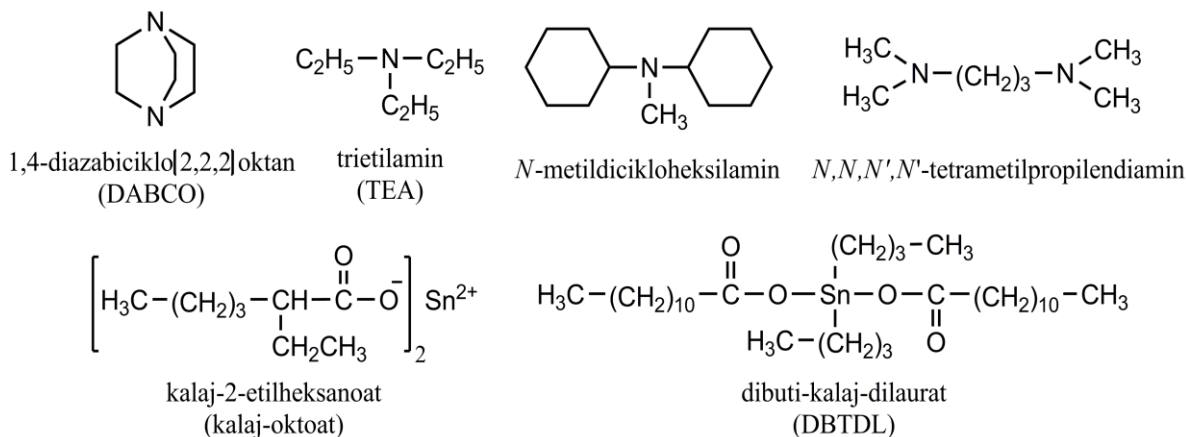


**Shema 2.5.** Reakcija između izocijanatne grupe i amina.

Reakcija nastanka urea sa alifatičnim primarnim i sekundarnim aminima, na 25 °C i bez prisustva katalizatora, je 1000 puta brža u odnosu na odgovarajuću reakciju nastanka uretana sa alifatičnim primarnim odnosno sekundarnim alkoholima<sup>35</sup>. Kao i kod alkohola, i aromatični amini reaguju znatno sporije sa izocijanatima u odnosu na odgovarajuće alifatične amine, zbog sternih smetnji i induktivnog efekta raznih supstituenata na prstenu. Zbog odsustva aktivnog vodonikovog atoma, tercijarni amini ne podležu reakciji sa izocijanatima<sup>15</sup>.

### 2.2.2.3. Katalizatori u reakciji stupnjevite poliadicije između izocijanata i alkohola

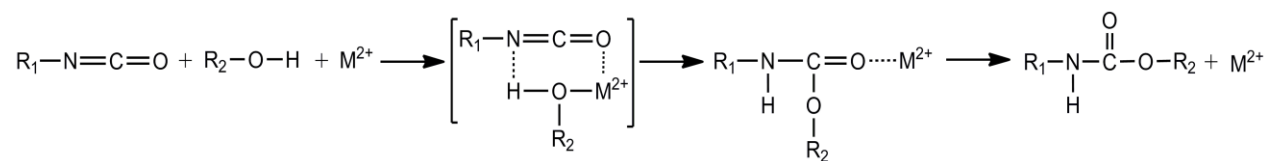
Za brže odvijanje reakcije poliadicije između izocijanatne i hidroksilne grupe potrebno je prisustvo katalizatora. Prisustvo katalizatora ubrzava ovu reakciju i do 1000 puta i omogućava odigravanje reakcije na nižoj temperaturi. Pored toga, oni omogućavaju visoku selektivnost izocijanata prema makrodiolima različitih molarnih masa kao i prema primarnoj, sekundarnoj ili tercijarnoj hidroksilnoj grupi, ali i prema vodi prisutnoj u makrodiolima ili dodatoj zbog neke specifične namene. Za tu svrhu najčešće se kao katalizatori upotrebljavaju tercijarni amini i organo-metalna jedinjenja Sn, Pb i Fe. Katalizatori se obično koriste kao rastvori katalizatora u odgovarajućem makrodiolu ili rastvaraču. Katalizatori na bazi Bi, Fe, Ti, Co, Cd i Zn soli se ređe koriste. Gvožđe(II)-acetoacetat, trialkilfosfin ili *N*-metilmorfolin su katalizatori koji su takođe našli primenu u sintezi poliuretana za specifične namene<sup>36</sup>. Na Shemi 2.6. prikazane su strukturne formule najčešće korišćenih katalizatora u sintezi poliuretana.



**Shema 2.6.** Katalizatori koji se koriste za sintezu poliuretana.

Od tercijarnih amina najčešće se upotrebljavaju 1,4-diazabicyclo[2,2,2]oktan (DABCO) i trietilamin (TEA). Pored njih mogu se još koristiti i *N*-metildicikloheksilamin, *N,N,N',N'*-tetrametilpropilen-diamin. Ovi katalizatori se koriste u reakciji između izocijanata i vode, jer tada dolazi do oslobađanja CO<sub>2</sub> koji potpomaže stvaranje pora pri sintezi poliuretanskih pena<sup>15</sup>.

Od organo-metalnih katalizatora se najčešće koriste kalaj-2-etilheksanoat (kalaj-oktoat) i dibutil-kalaj-dilaurat (DBTDL). Organo-metalni katalizatori katalizuju reakciju između izocijanatne i hidroksilne grupe, kao i reakciju između izocijanata i uretana ili urea. Mehanizam reakcije formiranja uretanske veze u prisustvu organo-metalnih katalizatora je prikazan na Slici 2.3. U ovoj reakciji organo-metalni katalizatori se ponašaju kao Luisove kiseline koje započinju reakciju građenjem kompleksnog intermedijera između metala, alkohola i izocijanata. Elektron deficitarnost ugljenika iz –NCO grupe je u kompleksu povećana, tako da on postaje podložan nukleofilnom napadu kiseonika iz alkohola uz formiranje uretanskog kompleksa sa metalom. U poslednjem koraku se vrši eliminacija koordinisanog metala sa nagrađene uretanske veze<sup>37</sup>.



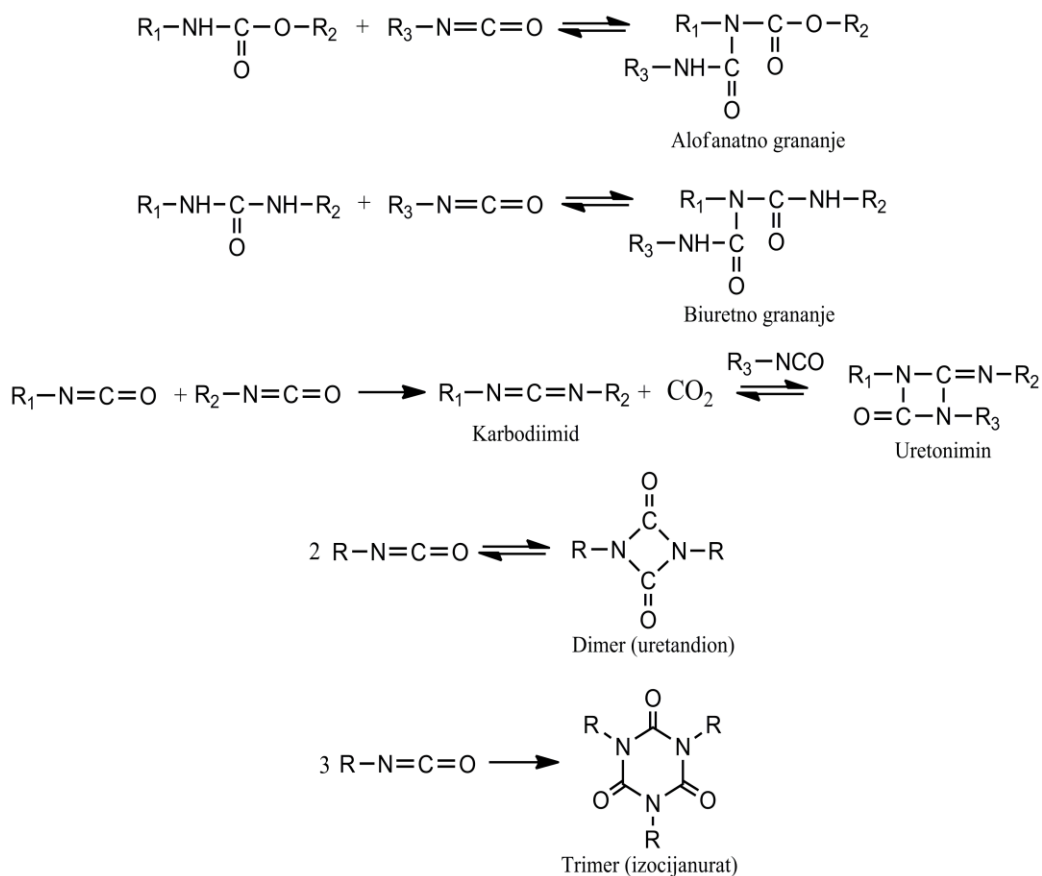
**Slika 2.3.** Mehanizam reakcije formiranja uretanske veze u prisustvu organo-metalnih katalizatora<sup>37</sup>.

#### 2.2.2.4. Sporedne reakcije izocijanatne grupe

U sintezi linearnih segmentiranih poliuretanskih kopolimera osnovna reakcija se odvija između diizocijanata, makrodiola i produživača lanaca. Međutim, uretanske i urea grupe poseduju aktivan vodonikov atom, zbog čega su veoma reaktivne sa izocijanatnim grupama prilikom čega dolazi do neželjenih sporednih reakcija. Dve najznačajnije sporedne reakcije su adicija izocijanatne grupe na uretansku vezu što dovodi do alofanatnog tipa grananja, kao i adicija izocijanata na urea vezu gde dolazi do biuretnog tipa grananja. Ovi tipovi grananja poliuretanskih i poliurea lanaca vode do umrežavanja i formiranja trodimenzionalne strukture polimernih lanaca. Udeo alofanatnog i biuretnog grananja zavisi od sadržaja uretanskih odnosno urea grupa. Postoji veća tendencija ka nastajanju biuretskog tipa grananja, zbog veće reaktivnosti urea grupe u odnosu na uretansku grupu sa izocijanatima. Alofanati nastaju između 120 i 150 °C, dok biureti nastaju između 110 i 150 °C. Zbog termičke nestabilnosti i biureti i alofanati se reverzibilno mogu vratiti u polazna jedinjenja na temperaturama iznad 150 °C<sup>16,38</sup>.

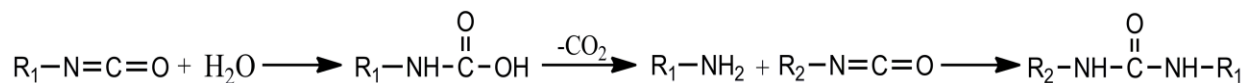
Pored ovih sporednih reakcija takođe se mogu odigrati i međusobne reakcije između reaktivnih izocijanatnih grupa kada dolazi do dimerizacije ili trimerizacije, kao i reakcije stvaranja karbodiimida. Na Shemama 2.7. i 2.8. su prikazane sporedne reakcije izocijanatne grupe (alofanatno grananje, biuretno grananje, građenje karbodiimida, dimerizacija, trimerizacija i reakcija sa vodom).

Navedene sporedne i često neželjene reakcije izocijanatnih grupa u velikoj meri utiču na tok odvijanja reakcije, kao i na krajnja svojstva poliuretana. Za dobijanje poliuretana sa dobrim svojstvima, bez mogućnosti odvijanja sporednih reakcija, neophodna je upotreba prečišćenih reaktanata, rastvarača i katalizatora, kao i primena anhidrovanih i inertnih uslova u toku sinteze.



**Shema 2.7.** Sporedne reakcije izocijanatnih grupa kod sinteze poliuretana.

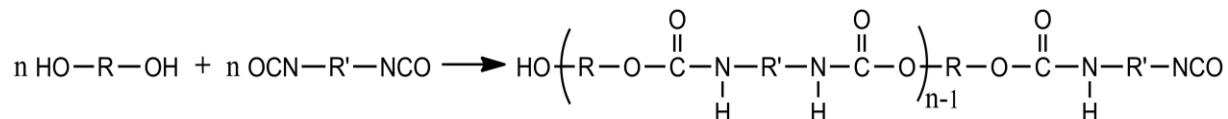
Izocijanatna grupa je takođe veoma reaktivna prema vodi, i u toj reakciji se gradi karbaminska kiselina, RNHCOOH, koja je jako nestabilna i već pri normalnim uslovima se raspada na odgovarajući amin i CO<sub>2</sub>. Nastali amin odmah reaguje sa polaznom izocijanatnom grupom i formira ureu. Do ove neželjene reakcije u sintezi poliuretana može doći i pri čuvanju izocijanata u neodgovarajućim posudama, jer lako reaguju i sa vlagom iz vazduha. Zato se izocijanati čuvaju na nižim temperaturama u dobro zatvorenim i za to odgovarajućim posudama. Međutim, ova reakcija je našla primenu u dobijanju mekih poliuretanskih pena, gde oslobođeni CO<sub>2</sub> ujedno predstavlja i sredstvo za ekspandiranje<sup>8,39</sup>.



**Shema 2.8.** Reakcija između izocijanatne grupe i vode.

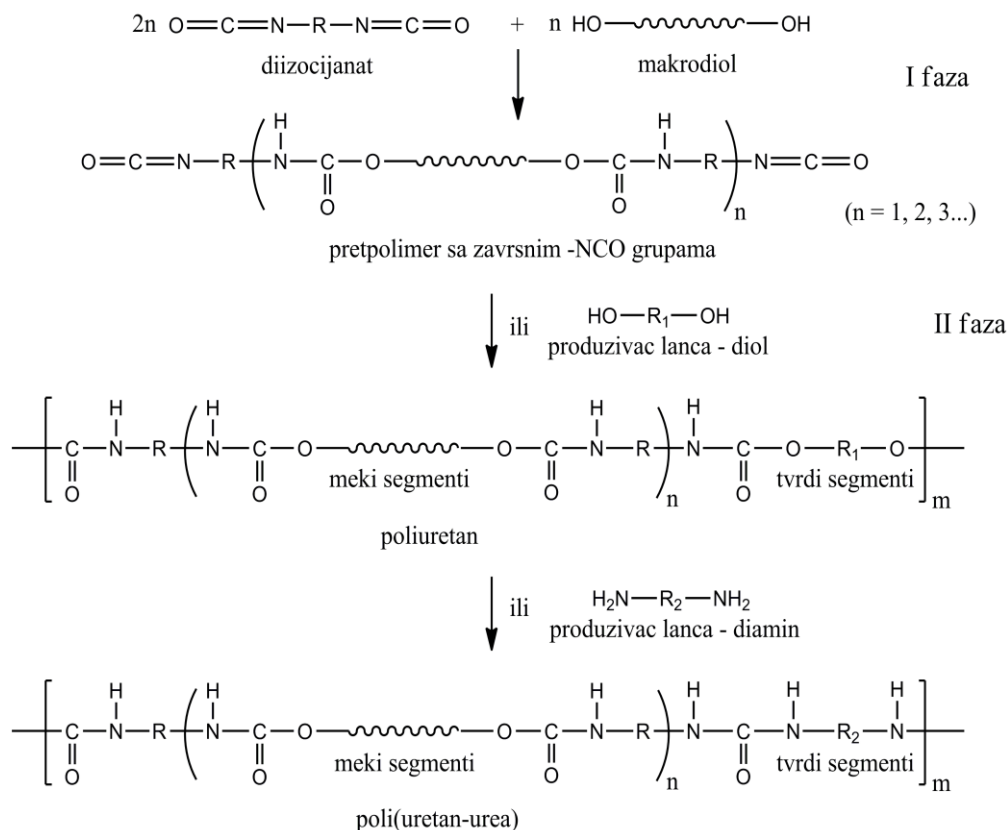
### 2.2.3. Postupci sinteze segmentiranih poliuretanskih elastomera

Reakcija između diizocijanata i diola se u opštem obliku (Slika 2.4.) može predstaviti na sledeći način:



**Slika 2.4.** Opšta reakcija nastanka linearnih poliuretana u reakciji između diola i diizocijanata.

Za sintezu SPU-a se primenjuju različiti postupci, koji se pre svega razlikuju po reakcionom medijumu u kojem se reakcija poliadicije odigrava, kao i po načinu sinteze. Prema reakcionom medijumu ova reakcija poliadicije se može odvijati u rastopu ili u rastvoru, dok se prema načinu sinteze može odvijati kao jednostepeni ili dvostepeni postupak. Na Slici 2.5. je shematski prikazan dvostepeni postupak sinteze segmentiranih poliuretanskih i poli(uretan-urea) kopolimera.



**Slika 2.5.** Shematski prikaz dvostepenog postupka reakcije poliadicije kod sinteze segmentiranih poliuretanskih ili poli(uretan-urea) kopolimera<sup>40</sup>.



Polimerizacija u rastopu je našla najveći industrijski značaj u sintezi poliuretana, kako zbog nižih troškova proizvodnje, tako i zbog zaštite životne sredine od primene različitih organskih rastvarača. Zbog nekompatibilnosti reaktanata, postupak polimerizacije u rastopu često dovodi do nastanka heterogene reakcione smeše. Međutim, problem nekompatibilnosti između reaktanata tokom polimerizacije se smanjuje primenom odgovarajućeg reakcionog medijuma (rastvarača ili smeše rastvarača), čime se povećava mešljivost reakcione smeše. Kod postupka polimerizacije u rastvoru, koji je našao laboratorijsku primenu, najčešće se koriste polarni rastvarači *N,N*-dimetilacetamid (DMAc), *N*-metilpirolidon (NMP) ili *N,N*-dimetilformamid (DMF). Upotreba ovih rastvarača u sintezi poliuretana može dovesti do odigravanja sporednih reakcija (alofanatno i biuretno grananje), što stvara umrežene polimerne lance. Međutim, ove sporedne reakcije se kontrolisanom sintezom mogu efikasno eliminisati<sup>41</sup>.

Kao što je već pomenuto, prema načinu sinteze reakcija poliadiacije se može odvijati u jednom ili u dva stupnja. Jednostepeni postupak uključuje istovremeno mešanje makrodiola, produživača lanca i diizocijanata (u rastopu ili rastvoru), i u prisustvu katalizatora (obično kalaj-oktoata ili dibutil-kalaj-dilaurata). Mešanje reakcione smeše se odigrava na temperaturi od 70 do 80 °C u reaktivnim ekstruderima ili postupkom reakcionog brizganja. Jednostepeni postupak sinteze je više zastupljen u industrijskoj proizvodnji poliuretana, zbog jednostavnosti i brzine same reakcije.

Dvostepeni postupak sinteze omogućava bolju kontrolu polimerne strukture, i takođe se može odvijati ili u rastvoru ili u rastopu. Kod dvostepenog postupka polimerizacije najpre se u prvom koraku odigrava reakcija između diizocijanata i makrodiola, prilikom čega nastaje pretpolimer sa završnim –NCO grupama. Ovaj pretpolimer je gusta viskozna tečnost niske temperature topljenja i obično molarnih masa od 1000 do 5000 g mol<sup>-1</sup>. Zatim se u drugom koraku, nastalom pretpolimeru sa završnim –NCO grupama dodaje produživač lanca, kada nastaju segmentirani poliuretanski, odnosno poli(uretan-urea) kopolimeri. Struktura segmentiranih poliuretana zavisi od stehiometrijskog odnosa reaktanata, ali i od vrste izabranog diizocijanata, makrodiola i produživača lanca<sup>8,39</sup>.

U idealnom slučaju, segmentirani poliuretani su izgrađeni od alternirajućih tvrdih i mekih segmenata. Međutim, u eksperimentalnim uslovima pretpolimeri, kao i formirani tvrdi segmenti u poliuretanskim kopolimerima su gotovo uvek polidisperzni. Shodno tome, postojanje kraćih tvrdih segmenata može voditi njihovoj disperziji u mekoj matrici i stvaranju nepotpune fazne

separacije i određenog stepena faznog mešanja u poliuretanim<sup>42,43</sup>. Struktura segmentiranih poliuretana koji su dobijeni dvostepenim postupkom je znatno uređenija (sa pravilnijom i užom raspodelom segmenata) od onih pripremljenih jednostepenim postupkom. Na taj način je omogućena lakša kristalizacija tvrdih segmenata i formiranje kristalnih domena, koji predstavljaju fizičko umreženje, što može voditi i nastanku boljih mehaničkih svojstava segmentiranih poliuretana<sup>44</sup>. Kod dvostepenog postupka se najčešće dobijaju linearni poliuretanski lanci sa indeksom polidisperznosti oko 2, što je i očekivano za reakciju stupnjevite poliadiacije.

### **2.3. Uticaj strukture segmenata na svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera**

Svojstva SPU-a prevashodno zavise od hemijske strukture i sadržaja njihovih glavnih komponenti: makrodiola, diizocijanata i produživača lanaca. Isto tako, krajnja svojstva SPU-a zavise i od postignutih molarnih masa, polidisperznosti određenih segmenata, stepena mikrofazne separacije, dobijene morfologije, kristaliničnosti, itd<sup>45,36</sup>. Ovi strukturni parametri poliuretana su ključni za razumevanje postignutih termičkih, mehaničkih, površinskih i morfoloških svojstava SPU-a.

#### **2.3.1. Meke segmenti**

Hemijska struktura, sadržaj i molarna masa makrodiola koji izgrađuju meke segmente, u najvećoj meri utiču na inertnost prema hemikalijama, termičku degradaciju, ali i na niskotemperaturna svojstva SPU-a. Za postizanje najboljih elastomernih svojstava SPU-a neophodna je dužina makrodiola između 1000 i 2000 g mol<sup>-1</sup>, jer ona omogućava nastanak željene mikrofazne separacije. Dalje povećanje molarnih masa makrodiola često vodi njegovoj kristalizaciji i velikoj nekompatibilnosti segmenata, koja rezultuje povećanim stepenom fazne separacije u kopolimerima. Na taj način se sa jedne strane mogu pogoršati elastomerna svojstva, ali sa druge strane se mogu poboljšati zatezna čvrstoća i tvrdoća poliuretana. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) i poli(propilen-oksidi) (PPO) su najzastupljeniji i dosta izučavani makrodioli u sintezi poliuretana jer omogućavaju dobra elastomerna svojstva zbog veoma niskih temperatura ostakljivanja ( $T_{gPCL} = -60$  °C,  $T_{gPPO} = -75$  °C)<sup>46,47</sup>. Uticaj molarne mase PCL-a, tj. njegove dužine, na svojstva poliuretana je proučavana od strane raznih istraživačkih grupa<sup>48-51</sup>. U radu Heijkants i saradnika<sup>48</sup> opisana je sinteza serije poliuretana na bazi PCL makrodiola različitih

molarnih masa ( $M_n$  od 750 do 4000 g mol<sup>-1</sup>) i tereftaloil diizocijanata. Zapaženo je da sa povećanjem dužine PCL-a (od 750 do 2000 g mol<sup>-1</sup>) dolazi do povećanja inter-domenskog rastojanja u sintetisanim poliuretanim od 5,1 do 16,5 nm, što ukazuje na postojanje fazne separacije kod ovih polimera. Step en fazne separacije je bio najveći kod upotrebe PCL-a  $M_n = 1500$  g mol<sup>-1</sup>, dok sa daljim povećanjem molarnih masa od 2000 do 4000 g mol<sup>-1</sup>, PCL je kristalisao i sintetisani poliuretani nisu posedovali mikrofaznu separaciju. Ovako dobijena morfologija je imala direktne posledice na mehanička svojstva ovih poliuretana. Tako su poliuretani sa molarnim masama PCL-a od 1250 i 1500 g mol<sup>-1</sup> pokazivali najveće vrednosti izduženja pri kidanju (preko 1100%, Tabela 2.1.), i generalno najviše vrednosti zateznih čvrstoća (32,2 i 13,9 MPa). Porastom molarnih masa PCL-a preko 2000 g mol<sup>-1</sup>, vodilo je značajnom smanjenju elastomernih svojstava ovih poliuretana.

**Tabela 2.1.** Uticaj promene molarne mase PCL makrodiola na mehanička svojstva SPU-a<sup>48</sup>.

$M_n$ PCL-a (g mol <sup>-1</sup> )	Zatezna čvrstoća (MPa)	Izduženje pri kidanju (%)	Moduli elastičnosti (MPa)
750	8,0	13,5	96,1
1000	7,4	833,0	51,6
1250	32,2	1117,0	26,5
1500	13,9	1125,0	33,4
2000	9,1	626,5	155,8
3000	10,0	5,2	333,7
4000	16,1	8,1	342,8

Pored toga, uticaj promene molarnih masa PPO makrodiola (od 2030 do 11800 g mol<sup>-1</sup>) na svojstva poli(uretan-urea) kopolimera ispitan je od strane Ertem i saradnika (Tabela 2.2.)<sup>52</sup>. Tvrdi segmenti kod ovih poli(uretan-urea) kopolimera su na bazi H<sub>12</sub>MDI-a i 2-metil-1,5-diaminopentana (od 12 do 45 mas.%). DMA i SAXS rezultati su pokazali da svi kopolimeri poseduju mikrofazno razdvojenu morfologiju. Sa povećanjem dužine PPO-a, a ujedno i sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata je dolazilo do povećanja inter-domenskog rastojanja od 7,5 do 16,5 nm, što je ukazivalo na postojanje fazne separacije kod ovih polimera. Pokazano je da je kritična molarna masa ( $M_e$ ) PPO makrodiola za postizanje polimernih prepletaja bila ~7700 g mol<sup>-1</sup>. Povećanje molarne mase PPO-a je imalo za posledicu povećanje platoa gumolikog

ponašanja kod kopolimera, a koje nastaje kao posledica povećanja broja prepletaja unutar mekih segmenata. Shodno tome, kopolimeri sa istim sadržajem tvrdih segmenata i sa većom dužinom mekog segmenta iznad vrednosti kritične molarne mase PPO-a za postizanje polimernih prepletaja su imali blago povećanje vrednosti zateznih čvrstoća (od 4,5 do 8,1 MPa) i povećanje otpornosti na puzanje. Mehanička merenja su pokazala da vrednosti zateznih čvrstoća polimera više zavise od sadržaja tvrdih segmenata nego od dužine mekih segmenata. Kao što se vidi iz navedenog, mehanička svojstva sintetisanih SPU-a na bazi PPO-a su slabija, zbog bočne ataktične metil grupe koja onemogućava postojanje interakcija između polimernih lanaca.

**Tabela 2.2.** Uticaj promene molarne mase PPO makrodiola na mehanička svojstva poli(uretan-urea) kopolimera, sa sadržajem tvrdih segmenata (na bazi H<sub>12</sub>MDI-a i 2-metil-1,5-diaminopentana) od 20 mas.%<sup>52</sup>.

$M_n$ PPO makrodiola (g mol <sup>-1</sup> )	Zatezna čvrstoća (MPa)	Izduženje pri kidanju (%)	Moduli elastičnosti (MPa)
2030	5,0	>2000	1,4
4040	4,5	710	1,8
7960	7,4	1170	2,7
11800	8,1	1200	2,2

Uticaj strukture makrodiola na mehanička svojstva i morfologiju poliuretana u velikoj meri zavisi od kristalizacije mekog segmenta, kao i od uređenja polimernih lanaca i mogućnosti formiranja intermolekularnih veza. Generalno, SPU na bazi polietara u odnosu na poliestre, imaju bolja mehanička tj. elastomerna svojstva, zbog slabijih međumolekularnih sila i nižih  $T_g$  vrednosti. Poliuretani na bazi poliestara poseduju jače vodonične veze nastale između amino i karbonilne estarske grupe unutar mekih i tvrdih segmenata, što često može voditi i do faznog mešanja i odsustva fazne separacije, pa samim tim i do postizanja slabijih mehaničkih svojstava<sup>8</sup>.

### 2.3.2. Tvrđi segmenti

#### 2.3.2.1. Uticaj vrste diizocijanata na svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera

Struktura diizocijanata uglavnom utiče na visokotemperaturna svojstva, ali i na sposobnost formiranja kristaliničnih domena kod poliuretanskih kopolimera. Song i saradnici<sup>53</sup> su sintetisali poliuretane na bazi alifatičnog poliestra, 1,4-butandiola i sa tri različita diizocijanata tj. MDI-a,

TDI-a i *m*-ksilen diizocijanata (XDI). DSC i SAXS analize su potvrdile da su poliuretani na bazi MDI-a imali najveći stepen kristaliničnosti i najmanji stepen faznog mešanja, dok su poliuretani na bazi TDI-a imali najmanji stepen kristaliničnosti i najveći stepen faznog mešanja. Ovakvo ponašanje se može objasniti većom simetričnošću i boljim pakovanjem molekula MDI-a u odnosu na molekule TDI-a. Termička stabilnost sintetisanih poliuretana je opadala u nizu XDI > MDI > TDI.

Pokazano je da linearni i planarni diizocijanti (kao što je 1,4-fenildiizocijanat (PPDI)) omogućavaju njihovo dobro pakovanje, sa postojanjem intersegmentalnih vodoničnih veza koje omogućavaju nastanak uređenijih i dužih tvrdih kristalnih domena. Nasuprot njima, nelinearni i neplanarni diizocijanti (kao što je MDI) stvaraju manji stepen vodoničnog vezivanja, pa samim tim i kraće tvrde domene<sup>54</sup>. Bolje pakovanje i mikrofazna separacije kod SPU-a sa simetričnim diizocijanatima vodili su do pojave većih vrednosti modula sačuvane energije i znatno širim platoima gumolikog ponašanja, kao i većim vrednostima  $T_m$  tvrdih segmenata<sup>55</sup>.

Neke od glavnih razlika kod SPU-a koji su sintetisani na bazi alifatičnih u odnosu na aromatične diizocijanate su: postojanje odgovarajućeg stepena mikrofazne separacije što može omogućiti nastanak boljih mehaničkih svojstava<sup>56</sup>, posedovanje određenog stepena transparentnosti, kao i veća otpornost prema fotodegradaciji. Na osnovu vrednosti mehaničkih svojstava prikazanih u Tabeli 2.3. može se uočiti da SPU na bazi cikličnih (CHDI) i alifatičnih diizocijanata (HDI) u odnosu na aromatične diizocijanate (PPDI) poseduju veće vrednosti modula elastičnosti, zatezних čvrstoća, kao i maksimalnih izduženja pri kidanju<sup>35</sup>.

**Tabela 2.3.** Mehanička svojstva SPU-a na bazi PTMO-a ( $M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$ ) i različitih diizocijanata<sup>35</sup>.

Diizocijanat	Sadržaj tvrdih segmenata (mas.%)	Modul elastičnosti (MPa)	Zatezna čvrstoća (MPa)	Izduženje pri kidanju (%)
PPDI	14,1	30,0	14,1	950
CHDI	14,2	60,0	23,0	1150
HDI	14,7	45,0	22,8	1350

Najbolja elastomerna svojstva SPU-a se postižu pri optimalnim sadržajima tvrdih segmenata, najčešće od 40 do 60 mas.%. Povećanjem sadržaja tvrdih segmenata dolazi do povećanja stepena kristaliničnosti, zatezne čvrstoće, tvrdoće, a u dinamičkim ogledima modula sačuvane odnosno izgubljene energije, kao i vrednosti  $T_m$  tvrdih segmenata kod SPU-a.

### 2.3.2.2. Uticaj vrste produživača lanaca na svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera

Struktura produživača lanca takođe u velikoj meri utiče na dobijena svojstva SPU-a. Uticaj dužine produživača lanaca na termička, mehanička i površinska svojstva SPU-a na bazi MDI-a i poli(butilen-adipata) (PBA) ( $M_n = 2440 \text{ g mol}^{-1}$ ) ispitivan je u radu autora Sánchez-Adsuar i Martín-Martínez<sup>57</sup>. Pokazano je da primenom kratkih produživača lanaca nastaju elastomeri sa izraženijom faznom separacijom, većim stepenom kristaliničnosti i boljim dinamičko-mehaničkim svojstvima. Mehanička i fizička svojstva SPU-a su znatno poboljšana ako se za njihovu sintezu koriste simetrični i manje fleksibilni molekuli produživača lanaca, nego ako se koriste nesimetrični i fleksibilniji produživači lanaca<sup>55,58</sup>.

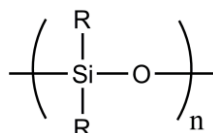
Detaljnu analizu uticaja broja metilenskih  $-\text{CH}_2-$  grupa, unutar molekula produživača lanaca  $\text{OH}-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ , na mehanička svojstva SPU-a na bazi poli(etilen-adipata) (PEA) ( $M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ ) i 4,4'-dibenzil diizocijanata (DBDI) dali su Priscariu i Scortanu<sup>59</sup>. Pokazano je da se najbolja mehanička svojstva postižu primenom produživača lanaca sa parnim brojem  $-\text{CH}_2-$  grupa, zbog boljeg pakovanja i međusobnih interakcija linearnih kopolimernih lanaca. Takođe, primenom produživača lanaca sa neparnim brojem  $-\text{CH}_2-$  grupa značajno se smanjuju zatezna čvrstoća i otpornost na abraziju. Primenom različitih dužina produživača lanaca (sa parnim i neparnim brojem  $-\text{CH}_2-$  grupa), dobijaju se paralelne ravni aromatičnih prstenova koje se nalaze na različitim delovima SPU lanaca, a koje utiču na formiranje kristaliničnosti i na mobilnost unutar tvrdih segmenata.

## 2.4. Segmentirani poliuretanski elastomeri sa mekim segmentima na bazi poli(dimetilsiloksana)

### 2.4.1. Struktura i svojstva poli(dimetilsiloksana)

Polimerni lanci sastavljeni od ponavljajućih  $(-\text{Si}-\text{O}-)$  jedinica sa dva jednovalentna organska supstituenta zakačena za svaki silicijumov atom opšte formule  $-(\text{R}_2\text{Si}-\text{O})_n-$  (prikazano na Slici 2.6.), su siloksanski polimeri ili poli(organosiloksani) ili kraće poli(siloksani). Poli(siloksani)

sadrže naizmenične Si i O atome u strukturi glavnog lanca koji je neorganske prirode, dok su bočni supstituenti organski radikali, pa se poli(siloksani) smatraju važnom sponom između neorganskih i organskih polimera. Najčešći supstituenti na silicijumu su vodonik, fenil, 1,1,1-trifluoropropil, vinil grupe, ali i metil grupe kod poli(dimetilsiloksana) (PDMS-a) koji imaju najveći značaj i najširu primenu. Po svojoj strukturi i obliku poli(siloksani) mogu biti linearni i ciklični molekuli.



**Slika 2.6.** Opšta formula poli(organosiloksanskih) lanaca.

Poli(siloksani) se mogu dobiti na više načina: hidrolizom hlorsilana, polikondenzacijom, reakcijom siloksanske redistribucije/ekvilibracije, polimerizovanjem ciklosiloksana otvaranjem prstenova, itd.

Veliki interes za PDMS homopolimerima je direktno povezan sa neobičnom kombinacijom fizičkih i hemijskih svojstava koje poseduju, u poređenju sa homopolimerima na bazi ugljenika. Glavna svojstva PDMS homopolimera su izuzetna fleksibilnost, veoma niska temperatura ostakljivanja ( $T_g$  od  $-123$  °C), velika vrednost molarne zapremine ( $75,5$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>), nizak parametar rastvoljivosti ( $15,5$  J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>, odlična termička i oksidativna stabilnost, visoka hidrofobnost, otpornost na UV zračenje, ozon i atmosferski kiseonik, visoka gasna propustljivost, izuzetna dielektrična svojstva, ali i fiziološka inertnost i biokompatibilnost<sup>60-64</sup>. PDMS homopolimeri su takođe otporni na homolitičko raskidanje veze, ali ne i na dejstvo jakih kiselina i baza. Pored ovih svojstava PDMS homopolimeri takođe poseduju i veoma nisku površinsku energiju ( $21-22$  mN m<sup>-1</sup>).

Pomenuta izuzetna svojstva linearnih PDMS-a nastaju pre svega kao rezultat fizičko-hemijskih karakteristika siloksanske (–Si–O–) veze. Za bolje razumevanje i uočavanje razlika siloksanskih polimera u odnosu na organske polimere, neophodno je poređenje (–Si–O–) i (–C–O–) veza. Atomske radijuse atoma C iznosi  $0,77$  Å i dosta je manji u odnosu na radijus atoma Si koji iznosi  $1,17$  Å, dok atom O ima radijus od  $0,66$  Å. Prema Pauling-ovoj skali elektronegativnosti ugljenik ima vrednost elektronegativnosti od  $2,5$ , silicijum  $1,7$  i kiseonik  $3,5$ . Teorijska dužina veze C–O je  $1,43$  Å, a veze Si–O je  $1,83$  Å. Rendgenskom i neutronsom difrakcijom su eksperimentano određene dužine iznosile  $1,426$  Å odnosno  $1,622$  Å. Na osnovu

ovoga je pokazano da je dužina (Si–O) veze znatno kraća od očekivanih teorijskih vrednosti što ukazuje na jonski karakter (~ 40%) ove veze, a koji nastaje prevashodno zbog izražene razlike u elektronegativnosti Si i O atoma. Pored ovoga, (Si–O) veza ima delimično karakter dvostruke veze, zbog  $p_{\pi}$ - $d_{\pi}$  interakcije između atoma O i Si koji vodi nastanku velikih uglova ~ 160° kod –Si–O–Si– veza u odnosu na  $sp^3$  hibridizovanu –C–O–C– vezu koja ima ugao od ~ 110°. Ovako veliki uglovi kod –Si–O–Si– veze smanjuju energetska barijeru neophodnu za rotaciju organskih bočnih grupa na atomu Si, i tako obezbeđuje izuzetnu fleksibilnost linearnih siloksanskih polimernih lanaca. Shodno tome, linearni poli(siloksani) imaju konformaciju heliksa, pri čemu ~ 6 do 7 siloksanskih jedinica učestvuje u izgradnji jednog navoja spirale od 360°. Bočni supstituenti na atomu Si su orijentisani izvan navojnice heliksa, što u velikoj meri doprinosi nepolarnoj i hidrofobnoj prirodi poli(organosiloksana). Pored svega toga, sloboda kretanja u PDMS lancima se odigrava preko rotacije bočnih grupa i kooperativnih segmentalnih pokreta lanca, što dovodi do porasta međumolekulskih rastojanja pa samim tim i do slabijih međumolekulskih interakcija u odnosu na odgovarajuće ugljenične polimere. Sa porastom temperature može doći do narušavanja strukture heliksa sa mogućnošću nastanka nasumičnog klupka, koga karakterišu prisustvo prepletaja i jače interakcije između polimernih lanaca što obično vodi porastu viskoziteta. Međutim, povećanje broja molekulskih prepletaja kod poli(organosiloksana) se kompenzuje povećanom pokretljivošću lanaca na povišenoj temperaturi, tako da se viskoznost PDMS-a veoma malo menja sa porastom temperature<sup>60,65</sup>.

Još jedna izuzetna karakteristika (Si–O) veze je njena veoma visoka energija disocijacije od ~ 460 kJ mol<sup>-1</sup> u poređenju sa (C–O) vezom koja ima energiju disocijacije od ~ 345 kJ mol<sup>-1</sup>. Velika termička stabilnost PDMS-a je direktna posledica ovako visoke energije disocijacije (Si–O) veze. Stoga, za razliku od većine organskih polimera koji počinju da degradiraju na temperaturama od 200-250 °C, PDMS homopolimer najčešće ne podleže termičkoj degradaciji sve do ~ 350 °C u inertnoj atmosferi, odnosno do ~ 400 °C u atmosferi vazduha. U inertnoj atmosferi degradacija se odvija zahvaljujući redistribuciji siloksanskih veza, koja dovodi do formiranja niskomolekularnih cikličnih jedinjenja, dok na povišenoj temperaturi u prisustvu vazduha dolazi do oksidacije C–H veza, što slabi Si–C veze i uzrokuje intermolekulsko umrežavanje i druge procese degradacije<sup>60</sup>.

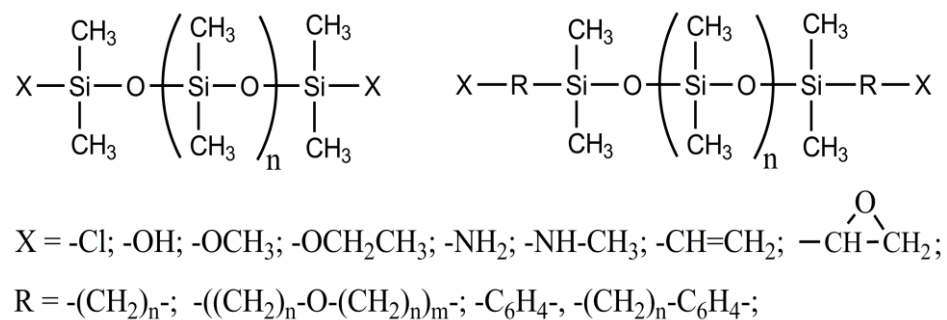
Međutim, PDMS homopolimer nema zadovoljavajuća mehanička svojstva. Mogući načini da se poboljšaju mehanička svojstva ovih polimera i omogući njihova primena kao elastomera je



sinteza umreženih PDMS-a (postupkom kondenzacije ili hidrosililovanjem) ili dodatak raznih punilaca. Pored ovih, jedan od efikasnijih načina za poboljšanje mehaničkih svojstava je sinteza blok ili segmentiranih siloksanskih kopolimera, bez njihovog hemijskog umreženja. Kod ovog postupka meke i fleksibilne siloksanske segmente je moguće hemijski vezati za tvrde polimerne segmente, koji učestvuju u izgradnji staklastih ili kristaliničnih domena<sup>17,66</sup>. Za sintezu poliuretanskih kopolimera se upotrebljavaju reaktivni  $\alpha,\omega$ -telehelični PDMS homopolimeri ili blok kopolimeri, koji na krajevima lanaca imaju različite reaktivne funkcionalne grupe.

#### 2.4.2. Telehelični poli(dimetilsiloksanski) oligomeri

Glavni faktori koji određuje reaktivnost siloksanskih oligomera prema drugim funkcionalnim grupama su priroda i vrsta grupa na kraju lanca. PDMS oligomeri mogu biti monofunkcionalni (sa jednom završnom reaktivnom grupom) ili difunkcionalni (sa dve završne reaktivne grupe)<sup>65</sup>. Difunkcionalni PDMS oligomeri nalaze širu primenu u odnosu na monofunkcionalne u sintezi SPU-a. Završne reaktivne funkcionalne grupe kod  $\alpha,\omega$ -teleheličnih PDMS-a mogu na dva načina da budu vezane za PDMS lanac: direktno za PDMS lanac ( $-\text{Si}-\text{X}$ ), ili preko nekog organskog ostatka R ( $-\text{Si}-\text{R}-\text{X}$ ). Ove dve vrste  $\alpha,\omega$ -teleheličnih PDMS-a se mogu prikazati opštom formulom na sledeći način:



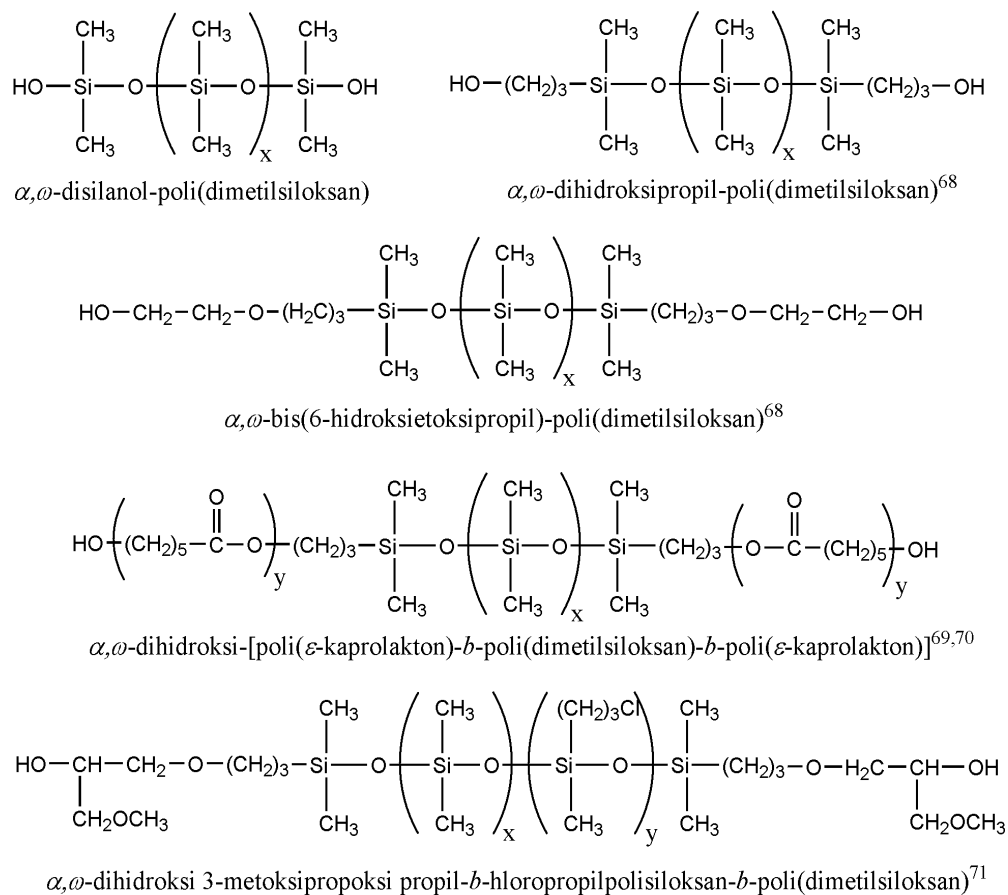
**Slika 2.7.**  $\alpha,\omega$ -teleheličnih PDMS oligomeri sa mogućim  $-\text{X}$  i  $-\text{R}-\text{X}$  završnim grupama.

Neke od najčešće prisutnih završnih funkcionalnih grupa  $-\text{X}$  mogu biti: hloridna, hidroksilna, metoksi, etoksi, amino, alkilamino, vinil, epoksi, itd., dok su  $-\text{R}$  grupe različiti alkil ili aril ostaci (Slika 2.7.).

Telehelični siloksanski oligomeri sa završnim  $-\text{Si}-\text{X}$  pokazuju veću reaktivnost prema nukleofilnim reagensima u odnosu na one sa  $-\text{Si}-\text{R}-\text{X}$  završnim grupama. Međutim, kopolimerizacija  $-\text{Si}-\text{X}$  teleheličnih oligomera sa konvencionalnim organskim monomerima

vodi nastanku (Si–O–C) veze koja je veoma termički stabilna, ali isto tako zbog jonske prirode i veoma podložna hidrolitičkim raskidanjima pod dejstvom vlage, kiselina ili baza, što može ograničiti primenu sintetisanih blok kopolimera. To se najviše može primetiti kod sinteze poliuretana, jer ako je hidroksilna grupa direktno vezana za atom Si ona vodi nastanku nestabilne Si–O–CO–NH–R veze koja već u prisustvu alkohola ili vode gotovo trenutno hidrolizuje. Zbog toga ovi silanol terminirani PDMS oligomeri nisu tako pogodni za sintezu blok kopolimera<sup>67</sup>.

Telehelični siloksanski oligomeri sa završnim –Si–R–X grupama su pogodniji za sintezu blok kopolimera u odnosu na one sa završnim –Si–X, jer se tom prilikom grade hidrolitički stabilnije (Si–C) veze u odnosu na (Si–O–C) veze. Poznato je da PDMS oligomer poseduje veoma nizak parametar rastvorljivosti, zbog čega se teško meša sa drugim organskim monomerima i polarnim rastvaračima, pa je sinteza blok kopolimera veoma otežana. Primena teleheličnih siloksanskih oligomera sa završnim –Si–R–X grupama se zasniva na tome da prisustvo i odgovarajući odabir R grupe može značajno povećati mešljivost i kompatibilnost sa drugim organskim monomerima i na taj način olakšati njihovu kopolimerizaciju. Pored toga, priroda R grupe utiče i na hemijsku reaktivnost završne funkcionalne grupe –X. Reaktivnost završne funkcionalne grupe u velikoj meri zavisi i od toga da li je R grupa alifatična ili aromatična, voluminozna ili manje voluminozna, velikih ili malih molarnih masa. Isto tako, značajna prednost PDMS oligomera sa –Si–R–X grupama je ta što se sa njima može sintetisati širi spektar kopolimera zahvaljujući varijacijama u strukturi R ostatka.



**Slika 2.8.** Hemijske strukture  $\alpha,\omega$ -teleheličnih PDMS-a koji se koriste za sintezu SPU-a<sup>68-71</sup>.

Neki primeri reaktivnih  $\alpha,\omega$ -teleheličnih PDMS-a koji se koriste u sintezi SPU-a prikazani su na Slici 2.8.

### 2.4.3. Sinteza segmentiranih poliuretanskih elastomera na bazi poli(dimetilsiloksana)

SPU sa mekim segmentima na bazi PDMS-a se najčešće dobijaju reakcijama stupnjevite polimerizacije u rastvoru ili u rastopu, kao jednostepeni ili dvostepeni postupak. Poliuretanski i poliurea kopolimeri na bazi PDMS-a su danas najzastupljeniji siloksanški kopolimeri zbog mogućnosti upotrebe raznovrsnih polaznih reaktanata sa različitom strukturom, sadržajem segmenata i interesantnom kombinacijom morfoloških i površinskih svojstava dobijenih polimernih materijala.

Međutim, sintezu SPU-a na bazi PDMS-a prate i dva osnovna problema. Osnovni preduslov za sintezu ovih SPU-a je pravilan odabir rastvarača, koji treba da obezbedi dobru rastvorljivost nepolarnog PDMS-a (parametar rastvorljivosti  $15,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ ) i polarnih uretanskih komonomera (parametar rastvorljivosti  $37,2 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ )<sup>72</sup>. SPU na bazi PDMS-a mogu posedovati loša

mehanička svojstva usled velike razlike u parametrima rastvorljivosti između PDMS prepolimera i uretanskih komonomera, što dovodi do separacije reaktanata tokom reakcije poliadicije. Upotrebom odgovarajućih rastvarača ili smeše rastvarača u kojima se svi reaktanti rastvaraju, moguće je uspešno sintetisati poliuretanske kopolimere na bazi PDMS-a. Drugi važan problem koji se može javiti u sintezi SPU-a je termička nestabilnost završnih funkcionalnih –Si–R–X grupa (npr. hidroksialkil grupa) vezanih za PDMS oligomer. Poznato je da hidroksipropil- ili hidroksibutil-<sup>73</sup> završne grupe na PDMS oligomerima, na povišenoj temperaturi (iznad 120 °C), podležu reakcijama siloksanske redistribucije i tada nastaju stabilni petočlani ili šestočlani ciklosiloksani, pri čemu se ujedno smanjuje funkcionalnost tih PDMS oligomera. Hidroksialkil završne grupe sa brojem C atoma većim od šest su stabilne pod ovim uslovima i ne podležu stvaranju siloksanskih ciklusa.

Za sintezu SPU-a na bazi siloksana se često koristi kombinacija rastvarača, jer je veoma teško naći jedan dobar rastvarač koji bi obezbedio dobru rastvorljivost svih reaktanata a samim tim i uspešnu sintezu<sup>70</sup>. Ukoliko se sinteza odvija bez dodatka produživača lanca onda se kao rastvarač može koristiti samo toluen, THF ili neki drugi nepolarni etarski rastvarač koji dobro rastvara nepolarne PDMS oligomere<sup>68</sup>. U slučaju dodatka produživača lanca, koji su obično mali polarni molekuli, neophodna je upotreba polarnih aprotičnih rastvarača kao što su DMAc, DMF ili NMP. Oni omogućavaju da se polimerizacija u toku druge faze poliadicije nesmetano nastavi i da ne dođe do taloženja polimera iz reakcione smeše<sup>57</sup>. Ovi polarni rastvarači su se pokazali kao dobar izbor za sintezu SPU-a na bazi PDMS-a koji poseduju visok sadžaj tvrdih segmenata<sup>66</sup>.

Da bi se prevazišli svi navedeni problemi u sintezi i nastali SPU kopolimeri na bazi PDMS-a sa velikim molarnim masama, primenjuju se dva novija načina sinteze. Oni uključuju: a) dodatak polietarskih (PTMO, PHMO, PPO) ili poliestarskih prepolimera (PCL, PLA) kako bi se povećala kompatibilnost između nepolarnog PDMS-a i polarnih uretanskih komonomera ili b) upotrebu blok prepolimera koji već u sebi poseduju PDMS centralni blok i različite polietarske ili poliestarske završne blokove. Ovi postupci koji uključuju i prisustvo kompatibilizera se najčešće izvode dvostepenim postupkom polimerizacije. U prvoj fazi PDMS i kompatibilizer reaguju sa diizocijanatom gde nastaje prepolimer sa završnim –NCO grupama, kojem se u drugoj fazi reakcije dodaje produživač lanca. Na ovaj način je moguće lako menjati strukturu, sastav i stepen mikrofazne separacije, ali i sintetisati poliuretanske kopolimere većih molarnih masa, što vodi do nastanka potrebnih mehaničkih i površinskih svojstva.

U poslednje vreme je sintetisan veliki broj SPU-a na bazi različitih PDMS-a koji ulaze u sastav mekih segmenta, kao i raznih komonomera koji ulaze u sastav tvrdih segmenata<sup>74-93</sup>.

Wang i saradnici<sup>86</sup> su pokazali da je pravi izbor za postizanje homogenih reakcionih uslova i smanjenja neželjenih sporednih reakcija, primena smeše rastvarača THF/DMAc (1/1, v/v) tokom sinteze SPU-a na bazi PTMO-a i/ili PDMS-a, MDI-a i BD-a. Balaban i saradnici<sup>87,88</sup> su dobili da je za sintezu poli(uretan-urea) kopolimera na bazi PDMS-a, MDI-a i etilen-diamina potrebna kombinacija THF/NMP rastvarača u zapreminskom odnosu 1/9 za postizanje homogene reakcione smeše i rastvaranje polarnijih tvrdih MDI-ED segmenata, a samim tim i za dobijanje kopolimera velikih molarnih masa.

Choi i saradnici<sup>81</sup> su potvrdili da je moguće uspešno sintetisati seriju SPU-a na bazi MDI-a, BD-a i  $\alpha,\omega$ -bis(6-hidroksietoksipropil)-PDMS-a ( $M_n = 950 \text{ g mol}^{-1}$ ) postupkom dvostepene polimerizacije u rastopu, i tom prilikom dobiti kopolimere sa veoma velikim molarnim masama i sa dobrim mehaničkim svojstvima. Nasuprot njima, Liao i saradnici<sup>89</sup> su uspešno sintetisali dve serije SPU-a na bazi samo PDMS-a (različitih molarnih masa,  $M_n = 1000$  i  $1800 \text{ g mol}^{-1}$ ) kao dela mekog segmenta i MDI-BD-a kao komonomera tvrdog segmenta i to jednostepenim postupkom u prisustvu katalizatora (DBTDL-a) i u smeši rastvarača DMF/THF-a.

Pored ovih načina sinteze, Choi i saradnici<sup>90</sup> su pokazali da je moguće sintetisati poliuretane samo sa tvrdim blokovima, i to na bazi MDI-a i dva različita produživača lanca, 1,4-butandiola (BD-a) i 1,3-bis(4-hidroksibutil)tetrametildisiloksana (BHTD-a), bez dodatka oligomernih mekih segmenata. Poliuretani su sintetisani postupkom injekcionog reakcionog brizganja. Tom prilikom dobijeni kopolimeri su formirali jednofazne sisteme sa zadovoljavajućim molarnim masama.

U radu Adhikari i saradnika<sup>91</sup> je pokazano da se uspešno mogu sintetisati SPU kopolimeri na bazi PDMS-a uz dodatak nekog drugog polietarskog i polikarbonatnog komakrodiola, dvostepenom nekatalizovanom polimerizacijom u rastopu. Rezultati su pokazali da struktura, svojstva i morfologija sintetisanih SPU-a u velikoj meri zavise od vrste dodatog komakrodiola unutar mekih segmenata. Dodatak ovih komakrodiola u mekim segmentima je imao ulogu kompatibilizera, i često je vodio do značajnih poboljšanja elastomernih svojstava SPU-a. Dai i saradnici<sup>92</sup> su uspešno sintetisali seriju SPU kopolimera sa mekim segmentima na bazi ABA triblok polietarskih-poli(dimetilsiloksanskih)-polietarskih oligomera (sa centralnim PDMS blokom i završnim etilen-oksidskim (EO) ili propilen-oksidskim (PO) blokovima), i MDI-BD tvrdim segmentima, dvostepenom polimerizacijom u rastopu. Ovim načinom sinteze i primenom

ovih ABA triblok mešovityh pretpolimera je pokazano da je moguće sintetisati SPU kopolimere koji poseduju trofaznu morfologiju sa poboljšanim termičkim, dobrim mehaničkim i površinskim svojstvima.

U novije vreme, u okviru naše istraživačke grupe<sup>70,93</sup> su takođe sintetisani SPU kopolimeri na bazi mešovityg poli( $\epsilon$ -kaprolakton)-*b*-poli(dimetilsiloksan)-*b*-poli( $\epsilon$ -kaprolaktona) (PCL-PDMS-PCL,  $M_n = 6100 \text{ g mol}^{-1}$ ) triblok oligomera kao dela mekog segmenta i tvrdim segmentima na bazi MDI-BD-a. Svi ovi prethodno navedeni postupci, ukazuju da je moguće koristiti različite polazne reaktante, rastvarače, postupke sinteze i reakcione uslove kako bi se sintetisali odgovarajući segmentirani poliuretani sa različitim svojstvima i primenom.

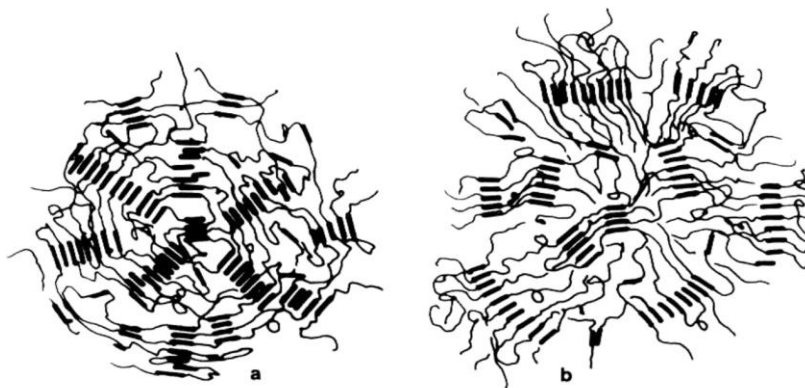
#### ***2.4.4. Svojstva i primena segmentiranih poliuretanskih elastomera na bazi poli(dimetilsiloksana)***

Poliuretanski kopolimeri sa mekim PDMS segmentima poseduju izuzetna svojstva zbog kojih se mogu upotrebljavati kao razni elastomeri<sup>94</sup>; kao biomaterijali (dugotrajni veštački krvni sudovi, kateteri ili drugi implantirani)<sup>95,96</sup>; kao zaštitni premazi u mornaričkoj i automobilskoj industriji<sup>97,98</sup>; kao površinski aditivi u polimernim blendama za poboljšanje preradljivosti, vodootpornosti i smanjenje trenja<sup>99-101</sup>; kao membrane za separaciju gasova zbog visoke gasne permeabilnosti kombinovane sa selektivnošću organskih komponenata<sup>102,103</sup>; kao poliuretanske pene<sup>104,105</sup>.

Ovako široka primena SPU-a na bazi PDMS-a je direktna posledica varijacija u sintezi, kombinacije različitih segmenata i postignute odgovarajuće molekulske strukture i morfologije. SPU kopolimeri se obično sastoje od segmenata koji se veoma razlikuju po fizičko-hemijskim svojstvima i kompatibilnosti, što ujedno omogućava nastanak fazne separacije i stvaranje mikroheterogene strukture. Mikrofazna separacija nastaje i kao posledica velike razlike u parametrima rastvorljivosti ovih segmenata, razlike u polarnosti, njihove različite dužine, sposobnosti segmenata da kristališu i mogućnosti formiranja jakih vodoničnih veza<sup>106</sup>. Pored ovih svojstava i predispozicija za nastanak višefazne morfologije, PDMS homopolimer poseduje i jednu od najnižih vrednosti temperatura ostakljivanja od  $-123 \text{ }^\circ\text{C}$ , koja obezbeđuje da se PDMS homopolimeri na sobnoj temperaturi ponašaju kao nepolarna viskozna tečnost i tako utiče na stvaranje višefazne morfologije<sup>107</sup>.

Proučavanje uticaja molarne mase PDMS prepolimera na morfologiju SPU-a je bilo predmet izučavanja brojnih istraživačkih grupa. Tako su Adhikari i saradnici<sup>108</sup> sintetisali poliuretane i poli(uretan-urea) kopolimere na bazi  $\alpha,\omega$ -bis(6-hidroksietoksipropil)-PDMS-a, različitih molarnih masa ( $M_n = 940, 1913, 2955 \text{ g mol}^{-1}$ ). DSC i DMTA rezultati su pokazali da uprkos razlici u dužini, PDMS u svim polimernim uzorcima postoji kao visoko fazno razdvojeni domeni. Sa povećanjem molarne mase PDMS-a dobijene su značajno veće vrednosti zateznih čvrstoća i modula elastičnosti, kao i veoma niske vrednosti maksimalnih izduženja. Isto tako, Liao i saradnici<sup>89</sup> su ispitivali uticaj dužine mekih PDMS segmenata na morfologiju SPU kopolimera sintetisanih na bazi MDI-a, BD-a i  $\alpha,\omega$ -bis(6-hidroksietoksipropil)-PDMS-a ( $M_n = 1000 \text{ i } 1800 \text{ g mol}^{-1}$ ). DSC i DMA rezultati su ukazivali na delimično mešanje faza na dodirnoj površini tvrdih i mekih domena, bez obzira na sastav kopolimera, a koje nastaje usled formiranja vodoničnih veza između etarskih završnih grupa mekog PDMS segmenta i tvrdih segmenata. Međutim, mehanička svojstva SPU-a su se pogoršavala sa povećanjem dužine i sadržaja PDMS segmenata.

U radu Choi i saradnika<sup>109</sup> ispitivan je uticaj različitog sastava mekog segmenta na postignutu mikrofaznu separaciju u strukturi SPU-a, koji su sintetisani na bazi MDI-BD-a i PDMS-a ili PHMO-a ili PHMO/PDMS kao dela mekog segmenta. Pokazano je da kopolimeri na bazi samo PDMS-a i kombinacija PHMO/PDMS-a poseduju trofaznu morfologiju: PDMS fazu, fazu tvrdih segmenata i mešovitu fazu sastavljenu od završnih etarskih grupa na krajevima PHMO-a i PDMS-a i kratkih tvrdih segmenata. SPU kopolimeri na bazi samo PHMO-a su posedovali dvofaznu morfologiju. FTIR i SAXS metode su potvrdile da sa povećanjem sadržaja PDMS-a u strukturi SPU-a dolazi do većeg prisustva tvrdih segmenata u strukturi tvrde faze i manjeg prisustva u strukturi mešovite faze. Ovo ujedno potvrđuje da sa povećanjem sadržaja PDMS-a dolazi do većeg stepena fazne separacije i manjeg stepena faznog mešanja u SPU kopolimerima. Kod mikrofazne razdvojene morfologije često se formiraju sferulitne strukture tvrdih segmenata (kao što je prikazano na Slici 2.9.), u strukturi semi-kristaliničnih SPU-a. Kod ovih SPU-a kristaliti tvrdih segmenata se mogu tangencijalno i radijalno pakovati i formirati jasne superstrukture sa sfernim oblicima, koje se mogu videti pomoću SEM i AFM mikroskopije.



**Slika 2.9.** Shematski prikaz morfolofije i izgleda sferulita sačinjenih od tvrdih segmenata koji su a) tangencijalno i b) radijalno raspoređeni, kod SPU-a<sup>110</sup>.

Adhikari i saradnici<sup>111</sup> su sintetisali SPU kopolimere na bazi PDMS/PHMO (80/20 mas.%) mekih segmenata i tvrdih MDI-BD segmenata (60/40 mol.%) i uz dodatak drugih silikonskih produživača lanaca, čija primena nije značajno narušavala kristaliničnost tvrdih MDI-BD segmenata, ali je dovela do pojave novih odvojenih tvrdih domena. Zaključeno je da su baš ti tvrdi domeni sa silikonskim produživačima lanaca formirali jedinstvenu morfolofiju, i bili odgovorni za postizanje nižih vrednosti modula elastičnosti, viših vrednosti maksimalnih izduženja i nepromenjenih zateznih čvrstoća. Meki segmenti na bazi PDMS makrodiola su bili fazno odvojeni domeni i činili su matricu u uzorcima ovih SPU-a.

U radu Shet i saradnika<sup>112</sup> je pokazano da se kontrolisanom ugradnjom PPO segmenata (od 450 do 2000 g mol<sup>-1</sup>) u strukturu SPU-a (na bazi PDMS-a) mogu formirati vodonične veze između PPO i urea segmenata, usled čega dolazi do ograničenog inter-segmentalnog mešanja i formiranja mešovite faze, što je vodilo do poboljšanja mehaničkih svojstava.

U radu Zia i saradnika<sup>78</sup> sintetisani su SPU kopolimeri na bazi TDI-a i hidroksi terminiranog butadiena (HTBD) i PDMS-a kao produživača lanca. Pokazano je da iako se PDMS koristi kao produživač lanca a ne kao deo mekog segmenta, pri najvećem dodatku PDMS-a se postiže povećanje termičke stabilnosti SPU-a. Dodatak PDMS-a je omogućio dobijanje vrednosti termičke degradacije,  $T_{10\%}$ , od čak 315 do 365 °C. Povećana termička stabilnost ovih elastomera nastaje kao rezultat postojanja jačih uretanskih veza usled formiranja inter-uretanskih vodoničnih veza.

U radu Askari i saradnika<sup>4</sup> sintetisani su poli(uretana-urea) blok kopolimeri na bazi tvrdih MDI-BD-a i MDI-M-CDEA (4,4'-metilen-bis(3-hloro-2,6-dietilnilina)) (50:50 mol.%) i mekih



segmenata na bazi PTMO i/ili PDMS-a. Poli(uretan-urea) blok kopolimeri na bazi PDMS-a su pokazivali veću vrednost početka termičke degradacije,  $T_{5\%}$ , od 310 °C, u odnosu na početak termičke degradacije,  $T_{5\%}$ , od 297 °C za kopolimer na bazi PTMO. Povećanje termičke stabilnosti SPU-a na bazi PDMS-a se može objasniti formiranjem SiO<sub>2</sub> zaštitnog sloja na površini kopolimera tokom degradacije, a koji poseduje povećanu toplotnu stabilnost i deluje kao toplotni izolator. Upotrebom različitih makrodiola kao dela mekih segmenata se može značajno uticati na termička svojstva SPU-a, što je potvrđeno u radu autora Byczyński<sup>113</sup>. Pokazano je da se vrednosti početka termičke degradacije,  $T_{5\%}$ , smanjuju u nizu PDMS > PTMO1000 > PEG > PTMO2000 > PPO, u atmosferi vazduha. Takođe je potvrđeno da se termička degradacija SPU kopolimera u azotu generalno odvija kao dvostepeni proces, dok je u vazduhu mehanizam degradacije dosta složeniji.

Kod SPU-a na bazi PDMS-a, početak termičke degradacije u velikoj meri zavisi i od sadržaja tvrdih i mekih segmenata. Stoga su Chuanga i saradnici<sup>114</sup> ispitivali uticaj sadržaja tvrdih MDI-BD-a i mekih PDMS segmenata na termičku stabilnost SPU-a. Pokazano je da se u temperaturnom intervalu od 300 do 410 °C termička stabilnost SPU-a smanjuje sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata, dok se u temperaturnom intervalu od 410 do 650 °C termička stabilnost povećava sa povećanjem sadržaja tvrdih MDI-BD segmenata. Na osnovu TGA-FTIR merenja zaključeno je da su glavni proizvodi termičke degradacije SPU-a na bazi PDMS-a bili mali lančani fragmenti, lako isparljivi i gasoviti molekuli kao što su: CO<sub>2</sub>, tetrahidrofuran, karbodiimid, ciklični, makrociklični i linearni siloksani i SiO<sub>2</sub>.

Pored toga, u radovima autora Byczyński<sup>113</sup> i Stanciu<sup>115</sup> je pokazano da se termička stabilnost SPU-a znatno povećava ako se koriste difunkcionalni nego monofunkcionalni PDMS pretpolimeri (u kojima su završne funkcionalne grupe samo na jednom kraju PDMS lanca). Takođe, dužina PDMS bloka igra veliku ulogu u termičkoj stabilnosti sintetisanih SPU-a. Tako su SPU sa PDMS segmentima od 2000 i 10000 g mol<sup>-1</sup> bili značajno termički stabilniji od SPU sa PDMS-om molarne mase od 500 g mol<sup>-1</sup>. Pokazano je da termička stabilnost SPU-a zavisi i od stepena kristaliničnosti tvrdih segmenata (zastupljenosti vodoničnih veza), a čija je kristaliničnost zavisila od upotrebe različitih diizocijanata<sup>115,53</sup>. U ovom slučaju tendencija prema kristalizaciji i termička stabilnost SPU-a su zavisile od prirode upotrebljenog diizocijanata i povećavale su se u nizu TDI < MDI < HDI.

Poliuretanski kopolimeri na bazi PDMS-a i u kombinaciji sa drugim polietarskim ili poliestarskim makrodilolima su se pokazali kao veoma važna klasa segmentiranih kopolimera, jer poseduju izuzetna mehanička svojstva, odlična elastomerna svojstva, dobru otpornost na kidanje i abraziju, i zadovoljavajuće vrednosti tvrdoće. Variranjem sadržaja, dužine i vrste mekih segmenata mogu se menjati mehanička svojstva i na taj način SPU kopolimeri prilagoditi različitim primenama. U radu Liao i saradnika<sup>89</sup> sintetisane su dve serije SPU-a na bazi PDMS-a ( $M_n = 1000$  i  $1800 \text{ g mol}^{-1}$ ) i MDI-BD-a. Serija kopolimera koja je sintetisana sa PDMS-om  $M_n = 1800 \text{ g mol}^{-1}$  je pokazivala više vrednosti izduženja pri kidanju od serije kopolimera sa PDMS-om  $M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$ , zbog veće dužine i mogućnosti većeg broja polimernih prepletaja.

Choi i saradnici<sup>116</sup> su takođe ispitivali mehanička svojstva SPU-a variranjem molarnih masa PDMS-a ( $M_n = 600, 950$  i  $1600 \text{ g mol}^{-1}$ ), ali i promenom sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima (od 40 do 60 mas.%). U seriji sintetisanih SPU-a meki segmenti su bili na bazi karbonatnih-PDMS-a i tvrdi segmenti na bazi MDI-BD-a. Sa porastom sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima vrednosti modula elastičnosti su se značajno povećavale, dok su se vrednosti maksimalnih izduženja pri kidanju smanjivale. Na mehanička svojstva ovih SPU-a velikog uticaja je imao stepen fizičkog umreženja tvrdih segmenata unutar meke PDMS matrice, koji se povećavao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Zaključeno je da se najbolja mehanička svojstva SPU-a mogu postići upotrebom karbonatnih-PDMS-a optimalne molarne mase od  $\sim 1000 \text{ g mol}^{-1}$ .

Upotrebom  $\alpha, \omega$ -dihidroksi-PPO-PDMS-PPO prepolimera<sup>74</sup> (veoma sličan sa onim koji je upotrebljen u ovom doktorskom radu), sa različitim dužinama PPO blokova, je pokazano da PPO blokovi sa prosečnom dužinom od  $\sim 1000 \text{ g mol}^{-1}$  doprinose boljoj kompatibilnosti tvrdih i mekih segmenata, jer dovode po povećanja stepena njihove mešljivosti tokom sinteze, a samim tim vode i do boljih mehaničkih svojstava SPU-a. Dalje povećanje molarnih masa PPO blokova do  $1200$  i  $1500 \text{ g mol}^{-1}$  je negativno uticalo na mehanička svojstva ovih elastomera, jer sa povećanjem sadržaja mekih segmenata dolazi do smanjenja koncentracije vodoničnih veza u tvrdim segmentima.

Kao što je već pomenuto, PDMS homopolimer poseduje veoma nisku površinsku energiju i veliku fleksibilnost polimernih lanaca, što dovodi do lake i potpune migracije tih segmenata na površinu poliuretanskih i drugih kopolimera<sup>117</sup>. Stoga SPU kopolimeri čak i sa malim dodatkom siloksanskog aditiva (do 2 mas.%) pokazuju izuzetna površinska svojstva i visoku hidrofobnost.

Jiang i saradnici<sup>84</sup> su pokazali da ugradnja siloksanskih segmenata, ali i dodatak završnih blokirajućih silana (3-aminopropil-trietoksisilana i anilin-metil-trietoksisilana), vodi do značajnog povećanja hidrofobnosti ovih poliuretana. XPS merenja su pokazala da sadržaj atoma Si na površini filmova može dostići 21,24% što je približno vrednosti Si od 21,5% za čist PDMS homopolimer, što potvrđuje gotovo potpunu pokrivenost površine SPU filmova sa siloksanima/silanima. Površinska svojstva SPU-a zavise i od vrste i količine dodatog siloksanskog modifikatora, kao i termičke predistorije polimera<sup>66</sup>.

Zbog izrazito nepolarne prirode PDMS homopolimera izmerene vrednosti kontaktnih uglova sa vodom iznose  $\sim 110^\circ$ , što u velikoj meri govori o njihovoj izrazitoj hidrofobnosti. Stoga i SPU kopolimeri modifikovani sa PDMS-om poseduju vrednosti kontaktnih uglova površina iznad  $90^\circ$ , što se smatra hidrofobnim materijalima. Majumdar i saradnici<sup>118</sup> su sintetisali poliuretanske premaze na bazi siloksana sa vrednostima kontaktnih uglova sa vodom od  $103^\circ$  do  $106^\circ$ , što ukazuje da su ovo veoma nekvašljivi materijali. Shodno tome, SPU na bazi PDMS-a poseduju i veoma nisku sposobnost apsorpcije vode (2 do 3 mas.% posle 72 sata apsorpcije). Su i saradnici<sup>119</sup> su sintetisali dve serije poli(uretan-urea) kopolimera sa tvrdim ili mekim segmentima na bazi  $\alpha,\omega$ -dihidroksi-poli((3,3,3-trifluoropropil)metilsiloksana) (PTFPMS). Pripremljeni poli(uretan-urea) filmovi, sa dodatkom 5 mas.% PTFPMS-a unutar tvrdih segmenata, su pokazivali nisku apsorpciju vode (od svega 2,3 mas.%) i vrednosti kontaktnih uglova sa vodom iznad  $90^\circ$ , što ukazuje na veoma hidrofobne materijale.

Zbog odličnih mehaničkih i izvanrednih površinskih svojstava, ali i odsustva toksičnosti sintetisani poliuretanski i drugi kopolimeri na bazi PDMS-a se mogu koristiti kao biomaterijali. Ovi materijali pokazuju odličnu biokompatibilnost i biostabilnost, veoma nisku citotoksičnost prema endotelnim ćelijama i fibroplastima i dobru permeabilnost prema kiseoniku. Danas postoje razni komercijalni poliuretanski kopolimeri na bazi PDMS-a, kao što su: Elast-Eon<sup>TM</sup>, Cardiothane<sup>®</sup>, Angioflex<sup>®</sup>, itd.

## 2.5. Polimerni nanokompoziti

Jedan od ključnih aspekata razvoja polimerne hemije jeste sinteza i karakterizacija novih polimernih materijala, koji poseduju nova i unapređena svojstva sa širokim opsegom primene. Shodno tome, sinteza polimernih materijala je često obuhvatala kombinaciju raznih monomera, oligomera, prepolimera i modifikatora, ali i dodatak raznih agenasa, stabilizatora, punila,

omekšivača, boja, itd. U isto vreme je neophodno obezbediti i ekonomski isplativu proizvodnju tih novih polimernih materijala.

Razvoj savremenih polimernih materijala se u velikoj meri zasniva na pogodnom kombinovanju materijala različitih svojstava u jedan novi polimerni materijal - „*kompozitni materijal*“. Kompozitni polimerni materijali predstavljaju materijale koji nastaju ugradnjom jednog materijala u osnovnu matricu drugog materijala. Novonastali kompozitni polimerni materijal poseduje nova i drugačija svojstva u odnosu na svojstva koja pojedinačno poseduje svaki zasebni materijal koji ga izgrađuje. U širem smislu, polimernim kompozitima se smatra skup materijala koji sadrži kombinaciju dva ili više mikro ili makro konstituenta, koji se razlikuju po obliku, hemijskom sastavu i pritom su nerastvorni jedan u drugom. U užem smislu, polimerni kompoziti predstavljaju veštački dobijen materijal koji po svojim fizičkim, hemijskim i mehaničkim svojstvima predstavlja nov polimerni materijal<sup>120-122</sup>.

Osnovnu strukturu polimernih kompozitnih materijala izgrađuje kontinualna faza ili „*matrica*“ i diskontinualna faza ili „*punioca*“. Svojstva dobijenih polimernih kompozita u velikoj meri zavisiće od vrste punioca koji se koriste, njihovog geometrijskog oblika, veličine kao i orijentacije. Punioci se u zavisnosti od svoje veličine mogu svrstati u makroskopski vidljive čestice kao što je to slučaj kod prevlaka, ili u mikroskopske čestice kao što je to slučaj kod disperzija, praškastih i vlaknastih kompozita<sup>123,124</sup>. Smanjivanjem reda veličine punioca na nanometarske dimenzije dolazi se do takozvanih „*nanopunioca*“, i samim tim se prelazi iz oblasti makro ili mikrokompozita u oblast nanokompozita. Polimernim nanokompozitima se smatraju novi materijali, u kojima dodate komponente nanometarskih dimenzija poseduju bar jednu dimenziju manju od 100 nm. Inkorporirani nanopunioc doprinosi nastanku novih i poboljšanih svojstava polimernog materijala, koje ne poseduje običan kompozit ili same komponente koje grade polimerni materijal. U poslednje vreme se sve više povećava proizvodnja novih polimernih nanokompozitnih materija uz dodatak raznih nanopunioca.

Preduslov za dobijanje polimernih nanokompozita sa dobrim svojstvima je homogena i termodinamički stabilna disperzija nanopunioca u polimernoj matrici. Da bi se to postiglo, potrebno je čestice nanopunioca koje se drže zajedno jakim međučestičnim silama razdvojiti i omogućiti stabilnu interakciju između njih i polimerne matrice na graničnoj površini polimer-punioc. Nanočestice unutar punioca se drže zajedno privlačnim silama i za njihovo homogeno razdvajanje i disperziju u polimernoj matrici nisu dovoljni samo mehanički postupci mešanja već

i pogodna termodinamika procesa. Zbog toga se nanopunioci pre samog dodavanja u polimerne materijale podvrgavaju hemijskim modifikacijama. Dobra i homogena disperzija nanočestica unutar polimerne matrice rezultira nastanku pravih polimernih nanokompozita sa unapređenim i poboljšanim svojstvima. Obično se najbolja svojstva polimernih nanokompozita postižu pri relativno niskim koncentracijama dodatih nanopunilaca (u intervalu od 1 do 5 mas.%).

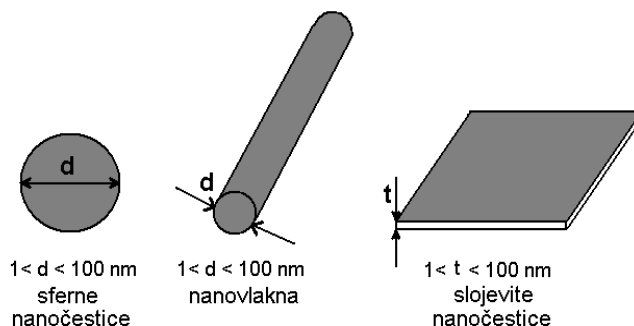
### ***2.5.1. Segmentirani poliuretanski nanokompoziti***

SPU kopolimeri iako poseduju veliku raznovrsnost u pogledu svojstava i veoma široku primenu, u poslednje vreme su takođe podvrgnuti ugradnji raznih nanopunioaca i proizvodnji segmentiranih poliuretanskih nanokompozita (SPUNC-a). Uspešnom ugradnjom funkcionalnih nanopunioaca u strukturu SPU-a može se proširiti njihova primena, pre svega jer dolazi do poboljšanja njihovih mehaničkih svojstava<sup>125,126</sup>, zatim povećanja dimenzione stabilnosti u širem temperaturnom opsegu<sup>127</sup>, do povećanja gasne i plamene otpornosti<sup>128,129</sup>, do boljih električnih<sup>130</sup> i bioloških svojstava<sup>131,132</sup>.

#### ***2.5.1.1. Nanopunioci***

Nanopunioci nude značajne prednosti u odnosu na makro- ili mikro-punioce, uključujući bolju dispergovanost i interakciju sa polimernom matricom, veliki odnos površine i zapreminskog sadržaja, nizak prag perkolacije, pa se stoga sve više koriste pri izradi polimernih nanokompozita. U poslednje vreme, u literaturi su prikazani različiti polimerni nanokompoziti na bazi raznih nanopunioaca. Kao nanopunioci se obično koriste razni metali (Al, Fe, Au, Ag, itd.), zatim razni oksidi metala (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, itd.), karbidi (SiC), ugljenične nanocevi, grafit pa sve do prirodnih slojevitih silikata (glina).

Nanopunioci mogu biti različitog oblika i veličina. Mogu imati jednu, dve ili sve tri dimenzije nanometarskih reda veličina. U pogledu oblika nanopunioci se mogu svrstati u one koji imaju sferni oblik (nanočestice), valjkasti oblik (nanovlakna ili nanocevi) i slojeviti ili pločasti oblik (slojeviti silikati). Sferne nanočestice imaju sve tri ose nanometarskih dimenzija manje od 100 nm, ugljenične nanocevi su primer nanopunioaca gde su dve dimenzije manje od 100 nm dok je treća različita i veća od 100 nm, i čestice slojevitih silikata imaju samo jednu dimenziju od 1 do 100 nm dok su preostale dve dimenzije veće od 100 nm, kao što je prikazano na Slici 2.10.



**Slika 2.10.** Različiti oblici nanopunioca sa naznačenim nanometarskim dimenzijama.

Za pripremu polimernih nanokompozita među kojima i poliuretanskih nanokompozita kao nanopunioci se najviše upotrebljavaju slojeviti silikati (gline), oksidi metala i ugljenične nanocevi<sup>133-135</sup>. U Tabeli 2.4. su prikazana svojstva nanopunioca kao i njihov uticaj na površinska svojstva kompozita veličine 1 cm<sup>3</sup>. Primećuje se da se dodatkom slojevitih silikata (gline) u odnosu na druge nanopunioce, u malim količinama (3 mas.%), može postići najmanja veličina nanopunioca, najveći broj dispergovanih nanočestica koji ujedno poseduju i najveću dodirnu površinu unutar polimerne matrice. Međutim, u polimernu matricu se lakše mogu ugraditi i homogeno dispergovati nanopunioci koji su prethodno modifikovani na odgovarajući način. Tako je najpre Toyota<sup>136,137</sup> uspešno sintetisao polimerne nanokompozite na bazi poliamida 6 (najlona 6) i organski modifikovanog montmorilonita. Ovi polimerni nanokompoziti su pokazivali znatno bolja mehanička svojstva i termičku stabilnost u odnosu na klasični najlon 6. Količina dodate organski modifikovane gline u strukturi najlon 6 nanokompozita je iznosila 4 mas.%.

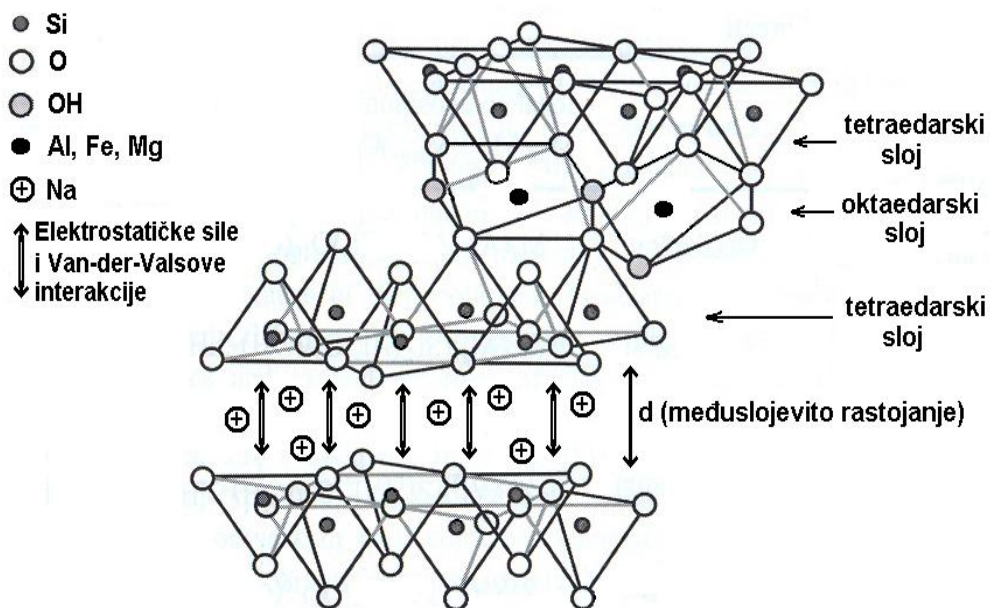
**Tabela 2.4.** Svojstva nanopunilaca i uticaj na površinska svojstva kompozita veličine 1 cm<sup>3</sup>.

Vrsta nanopunioca	Vlakna	Talk	Nanocevi	Glina
Svojstva				
Veličina čestica	10 μm	1 μm	10 nm	1 nm
Zapreminski sadržaj	30%	30%	3%	3%
Broj čestica	~10 <sup>6</sup>	~10 <sup>10</sup>	~10 <sup>15</sup>	~10 <sup>20</sup>
Površina	~0,1 m <sup>2</sup>	~1 m <sup>2</sup>	~100 m <sup>2</sup>	~700 m <sup>2</sup>
Odnos stranica	~20	~100	~1000	~1000

### 2.5.1.2. Struktura slojevitih silikata (gline)

Silikatni minerali su najzastupljeniji minerali u zemljinoj kori čija zastupljenost iznosi ~ 90%. Shodno tome, jedan od najčešće korišćenih nanopunioca za pripremu polimernih nanokompozita su slojeviti silikatni minerali, poznatiji još kao prirodna glina. Najčešće se za tu svrhu koriste prirodne gline iz vrste smektita: montmorilonit, hektorit i saponit. Prirodna glina je u polaznom stanju često neefikasna i neadekvatna za upotrebu i ugradnju u polimernu matricu. Neefikasnost prirodne gline se ogleda u njenoj neodgovarajućoj veličini, čistoći i nekonzistentnoj hemijskoj strukturi. Međutim, sintetska glina koja se dobija hidrotermičkim postupcima obrade<sup>138-140</sup> je značajno pogodnija i konzistentnija za upotrebu i danas komercijalno široko dostupna. Neke od komercijalnih sintetskih gline danas su poznate pod nazivom Laponite<sup>TM</sup>, Lucentite<sup>TM</sup> i Optigel<sup>TM</sup> (sintetski hektorit od Rockwood Additives, Kobo Specialty Chemicals i Süd Chemie, redom). Nanokompoziti na bazi polimera i gline kombinuju strukturalna, fizička i hemijska svojstva ova dva materijala. Gline su materijali sa slojevitom strukturom, velikim kapacitetom katjonske izmene i međuslojevitim prostorom u koji je moguće ugraditi organske molekule i veće polimerne lance. Potvrđeno je da dodatak gline u polimernu matricu znatno poboljšava mehanička, termička i barijerna svojstva samih polimera<sup>141</sup>.

Montmorilonitni tip gline, opšte formule  $[M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4]$ , poseduje kristalnu strukturu koju čine dva tetraedarska sloja sa dominantnim jonom silicijuma  $(SiO_4)^{4-}$  između kojih je umetnut jedan oktaedarski sloj, zbog čega se ova glina svrstava u slojevite silikate (filosilikate), sa strukturom koja je označena sa 2:1. Jedan sloj strukture gline je izgrađen od dva tetraedarska sloja i jednog oktaedarskog sloja, tzv. tetraedar-oktaedar-tetraedar struktura (TOT), dok su TOT slojevi međusobno razdvojeni Van-der-Walsovima šupljinama. Osnovu tetraedara grade atomi kiseonika dok vrhove tetraedara izgrađuju hidroksilne grupe. Prema međusobnom načinu vezivanja ovih tetraedara mogu nastati strukture sa samostalnim tetraedrima, samostalnim grupama tetraedara, lancima i trakama tetraedara, slojevite strukture ili prostorne mreže<sup>142</sup>. Oktaedarski sloj se obično sastoji od katjona aluminijuma  $(Al^{3+})$  ili magnezijuma  $(Mg^{2+})$  u centru oktaedra i tri atoma kiseonika i tri hidroksilne grupe u rogljevima oktaedra formule  $[AlO_3(OH)_3]^{6-}$ . Oktaedri su međusobno povezani preko svojih ivica<sup>143</sup>. Na Slici 2.11. je prikazana kristalna struktura slojevitih silikata - filosilikata.



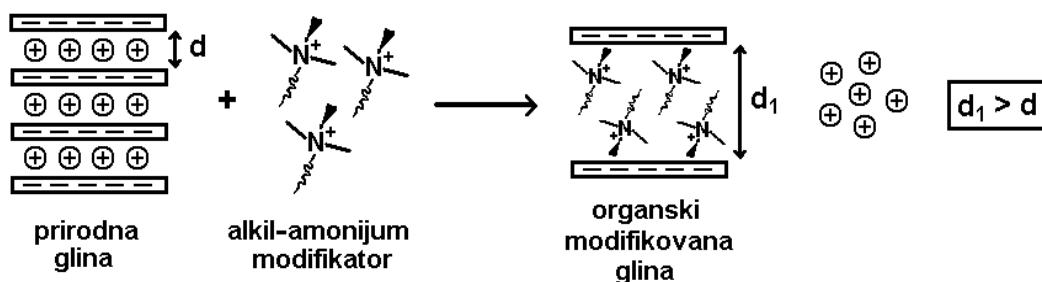
**Slika 2.11.** Kristalna struktura slojevitih silikata - filosilikata.

Kod montmorilonitnog tipa gline u kristalnoj strukturi jedan deo tetraedarskih katjona  $\text{Si}^{4+}$  zamenjeni su sa  $\text{Al}^{3+}$  katjonom, dok su oktaedarski katjoni  $\text{Al}^{3+}$  zamenjeni sa  $\text{Mg}^{2+}$  ili  $\text{Fe}^{2+}$  katjonima, što omogućava nastanak viška negativnog naelektrisanja u slojevitoj strukturi TOT-a. Višak negativnog naelektrisanja se neutrališe solvatisanim  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ili  $\text{K}^+$  katjonima, koji su prisutni u Van-der-Walsovim šupljinama između dva sloja TOT-a<sup>144</sup>. Montmorilonitna glina je obično mikrometarskih dimenzija i sastoji se od više stotina slojeva TOT-a, koji su debljine  $\sim 1$  nm i koji su međusobno povezani elektrostatičkim silama. Razmak između ovih TOT slojeva je približno 0,3 nm. Na osnovu literature, upravo je kod pripremanja polimernih nanokompozita na bazi gline težnja usmerena ka neutralisanju ovih elektrostatičkih sila a samim tim i razdvajanju ovih slojeva kako bi se oni pojedinačno i homogeno dispergovali u polimernoj matrici<sup>145-147</sup>.

Prirodna montmorilonitna glina poseduje hidrofilnu površinu silikatnih slojeva pa je njena težnja i povećana mešljivost izražena prema hidrofilnim polimerima kao što su poli(etilen-oksud)<sup>148</sup> ili poli(vinil-alkohol)<sup>149</sup>. Sa ciljem da se obezbedi mešljivost i sa većinom drugih organofilnih polimera, kao i njihova dobra disperzija u organofilnim polimerima neophodno je izvršiti organsku modifikaciju slojevitih silikatnih slojeva. To podrazumeva jonsku izmenu neorganskih katjona sa organskim katjonima u međuprostorima između slojeva TOT-a. Za tu svrhu se obično koriste primarni, sekundarni, tercijarni i najviše kvaternarni alkil-amonijum ili



alkil-fosfonijum katjoni. Na ovaj način organski modifikatori snižavaju površinsku energiju, poboljšavaju mešljivost i kvašljivost slojevitih silikata sa većinom organskih polimernih matrica, ali i povećavaju rastojanje između slojeva TOT-a. Organski modifikatori prisutni u međuprostoru između slojeva TOT-a takođe mogu katalizovati polimerizaciju različitih monomera i na taj način omogućiti povećanje interakcije na granici faza između nanopunioca gline i polimerne matrice<sup>150,151</sup>. Na ovaj način se može postići bolja ugradnja polimernih lanaca u međuprostorima između slojeva TOT-a. Na Slici 2.12. je prikazan postupak izmene neorganskog sa organskim modifikatorom u međuprostorima slojeva TOT-a.



**Slika 2.12.** Postupak izmene neorganskog sa organskim modifikatorom u međuprostorima slojeva TOT-a.

Izmenjivi katjoni u slojevitim silikatima su slabo vezani tako da lako podležu u reakciji jonske izmene. Reakcija jonske izmene se može odvijati pod dejstvom vodenog rastvora određenog katjona na slojevitu strukturu silikata. Kapacitet katjonske izmene predstavlja meru sposobnosti određene gline da vrši katjonsku izmenu i izražava se u milimolovima izmenjenih katjona na 100 g osušene gline<sup>152</sup>. Montmorilonitni tip gline ima opseg katjonske izmene od 80 do 150 mmol  $M^+$  na 100 g osušene gline. Za modifikaciju montmorilonitnog tipa gline najčešće se koriste različiti organski modifikatori – kvaternarni alkil-amonijumovi katjoni. U zavisnosti od vrste grupa na atomu azota, unutar organskog modifikatora, danas postoje različite i veoma zastupljene komercijalne gline iz serije Cloisite<sup>TM</sup>. Neke od organomodifikovanih gline iz ove serije su Cloisite 30B<sup>®</sup>, Cloisite 25A<sup>®</sup>, Cloisite 15A<sup>®</sup>, Cloisite 10A<sup>®</sup>, itd. Komercijalne gline iz serije Cloisite<sup>TM</sup> se pored različitog organskog modifikatora, takođe razlikuju po svojoj hidrofobnosti i kapacitetu katjonske izmene. U Tabeli 2.5. prikazani su organski modifikatori kod različitih gline iz serije Cloisite<sup>TM</sup>. Ove vrste slojevitih montmorilonitnih organosilikata iz serije Cloisite<sup>TM</sup> su posebno našle primenu u izradi SPUNC-a.

**Tabela 2.5.** Organski modifikatori kod različitih glina iz serije Cloisite™.

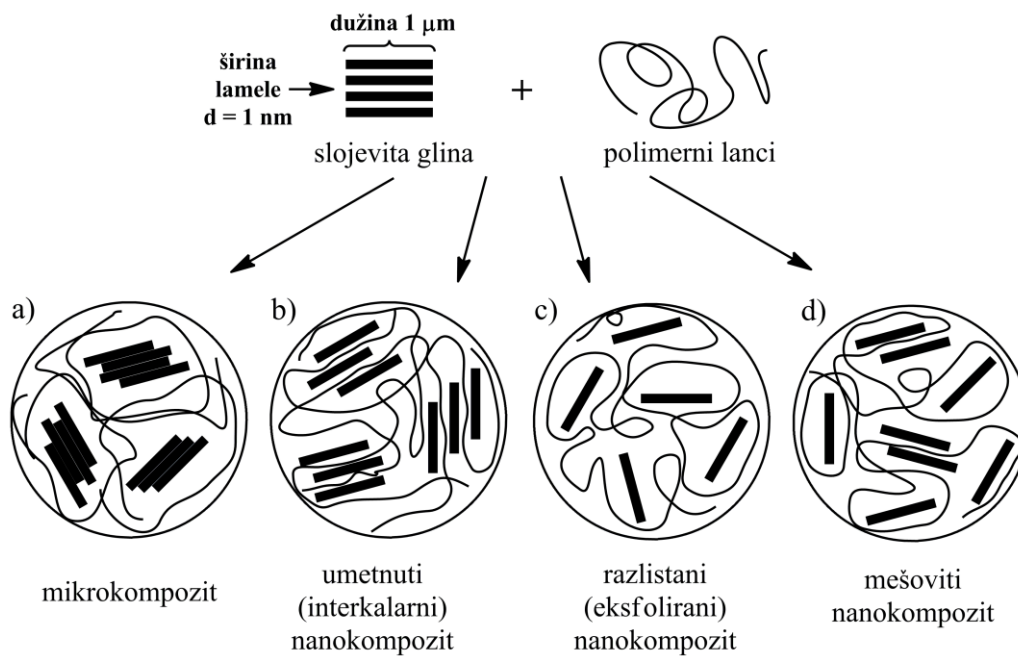
Glina	Cloisite 30B <sup>® a)</sup>	Cloisite 25A <sup>® b)</sup>	Cloisite 15A <sup>®</sup>	Cloisite 10A <sup>®</sup>
Organski modifikator	$\begin{array}{c} \text{T} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HT} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HT} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{HT} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HT}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{HT} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$

a) T = ostatak talovog ulja (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)

b) HT = ostatak hidrogenovanog talovog ulja

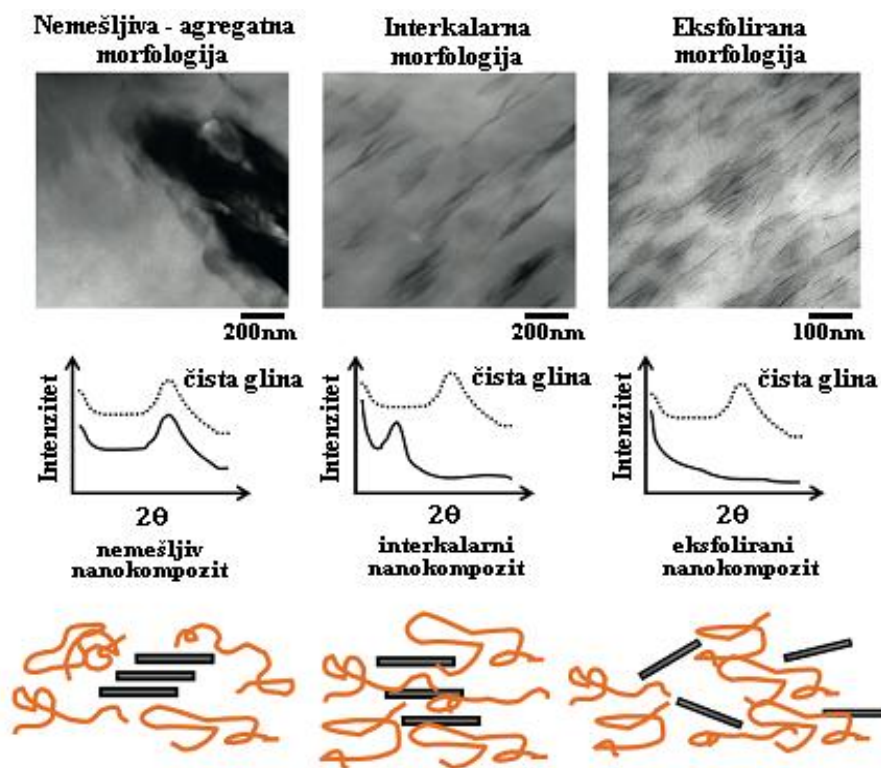
### 2.5.1.3. Vrste poliuretanskih nanokompozita sa dodatkom nanočestica gline

Disperzija slojevitih silikata a samim tim i postignuta morfologija polimernih nanokompozita zavisi od više faktora, kao što su: struktura slojevitih silikata, vrsta i količina prisutnog organskog modifikatora, priroda polimerne matrice, kao i samih uslova pripreme (temperatura, reakciono vreme, viskoznost, jačina mešanja, itd.). Generalno se prilikom izrade polimernih kompozita mogu dobiti četiri različite vrste, koje nastaju usled različite disperzije i interakcija slojeva gline u polimernoj matrici. Različite vrste polimernih kompozita su prikazane na Slici 2.13.



**Slika 2.13.** Shematski prikaz različitih vrsta kompozita: a) klasični mikrokompozit, b) umetnuti-interkalarni nanokompozit, c) razlistani-eksfolirani nanokompozit i d) mešoviti nanokompozit.

U zavisnosti od načina dispergovanja slojevitih silikata u polimernoj matrici, prirode polimera i uslova izrade mogu nastati klasični mikrokompoziti i tri različita polimerna nanokompozita. Morfologija polimernih nanokompozita može biti umetnuta (interkalarna), razlistana (eksfolirana) i mešovita (koja poseduje obe vrste, interkalarnu i eksfoliranu). *Mikrokompoziti* nastaju nehomogenom disperzijom slojevitih silikata u polimernoj matrici, tako da se polimerni lanci nalaze oko slojeva gline i ne mogu da se ugrade u međuslojeviti prostor gline. Kod mikrokompozita privlačne elektrostatičke i Van-der-Walsove sile su i dalje prisutne između slojeva gline. *Umetnuti ili interkalarni nanokompoziti* nastaju ugradnjom polimernih lanaca u međuslojeviti prostor gline, tako da dolazi do povećanja tog međuslojevitog prostora od 2 do 4 nm i na taj način se formira višeslojna struktura, koja se ponavlja na rastojanju od nekoliko nanometara. Silikatni slojevi kod ovog tipa morfologije su i dalje paralelni usled njihove nedovoljne razdvojenosti. U međusloju gline se mogu ugraditi nekoliko slojeva polimernih lanaca. Kod *razlistanih ili eksfoliranih nanokompozita* silikatni slojevi su potpuno razdvojeni jedni od drugih i homogeno dispergovani u kontinualnoj polimernoj matrici. Zbog slabih interakcija individualnih silikatnih slojeva oni se dobro disperguju u polimernoj matrici pri čemu slojevi nisu paralelni. Obično je sadržaj nanočestica gline kod eksfoliranih nanokompozita manji nego kod interkalarnih nanokompozita<sup>153-155</sup>. Eksfolirana morfologija nanokompozita je najpoželjnija kod polimera jer omogućava najveću dodirnu površinu između punioca i polimerne matrice koja je neophodna za njihovu interakciju, a samim tim i za postizanje optimalnih i unapređenih svojstava polimernog nanokompozita. Pored ovih, postoji i *mešoviti tip nanokompozita* koji poseduje morfologiju i eksfolirane i interkalarne gline u polimernoj matrici. Ovaj tip morfologije nastaje kada se razdvojeni interkalarni i eksfolirani silikatni slojevi gline zbog postojanja privlačnih sila međusobno privuku<sup>156</sup>.

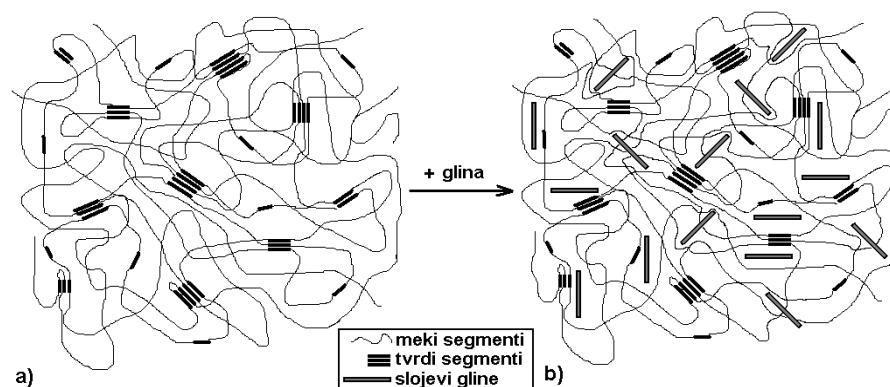


**Slika 2.14.** Shematski prikaz različitih stanja disperzije gline u polimernoj matrici na osnovu WAXS i TEM analiza<sup>157</sup>.

Postignuta morfologija nanočestica gline se u matrici polimera najčešće određuje WAXS i TEM analizama. Na Slici 2.14. ilustrativno su prikazana različita stanja disperzije gline u polimernoj matrici što je takođe potvrđeno pomoću WAXS i TEM eksperimentalnih rezultata. Kod nemešljivog tipa morfologije, slojevita struktura gline je i dalje u formi agregata-taktoida što govori o nerazdvojenosti slojeva gline. Stoga, WAXS spektar za polimerni kompozit izgleda isto kao i za polazni prah organomodifikovane gline. Uočava se da nije bilo značajnog pomeranja pika u WAXS regionu, što je ukazivalo na nepromenjenu vrednost  $d$  rastojanja u strukturi gline. Kod interkalarnog tipa morfologije uočava se pomeranje pika u WAXS regionu ka manjim vrednostima  $2\theta$ , što potvrđuje povećanje  $d$  rastojanja i raslojavanje gline u matrici polimera. Kod eksfoliranog tipa morfologije se ne uočava postojanje pika u WAXS regionu usled nepostojanja pravilnih kristalnih struktura slojevitih silikata i velikog  $d$  rastojanja između slojeva gline koje ne može biti detektovano.

Za raslojavanje slojevitih silikata i nastanak željenih polimernih nanokompozita potrebno je postići odgovarajuće termodinamičke uslove u toku sinteze kao i da promena slobodne Gibsove

energije kao i kod spontanog procesa bude manja od nule ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ). Prema literaturi, procesi interkalacije i polimerizacije nisu praćeni većom promenom entropije, dok je razdvajanje slojevitih silikata uglavnom predodređeno promenom entalpije. U slučaju egzotermnih polimerizacija oslobođena toplota reakcije može biti dovoljna da se nadomesti endotermna reakcija raslojavanja slojevitih silikata i raskidanja privlačnih sila između slojeva. Na taj način može doći do potrebnog raslojavanja gline. Raslojavanje gline se može odvijati samo u početnim fazama polimerizacije i ne može se dešavati nakon umrežavanja ili geliranja polimera. U toku samog postupka dobijanja polimernih nanokompozita polimerizacija se može odvijati unutar i izvan slojeva gline. U slučaju da je brzina polimerizacije unutar slojeva gline veća od polimerizacije izvan slojeva gline, tada dolazi do oslobađanja energije koja je dovoljna za prevladavanje privlačnih sila između slojeva gline i tada može doći do raslojavanja gline. Ako je brzina polimerizacije izvan slojeva gline veća, onda proces raslojavanja gline i nastanak željene morfologije kod polimernih nanokompozita može biti onemogućen<sup>158,141</sup>.



**Slika 2.15.** Shematski prikaz morfologije a) SPU-a i b) dobro dispergovanih (eksfiliranih) slojeva gline u strukturi SPUNC-a.

Na Slici 2.15. je prikazana morfologija SPU-a i ekxfilirana morfologija nanočestica gline u strukturi SPUNC-a.

#### 2.5.1.4. Priprema poliuretanskih nanokompozita sa dodatkom nanočestica gline

Postoji nekoliko postupaka za izradu polimer-glina nanokompozita a to su: interkalacija u rastvoru, interkalacija u rastopu, polimerizacija *in situ* i reaktivna ekstruzija<sup>159-161</sup>.

Dobijanje polimernog nanokompozita postupkom *interkalacije u rastvoru* zahteva da se polimer ili prepolimer rastvara u izabranom rastvaraču, ali i da se izabrana glina rastvara i bubri u tom istom rastvaraču. Kod prvog koraka ovog postupka najpre dolazi do razdvajanja slojeva

gline na pojedinačne slojeve – lamele, korišćenjem rastvarača u kome glina bubri. Nabubrela glina se potom meša sa polimernim rastvorom, gde polimerni lanci ulaze između slojeva gline i potiskuju molekule rastvarača. Usled slabljenja sila između lamela, dolazi do disperzije gline u rastvaraču. Nakon isparavanja rastvarača, slojevi gline se ponovo približavaju, tako da polimer ostaje zarobljen između slojeva gline. Ovo predstavlja idealan slučaj izrade kada može nastati eksfolirana ili interkalarna morfologija polimernih nanokompozita, ali se može desiti i da molekuli rastvarača ostanu zarobljeni u međuslojevitom prostoru gline<sup>122</sup>. Međutim, ovaj postupak ima i svojih nedostataka. Za ovaj postupak neophodno je izabrati rastvarač koji potpuno rastvara polimer, i koji obezbeđuje homogenu disperziju gline. Pored toga, upotreba velike količine organskih rastvarača povećava troškove proizvodnje, dovodi i do zagađenja životne sredine i ima negativnog uticaja na zdravlje ljudi.

Drugi način izrade polimernih nanokompozita je polimerizacija *in situ*. Kod ovog tipa izrade slojevita glina bubri u tečnom prepolimeru, monomeru ili rastvaraču, tako da se polimerizacija može odvijati u prostoru između slojeva gline. Reakcija polimerizacije započinje grejanjem ili uz dodatak inicijatora ili katalizatora i često se za bolje dispergovanje čestica gline u reakcionoj smeši koriste ultrazvučni talasi tj. sonifikacija. Prednost ovog postupka se ogleda u činjenici da manji molekuli prepolimera, monomera ili rastvarača lakše difunduju između slojeva gline a potom započne polimerizacija, u poređenju sa ulaskom polimernih molekula. Ovaj postupak zahteva da je glina u početku dobro dispergovana u prepolimeru, monomeru ili u rastvaraču. Prvi put je ovaj način sinteze korišćen od strane Tojotine istraživačke laboratorije za sintezu najlona 6<sup>136,137,162</sup>.

Treći način izrade polimernih nanokompozita je *interkalacija u rastopu*, koji uključuje mehaničko mešanje polimera u stanju rastopa i organski modifikovane gline. Na ovaj način se polimeru koji je u stanju rastopa povećava pokretljivost, što omogućava ulazak polimernih lanaca u međuslojeve gline. Ako je površina slojevite gline kompatibilna sa polimerom, polimerni lanci tada difuzijom ulaze u unutrašnji prostor gline i formiraju interkalarnu ili eksfoliranu morfologiju polimernog nanokompozita. Ova metoda ne uključuje prisustvo rastvarača zbog čega se difuzija polimernih lanaca između slojeva gline odvija sporo. Ovaj postupak je u velikoj meri zastupljen u industrijskim postupcima prerade polimera ali se tada mora voditi računa da se izbegne termička degradacija polimera koja se dešava na visokim temperaturama<sup>163-165</sup>.

Poslednji način pripreme polimernih nanokompozita uključuje *in situ* polimerizaciju u *dvodelnom ekstruderu-reaktivna ekstruzija*. Nanopunioci se mogu dodavati u suvom obliku ili u obliku disperzije u tečnom prekursoru. Uloga ekstrudera se ogleda u kontinualnom hemijskom reaktoru za polimerizaciju. U poređenju sa polimerizacijom u rastvoru, upotreba reaktivnih ekstrudera ima sledeće prednosti: nije potreban rastvarač, mogu se prerađivati polimeri velike viskoznosti, vreme mešanja i temperatura su fleksibilni. Danas se većina komercijalnih poliuretanskih materijala fabrički proizvode postupkom reaktivne ekstruzije<sup>166,167</sup>.

Prilikom pripreme SPUNC-a na bazi slojevitih silikata, postignuta svojstva nanokompozita veoma zavise od: vrste slojevitih silikata, vrste upotrebljenog organskog modifikatora, dužine grupa unutar organskog modifikatora, vremena sonifikacije, načina sinteze, vrste rastvarača, uticaja količine dodatih slojevitih silikata, itd.

Wang i Pinnavaia<sup>168</sup> su prvi sintetisali poliuretanske nanokompozite sa dodatkom slojevitih silikata kao nanopunioca. Poliuretanski nanokompoziti su pripremljeni *in situ* polimerizacijom koristeći montmorilonitni tip gline modifikovan sa alkil-amonijumovim jonima ( $C_{12}H_{25}NH_3^+$  i  $C_{18}H_{37}NH_3^+$ ). Modifikacija je omogućila pretvaranje hidrofilne gline u organofilnu, i tako poboljšala interakciju sa poliuretanskim lancima. XRD analiza je potvrdila da se polimerizacija odigravala unutar slojeva gline (pri dodatku 5 i 10 mas.%) i omogućila njenu dobru disperziju u poliuretanskoj matrici, i tako dovela do značajnih poboljšanja mehaničkih svojstava.

U radu Dan i saradnika<sup>169</sup> ispitivan je uticaj vrste modifikatora unutar slojevitih silikata (gline) na svojstva dve serije SPUNC-a. SPUNC su sintetisani na bazi MDI-BD-a i dva različita makrodiola, polietarskog (PTMO-a,  $M_w \sim 1000 \text{ g mol}^{-1}$ ) i poliestarskog (poli(butilen-adipata) PBA,  $M_w \sim 1000 \text{ g mol}^{-1}$ ). SPUNC su sintetisani interkalacijom u rastopu i mešanjem u ekstruderu na 190 °C. Četiri različite vrste montmorilonitne gline je ugrađeno unutar ovih SPU-a (Cloisite 15A<sup>®</sup>, Cloisite 25A<sup>®</sup>, Cloisite 30B<sup>®</sup> i Cloisite Na<sup>+</sup>) sa sadržajem od 1, 3, 5 i 10 mas.%. Na osnovu XRD i TEM rezultata je pokazano da prilikom dodatka nemodifikovane gline, njena disperzija unutar SPU-a je veoma nehomogena, loše distribuirana i da dolazi do stvaranja agregata koji vode nastanku mikrokompozita. U slučaju inkorporacije Cloisite 15A<sup>®</sup> i Cloisite 25A<sup>®</sup> gline, postiže se delimično interkalarna morfologija, dok kod upotrebe Cloisite 30B<sup>®</sup> se dobijaju nanokompoziti sa veoma dobrom disperzijom, koja vodi nastanku eksfolirane-razlistane morfologije gline unutar SPUNC-a. Postignuta morfologija i najveće povećanje vrednosti zateznih čvrstoća kod upotrebe Cloisite 30B<sup>®</sup> gline nastaje kao rezultat hemijske i fizičke

interakcije gline sa polietarskim ili poliestarskim lancima. Ista grupa istraživača je takođe ispitivala uticaj vrste rastvarača na disperziju gline u strukturi SPUNC-a<sup>170</sup>. Pokazano je da SPUNC pripremljeni u DMAc-u, poseduju bolju disperziju Cloisite 30B<sup>®</sup> gline nego oni pripremljeni u THF-u, dok je THF kao rastvarač omogućio bolju disperziju Cloisite 15A<sup>®</sup> gline u strukturi SPU-a. Disperzija gline u strukturi SPU-a u velikoj meri zavisi od parametara rastvorljivosti rastvarača, modifikatora gline i poliuretana. Međutim, pokazano je da veću ulogu u disperziji gline igra postojanje međusobnih interakcija sa polimernom matricom nego bubrenje gline u odgovarajućem rastvaraču. Uloga rastvarača u sintezi SPUNC-a dolazi do izražaja kada ne postoje značajnije ili su veoma slabe interakcije između organogline i polimernih lanaca. Postignuta morfologija SPUNC-a ne zavisi samo od stepena dispergovanosti gline u odgovarajućem rastvaraču već i od uticaja rastvarača na postignutu faznu separaciju polimerne matrice.

Uticaj različitih kvaternarnih amonijumovih soli kao organskih modifikatora (dilaurildimetilamonijum bromida (LD) i 4,4'-diaminodifenilmetana (AP)), kao i uticaj inkorporacije različitih procenata montmorilonitne gline (2, 4 i 6 mas.%) na svojstva SPUNC premaza je ispitivan u radu Chen-Yang i sardanika<sup>171</sup>. SPUNC su sintetisani na bazi TDI-a, BD-a i PPO-a ( $M_w = 3000 \text{ g mol}^{-1}$ ), *in situ* polimerizacijom na 80 °C, u prisustvu DMF-a kao rastvarača. Kod SPUNC-a sa dodatkom 2 mas.% gline postignuta je eksfolirana morfologija gline, dok je pri dodatku gline od 4 i 6 mas.% dobijena interkalarna morfologija gline u poliuretanskoj matrici. Svi SPUNC su pokazivali značajno poboljšanje termičke stabilnosti. Dodatak najmanjeg procenta gline (2 mas.%, sa organskim modifikatorom AP) u polimernu matricu imalo je najvećeg uticaja na smanjenje stepena korozije ovih SPUNC premaza.

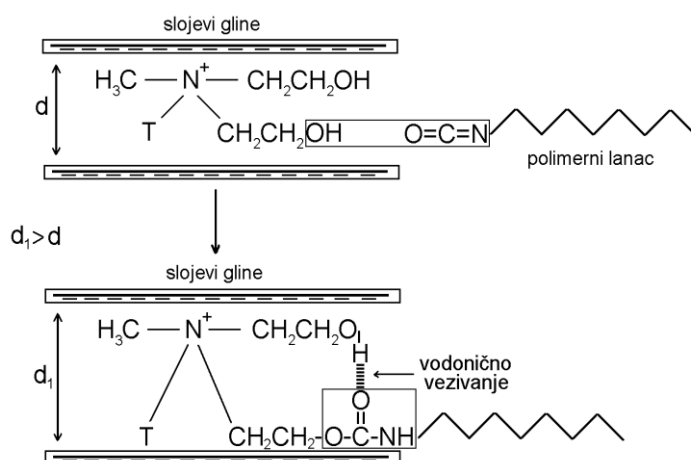
Uticaj dužine hidroksialkil grupe u strukturi organskog modifikatora gline takođe ima velikog uticaja na sintezu, strukturu i postignuta svojstva SPUNC-a. Tako su Kim i saradnici<sup>172</sup> sintetisali SPUNC na bazi MDI-a, BD-a i dva različita makrodiola (PTMO-a,  $M_w \sim 1000 \text{ g mol}^{-1}$ ) i (poli(butilen-adipata), PBA,  $M_w \sim 1000 \text{ g mol}^{-1}$ ). Dve različite gline montmorilonitnog tipa (MMT-OH i Cloisite 30B<sup>®</sup>), koje se razlikuju po broju i položaju hidroksilnih grupa u strukturi modifikatora su korišćene u ovom radu. Kod MMT-OH gline postoji jedna –OH grupa koja se nalazi na kraju dugačkog lanca od jedanaest –CH<sub>2</sub>– grupa, za razliku od Cloisite 30B<sup>®</sup> koja poseduje dve –OH grupe na krajevima kratkih etil lanaca. Pokazano je da u slučaju MMT-OH gline, –OH grupa je bila više izložena (jer se nalazi na kraju dugačkog lanca) i da je tako MMT-



OH glina bila u mogućnosti da više interaguje sa polimernom matricom u odnosu na Cloisite 30B<sup>®</sup> glinu. Kod SPUNC-a na bazi polietarskog makrodiola postiže se bolja disperzija primenom MMT-OH nego Cloisite 30B<sup>®</sup> gline. FTIR analiza je pokazala da dugački hidroksialkil lanci u strukturi modifikatora gline obezbeđuju veći stepen vodoničnog vezivanja sa polimernim lancima nego što to omogućavaju kratki hidroksialkil lanci modifikatora. Ovo ujedno ukazuje da je pozicija –OH grupe u strukturi modifikatora važan faktor u sintezi, strukturi a time i u postizanju krajnjih svojstava SPUNC-a.

U reakciji između hidroksilne grupe –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH u strukturi organskog modifikatora i prepolimera sa završnim –NCO grupama može nastati uretanska hemijska veza, koja može biti vodonično vezana sa drugom hidroksilnom grupom u strukturi Cloisite 30B<sup>®</sup> gline. Hemijsko i vodonično vezivanje između organskog modifikatora Cloisite 30B<sup>®</sup> gline i poliuretanskih lanaca je prikazano na Slici 2.16<sup>141</sup>. Pattanayak and Jana su sintetisali termoplastične poliuretanske nanokompozite na bazi MDI-a, BD-a i PPO-a (polimerizacijom u rastopu), uz dodatak tri različite vrste gline<sup>173,174</sup>. Kao nanopunioci su korišćene nemodifikovana Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>, Cloisite 30B<sup>®</sup> i glina modifikovana sa heksadecilamonijum-hloridom. Hemijska reakcija između hidroksilne grupe u strukturi organskog modifikatora i prepolimera sa završnim –NCO grupama se odigravala samo u slučaju dodatka Cloisite 30B<sup>®</sup> gline. Pokazano je da se homogena disperzija gline i reakcija između –NCO grupa sa hidroksilnom grupom iz gline odigravaju kada se glina doda nakon što se u drugoj fazi molarna masa prepolimera poveća dodatkom produživača lanaca (BD-a), a ne dešava se kada se glina doda u prvoj fazi (pre dodatka BD-a). Potvrđeno je da su interakcija između polimera i gline kao i velike vrednosti napona smicanja tokom mešanja odgovorni za eksfolijaciju gline. FTIR analiza je potvrdila da dolazi do vodoničnog vezivanja –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH grupe sa karbonilnom grupom uretanske veze, što je dovelo do poboljšanja vrednosti zateznih čvrstoća i Young-ovih modula. Ove interakcije i hemijska reakcija su vodili do povećanja međuslojnog rastojanja ( $d_1 > d$ ) unutar gline, što je ujedno omogućilo i bolju ugradnju polimernih lanaca između slojeva a samim tim i bolju i homogeniju disperziju gline u SPU matrici<sup>141</sup>. Dodatak gline Cloisite 30B<sup>®</sup> u sadržaju od 5 mas.% je doprineo povećanju otpornosti na kidanje od 110%, do povećanja žilavosti od 120%, povećanja otpornosti na abraziju od 40% i do povećanja modula sačuvane energije u dinamičkim ogledima kod sintetisanih SPUNC-a. Pored toga i TEM analiza je potvrdila da se nanočestice Cloisite

30B<sup>®</sup> (pri dodatku od 5 mas.%) gline nalaze u eksfoliranom obliku u polimernoj matrici ovih SPUNC-a.



**Slika 2.16.** Shematski prikaz hemijskog i vodoničnog vezivanja između organskog modifikatora Cloisite 30B<sup>®</sup> gline i poliuretanskih polimernih lanaca<sup>141</sup>.

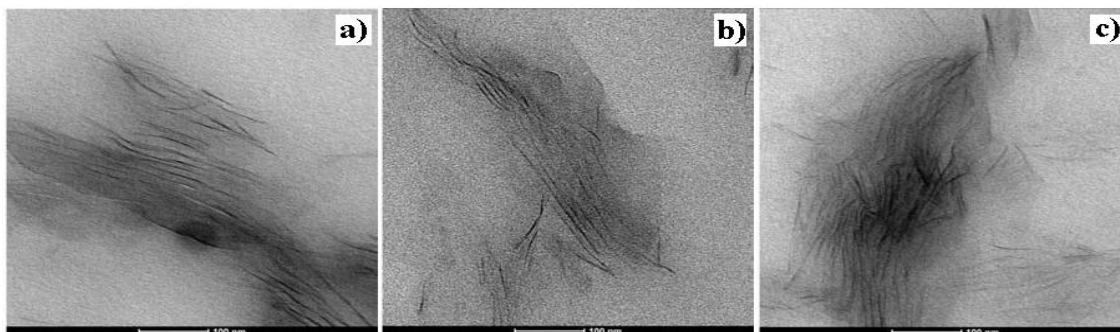
U radu Heidarian i saradnika<sup>128</sup> je pokazano da upotreba sonifikacije u toku sinteze, kao i primena različitih vremena sonifikacije u velikoj meri utiče na strukturu i postignuta svojstva poliuretanskih nanokompozita. Nanokompoziti su sintetisani na bazi MDI-a, ricinusovog ulja i organski modifikovane montmorilonitne gline, Cloisite 30B<sup>®</sup>, postupkom *in situ* polimerizacije. Sadržaj dodate gline je bio 3 mas.%, a vreme sonifikacije je iznosilo 15, 30 i 60 min. WAXS analiza je potvrdila da se upotrebom sonifikacije u postupku sinteze značajno povećava međuslojevito ( $d$ ) rastojanje gline. Konstatovano je da se  $d$  rastojanje značajno povećalo sa povećanjem vremena sonifikacije, zbog olakšane difuzije monomera i odigravanja reakcije polimerizacije u međuprostoru slojeva gline. Primenom sonifikacije postiže se bolja delaminacija slojeva gline i homogenija disperzija gline u polimernoj matrici, u odnosu na klasične postupke mehaničkog mešanja, a samim tim se postižu i poboljšana barijerna, termička i mehanička svojstva poliuretanskih nanokompozita.

#### 2.5.1.5. Svojstva segmentiranih poliuretanskih nanokompozita

U literaturi je objavljen veliki broj radova, koji ukazuju na značajna poboljšanja termičkih, mehaničkih, površinskih, morfoloških i barijernih svojstava SPU-a nakon dodatka različitih nanočestica slojevitih silikata-gline. Neki od tih radova će biti prikazani u nastavku. Morfologija

SPUNC-a se najčešće ispituje pomoću XRD i TEM analiza, termička svojstva se karakterišu DSC i TGA analizama a mehanička svojstva se određuju DMTA analizom i testovima istezanja.

U radu Rueda i saradnika<sup>175</sup> sintetisana je serija segmentiranih poliuretanskih nanokompozita na bazi HDI-BD-a i PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL-a ( $M_n = 2332 \text{ g mol}^{-1}$ ), uz dodatak Cloisite 30B<sup>®</sup> gline (1, 2 i 4 mas.%). SPUNC su sintetisani *in situ* polimerizacijom u prisustvu THF-a kao rastvarača i bez katalizatora. Postupak sonifikacije je korišćen u toku sinteze ovih SPUNC-a da bi se omogućila bolja disperzija nanočestica gline unutar poliuretanske matrice. TGA analiza je potvrdila postojanje reakcije između –NCO grupa monomera/prepolimera sa česticama gline što je dovelo do povećanja termičke stabilnosti ovih SPUNC-a. DMA analiza je potvrdila povećanje vrednosti  $T_g$  i  $T_m$  mekog segmenta, kao i povećanje vrednosti modula elastičnosti sa povećanjem udela gline u nanokompozitima. XRD, AFM i TEM analize su potvrdile postojanje eksfolirane morfologije sa manjim sadržajem gline (1 i 2 mas.%), dok se kod većeg sadržaja gline (4 mas.%) postiže pretežno interkalarna morfologija ovih SPUNC-a. Na Slici 2.17. su prikazane TEM slike serije SPUNC-a sa različitim procentom dodate Cloisite 30B<sup>®</sup> gline (1, 2 i 4 mas.%). Dodatak gline je vodio do povećanja vrednosti zateznih čvrstoća, od polaznih 17,8 MPa do 39,9 MPa kod SPUNC-a sa 2 mas.% gline, ali i do smanjenja vrednosti maksimalnih izduženja od polaznih 656% do 197% kod SPUNC-a sa 2 mas.% gline. Pored pomenutih svojstava, Rueda i saradnici<sup>175</sup> su takođe ispitivali i potencijalnu biokompatibilnost ovih SPUNC-a. SPUNC sa dodatkom gline od 1 i 2 mas.% su pokazivali inhibiciju ćelija i smanjenje ćelijske adhezije na površini filmova, što potvrđuje da ovi nanokompoziti uprkos poboljšanim termičkim i mehaničkim svojstvima ipak nisu dobri kandidati za biomedicinsku primenu. Organski modifikator unutar Cloisite 30B<sup>®</sup> gline zbog svoje citotoksičnosti nije bio pogodan za pripremu ovih nanokompozita na bazi gline, iako je SPU matriks bio izuzetno dobar kandidat za biomedicinsku primenu.

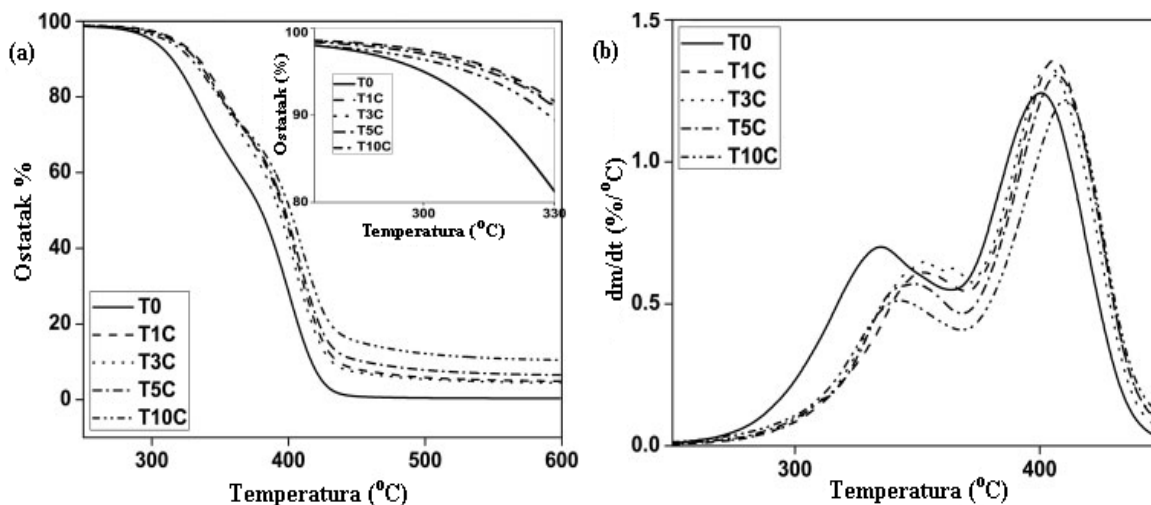


**Slika 2.17.** TEM mikrografije sintetisanih SPUNC-a sa dodatkom a) 1, b) 2 i c) 4 mas.% Cloisite 30B<sup>®</sup> gline<sup>175</sup>.

U radovima Barick i Tripathy<sup>176,177</sup> uspešno je sintetisana serija SPUNC-a na bazi komercijalnog polietarskog SPU-a (Tecoflex<sup>®</sup> EG 80A), i uz dodatak nanočestica Cloisite 30B<sup>®</sup> gline. Tecoflex<sup>®</sup> EG 80A je segmentirani termoplastični poliuretanski kopolimer na bazi HMDI-BD-a tvrdog i PTMO-a ( $M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$ ) mekog segmenta. Količina inkorporirane gline u strukturi SPU-a je iznosila od 1, 3, 5, 7 do 9 mas.%. FTIR analiza je pokazala podjednaku tendenciju i orijentaciju nanočestica gline kako prema mekim tako i prema tvrdim segmentima ovih SPUNC-a. Međutim, izraženiju tendenciju gline ka mekim segmentima su potvrdile TEM, WAXS, SEM i AFM analize. Na osnovu odsustva pika u WAXS spektrima, potvrđena je eksfolirana morfologija sintetisanih SPUNC-a sa manjim sadržajima gline (1, 3 i 5 mas.%). TGA merenja su pokazala da SPUNC počinju da degradiraju na  $\sim 20$  do  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  višim temperaturama u odnosu na polazne SPU kopolimere, zbog homogene disperzije nanočestica gline i jakih interakcija gline i polimernih lanaca. DSC analiza je potvrdila da čestice gline takođe utiču i kao centri koji pospešuju kristalizaciju PTMO-a mekog segmenta i povećavaju vrednosti  $T_m$  mekog segmenta. Vrednosti stepena kristaliničnosti ovih SPUNC-a su se povećavale do dodatka gline od 5 mas.%, dok se sa daljim povećanjem procenata gline vrednosti stepena kristaliničnosti nisu menjale. DMTA je pokazala povećanje vrednosti  $T_g$  mekog segmenta za 5,0 do 8,5  $^\circ\text{C}$  nakon dodatka gline i značajno povećanje vrednosti modula sačuvane i modula izgubljene energije sa povećanjem sadržaja inkorporirane gline. Dodatak gline od 5 mas.% je takođe omogućio značajno povećanje vrednosti zateznih čvrstoća (od početnih 9,7 do 24,6 MPa), i vrednosti maksimalnih izduženja pri kidanju (od početnih 1228% do 1530%). TEM slike su potvrdile homogenu, dobru disperziju i interkalarno/eksfoliranu morfologiju nanočestica gline u matrici SPUNC-a.

U radu Jin i saradnika<sup>178</sup> pripremljeni su novi tipovi organski modifikovane montmorilonitne gline sa različitim  $d$  rastojanjem između silikatnih slojeva od 1,13 do 1,97 nm. Novi tipovi gline prethodno produženi sa različitim molarnim masama organskog modifikatora (*N*-metil-dietanol-amina), su korišćeni za sintezu SPUNC-a na bazi MDI-BD-a i poli(etilen-adipata) (PEA,  $M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ ). Sadržaj inkorporirane gline je iznosio 0,5, 1 i 3 mas.%. TEM analiza je potvrdila da su sintetisani SPUNC imali mešovitu interkalarnu i eksfoliranu morfologiju sa  $d$  rastojanjem između 4 i 10 nm. Početak termičke degradacije ovih SPUNC-a je nakon dodatka malih količina gline pomeren za 40 do 46 °C ka višim vrednostima, dok su vrednosti Young-ovih modula elastičnosti i zateznih čvrstoća bili povećani za 49 do 200%. Najveće vrednosti zateznih čvrstoća su postignute kod dodatka najmanjeg sadržaja (0,5 mas.%) gline i smanjivale su se sa povećanjem sadržaja gline jer dolazi do stvaranja manjih aglomerata čestica gline u strukturi SPUNC-a. Ovim je pokazano da se ugradnjom manjih količina nanočestica gline mogu značajno poboljšati termička i mehanička svojstva SPUNC-a. Poboljšanja pomenutih svojstava nastaju usled snažne interakcije nanočestica gline i poliuretanske matrice.

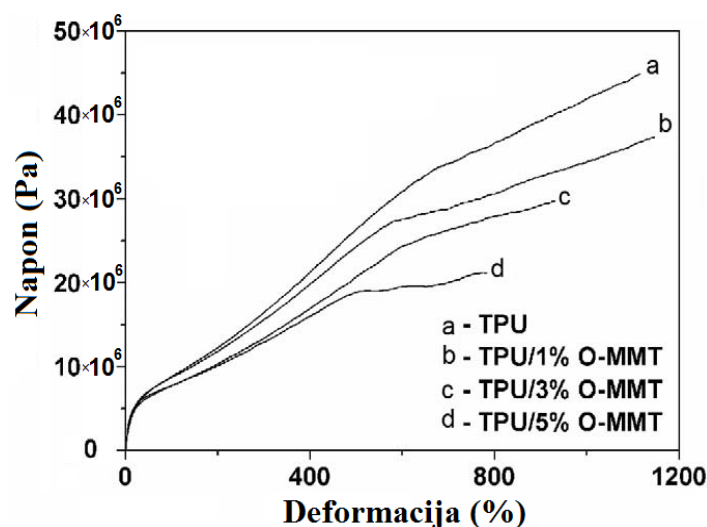
Specifične interakcije tvrdih i mekih segmenata sa nanočesticama gline su ključne za razumevanje postignutih svojstava SPUNC-a, a pre svega složene poliuretanske morfologije. Potrebno je da nanočestice gline budu dispergovane na nanometarskom nivou unutar polimera i da se na taj način omogući njihova bolja interakcija sa polimernim lancima i različitim segmentima. Tako su Mishra i saradnici<sup>179</sup> ispitivali težnju dve hemijski različite gline (Laponite i Cloisite 20A<sup>®</sup>) prema mekim ili tvrdim segmentima unutar SPUNC-a. Upotrebene gline se razlikuju po svojoj strukturi, hidrofobnosti, tendenciji prema agregaciji i bubrenju. Na osnovu dobijenih rezultata pokazano je da Cloisite 20A<sup>®</sup> glina ima težnju da se ugrađuje u meke segmente, dok Laponite glina ima težnju da se ugrađuje u tvrde segmente. Dodatak Cloisite 20A<sup>®</sup> i Laponite gline je vodio do povećanja vrednosti početaka termičke degradacije nanokompozita za 17,5 odnosno 8,3 °C. Na osnovu DMA merenja je pokazano da dodatak od 5 mas.% Cloisite 20A<sup>®</sup> gline ima uticaja na vrednosti modula sačuvane energije u staklastom stanju, dok dodatak od 10 mas.% ima najvećeg uticaja na vrednosti modula sačuvane energije u gumolikom platou. Dodatak Laponite gline je podjednako imao uticaja na vrednosti modula sačuvane energije u staklastom i gumolikom stanju. Na Slici 2.18. je prikazano povećanje termičke stabilnosti serije SPUNC-a sa dodatkom Cloisite 20A<sup>®</sup> gline u iznosu od 1, 3, 5 i 10 mas.%, u odnosu na polazni SPU kopolimer.



**Slika 2.18.** a) TGA i b) DTG krive SPUNC-a sa dodatkom Cloisite 20A<sup>®</sup> gline u iznosu od 1, 3, 5 i 10 mas.%, u odnosu na polazni SPU kopolimer<sup>179</sup>.

U radu Pattanayak i Jana<sup>180</sup> uspešno su sintetisane dve serije SPUNC-a sa različitim mekim segmentima i dodatkom Cloisite 30B<sup>®</sup> gline do 5 mas.%. Dve serije SPUNC-a su sintetisane na bazi MDI-BD-a i PPO-a ili PEB-a makrodiola,  $M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ . Sintetisani SPUNC su pokazivali značajno povećanje vrednosti zateznih čvrstoća od 125%, povećanje vrednosti maksimalnih izduženja od 100%, povećanje vrednosti modula elastičnosti od 78% i smanjenje otpornosti na abraziju od 60% u odnosu na polazni SPU kopolimer. Mehanička svojstva su se poboljšavala sa povećanjem sadržaja gline. Pored toga, dodatak gline je omogućio i značajno poboljšanje termičke stabilnosti ovih SPUNC-a. Rezultati ispitivanja su pokazali da ovako dobra mehanička svojstva SPUNC-a nisu posledica vodoničnog vezivanja gline i polimernih lanaca i da dodatak gline nije imao uticaja na vodonično vezivanje i uređenje tvrdih segmenata. Homogena disperzija i njena eksfolirana morfologija su uzrokovale poboljšanje mehaničkih svojstava ovih SPUNC-a. Međutim, mehanička svojstva SPU-a se mogu značajno pogoršati usled dodatka nanočestica gline zbog ometanja procesa nastanka fazne separacije, kao što je pokazano u radu Anandhan i Lee<sup>181</sup>. Poznato je da se najbolja mehanička svojstva postižu kao rezultat nastanka odgovarajućeg stepena fazne separacije u strukturi SPU-a. Vrednosti zateznih čvrstoća su značajno opadale od polaznih 46 MPa do 22 MPa sa povećanjem procenta dodate gline do 5 mas.%. Isto tako i vrednosti maksimalnih izduženja su bile smanjene od polaznih 1114 do 774% nakon dodatka 5 mas.% gline, kao što je prikazano na Slici 2.19. Prisustvo

eksfolirane gline u strukturi je u velikoj meri smanjilo stepen mikrofazne separacije i na taj način redukovalo mehanička svojstva SPUNC-a.



**Slika 2.19.** Promena mehaničkih svojstava SPUNC-a u oglecima istezanja usled dodatka različith procenata gline<sup>181</sup>.

#### 2.5.1.6. Priprema i svojstva segmentiranih poliuretanskih nanokompozita na bazi poli(dimetilsiloksana)

U dostupnoj naučnoj i stručnoj literaturi postoji veoma mali broj publikovanih radova koji se bave izradom i karakterizacijom poliuretanskih nanokompozita na bazi PDMS-a kao makrodiola mekog segmenta i uz dodatak nanočestica gline.

U radu Silvestri i saradnika<sup>85</sup> uspešno je sintetisana serija biostabilnih SPUNC-a na bazi 1,6-heksametilendiizocijanata i 1,4-cikloheksandimetanola i makrodiola na bazi PDMS-a ( $M_n = 2500 \text{ g mol}^{-1}$ ) i PTMO-a ( $M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ ). PDMS i PTMO makrodioli su dodati u različitom molskom odnosu (100:0, 80:20, 60:40, 40:60 i 20:80) kod serije SPUNC-a. SPUNC su sintetisani postupkom interkalacije u rastvoru, u prisustvu THF-a kao rastvarača i uz dodatak DBTDL-a (1 mol.%) kao katalizatora. Kao nanopunioci su korišćene gline Cloisite 30B<sup>®</sup> i Cloisite 20A<sup>®</sup> (1 i 3 mas.%). DSC i DMTA analize su potvrdile postojanje trofazne morfologije ovih nanokompozita, koja je takođe karakteristična za SPU kopolimere na bazi PDMS/PTMO makrodiola. Sintetisani SPUNC su posedovali meku i tvrdu fazu, kao i polietarsku mešovitu fazu. DSC merenja su ukazivala na izostanak vrednosti  $T_m$  PTMO-a kod nanokompozita, što nastaje zbog dodatka gline i njenim vezivanjem za meke PTMO segmente, koja ujedno ometa

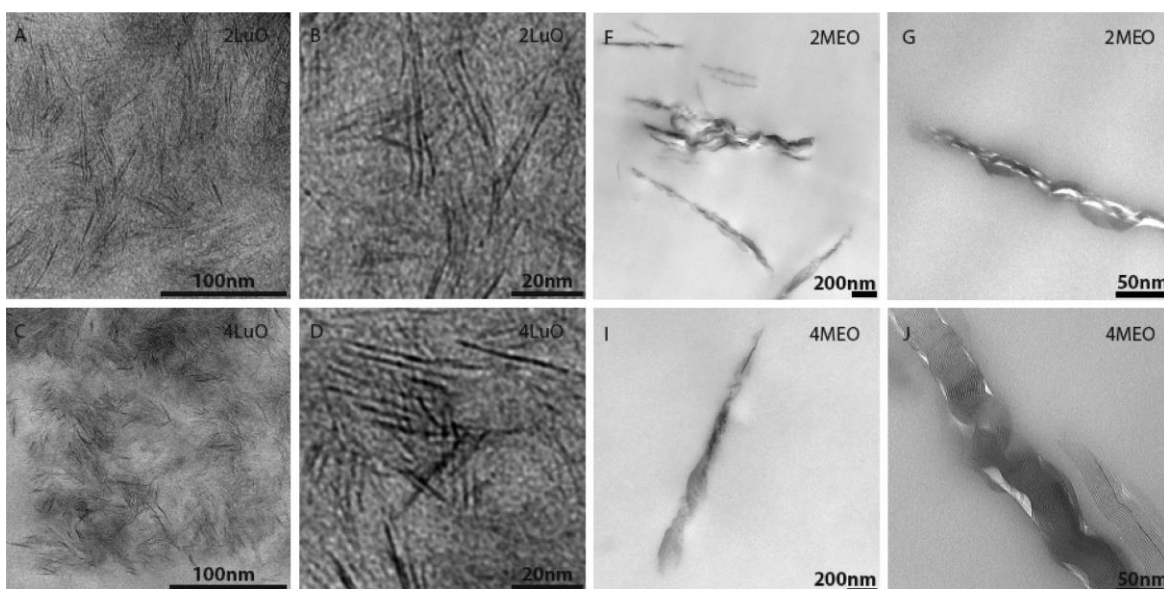
kristalizaciju PTMO segmenata. XRD analiza je potvrdila da kada je glina (Cloisite 30B<sup>®</sup>) dodata u količini od 3 mas.% dolazi do njenog veoma niskog stepena raslojenosti, i postojanja mikroagregata veličine  $< 3 \mu\text{m}$ , pa se stoga sintetisani SPUNC sa 60 mas.% PTMO-a svrstava u mikrokompozite. Mehanička svojstva su neznatno poboljšana kod ovih SPUNC-a, i to samo uz dodatka 1 mas.% Cloisite 30B<sup>®</sup> gline. Sintetisani SPUNC su pokazivali malo veće vrednosti kontaktnih uglova sa vodom (*WCA*), za  $0,6$  do  $4,9^\circ$  u odnosu na polazne vrednosti *WCA* od  $102,9^\circ$ . *WCA* vrednosti SPUNC-a su bile više kod dodatka Cloisite 20A<sup>®</sup> gline nego kod Cloisite 30B<sup>®</sup> gline, zbog veće hidrofobnosti Cloisite 20A<sup>®</sup> gline. Povećanje vrednosti *WCA* ukazuje da mali dodatak slojevitih silikata, usled dobre disperzije u polimernoj matrici, može doprineti poboljšanju barijernih svojstava i povećanju hidrofobnosti površina ovih materijala. TEM analiza je pokazala tendenciju Cloisite 30B<sup>®</sup> gline prema mekim segmentima ovih kopolimera, što se može objasniti organofilnom prirodom organskog modifikatora gline koji ima afinitet prema nepolarnoj fazi (mekim segmentima) ovih SPUNC-a. Na osnovu postignutih svojstava, neki od sintetisanih SPUNC-a pokazuju potencijalnu mogućnost za primenu ovih materijala kao kardiovaskularnih prstenova za popravku srčanih zalistaka.

Da je dobijanje eksfolirane morfologije kod SPUNC-a na bazi PDMS-a veoma teško postići pokazali su Jung i Hyung<sup>182</sup> u svom radu. Oni su prethodno sintetisali SPU kopolimere na bazi MDI-a, poliestarskog makrodiola Nippollan 4010 ( $M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ ) i BD-a kao produživača lanaca. Zatim su SPU kopolimerima dodate nanočestice montmorilonitne (MMT) gline prethodno modifikovane sa siloksanskim diaminima. Očekivano je da će pripremljeni SPUNC posedovati izrazito eksfoliranu morfologiju zbog prethodne ugradnje siloksanskih lanaca u slojevitu strukturu MMT-a. Međutim, XRD i TEM analiza su pokazale prisustvo interkalarne morfologije nanočestica gline kod ovih SPUNC-a. Sintetisani SPUNC su uprkos prisustvu interkalarne morfologije gline pokazivali značajno poboljšanje mehaničkih svojstava primenom organski modifikovane MMT gline u odnosu na nemodifikovanu prirodnu ( $\text{Na}^+/\text{MMT}$ ) glinu.

U istraživačkoj grupi D. J. Martin<sup>183</sup> je uspešno sintetisana serija SPUNC-a, upotrebom komercijalnog ElastEon E5-325 poliuretanskog kopolimera, koji je na bazi MDI-BD-a i  $\alpha,\omega$ -bis(6-hidroksietoksiopropil)-PDMS-a ( $M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$ )/PHMO-a ( $M_n = 700 \text{ g mol}^{-1}$ ). Serije SPUNC-a su pripremljene uz dodatak dve različite vrste gline: fluoromika i hektorita. Pokazano je da se površinska degradacija SPUNC-a može značajno smanjiti dodatkom gline, jer dolazi do smanjenja izloženosti osetljivih etarskih grupa na površini biomaterijala prema oksidativnim



agensima. Upotrebom organski modifikovane hektorit gline postignuta je potpuna delaminacija i dobra disperzija nanočestica u polimernoj matrici, dok je upotrebom fluoromika gline postignuta veoma loša disperzija nanočestica. Mehanička svojstva SPUNC-a su nakon sedam nedelja metaljon indukovane oksidacije bila značajno manje oslabljena nego što su to bila kod SPU-a bez dodatka nanopunioca gline. Dodatak gline je omogućio poboljšanje barijernih svojstava, a na taj način je doprineo i povećanju oksidativne stabilnosti ovih SPUNC-a. Ista grupa istraživača je ispitivala uticaj različitog sadržaja inkorporirane gline (2 i 4 mas.%) na svojstva ovih SPUNC-a<sup>184</sup>. Pokazano je da mali dodatak nanočestica gline (2 mas.%) omogućava poboljšanje mehaničkih svojstava, dok inkorporacija većeg sadržaja gline (4 mas.%) vodi većim morfološkim promenama u strukturi, koje negativno utiču na mehanička svojstva ovih materijala. Na Slici 2.20. su prikazane TEM mikrografije SPUNC-a sa dodatkom 2 i 4 mas.% hektorita gline (A, B, C, D) i fluoromika gline (F, G, I, J).



**Slika 2.20.** TEM mikrografije SPUNC-a sa dodatkom 2 i 4 mas.% hektorita gline (A, B, C, D) i fluoromika gline (F, G, I, J)<sup>184</sup>.

Pored ovih pokušaja sinteze SPUNC-a na bazi PDMS-a, Osman i saradnici su pokazali da kontrolisanim interakcijama slojevitih silikata-gline i poliuretanske matrice je moguće unaprediti svojstva SPUNC-a<sup>185</sup>. Ugradnjom dvostruko modifikovane fluoromika gline se može postići značajno poboljšanje mehaničkih svojstava i otpornosti na kidanje SPUNC-a. Ovo se postiže nakon dodatka dvostrukih surfaktanata u strukturu slojevitih silikata, koji obezbeđuju regione niske i visoke površinske energije na površini slojevitih silikata, čime se obezbeđuje pojačana

interakcija gline i sa tvrdim i sa mekim segmentima SPU-a. Zbog ovih interakcija dolazi i do povećanja dimenzionalne stabilnosti i povećanja otpornosti na puzanje SPUNC-a. Odsustvo dvostrukih surfaktanata u strukturi slojevitih silikata rezultovalo je njihovom slabijom reaktivnosti, lošijom disperzijom i težnjom nanopunioca samo ka mekim segmentima ovih SPUNC-a.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. Reaktanti

$\alpha,\omega$ -Dihidroksi-poli(propilen-oksidi)-*b*-poli(dimetilsiloksan)-*b*-poli(propilen-oksidi) (PPO-PDMS), je proizvod firme ABCR, Nemačka. Pre upotrebe PPO-PDMS prepolimer je osušen iznad molekulskih sita (0,4 nm) u period od 24 h. Pre samog postupka i proračuna sinteze, tačna vrednost molarne mase PPO-PDMS prepolimera je određena  $^1\text{H}$  NMR spektroskopijom i GPC analizom. Srednja vrednost molarne mase po brojnoj zastupljenosti,  $M_n$ , izračunata pomoću  $^1\text{H}$  NMR je iznosila  $3060 \text{ g mol}^{-1}$ , dok je  $M_n$  vrednost određena pomoću GPC analize iznosila  $2970 \text{ g mol}^{-1}$ , i obe izračunate vrednosti su bile u dobroj saglasnosti sa vrednostima koje je propisao proizvođač ( $2500 - 3200 \text{ g mol}^{-1}$ ). Jednačine po kojima su izračunate dužine i  $M_n$  vrednosti poli(propilen-oksidnih) (PPO) blokova i poli(dimetilsiloksanog) (PDMS) bloka prikazane su u Poglavlju 4.1. Indeks polidisperznosti PPO-PDMS-a određen je pomoću GPC analize i iznosio je 1,7. Srednji stepen polimerizovanja PPO blokova je iznosio 16,5, dok je srednji stepen polimerizovanja PDMS bloka iznosio 11,9.

4,4'-Metilendifenildiizocijanat (MDI), je proizvod firme Aldrich, Nemačka. MDI je čistoće  $> 98\%$  i korišćen je bez prečišćavanja. Sadržaj  $-\text{NCO}$  grupa u MDI-u je proveren određivanjem izocijanatnog broja i iznosio je 25 mas.%. Do sinteze MDI je čuvan na hladnom mestu i zaštićen od svetlosti i vlage.

1,4-Butandiol (BD), je proizvod firme Aldrich, Nemačka. BD je pre sinteze bio prečišćen destilacijom pod sniženim pritiskom na temperaturi od  $89 \text{ }^\circ\text{C}$ , pri pritisku od 0,4 mm Hg stuba. Predestilisani BD je do sinteze čuvan iznad molekulskih sita (0,4 nm) u dobro zatvorenoj posudi i zaštićen od vlage.

Cloisite 30B<sup>®</sup>, je proizvod firme Rockwood, USA. Cloisite 30B<sup>®</sup> je komercijalno dostupna montmorilonitna glina modifikovana sa alkil-amonijumovim katjonom tj. organski modifikator je metil-di-2-hidroksietil-alkil-kvaternarni amonijum katjon, pri čemu alkil niz sadrži  $\sim 65\%$   $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ,  $\sim 30\%$   $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  i  $\sim 5\%$   $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ . Kapacitet katjonske izmene Cloisite 30B<sup>®</sup> gline iznosi 90 meq/100 g. Rastojanje između susednih silikatnih slojeva iznosi 1,85 nm. Cloisite 30B<sup>®</sup> glina je pre sinteze osušena u vakuum sušnici na  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , u periodu od 24 sata, i potom čuvana u dobro zatvorenoj posudi i zaštićena od vlage.

### 3.2. Katalizator

Kalaj-bis-(2-etilheksanoat) tj. kalaj-oktoat ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ), je proizvod firme Aldrich, Nemačka. Katalizator, čistoće 99%, je korišćen bez prečišćavanja. Čuvan je na hladno, zaštićen od atmosferskih uticaja.

Za sintezu serije SPU-a i SPUNC-a napravljen je rastvor katalizatora koji je pripremljen rastvaranjem  $1 \text{ cm}^3$  kalaj-oktoata u  $20 \text{ cm}^3$  smeše rastvarača DMAc/THF (1/1, v/v). Rastvor katalizatora je pripremljen u inertnoj atmosferi argona. Pre sinteze rastvor katalizatora je čuvan u frižideru, zaštićen od atmosferskih uticaja.

### 3.3. Rastvarači

*N,N*-Dimetilacetamid (DMAc), je proizvod firme Merck, Nemačka. Pre sinteze DMAc je prečišćen na sledeći način: u DMAc je dodat  $\text{CaH}_2$  do prestanka izdvajanja  $\text{H}_2$ , a zatim je takav rastvor DMAc-a destilovan pod sniženim pritiskom (3 mm Hg stuba), na temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Predestilisani DMAc je do sinteze čuvan iznad molekulskih sita (0,4 nm).

Tetrahidrofuran (THF), je proizvod firme Moss Hemoss, Srbija. Pre sinteze THF je prečišćen dodatkom čvrstog KOH i takav rastvor je ostavljen da stoji nekoliko dana, a zatim je proceden. U prečišćen rastvor THF-a je zatim dodat  $\text{LiAlH}_4$ , do prestanka izdvajanja  $\text{H}_2$ . Rastvor THF-a i  $\text{LiAlH}_4$  je pre destilacije refluktovan u periodu od 2 h. Zatim je ovaj rastvor destilovan na atmosferskom pritisku i temperaturi od  $68 \text{ }^\circ\text{C}$ . Predestilisani THF je do sinteze čuvan iznad molekulskih sita (0,4 nm).

Metanol (MeOH), je proizvod firme Zorka-Šabac, Srbija. Metanol je korišćen kao sredstvo za pretaložavanje SPU-a.

*N,N*-Dimetilformamid (DMF), je proizvod firme Macron, Belgija. DMF (čistoće  $> 98\%$ ) je korišćen za rastvaranje serije SPU-a i pripremanje polimernih filmova. Rastvarač DMF je korišćen bez prethodnog prečišćavanja.

### 3.4. Optimizacija uslova sinteze poliuretanskih kopolimera

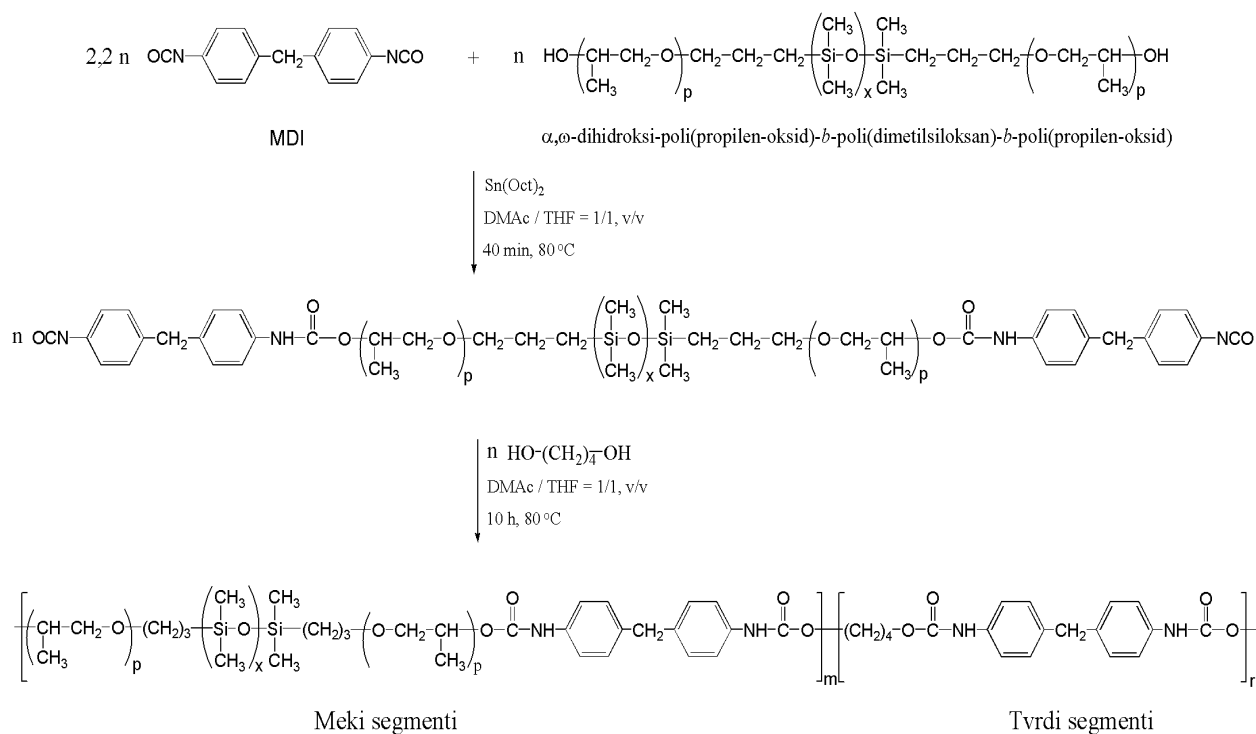
Optimizacija uslova sinteze kod serije poliuretanskih kopolimera je obuhvatala određivanje vremena prve faze reakcije poliadicije, kao i ispitivanje promene molskog odnosa  $-\text{NCO}$  grupa (iz MDI-a) i  $-\text{OH}$  grupa (iz BD-a i PPO-PDMS-a), sa ciljem dobijanja polimera sa većim molarnim masama i odgovarajućim sastavom. U okviru optimizacije uslova reakcije sintetisani

su poliuretanski kopolimeri sa konstantnim molaskim odnosom monomera PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a = 1 : 2 : 1, i promenjenim molaskim odnosom –NCO/–OH grupa od 1,01; 1,03 do 1,05. Pored toga, sintetisani su i poliuretanski kopolimeri sa molaskim odnosom monomera PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a = 1 : 4 : 3, pri molaskom odnosu –NCO/–OH grupa od 1,05 i 1,1. Promena uticaja molaskog odnosa –NCO/–OH grupa na postignutu molarnu masu i dobijeni sastav poliuretanskih kopolimera ispitana je pomoću GPC i <sup>1</sup>H NMR analiza. Rezultati optimizacije vremena prve faze reakcije poliadicije i promene uticaja molaskog odnosa –NCO/–OH grupa na svojstva poliuretanskih kopolimera prikazani su u Poglavlju 4.2.

### 3.5. Postupak sinteze poliuretanskih kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih i mekih segmenata

Za sintezu serije SPU-a, primenjena je reakcija dvostepene poliadicije u smeši rastvarača. Reaktanti za sintezu serije SPU polimera su bili: MDI, BD i PPO-PDMS. Za sintezu su izabrani THF i DMAc kao najpogodnija smeša rastvarača.

Sadržaj tvrdih segmenata u reakcionim smešama je iznosio od 10 do 60 mas.%, i sintetisani polimerni uzorci su obeleženi brojevima koji označavaju udeo tvrdih segmenata u odgovarajućem uzorku, od PU-PPO10 do PU-PPO60 kod serije SPU-a (Tabela 3.1.). Svi polimerni uzorci su sintetisani pod istim eksperimentalnim uslovima. Molaski odnos PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a kod serije SPU-a je iznosio od 1:2:1, 1:3:2, 1:5:4, 1:7:6, 1:11:10 do 1:15:14. Molaski odnos –NCO grupa (iz MDI-a) i –OH grupa (iz BD-a i PPO-PDMS-a) u svim sintezama je iznosio 1,1:1 (Poglavlje 4.2.). Koncentracija reaktanata u svim sintezama SPU-a je iznosila približno 15 mas.%. Kao rastvarači u svim sintezama su korišćeni THF i DMAc u zapreminskom odnosu od 1:1 (v/v)<sup>68</sup>. Kao katalizator je korišćen kalaj-oktoat u iznosu od 0,15 mol.% u odnosu na PPO-PDMS pretpolimer<sup>186</sup>. Dvostepena reakcija poliadicije pri molaskom odnosu PPO-PDMS-a: MDI-a : BD-a = 1 : 2 : 1, prikazana je na Shemi 3.1.



**Shema 3.1.** Reakciona shema sinteze poliuretanskih kopolimera sa mekim segmentima na bazi PPO-PDMS-a i tvrdim segmentima na bazi MDI-BD-a, pri molaskom odnosu PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a = 1 : 2 : 1.

Sinteza serije SPU-a opisana je na primeru sinteze uzorka sa 40 mas.% tvrdih segmenata (PU-PPO40) i pri molaskom odnosu PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a = 1 : 7 : 6. U četvorogrli balon koji je bio opremljen nastavkom za uvođenje argona, kondenzatorom, mehaničkom mešalicom i kapalicom, u prvoj fazi reakcije dodato je: 8,000 g (2,614 mmol) PPO-PDMS pretpolimera, 2,0008 g (8,003 mmol) MDI-a, 30 ml THF-a i 30 ml DMAc-a. Reaktanti su dodavani u inertnoj atmosferi argona. Reakciona smeša je potom zagrevana na 80 °C. Kada je postignuta željena temperatura, rastvor katalizatora Sn(Oct)<sub>2</sub> je dodavan u kapima u količini od 0,26 ml (1,59 mg, 3,9 × 10<sup>-6</sup> mol). Prva faza reakcije je vođena 40 min., na 80 °C da bi se nagradio –NCO terminirani pretpolimer sa teorijskim sadržajem –NCO grupa od 2,4 mas.%. Vreme prve faze reakcije poliadicije je praćeno određivanjem izocijanatnog broja titracijom (ASTM metodom, Poglavlje 3.8.). U drugoj fazi reakcije poliadicije dodavan je rastvor 1,4118 g BD-a (15,687 mmol) u 5 ml THF-a i 5 ml DMAc-a i ostatak rastvora 4,9020 g MDI-a (19,608 mmol) u 14 ml THF-a i 14 ml DMAc-a. Rastvor BD-a a potom i rastvor MDI-a su dodavani kroz kapalicu u vremenskom periodu od 10 minuta na temperaturi od 80 °C. Vreme druge faze poliadicije

iznosilo je 10 h na temperaturi od 80 °C, uz konstantno mešanje u inertnoj atmosferi argona. Krajnja koncentracija polimera u rastvoru iznosila je ~ 15 mas.%.

Dobijeni polimer je pretaložen u najmanje 10× većoj zapremini smeše rastvarača CH<sub>3</sub>OH/voda (1/1, v/v). Zatim je polimer proceden na Bihnerovom levku i ispiran vodom i metanolom nekoliko puta. Polimer je zatim osušen u vakuum sušnici u toku 72 h na temperaturi od oko 40 °C, da bi se odstranio višak rastvarača. Prinos serije SPU-a se kretao od 65,6 do 95,3% (Tabela 3.1). Serija sintetisanih SPU-a je bila vlaknastog oblika, bele ili svetlo žute boje.

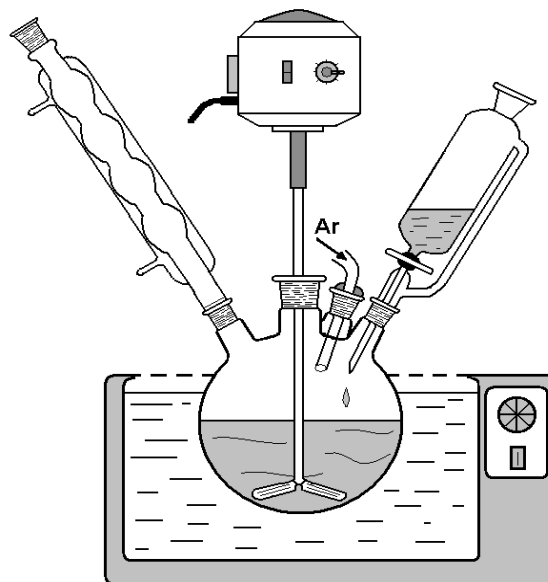
Sastavi reakcionih smeša sintetisanih SPU-a i SPUNC-a i prinos SPU-a, prikazani su u Tabeli 3.1.

**Tabela 3.1.** Sastavi reakcionih smeša sintetisanih SPU-a i SPUNC-a i prinos SPU-a, sa odgovarajućim sadržajem tvrdih segmenata.

Uzorak <sup>a)</sup>	Prva faza				Druga faza				Prinos %
	PPO-PDMS		MDI		MDI		BD		
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	
PU-PPO10	12,00	3,922	3,001	12,01	-	-	0,353	3,922	65,6
PU-PPO20	8,000	2,614	2,001	8,003	0,980	3,922	0,471	5,229	89,8
PU-PPO30	8,000	2,614	2,001	8,003	2,941	11,77	0,941	10,46	90,9
PU-PPO40	8,000	2,614	2,001	8,003	4,902	19,61	1,412	15,69	95,3
PU-PPO50	6,000	1,961	1,501	6,002	6,618	26,47	1,765	19,61	95,1
PU-PPO60	5,000	1,634	1,251	5,002	7,966	31,86	2,059	22,88	87,7

a) broj u nazivu uzoraka označava maseni sadržaj tvrdih segmenata izražen u %.

Na Slici 3.1. prikazana je shema aparature koja je korišćena za sintezu SPU-a i SPUNC-a.



**Slika 3.1.** Shema aparature za sintezu SPU-a i SPUNC-a.

### 3.6. Postupak izrade polimernih filmova poliuretanskih kopolimera

Sintetisani SPU kopolimeri su bili nerastvorni u većini organskih rastvarača kao što su: etanol, metanol, toluen, aceton, metilen-hlorid, DMAc, THF, NMP, smeši DMAc/THF, smeši DMAc/NMP, smeši NMP/THF. Sintetisani poliuretanski kopolimeri su bili slabo rastvorni u DMSO-u i bolje rastvorni u DMF-u (na povišenoj temperaturi).

Polimerni filmovi uzoraka SPU-a su dobijeni rastvaranjem uzoraka polimera u DMF-u, koncentracije ~ 10 mas.%. Uzorci SPU-a su rastvoreni u DMF-u na povišenoj temperaturi (između 60 i 80 °C), a zatim su rastvori polimera izliveni u Teflon<sup>®</sup>-ske kalupe. Polimerni rastvori su sušeni u sušnici sa ventilatorom na 35 °C u periodu od 24 h, a zatim su sušeni u vakuum sušnici na 40 °C u periodu od 72 h, do konstantne mase tj. dok se nije uklonio višak rastvarača. Dobijeni su polimerni filmovi SPU-a debljine od 0,2 do 0,5 mm. Pre karakterizacije, pripremljeni i osušeni filmovi SPU-a su čuvani u eksikatoru na sobnoj temperaturi najmanje dve nedelje, radi uspostavljanja ravnotežnog stanja sintetisanih polimera. Na Slici 3.2. su prikazani polimerni filmovi i transparentnost SPU i SPUNC uzoraka sa 10, 30 i 50 mas.% tvrdih segmenata. Sa Slike 3.2. se može uočiti da uzorak sa sadržajem tvrdih segmenata od 50 mas.% i 1 mas.% gline (PUC-PPO50) poseduje najmanji stepen transparentnosti, što proizilazi od postojanja najvećeg stepena kristaliničnosti tvrdih MDI-BD segmenata kod ovog uzorka. Ovo



takođe potvrđuje da su uzorci SPU-a i SPUNC-a sa sadržajem tvrdih segmenata od 50 mas.% semikristalinični polimeri. Uzorci SPU-a i SPUNC-a sa sadržajem tvrdih segmenata od 10 i 30 mas.% zbog velikog stepena transparentnosti se mogu smatrati amorfnim polimerima.

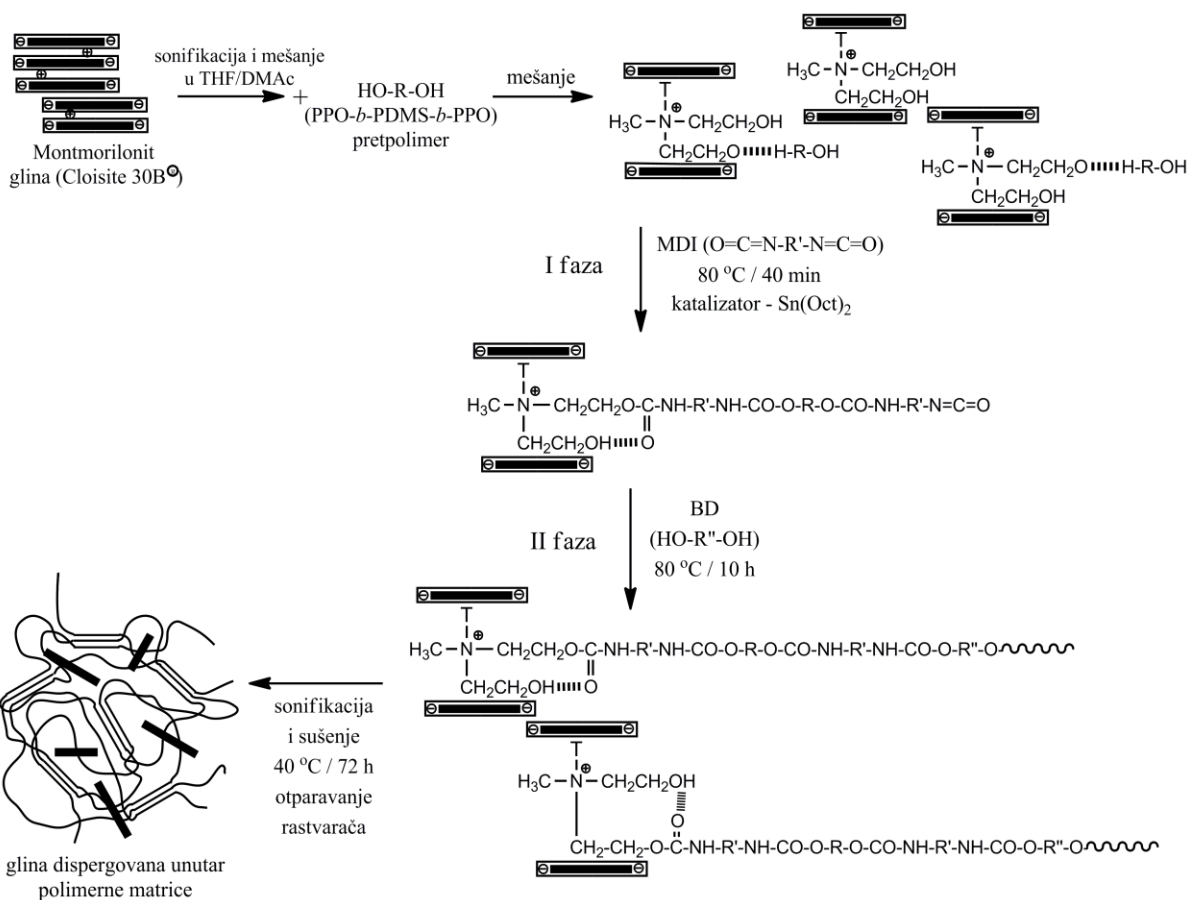


**Slika 3.2.** Polimerni filmovi i transparentnost SPU i SPUNC uzoraka sa 10, 30 i 50 mas.% tvrdih segmenata.

### **3.7. Postupak pripreme poliuretanskih nanokompozita sa različitim sadržajem tvrdih i mekih segmenata**

Seriya SPUNC-a sa različitim sadržajem tvrdih segmenata je sintetisana pod istim uslovima kao i serija SPU-a. Organski modifikovana montmorilonitna glina Cloisite 30B<sup>®</sup> je korišćena kao nanopunioc kod serije SPUNC-a. Pre samog postupka, bilo je neophodno dobro dispergovati glinu u smeši rastvarača (bubrenje gline), a zatim takvu glinu dodati *in situ* reakcionoj smeši na početku prve faze reakcije poliadicije. Postupak dispergovanja gline u smeši rastvarača (THF-a/DMAc-a) je izveden na sledeći način: dobro osušena praškasta glina je izmerena u količini od ~ 2,0000 g i njoj je dodata smeša predestilovanih rastvarača u zapremini od po 11,3 ml THF-a i 10,7 ml DMAc-a. Koncentracija disperzije gline u smeši THF/DMAc rastvarača je bila ~ 10 mas.%. Dispergovanje gline u smeši rastvarača je najpre započeto konstantnim mešanjem disperzije u erlenmajeru na magnetnoj mešalici, na sobnoj temperaturi u periodu od 10 h, a zatim nastavljeno uz mešanje na 50 °C u periodu od 2 h. Nakon toga, disperzija nabubrela gline je sonifikovana na ultrazvučnom kupatilu u periodu od 1 h (2 × po 30 min) na sobnoj temperaturi.

Neposredno pre pripreme svakog uzorka iz serije SPUNC-a disperzija nabubrele gline je sonifikovana još 15 min. Zatim je odgovarajuća masa nabubrele gline u smeši rastvarača odmerena (1 mas.% u odnosu na ukupnu masu reaktanata) i dodata PPO-PDMS pretpolimeru u reakcionom balonu, i reakciona smeša je mešana intenzivno na sobnoj temperaturi u periodu od 1 h pre dodavanja MDI-a. Na kraju izrade SPUNC-a, uzorak je sonifikovan u periodu od 30 min na sobnoj temperaturi, a nakon toga izlivan u kalupe. Sadržaj tvrdih segmenata u reakcionim smešama je iznosio od 10 do 60 mas.%, i sintetisani poliuretanski nanokompoziti su obeleženi brojevima koji označavaju udeo tvrdih segmenata u odgovarajućem uzorku, od PUC-PPO10 do PUC-PPO60 kod serije SPUNC-a. Na Shemi 3.2. prikazan je postupak izrade SPUNC-a, kao i moguća hemijska reakcija i vodonično vezivanje organskog modifikatora gline sa poliuretanskim lancima, koji dovode do dispergovanja gline unutar polimerne matrice.



**Shema 3.2.** Reakciona shema izrade SPUNC-a i dispergovanja gline unutar polimerne matrice.

Uzorci SPUNC-a su izliveni u Teflon<sup>®</sup>-ske kalupe različitih veličina i prvobitno su sušeni u sušnici sa ventilatorom na 35 °C u periodu od 24 h, a zatim su sušeni u vakuum sušnici na 40 °C

u periodu od 72 h, do konstantne mase tj. dok se nije uklonio višak rastvarača. Polimerni filmovi uzoraka SPUNC-a su bili svetlo žute boje.

### 3.8. Postupak određivanja izocijanatnog broja poliuretanskih kopolimera

Za praćenje toka prve faze reakcije poliadiacije, tj. promenu sadržaja –NCO grupa sa vremenom, korišćena je ASTM metoda<sup>187</sup>. Upotrebom ove metode određen je i sadržaj –NCO grupa kod MDI monomera.

Pre samog postupka ASTM metode, rastvor dibutilamina (DBA) ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) je pripremljen rastvaranjem 3,87 g DBA u  $300 \text{ cm}^3$  toluena, nakon čega je čuvan zaštićen od vlage iznad molekulskih sita 0,4 nm.

ASTM metoda je rađena na sledeći način: uzorci od  $\sim 0,1000 \text{ g}$  su odmereni iz reakcione smeše i prebačeni u erlenmajer u vremenskim razmacima od po 10 minuta. Odmerenim uzorcima je dodato  $10 \text{ cm}^3$  rastvora DBA u toluenu,  $10 \text{ cm}^3$  toluena,  $50 \text{ cm}^3$  etanola i 3 kapi rastvora indikatora bromfenol-plavo. Ovako pripremljeni rastvori su titrovani standardnim rastvorom HCl ( $c = 0,1066 \text{ mol dm}^{-3}$ ) do promene boje rastvora iz plave u žutu (iz bazne u kiselu sredinu). Svaka vrednost je dobijena kao srednja vrednost tri probe. Vrednosti utrošene zapremine standardnog rastvora HCl su upoređene sa vrednostima zapremine standardnog rastvora HCl utrošenog za titraciju slepe probe. Slepa proba je sadržavala sve supstance osim MDI-a, i vrednosti zapremina utrošenog HCl za titraciju slepe probe su takođe prikazane kao srednja vrednost tri uzastopne probe.

Sadržaj –NCO grupa (izražen u %) izračunat je prema sledećoj jednačini, s tim da je masa uzoraka korigovana za odgovarajući faktor razblaženja:

$$\% \text{NCO} = \left[ \frac{c(\text{HCl}) \times (V_{sp} - V)}{m(\text{MDI})} \right] \times 42 \times 100 \quad (1)$$

gde je:

$c(\text{HCl})$  – koncentracija rastvora HCl ( $\text{mol dm}^{-3}$ ),

$V_{sp}$  – zapremina standardnog rastvora HCl utrošenog za titraciju slepe probe ( $\text{cm}^3$ ),

$V$  – zapremina standardnog rastvora HCl utrošenog za titraciju uzorka ( $\text{cm}^3$ ),

$m(\text{MDI})$  – masa MDI-a (g),

42 – molarna masa –NCO grupe ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

### 3.9. Postupak određivanja stepena bubrenja organogline Cloisite 30B<sup>®</sup> u smeši rastvarača THF/DMAc-a

Sposobnost organogline da bubri u određenom rastvaraču ili smeši rastvarača je ispitana po postupku predloženom od strane Burgentzlé i saradnika<sup>188</sup>. Oglledi bubrenja gline Cloisite 30B<sup>®</sup> su izvođeni u smeši rastvarača THF/DMAc-a (1/1, v/v). Odmerena masa gline Cloisite 30B<sup>®</sup> (0,25 g) je prebačena u graduisanu menzuru i prelivena sa 5 ml smeše rastvarača THF/DMAc-a i ostavljena da bubri 24 h na sobnoj temperaturi, bez mešanja. Nakon tog vremena izmerena je zapremina nabubrele gline,  $V$  (sa preciznošću od  $\pm 0,1$  ml). Stepenn bubrenja gline,  $S$ , je izračunat prema sledećoj jednačini:

$$S = \frac{V - V_c}{V_c} \quad (2)$$

gde je:

$V$  – zapremina nabubrele gline,

$V_c$  – zapremina praškaste gline.

Dobijena vrednost stepena bubrenja gline izračunata je kao srednja vrednost tri paralelno izvedena merenja.

### 3.10. Metode karakterizacije poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita

#### 3.10.1. NMR spektroskopija (1D i 2D NMR analiza)

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C i 2D NMR (COSY, HSQC i HMBC) spektri SPU-a snimljeni su rastvaranjem kopolimera u deuterisanom dimetil-sulfoksidu (DMSO-*d*<sub>6</sub>), koji je istovremeno korišćen kao unutrašnji standard. NMR spektri snimljeni su na Bruker Avance III 500 spektrometru sa radnom frekvencom 500 MHz za proton i 125 MHz za ugljenik. 2D NMR eksperimenti (COSY, HSQC i HMBC) izvedeni su korišćenjem standardnih Bruker pulsnih sekvenci.

<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektri PPO-PDMS prepolimera su snimljeni u deuterisanom hloroformu (CDCl<sub>3</sub>) koji je takođe korišćen kao unutrašnji standard, na Varian GEMINI 200 spektrometru sa radnom frekvencom 200 MHz za proton i 50 MHz za ugljenik.

Kvantitativni <sup>13</sup>C NMR spektri serije SPU-a snimljeni su na Bruker Avance III 500 NMR spektrometru jačine magnetnog polja 11,7 T to jest radnoj frekvenciji od 125 MHz za ugljenik. Za rastvaranje kopolimera korišćen je DMSO-*d*<sub>6</sub> na temperaturi od 40 °C i pri koncentraciji od

~ 10 mas.%. Kvantitativni  $^{13}\text{C}$  NMR spektri snimljeni su korišćenjem pulsne sekvence „inverse gated decoupling“, pri sledećim uslovima: vreme između pulseva neophodno za relaksaciju ugljenika od 9 do 17 s, vreme detekcije raspada slobodne indukcije 1,10 s, širina pulsa 16,8  $\mu\text{s}$ , spektralna širina 29761 Hz i broj prolaza između 2000 i 13000.

### 3.10.2. FTIR spektroskopija

Za određivanje strukture i stepena mikrofazne separacije kod SPU-a i SPUNC-a korišćena je FTIR spektroskopija. FTIR spektri obe serije polimernih filmova, snimljeni su na Nicolet 6700 spektrometru, sa primenom ATR moda dijamantskog kristala. Svi spektri su snimljeni u oblasti talasnih brojeva od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sa 64 skana i rezolucijom od 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Primenom PeakFit programa (verzija 4.12) izvršena je dekonvolucija oblasti karbonilnih grupa (od 1620 do 1780  $\text{cm}^{-1}$ ) i oblasti amino grupa (od 3150 do 3500  $\text{cm}^{-1}$ ). Pikovi karbonilnih i amino grupa su aproksimirani pikovima čiji je oblik odgovarao obliku Gaussian-ove raspodele.

### 3.10.3. Gel-propusna hromatografija (GPC analiza)

Gel-propusna hromatografija (GPC) je izvedena na Waters 1525 instrumentu sa dve povezane Styragel kolone u seriji (HR 1 i HR-5E kolonama, veličine 4,6 mm  $\times$  300 mm), sa Waters 717 plus autosemplerom i Waters 2414 refraktometrijskim detektorom. GPC analiza je korišćena za određivanje molarnih masa srednjih po brojnoj ( $M_n$ ) i masenoj ( $M_w$ ) zastupljenosti sintetisanih SPU-a, kao i PPO-PDMS pretpolimera.

Za rastvaranje sintetisanih SPU-a korišćen je rasvarač THF (koncentracija od ~ 10  $\text{mg ml}^{-1}$ ). Isto tako, THF je korišćen i kao mobilna faza sa protokom od 0,3  $\text{ml min}^{-1}$ , pri radnoj temperaturi od 40  $^{\circ}\text{C}$ . Pre injektovanja u GPC sistem, pripremljeni rastvori SPU-a su profiltrirani kroz Teflonski filter 0,45  $\mu\text{m}$  (Milipore Corporation). Za određivanje molarnih masa sintetisanih SPU-a, sistem je kalibrisan poli(stirenskim) standardima sa vrednostima  $M_n$  u opsegu od 3680 do 570000  $\text{g mol}^{-1}$ .

Kalibraciona kriva je konstruisana kao zavisnost vrednosti  $\log M_i$  od eluacione zapremine, koja odgovara vrhu pika,  $V_e$ , gde je  $M_i$  molarna masa odgovarajućeg standarda. Kalibraciona kriva prikazana je u Prilogu I. GPC hromatogrami PPO-PDMS pretpolimera i serije sintetisanih SPU-a su prikazani u Prilogu II.

### **3.10.4. Fotoelektronska spektroskopija (XPS analiza)**

Fotoelektronska spektroskopija (XPS) je korišćena za određivanje površinskog sastava filmova SPU-a i SPUNC-a koristeći VG ESCALAB II elektronski spektrometar pod pritiskom od  $1 \times 10^{-8}$  Pa. Fotoelektronski spektri su bili pobuđeni nemonohromatskim Al  $K_{\alpha}$  zračenjem ( $h\nu = 1486,6$  eV) sa ukupnom rezolucijom instrumenta od 1 eV. Fotoelektronski spektri su korigovani oduzimanjem Shirley pozadine i izmereni su koristeći površine pikova i Scofield fotojonizacijom poprečnih preseka.

### **3.10.5. Termogravimetrijska analiza (TGA analiza)**

Termogravimetrijska analiza (TGA) sintetisanih SPU-a i SPUNC-a izvedena je na TGA Q500 V6.3 Build 189 instrumentu u temperaturnom opsegu između 25 i 700 °C, u inertnoj atmosferi azota (protok 50 ml min<sup>-1</sup>) i pri brzina zagrevanja od 10 °C min<sup>-1</sup>. Mase uzoraka SPU-a su iznosile ~ 10 mg dok su mase uzoraka SPUNC-a iznosile ~ 3 mg.

### **3.10.6. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC analiza)**

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) sintetisanih SPU-a i SPUNC-a je izvedena na DSC Q1000V9.0 Build 275 instrumentu, u trostrukom ciklusu "grejanje-hlađenje-grejanje", sa brzinom grejanja i hlađenja od 10 odnosno 5 °C min<sup>-1</sup>. DSC merenja obe serije uzoraka su izvedena u temperaturskom opsegu od -90 do 230 °C, u inertnoj atmosferi azota (protok 50 ml min<sup>-1</sup>). Mase obe serije uzoraka su iznosile između 5-9 mg.

### **3.10.7. Rasipanje rendgenskih zraka na malim uglovima (SAXS analiza)**

Rasipanje rendgenskih zraka na malim uglovima (SAXS analiza) je izvedeno pomoću kamere (three pinhole camera Rigaku) povezane sa Osmic Confocal Max-Flux optikom. Napon i jačina struje monohromatskog snopa X-zraka su iznosili 45 kV odnosno 0,66 mA (30 W), sa talasnom dužinom  $\lambda = 0,154$  nm. SAXS profili ispitivanih uzoraka su snimljeni u oblasti vektora rasipanja  $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$  u opsegu od 0,05 do 36 nm<sup>-1</sup>, gde je  $2\theta$  vrednost ugla rasipanja iznosila 41°. Pozicija pikova je dobijena fitovanjem Lorentz-ovih i Gauss-ovih profila krivih rasipanja koje su kasnije korišćene za određivanje dužina  $D$  prema Bragovom zakonu.

### 3.10.8. Rasipanje rendgenskih zraka na velikim uglovima (WAXS analiza)

Rasipanje rendgenskih zraka na velikim uglovima (WAXS analiza) izvedena je korišćenjem Bruker D8 Advance difraktometra u Bragg-Brentano transmisionom  $\theta/\theta$  modu sa ulaznim germanijumskim (Ge (111)) monohromatorom Johansonovog tipa (monohromatsko  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  zračenje). Napon i jačina struje monohromatskog snopa X-zraka su iznosili 40 kV odnosno 30 mA. Difrakcioni podaci su sakupljeni korišćenjem scintilacionog brojača NaI (TI) tipa, "scan-step" metodom u intervalu difrakcionih uglova  $2\theta$  od 2 do  $60^\circ$  sa korakom od  $0,05^\circ$  i ekspozicijom od 12 s. Metodom rasipanja X-zraka na velikim uglovima određen je stepen kristaliničnosti SPU-a i SPUNC-a. Vrednosti stepena kristaliničnosti  $X_{cWAXS}$  izračunate su prema sledećoj jednačini:

$$X_{cWAXS} = \frac{I_{MDI-BD}}{I} \quad (3)$$

gde je:

$I$  – ukupna površina difraktograma,

$I_{MDI-BD}$  – površina kristalita MDI-BD-a.

Primenom OriginPro2016 programa izvršena je dekonvolucija WAXS krivih i na osnovu toga su izračunate površine pikova. Dekonvolucija je urađena u WAXS regionu koji obuhvata vrednosti  $2\theta$  od 5 do  $35^\circ$ . Površina difraktograma se sastojala od površina 2 ili 3 pikova, zavisno od uzorka SPU-a i SPUNC-a. Pikovi su aproksimirani pikovima čiji je oblik odgovarao obliku Gaussian-ove raspodele sa greškom manjom od 0,5%. Maksimumi fitovanih pikova su se nalazili na vrednostima  $2\theta$  koji su odgovarali vrednostima maksimuma odgovarajućih pikova u WAXS difraktogramima.

### 3.10.9. Dinamičko-mehanička termička analiza (DMTA analiza)

Dinamičko-mehanička termička analiza (DMTA) sintetisanih SPU-a i SPUNC-a izvedena je na ARES G2 (TA Instruments) reometru, u temperaturnom intervalu od  $-135$  do  $260^\circ\text{C}$  kod uzoraka SPU-a odnosno od  $-100$  do  $230^\circ\text{C}$  kod uzoraka SPUNC-a. DMTA merenja su izvedena na pravougaonim polimernim filmovima veličine  $15 \times 7,8 \times 0,2-0,3 \text{ mm}^3$ , koristeći oglede uvijanja pri frekvenciji od 1 Hz, deformaciji od 0,1%, i pri brzini zagrevanja od  $3^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### 3.10.10. Ispitivanje mehaničkih svojstava polimera

Ispitivanje mehaničkih svojstava sintetisanih SPU-a i SPUNC-a izvedena su na Shimadzu AG-X plus instrumentu, na sobnoj temperaturi. Mehanička svojstva su ispitivana na pravougaonim polimernim filmovima veličine  $60 \times 10 \times 0,45 \text{ mm}^3$ , pri brzini kretanja mosta od  $2 \text{ mm min}^{-1}$ , i podešenim rasponom dužine istezanja od 50 mm. Vrednosti mehaničkih svojstava dobijenih iz zavisnosti napon-deformacija su prikazane kao prosečne vrednosti tri merenja istog uzorka.

Vrednosti napona, deformacija i modula elastičnosti, E, su dobijene pomoću sledećih jednačina:

$$\text{Napon} = \frac{F}{A} \quad (4)$$

$$\text{Deformacija} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (5)$$

$$E = \frac{F \times L_0}{A \times \Delta L} \quad (6)$$

gde je:

F – sila (N),

$L_0$  – početna dužina polimernih filmova (mm),

A – poprečni presek ( $\text{mm}^2$ ),

$\Delta L$  – maksimalno izduženje (mm).

### 3.10.11. Kontaktni uglovi sa vodom, formamidom i dijud-metanom (WCA, FCA i ICA)

Merenja kontaktnih uglova (WCA, FCA i ICA) filmova SPU-a i SPUNC-a su izvedena na Krüss DSA100 instrumentu, na sobnoj temperaturi, primenom "sessile drop" metode. Pojedinačke kapi destilovane vode, formamida i dijud-metana, zapremine  $20 \mu\text{L}$ , nanošene su na površinu polimernih filmova (dimenzija  $20 \times 15 \times 0,3 \text{ mm}^3$ ) i merenja su izvedena nakon 30 s od trenutka nanošenja kapi. Vrednosti kontaktnih uglova su izražene kao srednja vrednost pet merenja za vodu kao ispitivanu tečnost i kao srednja vrednost tri merenja za formamid i dijud-metan kao ispitivane tečnosti. Standardna devijacija za svaku vrednost kontaktnih uglova izračunata je primenom Origin Pro-8 programa.



### 3.10.12. Apsorpcija vode (WA)

Sadržaj apsorbovane vode (WA) određen je potapanjem filmova SPU-a i SPUNC-a u rastvor fosfatnog pufera (PBS, pH = 7,4) na 37 °C. Polimerni filmovi su bili dimenzija ~ 20 × 15 × 0,3 mm<sup>3</sup> i početne mase  $w_{W0}$  ~ 0,1000 g. Masa uzoraka,  $w_W$ , je merena u odgovarajućim vremenskim intervalima tj. nakon 1, 3, 5, 7, 24, 28 i 48 h i nakon uklanjanja viška puferskog rastvora sa površine uzoraka pomoću filter papira. Vrednosti sadržaja apsorbovane vode su izračunate korišćenjem sledeće jednačine:

$$WA = \frac{w_W - w_{W0}}{w_{W0}} \times 100 \quad (7)$$

Za svaki uzorak vrednosti sadržaja apsorbovane vode (izražene u %) su dobijene kao srednja vrednost tri paralelno izvedena merenja.

### 3.10.13. Određivanje slobodne površinske energija (SFE analiza)

Slobodna površinska energija (SFE) uzoraka SPU-a i SPUNC-a određena je primenom kiselo-bazne teorije, prema van Oss-Chaudhury-Good pristupu<sup>189</sup>, koristeći vodu, formamid i dijudmetan kao tečnosti za merenja kontaktnih uglova. Ove tri tečnosti su korišćene zbog njihove velike razlike u parametrima polarnosti. Na osnovu izmerenih vrednosti kontaktnih uglova ovih tečnosti sa površinom polimernih filmova, slobodna površinska energija i njene komponente su izračunate na osnovu sledećih jednačina:

$$\gamma_{LV1}(1 + \cos \theta_1) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{LV1}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{LV1}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{LV1}^+} \quad (8)$$

$$\gamma_{LV2}(1 + \cos \theta_2) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{LV2}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{LV2}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{LV2}^+} \quad (9)$$

$$\gamma_{LV3}(1 + \cos \theta_3) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{LV3}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{LV3}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{LV3}^+} \quad (10)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (11)$$

gde je:

LW – Lifshitz-van der Waals interakcija,

AB – kiselo-bazna interakcija,

$\gamma_s$  – površinska slobodna energija Lifshitz-van der Waals,

$\gamma^{LW}$  – disperziona komponenta,

$\gamma^{AB}$  – polarna komponenta, tj. kiselo-bazna interakcija,

$\gamma^+$  i  $\gamma^-$  – Lewis kiselinjski odnosno bazni parametri površinske slobodne energije,

$\gamma_{LV}$  – površinski napon tečnosti u ravnoteži sa sopstvenom parom.

Oznake brojeva 1, 2 i 3 u jednačinama (8), (9) i (10) se odnose na različite tečnosti: 1 za izmerene vrednosti WCA, 2 za izmerene vrednosti FCA i 3 za izmerene vrednosti ICA. Na osnovu literature za van Oss-Chaudhury-Good merenja, vrednosti površinskog napona za destilovanu vodu iznose ( $\gamma_{LV} = 72,8 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma_{LV}^{LW} = 21,8 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma_{LV}^- = 25,5 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma_{LV}^+ = 25,5 \text{ mJ m}^{-2}$ ), za formamid ( $\gamma_{LV} = 58,0 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma_{LV}^{LW} = 39,0 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma_{LV}^- = 39,6 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma_{LV}^+ = 2,28 \text{ mJ m}^{-2}$ ) i za diiod-metan ( $\gamma_{LV} = 50,8 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma_{LV}^{LW} = 50,8 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma_{LV}^- = 0 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma_{LV}^+ = 0 \text{ mJ m}^{-2}$ ). Na osnovu ovih vrednosti, površinska slobodna energija ( $\gamma_s$ ) i njene komponente ( $\gamma_s^{LW}$ ,  $\gamma_s^{AB}$ ) se mogu izračunati pomoću jednačine (11)<sup>189</sup>.

#### **3.10.14. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM analiza)**

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je izvedena na JEOL JSM-6460LV elektronskom mikroskopu, sa naponom od 20 kV. SEM mikroskopija je izvršena na poprečnim presecima filmova SPU-a i SPUNC-a, koji su prethodno zamrznuti u tečnom azotu, zatim prelomljeni i napareni zlatom u sloju debljine ~ 5 nm pomoću BAL-TEC SCD 005 uređaja za naparavanje. SEM mikrofotografije su snimljene na udaljenosti od ~ 14 mm, pri uvećanjima od 1000× do 10000×.

#### **3.10.15. Mikroskopija atomskih sila (AFM analiza)**

Mikroskopija atomskih sila (AFM) je izvedena na Dimension Icon Bruker mikroskopu, koji sadrži SSS-NCL sondu, SuperSharpSilicon<sup>TM</sup>-SPM senzor (NanoSensors<sup>TM</sup> sila opruge 35 N m<sup>-1</sup>, rezonantnu frekvenciju od ~ 170 kHz). AFM merenja su izvršena korišćenjem ključajućeg režima pri normalnim uslovima. Površina skeniranja je iznosila od 1 × 1 μm<sup>2</sup> do 50 × 50 μm<sup>2</sup>.

AFM mikroskopija je urađena na poprečnim preseccima filmova SPU-a i SPUNC-a koji su prethodno zamrznuti u tečnom azotu i prelomljeni.

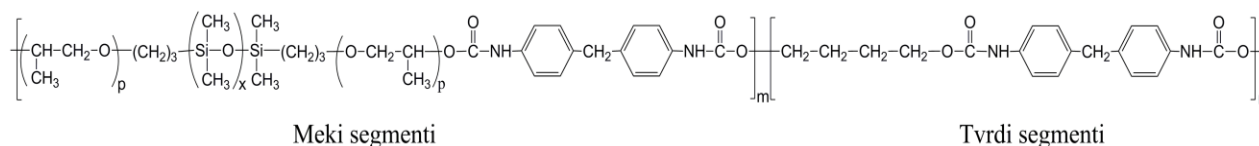
***3.10.16. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM analiza)***

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je urađena na poprečnim preseccima SPU i SPUNC filmova koji su prethodno zaliveni u epoksidnu smolu (Araldite) na 60 °C, ohlađeni i isečeni na sitne listiće pomoću dijamantskog noža (Diatome) na Leica UC6 ultra-mikrotomu i koji su zatim naneti na Holey Carbon-ske mrežice. TEM analiza je izvedena na JEM-1400 Plus Electron mikroskopu, sa naponom od 120 kV i filamentom LaB<sub>6</sub>, pri uvećanjima od 2500× do 80000×.

#### 4. REZULTATI I DISKUSIJA

U prvom delu ovog poglavlja je prikazana karakterizacija  $\alpha,\omega$ -dihidroksi-poli(propilen-oksid)-*b*-poli(dimetilsiloksan)-*b*-poli(propilen-oksid) (PPO-PDMS) prepolimera u pogledu strukture i veličine molekula pomoću  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopije i GPC hromatografije. Zatim su predstavljeni rezultati optimizacije molskog odnosa  $-\text{NCO}/-\text{OH}$  grupa u cilju postizanja što većih molarnih masa i odgovarajućeg sastava poliuretanskih kopolimera.

Nakon optimizacije reakcionih uslova sintetisana je serija segmentiranih poliuretanskih kopolimera na bazi PPO-PDMS-a kao dela mekog segmenta i 4,4'-metilendifenildiizocijanata (MDI-a) i 1,4-butandiola (BD-a) kao komonomera tvrdog segmenta. PPO-PDMS triblok prepolimer koji je korišćen u ovom radu je na krajevima posedovao hidroksilne grupe i sastojao se od terminalnih poli(propilen-oksidnih) (PPO) blokova i centralnog poli(dimetilsiloksanškog) (PDMS) bloka. Kombinacija PDMS sa PPO blokovima je omogućila povećanu kompatibilnost nepolarnog PDMS bloka i polarnih komonomera tj. MDI-a i BD-a, jer PPO blokovi imaju ulogu kompatibilizera. Serija SPU-a je sintetisana dvostepenom reakcijom poliadicije u smeši rastvarača tetrahidrofurana/*N,N*-dimetilacetamida (THF/DMAc, 1/1, v/v). Potom je sintetisana serija poliuretanskih nanokompozita sa dodatkom organomodifikovane gline Cloisite 30B<sup>®</sup>. Serija SPUNC-a je sintetisana postupkom *in situ* polimerizacije. Sadržaj tvrdih segmenata kod obe serije uzoraka je iznosio od 10 do 60 mas.%, sa promenom molskog odnosa PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a od 1 : 2 : 1 do 1 : 15 : 14. Na Slici 4.1. prikazana je struktura poliuretanskih kopolimera na bazi tvrdih (MDI-BD) i mekih (PPO-PDMS-MDI) segmenata.



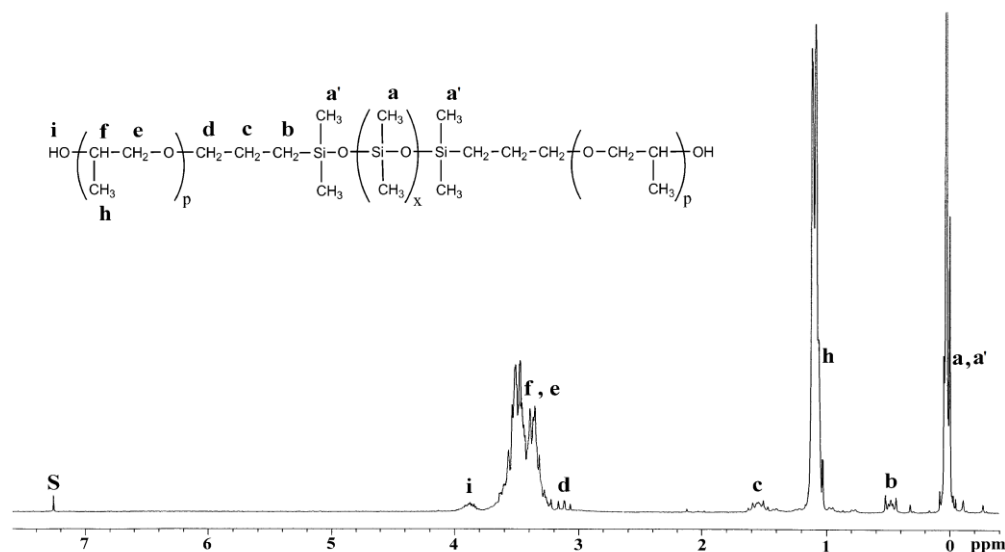
**Slika 4.1.** Hemijska struktura poliuretanskih kopolimera na bazi tvrdih (MDI-BD) segmenata i mekih (PPO-PDMS-MDI) segmenata.

Obe serije SPU-a i SPUNC-a su detaljno okarakterisane u pogledu strukture, termičkih, mehaničkih, površinskih i morfoloških svojstava.

#### 4.1. Karakterizacija siloksanskog (PPO-PDMS) prepolimera

Za sintezu SPU-a i SPUNC-a kao prepolimer je korišćen PPO-PDMS, sa centralnim PDMS blokom i terminalnim PPO blokovima. Struktura PPO-PDMS prepolimera je potvrđena  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijom, čiji su spektri kao i struktura prikazani na Slikama 4.2. i 4.3.

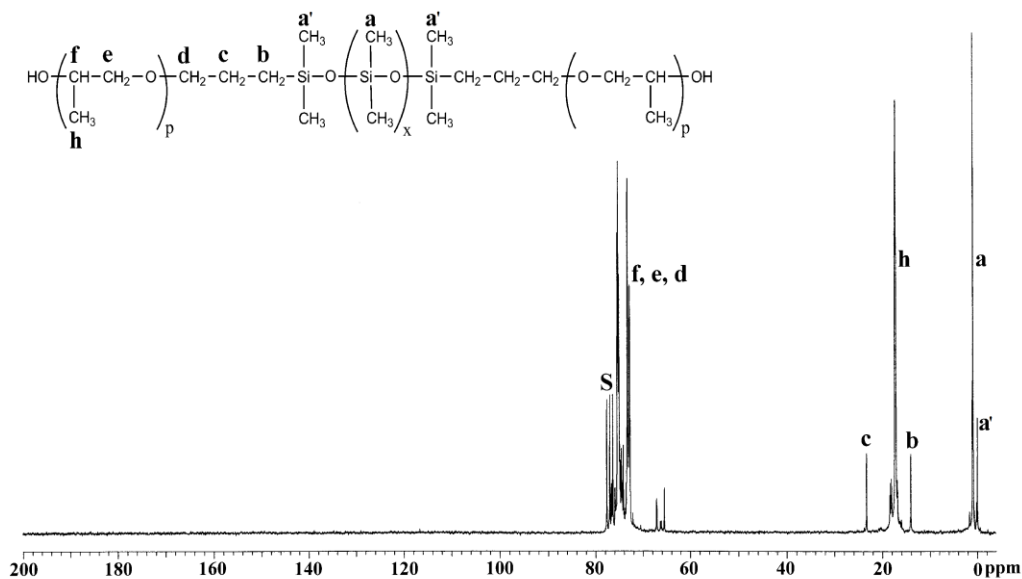
U  $^1\text{H}$  NMR spektru PPO-PDMS prepolimera javljaju se signali na sledećim hemijskim pomeranjima: signal na  $\delta = 0$  ppm potiče od spoljašnjih i unutrašnjih  $-\text{SiCH}_3$  protona unutar PDMS bloka, signal na  $\delta = 0,5$  ppm potiče od metilenskih protona vezanih za atom Si, signal na  $\delta = 1,1$  ppm potiče od metil protona iz PPO blokova, signal na  $\delta = 1,6$  ppm potiče od središnjih metilenskih protona  $n$ -propilenske grupe, signal na  $\delta = 3,1$  ppm potiče od spoljašnjih metilenskih protona  $n$ -propilenske grupe koji su povezani za atom O iz PPO blokova, u opsegu od  $\delta = 3,2$  do  $3,6$  ppm nalaze se signali koji potiču od metilenskih i metin protona iz PPO blokova, dok su protoni iz završnih hidroksilnih grupa locirani na  $\delta = 3,9$  ppm-a.



**Slika 4.2.**  $^1\text{H}$  NMR spektar PPO-PDMS prepolimera.

U  $^{13}\text{C}$  NMR spektru PPO-PDMS prepolimera javljaju se signali na sledećim hemijskim pomeranjima: signali na  $\delta \approx 0$  i  $1$  ppm potiču od spoljašnjih i unutrašnjih atoma ugljenika iz  $-\text{SiCH}_3$  grupa unutar PDMS bloka, signal na  $\delta = 14$  ppm potiče od ugljenikovih atoma metilenskih grupa vezanih za Si atom, signal na  $\delta = 17$  ppm potiče od ugljenikovih atoma metil grupe iz PPO blokova, signal na  $\delta = 24$  ppm potiče od središnjih ugljenikovih atoma metilenskih grupa iz  $n$ -propilenske grupe, u opsegu od  $\delta = 73$  do  $76$  ppm nalaze se signali koji

potiču od ugljenikovih atoma iz metilenskih i metin grupa iz PPO blokova i spoljašnjih ugljenikovih atoma iz metilenskih grupa, iz *n*-propilenske grupe, vezanih za atom O.



**Slika 4.3.**  $^{13}\text{C}$  NMR spektar PPO-PDMS prepolimera.

Molarna masa srednja po brojnoj zastupljenosti,  $M_n$ , PPO-PDMS prepolimera je izračunata kao zbir vrednosti  $M_n$  PDMS bloka i dvostruke vrednosti  $M_n$  za PPO blok<sup>190</sup>. Molarna masa PDMS bloka je izračunata na osnovu odnosa integrala signala  $-\text{SiCH}_3$  protona i integrala signala  $-\text{CH}_2$  protona iz *n*-propilenskog ostatka vezanog za atom Si, dok je molarna masa PPO blokova izračunata kao odnos integrala signala  $-\text{SiCH}_3$  protona i integrala signala  $-\text{CH}_3$  protona iz PPO blokova. Postupak izračunavanja vrednosti  $M_n$  PPO-PDMS prepolimera, pomoću  $^1\text{H}$  NMR analize, je predstavljen jednačinama (12) i (13).

Molarna masa PDMS bloka,  $M_{n\text{PDMS}}$ <sup>190</sup>:

$$\frac{I(-\text{SiCH}_3)}{I(-\text{CH}_2)} = \frac{6X_x + 12}{12} \quad (12)$$

$$X_x = 11,9$$

$$M_{n\text{PDMS}} = 11,9 \times 74 + 200 = 1080 \text{ g mol}^{-1}$$

$M(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})$  = molarna masa dimetilsiloksanskog ostatka =  $74 \text{ g mol}^{-1}$

$M(\text{Si}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2)_6)$  = molarna masa završne grupe siloksanskog bloka =  $200 \text{ g mol}^{-1}$ ,

Molarna masa PPO blokova,  $M_{n\text{PPO}}^{190}$ :

$$\frac{I(-\text{SiCH}_3)}{I(-\text{CH}_3)} = \frac{6X_x + 12}{6X_y} \quad (13)$$

$$X_y = 16,5$$

$$M_{n\text{PPO}} = 16,5 \times 58 + 2 \times 17 = 991 \text{ g mol}^{-1}$$

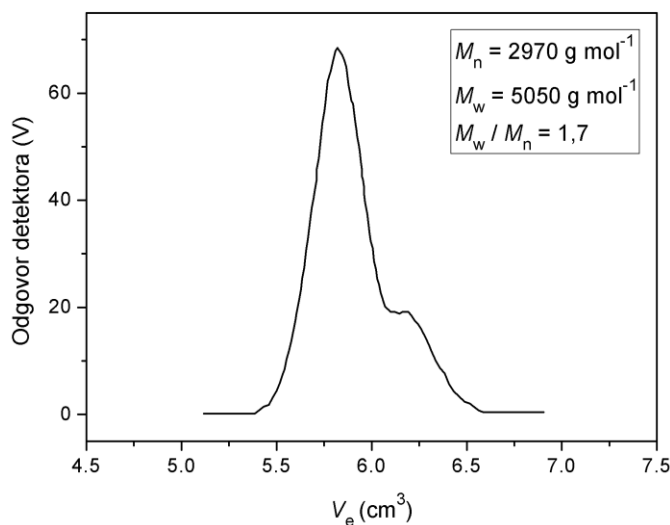
$M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$  = molarna masa propilen-oksidnog ostatka =  $58 \text{ g mol}^{-1}$

$M(\text{OH})$  = molarna masa završne hidroksilne grupe =  $17 \text{ g mol}^{-1}$

$M_n (^1\text{H NMR}) = M_{n\text{PDMS}} + 2 \times M_{n\text{PPO}} = 1080 + 2 \times 991 = 3062 \text{ g mol}^{-1} \approx 3060 \text{ g mol}^{-1}$ .

Vrednost molarne mase srednje po brojnoj zastupljenosti PPO-PDMS pretpolimera, koja je dobijena pomoću  $^1\text{H NMR}$  analize je iznosila  $\approx 3060 \text{ g mol}^{-1}$ . Vrednost molarne mase PPO-PDMS-a koja je dobijena pomoću  $^1\text{H NMR}$  analize je bila u dobroj saglasnosti sa vrednostima koje je propisao proizvođač i korišćena je za izračunavanje početnog sastava reakcionih smeša pri sintezi SPU-a i SPUNC-a (Tabela 3.1.).

PPO-PDMS pretpolimer je takođe okarakterisan u pogledu veličine molekula GPC analizom. GPC analizom su određene srednja molarna masa po brojnoj ( $M_n$ ) i srednja molarna masa po masenoj zastupljenosti ( $M_w$ ), kao i molarna masa najzastupljenije frakcije ( $M_{\text{pik}}$ ) i raspodela molarnih masa PPO-PDMS pretpolimera. GPC hromatogram PPO-PDMS pretpolimera prikazan je na Slici 4.4.



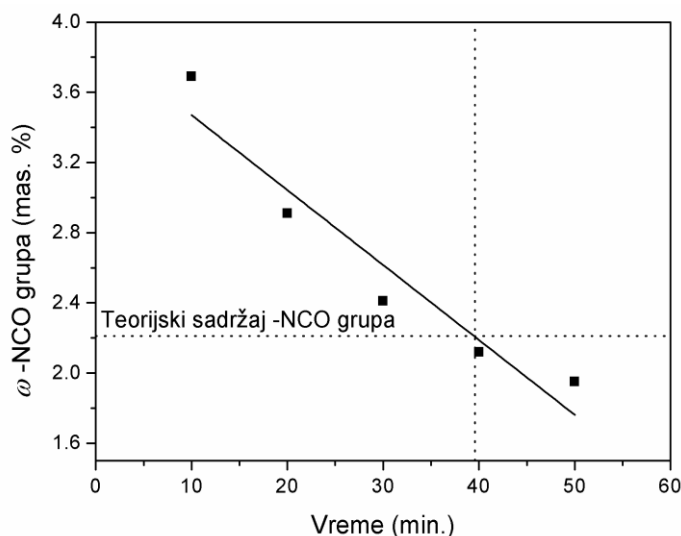
**Slika 4.4.** GPC hromatogram PPO-PDMS pretpolimera.

Vrednost  $M_n$  PPO-PDMS pretpolimera je iznosila  $2970 \text{ g mol}^{-1}$ , vrednost  $M_w$  je iznosila  $5050 \text{ g mol}^{-1}$ , dok je vrednost  $M_{\text{pik}}$  iznosila  $2950 \text{ g mol}^{-1}$ . Indeks polidisperznosti ( $PDI = M_w / M_n$ ), koji je ukazivao na raspodelu molarnih masa PPO-PDMS-a je iznosio 1,7. Nešto veća vrednost  $PDI$  je ukazivala na njegovu polidisperznost, što može biti posledica postojanja molekula različitih veličina i njihove nejednake raspodele, što se potvrđuje i uočavanjem ramena na GPC hromatogramu PPO-PDMS-a. Izračunata vrednost molarne mase srednje po brojnoj zastupljenosti PPO-PDMS-a pomoću GPC analize je bila u dobroj saglasnosti sa vrednošću koja je dobijena pomoću  $^1\text{H}$  NMR spektroskopije.

## 4.2. Optimizacija uslova sinteze poliuretanskih kopolimera

U cilju optimizacije uslova sinteze poliuretanskih kopolimera ispitan je uticaj vremena na prvu fazu reakcije poliadicije, kao i promena molskog odnosa  $\text{-NCO/-OH}$  grupa na postignutu molarnu masu i sastav SPU kopolimera.

Ispitivanje vremena prve faze reakcije poliadicije, koje je potrebno da bi se nagradio siloksanski pretpolimer sa završnim izocijanatnim grupama, je praćeno određivanjem izocijanatnog broja, odnosno određivanjem koncentracije  $\text{-NCO}$  grupa u reakcionoj smeši. Praćena je promena koncentracije  $\text{-NCO}$  grupa sa vremenom kako bi se odredio završetak prve faze reakcije, kao što je prikazano na Slici 4.5.



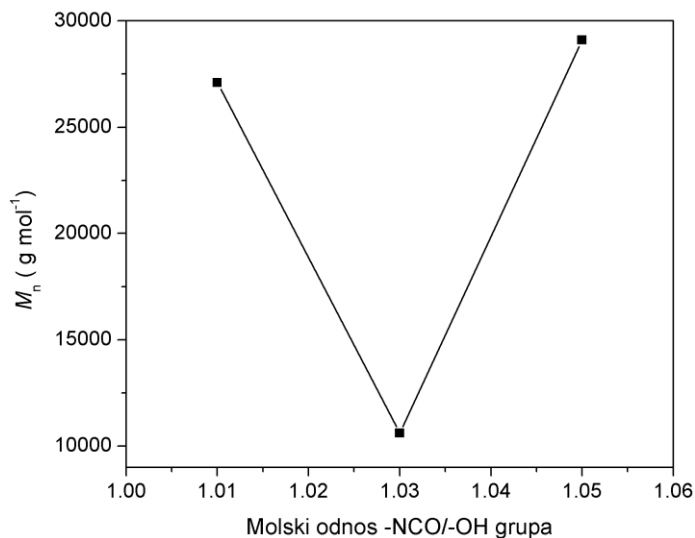
**Slika 4.5.** Praćenje toka prve faze reakcije poliadicije preko promene koncentracije izocijanatnih grupa sa vremenom.



Početna koncentracija –NCO grupa u reakcionoj smeši je iznosila 3,7 mas.%, dok je teorijska vrednost –NCO grupa na kraju prve faze reakcije poliadicije iznosila 2,2 mas.%, kada se dobija –NCO terminirani pretpolimer. Na osnovu titracije (ASTM metoda, Poglavlje 3.8.) je utvrđeno da je reakcija veoma brza i da se teorijska vrednost koncentracije –NCO grupa postiže nakon ~ 40 minuta.

Uticao promene molskog odnosa –NCO/–OH grupa na postignutu molarnu masu i sastav poliuretanskih kopolimera je ispitan pomoću GPC i  $^1\text{H}$  NMR analiza. Pokazano je da promena molskog odnosa –NCO/–OH grupa ima velikog uticaja na postizanje potrebnog stepena konverzije reakcije poliadicije i dobijanje odgovarajućih molarnih masa i sastava poliuretanskih kopolimera. Zavisnost molarne mase kopolimera od promene molskog odnosa –NCO/–OH grupa prikazana je na Slici 4.6., pri molskom odnosu PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a = 1 : 2 : 1. Sa Slike 4.6. se može videti da je sa porastom molskog odnosa –NCO/–OH grupa (od 1,01 do 1,05) dolazilo do povećanja molarnih masa sintetisanih poliuretanskih kopolimera (izuzetak kopolimer sa molskim odnosom –NCO/–OH grupa od 1,03). Višak izocijanatnih grupa je bio neophodan tokom sinteze da bi se dobili poliuretanski kopolimeri sa što većim molarnim masama, usled izvesnog gubitka –NCO grupa u toku sinteze zbog njihove hidrolize ili zbog mogućih nečistoća samog MDI reaktanta. Neophodan višak –NCO grupa u postupku sinteze poliuretana je bio u saglasnosti sa vrednostima molskog odnosa –NCO/–OH grupa koje su prikazane u literaturi, koje takođe potvrđuju da je višak MDI-a bio neophodan za postizanje većih molarnih masa a samim tim i boljih mehaničkih svojstava SPU-a<sup>191,192</sup>.

Sintetisani poliuretanski kopolimeri sa molskim odnosom PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a = 1 : 2 : 1, i molskim odnosom –NCO/–OH grupa jednakim ili manjim od 1,05, su imali molarne mase  $M_n$  ispod  $30000 \text{ g mol}^{-1}$ , i bili su viskozne želatinaste-tečne konzistencije. Pored toga, sintetisani su i poliuretanski kopolimeri sa molskim odnosom PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a = 1 : 4 : 3, pri molskom odnosu –NCO/–OH grupa od 1,05 i 1,1. Poliuretanski kopolimer sa molskim odnosom reaktanata PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a = 1 : 4 : 3, pri molskom odnosu –NCO/–OH grupa od 1,05 je imao tečnu konzistenciju, dok je pri molskom odnosu –NCO/–OH grupa od 1,1 imao molarnu masu od  $42700 \text{ g mol}^{-1}$  i čvrst i vlaknast oblik.



**Slika 4.6.** Zavisnost molarne mase poliuretanskih kopolimera sa promenom molskog odnosa –NCO/–OH grupa, pri molskom odnosu PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a = 1 : 2 : 1.

Na osnovu <sup>1</sup>H NMR spektara poliuretanskih kopolimera, sintetisanih sa različitim molskim odnosima, izračunati su maseni i molski udeli tvrdih i mekih segmenata. Način određivanja sadržaja masenih i molskih udela tvrdih i mekih segmenata prikazan je u Poglavlju 4.3.1. Maseni i molski udeli tvrdih segmenata optimizovanih poliuretanskih kopolimera su prikazani u Tabeli 4.1. <sup>1</sup>H NMR spektri poliuretanskih uzoraka sintetisanih u okviru optimizacije uslova sinteze prikazani su u Prilogu III.

Teorijski maseni udeli tvrdih segmenata koji su zadati sastavom reakcione smeše za uzorke PU-PPO10-1 i PU-PPO10-2 odnosno za uzorke PU-PPO25-1 i PU-PPO25-2 su iznosili 9,3 odnosno 23,6 mas.%. Teorijski molski udeli tvrdih segmenata koji su zadati sastavom reakcione smeše za uzorke PU-PPO10-1 i PU-PPO10-2 odnosno za uzorke PU-PPO25-1 i PU-PPO25-2 su iznosili 50,0 odnosno 75,0 mol.%. Koristeći <sup>1</sup>H NMR spektre dobijene su eksperimentalne vrednosti masenih odnosno molskih sadržaja tvrdih segmenata u iznosu od 5,7; 8,4; 15,1 i 23,2 mas.% odnosno 37,1; 47,0; 63,3 i 74,7 mol.% (Tabela 4.1.). Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata <sup>1</sup>H NMR analize može se zaključiti da je najbolja saglasnost između teorijskih i eksperimentalno dobijenih vrednosti masenih i molskih procenata tvrdih segmenata dobijena kod kopolimera PU-PPO25-2 sa molskim odnosom –NCO/–OH grupa od 1,1.

**Tabela 4.1.** Sastav reakcione smeše, teorijske i eksperimentalne vrednosti masenih i molskih sadržaja tvrdih segmenata kod poliuretanskih uzoraka sintetisanih pri različitim molskim odnosima.

Uzorak	Molski odnos <sup>a)</sup>	Molski odnos –NCO/–OH	TS mas.% <sup>b)</sup>	TS mas.% (NMR) <sup>c)</sup>	TS mol.% <sup>b)</sup>	TS mol.% (NMR) <sup>c)</sup>
PU-PPO10-1	1:2:1	1,01	9,3	5,7	50,0	37,1
PU-PPO10-2	1:2:1	1,03	9,3	8,4	50,0	47,0
PU-PPO25-1	1:4:3	1,05	23,6	15,1	75,0	63,3
PU-PPO25-2	1:4:3	1,1	23,6	23,2	75,0	74,7

a) molski odnos PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a;

b) zadat sastavom reakcione smeše;

c) određen <sup>1</sup>H NMR spektroskopijom;

Na osnovu rezultata GPC i <sup>1</sup>H NMR analiza prilikom optimizacije sinteze poliuretanskih uzoraka zaključeno je da je najbolji molski odnos –NCO/–OH grupa za sintezu serije SPU-a iznosio 1,1. Pored toga, eksperimentalni uslovi za sintezu poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita su bili: vreme prve faze reakcije 40 min, vreme druge faze reakcije 10 h, temperatura obe faze 80 °C, koncentracija reaktanata 15 mas.%, smeša rastvarača THF-a i DMAc-a u zapreminskom odnosu od 1/1 (v/v), i koncentracija katalizatora kalaj-oktoata 0,15 mol.% u odnosu na PPO-PDMS pretpolimer<sup>70,186</sup>.

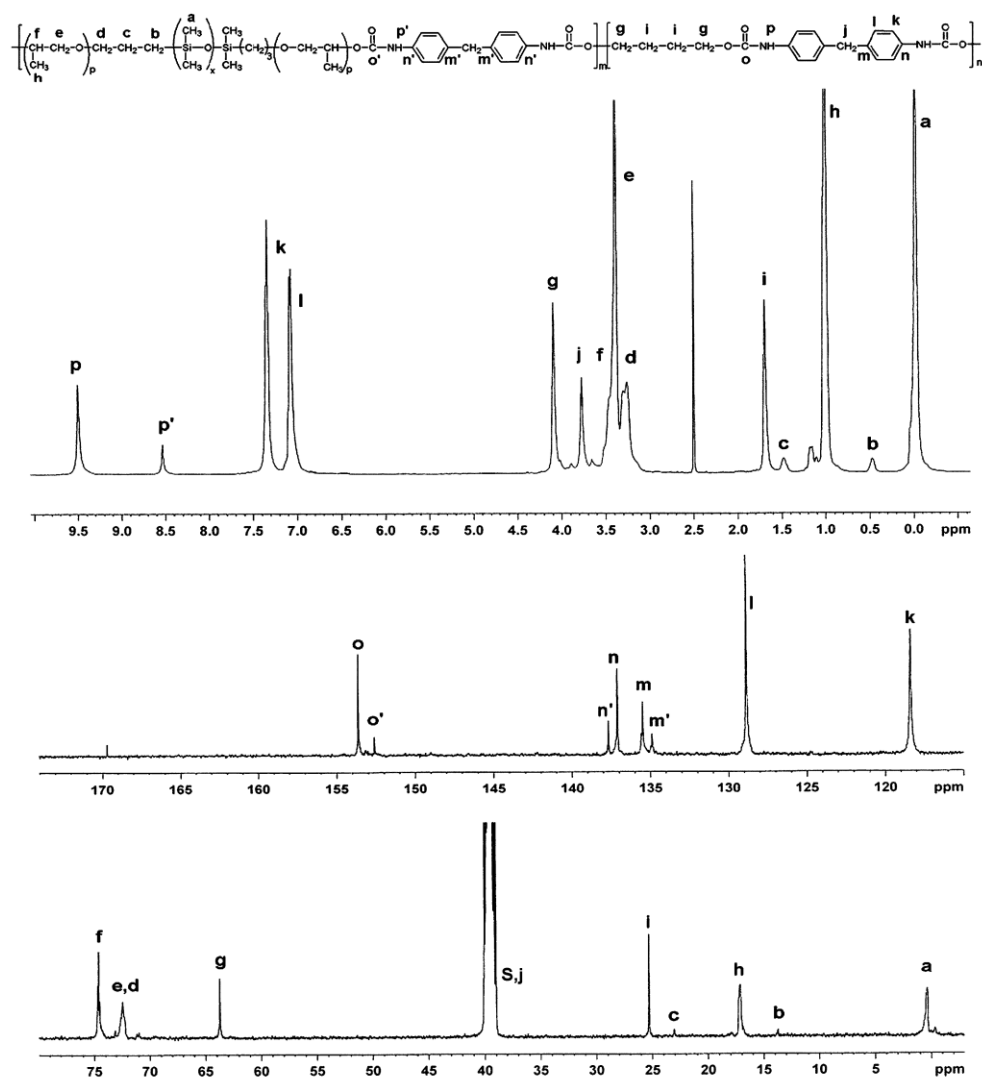
### 4.3. Karakterizacija segmentiranih poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita

#### 4.3.1. Ispitivanje strukture i sastava poliuretanskih kopolimera pomoću NMR spektroskopije

Struktura i sastav poliuretanskih kopolimera su ispitani i potvrđeni <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C i 2D NMR (COSY, HSQC i HMBC) spektroskopijom. <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektri, kao i struktura poliuretanskog kopolimera sa 40 mas.% tvrdih segmenata (PU-PPO40), su prikazani na Slici 4.7., dok su <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektri ostalih kopolimera dati u Prilogu III.

U <sup>1</sup>H NMR spektru PU-PPO40 kopolimera se javljaju signali na sledećim hemijskim pomeranjima: na  $\delta = 0,03$  ppm se nalaze protoni koji potiču od –SiCH<sub>3</sub> grupa; na  $\delta = 0,47$  ppm se nalazi signal koji potiče od metilenskih protona vezanih za silicijum; na  $\delta = 1,48$  i 1,69 ppm se nalaze signali od centralnih metilenskih protona *n*-propil grupe iz PDMS blokova i centralnih

metilenskih protona iz BD-a; na  $\delta = 4,09$  ppm se nalazi signal koji potiče od spoljašnjih metilenskih protona iz BD-a; na  $\delta = 1,00, 3,30$  i  $3,38$  ppm se nalaze signali koji potiču od metil odnosno metilenskih odnosno metinskih protona iz PPO grupa (signali na  $\delta = 3,30$  i  $3,38$  ppm su preklopljeni sa signalom koji potiče od protona iz vode koja je prisutna u  $d_6$ -DMSO-u); na  $\delta = 3,26$  ppm se nalazi signal koji potiče od spoljašnjih protona  $n$ -propil grupa unutar PDMS blokova; na  $\delta = 3,77$  ppm se nalazi signal koji potiče od unutrašnjih metilenskih protona iz MDI ostataka; na  $\delta = 7,08$  i  $7,34$  ppm se nalaze signali koji potiču od aromatičnih protona, dok se na  $\delta = 8,54$  i  $9,50$  ppm nalaze signali koji potiču od  $-NH$  protona iz uretanskih grupa unutar mekih odnosno tvrdih segmenata.



Slika 4.7.  $^1H$  i  $^{13}C$  NMR spektri poliuretanskog kopolimera, uzorak PU-PPO40.

Na osnovu  $^1\text{H}$  NMR spektara poliuretanskih kopolimera izračunati su molски i maseni udeli tvrdih i mekih segmenata, kao odnos integrala protona iz  $\text{SiCH}_3$  grupa (koje ulaze samo u sastav mekih segmenata) i zbira integrala protona iz  $\text{SiCH}_3$  grupa i spoljašnjih metilenskih protona iz ostataka BD-a (koji ulaze samo u sastav tvrdih segmenata)<sup>68,186</sup>. Sadržaj tvrdih i mekih segmenata izražen u molским i masenim udelima, izračunat je prema sledećim jednačinama:

$$x_{MS} = \frac{\frac{I(\text{SiCH}_3)}{6X_n + 6}}{\frac{I(\text{SiCH}_3)}{6X_n + 6} + \frac{I(\text{CH}_2)}{4}} \quad x_{TS} = 1 - x_{MS} \quad (14)$$

$$w_{MS} = \frac{x_{MS}M_{MS}}{x_{MS}M_{MS} + x_{TS}M_{TS}} \quad w_{TS} = 1 - w_{MS} \quad (15)$$

gde je:

$x_{MS}$  i  $x_{TS}$  – molски udeo mekih i tvrdih segmenata,

$w_{MS}$  i  $w_{TS}$  – maseni udeo mekih i tvrdih segmenata,

$M_{MS}$  – molarna masa osnovnog motiva mekog segmenta (MDI-PPO-PDMS),  $M_{MS} = 3310$  g mol<sup>-1</sup>,

$M_{TS}$  – molarna masa osnovnog motiva tvrdog segmenta (MDI-BD),  $M_{TS} = 340$  g mol<sup>-1</sup>,

$X_n = 11,9$  srednji stepen polimerizovanja po brojnoj zastupljenosti PDMS bloka.

Maseni i molски udeli tvrdih segmenata sintetisanih poliuretanskih kopolimera su prikazani u Tabeli 4.2. Teorijski maseni i molски udeli tvrdih segmenata koji su zadati sastavom reakcione smeše su bili u granicama od 9,3 do 58,9 mas.%, odnosno od 50,0 do 93,3 mol.%. Na osnovu  $^1\text{H}$  NMR analize sadržaj tvrdih segmenata je iznosio od 11,0 do 60,3 mas.% odnosno od 54,5 do 93,7 mol.%. Dobijeni rezultati pokazuju da je ostvarena relativno dobra saglasnost između teorijski zadatih i eksperimentalno dobijenih vrednosti masenih i molских % tvrdih segmenata kod uzoraka serije SPU-a.  $^1\text{H}$  NMR analiza je pokazala da je na ovaj način sinteze moguće dobiti željeni sastav poliuretanskih kopolimera, koji je unapred definisan zadatim sastavom reakcione smeše. Najveće odstupanje između teorijskih i eksperimentalnih vrednosti masenih sadržaja tvrdih segmenata se uočava kod kopolimera sa 10, 20 i 30 mas.%. Razlog za nešto veće odstupanje od teorijskih vrednosti (u rasponu od 13,4 do 23,1%) kod kopolimera sa manjim sadržajem tvrdih segmenata, može biti u manjem stepenu konverzije tokom druge faze poliadicije. Zaključuje se da je za postizanje boljeg slaganja teorijskih i eksperimentalnih

vrednosti sadržaja tvrdih i mekih segmenata potrebno produžiti vreme druge faze reakcije kod kopolimera sa manjim sadržajem tvrdih segmenata.

**Tabela 4.2.** Sastav reakcione smeše, teorijske i eksperimentalne vrednosti masenih i molskih sadržaja tvrdih segmenata kao i dužina tvrdih segmenata ( $L_n(\text{TS})$ ) uzoraka SPU-a.

Uzorak	Molski odnos <sup>a)</sup>	TS mas.% <sup>b)</sup>	TS mas.% (NMR) <sup>c)</sup>	TS mol.% <sup>b)</sup>	TS mol.% (NMR) <sup>c)</sup>	$L_n(\text{TS})^b)$	$L_n(\text{TS})^d)$
PU-PPO10	1:2:1	9,3	11,0	50,0	54,5	1	1,5
PU-PPO20	1:3:2	17,3	21,3	66,7	72,5	2	1,5
PU-PPO30	1:5:4	29,1	33,0	80,0	82,8	4	2,2
PU-PPO40	1:7:6	38,7	38,5	85,7	85,9	6	3,2
PU-PPO50	1:11:10	51,0	50,9	90,9	91,0	10	3,3
PU-PPO60	1:15:14	58,9	60,3	93,3	93,7	14	3,8

a) molski odnos PPO-PDMS-a : MDI-a : BD-a;

b) zadat sastavom reakcione smeše;

c) određen  $^1\text{H}$  NMR spektroskopijom;

d) određena uz pomoć kvantitativne  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopije;

U  $^{13}\text{C}$  NMR spektru kopolimera PU-PPO40 (Slika 4.7.) se javljaju signali na sledećim hemijskim pomeranjima: na  $\delta = 0,3$  ppm se nalaze ugljenikovi atomi koji potiču od  $-\text{SiCH}_3$  grupa; na  $\delta = 13,7$ ,  $23,1$  i  $72,5$  ppm se nalaze signali koji potiču od metilenskih ugljenikovitih atoma iz *n*-propil grupa vezanih za atom silicijuma iz PDMS blokova; na  $\delta = 25,3$  i  $63,7$  ppm se nalaze signali koji potiču od spoljašnjih i centralnih metilenskih ugljenikovitih atoma iz BD-a; na  $\delta = 17,1$ ,  $73,1$  i  $74,6$  ppm se nalaze signali koji potiču od metil odnosno metilenskih odnosno metinskih ugljenikovitih atoma iz PPO grupa; na  $\delta = 39,9$  ppm se nalazi signal koji potiče od unutrašnjih metilenskih protona iz MDI ostataka preklapljen sa signalom koji potiče od rastvarača  $d_6$ -DMSO-a; na  $\delta = 118,4$  i  $128,9$  ppm se nalaze signali koji potiču od aromatičnih ugljenikovitih atoma; na  $\delta = 152,6$  i  $153,7$  ppm se nalaze signali koji potiču od ugljenikovitih atoma iz uretanskih grupa mekih odnosno tvrdih segmenata. Signali na  $\delta = 152,6$  i  $153,7$  ppm ukazuju da uretanske grupe,  $-\text{NHCOO}-$ , mogu biti podjednako formirane kako reakcijom između MDI-a i PPO-PDMS prepolimera, tako i reakcijom između MDI-a i BD-a. Pored toga, u  $^{13}\text{C}$  NMR spektrima poliuretanskih kopolimera se uočava da su preostala dva signala aromatičnih ugljenikovitih atoma podeljena i da daju po dva različita signala na  $\delta = 134,9$  i  $135,5$  ppm i na  $\delta =$

137,1 i 137,7 ppm. Ovo nastaje zbog činjenice da se MDI ugrađuje i u meke i u tvrde segmente, pa samim tim ima i različito hemijsko okruženje koje utiče na hemijsko pomeranje i položaj ovih signala.

NMR analiza je pokazala da je sinteza poliuretanskih kopolimera bila uspešna i da je iz kvantitativnih  $^{13}\text{C}$  NMR spektara moguće odrediti dužinu tvrdih segmenata, samim tim i potpunije sagledati mikrostrukturu. Dužina tvrdih segmenata u kopolimernim lancima je definisana kao broj ponavljajućih  $(\text{MDI-BD})_n$  jedinica ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) i označena je sa  $L_n(\text{TS})$ . Teorijske i eksperimentalne vrednosti  $L_n(\text{TS})$  kod uzoraka SPU-a su prikazane u Tabeli 4.2.

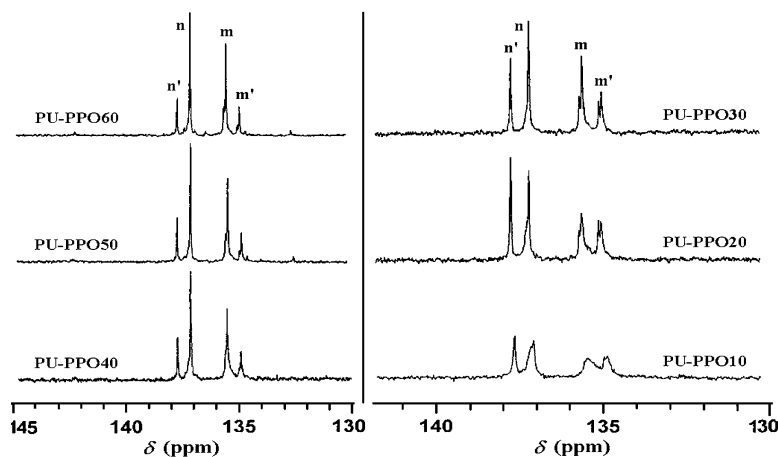
Iz kvantitativnih  $^{13}\text{C}$  NMR spektara uzoraka SPU-a, prikazanih na Slici 4.8., se može videti da su signali aromatičnih ugljenikovih atoma iz MDI-a podeljeni i da daju po dva signala ( $\mathbf{m}'$  i  $\mathbf{m}$  na  $\delta = 134,9$  i  $135,5$  ppm kao i  $\mathbf{n}$  i  $\mathbf{n}'$  na  $\delta = 137,1$  i  $137,7$  ppm). Ovo nastaje pre svega zbog postojanja dve vrste hemijskih veza između MDI-a i BD-a, kao i MDI-a i PPO-PDMS-a<sup>68,69</sup>. Vrednosti  $L_n(\text{TS})$  su izračunate na osnovu odnosa integrala signala aromatičnih ugljenikovih atoma iz MDI-a koji su vezani za BD ( $\mathbf{m}$ ) i signala aromatičnih ugljenikovih atoma iz MDI-a koji su vezani za PPO-PDMS ( $\mathbf{m}'$ ). Vrednosti  $L_n(\text{TS})$  su dobijene korišćenjem sledeće jednačine:

$$L_n(\text{TS}) = I(\mathbf{m}) / I(\mathbf{m}') \quad (16)$$

gde je:

$I(\mathbf{m})$  – integral signala aromatičnih ugljenikovih atoma iz MDI-a u tvrdom segmentu,

$I(\mathbf{m}')$  – integral signala aromatičnih ugljenikovih atoma iz MDI-a u mekom segmentu.



**Slika 4.8.** Poređenje uvećanog aromatičnog regiona kvantitativnih  $^{13}\text{C}$  NMR spektara uzoraka SPU-a (neprotovani ugljenikovi atomi).

Izračunate vrednosti  $L_n(\text{TS})$  su se kretale od 1,5 do 3,8, dok su sastavom reakcione smeše vrednosti  $L_n(\text{TS})$  bile zadate u granicama od 1 do 14 (Tabela 4.2.). Vrednosti  $L_n(\text{TS})$  kod uzoraka SPU-a su se blago povećavale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Vrednosti  $L_n(\text{TS})$  kod uzoraka SPU-a su zavisile od molskog odnosa reaktanata koji se koristio u reakciji, kao i od stepena odigranosti reakcije. Iz Tabele 4.2. se može videti da se zadate vrednosti  $L_n(\text{TS})$  ne postižu, a razlog za to može biti u polidisperznosti polaznog PPO-PDMS pretpolimera, kao i nastanak polidisperznog NCO-terminiranog pretpolimera nakon prve faze poliadicije<sup>69</sup>. Ovi navedeni faktori utiču da se ne postigne odgovarajuća vrednost  $L_n(\text{TS})$  a samim tim se omogućava i povećanje polidisperznosti tvrdih segmenata u poliuretanskim kopolimerima.

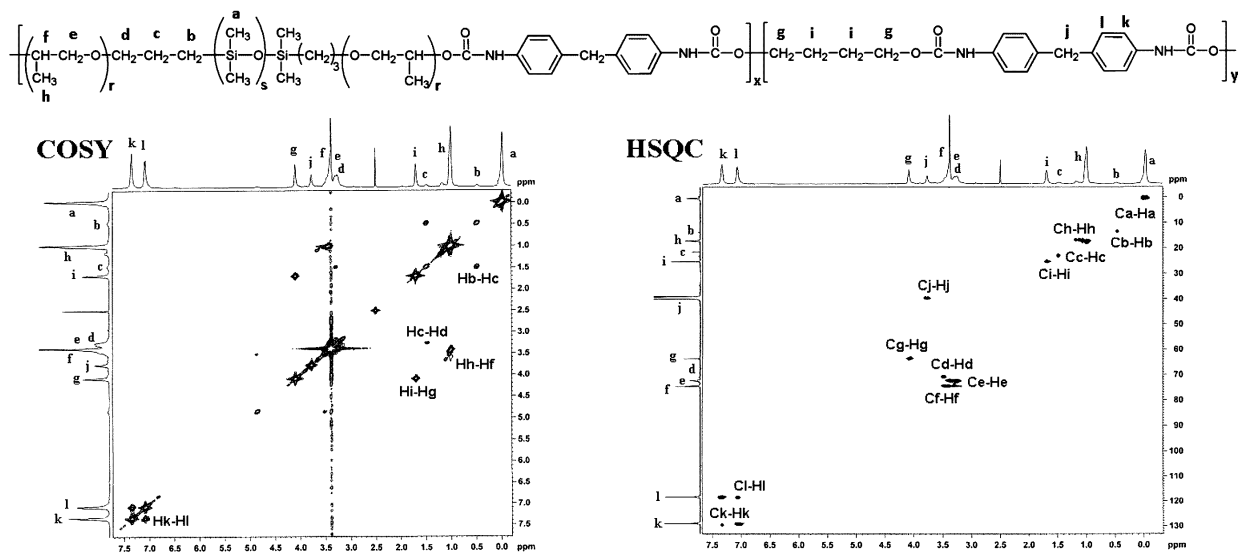
Detaljnija struktura sintetisanih multiblok SPU kopolimera je ispitana i potvrđena primenom 2D NMR korelacionih tehnika. 2D NMR spektri (COSY, HSQC i HMBC) kao i asignacija svih  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  atoma i njihove međusobne korelacije, na uzorku PU-PPO40, su prikazani na Slikama 4.9. i 4.10. 2D NMR spektri su korišćeni da bi se identifikovala i bliže odredila hemijska pomeranja slabo vidljivih/preklopljenih protona (kao što su *f*, *e* i *d*) u  $^1\text{H}$  NMR spektrima. Pored toga, korelacije svih protona i ugljenikovih atoma koji pripadaju aromatičnoj strukturi, uretanski ugljenikovi atomi i protoni iz tvrdih i mekih segmenata su bliže određeni i identifikovani pomoću COSY, HSQC i HMBC spektara.

U COSY spektru (Slika 4.9.) mogu se jasno videti korelacije između susednih protona, kao što su Hb-Hc, Hc-Hd i Hh-Hf. Pored toga, u COSY spektru se još uočavaju korelacije protona unutar BD-a (Hi-Hg) i korelacije susednih aromatičnih protona iz MDI-a (Hk-Hl).

U  $^1\text{H}$  NMR spektru na Slici 4.7. se jasno uočava da su protoni koji potiču od metinskih i metilenskih grupa (*f* i *e* signali) iz PPO blokova i terminalni metilenski protoni iz *n*-propil grupa (*d* signal) iz PPO-PDMS pretpolimera preklopljeni, i da imaju slično hemijsko pomeranje između 3,2 i 3,5 ppm. Ovi preklopljeni protoni su razdvojeni i identifikovani u HSQC spektru. Prema HSQC spektru, metilenski i metinski protoni iz PPO ostataka su locirani na  $\delta = 3,39$  ppm odnosno 3,43 ppm, dok su terminalni metilenski protoni iz *n*-propil grupa PPO-PDMS segmenata locirani na  $\delta = 3,28$  ppm. Pored ovih, sve druge korelacije između povezanih protona i ugljenika su takođe naznačene i vidljive u HSQC spektru, na Slici 4.9. Korelacije između ugljenikovih atoma i protona iz metil i metilenskih grupa iz PDMS blokova su označene sa Ca-Ha odnosno Cb-Hb. Korelacije centralnih metilenskih ugljenikovih atoma i protona unutar *n*-propil grupa vezanih za PDMS blok su označene sa Cc-Hc. Korelacije metil protona i



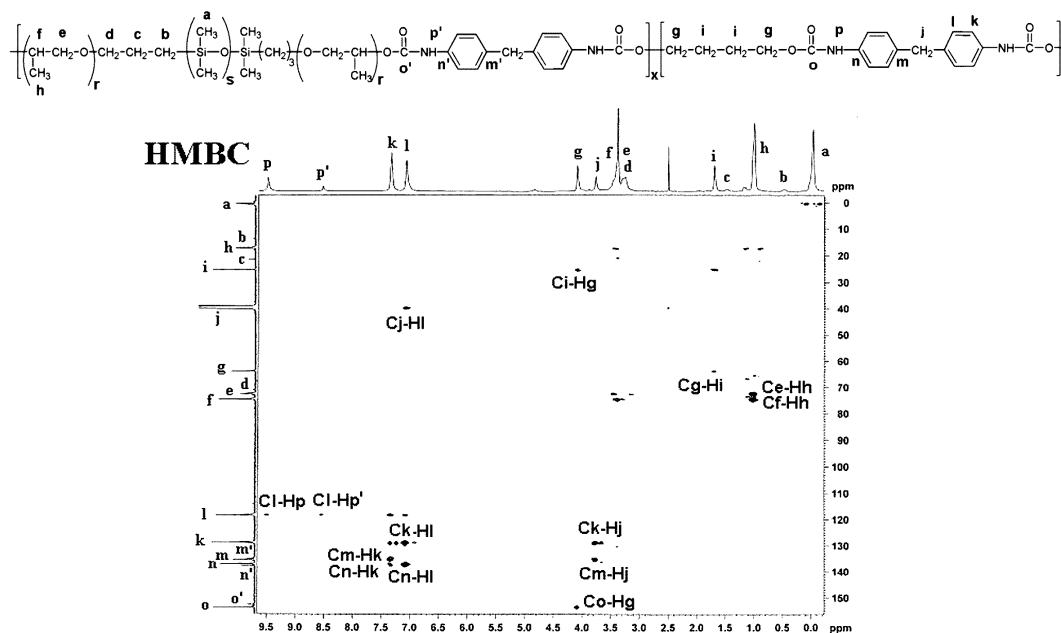
ugljenikovih atoma unutar PPO-a su označene sa Ch-Hh. Pored toga, korelacije između centralnih i terminalnih ugljenikovih atoma i protona metilenskih grupa unutar BD-a su označene sa Ci-Hi odnosno Cg-Hg, dok su korelacije ugljenikovih atoma i protona unutar aromatičnih prstenova i centralnih metilenskih grupa unutar MDI-a označene sa Cl-Hl, Ck-Hk i Cj-Hj.



**Slika 4.9.** 2D NMR spektri (COSY i HSQC) poliuretanskog kopolimera, uzorak PU-PPO40.

Na osnovu HMBC spektra (Slika 4.10.) identifikovani su uretanski –NH protoni iz tvrdih i mekih segmenata pomoću Cl-Hp i Cl-Hp' korelacija (signali označeni sa ' se odnose na vodonikove atome i ugljenikove atome iz mekih segmenata), što ukazuje da se MDI ostaci ugrađuju i u tvrde i u meke segmente kod sintetisanih kopolimera. Signal uretanskih –NH protona iz tvrdih segmenata se uočava na  $\delta = 9,50$  ppm, dok se signal uretanskog –NH protona iz mekih segmenata uočava na  $\delta = 8,54$  ppm-a. Uretanski ugljenikovi atomi iz tvrdih segmenata se uočavaju na  $\delta = 153,65$  ppm i pokazuju korelaciju Co-Hg. Shodno tome, uretanski ugljenikov atom koji je vezan za PPO-PDMS segmente se nalazi na  $\delta = 152,61$  ppm-a. Ovim je potvrđeno da se uretanska –NHCOO– veza može podjednako formirati u reakciji između MDI-a i BD-a kao i između MDI-a i PPO-PDMS-a. U HMBC spektru se uočavaju i naznačene su i druge korelacije između višestruko udaljenih hetero jezgara atoma vodonika i atoma ugljenika. Korelacije koje postoje između metilenskih i metil ugljenikovih atoma i atoma vodonika iz metil grupa unutar PPO blokova su označene sa Ce-Hh i Cf-Hh. Korelacije između centralnih i terminalnih ugljenikovih atoma i atoma vodonika unutar BD-a su označene sa Cg-Hi odnosno sa Ci-Hg. Pored ovih korelacija, uočavaju se još i korelacije između udaljenih ugljenikovih atoma i protona

unutar aromatičnih prstenova iz MDI-a koje su na Slici 4.10. označene kao Ck-Hj, Ck-Hl, Cm-Hj, Cm-Hk, Cn-Hl, Cn-Hk i Cj-Hl signali.

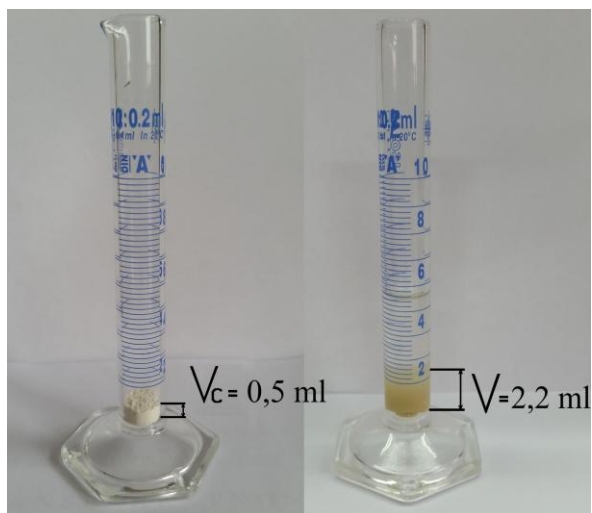
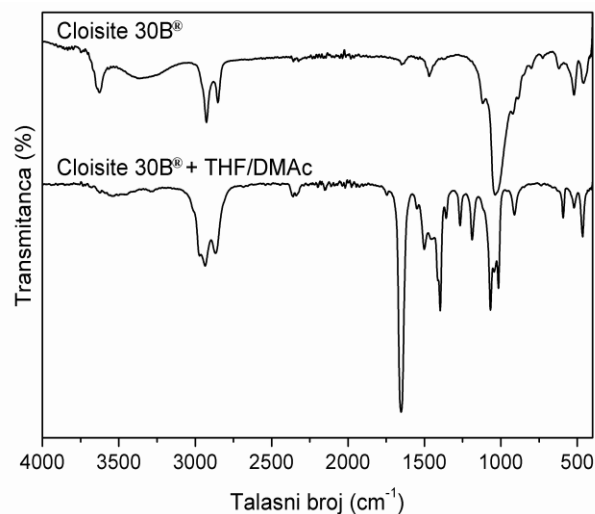


**Slika 4.10.** 2D NMR spektar (HMBC) poliuretanskog kopolimera, uzorak PU-PPO40.

#### 4.3.2. FTIR spektroskopija i određivanje stepena fazne separacije sintetisanih poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita

ATR-FTIR spektroskopija je korišćena za određivanje strukture organomodifikovane gline Cloisite 30B<sup>®</sup>, koja je korišćena u ovom radu kao nanopunioc, a zatim i za određivanje strukture sintetisanih SPU-a i SPUNC-a. Na Slici 4.11. a) su prikazani ATR-FTIR spektri čiste praškaste gline Cloisite 30B<sup>®</sup> i gline koja je dispergovana u smeši rastvarača THF/DMAc (1/1, v/v). Na Slici 4.11. b) su prikazane fotografije praha gline i disperzije gline u smeši rastvarača THF/DMAc-a, nakon 24 časa bubrenja. U FTIR spektru praškaste gline uočavaju se sledeće karakteristične trake: 3630 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  OH<sub>slobodna</sub>), 3360 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  OH<sub>vodonično vezana</sub>), 2935 i 2860 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{asim}$  i  $\nu_{sim}$  C-H), 1460 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{asim}$  C-H i  $\delta$  O-H), 1040 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  Si-O-Si), 520 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  Si-O-Al) i na 460 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  Si-O-Si). U FTIR spektru gline dispergovane u smeši rastvarača THF/DMAc-a uočavaju se sledeće karakteristične trake: 3520 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  OH<sub>vodonično vezana</sub>), 2940 i 2870 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{asim}$  i  $\nu_{sim}$  C-H), 1650 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O), 1500 i 1265 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-N +  $\nu$  N-H), 1395 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{sim}$  C-H), 1015 i 1070 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  Si-O-Si i  $\nu$  C-O-C), 910 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  O-H od deformacija Al-O-Al aluminata), 590 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  C-C), 520 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  Si-O-Al) i na 460 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  Si-O-Si). Na osnovu Slike 4.11. b) zaključuje se

da glina efikasno bubri u ovoj smeši rastvarača i da se molekuli rastvarača ugrađuju unutar alumosilikatnih slojeva gline. Stepenn bubrenja gline Cloisite 30B<sup>®</sup> iznosi  $S = 3,4$  (postupak bubrenja opisan u Poglavlju 3.9.) i on takođe ukazuje na veoma efikasno bubrenje gline u izabranoj smeši rastvarača<sup>188</sup>.

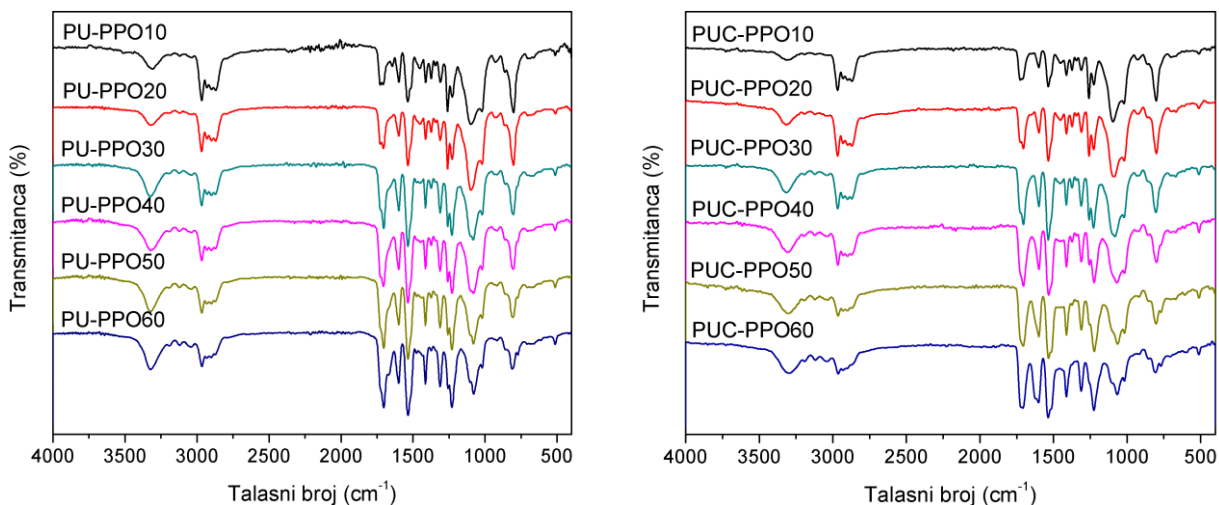


a)

b)

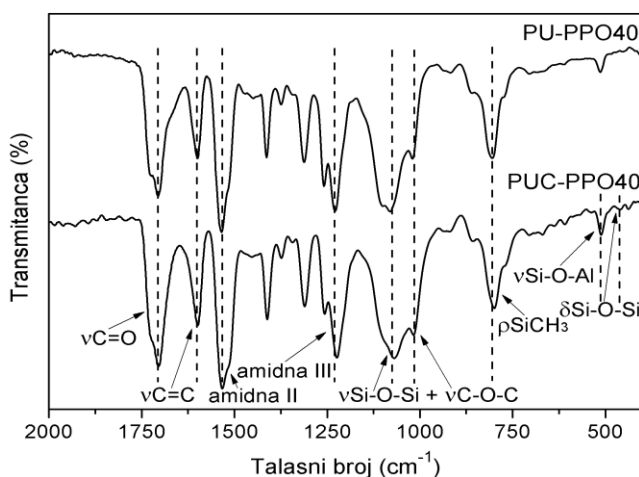
**Slika 4.11.** a) ATR-FTIR spektri praša gline Cloisite 30B<sup>®</sup> i gline dispergovane u smeši rastvarača THF/DMAc-a i b) fotografije praša gline Cloisite 30B<sup>®</sup> i disperzije gline u smeši rastvarača THF/DMAc-a (1/1, v/v), nakon 24 časa bubrenja.

Struktura sintetisanih SPU-a i SPUNC-a je takođe ispitana i potvrđena ATR-FTIR spektroskopijom. ATR-FTIR spektri uzoraka SPU-a i SPUNC-a su prikazani na Slici 4.12. a) odnosno 4.12. b), dok je određeni deo ATR-FTIR spektra (od 400 do 2000  $\text{cm}^{-1}$ ) za PU-PPO40 i PUC-PPO40 uzorke, sa obeleženim trakama prikazan na Slici 4.13. Karakteristične trake koje se pojavljuju u spektima SPU-a i SPUNC-a su: 3320  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-H), 2965 i 2900  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asim}}$  i  $\nu_{\text{sim}}$  C-H), 1705  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O), 1535 i 1230  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-N +  $\nu$  N-H, tj. amidna traka II i amidna traka III), 1020 i 1080  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  Si-O-Si i  $\nu$  C-O-C), 1415 i 1600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=C aromatične) i 805  $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho$  C-H iz Si-CH<sub>3</sub>). U ATR-FTIR spektrima obe serije uzoraka se ne uočavaju valencione trake na 2270  $\text{cm}^{-1}$ , koje potiču od neizreagovanih izocijanatnih grupa ( $\nu$  NCO), što ukazuje na potpunu konverziju i odsustvo zaostalih -NCO grupa u poliuretanskim lancima.



**Slika 4.12.** ATR-FTIR spektri sintetisanih a) SPU-a i b) SPUNC-a.

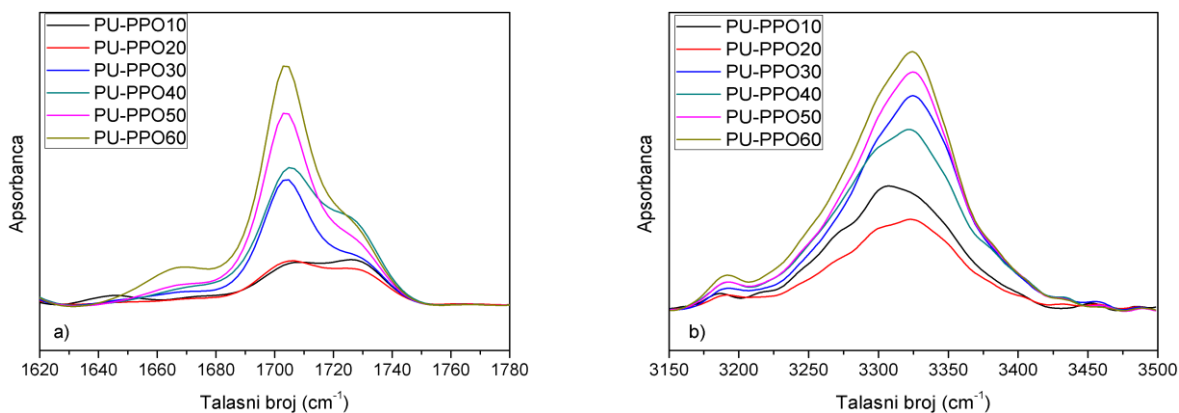
Pored ovih traka, u ATR-FTIR spektrima uzoraka SPUNC-a se još uočavaju i veoma slabe trake na  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Si-O-Al) i  $460\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  Si-O-Si), koje prevashodno potiču od dodatka nanočestica gline, što se najbolje uočava na Slici 4.13.



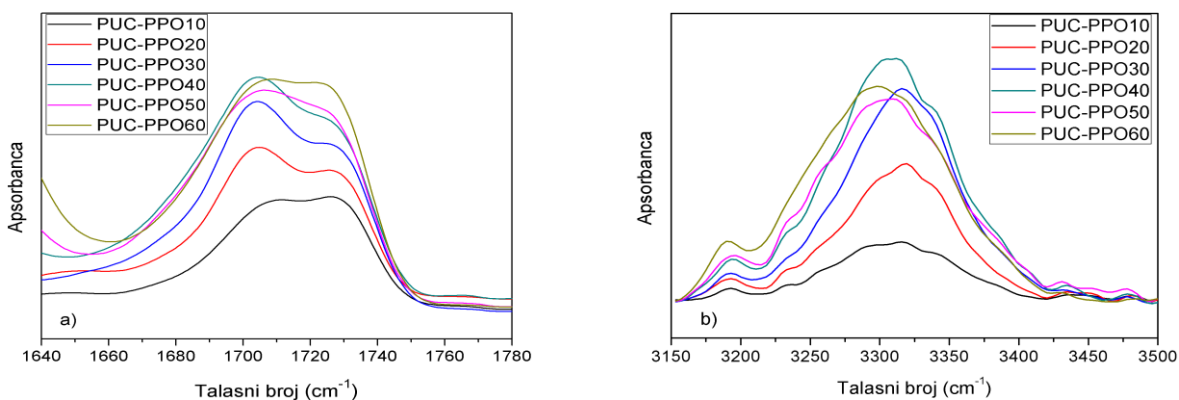
**Slika 4.13.** ATR-FTIR spektri uzoraka PU-PPO40 i PUC-PPO40, od 400 do  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

FTIR spektroskopija se takođe može koristiti za određivanje stepena fazne separacije i stepena vodoničnog vezivanja kod segmentiranih poliuretanskih kopolimera<sup>193-195,69</sup>. Poznato je da uretanska  $-\text{NH}$  grupa ima ulogu donora a uretanska  $\text{C}=\text{O}$  grupa ulogu akceptora elektrona, pri čemu mogu nastati jake inter- i intra- vodonične veze između polimernih lanaca i unutar tvrdih segmenata, a koje mogu da doprinesu većoj stabilnosti, izdržljivosti i elastičnosti SPU-a i SPUNC-a<sup>141</sup>.

Promena sadržaja tvrdih segmenata kod uzoraka SPU-a i SPUNC-a je imala uticaja na formiranje vodoničnih veza, pa su shodno tome karbonilni i amino regioni u ATR-FTIR spektima detaljno ispitani. Karbonilni (od 1620-1640 do 1780  $\text{cm}^{-1}$ ) i amino (od 3150 do 3500  $\text{cm}^{-1}$ ) regioni ATR-FTIR spektara kod SPU-a i SPUNC-a su prikazani na Slikama 4.14. i 4.15.



**Slika 4.14.** ATR-FTIR spektri uzoraka SPU-a a) karbonilnog C=O regiona od 1620 do 1780  $\text{cm}^{-1}$  i b) amino -NH regiona od 3150 do 3500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Slika 4.15.** ATR-FTIR spektri uzoraka SPUNC-a a) karbonilnog C=O regiona od 1640 do 1780  $\text{cm}^{-1}$  i b) amino -NH regiona od 3150 do 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

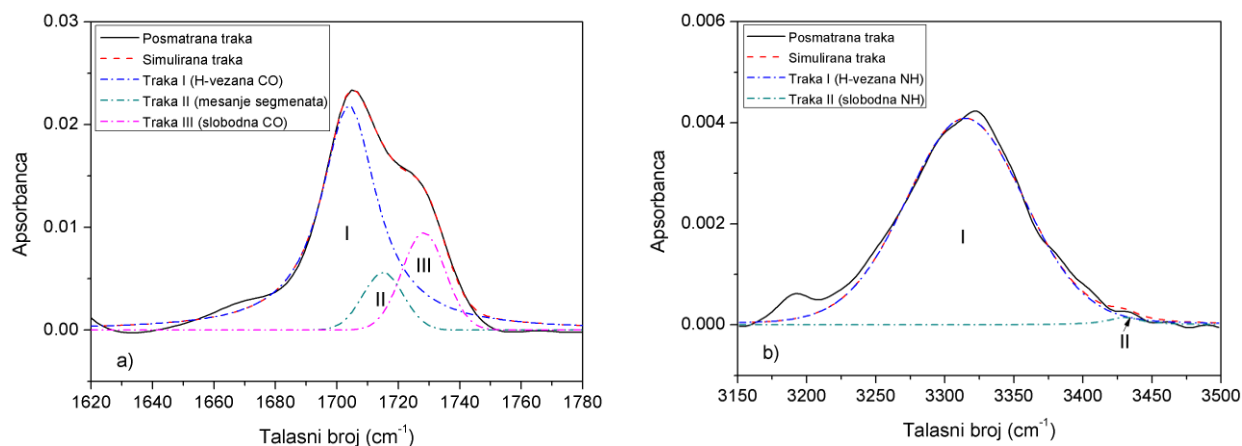
Kao što je prikazano na Slikama 4.14. i 4.15., intenziteti karbonilnih i amino pikova, koji proporcionalno odgovaraju prisutnim vodoničnim vezama između tih grupa, se generalno povećavaju sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Stoga se može zaključiti da se u oba slučaja, i kod SPU-a i SPUNC-a, stepen fazne separacije povećava sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata.

Gausova dekonvolucija karbonilnog (C=O) regiona kod sintetisanih SPU-a i SPUNC-a je pokazala postojanje tri različita apsorpciona pika, koji potiču od: vodonično vezanih uretanskih

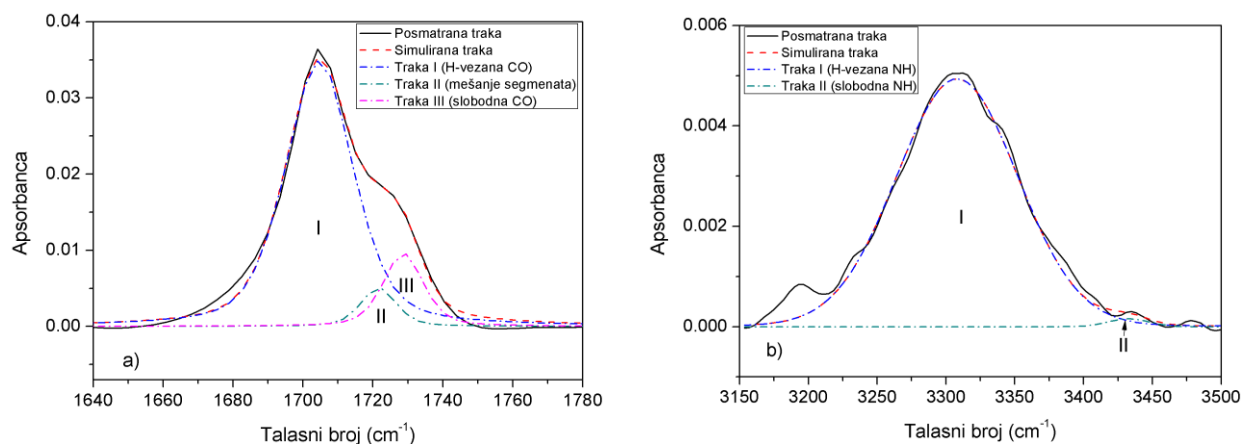
karbonilnih grupa na  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ , vodonično vezanih uretanskih karbonilnih grupa u neuređenim domenima na  $\sim 1715$  odnosno  $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$  (kod uzoraka SPU-a odnosno uzoraka SPUNC-a), i slobodnih uretanskih karbonilnih grupa na  $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ . Slično tome, i u  $-\text{NH}$  regionu su uočeni različiti pikovi koji potiču od vodonično vezanih amino grupa na  $\sim 3310\text{ cm}^{-1}$  i slobodnih amino grupa na  $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ <sup>69</sup>. Dekonvolucija ovih regiona kod uzoraka sa 40 mas.% tvrdih segmenata (PU-PPO40 i PUC-PPO40) je prikazana na Slikama 4.16. i 4.17. Dekonvolucija ovih regiona kod ostalih uzoraka je prikazana u Prilogu IV. Gausova dekonvoluciona tehnika ovih regiona je omogućila određivanje položaja i površina ovih pikova kod SPU-a SPUNC-a. Rezultati dekonvolucije su prikazani u Tabelama 4.3. i 4.4., dok je promena vrednosti frakcija vodonično vezanih i slobodnih C=O i  $-\text{NH}$  grupa u zavisnosti od sadržaja tvrdih segmenata prikazana na Slici 4.18. Gausova dekonvoluciona tehnika je urađena pomoću PeakFit programa i pokazala je dobro slaganje između posmatrane i simulirane trake. Fitovana standardna greška se kretala u opsegu od 0,15 do 0,38%, dok je  $r^2 > 99,3\%$ .

U oba slučaja, i kod SPU-a i SPUNC-a, dekonvolucija je potvrdila da je frakcija vodonično vezanih  $-\text{NH}$  grupa bila izrazito zastupljenija u poređenju sa frakcijom slobodnih  $-\text{NH}$  grupa. Frakcija vodonično vezanih  $-\text{NH}$  grupa se kretala od 96,9 do 100% kod uzoraka SPU-a, dok je zastupljenost iste frakcije kod uzoraka SPUNC-a bila još viša i kretala se od 97,5 do 100%. Takav trend ukazuje da sa dodatkom nanočestica gline dolazi do nešto većeg stepena vodoničnog vezivanja u strukturi tvrdih segmenata usled mogućih formiranja dodatnih vodoničnih veza između polimernih lanaca i organomodifikovane gline. Pored toga, zastupljenost slobodnih uretanskih  $-\text{NH}$  grupa, koje se javljaju na  $3430\text{ cm}^{-1}$ , se smanjivala sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata i kod SPU-a i kod SPUNC-a.

U Tabelama 4.3. i 4.4. se uočava da se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata povećava zastupljenost frakcije vodonično vezanih C=O grupa (Traka I), dok se zastupljenost frakcija slobodnih C=O grupa smanjivala (Traka III). Istovremeno, frakcija neuređenih C=O grupa u tvrdim domenima se smanjivala sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata (Traka II).



**Slika 4.16.** Dekonvolucija regiona a) karbonilnih i b) amino grupa, kod uzorka PU-PPO40.



**Slika 4.17.** Dekonvolucija regiona a) karbonilnih i b) amino grupa, kod uzorka PUC-PPO40.

Trake C=O grupa kod sintetisanih SPUNC-a (Slika 4.15. a)) su znatno šire i pomerenе ka nešto nižim vrednostima talasnog broja, što ukazuje na veći stepen vodoničnog vezivanja karbonilnih grupa tj. veći stepen zastupljenosti frakcije vodonično vezanih C=O grupa (Slika 4.17. a) i Tabela 4.4.). Ovo potvrđuje da karbonilne grupe unutar uretanske veze grade dodatne vodonične veze sa hidroksilnim ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) grupama, koje su prisutne u strukturi organskog modifikatora gline kod uzorka SPUNC-a. Pored toga, odsustvo  $\nu \text{OH}_{\text{slobodna}}$  trake na  $3630 \text{ cm}^{-1}$  u FTIR spektrima SPUNC-a takođe ukazuje da je došlo do hemijske reakcije između  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  grupa i izocijanatnih grupa unutar MDI-a ili na krajevima prepolimernog lanca<sup>173,174,196,197</sup>.

Procenat vodonično vezanih C=O grupa se kretao u opsegu od 51,0 do 87,7% kod SPU-a, dok se kod SPUNC-a kretao u opsegu od 54,0 do 90,1%. Procenat slobodnih C=O grupa se kretao u opsegu od 31,0 do 8,6% kod SPU-a, dok se kod SPUNC-a kretao u opsegu od 29,0 do 5,8% i smanjivao se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod obe serije uzoraka. Na osnovu

dobijenih vrednosti zaključuje se da je veća zastupljenost vodonično vezanih C=O grupa kod SPUNC-a, dok je zastupljenost slobodnih C=O grupa bila veća kod SPU-a.

**Tabela 4.3.** Rezultati dekonvolucije karbonilnih i amino regiona u ATR-FTIR spektrima sintetisanih SPU-a.

Uzorak	% Površine					HI <sup>a)</sup>
	C=O <sub>uretan</sub>	C=O	C=O <sub>uretan</sub>	-NH <sub>uretan</sub>	-NH <sub>uretan</sub>	
	H-vezana 1700 cm <sup>-1</sup>	neuređena 1715 cm <sup>-1</sup>	slobodna 1730 cm <sup>-1</sup>	H-vezana 3310 cm <sup>-1</sup>	slobodna 3430 cm <sup>-1</sup>	
PU-PPO10	51,0	17,0	31,0	96,9	3,1	1,06
PU-PPO20	54,5	16,5	28,0	98,0	2,0	1,23
PU-PPO30	70,8	13,8	15,3	98,4	1,6	2,43
PU-PPO40	72,7	9,7	17,4	98,6	1,4	2,68
PU-PPO50	83,1	6,0	10,9	98,9	1,1	4,92
PU-PPO60	87,7	3,6	8,6	100,0	0,0	7,19

$$a) \text{ HI} = (\text{C=O}_{\text{H-vezana (uretan)}}) / (\text{C=O}_{\text{slobodna (uretan)}} + \text{C=O}_{\text{neuređena (uretan)}})$$

**Tabela 4.4.** Rezultati dekonvolucije karbonilnih i amino regiona u ATR-FTIR spektrima sintetisanih SPUNC-a.

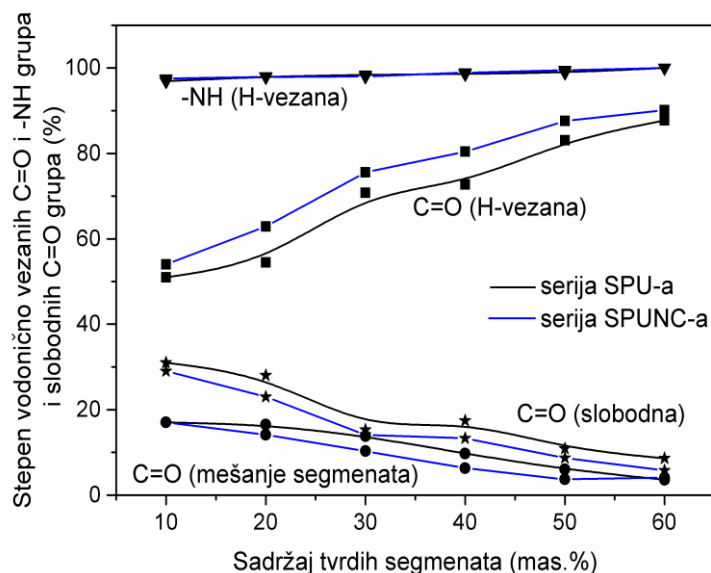
Uzorak	% Površine					HI <sup>a)</sup>
	C=O <sub>uretan</sub>	C=O	C=O <sub>uretan</sub>	-NH <sub>uretan</sub>	-NH <sub>uretan</sub>	
	H-vezana 1700 cm <sup>-1</sup>	neuređena 1720 cm <sup>-1</sup>	slobodna 1730 cm <sup>-1</sup>	H-vezana 3310 cm <sup>-1</sup>	slobodna 3430 cm <sup>-1</sup>	
PUC-PPO10	54,0	17,0	29,0	97,5	2,5	1,17
PUC-PPO20	62,9	14,1	23,0	97,9	2,1	1,70
PUC-PPO30	75,6	10,3	14,1	98,0	2,0	3,10
PUC-PPO40	80,4	6,3	13,3	98,9	1,1	4,10
PUC-PPO50	87,6	3,7	8,7	99,5	0,5	7,07
PUC-PPO60	90,1	4,1	5,8	100,0	0,0	9,10

$$a) \text{ HI} = (\text{C=O}_{\text{H-vezana (uretan)}}) / (\text{C=O}_{\text{slobodna (uretan)}} + \text{C=O}_{\text{neuređena (uretan)}})$$

Ovakav trend zastupljenosti frakcija kod uzoraka SPU-a i SPUNC-a se može povezati sa povećanjem stepena fazne separacije, usled povećanja zastupljenosti vodonično vezanih C=O i -NH grupa, i smanjenjem mešljivosti između tvrdih i mekih segmenata sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Indeks vodoničnog vezivanja, HI<sup>198</sup>, (Tabela 4.3. i 4.4.) se kretao u opsegu od 1,06 do 7,19 kod uzoraka SPU-a, i od 1,17 do 9,10 kod uzoraka SPUNC-a. Dobijeni rezultati



ukazuju da se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata indeks vodoničnog vezivanja povećava kod obe serije, SPU-a i SPUNC-a. Pored toga, više vrednosti HI su bile kod uzoraka SPUNC-a, što nastaje kao rezultat dodatno nagrađenih vodoničnih veza između organomodifikatora gline i tvrdih segmenata, i što je ukazivalo na veći stepen fazne separacije kod uzoraka iz serije SPUNC-a u odnosu na uzorke iz serije SPU-a.



**Slika 4.18.** Zavisnost frakcije vodonično vezanih karbonilnih i amino grupa i slobodnih karbonilnih grupa sa promenom sadržaja tvrdih segmenata kod uzoraka SPU-a i SPUNC-a.

Na osnovu dobijenih FTIR rezultata se zaključuje da se kod obe serije, SPU-a i SPUNC-a, formira značajan udeo vodonično vezanih C=O i -NH grupa u tvrdim segmentima, što dovodi do nastajanja fazne separacije između tvrdih i mekih segmenata<sup>199</sup>. Postojanje manje količine frakcije neuređenih C=O grupa kod uzoraka obe serije ukazuje na prisutnu mešljivost i disperziju male količine tvrdih segmenata u matrici mekih segmenata i postojanje vodoničnih veza na granici ovih faza.

Stepen vodoničnog vezivanja i prisutna fazna separacija između segmenata će imati značajnog uticaja na postignuta mehanička i morfološka svojstva sintetisanih SPU-a i SPUNC-a, i poslužiće za bolje razumevanje i objašnjenje ovih svojstava.

### 4.3.3. GPC analiza poliuretanskih kopolimera

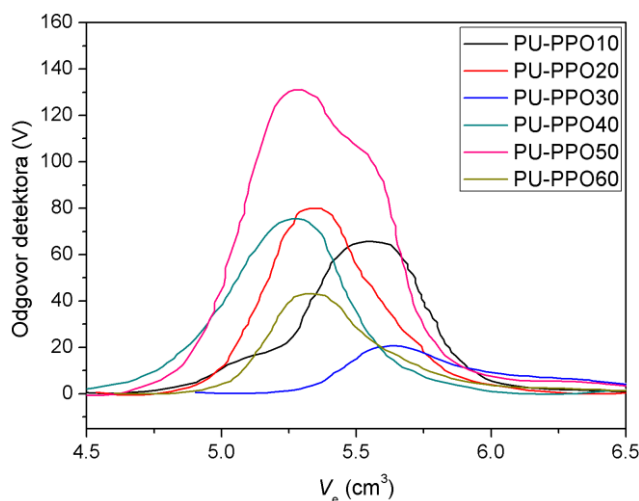
Molarne mase i raspodela molarnih masa sintetisanih uzoraka SPU-a su određene GPC analizom. Molarne mase srednje po brojnoj zastupljenosti,  $M_n$ , i molarne mase srednje po masenoj zastupljenosti,  $M_w$ , kao i indeksi polidisperznosti,  $PDI$ , sintetisanih poliuretanskih kopolimera su prikazani u Tabeli 4.5. GPC hromatogrami sintetisanih poliuretanskih kopolimera prikazani su na Slici 4.19.

Vrednosti  $M_n$  su bile u opsegu od 10580 g mol<sup>-1</sup> do 47080 g mol<sup>-1</sup>, dok su vrednosti  $M_w$  bile u opsegu od 31040 g mol<sup>-1</sup> do 112950 g mol<sup>-1</sup>. Vrednosti  $M_n$  i  $M_w$  su varirale u zavisnosti od sastava kopolimera. U Tabeli 4.5. se uočava da se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima vrednosti  $M_n$  i  $M_w$  generalno povećavaju. Indeksi polidisperznosti,  $PDI$ , sintetisanih SPU-a su se kretali u opsegu od 1,9 do 2,9. Vrednosti  $PDI$  su bile najveće kod uzoraka PU-PPO10 i PU-PPO30. GPC hromatogrami uzoraka sintetisanih SPU-a pokazuju uglavnom unimodalnu raspodelu molarnih masa i imaju jedan pik, dok kopolimeri sa većim vrednostima  $PDI$  pokazuju prisustvo ramena što je ukazivalo na prisustvo većeg udela frakcija manjih molarnih masa, oligomera. Veće  $PDI$  vrednosti kod sintetisanih SPU-a nastaju zbog polidisperznosti PPO-PDMS pretpolimera ( $PDI = 1,7$ ), koji vodi formiranju polidisperznog NCO-pretpolimera u prvoj fazi poliadicije<sup>69</sup>. Prema tome, da bi se postigle još više vrednosti molarnih masa i uža raspodela molarnih masa poliuretanskih kopolimera, samim tim i bolja mehanička svojstva, neophodna je dalja optimizacija uslova sinteze. Za postizanje većih molarnih masa a samim tim i boljih mehaničkih svojstava neophodno je promeniti neke reakcione uslove (npr. produženje vremena druge faze poliadicije ili povećanje polarosti reakcione smeše upotrebom NMP/THF = 9/1, v/v, smeše rastvarača). Prema dobijenim GPC rezultatima se zaključuje da se kod ovih poliuretanskih kopolimera, pod ovim eksperimentalnim uslovima, najviše vrednosti  $M_n$  i  $M_w$  dobijaju kod kopolimera sa 40 i 50 mas.% tvrdih segmenata.

**Tabela 4.5.** GPC rezultati sintetisanih SPU-a.

Uzorak	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$PDI$
PU-PPO10	10580	31040	2,9
PU-PPO20	34120	64810	1,9
PU-PPO30	14630	41800	2,9
PU-PPO40	47080	94140	2,0
PU-PPO50	45200	112950	2,5
PU-PPO60	32920	62550	1,9

Tokom pripreme poliuretanskih kopolimernih filmova primećeno je da svojstva filmova zavise od postignutih molarnih masa. Izuzetno čvrsti i žilavi filmovi dobijeni su za kopolimere sa većim sadržajem tvrdih segmenata, kod kojih su vrednosti  $M_n$  bile veće od 30000 g mol<sup>-1</sup>. Za kopolimer PU-PPO10 dobijeni filmovi su bili više elastični i meki, dok su za kopolimer PU-PPO30 dobijeni filmovi bili kruti. Kod kopolimera PU-PPO10 i PU-PPO30,  $M_n$  vrednosti su bile znatno niže u odnosu na druge sintetisane kopolimere. Usled manjih  $M_n$  vrednosti i većih  $PDI$  vrednosti ovi kopolimeri su pokazivali i lošija mehanička svojstva. Za kopolimere sa 20, 40, 50 i 60 mas.% tvrdih segmenata su dobijene veće  $M_n$  vrednosti, i kod njih je dostignuta i prevaziđena vrednost kritičnih molarnih masa,  $M_c$ , pa su oni pokazivali i znatno bolja mehanička svojstva.

**Slika 4.19.** GPC hromatogrami sintetisanih SPU-a.

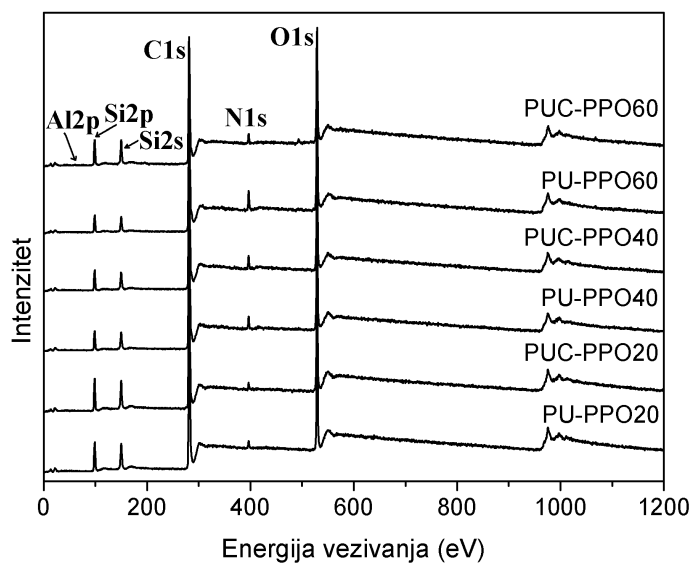
#### 4.3.4. Ispitivanje površinskog sastava filmova poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita pomoću fotoelektronske spektroskopije (XPS analiza)

Elementarni sastavi površina SPU i SPUNC filmova ispitani su pomoću fotoelektronske spektroskopije (XPS analize). Rezultati elementarnog sastava površina filmova za određene uzorke (sa 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata) kod obe serije, polimera i njihovih nanokompozita, prikazani su u Tabeli 4.6. Na Slikama 4.20. i 4.21. se uočavaju pikovi na ~ 71, 99, 281, 397, 529 eV čiji su intenziteti proporcionalni kvantitativnom broju elektrona koji se emituju sa površine filmova za dati element. Fotoelektronskom spektroskopijom su određeni atomski % sledećih elemenata: C, N, O, Si i Al.

Sadržaj ugljenikovitih atoma se kretao između 64,76 i 69,45 at.% kod SPU-a i između 64,56 i 69,22 at.% kod SPUNC-a. Sadržaj azotovitih atoma se kretao između 1,59 i 4,79 at.% kod SPU-a i između 1,58 i 3,63 at.% kod SPUNC-a. Kod obe serije uzoraka sadržaj ugljenikovitih i azotovitih atoma se generalno povećavao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata, što je bilo i očekivano i što se može videti na Slici 4.21. Izuzetak od ovog trenda se javlja samo kod uzorka PUC-PPO60 gde se uočavaju nešto niže vrednosti ugljenikovitih i azotovitih atoma od očekivanih. Objašnjenje za ovo odstupanje leži u činjenici da XPS analiza lokalno određuje sadržaj elemenata na površini polimernih filmova.

**Tabela 4.6.** Elementarni sastav površina filmova SPU-a i SPUNC-a sa 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata.

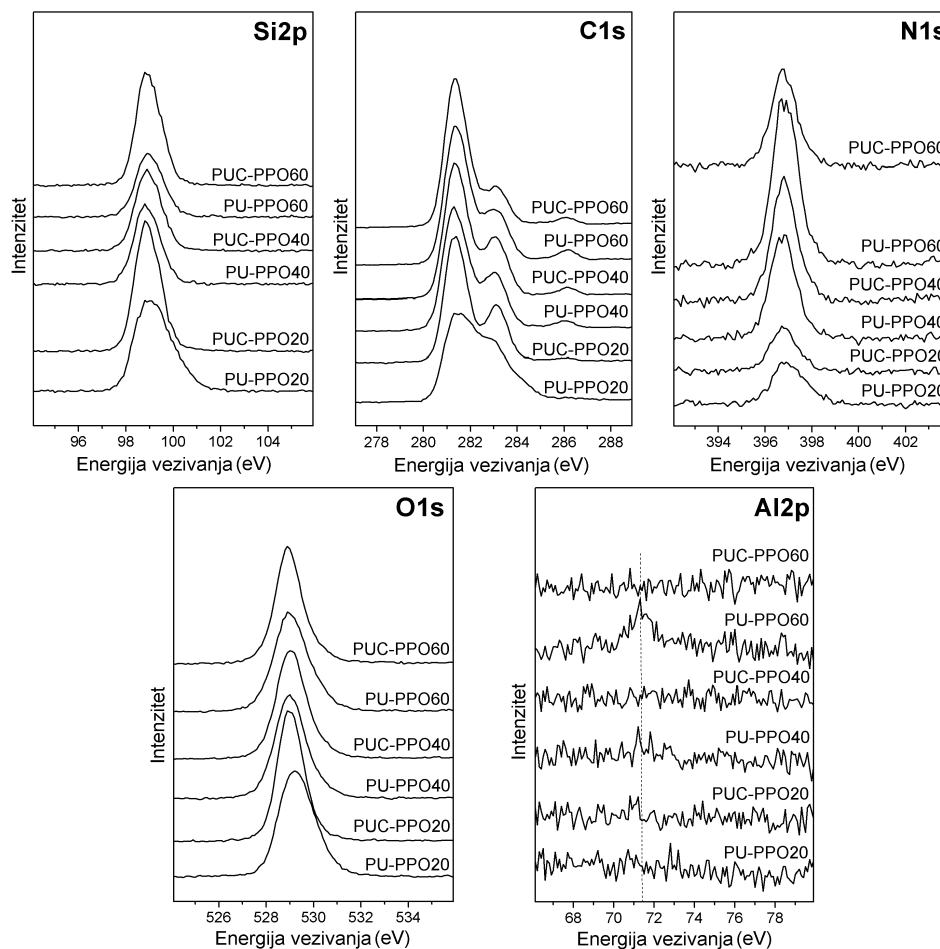
Uzorak	C	N	O	Si	Al
	(at.%)				
PU-PPO20	64,76	1,59	21,17	12,39	0,09
PU-PPO40	68,91	3,37	19,66	7,96	0,10
PU-PPO60	69,45	4,79	19,31	6,08	0,37
PUC-PPO20	64,56	1,58	21,37	12,43	0,06
PUC-PPO40	69,22	3,63	19,24	7,84	0,07
PUC-PPO60	67,08	2,94	19,20	10,69	0,09



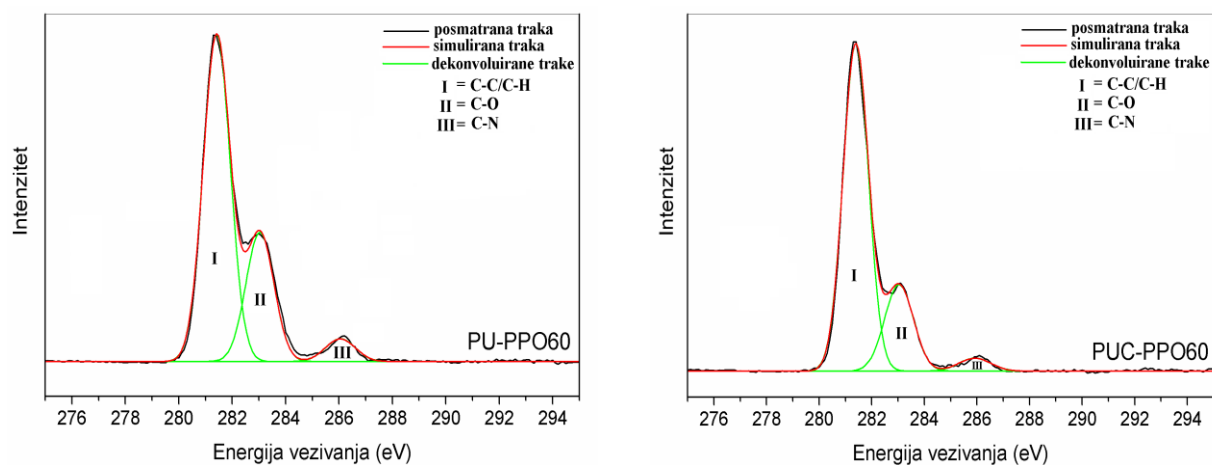
**Slika 4.20.** Široki spektar sa prisutnim signalima elemenata (C, N, O, Si i Al) kod SPU-a i SPUNC-a sa 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata.

Na Slici 4.21. se takođe uočava asimetričnost C1s pikova kod svih uzoraka, koja ukazuje na postojanje različitih ugljenikovih veza unutar polimernih lanaca. Gausijanovom dekonvolucijom C1s regiona kod sintetisanih SPU-a i SPUNC-a je pokazano postojanje uglavnom tri različita pika na različitim vrednostima energija vezivanja. Alifatični ugljenikovi atomi iz C-H i C-C veza uočeni su na vrednostima energija vezivanja od 281,33 eV (traka I), etarski ugljenikovi atomi iz C-O veza uočeni su na vrednostima energija vezivanja od 283,02 eV (traka II) i uretanski ugljenikovi atomi iz C-N veza uočeni su na vrednostima energija vezivanja od 286,16 eV (traka III). Samo kod kopolimera PU-PPO20 se uočava i pik od karbonilnih ugljenikovih atoma na vrednostima energija vezivanja od 286,42 eV<sup>200,201,82</sup>.

Gausijanovom dekonvolucionom tehnikom ovih regiona je omogućeno određivanje položaja i površina C1s pikova kod SPU-a i SPUNC-a. Primenjena tehnika je urađena pomoću OriginPro2016 programa, i pokazala je odlično slaganje između posmatrane i simulirane trake. Fitovana standardna greška se kretala u opsegu od 0,08 do 0,14% dok je vrednost  $r^2$  bila > 99,9%. Rezultati dekonvolucije C1s regiona za poliuretanske kopolimere i njihove nanokompozite su prikazani u Tabeli 4.7. Rezultati dekonvolucije C1s regiona za uzorke PU-PPO60 i PUC-PPO60 su prikazani na Slici 4.22., dok su ostale slike prikazane u Prilogu V.



**Slika 4.21.** Visoko rezolucioni spektar za Si2p, C1s, N1s, O1s i Al2p signale kod SPU-a i SPUNC-a sa 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata.



**Slika 4.22.** Dekonvolucioni spektri C1s regiona kod PU-PPO60 i PUC-PPO60 uzoraka.

Sadržaj alifatičnih i uretanskih ugljenikovih atoma se povećavao, dok se sadržaj etarskih ugljenikovih atoma smanjivao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod ispitivanih SPU-a i SPUNC-a. Na osnovu ovih rezultata se zaključuje da je azot iz C-N polarnih uretanskih grupa prisutan u manjoj meri na površini filmova polimera sa većim sadržajem mekih segmenata, što je vodilo do smanjenja slobodne površinske energije i povećanja kontaktnih uglova sa vodom kod ovih uzoraka. Samo kod uzorka PU-PPO20 se pojavljuje traka karbonilnog ugljenikovog atoma C=O trake, u nešto većoj količini prisutne na površini, što ukazuje da su siloksanski blokovi prilikom migracije na površinu bili isprepletani uretanskim blokovima i da na površini ovog uzorka postoji mikrofazna separacija između segmenata.

**Tabela 4.7.** Rezultati dekonvolucije C1s regiona sintetisanih SPU-a i SPUNC-a sa 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata.

Uzorak	Površina pikova (%)			
	<u>I pik</u>	<u>II pik</u>	C=O <sup>a)</sup>	<u>III pik</u>
	C-C/C-H	C-O		C-N
PU-PPO20	35,22	59,41	3,18	2,19
PUC-PPO20	65,33	31,95	-	2,72
PU-PPO40	64,99	30,57	-	4,44
PUC-PPO40	66,01	30,13	-	3,86
PU-PPO60	67,28	27,48	-	5,23
PUC-PPO60	73,91	21,32	-	4,78

a) prisutna samo kod PU-PPO20 kopolimera

Sadržaj kiseonikovih atoma se kretao između 19,31 i 21,17 at.% kod SPU-a i između 19,20 i 21,37 at.% kod SPUNC-a. Sadržaj silicijumovih atoma se kretao između 6,08 i 12,39 at.% kod SPU-a i između 7,84 i 12,43 at.% kod SPUNC-a. Kod obe serije sadržaj kiseonikovih i silicijumovih atoma se smanjivao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata (osim kod uzorka PUC-PPO60 gde je detektovan nešto veći sadržaj silicijumovih atoma na površini), što se uočava i na Slici 4.21. Sadržaj aluminijumovih atoma (u tragovima) je potvrđen i kretao se između 0,09 i 0,37 at.% kod SPU-a, verovatno kao posledica prisustva nečistoća, dok se kod SPUNC-a kretao između 0,06 i 0,09 at.% i posledica je dodatka nanočestica gline. XPS merenja su potvrdila prisustvo atoma silicijuma na površini SPU i SPUNC filmova (iz PDMS blokova), što nastaje

kao rezultat migracije siloksanskih blokova na površinu filmova i njihovim prekrivanjem površine. Ovo nastaje kao rezultat niske površinske energije siloksana, različite polarnosti i povećane fleksibilnosti siloksanskih segmenata u odnosu na krute poliuretanske polimerne segmente<sup>202</sup>. Dobijeni procenat atoma silicijuma na površini polimernih filmova je bio niži nego što je to prikazano u literaturi za PDMS homopolimer (Si = 21,5 at.%)<sup>84</sup>, što nastaje kao posledica toga što je PPO-PDMS pretpolimer izgrađen i od blokova PPO-a, i zbog manje molarne mase PDMS bloka ( $M_n = 1080 \text{ g mol}^{-1}$ ) unutar PPO-PDMS pretpolimera. XPS analiza je pokazala veoma sličan površinski sastav filmova serije sintetisanih SPU-a sa serijom sintetisanih SPUNC-a. Međutim, ipak nešto veći sadržaj silicijumovih atoma na površini SPUNC filmova u odnosu na površinu odgovarajućih SPU filmova može biti posledica dodatka nanočestica gline (slojevitih alumosilikata). Prisustvo gline na površini i u unutrašnjosti SPUNC filmova i njena eksfolirano/interkalarna morfologija (pokazano u Poglavljima 4.3.7. i 4.3.15.), su razlozi koji objašnjavaju poboljšanje barijernih svojstava i povećanje hidrofobnosti serije sintetisanih SPUNC-a u odnosu na seriju sintetisanih SPU-a. XPS rezultati su u saglasnosti sa dobijenim rezultatima određivanja slobodne površinske energije, prikazani u Poglavlju 4.3.12.

#### **4.3.5. Termogravimetrijska analiza poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita**

Termička stabilnost i ponašanje pri degradaciji sintetisanih SPU-a i SPUNC-a su ispitani termogravimetrijskom analizom, u inertnoj atmosferi azota. TGA i DTG krive poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita, kao i gline Cloisite 30B<sup>®</sup>, su prikazane na Slikama 4.23. a) i b) odnosno 4.24. a) i b). Karakteristične vrednosti temperatura degradacije pri kojima dolazi do gubitka mase od 5, 10, 50 i 85% (odnosno 80% kod uzoraka SPUNC-a), kao i suvi ostaci na temperaturama od 700 °C, kod poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita (i za glinu Cloisite 30B<sup>®</sup>), su prikazane u Tabelama 4.8. i 4.9.



**Tabela 4.8.** Rezultati ispitivanja termičke stabilnosti sintetisanih SPU-a.

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{85\%}$ (°C)	DTG <sub>max</sub> (°C)	Ostatak mase na 700 °C (%)
PU-PPO10	308	319	361	407	324/357	2,5
PU-PPO20	297	312	379	413	321/393	4,4
PU-PPO30	296	302	370	426	323/382	7,9
PU-PPO40	295	307	346	528	328/340/505	8,4
PU-PPO50	276	303	372	495	323/385/508	11,5
PU-PPO60	270	296	359	544	327/364/510	13,0

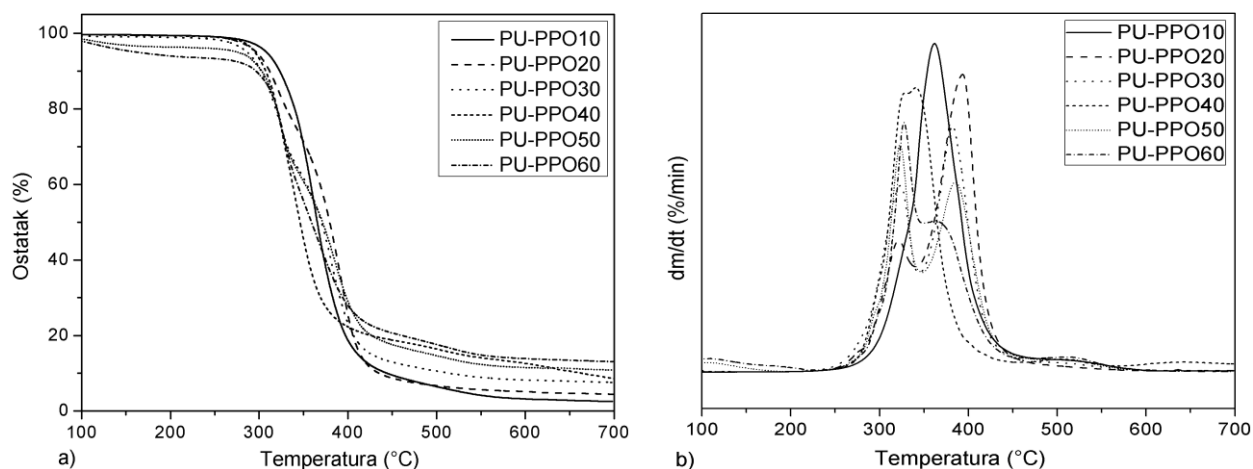
**Tabela 4.9.** Rezultati ispitivanja termičke stabilnosti sintetisanih SPUNC-a i gline Cloisite 30B<sup>®</sup>.

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{80\%}$ (°C)	DTG <sub>max</sub> (°C)	Ostatak mase na 700 °C (%)
PUC-PPO10	307	323	401	445	332/405	14,1
PUC-PPO20	305	320	371	404	335/375	1,7
PUC-PPO30	305	319	373	422	340/367	9,9
PUC-PPO40	302	316	377	>600	335/373/501	20,2
PUC-PPO50	302	318	395	>600	340/409/505	21,2
PUC-PPO60	290	312	380	482	343/393/508	11,2
Cloisite 30B <sup>®</sup>	256	289	-	-	282/380/591	72,1

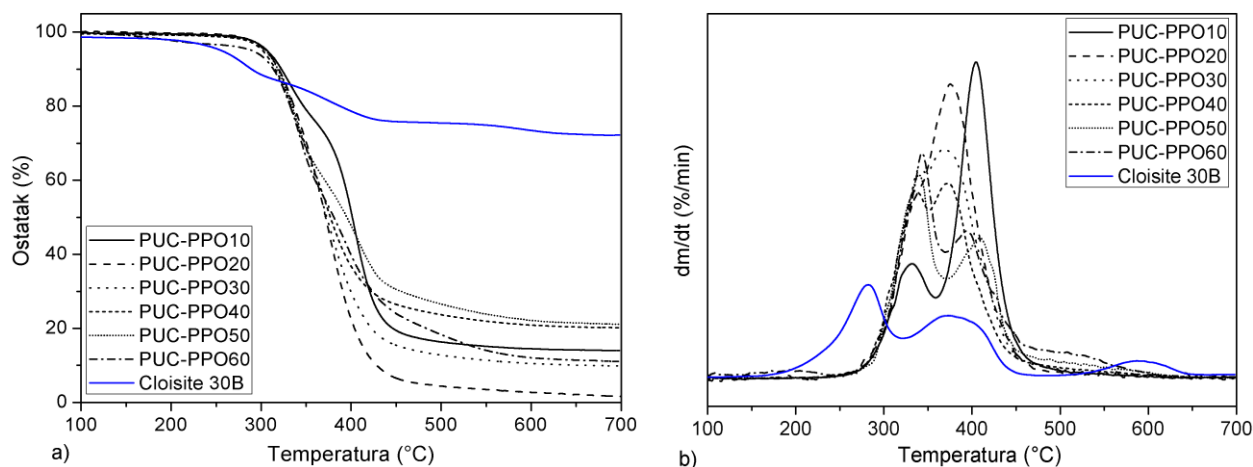
Temperature na kojima dolazi do gubitka mase od 5%,  $T_{5\%}$ , se smatraju kao temperature početka degradacije kod ispitivanih uzoraka. Kao što je prikazano u Tabelama 4.8. i 4.9. termička degradacija počinje na temperaturama između 270 i 308 °C kod uzoraka SPU-a, i između 290 i 307 °C kod uzoraka SPUNC-a. Kod obe serije se može uočiti da se vrednosti početnih temperatura degradacije uzoraka povećavaju sa povećanjem sadržaja PPO-PDMS-a. Ovo nastaje kao posledica povećanog sadržaja termički stabilnijih PDMS segmenata u polimernim lancima. Na osnovu dobijenih vrednosti početaka termičke degradacije može se videti da su odgovarajući poliuretanski nanokompoziti u odnosu na poliuretanske kopolimere (sa istim sadržajem tvrdih segmenata) termički stabilniji za ~ 10 do 20 °C. Povećana termička stabilnost kod uzoraka SPUNC-a nastaje zbog dodatka nanočestica gline, čija homogena

disperzija unutar poliuretan-siloksanse matrice omogućava njihovu povećanu termičku stabilnost. Vrednosti početaka degradacije sintetisanih SPU-a i SPUNC-a su bile više u odnosu na poliuretanske kopolimere na bazi hidroksipropil terminiranih PDMS-a i hidroksietoksipropil terminiranih PDMS-a<sup>68</sup>, ali i u odnosu na druge poliuretane na bazi polikarbonat-PDMS-a<sup>203</sup> i PPO-PDMS-a ( $M_n = 2836\text{--}4636 \text{ g mol}^{-1}$ ) mekih segmenata<sup>74</sup>. Isto tako, dobijeni rezultati ukazuju da je termička stabilnost sintetisanih poliuretana na bazi PPO-PDMS-a znatno veća nego kod poliuretana na bazi samo polietarskih etilen-oksidnih i propilen-oksidnih segmenata bez dodatka PDMS segmenata (vrednosti  $T_{5\%}$  kod ovih poliuretana su iznosile  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>204</sup>.

Vrednosti temperatura na kojima je gubitak mase od 10%,  $T_{10\%}$ , su se kretale od  $296$  do  $319 \text{ }^\circ\text{C}$  kod SPU-a i od  $312$  do  $323 \text{ }^\circ\text{C}$  kod SPUNC-a. Vrednosti temperatura na kojima je gubitak mase od 50%,  $T_{50\%}$ , su se kretale od  $346$  do  $379 \text{ }^\circ\text{C}$  kod SPU-a i od  $371$  do  $401 \text{ }^\circ\text{C}$  kod SPUNC-a. Vrednosti  $T_{5\%}$  i  $T_{10\%}$  gline Cloisite 30B<sup>®</sup> su iznosile  $256$  odnosno  $289 \text{ }^\circ\text{C}$ . Temperature na kojima je dolazilo do završetka degradacije ( $T_{85\%}$ ) su se kretale od  $407$  do  $544 \text{ }^\circ\text{C}$  kod SPU-a i od  $404$  do  $482 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{80\%}$ ) kod SPUNC-a. Takođe, na osnovu prikazanih vrednosti ( $T_{10\%}$  i  $T_{50\%}$ ) zaključuje se da uzorci SPUNC-a pokazuje veću termičku stabilnost u odnosu na uzorke SPU-a. Ovi rezultati ukazuju da su dobro dispergovani slojevi eksfolirano/interkalarnе gline u strukturi poliuretanskih nanokompozita služili kao termička barijera za odlaganje termičke degradacije i eliminacije isparljivih proizvoda sintetisanih SPUNC-a, kao i za usporavanje prenosa toplote unutar polimerne matrice<sup>205,206</sup>. Termička poboljšanja polimernih nanokompozita obično zavise od disperzije i stepena delaminacije gline, što nastaje usled odgovarajuće hemijske modifikacije gline i interakcije čestica gline i polimerne matrice. Pored toga, na poboljšanje termičke stabilnosti SPUNC-a utiču i jake vodonične interakcije koje nastaju između polimera i nanoslojeva gline<sup>207</sup>. Termička stabilnost sintetisanih SPUNC-a je bila slična termičkoj stabilnosti SPUNC-a koji su na bazi MDI-BD-a i PPO-a ili poliestar poliola (Lexorez<sup>®</sup> 1100-55)<sup>180</sup> i na bazi MDI-a i polietar poliola<sup>197</sup>, sa dodatkom nanočestica gline Cloisite 30B<sup>®</sup>.



Slika 4.23. a) TGA i b) DTG krive sintetisanih SPU-a.



Slika 4.24. a) TGA i b) DTG krive sintetisanih SPUNC-a i gline Cloisite 30B<sup>®</sup>.

Oblik DTG krivih ukazuje na postojanje složenog mehanizma termičke degradacije kod obe serije uzoraka (Slika 4.23. b) i 4.24. b)). Analizom DTG krivih se može uočiti da se kod obe serije uzoraka javljaju dva ili tri maksimuma gubitka mase što ukazuje na to da postoje dva ili tri koraka tokom termičke degradacije. Na osnovu maksimuma koji se javljaju na DTG krivama, termička degradacija u prvom koraku počinje između 321 i 328 °C kod SPU-a i između 332 i 343 °C kod SPUNC-a. Na ovim temperaturama dolazi do degradacije tvrdih segmenata i uretanskih veza, koje su poznate i kao najslabije veze, dajući početne diole i izocijanate ili primarne i sekundarne amine, alkene i CO<sub>2</sub><sup>114,208,209</sup>. Termička degradacija u drugom koraku se odvija kroz raskidanje etarskih veza u PPO blokovima i raskidanjem PDMS segmenata, u temperaturnom opsegu od 340 do 393 °C kod SPU-a, i u opsegu od 367 do 409 °C kod SPUNC-a. Treći degradacioni korak je slabo vidljiv i javlja se samo kod SPU-a i SPUNC-a sa većim

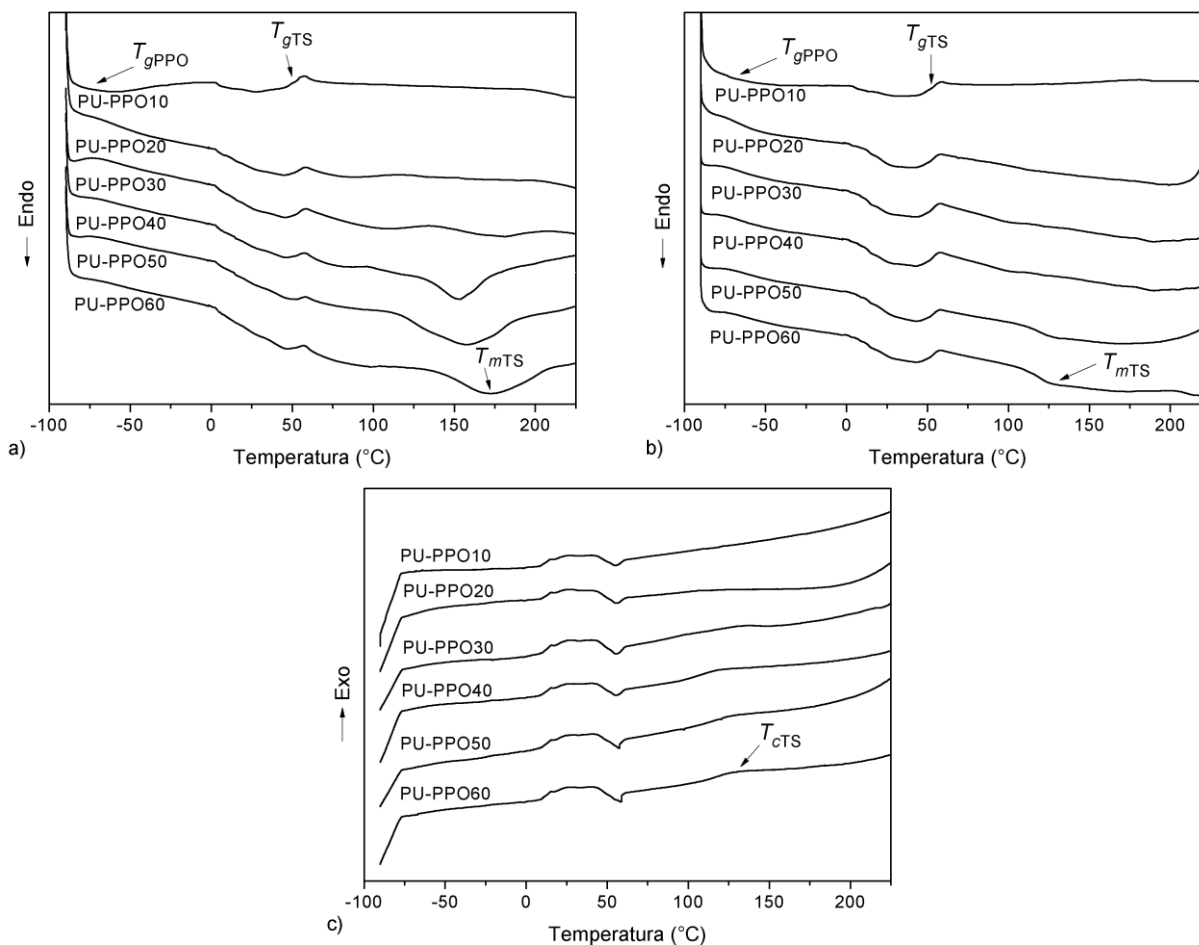
sadržajem tvrdih segmenata (iznad 30 mas.%). Ovi maksimumi potiču od degradacije aromatičnih veza unutar MDI-a, i javljaju se u intervalu od 505 do 510 °C kod SPU-a i u intervalu od 501 do 508 °C kod SPUNC-a. Na DTG krivoj gline Cloisite 30B<sup>®</sup> uočavaju se tri maksimuma gubitka mase na 282, 380 i 591 °C, koji se odnose na termičku degradaciju organskog modifikatora<sup>210</sup>.

Na osnovu svih dobijenih vrednosti termičke degradacije, zaključuje se da termička stabilnost SPU-a i SPUNC-a zavisi prevashodno od sadržaja tvrdih i mekih segmenata unutar polimera.

Ostatak mase na 700 °C se kretao od 2,5 do 13,0% i povećavao se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod SPU-a. Ostatak mase na 700 °C kod SPUNC-a se kretao u opsegu od 1,7 do 21,2% i nije pokazivao neki značajniji trend. Ostatak mase je bio znatno veći kod SPUNC-a, što nastaje kao posledica dodatka nanočestica gline čiji neorganski deo je termički stabilan i neisparljiv na temperaturi od 700 °C (suvi ostatak od 72,1%). Ovo ukazuje da neorganski deo gline učestvuje u formiranju većeg procenta suvog ostatka kod uzoraka SPUNC-a, a koji u najvećoj meri čine MDI-BD i PPO segmenti. U atmosferi azota, degradacija siloksanskih segmenata se odvija kroz depolimerizaciju koja vodi formiranju termički stabilnijih ciklosiloksana koji isparavaju i ne zaostaju unutar suvog ostatka na 700 °C<sup>60</sup>. Pored toga, degradacija PPO blokova se odvija kroz naizmenično homolitičko raskidanje C-C i C-O veza, formirajući kratke fragmente i nekoliko isparljivih i gasovitih produkata<sup>211</sup>.

#### ***4.3.6. Termička svojstva poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita određena DSC analizom***

Termička svojstva sintetisanih SPU-a i SPUNC-a su ispitana DSC analizom. DSC termogrami sintetisanih kopolimera i njihovih nanokompozita prikazani su na Slikama 4.25. i 4.26. (dobijeni tokom a) prvog, b) drugog prolaza grejanja i c) hlađenja), i rezultati dobijeni analizom ovih termograma su prikazani u Tabelama 4.10. i 4.11. DSC analizom su određene temperature ostakljivanja, topljenja i kristalizacije tvrdih segmenata ( $T_{gTS}$ ,  $T_{mTS}$  i  $T_{cTS}$ ), entalpije topljenja tvrdih segmenata ( $\Delta H_m$ ), temperature ostakljivanja ( $T_{gPPO}$ ) PPO blokova, stepen kristaliničnosti ( $X_c$ ) i stepeni kristaliničnosti tvrdih segmenata ( $X_{cTS}$ ) kod sintetisanih SPU-a i SPUNC-a.



**Slika 4.25.** DSC krive sintetisanih SPU-a dobijene tokom: a) prvog prolaza grejanja, b) drugog prolaza grejanja i c) hlađenja.

Na Slici 4.25. sintetisani SPU su pokazivali temperature ostakljivanja PPO blokova,  $T_{gPPO}$ , u intervalu od -60 do -73 °C. Vrednosti  $T_{gPPO}$  su se smanjivale sa povećanjem sadržaja PPO-PDMS-a u kopolimerima, i približavale su se vrednosti temperaturi ostakljivanja PPO homopolimera koja iznosi -75 °C<sup>47</sup>. Na vrednosti  $T_{gPPO}$  kod uzoraka SPU-a mogu uticati sadržaj tvrdih segmenata, kao i međufazno mešanje tvrdih i mekih segmenata. Izmerene vrednosti  $T_{gPPO}$  su više u odnosu na vrednosti iz literature, što može nastati kao rezultat određenog stepena mešanja amorfno delu tvrdih segmenata sa PPO blokovima unutar mekih segmenata. Temperature ostakljivanja PDMS segmenata,  $T_{gPDMS}$ , nisu detektovane ovom metodom zbog činjenice da su merenja započeta od -90 °C (ograničenje korišćenog instrumenta), a poznato je da vrednost  $T_{gPDMS}$  homopolimera iznosi -123 °C<sup>60</sup>. Vrednosti  $T_{gPDMS}$  su detektovane pomoću dinamičko-mehaničke termičke analize (DMTA analize) opisane u Poglavlju 4.3.8. Temperature

ostakljivanja amornog dela tvrdih segmenata,  $T_{gTS}$ , su takođe vidljive na DSC termogramima i kretale su se od 53 do 56 °C, i blago su se povećavale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima. Vrednosti  $T_{gTS}$  su se povećavale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata usled većeg stepena fizičkog umreženja (unutar tvrdih segmenata), koje je odgovorno za smanjenje pokretljivosti polimernih lanaca. Izmerene vrednosti  $T_{gTS}$  su znatno niže od literaturnih vrednosti ( $T_{gTS} = 110$  °C)<sup>116</sup>, što je bila posledica dobijenih malih dužina tvrdih segmenata kod sintetisanih SPU-a (pokazano kvantitativnom <sup>13</sup>C NMR spektroskopijom, Poglavlje 4.3.1.). Međutim, slične vrednosti  $T_{gTS}$  su ipak prikazane u literaturi kod poliuretanskih kopolimera na bazi MDI-BD tvrdih segmenata<sup>36,109</sup> i PDMS-polietarskih mekih segmenata<sup>91</sup>.

**Tabela 4.10.** Rezultati DSC analize sintetisanih SPU-a.

Uzorak	$T_{gTS}$ (°C)	$T_{mTS}$ <sup>a)</sup> (°C)	$\Delta H_m$ <sup>a)</sup> (J g <sup>-1</sup> )	$T_{gPPO}$ (°C)	$T_{cTS}$ (°C)	$X_c$ <sup>a)</sup> (%)	$X_{cTS}$ <sup>a)</sup> (%)
PU-PPO10	53	-	-	-73	-	-	-
PU-PPO20	54	-	-	-69	-	-	-
PU-PPO30	54	-	-	-65	-	-	-
PU-PPO40	55	140 (153)	2,0 (7,3)	-64	118	2,2 (8,0)	5,7 (20,8)
PU-PPO50	56	155 (158)	2,2 (13,0)	-60	127	2,4 (14,3)	4,7 (28,0)
PU-PPO60	54	158 (170)	7,5 (16,2)	-60	130	8,2 (17,8)	13,6 (29,5)

a) vrednosti u zagradi su iz prvog prolaza grejanja

U DSC termogramima, dobijenim tokom prvog i drugog prolaza grejanja, se uočavaju široki endotermni pikovi (samo kod kopolimera sa 40, 50 i 60 mas.% tvrdih segmenata), koji predstavljaju temperature topljenja tvrdih segmenata,  $T_{mTS}$ . Vrednosti  $T_{mTS}$  su izmerene u intervalu od 153 do 170 °C za prvi odnosno od 140 do 158 °C za drugi prolaz grejanja. U termogramima uzoraka sa manjim sadržajem tvrdih segmenata nisu bili prisutni ovi endotermni pikovi, usled kratke dužine i nemogućnosti uređenja i formiranja kristalita tvrdih domena. Na osnovu literature je potvrđeno da ovi pikovi mogu nastati kao posledica raskidanja vodoničnih veza unutar kratkih i slabo uređenih tvrdih segmenata i njihove disocijacije, ili kao posledica topljenja slabo uređenih tvrdih segmenata<sup>9,108</sup>. Sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima vrednosti  $T_{mTS}$  su se povećavale (i u prvom i u drugom prolazu), što ukazuje na malo bolje uređenje tvrdih segmenata. Entalpije topljenja tvrdih segmenata,  $\Delta H_m$ , su izmerene u

intervalu od 7,3 do 16,2 J g<sup>-1</sup> za prvi prolaz grejanja i od 2,0 do 7,5 J g<sup>-1</sup> za drugi prolaz grejanja, i u oba slučaja su se povećavale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod SPU-a. Manje vrednosti entalpija topljenja u drugom prolazu grejanja ukazivale su na smanjenje stepena kristaliničnosti sintetisanih SPU-a usled smanjenja uređenja i drugačije organizacije tvrdih segmenata.

Ukupan stepen kristaliničnosti kod sintetisanih SPU-a,  $X_c$ , izračunat je po jednačini:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_{mTS} \quad (17)$$

gde je:

$\Delta H_{mTS}$  – entalpija topljenja idealnog kristaliničnog MDI-BD homopolimera ( $\Delta H_{mTS} = 91,2$  J g<sup>-1</sup> <sup>212</sup>),

$\Delta H_m$  – entalpija topljenja sintetisanih SPU-a.

Maseni udeo tvrdih segmenata koji se ugradio u kristalite,  $X_{cTS}$ , izračunat je po jednačini:

$$X_{cTS} = X_c / w_{TS} \quad (18)$$

gde je:

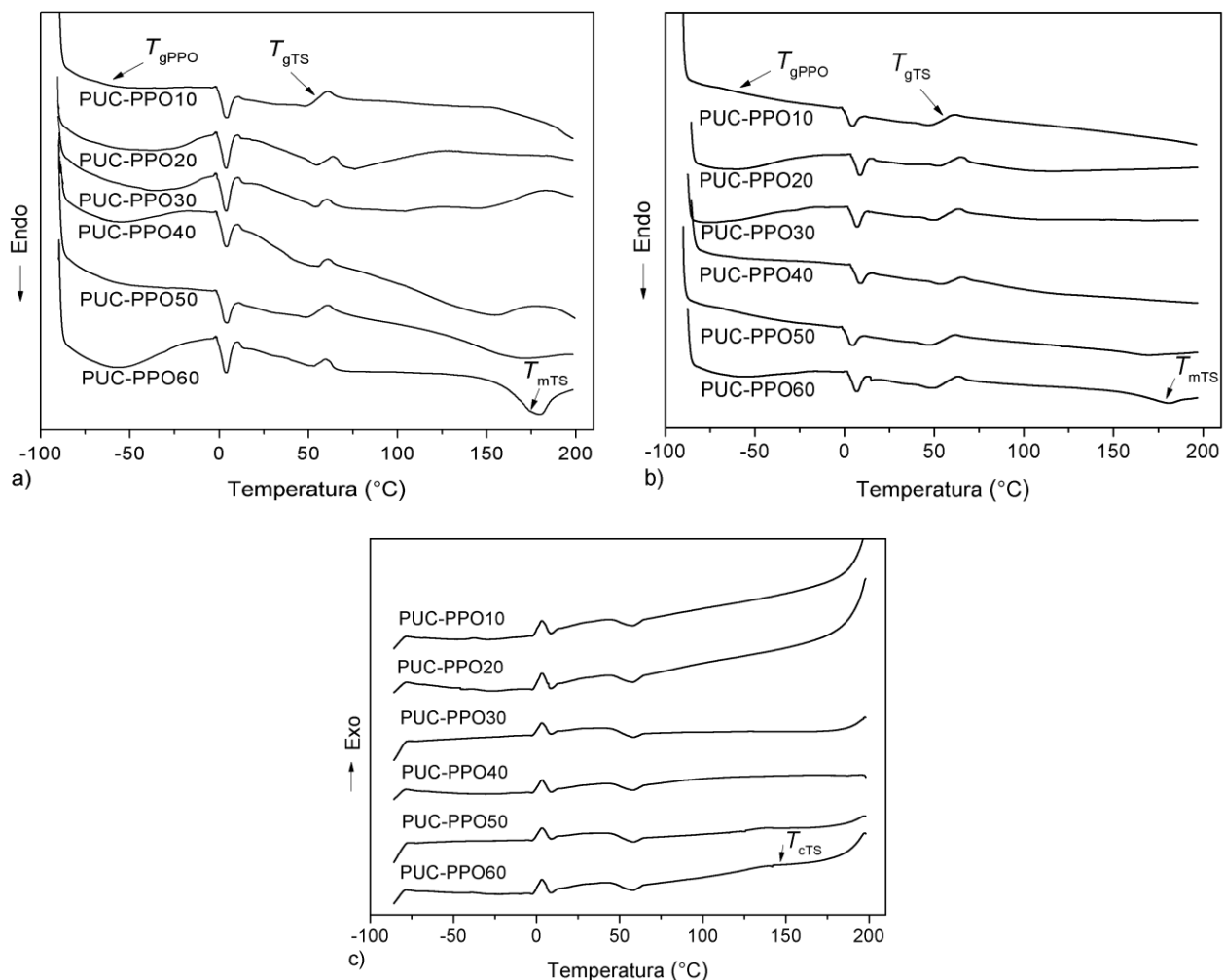
$w_{TS}$  – maseni udeo MDI-BD segmenata izračunat iz <sup>1</sup>H NMR spektara odgovarajućih uzoraka.

Ukupan stepen kristaliničnosti,  $X_c$ , predstavlja maseni udeo kristalinične frakcije u uzorcima sintetisanih SPU-a. Sa porastom udela tvrde faze kod sintetisanih SPU-a vrednosti  $X_c$  su se povećavale od 8,0% do 17,8% za prvi odnosno od 2,2% do 8,2% za drugi prolaz grejanja. Rezultati DSC analize su pokazali da se sa povećanjem masenog udela tvrdih segmenata kod SPU-a (od 40 do 60 mas.%) povećavao i udeo iskristalisanih tvrdih segmenata  $X_{cTS}$  (od 20,8% do 29,5% za prvi odnosno od 4,7 do 13,6% za drugi prolaz grejanja). Izmerene temperature kristalizacije,  $T_{cTS}$ , kod ovih kopolimera su se kretale u intervalu od 118 do 130 °C i takođe su detektovane samo kod kopolimera sa sadržajem tvrdih segmenata iznad 40 mas.%. Vrednosti iz literature ukazuju da jedino tvrdi segmenti koji se sastoje od 3 ili više MDI-BD jedinice mogu formirati stabilne kristalinične domene<sup>213</sup>. Rezultati DSC analize su u saglasnosti sa rezultatima kvantitativne <sup>13</sup>C NMR spektroskopije.

DSC termogrami sintetisanih SPUNC-a pokazivali su temperature ostakljivanja PPO segmenata,  $T_{gPPO}$ , (Tabela 4.11. i Slika 4.26.a) i b)) u intervalu od -63 do -70 °C. Vrednosti  $T_{gPPO}$  su se generalno smanjivale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod SPUNC-a i imale su suprotan trend u odnosu na vrednosti  $T_{gPPO}$  kod SPU-a. Razlog za ovakav trend leži u činjenici

da se nanočestice gline orijentišu ka PPO blokovima unutar mekih segmenata (pokazano DMTA analizom, ogledima istezanja i TEM analizom).

Na Slici 4.26. a) i b) se uočava jedan oštar endotermni pik, kao i na Slici 4.26. c) jedan oštar egzotermni pik, kod svih uzoraka SPUNC-a, u intervalu od 3 do 4 °C za koji se pretpostavlja da potiče od relaksacije mešovite faze tvrdih i mekih segmenata<sup>109,199</sup>.



**Slika 4.26.** DSC krive sintetisanih SPUNC-a dobijene tokom: a) prvog prolaza grejanja, b) drugog prolaza grejanja i c) hlađenja.

Temperature ostakljivanja amorfne delu tvrdih segmenata,  $T_{gTS}$ , su se kretale od 54 do 58 °C kod SPUNC-a. Vrednosti  $T_{mTS}$  su izmerene u intervalu od 158 do 180 °C za drugi odnosno od 156 do 178 °C za prvi prolaz grejanja (samo kod SPUNC-a sa sadržajem tvrdih segmenata iznad 40 mas.%), i povećavale su se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u nanokompozitima. Entalpije topljenja tvrdih segmenata,  $\Delta H_m$ , su izmerene u intervalu od 2,4 do 8,1 J g<sup>-1</sup> za drugi



odnosno od 8,1 do 18,5 J g<sup>-1</sup> za prvi prolaz grejanja, i takođe su se povećavale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod uzoraka SPUNC-a. Izmerene temperature kristalizacije,  $T_{cTS}$ , kod SPUNC-a su se kretale u intervalu od 134 do 143 °C (samo kod SPUNC-a sa sadržajem tvrdih segmenata iznad 40 mas.%) i povećavale su se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Vrednosti ukupanog stepena kristaliničnosti,  $X_c$ , kod sintetisanih SPUNC-a su se kretale od 2,6% do 8,9% za drugi odnosno od 8,9 do 20,3 % za prvi prolaz grejanja, i povećavale su se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Sve navedene vrednosti ( $T_{gTS}$ ,  $T_{mTS}$ ,  $\Delta H_m$ ,  $T_{cTS}$  i  $X_c$ ) kod uzoraka SPUNC-a su bile više (i tokom prvog i tokom drugog prolaza grejanja) nego kod odgovarajućih uzoraka SPU-a, što može biti posledica nukleacijskog efekta gline<sup>196</sup> i postojanja većih i bolje uređenih domena tvrdih segmenata. Zbog orijentacije nanočestica gline ka tvrdim segmentima može doći i do nastanka jačih interakcija unutar tvrdih segmenata.

**Tabela 4.11.** Rezultati DSC analize sintetisanih SPUNC-a.

Uzorak	$T_{gTS}$ (°C)	$T_{mTS}$ <sup>a)</sup> (°C)	$\Delta H_m$ <sup>a)</sup> (J g <sup>-1</sup> )	$T_{gPPO}$ (°C)	$T_{cTS}$ (°C)	$X_c$ <sup>a)</sup> (%)
PUC-PPO10	58	-	-	-63	-	-
PUC-PPO20	58	-	-	-63	-	-
PUC-PPO30	54	-	-	-68	-	-
PUC-PPO40	56	158 (156)	2,4 (8,1)	-70	134	2,6 (8,9)
PUC-PPO50	55	173 (170)	3,0 (14,2)	-70	137	3,3 (15,6)
PUC-PPO60	57	180 (178)	8,1 (18,5)	-69	143	8,9 (20,3)

a) vrednosti u zagradi su iz prvog prolaza grejanja

Na osnovu DSC analize se može zaključiti da su SPU i SPUNC uzorci sa 10, 20 i 30 mas.% tvrdih segmenata amorfni, dok su SPU i SPUNC uzorci sa 40, 50 i 60 mas.% tvrdih segmenata semi-kristalinični.

#### 4.3.7. Rezultati SWAXS analize poliuretanskih kopolimera i WAXS analize poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita

Na osnovu SWAXS (WAXS + SAXS) analize ispitan je uticaj sadržaja tvrdih segmenata na promene u strukturi, kod uzoraka SPU-a. Rezultati SWAXS merenja su prikupljeni u intervalu  $q = 0,05 - 36 \text{ nm}^{-1}$ . Rezultati SWAXS analize prikazani su na Slikama 4.27. i 4.28., dok su WAXS difraktogrami SPU-a i SPUNC-a (sa sadržajem tvrdih segmenata od 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata i praškaste gline Cloisite 30B<sup>®</sup>) prikazani na Slici 4.28. Vrednosti stepena kristaliničnosti koje su izračunate pomoću WAXS analize,  $X_{cWAXS}$ , kod SPU-a i SPUNC-a su prikazane u Tabeli 4.12.

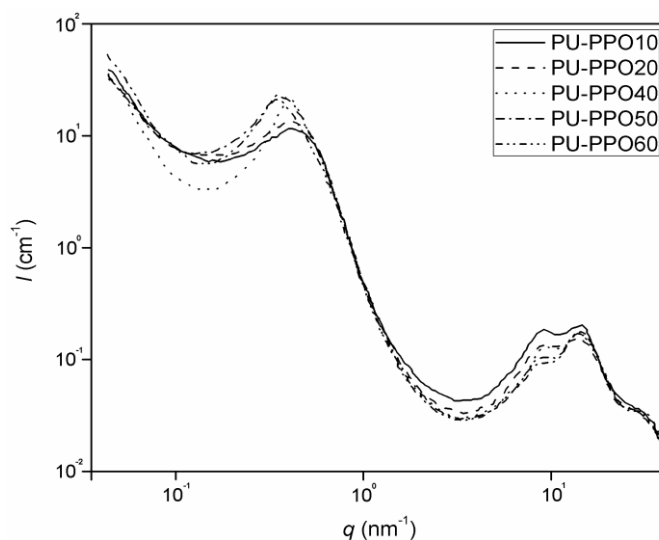
U SWAXS difrakcionim profilima uzoraka SPU-a, prikazanim na Slici 4.27., uočavaju se dva pika: prvi u središnjem regionu sa vrednostima  $q \approx 0,5 \text{ nm}^{-1}$  i drugi na vrednostima  $q > 2 \text{ nm}^{-1}$ .

Međudomensko rastojanje,  $D$ , određeno je korišćenjem Bragg-ove jednačine:

$$D = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (19)$$

gde je:

$q_{max}$  – vrednost vektora rasipanja,  $q$ , koja odgovara maksimumu difrakcionog pika.

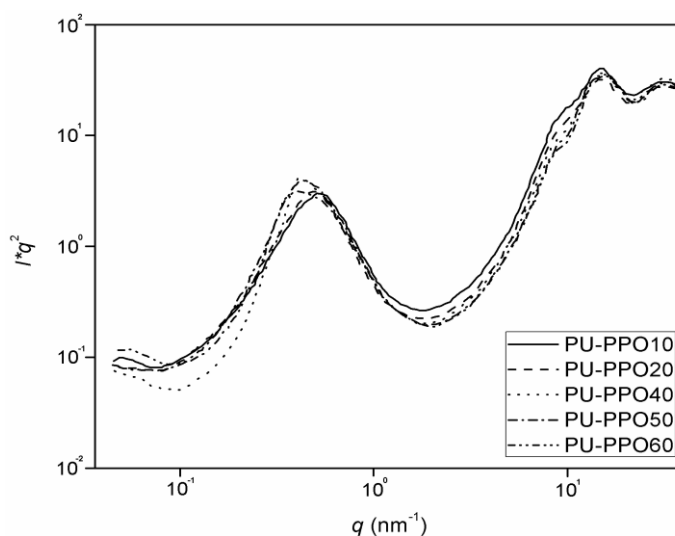


**Slika 4.27.** SWAXS profili sintetisanih SPU-a.

Sa Slike 4.27. se može videti da svi ispitivani uzorci pokazuju jasno definisane pikove na vrednostima  $q$  od 0,46 do 0,37  $\text{nm}^{-1}$ . Vrednosti međudomenskog rastojanja su iznosile 13,7; 13,9; 14,3; 16,1 i 17,2 nm za uzorke PU-PPO10, PU-PPO20, PU-PPO40, PU-PPO50 i PU-PPO60, redom. Na osnovu izračunatih  $D$  vrednosti pokazano je da se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata povećavaju i vrednosti dužina rastojanja između tvrdih domena kod sintetisanih SPU-a. U SWAXS difrakcionim profilima se takođe uočava da su se ovi maksimumi pomerili ka manjim  $q$  vrednostima sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u uzorcima SPU-a. Na osnovu ovoga se zaključuje da su sintetisani poliuretanski kopolimeri posedovali fazno razdvojenu morfologiju sa povećanjem međudomenskog rastojanja u kopolimerima sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata<sup>214</sup>. Pored toga, intenziteti difrakcionih pikova su se povećavali sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod uzoraka SPU-a. Na osnovu ovoga se zaključuje da sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata dolazi do povećanja stepena mikrofazne separacije u seriji sintetisanih SPU-a. SWAXS rezultati su u saglasnosti sa prethodno prikazanim rezultatima FTIR analize.

Na Slici 4.28. (u WAXS regionu), se uočavaju tri pika koji odgovaraju  $D$  vrednostima od 7,0; 4,5 i 2,2 nm. Sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod SPU-a, intenziteti prvog pika se smanjuju dok se položaji svih pikova i intenziteti ostalih pikova značajnije ne menjaju.

Da bi se dobile detaljnije informacije, difrakcioni SWAXS profili su analizirani fitovanjem kao što je prikazano na Slici 7.35. (Prilog VI). Parametri koji su fitovani su prikazani u Tabelama 7.1. i 7.2. (Prilog VI).



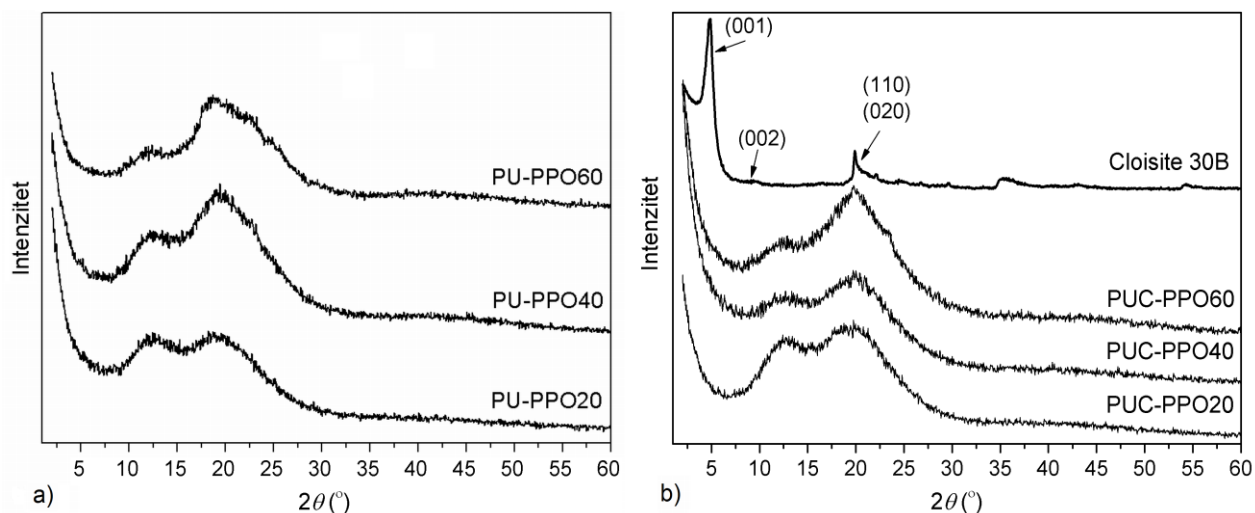
**Slika 4.28.** SWAXS Kratky profili sintetisanih SPU-a.

Prema dobijenim SWAXS rezultatima još se može zaključiti:

- da su vrednosti  $D \approx 11$  nm i  $D \approx 0,74$  nm povezane sa mekim PPO-PDMS segmentima i da 11 nm predstavlja dužinu delimično razvučenih PPO-PDMS segmenata sa rastojanjem od 0,74 nm između atoma silicijuma i kiseonika,
- da vrednosti  $D \approx 0,45$  nm i  $D \approx 0,22$  nm predstavljaju dužine vodoničnih veza u segmentima<sup>215</sup>.

Rasipanja X-zraka na velikim uglovima (WAXS analiza) su takođe sprovedena na filmovima sintetisanih SPU-a i SPUNC-a sa 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata, kao i na prahu gline Cloisite 30B<sup>®</sup>. Dobijeni WAXS difraktogrami su prikazani na Slici 4.29. Dekonvolucijom WAXS regiona se mogu dobiti vrednosti stepena kristaliničnosti sintetisanih SPU-a i SPUNC-a. Kod semi-kristaliničnih polimera javljaju se difraktogrami sa širokim maksimumima tj. sa pikovima koji su manje oštri u odnosu na potpuno kristalne supstance, što nastaje usled prisustva amorfne faze.

U WAXS difraktogramima ispitivanih uzoraka uočava se postojanje dva amorfna haloa i jednog maksimuma ("pika"). Razvučeni pikovi (halo) koji se kod ispitivanih SPU-a i SPUNC-a javljaju na  $2\theta$  od  $12,8^\circ$  potiču od amornog haloa PDMS bloka unutar mekih PPO-PDMS segmenata<sup>68</sup>. Ovo takođe potvrđuje postojanje fazno razdvojene morfologije kod sintetisanih SPU-a i SPUNC-a, na sobnoj temperaturi. Pored toga, na difraktogramima se uočava da se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata visina PDMS haloa smanjuje. Na vrednostima  $2\theta$  od  $19,9^\circ$  se javlja drugi amorfni halo, koji potiče od amornog dela tvrdih MDI-BD segmenata kod segmentiranih poliuretana<sup>68</sup>. Intenziteti ovih refleksija su se povećavali sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod sintetisanih SPU-a i SPUNC-a. Na vrednostima  $2\theta$  od  $24,5^\circ$  se uočavaju slabo vidljivi pikovi koji potiču od kristalizacije tvrdih MDI-BD segmenata (kod uzoraka sa 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata) kod sintetisanih SPU-a i SPUNC-a.



**Slika 4.29.** WAXS difraktogrami sintetisanih a) SPU-a i b) SPUNC-a sa 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata i praha gline (Cloisite 30B<sup>®</sup>).

Stepen kristaliničnosti polimera se može izračunati iz odnosa ukupne površine ispod kristaliničnog pika MDI-BD kristalita i ukupne površine difraktograma<sup>68</sup>. Stepene kristaliničnosti su iznosili 16,2 i 22,0% kod ispitivanih SPU-a i 18,1 i 23,8% kod ispitivanih SPUNC-a (Tabela 4.12.). Stepene kristaliničnosti su se kretali od 19,7 do 26,1% kod ispitivanih SPU-a i od 18,8 i 27,7% kod ispitivanih SPUNC-a. Na osnovu dobijenih vrednosti  $X_{cWAXS}$  (izračunate sa dva različita WAXS merenja), uočava se da su se stepeni kristaliničnosti u oba slučaja generalno povećavali sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod ispitivanih SPU-a i SPUNC-a. Vrednosti  $X_{cWAXS}$  su bile malo veće kod uzoraka SPUNC-a, što nastaje kao posledica nukleacijskog efekta gline<sup>175,196,216</sup> i formiranja nešto većih domena tvrdih segmenata (u saglasnosti sa rezultatima AFM analize, Poglavlje 4.3.14.).

Na osnovu WAXS analize se zaključuje da sintetisani SPU i njihovi kompoziti SPUNC sa sadržajem tvrdih segmenata iznad 40 mas.% poseduju stepen kristaliničnosti koji potiče od kristalizacije tvrdih MDI-BD segmenata. Prosečna dužina tvrdih segmenata iznad 3 MDI-BD jedinice je omogućila njihovu kristalizaciju (pokazano kvantitativnom <sup>13</sup>C NMR spektroskopijom).

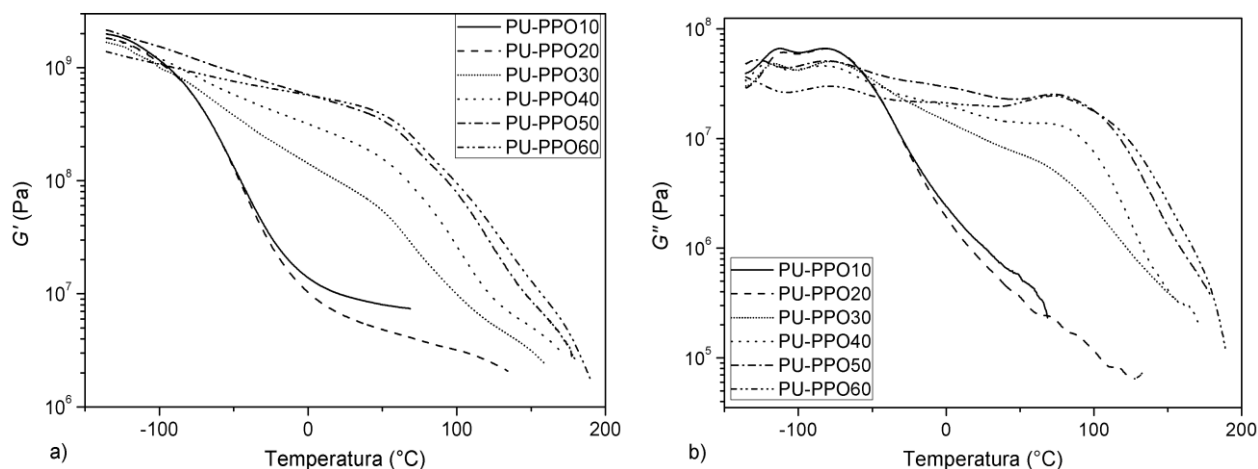
**Tabela 4.12.** Stepen kristliničnosti SPU-a i SPUNC-a određen pomoću WAXS analiza.

Uzorak	$X_{cWAXS}$ (%)	
PU-PPO30	-	22,5
PU-PPO40	16,2	20,5
PU-PPO50	-	19,7
PU-PPO60	22,0	26,1
-----		
PUC-PPO30	-	19,3
PUC-PPO40	18,1	18,8
PUC-PPO50	-	21,4
PUC-PPO60	23,8	27,7

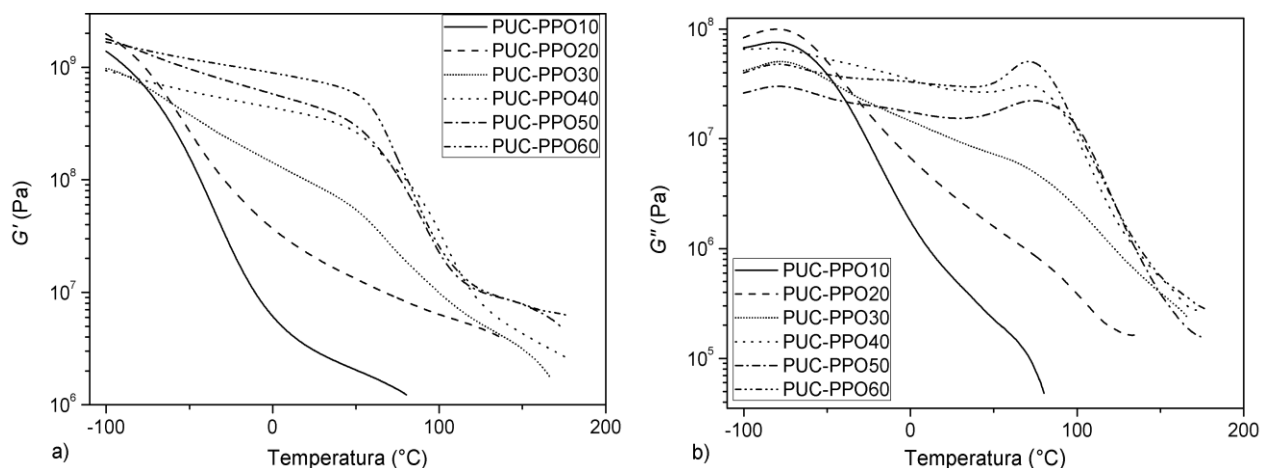
WAXS analiza se takođe može koristiti za određivanje morfologije gline u strukturi poliuretanskih nanokompozita. Na difraktogramu praha gline (Slika 4.29. b)) uočavaju se pikovi (refleksije 0 0 1 i 0 0 2 ) na vrednostima  $2\theta$  od  $4,8^\circ$  i  $9,4^\circ$ , koji odgovaraju rastojanju između slojeva gline od  $d = 1,85$  nm. Kod sintetisanih SPUNC-a se ne uočava najintenzivniji pik na  $2\theta$  od  $4,8^\circ$ . Odsustvo pika (refleksije 0 0 1) u intervalu  $2\theta$  od 2 do  $4,8^\circ$  ili njegovo pomeranje na vrednosti  $2\theta$  koje su niže od  $2^\circ$ , ukazuje na povećanje rastojanja između slojeva gline koje je veće od 4,4 nm, kao i da je došlo do potpune delaminacije gline i postizanje eksfolirane gline u strukturi SPUNC-a<sup>181,217</sup>. Ovo nastaje usled očekivanih hemijskih reakcija hidroksilne grupe  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  u strukturi organskog modifikatora gline i izocijanatne grupe MDI-a ili na krajevima uretanskog prepolimera<sup>207</sup>. Povećanje  $d$  rastojanja između slojeva gline potvrđuje da je došlo do difuzije polimernih lanaca u međuslojeviti prostor gline što je omogućilo njenu homogenu disperziju unutar polimerne matrice.

#### ***4.3.8. Dinamičko-mehanička termička analiza poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita***

Za ispitivanje reoloških svojstava uzoraka SPU-a i SPUNC-a korišćena je dinamičko-mehanička termička analiza (DMTA). Zavisnosti modula sačuvane ( $G'$ ) i izgubljene ( $G''$ ) energije od temperature uzoraka iz serije SPU-a i SPUNC-a prikazane su na Slikama 4.30. a) i b) odnosno Slikama 4.31. a) i b). Zavisnosti faktora prigušenja ( $\tan \delta$ ) od temperature uzoraka SPU-a i SPUNC-a prikazane su na Slikama 4.32. a) i b). Rezultati DMTA merenja polimernih uzoraka su dobijeni pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz, i prikazani su u Tabeli 4.13.



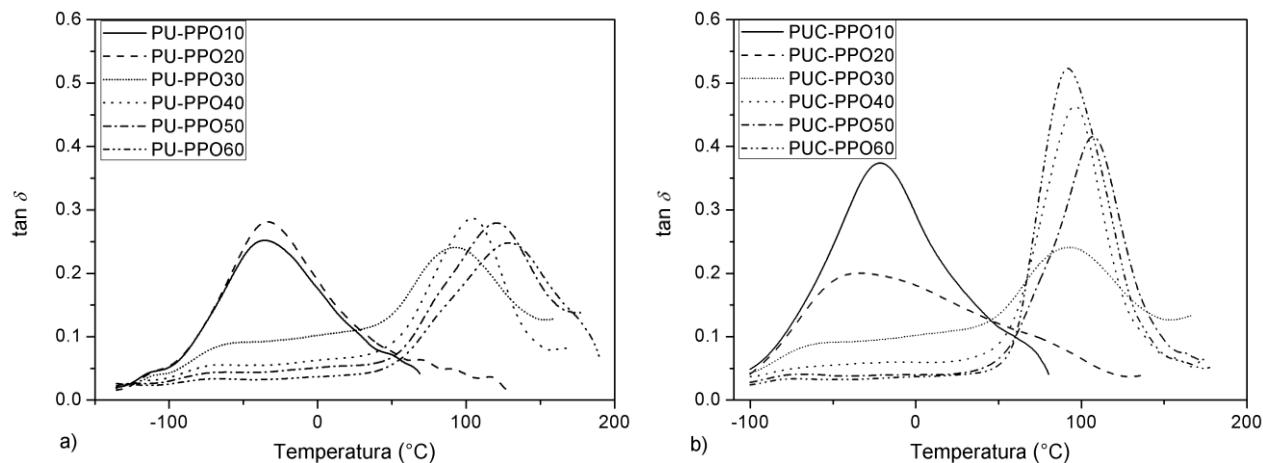
**Slika 4.30.** Krive zavisnosti a) modula sačuvane energije ( $G'$ ) i b) modula izgubljene energije ( $G''$ ) od temperature uzoraka SPU-a.



**Slika 4.31.** Krive zavisnosti a) modula sačuvane energije ( $G'$ ) i b) modula izgubljene energije ( $G''$ ) od temperature uzoraka SPUNC-a.

Na Slikama 4.30. i 4.32. a) se uočava da uzorci sintetisanih SPU-a pokazuju tri temperature ostakljivanja koje potiču od PDMS blokova, PPO blokova kao i amorfni delova tvrdih segmenata. Na Slikama 4.31. i 4.32. b) se uočava da uzorci sintetisanih SPUNC-a pokazuju dve temperature ostakljivanja koje potiču od PPO blokova i amorfni delova tvrdih segmenata. Nedostatak vrednosti temperatura ostakljivanja PDMS blokova se objašnjava činjenicom da je startna temperatura za DMTA merenja uzoraka SPUNC-a bila  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Prema rezultatima DMTA analize, postojanje višestrukih prelaza ukazuje na postojanje fazno razdvojenih sistema kod multi-blok polimera. Poznato je da se karakteristične temperature ostakljivanja za određene segmente kod multi-blok polimera mogu odrediti na tri različita načina: kao prevojna tačka pri

prelasku iz staklastog stanja u plato gumolikog ponašanja na krivoj zavisnosti modula sačuvane energije od temperature, kao maksimumi pikova na krivoj zavisnosti modula izgubljene energije od temperature i kao maksimumi pikova na krivama zavisnosti faktora prigušenja od temperature. Vrednosti temperatura ostakljivanja PDMS i PPO blokova kao i amorfni delova tvrdih segmenata određene su kao maksimumi pikova na krivoj zavisnosti faktora prigušenja od temperature i prikazane su u Tabeli 4.13.



**Slika 4.32.** Krive zavisnosti faktora prigušenja ( $\tan \delta$ ) od temperature kod sintetisanih a) SPU-a i b) SPUNC-a.

Temperature ostakljivanja PDMS blokova,  $T_{gPDMS}$ , su se kretale u intervalu od -111 do -123 °C kod uzoraka iz serije SPU-a. Uočava se da se sa smanjenjem sadržaja PDMS segmenata kod uzoraka SPU-a smanjuju i vrednosti  $T_{gPDMS}$ . Do ovoga dolazi usled postojanja većeg stepena mikrofazne separacije kod uzoraka sa većim sadržajem tvrdih segmenata i kod njih vrednosti  $T_{gPDMS}$  postaju bliske ili iste vrednostima  $T_g$  čistog PDMS homopolimera koja iznosi -123 °C. Vrednost  $T_{gPDMS}$  za SPU kopolimer sa najvećim sadržajem tvrdih segmenata (PU-PP060) nije detektovana zbog najmanjeg sadržaja PPO-PDMS segmenata. Ovo ukazuje na značajan uticaj PPO-PDMS segmenata na viskoelastična svojstva i stepen mikrofazne separacije kod sintetisanih SPU-a. Temperature ostakljivanja PPO blokova,  $T_{gPPO}$ , su izmerene u intervalu od -34 do -67 °C kod uzoraka SPU-a i u intervalu od -22 do -74 °C kod uzoraka SPUNC-a. Kod obe serije uzoraka vrednosti  $T_{gPPO}$  su se smanjivale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Prema podacima iz literature temperatura ostakljivanja PPO homopolimera iznosi  $T_{gPPO} = -75$  °C<sup>47</sup>, dok su izmerene vrednosti  $T_{gPPO}$  za obe serije uzoraka bile znatno više, što ukazuje na postojanje izvesnog stepena mešanja amorfno delova tvrdih segmenata i PPO blokova. Temperature



ostakljivanja tvrdih segmenata,  $T_{gTS}$ , su se kretale u intervalu od 91 do 129 °C kod uzoraka SPU-a i u intervalu od 92 do 107 °C kod uzoraka SPUNC-a. Temperature ostakljivanja tvrdih segmenata,  $T_{gTS}$ , (očitanje sa  $G''$  krivih) su se kretale u intervalu od 63 do 73 °C odnosno u intervalu od 64 do 74 °C, kod uzoraka SPU-a odnosno SPUNC-a. Vrednosti  $T_{gTS}$  koje su očitane sa  $G''$  krivih su u najboljoj saglasnosti sa vrednostima  $T_{gTS}$  koje su određene pomoću DSC analize. Kod obe serije uzoraka vrednosti  $T_{gTS}$  kao i intenziteti ovih prelaza su se generalno povećavali sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata, usled većeg prisustva vodoničnih veza unutar tvrdih uretanskih segmenata, koje deluju kao fizičko ojačanje. Odsustvo ovih prelaza kod SPU-a i SPUNC-a sa malim sadržajem tvrdih segmenata (10 i 20 mas.%) se može objasniti kratkom dužinom tvrdih segmenata. Zbog relativno malih molarnih masa ovi uzorci ne poseduju plato gumolikog ponašanja i omekšavaju na temperaturama  $\sim 70$  °C.

**Tabela 4.13.** Rezultati dinamičko-mehaničke termičke analize SPU-a i SPUNC-a.

Uzorak	$G' 25$ °C (Pa)	tan $\delta$ (°C)			$G''$ (°C)	
		$T_{gPDMS}$	$T_{PPO}$	$T_{gTS}$	$T_{gTS}$	$T_{gTS}$
PU-PPO10	$9,6 \times 10^6$	-111	-34	-	-	-
PU-PPO20	$6,3 \times 10^6$	-111	-34	-	-	-
PU-PPO30	$9,1 \times 10^7$	-112	-55	91	63	63
PU-PPO40	$2,3 \times 10^8$	-119	-64	104	68	68
PU-PPO50	$4,6 \times 10^8$	-123	-67	120	72	72
PU-PPO60	$4,9 \times 10^8$	-	-65	129	73	73
PUC-PPO10	$3,0 \times 10^6$	-	-22	-	-	-
PUC-PPO20	$2,1 \times 10^7$	-	-35	-	-	-
PUC-PPO30	$9,2 \times 10^7$	-	-58	92	64	64
PUC-PPO40	$3,6 \times 10^8$	-	-68	96	70	70
PUC-PPO50	$4,5 \times 10^8$	-	-70	107	74	74
PUC-PPO60	$7,5 \times 10^8$	-	-74	91	71	71

Kod uzoraka SPUNC-a, vrednosti  $T_{gPPO}$  i vrednosti  $T_{gTS}$  su bile niže (odgovarajuće vrednosti  $T_{gTS}$  očitane sa  $G''$  krivih su bile približno iste kod obe serije uzoraka) u odnosu na odgovarajuće vrednosti koje su izmerene kod uzoraka serije SPU-a. Ovo ukazuje da su nanočestice gline orijentisane i ka tvrdim i ka mekim segmentima i da dovode do smanjenja vrednosti  $T_{gPPO}$  i  $T_{gTS}$ . Smanjenje vrednosti  $T_g$  određenih segmenata kod poliuretanskih nanokompozita se u literaturi

objašnjava postojanjem slabih interakcija između polimerne matrice i dispergovanih čestica<sup>157</sup>. Prema radu Fu i saradnika<sup>218</sup> smanjenje vrednosti  $T_g$  mekih segmenata se objašnjava činjenicom da dolazi do povećanja fazne separacije između tvrdih i mekih segmenata usled dodatka gline, i koja takođe dovodi do smanjene interakcije između tvrdih i mekih segmenata. Međutim u literaturi se više sreću povećanja vrednosti  $T_g$  određenih segmenata prilikom dodatka nanočestica gline kod poliuretanskih nanokompozita<sup>127,219,220</sup>, a koja nastaju zbog slabije pokretljivosti polimernih lanaca usled postojanja jakih interakcija eksfolirane ili interkalarne gline sa određenim segmentima.

Vrednosti modula sačuvane ( $G'$ ) i izgubljene ( $G''$ ) energije na temperaturama od -100, 0 i 150 °C za poliuretanske kopolimere i njihove nanokompozite prikazane su u Tabeli 4.14.

Kod uzoraka SPU-a, vrednosti  $G'$  na temperaturi od -100 °C su iznosile od  $9,7 \times 10^8$  do  $1,5 \times 10^9$  Pa, na temperaturi od 0 °C su iznosile od  $1,1 \times 10^7$  do  $5,8 \times 10^8$  Pa, i na temperaturi od 150 °C su iznosile od  $3,1 \times 10^6$  do  $1,3 \times 10^7$  Pa. Kod uzoraka SPU-a, vrednosti  $G'$  na karakterističnim temperaturama su se generalno povećavale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata.

Kod uzoraka SPUNC-a, vrednosti  $G'$  na temperaturi od -100 °C su iznosile od  $9,4 \times 10^8$  do  $2,0 \times 10^9$  Pa, na temperaturi od 0 °C su iznosile od  $6,0 \times 10^6$  do  $8,9 \times 10^8$  Pa, i na temperaturi od 150 °C su iznosile od  $3,2 \times 10^6$  do  $7,8 \times 10^6$  Pa. Uočava se da su vrednosti  $G'$  i  $G''$  na karakterističnim temperaturama (na većim vrednostima od vrednosti  $T_g$ -a PDMS-a, PPO-a i tvrdih MDI-BD segmenata) bile generalno veće kod SPUNC-a nego kod odgovarajućih uzoraka SPU-a, što ukazuje na poboljšanje mehaničkih svojstava SPUNC-a nakon dodatka nanočestica gline (izuzetak je uzorak SPU-a i SPUNC-a sa 50 mas.% tvrdih segmenata). Ovo nastaje zbog smanjenja pokretljivosti polimernih lanaca usled dispergovanih slojeva nanočestica gline i formiranja vodoničnih veza između gline i polimernih lanaca<sup>177,221</sup>. Prema radu Hwang i saradnika<sup>222</sup> eksfolirana morfologija gline ne utiče na smanjenje dok interkalarna morfologija gline smanjuje pokretljivosti polimernih lanaca.

**Tabela 4.14.** Vrednosti modula sačuvane i izgubljene energije ( $G'$ ,  $G''$ ) na karakterističnim temperaturama, kod uzoraka SPU-a i SPUNC-a.

Uzorak	$G'$	$G''$	$G'$	$G''$	$G'$	$G''$
	(-100 °C)	(-100 °C)	(0 °C)	(0 °C)	(150 °C)	(150 °C)
	(Pa)					
PU-PPO10	$1,1 \times 10^9$	$6,1 \times 10^7$	$1,4 \times 10^7$	$2,4 \times 10^6$	-	-
PU-PPO20	$1,1 \times 10^9$	$5,9 \times 10^7$	$1,1 \times 10^7$	$1,9 \times 10^6$	-	-
PU-PPO30	$9,7 \times 10^8$	$4,2 \times 10^7$	$1,4 \times 10^8$	$1,4 \times 10^7$	$3,1 \times 10^6$	$3,9 \times 10^5$
PU-PPO40	$1,2 \times 10^9$	$4,3 \times 10^7$	$3,2 \times 10^8$	$2,0 \times 10^7$	$5,1 \times 10^6$	$4,2 \times 10^5$
PU-PPO50	$1,5 \times 10^9$	$4,6 \times 10^7$	$5,7 \times 10^8$	$2,9 \times 10^7$	$8,7 \times 10^6$	$1,6 \times 10^6$
PU-PPO60	$1,1 \times 10^9$	$2,7 \times 10^7$	$5,8 \times 10^8$	$2,1 \times 10^7$	$1,3 \times 10^7$	$2,6 \times 10^6$
PUC-PPO10	$1,4 \times 10^9$	$6,8 \times 10^7$	$6,0 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$	-	-
PUC-PPO20	$2,0 \times 10^9$	$8,3 \times 10^7$	$3,7 \times 10^7$	$6,8 \times 10^6$	-	-
PUC-PPO30	$9,9 \times 10^8$	$4,2 \times 10^7$	$1,4 \times 10^8$	$1,5 \times 10^7$	$3,2 \times 10^6$	$4,0 \times 10^5$
PUC-PPO40	$1,8 \times 10^9$	$6,6 \times 10^7$	$5,8 \times 10^8$	$3,5 \times 10^7$	$7,8 \times 10^6$	$5,4 \times 10^5$
PUC-PPO50	$9,4 \times 10^8$	$2,6 \times 10^7$	$4,4 \times 10^8$	$1,7 \times 10^7$	$4,3 \times 10^6$	$3,9 \times 10^5$
PUC-PPO60	$1,7 \times 10^9$	$4,0 \times 10^7$	$8,9 \times 10^8$	$3,3 \times 10^7$	$7,8 \times 10^6$	$5,6 \times 10^5$

Na osnovu vrednosti  $G'$  i  $G''$  i ponašanja sintetisanih uzoraka u temperaturnom opsegu od -130 do 200 °C, uočavaju se tri oblasti viskoelastičnog ponašanja: oblast staklastog stanja, oblast prelaska staklastog stanja u plato gumolikog ponašanja i početak platoa gumolikog ponašanja kod nekih uzoraka SPUNC-a. Kao što se vidi na Slikama 4.30. i 4.31. i u Tabeli 4.14., vrednosti  $G'$  u oblasti staklastog stanja na temperaturama nižim od -100 °C, su kod obe serije uzoraka bile reda veličine  $10^9$  Pa. Vrednosti  $G''$  su na ispitivanim odgovarajućim temperaturama bile niže reda veličine od  $10^1$  do  $10^2$  Pa u odnosu na vrednosti  $G'$ , što govori da se kod sintetisanih SPU-a i SPUNC-a više energije sačuva nego što se izgubi tokom merenja. Na Slikama 4.30. i 4.31. se uočava da kopolimeri i nanokompoziti sa 10 i 20 mas.% tvrdih segmenata na temperaturama višim od  $T_{gPDMS}$  i  $T_{gPPO}$  pokazuju značajniji pad vrednosti modula sa  $10^9$  na  $10^7$  Pa. Kod obe serije, uzorci sa 10 i 20 mas.% tvrdih segmenata počinju da omekšavaju već na 50 °C, što nastaje kao posledica nepostojanja polimernih prepletaja usled dobijenih malih molarnih masa. Na osnovu ponašanja u ispitivanom temperaturnom opsegu, uzorci sa 10 i 20 mas.% tvrdih

segmenata pokazuju svojstva linearnih amorfnih polimera malih molarnih masa. Uzorci sa 40, 50 i 60 mas.% tvrdih segmenata pokazuju relativno široke plateau i znatno veću visinu platoa u odnosu na uzorke sa 10 i 20 mas.% tvrdih segmenata, što je direktna posledica fizičkog umreženja i postojanja fazne segregacije između tvrdih i mekih segmenta tj. postojanja dvofazne mikrostrukture. Plateoi se održavaju do početka temperature ostakljivanja tvrdih segmenata.

Na osnovu dobijenih rezultata DMTA analize može se zaključiti da viskoelastična svojstva uzoraka SPU-a i SPUNC-a prevashodno zavise od sadržaja tvrdih i mekih segmenata i da se mogu u izvesnoj meri poboljšati dodatkom nanočestica gline.

#### **4.3.9. Ispitivanje mehaničkih svojstava poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita**

Mehanička svojstva sintetisanih SPU-a i SPUNC-a ispitivana su u ogledima istezanja, zavisnosti napona od deformacije. U Tabeli 4.15. su prikazane vrednosti zatezne čvrstoće, maksimalnog istezanja (izduženja pri kidanju) i modula elastičnosti SPU-a i SPUNC-a sa 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata. Zavisnosti mehaničkih svojstava tj. napona od deformacije sintetisanih poliuretana prikazane su na Slici 4.33.

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava pokazuju da su se vrednosti zatezne čvrstoće SPU-a i SPUNC-a kretale između 1,0 i 33,9 MPa odnosno između 0,9 i 29,2 MPa, dok su se odgovarajuće vrednosti maksimalnih izduženja pri kidanju kretale između 48,3 i 106,2% odnosno između 52,4 i 114,0%. Ugradnjom PPO-PDMS-a kao mekog segmenta u poliuretanske polimerne lance dovelo je do toga da uzorci budu više elastični i fleksibilni, a ujedno je dovelo i do smanjenja vrednosti zatezne čvrstoće uzoraka. Sa dodatkom gline uzorci SPUNC-a su pokazivali veće vrednosti maksimalnih izduženja pri kidanju za 4,2 do 23,9% u odnosu na uzorke SPU-a. Vrednosti modula elastičnosti (Young-ov modul) kod SPU-a su bile u opsegu od 1,5 do 110,1 MPa, dok su vrednosti modula elastičnosti kod SPUNC-a bile u opsegu od 1,7 do 125,9 MPa. Sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata vrednosti modula elastičnosti su se značajno povećavale kod obe serije uzoraka i kod uzoraka SPUNC-a su bile veće za 13,3 do 14,4% u odnosu na odgovarajuće uzorke SPU-a. Poboljšanje mehaničkih svojstava je omogućeno pre svega homogenom disperzijom silikatnih slojeva gline i ojačanjem poliuretanske matrice. U radu Kaushik i saradnika<sup>223</sup> sintetisani su SPUNC na bazi MDI-BD i ricinusovog ulja, sa dodatkom gline Cloiste 30B<sup>®</sup> u iznosu od 1 do 5 mas.%, i pri tome su dobijene zatezne čvrstoće od 3 do 28 MPa, maksimalna izduženja od 99 do 124% i moduli elastičnosti od 51,5 do

198,4 MPa. Povećanje vrednosti modula elastičnosti kod ovih SPUNC-a nastaje kao posledica međupovršinskih interakcija (jakih vodoničnih i hemijskih interakcija) između glinenih slojeva i poliuretanske matrice. Međupovršinski prostor između glinenih slojeva i poliuretanske matrice se povećava sa zastupljenošću eksfolirane morfologije gline, koja se postiže sonifikacijom i mešanjem jakim smicanjem<sup>223</sup>. Shodno postojanju ovih interakcija, dolazi i do poboljšanja zatezne čvrstoće i izduženja pri kidanju sa eksfoliranom morfologijom gline kod SPUNC-a. Povećanje vrednosti maksimalnih izduženja nastaje takođe i usled bolje povezanosti polimernih lanaca usled dodatka nanočestica gline. Pored toga, nanočestice gline mogu imati i ulogu fizičkog umreživača između poliuretanskih lanaca<sup>223</sup>.

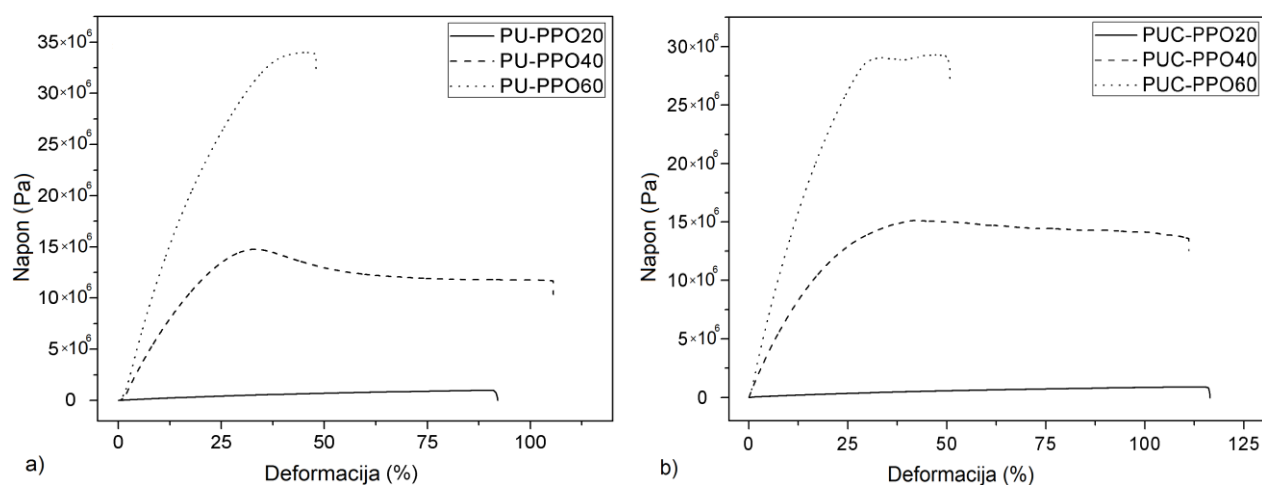
**Tabela 4.15.** Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava SPU-a i SPUNC-a.

Uzorak	Zatezna čvrstoća <sup>a)</sup> (MPa)	Izduženja pri kidanju <sup>a)</sup> (%)	Modul elastičnosti <sup>a)</sup> (MPa)
PU-PPO20	1,0 ± 0,1	92,0 ± 7,1	1,5 ± 0,1
PU-PPO40	11,7 ± 1,9	106,2 ± 4,5	58,7 ± 1,7
PU-PPO60	33,9 ± 4,0	48,3 ± 3,0	110,1 ± 4,5
PUC-PPO20	0,9 ± 0,1	114,0 ± 5,3	1,7 ± 0,1
PUC-PPO40	13,2 ± 1,4	110,7 ± 4,2	44,1 ± 2,3
PUC-PPO60	29,2 ± 3,1	52,4 ± 2,2	125,9 ± 5,7

a) vrednosti su izražene kao srednja vrednost ± standardna greška

Dobro je poznato da i mikrofazna separacija u velikoj meri utiče na mehanička svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera. Odgovarajući stepen mikrofazne separacije može dovesti do značajnijih poboljšanja, dok preveliki ili izuzetno niski stepen mikrofazne separacije može voditi slabljenju mehaničkih svojstava polimera. U sintetisanim serijama segmentiranih poliuretana (kopolimera i nanokompozita), sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata, stepen mikrofazne separacija se povećavao (pokazano FTIR i SWAXS analizama), što je rezultiralo poboljšanju mehaničkih svojstava uzoraka. Pored toga, postignute veće molarne mase (kod SPU-a sa većim sadržajem tvrdih segmenata) i veći stepen vodoničnog vezivanja u uretanskim tvrdim segmentima doprinosili su povećanju vrednosti zatezne čvrstoće materijala i modula elastičnosti, odnosno do poboljšanja mehaničkih svojstava<sup>89,224</sup>.

Dodatak nanočestica gline je pozitivno uticao na poboljšanje mehaničkih svojstava SPUNC-a u odnosu na polazne SPU-e, što se ogleda u povećanju vrednosti modula elastičnosti i maksimalnih izduženja pri kidanju. Dobijeni rezultati ukazuju da su se polimerni lanci ugrađivali između eksfoliranih slojeva gline (pokazano WAXS analizom) i da postoji interakcija nanočestica gline i mekih segmenata, što je dovelo do poboljšanja elastomernih svojstava. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima dobijenim za poliuretane na bazi PDMS/poli(1,6-heksil karbonat) makrodiola kao mekog segmenta<sup>225</sup> i za poliuretanske nanokompozite na bazi PDMS-a<sup>85,226</sup> i na bazi poli(butilensukcinata)/poli(etilen-oksida)<sup>206</sup> sa dodatim nanočesticama gline.



**Slika 4.33.** Krive zavisnosti napona od deformacije u ogledima istezanja sintetisanih a) SPU-a i b) SPUNC-a, sa 20, 40 i 60 mas.% tvrdih segmenata.

Sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod obe serije uzoraka, svojstva materijala su se menjala od mekih (sa manjim sadržajem tvrdih segmenata, 20 mas.%) preko krutih i žilavih (sa većim sadržajem tvrdih segmenata, 40 mas.%) do krutih i jakih (sa najvećim sadržajem tvrdih segmenata, 60 mas.%) (Slika 4.33.).

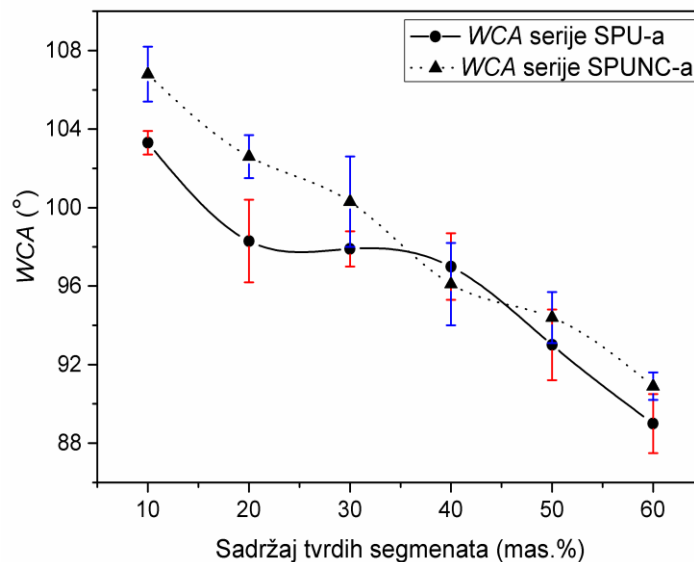
Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se kod uzoraka sa 60 mas.% tvrdih segmenata dobijaju velike vrednosti modula elastičnosti i zateznih čvrstoća, što je bila posledica postojanja odgovarajućeg stepena mikrofazne separacije, postignutih srednjih vrednosti molarnih masa i prisustva jakih vodoničnih veza unutar uretanskih tvrdih segmenata i između polimernih lanaca. Međutim, srednje i niske vrednosti elastomernih svojstava kod SPU-a i SPUNC-a su bile posledica kratkih dužina tvrdih segmenata i vođenja druge faze polimerizacije od 10 časova. Elastomerna svojstva ovih materijala bi se mogla poboljšati produžetkom druge faze

polimerizacije (na taj način bi se dobile i veće molarne mase polimera), ili upotrebom PPO-PDMS pretpolimera većih molarnih masa.

#### ***4.3.10. Merenja kontaktnih uglova sa vodom na poliuretanskim kopolimernim i poliuretanskim nanokompozitnim filmovima***

Površinska svojstva, odnosno kvašljivost površina SPU i SPUNC filmova, su određena merenjem statičkog kontaktnog ugla sa vodom. Vrednosti kontaktnih uglova sa vodom, *WCA*, za obe serije polimernih filmova su prikazane na Slici 4.34. i u Tabeli 4.16. Prema podacima iz literature, ako su vrednosti *WCA* veće od  $90^\circ$  to ukazuje na izrazito nekvašljive i hidrofobne površine polimera. Izmerene vrednosti *WCA* su se kretale od  $89,0^\circ$  do  $103,3^\circ$  kod uzoraka SPU-a i od  $90,9^\circ$  do  $106,8^\circ$  kod uzoraka SPUNC-a. Rezultati *WCA* analize su pokazali da je sa povećanjem sadržaja mekih PPO-PDMS segmenata dolazilo do povećanja vrednosti kontaktnih uglova sa vodom, i obrnuto. Pored toga, uzorci SPUNC-a su pokazivali i nešto veće *WCA* vrednosti u odnosu na *WCA* vrednosti kod uzoraka SPU-a, što može biti posledica dodatka nanočestica gline. Zbog dobre i homogene disperzije nanočestica gline ali i pretežno eksfolirane strukture slojeva gline unutar polimerne matrice, omogućeno je smanjenje kvašljivosti i povećanje hidrofobnosti površina polimernih filmova kod uzoraka SPUNC-a. Pобољшanje hidrofobnosti SPUNC-a koje se ogleda u povećanju *WCA* vrednosti je takođe potvrđeno od strane Chethana i saradnika<sup>227</sup>, gde se sa ugradnjom montmorilonitne gline od 0,5 do 2 mas.% vrednosti *WCA* povećavaju od početnih  $77,4$  do  $82,3^\circ$ . Isti trend je primećen i od strane Turri i saradnika<sup>228</sup>, gde su se sa ugradnjom Cloisite 30B<sup>®</sup> gline od 2 do 6 mas.% vrednosti *WCA* povećavale od početnih  $89,8$  do  $93,4^\circ$ .

Veće *WCA* vrednosti koje su dobijene kod uzoraka sa većim sadržajem PPO-PDMS segmenata su ukazivale na prisustvo veoma hidrofobnih površina i na izuzetno nisku površinsku kvašljivost. Stoga su, uzorci PU-PPO10 i PUC-PPO10 sa najvećim sadržajem mekih PPO-PDMS segmenata posedovali najhidrofobniju površinu filmova. Ovakvo ponašanje se može objasniti tendencijom i migracijom PDMS segmenata na površinu poliuretanskih filmova zbog svoje niske površinske energije<sup>211,229</sup>.



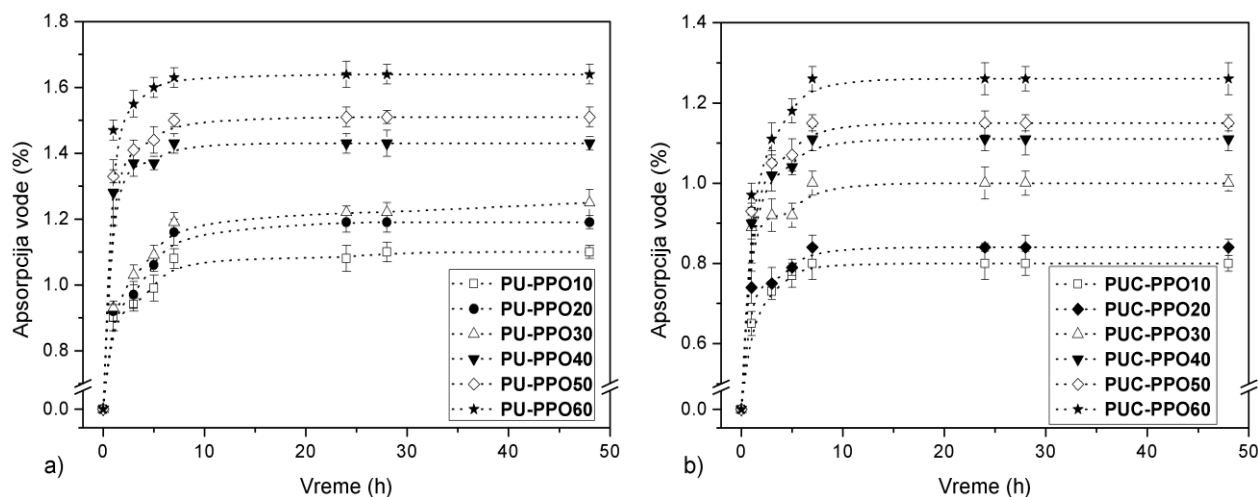
**Slika 4.34.** Zavisnosti WCA vrednosti od sadržaja tvrdih segmenata kod sintetisanih SPU-a i SPUNC-a.

Sintetisani SPU i SPUNC uzorci su posedovali vrednosti WCA koje su bile više od WCA vrednosti koje su izmerene za druge SPU kopolimere na bazi hidroksipropil-<sup>230</sup> i hidroksietoksipropil-PDMS-a<sup>231</sup>, sličnog sastava. Zbog veoma visoke hidrofobnosti sintetisani SPU i SPUNC uzorci mogu imati potencijalnu primenu kao prevlake i vodootporni premazi u automobilskoj industriji<sup>27</sup>.

#### 4.3.11. Ispitivanje hidrofobnosti poliuretanskih kopolimernih i poliuretanskih nanokompozitnih filmova merenjem mase apsorbivane vode

Merenja mase apsorbivane vode, WA, kod uzoraka SPU-a i SPUNC-a su izvedena kako bi se ispitala njihova hidrofobnost u masi. Najveći uticaj na masu apsorbivane vode kod ovih polimera imali su hemijski sastav i struktura polimera, kao i dodatak nanočestica gline kod uzoraka SPUNC-a. Rezultati apsorpcije vode SPU i SPUNC filmova sa vremenom su prikazani u Tableli 4.16. i na Slici 4.35. Masa apsorbivane vode je merena posle 1, 3, 5, 7, 24, 28 i 48 časova u fosfatnom puferu (PBS, pH = 7,4), na temperaturi od 37 °C.





**Slika 4.35.** Krive zavisnosti apsorpcije vode sa vremenom kod sintetisanih a) SPU-a i b) SPUNC-a, u fosfatnom puferu na 37 °C.

Rezultati sa Slike 4.35. pokazuju da su se vrednosti mase apsorbovane vode kod obe serije uzoraka blago povećavale sa vremenom i da se nisu menjale posle 7 h, kada je uspostavljeno ravnotežno stanje mase apsorbovane vode. Pored toga, masa apsorbovane vode se povećavala sa povećanjem sadržaja tvrdih MDI-BD segmenata kod obe serije uzoraka (Tabela 4.16.). Vrednosti WA posle 1 h su bile u opsegu od 0,90 do 1,47% kod SPU-a, i u opsegu od 0,65 do 0,97% kod SPUNC-a. Vrednosti WA posle 7 h su bile u opsegu od 1,08 do 1,63% kod SPU-a, i u opsegu od 0,84 do 1,26% kod SPUNC-a.

Na osnovu dobijenih vrednosti mase apsorbovane vode zaključuje se da su i SPU i SPUNC filmovi bili izuzetno visoke hidrofobnosti. Ovako visoka hidrofobnost sintetisanih SPU-a i SPUNC-a potiče prvenstveno od prisustva PDMS segmenata unutar PPO-PDMS mekog segmenta, za koji je poznato da zbog niske površinske energije ima sposobnost da migrira i prekriva površinu filmova (pokazano XPS analizom), i da ima malu sposobnost vezivanja vode zbog velike nepolarosti Si-CH<sub>3</sub> veza. Hidrofobnost u masi SPU-a i SPUNC-a je takođe potpomognuta prisustvom PPO blokova, jer je poznato da ovi blokovi menjaju svoju hidrofilno/hidrofobnu prirodu sa promenom temperature<sup>232,233</sup>. Na nižim temperaturama (~ 5 °C) prevladava hidrofilna priroda, dok na višim temperaturama (≥ 25 °C) prevladava hidrofobna priroda PPO blokova<sup>232</sup>. Shodno činjenici da su merenja apsorpcije vode na SPU i SPUNC filmovima izvedena na 37 °C, PPO blokovi su takođe uticali na njihovu povećanu hidrofobnost.

**Tabela 4.16.** Rezultati apsorpcije vode (WA) i statičkih kontaktnih uglova sa vodom (WCA), sintetisanih SPU-a i SPUNC-a.

Uzorak	WA <sub>7h</sub> <sup>a)</sup> (%)	WCA <sup>a)</sup> (°)
PU-PPO10	1,08 ± 0,03	103,3 ± 0,6
PU-PPO20	1,19 ± 0,04	98,3 ± 2,1
PU-PPO30	1,26 ± 0,03	97,9 ± 0,9
PU-PPO40	1,43 ± 0,03	97,0 ± 1,7
PU-PPO50	1,50 ± 0,02	93,0 ± 1,8
PU-PPO60	1,63 ± 0,03	89,0 ± 1,5
PUC-PPO10	0,84 ± 0,04	106,8 ± 1,4
PUC-PPO20	0,87 ± 0,03	102,6 ± 1,1
PUC-PPO30	1,01 ± 0,03	100,3 ± 2,3
PUC-PPO40	1,10 ± 0,03	96,1 ± 2,1
PUC-PPO50	1,12 ± 0,02	94,4 ± 1,3
PUC-PPO60	1,26 ± 0,03	90,9 ± 0,7

a) vrednosti su izražene kao srednja vrednost ± standardna greška

Hidrofobnost je još više bila izražena kod uzoraka SPUNC-a zbog dodatih nanočestica gline, koja poboljšava barijerna svojstva ovih filmova prema vodi ali i prema drugim polarnim tečnostima. Viša hidrofobnost uzoraka SPUNC-a se može objasniti nepropusnim karakterom lamelarnih neorganskih slojeva gline koji su homogeno dispergovani i koji povećavaju difuzioni put molekulima tečnosti kroz polimernu matricu<sup>223</sup>. Difuzioni put u velikoj meri zavisi od količine dodatih nanočestica gline i stepena dispergovanosti gline<sup>223</sup>.

Vrednosti WA kod obe serije uzoraka su bile niže u odnosu na WA vrednosti koje su izmerene za SPU kopolimere na bazi hidroksipropil-<sup>230</sup> i hidroksietoksipropil-PDMS-a<sup>231</sup>, sličnog sastava. Sintetisani SPU i SPUNC uzorci su pokazivali izuzetno visoku hidrofobnost i odlična površinska svojstva polimernih filmova što ove materijale čini potencijalnim kandidatima za vodootporne premaze i materijale za biomedicinsku primenu<sup>234,235</sup>.

#### 4.3.12. Rezultati površinske slobodne energije filmova poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita

Za određivanje površinskih svojstava filmova SPU-a i SPUNC-a takođe su izvršena merenja statičkih kontaktnih uglova sa različitim tečnostima. Za merenja su izabrane tri tečnosti koje se razlikuju po svojim parametrima polarnosti (voda, formamid i dijud-metan). Vrednosti izmerenih kontaktnih uglova sa vodom (*WCA*), formamidom (*FCA*) i dijud-metanom (*ICA*) kod uzoraka SPU-a i SPUNC-a prikazane su u Tabelama 4.16, 4.17. i 4.18. Na osnovu vrednosti kontaktnih uglova i primenom van Oss-Chaudhury-Good postupka (Poglavlje 3.10.13.), određene su vrednosti slobodne površinske energije i njeni parametri uzoraka SPU-a i SPUNC-a.

**Tabela 4.17.** Rezultati merenja statičkih kontaktnih uglova sa vodom (*WCA*), formamidom (*FCA*) i dijud-metanom (*ICA*) i rezultati slobodne površinske energije SPU-a.

Uzorak	<i>WCA</i> (°) <sup>a)</sup>	<i>FCA</i> (°) <sup>a)</sup>	<i>ICA</i> (°) <sup>a)</sup>	$\gamma_S^{LW}$	$\gamma_S^+$	$\gamma_S^-$	$\gamma_S^{AB}$	$\gamma_S$
PU-PPO10	103,3±0,6	91,5±3,0	76,6±0,9	19,30	0,360	12,76	4,287	23,58
PU-PPO20	98,3±2,1	88,0±0,8	75,0±0,6	20,12	0,110	15,57	2,620	22,74
PU-PPO30	97,9±0,9	86,7±0,6	73,8±0,4	20,80	0,113	18,77	2,918	23,72
PU-PPO40	97,0±1,7	86,0±2,9	73,9±0,9	20,72	0,071	20,26	2,293	23,01
PU-PPO50	93,0±1,8	84,4±3,8	72,9±0,1	21,27	0,123	29,98	3,837	25,10
PU-PPO60	89,0±1,5	78,2±1,7	72,3±1,1	21,62	0,301	30,42	6,051	27,68

a) vrednosti su izražene kao srednja vrednost ± standardna greška

**Tabela 4.18.** Rezultati merenja statičkih kontaktnih uglova sa vodom (*WCA*), formamidom (*FCA*) i dijud-metanom (*ICA*) i rezultati slobodne površinske energije SPUNC-a.

Uzorak	<i>WCA</i> (°) <sup>a)</sup>	<i>FCA</i> (°) <sup>a)</sup>	<i>ICA</i> (°) <sup>a)</sup>	$\gamma_S^{LW}$	$\gamma_S^+$	$\gamma_S^-$	$\gamma_S^{AB}$	$\gamma_S$
PUC-PPO10	106,8±1,4	90,8±0,4	77,4±1,4	18,85	0,314	7,490	3,069	21,91
PUC-PPO20	102,6±1,1	88,6±1,2	75,2±1,9	20,02	0,043	10,28	1,334	21,34
PUC-PPO30	100,3±2,3	86,8±1,6	73,7±1,1	20,83	0,036	12,87	1,348	22,18
PUC-PPO40	96,1±2,1	83,5±0,9	69,8±0,7	22,99	0,084	18,56	4,985	27,97
PUC-PPO50	94,4±1,3	77,8±1,5	68,2±0,8	23,88	0,334	13,66	4,271	28,16
PUC-PPO60	90,9±0,7	71,9±1,1	64,6±1,3	25,93	1,186	13,58	8,024	33,96

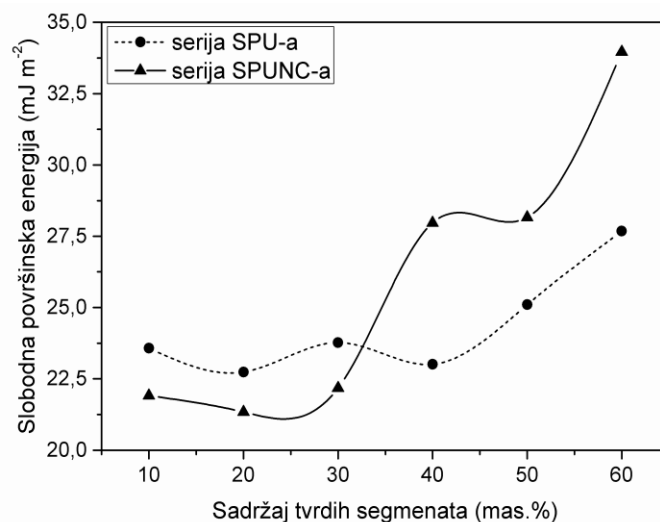
a) vrednosti su izražene kao srednja vrednost ± standardna greška

Izmerene vrednosti  $FCA$  su se kretale od  $78,2^\circ$  do  $91,5^\circ$  kod SPU-a, i od  $71,9^\circ$  do  $90,8^\circ$  kod SPUNC-a. Izmerene vrednosti  $ICA$  su se kretale od  $72,3^\circ$  do  $76,6^\circ$  kod SPU-a, i od  $64,6^\circ$  do  $77,4^\circ$  kod SPUNC-a. Najviše  $WCA$ ,  $FCA$  i  $ICA$  vrednosti su izmerene kod uzoraka PU-PPO10 i PUC-PPO10, zbog prisustva najveće količine PPO-PDMS segmenata na površini filmova što ujedno čini površinu ovih filmova veoma nekvalitativnom sa ovim tečnostima. Vrednosti  $WCA$ ,  $FCA$  i  $ICA$  su se smanjivale sa smanjenjem sadržaja PPO-PDMS segmenata kod obe serije uzoraka. Izmerene  $WCA$  vrednosti su bile više kod SPUNC-a nego kod SPU-a, dok su izmerene vrednosti  $FCA$  i  $ICA$  generalno bile više kod SPU-a u odnosu na vrednosti izmerene kod SPUNC-a.

Izmerene vrednosti  $WCA$ ,  $FCA$  i  $ICA$  su bile više u odnosu na vrednosti prikazane u literaturi za poliuretan-siloksanse kopolimere sličnog sastava na bazi  $\epsilon$ -kaprolakton-PDMS-a, hidroksipropil-PDMS-a i hidroksietoksipropil-PDMS-a<sup>69,230,231</sup>.

Disperziona,  $\gamma_s^{LW}$ , i polarna,  $\gamma_s^{AB}$ , komponenta imaju vrednosti u opsegu od 19,30 do 21,62  $\text{mJ m}^{-2}$  odnosno između 2,293 i 6,051  $\text{mJ m}^{-2}$  kod uzoraka SPU-a, i u opsegu od 18,85 do 25,93  $\text{mJ m}^{-2}$  odnosno 1,334 i 8,024  $\text{mJ m}^{-2}$  kod uzoraka SPUNC-a. Izračunate vrednosti parametara slobodne površinske energije pokazuju da se vrednosti disperzionih komponenti i polarnih komponenti generalno povećavaju sa smanjenjem sadržaja PPO-PDMS-a kod obe serije uzoraka. Uočava se i da su vrednosti disperzione komponente znatno više u odnosu na vrednosti polarne komponente kod obe serije uzoraka, što ukazuje na značajno intermolekularno privlačenje između polimernih lanaca. Lewis-ovi kiselinski,  $\gamma_s^+$ , odnosno bazni,  $\gamma_s^-$ , parametri (tj. elektron-akceptorski odnosno elektron-donorski) površinske slobodne energije se kreću u opsegu od 0,071 do 0,360  $\text{mJ m}^{-2}$  odnosno 12,76 do 30,42  $\text{mJ m}^{-2}$  kod uzoraka SPU-a, i u opsegu od 0,036 do 1,186  $\text{mJ m}^{-2}$  odnosno 7,49 i 18,56  $\text{mJ m}^{-2}$  kod uzoraka SPUNC-a. Doprinos Lewis-ove bazne (elektron-donorske) komponente vrednostima ukupne polarne komponente je znatno viši u odnosu na doprinos Lewis-ove kiselinske (elektron-akceptorske) komponente. Vrednosti slobodne površinske energije su bile u opsegu od 22,74 do 27,68  $\text{mJ m}^{-2}$  kod uzoraka SPU-a, i u opsegu od 21,34 do 33,96  $\text{mJ m}^{-2}$  kod uzoraka SPUNC-a. Na osnovu izračunatih vrednosti, slobodna površinska energija se kod sintetisanih SPU-a i SPUNC-a smanjuje sa povećanjem sadržaja PPO-PDMS segmenata, zbog površinske aktivnosti hidrofobnih PPO-PDMS segmenata. Međusobno poredeći vrednosti  $\gamma_s$  za ove dve serije uzoraka, uočava se da su vrednosti  $\gamma_s$  bile

najniže kod SPUNC-a sa najvećim sadržajem mekih PPO-PDMS segmenata. Generalno, vrednosti  $\gamma_s$  su bile niže ili relativno iste sa vrednostima kod poliuretan-siloksanskih kopolimera objavljenih u literaturi (između 30 i 50 mJ m<sup>-2</sup>)<sup>109,114</sup>, i više u odnosu na siloksanski kontrolni uzorak (18 mJ m<sup>-2</sup>)<sup>113</sup>. U radu Turri i saradnika<sup>228</sup> dodatak nanočestica gline u iznosu od 2 do 6 mas.% vodio je do smanjenja vrednosti ukupne površinske energije, što je rezultiralo blagim povećanjem površinske hidrofobnosti SPUNC-a.



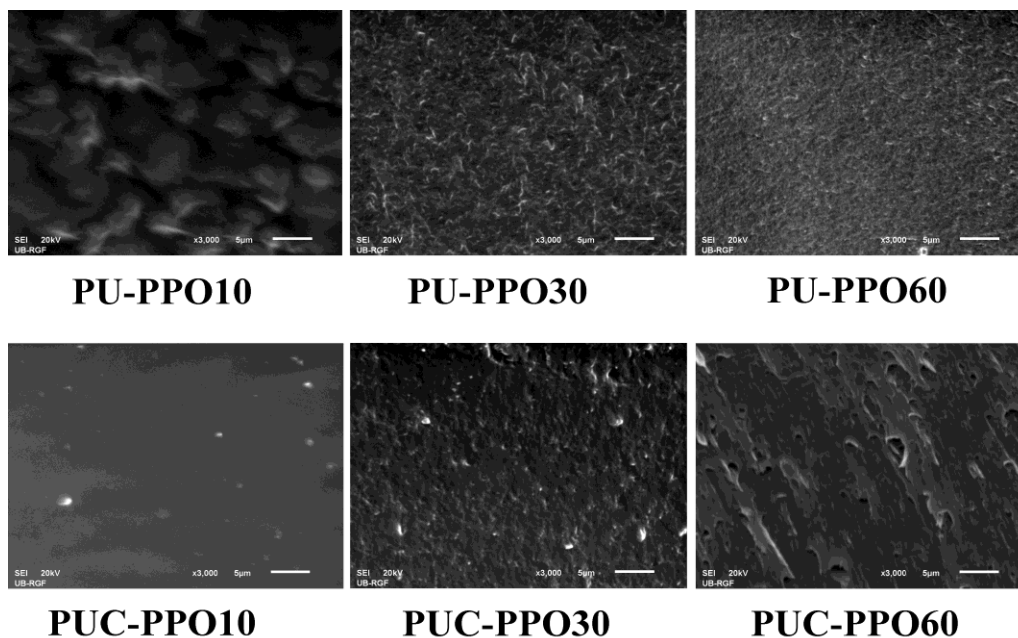
**Slika 4.36.** Zavisnost slobodne površinske energije od sadržaja tvrdih segmenata kod uzoraka SPU-a i SPUNC-a.

#### 4.3.13. Ispitivanje morfologije poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita pomoću SEM-a

Morfologija poprečnih preseka SPU i SPUNC filmova je proučavana pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Na Slici 4.37. su prikazane SEM mikrofotografije poprečnih preseka SPU-a i SPUNC-a sa 10, 30 i 60 mas.% tvrdih segmenata, pri uvećanjima od 3000×.

Na prikazanim SEM mikrofotografijama svetliji regioni predstavljaju mikrodomene tvrdih segmenata, dok tamniji regioni predstavljaju fazu mekih segmenata kod uzoraka SPU-a. Kod uzorka PU-PPO10 se uočavaju nešto veći mikrodomeni tvrdih segmenata (veliĉine od 3 do 10 μm), nastali usled postojanja vodoniĉnog vezivanja, koji su neregularnog oblika i nejednako su dispergovani u fazi mekih segmenata. Kod uzorka PU-PPO30 i posebno PU-PPO60 na prikazanim SEM mikrofotografijama se uočavaju tvrdi domeni koji su više povezani i bolje organizovani zbog postojanja većeg stepena vodoniĉnog vezivanja i veće kristaliniĉnosti tvrdih

segmenata, koji su potvrđeni FTIR, WAXS i DSC analizama. Pored toga, veće povezivanje i međusobna interakcija tvrdih domena kod ovih uzoraka je takođe posledica povećanja dužine tvrdih (MDI-BD) segmenata, potvrđeno kvantitativnom  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijom.



**Slika 4.37.** SEM mikrofotografije poprečnih preseka uzoraka SPU-a i SPUNC-a (uvećanje 3000×).

Kod uzoraka SPUNC-a uočava se drugačija morfologija polimera, koja nastaje kao posledica dodatka nanočestica gline. Postojanje svetlijih delova, "tačkaka", kod uzoraka PUC-PPO10 i PUC-PPO30 nastaje usled dodatka nanočestica gline. Pored toga, uočava se i da su nanočestice gline homogeno dispergovane u polimernoj matrici i da ne formiraju agregate kod ispitivanih uzoraka SPUNC-a. U literaturi je pokazano da dodatak veće količine gline od 5 mas.% je dovodio do stvaranja agregata nanočestica gline koje su bile  $\mu\text{m}$ -skih reda veličina<sup>197,223</sup>. Na SEM mikrofotografijama uzorka PUC-PPO60 uočavaju se oštrije ivice i izraženije razlike u prelazima između svetlijih i tamnijih regiona, što ukazuje na prisustvo većeg stepena mikrofazne separacije kod uzoraka SPUNC-a u odnosu na uzorke SPU-a.

SEM analiza je potvrdila postojanje mikrofazne separacije između tvrdih i mekih segmenata, koja je bila više izražena kod SPU-a i SPUNC-a sa većim sadržajem tvrdih segmenata. Postojanje mikrofazne separacije je takođe potvrđeno SEM analizom kod termoplastičnih poliuretanskih kopolimera na bazi PPO-PDMS-PPO prepolimera, sa različitim molarnim masama PPO blokova (od 600 do 1500 g mol<sup>-1</sup>) i konstantnim sadržajem tvrdih MDI-BD

segmenata od 30 mas.%<sup>74</sup>. SEM analiza je pokazala da je najizraženija mikrofazna separacija postojala kod termoplastičnih poliuretanskih kopolimera sa molarnom masom PPO blokova od 1200 g mol<sup>-1</sup>, i da se sa daljim povećanjem molarne mase PPO blokova stepen mikrofazne separacije smanjivao, usled povećanog stepena faznog mešanja PPO blokova sa tvrdim segmentima<sup>74</sup>.

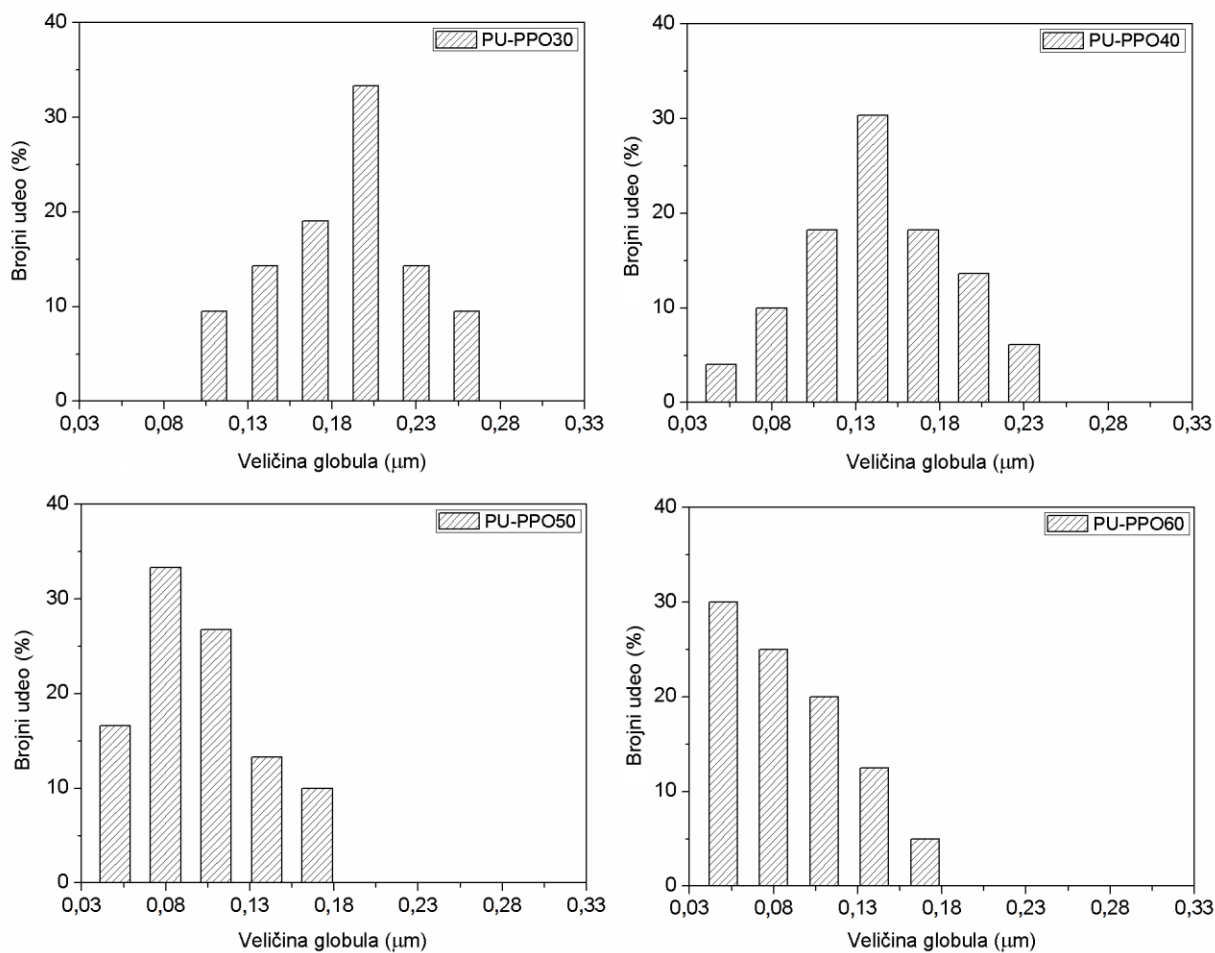
#### **4.3.14. Ispitivanje morfologije poliuretanskih kopolimera i njihovih nanokompozita pomoću AFM-a**

Morfologija poprečnih preseka SPU-a i SPUNC-a je takođe proučavana pomoću mikroskopije atomskih sila (AFM). Na Slikama 4.40. i 4.41. su prikazane trodimenzionalne i fazne AFM slike poprečnih preseka uzoraka SPU-a i SPUNC-a, na površini skeniranja od 1 × 1 μm<sup>2</sup>. Prilikom snimanja korišćen je ključajući režim rada AFM mikroskopa.

Kao i kod SEM mikroskopije svetliji regioni predstavljaju domene tvrdih segmenata (globularnog oblika), dok tamniji regioni predstavljaju fazu mekih PPO-PDMS segmenata<sup>236</sup>. Na osnovu prikazanih 3D AFM slika uočava se da uzorci SPU-a i SPUNC-a poseduju dvofaznu morfologiju koja je sastavljena od faza tvrdih i mekih domena. Kod obe serije uzoraka fazne AFM slike pokazuju heterogeni karakter, koji nastaje kao posledica postojanja mikrofazne separacije i termodinamičke nekompatibilnosti između tvrdih i mekih segmenata unutar polimerne matrice. SPU i SPUNC uzorci sa većim sadržajem mekih PPO-PDMS segmenata su pokazivali manje heterogen karakter, zbog veće količine PPO-PDMS-a koji prekriva veći deo ispitivane površine. Pored toga, na faznim AFM slikama kod uzoraka sa većim sadržajem tvrdih segmenata, uočavaju se izraženije razlike između tvrdih i mekih domena. Uzorci sa većim sadržajem tvrdih segmenata (PU-PPO40, PU-PPO50, PU-PPO60, PUC-PPO40 i PUC-PPO50) imaju oštrije i vidljivije ivice između tvrdih i mekih domena, koje nastaju usled većeg stepena mikrofazne separacije. Veći stepen mikrofazne separacije kod ovih uzoraka nastaje usled bolje organizacije tvrdih segmenata u nešto veće domene (usled prisustva većeg broja vodoničnih veza, većih dužina i veće kristaliničnosti tvrdih segmenata).

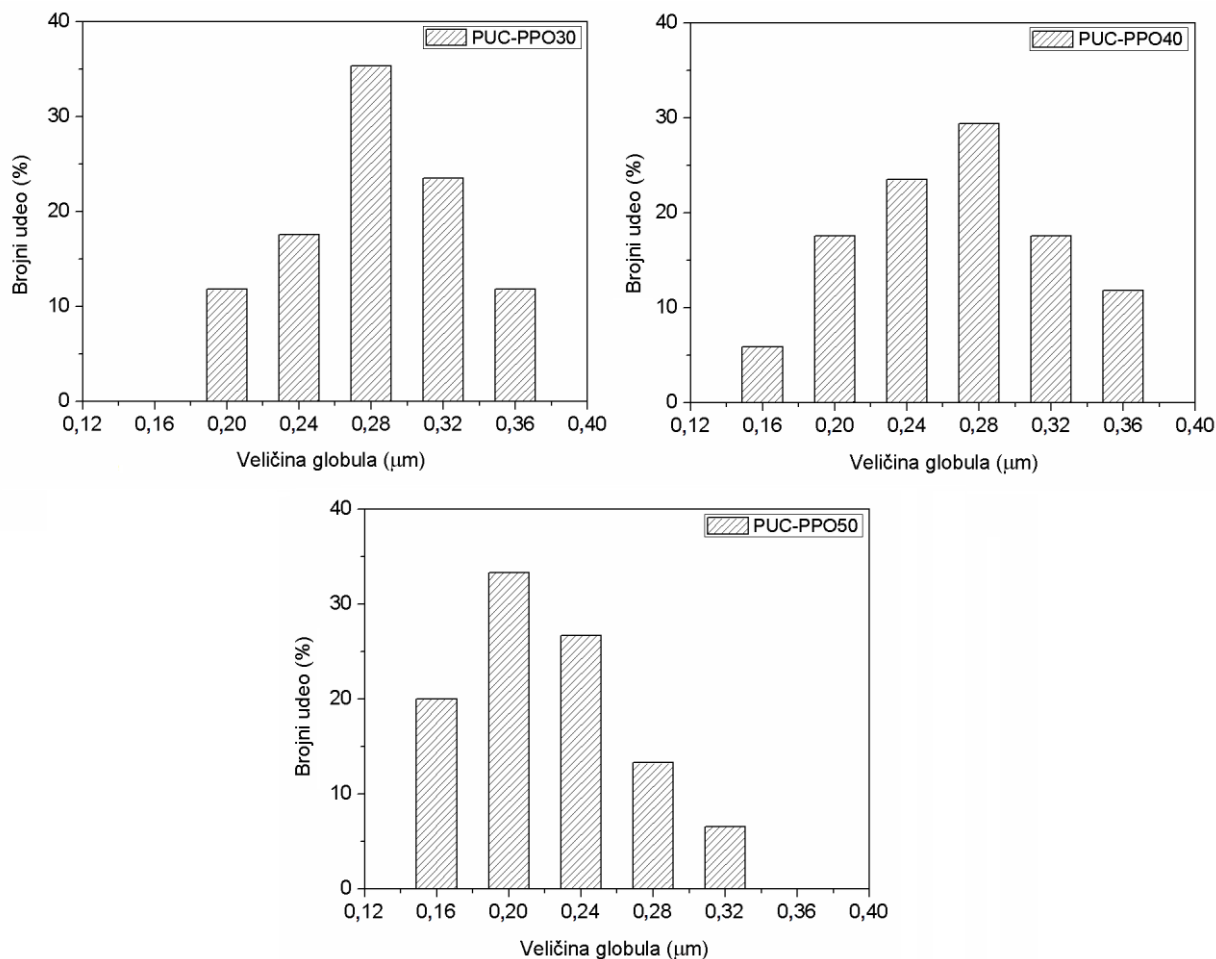
Raspodela različitih domena na poprečnim presecima sintetisanih SPU i SPUNC uzoraka je proučavana analizom veličina tvrdih domena na 2D topografskim slikama. Na Slikama 4.38. i 4.39. je prikazana raspodela veličina globula tvrdih domena, koja je dobijena korišćenjem programa ImageJ 1.48. Sintetisani SPU i SPUNC uzorci sa sadržajem tvrdih segmenata od 10 i

20 mas.% ne poseduju globularnu strukturu, zbog njihove veoma male dužine i nemogućnosti da kristališu (pokazano DSC, WAXS i kvantitativnom  $^{13}\text{C}$  NMR analizama). Na osnovu rezultata AFM analize, može se zaključiti da globularna struktura na poprečnim presecima SPU-a i SPUNC-a, sa sadržajem tvrdih segmenata većim od 30 mas.%, potiče od kristalizacije tvrdih MDI-BD segmenata. Raspodela veličina tvrdih domena je pokazala da su se dimenzije najzastupljenijih frakcija smanjivale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod sintetisanih SPU i SPUNC uzoraka (Slike 4.38. i 4.39.).



**Slika 4.38.** Raspodela veličina globula uzoraka SPU-a, određena pomoću AFM analize.





**Slika 4.39.** Raspodela veličina globula uzoraka SPUNC-a, određena pomoću AFM analize.

Prosečna veličina tvrdih domena kod ispitivanih uzoraka SPU-a je iznosila od 0,09 do 0,20  $\mu\text{m}$ , dok je kod ispitivanih uzoraka SPUNC-a iznosila od 0,22 do 0,28  $\mu\text{m}$ , (Tabela 4.19.), i smanjivala se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod uzoraka SPU-a i SPUNC-a. Prikazani rezultati su potvrdili da su domeni tvrdih segmenata kod SPU-a i SPUNC-a bili nanometarskih veličina i dosta neuređeni. Pored toga, domeni tvrdih segmenata kod uzoraka SPUNC-a su veći i kontinualno više povezani od domena tvrdih segmenata kod uzoraka SPU-a (uočava se i na prikazanim 3D AFM slika), a što može nastati usled nukleacijskog efekta nakon dodatka gline<sup>196</sup>. U literaturi je objavljeno da se nanočestice gline Cloisite 30B<sup>®</sup> ponašaju kao centri nukleacije oko kojih se mogu formirati domeni tvrdih segmenata sferulitnog oblika, što je takođe potpomognuto stvaranjem kovalentnog i vodoničnog vezivanja između nanočestica gline i tvrdih segmenata<sup>237</sup>.

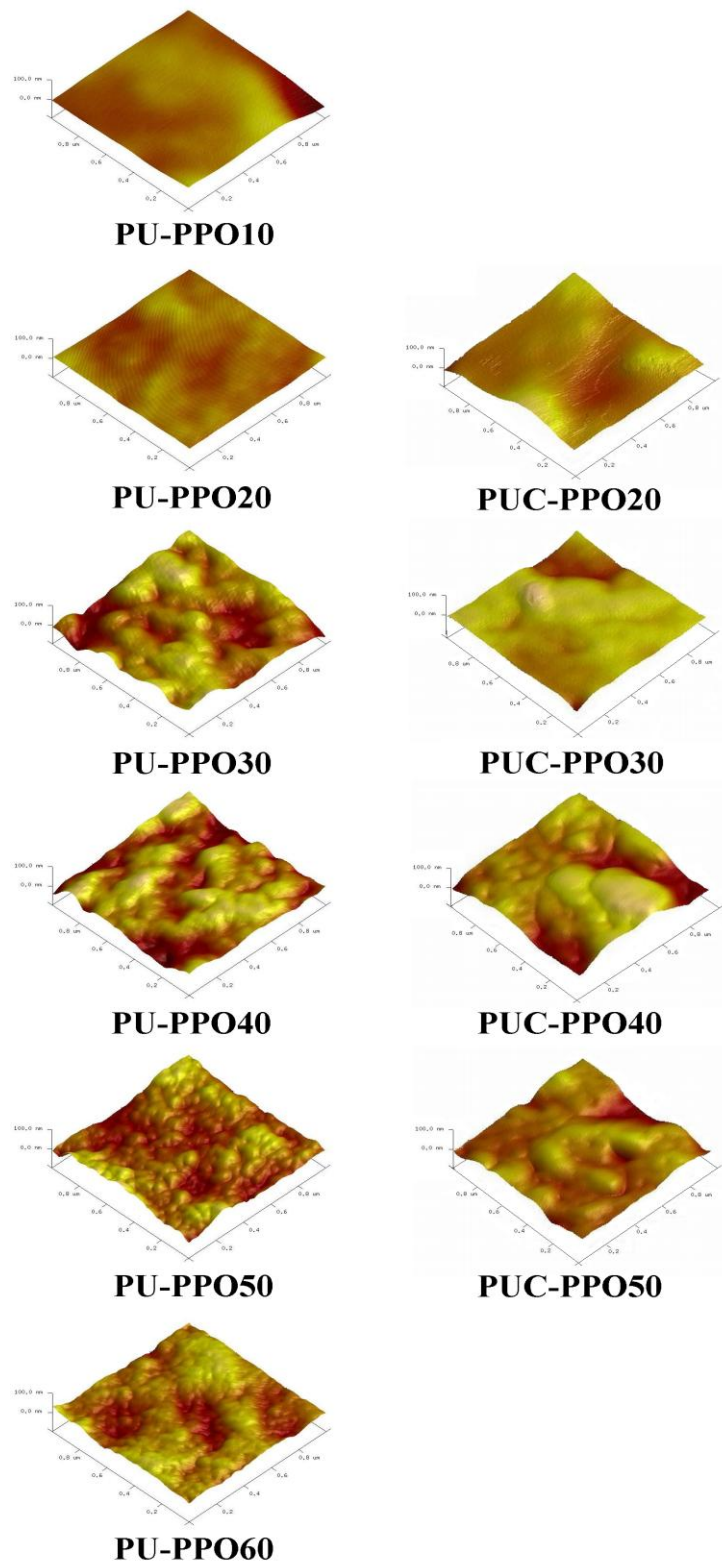
**Tabela 4.19.** Prosečna veličina globula i RMS koeficijenti hrapavosti ( $R_q$ ) uzoraka SPU-a i SPUNC-a.

Uzorak	Veličina globula <sup>a)</sup> ( $\mu\text{m}$ )	$R_q$ <sup>b)</sup> (nm)
PU-PPO10	-	4,1
PU-PPO20	-	2,7
PU-PPO30	$0,20 \pm 0,02$	9,4
PU-PPO40	$0,18 \pm 0,02$	11,3
PU-PPO50	$0,10 \pm 0,01$	11,2
PU-PPO60	$0,09 \pm 0,01$	14,4
PUC-PPO10	-	-
PUC-PPO20	-	11,0
PUC-PPO30	$0,28 \pm 0,03$	16,3
PUC-PPO40	$0,27 \pm 0,04$	14,6
PUC-PPO50	$0,22 \pm 0,03$	20,4
PUC-PPO60	-	-

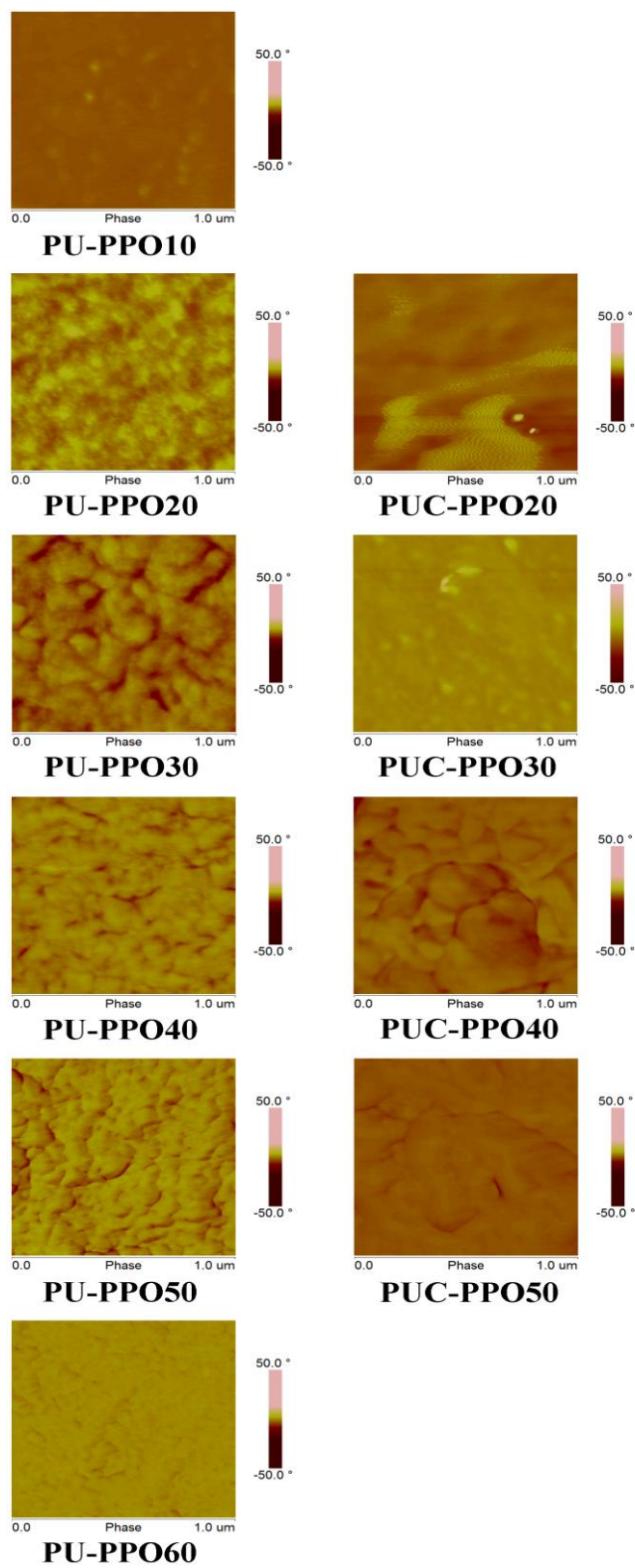
a) prosečna veličina globula određena sa 2D AFM slika

b) RMS hrapavost poprečnih preseka dobijena sa AFM slika

Proučavanjem unutrašnje strukture SPU i SPUNC filmova zaključuje se da se struktura poprečnih preseka i RMS koeficijenti hrapavosti,  $R_q$ , menjaju sa promenom sadržaja tvrdih segmenata u uzorcima. Vrednosti  $R_q$  su se kretale u opsegu od 2,7 do 14,4 nm kod SPU-a i od 11,0 do 20,4 nm kod SPUNC-a, i generalno su se povećavale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u uzorcima (Tabela 4.19.). Na 3D AFM slikama se vidi da su površine poprečnih preseka kod uzoraka SPUNC-a bile hrapavije. Vrednosti  $R_q$  su bile više kod uzoraka SPUNC-a nego kod uzoraka SPU-a, što nastaje kao posledica dodatka nanočestica gline i još izraženije mikrofazne separacije kod ove serije.



**Slika 4.40.** Trodimenzionalne AFM slike uzoraka SPU-a i SPUNC-a, ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ).



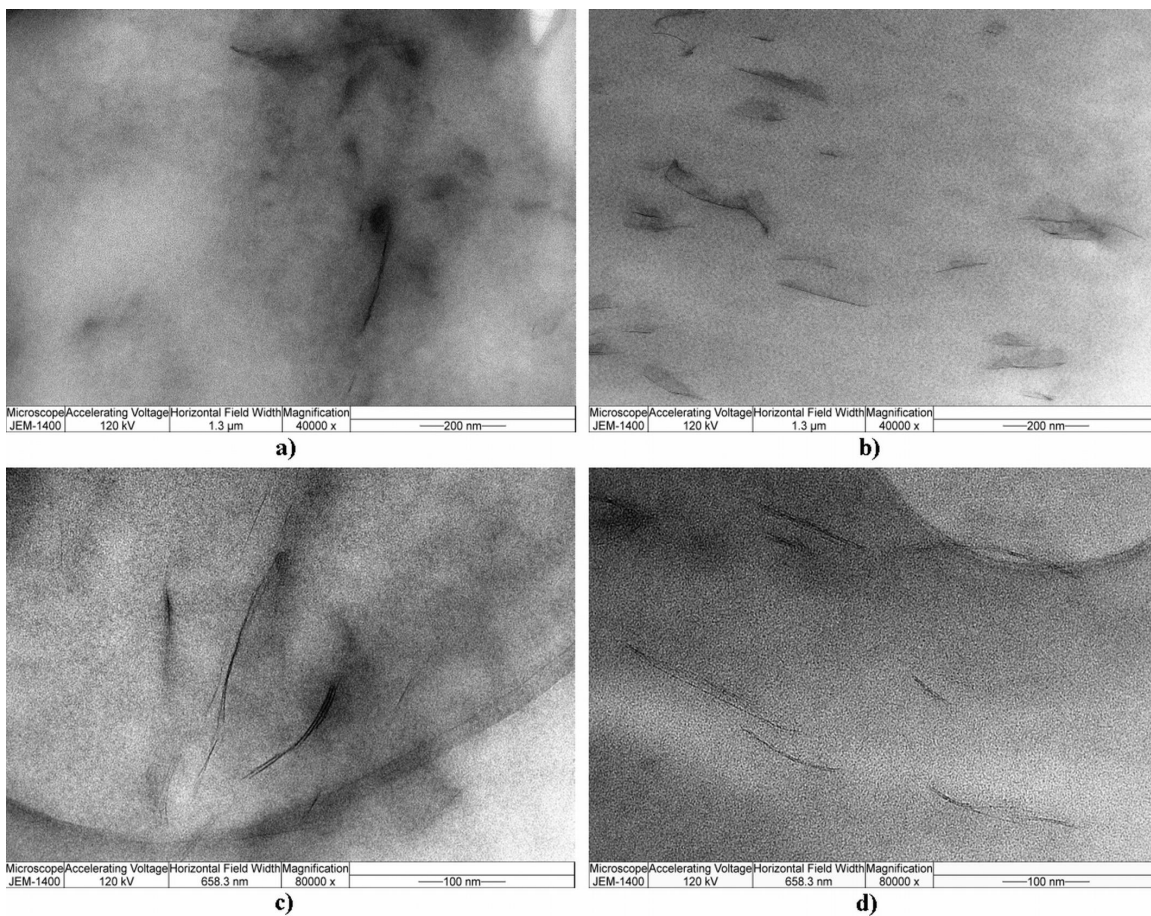
**Slika 4.41.** Fazne AFM slike uzoraka SPU-a i SPUNC-a, ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ).

#### 4.3.15. Ispitivanje morfologije poliuretanskih nanokompozita pomoću TEM-a

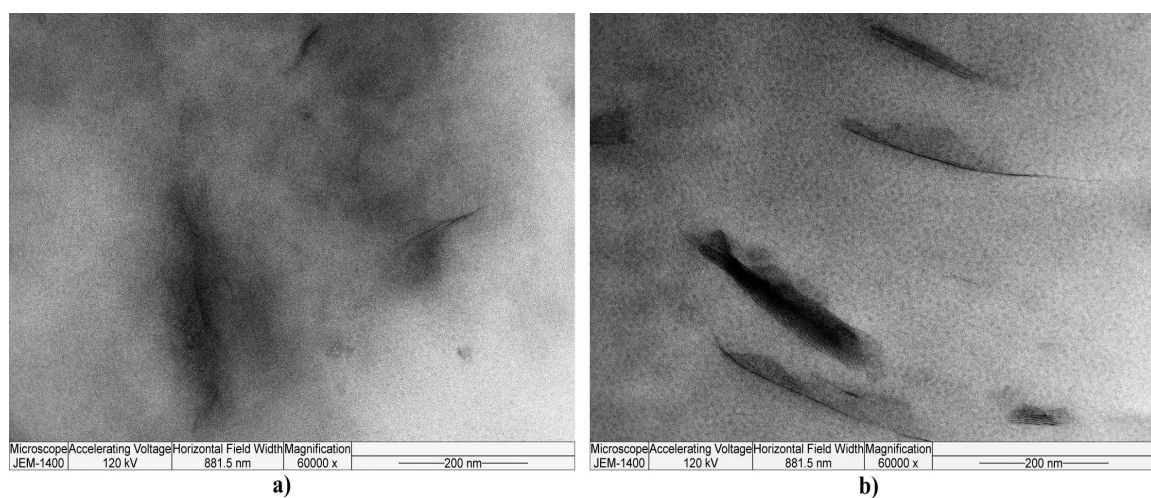
Za određivanje morfologije SPUNC-a korišćena je transmisiona elektronska mikroskopija (TEM). TEM mikrografije uzoraka SPUNC-a sa 20 i 60 mas.% tvrdih segmenata prikazane su na Slikama 4.42. i 4.43 (pri uvećanjima 40000× i 80000×, odnosno 60000×).

Na Slikama 4.42. i 4.43. kod uzoraka SPUNC-a se uočavaju tamnije linije, unutar svetlije i homogene polimerne matrice, koje predstavljaju slojeve individualnih nanočestica gline i koje su nanometarskih reda veličina. Na TEM mikrografijama SPUNC-a se primećuje pretežno homogena disperzija nanočestica slojeva gline unutar polimerne matrice (Slika 4.42.). Homogena disperzija je bila više izražena kod uzorka sa većim sadržajem tvrdih segmenata. U strukturi SPUNC-a nanočestice slojeva gline su pretežno eksfolirane (razlistane) morfologije sa manjim brojem onih koji su interkalarne (umetnute) morfologije. Postojanje interkalarne (umetnute) morfologije gline kod SPUNC-a se više uočava na Slici 4.43 b). Isti tip morfologije potvrđen je kod SPUNC-a na bazi MDI-a, BD-a i PTMO-a sa dodatkom Cloisite 20A<sup>®</sup> i Laponite RD gline<sup>179</sup>, kao i kod SPUNC-a na bazi MDI-a, BD-a i PTMO-a sa dodatkom Cloisite 30B<sup>®</sup> gline<sup>181</sup>.

Unutar polimerne matrice dispergovane nanočestice gline su dužine od 50 do 250 nm i sa rastojanjem između slojeva koje je veće od 5 nm. Proces pripreme i sinteze polimernih nanokompozita predstavlja jedan od najvažnijih faktora koji doprinosi homogenoj disperziji i eksfoliranoj morfologiji gline, kao i veoma dobroj interakciji slojeva gline sa polimernom matricom. Usled dominantnije eksfolirane (razlistane) i manje prisutne interkalarne (umetnute) morfologije nanočestica gline očekuje se njihova pojačana interakcija sa polimernom matricom, što rezultuje poboljšanim termičkim, mehaničkim i barijernim svojstvima sintetisanih SPUNC-a, što je već pokazano u prethodnim analizama.



**Slika 4.42.** TEM mikrografije uzoraka SPUNC-a sa a), c) 20 i b), d) 60 mas.% tvrdih segmenata, (uvećanje 40000 $\times$  i 80000 $\times$ ).



**Slika 4.43.** TEM mikrografije uzoraka SPUNC-a sa a) 20 i b) 60 mas.% tvrdih segmenata, (uvećanje 60000 $\times$ ).

## 5. ZAKLJUČAK

Seriya segmentiranih poliuretanskih kopolimera sa mekim segmentima na bazi  $\alpha,\omega$ -dihidroksi-poli(propilen-oksida)-*b*-poli(dimetilsiloksan)-*b*-poli(propilen-oksida) i tvrdim segmentima na bazi 4,4'-metilendifenildiizocijanata i 1,4-butandiola je uspešno sintetisana dvostepenom reakcijom poliadiacije u smeši rastvarača. Seriya segmentiranih poliuretanskih nanokompozita je pripremljena postupkom *in situ* polimerizacije uz dodatak komercijalne organomodifikovane montmorilonitne gline (Cloisite 30B<sup>®</sup>, 1 mas.%) sa ciljem poboljšanja termičkih, mehaničkih, barijernih i površinskih svojstava u odnosu na seriju poliuretanskih kopolimera.

Eksperimentalni uslovi za sintezu obe serije uzoraka su bili: vreme prve faze reakcije 40 min, vreme druge faze reakcije 10 h, temperatura obe faze 80 °C, koncentracija reaktanata 15 mas.%, molski odnos –NCO/–OH grupa 1,1, smeša rastvarača THF-a i DMAc-a u zapreminskom odnosu od 1/1 (v/v), koncentracija katalizatora kalaj-oktoata 0,15 mol.% u odnosu na PPO-PDMS pretpolimer. Promenom molskog odnosa PPO-PDMS-a, MDI-a i BD-a kod obe serije uzoraka u rasponu od 1:2:1 do 1:15:14 dobijeni su poliuretani sa sadržajem tvrdih segmenta u rasponu od 10 do 60 mas.%.

Struktura i sastav sintetisanih multi-blok kopolimera detaljno su potvrđeni pomoću <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C i 2D (COSY, HSQC i HMBC) NMR i ATR-FTIR spektroskopijama. <sup>1</sup>H NMR analiza je pokazala da se eksperimentalne vrednosti sadržaja tvrdih i mekih segmenata relativno dobro slažu sa vrednostima zadatim sastavom reakcione smeše. Time je potvrđeno da se PPO-PDMS makrodiole efikasno ugrađuju u meke segmente ovih multi-blok poliuretana. Na osnovu kvantitativne <sup>13</sup>C NMR spektroskopije izračunate su prosečne vrednosti dužina tvrdih MDI-BD segmenata ( $L_n(TS)$ ) u opsegu od 1,5 do 3,8 jedinica, i bile su znatno niže od vrednosti koje su bile određene zadatim početnim sastavom reakcione smeše. Polidisperznost PPO-PDMS pretpolimera i NCO-terminiranog pretpolimera na kraju prve faze poliadiacije su bili glavni razlozi za nemogućnost postizanja većeg stepena polimerizovanja tvrdih segmenata i dobijanja veće kristaliničnosti sintetisanih kopolimera. Terminalni PPO blokovi u strukturi PPO-PDMS pretpolimera su imali ulogu kompatibilizera, što je doprinelo boljoj kompatibilnosti između nepolarnih PDMS i polarnih uretanskih segmenata u toku sinteze, kao i dobijanju SPU-a srednjih molarnih masa. FTIR analiza je pokazala da su vrednosti frakcija vodonično vezanih C=O i –NH grupa bile visoke i da su se povećavale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod SPU-a i SPUNC-a. Postojanje jakih vodonično vezanih C=O i –NH grupa unutar tvrdih segmenata je

vodilo stvaranju mikrofazne separacije. Mikrofazna separacija se povećavala sa povećavanjem sadržaja tvrdih segmenata kod obe serije uzoraka i bila je veća kod uzoraka SPUNC-a. FTIR analiza je potvrdila postojanje i vodoničnih i hemijskih interakcija između  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  grupa unutar organskog modifikatora gline i polimernih lanaca, što je omogućilo potpunu delaminaciju gline i poboljšanje termičkih, mehaničkih i barijernih svojstava sintetisanih SPUNC-a.

XPS merenja su potvrdila prisustvo silicijuma na površini SPU i SPUNC filmova, što nastaje kao rezultat migracije PDMS blokova na površinu i njihovim prekrivanjem površine filmova. Prisustvo veće količine atoma Si na površini SPUNC filmova usled dodatih nanočestica gline, je vodilo do veće hidrofobnosti uzoraka SPUNC-a u odnosu na uzorke SPU-a.

TGA analiza je pokazala da je termička stabilnost sintetisanih SPU-a i SPUNC-a u najvećoj meri zavisila od sadržaja tvrdih i mekih segmenata, a zatim i od dodatka nanočestica gline. Temperature početaka degradacije kod uzoraka SPU-a su bile u opsegu od 296 °C do 319 °C, dok su kod uzoraka SPUNC-a bile u opsegu od 312 °C do 323 °C. Homogena disperzija i eksfolirano/interkalarna morfologija nanočestica gline je doprinela većoj termičkoj stabilnosti uzoraka SPUNC-a za ~ 10 do 20 °C u odnosu na uzorke SPU-a. Analizom DTG krivih je zaključeno da je termička degradacija SPU-a i SPUNC-a bila višestepeni proces. Termička degradacija je započinjala najpre degradacijom najmanje stabilnih uretanskih veza u prvom koraku, a zatim se nastavljala degradacijom mekih segmenata u drugom koraku. U trećem koraku, samo kod uzoraka sa sadržajem tvrdih segmenata iznad 40 mas.% je dolazilo do degradacije aromatičnih struktura unutar diizocijanata.

Na osnovu DSC merenja detektovane su dve temperature ostakljivanja (od PPO blokova i amorfni delova tvrdih segmenata), dok su DMTA merenja detektovala tri temperature ostakljivanja (od PDMS, PPO blokova i amorfni delova tvrdih segmenata) što ukazuje na postojanje fazno-razdvojenih sistema u strukturi sintetisanih SPU-a i SPUNC-a. DSC i WAXS analize su pokazale da se sa povećanjem dužina tvrdih segmenata iznad 3 MDI-BD jedinice povećavaju i vrednosti ukupnog stepena kristaliničnosti kod SPU-a i SPUNC-a sa sadržajem tvrdih segmenata iznad 40 mas.%, što je ujedno značilo da su ovi uzorci semi-kristalinični. Nešto veći stepen kristaliničnosti kod uzoraka SPUNC-a u odnosu na uzorke SPU-a se pripisuje nukleacijskom efektu nanočestica gline. Na osnovu DMTA rezultata se zaključuje da viskoelastična svojstva sintetisanih SPU-a i SPUNC-a prevashodno zavise od sadržaja tvrdih i



mekih segmenata tj. njihovog odnosa i da se sa dodatkom gline mehanička svojstva SPUNC-a poboljšavaju.

Vrednosti zatezne čvrstoće su se kretale između 1,0 i 33,9 MPa kod SPU-a i između 0,9 i 29,2 MPa kod SPUNC-a, dok su se odgovarajuće vrednosti maksimalnih izduženja pri kidanju kretale između 48,3 i 106,2% kod SPU-a i između 52,4 i 114,0% kod SPUNC-a. Vrednosti modula elastičnosti kod SPU-a su bile u opsegu od 1,5 do 110,1 MPa dok su vrednosti modula elastičnosti kod SPUNC-a bile u opsegu od 1,7 do 125,9 MPa. Na osnovu ispitanih mehaničkih svojstava zaključeno je da sintetisani uzorci sa najvećim sadržajem tvrdih segmenata imaju velike vrednosti zateznih čvrstoća i modula elastičnosti, kao i srednje vrednosti izduženja pri kidanju. Postojanje jakih vodoničnih veza unutar tvrdih segmenata kao i odgovarajući stepen mikrofazne separacije su imali presudan značaj za postizanje dobrih mehaničkih svojstava sintetisanih SPU-a i SPUNC-a. Dodatak nanočestica gline je omogućio ugradnju polimernih lanaca između eksfoliranih i interkalarnih slojeva gline, što je dovelo do poboljšanja mehaničkih svojstava uzoraka SPUNC-a.

SAXS merenja su potvrdila da serija sintetisanih SPU-a poseduje mikrofazno razdvojenu morfologiju, pri čemu se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u uzorcima povećavalo i međudomensko rastojanje od 13,7 do 17,2 nm. Stepem mikrofazne separacije se kod uzoraka SPU-a povećavao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Hemijska interakcija organogline i polimernih lanaca najverovatnije je dovela do povećanja rastojanja između slojeva gline ( $d > 4,4$  nm) i njenu potpunu delaminaciju, ali i nastanak pretežno eksfolirane morfologije gline u strukturi SPUNC-a, što je potvrđeno WAXS analizom.

Migracija PPO-PDMS segmenata na površinu polimernih filmova (usled niske površinske energije siloksanskih blokova) je dovela do povećanja hidrofobnosti sintetisanih SPU-a i SPUNC-a. Nekvašljivost površina sintetisanih polimernih filmova je potvrđena izmerenim vrednostima kontaktnih uglova sa vodom koje su bile između  $89,0^\circ$  i  $103,3^\circ$  kod uzoraka SPU-a i između  $90,9^\circ$  i  $106,8^\circ$  kod uzoraka SPUNC-a. Izuzetno niske vrednosti apsorpcije vode ukazivale su na visoko hidrofobne materijale, čija je hidrofobnost zavisila pre svega od sastava uzoraka i koja je takođe povećana sa dodatkom nanočestica gline. Homogenom disperzijom gline i njenom mešovitom eksfolirano/interkalarnom morfologijom omogućeno je povećanje difuzionog puta molekulima tečnosti i poboljšanje barijernih svojstava, što je obezbedilo i povećanu hidrofobnost uzoraka SPUNC-a u odnosu na uzorke SPU-a.

Veoma niske vrednosti slobodne površinske energije su još jednom potvrdile visoko hidrofobnu prirodu površina SPU i SPUNC filmova. Slobodna površinska energija je bila najniža kod SPUNC-a sa velikim sadržajem mekih segmenata, a koja nastaje kao rezultat niske površinske energije i migracije PDMS blokova na površinu filmova, ali i povećane koncentracije atoma Si na površini usled dodatih nanočestica gline.

Na osnovu SEM i AFM slika je zaključeno da obe serije uzoraka poseduju dvofaznu mikrostrukturu usled postojanja mikrofazne separacije između faza tvrdih i mekih domena. SPU i SPUNC su pokazivali heterogeni karakter koji je bio izraženiji kod uzoraka sa većim sadržajem tvrdih segmenata, ali i kod uzoraka SPUNC-a u odnosu na uzorke SPU-a usled većeg stepena mikrofazne separacije. SEM analiza je pokazala homogenu disperziju nanočestica gline u strukturi SPUNC-a. AFM analiza je pokazala da se hrapavost poprečnih preseka uzoraka SPU-a i SPUNC-a povećavala sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata i da je bila veća kod SPUNC-a, zbog dodatka nanočestica gline i organizacije tvrdih segmenata u malo veće domene, koji nastaju usled nukleacijskog efekta nanočestica gline. Domeni tvrdih segmenata su kod uzoraka SPU-a bili veličine od 0,09 do 0,20  $\mu\text{m}$ , dok su kod uzoraka SPUNC-a bili veći i reda veličine od 0,22 do 0,28  $\mu\text{m}$ .

TEM analiza je takođe potvrdila homogenu disperziju nanočestica gline unutar strukture SPUNC-a. U strukturi SPUNC-a nanočestice gline su posedovale mešovito eksfolirano/interkalarnu morfologiju, sa većim brojem onih koje su eksfolirane (razlistane). Na osnovu DMTA i analize mehaničkih merenja se zaključuje da su nanočestice gline bile orijentisane ka mekim, dok su FTIR, DMTA i DSC analize ukazivale na orijentaciju nanočestica gline ka tvrdim segmentima. Homogena disperzija i orijentacija nanočestica gline i ka tvrdim i ka mekim segmentima su vodili do poboljšanja mehaničkih, termičkih, barijernih i površinskih svojstava SPUNC-a.

Na osnovu svih dobijenih rezultata pokazano je da se kombinacija nepolarnih PPO-PDMS segmenata i polarnih MDI-BD segmenata može uspešno koristiti za pripremu SPU-a, i da se mogu sintetisati polimeri sa dobrim termičkim, mehaničkim, odličnim hidrofobnim i morfološkim svojstvima. Struktura SPU-a na bazi PPO-PDMS segmenata se može uspešno varirati sa ciljem da se njihova svojstva prilagode zahtevima za odgovarajuću primenu. Pored toga, termička, mehanička, površinska i barijerna svojstva SPU-a se mogu unaprediti homogenom disperzijom nanočestica gline unutar polimerne matrice. Sintetisani poliuretanski

kopolimeri i njihovi nanokompoziti mogu imati potencijalnu primenu kao elastomeri, vodootporni premazi ili kao biomaterijali u medicini. Buduća istraživanja treba usmeriti na primeni novih metoda sinteze i pripremi novih poliuretanskih nanokompozita na bazi različitih nanočestica, kao i na ispitivanju biokompatibilnosti novih poliuretanskih sistema na bazi različitih siloksanskih makrodiola.

## 6. LITERATURA

1. G. Holden, Elastomers, Thermoplastic, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York (1988) 416–430.
2. H. Schroeder, R. J. Cella, Polyesters, Elastomeric, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York (1988) 75–115.
3. Z. Shi, *Polym. Int.* **62** (2013) 1351–1357.
4. F. Askari, M. Barikani, M. Barmar, *J. Appl. Polym. Sci.* **130** (2013) 1743–1751.
5. S. Levesque, D. Rodrigue, P. Vermette, P. A. Gunatillake, Developments in Design and Synthesis of Biostable Polyurethanes, in *Biomedical Applications of Polyurethanes*, Landes Bioscience, Georgetown, (2001) 22–55.
6. N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, *Thermoplastic elastomers: A comprehensive review*, Carl Hanser Verlag, New York, 1987.
7. R. J. Cella, *J. Polym. Sci. Symp.* **42** (1973) 727–740.
8. Z. S. Petrovic, J. Ferguson, *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 695–836.
9. R. W. Seymour, S. L. Cooper, *Macromolecules* **6** (1973) 48–53.
10. O. Bayer, *Angew. Chem.* **A59** (1947) 257–272.
11. J. H. Saundres, K. C. Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology, Part I: Chemistry*, Interscience Pub, New York, 1964.
12. C. S. Schollenberger, US Patent 2871218, 1959.
13. C. Prisacariu, *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*, Springer-Verlag, Wien, 2011.
14. C. S. Schollenberg, US Patent 28712118, 1955.
15. M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*, Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2005.
16. Z. S. Petrović, Polyurethanes, in *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker, New York, 2005.
17. L. F. Wang, "Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas", doktorska disertacija, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000.
18. H. Shintani, A. Nakamura, *J. Anal. Toxicol.* **13** (1989) 354–357.
19. D. Darby, H. J. Johnson, S. J. Northup, *Toxicol. Appl. Pharm.* **46** (1978) 449–453.
20. F. J. Davis, G. R. Mitchell, Polyurethane Based Materials with Applications in Medical Devices, in *Bio-Materials and Prototyping Applications in Medicine*, Springer, Ch. 3, (2008) 27–48.
21. P. Vermette, S. Levesque, H. J. Griesser, Developments in Design and Synthesis of Biostable Polyurethanes, in *Biomedical Applications of Polyurethanes*, Landes Bioscience, Georgetown, (2001) 97–160.
22. J. H. Saundres, K. C. Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology, Part I: Chemistry*, Interscience Pub, New York, 1964.
23. Z. S. Petrović, Z. Zavargo, J. H. Flynn, W. J. MacKnight, *J. Appl. Polym. Sci.* **51** (1994) 1087–1095.
24. R. S. Waletzko, L. T. J. Korley, B. D. Pate, E. L. Thomas, P. T. Hammond, *Macromolecules* **42** (2009) 2041–2053.
25. C. Hepburn, *Polyurethane elastomers*, Applied Science, London, 1982.
26. M. Rochery, I. Vroman, T. M. Lam, *J. Macromol. Sci. A.* **40** (2003) 321–333.
27. M. Rochery, I. Vroman, C. Campagne, *J. Ind. Text.* **35** (2006) 227–238.

28. A. Ekin, D. C. Webster, *J. Comb. Chem.* **9** (2007) 178–188.
29. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser Verlag, Munich, 1985.
30. H. Xue-Hai, M. R. Nagarajan, T. G. Grasel, P. E. Gibson, S. L. Cooper, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **23** (1985) 2319–2338.
31. L. Tatai, T. G. Moore, R. Adhikari, F. Malherbe, R. Jayasekara, I. Griffiths, P. A. Gunatillake, *Biomaterials* **28** (2007) 5407–5417.
32. P. C. Caracciolo, F. Buffa, G. A. Abraham, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **20** (2009) 145–155.
33. P. C. Caracciolo, V. Thomas, Y. K. Vohra, F. Buffa, G. A. Abraham, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **20** (2009) 2129–2137.
34. A. A. Caraculacu, S. Coseri, *Prog. Polym. Sci.* **26** (2001) 799–851.
35. I. Yilgör, E. Yilgör, G. L. Wilkes, *Polymer* **58** (2015) A1–A36.
36. P. Król, *Prog. Mater. Sci.* **52** (2007) 915–1015.
37. J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, *J. Appl. Polym. Sci.* **4** (1960) 207–211.
38. K. Ashida, *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, London and New York, 2007.
39. M. Castonguay, J. T. Koberstein, Z. Zhang, G. Laroche, Developments in Design and Synthesis of Biostable Polyurethanes, in *Biomedical Applications of Polyurethanes*, Landes Bioscience, Georgetown, (2001) 1–22.
40. P. A. Gunatillake, R. Adhikari, *Biodegradable Polyurethanes: Design, Synthesis, Properties and Potential Applications*, Nova Science Publisher, Inc., Clayton, Ch. 9, (2011) 431–470.
41. G. Woods, *The ICI Polyurethane Book*, John Wiley & Sons, Chichester, 1990.
42. E. M. Maafi, F. Malek, L. Tighzert, *J. Appl. Polym. Sci.* **115** (2010) 3651–3658.
43. M. F. Barreiro, R. C. S. Dias, M. R. N. Costa, *Macromolecules* **27** (1994) 7650–7653.
44. P. A. Gunatillake, G. F. Meijs, S. J. McCarthy, Developments in Design and Synthesis of Biostable Polyurethanes, in *Biomedical Applications of Polyurethanes*, Landes Bioscience, Georgetown, (2001) 160–175.
45. A. Mishra, V. K. Aswal, P. Maiti, *J. Phys. Chem. B.* **114** (2010) 5292–5300.
46. O. Karal, E. E. Hamurcu, B. M. Baysal, *Polymer* **38** (1997) 6071–6078.
47. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Solid state properties*. In *Polymer Handbook*, John Wiley, New York, 1989.
48. R. G. J. C. Heijkants, L. W. Schwab, R. V. van Calck, J. H. de Groot, A. J. Pennings, A. J. Schouten, *Polymer* **46** (2005) 8981–8989.
49. R. G. J. C. Heijkants, R. V. van Calck, T. G. van Tienen, J. H. de Groot, P. Buma, A. J. Pennings, R. P.H. Veth, A. J. Schouten, *Biomaterials* **26** (2005) 4219–4228.
50. K. Gorna, S. Polowinski, S. Gogolewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **40** (2002) 156–170.
51. S. Velankar, S. L. Cooper, *Macromolecules* **31** (1998) 9181–9192.
52. S. P. Ertem, E. Yilgör, C. Kosak, G. L. Wilkes, M. Zhang, I. Yilgör, *Polymer* **53** (2012) 4614–4622.
53. Y. M. Song, W. C. Chen, T. L. Yu, K. Linliu, Y. H. Tseng, *J. Appl. Polym. Sci.* **62** (1996) 827–834.
54. K. Park, W. H. Lim, E.-A. Ko, H. S. Lee, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* **49** (2011) 890–897.
55. W. Li, A. J. Ryan, *Macromolecules* **35** (2002) 6306–6312.
56. B. F. D'Arilas, L. Rueda, K. De La Caba, I. Mondragon, A. Eceiza, *Polym. Eng. Sci.* **48** (2008) 519–529.
57. M. S. Sánchez-Adsuar, J. M. Martín-Martínez, *J. Adhes. Sci. Technol.* **11** (1997) 1077–1087.

58. I. Yilgör, E. Yilgör, T. C. Ward, I. G. Guler, G. L. Wilkes, *Polymer* **47** (2006) 4105–4114.
59. C. Prisacariu, E. Scortanu, *High Perform. Polym.* **23** (2011) 308–313.
60. P. R. Dvornić, R. W. Lenz, *High Temperature Siloxane Elastomers*, Hüthing & Wepf, Heidelberg and New York, 1990.
61. N. Roothpour, J. M. Wasikiewicz, D. Paul, P. Vadgama, I. U. Rehman, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **20** (2009) 1803–1814.
62. A. Stanciu, A. Airinei, D. Timpu, A. Ioanid, C. Ioan, V. Bulacovschi, *Eur. Polym. J.* **35** (1999) 1959–1965.
63. L. F. Wang, Q. Ji, T. E. Glass, T. C. Ward, J. E. McGrath, M. Muggli, G. Burns, U. Sorathia, *Polymer* **41** (2000) 5083–5093.
64. S. C. Ganguly, Siloxane Elastomers and Copolymers, in *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements*, John Wiley & Sons, Inc. Ch. 7, (2005) 161–201.
65. E. Yilgör, I. Yilgör, *Prog. Polym. Sci.* **39** (2014) 1165–1195.
66. I. Yilgör, J. E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.* **86** (1988) 1–86.
67. I. Yilgör, E. Yilgör, *Polym. Bull.* **40** (1998) 525–532.
68. M. V. Pergal, I. S. Stefanović, D. Gođevac, V. V. Antić, V. Milačić, S. Ostojić, J. Rogan, J. Djonlagić, *J. Serb. Chem. Soc.* **79** (2014) 843–866.
69. M. V. Pergal, V. V. Antić, G. Tovilović, J. Nestorov, D. Vasiljević-Radović, J. Djonlagić, *J. Biomat. Sci. Polym. E.* **23** (2012) 1629–1657.
70. M. V. Pergal, "Sinteza, struktura i svojstva novih poliuretana na bazi poli( $\epsilon$ -kaprolaktona)-b-poli(dimetilsiloksana)-b-poli( $\epsilon$ -kaprolaktona)", doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2012.
71. Q. Zhang, H. Liu, X. Zhan, F. Chen, J. Yan, H. Tang, *RSC Adv.* **5** (2015) 77508–77517.
72. E. A. Grulke, Solubility parameter values, in *Polymer Handbook*, Wiley, New York, Ch. 7, (1989) 519–559.
73. A. K. Shaaban, I. Yilgor, J. E. McGrath, *Polym. Prepr.* **24** (1983) 130–137.
74. Z. Dai, K. Yang, Q. Dong, *Open Journal of Synthesis Theory and Applications* **4** (2015) 41–57.
75. R. Benrashid, G. L. Nelson, J. H. Linn, K. H. Hanley, W. R. Wade, *J. Appl. Polym. Sci.* **49** (1993) 523–537.
76. R. Benrashid, G. L. Nelson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **32** (1994) 1847–1865.
77. V. Bulacovschi, A. Stanciu, I. Rusu, A. Căilean, F. Ungureanu, *Polym. Degrad. Stab.* **60** (1998) 487–491.
78. K. M. Zia, W.-ul-Arifeen, M. A. Iqbal, M. Zuber, M. Ishaq, M. A. Farrukh, M. N. Ahmad, *J. Elastom. Plast.* **47** (2015) 669–680.
79. H. Jiang, Z. Zheng, W. Song, X. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **108** (2008) 3644–3651.
80. J.-T. Yeh, Y.-C. Shu, *J. Appl. Polym. Sci.* **102** (2006) 5174–5183.
81. T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, *Polymer* **51** (2010) 4375–4382.
82. M. M. Rahman, A. Hasneen, I. Chung, H. Kim, W.-K. Lee, J. H. Chun, *Compos. Interface.* **20** (2013) 15–26.
83. F. Joki-Korpela, T. T. Pakkanen, *Eur. Polym. J.* **47** (2011) 1694–1708.
84. H. Jiang, Z. Zheng, W. Song, Z. Li, X. Wang, *Polym. Bull.* **59** (2007) 53–63.
85. A. Silvestri, P. M. Serafini, S. Sartori, P. Ferrando, F. Boccafoschi, S. Milione, L. Conzatti, G. Ciardelli, *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 3661–3671.
86. L. F. Wang, Q. Ji, T. E. Glass, T. C. Ward, J. E. McGrath, M. Muggli, G. Burns, U. Sorathia, *Polymer* **41** (2000) 5083–5093.

87. M. Balaban, V. Antić, M. Pergal, I. Francolini, A. Martinelli, J. Djonlajić, *J. Serb. Chem. Soc.* **77** (2012) 1457–1481.
88. M. Balaban, V. Antić, M. Pergal, D. Godjevac, I. Francolini, A. Martinelli, J. Rogan, J. Djonlagic, *Polym. Bull.* **70** (2013) 2493–2518.
89. S. K. Liao, S. C. Jang, M. F. Lin, *J. Polym. Res.* **12** (2005) 103–112.
90. T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, *J. Biomater. Sci. Polym. E.* **22** (2011) 973–980.
91. R. Adhikari, P. A. Gunatillake, S. J. Mccarthy, G. F. Meijs, *J. Appl. Polym. Sci.* **78** (2000) 1071–1082.
92. Z. Dai, K. Yang, Q. Dong, *J. Appl. Polym. Sci.* **132** (2015) 42521–42534.
93. M. V. Pergal, V. V. Antić, S. Ostojić, M. Marinović-Cincović, J. Djonlajić, *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 1703–1723.
94. Silicone-based thermoplastics 2013. [http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6320\\_EN.pdf](http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6320_EN.pdf) (pristup 15.04.2015).
95. N. M. K. Lambla, K. A. Woodhouse, S. L. Cooper, *Polyurethanes in biomedical applications*, CRC Press, New York (1998).
96. P. A. Gunatillake, D. J. Martin, G. F. Meijs, S. J. McCarthy, R. Adhikari, *Aust. J. Chem.* **56** (2003) 545–557.
97. P. Majumdar, A. Ekin, D. C. Webster, Thermoset siloxane-urethane fouling release coatings, in *Smart Coatings*. ACS, Washington, Ch. 5, (2007) 61–75.
98. J. Stein, K. Truby, C. D. Wood, M. Takemori, M. Vallance, G. Swain, C. Kavanagh, B. Kovach, M. Schultz, D. Wiebe, E. Holm, J. Montemarano, D. Wendt, C. Smith, A. Meyer, *Biofouling* **19** (2003) 87–94.
99. E. Yilgör, T. Sinmazcelik, I. Yilgor, *J. Appl. Polym. Sci.* **84** (2002) 535–540.
100. I. Yilgör, E. Yilgör, S. Suzer, *J. Appl. Polym. Sci.* **83** (2002) 1625–1634.
101. E. Yilgör, I. Yilgör, S. Suzer, *Polymer* **44** (2003) 7271–7279.
102. A. Ghosh, S. K. Sen, B. Dasgupta, S. Banerjee, B. Voit. *J. Membr. Sci.* **364** (2010) 211–218.
103. X. Jiang, J. A. Gu, Y. Shen, S. G. Wang, X. Z. Tian. *Desalination* **265** (2011) 74–80.
104. R. M. Hill, Silicone (siloxane) surfactants, in *Encyclopedia of physical science and technology*. Amsterdam: Elsevier (2003) 793–804.
105. R. M. Hill, *Silicone surfactants*, Marcel Dekker, New York, (1999).
106. C. B. Wang, S. L. Cooper, *Macromolecules* **16** (1983) 775–786.
107. W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr., 1968.
108. R. Adhikari, P. A. Gunatillake, M. Bown, *J. Appl. Polym. Sci.* **90** (2003) 1565–1573.
109. T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, *Polymer* **50** (2009) 2320–2327.
110. S. L. Samuels, G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. Part C. Polym. Lett.* **9** (1971) 761–766.
111. R. Adhikari, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy, M. Bown, G. F. Meijs, *J. Appl. Polym. Sci.* **87** (2003) 1092–1100.
112. J. P. Sheth, E. Yilgor, B. Erenturk, H. Ozhalici, I. Yilgor, G. L. Wilkes, *Polymer* **46** (2005) 8185–8193.
113. Ł. Byczyński, *J. Therm. Anal. Calorim.* **114** (2013) 397–408.
114. F. S. Chuang, W. C. Tsen, Y. C. Shu, *Polym. Degrad. Stab.* **84** (2004) 69–77.
115. A. Stanciu, V. Bulacovschi, V. Condratov, C. Fadei, A. Stoleriu, S. Balint, *Polym. Degrad. Stab.* **64** (1999) 259–265.

116. T. Choi, K. A. Masser, E. Moore, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **49** (2011) 865–872.
117. L. M. Gradinaru, C. Ciobanu, S. Vlad, M. Drobeta, M. Butnaru, G. Saint-Pierre, *High Perform. Polym.* **27** (2015) 637–645.
118. P. Majumdar, S. Stafslie, J. Daniels, D. C. Webster, *J. Coat. Technol. Res.* **4** (2007) 131–138.
119. T. Su, G. Y. Wang, C. P. Hu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **45** (2007) 5005–5016.
120. G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* **15** (1999) 1–9.
121. A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* **14** (1999) 161–198.
122. S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1539–1641.
123. D. F. Ovtcharenko, Yu. I. Tarasevich, N. M. Radul, I. I. Marcin, N. S. Dyachenko, S. V. Bondarenko, *Natural Sorbent*, Nauka, Moskva (1967).
124. G. E. Christidis, P. W. Scott, A. C. Dunham, *Appl. Clay Sci.* **12** (1997) 329–347.
125. K. Yusoh, J. Jin, M. Song, *Prog. Org. Coat.* **67** (2010) 220–224.
126. G. G. Silva, M. F. Rodrigues, C. Fantini, *Macromol. Mater. Eng.* **296** (2011) 53–58.
127. M. Berta, A. Saiani, C. Lindsay, R. Gunaratne, *J. Appl. Polym. Sci.* **112** (2008) 2847–2853.
128. M. Heidarian, M. R. Shishesaz, S. M. Kassiriha, M. Nematollahi, *J. Coat. Technol. Res.* **8** (2011) 265–274.
129. M. Ashjari, A. R. Mahdavian, N. G. Erbahimi, Y. Mosleh, *J. Inorg. Organomet. P.* **20** (2010) 213–219.
130. R. Y. Kannan, H. J. Salacinski, J. De Groot, I. Clatworthy, L. Bozec, M. Horton, P. E. Butler, A. M. Seifalian, *Biomacromolecules* **7** (2006) 215–223.
131. R. Y. Kannan, H. J. Salacinski, M. Odlyha, P. E. Butler, A. M. Seifalian, *Biomaterials* **27** (2006) 1971–1979.
132. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **114** (2009) 3652–3658.
133. M. Ö. Seydibeyoğlu, S. İşçi, N. Güngör, O. I. Ece, F. S. Güner, *J. Appl. Polym. Sci.* **116** (2010) 832–837.
134. J. Pavličević, M. Špírková, O. Bera, M. Jovičić, B. Pilić, S. Baloš, J. Budinski-Simendić, *Compos. Part B-Eng.* **60** (2014) 673–679.
135. H. J. Song, H. A. Qi, N. Li, *Micro. Nano. Lett.* **6** (2011) 48–51.
136. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1185–1189.
137. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31** (1993) 983–986.
138. K. A. Carrado, *Appl. Clay Sci.* **17** (2000) 1–23.
139. K. A. Carrado, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31** (1992) 1654–1659.
140. H. Tateyama, H. Noma, S. Nishimura, Y. Adachi, M. Ooi, K. Urabe, *Clays Clay Miner.* **46** (1998) 245–255.
141. S. C. Jana, Clay Nanocomposites of Polyurethanes and Epoxies: Preparation Methods and Properties, in *Processing and Properties of Nanocomposites*, Ch. 9, (2006) 419–452.
142. G. Brown, P. Nadeau, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, **311** (1984) 221–240.
143. J. Konta, *Appl. Clay Sci.* **10** (1995) 275–335.
144. S. W. Brindly, G. Brown, *Crystal structure of clay minerals and their X-ray diffraction*, Mineralogical Society, London, 1980.



145. H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul, *Polymer* **42** (2001) 9513–9522.
146. X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund, *Polymer* **42** (2001) 4493–4499.
147. O. Becker, Y. B. Cheng, R. J. Varley, G. P. Simon, *Macromolecules* **36** (2003) 1616–1625.
148. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* **4** (1992) 1395–1403.
149. D. J. Greenland, *Journal of Colloid Science* **18** (1963) 647–664.
150. A. Blumstein, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **3** (1965) 2665–2673.
151. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1728–1734.
152. H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1991.
153. W. F. Smith, *Principles of Materials Science and Engineering*, Mr Graw-Hill Book Co., New York, 1986.
154. W. D. Callister Jr., *Fundamentals of materials science and engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
155. M. Farag, *Selection of Materials and Manufacturing Processes for Engineering Design*, Prentice Hall, New York, 1989.
156. I. J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H. C. Kim, T. P. Russell, J. Wang, *Polymer* **42** (2001) 5947–5952.
157. D. R. Paul, L. M. Robeson, *Polymer* **49** (2008) 3187–3204.
158. L. Jiankun, K. Yuacai, Q. Zongneng, Y. Xiao-Su, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **39** (2001) 115–120.
159. F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
160. H.-L. Tyan, Y.-C. Liu, K.-H. Wei, *Polymer* **40** (1999) 4877–4886.
161. R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Macromolecules* **30** (1997) 7990–7999.
162. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1174–1178.
163. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon, E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* **7** (1995) 154–156.
164. C. H. Davis, L. J. Mathias, J. W. Gilman, D. A. Schiraldi, J. R. Shields, P. Trulove, T. E. Sutto, H. C. Delong, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **40** (2002) 2661–2666.
165. P. H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, *Polymer* **42** (2001) 9633–9640.
166. T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. M. Dai, *Aust. J. Chem.* **56** (2003) 635–651.
167. M. Xanthos, J. Biesenberger, *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, Hanser, Munich, 1992.
168. Z. Wang, T. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3769–3771.
169. C. H. Dan, M. H. Lee, Y. D. Kim, B. H. Min, J. H. Kim, *Polymer* **47** (2006) 6718–6730.
170. C. H. Dan, Y. D. Kim, M. Lee, B. H. Min, J. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **108** (2008) 2128–2138.
171. Y. W. Chen-Yang, H. C. Yang, G. J. Li, Y. K. Li, *J. Polym. Res.* **11** (2004) 275–283.
172. W. Kim, D.-won Chung, J. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **110** (2008) 3209–3216.
173. A. Pattanayak, S. C. Jana, *Polymer* **46** (2005) 3275–3288.
174. A. Pattanayak, S. C. Jana, *Polymer* **46** (2005) 3394–3406.
175. L. Rueda, I. Garcia, T. Palomares, A. Alonso-Varona, I. Mondragon, M. Corcuera, A. Eceiza, *J. Biomed. Mater. Res., Part A.* **97** (2011) 480–489.

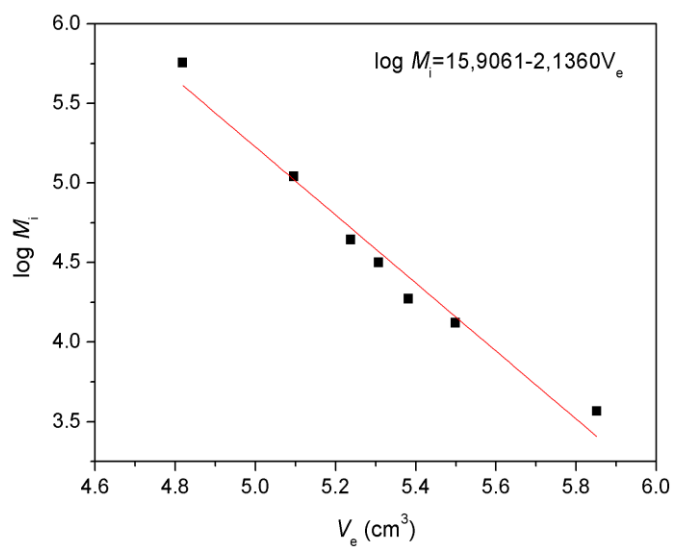
176. A. K. Barick, D. K. Tripathy, *J. Appl. Polym. Sci.* **117** (2010) 639–654.
177. A. K. Barick, D. K. Tripathy, *Polym. Adv. Technol.* **21** (2010) 835–847.
178. H. Jin, J. J. Wie, S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **117** (2010) 2090–2100.
179. A. K. Mishra, G. B. Nando, S. Chattopadhyay, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **46** (2008) 2341–2354.
180. A. Pattanayak, S. C. Jana, *Polymer* **46** (2005) 5183–5193.
181. S. Anandhan, H. S. Lee, *J. Elastom. Plast.* **46** (2014) 217–232.
182. E. L. Jung, J. K. Hyung, *Polymer (Korea)* **29** (2005) 177–182.
183. Y. Andriani, I. C. Morrow, E. Taran, G. A. Edwards, T. L. Schiller, A. F. Osman, D. J. Martin, *Acta Biomater.* **9** (2013) 8308–8317.
184. A. F. Osman, G. A. Edwards, T. L. Schiller, Y. Andriani, K. S. Jack, I. C. Morrow, P. J. Halley, D. J. Martin, *Macromolecules* **45** (2012) 198–210.
185. A. F. Osman, Y. Andriani, G. A. Edwards, T. L. Schiller, K. S. Jack, I. C. Morrow, P. J. Halley, D. J. Martin, *RSC Adv.* **2** (2012) 9151–9164.
186. M. V. Pergal, V. V. Antić, M. N. Govedarica, D. Gođevac, S. Ostojić, J. Djonlagić, *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 2715–2730.
187. A. Marand, J. Dahlin, D. Karlsson, G. Skarping, M. Dalene, *J. Environ. Monit.* **6** (2004) 606–614.
188. D. Burgentzlé, J. Duchet, J. F. Gérard, A. Jupin, B. Fillon, *J. Colloid. Interf. Sci.* **278** (2004) 26–39.
189. C. J. van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, *Langmuir* **4** (1988) 884–891.
190. M. V. Vučković, V. V. Antić, B. P. Dojčinović, M. N. Govedarica, J. Djonlagić, *Polym. Int.* **55** (2006) 1304–1314.
191. M.-S. Yen, S.-C. Kuo, *J. Appl. Polym. Sci.* **67** (1998) 1301–1311.
192. S. Das, P. Pandey, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Mater. Express.* **5** (2015) 377–389.
193. R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, T. Choi, E. Angelo, J. S. Lin, L.-C. Xu, C. A. Siedlecki, J. Runt, *Macromolecules* **41** (2008) 9767–9776.
194. L. Ning, W. D. Ning, Y. S. Kang, *Polymer* **37** (1996) 3577–3583.
195. X. Lu, Y. Wang, X. Wu, *Polymer* **35** (1994) 2315–2320.
196. S. Taheri, G. M. M. M. Sadeghi, *Appl. Clay Sci.* **114** (2015) 430–439.
197. O. I. H. Dimitry, Z. I. Abdeen, E. A. Ismail, A. L. G. Saad, *J. Polym. Res.* **17** (2010) 801–813.
198. M. Amrollahi, G. M. M. Sadeghi, Y. Kashcooli, *Mater. Des.* **32** (2011) 3933–3941.
199. T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, *Polymer* **51** (2010) 4375–4382.
200. Y. Du, Z. Yang, C. Zhou, *Macromol. Res.* **23** (2015) 867–875.
201. A. K. Mishra, D. K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K. V. S. N. Raju, *Prog. Org. Coat.* **55** (2006) 231–243.
202. C.-C. M. Ma, H.-C. Kuan, J.-C. Hsieh, C.-H. Chiang, *J. Membr. Sci.* **38** (2003) 3933–3940.
203. H. D. Hwang, H. J. Kim, *React. Funct. Polym.* **71** (2011) 655–665.
204. C. C. Santos, M. C. Delpech, F. M. B. Coutinho, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 1317–1323.
205. X. Zhang, G. Lin, R. Abou-Hussein, M. K. Hassan, I. Noda, J. E. Mark, *Eur. Polym. J.* **43** (2007) 3128–3135.
206. S. Y. Moon, J. K. Kim, C. Nah, Y. S. Lee, *Eur. Polym. J.* **40** (2004) 1615–1621.
207. H. F. Naguib, M. S. Abdel Aziz, G. R. Saad, *J. Ind. Eng. Chem.* **19** (2013) 56–62.
208. D. K. Chattopadhyay, D. C. Webster, *Prog. Polym. Sci.* **34** (2009) 1068–1133.
209. T. Hentschel, H. Münstedt, *Polymer* **42** (2001) 3195–3203.

210. J. M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, L. F. Garfias-Mesías, D. R. Paul, *Thermochim. Acta.* **457** (2007) 92–102.
211. L. Costa, G. Camino, M. P. Luda, G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, *Polym. Degrad. Stab.* **48** (1995) 325–331.
212. D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier Sciences, Amsterdam, 1990.
213. G. Wang, B. Fang, Z. Zhang, *Polymer* **35** (1994) 3178–3183.
214. J. T. Koberstein, R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **21** (1983) 1439–1472.
215. A. Mishra, V. K. Aswal, P. Maiti, *J. Phys. Chem. B.* **114** (2010) 5292–5300.
216. I. S. Gunes, S. C. Jana, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 1616–1637.
217. X. Meng, X. Du, Z. Wang, W. Bi, T. Tang, *Compos. Sci. Technol.* **68** (2008) 1815–1821.
218. H. Fu, C. Yan, W. Zhou, H. Huang, *Compos. Sci. Technol.* **85** (2013) 65–72.
219. Q. Ding, B. Liu, Q. Zhang, Q. He, B. Hu, J. Shen, *Polym. Int.* **55** (2006) 500–504.
220. B. Han, A. Cheng, G. Ji, S. Wu, J. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.* **91** (2004) 2536–2542.
221. A. K. Barick, D. K. Tripathy, *Appl. Clay Sci.* **52** (2011) 312–321.
222. S. Y. Hwang, E. S. Yoo, S. S. Im, *Polym. Degrad. Stab.* **94** (2009) 2163–2169.
223. A. Kaushik, D. Ahuja, V. Salwani, *Composites: Part A* **42** (2011) 1534–1541.
224. J. P. Sheth, A. Aneja, G. L. Wilkes, E. Yilgor, G. E. Atilla, I. Yilgor, F. L. Beyer, *Polymer* **45** (2004) 6919–6932.
225. J. Yang, Y. Gao, J. Li, M. Ding, F. Chen, H. Tan, Q. Fu, *RSC Adv.* **3** (2013) 8291–8297.
226. H. H. Noh, J. K. Lee, X. Liu, Y. M. Choi, *Adv. Mat. Res.* **415-417** (2012) 1196–1199.
227. M. Chethana, B. Ramaraj, B. S. Madhukar Siddaramaiah, *Adv. Polym. Tech.* **33** (2014) 21404–21410.
228. S. Turri, L. Alborghetti, M. Levi, *J. Polym. Res.* **15** (2008) 365–372.
229. M. A. Childs, D. D. Matlock, J. R. Dorgan, T. R. Ohno, *Biomacromolecules* **2** (2001) 526–537.
230. I. S. Stefanović, J. Djonlajić, G. Tovilović, J. Nestorov, V. V. Antić, S. Ostojić, M. V. Pergal, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **103** (2015) 1459–1475.
231. M. V. Pergal, J. Nestorov, G. Tovilović, S. Ostojić, D. Godevac, D. Vasiljević-Radović, J. Djonlajić, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **102** (2014) 3951–3964.
232. X. J. Loh, K. B. C. Sng, J. Li, *Biomaterials* **29** (2008) 3185–3194.
233. G. Li, P. Li, H. Qiu, D. Li, M. Su, K. Xu, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **98A** (2011) 88–99.
234. Y. Yitao, W. Jing, Z. Jianping, *J. Adhes. Sci. Technol.* **29** (2015) 861–874.
235. X. Li, J. Hu, D. Sun, Y. Zhang, *J. Coat. Technol. Res.* **11** (2014) 517–531.
236. S. Zhang, Z. Chen, M. Guo, J. Zhao, X. Liu, *RSC Adv.* **4** (2014) 30938–30947.
237. G. Verma, A. Kaushika, A. K. Ghosh, *Prog. Org. Coat.* **99** (2016) 282–294.

## **7. PRILOZI**

## Prilog I

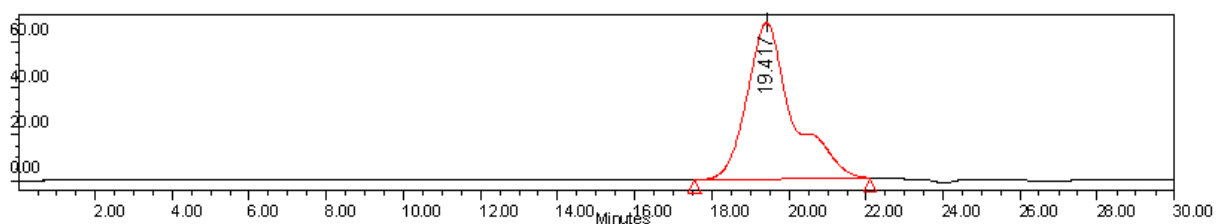
## Kalibraciona kriva za GPC analizu



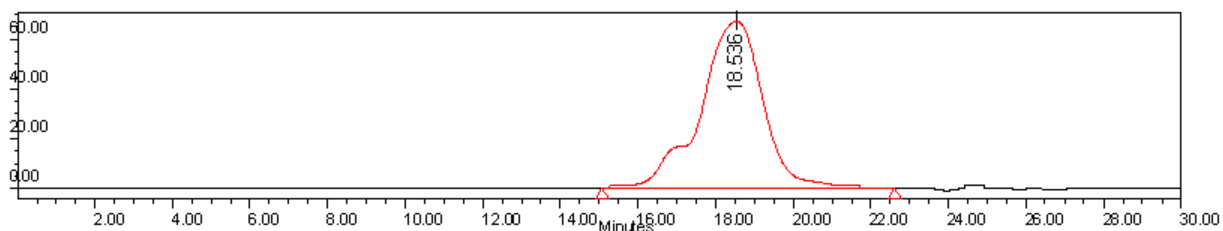
**Slika 7.1.** Konstrukcija kalibracione krive sa poli(stirenskim) standardima za GPC analizu uzoraka SPU-a.

**Prilog II**

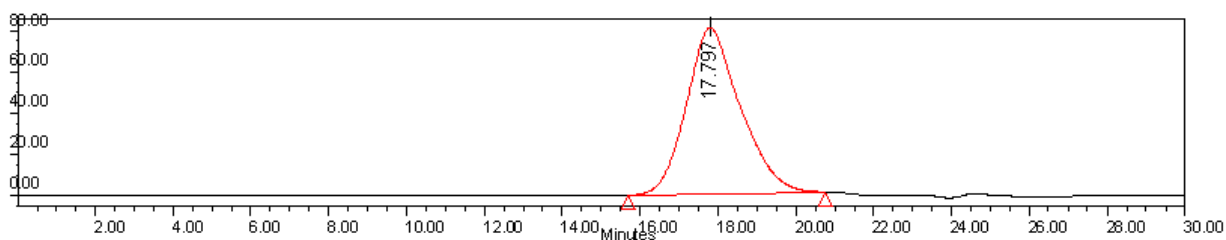
**GPC hromatogrami PPO-PDMS pretpolimera i uzoraka SPU-a**



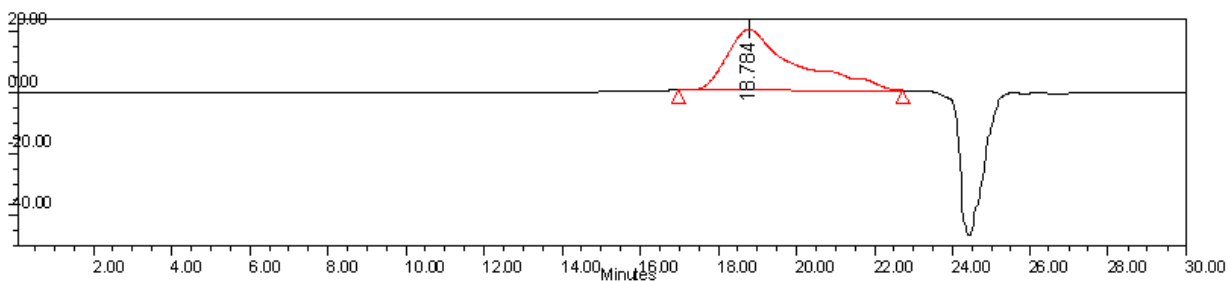
**Slika 7.2.** GPC hromatogram PPO-PDMS prepolimera.



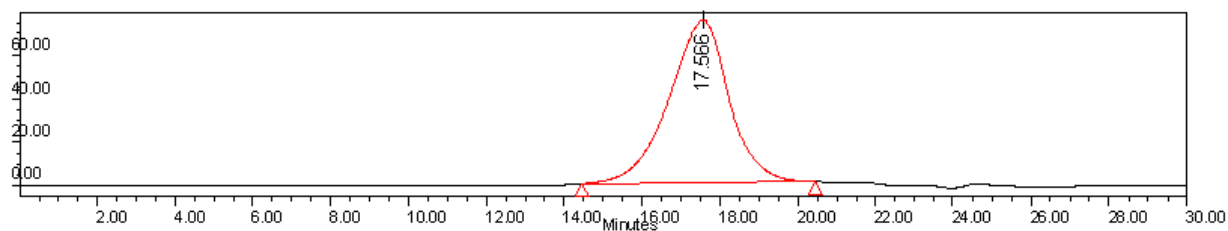
**Slika 7.3.** GPC hromatogram uzorka PU-PPO10.



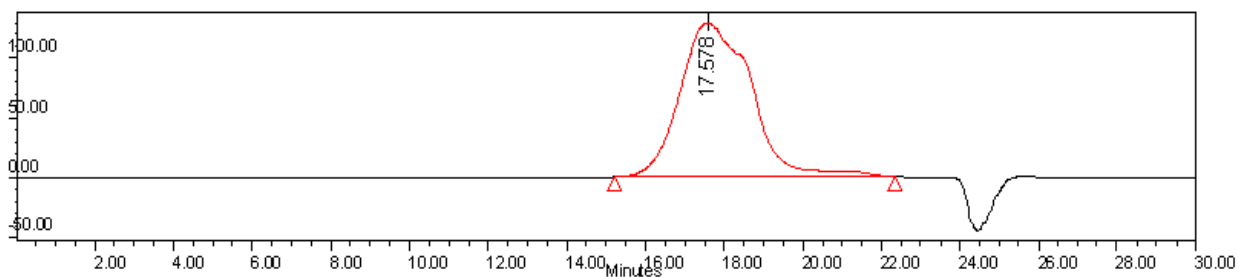
**Slika 7.4.** GPC hromatogram uzorka PU-PPO20.



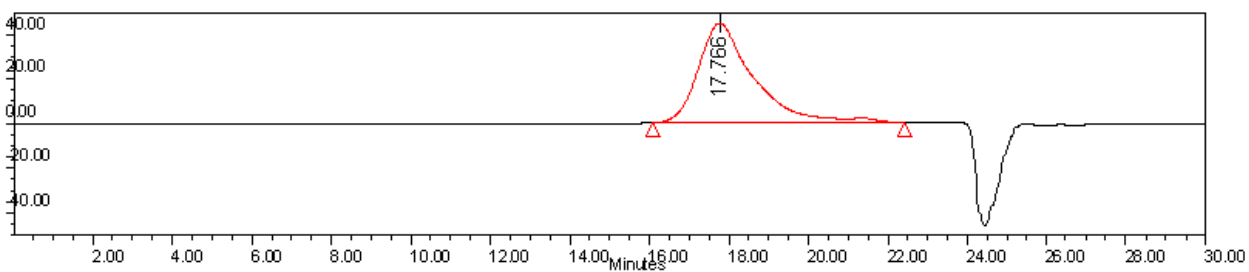
**Slika 7.5.** GPC hromatogram uzorka PU-PPO30.



**Slika 7.6.** GPC hromatogram uzorka PU-PPO40.



**Slika 7.7.** GPC hromatogram uzorka PU-PPO50.

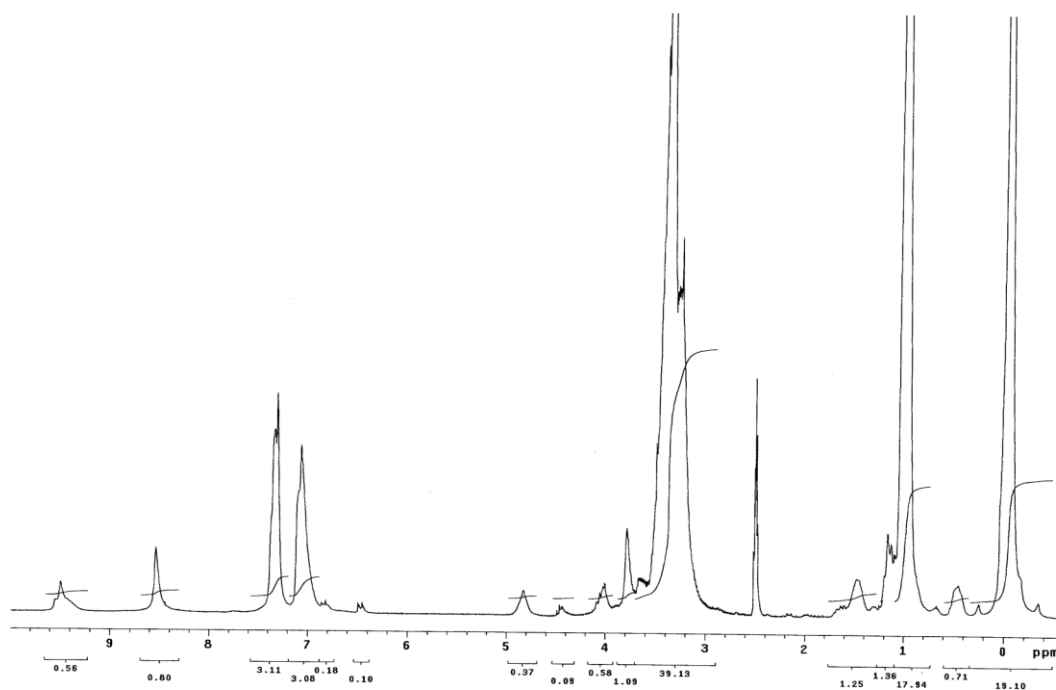


**Slika 7.8.** GPC hromatogram uzorka PU-PPO60.

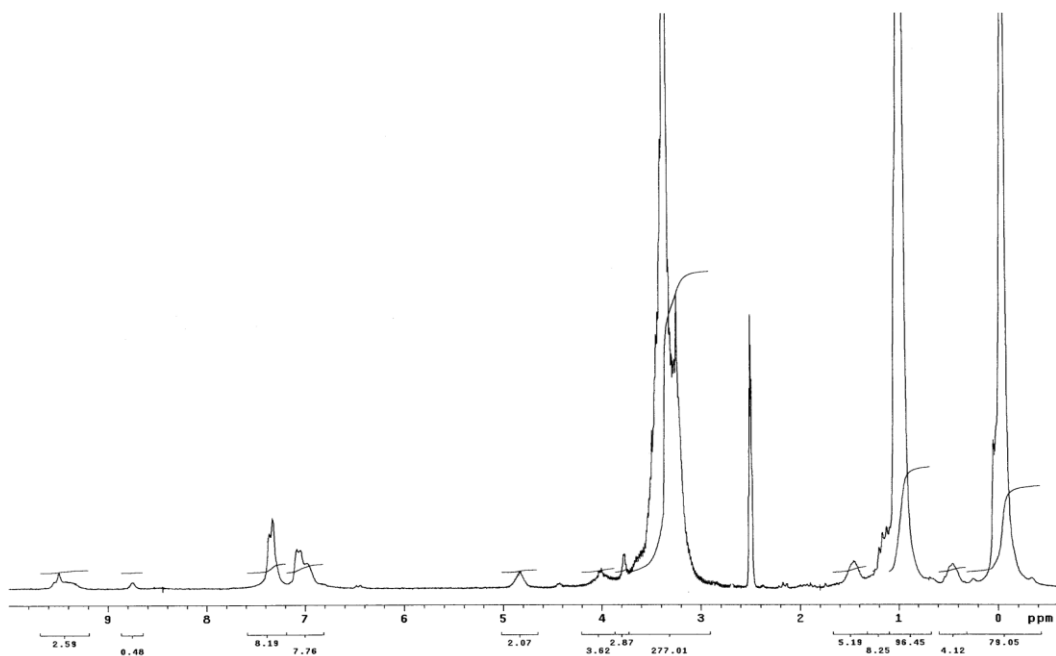


### **Prilog III**

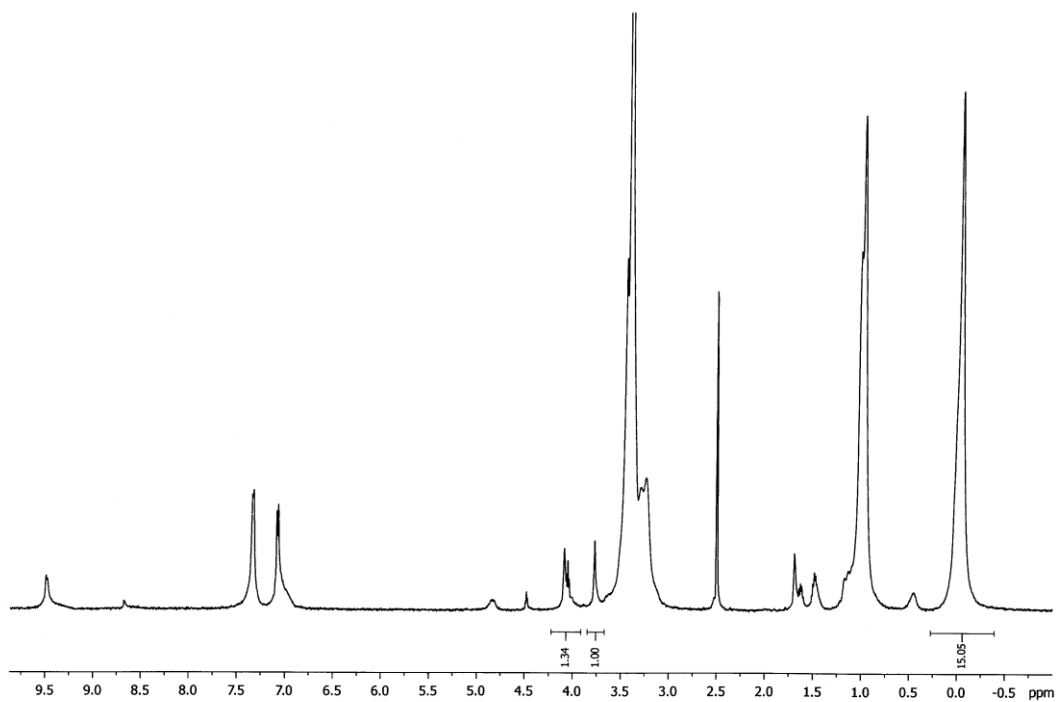
**$^1\text{H}$  NMR spektri poliuretanskih kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima i  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri uzoraka SPU-a**



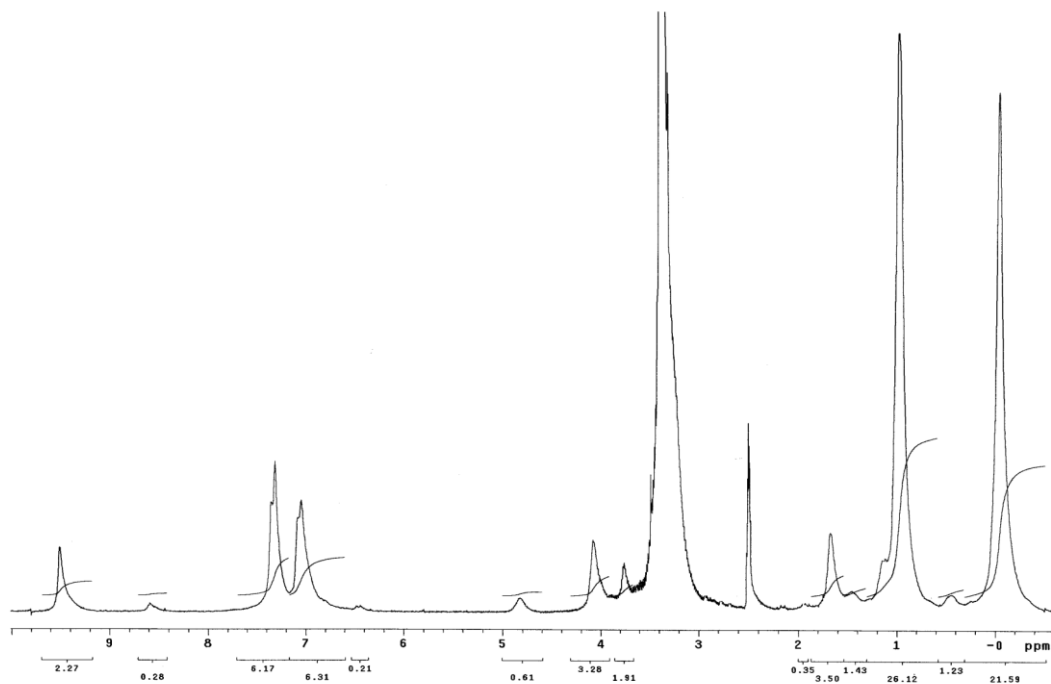
Slika 7.9.  $^1\text{H}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO10-1.



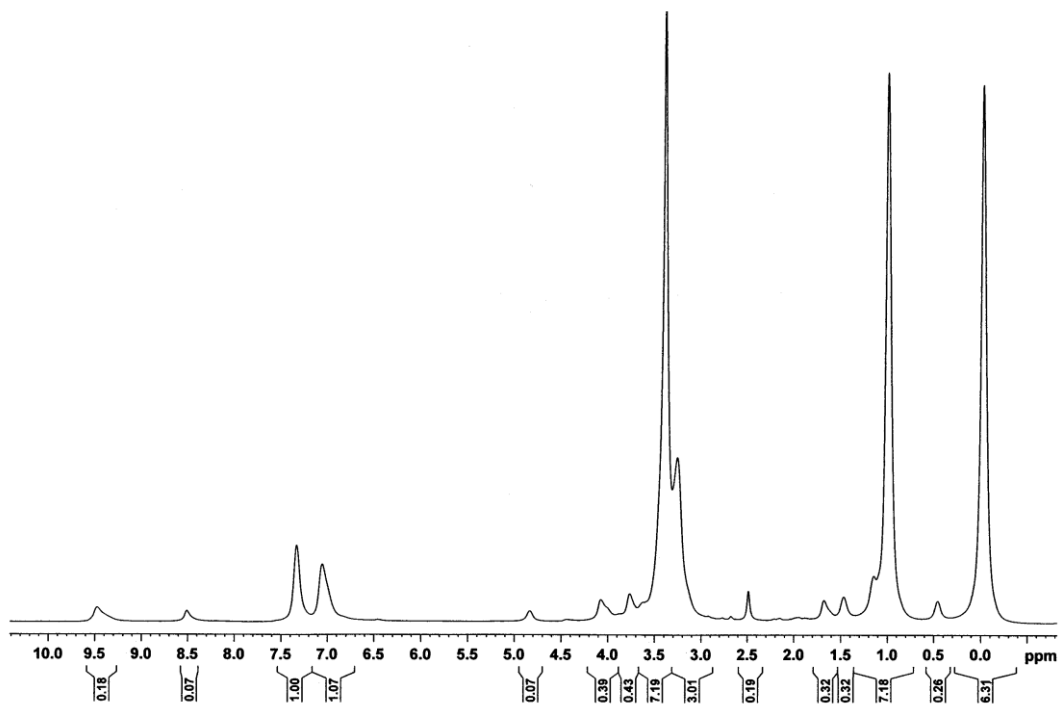
Slika 7.10.  $^1\text{H}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO10-2.



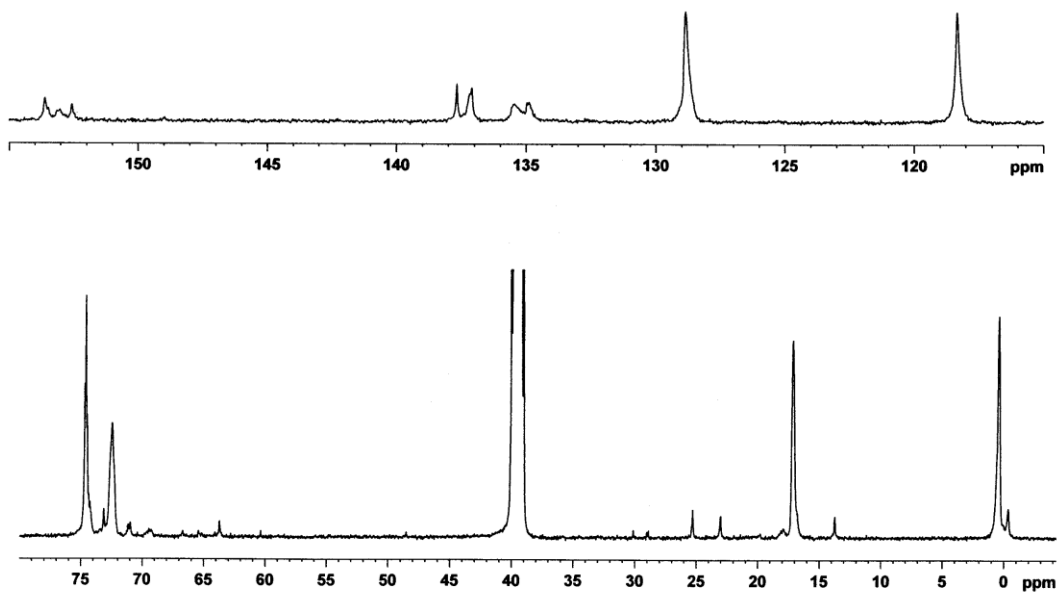
Slika 7.11.  $^1\text{H}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO25-1.



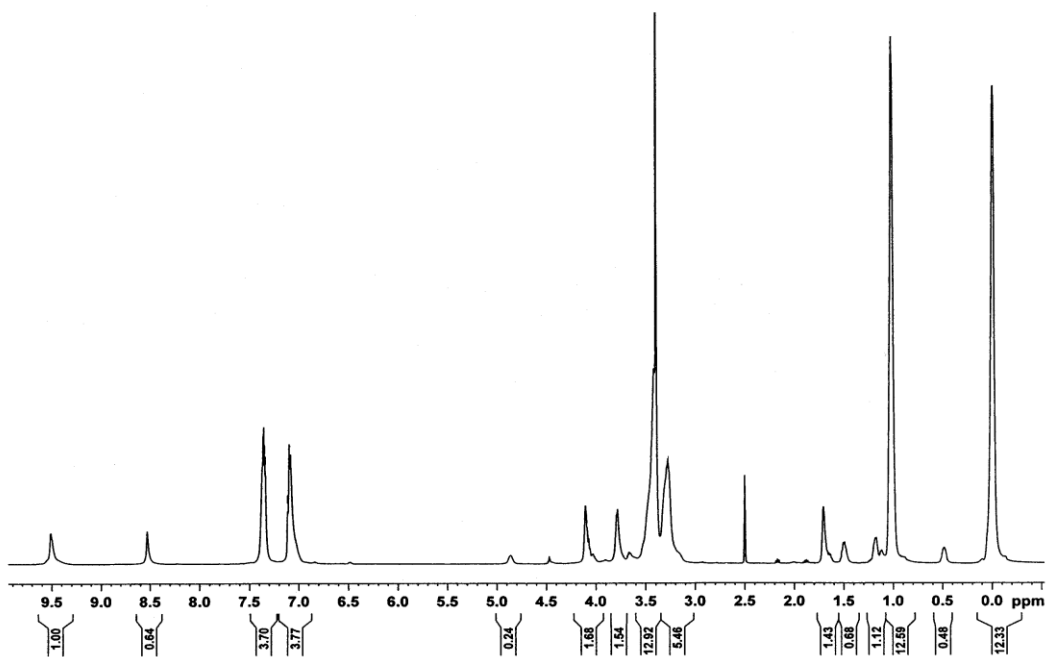
Slika 7.12.  $^1\text{H}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO25-2.



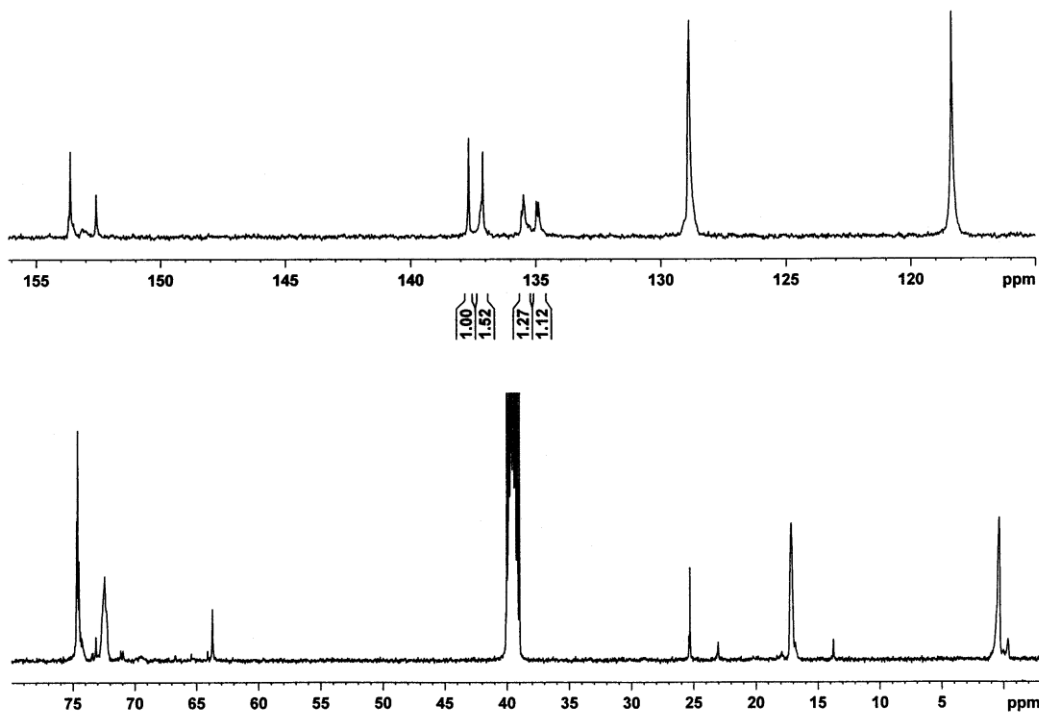
Slika 7.13.  $^1\text{H}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO10.



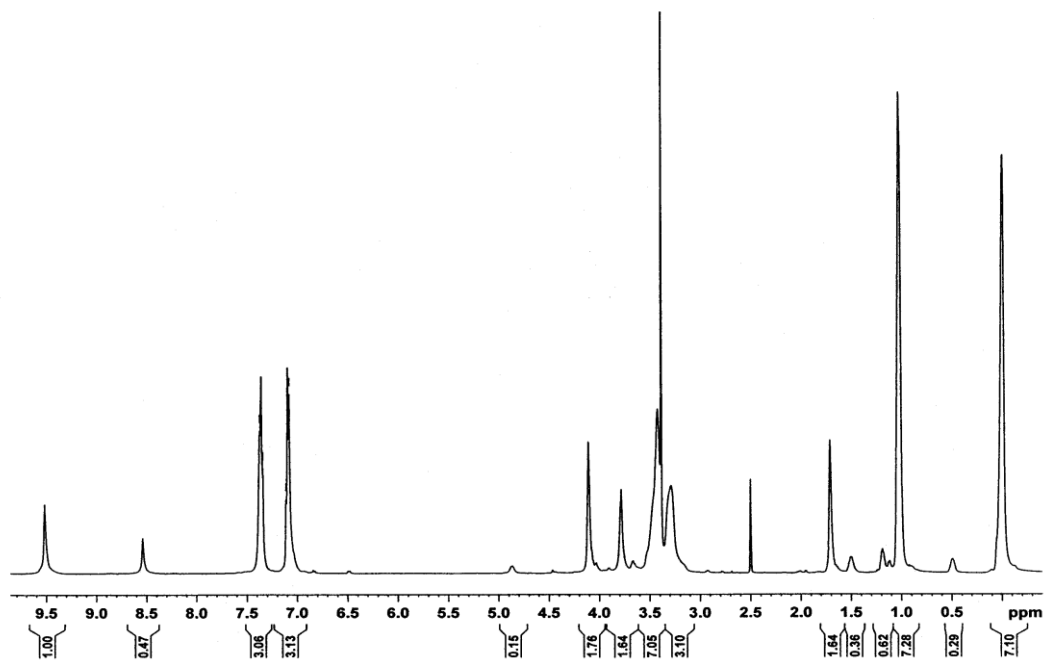
Slika 7.14.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO10.



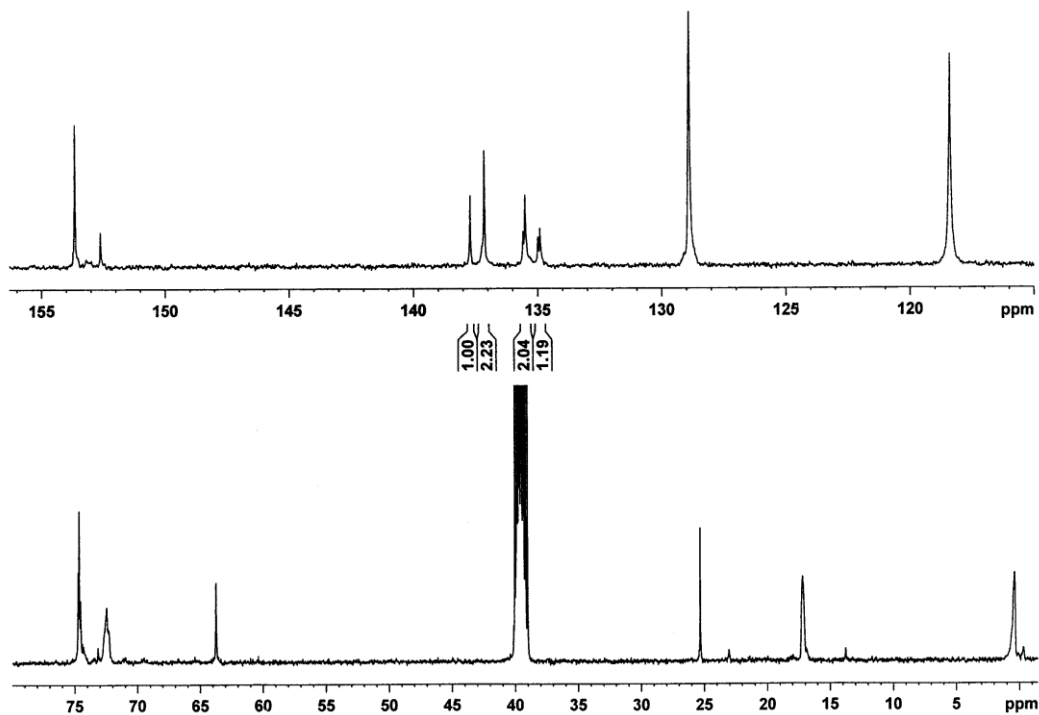
Slika 7.15.  $^1\text{H}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO20.



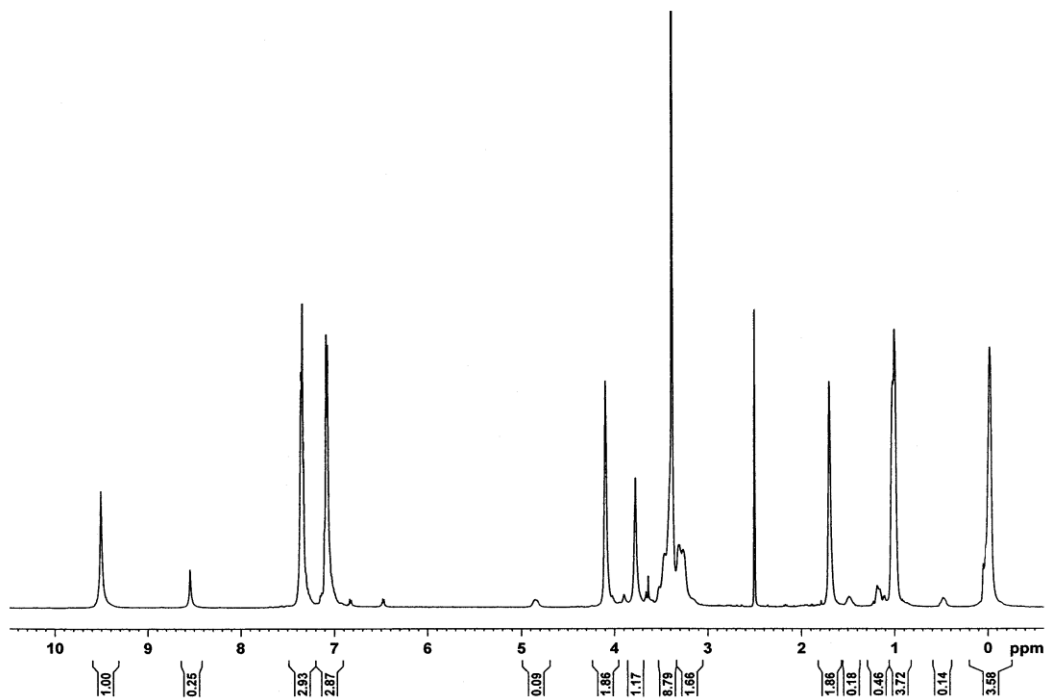
Slika 7.16.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO20.



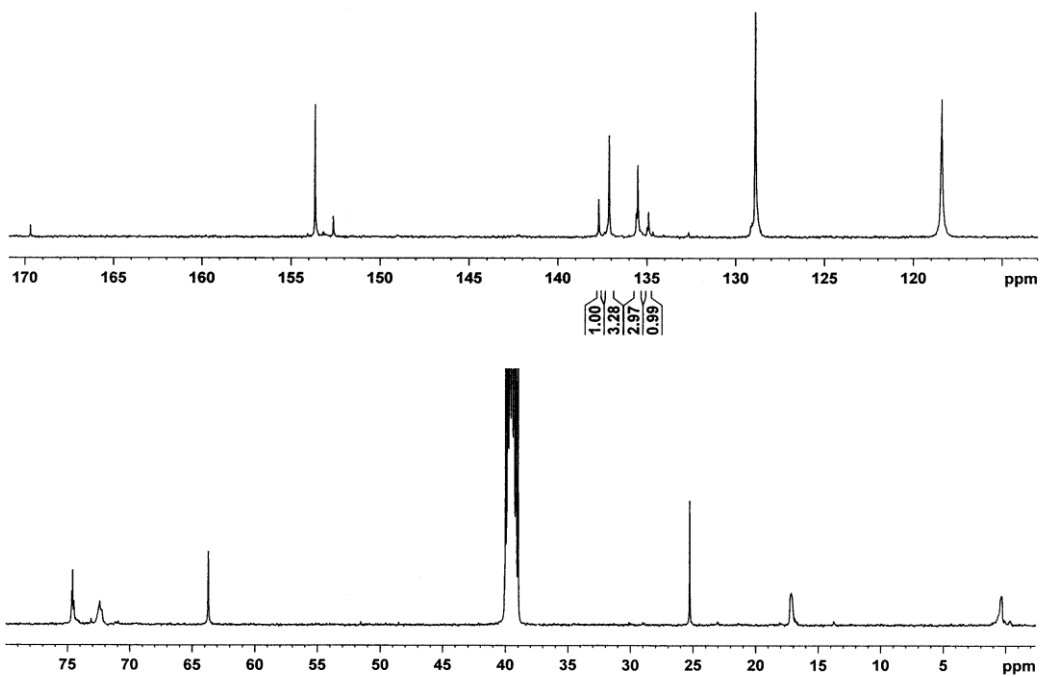
Slika 7.17.  $^1\text{H}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO30.



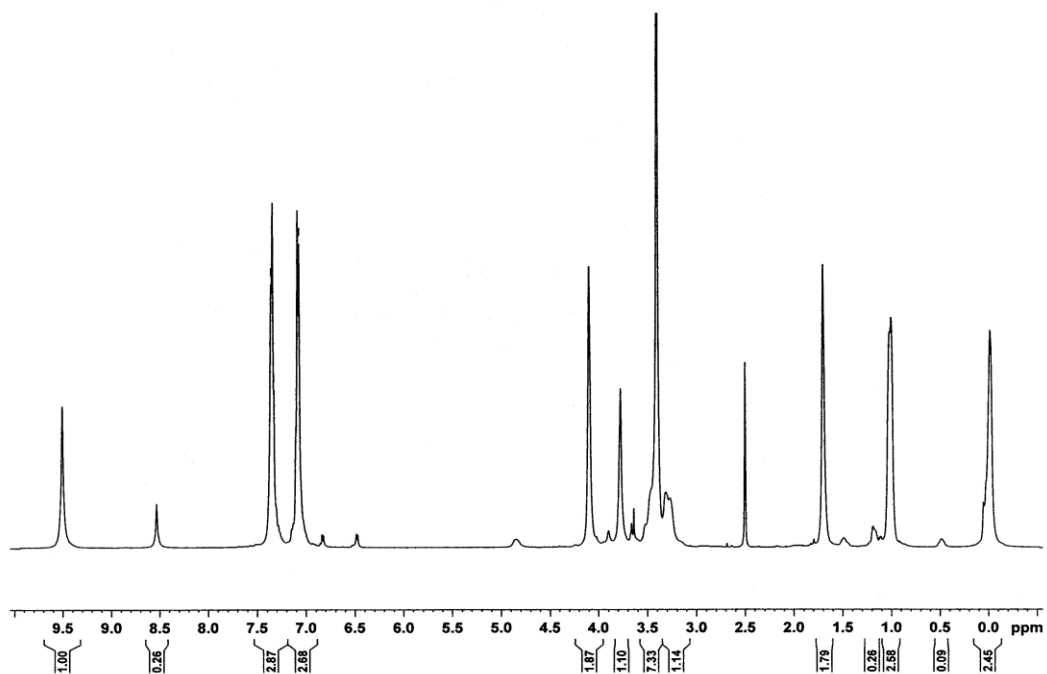
Slika 7.18.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO30.



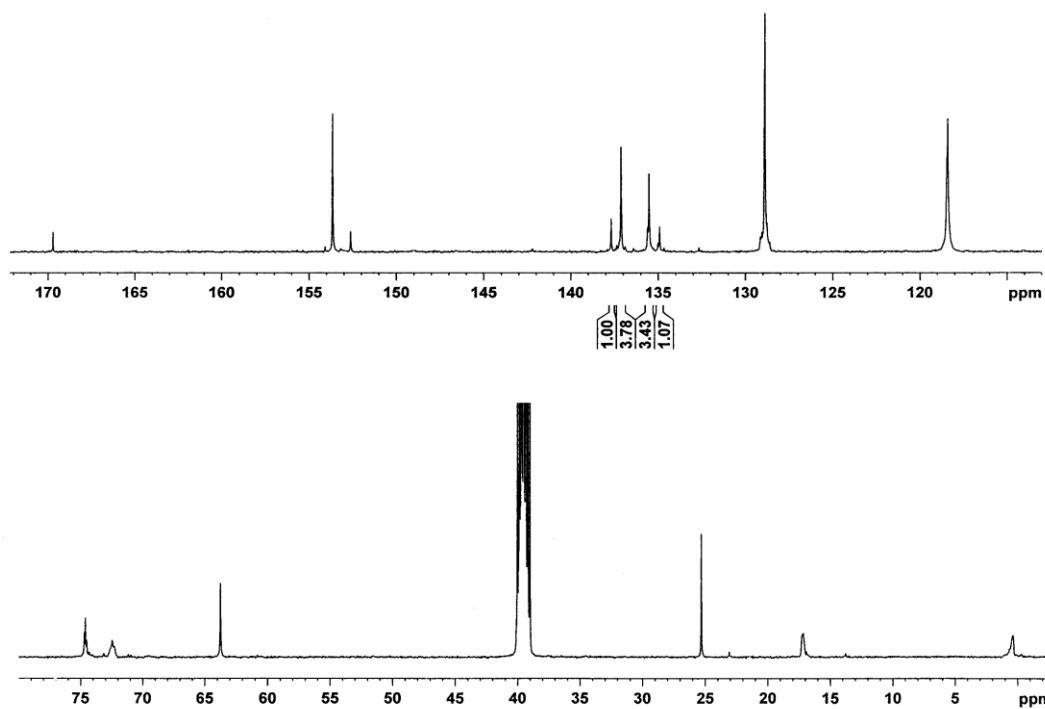
Slika 7.19.  $^1\text{H}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO50.



Slika 7.20.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO50.



Slika 7.21.  $^1\text{H}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO60.



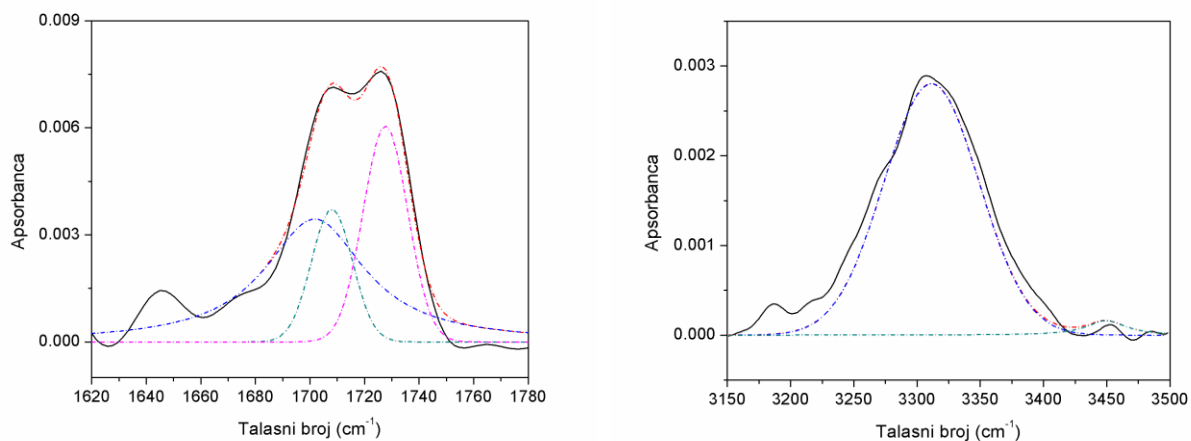
Slika 7.22.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar poliuretanskog uzorka PU-PPO60.



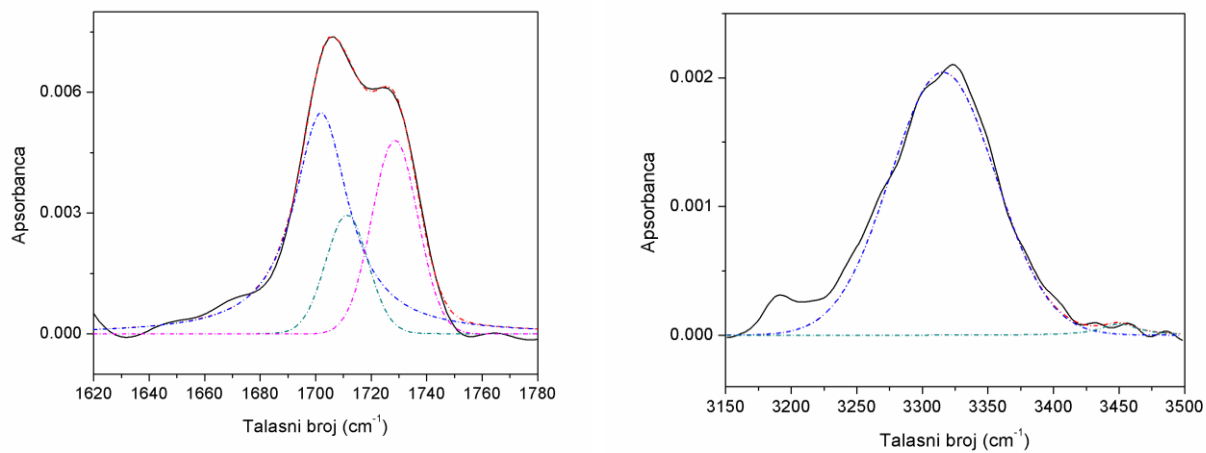
**Prilog IV**

**FTIR dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzoraka**

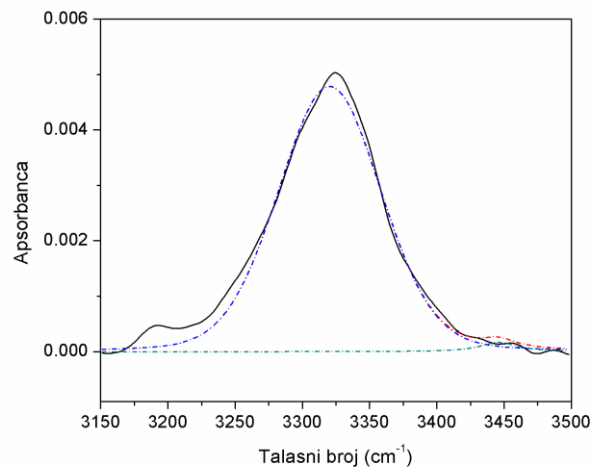
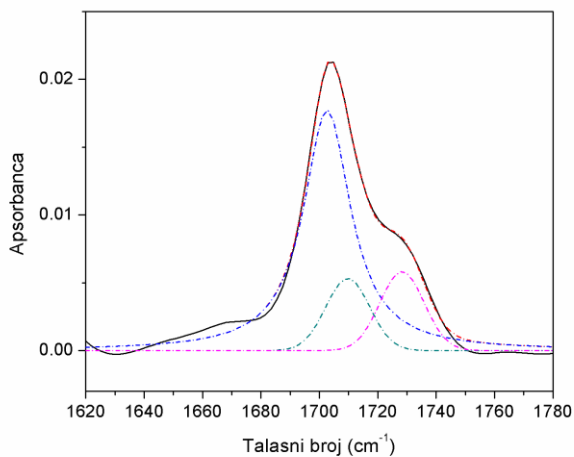
**SPU-a i SPUNC-a**



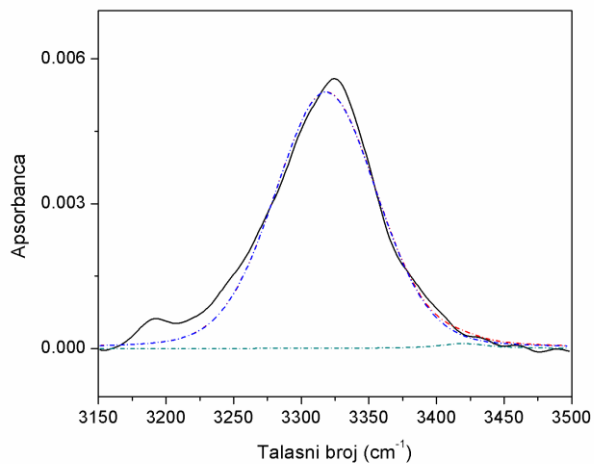
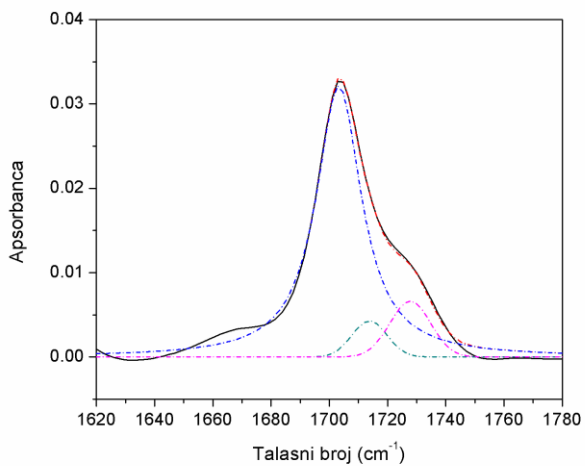
**Slika 7.23.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PU-PPO10.



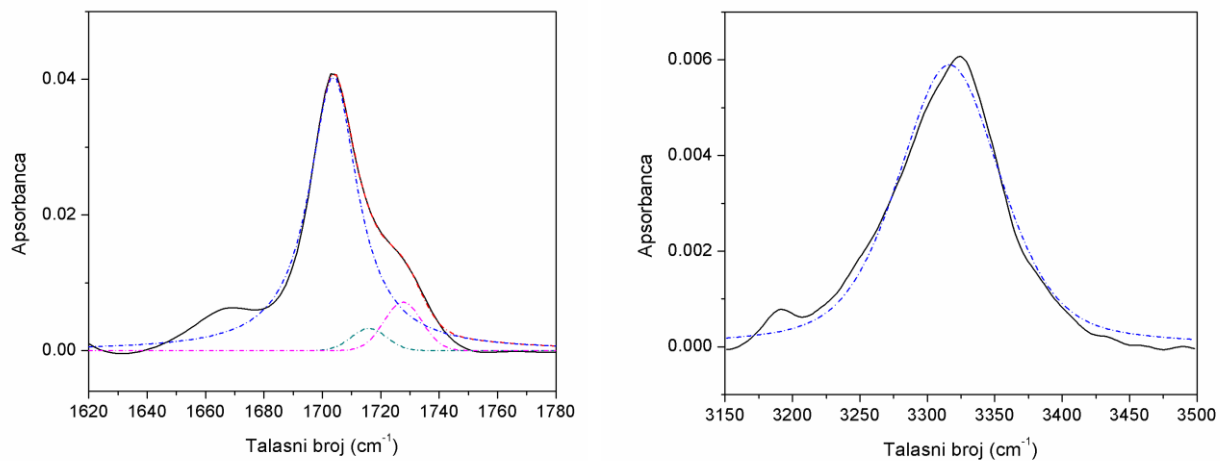
**Slika 7.24.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PU-PPO20.



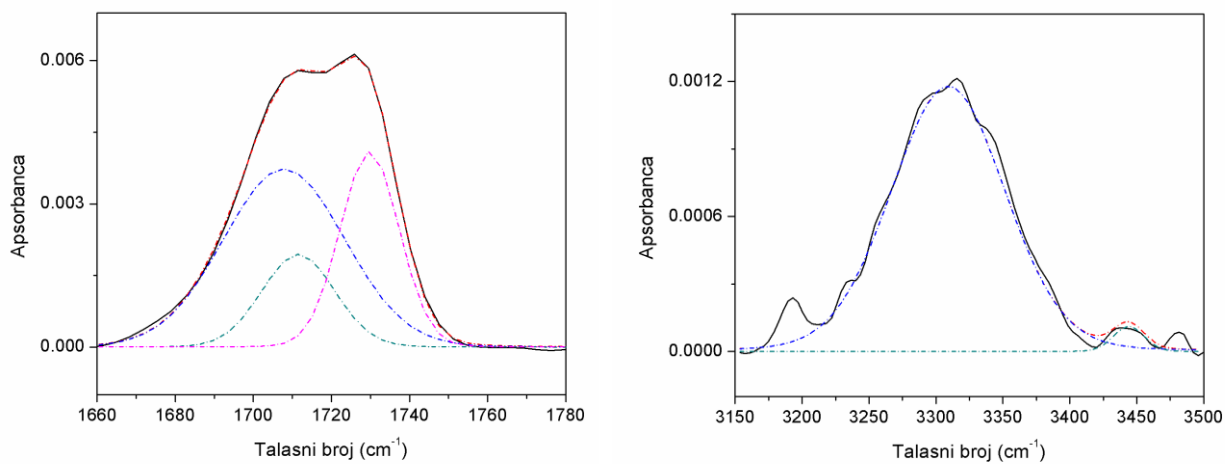
**Slika 7.25.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PU-PPO30.



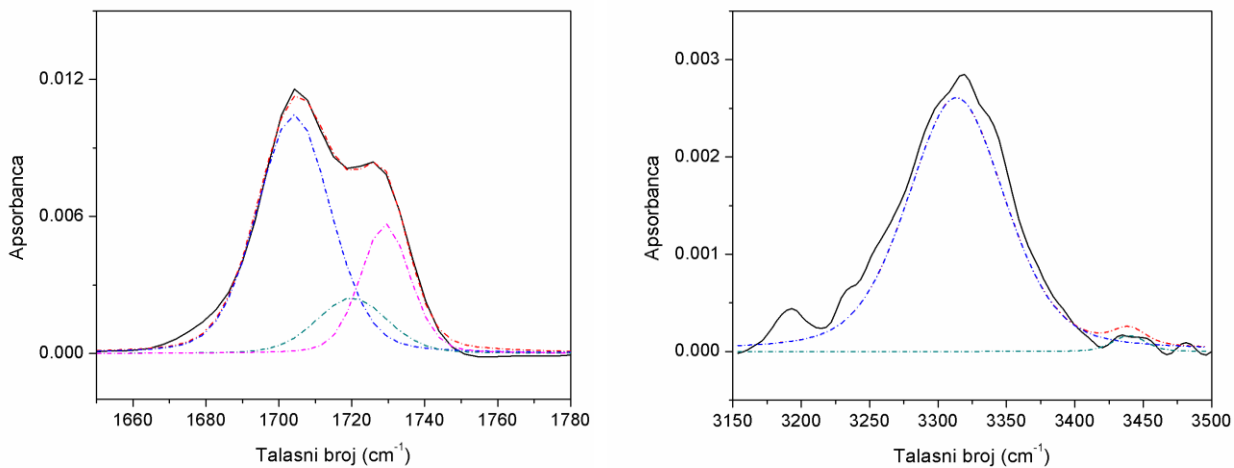
**Slika 7.26.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PU-PPO50.



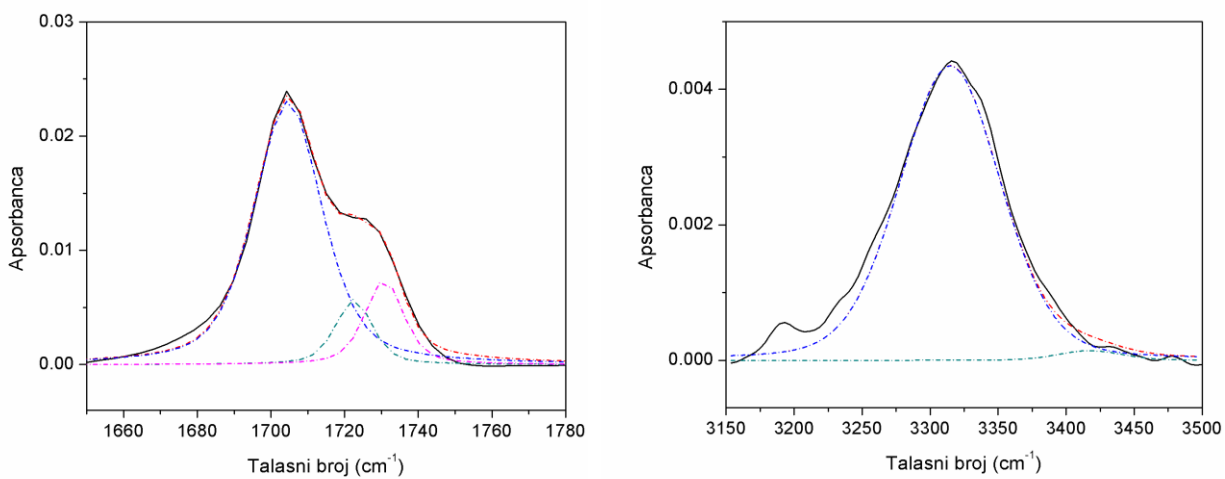
**Slika 7.27.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PU-PPO60.



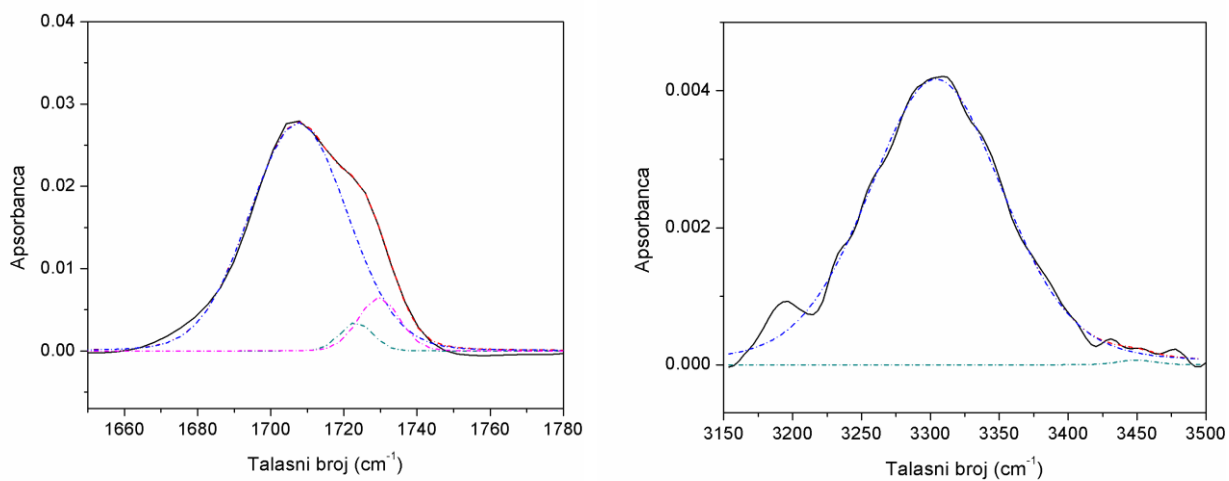
**Slika 7.28.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PUC-PPO10.



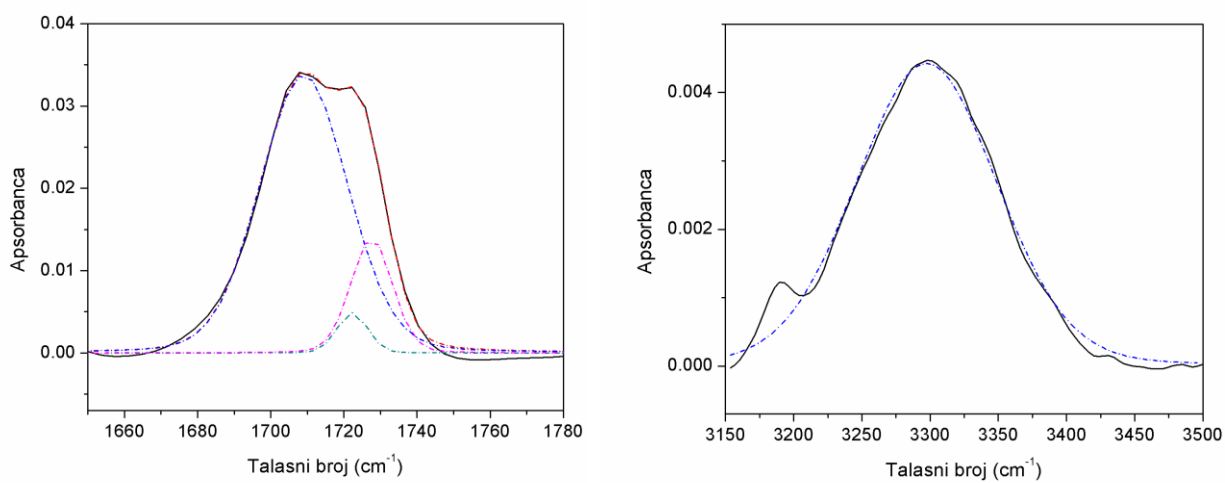
**Slika 7.29.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PUC-PPO20.



**Slika 7.30.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PUC-PPO30.

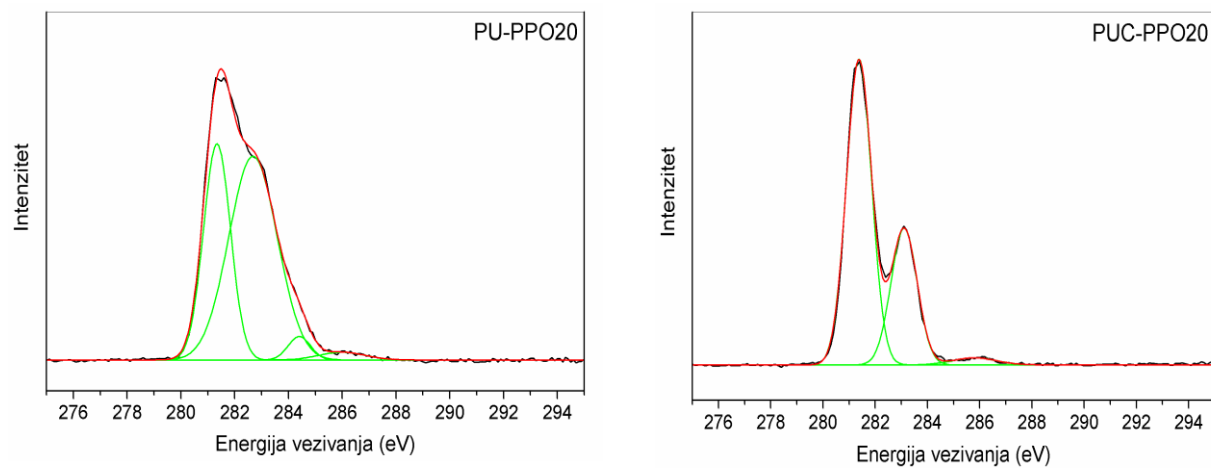


**Slika 7.31.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PUC-PPO50.

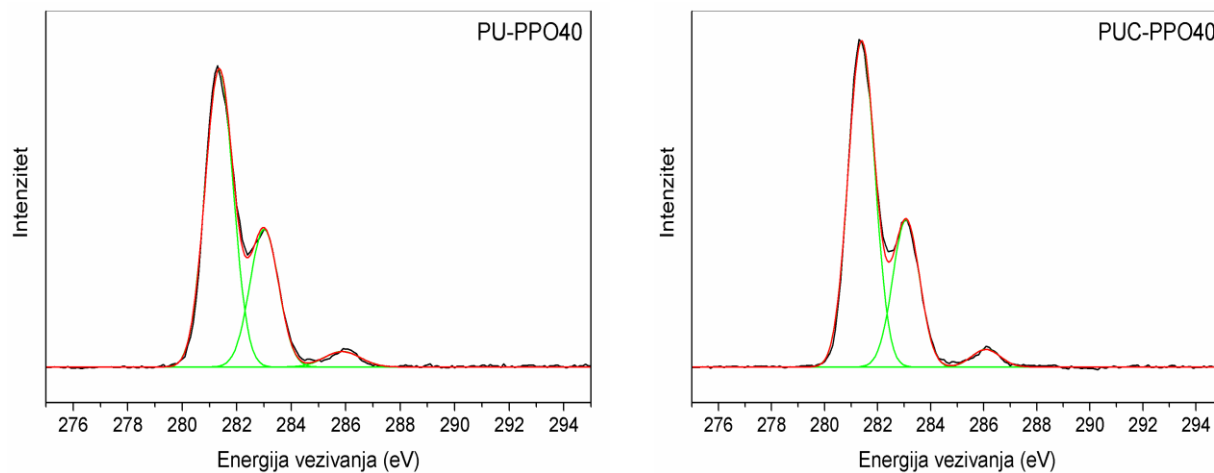


**Slika 7.32.** Dekonvolucija regiona karbonilnih i amino grupa kod uzorka PUC-PPO60.

**Prilog V**  
**Dekonvolucioni XPS spektri C1s regiona poliuretanskih kopolimera**  
**i njihovih nanokompozita**



**Slika 7.33.** Dekonvolucioni spektri C1s regiona kod PU-PPO20 i PUC-PPO20 uzorka.

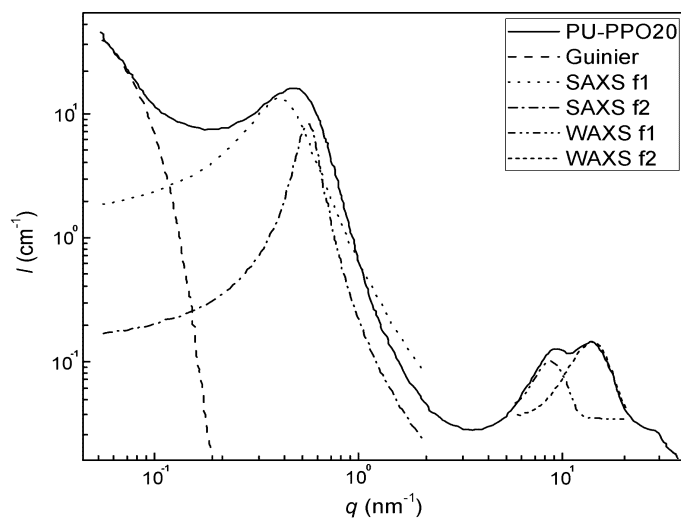


**Slika 7.34.** Dekonvolucioni spektri C1s regiona kod PU-PPO40 i PUC-PPO40 uzorka.



**Prilog VI**

**Rezultati fitovanja SAXS i WAXS regiona**



**Slika 7.35.** Fitovanje pikova.

Pet funkcija je prikazano na Slici 7.35.: Guinier-ova, dve Lorentz-ove u SAXS i dve Gauss-ove u WAXS regionima. Primeri fitovanja, relevantni parametri i vrednosti, njihovo značenje i ponašanje sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima je prikazano u Tabelama 7.1. i 7.2.

**Tabela 7.1.** SAXS i WAXS rezultati kod sintetisanih poliuretanskih kopolimera.

Uzorak	IO	Rq	A1	C1	T1	A2	C2	T2	RS	H1	P1	HW1	H2	P2	HW2	RW
PU-PPO10	65,8	28,9	7,92	0,35	0,14	8,22	0,53	0,11	8,2	0,0689	8,42	1,25	0,156	13,0	3,66	3,48
PU-PPO20	62,9	29,6	11,1	0,37	0,14	7,00	0,52	0,08	6,9	0,0716	8,53	1,42	0,115	13,7	2,79	0,74
PU-PPO40	65,2	32,0	20,2	0,43	0,09	2,93	0,58	0,10	3,2	0,0490	8,51	1,11	0,127	14,0	2,74	1,51
PU-PPO50	53,2	27,7	23,6	0,37	0,09	5,42	0,55	0,08	10,2	0,0419	8,40	1,13	0,123	14,0	2,81	1,85
PU-PPO60	89,0	30,4	20,7	0,37	0,09	4,26	0,53	0,10	3,5	0,0311	8,41	0,92	0,127	14,2	2,73	2,96

**Tabela 7.2.** Parametri, njihovo značenje i ponašanje sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata kod sintetisanih poliuretanskih kopolimera.

Parametri	Značenje	Ponašanje sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata
IO	Nula intenzitet	nejasan
Rq	Radius of gyration	nejasan
A1	Amplituda prvog SAXS pika	jasno raste
C1	Pozicija prvog SAXS pika	približno ista $D \sim 17$ nm
T1	Debljina prvog SAXS pika	približno ista
A2	Amplituda drugog SAXS pika	neznatno se smanjuje
C2	Pozicija drugog SAXS pika	približno ista $D \sim 11$ nm
T2	Debljina drugog SAXS pika	približno ista
RS	Kvalitet SAXS fitovanja	-
H1	Amplituda prvog WAXS pika	jasno se smanjuje
P1	Pozicija prvog WAXS pika	približno ista $D \sim 0,74$ nm
HW1	Debljina prvog WAXS pika	izoštriti
H2	Amplituda drugog WAXS pika	približno ista
P2	Pozicija drugog WAXS pika	neznatno raste $D \sim 0,44-0,48$ nm
HW2	Debljina drugog WAXS pika	približno ista
RW	Kvalitet WAXS fitovanja	-

## Biografija

Ivan S. Stefanović je rođen u Kraljevu, 08. juna 1987. godine. Osnovnu školu „Josif Pančić” završio je u Baljevcu 2002. godine, a srednju Medicinsku školu na Zvezdari, odsek farmaceutski tehničar, završio je u Beogradu.

Školske 2006/2007. godine je upisao Hemijski fakultet u Beogradu, smer diplomirani hemičar. Diplomirao je na Katedri za primenjenu hemiju septembra 2011. godine sa prosečnom ocenom 8,45 u toku studija, i sa ocenom 10 na završnom radu. Tema završnog rada bila je „*Sinteza i termička svojstva termoplastičnih poli(uretan-siloksana)*”, mentor prof. dr Vesna Antić. Iste godine upisao je master studije na Hemijskom fakultetu. Master studije je završio sa prosečnom ocenom 9,25 i ocenom 10 na master radu. Master rad, pod naslovom „*Karakterizacija termoplastičnih poliuretana na bazi  $\alpha,\omega$ -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksana)*”, izrađen je pod mentorstvom prof. dr Gorana Roglića i prof. dr Vesne Antić i odbranjen je septembra 2012. godine na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Od 1. novembra 2012. godine zaposlen je kao istraživač-pripravnik, a od 6. novembra 2014. godine kao istraživač-saradnik Centra za hemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, gde je i sada zaposlen. Školske 2011/2012. i 2015/2016. godine bio je angažovan kao saradnik u nastavi na više različitih kurseva (*Opšta hemija, Analitička hemija, Osnovi organske hemije i Hemija prirodnih proizvoda*) na Poljoprivrednom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.

Ivan S. Stefanović učestvuje u realizaciji naučno-istraživačkog projekta finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Trenutno je angažovan na projektu „*Sinteza i karakterizacija novih funkcionalnih polimera i polimernih nanokompozita*” čiji je rukovodilac prof. dr Ivanka Popović (br. 172062). Koautor je osam naučnih radova publikovanih u međunarodnim naučnim časopisima (od čega šest u vrhunskim međunarodnim časopisima i dva u međunarodnim časopisima), i petnaest saopštenja na naučnim skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja. Od 2010. godine je redovan član Srpskog hemijskog društva i Kluba mladih hemičara. Ivan S. Stefanović govori, čita i piše engleski jezik.

## **Spisak radova i saopštenja koji su proistekli iz doktorske disertacije**

### **Naučni radovi:**

1. **Ivan S. Stefanović**, Dejan Gođevac, Milena Špírková, Petar Jovančić, Vele Tešević, Vesna Milačić, Marija V. Pergal, Impact of the poly(propylene oxide)-*b*-poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(propylene oxide) macrodiols on the surface-related properties of polyurethane copolymers, *Hem. Ind.* 2016, **70**, 725-738. (M23)
2. **Ivan S. Stefanović**, Milena Špírková, Rafał Poręba, Miloš Steinhart, Sanja Ostojić, Vele Tešević, Marija V. Pergal, Study of the Properties of Urethane-Siloxane Copolymers Based on Poly(propylene oxide)-*b*-poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(propylene oxide) Soft Segments, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, **55**, 3960-3973. (M21)
3. **Ivan S. Stefanović**, Milena Špírková, Sanja Ostojić, Plamen Stefanov, Vladimir B. Pavlović, Marija V. Pergal, Montmorillonite/Poly(urethane-siloxane) Nanocomposites: Morphological, Thermal, Mechanical and Surface Properties, *Appl. Clay Sci.*, 2017, **149**, 136-146. (M21)

### **Saopštenja:**

1. **Ivan S. Stefanović**, Dejan Gođevac, Vele Tešević and Marija V. Pergal, *Thermoplastic polyurethanes based on poly(dimethylsiloxane): structure and thermal behavior*, Physical Chemistry 2014, 12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 22-26. September 2014. J-15-P, p.815-818. (M33)
2. **Ivan S. Stefanović**, Sanja Ostojić, Vele Tešević, Marija V. Pergal, *Nanoclay reinforcement of siloxane-modified segmented thermoplastic polyurethanes*, Biology and Chemistry: a Permanent Dialogue, 22<sup>nd</sup> Young Research Fellows Meeting, Paris, 4-6. February 2015. PO-058. (M34)
3. **Ivan S. Stefanović**, Milena Špírková, Rafał Poręba, Miloš Steinhart, Sanja Ostojić, Vele Tešević, Marija V. Pergal, *Thermal and morphological properties of thermoplastic polyurethane-based on poly(propylene oxide)-*b*-poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(propylene oxide)*, 51<sup>st</sup> Meeting of the Serbian Chemical Society and 2<sup>nd</sup> Conference of the Young Chemists of Serbia, Niš, 5-7. June 2014. Book of Abstracts, HTM P 03, p.80. (M64)
4. **Ivan S. Stefanović**, Plamen Stefanov, Vladimir Pavlović, Marija V. Pergal, *Effects of organically clay nanoparticles on the properties of the poli(urethane-siloxane) nanocomposites*, 4<sup>th</sup> Conference of Young Chemists of Serbia, Belgrade, 5. November 2016. Book of Abstracts, MN P 03, p.12. (M64)

## **Prilog 1.**

### **Izjava o autorstvu**

Potpisani Ivan S. Stefanović  
broj indeksa DH23/2012

### **Izjavljujem**

da je doktorska disertacija pod naslovom

**„Sinteza i karakterizacija poliuretanskih kopolimera na bazi poli(propilenoksid)-*block*-poli(dimetilsiloksan)-*block*-poli(propilenoksida) i njihovih nanokompozita sa organomodifikovanom glinom”**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 15.12.2017.

**Potpis doktoranda**

---

## Prilog 2.

### Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Ivan S. Stefanović

Broj indeksa DH23/2012

Studijski program doktor hemijskih nauka

Naslov rada „Sinteza i karakterizacija poliuretanskih kopolimera na bazi poli(propilenoksid)-*block*-poli(dimetilsiloksan)-*block*-poli(propilenoksida) i njihovih nanokompozita sa organomodifikovanom glinom”

Mentori            dr Marija Pergal  
                          prof. dr Vele Tešević

Potpisani        Ivan S. Stefanović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci, vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezima, godina i mesto rođenja i datum odbrane doktorskog rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 15.12.2017.

**Potpis doktoranda**

---

### Prilog 3.

#### Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković” da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

**„Sinteza i karakterizacija poliuretanskih kopolimera na bazi poli(propilenoksid)-*block*-poli(dimetilsiloksan)-*block*-poli(propilenoksida) i njihovih nanokompozita sa organomodifikovanom glinom”**,

kao moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju, pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo

2. Autorstvo – nekomercijalno

**3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade**

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima

5. Autorstvo – bez prerade

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poslednjoj strani).

U Beogradu, 15.12.2017.

**Potpis doktoranda**

---



1. Autorstvo – Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerade.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerade. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.