

Uticaj masenog udela tvrdih segmenata na mehanička i termička svojstva poliuretanskih materijala na osnovu alifatskog polikarbonatnog diola

Jelena Pavličević¹, Milena Špirková², Jaroslava Budinski-Simendić¹, Mirjana Jovičić¹, Oskar Bera¹, Ivan Ristić¹

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

²Institute of Macromolecular Chemistry AS CR v.v.i., Prague, Czech Republic

Izvod

Alifatski segmentirani poliuretani su dobijeni jednostepenim postupkom u katalizovanoj reakciji polikarbonatnog diola heksametilen-diizocijanata i 1,4-butandiola. Variranjem odnosa polaznih komponenti, menjan je udeo tvrdih segmenata (TS, 17, 24, 30 i 42 mas.%). Poliuretan sa najvećim udelom TS imao je najizraženije razdvajanje meke i tvrde faze što je uočeno primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FT-IR), kao i najveći stepen kristalnosti od 11%, određen metodom rasipanja X-zraka pod širokim uglom (WAXS). Analiziran je uticaj sadržaja uretanskih grupa na mehanička i termička svojstva elastomera. Svi uzorci su imali veliko prekidno izduženje (preko 700%). Primenom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC), ustanovljeno je da temperatura prelaska u staklasto stanje, T_g , kao i entalpije relaksacije i topljenja sintetisanih materijala zavise od udela tvrdih segmenata.

ključne reči: segmentirani poliuretani; polikarbonatni diol; tvrdi segmenti; mehanička svojstva; temperatura prelaska u staklasto stanje.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

U novije vreme, predmet brojnih istraživanja u oblasti polimernih materijala predstavlja dobijanje segmentiranih linearnih poliuretana primenom različitih makrodolnih komponenti [1]. Posebna pažnja je posvećena postupcima sinteze i karakterizacije termoplastičnih poliuretanskih materijala dobijenih primenom alifatskih polikarbonatnih diola [2–4], koji imaju veću cenu u odnosu na tradicionalne poliuretane dobijene primenom poliestra ili polietra, ali imaju poboljšana fizička, mehanička, termička, antihidroizolaciona i antioksidaciona svojstva [5–7]. Ispitivanje odnosa strukture i svojstava segmentiranih poliuretana je veoma važno zbog mogućnosti njihove primene, a prednost ovih materijala je to što im se svojstva mogu menjati veoma jednostavno, variranjem sastava komponenti i uslova sinteze. Zbog dobrih mehaničkih i termičkih svojstava, alifatski linearni poliuretanski elastomeri se koriste kao konstrukcioni materijali, materijali u automobilskoj industriji, industriji sportske opreme i nameštaja [8]. Usled dobre biokompatibilnosti i biostabilnosti u širokom opsegu temperatura i deformacija, njihova najznačajnija primena je u proizvodnji medicinskih pomagala i instrumenata [9–14].

Usled termodinamičke nekompatibilnosti mekih i tvrdih segmenata, dolazi do pojave nanometarskog faznog razdvajanja, i zato se segmentirani termoplastični poliuretani mogu smatrati nanostrukturnim materija-

lima [15]. Morfologija ovih sistema je veoma složena ne samo zbog njihove dvofazne strukture, nego i zbog drugih fizičkih fenomena kao što su kristalizacija i nastajanje vodoničnih veza između uretanskih grupa. Utvrđeno je da struktura i molska masa makrodola utiču na morfologiju ovih materijala, a da termička i mehanička svojstva zavise od odnosa mekih i tvrdih segmenata [16–18]. Sposobnost pakovanja tvrdih segmenata je uslovljena sledećim parametrima: veličinom i strukturnom simetrijom diizocijanata, tipom produživača lanca, funkcionalnošću i molekulskom masom korišćene diolne komponente, kao i pokretljivošću nastalih poliuretanskih lanaca [19]. U našim ranijim istraživanjima razvijeni su postupci dobijanja poliuretanskih nanokompozita na osnovu polikarbonatnog diola i organski modifikovanih nanočestica sa slojevitom strukturom (montmorilonitom i bentonitom) [20,21].

Predmet ovog rada je praćenje morfologije i nastajanja vodoničnih veza alifatskih linearnih termoplastičnih poliuretana, dobijenih u reakciji polikarbonatnog diola, heksametilen-diizocijanata i 1,4-butandiola, kao i uticaja masenog udela tvrdih segmenata na mehanička svojstva elastomera (zateznu čvrstoću, prekidno izduženje i tvrdoću). Takođe, cilj rada je bio da se ustanovi zavisnost termičkih svojstava poliuretanskih materijala od sadržaja uretanske NHCOO grupe, tj. od udela tvrdih segmenata.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Alifatski polikarbonatni diol oznake proizvođača T5651, molekulske mase oko 1000 g/mol, koji u struk-

NAUČNI RAD

UDK 678.664:66.017/.018

Hem. Ind. 66 (6) 853–862 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111208017S

Preписка: J. Pavličević, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: jelenapavlicevic@gmail.com

Rad primljen: 8. decembar, 2011

Rad prihvaćen: 8. mart, 2012

turi sadrži isti broj pentanskih i heksanskih jedinica, dobijen je od Asahi Kasei korporacije. Makrodiol T5651 ima sledeće karakteristike: hidroksilni broj, 111,4 mg KOH/g; sadržaj vode, 0,0052 mas.% i viskoznost od 1619 mPa·s na 5 °C. Heksameten-diizocijanat (HDI), 1,4-butandiol (BD) i katalizator, dibutil-kalaj-dilaurat (DBTDL) dobijeni su od proizvođača Fluka.

Postupak sinteze

Poliuretanski materijali sa različitim udelima tvrdih segmenata su sintetisani jednostepenim postupkom [21]. Alkoholne komponente (polikarbonatni diol i 1,4-butandiol) dodavane su u željenom odnosu pomoću mikrošprica u reakcioni balon i mešane na sobnoj temperaturi dok se nije postigla homogenost smeše. Zatim je dodat 20% rastvor katalizatora dibutil-kalaj-dilaurata (DBTDL) u parafinskom ulju Marcol. Poslednja uneta komponenta u sistem je bio heksameten-diizocijanat. Posle nekoliko minuta mešanja, balon sa reakcionom smešom je postavljen na sistem za degazaciju radi uklanjanja eventualnih mehurova CO₂. Da bi se dobili elastomeri u obliku ploče, reakciona višekomponentna smeša je izlivena u teflonske kalupe, koji su zatim držani u sušnici 24 časa na temperaturi od 90 °C. Prilikom sinteze svih linearnih poliuretana, izocijanatna komponenta je dodata u višku od 5%. Različiti udeo tvrdih segmenata TS (17, 24, 30 i 42 mas.%) u sintetisanim uzorcima je postignut variranjem količine alkoholnih komponenti (polikarbonatnog diola i proizvođača lanca).

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR)

Za ispitivanje hemijske strukture sintetisanih uzoraka korišćen je Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR spektrometar. Apsorbance su merene u infracrvenoj oblasti

u intervalu od 4000 do 500 cm⁻¹, sa rezolucijom od 2 cm⁻¹.

Rasipanje X-zraka pod širokim uglom (WAXS)

Ispitivanje stepena kristalnosti sintetisanih poliuretana sa različitim udelom tvrdih segmenata je izvedeno pomoću HZG/4A difraktometra (Seifert GmbH, Nemačka). Analizirana je pozicija pikova na difraktogramima kako bi se ustanovile periodičnosti u saglasnosti sa Bragovim zakonom, $d = \lambda/2\sin \theta$, gde je λ talasna dužina X-zraka (0,154 nm), a θ je ugao rasipanja.

Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC)

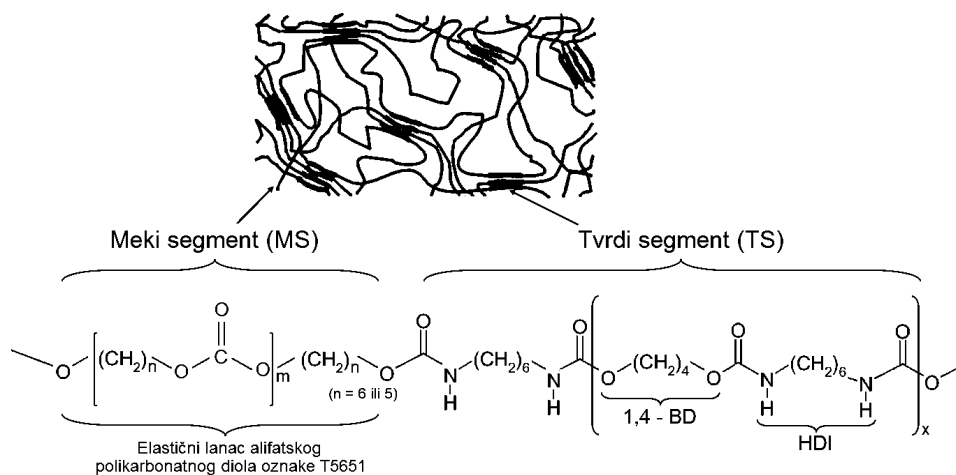
Za ispitivanje uticaja tvrdih segmenata na termičko ponašanje dobijenih materijala, korišćen je diferencijalno skanirajući kalorimetar Q100, TA Instruments. Protok inertnog gasa (azota) tokom ispitivanja je bio 50 cm³/min. Merenje je vršeno u temperaturnom intervalu od -90 do 180 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min. Masa ispitivanih uzoraka je iznosila oko 3 mg. Izvršena je standardna kalibracija instrumenta pomoću indijuma ($T_m = 156,6$ °C).

Mehanička ispitivanja

Mehanički testovi (ispitivanja zatezne čvrstoće i izduženja pri kidanju) rađeni su na instrumentu Instron 1122 prema SRPS G. S2. 612 standardu (ASTM D882). Veličina uzorka je merena mikrometrom, a brzina pri istezanju je iznosila 100 mm/min. Dobijene vrednosti predstavljaju srednje vrednosti pet merenja. Tvrdoca je određena pomoću Zvik 3100 durometra na šor A skali.

REZULTATI I DISKUSIJA

Struktura sintetisanih segmentiranih poliuretana (slika 1) sastoji se od nasumično izdvojenih mekih i tvr-



Slika 1. Struktura termoplastičnih segmentiranih poliuretanskih materijala, dobijenih jednostepenim postupkom, u reakciji između alifatskog polikarbonatnog diola, heksameten-diizocijanata i 1,4-butandiola.

Figure 1. The structure of thermoplastic polyurethane material prepared by one-step technique, in the reaction between aliphatic polycarbonate diol, hexamethylene-diisocyanate and 1,4-butandiol.

dih segmenata. Zahvaljujući strukturnim razlikama tvrdih i mekih segmenata, materijal pokazuje dvofaznu mikrostrukturu. Tvrdi segmenti (TS) imaju ulogu čvorova fizičkih mreža i podložni su kristalizaciji, dok meki segmenti omogućavaju dobru elastičnost. Meka faza potiče od polikarbonatnog diola, a tvrde segmente čine heksametilen-diizocijanati i 1,4-butandiol, kao produživač lanca. Fleksibilni segmenti grade amorfnu meku fazu sa niskom temperaturom prelaska u staklasto stanje, T_g , a tvrdi mogu da aglomerišu u oblasti (domene) i ojačavaju meku matricu, time poboljšavajući mehanička svojstva poliuretanskih elastomera [22,23]. Podaci o udelu TS (teorijski izračunatom) i stepenu kristalnosti dobijenih poliuretanskih materijala dati su u tabeli 1.

Proučavanje nastajanja vodoničnih veza primenom FT-IR spektroskopije

FT-IR spektroskopija je primenjena za ispitivanje stepena konverzije izocijanatne NCO grupe, kao i za određivanje uticaja udela tvrdih segmenata na nastajanje

vodoničnih veza u strukturi segmentiranih poliuretanskih elastomera. Na slici 2 je dat tipičan infracrveni spektar uzorka sa 24 mas.% tvrdih segmenata.

Na talasnom broju od 2270 cm^{-1} , koji odgovara NCO grupi, nije uočen pik na FT-IR spektrima svih ispitivanih uzoraka, što predstavlja potvrdu da su izreagovale sve izocijanatne grupe sa alkoholnim grupama u toku sinteze segmentiranih poliuretana.

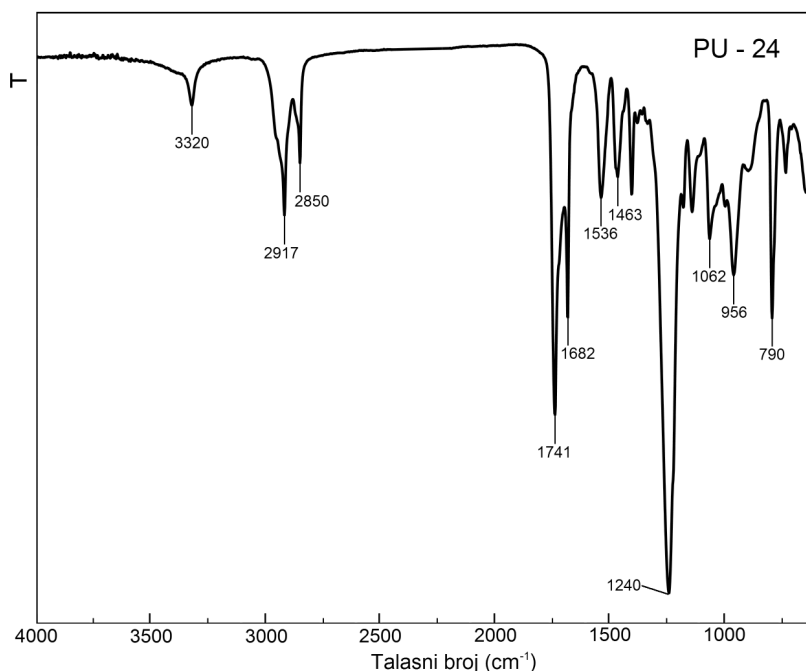
Poznato je da je za izučavanje hemijske strukture poliuretana i jačine vodoničnih veza, najznačajnije ispitivanje uticaja sadržaja tvrdih segmenata na intenzitet amidne NH (od 3500 do 3200 cm^{-1}) i karbonilne C=O grupe (od 1800 do 1600 cm^{-1}) [24,25]. Objašnjenje ostalih pikova, uočenih na FT-IR spektrima linearnih poliuretana, dato je u tabeli 2. Pikovi koji se javljaju na nižim vrednostima talasnih brojeva od 1200 cm^{-1} nisu značajni za tumačenje hemijske strukture ispitivanih materijala.

Vodonične veze nastaju između NH grupa kao proton donora i kiseonika iz karbonilnih grupa u tvrdim

Tabela 1. Podaci za sadržaj uretanskih grupa i stepen kristalnosti uzoraka sa različitim sadržajem tvrdih segmenata kod sintetisanih poliuretanskih materijala na bazi polikarbonatnog diola, heksametilen-diizocijanata i 1,4-butandiola

Table 1. The urethane group content and degree of crystallinity of samples with different hard segment content, based on polycarbonate diol, hexamethylene-diisocyanate and 1,4-butanediol

| Uzorak | Udeo tvrdih segmenata (TS), mas.% | Sadržaj NHCOO grupa, mmol/g | Stepen kristalnosti, % |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| PU-42 | 42 | 3,69 | 11 |
| PU-30 | 30 | 2,91 | 7 |
| PU-24 | 24 | 2,41 | 2 |
| PU-17 | 17 | 1,92 | 0 |



Slika 2. FT-IR spektar poliuretanskog materijala na osnovu polikarbonatnog diola, sa udelom tvrdih segmenata od 24 mas.%.
Figure 2. FT-IR spectrum of polycarbonate-based polyurethane materials with hard segment content of 24 wt.%.

Tabela 2. Opis karakterističnih pikova nađenih na FT-IR spektrima termoplastičnih segmentiranih poliuretanskih materijala
 Table 2. Description of peaks found in FT-IR spectra of thermoplastic segmented polyurethane materials

| Talasni broj, cm^{-1} | Vrsta vibracije |
|--------------------------------|---|
| 2917 | Nesimetrične vibracije CH_2 grupe u mekom segmentu |
| 2850 | Simetrične vibracije CH_2 grupe u mekom segmentu |
| 1536 | Vibracije N–H i amidne C–N veze |
| 1463 | Simetrične vibracije CH_2 grupe u tvrdom segmentu |
| 1240 | Nesimetrične vibracije O–C=O u mekom segmentu |
| 1062 | Vibracije C–O–C u uretanskim grupama |
| 927 | Vibracije C–O–C u karbonatu |

segmentima, kao i kiseonika iz karbonata u mekim segmentima koji se ponašaju kao proton akceptori [26]. Radi dobijanja detaljnijih podataka o uticaju tvrdih segmenata na nastajanje vodoničnih veza u strukturi poliuretana, izvršena je dekonvolucija oblasti koja odgovara vibracijama karbonilne (slika 3), kao i amidne grupe (slika 4), primenom Gauss-ove funkcije.

Nakon dekonvolucije oblasti koja odgovara vibracijama karbonilne grupe, uočene su četiri karakteristične trake (1–4) na IR snimcima svih uzoraka. Maximum pika karbonilne grupe za koju nije vezan atom vodonika nalazi se na talasnom broju od 1741 cm^{-1} (traka 1, slika 3). Pik karakterističan za neuređene karbonilne grupe za koje je vezan H atom javlja se na 1718 cm^{-1} (traka 2, slika 3). Karbonilne grupe prisutne u kristalnim, tvrdim oblastima (uređenim segmentima) su uočene na talasnom broju od 1682 cm^{-1} (traka 3, slika 3), dok traka 4 (u obliku ramena), koja se nalazi na 1657 cm^{-1} , potiče od karbonilnih grupa za koje je vezan atom vodonika, a koje su prisutne u mekim segmentima sintetisanih poliuretanskih elastomera [27]. Površina trake 3 (koja se pripisuje vodoničnim vezama u tvrdim segmentima) raste sa povećanjem masenog udela tvrdih segmenata. Proračunate vrednosti udela površine trake 3 za sve ispitivane poliuretanske elastomere su veoma slične vrednostima teorijskih udela tvrdih segmenata (75 = 17, 24, 30 i 42 mas.%), izračunatih na osnovu mase početnih komponenti za sintezu. Slična slaganja su nađena i u literaturi [28].

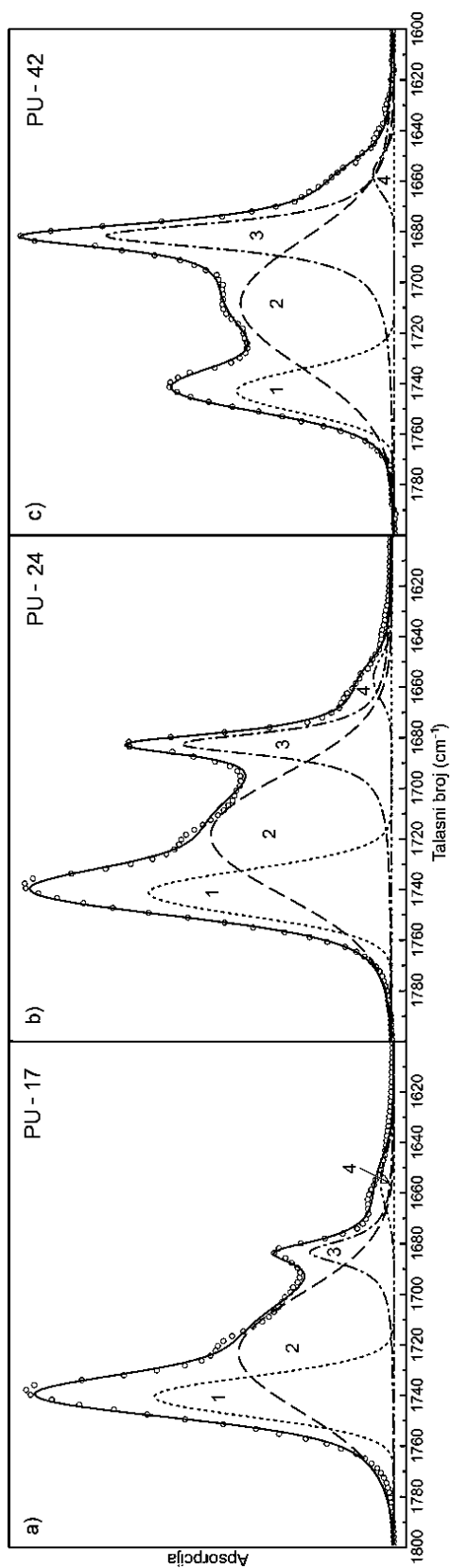
Na osnovu toga može se pretpostaviti da tvrdi segmenti izgrađeni od više jedinica HDI i 1,4-BD smanjuju interakciju na granici mekih i tvrdih segmenata, što dovodi do povećanja razdvajanja faza. Iz tog razloga, poliuretanski elastomer sa najvećim udelom tvrdih segmenata (42 mas.%) pokazuje veoma uređenu strukturu zahvaljujući ugrađenim dugim lancima tvrdih segmenata [29].

Oštar pik uočen na talasnoj dužini 3320 cm^{-1} pripada vodonično vezanoj NH grupi (traka II, slika 4). Traka I (slika 4) na oko 3340 cm^{-1} odgovara vibraciji istezanja NH grupe vezane za karbonatnu grupu iz mekih segmenata, i intenzitet ovog pika raste sa porastom udela meke faze.

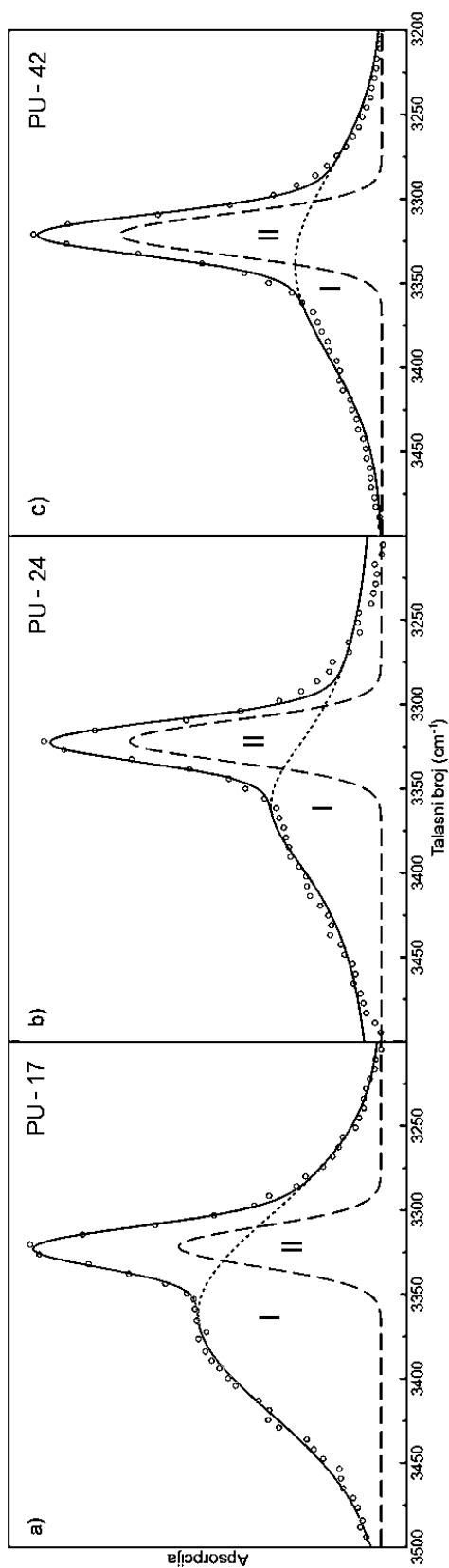
Stepen kristalnosti sintetisanih poliuretanskih materijala

Difrakcija X-zraka pod širokim uglom (WAXS) veoma je značajna tehnika za dobijanje podataka o stepenu kristalnosti segmentiranih poliuretanskih materijala [30]. Poliuretanski materijali uglavnom pokazuju amorfna svojstva [31]. Hasala i saradnici [32] utvrdili su da kod amornog polimera sa neuređenom strukturom, difrakcioni dijagrami naročito zavise od veza konstantne dužine i uglova u ponavljajućoj jedinici polimernog lanca [33]. Difraktogram takvih materijala je jedinstven zahvaljujući njihovoj konfiguraciji i konformaciji. Miller i saradnici [34,35] objasnili su da odziv amornog polimera na primenjeno zračenje odgovara van der Waals-ovom rastojanju između atoma. Međutim, kod segmentiranih poliuretanskih materijala, očekivano je postojanje izvesnog udela kristalne faze zahvaljujući prisustvu tvrdih segmenata. Taj mali udeo kristalne faze je nekad prikriven zbog prisustva dugih polikarbonatnih lanaca i vodoničnih veza koje se javljaju između uretanskih grupa poliuretana [7]. Na slici 5 dati su difrakcioni dijagrami pripremljenih poliuretanskih elastomera na bazi polikarbonatnih diola sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

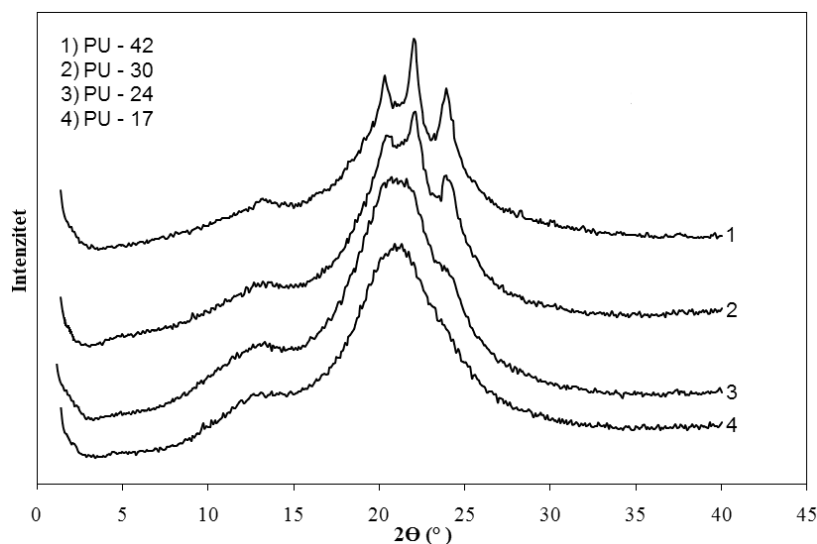
Difrakcioni dijagrami amornih polimera pokazuju široke pikove koji su posledica prosečnih karakterističnih rastojanja između atoma. Kod semikristalnih polimernih materijala, što je stepen kristalnosti manji, difrakcioni pikovi će biti širi. Površina ispod kristalnih i amornih pikova je proporcionalna njihovom zapreminskom udelu u uzorku [36]. Na svim difraktogramima uočen je mali pik oko 13° koji odgovara srednjem rastojanju karbonatnih grupa [2]. Za poliuretan sa malim sadržajem tvrdih segmenata (17 mas.%), uočava se samo široki pik pri 2θ $21,1^\circ$, što znači da je uzorak amorfan na sobnoj temperaturi [37,38]. Na difraktogramima poliuretanskih elastomera sa 24, 30 i 42 mas.%, uočavaju se tri pika na $20,4^\circ$, $22,1^\circ$ i $23,9^\circ$, koji su karakteristični za postojanje kristalne faze. Iz ovih pikova su izračunate vrednosti stepena kristalnosti za ispitivane uzoke poliuretanskih elastomera (2, 7 i 11 mas.%, redom) i prikazane u tabeli 1.



Slika 3. Dekonvolucija FT-IR oblasti apsorpcije karbonilne grupe, u opsegu talasnih dužina od 1800 do 1600 cm^{-1} , za poliuretane sa različitim udelima tvrdih segmenata: a) 17, b) 24 i c) 42 mas.%.
 Figure 3. Deconvolution of FT-IR spectrum of the carbonyl group absorbance, in the wavenumber region from 1800 to 1600 cm^{-1} , for polyurethanes with different hard segment content: a) 17, b) 24 and c) 42 wt.%.



Slika 4. Dekonvolucija FT-IR oblasti apsorpcije amidne grupe, u opsegu talasnih dužina od 3500 do 3200 cm^{-1} , za poliuretane sa različitim udelima tvrdih segmenata: a) 17, b) 24 i c) 42 mas.%.
 Figure 4. Deconvolution of FT-IR spectrum of the amide group, in the wavenumber region from 3500 to 3200 cm^{-1} , for polyurethanes with different hard segment content: a) 17, b) 24 and c) 42 wt.%.



Slika 5. Difraktogrami X-zraka linearnih poliuretanskih elastomera sa različitim udelima tvrdih segmenata.
Figure 5. X-ray diffractograms of linear polyurethane elastomers with different hard segment content.

Građenje vodoničnih veza utiče na povećanje stepena kristalnosti. Zbog toga, jake sekundarne veze između NH iz uretana sa C=O grupama iz polikarbonatnog lanca mogu da utiču na povećanje krutosti poliuretana.

Najveće razdvajanje faza zabeleženo FT-IR metodom, kao i najveći stepen kristalnosti od 11% (određen WAXS metodom) uočeni su kod uzorka sa najvećim udelom tvrdih segmenata (PU-42), što je posledica nastajanja jakih vodoničnih veza između uretanskih grupa.

Mehanička svojstva segmentiranih poliuretanskih materijala

Rezultati mehaničkih ispitivanja poliuretanskih materijala na osnovu alifatskog polikarbonatnog diola su prikazani u tabeli 3. Date su vrednosti zatezne čvrstoće, σ , prekidnog izduženja, ε , i tvrdoće (po Šoru A). U skladu sa specifikacijama SRPS G. S2. 612 standarda, za ispitivanje zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja, pripremljeni su poliuretanski elastomeri u obliku standardnih epruveta. Vrednosti su dobijene primenom jednačina 1 i 2:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1)$$

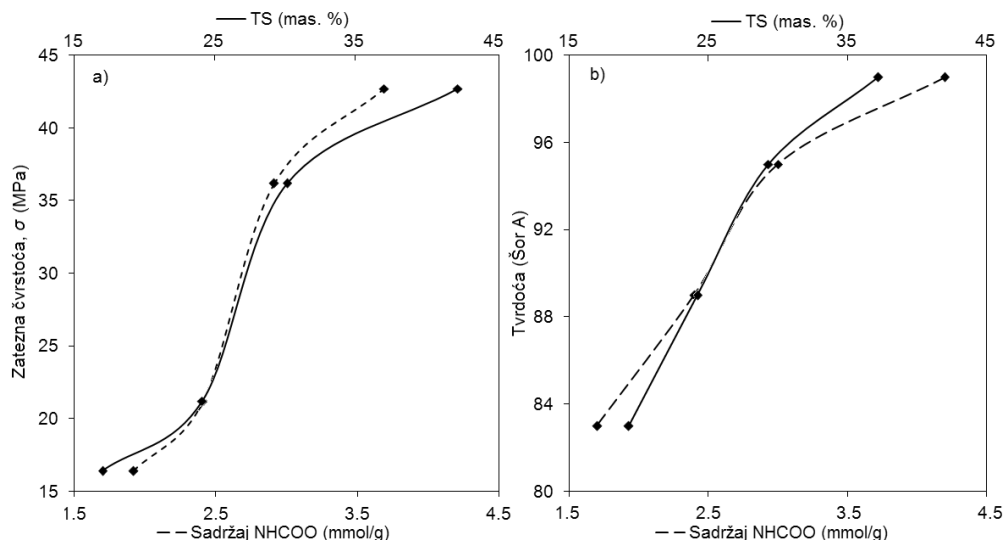
$$\varepsilon [\%] = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (2)$$

gde je: F sila izmerena kod kidanja (N), A_0 površina početnog poprečnog preseka (mm^2), Δl promena dužine (mm), a l_0 početna dužina uzorka pre istezanja (mm). Vrednosti ovih veličina prikazane su u tabeli 3.

Na osnovu rezultata datih u tabeli 3, može se uočiti da broj uretanskih NHCOO grupa (odnosno udeo tvrdih segmenata TS) utiče na mehanička svojstva (zateznu čvrstoću i tvrdoću). Porastom TS od 17 do 42 mas.%, zatezna čvrstoća σ raste od 16,4 do 42,7 MPa (slika 6a). Prekidno izduženje poliuretana ne pokazuje zavisnost od TS, i za sve uzorke ima izuzetno velike vrednosti (preko 700%). Najveću vrednost prekidnog izduženja ima poliuretanski materijal sa najvećim udelom mekih segmenata (PU-17), potvrđujući pozitivan uticaj prisustva dugih fleksibilnih lanaca polikarbonatnih diola na elastičnost poliuretana. Ispitivani elastomeri su pokazali i odličnu tvrdoću, koja je u zavisnosti od broja prisutnih NHCOO grupa, tj. udela tvrdih segmenata (slika 6b), bila u opsegu od 83 do 99° Sh A. Poliuretanski elastomer koji sadrži najviše uretanskih grupa (3,69 mmol/g) pokazuje i najveću tvrdoću po Šoru A. Na osnovu ovih rezultata, potvrđen je pozitivan uticaj prisustva velikog broja uretanskih veza (velikog udela TS) na tvrdoću ter-

Tabela 3. Mehanička svojstva linearnih termoplastičnih poliuretana sa različitim udelima tvrdih segmenata
Table 3. Mechanical properties of linear thermoplastic polyurethanes with different hard segment content

| Oznaka uzorka | Zatezna čvrstoća, σ / MPa | Prekidno izduženje, ε / % | Tvrdoća, ° Sh A |
|---------------|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| PU-42 | 42,7 | 723 | 99 |
| PU-30 | 36,2 | 698 | 95 |
| PU-24 | 21,2 | 715 | 89 |
| PU-17 | 16,4 | 805 | 83 |



Slika 6. Zavisnost a) zatezne čvrstoće σ i b) tvrdoće poliuretanskih elastomera od sadržaja NHC(O)O grupa, odnosno od udela tvrdih segmenata (TS).

Figure 6. Dependence of a) tensile strength σ and b) hardness of polyurethane elastomers on NHC(O)O amount and hard segment content (TS).

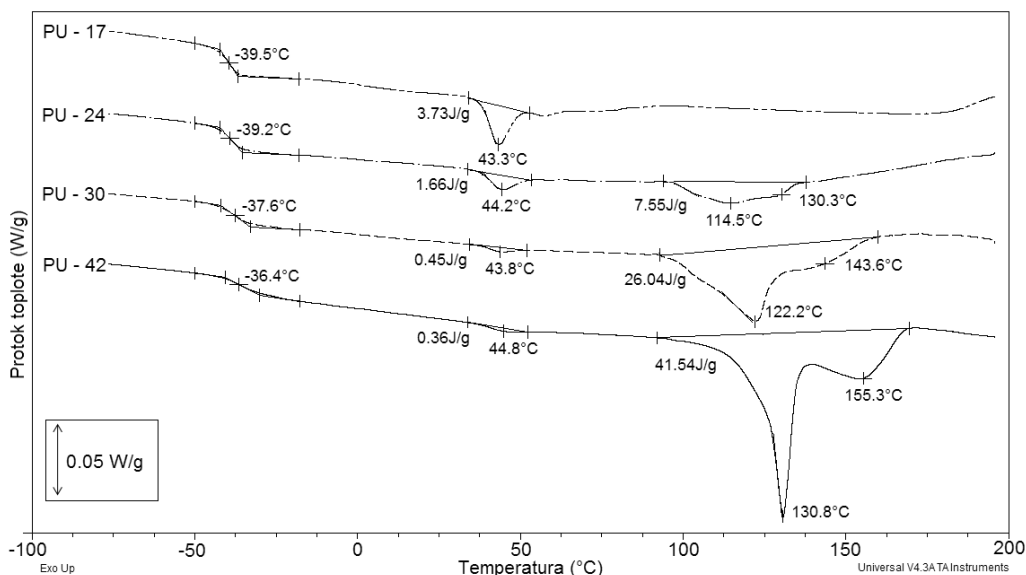
moplastičnih linearnih poliuretana, usled njihovog ponašanja kao čvorova fizičkog umreženja.

Termička svojstva linearnih termoplastičnih materijala

Za proučavanje termičkih svojstava linearnih poliuretana važno je dobiti podatke o temperaturi prelaska u staklasto stanje, T_g , kao i o topljenju tvrdih segmenata. Primenom diferencijalno skanirajuće kalorimetrije ispitivan je uticaj tvrdih segmenata na termičko ponašanje sintetisanih poliuretanskih materijala. Na slici 7 su prikazane DSC krive ispitivanih uzoraka.

Na osnovu DSC krivi, određena je temperatura prelaska u staklasto stanje koja se neznatno menja u zavisnosti od udela tvrdih segmenata (od $-39,5$ do $-36,4$ °C). Kao što se i očekivalo, sa porastom udela mekih segmenata (smanjenjem sadržaja TS), dolazi do smanjenja T_g . Širina T_g prelaza raste sa povećanjem masenog udela tvrdih segmenata.

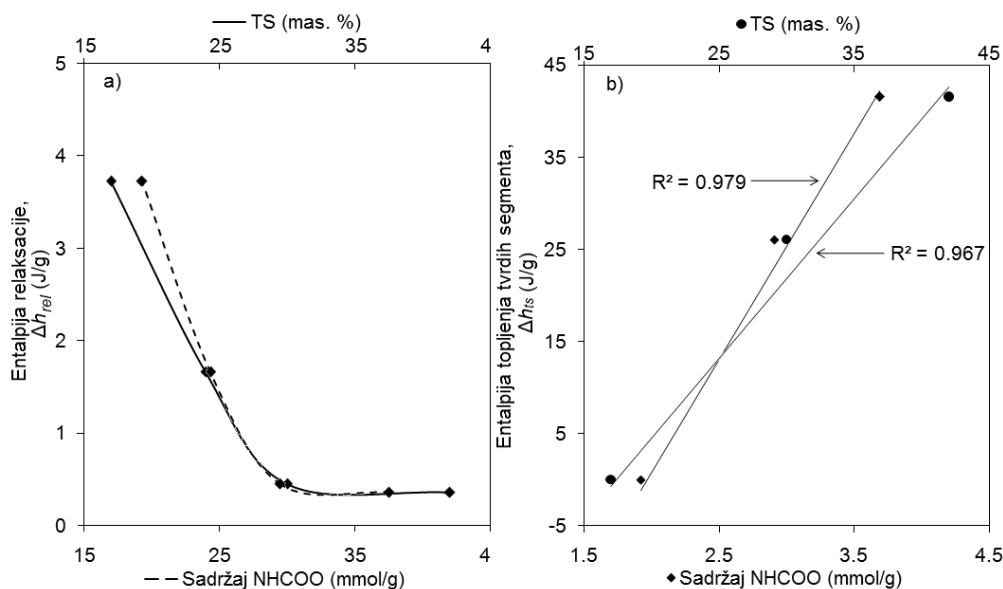
Endotermni pik u temperaturnom opsegu od 35 do 55 °C javlja se najverovatnije usled relaksacije pokretljivijih lanaca mekih segmenata u difuznoj oblasti između



Slika 7. DSC krive termoplastičnih poliuretanskih materijala, sa različitim udelima tvrdih segmenata.

Figure 7. DSC curves of thermoplastic polyurethane materials with different hard segment content.

đu mekih i tvrdih domena [22]. Udeo tvrde faze nema uticaja na temperaturu endoternog minimuma, koji se nalazi između 43,3 i 44,8 °C. Sa smanjenjem udela TS od 42 do 17 mas.%, entalpija relaksacije Δh_{rel} povećava se od 0,36 do 3,73 J/g (slika 8a). Pri povećanju sadržaja meke faze od 58 do 70 mas.%, entalpija relaksacije se neznatno povećava (od 0,36 do 0,45 J/g), dok sa daljim porastom udela fleksibilnih segmenata, dolazi do naglog povećanja Δh_{rel} na 3,73 J/g.



Slika 8. Zavisnost: a) entalpije relaksacije lanaca mekih segmenata u difuznoj oblasti između mekih i tvrdih domena i b) entalpije topljenja od sadržaja NHCoo grupa, odnosno udela tvrdih segmenata (TS).

Figure 8. Dependence of a) the enthalpy of soft segment chains relaxation in diffused region between hard and soft domains and b) melting enthalpy of polyurethane elastomers on NHCoo amount and hard segment content (TS).

Topljenje svih ispitivanih uzoraka poliuretanskih elastomera, nezavisno od sadržaja tvrdih segmenata, počinje na temperaturi iznad 100 °C. Kod uzorka koji sadrži veliki udeo tvrdih segmenata (PU-42) prisutna su dva pika (na 130,8 i 155, 3 °C) u endotermnoj oblasti od 100 do 165 °C koja su povezana sa procesom topljenja TS i početka nestajanja vodoničnih veza kao čvorova fizičkog umreženja. Postojanje višestapnog topljenja zavisi od veličine segmenata i različitog stepena kristalnosti strukture. Smanjenjem udela TS, opadaju temperature endotermnih minimuma. Poliuretanski materijal sa najviše tvrdih segmenata (42 mas.%) poseduje i najveći stepen kristalnosti od 11% određen WAXS metodom, a na DSC krivi amorfno uzorka (PU-17), endotermni efekat povezan sa topljenjem nije uočen. Sa povećanjem sadržaja NHCoo grupa i tvrdih segmenata, linearno raste i entalpija topljenja tvrdih domena (slika 8b). Vrednosti koficijenta determinacije R^2 za linearne regresije veće su od 0,967.

ZAKLJUČAK

Segmentirani termoplastični poliuretani su sintetisani jednostepenim postupkom, na osnovu svih alifatskih sirovina (polikarbonatnog diola, heksametilen-dizocijanata i 1,4-butandiola). Udeo tvrdih segmenata je manjan od 17 do 42 mas.%, variranjem odnosa polaznih komponenti. Primenom FT-IR metode, utvrđeno je da strukturu poliuretanskog materijala sa najvećim

udelom tvrdih segmenata (42 mas.%) karakteriše najveće razdvajanje meke i tvrde faze. Poliuretanski materijal sa najviše tvrdih segmenata (42 mas.%) poseduje i najveći stepen kristalnosti od 11% određen WAXS metodom što se pripisuje prisustvu jakih vodoničnih veza između uretanskih grupa. Sa porastom udela tvrdih segmenata od 17 do 42 mas.%, zatezna čvrstoća σ raste od 16,4 do 42,7 MPa. Sintetisani linearni poliuretani su pokazali i odličnu tvrdoću, u opsegu od 83 do 99° Sh A, a prekidno izduženje za sve uzorke je iznosilo preko 700%. Temperatura prelaska u staklasto stanje, T_{gr} je bila u temperaturnom opsegu od -39 do -36 °C i njena zavisnost od udela mekih segmenata se može zanemariti. Na DSC krivama u temperaturnoj oblasti od 35 do 55 °C uočena je endoterma usled relaksacije pokretljivih lanaca mekih segmenata u difuznoj oblasti između meke i tvrde faze, usled čega se vrednost entalpije relaksacije Δh_{rel} povećavala od 0,36 do 3,73 J/g sa smanjenjem udela tvrdih segmenata od 42 do 17 mas.%. Topljenje tvrdih segmenata koje je povezano sa početkom nestajanja vodoničnih veza kao čvorova fizičkog

umreženja se javlja na temperaturama iznad 100 °C. Sa povećanjem sadržaja uretanskih grupa i tvrdih segmenata, linearno raste i entalpija topljenja tvrdih segmenata. Poliuretan sa najvećim udelom tvrdih segmenata i najvišim stepenom kristalnosti (PU-42) ima i najveću vrednost entalpije topljenja (42,54 J/g).

Zahvalnica

Autori iz Srbije se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj pomoći tokom izrade ovog rada (Projekat broj 45022). Autor iz Praga duguje zahvalnost „the Grant Agency of the Czech Republic (Czech Science Foundation, project No. P108/10/0195). Takođe, zahvaljujemo dr Josef Baldianu sa Instituta za hemiju makromolekula Češke akademije nauka u Pragu, za urađene WAXS eksperimente.

LITERATURA

- [1] K. Kojio, K. Matsuo, S. Motokucho, K. Yoshinaga, Y. Shimodaira, K. Kimura, Simultaneous small-angle X-ray scattering/wide-angle X-ray diffraction study of the microdomain structure of polyurethane elastomers during mechanical deformation, *Polym. J.* **43** (2011) 692–699.
- [2] T. Masubuchi, Study on Structure and Properties of Aliphatic Poly(carbonate) glycols and their Polyurethane Elastomers, PhD Thesis, Nagasaki University, Tokyo, 2006.
- [3] M. Ionescu, Chemistry and technology of polyols for polyurethanes, Rapra Technology, Shropshire, UK, 2005.
- [4] K. Tetsushi, Z. Chen Yue, M. Tetsuo, Application of aliphatic polycarbonatediol for polyurethane coating, *Kottingu Jiho* **220** (2005) 2–8.
- [5] S. Velankar, S.L. Cooper, Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 2. Effect of block incompatibility on the microstructure, *Macromolecules* **33** (2000) 382–394.
- [6] M. Khan, N. Smith, E. Jones, D.S. Finch, R.E. Cameron, Analysis and evaluation of a biomedical polycarbonate urethane tested in vitro study and an ovine arthroplasty model. Part I: material selection and evaluation, *Biomaterials* **26** (2005) 621–625.
- [7] M. Špírková, A. Strachota, M. Urbanová, J. Baldrian, J. Brus, M. Šlouf, A. Kuta, Z. Hrdlička, Structural and surface properties of novel polyurethane films, *Mater. Manuf. Process.* **24** (2009) 1185–1189.
- [8] M. Špírková, L. Matějka, D. Hlavatá, B. Meissner, J. Pytela, Polybutadiene-based polyurethanes with controlled properties: preparation and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* **77** (2000) 381–389.
- [9] J.W. Boretos, W.S. Pierce, Segmented polyurethane: A new elastomer for biomedical applications, *Science* **158** (1967) 1481–1482.
- [10] E.M. Christenson, J.M. Anderson, A. Hiltner, Biodegradation mechanisms of polyurethane elastomers, *Corros. Eng. Sci. Techn.* **42** (2007) 312–323.
- [11] K.D. Andrews, P. Feugier, R.A. Black, J.A. Hunt, Vascular prostheses: performance related to cell-shear responses, *J. Surg. Res.* **149** (2008) 39–46.
- [12] J. Urbano, F. Manzarbetia, C. Caramelo, Cholesterol embolism evaluated by polarized light microscopy after primary renal artery stent placement with filter protection, *J. Vasc. Interv. Radiol.* **19** (2008) 189–194.
- [13] K.B. Chandran, S.H. Kim, G. Han, Stress distribution on the cusps of a polyurethane trileaflet heart valve prosthesis in the closed position, *J. Biomech.* **24** (1991) 385–387.
- [14] V. Sekkar, S. Gopalakrishnan, K.A. Devi, Studies on allophanate–urethane networks based on hydroxyl terminated polybutadiene: effect of isocyanate type on the network characteristics, *Eur. Polym. J.* **39** (2003) 1281–1290.
- [15] C. Prisacariu, *Polyurethane elastomers from Morphology to Mechanical Aspects*, 1st ed., Springer, New York, 2011.
- [16] V. Sekkar, S.S. Bhagawan, N. Prabhakaran, M. Rao, K.N. Ninan, Polyurethanes based on hydroxyl terminated polybutadiene: modelling of network parameters and correlation with mechanical properties, *Polymer* **41** (2000) 6773–6786.
- [17] 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.
- [18] R. Bonart, L. Morbitzer, E.H. Müller, X-ray investigations concerning the physical structure of crosslinking in urethane elastomers. III. Common structure principles for extensions with aliphatic diamines and diols, *J. Macromol. Sci.* **9** (1974) 447–461.
- [19] J.P. Sheth, A. Aneja, G.L. Wilkes, E. Yilgor, G.E. Atilla, I. Yilgor, F.L. Beyer, Influence of system variables on the morphological and dynamic mechanical behavior of polydimethylsiloxane based segmented polyurethane and polyurea copolymers: a comparative perspective, *Polymer* **45** (2004) 6919–6932.
- [20] M. Špírková, J. Pavličević, A. Strachota, R. Poreba, O. Bera, L. Kaprálková, J. Baldrian, M. Šlouf, N. Lazić, J. Budinski-Simendić, Novel polycarbonate-based polyurethane elastomers: Composition–property relationship, *Eur. Polym. J.* **47** (2011) 959–972.
- [21] J. Pavličević, J. Budinski-Simendić, K. Mészáros Szécsényi, N. Lazić, M. Špírková, A. Strachota, Thermal stability of segmented polyurethane elastomers reinforced by clay particles, *Hem. Ind.* **63** (2009) 621–628.
- [22] J. Jin, M. Song, K.J. Yao, A MTSC analysis of phase transition in polyurethane–organoclay nanocomposites, *Thermochim. Acta.* **447** (2006) 202–208.
- [23] F. Feng, L. Ye, Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **119** (2011) 2778–2783.
- [24] C. Zhang, Z. Ren, Z. Yin, H. Qian, D. Ma, Amide II and Amide III Bands in Polyurethane Model Soft and Hard Segments, *Polym. Bull.* **60** (2008) 97–101.
- [25] M.M. Coleman, K.H. Lee, D.J. Skrovanek, P.C. Painter, Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane, *Macromolecules* **19** (1986) 2149–2157.

- [26] H.S. Lee, Y.K. Wang, W.J. MacKnight, S.L. Hsu, Spectroscopic analysis of phase-separation kinetics in model polyurethanes, *Macromolecules* **21** (1988) 270–273.
- [27] R.A. Gross, B. Kalra, Biodegradable polymers for the environment, *Science* **297** (2002) 803–807.
- [28] 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.
- [29] K. Kojio, S. Nakashima, M. Furukawa, Microphase-separated structure and mechanical properties of norbornane diisocyanate-based polyurethanes, *Polymer* **48** (2007) 997–1004.
- [30] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Boston, MA, 1978.
- [31] T.S. Velayutham, W.H. Abd Majid, A.B. Ahmad, Y.K. Gan, S. N. Gan, The physical and mechanical properties of polyurethanes from oleic acid polyols, *J. Appl. Polym. Sci.* **112** (2009) 3554–3559.
- [32] A.F. Hasala, G.D. Wathen, A. Matrana, J.M. Massaie, Relationship between interchain spacing of amorphous polymers and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering, *J. Appl. Polym. Sci.* **43** (1991) 183–190.
- [33] R. Adams, H.H.M. Balyuzi, R.E. Burge, The structure of amorphous polystyrene by X-ray scattering and simple conformational analysis, *J. Mater. Sci.* **13** (1978) 391–401.
- [34] R.L. Miller, R.F. Boyer, Regularities in X-ray scattering patterns from amorphous polymers, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **22** (1984) 2043–2050.
- [35] R.L. Miller, R.F. Boyer, J. Heijboer, X-ray scattering from amorphous acrylate and methacrylate polymers: Evidence of local order, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **22** (1984) 2021–2041.
- [36] R.J. Young, P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd ed., Stanley Thornes Ltd. Cheltenham, UK, 1991.
- [37] B. Zhang, H. Tan, Studies of novel segmented copolyether polyurethanes, *Eur. Polym. J.* **34** (1998) 571–575.
- T.L. Wang, C.H. Yang, Y.T. Shieh, A.C. Yeh, Synthesis and properties of conducting organic/inorganic polyurethane hybrids, *Eur. Polym. J.* **45** (2009) 387–397.

SUMMARY

THE INFLUENCE OF HARD SEGMENT CONTENT ON MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLYCARBONATE-BASED POLYURETHANE MATERIALS

Jelena Pavličević¹, Milena Špirková², Jaroslava Budinski-Simendić, Mirjana Jovičić¹, Oskar Bera¹, Ivan Ristić¹

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

²Institute of Macromolecular Chemistry AS CR v.v.i., Prague, Czech Republic

(Scientific paper)

Aliphatic segmented polyurethanes were prepared by one-step procedure, in catalytic reaction between polycarbonate diol, hexamethylene-diisocyanate and 1,4-butandiol (as chain extender). The hard segment content TS was varied (17, 24, 30 and 42 wt.%) by changing the ratio of starting compounds. The soft segment is made from flexible aliphatic polycarbonate diol, while hard segments consist of chain extender and diisocyanate component. In order to study the hydrogen bonding formation and phase separation, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used. Wide angle X-ray scattering (WAXS) was performed to determine the degree of crystallinity and to investigate the phase behavior of prepared elastomers. The effect of TS content on mechanical properties (tensile strength, elongation at break and hardness) was tested. Thermal behavior of prepared novel polycarbonate-based polyurethanes was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). It was determined that the elastomer which contains the highest amount of urethane groups in its structure (TS content of 42 wt.%) exhibits the most pronounced phase separation and the highest degree of crystallinity. All prepared polyurethanes exhibited high elongation at break (over 700%). The glass transition temperature T_g of prepared samples was in the temperature region from –39 to –36 °C, and it was found to be slightly influenced by the soft segment content. The enthalpy of chain segments relaxation in the diffused region between hard and soft domains (detected in the temperature range from 35 to 55 °C) decreased with the increase of hard segment content. The multiple melting of hard segments (connected with the disruption of physical crosslinks) appeared above 100 °C. It was found that the melting enthalpy linearly increases with the increase of urethane group content. The sample with 42 wt.% of TS had the highest value of melting enthalpy (41.5 J/g).

Keywords: Segmented polyurethanes • Polycarbonate diol • Hard segments • Mechanical properties • Glass transition temperature