

# **STRUKTURIRANJE ALIFATIČNIH POLIURETANSKIH NANOKOMPOZITA I ISPITIVANJE NJIHOVIH DINAMIČKO-MEHANIČKIH I MEHANIČKIH KARAKTERISTIKA**

---

## **STRUCTURING OF ALIPHATIC POLYURETHANE NANOCOMPOSITES AND THEIR DYNAMIC- MECHANICAL AND MECHANICAL CHARACTERISATION**

---

**Dejan Kojić<sup>1</sup>**

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

Univerzitet za poslovni inženjering i menadžment, Tehnički fakultet

**Jelena Pavličević<sup>2</sup>**

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

**Mirjana Jovičić<sup>3</sup>**

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

**Bojana Ikonić<sup>4</sup>**

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

**Vladan Mičić<sup>5</sup>**

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik

**Vojislav Aleksić<sup>6</sup>**

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik

**Jaroslava Budinski-Simendić<sup>7</sup>**

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

### **Sažetak**

U ovom radu sintetisana je serija segmentiranih poliuretanskih materijala primenom dve različite vrste alifatičnih polikarbonatnih diola, oznaka T5651 (50% pentanskih i 50%

---

<sup>1</sup> Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, Email: [kojic.d@hotmail.com](mailto:kojic.d@hotmail.com)

<sup>2</sup> Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, Email: [jelenapavlicevic@gmail.com](mailto:jelenapavlicevic@gmail.com)

<sup>3</sup> Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, Email: [jovicic.mirjana@gmail.com](mailto:jovicic.mirjana@gmail.com)

<sup>4</sup> Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

<sup>5</sup> Email: [micicvladan@yahoo.com](mailto:micicvladan@yahoo.com)

<sup>6</sup> Email: [profvaleksic@gmail.com](mailto:profvaleksic@gmail.com)

<sup>7</sup> Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, Email: [jarkamer@gmail.com](mailto:jarkamer@gmail.com)

Kojić, D., Pavličević, J., Jovičić, M., Ikonić, B., Mičić, V., Aleksić, V. i Budinski-Simendić, J. (2018). Strukturiranje alifatičnih poliuretanskih nanokompozita i ispitivanje njihovih dinamičko-mehaničkih i mehaničkih karakteristika. *Anali poslovne ekonomije, br. 18*, str. 1–12

heksanskih grupa kao ponavljajućih jedinica) i T4671 (30% butanskih i 70% heksanskih grupa kao ponavljajućih jedinica u strukturi lanca). Segmentirani termoplastični poliuretanski materijali su ojačani nanočesticama glina sa slojevitom strukturom (montmorilonit i bentonit). Ispitivan je uticaj udela tvrdih segmenata i nanopunila na mehanička svojstva i apsolutno izduženje segmentiranih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala. Utvrđeno je da udeo tvrdih segmenata kod uzoraka na osnovu polikarbonatnog diola oznake T5651 ne utiče na prekidnu čvrstoću, ali ima značajan uticaj na prekidnu čvrstoću elastomera strukturiranih primenom polikarbonatne komponente oznake T4671. Smanjenje udela tvrdih segmenata u znatnoj meri povećava prekidno izduženje. Dodatak 1 mas.% nanočestica organski modifikovanog bentonita utiče na znatno povećanje vrednosti prekidne čvrstoće i prekidnog izduženja poliuretanskih elastomera sa polikarbonatnom komponentom oznake T5651, kao mekim segmentom (od 23.5 do 46.7 MPa i od 420 do 702%, redom). Elastomeri strukturirani primenom diola oznake T4671 i ojačani nanočesticama montmorilonita i bentonita pokazuju pogoršana mehanička svojstva u odnosu na neojačane poliuretane sa istom vrstom polikarbonatne komponente kao mekog segmenta. Veću sposobnost izduženja pokazuju poliuretanski materijali strukturirani primenom polikarbonatnog prekursora oznake T5651, usled veće pravilnosti u strukturi lanca polikarbonatnog diola koji sadrži isti broj pentanskih i heksanskih grupa.

**Ključne riječi:** strukturiranje, alifatični poliuretanski nanokompoziti, polikarbonatni dioli, mehanička svojstva, apsolutno izduženje

## Summary

In this study, a series of segmented polyurethane materials based on two different aliphatic polycarbonate diols T5651 (50% of pentane and 50% of hexane groups) and T4671 (30% of butane and 70% of hexane groups as repeating units in the chain structure) were obtained. The thermoplastic polyurethane materials were reinforced by addition of 1 wt. % of organoclays layered structure (montmorillonite and bentonite). The influence of the hard and soft segments ratio on the mechanical properties and the absolute elongation of segmented polyurethane elastomers was investigated. It has been found that different hard segment contents of prepared elastomers based on polycarbonate diol T5651 had no affect on the tensile strength, but has showed a significant effect on the tensile strength of T4671-based polyurethanes. The addition of 1 wt. % of inorganic nanoparticles caused a sharp increase of thensile strength and elongation at break of polyurethanes based on T5651 macrodiol (from 23.5 to 46.7 MPa and from 420 to 702%, respectively). The mechanical properties of T4671 polycarbonate-based polyurethanes decreased by the presence of organoclay nanoparticles. Higher absolulte elongation was determined for elastomeric materials structured using T5651 polycarbonate diol as network precursor, due to the higher regularity of macrodiol chain units (the same number of pentane and hexane units).

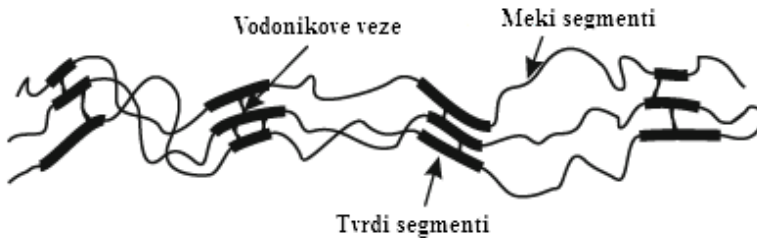
**Keywords:** structuring, aliphatic polyurethane nanocomposites, polycarbonate diols, mechanical properties, absolut elongation.

## 1 Uvod

Poliuretani predstavljaju jedne od najsvestranijih materijala danas u svijetu. Poznate su mnogobrojne upotrebe od fleksibilnih pena u industriji tapaciranog nameštaja do tvrdih pena kao izolacionih materijala u zidovima, krovovima i uređajima. Takođe se koriste u medicinskim pomagalicama i instrumentima, industriji obuće, za premaze, lepila, zaptivne materijale, proizvodnju podova i automobilskih enterijera (Zia at al., 2007; Wirpsza, 1993). Ovako široka upotreba poliuretana moguća je zahvaljujući lakom krojenju svojstava u skladu sa zahtevima modernih tehnologija (Lee at al., 2007; Randall, Lee, 2003). Specifična klasa ovih materijala su segmentirani poliuretani, kod kojih postoji mogućnost strukturiranja njihovih svojstava, variranjem odnosa mekih i tvrdih segmenata ili varijacijum udela funkcionalnih OH grupa. Mnogi faktori, način pripreme, molekulske karakteristike polaznih komponenti, interakcije i struktura faza, na različite načine utiču na svojstva poliuretanskih elastomera pa je njihovo poznavanje presudno za postizanje željenih svojstava (Stanford at al., 1996). Poliuretanski elastomeri imaju veliki idustrijski značaj i zbog njihove velike tvrdoće u odnosu na modul koji poseduju, dobre otpornosti na habanje i hemijske postojanosti, odličnih mehaničkih i elastičnih svojstava, biostabilnosti i biorazgradivosti, kao i drugih specifičnih svojstava (Moravek at al., 2010; Špírková at al. 2011; Prisaciaru 2011). Značajna je i mogućnost da se recikliranjem poliuretana dobijaju polioli, koji se mogu ponovo upotrebiti (Petrović, Ferguson, 1991; Dušek at al., 2005). Osnovni nedostatak poliuretana je relativno niska toplotna stabilnost zbog prisustva uretanskih veza (Dušek, 1989).

Osnovna struktura segmentiranih poliuretana sastoji se od nasumično izdvojenih tvrdih i mekih segmenata (slika 1). Tvrdi segmenti podležu kristalizaciji pa imaju ulogu fizičkih čvorova mreže, dok meki segmenti omogućavaju elastičnost materijala. Na fazno razdvajanje segmenata utiču tip i dužina segmenata, težnja za formiranje vodonikovih veza, struktura komponenta i postupak sinteze (Prisacariu, 2011; Pavličević, 2009). Odabirom odgovarajućih uslova sinteze poliuretanskih elastomera, vrste prekursora mreže, katalizatora i odnosa polaznih komponenti, može se predvideti njihova struktura, a time i konačna svojstva poliuretanskih materijala (Špírkova at al., 1993; Budinski-Smendić at al., 2006). Razumevanje i poznavanje odnosa nastajanje – struktura – svojstva polimernih mreža predstavlja stalan izazov i veoma je važno u cilju saznanja sveukupnih događanja u realnoj mreži poliuretana i dobijanja željenih svojstava posmatranih materijala, a time i područja njihove primene. Uticaj strukture prekursora se ogleda kroz topologiju kasnije ostvarenih čvorova mreže, ali i kroz specifične interakcije koje mogu nastati u dobijenim materijalima. Za primenu, suštinski je značajno da se unapred predvidi nastajanje i nestajanje specifičnih interakcija, kao i topologija čvorova, koje uslovljavaju ponašanje materijala pri različitom dejstvu polja u uslovima primene.

### SLIKA 1. ŠEMATSKI PRIKAZ POLIURETANSKE ELASTOMERNE MREŽE



U novije vreme, predmet brojnih istraživanja u oblasti polimernih materijala predstavlja dobijanje poliuretanskih materijala primenom polikarbonatnih diola kao makrodiolne komponente, koji imaju znatno poboljšana mehanička, antihidrolizaciona i antioksidaciona svojstva u poređenju sa klasičnim vrstama poliuretana dobijenih primenom polietera ili polietra kao makrodiolne komponente (Ionescu, 2005; Velankar, Cooper, 2000; Khan at al., 2005). Ispitivanje odnosa strukture i svojstava segmentiranih poliuretana je veoma važno zbog velike mogućnosti primene i prednost ovih materijala je što se njihova svojstva mogu kroititi veoma jednostavno, menjanjem sastava komponenti i uslova sinteze (Sekkar, 2003). Utvrđeno je da struktura i molska masa polikarbonatne komponente utiču na morfologiju materijala, a da odnos mekih i tvrdih segmenata utiče na toplotna i dinamičko-mehanička svojstva poliuretana dobijenih primenom polikarbonatnih diola (Sekkar, 2000).

Veliki izazov u nauci o polimerima jeste proširivanje mogućnosti primene tih materijala. Neophodno je zadržati postojeća dobra svojstva, a poboljšati nezadovoljavajuća. Jedan od načina za postizanje tog cilja jeste modifikovanje polimera dodavanjem različitih punila (Stankowski at al., 2000; Chen at al., 2000). Polimernoj matrici se obično u cilju ojačavanja dodaju neorganska vlakna ili čestice. Među tako nastalim polimernim kompozitima posebno se ističu nanokompoziti kod kojih se veličina dodatih čestica kreće do nekoliko nanometara. Polimeri ojačani česticama slojevite gline, koji pokazuju izuzetno poboljšanje fizičkih, mehaničkih i barijernih svojstava, toplotne otpornosti i otpornosti na zapaljivost u poređenju sa tradicionalnim polimernim kompozitima, nazivaju se hibridnim materijalima (Liu at al., 2005). Specifične vrste poliuretanskih materijala, dobijene primenom polikarbonatnog diola, su njihovi nanokompoziti koji imaju poboljšana mehanička, električna, optička i toplotna svojstva (Xu at al., 2000). Slojeviti aluminosilikati (bentonit i montmorilonit) su veoma pogodni za dobijanje hibridnih poliuretana, kako iz ekonomskih razloga, tako i zbog fizičko-hemijskih svojstava (Finnigan at al., 2004). Ustanovljeno je da su uspešna disperzija čestica i njihov veliki stepen raslojavanja u polimernoj matrici odgovorni za poboljšana svojstva polimernih nanokompozita punjenih nanočesticama gline sa slojevitom strukturom (Jia at al., 2007).

Cilj ovog rada bio je da se odrede mehanička svojstva segmentiranih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala dobijenih jednostepenim postupkom sinteze, kao i određivanje apsolutnog izduženja ovih materijala tokom dinamičko-mehaničke analize.

## 2 Eksperimentalni deo

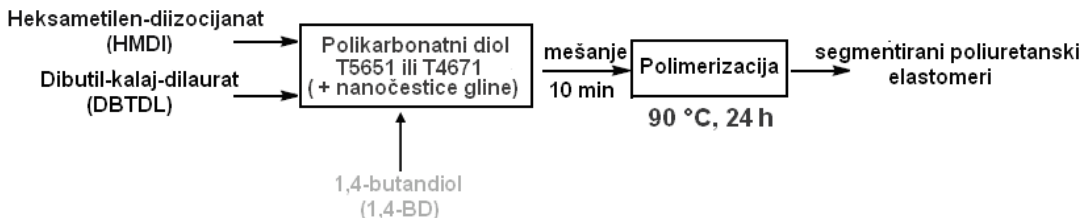
### 2.1 Materijali

Sintetisana je serija poliuretanskih materijala primenom dve različite vrste alifatičnih polikarbonatnih diola kao prekursora mreže oznake T5651 i T4671, japanske kompanije Asahi Kasei, moltskih masa oko  $1000\text{g/mol}$ . Kao diizocijanatna komponenta, proizvođač lanca i katalizator, korišćeni su heksametilen-diizocijanat HMDI, 1,4-butandiol i dibutilkalaj-dilaurat DBTDL, koji su proizvedeni od strane kompanije Fluka. Segmentirani termoplastični poliuretanski materijali su ojačani nanočesticama glina sa slojevitom strukturom (montmorilonit i bentonit). Organski modifikovan montmorilon je korišćen u stanju kako je isporučen od strane američke kompanije Southern Clay Products, Inc., Teksas. Druga vrsta gline sa slojevitom strukturom, korišćena u ovom radu za sintezu poliuretanskih hibridnih materijala, koja takođe pripada grupi minerala sa 2:1 slojevima u strukturi, je bentonit. Organski modifikovan bentonit, oznake BO, je korišćen u stanju kako je isporučen od strane proizvođača Fluka.

### 2.2 Postupak sinteze

Serijski poliuretanski materijali su dobijeni primenom dve različite vrste polikarbonatnih diola kao prekursora mreže, moltskih masa oko  $1000\text{ g/mol}$ , jednostepenim postupkom sinteze, uz prisustvo katalizatora dibutilkalaj-dilaurata (DBTDL) i bez rastvarača. Komponente (polikarbonatni diol, heksametilen-diizocijanat, 1,4-butandiol) su dodavane u željenom odnosu pomoću mikrošprica u reakcioni balon i mešane na sobnoj temperaturi dok se ne postigne homogenost smeše. Zatim je, mikrošpricom, dodat 20 mas.% rastvor katalizatora DBTDL u Marcol ulju. Nakon nekoliko minuta mešanja, balon sa novom reakcionom smešom je stavljen na sistem za degazaciju u cilju uklanjanja mogućih zaostalih mehurova  $\text{CO}_2$ . Nakon degazacije, reakciona smeša je izlivena u teflonske kalupe. Zatim su kalupi postavljeni u sušnicu i umrežavanje je trajalo 24 h, na  $90^\circ\text{C}$ . Izborom optimalnih uslova sinteze dobijeni su toplotno izuzetno stabilni elastomeri u obliku ploče, primenom polikarbonatnih diola kao prekursora mreže. Organski modifikovane nanočestice bentonita i montmorilonita, dodate u 1 mas.%, su dispergovane u polikarbonatnoj komponenti i ostavljene 48 h, pre dodavanja proizvođača lanca, a zatim je postupak ponavljen po gore navedenom principu. Na Slici 2 su prikazani šema i redosled dodavanja reakcionih komponenti u toku jednostepenog postupka sinteze poliuretanskih materijala.

### SLIKA 2. ŠEMATSKI PRIKAZ JEDNOSTEPENOG POSTUPKA SINTEZE POLIURETANSKIH ELASTOMERA I NANOKOMPOZITA



Kojić, D., Pavličević, J., Jovičić, M., Ikonić, B., Mičić, V., Aleksić, V. i Budinski-Simendić, J. (2018). Strukturiranje alifatičnih poliuretanskih nanokompozita i ispitivanje njihovih dinamičko-mehaničkih i mehaničkih karakteristika. *Anali poslovne ekonomije, br. 18*, str. 1–12

### 2.3 Merenja napon – izduženje

Relacije napon – izduženje su određene na instrumentu Instron, Universal Testing Machine, model 3365. Konstanta brzine zatezanja iznosila je 10 mm/min, a svi eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi. Za ispitivanje mehaničkih svojstava segmentiranih poliuretanskih elastomera, sa i bez nanočestica, korišćene su veslaste epruvete, veličine 25x4x1mm. Kao izlazni podaci, dobijene su vrednosti prekidne čvrstoće  $\sigma$ , prekidnog izduženja  $\varepsilon$  i Young-ovog modula elastičnosti  $E$ .

### 2.4 Dinamičko-mehanička analiza

Dinamičko-mehanička analiza (DMTA) urađena je u temperaturnom rasponu od -120°C do 60°C, pri frekvenciji od 1Hz na DMA2980 uređaju (TA instruments). Amplituda deformacije je iznosila 3%.

## 3 Rezultati i diskusija

Rezultati mehaničkih ispitivanja, zajedno sa udelima tvrdih segmenata, za neojačane i ojačane poliuretane u obliku ploče, dobijene primenom jednostepenog postupka sinteze, prikazani su u Tabeli 1. Date su vrednosti prekidne čvrstoće  $\sigma$ , prekidnog izduženja  $\varepsilon$  i Young-ovog modula elastičnosti  $E$ . Vrednosti prekidne čvrstoće  $\sigma$  za sve ispitivane neojačane poliuretanske ploče, dobijene primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 ne zavise od udela tvrdih segmenata i iznose  $23 \pm 3$  MPa. Međutim, udeo tvrdih segmenata ima značajan uticaj na prekidnu čvrstoću elastomera strukturiranih primenom polikarbonatne komponente oznake T4671, koja za uzorke sa 31 mas.% tvrdih segmenata iznosi 58,0 MPa, a za uzorke sa 16 mas.% tvrdih segmenata, ova vrednost je 23,4 MPa. Segmentirani poliuretani u obliku ploča imaju izuzetno velike vrednosti prekidnog izduženja  $\varepsilon$ . Za poliuretanske elastomere dobijene primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 31 mas.% tvrdih segmenata, prekidno izduženje iznosi 420%, a za uzorke na osnovu iste vrste diola, ali sa manjim udelom tvrdih oblasti (17 mas.%), prekidno izduženje raste i iznosi 840%. Međutim, smanjenjem udela tvrdih segmenata, odnosno povećanjem sadržaja mekih segmenata (diola oznake T4671), prekidno izduženje opada sa 839% na 633%, za poliuretanske uzorke sa 31 mas.% i 16 mas.% tvrdih segmenata, redom. Razlika u zavisnosti prekidnog izduženja poliuretanskih elastomera u obliku ploča od udela tvrdih segmenata, može se pripisati razlici u strukturi lanaca polikarbonatnih diola.

Kojić, D., Pavličević, J., Jovičić, M., Ikonić, B., Mičić, V., Aleksić, V. i Budinski-Simendić, J. (2018). Strukturiranje alifatičnih poliuretanskih nanokompozita i ispitivanje njihovih dinamičko-mehaničkih i mehaničkih karakteristika. *Anali poslovne ekonomije*, br. 18, str. 1–13

**TABELA 1. MEHANIČKA SVOJSTVA SEGMENTIRANIH POLIURETANSKIH ELASTOMERA I HIBRIDNIH MATERIJALA, U OBLIKU PLOČA, DOBIJENIH JEDNOSTEPENIM POSTUPKOM SINTEZE**

Oznaka PC diola - vrsta punila	Udeo tvrdih segmenata, a, (mas.%)	Prekidna čvrstoća, $\sigma$ (MPa)	Prekidno izduženje, $\varepsilon$ (%)	Young-ov modul elastičnosti, $E$ (MPa)
T5651	31	23,5	420	10,9
T5651	17	25,8	840	5,8
T5651	15	20,4	739	4,7
T5651 - montmorilonit	30	21,5	458	8,7
T5651 - bentonit.	30	46,7	702	8,5
T4671	31	58,0	839	9,3
T4671	16	23,4	633	5,5
T4671	15	27,3	699	8,3
T4671 - montmorilonit.	31	28,4	517	9,5
T4671 - bentonit	31	49,0	651	9,3

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

Dodatak 1 mas.% nanočestica organski modifikovanog bentonita utiče na znatno povećanje vrednosti prekidne čvrstoće i prekidnog izduženja poliuretanskih elastomera sa polikarbonatnom komponentom oznake T5651, kao mekim segmentom, i iznose 46,7 MPa i 702%, redom. Elastomeri strukturirani primenom diola oznake T4671 i ojačani nanočesticama montmorilonita i bentonita pokazuju pogoršana mehanička svojstva u odnosu na neojačane poliuretane sa istom vrstom polikarbonatne komponente kao mekog segmenta.

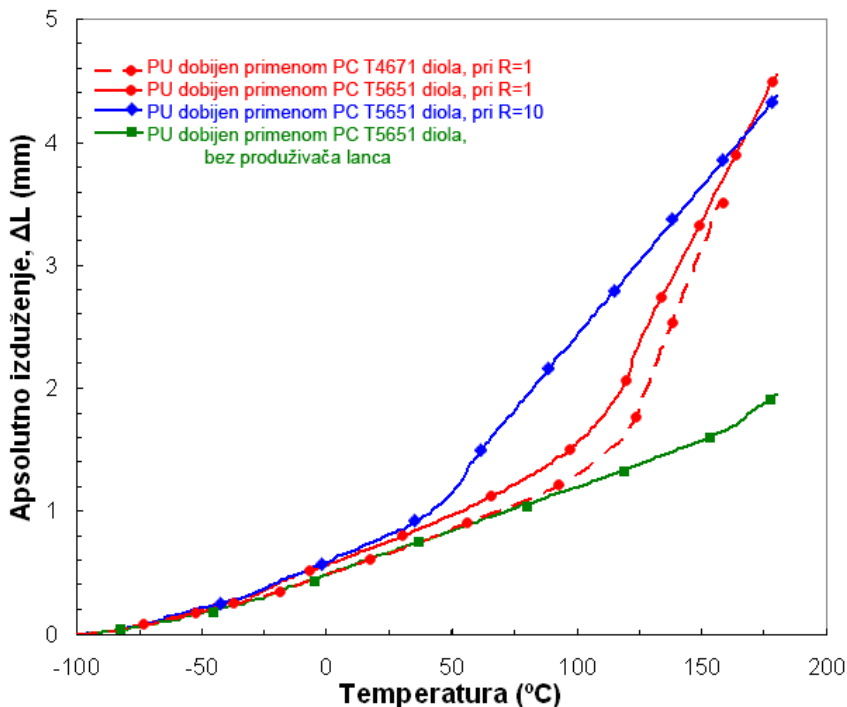
Na slikama 3, 4 i 5 prikazan je uticaj vrste polikarbonatnog diola, udela tvrdih segmenata kao i prisustva nanočestica glina u polimernoj matrici, na apsolutno izduženje  $\Delta L$  poliuretanskih elastomera, tokom dinamičko-mehaničke analize.

Na osnovu slike 3, može se uočiti da se kod poliuretanskog materijala, dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa malim udelom tvrdih segmenata ( $R = 10$ ), naglo izduženje uzorka javlja na nižoj temperaturi (oko 45°C). Povećanjem udela tvrdih segmenata poliuretana ( $R = 1$ ), znatno raste i vrednost temperature pri kojoj dolazi do naglog

Kojić, D., Pavličević, J., Jovičić, M., Ikonić, B., Mičić, V., Aleksić, V. i Budinski-Simendić, J. (2018). Strukturiranje alifatičnih poliuretanskih nanokompozita i ispitivanje njihovih dinamičko-mehaničkih i mehaničkih karakteristika. *Anali poslovne ekonomije*, br. 18, str. 1–12

povećanja izduženja uzorka (110°C). Međutim, vrednost krajnjeg apsolutnog izduženja  $\Delta L$  na temperaturi od 195°C, za uzorke sa malim i velikim udelom tvrdih segmenata, ima istu vrednost, i iznosi oko 4,5 mm. Kod poliuretanskog elastomera strukturiranog primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, bez produživača lanca, zavisnost apsolutnog izduženja uzorka od temperature je skoro linearna u celom posmatranom temperaturnom opsegu. Vrednost izduženja ovog poliuretana je najmanja u odnosu na izduženja ostalih ispitivanih elastomera, i na temperaturi od 195°C iznosi oko 2 mm. Oblik krive apsolutnog izduženja poliuretanskog elastomera dobijenog primenom polikarbonatnog diola oznake T4671, sa 31 mas.% udela tvrdih segmenata ( $R = 1$ ), je veoma sličan obliku krive apsolutnog izduženja elastomera dobijenog primenom polikarbonatne komponente oznake T5651, sa istim udelom tvrdih oblasti, ali do kidanja uzorka dolazi na mnogo nižoj temperaturi, od oko 150°C, na kojoj vrednost krajnjeg apsolutnog izduženja iznosi oko 3,6 mm. Veća sposobnost izduženja segmentiranih poliuretanskih materijala, strukturiranih primenom polikarbonatnog prekursora oznake T5651 se i očekuje, usled veće pravilnosti u strukturi lanca polikarbonatnog diola koji sadrži isti broj pentanskih i heksanskih grupa.

**SLIKA 3. KRIVE ZAVISNOSTI APSOLUTNOG IZDUŽENJA  $\Delta L$  OD TEMPERATURE, PRI ISPITIVANJU DINAMIČKO-MEHANIČKIH SVOJSTAVA SEGMENTIRANIH POLIURETANSKIH ELASTOMERA DOBIJENIH PRIMENOM OBE VRSTE POLIKARBONATNIH DIOLA, SA RAZLIČITIM UDELIMA TVRDIH SEGMENTATA**

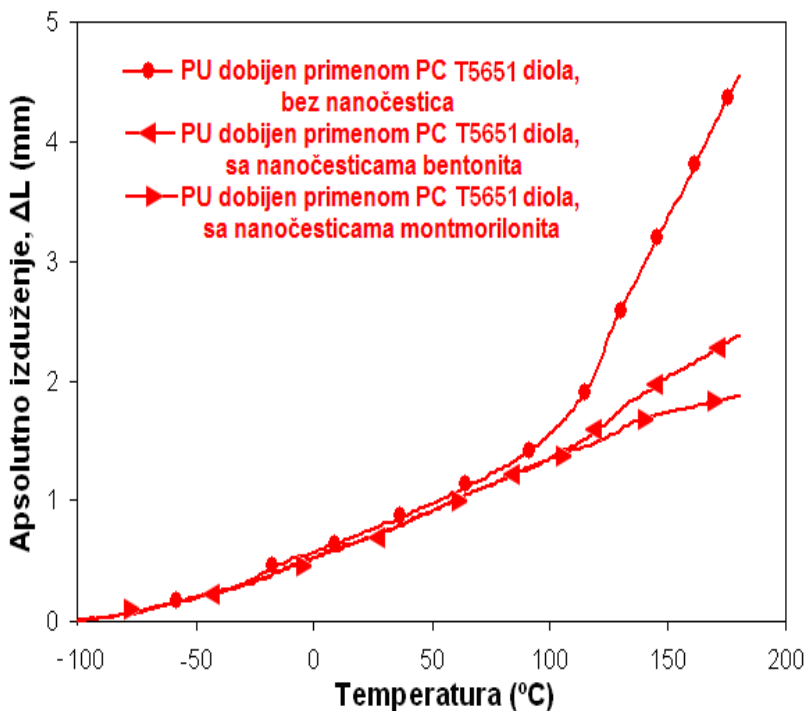




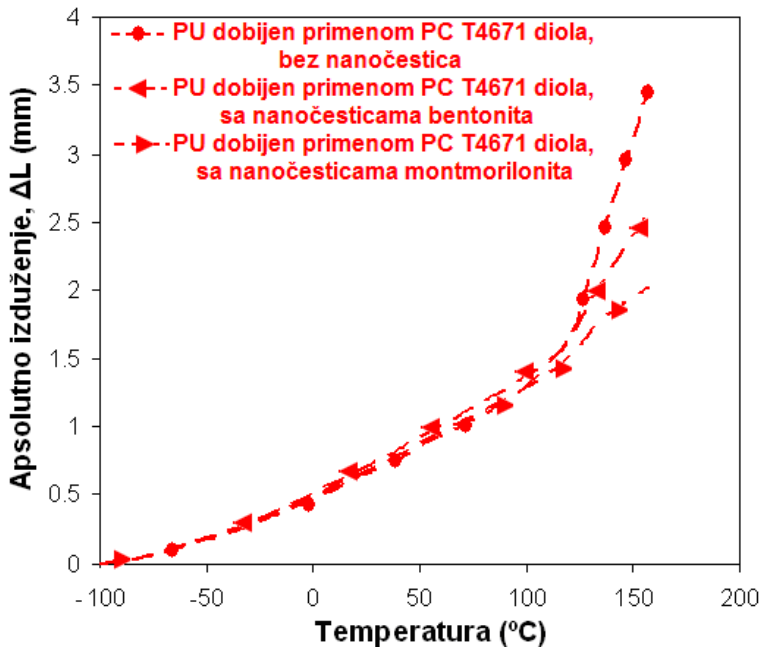
Kojić, D., Pavličević, J., Jovičić, M., Ikonić, B., Mičić, V., Aleksić, V. i Budinski-Simendić, J. (2018). Strukturiranje alifatičnih poliuretanskih nanokompozita i ispitivanje njihovih dinamičko-mehaničkih i mehaničkih karakteristika. *Anali poslovne ekonomije, br. 18*, str. 1–13

Dodatak 1 mas.% nanopunila izaziva skoro linearnu zavisnost apsolutnog izduženja od temperature kod segmentiranih poliuretanskih nanokompozita, dobijenih primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 (Slika 4). Elastičnost ojačanih poliuretana se znatno smanjuje u odnosu na elastičnost neojačanih elastomera, i na temperaturi od oko 175°C, krajnje apsolutno izduženje hibridnog materijala sa nanočesticama bentonita iznosi 2,4 mm, a izduženje elastomera sa montmorilonitom je nešto niže (1,8 mm). Ove vrednosti su znatno manje u odnosu na vrednost krajnjeg apsolutnog izduženja na toj temperaturi za poliuretanski uzorak koji nije ojačan nanočesticama, a koja iznosi 4,4 mm. Kod segmentiranih poliuretana, strukturiranih primenom polikarbonatnog diola oznake T4671 kao prekursora mreže, dodatak nanočestica organski modifikovanih glina ne utiče na pojavu linearne zavisnosti apsolutnog izduženja hibridnih materijala od temperature i ne menja znatno temperature naglog porasta izduženja (slika 5). Poliuretanski elastomeri, ojačani nanopunilima, pokazuju manju vrednost izduženja na višim temperaturama, nego uzorak bez nanočestica, i na temperaturi od oko 175°C, krajnje izduženje elastomera sa bentonitom iznosi oko 3,3 mm, a sa montmorilonitom je oko 2,6 mm.

**SLIKA 4. KRIVE ZAVISNOSTI APSOLUTNOG IZDUŽENJA  $\Delta L$  OD TEMPERATURE ZA SEGMENTIRANE POLIURETANE, BEZ I SA DODATKOM 1 MAS.% NANOČESTICA, KOJI SU STRUKTURIRANI PRIMENOM POLIKARBONATNOG DIOLA OZNAKE T5651, PRI R=1**



**SLIKA 5. KRIVE ZAVISNOSTI APSOLUTNOG IZDUŽENJA  $\Delta L$  OD TEMPERATURE ZA SEGMENTIRANE POLIURETANE, BEZ I SA DODATKOM 1 MAS.% NANOČESTICA, KOJI SU STRUKTURIRANI PRIMENOM POLIKARBONATNOG DIOLA OZNAKE T4671, PRI  $R = 1$**



#### 4 Zaključak

U ovom radu razmatrana je mogućnost poboljšavanja mehaničkih i dinamičko-mehančkih svojstava alifatičnih poliuretanskih elastomera i hibridnih materijala. Jednostepenim postupkom sintetisana je serija segmentiranih poliuretanskih materijala primenom dve različite vrste alifatičnih polikarbonatnih diola, oznaka T5651 (50% pentanskih i 50% heksanskih grupa kao ponavljajućih jedinica) i T4671 (30% butanskih i 70% heksanskih grupa kao ponavljajućih jedinica u strukturi lanca). Ustanovljeno je da vrednosti prekidne čvrstoće za sve ispitivane neojačane poliuretanske ploče, dobijene primenom polikarbonatnog diola oznake T5651 ne zavise od udela tvrdih segmenata i iznose  $23 \pm 3$  MPa. Međutim, udeo tvrdih segmenata ima značajan uticaj na prekidnu čvrstoću elastomera strukturiranih primenom polikarbonatne komponente oznake T4671, koja za uzorke sa 31 mas.% tvrdih segmenata iznosi 58,0 MPa, a za uzorke sa 16 mas.% tvrdih segmenata, ova vrednost je 23,4 Mpa. Za poliuretanske elastomere dobijene primenom polikarbonatnog diola oznake T5651, sa 31 mas.% tvrdih segmenata, prekidno izduženje iznosi 420%, a za uzorke na osnovu iste vrste diola, ali sa manjim udelom tvrdih oblasti (17 mas.%), prekidno izduženje raste i iznosi 840%. Međutim, smanjenjem udela tvrdih segmenata, odnosno povećanjem sadržaja mekih segmenata (diola oznake T4671), prekidno izduženje opada sa 839% na 633%, za poliuretanske uzorke sa 31 mas.% i 16 mas.% tvrdih

Kojić, D., Pavličević, J., Jovičić, M., Ikonić, B., Mičić, V., Aleksić, V. i Budinski-Simendić, J. (2018). Strukturiranje alifatičnih poliuretanskih nanokompozita i ispitivanje njihovih dinamičko-mehaničkih i mehaničkih karakteristika. *Anali poslovne ekonomije, br. 18*, str. 1–13

segmenata, redom. Dodatak 1 mas.% nanočestica organski modifikovanog bentonita utiče na znatno povećanje vrednosti prekidne čvrstoće i prekidnog izduženja poliuretanskih elastomera sa polikarbonatnom komponentom oznake T5651. Elastomeri strukturirani primenom diola oznake T4671 i ojačani nanočesticama montmorilonita i bentonita pokazuju pogoršana mehanička svojstva u odnosu na neojačane poliuretane sa istom vrstom polikarbonatne komponente kao mekog segmenta. Veću sposobnost izduženja pokazuju poliuretanski materijali strukturirani primenom polikarbonatnog prekursora oznake T5651, usled veće pravilnosti u strukturi lanca polikarbonatnog diola koji sadrži isti broj pentanskih i heksanskih grupa. Poliuretanski elastomeri, ojačani nanopunilima, pokazuju manju vrednost izduženja na višim temperaturama, nego uzorak bez nanočestica, i na temperaturi od oko 175°C, krajnje izduženje elastomera sa bentonitom iznosi oko 3,3 mm, a sa montmorilonitom je oko 2,6 mm.

### **Zahvalnica**

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije na finansijskoj pomoći tokom izrade ovog rada (Projekat broj III 45022).

Kojić, D., Pavličević, J., Jovičić, M., Ikonić, B., Mičić, V., Aleksić, V. i Budinski-Simendić, J. (2018). Strukturiranje alifatičnih poliuretanskih nanokompozita i ispitivanje njihovih dinamičko-mehaničkih i mehaničkih karakteristika. *Anali poslovne ekonomije, br. 18*, str. 1–12

## 5 Popis Literature

- Budinski-Simendić, J., Špirkova M., Dušek, K., Dikić, T., Radičević, R., Prendzov, S. Krakovsky, I. & Ilavsky, M. (2006). The properties of dangling chain networks prepared by cyclotrimerization of telechelic diisocyanates. *Material Science Forum, 518*, pg. 399–404.
- Chen, T.K., Tien, Y.I. & Wei, K.H. (2000). Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer, 41*, pg. 1345–1353.
- Dušek, K. (1989). Networks from telechelic polymers: theory and application to polyurethane, In: telechelic polymers: synthesis and applications. *CRS Press, Boca Raton*, pg. 289–360.
- Dušek, K. Dušková-Smrčková & M. Huybrechts, J. (2005). Control of performance of polymer nanostructured polymer precursors by differences in reactivity of fuctional groups. *Journal of Nanostructured Polymer Nanocomposites, 1*, pg. 45–53.
- Finnigan, B., Martin, D., Halley, P., Truss, R. & Campbell, K. (2004). Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. *Polymer, 45*, pg. 2249–2260.
- Ionescu, M. (2005). *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Rapra Technology.
- Jia, Q.M., Zheng, M., Zhu, Y.C., Li, J.B. & Xu, C.Z. (2007). Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks. *European Polymer Journal, 43*, pg. 35–42.
- Khan, M., Smith, N., Jones, E., Finch, D.S. & Cameron, R.E., (2005). Analysis and evaluation of a biomedical polycarbonate urethane tested in vitro study and an ovine arthroplasty model, Part I: material selection and evaluation. *Biomaterials, 26*, pg. 621–625.
- Lee M., Hong S.C. & Lee S.W. (2007). Effect of diisocyanate structures on the properties of liquid crystalline polyurethanes. *Polymer Engineering & Science, 47*, pg. 439–446.
- Liu, W.P., Hoa, S.V. & Matrin. P. (2005). Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. *Composites Science & Technology, 65*, pg. 307–316.
- Moravek S.J., Hassan M.K., Drake D.J., Cooper T.R., Wiggins J.S., Mauritz K.A. & Storey R.F. (2010). Seawater Degradable Thermoplastic Polyurethanes. *J Appl Polym Sci, 115*, pg. 1873–1880.
- Pavličević, J., Budinski-Simendić, J., Katalin, S.M., Nada, L., Milena, Š. & Strachota, A. (2009). Thermal stability of segmented polyurethane elastomers reinforced by clay particles. *Hemijaska industrija, 63(6)*, str. 621.
- Petrović, Z.S. & Ferguson, J. (1991). Polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science, 16(5)*, pg. 695 – 836.
- Prisacariu, C. (2011). *Polyurethane Elastomers From Morphology to Mechanical Aspects*. New York: Springer Verlag Wien.
- Prisacariu, C. (2011). Chemistry of polyurethane elastomers. In *Polyurethane Elastomers* (pg. 1–22). Vienna: Springer.

- Kojić, D., Pavličević, J., Jovičić, M., Ikonić, B., Mičić, V., Aleksić, V. i Budinski-Simendić, J. (2018). Strukturiranje alifatičnih poliuretanskih nanokompozita i ispitivanje njihovih dinamičko-mehaničkih i mehaničkih karakteristika. *Anali poslovne ekonomije, br. 18*, str. 1–13
- Randall, D. & Lee, S. (2003). *The polyurethanes book*. New York: Wiley.
- Sekkar, V., Bhagawan, S.S., Prabhakaran, N., Rao, M. & Ninan, K.N., (2000). Polyurethanes based on hydroxyl terminated polybutadiene: modelling of network parameters and correlation with mechanical properties. *Polymer, 41*, pg. 6773–6786.
- Sekkar, V., Gopalakrishnan, S. & Devi, K.A., (2003). Studies on allophanate–urethane networks based on hydroxyl terminated polybutadiene: effect of isocyanate type on the network characteristics. *European Polymer Journal, 39*, pg. 1281–1290.
- Stanford, J.L. Still, R.H. & Wilkinson, A.N. (1996). Effects of soft-segment prepolymer functionality on the thermal and mechanical properties of RIM copolymers. *Polymer International, 41*, pg. 283–292.
- Stankowski, M., Kropidłowska, A., Gazda, M. & Haponiuk, J.T. (2008). Properties of polyamide 6 and thermoplastic polyurethane blends containing modified montmorillonites. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 94*, pg. 817–823.
- Špírková M, Pavličević J, Strachota A, Poreba R, Bera O, Kaprálková L, Baldrian J, Šlouf M, Lazić N & Budinski-Simendić J. (2011). Novel polycarbonate-based polyurethane elastomers: Composition-property relationship. *J Europ Polym J, 47*, pg. 959–972.
- Špírková, M., Budinski-Simendić, J., Ilavský, M., Špaček, P. & Dušek, K. (1993). Formation of poly(urethane-isocyanurate) networks from poly(oxypropylene)diols and diisocyanate. *Polymer Bulletin, 31*, pg. 83–88.
- Velankar, S. & Cooper, S.L. (2005). Effect of block incompatibility on the microstructure. *Macromolecule, 33*, pg. 382–394.
- Wirpsza, Z. (1993). *Polyurethanes: chemistry, technology, and applications*. Ellis Horwood.
- Xu, B., Huang, W.M., Pei, Y.T., Chen, Z.G., Kraft, A., Reuben, R., De Hosson, J.T.M. & Fu, Y.Q. (2009). Mechanical properties of attapulgite clay reinforced polyurethane shape-memory nanocomposites. *European Polymer Journal, 45*, pg. 1904–1911.
- Zia, K.M., Bhatti, H.N. & Bhatti, I.A. (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and functional polymers, 67(8)*, pg. 675–692