

Original Scientific Paper – Originalan naučni rad

MEHANIČKA SVOJSTVA HIBRIDNIH MATERIJALA NA OSNOVU ALIFATIČNIH POLIURETANA I NANOČESTICA TiO₂

Jelena Pavličević¹, Dejan Kojić², Milena Špirková³, Mirjana Jovičić¹, Bojana Ikonić¹,
Vladan Mičić⁴, Jaroslava Budinski-Simendić¹

¹Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Bul. Cara Lazara 1, Novi Sad, Republika Srbija, jpavlicevic@uns.ac.rs

²Univerzitet PIM, Tehnički fakultet, Despota Stefana Lazarevića bb, 78000 Banja Luka, Bosna i Hercegovina

³Institut za hemiju makromolekula Češke Akademije nauka, Heyrovsky Sq. 2, 162 06 Prag 6, Češka Republika

⁴Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Karakaj 34A, 75400 Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

ABSTRAKT

U ovom radu sintetisani su hibridni materijali na osnovu alifatičnih poliuretana i malih količina čestica titan(IV)oksida nanometarskih dimenzija (0,5; 2,0 i 3,0 mas.%). Sa ekološkog aspekta, sintetisani hibridni materijali predstavljaju značajne inženjerske materijale jer su proizvodi njihove termičke degradacije znatno manje toksični u poređenju sa produktima termičkog razlaganja poliuretana za čije dobijanje se koriste aromatični izocijanati. Prisustvo uniformno raspoređenih nanočestica TiO₂ (registrovano kod poliuretanskog filma koji sadrži 2,0 mas.% neorganskog punila) je uticalo na dodatno obrazovanje vodoničnih veza, kao na poboljšanje mehaničkih svojstava dobijenih poliuretanskih hibridnih materijala. Dobra mehanička svojstva, zajedno sa odgovarajućim karakteristikama termičke stabilnosti, omogućavaju da se dobijeni hibridni materijali na osnovu alifatičnih poliuretana i TiO₂ neorganskog punila primene kao mehanički jaki i izdržljivi premazi, filmovi u biomedicini, ili kao ambalažni materijali.

Ključne reči: hibridni materijali, alifatični poliuretani, nanočestice TiO₂, mehanička svojstva

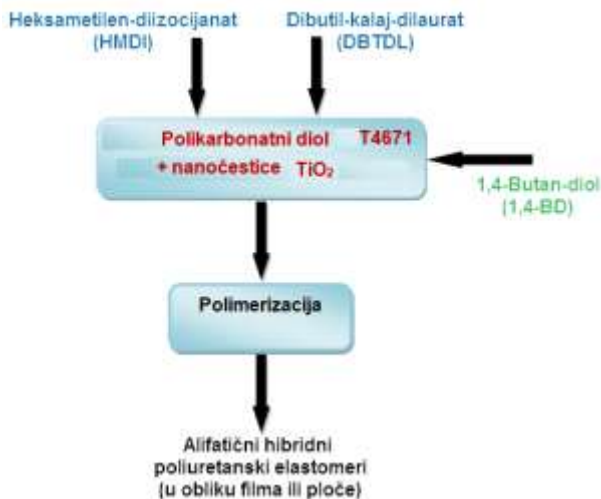
UVOD

Primena nanočestica titan(IV)oksida (TiO₂) sve više postaje predmet istraživanja u inženjerstvu materijala s ciljem njihove primene u raznim područjima, zbog brojnih prednosti, kao što su: netoksičnost i ekološki prihvatljiva priroda ovih nanočestica, atraktivna fizička i hemijska svojstva, kao i zadovoljavajuća otpornost na UV i vremenske uvjete, dobra korozivna otpornost i niski troškovi materijala (Kapica-Kozar, et al., 2016). Nanočestice TiO₂ se kao punila koriste često za antikorozivne premaze i premaze za samočišćenje, u farmaciji, fotokatalizi, za senzore, memorijske medije, fotonaponske ćelije, poluprovodnike, u medicini kao ojačanje za dentalne i ortopedске implantate i druge upotrebe (Song, Zhang, Men, 2008). Nanočestice titan(IV)oksida predstavljaju veoma interesantna punila ne samo zbog sposobnosti fotokatalitičke degradacije supstanci organskog porekla, već i mogućnosti usporavanja procesa starenja polimerne matrice. Iz tih razloga, nanokompoziti na osnovu poliuretana i nanočestica TiO₂, veoma su važni u industriji premaza sa aspekta zaštite životne sredine i regulative vezane za uklanjanje organskih rastvarača (Pavličević, et al., 2019). Utvrđena je zavisnost između toplotnih i mehaničkih karakteristika takvih nanokompozita, od stepena razdvajanja mekih i tvrdih segmenata dobijenih elastomera (Salopek, 2011; Holló et al., 2018). Za primenu TiO₂ nanočestica za ojačanje polimerne matrice je jako bitno da specifična površina čestica TiO₂ bude što veća. Razvijen je veliki broj tehnika za dobijanje koloidnih čestica TiO₂ s ciljem smanjenja dimenzija i povećanja specifične površine čestica TiO₂ (Chen, Mao, 2007).

TiO₂ ima relativno velik modul elastičnosti što omogućava često kombinovanje sa različitim polimerima s ciljem postizanja boljih mehaničkih svojstava nanokompozita. U mnogim radovima je proučavan uticaj različitih udela TiO₂ nanočestica na fizička, toplotna i mehanička svojstva (modul elastičnosti, čvrstoća, izduženje, temperatura staklastog prelaza, toplotna stabilnost) u različitim nanokompozitima (Chen, Wu, Xu, Charpentier, 2017). Utvrđeno je da dolazi do znatnog poboljšanja mehaničkih svojstava, dinamičko-mehaničkih i toplotnih svojstava nanokompozita ojačanih česticama TiO₂ (Zhu et al., 2004). Chen i saradnici su zaključili da nanočestice TiO₂ poboljšavaju mehanička svojstva i toplotnu stabilnost termoplastičnih segmentiranih poliuretana zahvaljujući snažnom efektu adhezije i stabilnijoj umreženoj strukturi (Chen et al. 2018).

MATERIJALI I METODE

Jednostepeni postupak je korišćen za sintezu hibridnih materijala na osnovu polikarbonatnog diola, oznake T4671 i nanočestica TiO₂ (Špírková i sar., 2012). Izocijanatni indeks je bio konstantne vrednosti (heksametilen-diizocijanat je dodat u malom suvišku, $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1,05$). Odgovarajuća masa polaznih komponenti izračunata je na osnovu jednakog broja hidroksilnih grupa iz polikarbonatnog diola i iz produživača lanca ($R = [\text{OH}]_{\text{diol}}/[\text{OH}]_{\text{BD}} = 1$). Različite količine nanočestica TiO₂ (0,5; 2,0 ili 3,0 mas.%) su dispergovane u diolu pomoću magnetne mešalice u trajanju od 2 h, i dodatno, u ultrazvučnom kupatilu još 20 min. Nakon toga, u pripremljenu smešu je dodat katalizator i produživač lanca. Dobijena višekomponentna smeša je izlivena pomoću mikronoža debljine 300 μm na polietilenske ploče, u cilju dobijanja poliuretanskih nanokompozita u obliku filma, i ostavljena u vakuum sušnicu na 90 °C, u vremenu od 24 h, radi ostvarivanja potpune konverzije NCO i OH grupa u uretanske grupe i dodatnog umrežavanja. Šematski redosled dodavanja reakcionih komponenti u toku jednostepenog postupka sinteze alifatičnih hibridnih poliuretanskih materijala prikazan je na slici 1. Uzorci su označeni tako da prikazuju maseni udeo TiO₂ nanopunila (PU-0,0%; PU-0,5%; PU-1,0%; PU-2,0%).



Slika 1. Šematski prikaz jednostepenog postupka sinteze alifatičnih hibridnih poliuretanskih elastomera

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

Relacije napon – izduženje su određene na instrumentu Instron model 6025 (Instron Limited, England), kao i tvrdoća, primenom Zwick 3100 durometra. Brzina zatezanja je bila konstantna i iznosila je 10 mm/min, na sobnoj temperaturi. Za ispitivanje mehaničkih svojstava alifatičnih, hibridnih, poliuretanskih elastomera, korišćene su veslaste epruvete, veličine 25x4x1 mm. Kao

izlazni podaci, dobijene su vrednosti prekidne čvrstoće σ , prekidnog izduženja ε i Jungovog modula elastičnosti E .

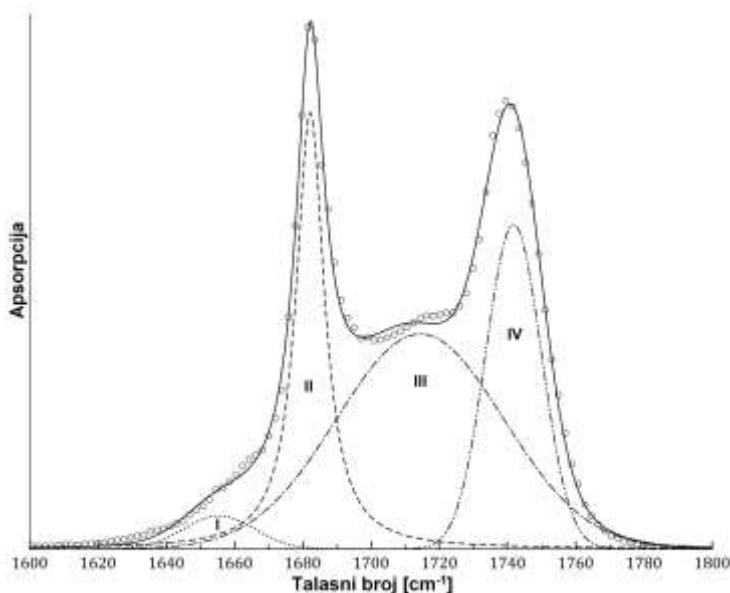
REZULTATI I DISKUSIJA

Podaci dobijeni nakon ispitivanja mehaničkih svojstava alifatičnog poliuretana, kao i uzoraka nanokompozita sa 0,5; 1,0 i 2,0 mas. %, čestica TiO_2 (vrednosti zatezne čvrstoće, maksimalnog izduženja i Jungovog modula elastičnosti) su dati u tabeli 1.

Tabela 1. Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu poliuretana i različitog udela nanočestica TiO_2 .

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

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 1, može se uočiti da najbolja mehanička svojstva ima uzorak nanokompozita sa 2,0 mas. % TiO_2 (prekidna čvrstoća od 49,16 MPa, Jungov modul elastičnosti u iznosu od 65,39 MPa i maksimalno izduženje od 437 %). Najveći pad zatezne čvrstoće zabeležen je za uzorak sa 0,5 mas. % TiO_2 (sa 41,58 MPa, za čisti uzorak, na 33,93 MPa). Za isti uzorak nanokompozita sa 0,5 mas. % TiO_2 (oznake PU-0,5%), Jungov modul elastičnosti i maksimalno izduženje za uzorak imaju slične vrednosti kao i uzorak bez dodatka punila (oznake PU-0,0). Kod uzorka nanokompozita sa 1,0 mas. % nanočestica TiO_2 , vrednosti Jungovog modula elastičnosti, zatezne čvrstoće i maksimalnog izduženja beleže blagi pad (na 47,41 MPa, 37,39 MPa i 337 %, redom) u odnosu na neojačan poliuretanski film, oznake PU-0,0%. Dobijeni rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitog udela nanočestica TiO_2 su u skladu sa dobijenim vrednostima indeksa vodoničnih veza (slika 2, tabela 2).



Slika 2. Dekonvoluisana apsorpciona oblast karbonilne grupe nanokompozita na osnovu poliuretana i 2 mas. % čestica TiO_2 .

Tabela 2. Indeks vodoničnih veza nanokompozita na osnovu alifatičnog poliuretana i različitog udela TiO₂

Oznaka uzorka	Oznaka polikarbonatnog diola	Udeo nanočestica [mas. %]	Indeks vodoničnih veza [%]
PU-0,0%	T4671	0,0	72,4
PU-0,5%	T4671	0,5	75,2
PU-2,0%	T4671	1,0	83,5
PU-3,0%	T4671	2,0	77,4

ZAKLJUČAK

U ovom radu sintetisani su hibridni materijali na osnovu alifatičnih poliuretana i malih količina čestica titan(IV)oksida nanometarskih dimenzija (0,5; 2,0 i 3,0 mas.%). Najbolja mehanička svojstva su utvrđena za hibridni materijal na osnovu poliuretana sa 2,0 mas. % TiO₂ (vrednost prekidne čvrstoće od 49,16 MPa, Jungovog modula elastičnosti od 65,39 MPa i maksimalnog izduženja od 437 %). Najveći pad zatezne čvrstoće je uočen kod poliuretanskog filma sa najmanjim udelom nanočestica TiO₂ (0,5 mas. %). Dobijeni rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava hibridnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana i različitog udela nanočestica TiO₂ su u skladu sa izračunatim vrednostima indeksa vodoničnih veza.

ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (Projekat broj III45022)

LITERATURA

- Chen, C., Wu, W., Xu, W.Z., Charpentier, P.A. (2017). The effect of silica thickness on nano TiO₂ particles for functional polyurethane nanocomposites, *Nanotechnology*, 28, 115709.
- Chen, X., Mao, S.S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chemical reviews*, 107, 2891-2959.
- Holló, B.B., Ristić, I., Budinski-Simendić, J., Cakić, S., Szilágyi, I.M., Szécsényi, K.M. (2018). Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of new metal-containing isocyanate-based polymers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132, 215-224.
- Chen, X., Wang, W., Li, S., Qian, Y., Jiao, C. (2018). Synthesis of TPU/TiO₂ nanocomposites by molten blending method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132, 793-803.
- Kapica-Kozar, J., Pirog, E., Wrobel, R.J., Mozia, S., Kusiak-Nejman, E., Morawski, A.W., Narkiewicz, U., Michalkiewicz, B. (2016). TiO₂/titanate composite nanorod obtained from various alkali solutions as CO₂ sorbents from exhaust gases. *Microporous Mesoporous Mater.*, 231, 117-127.
- Pavličević, J., Špírková, M., Aroguz, A., Jovičić, M., Kojić, D., Govedarica, D., Ikonić, B. (2019). The effect of TiO₂ particles on thermal properties of polycarbonate-based polyurethane nanocomposite films. *J Therm Anal Calorim* 138: 2043. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08750-3>.
- Špírková, M., Poręba, R., Pavličević, J., Kobera, L., Baldrian, J., Pekárek, M. (2012). Aliphatic polycarbonate-based polyurethane elastomers and nanocomposites. I. The influence of hard-segment content and macrodiol-constitution on bottom-up self-assembly, *Journal of Applied*

Polymer Science, 126, 1016-1030.

- Salopek, S. (2011). Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO₂ prevlaka na nehrđajućem čeliku, *Fakultet strojarstva i brodogradnje, Rektorova nagrada, Sveučilište u Zagrebu*.
- Song, H.J., Zhang, Z.Z., Men, X.H. (2008). Tribological behavior of polyurethane-based composite coating reinforced with TiO₂ nanotubes, *European Polymer Journal*, 44, 1012-1022.
- Zhu, M., Xing, Q., He, H., Zhang, Y., Chen, Y., Pötschke, P., Adler, H.J. (2004). Preparation of PA6/nano titanium dioxide (TiO₂) composites and their spinnability, In *Macromolecular Symposia*, WILEY-VCH Verlag, 210, 251-261.

MECHANICAL PROPERTIES HYBRID MATERIALS BASED ON ALIPHATIC POLYURETHANES AND TiO₂ NANOPARTICLES

Jelena Pavličević^{1*}, Dejan Kojić², Milena Špirková³, Mirjana Jovičić¹, Bojana Ikonić¹, Vladan Mičić⁴, Jaroslava Budinski-Simendić¹

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia,
jpavlicevic@uns.ac.rs

²University PIM, Faculty of Engineering, Despota Stefana Lazarevića bb, Banja Luka
Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

³Institute of Macromolecular Chemistry AS CR v.v.i., Heyrovského nám. 2, Prague, Czech Republic

⁴University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Karakaj 34A Zvornik, Republic of Srpska,
Bosnia and Herzegovina

ABSTRACT

In this work were synthesized hybrid materials based on aliphatic polyurethanes and small amounts of titanium dioxide nanoparticles (0.5; 2.0 and 3.0 wt.%). From an environmental point of view, this synthesized hybrid materials are significant engineering materials because the products of their thermal degradation are significantly less toxic compared to the products of thermal degradation of aromatic polyurethanes. The presence of uniformly distributed TiO₂ nanoparticles (polyurethane film containing 2.0 wt.% TiO₂) influenced the additional formation of hydrogen bonds as well as the improvement of the mechanical properties of the obtained polyurethane hybrid materials. The good mechanical properties, together with the corresponding thermal stability characteristics, make it possible to apply the obtained hybrid materials based on aliphatic polyurethanes and TiO₂ nanoparticles as mechanically strong and durable coatings or films in biomedicine or as packaging materials.

Keywords: hybrid materials, aliphatic polyurethanes, TiO₂ nanoparticles, mechanical properties.