

JELENA PAVLIČEVIĆ¹
JAROSLAVA K.
BUDINSKI-SIMENDIĆ¹
KATALIN
MÉSZÁROS SZÉCSÉNYI²
NADA LAZIĆ³
MILENA ŠPIRKOVA⁴
ADAM STRACHOTA⁴

¹Tehnološki fakultet, Univerzitet u
Novom Sadu, Novi Sad, Srbija

²Prirodno-matematički fakultet,
Univerzitet u Novom Sadu,
Novi Sad, Srbija

³Institut za opštu i fizičku hemiju,
Beograd, Srbija

⁴Institut za hemiju makromolekula
Češke akademije nauka, Prag,
Češka Republika

NAUČNI RAD

UDK 678.644:678.074:66.018.4

DOI: 10.2298/HEMIND0906621P

TERMIČKA STABILNOST SEGMENTIRANIH POLIURETANSKIH ELASTOMERA OJAČANIH ČESTICAMA GLINE

Cilj ovog rada je bio ispitivanje uticaja nanočestica gline na toplotna svojstva segmentiranih poliuretana dobijenih reakcijom polikarbonatnog diola, heksametilen-diizocijanata i produživača lanca 1,4-butandiola. Organski modifikovane čestice montmorilonita i bentonita su korišćene kao punioci za ojačanje elastomera. Struktura dobijenih materijala je varirana ili promenom sadržaja produživača lanaca ili tipom polikarbonatnog diola. Odnos OH grupa iz diolne komponente i OH grupa iz produživača lanca (R) bio je 1 ili 10. Toplotna svojstva materijala su određena korišćenjem modulovane diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (MDSC). Termička degradacija je praćena simultanom diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom i termogravimetrijom koja istovremeno prati i promenu protoka toplote i gubitka mase. Temperatura prelaska u staklasto stanje, T_g, mekih segmenata elastomera iznosila je oko -33 °C. Na osnovu termogravimetrijskih rezultata, ustanovljeno je da su dobijeni materijali veoma stabilni do 300 °C.

Intenzivnim razvojem novih tehnologija sada već postoje i veoma različiti postupci dobijanja poliuretana, zasnovani na višefunkcionalnim izocijantima i poliolima specifične topologije [1]. Poliuretanski materijali mogu da imaju ili kovalentne ili privremene čvorove mreža. Specifična klasa ovih materijala su segmentirani poliuretani koji imaju širok opseg primene [2–5]. Njihova osnovna struktura se sastoji od nasumično izdvojenih mekih i tvrdih segmenata. Tvrdi segmenti su podložni kristalizaciji te imaju ulogu čvorova fizičkih mreža, dok meki segmenti omogućavaju elastičnost materijala. Na fazno razdvajanje segmenata utiču mnogi faktori. Najvažniji od njih su tip i dužina segmenata, sposobnost kristalizacije, težnja za formiranjem vodoničnih veza, struktura komponenata i postupak sinteze [6,7]. Struktura i maseni udeo, molekulska masa, kao i uslovi sinteze, utiču na morfološke faktore kao što su stepen makro- i mikro-faznog razdvajanja mekih i tvrdih segmenata, kristalnost i veličina domena [8]. Pakovanje tvrdih segmenata zavisi od nekoliko strukturnih parametara: veličine i simetrije izocijanata, dužine i funkcionalnosti produživača lanca, strukture lanca poliola, molekulske mase i funkcionalnosti poliola [9]. Poslednjih godina sintetisani su poliuretanski materijali na osnovu novih tipova makrodiole kod kojih se mogu postići izuzetno dobra krajnja svojstva (termička stabilnost, čvrstoća) u veoma širokom opsegu temperatura i deformacije [10].

Industrijska istraživanja su dovela do razvoja poliuretanskih elastomera na osnovu novih tipova polikarbonatnih diola koji imaju znatno poboljšana mehanička [11], anti-hidrolizaciona i anti-oksidaciona svojstva u poređenju sa klasičnim tipovima poliuretana [12,13]. Tetsushi i saradnici [14] razvili su sintezu polikarbonatnih diola kopolimerizacijom 1,6-heksandiola, 1,5-pentandiola i 1,4-butandiola. Ovaj makrodiol se odlikuje mnogo većom fleksibilnošću u poređenju sa konvencionalnim polikarbonatnim diolima dobijenih homopolimerizacijom 1,6-heksandiola. Alifatski polikarbonati mogu da se koriste kao konstrukcioni materijali i u proizvodnji sportske opreme. Kombinacija fizičkih svojstava, hidrolitičke stabilnosti i male adsorpcije omogućava i primenu ovih poliuretanskih materijala u medicini, za materijale koji se koriste za kontakt sa telesnom tečnošću [15–18]. Specifični tipovi poliuretanskih materijala su njihovi nanokompoziti koji imaju poboljšana mehanička, električna, optička i toplotna svojstva [19,20]. U novije vreme, zbog sposobnosti interakcije sa neorganskim polarnim česticama sve više se primenjuju segmentirani poliuretani koji sadrže meke i tvrde segmente različite polarosti i hidrofilnosti [21,22]. Za ojačanje poliuretana koriste se različiti tipovi nano čestica [23,24]. Slojeviti aluminosilikati (bentonit i montmorilonit) veoma su pogodni za dobijanje hibridnih poliuretanskih nanokompozita, kako iz ekonomskih razloga, tako i zbog fizičko-hemijskih svojstava [25–27]. Tortora i saradnici su ispitivali termičku stabilnost poliuretanskih elastomera na bazi difenilmetan-diizocijanata, poli(*ε*-kapolaktana) i di(etilen-glikola), ojačanih česticama organski modifikovanog montmorilonita [28]. Tien i Wei su pro-

Autor za prepisku: J. Budinski-Simendić, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: jarkamer@gmail.com

Rad primljen: 14. oktobar 2009.

Rad prihvaćen: 2. novembar 2009.

učavali uticaj dodatka neorganskih punila na toplotna svojstva i morfologiju poliuretanskih nanokompozita sa slojevitom strukturom [29]. Polimerni nanokompoziti koji sadrže čestice gline se nazivaju hibridi [30]. Gline se često površinski modifikuju (obično sa organskim amonijumovim solima) radi poboljšanja kompatibilnosti polimerne matrice i gline [31]. Zamena neorganskih kationa organskim jonima na površini gline, ne služi samo da bi se prilagodila polarnost površine čestica sa polarnošću polimera, već i da se povećava broj slojeva. Dokazano je da mali dodatak čestica sa strukturom čiji su slojevi međusobno udaljeni na nanoskali, uzrokuje znatno poboljšanje mehaničkih svojstava polimera [32]. Polarni adsorbati (voda, amini, alkoholi) sposobni su da se ugrade u strukturu ovih minerala povećavajući udaljenost između njihovih slojeva, izazivajući delaminaciju [33]. Bentonit pripada smektičkoj grupi glina, sa 2:1 vrsti slojeva, gde razmenjivi kationi Na^+ i Ca^{2+} mogu da popune prostor između njih. Ovi kationi mogu biti zamenjeni organskim kationima hemijskim putem, dajući organski modifikovane gline sa mnogo većom kompatibilnošću sa polimerom [34]. Drugi tip gline je montmorilonit, takođe član smektičke grupe glina. Struktura ovog minerala se sastoji od dva tetraedarska sloja silicijum-dioksida između kojih se nalazi oktaedarski sloj alumine [35,36].

Cilj ovog rada je bio da se ispita uticaj nanočestica gline na toplotna svojstva segmentiranih poliuretana dobijenih reakcijom polikarbonatnog diola, heksametilen-diizocijanata i produživača lanca 1,4-butandiola. Organski modifikovane čestice montmorilonita i bentonita su korišćene kao punioci za ojačanje elastomera. Struktura dobijenih materijala je varirana ili promenom sadržaja produživača lanca ili tipom makrodiola.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Korišćena su dva tipa polikarbonatnog diola, molekulske mase oko 1000, (T5651 i T4671), koji su dobijeni od proizvođača Asahi Kasei. Makrodiol T5651 sadrži u lancu isti broj pentanskih i heksanskih grupa. Karakteristike diola T5651 su: hidroksilni broj: 111,4 mg KOH/g; sadržaj vode: 0,0052 mas%, viskoznost na 5 °C: 1619 mPa s. Polikarbonatni diol T4671 sadrži različit odnos butanskih i heksanskih grupa u strukturi lanca. Karakteristike ovog tipa diola su: hidroksilni broj: 109,9 mg KOH/g; sadržaj vode 0,0072 mas%, viskoznost na 50 °C: 2388 mPa s. Heksametilen-diizocijanat (HMDI), 1,4-butan diol (BD) i katalizator, dibutil-kalaj-dilaurat (DBTDL), korišćeni su od proizvođača Fluka. Kao punioci, upotrebljene su organski modifikovane čestice montmorilonita (Cloisite®15A, od proizvođača Southern Clay Products, Inc.) i bentonita (Fluka). Punioci su korišćeni u isporučenom stanju. Prilikom sin-

teze izocijanatni indeks, r , bio je konstantan, ($r = [\text{NCO}] / [\text{OH}_{\text{diola}} + \text{OH}_{\text{produz.}}] = 1,05$). U sintezi je variran odnos OH grupa iz polikarbonatne komponente i OH grupa iz produživača lanca ($R = 1,10$). Sintetisana je i jedna serija uzoraka bez produživača. Dobijena su dva tipa hibridnih poliuretanskih materijala koji su sadržali 1% organski modifikovanih čestica glina (montmorilonita i bentonita).

Postupak sinteze

Uzorci su dobijeni jednostepenim postupkom sinteze, uz prisustvo katalizatora dibutil-kalaj-dilaurata (DBTDL). Reakcione komponente su dodavane pomoću mikrošprica u balon i mešane na sobnoj temperaturi. Zatim je mikrošpicem dodat 20% rastvor katalizatora pripremljen u ulju Marcol-a. Nakon nekoliko minuta mešanja nove reakcione smeše, balon sa smešom je postavljen na sistem za degazaciju. Nakon toga, reakciona smeša je izlivana u teflonske kalupe. Zatim su kalupi stavljeni u sušnicu i umrežavanje je trajalo 24 h na 90 °C. Za dobijanje hibridnih materijala, organski modifikovane nanočestice montmorilonita i bentonita najpre su ostavljene 48 h u makrodiolu da disperguju pre otpočinjanja sinteze po istovetnoj proceduri.

Karakterizacija dobijenih poliuretanskih elastomera

Simultana diferencijalno skenirajuća i termogravimetrijska metoda (SDT)

Termička stabilnost poliuretanskih materijala je ispitivana pomoću instrumenta Q600, TA Instruments. Ispitivanje je vršeno u inertnoj atmosferi (sa protokom azota od 100 cm^3/min), u temperaturnom intervalu od 50 do 450 °C, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min. Osetljivost instrumenta iznosi 10 mV/cm. Masa uzoraka je iznosila oko 3 mg. Merenja su vršena u otvorenim aluminijumskim posudicama.

Modulovana diferencijalno skenirajuća kalorimetrijska analiza (MDSC)

Modulovani diferencijalno skenirajući kalorimetar (MDSC, Q1000, TA Instruments) korišćen je za određivanje temperature prelaska u staklasto stanje, T_g , mekih segmenata dobijenih materijala. Zagrevanje od -80 do 200 °C vršeno je u atmosferi azota, brzinom od 3 °C/min. Period modulacije je iznosio 40 s, a temperaturna amplituda modulacije je bila $\pm 0,5$ °C. Dobijeni podaci o toplotnim svojstvima su upoređeni sa rezultatima SDT analize.

REZULTATI I DISKUSIJA

Struktura dobijenih poliuretana

Uretanska veza je rezultat reakcije između izocijanatne NCO grupe iz izocijanatne komponente i hidroksilne OH grupe iz poliola. Meki segmenti potiču od polikarbonatnog diola, dok diizocijanat u reakciji sa hid-

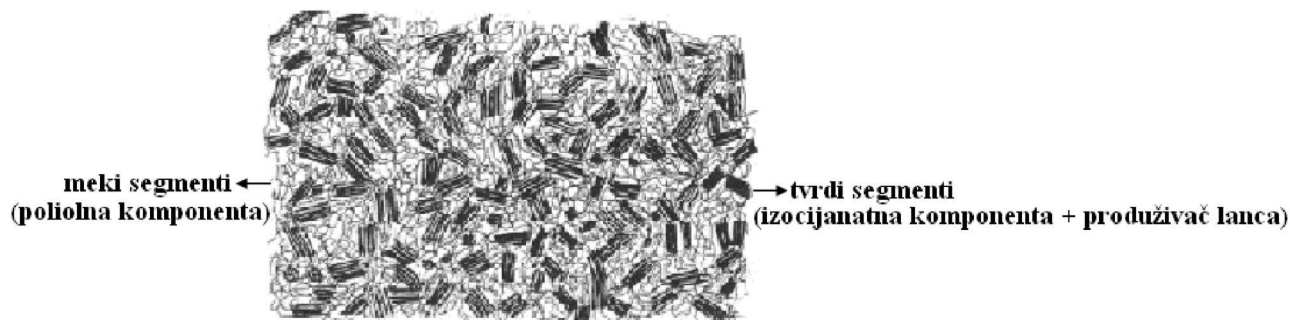
roksilnog grupom daje uretansku NHCOO vezu i tako nastaju komponente tvrdih segmenata. Pri formiranju poliuretana, pored hemijskih, odigravaju se i neki specifični procesi uređivanja nadmolekulske strukture. Naime, fizički čvorovi nastaju preko kristalnih domena tvrdih segmenata. Uretanske veze grade jake vodonične mostove sa susjednim grupama. Tipična struktura segmentiranih poliuretana koji su sintetisani u ovom radu prikazana je na slici 1. Tvrdi segmenti potiču od diizocijanatne komponente (HMDI) i od produživača lanca, a meki segmenti potiču od diola.

MDSC analiza poliuretanskih elastomera i nanokompozita

Modulovana diferencijalno skenirajuća kalorimetrija pored toga što proučava toplotna svojstva materijala kao i konvencionalni DSC, daje i informacije o dinamici lanaca, zahvaljujući dodatnoj dinamičkoj brzini zagrevanja [37]. Tipične DSC krive uzoraka sa punilima i bez

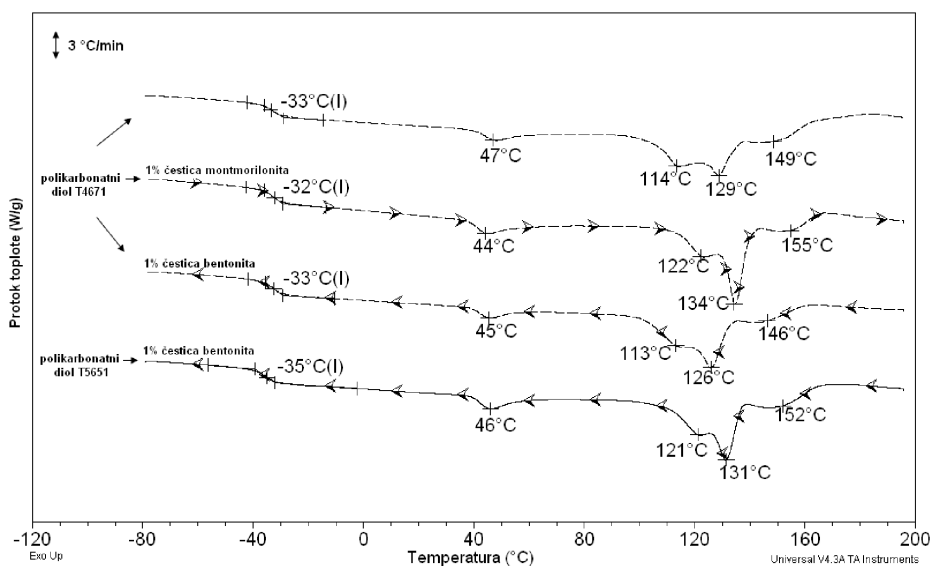
njih date su na slici 2. Uočeni toplotni prelazi obuhvataju temperaturu prelaska u staklasto stanje mekih segmenata, topljenje mekih segmenata, i višestepno topljenje tvrdih segmenata. U tabeli 1 date su vrednosti entalpija endotermnih pikova koji odgovaraju procesima topljenja kristalnih domena poliuretanskih elastomera i hibridnih kompozita.

Na osnovu DSC rezultata, određena je oblast prelaska u staklasto stanje mekih segmenata u intervalu između -40 i -20 °C, i ustanovljeno je da iznosi oko -33 °C. Rezultati su u skladu sa očekivanjima, jer su svi elastomeri dobijeni od diola iste molekulske mase (1000). Step en mešljivosti segmenata zavisi od njihove dužine i afiniteta da se uspostave vodonične veze između tvrdih i mekih segmenata, što najviše zavisi od hemijske strukture segmenata i sadržaja tvrdih domena [38]. Endotermni efekat uoč en u oblasti od 35 do 60 °C može se pripisati topljenju kristalnih mekih domena. Tri visoko temperaturna endotermna pika u oblasti od 90 do 160 °C



Slika 1. Struktura poliuretanskih lanaca dobijenih reakcijom polikarbonatnog diola, heksametilen-diizocijanata (HMDI) i produživača lanca 1,4-butandiola.

Figure 1. The structure of polyurethane chains obtained from polycarbonate diol, hexamethylene-diisocyanate (HMDI) and chain extender 1,4-butanediol.



Slika 2. DSC krive poliuretana na bazi polikarbonatnog diola T4671 ojačanih različitim česticama gline, sintetisanih uz $R = 1$, pri brzini zagrevanja 3 °C/min.

Figure 2. DSC curves of polyurethanes based on polycarbonate diol T4671 reinforced with different clay particles, prepared with $R = 1$. Heating rate was 3 °C/min.

Tabela 1. Entalpije topljenja mekih i tvrdih segmenata dobijenih elastomera i hibridnih kompozita
 Table 1. Melting enthalpy of soft and hard segments of prepared elastomers and hybrid composites

Uzorak	Entalpija topljenja mekih segmenata, ΔH_{ms} (J/g)	Entalpija topljenja tvrdih segmenata, ΔH_{ts} (J/g)
Elastomer na bazi diola T4671, bez čestica gline	1,6	15,8
Elastomer na bazi diola T4671, sa 1% montmorilonita	2,6	19,3
Elastomer na bazi diola T4671, sa 1% bentonita	1,4	16,5
Elastomer na bazi diola T561, sa 1% čestica bentonita	2,0	17,1

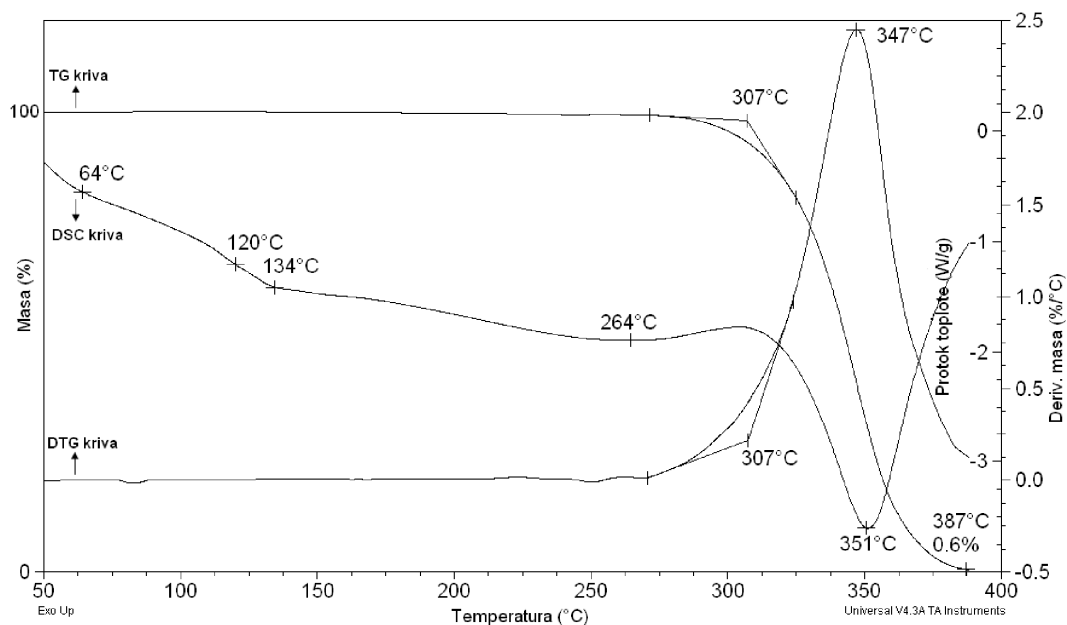
povezana su sa topljenjem tvrdih segmenata. Na osnovu oblika DSC krivih, može se zaključiti da nanočestice utiču na proces topljenja tvrdih domena. Postojanje višestapnog procesa topljenja zavisi od veličine domena, i različitog stepena kristalnosti strukture [39,40], i ovaj proces je povezan sa početkom nestajanja fizičkih čvorova mreža.

Termička stabilnost ojačanih i neojačanih elastomera

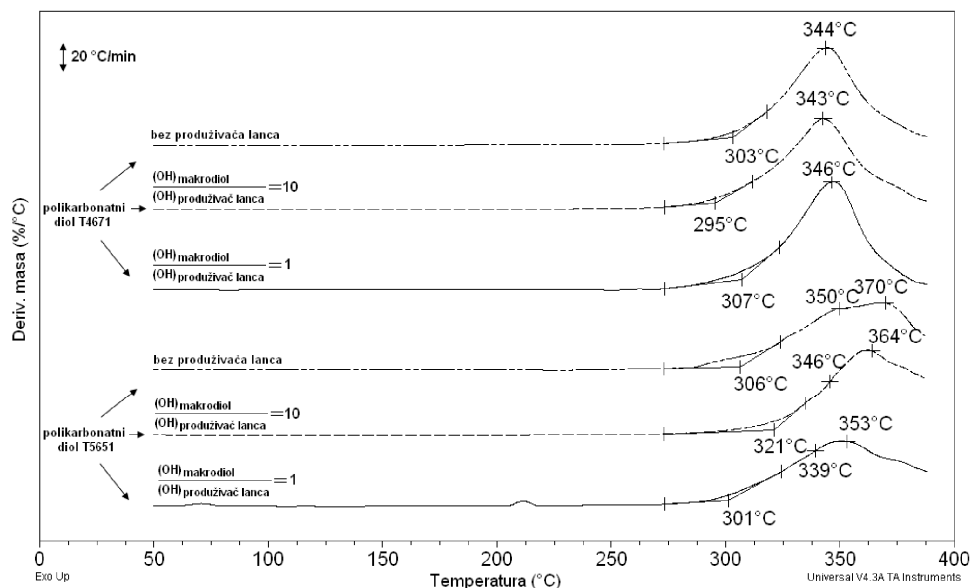
Termičku dekompoziciju poliuretana tj. njihovu degradaciju koja je povezana sa absorbovanom toplotnom energijom, neophodno je sagledati iz tehnološke perspektive, jer poznavanje termičke stabilnosti omogućuje pronalaženje optimalnih uslova procesiranja i primene. Termička dekompozicija poliuretana je spoj fizičkih i hemijskih fenomena, i nije jednostavan jednoetafni proces. Koristeći instrument za istovremenu TG/DTG i DSC analizu, moguće je razdvojiti strukturne promene od promena koji se dešavaju prilikom dekompozicije uzorka. Primer takvog eksperimenta je prikazan na slici 3, na kojoj su date TG/DTG i DSC krive elastomera na

bazi T4671 polikarbonatnog diola. TG/DTG krive pokazuju da je do 300 °C poliuretanski materijal hemijski stabilan. Do ove temperature, samo mali gubitak mase je registrovan na TG krivi (< 2%), i on se može pripisati oslobađanju CO₂ ili isparavanju 2-propenonitrila, fragmenta diizocijanatne komponente, dodate u višku (≈ 5%) tokom sinteze. DSC krive do 300 °C pokazuju najmanje tri endotermna pika, oko 60 i 130 °C, i još jedan endoterm u temperaturnom intervalu od 250 do 290 °C. Prva registrovana promena se može prepisati topljenju mekih segmenata, druga topljenju tvrdih segmenata, što je u skladu sa DSC rezultatima.

TG krive ukazuju da je proces dekompozicije u atmosferi azota jednostepeni. Međutim, kako su DTG krive osetljivije nego TG, na slici 4 su prikazane DTG krive segmentiranih poliuretana, pripremljenih u formi ploča. Na osnovu DTG krivi, može se zaključiti da je proces dekompozicije ispitivanih segmentiranih poliuretana višestapni, a reakcije degradacije teku paralelno. Prvi korak najverovatnije predstavlja dekompoziciju tvrdih segmenata (razdvajanje uretanskih veza) [41,42]. Početna temperatura degradacije za sve ispitivane poli-



Slika 3. Istovremene TG/DTG krive i odgovarajuća DSC kriva poliuretanskog elastomera na bazi makrodiola T4671, za $R = 1$.
 Figure 3. The simultaneous TG/DTG and the corresponding DSC curve of the polyurethane elastomer based on macrodiol T4671, for $R = 1$.

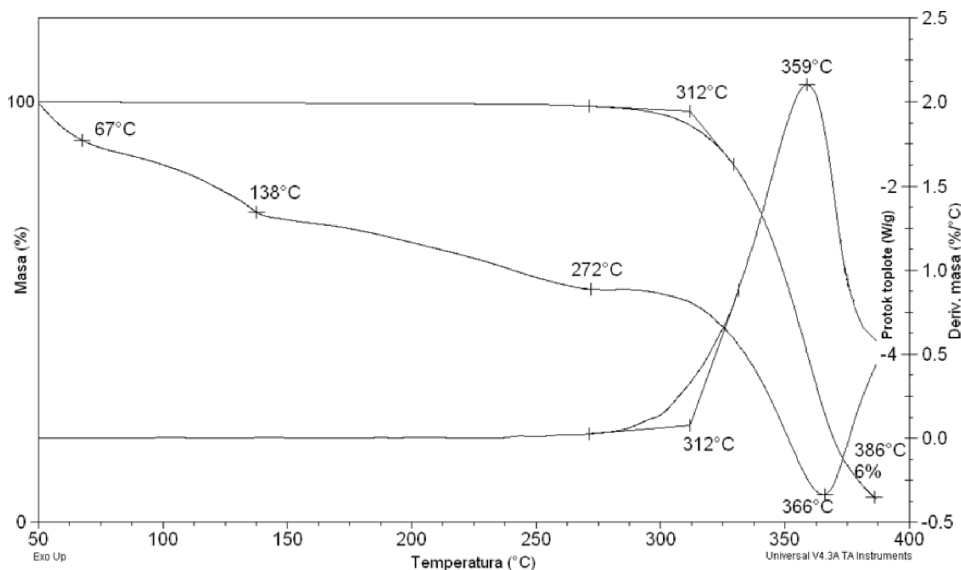


Slika 4. Termička degradacija poliuretana na bazi različitih diola i različitih vrednosti R.
Figure 4. Thermal degradation of polyurethanes based on different diols and values for R.

uretane na bazi T5651 makrodiola je ista kao i za uzorke na bazi T4671 makrodiola. Početak dekompozicije poliuretanskih ploča na bazi T4671 makrodiola se javlja na oko 301 ± 6 °C, sa odgovarajućom temperaturom maksimuma oko 344 ± 2 °C. Odsustvo produživača lanca ne utiče suštinski na termičku stabilnost ispitivanih materijala. Međutim, mehanizam dekompozicije značajno zavisi od tipa polikarbonatne komponente (od strukturnih jedinica u lancu makrodiola). Na DTG krivama poliuretana na bazi diola T5651 koji sadrži pentanske i heksanske molekule, jasno se vidi pojava najmanje dva pika maksimuma, u temperaturnom opsegu od 339 do

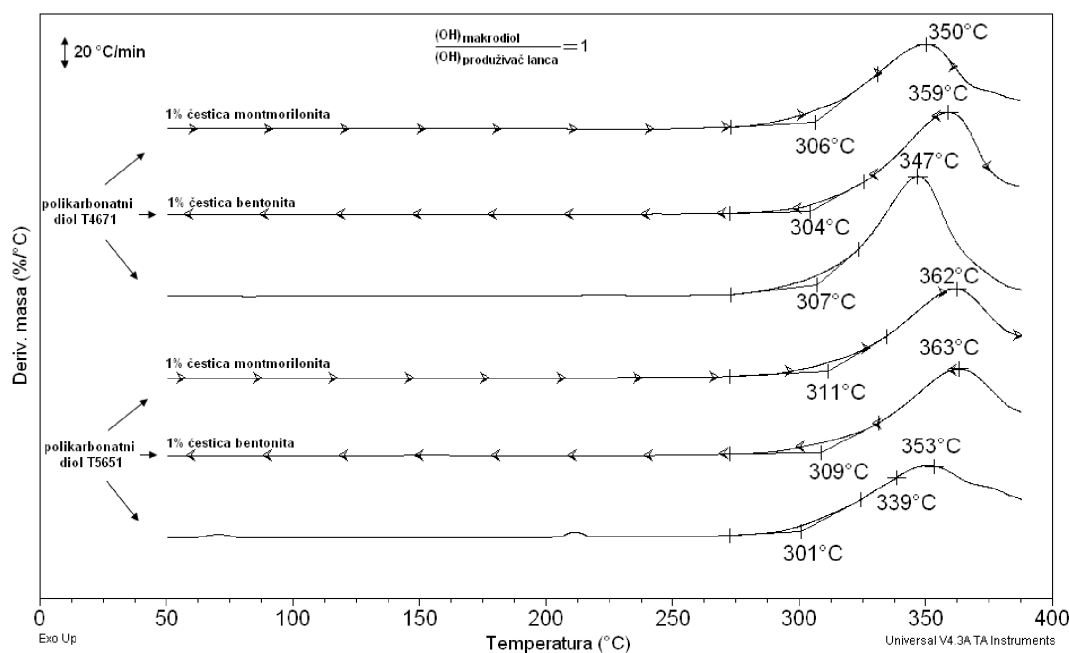
370 °C (gde je registrovan gubitak mase od 25%). Kod uzorka na bazi diola T4671 koji u svom lancu sadrži butanske i heksanske jedinice, javlja se samo jedan, širi pik. DSC krive pokazuju da je proces dekompozicije svih uzoraka praćen endoternim reakcijama [43,44]. Dekompozicija elastomera je završena do temperature oko 400 °C, sa 0,6% zaostale mase. TG, DTG i DSC krive uzoraka dobijenih od poliola T4671, ojačanih česticama montmorilonita (1%) date su na slici 5.

Temperature dekompozicije punjenih poliuretana (slika 6) veoma su slične temperaturama dekompozicije nepunjenih uzoraka (slika 4) što ukazuje da čestice pu-



Slika 5. Simultane TG/DTG i odgovarajuće DSC krive poliuretanskog elastomera, na bazi makrodiola T4671 i ojačanog sa nanočesticama montmorilonita.

Figure 5. The simultaneous TG/DTG and the corresponding DSC curve of polyurethane elastomer, based on macrodiol T4671 and filled with montmorillonite nanoparticles.



Slika 6. DTG krive elastomera na bazi polikarbonatnih diola (T5651 i T4671) punjenih sa nanočesticama bentonita i montmorilonita.

Figure 6. DTG curves of elastomers based on polycarbonate diols (T5651 and T4671) filled with nanoparticles of montmorillonite and bentonite.

nioca ne utiču značajno na termičku degradaciju. Intenzitet egzotermne reakcije iznad 400 °C je manji kod elastomera sa puniocima. Uticaj punioca na termičko ponašanje nanokompozita je ispitivan za uzorke koji sadrže isti broj OH grupa iz polikarbonatnog diola i u produživača lanca ($R = 1$). Odgovarajuće DTG krive su prikazane na slici 6. Termička stabilnost ojačanih elastomera je veća u odnosu na termičku stabilnost uzoraka bez punioca. Za nanokompozite, tzv. onset temperatura je 306 ± 5 °C. Oblik krivih za sve ojačane uzorke je sličan, ukazujući na uniforman mehanizam dekompozicije. Na osnovu DTG krivi, može se zaključiti da dodatak 1% nanočestica sa slojevitom strukturom stabilizuje morfologiju poliuretanskih materijala. Sličan efekat stabilizacije prilikom dodataka punioca je uočen i kod različitih tipova poliuretana ojačanih česticama montmorilonita [45].

ZAKLJUČAK

Osnovni cilj ovog rada je bio ispitivanje uticaja dodatka nanočestica organski modifikovanih glina na termičku stabilnost poliuretana na bazi heksametilen-dizocijanata, alifatskog polikarbonatnog diola i 1,4-butandiola. Dobijeni materijali se sastoje od mekih segmenata koji imaju nisku temperaturu prelaska u staklasto stanje i tvrdih, koji omekšavaju iznad sobne temperature. Na osnovu MDSC rezultata, ustanovljeno je da temperatura prelaska u staklasto stanje mekih segmenata elastomera iznosi oko -33 °C. Na osnovu DTG rezultata ustanovljeno je da odsustvo produživača lanca ne utiče

suštinski na termičku stabilnost dobijenih materijala, međutim, mehanizam dekompozicije znatno zavisi od tipa polikarbonatnog makrodioila. Na osnovu oblika DSC krivih zaključeno je da čestice gline utiču na proces topljenja tvrdih domena. Termička stabilnost ojačanih elastomera je veća u odnosu na termičku stabilnost uzoraka bez punioca. Na osnovu DTG krivih ustanovljeno je da dodatak 1% nanočestica sa slojevitom strukturom stabilizuje morfologiju segmentiranih poliuretanskih materijala.

LITERATURA

- [1] J. Budinski-Simendić, M. Plavšić, Gumolika elastičnost – izazov za teoretsku fiziku i nauku o materijalima, Svet polimera **3** (2000) 1–11.
- [2] C.G. Mothé, C.R. Araujo, S.H. Wang, Thermal and mechanical characteristics of polyurethane/curaua fiber composites, J. Therm. Anal. Cal. **95** (2009) 181–185.
- [3] A. Eceiza, M. Larrañaga, K. de la Caba, G. Kortaberria, C. Marieta, M.A. Corcuera, Structure–Property Relationships of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols, J. Appl. Polym. Sci. **108** (2008) 3092–3103.
- [4] V. Sekkar, K. Narayanaswamy, K.J. Scariah, P.R. Nair, K.S. Sastri, Synthesis and characterization of a novel polyurethane elastomer based on CO₂ copolymer, J. Appl. Polym. Sci. **101** (2006) 2986–2994.
- [5] V. Sekkar, S.S. Bhagwan, N. Prabhakaran, M.R. Rao, K.N. Ninan, Polyurethanes based on hydroxyl terminated polybutadiene: modelling of network parameters and

- correlation with mechanical properties, *Polymer* **41** (2000) 6773–6786.
- [6] P. Król, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Progr. Mater. Sci.* **52** (2007) 915–1015.
- [7] R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, T. Choi, E. Angelo, J.S. Lin, L.C. Xu, C.A. Siedlecki, J. Runt, A Comparison of Phase Organization of Model Segmented Polyurethanes with Different Intersegment Compatibilities, *Macromolecules* **41** (2008) 9767–9776.
- [8] M. Špírková, Polyurethane Elastomers Made from Linear Polybutadiene Diols, *J. Appl. Polym. Sci.* **85** (2002) 84–91.
- [9] A. Eceiza, M. Larrañaga, K. de la Caba, G. Kortaberria, C. Marieta, M.A. Corcuera, I. Mondragonni, C. Rochas, G. Eeckhaut, W.A. Daunch, J.W. Leenslag, J.S. Higgins, Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 2. Structural investigation, *Macromolecules* **37** (2004) 1411–1421.
- [10] R. Adhikari, P.A. Gunatillake, S.J. McCarthy, G.F. Meijs, Mixed Macrodiol-based siloxane polyurethanes: Effect of the comacrodiol structure on properties and morphology, *J. Appl. Polym. Sci.* **78** (2000) 1071–1082.
- [11] S. Velankar, S.L. Cooper, Effect of block incompatibility on the microstructure, *Macromolecules* **33** (2000) 382–394.
- [12] M. Khan, N. Smith, E. Jones, D.S. Finch, R.E. Cameron, Analysis and evaluation of a biomedical polycarbonate urethane tested in an in vitro study and an ovine arthroplasty model. Part I: Material selection and evaluation, *Biomaterials* **26** (2005) 621–625.
- [13] M. Špírková, A. Strachota, M. Urbanová, J. Baldriand, J. Brus, M. Šlouf, A. Kuta, Z. Hrdlička, Structural and surface properties of novel polyurethane films, *Mater. Manufact. Proc.* **24** (2009) 1185–1189.
- [14] J. Guo, M. Zhao, Y. Ti, B. Wang, Study on structure and performance of polycarbonate urethane synthesized *via* different copolymerization methods, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 5508–5515.
- [15] A. Kultys, M. Rogulska, S. Pikus, K. Skrzypiec, The synthesis and characterization of new thermoplastic poly(carbonate-urethane) elastomers derived from HDI and aliphatic–aromatic chain extenders, *Eur. Polym. J.* **45** (2009) 2629–2643.
- [16] R. Coats, E. Kolycheck, The first commercial TPEs, *Rubber World* **208** (1993) 19–21.
- [17] [17] M. Špírková, L. Matějka, B. Meissner, J. Pytela, Polybutadiene-based polyurethanes with controlled properties: preparation and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* **77** (2000) 381–389.
- [18] Y.S. Kim, J.S. Lee, Q. Ji, J.E. McGrath, Surface properties of fluorinated oxetane polyol modified polyurethane block copolymers, *Polymer* **43** (2002) 7161–7170.
- [19] B. Xu, W.M. Huang, Y.T. Pei, Z.G. Chen, A. Kraft, R. Reuben, J.Th.M. De Hosson, Y.Q. Fu, Mechanical properties of attapulgite clay reinforced polyurethane shape memory nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **45** (2009) 1904–1911.
- [20] D. Schmidt, D. Shah, E.P. Giannelis, New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6** (2002) 205–212.
- [21] G. Schmidt, M.M. Malwitz, Properties of polymer–nanoparticle composites, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8** (2003) 103–108.
- [22] L.A. Utracki, Polymeric nanocomposites: compounding and performance, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 1582–1596.
- [23] K.A. Carrado, Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications, *Appl. Clay. Sci.* **17** (2000) 1–23.
- [24] F. Hussain, M. Hojati, M. Okamoto M, Review article: polymer–matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview, *J. Comp. Mater.* **40** (2006) 1511–1575.
- [25] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/layered Nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1539–1641.
- [26] B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campbell, Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates, *Polymer* **45** (2004) 2249–2260.
- [27] G. David, B.C. Simionescu, C.I. Simionescu, Functional micro- and nanoparticles – a possible tool for nanostructured materials, *Rev. Roum. Chim.* **52** (2007) 105–112.
- [28] M. Tortora, G. Gorrasi, V. Vittoria, G. Galli, S. Ritrovati, E. Chiellini, Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites, *Polymer* **43** (2002) 6147–6157.
- [29] Y.I. Tien, K.H. Wei, High-tensile-property layered silicates/polyurethane nanocomposites by using reactive silicates and pseudo chain extenders, *Macromolecules*, **34** (2001) 9045–9052.
- [30] R.W. Seymour, S.L. Cooper, Thermal analysis of polyurethane block polymers, *Macromolecules* **6** (1973) 48–53.
- [31] A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, Synthesis of polypropylene-clay hybrid, *J. Appl. Polym. Sci.* **63** (1997) 137–138.
- [32] J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, Plastic deformation behavior of thermoplastic clay nanocomposites, *Polymer* **41** (2001) 5841–5847.
- [33] K.E. Strawhecker, E. Manias, Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2943–2949.
- [34] O. Y. Golubeva, V.V. Gusarov, Layered silicates with a montmorillonite structure: preparation and prospects for the use in polymer nanocomposites, *Glass Phys. Chem.* **33** (2007) 237–241.
- [35] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mat. Sci.Eng.* **28** (2000) 1–63.
- [36] F.G.R. Filho, T.J.A. Melo, M.S. Rabello, M.L. Suedina, S.M.L. Silva, Thermal stability of nanocomposites based

- on polypropylene and bentonite, *Polym. Degr. Stab.* **89** (2005) 383-392.
- [37] M. Tortora, G. Gorrasi, V. Vittoria, G. Galli, S. Ritrovati, E. Chiellini, Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites, *Polymer* **43** (2002) 6147-6157.
- [38] M. Stankowski, A. Kropidłowska, M. Gazda, J.T. Haponiuk, Properties of polyamide 6 and thermoplastic polyurethane blends containing modified montmorillonites, *J. Therm. Anal. Cal.* **94** (2008) 817-823.
- [39] N.L. Lazić, J. Budinski-Simendić, S. Ostojić, M. Kićanović, M.B. Plavšić, Effects of Nano-Structure of Silica on Dynamic Properties of Styrene-Butadiene Rubber, *Mat. Sci. Forum* **555** (2007) 473-478.
- [40] X.Y. Xie, J.H. Li, Y.P. Zhong, C.S. He, C.R. Fan, Study on structure and performance of polycarbonate urethane synthesized via different copolymerization methods, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **18** (2002) 37-42.
- [41] Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, Nanocomposites of poly(methyl methacrylate) and organically modified layered silicates by melt intercalation, *J. Appl. Polym. Sci.* **92** (2004) 2101-2115.
- [42] L. Jasińska, J.T. Haponiuk, A. Balas, Dynamic mechanical properties and thermal degradation process of the compositions obtained from unsaturated poly(ester urethanes) cross-linked with styrene, *J. Therm. Anal. Cal.* **93** (2008) 777-781.
- [43] K. Kulesza, K. Pielichowski, K.J. German, Thermal decomposition of bisphenol A-based polyetherurethanes blown with pentane. Part I – Thermal and pyrolytical studies, *Anal. Appl. Pyrol.* **76** (2006) 243-248.
- [44] Z. Yanhong, X. Zhenyhgbin, H. Huang, H. Chen, Thermal degradation of polyurethane based on IPDI, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **84** (2009) 89-94.
- [45] K. Matsunaga, M. Tajima, Y. Yoshida, Thermal Degradation of carboxylate-based polyurethane anionomers, *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (2006) 573-576.

SUMMARY

THERMAL STABILITY OF SEGMENTED POLYURETHANE ELASTOMERS REINFORCED BY CLAY PARTICLES

Jelena Pavličević¹, Jaroslava Budinski-Simendić¹, Katalin Mészáros Szécsényi², Nada Lazić³, Milena Špirkova⁴, Adam Strachota⁴

¹Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia

²Faculty of Sciences and Mathematics, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia

³Institute of General and Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

⁴Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

(Scientific paper)

The aim of this work was to determine the influence of clay nanoparticles on thermal properties of segmented polyurethanes based on hexamethylene-diisocyanate, aliphatic polycarbonate diol and 1,4-butanediol as chain extender. The organically modified particles of montmorillonite and bentonite were used as reinforcing fillers. The structure of elastomeric materials was varied either by diol type or chain extender content. The ratio of OH groups from diol and chain extender (*R*) was either 1 or 10. Thermal properties of prepared materials were determined using modulated differential scanning calorimetry (MDSC). Thermal stability of obtained elastomers has been studied by simultaneously thermogravimetry coupled with DSC. The glass transition temperature, *T_g*, of soft segments for all investigated samples was about -33 °C. On the basis of DTG results, it was concluded that obtained materials were very stable up to 300 °C.

Ključne reči: Segmentirani poliuretani • Termička stabilnost • Elastomeri • Montmorilonit • Bentonit
Key words: Segmented polyurethanes • Thermal stability • Elastomers • Montmorillonite • Bentonite