

Darko Manjenčić^{1*}, Suzana Cakić², Branka Pilić¹,
Vojislav Aleksić³, Jaroslava Budinski-Simendić¹,
Sanja Rackov¹, Ivan Ristić¹

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

²Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet Leskovac, Leskovac, Srbija,

³Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, R.
Srpska

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:661.1/.6.028(n)

doi: 10.5937/ZasMat1801031M



Zastita Materijala 59 (1)
31 - 38 (2018)

Uticaj dodatka nanopunila na svojstva silikonskih materijala na osnovu različitih prekursora mreža

IZVOD

Pri projektovanju sirovinskog sastava elastomera, veoma je bitno izvršiti takav izbor polaznih prekursora koji će nakon procesa umrežavanja dati materijal za specifične uslove eksploatacije. U toku procesa umrežavanja makromolekula, izborom vrste i količine komponenata dobijaju se materijali željene elastičnosti, mehaničkih i hemijskih karakteristika. Silikoni, odnosno, polisiloksani, su zasigurno jedna od najinteresantnijih klasa elastomernih materijala. Već decenijama imaju veliki značaj kako u akademskom, tako i u industrijskom proučavanju, te su polja, u kojima se pronalazi njihova primena mnogobrojna (elektronika, proizvodi za ličnu negu, strukturno inženjerstvo i tekstil, medicina i sportska oprema i dr.). Silikoni, zbog svojih izvanrednih svojstava, su predodređeni za biomedicinsku primenu jer su bioinertni, transparentni i imaju izuzetnu propustljivost kiseonika. Međutim, ovi materijali se uglavnom odnose na dimetilsiloksane strukturu, koja je poznata po svojoj biokompatibilnosti. Odlična biokompatibilnost je, delom, zbog niske hemijske reaktivnosti, niske površinske energije i hidrofobnosti polidimetilsiloksana. Cilj ovog rada je bio da se odrede karakteristike regularnih mreža kao i da se ustanovi mogućnost umrežavanja linearnih višefunkcionalnih siloksana. Za sintezu su korišćeni vinil-funkcionalizovani siloksani kao i polisiloksani, uz dodatak nanopunila. Umrežavanje sistema na bazi polidimetildisiloksana kao i njihovih blendi izvedeno je na temperature od 80°C u vakumu. Hemijska struktura dobijenih materijala je analizirana FTIR metodom, koja je potvrdila pretpostavljen mehanizam umrežavanja korišćenih silikonskih prekursora. Uticaj nanopunila na mehanička i termička svojstva dobijenih silikona je detaljno izučavan, pri čemu je prisutan jasan trend poboljšanja mehaničkih svojstava silikona sa dodatkom nanopunila. Uticaj nanopunila (silicijum(IV)oksida) na toplotna svojstva silikona je potvrđen na osnovu DSC rezultata. Iz ove grupe linearnih organofunkcionalnih siloksana, u poslednje vreme, difunkcionalni α , ω – organofunkcionalni siloksani su sve više u centru pažnje nauke i ekonomije, kao reaktivni reagensi za sintezu organskih polimera. Tri kooperativna uticaja, unutrašnja fleksibilnost, karakteristike lateralnog pakovanja individualnih makromolekula i prisustvo intermolekulskih privlačenja, predstavljaju veoma osetljiv sistem faktora koji se moraju posmatrati ukoliko se žele dobiti definisana svojstva. Na osnovu ovoga hemijskim dizajniranjem podešavana je struktura mreža i vremenski praćen stepen kritične konverzije umrežavajućih materijala.

Ključne reči: nanokompoziti, elastomeri, silikon, silicijum(IV)oksid.

1. UVOD

Sušтина procesa umrežavanja je hemijska reakcija između makromolekula, koji u prisustvu izabranih ubrzivača, aktivatora, punila, omekšivača i drugih dodataka formiraju mrežu. Umrežavanje makromolekula predstavlja topološki kritični fenomen kada od ansambla linearnih lanaca nastaje trodimenzionalna mreža makromolekula.

*Autor za korespondenciju: Darko Manjenčić

e-mail: manjend@gmail.com

Rad primljen: 30.07. 2017.

Rad korigovan: 20. 09. 2017.

Rad prihvaćen: 06. 10. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Umreženi polimerni materijali imaju značajnu ulogu u mnogim industrijama: građevinska industrija, industrija premaznih sredstava, smola, avio industriji, biomedicini, farmaciji itd.

Veze koje ostvaruju umreženje mogu biti hemijske (kovalentne) ili fizičke (prepletaji ili kristaliti) i one obezbeđuju karakterističnu strukturu i fizički integritet mreže. Polimerne mreže se mogu prikazati kao prostorne strukture u kojima je veći broj polimernih lanaca međusobno povezan kovalentnim vezama ili mostovima sastavljenim od više kovalentnih veza i mogu se klasifikovati na razne načine: prema pravilnosti građe, prema mogućnosti rasta, po dimenzionalnosti itd. Mreže mogu biti dvodimenzionalne (slojevite, tj. listaste) i trodimenzionalne, regularne ili neregularne, homogene i ne-

homogene itd. U delimično regularne mreže spadaju tzv. makroporozne mreže u kojima polimerna supstanca nije statički raspoređena po zapremini materijala, već one imaju pore kroz koje lako ulaze rastvarači i rastvori. Regularno razgranate mreže izgrađene su od strukturno ekvivalentnih jedinica. Fizička svojstva elastomernih mreža direktno zavise od gustine hemijskih veza mreže odnosno od stepena umreženosti materijala.

Silikonski materijali su dostupni u mnogim fizičkim oblicima: od isparljivih do tečnosti velike molekulske mase, mogu biti viskoelastična jedinjenja i umreženi elastomeri. Međutim, ovi materijali se uglavnom odnose na istu dimetilsiloksan strukturu, koja je poznata po svojoj biokompatibilnosti. Odlučna biokompatibilnost je, delom, zbog niske hemijske reaktivnosti, niske površinske energije i hidrofobnosti polidimetilsiloksana [1]. Oni imaju polu-organsku molekulsku strukturu, u kojoj neorganska osnova, nalik na silicijum-dioksid, nosi pravilan raspored visećih metil grupa. U osnovnom lancu imaju siloksanu vezu, koja nastaje povezivanjem atoma silicijuma sa atomima kiseonika, kao što je to prikazano na slici 1. Homolitičko cepanje nije svojstveno polisiloksanima, jer njih karakteriše visoka energija veze (oko 106 kcal / mol) i polarnost.



Slika 1. Struktura linearnih poliorganosiloksana

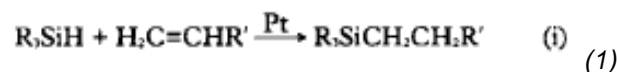
Figure 1. Structure of linear poly(organosiloxane)

Energija veze Si-O (~106 kcal) je više od 20 kcal veća od C-C veza (83 kcal) i C-O veza (85 kcal) [2]. Zbog toga, termička energija potrebna za razbijanje polisiloksanse osnove, pod neutralnim pH uslovima, je mnogo veća nego kod većine ostalih polimernih materijala. Ova visoka jačina veze je posledica tipa veze koja se javlja između silicijuma i kiseonika [3]. Siloksanse grupe čine glavni niz, koji se sastoji od atoma silicijuma i kiseonika, dok se organske grupe (koja sadrže atome ugljenika) povezuju bočnim granama, pa tako poliorganosiloksani predstavljaju kombinaciju organskih i neorganskih supstanci.

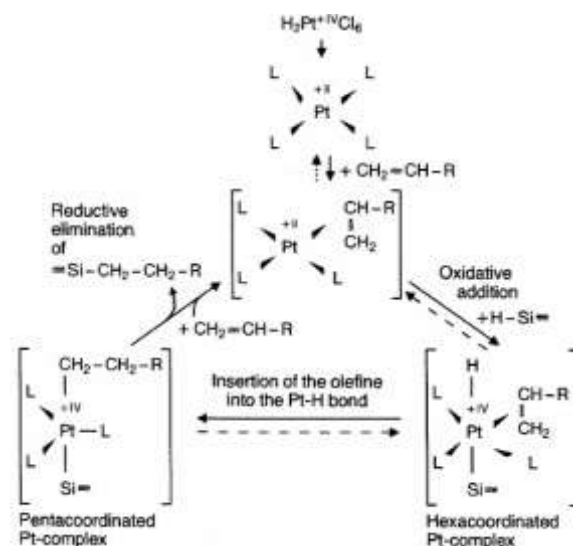
Metil grupe, kao bočne grupe, štite polarnu siloksan osnovu i formiraju hidrofobni plašt sa veoma niskom međumolekularnom interakcijom. Metilne grupe duž lanca mogu biti supstituisane mnogim drugim grupama (npr., fenil, vinil ili trifluoropropil). Simultana prisutnost „organskih” grupa pričvršćenih na „neorganske” osnove daje silikonima kombinaciju jedinstvenih svojstava i omogućuje njihovo korišćenje u područjima kao što su različite na-

mene u avio industriji (niske i visoke temperaturne performanse), u elektronici (električna izolacija) [4], zdravstvu (izvršna biokompatibilnost) ili u građevinskoj industriji (otpornost na vremenske uticaje) [5, 6]. Takođe, metil grupe mogu biti zamenjene nekim drugim organskim grupama ili atomima (npr. vodonik, fluor, hidroksil, vinil, etilen oksid, metoksi), u slučaju kada se traže određene hemijske i fizičke osobine, kao što su lepljenje na određenu podlogu, viša ili niža polarnost, bolja termostabilnost, povećana hidrofilitnost, kompatibilnost sa drugim organskim materijalima ili ciljana reaktivnost. Ovakva sposobnost delovanja polidimetilsiloksana je ključna za transformaciju tečnosti ili veoma tečnih materija u termoplastične ili termoreaktivne materijale, koji su zastupljeni u elastomernim silikonskim premazima [7-9].

Industrija silikona intenzivno koristi reakcije katalizovane platinom gde silicijum-vodonik (Si-H) veza se dodaje nezasićenoj ugljenik-ugljenik dvostrukoj vezi (C = C) jednog olefin jedinjenja, jednačina 1, što dovodi do formiranja silicijum-ugljenik (Si-C) veze [10-16].



Reakcija se može koristiti za sintezu monomera silana, ali i za dobijanje polimera, polisiloksana, sa ugljovodoničnim funkcionalnim grupama. Korišćenje katalizatora sa prelaznim metalom, to su uglavnom jedinjenja platine ili rodijuma, je danas postala uobičajno u hemiji silikona. Većina autora, koji su proučavali katalizatore sa prelaznim metalom, počinju sa mehanizmom koordinacije.



Slika 2. Reakcioni mehanizam umrežavanja silikona

Figure 2. Silicone curing reaction mechanism

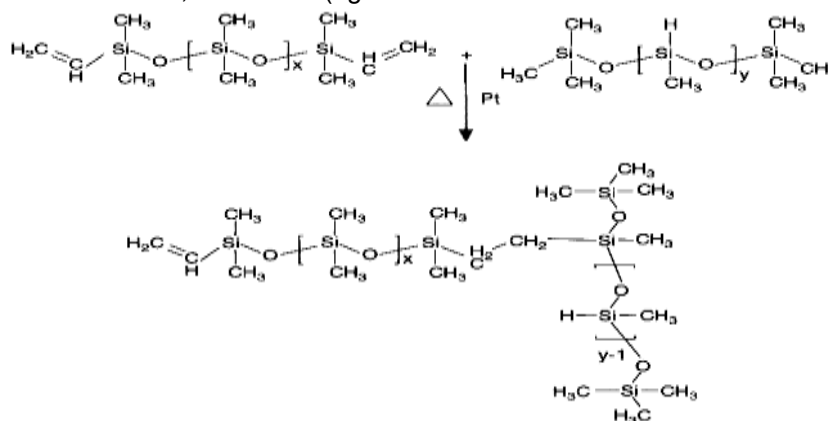
Chalk i Harrod [17-21] su formulisali sledeći mehanizam sa kompleksima oligomera aktivne

platine u vinilsiloksanu: proces počinje sa redukcijom platine na nivou oksidacije od Pt^{+4} , do platine Pt^{+2} . Platina se onda koordinira sa olefinom, čime se formira pravi katalizator. Na trećem koraku, $\equiv Si-H$ se oksidacijom dodaje katalizatoru. U četvrtom koraku, π -vezan olefin se ubacuje u jedinjenje platine i vodonika, i tako se formira σ -kompleks. Chalk i Harrod smatraju da je ovo presudan korak. Poslednji korak je redukciona eliminacija krajnjeg proizvoda slika 2.

U isto vreme, katalizator se obnavlja kada mu se doda olefin, i reakcioni ciklus može da krene ponovo. Samo nekoliko ppm katalizatora je potrebno za ove reakcije. Nekoliko organofunkcionalnih siloksana su dobijeni katalizom prelaznog metala [22-24]. Tako na primer, ako se krene sa vinilnim monomerom i reaguju dvostruke veze u reakciji sa slobodnim radikalima, dobiće se (uglav-

nom) linearni lanac. Ukoliko se doda divinil derivat u reakcionu smešu, $CH_2=CH-R_2-CH=CH_2$, dve dvostruke veze će učestvovati u izgradnji dva odvojena lanca i $-R_2-$ će postati most za umrežavanje u strukturi [25]. Reakcija adicije u silikonskim adhezivima i premazima nudi mnoge prednosti obrade. Reakcija adicije katalizovana platinom predstavlja poseban metod za uvođenje funkcionalne grupe u polimerima ili smolama, i može se odvijati na relativno niskim temperaturama (čak i na sobnoj temperaturi), i ne proizvodi nijedan nusproizvod.

Prema tome, reakcija adicije u silikonskim premazima može biti energetski efikasnija nego slobodno radikalske reakcije. Ovi reaktivni silikonski polimeri nastaju u reakciji silicijum vodonika (SiH) i veze silicijum vinil (Si-Vi), gde je platina katalizator, koji formiraju mrežu kako je ilustrovano na slici 3.



Slika 3. Formiranje mreže silikonskog polimera u prisustvu Pt katalizatora, reakcijama adicije

Figure 3. Addition reaction of silicone network formation in the presence of Pt catalyst

Brojni parametri se razmatraju kod reakcije adicije u silikonskim premazima, kao što su struktura reaktivnog silikonskog polimera (vrsta i broj funkcionalnih alkenil grupa po molekulu i molekulskoj masi), vrsta i struktura siloksan umreživača, vrsta, funkcionalnost i struktura siloksan smole. Pošto su funkcionalni silikonski polimeri sve dostupniji, omogućeno je da se razvijaju reakcije adicije u silikonskim premazima. Reakcija adicije u smesi silikonskog premaza bi mogla dalje da uključi reaktivne razblaživače i aditive koji ciljaju na pojedine zahteve a to su smanjenje koeficijenta toplotnog širenja, povećanje čvrstoće, ili poboljšanje visoko temperaturnih svojstava [26,27]. Postojeće metode za sintezu ne omogućavaju potpunu kontrolu unutrašnje strukture nastale mreže kod elastomernih materijala. Situacija je još složenija kod dobijanja elastomernih nanokompozitnih materijala. Elastomerni nanokompoziti su ojačani umreženi materijali koji imaju niske vrednosti modula elastičnosti i poseduju svojstvo velikih povratnih deformacija na njihovoj temperaturi primene. Veliki tehnološki napredak i sve veći zahtevi savremenog

čovečanstva otvaraju put razvitku velikog broja novih funkcionalnih materijala. Naučnici su već potvrdili da mešavine različitih organskih i neorganskih materijala mogu da se odlikuju superiornijim svojstvima u poređenju sa materijalima iz kojih su dobijeni. Jedan od neophodnih uslova je dobra homogenost neorganske faze u polimernoj matrici. Postalo je jasno da smanjenje veličine neorganske faze dovodi do homogenog dispergovanja što omogućava dalje manipulisanje sa svojstvima krajnjeg materijala na mikro i nano skali. Ovakvi materijali mogu pokazivati *hibridna* svojstva koja su daleko bolja od svojstava materijala iz kojih su dobijeni. Razvoj postupaka sinteze hibridnih materijala je svakako izazov za naučnike i postaje predmet izučavanja industrijske i akademske javnosti. Istraživanje na hibridnim materijalima s polimernom matricom počelo je 1985. godine radom Wen I Wilkesove grupe [28-33] na modifikaciji poli(dimetilsiloksana) (PDMS), $(-Si(CH_3)_2O-)_n$, jer se pretpostavilo da će sličnost građe njegovog glavnog Si-O-Si lanca sa SiO_2 gelom olakšati povezivanje dveju faza. Time se postiglo uporedno punjenje i „vulka-

nizacija", tj. umreživanje tog elastomera, uz znatno poboljšanje mehaničkih svojstava. Nakon ovog otkrića istraživanja su se proširila praktično na sve vrste polimera, od elastomera preko termoplastičnih do termoumrežavajućih polimera, s celom lepezom neorganskih modifikatora.

U ovom radu proučavan je uticaj strukture silikonskih materijala i dodatak nano punila na mehanička i toplotna svojstva silikonskih elastomera. U tu svrhu sintetisane su polimerne mreže sa prekursorima vinil i *hidrogen* silikona koji su dobijeni direktnom sintezom. Za dobijanje nanokompozita korišćena su punila silicijum(IV)oksida sa ciljem da se ostvari interakcija između punila i polimera na supramolekularnom nivou.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Materijali

Vinil polidimetildisiloksan (HANSA SFA 42500, proizvođač CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem vinila 0,19 mmol/g, Mw 34 500 g/mol, viskozitet po Brukfildu na 20°C 500 mPas. Metil hidrogen-polisiloksan (HANSA SFA 11230, proizvođač CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem vodonika 2,3 mmol/g, Mw 19 800 g/mol, viskozitet po Brookfieldu na 25°C 210 mPas. Silikonska smola (ALPA-RETARD proizvođač CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem 20% aktivne komponente, Mw 5640 g/mol tipa $Me_nSiH_mO_y$, viskozitet na 25°C 75 mPas. Kompleks platine u polidimetilsiloksanu koji sadrže vinil grupe (ALPA-KAT proizvođač CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem vinila 0,5 mmol/g, Brookfield viskozitet na 20°C 800 mPas. Silicijum (IV)oksid specifične površine 130 m²/g i prosečne veličine primarnih čestica 16 nm (Aerosil R 972, proizvođač Degussa).

2.2. Priprema uzoraka i smeša za umrežavanje

Uzorci silikonskih elastomera su pripremljeni konvencionalnim postupkom. Maseni odnos vodonikom funkcionalizovanih i vinilnih silikona je u svim uzorcima bio 1:1, a sinteze su izvođene uz dodatak 0,2 mas% katalizatora i 0,4 mas% inhibitora. Najpre su sve komponente mešane na sobnoj temperaturi na magnetnoj mešalici u trajanju od 1 sata pri brzini od 100 o/min, zatim su uzorci izliveni u kalupe i umrežavani na 80 °C. Kako bi se ispitao uticaj dodatka nanopunila na svojstva silikonskih elastomernih materijala sintetisani su dve serije nanokompoziti sa dodatkom 1, 2, 4, 5, 7, 10, 15 i 20 mas% nano SiO₂. Nanokompoziti su sintetisani tako što su nanočestice dodavane odmah u reakcionu smešu i mešane zajedno sa svim komponentama 1 sat a pre izlivanja u kalup reakciona smeša je tretirana u ultrazvučnom kupatilu 15 minuta. Neophodno je kreirati materijale u kojima će čestice biti pravilno dispergovane, u kojima će se smanjiti uticaj međumolekulskih sila i zadržati određena struktura materijala tokom određenog perioda

neophodnog za ugradnju čestica u materijal, s ciljem da se izgradi materijal čije će osobine biti poboljšane prisustvom nanočestica [34].

2.3. Metode karakterizacije silikonskih materijala

Mehanička svojstva, prekidna jačina i prekidno istežanje, su određena na osnovu standarda SRPS G. S2. 612, primenom univerzalne mašine INSTRON model 1122 (Engleska) sa brzinom od 50 cm/min. Tvrdća je određivana primenom standarda ASTM D2240 pomoću durometra model 306L tip A.

Uzorci silikona su snimljeni na FTIR spektrofotometru Thermo-Nicolet Nexus 670. Za snimanje je korišćen dodatak za oslabljenu totalnu refleksiju (ATR) sa jednom refleksijom na kristalu germanijuma. Za svaki uzorak korišćen je isti pritisak radi obezbeđivanja iste dubine penteracije zraka. Svaki uzorak je snimljen sa 100 skenova pri rezoluciji od 4 cm⁻¹. Kao detektor korišćen je deuterisani triglicin sulfid DTGS. Za obradu spektara korišćen je softver Thermo-Nicolet Omnic 6.0.

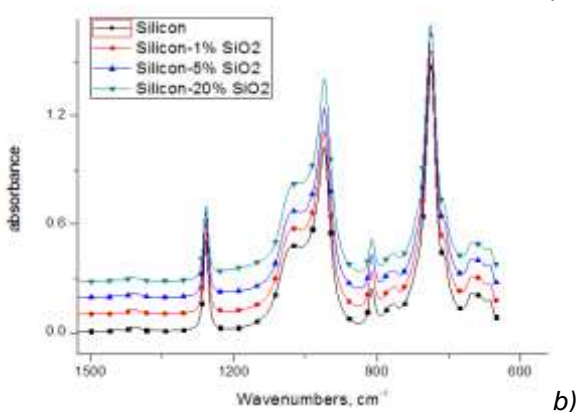
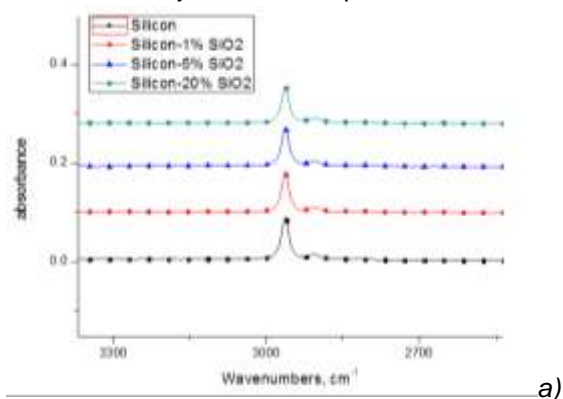
Toplotna svojstva silikonskih elastomera su analizirana na DSC Q20 uređaju, TA Instruments. Korišćene su hermetički zatvorene aluminijumske posudice sa 3-5 mg uzorka. Najpre su uzorci zagrevani od 35°C do 180°C u dinamičkom režimu pri brzini zagrevanja 10°C min⁻¹, zatim ohlađeni do -90 °C pri brzini od 10°C min⁻¹, i onda je vršeno zagrevanje do 200°C, brzinom 10°C min⁻¹. Prazne posudice su korišćene kao referentni uzorak. Kalibracija uređaja je izvršena pomoću indijuma.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Fizička svojstva elastomernih materijala direktno zavise od koncentracije elastično aktivnih lanaca mreže, od broja i vrste čvorova, koji pak na određeni način zavise od sastava primenjenog sistema za umrežavanje. Velika površina čestica aktivnog nanopunila obezbeđuje više kontaktnih područja između polimerne matrice i punila; otuda bolje prijanjanje i vezivanje između čestice punila i lanaca polimera, što dovodi do pozitivnog efekta ojačanja. Povećanjem udela nanopunila rastu mehanička svojstva. Uporedo sa razvojem, proizvodnjom i primenom specifičnih tipova ojačavajućih punila, čađi i silicijum dioksida, nastao je i veći broj teoretskih koncepata koji razjašnjavaju suštinu nelinearne viskoelastičnosti ojačanih elastomera. Ponašanje punjenih elastomera zavisi prvenstveno od molekulskih specifičnih interakcija na granici punila i polimera. Razvoj elastomernih materijala zasniva se na istraživanjima za poboljšanje nekih svojstava za određenu primenu. Svojstva elastomernih nanokompozita zavise od molekulskih događaja na granici između punioca i ansambala makromolekula kao prekursora mreža. Konstituciona kompleksnost se odnosi na egzotičnu prirodu samog nepunjenog elastomera, sofi-

sticirane funkcionalnosti aktivnih punilaca i samog načina vođenja procesa umešavanja i umrežavanja. U skladu sa razumevanjem mehanizma ojačanja tj. omekšavanja pri naponu (eng. stress softening) pri malim dinamičkim deformacijama (Payne efekat) utiče na disipaciju energije unutar proizvoda. Redukovanje i poboljšanje strukture elastomernog materijala može se postići korišćenjem novih silicijum dioksidnih punila. Napori u istraživanjima rezultuju dobijanjem silicijum dioksida koji se odlikuje specifičnom morfologijom i koji omogućava uniformnije strukture umreženog materijala na molekulskom nivou.

Rezultati FTIR analize molekulske strukture su prikazani na slici 4. i tabeli 1. jasno se uočavaju karakteristični pikovi silikonskih materijala koji potiču od funkcionalnih grupa Si-CH₃, Si-O-Si, Si-C. Odsustvo pikova na talasnim dužinama većim od 3000 cm⁻¹ pokazuje kvantitativno reagovanje C=C veza u vinilnim silikonima, što potvrđuje da je odabrani odnos reakcionih komponenti optimalan. Na slici 4. se takođe može da ne postoji hemijska interakcija nanopunila sa polimernom matricom, već dolazi do fizičkih interakcija, koje su rezultat istovetnosti hemijske strukture punila i matrice.



Slika 4. FTIR spektri silikonskih elastomera i njihovih kompozita

Figure 4. FTIR spectra of silicone elastomers and its composites

Tabela 1. Prikaz karakterističnih traka u FTIR spektru uzoraka silikonskih elastomera

Table 1. Characteristic FTIR bands in spectrum of silicone elastomers

Talasna dužina, cm ⁻¹	Funkcionalna grupa
3000 - 2800 cm ⁻¹	CH ₃ i CH ₂ grupa
1450 cm ⁻¹	Asimetrično istezanje CH ₃
~1420 cm ⁻¹	CH ₂ savijanje
~1260 cm ⁻¹	Si-CH ₃
~1250 cm ⁻¹	(CH ₃) ₃ - Si
1130 - 1000 cm ⁻¹	Si-O-Si
1000 cm ⁻¹	Si-O
790 cm ⁻¹	Si-C i CH ₃ uvijanje

Merenja zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja su urađena u skladu sa specifikacijama SRPS G. S2. 612 standarda. Ovo uključuje ispitivanje uzorka u obliku standardnih epruveta i pet uzoraka se meri za svaku datu tačku. Ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka pokazala su zavisnost mehaničkih svojstava od udela punila, sa povećanjem količine punila povećava se zatezna čvrstoća, tabela 2. Ova ponašanja mogu se objasniti na osnovu povećanja međumolekulske interakcije, efikasnijeg umrežavanja sa većim sadržajem punila.

Zatezna čvrstoća i istezanje pri kidanju su izračunati na osnovu sledećih jednačina:

$$\sigma_m = F_m / A_0$$

$$\varepsilon, \% = (\Delta l / l_0) \times 100\%$$

gde je: F_m - sila izmerena kod kidanja (kN); A₀ - površina poprečnog preseka (mm²); Δl - promena dužine (mm); l₀ - početna dužina uzorka pre istezanja (mm).

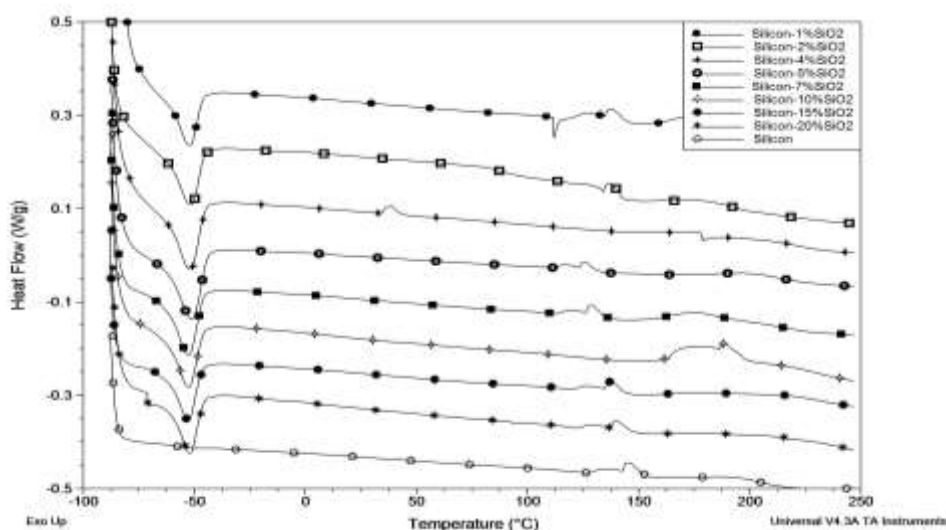
Tabela 2. Mehanička svojstva silikonskih elastomera i njihovih nanokompozita

Table 2. Mechanical properties of silicone elastomers and its composites

Naziv uzorka	Zatezna čvrstoća MPa	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Šor A)
Silicon	1.5	26	60
Silicon-1%SiO ₂	1.56	32	50
Silicon-2%SiO ₂	1.9	34	65
Silicon-4%SiO ₂	2	25	25
Silicon-5%SiO ₂	2.5	32	56
Silicon-7%SiO ₂	3.5	38	57
Silicon-10%SiO ₂	3.7	38	65
Silicon-15%SiO ₂	7	46	70
Silicon-20%SiO ₂	9	43	73

Iz tabele 2 jasno se može zaključiti da dodatak nano silicijum(IV)oksida dovodi do povećanja zatezne čvrstine uzoraka, pri čemu je povećanje značajnije sa većim udelima punila, uzorci sa 15 i 20 mas% punila. Prekidno izduženje takođe raste sa dodatkom punila, osim kod uzorka sa 4 mas% SiO₂, tako da punila pored povećanja čvrstine povećavaju i elastičnost silikonskih materijala. Ovo je očekivano s obzirom na hemijski sastav punila i matrice, tako da je pokazano da su punila silicijum dioksida veoma dobra za podešavanje svojstava silikonskih elastomera.

Uticaj silicijum(IV)oksida na toplotna svojstva silikonskih materijala je prikazan na slici 5. DSC termogrami ukazuju da sa dodatkom punioca u polimernu matricu dolazi do separacije faza i pojave topljenja mekih segmenata na temperaturama oko -50°C. Ovo se može pripisati smanjenoj pokretljivosti polimernih lanaca, zbog prisustva punioca i međusobne interakcije, što potvrđuje pretpostavku o homogenoj disperziji punila u polimernu matricu i dobroj kompatibilnosti.



Slika 5. DSC termogrami silikonskog elastomera i njegovih kompozita

Figure 5. DSC thermograms of silicone elastomers and its composites

4. ZAKLJUČAK

Silikoni, odnosno, polisiloksani, su zasigurno jedna od najinteresantnijih klasa polimera. Silikoni se izdvajaju od svih ostalih polimera po nizu jedinstvenih osobina. Pokazuju izuzetno veliku dinamičnost i ravnotežnu fleksibilnost, što dovodi do izvanrednih površinskih osobina i najniže temperature staklastog prelaza od svih polimera. Sama činjenica da silikoni zadržavaju svoju fleksibilnost u velikom temperaturnom rasponu daje mu posebnu prednost, pogotovo kada su u pitanju niskotemperaturne primene. Takođe su izvanredno stabilni na visokim temperaturama, kao i prilikom oksidacije i redukcije. Ipak, zbog same činjenice da su silikoni toliko različiti i jedinstveni po svojim karakteristikama, proučavanje njihovih osobina i, još bitnije, molekularnih uzroka istih, još uvek nije okončano. U ovom radu je prikazan uticaj nanočestica na svojstva elastomernih materijala na osnovu različitih prekursora mreža. Ustanovljeno je da dodavanje silicijum(IV)oksid dovodi do povećanja tvrdoće i zatezne čvrstoće. Jasno se može

zaključiti da dodatak nano silicijum(IV)oksida dovodi do povećanja zatezne čvrstine uzoraka, pri čemu je povećanje značajnije sa većim udelima punila, uzorci sa 15 i 20 mas% punila. Prekidno izduženje takođe raste sa dodatkom punila, osim kod uzorka sa 4 mas% SiO₂, tako da punila pored povećanja čvrstine povećavaju i elastičnost silikonskih materijala.

Poboljšanje mehaničkih svojstava je rezultat povećanja gustine umreženja za prekursora mreža (Vi-PDMS), i pokazano je da su punila silicijum dioksida veoma dobra za podešavanje svojstava silikonskih elastomera. FTIR spektroskopija je potvrdila pretpostavljenu strukturu polisiloksana i dobijenih silikonskih elastomernih nanokompozita. DSC termogrami ukazuju da sa dodatkom punioca u polimernu matricu dolazi do separacije faza i pojave topljenja mekih segmenata na temperaturama oko -50°C, što pokazuje da se ovi umreženi silikonski materijali mogu koristiti u različitim područjima.

Zahvalnica

Autori žele da iskažu zahvalnost Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije, Projekat br. III 45022 na finasijskoj pomoći u realizaciji ovog rada.

LITERATURA

- [1] M.J.Owen (1981) Why silicones behave funny, CHEMTECH, 11, 288.
- [2] C.Eaborn (1960) Organosilicon Compounds, Butterworths Scientific Publications, London.
- [3] A.J.Barry, H.N.Beck (1962) In Inorganic Polymer, edited by F. G. A. Stone and W. A. G. Graham. Academic Press, New York.
- [4] G.Koerner, M.Schulze, J.Weis (1991) Silicones: chemistry and technology, book, Vulkan-Verlag, Essen, Germany.
- [5] F.W.G.Fearon (1986) High performance polymers, edit. R. Seymour and G. Kirschenbaum, Elsevier.
- [6] E.G.Rochow (1987) Silicon and silicones, Springer-Verlag.
- [7] An.Rumeau, Xa.Thomas (1998) Silicone skin adhesive seminar, Dow Corning Corp., Healthcare Industries, Internal presentation.
- [8] Dow Corning® Wound Management Silicones and Beyond, Dow Corning Corp., Healthcare Industries, Product Information Form No. 52-1042-01.
- [9] Dow Corning® Solutions for Scar Care, Dow Corning Corp., Healthcare Industries, Product Information Form No. 52-1049-01.
- [10] B.Marciniac, J.Gulinski, W.Urbaniak, Z.W. Kornetka (1992) Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, B.Marciniac (ed) Pergamon Press, Oxford, p. 754.
- [11] V.B.Pukhnavich, E.Lukevics, L.I.Kopylova, M.G. Voronkov (1992) Perspectives of Hydrosilylation, Institute of Organic Synthesis, Riga, Latvia.
- [12] I.Ojima (1989) The Chemistry of Organic Silicon Compounds, eds. S. Patai and Z. Rappaport, Wiley Interscience, New York, Chapter 25, vol. 2, p.1479-1526.
- [13] D.A.Armitage (1982) Comprehensive Organometallic Chemistry, eds. G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W.Abel, Pergamon, Oxford, vol. 2, p. 117-120.
- [14] J.L.Speier (1979) Advances in Organometallic Chemistry, eds. F. G. A. Stone and R. West, Academic Press, New York, Vol. 17, p.407 - 447.
- [15] E.Lukevics, Z.V.Belyakova, M.G.Pomeransteva, M. G.Voronkov (1977) Hydrosilylation. Recent achievements, J. Organomet. Chem. Libr., 5, 1-9.
- [16] C.Eaborn, R.W.Bott (1968) The Bond to Carbon, ed. A. G. MacDiarmid, Marcel Dekker, New York.
- [17] J.F.Harrold, A.J.Chalk (1966) Isomerization of Deuterio Olefins by Group VIII Metal Complexes, J. Am. Chem. Soc., 88 (15), 3491-3497.
- [18] J.F.Harrold, A.J.Chalk (1964) Double Bond Migration in n-Olefins, Catalyzed by Group VIII Metal Complexes, J. Am. Chem. Soc., 86, 1776-1784.
- [19] A.J.Chalk, J.F.Harrold (1965) The Mechanism of the Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes, J. Am. Chem. Soc., 87, 16-27.
- [20] A.J.Chalk (1970) The hydrosilylation of olefins catalyzed by some rhodium and cobalt complexes, J. Organomet. Chem, 21,207-215.
- [21] J.F.Harrold, A.J.Chalk (1977) Organic Synthesis via Metal Carbonyls, (I. Wender and P. Pino, Eds.), vol. 2, Wiley-Interscience, New York, p.673.
- [22] W.Noll (1968) Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim.
- [23] Wacker (1988) Silicone – Sand, der sich nützlich macht. 40jährige Wacker Jubiläumsschrift.
- [24] V.H.Kuckertz, J.H.Makrom (1966) Siloxane modified polypyromellitimides, Chemie, 98, 101-110.
- [25] Y.Okumura, K.Ito (2001) The polyrotaxane gel: a topological gel by figure-of-eight cross-links, Adv Mater., 13, 485-492.
- [26] N.Kanar (2006) Silicone PSAs: Trends in the east and west. In: Proceedings of 29th Pressure Sensitive Tape Council Technical Seminar, Las Vegas, Nevada.
- [27] A.Nakamura (2004) Silicone-based pressure-sensitive adhesive and adhesive tape, PCT Patents WO2004111151 A3; and Nakamura, A. 2006. WO2006003853 A3.
- [28] J.Y.Wen, G.L.Wilkes (1996) Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach., Chem. Mater., 8, 1667-1681.
- [29] R.C.Allen, G.L.Wilkes, I.Yilgor, D.Wu, J.E.McGrath (1986) The Synthesis and Characterization of Poly(Dimethylsiloxane) Based Liquid Crystals J. Makromol. Chem., 187, 2909-2917.
- [30] I.Yilgor, J.S.Riffle, G.L.Wilkes, J.E.McGrath (1982) Siloxane-Urea Segmented Copolymers: I. Synthesis and Characterization of Model Polymers from MDI and α,ω -Bis(Aminopropyl) Polydimethylsiloxane Polymer Bulletin, 8, 535 - 543.
- [31] A.Underhill, A.Charlton, S.Wilkes, I.Butler, A.Kobayashi, H.Kobayashi (1995) Developments in the chemistry of sulphur-donor ligands, Synthetic Metals, 70, 1101-1110.
- [32] J.W.Wescott, T.H.Yoon, D.Rodrigues, L.A.Kiefer, G.L.Wilkes, J.E. McGrath (1994) Synthesis and Characterization of Triphenylphosphine oxide-containing Poly(arylimine)-poly(dimethylsiloxane) Randomly Segmented Copolymers, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A 31(8), 1071-1085.
- [33] J.L. Noell, G.L.Wilkes, D.K.Mohanty, J.E.McGrath (1990) The preparation and characterization of new polyether ketone-tetraethylorthosilicate hybrid glasses by the sol-gel method, Journal of Applied Polymer Science, 40(7-8), 1177-1194.
- [34] R.Shenar, T.B. Norsten, V.M. Rottelo, (2009) Polymer mediated nanoparticle assembly; Advanced Materials, 17, 657-669.

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF NANOFILLER ON THE PROPERTIES OF BIOCOMPATIBLE SILICONE BASED ON DIFFERENT NETWORK PRECURSORS

The choice of starting network precursors for elastomeric material preparation is highly important in order to obtain materials for specific application. During the cross linking of macromolecules, with the choice of type and quantity of the components, it is possible to fine tuning material flexibility, mechanical and chemical characteristics. Silicones, more precisely polysiloxanes, are for sure one of most interested class of elastomeric materials. For decades silicones are under huge interest of academeical and industrial researches so the fields of their potentially usages are broad (electronics, personal care products, structural engineering and textiles, medicine, sports equipment...). Silicones, because of their extraordinary properties are predestined for biomedical purposes because they are bioinert, transparent and they have excellent oxygen permeability. Great biocompatibility is partly because of its low chemical reactivity, low surface energy and hydrophobicity of polydimethylsiloxane. The purpose of this work was to determine branched structures and characteristics of nanocomposite organofunctionals siloxanes. For synthesis were used vinyl-functionalized siloxanes and also polysiloxanes with adding of nanofillers. Cross linking of materials based on polydimethylsiloxanes and this compound was performed on 80°C in vacuum. The chemical structure of the obtained materials was confirmed on the basis of the FTIR analysis, which confirmed the assumed mechanism of crosslinking of used silicone precursors. The influence of nanofillers on the mechanical and thermal properties of the obtained silicon is studied in detail, wherein was present a clear trend of improvement of mechanical properties of the silicone with the addition of nanofillers. Influence of nanofillers on the thermal properties of the silicone is confirmed based on DSC results. From this group of linear organic functional siloxanes, difunctional α and ω – siloxanes are more in focus of science and economy in recent times, as they are reactive agents for synthesis of organic polymers. Three cooperative influences are their inner flexibility, characteristic of lateral packing of individual macromolecules and presence of intermolecular attraction represent sensitive system of factors which have to be observed in order to acquire defined properties.

Keywords: nanocomposites, elastomers, silicones, silica.

Scientific paper

Paper received: 30. 07. 2017.

Paper corrected: 20. 09. 2017.

Paper accepted: 06. 10. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal