

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Milica R. Balaban

**SINTEZA, STRUKTURA
I SVOJSTVA SEGMENTIRANIH
POLI(URETAN-UREA-SILOKSANA)**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Milica R. Balaban

**THE SYNTHESIS, STRUCTURE AND
PROPERTIES OF SEGMENTED
POLY(URETHANE-UREA-SILOXANE)S**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentori:

dr Vesna Antić, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

dr Goran Roglić, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

Članovi komisije:

dr Jasna Đonlagić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Branimir Jovančićević, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

Datum odbrane: _____

Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu i u Sektoru za polimerne materijale, Centra za hemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju.

Ovom prilikom posebno se zahvaljujem prof. dr Jasni Donlagić na velikoj pomoći i prijateljskoj podršci koje mi je pružala pri izradi disertacije. Tokom proteklih godina, prof. dr Jasna Donlagić je, kao naučni i pedagoški uzor, imala najveći uticaj na moje profesionalno usavršavanje.

Takođe se posebno zahvaljujem prof. dr Vesni Antić na nesebičnoj pomoći i savetima koje mi je pružala pri izradi i pisanju disertacije i na godinama iskrenog prijateljstva i uspešne saradnje.

Zahvaljujem se prof. dr Branimiru Jovančićeviću i prof. dr Goranu Rogliču na interesovanju i korisnim savetima.

Zahvaljujem se kolegama iz Sektora za polimerne materijale IHTM-a, a posebno dr Mariji Pergal i Srđanu Petroviću na pomoći koju su mi pružili pri izradi eksperimentalnog dela ovog rada.

Zahvaljujem se kolegama iz Odeljenja za instrumentalnu analizu IHTM-a na pomoći pri ispitivanju strukture NMR i FTIR spektroskopijom.

Takođe se zahvaljujem Milošu Tomiću i kolegama sa Tehnološko-metalurškog fakulteta na dragocenoj i nesebičnoj pomoći pri karakterizaciji sintetisanih polimera.

Veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Andrei Martinelliju i dr Iolandi Francolini sa Odseka za hemiju Univerziteta u Rimu za pomoć pri ispitivanju termičkih svojstava i interpretaciji dobijenih rezultata.

Zahvaljujem se laborantima Sanji Polik, Aci Stojanoviću i Božici Boškić na velikoj podršci i pomoći prilikom izrade i pisanja rada.

Zahvaljujem se prof. dr Mališi Antiću na velikoj podršci i prijateljstvu tokom proteklih godina.

Iskreno se zahvaljujem prof. dr Svetozaru Milijeviću na podršci koju mi je pružio pri pisanju rada.

Takođe se zahvaljujem porodici Milijević iz Beograda na gostoprimstvu i podršci tokom izrade ovog rada.

Za svu ljubav i razumevanje, posebno se zahvaljujem mojim roditeljima, mom suprugu Aleksandru Milijeviću i našim sinovima Nikoli, Luki i Marku.

SINTEZA, STRUKTURA I SVOJSTVA SEGMENTIRANIH POLI(URETAN-UREA-SILOKSANA)

Rezime

Segmentirani poli(uretan-urea-siloksanski) kopolimeri (PUUS), na bazi 4,4'-metilendifenildiizocijanata (MDI) i etilendiamina (ED) kao komponenti tvrdog segmenta i α,ω -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksana) (PDMS, $M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$) kao mekog segmenta, sintetisani su postupkom dvostepene poliadicije u rastvoru, uz kalaj-oktoat kao katalizator. Eksperimentalni uslovi za sintezu PUUS kopolimera su optimizovani variranjem temperature, odnosa korastvarača, koncentracije katalizatora, početne koncentracije monomera i vremena druge faze reakcije poliadicije. Za sintezu su korišćene dve različite smeše rastvarača: tetrahidrofuran/*N,N*-dimetilacetamid (THF/DMAc) i tetrahidrofuran/*N*-metilpirolidon (THF/NMP), pri konstantnom molarnom odnosu monomera (PDMS:MDI:ED=1:2:1). Pokazano je da polarnija THF/NMP smeša predstavlja bolju reakcionu sredinu za sintezu PUUS. Nađeno je da su optimalni reakcioni uslovi sledeći: temperatura 40 °C, koncentracija katalizatora 0,05 mol. % (u odnosu na PDMS), koncentracija monomera u reakcionoj smeši 25 mas. % i vreme druge faze reakcije 3 h, pri zapreminskom odnosu korastvarača THF/NMP=1:9. Serija PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata sintetisana je pod optimalnim reakcionim uslovima, u THF/NMP smeši sa velikim udelom polarnog NMP rastvarača, što je omogućilo dobru rastvorljivost rastućih polimernih lanaca i dobijanje kopolimera relativno velike molarne mase. Molarni odnos PDMS-a, MDI-a i ED-a je variran od 1:2:1 do 1:6:5, što je odgovaralo promeni masenog udela tvrdih segmenata u kopolimerima od 36 do 64 mas. %. Struktura i sastav PUUS kopolimera su potvrđeni ^1H NMR i FTIR spektroskopijom. Prosečna dužina sekvenci mekih i tvrdih segmenata, kao i raspodela sekvenci tvrdih segmenata u seriji PUUS kopolimera, dobijena je korišćenjem ^{13}C NMR i dvodimenzionalne korelacione NMR spektroskopije. Kopolimeri sa manjim sadržajem tvrdih segmenata su imali nasumičnu raspodelu tvrdih i mekih segmenata duž kopolimernih lanaca, dok su se kopolimeri sa udelom tvrdih segmenata većim od 55 mas. % ponašali kao multiblok-kopolimeri. Detaljna analiza strukture je pokazala da se prosečna dužina sekvenci tvrdih urea segmenata povećavala od 2,2 do 4,9 sa povećanjem njihovog masenog udela od 38 do 65 mas. %. Na osnovu rezultata termičke i mehaničke analize, zatim analize rasipanja X-zraka na malim uglovima (SAXS), kao i FTIR analize vodoničnog vezivanja, utvrđeno je da sintetisani PUUS kopolimeri pokazuju mikrofazno razdvojenu strukturu i velike vrednosti zatezne čvrstoće. Globularne superstrukture, zapažene u filmovima uzoraka kopolimera pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i mikroskopije atomskih sila (AFM), bile su posledica mikrostrukturne organizacije MDI-ED segmenata, zavisno od njihovog udela i dužine. Velike vrednosti početnih elastičnih modula i zatezne čvrstoće su bile posledica prisustva veoma jakih bidentatnih urea vodoničnih veza. PUUS kopolimeri su pokazali veliku otpornost na vodu, pri čemu se hidrofobnost i hrapavost njihove površine neznatno povećavala sa povećanjem masenog udela PDMS segmenta, što čini ove materijale pogodnim za potencijalnu biomedicinsku primenu.

Ključne reči: segmentirane poliuretan-uree, α,ω -hidroksipropil-PDMS, kvantitativna ^{13}C NMR spektroskopija, termička svojstva, površinska svojstva, morfologija, mikrofazna separacija

Naučna oblast: HEMIJSKE NAUKE

Uža naučna oblast: PRIMENJENA HEMIJA

UDK broj: 547

THE SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF SEGMENTED POLY(URETHANE-UREA-SILOXANE)S

Abstract

Segmented poly(urethane-urea-siloxane) copolymers (PUUS), based on 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) and ethylene diamine (ED) as the hard segment components and α,ω -hydroxypropyl-poly(dimethylsiloxane) (PDMS, $M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$) as the soft segment were prepared by a two-step polyaddition procedure in a solution in the presence of stannous octoate as a catalyst. The experimental conditions for the synthesis of PUUS copolymers were optimized by varying the temperature, the co-solvents ratio, the concentration of the catalyst, the initial monomer concentration and the time of the second step of the polyaddition reaction. Two different solvent mixtures: tetrahydrofuran/*N,N*-dimethylacetamide (THF/DMAc) and tetrahydrofuran/*N*-methylpyrrolidone (THF/NMP) were used for the synthesis, at constant molar ratio of the monomers (PDMS:MDI:ED = 1:2:1). It was demonstrated that the more polar THF/NMP mixture was a better reaction medium for the synthesis of PUUSs. The following conditions were optimal: a temperature of 40 °C, a catalyst concentration of 0.05 mol % (calculated to PDMS), a monomer concentration in the reaction mixture of 25 wt. % and a reaction time for the second step of 3 h, at the co-solvent ratio of THF/NMP = 1:9. A series of PUUS copolymers with different hard segment content was synthesized under optimal reaction conditions, in THF/NMP mixture with a large proportion of polar NMP solvent, which provided good solubility of the growing chains, thus ensuring copolymers of relatively high molecular weight. The molar ratio of PDMS, MDI and ED was varied from 1:2:1 to 1:6:5, which resulted in the predetermined content of the hard segments from 36 to 64 wt. %. The structure and composition of the PUUSs were confirmed by ^1H NMR and FTIR spectroscopy. The mean sequence length of the soft and hard segments, as well as the sequence distribution of the hard segments in the PUUS series, were obtained by ^{13}C NMR and two-dimensional correlation spectroscopy. The copolymers with lower hard segment content were random, while the others with the hard segment content higher than ~ 55 wt. % were multi-block copolymers. Detailed structural analysis showed that the mean sequence length of the hard urea segments increased from 2.2 to 4.9 with increasing hard segments content from 38 to 65 wt. %. Thermal, mechanical, small-angle X-ray scattering (SAXS) and hydrogen bonding analyses by FTIR indicated the formation of the microphase-separated copolymers with high tensile strength. Globular superstructures observed in the copolymer films by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were probably arisen from the microstructural organization of the MDI-ED segments, depending on their content and length. The high initial elastic modulus and high values of tensile strength of the PUUSs are the consequences of the presence of a very strong urea bidentate hydrogen bonding. The PUUS copolymers showed high water resistance, their surface became more hydrophobic and the values of the surface roughness slightly increased with increasing the weight fraction of the PDMS segment, which suggested a great promise for the possible use of PUUS copolymers in potential biomedical applications.

Keywords: segmented polyurethane-ureas, α,ω -hydroxypropyl-PDMS, quantitative ^{13}C NMR spectroscopy, thermal properties, surface properties, morphology, microphase separation

Scientific Field: CHEMISTRY

Field of Academic Expertise: APPLIED CHEMISTRY

UDK number: 547

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Segmentirani poliuretanski elastomeri	4
2.2. Istorijski razvoj i ekonomski značaj poliuretanskih elastomera	7
2.3. Struktura i sinteza segmentiranih poliuretana	9
2.3.1. Karakteristike i osnovne reakcije izocijanatne grupe	9
2.3.1.1. <i>Reakcija diizocijanata sa diolima</i>	11
2.3.1.2. <i>Reakcija diizocijanata sa vodom</i>	11
2.3.1.3. <i>Reakcija diizocijanata sa diaminima</i>	12
2.3.2. Sporedne reakcije izocijanatne grupe	12
2.3.3. Katalizatori koji se koriste za reakciju poliadicije	14
2.3.4. Polazna jedinjenja za sintezu poliuretanskih elastomera	15
2.3.4.1. <i>Diizocijanati</i>	15
2.3.4.2. <i>Makrodioli</i>	18
2.3.4.3. <i>Produživači lanca</i>	21
2.3.5. Metode za sintezu segmentiranih poliuretanskih elastomera	22
2.4. Morfologija poliuretanskih elastomera	27
2.4.1. Mikrofazna separacija u segmentiranim poliuretanim	27
2.4.2. Vodonične veze u segmentiranim poliuretanskim kopolimerima	32
2.4.3. Eksperimentalne metode za ispitivanje morfologije i procenu mikrofazne separacije u segmentiranim poliuretanim	37
2.5. Uticaj strukture segmentiranih poliuretanskih kopolimera na njihova svojstva	43
2.5.1. Uticaj prirode i strukture mekih segmenata na svojstva segmentiranih poliuretana	43
2.5.2. Uticaj prirode i strukture tvrdih segmenata na svojstva segmentiranih poliuretana	46
2.5.2.1. <i>Uticaj strukture diizocijanata na svojstva poliuretana</i>	46
2.5.2.2. <i>Uticaj strukture produživača lanca na svojstva poliuretana</i>	47
2.6. Poliuretanski kopolimeri sa mekim segmentima na bazi poli(dimetilsiloksana)	48
2.6.1. Struktura i svojstva poli(dimetilsiloksana)	48

2.6.2. Struktura i sinteza segmentiranih poliuretana sa mekim segmentima na bazi poli(dimetilsiloksana).....	51
2.6.2.1. Siloksanski pretpolimeri koji se koriste za sintezu poliuretana	51
2.6.2.2. Sinteza poliuretana na bazi PDMS pretpolimera	53
2.6.2.3. Svojstva poliuretana sa mekim segmentima na bazi PDMS pretpolimera.....	56
3. EKSPERIMENTALNI DEO	63
3.1. Reaktanti.....	63
3.2. Rastvarači	63
3.3. Katalizator	64
3.4. Sinteza poli(uretan-urea-siloksanskih) kopolimera	64
3.4.1. Optimizacija uslova sinteze PUUS kopolimera	64
3.4.2. Sinteza PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	66
3.5. Određivanje izocijanatnog broja.....	67
3.6. Priprema filmova PUUS kopolimera.....	68
3.7. Metode karakterizacije PDMS pretpolimera i PUUS kopolimera.....	68
3.7.1. NMR spektroskopija	68
3.7.2. FTIR spektroskopija.....	69
3.7.3. Određivanje graničnog viskozitetnog broja	69
3.7.4. Gel-propusna hromatografija (GPC).....	70
3.7.5. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)	71
3.7.6. Dinamičko-mehanička analiza (DMA).....	71
3.7.7. Ispitivanje mehaničkih svojstava	71
3.7.8. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	71
3.7.9. Difrakcija rendgenskih zraka na velikim uglovima (WAXS).....	72
3.7.10. Difrakcija rendgenskih zraka na malim uglovima (SAXS)	72
3.7.11. Mikroskopija atomskih sila (AFM).....	72
3.7.12. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	73
3.7.13. Kontaktni ugao sa vodom (WCA)	73
3.7.14. Apsorpcija vode	73
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	74
4.1. Karakterizacija siloksanskog pretpolimera.....	74

4.2. Sinteza, struktura i svojstva PUUS kopolimera sa konstantnim sadržajem tvrdih segmenata	76
4.2.1. Optimizacija uslova sinteze PUUS kopolimera	78
4.2.1.1. Ispitivanje uticaja eksperimentalnih uslova na prvu fazu reakcije poliadicije.....	78
4.2.1.2. Ispitivanje uticaja eksperimentalnih uslova na drugu fazu reakcije poliadicije.....	84
4.2.2. NMR analiza strukture i sastava PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima	89
4.2.3. FTIR analiza strukture i sastava PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima	92
4.2.4. DSC analiza PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima	98
4.2.5. Termička stabilnost PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima	100
4.2.6. Kontaktni ugao PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima	102
4.3. Sinteza poli(urea-uretan-siloksanskih) kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	103
4.4. Struktura, sastav i karakterizacija serije poli(uretan-urea-siloksana) sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	104
4.4.1. NMR analiza strukture i sastava serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	104
4.4.2. Granični viskozitetni broj i GPC analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.....	114
4.4.3. FTIR analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.....	116
4.4.4. DSC analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.....	120
4.4.5. Dinamičko-mehanička analiza PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	123

4.4.6. Mehanička svojstva serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.....	126
4.4.7. Termička stabilnost serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.....	127
4.4.8. WAXS analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.....	130
4.4.9. SAXS analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.....	131
4.4.10. Ispitivanje morfologije serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata mikroskopijom atomskih sila (AFM)	132
4.4.11. Ispitivanje morfologije serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).....	136
4.4.12. Određivanje kontaktnog ugla sa vodom serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.....	137
4.4.13. Ispitivanje otpornosti na vodu serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	138
5. ZAKLJUČAK	140
6. LITERATURA	145
7. PRILOZI	155
Prilog I. Kalibraciona kriva za GPC analizu	155
Prilog II. NMR spektri PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima.....	156
Prilog III. FTIR spektri PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima.....	165
Prilog IV. DSC krive PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima.....	167
Prilog V. TG i dTG krive PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima.....	168
Prilog VI. NMR spektri PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	169
Prilog VII. FTIR spektri PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	175

Prilog VIII. DSC krive PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	177
Prilog IX. TG i dTG krive PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata	178

BIOGRAFIJA AUTORA

- I. IZJAVA O AUTORSTVU
- II. IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE
DOKTORSKOG RADA
- III. IZJAVA O KORIŠĆENJU

1. UVOD

Segmentirani poliuretanski elastomeri (PU) se sintetišu reakcijom između aromatičnog ili alifatičnog diizocijanata, polimernog diola (tzv. makrodiola) i produživača lanca male molarne mase, koji je po hemijskom sastavu diol ili diamin. Dobijeni kopolimeri se sastoje od dva tipa lančastih segmenata, tvrdih i mekih, koji se veoma razlikuju po hemijskim i fizičkim svojstvima. Kod segmentiranih poli(uretan-urea) kopolimera (PUU), usled korišćenja diaminskog produživača lanca, tvrdi segmenti su izgrađeni od izrazito polarnih poliurea blokova koji su preko uretanskih grupa povezani sa relativno nepolarnim mekim segmentima na bazi polietarskih ili poliestarskih makrodiola. Termodinamička nekompatibilnost, odnosno nemešljivost dve vrste segmenata dovodi do fazne segregacije u materijalu i stvaranja dvofazne mikrostrukture, pri čemu meki segmenti grade amorfnu matricu, dok su tvrdi segmenti međusobno povezani sekundarnim vezama i predstavljaju fizičko umreženje.

Svojstva PUU kopolimera zavise od velikog broja faktora. U prvom redu to su hemijska struktura, maseni odnos i dužina segmenata, zatim stepen mikrofazne separacije između tvrdih i mekih segmenata, molarna masa, kao i mogućnost uspostavljanja intra- i intersegmentalnih vodoničnih veza. Zahvaljujući većem broju i jačim vodoničnim vezama, PUU kopolimeri poseduju poboljšana mehanička svojstva u odnosu na konvencionalne termoplastične PU.

Segmentirani PU i PUU na bazi poli(dimetilsiloksana), PDMS, kao mekog segmenta (PUS i PUUS) veoma su zanimljivi zbog jedinstvenih svojstava siloksanskih segmenata. Termička i oksidativna stabilnost, hidrofobnost, niska površinska energija, niska temperatura ostakljivanja, fiziološka inertnost i velika propustljivost za gasove čini ove kopolimere pogodnim za različite primene poput elastomera, prevlaka i bioloških implanta.

Zbog velike razlike u polarnosti između tvrdih, uretan/urea, i mekih, siloksanskih segmenata, veoma je teško sintetisati PUUS kopolimere dovoljno velike molarne mase, odnosno kopolimere sa odgovarajućim mehaničkim svojstvima. Prvi pokušaji da se sintetišu poli(uretan-uree) sa mekim segmentima na bazi PDMS-a dali su proizvode sa malim molarnim masama i lošim mehaničkim svojstvima, uglavnom zbog preranog taloženja kopolimera tokom sinteze u rastvoru. Kako bi se poboljšala mešljivost

segmenata i sprečilo taloženje tokom sinteze PUUS kopolimera, u novije vreme se primenjuju dva opšta pristupa. Prvi postupak, koji omogućava poboljšanje mešljivosti izrazito nepolarnog PDMS-a sa tvrdim urea segmentima, zasniva se na korišćenju dodatnog, polarnijeg polietarskog ili poliestarskog mekog segmenta. Drugi pristup sintezi segmentiranih PUUS kopolimera zasniva se na primeni teleheličnih, tj. α,ω -funktionalizovanih siloksanskih prepolimera, pri čemu različite završne grupe imaju ulogu da povećaju mešljivost između izrazito polarnih uretan/urea tvrdih segmenata i nepolarnih siloksanskih segmenata. Međutim, bez obzira na vrstu završnih grupa siloksanskog prepolimera, tokom sinteze PUUS kopolimera veoma je teško sprečiti prerano taloženje rastućih polimernih lanaca iz reakcione smeše. Pri tome je izbor odgovarajućeg rastvarača, odnosno smeše rastvarača za sintezu, ključni faktor koji omogućava dobijanje PUUS kopolimera sa dovoljno velikim molarnim masama i dobrim mehaničkim svojstvima.

Predmet ovog doktorskog rada je optimizacija uslova sinteze i izučavanje strukture i svojstava segmentiranih PUUS kopolimera sa tvrdim segmentima na bazi 4,4'-metilendifenildiiocijanata (MDI) i etilendiamina (ED), i mekim segmentima na bazi α,ω -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksana) (PDMS). Kopolimeri su sintetisani reakcijom dvostepene poliadicije u rastvoru. Za sintezu PUS i PUUS kopolimera na bazi aromatičnih tvrdih segmenata veoma često se koristi smeša *N,N*-dimetilacetamid/tetrahidrofuran (DMAc/THF) u različitim zapreminskim odnosima. Pri tome DMAc služi za rastvaranje polarnih monomera i segmenata, dok je THF neophodan za rastvaranje nepolarnih PDMS segmenata. U prvom delu rada je ispitan uticaj vrste i zapreminskog udela polarnijeg rastvarača (DMAc ili *N*-metilpirolidon – NMP), kao i uticaj koncentracije reaktanata i katalizatora, temperature i vremena izvođenja reakcije poliadicije na molarnu masu i strukturu poli(uretan-urea-siloksana) sintetisanih pri konstantnom molaskom odnosu reaktanata. Takođe, ispitana su i neka svojstva reprezentativnih PUUS kopolimera, sintetisanih u okviru optimizacije reakcionih uslova. U drugom delu rada sintetisana je serija segmentiranih PUUS kopolimera sa sadržajem tvrdih segmenata u opsegu od 38 do 65 mas. % u smeši THF/NMP sa velikim udelom polarnog NMP-a, što je omogućilo dobru rastvorljivost rastućih polimernih lanaca, odnosno dobijanje kopolimera relativno velikih molarnih masa. Međutim, zbog specifičnog ponašanja PUUS kopolimera, kao što su ograničena

rastvorljivost i odsustvo kristaliničnosti, odnosno dobro definisane temperature topljenja aromatičnih tvrdih segmenata, standardne metode karakterizacije ne pružaju dovoljno podataka o odnosu između strukture i svojstava u ovim kopolimerima. Iz tog razloga sintetisani PUUS kopolimeri su dodatno detaljno okarakterisani u pogledu strukture, sastava i stepena polimerizovanja tvrdih i mekih segmenata metodama protanske i kvantitativne ^{13}C NMR spektroskopije, kao i 2D NMR metodama (ROESY, HSQC i HMBC). Vrsta i udeo različitih vodoničnih interakcija u sintetisanim kopolimerima su proučavani FTIR spektroskopijom, dok su molarne mase srednje po brojnoj i masenoj zastupljenosti sintetisanih kopolimera određene gel-propusnom hromatografijom (GPC). Rezultati analize strukture, sastava i veličine molekula su korišćeni za interpretaciju rezultata termičke, površinske i morfološke karakterizacije, kao i mehaničkih svojstava sintetisanih PUUS kopolimera.

U ovom delu rada je prikazan i uticaj strukture i sastava kopolimera na neka njihova svojstva. Termička svojstva i stabilnost sintetisanih poli(uretan-urea-siloksana) su ispitana diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Za ispitivanje reoloških svojstava korišćena je dinamičko-mehanička spektroskopija (DMA), dok su u okviru ispitivanja mehaničkih svojstava sintetisanih kopolimera određeni moduli elastičnosti, zatezna čvrstoća i izduženje pri kidanju. Stepentrodimezionalne uređenosti, odnosno morfolologija u masi ovih kopolimera proučavana je eksperimentima rasipanja X-zračenja na velikim (WAXS) i malim uglovima (SAXS). Morfološka i površinska svojstva kopolimera detaljno su ispitana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), mikroskopijom atomskih sila (AFM), određivanjem kontaktnih uglova sa vodom i eksperimentima merenja apsorpcije vode.

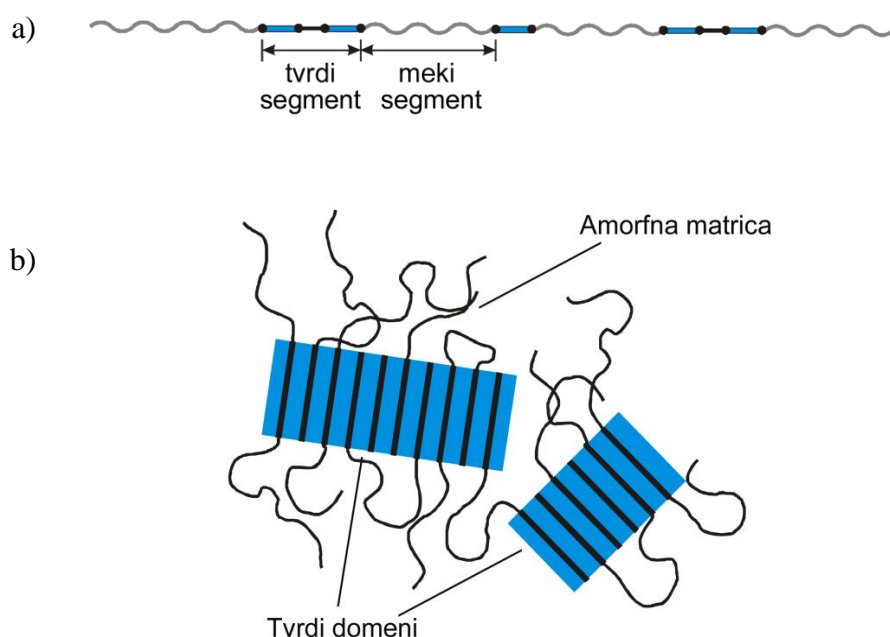
2. TEORIJSKI DEO

2.1. Segmentirani poliuretanski elastomeri

Segmentirani poliuretanski elastomeri (PU) se dobijaju reakcijom tri hemijske komponente: aromatičnog ili alifatičnog diizocijanata, polimernog diola (tzv. makrodiola) i produživača lanca male molarne mase, koji je po hemijskom sastavu najčešće diol. Poli(uretan-urea) kopolimeri (PUU), koji su predmet ovog rada, predstavljaju važnu klasu segmentiranih poliuretana u kojima se umesto diola kao produživači lanca koriste diamini. Pod imenom poliuretani podrazumeva se praktično neograničen broj struktura, pri čemu je jedini neophodni uslov prisustvo uretanske grupe u makromolekulskom lancu. Uretanska grupa obično nastaje reakcijom između izocijanatne i hidroksilne grupe, mada se u specijalnim slučajevima koriste alternativni sintetički putevi, npr. polazeći od bis-(hlorformijata) i diamina^{1,2}.

Za razliku od većine drugih polimernih proizvoda čija se opšta makromolekularna struktura može prikazati pomoću samo jedne jednostavne strukturne jedinice i koja se obično može izvesti iz imena polimera, kod poliuretana je situacija mnogo komplikovanija. Poliuretani predstavljaju prvi primer sinteze polimera tehnikom u kojoj se molekularni fragmenti, koji se veoma razlikuju po strukturi i dimenzijama, ugrađuju u isti makromolekularni lanac (*eng.* tailoring proceeding). Polimer dobijen na ovaj način može se smatrati blok-kopolimerom makrodiola i sekvence "diizocijanat–produživač lanca" tipa $(A_p-B_q)_n$, gde A označava meki, a B tvrdi segment. Termodinamička nekompatibilnost, odnosno nemešljivost, dve vrste segmenata dovodi do fazne segregacije u materijalu i stvaranja dvofazne mikrostrukture, pri čemu meki segmenti grade amorfnu matricu, dok su tvrdi segmenti međusobno povezani sekundarnim vezama i predstavljaju fizičko umreženje³⁻⁵. Kod komercijalnih poliuretanskih elastomera fleksibilni ili meki segmenti su obično amorfni delovi polimernog lanca, najčešće polietarskog ili poliestarskog tipa, koji se na temperaturi primene materijala nalaze iznad svoje temperature ostakljivanja. Tvrdi segmenti su staklasti ili kristalinični delovi polimernog lanca koji imaju sposobnost međusobnog intermolekulskog povezivanja. Na povišenim temperaturama dolazi do raskidanja intermolekulskih veza unutar tvrdih domena, što dovodi do omekšavanja i tečenja materijala, i omogućava da

se ovi materijali, tzv. termoplastični elastomeri, ponašaju i oblikuju kao linearni, neumreženi termoplastični polimeri⁶. Prema Floryjevoj teoriji o kristalnom stanju i topljenju polimera i kopolimera,⁷ da bi se neki kopolimer ponašao kao termoplastični elastomer, njegovi molekuli moraju sadržavati dva tipa hemijski povezanih nekompatibilnih segmenata lanca. Na Slici 2.1. shematski je prikazana struktura linearnih segmentiranih kopolimera (a)⁸ i njihova dvofazna mikrostruktura (b)⁹.



Slika 2.1. Shematski prikaz strukture linearnih segmentiranih kopolimera (a)⁸ i njihove dvofazne mikrostrukture (b)⁹.

Pored segmentiranih kopolimera tipa $(A_p-B_q)_n$, postojanje dvofazne mikrostrukture je zapaženo i kod triblok kopolimera ABA tipa, kod kalemljenih kopolimera u kojima su tvrđi blokovi nasumično vezani na osnovni fleksibilni lanac, kao i kod fizičkih smeša polimera u obliku fino dispergovanih multifaznih sistema. Treba zapaziti da je kod termoplastičnih poliuretanskih elastomera, zbog polidisperznosti dužine tvrđih segmenata, kao i zbog slabih sekundarnih interakcija između tvrđih i mekih segmenata, mikrofazna morfologija slabije izražena u poređenju sa triblok kopolimerima⁴. O morfologiji poliuretanskih elastomera detaljnije će se govoriti u Poglavlju 2.4.

Kao što je već navedeno, termoplastični poliuretanski elastomeri su segmentirani kopolimeri koji se sastoje iz dva tipa lančastih segmenata, tvrdih i mekih, koji se veoma razlikuju po hemijskim i fizičkim svojstvima. Svojstva termoplastičnih poliuretanskih elastomera u prvom redu zavise od hemijskog sastava, odnosno strukture tvrdih i mekih segmenata, njihove dužine i masenog odnosa. Osim toga, na svojstva ovih materijala veoma utiče i oblik kopolimernih lanaca, tj. tip kopolimera (linearan, razgranat ili zvezdast), kao i njihova molarna masa. Meki segmenti, od kojih zavisi elastičnost kopolimera, po strukturi su obično alifatični polietri ili poliestri, čija je dužina predodređena molarnom masom korišćenog makrodiola. Molarna masa makrodiola za sintezu segmentiranih poliuretana kreće se u opsegu od 400 do 6000 g mol⁻¹, pri čemu se u praksi najčešće koriste pretpolimeri molarne mase 1000 ili 2000 g mol⁻¹. Tvrdi segmenti su građeni od sekvence "diizocijanat–produživač lanca", čija dužina i sadržaj u kopolimeru zavise od sastava reakcione smeše i načina na koji se izvodi sinteza. Maseni udeo tvrdih segmenata kod poliuretanskih kopolimera najčešće je između 15 i 40 %. Molarna masa poliuretana, takođe, ima veliki uticaj na njihova krajnja svojstva i primenu. Poliuretanski elastomeri sa molarnim masama u opsegu od 40000 do 80000 g mol⁻¹ pokazuju dobra mehanička i termička svojstva, dok dalje povećanje molarne mase ne utiče značajnije na ova svojstva¹⁰. Međutim, danas je opšte prihvaćeno da termička, fizička i mehanička svojstva, kao i biokompatibilnost segmentiranih poliuretana najviše zavise od stepena mikrofazne separacije između tvrdih i mekih segmenata u kopolimeru, odnosno od rezultujuće nadmolekulske strukture (morfologije) materijala^{11,12}. Uticaj spomenutih faktora na svojstva segmentiranih poliuretana će se, takođe, detaljno razmatrati u narednim poglavljima.

Komercijalni termoplastični poliuretanski elastomeri su fleksibilni i žilavi materijali, otporni na abraziju, ulja i rastvarače. Gustina ovih kopolimera kreće se u opsegu od 1,10 do 1,25 g cm⁻³. Takođe, to su relativno tvrdi materijali, čija se tvrdoća kreće u opsegu od 70 ShoreA do 70 ShoreD, dok je njihova zatezna čvrstoća znatno veća nego kod stirenskih elastomera i iznosi od 20 do 60 MPa pri izduženju do 650 %. Ovi proizvodi zadržavaju dobra mehanička svojstva na temperaturama do -57 °C, dok je maksimalna temperatura primene do 93 °C⁴.

2.2. Istorijski razvoj i ekonomski značaj poliuretanskih elastomera

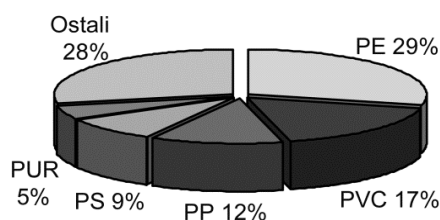
Otkriće poliuretana datira iz 1937. godine kada je Otto Bayer sa saradnicima^{13,14} (*I. G. Farbenindustrie*, Nemačka), inspirisan uspešnim razvojem poliamidnih vlakana od strane Carothersa (*E. I. du Pont*, SAD), ispitivao alternativne načine za dobijanje materijala sličnih svojstava. Prvi poliuretani su dobijeni reakcijom poliadicije, polazeći od alifatičnih diizocijanata i glikola, i komercijalizovani su 1942. godine u Nemačkoj pod nazivom Perlon U (vlakno) i Igamid U (plastika).

Zbog nestašice i visoke cene prirodne gume tokom Drugog svetskog rata u okviru ove istraživačke grupe razvijani su postupci za sintezu materijala na bazi poliuretana, koji bi mogli da se koriste kao zamena za gumu. Dobijeni poliuretanski elastomeri, uz dobra elastična svojstva, pokazali su veliki broj prednosti u odnosu na prirodnu gumu, kao što su otpornost na habanje, kidanje i oksidaciju. Međutim, glavni nedostatak ovih materijala je bila podložnost lomu na povišenoj temperaturi i u prisustvu vlage¹⁵.

Do značajnog napretka u oblasti poliuretanskih elastomera i pena došlo je tek desetak godina kasnije, kada su aromatični diizocijanati, naročito toluendiizocijanat (TDI) i 4,4'-metilendifenildiizocijanat (MDI), zajedno sa polietarskim polioliima postali komercijalno dostupni. 1954. godine u *DuPontu* su uspešno sintetisana poliuretanska vlakna, polazeći od poli(etilenoksida) i TDI-a u prisustvu vode, a nekoliko godina nakon toga je poli(etar-uretan-urea) kopolimer, poznat pod trgovačkim imenom Lycra[®], dobijen od poli(tetrametilenoksida), MDI-a i etilendiamina. Istovremeno, u literaturi se prvi put pojavljuje pojam "virtuelno umrežen elastomer", kada je Schollenberger sintetisao linearni poli(estar-uretan) polazeći od MDI-a, adipinske kiseline i 1,4-butandiola. Ovaj polimer je pokazao veoma zanimljiva svojstva, kao što su velika elastičnost, rastvorljivost i otpornost na habanje, a komercijalizovan je pod trgovačkim nazivom Estane[®] (*Goodrich*)^{2,16}.

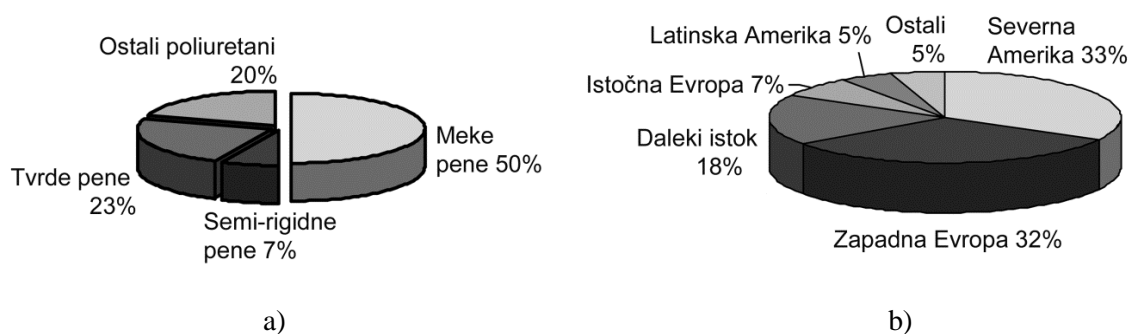
Tokom šezdesetih godina prošlog veka, uvođenjem MDI-a kao glavne komponente za proizvodnju elastičnih vlakana, industrija poliuretana doživljava ekspanziju. Na tržištu se pojavljuju poliuretanski elastomeri raznih proizvođača: Desmopan[®] (*Bayer*) i Elastollan[®] (*Elastgran*) u Evropi, Texin[®] (*Mobay Chemical*) i Pellethane[®] (*Upjohn Chemical*) u Sjedinjenim Američkim Državama⁴. Danas, globalnim tržištem poliuretana dominiraju četiri glavna proizvođača: BASF, *Bayer*,

Dow i *Huntsman*. I nakon 70 godina postojanja, tržište poliuretana se nalazi u konstantnom porastu. U ukupnoj svetskoj proizvodnji polimernih materijala, poliuretani se trenutno nalaze na petom mestu sa udelom od oko 5 % i godišnjom proizvodnjom od 10,6 milona tona. Međutim, otvaranje novih tržišta u Istočnoj Evropi, Južnoj Americi i Aziji, kao i velika ekspanzija kineske ekonomije omogućava porast u potrošnji ovih materijala za oko 4–6 % godišnje¹⁷. Udeo poliuretana u svetskoj proizvodnji polimera prikazan je na Slici 2.2.



Slika 2.2. Svetska proizvodnja polimera po proizvodima 2005 godine¹⁸.

Sa praktične tačke gledišta poliuretani se mogu podeliti u dve glavne grupe: elastični poliuretani, tj. fleksibilne pene, elastomeri, prevlake, lepila, vlakna itd, i tvrdi poliuretani, tj. tvrde poliuretanske pene, zamena za drvo, čvrsti poliuretani itd. Na Slici 2.3. prikazana je zastupljenost različitih poliuretanskih proizvoda u ukupnoj svetskoj potrošnji poliuretana (a) i njihova potrošnja po regionima (b)¹⁸.



Slika 2.3. Zastupljenost različitih poliuretanskih proizvoda u svetskoj potrošnji (a) i potrošnja poliuretana po regionima (b) 2005. godine¹⁸.

Najvažnije područje primene poliuretana je trenutno u industriji nameštaja. Oko 30 % ukupne svetske proizvodnje se koristi za dobijanje punjenja za madrace u obliku fleksibilnih pena. Druga važna oblast primene fleksibilnih i semifleksibilnih pena je

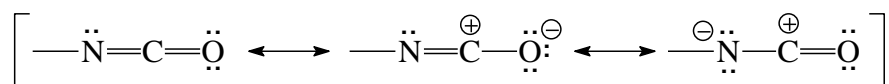
automobilska industrija (sedišta, branici, izolacija itd.). Tvrde poliuretanske pene koriste se za termičku izolaciju u građevinarstvu, rashladnim uređajima itd. Poliuretanski elastomeri, kao termoplastični poliuretani (TPU) ili kao hemijski umreženi poliuretani, najveću primenu nalaze u proizvodnji obuće i odeće, sportske opreme i vlakana. U odnosu na homogene, hemijski umrežene poliuretanske elastomere, dvofazni TPU pokazuju bolja mehanička svojstva. Međutim, svojstva hemijski umreženih poliuretana manje zavise od temperature i mogu se poboljšati dodatkom odgovarajućih punioca¹⁹.

2.3. Struktura i sinteza segmentiranih poliuretana

Poliuretani su linearni polimeri koji u svom makromolekulskom lancu sadrže karbamat-estarske, odnosno uretanske grupe (–NHCOO–). Uretanske grupe u polimernom lancu nastaju reakcijom adicije između diizocijanata i diola. U zavisnosti od polaznih sirovina, molekuli poliuretana obično sadrže i druge funkcionalne grupe, kao što su estarska, etarska ili urea grupa. Osim osnovnih monomera i pretpolimera (diizocijanata, makrodiola i različitih produživača lanca) formulacije za komercijalne poliuretane obično sadrže katalizator i razne aditive, kao što su npr. stabilizatori i boje. Sa aspekta proizvodnje poliuretanskih elastomera, najvažnije su tri osnovne reakcije u kojima učestvuju NCO grupe diizocijanata: reakcije sa diolima, diaminima i vodom. Sve tri pomenute reakcije su stupnjevite polimerizacije u kojima ne nastaju sporedni proizvodi, tzv. reakcije poliadicije.

2.3.1. Karakteristike i osnovne reakcije izocijanatne grupe

Izocijanati su podložni napadu, kako nukleofilnih, tako i elektrofilnih reagenasa. Velika reaktivnost izocijanatne grupe prema jedinjenjima koja sadrže aktivni vodonikov atom može se objasniti pomoću sledećih rezonantnih struktura:



i potiče od izraženog elektropozitivnog karaktera ugljenikovog atoma usled delokalizacije elektrona na kiseoniku i azotu. Prema teoriji molekulskih orbitala,

izocijanatna grupa ima linearnu strukturu i dve kumulativne dvostruke veze, N=C i C=O, koje leže na istoj osi. Zbog toga su π elektroni dvostruke veze smešteni u dve različite, međusobno normalne ravni. Caraculacu i Coseri²⁰ smatraju da je, zahvaljujući većoj elektronegativnosti azota i kiseonika u odnosu na ugljenikov atom, elektronski oblak pomećen prema krajevima izocijanatne grupe. Teorijski, između π elektrona N=C i C=O grupe nema međusobne interakcije i one se mogu posmatrati kao izolovane grupe. Međutim, neki autori smatraju da elektronski deficit na ugljenikovom atomu izocijanatne grupe nije dovoljan uslov za formiranje uretanske grupe i da odstupanje od linearnosti NCO grupe, mada prividno zanemarljivo, omogućava postojanje dva izomerna planarna oblika koji odgovaraju *cis* ili *trans* strukturi²¹.

Zbog dodatne delokalizacije na aromatičnom prstenu aromatični izocijanati su znatno reaktivniji od alifatičnih, pri čemu supstituenti na prstenu veoma utiču na delokalizaciju negativnog naelektrisanja i, prema tome, na reaktivnost izocijanatne grupe. Prisustvo elektron-odvlačećih grupa u *orto*- ili *para*- položaju povećava reaktivnost NCO grupe, dok elektron-donorske grupe imaju suprotan efekat i smanjuju reaktivnost aromatičnog izocijanata.

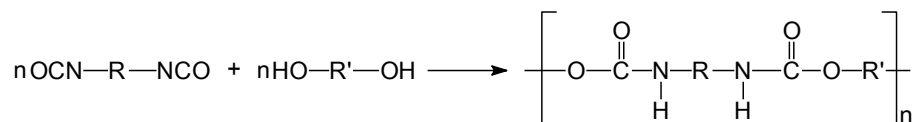
Tabela 2.1. Reaktivnost različitih NCO grupa prema hidroksilnoj grupi u nekim aromatičnim i alifatičnim diizocijanatima¹⁷

Diizocijanat	k_1	k_1/k_2
2,4-TDI	400	12121
MDI	320	2909
HDI	1	2000
H ₁₂ MDI	0,57	1425

Generalno, NCO grupe diizocijanata imaju različitu reaktivnost prema jedinjenjima sa aktivnim vodonikovim atomom bez obzira na simetriju molekula i položaj supstituenata. Nakon što prva izocijanatna grupa izreaguje, zbog slabije izraženog elektron-akceptorskog efekta nastale uretanske veze, druga NCO grupa ima znatno manju reaktivnost. U Tabeli 2.1. je prikazana vrednost konstante brzine reakcije prve NCO grupe (k_1) i odnos konstanti brzine reakcije prve i druge (k_1/k_2) NCO grupe za aromatične diizocijanate (TDI i MDI), u poređenju sa manje reaktivnim alifatičnim diizocijanatima (HDI i H₁₂MDI)¹⁷.

2.3.1.1. Reakcija diizocijanata sa diolima

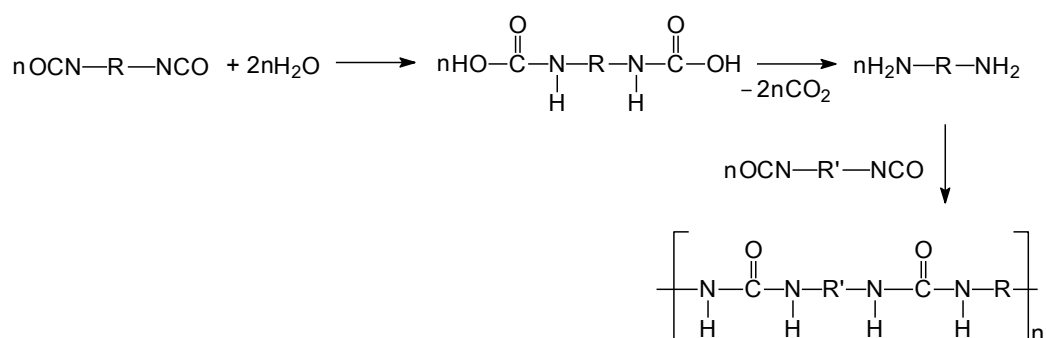
Reakcija poliadicije diizocijanata sa diolom u kojoj se formiraju uretanske veze je izrazito egzotermna reakcija ($170\text{--}190\text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁹ na koju utiče struktura oba reaktanta:



Alifatični dioli sa primarnim hidroksilnim grupama su najreaktivniji i sa izocijanatima reaguju oko deset puta brže nego slični dioli sa sekundarnim hidroksilnim grupama, dok fenoli reaguju dosta sporije. Za odvijanje reakcije između diizocijanata i diola neophodno je prisustvo katalizatora, npr. tercijarnih amina ili organometalnih jedinjenja (Odeljak 2.3.3.), dok prisustvo kiselina ili acil-halogenida dovodi do usporavanja reakcije¹⁷.

2.3.1.2. Reakcija diizocijanata sa vodom

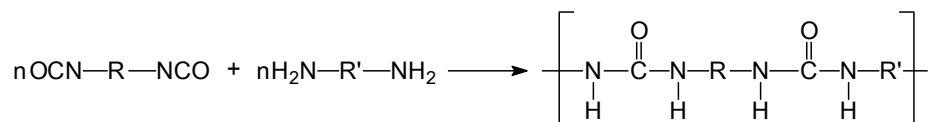
Primarni proizvod u reakciji diizocijanata s vodom je supstituisana karbaminska kiselina, koja se raspada na diamin i ugljen-dioksid. Diamin zatim dalje reaguje sa diizocijanatom dajući poliurea kopolimer:



Reakcija diizocijanata sa vodom je izuzetno važna reakcija u proizvodnji fleksibilnih PUR pena male gustine, gde izdvojeni CO_2 ujedno predstavlja i sredstvo za ekspaniranje pene^{11,17,22}.

2.3.1.3. Reakcija diizocijanata sa diaminima

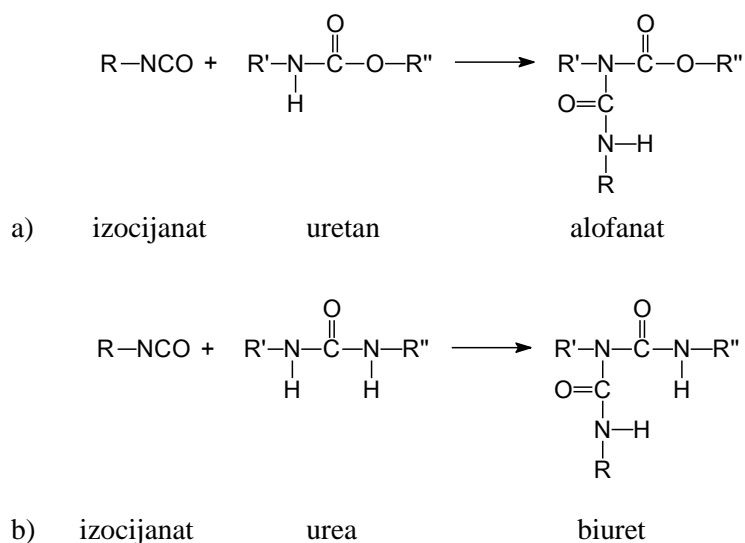
Reakcija diizocijanata sa diaminima u kojoj se formira urea veza i nastaju poliurea kopolimeri, po industrijskom značaju je treća najvažnija reakcija u hemiji poliuretana:



Reakcija sa primarnim aminima na sobnoj temperaturi u odsustvu katalizatora je oko 100 do 1000 puta brža u odnosu na reakciju sa primarnim alkoholima. Reaktivnost amina se povećava sa povećanjem baznog karaktera amina, pri čemu alifatični amini pokazuju znatno veću brzinu reakcije u odnosu na aromatične amine. Kod aromatičnih amina, sterna ograničenja, kao i prisustvo elektron-odvlačećih supstituenata na prstenu, dovode do smanjenja reaktivnosti prema izocijanatnoj grupi. Tercijarni amini, koji ne poseduju aktivne vodonikove atome, ne reaguju sa izocijanatima^{11,17,22}.

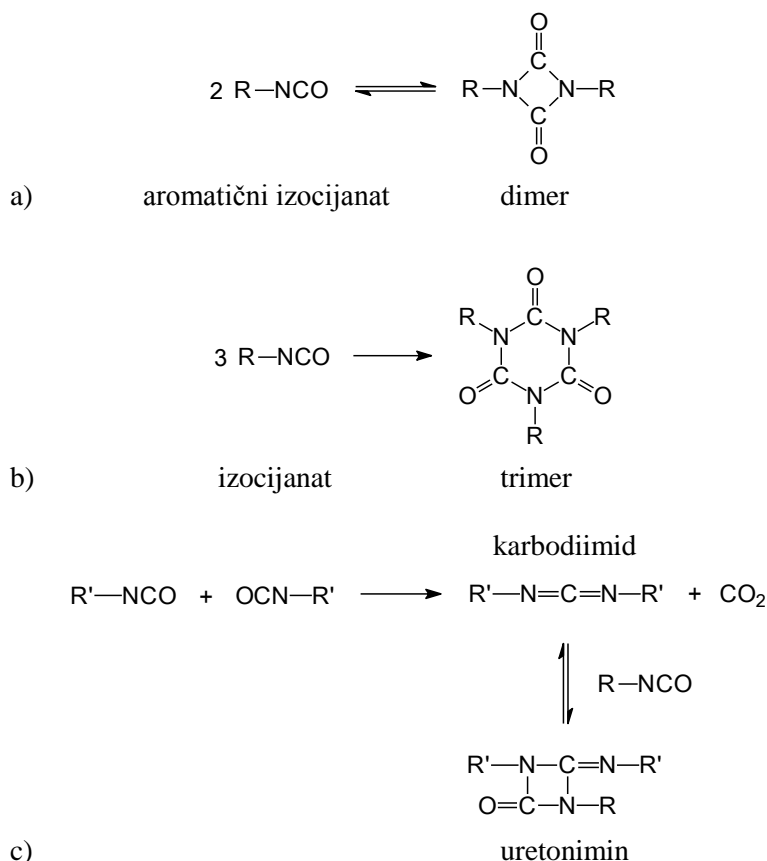
2.3.2. Sporedne reakcije izocijanatne grupe

Pod određenim uslovima izocijanati mogu reagovati sa aktivnim vodonikovim atomima iz uretanskih i urea veza, pri čemu se formiraju alofanatske, odnosno biuretske veze:^{19,22}



Shema 2.1. Sporedne reakcije izocijanatne grupe: nastajanje alofanata (a) i biureta (b).

Obe reakcije dovode do umrežavanja kopolimernih lanaca i odvijaju se u značajnoj meri u temperaturnom intervalu 100–140 °C (alofanat) i 120–150 °C (biuret). Reakcija izocijanata sa urea grupom je znatno brža od reakcije sa uretanskom grupom. Međutim, obe reakcije su reverzibilne i, na temperaturi iznad 150 °C, nastale veze disosuju na polazna jedinjenja. Na Shemi 2.1. prikazane su reakcije nastajanja alofanatne i biuretske veze.



Shema 2.2. Reakcije dimerizacije (a), trimerizacije (b) i kondenzacije izocijanata (c).

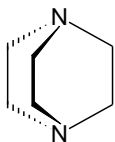
Takođe, izocijanati mogu formirati oligomere, naročito u prisustvu baznih katalizatora, dajući uretidione (dimere) i izocijanurate (trimere). Nastajanje dimera je moguće samo kod aromatičnih izocijanata i inhibirano je *orto*-supstitucijom na aromatičnom prstenu. Tako, na sobnoj temperaturi, MDI sporo dimerizuje, dok 2,4- i 2,6-TDI ne grade dimere. Na višim temperaturama u oba slučaja usled dimerizacije nastaje nerastvorni polimer. U prisustvu baznih katalizatora, zagrevanjem alifatičnih i aromatičnih izocijanata nastaju izocijanurati. Izocijanurati su stabilniji od dimera, kao i od ostalih proizvoda sporednih reakcija izocijanatne grupe. U prisustvu specijalnih

katalizatora, dve izocijanatne grupe se mogu kondenzovati, uz eliminaciju ugljen-dioksida, pri čemu nastaju karbodiimid. Karbodiimidi dalje reverzibilno reaguju sa izocijanatom dajući uretonimin. Na Shemi 2.2. prikazane su reakcije polimerizacije i kondenzacije izocijanata.

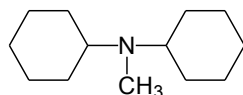
2.3.3. Katalizatori koji se koriste za reakciju poliadicije

Najvažnija jedinjenja koja se koriste kao katalizatori reakcije poliadicije su tercijarni amini i organometalna jedinjenja kalaja, olova i gvožđa. Strukture nekoliko katalizatora koji se koriste za sintezu poliuretana prikazane su na Shemi 2.3.

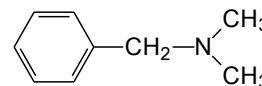
Tercijarni amini



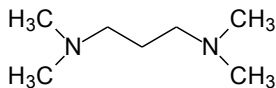
1,4-diazobiciklo[2,2,2]oktan
(DABCO)



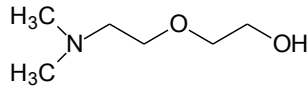
N-metildicikloheksilamin



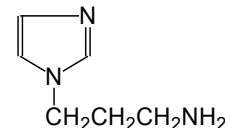
N,N-dimetilbenzilamin



N,N,N',N'-
tetrametilpropilendiamin

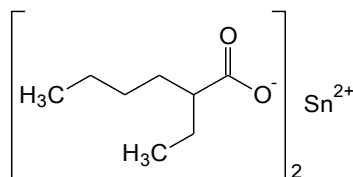


dimetilaminoetoksi-etanol

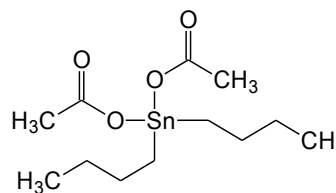


1-(3-aminopropil)imidazol

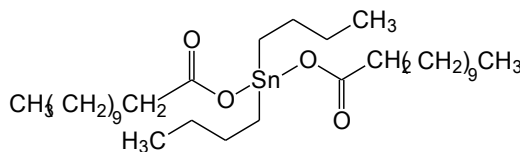
Organometalna jedinjenja



kalaj-2-etilheksanoat (kalaj-oktoat)



dibutil-kalaj-diacetat

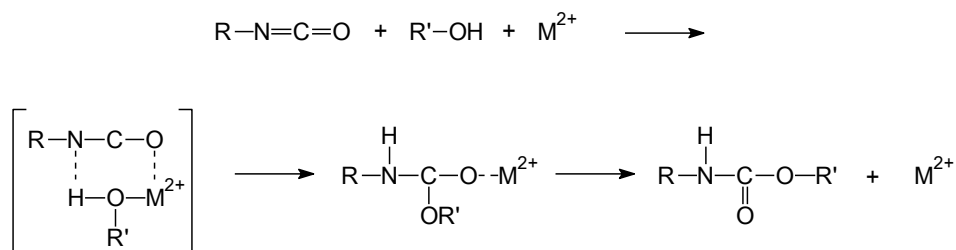


dibutil-kalaj-dilaurat

Shema 2.3. Katalizatori koji se koriste za sintezu poliuretana.

Tercijarni amini, kao što su 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan, DABCO, i trietilamin, TEA, najviše se koriste u reakcijama izocijanata i vode, odnosno pri proizvodnji poliuretanskih pena. Nedostatak ovih katalizatora je to što zaostaju u peni i vremenom isparavaju uz karakterističan miris amina. Ovaj problem se može prevazići primenom tzv. reaktivnih *terc*-amina, koji u svojoj strukturi sadrže –OH ili –NH₂ funkcionalnu grupu preko koje se katalizator hemijski veže za kopolimer. Primeri reaktivnihaminskih katalizatora su dimetilaminoetoksi-etanol i 1-(3-aminopropil)imidazol¹⁷.

Od organometalnih katalizatora najčešće se koriste jedinjenja kalaja, među kojima su najvažniji dibutil-kalaj-dilaurat, DBTDL, i kalaj-oktoat. Ova jedinjenja se ponašaju kao Luisove kiseline koje, prema predloženom mehanizmu, u prvoj fazi reakcije formiraju kompleksni intermedijer sa izocijanatom i hidroksilnom grupom. Formiranje kompleksa povećava kiselost ugljenikovog atoma NCO grupe, čineći ga reaktivnijim prema hidroksilnom kiseoniku makrodioala. Na Shemi 2.4. prikazan je mehanizam reakcije poliadiacije u prisustvu organometalnih katalizatora²³.



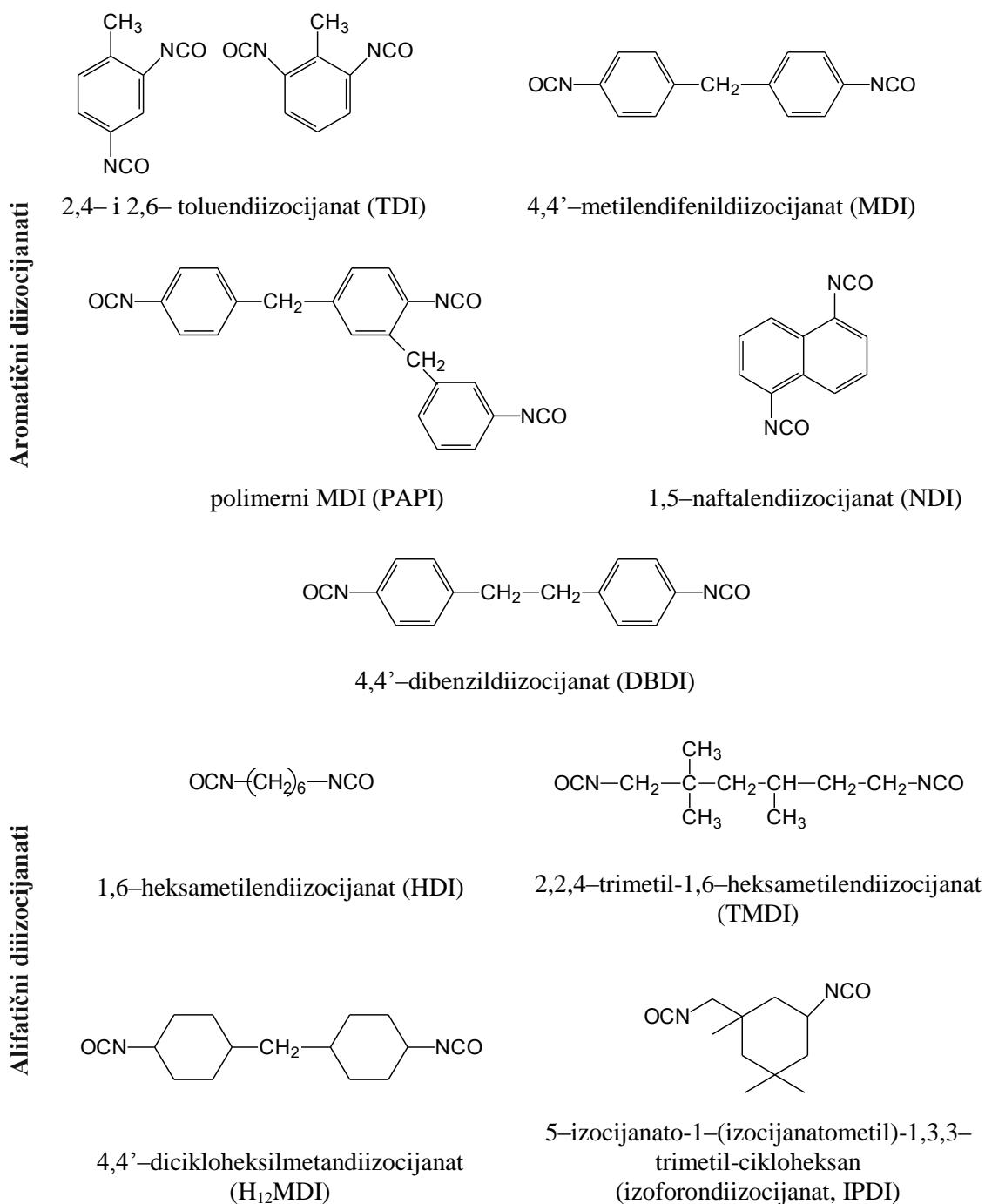
Shema 2.4. Mehanizam reakcije poliadiacije u prisustvu organometalnog katalizatora²³.

2.3.4. Polazna jedinjenja za sintezu poliuretanskih elastomera

2.3.4.1. Diizocijanati

Osnovna jedinjenja za sintezu linearnih poliuretanskih elastomera su diizocijanati koji grade tvrde segmente kopolimera, pa se hemija poliuretana često naziva i hemijom izocijanata. Po strukturi tvrdi segmenti poliuretana mogu biti aromatični ili alifatični. Za većinu komercijalnih proizvoda koriste se aromatični izocijanati koji su znatno reaktivniji od alifatičnih i daju proizvode sa dobrim mehaničkim svojstvima. Alifatični diizocijanati se uglavnom upotrebljavaju onda kada je potrebno obezbediti određena

specifična svojstva polimernog proizvoda, na primer za sintezu poliuretanskih prevlaka koje, za razliku od materijala dobijenih od aromatičnih izocijanata, ne podležu fotodegradaciji^{24,25}. Takođe, alifatični diizocijanati se često koriste i za sintezu biokompatibilnih^{18,26,27} i biodegradabilnih^{1,28,29} poliuretana. Strukture najvažnijih diizocijanata koji se koriste za sintezu poliuretana prikazane su na Shemi 2.5.

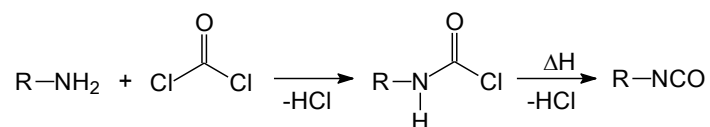


Shema 2.5. Hemijska struktura diizocijanata koji se koriste za sintezu poliuretana.

Dva industrijski najvažnija aromatična diizocijanata za sintezu poliuretana su 4,4'-metilendifenildiizocijanat (MDI) i toluendiizocijanat (TDI), kao i njihovi derivati. TDI najveću primenu ima u proizvodnji fleksibilnih poliuretanskih pena, gde se uglavnom koristi kao smeša 2,4- i 2,6-izomera u masenom odnosu 80:20 ili 65:35. Za sintezu poliuretanskih elastomera pogodniji je čisti 2,4-izomer, koji je, takođe, komercijalno dostupan, dok se MDI obično koristi kao prečišćeni 4,4'-izomer, ali ponekad može sadržavati male količine 2,4'-izomera. Za proizvodnju tvrdih pena koriste se poliizocijanati, naročito različiti polimerni MDI (PAPI), koji, u zavisnosti od namene, imaju određenu viskoznost i sadržaj reaktivnih izocijanatnih grupa³⁰.

Od ostalih aromatičnih diizocijanata ponekad se za specijalne namene koriste naftalendiizocijanat (NDI) i *p*-fenilendiizocijanat (PPDI). U svom pionirskom radu, Bayer i ostali³¹ su pokazali da elastomer na bazi NDI-a i poli(etilenadipata) (PEA), zahvaljujući rigidnoj naftalenskoj strukturi, pokazuje izuzetna fizička svojstva. Međutim, zbog slabe termičke stabilnosti ovog kopolimera ($T_d \sim 150$ °C), NDI nije našao širu primenu kao diizocijanat za sintezu komercijalnih poliuretana. Ovde treba spomenuti i 4,4'-dibenzildiizocijanat (DBDI), relativno novo jedinjenje promenljive geometrije, koji, za razliku od MDI-a, ima dve metilenske grupe između aromatičnih prstenova (Shema 2.5.). Ova prividno mala strukturna razlika dovodi do značajnih promena kod rezultujućeg polimera u odnosu na analogne poliuretane sa tvrdim segmentima na bazi MDI-a, o čemu će kasnije biti više reči^{32,33}. Najvažniji alifatični izocijanati su 1,6-heksametilendiizocijanat (HDI), izoforondiizocijanat, (IPDI) i 4,4'-dicikloheksilmetandiizocijanat (H₁₂MDI), koji veliku primenu nalaze u proizvodnji poliuretanskih prevlaka^{15,30}.

Izocijanati se mogu sintetisati na nekoliko načina,³⁴ mada je jedino reakcija primarnih amina ili njihovih soli sa fozgenom od praktičnog značaja u industrijskim razmerama (Shema 2.6.)³⁵. Međutim, velika toksičnost fozgena, visoka temperatura potrebna za dekompoziciju intermedijernog karbamoil-hlorida i mala selektivnost prema različitim nukleofilima ograničavaju njenu sintetičku primenu.



Shema 2.6. Sinteza izocijanata reakcijom primarnog amina sa fozgenom.

Ostale metode koje se koriste u laboratorijskim uslovima uključuju Curtiusovo premeštanje acilazida, disocijaciju blokiranih izocijanata, konverziju alkilhalida sa alkalnim cijanatima i dehidraciju karbamičnih kiselina^{36,37}. U skorije vreme, Peerlings i Meijer³⁸ su opisali postupak za sintezu izocijanata polazeći od di-*terc*-butiltrikarbonata. Ovaj postupak omogućava sintezu neuobičajenih mono- i poliizocijanata uz minimalno odvijanje sporednih reakcija, pri čemu je neke od sintetisanih izocijanata, npr. 1,3-propandiizocijanat, *trans*-1,2-diizocijanatocikloheksan i dendrimer sa 64 terminalne izocijanatne grupe, nemoguće dobiti konvencionalnim metodama. Jedini nedostatak di-*terc*-butiltrikarbonata je njegova ograničena stabilnost na sobnoj temperaturi, naročito u polarnim rastvaračima poput metanola, piridina i dimetilsulfoksida.

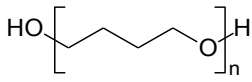
2.3.4.2. Makrodioli

Makrodioli su hidroksi-terminirani makromolekuli, čije se molarne mase kreću u opsegu od 250 do 8000 g mol⁻¹. Struktura makrodiola je važan faktor koji veoma utiče na krajnja svojstva poliuretanskih kopolimera. Mada se za sintezu poliuretanskih elastomera mogu koristiti različiti makrodioli, komercijalni proizvodi su obično bazirani na polietrima ili poliestrima sa molarnom masom od 500 do 5000 g mol⁻¹, pri čemu se u praksi najčešće sreću ovi pretpolimeri sa molarnom masom od 1000 ili 2000 g mol⁻¹. Pri karakterizaciji makrodiola određuju se njihova molarna masa, udeo primarnih hidroksilnih grupa, funkcionalnost i viskozitet, kao i njihova reaktivnost i kompatibilnost sa ostalim komponentama koje su potrebne za sintezu poliuretana¹⁷.

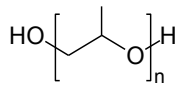
Poli(alkilenoksidi) ili polietarski makrodioli su najvažnija grupa poliola za sintezu poliuretana i sa učešćem od oko 80 % u ukupnoj proizvodnji različitih hidroksi-terminiranih pretpolimera. Industrijski važni *polietarski makrodioli* su: poli(tetrametilenoksid), PTMO, poli(etilenoksid), PEO, poli(propilenoksid), PPO, kao i njihovi mešoviti blok-kopolimeri, npr. PEO-PPO-PEO i PPO-PTMO³⁹⁻⁴².

Polietarski makrodioli se mogu dobiti polimerizacijom sa otvaranjem prstena epoksida, kao što su etilenoksid, propilenoksid i butilenoksid, u prisustvu katjonskih, anjonskih ili koordinacionih katalizatora¹⁷. Poli(etar-uretani) pokazuju zadovoljavajuću hidrolitičku stabilnost, izuzetnu fleksibilnost na niskim temperaturama i otpornost na mikrobiološku degradaciju.

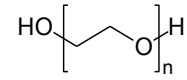
Polietarski makrodioli



α, ω -dihidroksi-poli(tetrametilenoksid), PTMO

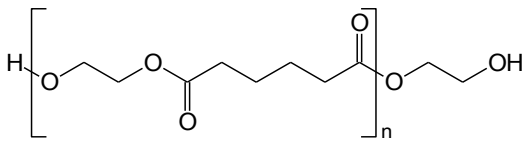


α, ω -dihidroksi-poli(propilenoksid), PPO

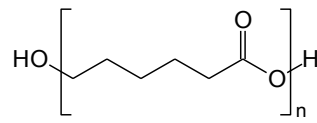


α, ω -dihidroksi-poli(etilenoksid), PEO

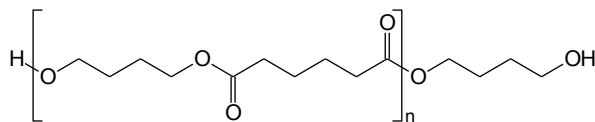
Poliestarski makrodioli



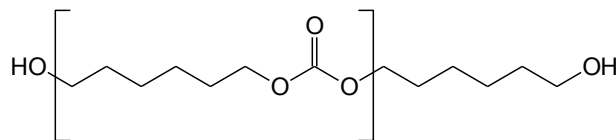
α, ω -dihidroksi-poli(etilenadipat), PEA



α, ω -dihidroksi-poli(ϵ -kaprolakton), PCL

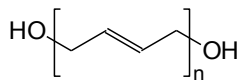


α, ω -dihidroksi-poli(tetrametilenadipat), PTMA

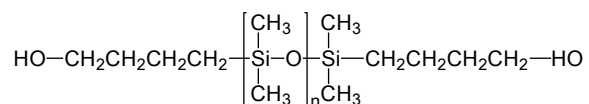


α, ω -dihidroksi-poli(heksametilenkarbonat), PHC

Ostali makrodioli



α, ω -dihidroksi-poli(butadien), PBD



α, ω -dihidroksibutil-poli(dimetilsiloksan), PDMS

Shema 2.7. Hemijska struktura makrodiola koji se koriste za sintezu poliuretana

Od svih poli(etar-uretana), proizvodi na bazi mekih PTMO segmenata imaju najbolja mehanička svojstva zahvaljujući regularnosti polietarskih lanaca, koji kristališu pri istezanju, uz izvrsnu hidrolitičku i termičku stabilnost, otpornost na dejstvo gljivica i

habanje. Nasuprot tome, poliuretani na bazi PEO-a, zbog velike hidrofilnosti ostataka etilenoksida, nisu otporni na vlagu. Glavni nedostatak poliuretana na bazi PPO-a su loša mehanička svojstva, usled prisustva bočnih metil-grupa u kopolimernim lancima. Međutim, iako su mehanička svojstva PU kopolimera na bazi poli(propilenoksida) lošija u odnosu na elastomere na bazi PTMO-a, PPO se, zbog niske cene i relativno prihvatljive hidrolitičke stabilnosti, najviše koristi u industrijskim razmerama⁴².

Najčešći *poliestarski makrodioli* su poli(etilenadipat), PEA, poli(tetrametilenadipat), PTMA, poli(kaprolakton), PCL, razni polialkilkarbonati, i njihovi mešoviti blok-kopolimeri, npr. poli(karbonat-estar), poli(heksametilen-karbonat) i poli(heksametilenkarbonat-kaprolakton). Ponekad se koriste i mešoviti blok-kopolimeri polietara i poliestara, kao što je PCL-*b*-PTMO-*b*-PCL^{40,43,44}.

Poliestarski makrodioli se dobijaju reakcijama polikondenzacije polazeći od zasićenih alifatičnih ili aromatičnih karboksilnih kiselina i diola ili smeše diola. Zbog niske cene i dobrih svojstava uglavnom se koriste adipinska kiselina i različiti izomeri ftalne kiseline, dok su od diola najčešći etandiol, 1,4-butandiol, 1,6-heksandiol, neopentildioli, dipropilendioli ili njihove smeše. Makrodioli izvedeni iz adipinske kiseline su kristalinični sa temperaturom topljenja do oko 60 °C. Poli(estar-uretani) imaju veoma dobra mehanička svojstva, termičku stabilnost, otpornost na ulja i hemikalije, ali su podložni hidrolitičkom raskidanju estarskih veza^{17,19}.

Od komercijalnog značaja su i dve specijalne klase poliestara, poli(kaprolaktioni) i alifatični polikarbonati. Poli(kaprolaktioni) se sintetišu polazeći od ε-kaprolaktona u prisustvu bifunkcionalnih diola, npr. 1,6-heksandiola. Polikarbonati, koji imaju veliku hidrolitičku stabilnost, sintetišu se polazeći od diola, npr. 1,6-heksandiola, i fozgena ili transesterifikacijom sa niskomolekularnim karbonatima kao što su dietil- ili difenilkarbonat. Ovde treba spomenuti i makrodiole na bazi poli(butadiena), PBD, hidrogenizovanog PBD-a i poli(izobutilena) koji se koriste za specijalne tipove poliuretanskih elastomera. Ovi kopolimeri imaju odličnu otpornost na svetlost i vlagu i pokazuju veliku termičku stabilnost i dobra svojstva na niskim temperaturama. Međutim, njihova sinteza je veoma zahtevna, dok su im mehanička svojstva lošija u odnosu na konvencionalne poliuretane¹⁷.

Takođe, danas postoji veliki interes za sintezu poliuretanskih elastomera na bazi poli(dimetilsiloksanskih), PDMS, mekih segmenata, koji su predmet ovog rada.

Karakteristike i prednosti PDMS makrodiola i drugih siloksanskih prepolimera detaljnije će se razmatrati u *Odeljku 2.6.2*. Hemijska struktura jednog od važnijih makrodiola, α,ω -dihidroksibutil-poli(dimetilsiloksana), koji se koristi za sintezu poliuretana prikazana je na Shemi 2.7.

2.3.4.3. Produživači lanca

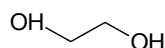
Produživači lanca poliuretanskih kopolimera su niskomolekularni dioli i diamini, koji imaju veliki uticaj na morfologiju sintetisanih kopolimera. Izbor produživača lanca i diizocijanata određuje karakteristike tvrdih segmenata i, u najvećoj meri, fizička svojstva poliuretana. Najvažniji produživači lanca su linearni dioli kao što su etandiol, 1,4-butandiol, 1,6-heksandiol, kao i hidrohion-bis(2-hidroksietil)etar. Ovi dioli sa izocijanatima grade kristalinične tvrde segmente.

U odnosu na diole, diamini sa izocijanatom grupom reaguju znatno brže uz nastajanje tvrdih segmenata sa većom koncentracijom vodoničnih veza, što dovodi do većih vrednosti temperature ostakljivanja tvrdih segmenata i veće termičke stabilnosti sintetisanih kopolimera. Međutim, iz istog razloga, poliuree pokazuju slabiju rastvorljivost u uobičajenim organskim rastvaračima i teže se mogu prevesti u stanje rastopa. Generalno, poliuretani na bazi alifatičnih diola su mekši i fleksibilniji materijali u odnosu na proizvode na bazi aromatičnih diola⁴⁵. Osim toga, zbog delokalizacije elektrona, aromatični produživači lanca su manje reaktivni od alifatičnih, što se može iskoristiti za postizanje bolje kontrole reakcije polimerizacije.

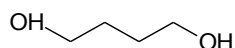
Poliuretani sintetisani bez produživača lanca, direktnom reakcijom diizocijanata i poliola, generalno imaju veoma slaba fizička svojstva i često ne pokazuju mikrofaznu separaciju. Uvođenje produživača lanca može povećati dužinu tvrdih segmenata, što omogućava njihovu segregaciju. Ovo dalje vodi poboljšanju mehaničkih svojstava, kao što je povećanje modula i temperature ostakljivanja tvrdih segmenata u kopolimeru. Promenom molarnog odnosa makrodiola i produživača lanca mogu se menjati svojstva poliuretana od tvrdih i krutih materijala do elastomera, što je posledica promene masenog udela tvrdih segmenata u kopolimeru^{19,30,42}.

Na Shemi 2.8. prikazane su strukture produživača lanca koji se koriste za sintezu poliuretana:

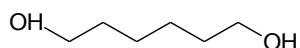
a) Dioli



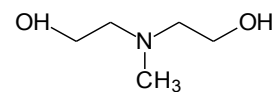
etilenglikol



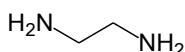
1,4-butandiol



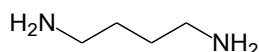
1,6-heksandiol

*N*-metildietanolamin
(MDEA)⁴⁶

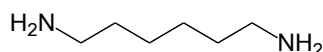
b) Diamini



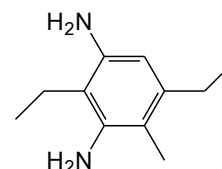
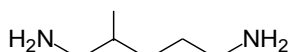
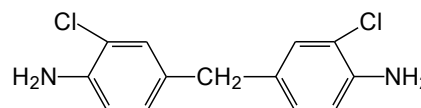
etilendiamin



1,4-diaminobutan



1,6-diaminoheksan

diethyltoluendiamin
(DETDA)⁴⁷2-metil-1,5-diaminopentan (Dytek A)⁴⁸

4,4'-metilenbis(2-hloranilin)

Shema 2.8. Hemijska struktura proizvača lanca koji se koriste za sintezu poliuretana: a) dioli, b) diamini.

2.3.5. Metode za sintezu segmentiranih poliuretanskih elastomera

Metode za sintezu segmentiranih poliuretana razlikuju se po sredini u kojoj se reakcija izvodi, kao i po redosledu dodavanja reaktanata u reakcionu smešu. Reakcija poliadicije može se izvoditi u rastopu, u rastvoru organskog rastvarača ili u vodenom rastvoru, kao jednostepeni ili dvostepeni postupak.

Iako se polimerizacija u rastvoru najčešće primenjuje u laboratorijskim sintezama poliuretana, da bi se snizila cena proizvodnje i izbeglo zagađivanje životne sredine velikim količinama organskih rastvarača, polimerizacija u rastopu je glavni industrijski postupak za dobijanje ovih materijala. Kao što je i očekivano, izbor reakcionog medijuma ima veliki uticaj na brzinu i prinos reakcije. Tokom polimerizacije u rastopu, nekompatibilnost reaktanata dovodi do građenja heterogenog reakcionog sistema relativno brzo nakon početka reakcije. Sastav krajnjeg proizvoda kontrolisan je brzinom

difuzije reaktanata iz jedne u drugu fazu, a zatim, i konstantom brzine reakcije između različitih funkcionalnih grupa.

Problem heterogenosti reakcione smeše kod polimerizacije u rastvoru može se izbeći odgovarajućim izborom rastvarača koji rastvara međusobno nemešljive reaktante. Generalno, sinteze koje se izvode u rastvoru su u manjem stepenu praćene sporednim reakcijama, kao što su građenje alofanata i biurea, koje dovode do grananja makromolekulskih lanaca i povećanja molarne mase proizvoda⁴⁹. Za sintezu poliuretana najčešće se koriste polarni, aprotični rastvarači, kao što su *N,N*-dimetilacetamid (DMAc), dimetilformamid (DMF) i *N*-metilpirolidon (NMP). U novije vreme u literaturi je prikazana i upotreba izopropanola (IPA) kao rastvarača za sintezu poliurea sa velikim sadržajem tvrdih segmenata^{50,51}.

Prema redosledu dodavanja reaktanata u reakcionu smešu reakcija poliadicije se može izvoditi u jednom ili u dva stupnja. Jednostepena poliadicija podrazumeva dodavanje svih reaktanata istovremeno na početku reakcije i zagrevanje reakcione smeše obično na temperaturu od oko 80 °C. Iako ovaj postupak ne omogućava kontrolu reakcije u smislu dobijanja regularnih sekvenci tvrdog i mekog segmenta, jednostepena sinteza je uobičajeni industrijski postupak za sintezu poliuretana, jer je reakcija brza i laka za izvođenje i ponavljanje.

U dvostepenom postupku najpre se, reakcijom makrodiola sa viškom diizocijanata, sintetiše pretpolimer sa završnim NCO grupama u obliku viskozne tečnosti ili čvrste supstance niske temperature topljenja koja se može lako skladištiti. Molarna masa NCO-terminiranog pretpolimera zavisi od molarne mase makrodiola i molskog odnosa polaznih jedinjenja i obično se kreće u opsegu od 1000 do 5000 g mol⁻¹. U drugom stupnju reakcije, pretpolimer reaguje sa produživačem lanca (glikolom ili diaminom male molarne mase), pri čemu se formiraju sekvence tvrdih segmenata, čija struktura zavisi od vrste upotrebljenog produživača lanca, i povećava se ukupna molarna masa polimera. Kada se drugi reakcioni korak izvodi u prisustvu diola, dobijeni kopolimer je po strukturi poliuretan ili poli(estar-uretan), dok se pri korišćenju diamina mogu dobiti poliuree, poli(uretan-uree), poliamidi ili poli(estar-amidi). Sinteza poliuretana dvostepenim postupkom prikazana je na Shemi 2.9.

Struktura lanaca segmentiranih poliuretana je veoma heterogena i najviše zavisi od reakcionih uslova, reaktivnosti monomera i korišćenih katalizatora. U idealnom slučaju, makromolekulski lanci dobijenog kopolimera bili bi izgrađeni od alternirajućih monodisperznih mekih i tvrdih segmenata. Međutim, u praksi, monodisperzne su samo neke vrste mekih segmenata na bazi polietarskih diola, koji su dobijeni anjonskom polimerizacijom, dok polietarski makrodioli poseduju raspodelu molarnih masa koja je karakteristična za proizvode reakcije polikondenzacije. Odgovarajući tvrdi segmenti su pri tome gotovo uvek polidisperzni. Pri dvostepenom postupku raspodela molarnih masa prepolimera sa završnim izocijanatnim grupama data je Floryjevom statističkom teorijom stupnjevite polimerizacije, koja važi pod sledećim uslovima: da je reaktivnost grupa koje reaguju jednaka i da se ne menja tokom reakcije, da je reakcija između izocijanatne i hidroksilne grupe ireverzibilna, da reaktivnost funkcionalne grupe ne zavisi od molarne mase polimera na čijem kraju se nalazi, da se ne odvijaju sporedne reakcije i da ne dolazi do faznih ili drugih promena, koje mogu usporiti ili zaustaviti reakciju⁵². Međutim, usled efekta supstituenta, reaktivnost NCO grupe u simetričnim diizocijanatima menja se nakon što prva grupa reaguje. Pored efekta supstituenta, na promenu reaktivnosti druge NCO grupe u nesimetričnim diizocijanatima dodatno utiču i sterni efekti⁵³. Za izračunavanje molarne mase srednje po brojnoj zastupljenosti kopolimera, prosečne dužine tvrdih segmenata i raspodele dužina tvrdih segmenata Peebles^{54,55} je predložio metod koji uzima u obzir odnos reaktivnosti dve izocijanatne grupe, početnu koncentraciju diizocijanata, poliola i produživača lanca, kao i stepen konverzije reakcije produženja (drugog stepena reakcije). Međutim, za segmentirane poli(uretan-urea) kopolimere, koji su predmet ovog rada, pomenuta statistička analiza nije primenjiva, jer podrazumeva da je produživač lanca diol male molarne mase čije hidroksilne grupe imaju istu reaktivnost kao i završne hidroksilne grupe polietarskog diola. Primena tzv. Lopez–Serrano⁵⁶ modela uzima u obzir prisustvo amino-grupa produživača lanca, koje imaju različitu reaktivnost u odnosu na hidroksilne grupe makrodiola. Korišćenjem ovog modela, osim prosečne dužine tvrdih segmenata, moguće je izračunati i srednju dužinu mekih segmenata u segmentiranim PUU kopolimerima koji su sintetisani jednostepenim postupkom.

Sastav i regularnost strukture tvrdih segmenata u poliuretanskim kopolimerima, eksperimentalno se određuju kombinovanjem raznih tehnika NMR spektroskopije. Kaji

i Murano⁵⁷ su korišćenjem kvantitativne ¹³C NMR spektroskopije, određivanjem relativnog odnosa uretanskih i urea grupa, izračunali prosečne dužine mekih i tvrdih sekvenci u segmentiranom poli(uretana-urea) elastomeru na bazi PTMO makrodiola i tvrdih MDI-ED segmenata. U ovom slučaju, izborom odgovarajućih monomera, omogućeno je da se uretanske grupe formiraju samo na krajevima mekog segmenta, pri čemu je njihov broj bio proporcionalan molskom udelu mekog segmenta u kopolimeru. Rezultati su pokazali da je ispitivani kopolimer imao gotovo potpuno nasumičnu raspodelu različitih sekvenci, dok su vrednosti prosečnih dužina sekvenci bile manje od vrednosti koje su određene korišćenjem difrakcije X-zraka i drugim metodama. Ovo navodi na zaključak da je NMR metoda za ispitivanje mikrostrukture segmentiranih PUU kopolimera znatno osetljivija, te da u obzir uzima i kratke sekvence tvrdih segmenata.

U radu N. Lua i koautora⁵⁸ kvantitativna ¹³C NMR spektroskopija je korišćena za ispitivanje efekta primenjenog postupka polimerizacije na raspodelu sekvenci u segmentiranim PUU kopolimerima, koji su sintetisani polazeći od polietarskog makrodiola, MDI-a i DETDA-a. Pokazano je da su korišćenjem dvostepenog postupka sintetisani PUU kopolimeri sa dužim prosečnim sekvencama oba segmenta, kao i da je u ovom slučaju raspodela tvrdih segmenata bila znatno šira u odnosu na kopolimer dobijen jednostepenim postupkom. Kopolimer koji je sintetisan dvostepenim postupkom imao je izraženiju strukturu blok-kopolimera, za razliku od uzorka dobijenog jednostepenim postupkom sa skoro potpuno nasumičnom raspodelom tvrdih i mekih segmenata.

U novijem radu A. M. de Ilarduya i saradnika⁵⁹ kvantitativna ¹³C NMR spektroskopija je korišćena za sekvencionu analizu termoplastičnih poliuretanskih elastomera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata, koji su sintetisani polazeći od PTMG-a, MDI-a i BD-a. Uzorci poliuretana, dobijeni jednostepenim statističkim postupkom, imali su, takođe, nasumičnu raspodelu tvrdih segmenata, što ukazuje na sličnu reaktivnost svih hidroksilnih grupa u reakcionoj smeši.

2.4. Morfologija poliuretanskih elastomera

Morfologija se definiše kao nauka o strukturnim oblicima. U zavisnosti od veličine posmatranih strukturnih karakteristika, morfologija poliuretanskih kopolimera se može proučavati na tri različita nivoa strukture¹¹. Prvi nivo se odnosi na strukturu polimernih molekula i stepen njihove organizacije, dimenzija do nekoliko nanometara, kao što su sekvence blokova, njihova raspodela i kristaliničnost tvrdih segmenata. Srednji ili mezoskopski nivo morfologije, o kome će ovde biti najviše reči, odnosi se na fazno razdvojenu domensku strukturu dimenzija 5–100 nm, dok treći nivo predstavlja sfeluritsku mikrostrukturu izraženu u mikrometrima. Potpuno opisivanje fazne morfologije poliuretana podrazumeva određivanje zapreminskih udela različitih faza, njihove veličine, oblika, orijentacije, međusobne povezanosti i debljine dodirnog sloja između tvrdih i mekih domena u zavisnosti od masenog sastava kopolimera i njegove termičke "predistorije".

Kao što je već navedeno, zahvaljujući termodinamičkoj nekompatibilnosti segmenata, u segmentiranim poliuretanskim kopolimerima dolazi do lokalizovane mikrofazne separacije, što dovodi do uspostavljanja domenske mikrostrukture u materijalu. Krajnja svojstva kopolimera su zbog toga određena efikasnošću razdvajanja i termodinamičkim karakteristikama domena.

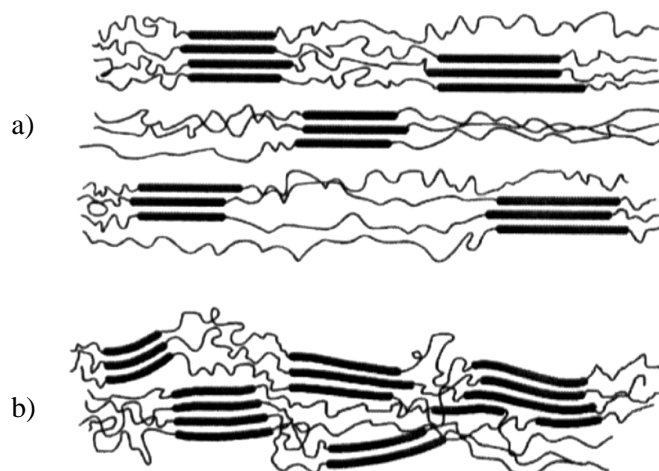
2.4.1. Mikrofazna separacija u segmentiranim poliuretanim

Kada se dva materijala mešaju, krajnja struktura i svojstva dobijene smeše zavise od nivoa mešanja, odnosno od toga da li se mešanje odvija na makroskopskom ili mikroskopskom nivou, kao i od stepena hemijske interakcije između komponenti smeše. U polimernim blendama, kada su njene komponente mešljive, formira se materijal sa homogenom strukturom na molekulskom nivou. Međutim, u većini slučajeva, zbog manje entropije mešanja različitih polimernih lanaca, dolazi do potpunog makroskopskog faznog odvajanja na komponente smeše. Pri tome nastaje materijal izgrađen od različitih regiona, koji imaju veliki sadržaj jedne ili druge polimerne komponente⁶.

Da bi došlo do mešanja različitih polimera slobodna energija mešanja, ΔG_m , koja je data jednačinom:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

mora biti manja od nule, pri čemu je ΔH_m promena entalpije, a ΔS_m promena entropije mešanja. Za polimere sa velikom molarnom masom, član $T\Delta S_m$ ima veoma malu vrednost zbog čega na povišenoj temperaturi u ovakvim blendama često dolazi do razdvajanja faza. Ponašanje polimernih blendi nemešljivih polimera, između kojih deluju samo slabe ili nespecifične interakcije (npr. van der Waalsove sile), opisano je Floryjevom^{60,61} i Sanchezovom⁶² teorijom. Zbog međusobne nemešljivosti polimerne blende homopolimera se razdvajaju na različite faze, pri čemu se formiraju regioni u kojima preovladava jedna ili druga komponenta smeše. Kako pojedini homopolimeri u blendi nisu kovalentno povezani u ovakvim smešama je moguće gotovo potpuno makroskopsko razdvajanje faza.



Slika 2.4. Shematski prikaz fazne separacije (a) i faznog mešanja (b) kod segmentiranih poliuretanskih kopolimera².

Kao što je već ranije rečeno, fenomen mikrofazne separacije u segmentiranim i blok-kopolimerima se javlja kada su različiti blokovi, odnosno segmenti dovoljno hemijski nekompatibilni da uspostavljanje termodinamičke ravnoteže vodi njihovom razdvajanju, pod uslovom da postoji dovoljno vremena za uspostavljanje ravnotežnog stanja. Međutim, za razliku od polimernih blendi, kod segmentiranih i blok-kopolimera

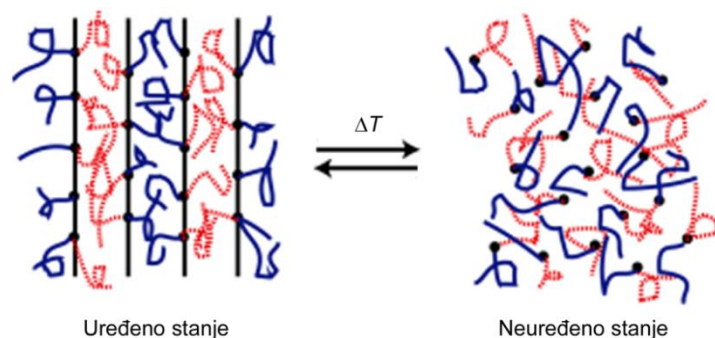
postojanje kovalentnih veza između hemijski različitih segmenata ograničava stepen mogućeg razdvajanja faza. Isto tako, kod segmentiranih kopolimera, zbog postojanja većeg broja kraćih segmenata, veličina domena u kojima preovladava jedna ili druga vrsta blokova, odnosno segmenata, manja je u odnosu na blok-kopolimere. Na Slici 2.4. šematski je prikazana morfologija segmentiranih poliuretanskih kopolimera u slučaju kada je prisutna izražena fazna separacija (a) i kada u kopolimeru dolazi do mešanja različitih faza (b)².

Za najjednostavnije AB blok-kopolimere vrednost promene entropije mešanja po jedinici zapremine različitih blokova je mala i obrnuto proporcionalna njihovoj molarnoj masi. Zbog toga, male razlike u strukturi blokova obično su dovoljne da se dobije pozitivna vrednost slobodne energije koja dovodi do mikrofazne separacije. Za ovakve blok-kopolimere može se definisati Flory–Hugginsov parametar interakcije između različitih blokova, χ , kao:

$$\chi = (Z/k_B T)[\varepsilon_{AB} - (1/2)(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]$$

gde je Z kordinacioni broj, a ε_{AA} , ε_{BB} i ε_{AB} predstavljaju energije interakcije između odgovarajućih blokova, dok član $k_B T$ predstavlja termičku energiju. Treba zapaziti da je parametar χ obrnuto proporcionalan temperaturi, što znači da se sa povećanjem temperature u sistemu, vrednost χ smanjuje, a mešanje faza postaje olakšano.

Kada se može isključiti delovanje specifičnih interakcija, kao što su vodonične veze ili jonske sile, mikrofazna separacija u blok-kopolimerima zavisi od proizvoda χN , gde je N ukupni stepen polimerizovanja, kao i od sastava kopolimera, odnosno zapreminskih udela pojedinih blokova, Φ_A i Φ_B . U zavisnosti od vrednosti proizvoda χN , teorija srednjeg polja (*eng.* mean-field theory) predviđa tri oblasti faznog stanja blok-kopolimera: oblast visokog stepena segregacije ($\chi N > 100$), oblast niskog stepena segregacije ($10,5 < \chi N < 100$) i oblast homogenog rastopa ($\chi N < 10,5$). Za simetrične diblok-kopolimere, na niskim temperaturama, vredi da je $\Phi_A = \Phi_B = 1/2$, pa je vrednost parametra χ , odnosno proizvoda χN , velika i mikrofazna separacija se odvija tako da se formiraju mikrodomeni u obliku lamela. Temperatura na kojoj vrednost proizvoda χN iznosi 10,5 je temperatura faznog prelaza iz uređenog u neuređeno stanje, T_{ODT} (*eng.* ODT, order–disorder transition), koji za posledicu ima značajnu promenu u svojstvima materijala⁶. Shematski prikaz termički reverzibilnog procesa dat je na Slici 2.5.



Slika 2.5. Shematski prikaz termički reverzibilnog ODT procesa⁶³.

Iako se upotreba parametra χN za predviđanje stepena mikrofazne separacije u blok-kopolimerima pokazala veoma uspešnom, zbog više različitih faktora, kao što su uspostavljanje vodoničnih veza ili prisustvo jonskih interakcija, ovaj model nije bilo moguće primeniti i za segmentirane kopolimere. Ostali faktori, koji dodatno ograničavaju primenjivost pomenutih teorija na segmentirane kopolimere su kristalizacija mekih i/ili tvrdih segmenata, promena slobodne energije veza između ostataka monomera duž makromolekulskog lanca, kao i povećana polidisperznost segmentiranih kopolimera usled stupnjevitog mehanizma reakcije polimerizacije.

Camberlin i Pacault⁶⁴ su ispitivali uticaj mekog segmenta na mikrofaznu separaciju segmentiranih poliuretana pri konstantnom sadržaju tvrdih MDI-BD segmenata od 30 mas. %. Pri tome su za meke segmente korišćene poznate vrednosti parametara rastvorljivosti, δ , dok su vrednosti za tvrde segmente izračunate tako da su uzeti u obzir doprinosi pojedinih grupa. Na osnovu ovako dobijenih podataka, autori su za različite uzorke izračunali χ vrednost i, takođe, na osnovu DSC podataka odredili specifični topolotni kapacitet sintetisanih kopolimera, a zatim su ove vrednosti pokušali da povežu sa stepenom mikrofazne separacije u ispitivanim poliuretanim. Mada samo delimično uspešan, ovaj rad predstavlja prvi pokušaj da se mikrofazna separacija segmentiranih poliuretanskih kopolimera poveže sa merljivim termodinamičkim veličinama.

Veliki napredak u kvantitativnom opisivanju stepena mikrofazne separacije je ostvaren kada je pažnja usmerena ka razumevanju mešljivosti različitih blokova u kopolimeru i istraživanju njihovih δ vrednosti,^{65,66} imajući u vidu da kod niskomolekularnih jedinjenja do mešanja dolazi onda kada su njihovi parametri rastvorljivosti približno jednaki. Međutim, zbog postojanja specifičnih interakcija

između polimernih lanaca ili njihovih delova, kao što su vodonične veze i dipol-dipol interakcije, primena ovakvog pristupa na segmentirane kopolimere je donekle ograničena. Ovaj problem je delimično prevaziđen kada je Hansen, koristeći tzv. trodimenzionalni parametar rastvorljivosti, uspeo da u ukupni parametar rastvorljivosti ugradi doprinos svih bitnih faktora koji utiču na faznu separaciju⁶⁷. Prema teoriji trodimenzionalnog parametra rastvorljivosti, vodonično vezivanje, dipol-dipol interakcije i van der Waalove sile mogu se direktno povezati sa Flory–Hugginsovom parametrom interakcije, χ . Pri tome se ukupni parametar rastvorljivosti definiše kao:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

gde δ_d , δ_p i δ_h predstavljaju doprinose dipol-dipol interakcija, van der Waalovih sila i vodoničnih veza. Flory–Hugginsov parametar interakcije je dat jednačinom:

$$\chi = \frac{\bar{v}(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

gde su δ_1 i δ_2 parametri rastvorljivosti polimera, \bar{v} molska zapremina segmenta polimera, R je opšta gasna konstanta, a T apsolutna temperatura. Parametar χ je bezdimenzionalna veličina koja povezuje stepen vodoničnog vezivanja i mikrofazne separacije u blok i segmentiranim kopolimerima. Nedostatak Hansenove teorije je taj što je za izračunavanje trodimenzionalnog parametra rastvorljivosti potrebno prvo izračunati gustinu kohezione energije molekula, što je teško izvodljivo za polimerne uzorke, mada postoje načini i za njeno indirektno merenje ili procenu^{6,68}.

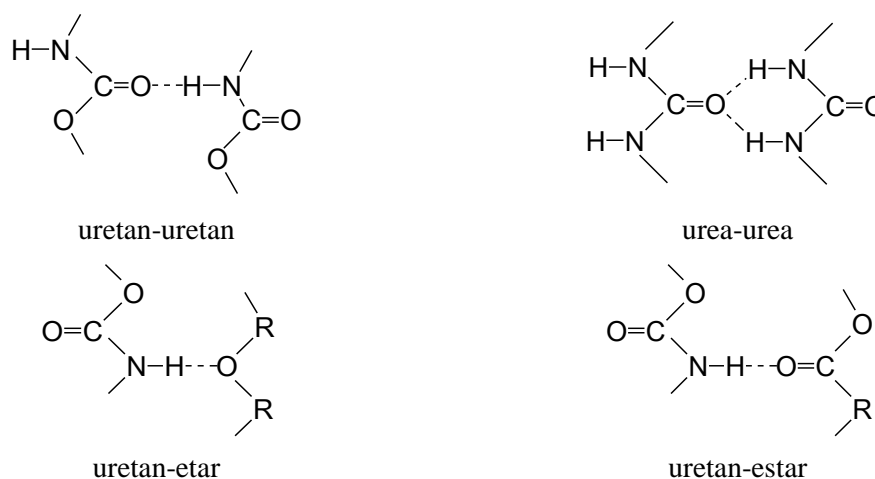
U jednom od ključnih radova u ovoj oblasti, Harrell⁶⁹ je istraživao uticaj dužine i raspodele segmenata na svojstva poliuretanskih model kopolimera na bazi mekih PTMO segmenata i monodisperznih tvrdih segmenata izgrađenih od jedne, dve, tri ili četiri osnovne jedinice. Tvrdi segmenti ovih poliuretana nisu sadržavali –NH grupe, jer su atomi azota uvedeni iz piperazinskog prstena, pa molekuli kopolimera nisu posedovali aktivna mesta za uspostavljanje vodoničnih veza. Na osnovu rezultata dobijenih SAXS, WAXS i eksperimentima rasipanja svetlosti na malim uglovima (SALS), zatim optičkom i elektronskom mikroskopijom, kao i određivanjem mehaničkih svojstava kopolimera, utvrđeno je da ovakvi segmentirani poliuretani, uprkos nedostatku vodoničnog vezivanja, pokazuju fazno razdvojenu morfologiju. U ovom slučaju, odsustvo vodoničnih veza nije sprečilo formiranje veoma kristaliničnih, sferulitskih

superstruktura u tvrdim segmentima, i ovi materijali su pokazali slične vrednosti modula, zatezne čvrstoće i izduženja pri kidanju kao konvencionalni fazno razdvojeni poliestarski i polietarski poliuretani, koji sadrže vodonične veze⁷⁰.

Ipak, ovo istraživanje ne umanjuje značaj uspostavljanja vodoničnih veza kod realnih poliuretanskih sistema, jer su ispitivana model jedinjenja sa monodisperznim i kristaliničnim tvrdim segmentima, koji se obično ne nalaze u komercijalnim segmentiranim poliuretanima. Fazno razdvojena struktura je neophodna za dobra termička i mehanička svojstva segmentiranih kopolimera, odnosno za njihovu komercijalnu upotrebljivost. Priroda i stepen vodoničnog vezivanja su ključni faktori koji omogućavaju mikrofaznu separaciju u većini segmentiranih poliuretana i na taj način utiču na njihova svojstva.

2.4.2. Vodonične veze u segmentiranim poliuretanskim kopolimerima

Kao što je već naglašeno, vodonične veze, koje se uspostavljaju u tvrdim sekvencama segmentiranih poliuretana, obezbeđuju fizičko umreženje i termoplastična svojstva ovih materijala. Prilikom zagrevanja ove veze se raskidaju, što omogućava tečenje i lako oblikovanje kopolimera u stanju rastopa.



Shema 2.10. Uspostavljanje različitih vodoničnih veza u poliuretanskim elastomerima.

1,96 Å. Veza sa estarskom grupom je nešto jača sa energijom $25,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ i dužinom 2,0 Å. Ranija izračunavanja su pokazala da su vrednosti energije veze uretan-uretan i uretan-estar slične, dok je vodonična veza između amino-grupe i estarskog kiseonika slabija za oko 6 puta¹. Izračunavanja Blackwella i saradnika pokazala su da je uretan-uretan vodonična veza linearna, ugao devijacije od linearosti je $22,0 \pm 6^\circ$, a dužina veze je $2,98 \pm 0,05 \text{ Å}$ ⁷¹.

Jačina vodoničnih veza u poliuretanima i poliureama direktno određuje krajnja svojstva ovih materijala. Merenja na osnovu kojih su određene vrednosti parametra rastvorljivosti, kao i izračunavanja na osnovu aditivnog doprinosa različitih grupa sugerišu da je kod uretana doprinos δ_h člana, koji se odnosi na doprinos vodoničnog vezivanja ukupnom trodimenzionalnom parametru rastvorljivosti, $\sim 68 \%$, a za uree $\sim 75 \%$, pri čemu je i ukupna δ vrednost veća za uree u poređenju sa uretanima^{72,73}. Rezultati kvantno-mehaničkih izračunavanja su pokazali da su dvostruke, tzv. bidentatne vodonične veze, koje se uspostavljaju između urea grupa, jače od jednostrukih, monodentatnih vodoničnih veza između uretanskih grupa⁷⁴.

Struktura i sastav kopolimera su, pored temperature, glavni faktori od kojih zavisi udeo formiranih vodoničnih veza u odnosu na broj mogućih aktivnih mesta u lancima poliuretanskih elastomera. U literaturi postoji veći broj detaljnih studija o primeni FTIR spektroskopije za karakterizaciju vodoničnog vezivanja u poliuretanima i poli(uretan-ureama)⁷⁴⁻⁷⁷. Uspostavljanje vodoničnih veza u nekoj grupi se identifikuje na osnovu pomeranja frekvencija njene apsorpcije prema nižim vrednostima u odnosu na vrednost za slobodnu grupu. Pomeranje položaja pikova N-H i C=O grupe u FTIR spektrima poliuretana može dati veoma korisne informacije o razdvajanju, odnosno mešanju različitih faza u kopolimeru, jer zavisi od obima i tipa vodoničnog vezivanja u uzorku^{12,78,79}. Na osnovu FTIR analize, Wang i Cooper⁷⁸ su predložili model po kome se u segmentiranim polietarskim poli(uretan-ureama) formiraju trodimenzionalne urea vodonične veze. Ispitivanje zavisnosti deformacije od napona kod ovih kopolimera, korišćenjem FTIR spektroskopije, pokazalo je da se tvrdi segmenti u početku orijentišu poprečno u odnosu na pravac napona, za razliku od mekih segmenata, koji se orijentišu paralelno u odnosu na pravac primenjenog napona.

Takođe, na osnovu ispitivanja serije segmentiranih poli(uretan-urea) sa različitim sadržajem tvrdih MDI-DETDA segmenata utvrđeno je da su pri nižim udelima tvrdih

segmenata tvrdi domeni dispegovani u mekoj matrici, dok sa porastom njihovog sadržaja preko 55 mas. % dolazi do fazne inverzije i nastanka kontinualne tvrde faze. Uspostavljanje ravnotežne koncentracije vodoničnih urea–urea veza između kristaliničnih i amorfni regiona u kopolimeru zavisi od morfoloških promena, ali pre i nakon fazne inverzije ravnoteža je uglavnom nezavisna od sastava kopolimera⁸⁰.

U novijim istraživanjima FTIR spektroskopija je korišćena za ispitivanje uticaja vodoničnog vezivanja na morfologiju poliuretana i poli(uretan-urea) i njihovih blendi sa poli(etilenglikolom)⁸¹. Rezultati su ukazivali da smeše kopolimera sa poli(etilenglikolom) grade uređene strukture malih dimenzija, tzv. nesavršene kristale, sa preovladavajućim dvodimenzionalnim pakovanjem segmenata lanca. Yilgor i saradnici^{82,83} su, takođe, opisali FTIR eksperimente vremenski zavisnog uspostavljanja vodoničnih veza, odnosno fazno razdvojene morfologije u poliuretanima i poliureama, pri čemu su dobijene kvantitativne informacije o relativnim količinama različitih vodoničnih veza, odnosno o stepenu mikrofazne separacije u ovim kopolimerima.

Seymour i koautori⁷⁹ su bili među prvima koji su izvršili procenu stepena vodoničnog vezivanja u poli(etar-uretanima) i poli(estar-uretanima) na bazi tvrdih MDI–BD segmenata na osnovu ispitivanja karbonilne i amino-oblasti FTIR spektara ovih materijala. U svim ispitivanim uzorcima položaj trake koja potiče od valencione vibracije N–H grupe ukazivao je na veliki udeo vodonično vezanih amino-grupa, dok je proučavanje karbonilne oblasti pokazalo da je samo oko 60 % C=O grupa uključeno u vodonične veze, odnosno da ispitivani kopolimeri pokazuju ograničenu mikrofaznu separaciju. Autori su zaključili da je nepotpuno fazno razdvajanje posledica sternih efekata između polimernih lanaca, te da se vodonične veze u konvencionalnim poliuretanima uspostavljaju i između tvrdih i mekih segmenata. Ista istraživačka grupa¹² je koristila DSC i FTIR merenja za ispitivanje vodoničnih veza između različitih segmenata. Na osnovu analize i upoređivanja dobijenih rezultata, autori su zaključili da je prisustvo endotermnih pikova u DSC termogramima posledica prisustva kratkih i/ili dugih uređenih sekvenci tvrdih segmenata, a ne raskidanja vodoničnih veza, kako se prethodno pretpostavljalo. Prilikom odgrevanja (*eng.* annealing) uzoraka sa različitim sadržajem tvrdih segmenata na visokoj temperaturi, na kojoj su bili mogući pokreti različitih segmenata usled mešanja faza ili relaksacije lanaca, dobijene su DSC krive sa manjim brojem endotermnih pikova u odnosu na prvobitne rezultate, tj. u odnosu na

uzorke bez termičke predistorije. Duže sekvence uređenih tvrdih segmenata uglavnom nisu bile narušene ovim procesom, međutim, kratki uređeni domeni tvrdih segmenata su kristalisali, ali samo ako je njihova prosečna dužina bila dovoljno velika. Ovo zapažanje kasnije je dovelo do uspostavljanja modela za predviđanje fazne separacije u poliuretanima samo na osnovu prosečne dužine segmenata⁸⁴.

Na osnovu FTIR i reoloških ispitivanja poliuretana na bazi tvrdih MDI–BD segmenata otkriveno je da tokom sinteze kopolimera, a nakon početka faze produženja lanca, postoji kratki indukcionni period pre nego što se formiraju dovoljno dugi tvrdi segmenti koji podležu faznoj separaciji. Završetak indukcionnog perioda je određen bilo detekcijom nastanka vodoničnih veza u FTIR spektru reakcione smeše, bilo zapažanjem značajne promene u mehaničkim modulima poliuretana⁸⁵. Koberstein i saradnici⁸⁶ su koristili FTIR apsorpcione trake vodonično vezanih i slobodnih karbonilnih grupa i njihove relativne odnose kako bi objasnili razlike u stepenu faznog razdvajanja između različitih poliuretanskih model jedinjenja. Rezultati FTIR ispitivanja čistih kristaliničnih i čistih amorfni tvrdih segmenata, kao i segmentiranih poliuretana sintetisanih polazeći od MDI-a ili 2,4–TDI-a sa 1,4–butandiolom i EO–PPO–EO makrodilom (2000 g mol⁻¹) pokazali su da morfološki prelazi pri topljenju čistog, kristaliničnog tvrdog segmenta nisu zavisili od vodoničnog vezivanja. Međutim, FTIR spektri sintetisanog kopolimera su ukazali na morfološke prelaze koji su povezani sa intersegmentalnim mešanjem faza. Vodonične veze na povišenoj temperaturi disosuju, što dovodi do raspadanja tvrdih mikrodomena i čini mogućim mešanje različitih segmenata.

Vodonične veze u koncentrovanim rastvorima polietar- i poliestar-poliuretana su proučavane korišćenjem NMR spektroskopije i dvodimenzionalnih NMR tehnika. Zaključeno je da zbog jakih vodoničnih interakcija, tvrdi segmenti u ovakvim rastvorima zauzimaju prilično uređene konformacije, nezavisno od koncentracije rastvora, prisustva vode ili rastvarača^{87,88}. Korišćenjem ¹H i ¹³C NMR spektroskopije dokazano je postojanje vodoničnih interakcija u koncentrovanim rastvorima poli(uretan-urea) na bazi tvrdih MDI–ED segmenata. Naglo opadanje viskoziteta ovih rastvora na temperaturi iznad ~ 90 °C bilo je posledica opadanja prosečne jačine vodoničnih veza⁸⁹.

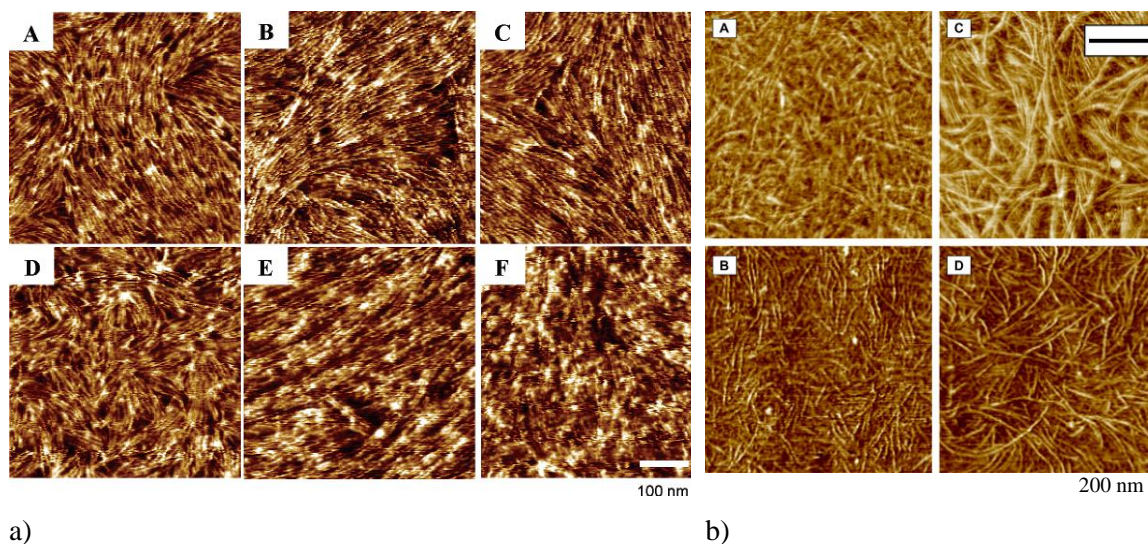
2.4.3. Eksperimentalne metode za ispitivanje morfologije i procenu mikrofazne separacije u segmentiranim poliuretanim

Kao što je već navedeno, morfologija segmentiranih poliuretana se može proučavati na tri različita nivoa, pri čemu svaki od njih podrazumeva korišćenje odgovarajućih eksperimentalnih metoda. Struktura polimernih molekula, priroda i stepen vodoničnog vezivanja, sekvenca segmenata, njihova raspodela i kristaliničnost se karakterišu NMR i FTIR spektroskopijom, kao i difrakcijom X-zraka na velikim uglovima (WAXS). Za proučavanje mezoskopskog nivoa, odnosno fazno razdvojene domenske strukture, koriste se direktne metode karakterizacije, kao što su transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), mikroskopija atomskih sila (AFM) i difrakcija X-zraka na malim uglovima (SAXS). Sfeluritska mikrostruktura kopolimera može se karakterisati metodama rasipanja svetlosti na malim uglovima, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i mikroskopijom polarizovanom svetlošću. Međutim, pored pomenutih metoda, potpuna karakterizacija morfologije segmentiranih kopolimera zahteva korišćenje i dodatnih termičkih metoda kao što su diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), dinamičko-mehanička analiza (DMA) i različite vrste reoloških merenja.

Pored FTIR spektroskopije, čija je primena za karakterizaciju vodoničnog vezivanja u poliuretanskim kopolimerima detaljno opisana u prethodnom *Odeljku*, NMR spektroskopija se, takođe, veoma često koristi i za ispitivanje morfologije segmentiranih poliuretana. Pulsne NMR tehnike, osetljive na promene ravnoteže u molekulu polimera, korišćene su za istraživanje prirode dodirne površine između različitih faza, kao i stepena mikrofazne separacije⁹⁰.

Mikroskopija predstavlja direktnu metodu za proučavanje morfologije poliuretanskih kopolimera u masi. Pomoću transmisione elektronske mikroskopije (TEM) moguće je postići velika uvećanja, međutim, slab prirodni kontrast između tvrdih i mekih segmenata u poliuretanim donekle ograničava upotrebu ove metode za morfološku karakterizaciju. Razlika u rasipanju elektrona sa površine dve faze u određenoj meri se može povećati prekrivanjem površine slojem teških metala^{91,92}. Za razliku od TEM tehnike, primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) izbegavaju se teškoće pri pripremi uzorka, ali je na ovaj način moguće dobiti samo informacije o strukturi površine ispitivanog uzorka⁹³.

U novije vreme, mikroskopija atomskih sila (AFM) je postala veoma važno sredstvo za morfološka istraživanja segmentiranih poliuretana i poli(uretan-urea)⁹⁴⁻⁹⁷. Ova metoda omogućava uvid u lokalnu topografiju i uređenost faza, i za razliku od SEM analize, daje trodimenzionalnu sliku površine ispitivanog uzorka. Za meke materijale kao što su poliuretani, najčešće se koristi kontaktna, tzv. "kljucajuća" AFM metoda (*eng.* tapping), jer omogućava primenu manjih sila i samo povremeni kontakt sa površinom uzorka. Tako su u komparativnoj studiji morfologije veoma razgranatih poli(uretan-urea) sa njihovim linearnim analogima, Sheth i koautori⁹⁸ koristili AFM tehniku za mikrostrukturnu karakterizaciju ovih kopolimera. AFM slike su potvrdile postojanje različitih domena tvrdih segmenata, kao što su neuređeni, zrnasti, štapićasti i isprepleteni tvrdi domeni. U drugom radu iste grupe autora, AFM je korišćena kao osnovno sredstvo za procenu koncentracije intersegmentalne povezanosti u tvrdim segmentima poli(uretan-urea) model kopolimera. AFM slike linearnih PUU uzoraka su pokazale prisustvo dugačkih trakastih tvrdih domena, koji su bili isprepleteni kroz meku matricu. Ovakva međusobna povezanost tvrdih domena se primetno smanjivala sa povećanjem stepena razgranatosti tvrdih segmenata (Slika 2.6. (a))⁹⁹.



Slika 2.6. AFM slike (kontaktna metoda): a) segmentiranih poli(uretan-urea) kopolimera: A) linearni PUU uzorak; B–F) razgranati PUU uzorci (stepen razgranatosti se povećava od B do F)⁹⁹; b) segmentiranih poliurea (bez produživača lanca) u zavisnosti od dužine mekog segmenta i strukture diizocijanata: A) PTMO(1K)–*p*PDI; B) PTMO(2K)–*p*PDI; C) PTMO(1K)–HDI; D) PTMO(2K)–HDI¹⁰⁰.

AFM metoda je korišćena i za proučavanje uticaja stepena uređenosti tvrdih i mekih segmenata na uspostavljanje ravnotežne morfologije u poliuretanskim kopolimerima na bazi različitih polietarskih mekih segmenata. Pri nižem sadržaju tvrdih segmenata, tvrdi domeni su bili nasumično dispergovani u kontinualnoj mekoj matrici, dok je povećanje sadržaja tvrdih segmenata dovelo do njihovog međusobnog povezivanja i grupisanja¹⁰¹. Morfološka AFM analiza polietar-poliurea sintetisanih bez produživača lanca, pokazala je prisustvo fazno razdvojene morfologije sa tvrdim segmentima koji su, bez obzira na promenu strukture diizocijanata i dužine mekog segmenta, formirali končaste kristalne strukture raspršene u kontinualnoj matrici mekog segmenta. Međutim, AFM slike ovih kopolimera su ukazale na veću gustinu tvrdih domena kod polietar-poliurea sintetisanih polazeći od PTMO pretpolimera manje molarne mase (Slika 2.6. (b))¹⁰⁰.

Difrakcija X-zračenja na malim uglovima (SAXS) je, takođe, veoma važna i korisna tehnika za ispitivanje morfoloških karakteristika poliuretanskih kopolimera^{65,102,102}. U velikom broju slučajeva SAXS analiza je u prednosti nad drugim tehnikama zbog lake pripreme uzoraka. Pojava sinhrotronih izvora X-zračenja omogućila je posmatranje morfoloških promena u kopolimeru u realnom vremenu, uključujući i one izazvane mehaničkim deformacijama i kinetikom procesa mikrofazne separacije. Tokom SAXS eksperimenta intenzitet difrakcije se meri u zavisnosti od tzv. vektora rasipanja, q , čiji se opseg vrednosti obično deli na tri oblasti: oblast velikih, srednjih i malih vektora rasipanja. Difrakcija u oblasti velikih q vrednosti, tzv. Porodovoj oblasti,¹⁰⁴ povezana je sa morfološkim detaljima, i, generalno, može se pripisati prirodi dodirne faze između tvrdih i mekih mikrodomena. SAXS metoda je uspešno korišćena za određivanje širine i prirode granične oblasti između tvrdih domena i meke matrice u segmentiranim poliuretanim analizom stepena devijacije od Porodovog zakona. Dobijeni SAXS profili korišćeni su kao jedan od indikatora stepena faznog razdvajanja u ispitivanim poliuretanim¹⁰⁵. Laity i koautori¹⁰⁶ su na osnovu interpretacije SAXS profila velikog broja eksperimentalnih i komercijalnih poli(etar-uretana) predložili različite modele rasipanja X-zračenja u zavisnosti od odgovarajuće morfologije uzoraka.

U jednom od pionirskih radova u ovoj oblasti, Bonart i saradnici^{107,108} su na osnovu SAXS eksperimenata predložili model pakovanja tvrdih segmenata, koji se

slažu tako da se između njih omogući uspostavljanje maksimalnog broja vodoničnih veza. Pri tome je pretpostavljeno da se neke sekvence tvrdih segmenata nalaze u svojoj istegnutoj konformaciji unutar lamelarnih mikrodomena. Koberstein i Stein¹⁰⁹ su na osnovu detaljne SAXS studije dva umrežena segmentirana poliuretanska elastomera razvili lamelarni model morfologije poliuretanskih kopolimera, pri čemu su pretpostavili da sekvence tvrdog segmenta moraju biti prisutne bilo u sklopčanoj bilo u savijenoj konformaciji. Postojanje delimično uvijenih sekvenci tvrdih MDI–BD segmenata, izgrađenih od približno četiri osnovna motiva, potvrđeno je SAXS i eksperimentima rasipanja neutrona na uzorcima segmentiranih poliuretana sa sadržajem tvrdih segmenata u opsegu 20–80 mas. %¹¹⁰. Ovi rezultati su pružili dokaz za prelaz od diskretne prema kontinualnoj morfologiji tvrdih domena, pri njihovom sadržaju od približno 50 mas. %. SAXS podaci su, takođe, analizirani radi dobijanja detaljnijih podataka o morfologiji u pojedinim domenima, kao što su debljina međufaznog graničnog sloja, odnos površine i zapremine, stepen čistoće mikrodomena i specifična dodirna površina.

Ryan i koautori¹¹¹ su koristili SAXS analizu kao sredstvo za proučavanje zavisnosti morfoloških svojstava poliuretana od temperature. Dobijeni rezultati su pokazali da jaka Braggova refleksija, koja je detektovana na niskoj temperaturi, sa porastom temperature iščezava zahvaljujući prelazu iz uređenog u neuređeno stanje (tzv. ODT).

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) se uobičajeno koristi za kvantitativnu karakterizaciju različitih faznih promena u polimerima. Osim toga DSC podaci se mogu koristiti za procenu sastava, odnosno čistoće faza uzoraka koji pokazuju određeni stepen mikrofaznog razdvajanja određivanjem porasta temperature ostakljivanja meke faze, T_g , zbog prisustva tvrdih blokova u ovoj fazi¹¹². Temperatura ostakljivanja homogenih smeša se uopšteno može izraziti pomoću sledeće jednačine:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

gde su w_1 i T_{g1} maseni udeo i temperatura ostakljivanja prve komponente smeše, a w_2 i T_{g2} odgovarajuće vrednosti druge komponente smeše. Na dodirnoj površini dve komponente temperatura ostakljivanja biće funkcija njihovog relativnog masenog odnosa¹⁹. Zbog delimičnog mešanja faza u segmentiranim kopolimerima bi trebalo da se

javlja tri odvojena fazna prelaza. Međutim, u praksi je količina materijala u kome su faze pomešane dosta manja od mase čistih faza tako da se treći fazni prelaz obično ne detektuje. Umesto toga zapaža se određeno povećanje T_g vrednosti mekog segmenta, odnosno opadanje T_g vrednosti tvrdih segmenata.

Drugi pristup na kome se zasniva procena stepena fazne separacije korišćenjem DSC analize podrazumeva određivanje promene toplotnog kapaciteta, Δc_p , na temperaturi ostakljivanja i poređenje sa odgovarajućim vrednostima za čiste komponente, Δc_{p0} . Uz pretpostavku da su delovi makromolekulskih lanaca mekih segmenata u kopolimeru imobilisani i ne učestvuju u kooperativnom kretanju čiste meke faze na temperaturi ostakljivanja, smanjenje toplotnog kapaciteta će biti proporcionalno masi ovih delova meke faze sa smanjenom pokretljivošću.

Termički prelazi kod poliuretana direktno zavise od stepena mešanja njihovih tvrdih i mekih segmenata. Kraći tvrdi segmenti se mogu rastvarati u mekoj mikrofazi ako je njihova dužina manja od kritične dužine neophodne da bi došlo do mikrofazne separacije. Ovaj proces rastvaranja dovodi do povećanja T_g vrednosti meke mikrofaze i narušava niskotemperaturni odgovor materijala. Meki segmenti se, takođe, mogu rastvoriti u tvrdim mikrodomenima ili mogu ostati zarobljeni u njima tokom formiranja. Ovakvo mešanje smanjuje otpornost tvrdih mikrodomena prema plastičnom tečenju, jer dovodi do opadanja temperature na kojoj dolazi do omekšavanja materijala. Poliuretani sa sadržajem tvrdih segmenata do 40 mas. % omekšavaju na znatno nižim temperaturama od materijala sa većim sadržajem tvrdih segmenata. U prvom slučaju do omekšavanja dolazi na temperaturama nižim od temperature visokotemperaturnih DSC endotermnih pikova, što navodi na zaključak da uređenost tvrdih segmenata ne obezbeđuje značajno strukturalno ojačanje za poliuretane sa relativno niskim sadržajem tvrdih segmenata. Temperatura omekšavanja poliuretana sa većim udelom tvrdih segmenata (50 mas. % i više) često se podudara sa pojavom visokotemperaturnih endotermnih pikova u DSC termogramima ovih materijala¹¹³.

DSC metoda je korišćena u velikom broju radova za ispitivanje termičkih svojstava poliuretanskih kopolimera u zavisnosti od stepena fazne separacije¹¹⁴, kristalizacije¹¹⁵ ili stepena uređenosti tvrdih segmenata¹². Takođe, DSC podaci su korišćeni za procenu sastava faza na osnovu položaja temperatura ostakljivanja mekih i tvrdih segmenata^{116,117}. Ipak, često u DSC termogramima nije moguće detektovati T_g

vrednost tvrdih segmenata usled male promene toplotnog kapaciteta tokom ovog prelaza. U ovakvim slučajevima dinamičko-mehanička analiza (DMA) predstavlja znatno osetljiviju metodu koja omogućava karakterizaciju višestrukih α -prelaza u PU blok-kopolimerima.

DMA analizu za proučavanje mikrofazne separacije u poli(estar-uretanima) prvi su primenili Cooper i Tobolsky¹¹⁸, pri čemu su detektovali prisustvo dva termička prelaza i pripisali ih temperaturama ostakljivanja tvrdih i mekih segmenata u materijalu. Dosta kasnije, Hartmann i koautori¹¹⁹ su ispitivali svojstva 22 različita poli(uretan-urea) kopolimera u zavisnosti od veličine i polidisperznosti korišćenog makrodiola i vrste aromatičnog produživača lanca. Kristalizacija mekog segmenta je zapažena kada su korišćeni makrodioli sa većim molarnim masama. Rezultati su pokazali da su dinamičko-mehanička svojstva ispitivanih kopolimera, zbog uticaja na stepen mikrofazne separacije, veoma zavisila od molarne mase makrodiola, dok raspodela masa korišćenog pretpolimera nije imala značajan efekat.

U velikom broju radova DMA analiza je korišćena za ispitivanje uticaja dužine mekog segmenta, sadržaja tvrdih segmenata i njihove strukture, kao i molskog odnosa izocijanatnih i hidroksilnih grupa u reakcionoj smeši na morfologiju različitih poliuretanskih kopolimera. Dobijeni rezultati doveli su do sledećih zaključaka: a) od vrste tvrdih segmenata u segmentiranim poliuretanima zavise vrednosti njihovih modula sačuvane energije, E' , pri čemu su b) veće E' vrednosti zapažene kod kopolimera na bazi aromatičnih diizocijanata, c) povećanje sadržaja tvrdih segmenata u ispitivanim uzorcima dovodi do povećanja E' i T_g vrednosti tvrde faze, d) povećanje dužine mekog segmenta rezultuje povećanjem kristaliničnosti i E' vrednosti materijala i, takođe, e) dovodi do povećanja mikrofazne separacije u poliuretanu usled povećane pokretljivosti makromolekula, kao i do f) opadanja T_g vrednosti meke faze^{101,120-126}.

Princip superpozicije vremena i temperature (*eng.* time-temperature superposition, TTS), gde sva merena vremena relaksacije pokazuju istu temperaturnu zavisnost, takođe je korišćen za ispitivanje uticaja dužine mekog segmenta na mikrofaznu morfologiju rastopa poli(etar-uretanskih) kopolimera. Čini se da je pri tome heterogenost uzorka uzrokovala razliku u temperaturnoj zavisnosti vremena relaksacije i narušavanja TTS-a¹¹⁷. Uticaj termičke predistorije na reološko ponašanje komercijalnih PU kopolimera je proučavan određivanjem dinamičkih modula, pri čemu je pokazano

da je morfološko stanje ispitivanih uzoraka veoma zavisilo od temperature¹²⁷. Isto tako, za praćenje mikrostrukturnih modifikacija tokom faznih prelaza u termoplastičnim PU kopolimerima, a koje nije bilo moguće detektovati DSC analizom, korišćena su reološka merenja. Pri tome, izotermalne morfološke promene u uzorcima su praćene porastom elastičnog modula materijala. Ovaj rad je pokazao da se reologija može uspešno primeniti za kvalitativnu, ali i kvantitativnu karakterizaciju kinetike faznih prelaza¹²⁸.

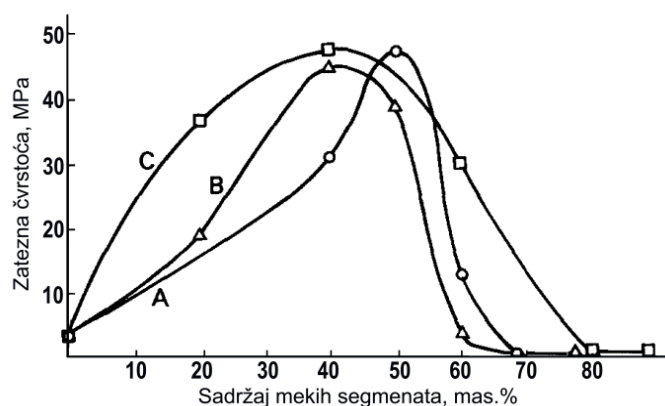
2.5. Uticaj strukture segmentiranih poliuretanskih kopolimera na njihova svojstva

Fizička svojstva poliuretana mogu se značajno menjati u zavisnosti od prirode i masenih udela njihovih glavnih komponenti, makrodiola, diizocijanata i produživača lanca. Mehanička svojstva ovih kopolimera u najvećoj meri zavise od stepena mikrofaznog razdvajanja faza i fine strukture različitih domena koji su nastali na taj način. Na primarnom nivou, morfologija poliuretana je određena hemijskom prirodom monomera, molarnom masom i raspodelom tvrdih i mekih segmenata i stepenom umrežavanja i grananja polimernih lanaca. Na sekundarnom nivou, morfologiju ovih kopolimera određuje trodimenzionalna orijentacija lanaca i kristaliničnost.

2.5.1. Uticaj prirode i strukture mekih segmenata na svojstva segmentiranih poliuretana

Dugački, fleksibilni meki segmenti imaju najveći uticaj na svojstva kopolimera na niskim temperaturama, na otpornost prema rastvaračima i na mehanička svojstva. Morfologija poliuretanskih kopolimera, takođe, zavisi i od strukture i molarne mase mekih segmenata. Tako, zahvaljujući većoj nekompatibilnosti sa polarnim tvrdim segmentima, poliuretani na bazi polietarskih mekih segmenata pokazuju veći stepen faznog razdvajanja u odnosu na poli(estar-uretane). Detaljna studija uticaja molarne mase mekog segmenta izvedena je na seriji poli(estar-uretana) sa različitom dužinom mekih blokova ($M_w = 830, 1250, 2000$ i 3000 g mol^{-1}) pri konstantnom sastavu od ~ 50 mas. % mekog segmenta. DSC i SAXS podaci su pokazali da kod uzoraka sintetisanih u prisustvu pretpolimera sa najmanjim masama (850 i 1250 g mol^{-1}) nije došlo do razdvajanja faza, pri čemu je reološko ponašanje ova dva poliuretana bilo

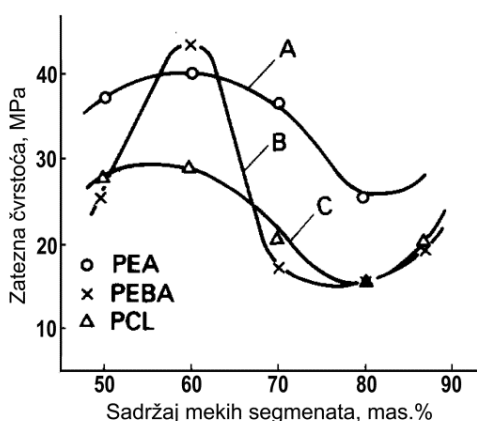
slično ponašanju rastopa homopolimera. Međutim, odgovarajući eksperimentalni podaci, dobijeni za uzorke sintetisane od makrodiola molarne mase 2000 i 3000 g mol⁻¹, pokazali su progresivno povećanje mikrofazne separacije sa dužinom mekog segmenta, zajedno sa povećanjem vremena relaksacije i viskoziteta rastopa ispitivanih poliuretana¹¹⁷. Efekat koncentracije mekog segmenta na zateznu čvrstoću nije jednostavan za tumačenje. Obično se maksimalne vrednosti zatezne čvrstoće postižu pri sadržaju mekih segmenata između 40 i 60 mas. %, zavisno od strukture i morfologije. Na Slici 2.7. je prikazana zavisnost zatezne čvrstoće od masenog udela mekog segmenta za tri serije segmentiranih poliuretana na bazi tvrdih MDI–BD segmenata i PTMO makrodiola različitih molarnih masa: 650 (A), 1000 (B) i 2000 g mol⁻¹ (C)¹²⁹. Za razliku od kopolimera iz A i B serije, meki segmenti uzorka sintetisanog u prisustvu najdužeg pretpolimera su kristalisali.



Slika 2.7. Uticaj dužine mekog segmenta na zateznu čvrstoću poliuretana sa različitim sadržajem PTMO mekih segmenata: 650 (A), 1000 (B) i 2000 g mol⁻¹ (C)¹²⁹.

Kao što se može videti na Slici 2.7. maksimalne vrednosti zatezne čvrstoće za A seriju uzoraka se postižu pri sadržaju od 50 mas. % mekih segmenata, dok su ove vrednosti za B i C seriju zapažene na oko 40 mas. % mekih segmenata. Ovo navodi na zaključak da je za dobra mehanička svojstva poliuretana odgovorna njihova lamelarna morfologija. Pri tome dužina mekih segmenata ima znatan uticaj samo pri njihovom velikom sadržaju, kada tvrda faza nije kontinualna. Kod kopolimera sa dužim mekim segmentom su, pri istom masenom sastavu, i tvrdi segmenti duži, što je razlog za pomeranje fazne inverzije prema većim vrednostima udela mekog segmenta za C seriju u odnosu na ostale dve serije. Ovo, u kombinaciji sa kristalizacijom mekih segmenata,

čini poliuretane serije C superiornim u odnosu na uzorke sintetisane iz kraćih makrodiola, pri velikim masenim udelima mekih segmenata. Na osnovu poređenja maksimalnih vrednosti zatezne čvrstoće moglo bi se zaključiti da su sve tri serije imale slična mehanička svojstva. Ovo bi značilo da bi se kopolimeri sa velikim vrednostima zatezne čvrstoće mogli dobiti u opsegu navedenih dužina segmenata, korišćenjem bilo kog od tri različita makrodiola, ali pri različitom masenom udelu mekih segmenata. U stvari, uzorci sa udelom mekog segmenta 60 i 70 mas. % A i B serije su imali loša mehanička svojstva i tendenciju da teku pod naponom (Slika 2.7.).



Slika 2.8. Uticaj strukture mekog segmenta na zateznu čvrstoću poliuretana sa različitim sadržajem mekih segmenata: PEA (A), PEBA (B) i PCL (C)¹¹.

Uticaj strukture mekog segmenta na zateznu čvrstoću i deformaciju poliuretana povezan je sa intermolekularnim grupisanjem i kristalizacijom tokom istezanja. Efekat mekog segmenta je uglavnom izražen u kopolimerima sa kontinualnom mekom fazom tj. kada je sadržaj mekog segmenta u kopolimeru veći od 50 mas. %. Generalno, poliuretani na bazi poliestarskih makrodiola pokazuju veće vrednosti zatezne čvrstoće od onih sintetisanih iz odgovarajućih polietarskih i polibutadienskih oligomera. Poliuretani na bazi poli(etilenadipata) (PEA) pokazali su znatno bolja mehanička svojstva od kopolimera sa poli(etilenadipat-*co*-butilenadipatom), PEBA ili poli(kaprolakton), PCL prepolimerima, što ukazuje na to da su u ovom slučaju odlučujući uticaj na mehanička svojstva imali kristalizacija mekih segmenata i polarnost estarskih grupa (Slika 2.8.)¹¹.

2.5.2. Uticaj prirode i strukture tvrdih segmenata na svojstva segmentiranih poliuretana

2.5.2.1. Uticaj strukture diizocijanata na svojstva poliuretana

Uticaj diizocijanata na svojstva poliuretanskih kopolimera najviše se ogleda kroz visokotemperaturna svojstva i kristaliničnost ovih materijala i uglavnom se proučava korišćenjem DSC i DMA analiza. Barikani i Hepburn¹³⁰ su među prvima proučavali uticaj strukture različitih diizocijanata na termička svojstva serije linearnih segmentiranih poliuretana dobijenih dvostepenim postupkom, polazeći od poli(kaprolaktona) ($M_n=2000 \text{ g mol}^{-1}$), BD-a i različitih diizocijanata: CHDI, *p*PDI, MDI, HMDI i 80/20 smeše 2,4- i 2,6-TDI. Kod svih sintetisanih uzoraka molski odnos monomera iznosio je PCL:diizocijanat:BD = 1:2,6:1. Na osnovu DMA rezultata određena je temperatura omekšavanja ispitivanih uzoraka kao temperatura na kojoj je modul sačuvane energije, E' , značajno opadao. Zaključeno je da su sintetisani kopolimeri bili termički stabilni do $\sim 155 \text{ }^\circ\text{C}$. Međutim, tek u kasnijim istraživanjima u potpunosti je prepoznat efekat prostorne strukture, odnosno simetrije molekula diizocijanata na svojstva ovih materijala. Rezultati su pokazali da simetrija molekula diizocijanata ima glavnu ulogu u određivanju morfologije segmentiranih poliuretanskih i poliurea kopolimera. Poliuretani i poliuree koji su sintetisani polazeći od simetričnih diizocijanata imali su značajno veći stepen mikrofazne separacije u odnosu na kopolimere sintetisane od manje simetričnih ili sterno ograničenih diizocijanata. Konkretno, za kopolimere sa simetričnim tvrdim segmentima su dobijene znatno veće vrednosti modula i širi, temperaturno neosetljivi platoi gumolikog ponašanja. Osim toga, pokazano je da, u odnosu na poliuretane, formiranje bidentatnih vodoničnih veza u poliureama dovodi do stvaranja znatno kohezivnije tvrde faze, što dalje rezultuje povećanjem modula i širenjem platoa gumolikog ponašanja kod ovih materijala^{131,132}.

U skorije vreme, uticaj strukture diizocijanata na svojstva poliuretana ispitivan je poređenjem kopolimera dobijenih polazeći od konvencionalnih diizocijanata i 4,4'-dibenzildiizocijanata. Rezultati WAXS analize su pokazali da mogućnost rotacije oko centralne -C-C- veze u molekulu DBDI-a omogućava vrlo kompaktno pakovanje i kristalizaciju tvrdih segmenata u poliureanima sintetisanim na bazi PEA ili PTMO makrodiola i u prisustvu etilenglikola kao produživača lanca¹³³.

2.5.2.2. *Uticaj strukture produživača lanca na svojstva poliuretana*

Kao što je već navedeno, priroda i struktura produživača lanca ima veliki uticaj na svojstva segmentiranih poliuretana. Produživači, u zavisnosti od svoje prirode, u tvrde segmente uvode izrazito polarne uretanske ili urea grupe, sa velikim stepenom uređenosti, te doprinose mikrofaznoj separaciji i mogućoj kristaliničnosti kopolimera.

Proučavanje uticaja dužine molekula diolnih produživača lanca na strukturu tvrdih segmenata na bazi MDI-a pokazalo je da 1,4-butandiol i duži dioli (do oktandiola) daju poliuretane čija svojstva zavise od broja $-CH_2$ grupa diola. Kopolimeri izvedeni iz diola sa parnim brojem $-CH_2$ grupa postižu potpuno istegnutu konformaciju koja omogućava uspostavljanje vodoničnih veza u oba smera normalna na osu polimernog lanca. Ovakvo vodonično vezivanje nije bilo energetski povoljno kada su kao produživači korišćeni dioli sa neparnim brojem $-CH_2$ grupa. Isto tako, niži članovi serije, tj. etilenglikol i propilenglikol imaju suviše kratke molekule, što sprečava pakovanje ostataka MDI-a u tvrdim segmentima¹³⁴.

Pandya i koautori¹³⁵ su proučavali uticaj dužine, fleksibilnosti i stepena zasićenosti molekula diola na termička svojstva serije poliuretanskih kopolimera sintetisanih sa različitim α,ω -zasićenim i nezasićenim diolima. Kada su korišćeni α,ω -zasićeni dioli, T_g vrednosti kopolimera su opadale sa porastom broja C-atoma u molekulu produživača lanca, dok je povećanje stepena nezasićenosti dovodilo do porasta T_g ispitivanih uzoraka.

Detaljno ispitivanje uticaja strukture produživača lanca na dinamičko-mehanička svojstva poliuretana sintetisanih polazeći od PTMO-a i MDI-a je pokazalo da su kopolimeri sintetisani u prisustvu nelinearnih diola imali najmanje za 30 °C više temperature ostakljivanja mekog segmenta u poređenju sa kopolimerom na bazi 1,4-butandiola. Zbog velikog uticaja na smanjenje fleksibilnosti kopolimernih lanaca, korišćenje cikličnih diola i diola sa voluminoznim bočnim grupama je pokazalo sličan efekat¹³⁶.

Uticaj različitih produživača lanca na morfologiju i svojstva poliuretana na bazi mekog PTMO segmenta opisali su Wang i Kenney¹³⁷. Zatezna čvrstoća i moduli sintetisanih kopolimera su rasli, dok je izduženje pri kidanju opadalo sa promenom produživača u nizu: 1,3-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,4-butandiol.

Takođe, proučavanje efekta hemijske strukture produživača lanca i sadržaja tvrdog segmenta na svojstva kopolimera je pokazalo da elastomeri sintetisani iz simetričnih i rigidnih difunkcionalnih produživača imaju bolja mehanička i fizička svojstva u odnosu na elastomere dobijene polazeći od nesimetričnih polifunkcionalnih produživača lanca¹³⁸.

2.6. Poliuretanski kopolimeri sa mekim segmentima na bazi poli(dimetilsiloksana)

2.6.1. Struktura i svojstva poli(dimetilsiloksana)

Poli(organosiloksani), opšte formule: $-(\text{SiR}_2\text{-O})_n-$, gde je R jednovalentni organski supstituent, prvi su komercijalni i danas najvažniji predstavnici polimera sa potpuno neorganskom strukturom glavnog lanca. Najčešći organski supstituenti na atomu silicijuma su metil-, fenil-, 1,1,1-trifluoropropil-, hidrogen- i vinil-grupe, pri čemu poli(dimetilsiloksan), PDMS, ima daleko najveći značaj.

Jedinstvena kombinacija svojstava poli(dimetilsiloksana) posledica je nekoliko važnih karakteristika siloksanske veze¹³⁹. Zbog velike razlike u elektronegativnosti između atoma silicijuma i kiseonika (1,8 za silicijum i 3,5 za kiseonik, prema Paulingovoj skali), ova veza je delimično jonske prirode. Si-O veza sastoji se od σ veze koja nastaje preklapanjem sp^3 hibridizovanih orbitala silicijuma sa p orbitalama kiseonika. Pored toga, siloksanska veza ima parcijalni karakter dvostruke veze, jer zbog relativno velike razlike u dimenzijama između ova dva atoma postoji dodatna π interakcija, odnosno $p_\pi-d_\pi$ veza između nevezivnih p elektrona kiseonika i praznih $3d$ orbitala silicijuma.

Poli(dimetilsiloksan) je izuzetno fleksibilan molekul sa gotovo potpuno slobodnom rotacijom duž osnovnog lanca. Sloboda kretanja u molekulu poli(dimetilsiloksana), kako putem rotacije, tako i u obliku kooperativnih segmentalnih pokreta lanca, čini da su međumolekulska rastojanja veća, a međumolekulske interakcije znatno slabije nego kod odgovarajućih ugljeničnih polimera, što je uzrok mnogih neobičnih svojstava ovih materijala. Poli(dimetilsiloksani) imaju jednu od najnižih poznatih vrednosti temperature ostakljivanja ($T_g = -123$ °C), kao i veliku

vrednost molarne zapremine ($75,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Fleksibilnost i slabe intermolekulske sile, takođe, dovode do niskog površinskog napona, male vrednosti parametra rastvorljivosti i niske dielektrične konstante. Poli(dimetilsiloksani) su transparentni prema vidljivoj i UV-svetlosti, otporni su na ozon i veoma stabilni prema delovanju atomskog kiseonika. Permeabilnost prema raznim gasovima, hidrofobnost, sposobnost građenja filmova, površinska aktivnost, kao i izuzetna hemijska i fiziološka inertnost su ostala interesantna svojstva poli(dimetilsiloksanskih) polimera. Poli(dimetilsiloksani) su otporni na homolitičko raskidanje veze. Međutim, zahvaljujući delimično jonskoj prirodi Si–O veze, oni su veoma podložni napadu polarnih jedinjenja, kao što su jake kiseline i baze.

Dok većina polimera sa ugljeničnim osnovnim lancem počinje degradirati na temperaturama višim od $250 \text{ }^\circ\text{C}$, temeljno prečišćeni poli(siloksani) su stabilni najmanje do $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ u inertnoj atmosferi, odnosno do $400 \text{ }^\circ\text{C}$ u prisustvu vazduha. Razlika u stabilnosti posledica je različitih mehanizama degradacije u ove dve sredine. U inertnoj atmosferi degradacija se odvija zahvaljujući redistribuciji siloksanskih veza, koja dovodi do formiranja niskomolekularnih cikličnih jedinjenja, dok na povišenoj temperaturi u prisustvu vazduha dolazi do oksidacije C–H veza, što slabi Si–C veze i uzrokuje intermolekulsko umrežavanje i druge procese degradacije¹³⁹.

Za razliku od ostalih polimera, određena fizička svojstva poli(dimetilsiloksana) se veoma malo menjaju sa porastom temperature. Polimeri između čijih molekula postoje jake interakcije, kao što je, na primer, vodonična veza, održavaju svoja svojstva dok temperatura ne dostigne vrednost na kojoj ove međumolekulske sile prestaju da deluju i svojstva materijala se menjaju, obično sa neželjenim posledicama. Poli(dimetilsiloksani), sa slabo izraženim intermolekulskim silama, ne podležu raskidanju ovih veza na povišenoj temperaturi i prema tome, njihova svojstva nisu u velikoj meri zavisna od temperature.

Smatra se da linearni poli(siloksani), zahvaljujući slabim dipolnim interakcijama i specifičnoj stereohemiji imaju konformaciju heliksa, pri čemu približno 6 do 7 siloksanskih jedinica učestvuje u izgradnji jednog navoja spirale od 360° . Zahvaljujući velikom radijusu atoma silicijuma i velikom uglu Si–O–Si veze, alkil-supstituenti na silicijumu su smešteni izvan heliksa, što u velikoj meri doprinosi nepolarnoj i hidrofobnoj prirodi poli(organosiloksana). Sa porastom temperature dolazi do narušavanja strukture heliksa, tako da konformacija nasumičnog klupka, koju

karakterišu jače interakcije i povećanje broja prepletaja između polimernih lanaca, postaje dominantna, što se obično odražava u porastu viskoziteta. Međutim, povećanje broja molekulskih prepletaja kod poli(siloksana) se kompenzuje povećanjem pokretljivosti molekula na povišenoj temperaturi, tako da se viskozitet poli(dimetilsiloksana) veoma malo menja sa porastom temperature. Energija aktivacije, ΔE_v , za viskozno tečenje poli(siloksana) ima veoma malu vrednost i obično je manja od približno 40 kJ mol^{-1} . U seriji oligomera $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n\text{CH}_3$ ΔE_v vrednost eksponencijalno raste sa povećanjem dužine lanca i dostiže graničnu vrednost za stepen polimerizacije od oko 10. Nakon toga ΔE_v postaje nezavisna od povećanja dužine lanca, tako da poli(siloksani) velikog stepena polimerizovanja sa $n > 1000$ imaju konstantne i relativno male vrednosti ove energije bez obzira na vrstu supstituenata na atomu silicijuma¹³⁹.

Uprkos izuzetnim karakteristikama i mogućnosti sinteze polimera velike molarne mase, poli(dimetilsiloksani) nemaju zadovoljavajuća mehanička svojstva. Da bi se mogao koristiti kao elastomer, PDMS se mora hemijski umrežiti, jer polimer sa molarnom masom od $500000 \text{ g mol}^{-1}$ još uvek pokazuje hladno tečenje i veoma slabe karakteristike gume. Međutim, vulkanizovani PDMS bez punioca nema dovoljnu zateznu čvrstoću, što prilikom upotrebe dovodi do oštećenja ili mikropukotina u materijalu. Modifikacija siloksanskog lanca uvođenjem male količine različitih supstituenata umesto metil-grupa često ne omogućava da se mehanička svojstva poli(dimetilsiloksana) poboljšaju do željenog nivoa, tako da u mnogim komercijalnim primenama poli(siloksanske) gume nisu samo umrežene, već, takođe, sadrže do 40–50 mas. % punioca. Primenom punioca moduli elastičnosti i zatezna čvrstoća siloksanskih elastomera mogu se značajno povećati, međutim, naknadna prerada ovako umreženih i ojačanih sistema nije moguća¹⁴⁰. Veoma efikasan način da se poboljšaju mehanička svojstva slabih, gumastih polimera, bez hemijskog umreženja, jeste kontrolisana sinteza blok-kopolimera, gde je meka, fleksibilna komponenta hemijski vezana na staklasti ili kristalinični segment. Primenom ovog pristupa, do sada je sintetisan i okarakterisan veliki broj blok-kopolimera koji sadrže PDMS kao meki segment i različite organske polimere kao tvrdi segment. Reaktivni, telehelični siloksanski oligomeri, koji na krajevima lanaca imaju različite funkcionalne grupe, predstavljaju najvažniji polazni materijal za sintezu ovakvih kopolimera¹⁴¹. Sinteza različitih reaktivnih α,ω -

organofunkcionalno-terminiranih, odnosno teleheličnih siloksanskih oligomera i njihova kopolimerizacija sa velikim brojem konvencionalnih organskih monomera ili oligomera omogućila je dobijanje nove porodice siloksanskih blok-, multiblok- (tj. segmentiranih) i razgranatih kopolimera sa novim svojstvima i primenama.

2.6.2. Struktura i sinteza segmentiranih poliuretana sa mekim segmentima na bazi poli(dimetilsiloksana)

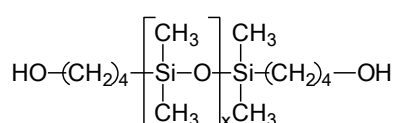
2.6.2.1. Siloksanski pretpolimeri koji se koriste za sintezu poliuretana

Glavni faktori koji određuju reaktivnost teleheličnih siloksanskih oligomera prema drugim reaktantima su tip i priroda završnih funkcionalnih grupa^{141,142}. Na osnovu razlike u strukturi, hemijskoj reaktivnosti i svojstvima, telehelične siloksanske oligomere moguće je podeliti u dve grupe. Prva grupa sastoji se od oligomera sa –Si–X terminalnim ostacima, a druga sa –Si–R–X ostacima, gde X predstavlja reaktivnu funkcionalnu grupu, a R relativno kratki ugljovodonični lanac. Za sintezu poliuretana, poli(uretan-urea) i poliurea koriste se PDMS pretpolimeri sa završnim hidroksilnim ili amino-grupama.

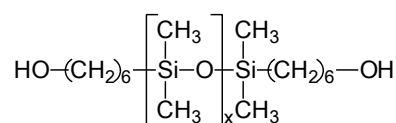
Telehelični poli(organosiloksani) sa –Si–X završnim grupama, gde je reaktivna funkcionalna grupa direktno vezana na atom silicijuma, bili su prvi primer funkcionalno-terminiranih siloksanskih oligomera i imali su veoma važnu ulogu u tehnološkom razvoju umreženih silikonskih guma i adheziva¹⁴³. U zavisnosti od vrste završne funkcionalne grupe, ovaj tip oligomera je, takođe, našao primenu u sintezi linearnih siloksanskih segmentiranih i blok-kopolimera. Većina teleheličnih poli(siloksana) ovog tipa, osim oligomera sa završnim –Si–CH=CH₂ grupama, veoma su reaktivni prema aktivnom atomu vodonika iz jedinjenja kao što su voda, alkoholi i fenoli. Ova jedinjenja pokazuju veliku međusobnu reaktivnost pod blagim reakcionim uslovima, što nalazi primenu kod dobijanja silikonskih guma i adheziva vulkanizovanih na sobnoj temperaturi. Međutim, iako postoji veliki broj različitih siloksanskih oligomera sa završnim –Si–X grupama, koji su veoma reaktivni prema nukleofilnim reagensima, u reakcijama polimerizacije sa drugim monomerima ili teleheličnim oligomerima, oni obično formiraju Si–O–C veze. Zahvaljujući jonskoj prirodi ove veze,

dobijeni kopolimeri su termički stabilni, međutim, u zavisnosti od uslova, oni mogu biti podložni hidrolitičkom napadu, što može biti glavni nedostatak u različitim primenama, naročito u prisustvu vlage¹⁴⁴.

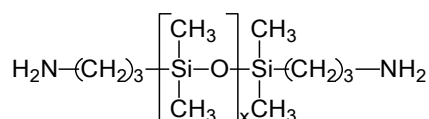
Iako je komercijalno dostupan veliki broj različitih silanol-terminiranih PDMS prepolimera, gde je hidroksilna grupa direktno vezana na atom silicijuma, oni nisu pogodan polazni materijal za sintezu poliuretana zbog nestabilnosti Si–O–CO–NH–R veze, koja u prisustvu alkohola ili vode gotovo trenutno hidrolizuje.



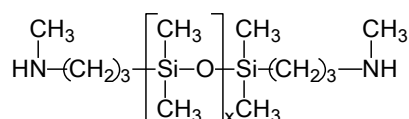
α,ω -dihidroksibutil-poli(dimetilsiloksan)⁴⁶



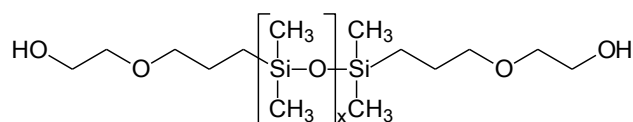
α,ω -dihidroksiheksil-poli(dimetilsiloksan)⁴⁸



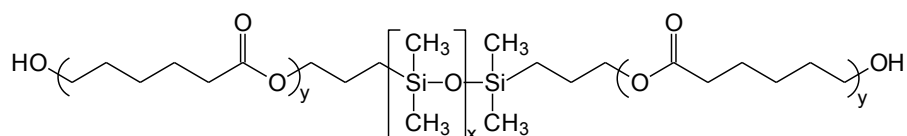
α,ω -diaminopropil-poli(dimetilsiloksan)^{51,146,147}



α,ω -bis(*N*-metilaminopropil)-
poli(dimetilsiloksan)¹⁴⁶



α,ω -bis(6-hidroksietoksipropil)-poli(dimetilsiloksan)¹⁴⁸



α,ω -dihidroksi-[poli(ϵ -kaprolakton)-*b*-poli(dimetilsiloksan)-*b*-poli(ϵ -kaprolakton)]¹⁴⁹

Shema 2.12. Hemijska struktura poli(dimetilsiloksanskih) prepolimera koji se koriste za sintezu poliuretana.

Formiranje Si–O–C veza pri sintezi kopolimera na bazi PDMS-a može se sprečiti korišćenjem siloksanskih prepolimera sa –Si–R–X završnim grupama. Ovaj tip teleheličnih siloksanskih oligomera ima još nekoliko važnih prednosti nad oligomerima sa završnim –Si–X grupama i predstavlja pogodniji startni materijal za sintezu blok kopolimera i, takođe, za modifikaciju umreženih struktura^{141,145}. Zbog vrlo niskog parametra rastvorljivosti poli(dimetilsiloksani) se veoma slabo mešaju sa mnogim organskim monomerima i rastvaračima, što znatno otežava reakcije kopolimerizacije, naročito u prisustvu polarnih rastvarača. Upotreba siloksanskih oligomera sa –Si–R–X završnim grupama omogućava, da se odgovarajućim izborom R grupe poboljša mešljivost i, kao rezultat toga, sklonost prema kopolimerizaciji između reaktivnih siloksana i drugih organskih oligomera.

Priroda R grupe, takođe, ima presudan uticaj na hemjsku reaktivnost funkcionalne grupe X. Reaktivnost same funkcionalne grupe, npr. –OH grupe, biće sasvim različita u zavisnosti od toga da li je R grupa alifatična ili aromatična, što povećava broj mogućih reakcija polimerizacije. Takođe, karbo-funkcionalizovani siloksani obično nisu osetljivi na vlagu, što omogućava duže skladištenje i lakše rukovanje, u odnosu na analoge sa završnim –Si–X grupama. Uz to, u zavisnosti od tipa tvrdog segmenta i njegove dužine, izbor R grupe može igrati važnu ulogu u determinaciji morfologije i ukupnih svojstava dobijenog kopolimera. Na Shemi 2.12. prikazani su siloksanski prepolimeri koji se često koriste za sintezu segmentiranih poliuretana.

Glavna metoda za sintezu teleheličnih siloksanskih oligomera jeste reakcija siloksanske ekvibracije (siloksanske izmene ili redistribucije),^{139,141} mada se oligomeri sa kontrolisanim stepenom polimerizovanja i uskom raspodelom mogu dobiti i reakcijama žive anjonske polimerizacije¹³⁹.

2.6.2.2. Sinteza poliuretana na bazi PDMS prepolimera

Segmentirani poliuretanski kopolimeri sa mekim segmentima na bazi različitih poli(dimetilsiloksanskih) prepolimera se dobijaju reakcijama stupnjevite polimerizacije u rastvoru ili, ređe, u rastopu. Takođe, u literaturi se, pored dvostepenog postupka sinteze, mogu naći i primeri jednostepenih sinteza, koje se izvode u prisustvu ili bez produživača lanca.

Sintezu poli(siloksan-uretanskih) kopolimera skoro uvek prate dva osnovna problema. Kao što je već pomenuto u *Odeljku 2.6.1.*, zbog hidrolitičke nestabilnosti veze koja nastaje između hidroksilne grupe direktno vezane na atom silicijuma i izocijanatne grupe, za sintezu segmentiranih poliuretana na bazi mekih PDMS segmenata gotovo isključivo se koriste siloksanski pretpolimeri tipa –Si–R–X, gde je funkcionalna grupa vezana preko kratkog ugljovodoničnog lanca. Međutim, proučavanje termičke stabilnosti završnih grupa u hidroksialkil-terminiranim poli(dimetilsiloksanskim) oligomerima pokazalo je da hidroksipropil- i hidroksibutil-terminirani PDMS na povišenoj temperaturi (> 130 °C) formiraju stabilne petočlane ili šestočlane heterociklične prstenove. Zbog manje verovatnoće nastanka višečlanih prstenova (> 6), kao i zbog sternih efekata, siloksanski oligomeri sa dužim i razgranatim alkil-grupama su pod datim uslovima bili stabilni¹⁴⁵.

Drugi problem koji se javlja prilikom sinteze ove grupe poliuretanskih kopolimera je izrazita hemijska nekompatibilnost poli(dimetilsiloksana) i veoma polarnih uretanskih i urea grupa, pa su početni pokušaji sinteze poliuretana, a posebno poli(uretan-urea) i poliurea, sa mekim PDMS segmentima uglavnom bili neuspešni. Parametri rastvorljivosti PDMS-a, uretanske i urea grupe iznose 15,6, 37,2, odnosno $45,6 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, što tokom sinteze dovodi do gotovo potpune fazne separacije između tvrdih i mekih segmenata, pri čemu se dobijaju kopolimeri sa malim molarnim masama i lošim mehaničkim svojstvima^{48,141}.

Da bi se poboljšala mešljivost reaktanata, poliuretani, poliuree i poli(uretan-uree) sa siloksanskim mekim segmentima uglavnom se sintetišu u rastvoru, pri čemu se reaktanti rastvaraju u pogodnom rastvaraču ili smeši rastvarača. Sintaza u rastopu je pogodna samo u slučaju kada se koriste siloksanski oligomeri relativno malih molarnih masa ($\geq 1000 \text{ g mol}^{-1}$),^{148,150} mada se u literaturi mogu naći i primeri kombinovane sinteze PUS i PUUS kopolimera. Pri tome se prva faza reakcije izvodi u rastopu, a zatim se u reakcionu smešu dodaje pogodan rastvarač i na kraju rastvor produživača lanca¹⁵¹.

U slučaju da se sinteza poli(uretan-siloksanskih) ili poli(urea-siloksanskih) kopolimera izvodi bez prisustva produživača lanca kao reakcioni rastvarač se mogu koristiti toluen, THF ili neki drugi etarski rastvarač, koji su dobri rastvarači za nepolarne PDMS molekule⁷². Međutim, kada se za sintezu koristi produživač lanca, da

bi se tokom druge faze reakcije rastući lanci kopolimera održali u rastvoru, odnosno da bi se sprečilo prevremeno taloženje kopolimera, neophodno je kao korastvarač, u smeši sa tetrahidrofuranom, koristiti i neki od polarnih aprotičnih rastvarača, kao što su DMAc, DMF ili NMP. Smeša rastvarača koja se veoma često koristi za sintezu poliuretana i poli(uretan-urea) sa mekim segmentima na bazi PDMS-a je THF/DMAc pri različitom zapreminskom odnosu korastvarača^{147,152,153}.

U novije vreme opisana je i primena izopropanola (IPA) kao rastvarača za sintezu poli(urea-siloksana) sa velikim sadržajem tvrdih urea segmenata i relativno velikom molarnom masom^{50,51}.

Da bi se pri sintezi različitih segmentiranih poliuretana sa mekim poli(dimetilsiloksanskim) segmentima poboljšala mešljivost PDMS-a sa uretanskim i urea ostacima, odnosno da bi se sprečilo prerano taloženje kopolimera iz rastvora, primenjuju se dva osnovna pristupa. Prvi pristup podrazumeva prisustvo dodatnog, relativno polarnijeg, polietarskog ili poliestarskog mekog segmenta, koji može u određenoj meri da formira vodonične veze sa tvrdim segmentima^{150,154,155}. Međutim, mešanje faza dovodi do smanjenja stepena mikrofazne separacije u dobijenim kopolimerima što nepovoljno utiče na mehanička svojstva materijala^{74,146}. Osim toga, poznato je da su uobičajeni alifatični polietarski i poliestarski meki segmenti podložni oksidativnoj i hidrolitičkoj degradaciji *in vivo*, što skraćuje rok njihovog trajanja kao biomedicinskih implanata¹⁵⁶.

Drugi pristup sintezi segmentiranih PUS i PUUS kopolimera je zasnovan na primeni teleheličnih PDMS pretpolimera, gde različite završne grupe koje se nalaze na krajevima siloksanskih oligomera povećavaju mešljivost nepolarnih siloksanskih segmenata sa tvrdim uretanskim i/ili urea segmentima^{141,150}. Kao što je već spomenuto, do sada je sintetisan veći broj različitih poliuretana, poliurea i poli(uretan-urea) na bazi hidroksibutil-, hidroksiheksil-, kao i aminopropil- i *N*-metilaminoalkil-terminiranih PDMS pretpolimera^{46,51,72}.

U novije vreme sintetisani su i segmentirani PUS i PUUS kopolimeri na bazi hidroksietoksipropil-¹⁴⁸ i fluorovanog hidroksipropil-terminiranog PDMS pretpolimera¹⁵⁷. Ovde treba spomenuti i sintezu novih poliuretana na bazi poli(ϵ -kapolakton)-*b*-poli(dimetilsiloksan)-*b*-poli(ϵ -kapolaktone), kao mešoviteg mekog segmenta, koji su u novije vreme sintetisani u okviru naše istraživačke grupe¹⁵⁸.

2.6.2.3. Svojstva poliuretana sa mekim segmentima na bazi PDMS prepolimera

Svojstva segmentiranih kopolimera koji sadrže poli(dimetilsiloksanske) segmente direktna su posledica njihove supermolekularne strukture ili morfologije. Ovi kopolimeri se sastoje od dve hemijski povezane, izrazito nekompatibilne faze, što dovodi do fazne segregacije i stvaranja mikroheterogene strukture u materijalu. Kao što je već navedeno u Poglavlju 2.4., među najvažnije faktore koji utiču na stepen mikrofaznog razdvajanja u kopolimeru spadaju: (a) razlika u parametrima rastvorljivosti segmenata, (b) dužina segmenata i (c) sposobnosti kristalizacije segmenata. Treba, međutim, ponovo napomenuti da je danas opšte prihvaćeno da je glavni faktor koji pokreće razdvajanje faza kod segmentiranih poliuretana i poli(uretan-urea) uspostavljanje jakih vodoničnih veza između uretanskih i urea grupa u tvrdim segmentima kopolimera⁷⁸. Izrazito nepolarna priroda poli(dimetilsiloksana), zajedno sa niskim stepenom međumolekularnih interakcija, dovodi do stvaranja termodinamički i mehanički nekompatibilnih smeša sa gotovo svim drugim polimerima. Eksperimentalne vrednosti parametra rastvorljivosti PDMS-a ($\delta \sim 14,9\text{--}15,6 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) niže su od vrednosti za sve druge polimere ($\delta \sim 17,5\text{--}28,6 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$), što je najvažniji faktor koji utiče na formiranje dvofazne strukture u kopolimerima koji sadrže PDMS segmente, dok dužina blokova i kristaliničnost segmenata nemaju tako veliki značaj kao kod drugih segmentiranih kopolimera.

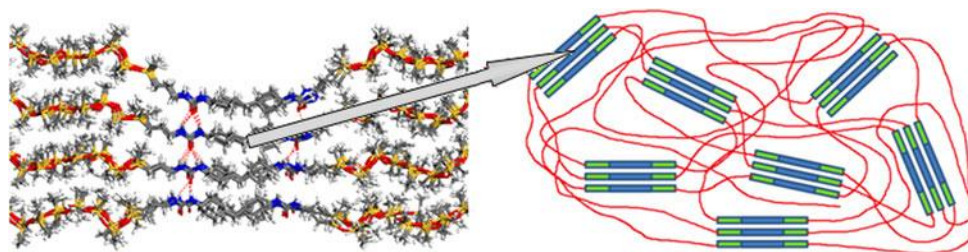
Drugi važan faktor koji čini morfologiju kopolimera sa mekim PDMS segmentima neobičnom u odnosu na ostale kopolimere, jeste činjenica da se na sobnoj temperaturi na kojoj se obično ispituju svojstva materijala, PDMS nalazi oko 150 °C iznad svoje temperature ostakljivanja. Na ovoj temperaturi PDMS segmenti se ponašaju kao nepolarna viskozna tečnost, što stvara idealne uslove za formiranje fazno razdvojene strukture u kopolimeru¹⁴⁰.

Morfologija dve serije poliuretana na bazi hidroksibutil-terminiranog PDMS-a kao mekog segmenta (2000 g mol^{-1}) i MDI-BD ili MDI-MDEA tvrdih segmenata, ispitivana je korišćenjem FTIR, DSC, DMA i SAXS metoda. Udeo tvrdih segmenata u kopolimerima se kretao u opsegu 13–39 mas. %. Svi ispitivani uzorci su pokazali gotovo potpunu faznu separaciju, bez obzira na strukturu i sadržaj tvrdih segmenata, ali kada je umesto BD-a kao produživač lanca korišćen MDEA, pri istom sadržaju tvrdih

segmenata, dobijeni su materijali sa uniformnijim tvrdim domenima, izgrađeni od amorfnih tvrdih segmenata manje gustine. U trećoj seriji uzoraka, ostaci MDEA-a u kopolimerima su jonizovani, pri čemu su dobijeni tvrdi segmenti koji podležu jonskoj agregaciji. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da kristaliničnost ili jonska agregacija tvrdih segmenata nije imala veliki uticaj na morfologiju sintetisanih uzoraka, odnosno da je njihova morfologija više određena velikom međusobnom nekompatibilnošću siloksanskih i aromatičnih uretanskih segmenata nego organizacijom tvrdih domena. Međutim, ojačanje tvrdih domena kristalizacijom ili jonskom agregacijom tvrdih MDI-BD, odnosno jonizovanih MDI-MDEA segmenata, dovelo je do izuzetno velikog povećanja Youngovih modula, zatezne čvrstoće i modula u gumolikom stanju u poređenju sa kopolimerima na bazi MDI-MDEA segmenata, što ukazuje da je za poboljšanje mehaničkih svojstava značajnija bila međusobna kohezivnost tvrdih segmenata, nego njihov zapreminski udeo⁴⁶.

U okviru istraživačkih grupa Yilgora i Wilkesa sintetisan je i okarakterisan veliki broj različitih poliuretana na bazi mekih PDMS segmenata. Istraživanje segmentiranih PUS i PUUS kopolimera na bazi različitih teleheličnih PDMS oligomera i alifatičnih diizocijanata pokazalo je da dužina i simetrija molekula produživača lanca (diola i diamina), kao i molarna masa mekog segmenta i njegovi prepletaji, imaju značajan uticaj na morfologiju i ukupna svojstva ovih kopolimera^{48,51}. Osim toga, u komparativnoj studiji segmentiranih poliuretana i poliurea sa PDMS ili polietarskim mekim segmentima zaključeno je da simetrija molekula diizocijanata i vrsta vodoničnih veza imaju presudan uticaj na mikrofaznu separaciju i mehanička svojstva ovih materijala⁷⁴. Pokazano je da poliuretani na bazi mekih PDMS segmenata imaju mnogo veću zateznu čvrstoću i vrednosti modula istezanja u poređenju sa poli(etar-uretanima) sličnog masenog sastava. Ovakvo ponašanje je pripisano nedostatku intersegmentalnog vodoničnog vezivanja, kao i jačim vodoničnim vezama između tvrdih segmenata. Poli(urea-siloksanski) kopolimeri, takođe, zbog velikog stepena mikrofazne separacije i veoma jakih vodoničnih veza u tvrdim urea segmentima, pokazuju izuzetnu zateznu čvrstoću i elastomerna svojstva. U seriji ovakvih poli(urea-siloksana) zatezna čvrstoća se linearno povećavala sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata, što navodi na zaključak da su mehanička svojstva ovih kopolimera određena samo sadržajem tvrdih segmenata i stepenom intrasegmentalnog vodoničnog vezivanja između tvrdih

segmenata⁵⁰. Na Slici 2.9. šematski je prikazana agregacija tvrdih urea segmenata u mekoj PDMS matrici silikon-urea model kopolimera na bazi aminopropil-terminiranih PDMS oligomera i HMDI-a, koji je sintetisan bez produživača lanca¹⁵⁹.



Slika 2.9. Šematski prikaz agregacije tvrdih urea segmenata u mekoj siloksanjskoj matrici¹⁵⁹.

Sistematsko proučavanje efekata molarne mase PDMS segmenta, sadržaja tvrdih segmenata i vrste produživača lanca na morfologiju i mehanička svojstva poliuretanskih i poliurea kopolimera sintetisanih polazeći od aminopropil-, *N*-aminopropil- i hidroksiheksil-terminiranih siloksanjskih oligomera ($900\text{--}7000\text{ g mol}^{-1}$), HMDI-a i različitih produživača lanca, pokazalo je da je u ovom slučaju dužina mekog segmenta imala najveći uticaj na stepen mikrofazne separacije u materijalu. DMA i SAXS rezultati su potvrdili gotovo potpunu faznu separaciju pri najvećoj korišćenoj masi siloksanjskog prepolimera, dok je opadanje dužine mekog segmenta dovelo do povećanja faznog mešanja, koje je bilo naročito izraženo kod kopolimera sintetisanih iz PDMS prepolimera sa molarnom masom 900 g mol^{-1} . Pri konstantnoj dužini mekog segmenta, sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata povećavala se i njihova prosečna dužina (uz smanjenje ukupnog broja tvrdih segmenata po molekulu), ali su zbog većeg broja uspostavljenih vodoničnih veza, poli(urea-siloksani) imali veće vrednosti Youngovog modula i zatezne čvrstoće u odnosu na odgovarajuće poliuretane⁴⁸. Kontrolisana ugradnja dodatnog PPO polietarskog segmenta između PDMS i urea segmenata u pomenutim poli(urea-siloksanima) dovela je do ograničenog intersegmentalnog mešanja i formiranja međufaznog gradijenta, te poboljšanja mehaničkih svojstava sintetisanih kopolimera¹⁴⁶.

Uticaj sadržaja i dužine mekih siloksanjskih segmenata na faznu separaciju u poli(uretan-siloksanima), sintetisanim polazeći od MDI-a, 1,4-BD-a i

hidroksietoksipropil-terminiranih PDMS prepolimera (1000 i 1800 g mol^{-1}) ispitivan je DSC i DMA metodama. Rezultati ovih eksperimenata su ukazivali na delimično mešanje faza na dodirnoj površini tvrdih i mekih segmenata kod svih uzoraka, bez obzira na sastav kopolimera, usled formiranja vodoničnih veza između etarskih završnih grupa mekog segmenta i tvrdih segmenata. Međutim, mehanička svojstva ovih kopolimera bila su slabija kod uzoraka sa dužim siloksanskim segmentom i manjim sadržajem tvrdih segmenata. Autori smatraju da su u ovom slučaju manje vrednosti zatezne čvrstoće pri kidanju bile posledica manjeg sadržaja završnih etarskih grupa mekog segmenta i polarnih uretanskih grupa, odnosno slabije interakcije između mekih i tvrdih segmenata¹⁶⁰.

Mikrofazna separacija segmentiranih poliuretana na bazi MDI–BD tvrdih segmenata i poli(heksametenoksida) i hidroksietoksipropil-terminiranog poli(dimetilsiloksana), kao mešovitog mekog segmenta, proučavana je na osnovu rezultata DMA i WAXS eksperimenata. Siloksanski prepolimer je pokazao dva segmentalna relaksaciona procesa od kojih prvi potiče od osnovnog, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$, motiva, a drugi od njegovih završnih hidroksietarskih grupa. Siloksanski ostaci su u kopolimeru formirali posebnu fazu, dok su se završne grupe mešale sa drugim, polietarskim mekim segmentima i određenim brojem kratkih sekvenci tvrdih segmenata. Za opisivanje SAXS profila ovih kopolimera korišćena su dva modela: pseudodvofazni model i tzv. "jezgro–ljuska" model. Rezultati dobijeni analizom pomoću oba modela su pokazali da se sa povećanjem udela PDMS-a u smeši mekih segmenata smanjivala količina tvrdih segmenata rastvorenih u mešanoj fazi. Analizom karbonilne oblasti FTIR spektara je, takođe, potvrđeno potpunije razdvajanje faza u kopolimerima sa većim sadržajem PDMS segmenata^{150,161}. U okviru iste istraživačke grupe ispitivana je morfologija, fazni prelazi i stepen mikrofazne separacije serije analognih segmentiranih poli(uretan-siloksanskih) kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata (26–52 mas. %), koji su sintetisani bez prisustva drugog, polietarskog makrodiola. Slično kao i kod prethodne serije, PU kopolimeri na bazi etoksipropil-PDMS-a, kao jedinog mekog segmenta, pokazali su prisustvo tri mikrofaze: fleksibilne siloksanske matrice, tvrdih domena i mešane faze koja se sastojala od završnih etoksipropil-grupa i kratkih tvrdih segmenata. Analiza SAXS profila ovih uzoraka je pokazala značajan porast stepena fazne separacije sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimeru¹⁴⁸.

PUS i PUUS kopolimeri sa dobrim mehaničkim svojstvima sintetisani su polazeći od hidroksietoksipropil-PDMS-a i poli(heksametilenoksid)-makrodiola, MDI-a i različitih produživača lanca. Na osnovu položaja endotermnih pikova u temperaturnom intervalu od 50 do 150 °C i odgovarajućih vrednosti promene entalpije, dobijenih DSC analizom, zaključeno je da su poliuretanski kopolimeri formirali domene tvrdih segmenata veće uređenosti u odnosu na poli(uretan-uree) pri istom masenom sastavu i dužini siloksanskog segmenta¹⁵¹.

U DSC termogramima poli(urea-siloksanskih) i PUUS kopolimera obično se ne javljaju visokotemperaturni prelazi, jer degradacija uretanskih i urea veza počinje oko 200 °C, što je temperatura niža od očekivane vrednosti temperature topljenja kristaliničnih tvrdih segmenata u ovim kopolimerima.

U radovima Chuanga i koautora^{162,163} ispitivane su karakteristike i mehanizam degradacije poli(siloksan-uretana) na bazi hidroksi-terminiranog PDMS prepolimera i tvrdih MDI-BD segmenata, na osnovu TGA i TGA-FTIR eksperimenata. Termogravimetrijske krive PUS kopolimera su pokazale da se njihova degradacija odvijala kao dvostepeni proces u temperaturnom intervalu 250–650 °C. U prvoj fazi, između 250 i 410 °C, došlo je do degradacije uretanskih segmenata, a zatim su u drugoj fazi, u intervalu 410–650 °C, depolimerizovali siloksanski segmenti. U svim ispitivanim uzorcima početak degradacije u obe faze nije zavisio od sastava, odnosno od sadržaja tvrdih segmenata u kopolimeru. Međutim, temperatura maksimalne brzine degradacije u prvoj fazi opadala je sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata, dok se u drugoj fazi povećavala. Na osnovu TGA-FTIR rezultata zaključeno je da se dve glavne faze degradacije sastoje od ukupno osam degradacionih koraka i dve reakcije izmene, pri čemu su glavni proizvodi ovih procesa bili CO₂, tetrahidrofur, ciklični i makrociklični siloksani. Takođe, u novijim istraživanjima je utvrđeno da se termička stabilnost ovih kopolimera može poboljšati uvođenjem imidnih grupa u tvrde segmente korišćenjem dianhidrida 3,3',4,4'-difenilsulfontetrakarboksilne kiseline (DSDA) kao produživača lanca¹⁶⁴.

Termička stabilnost poli(estar-siloksan)uretana na bazi difunkcionalnih PDMS prepolimera bila je znatno veća u odnosu na kopolimere sintetisane polazeći od monofunkcionalnog PDMS-a, u kojima su se siloksanski segmenti nalazili na krajevima kopolimernih lanaca. Takođe, pokazano je da je termička stabilnost ovih kopolimera

zavisila i od stepena kristaliničnosti njihovih tvrdih segmenata, koji je variran korišćenjem različitih diizocijanata. Tendencija prema kristalizaciji i termička stabilnost zavisile su od korišćenog diizocijanata i povećavale su se u nizu TDI < MDI < HDI^{165,166}. Ispitivanje mehanizma degradacije i uticaja strukture i kristaliničnosti tvrdih segmenata na termičku stabilnost poli(uretan-urea) kopolimera sa siloksanskim mekim segmentima dalo je slične rezultate¹⁵⁵.

Kao što je već pomenuto, usled velike fleksibilnosti polimernih lanaca i slabih međumolekulskih sila, kao i veoma velike molarne zapremine, PDMS ima izuzetno nizak površinski napon, što dovodi do migracije i koncentrovanja siloksanskih segmenata na površini poli(uretan-siloksana) i drugih sličnih kopolimera i uspostavljanja termodinamički povoljnijeg stanja sa minimalnom površinskom energijom. Sastav i morfologija površine ovih kopolimera obično se proučavaju merenjem kontaktnog ugla i površinskog napona, a u novije vreme i rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS ili ESCA) i površinski osetljivom FTIR spektroskopijom. Površinska segregacija, odnosno obogaćivanje površine siloksanskim mekim segmentima različitih segmentiranih poliuretana i poli(uretan-urea), predstavlja fenomen koji je u literaturi detaljno proučavan^{147,152,167}. Tako su na primer, rezultati XPS analize serije poli(uretan-siloksana) na bazi mešovitoj polietar-PDMS mekog segmenta pokazali da su ovi kopolimeri formirali površinu veoma obogaćenu siloksanskim segmentom. Koncentracija atoma silicijuma u površinskom sloju (1–6 nm) bila je znatno veća u odnosu na izračunatu teorijsku vrednost i, pri sadržaju PDMS-a većem od 15 mas. %, pokazala je relativno malu zavisnost od ugla pri kojem je vršeno merenje¹⁶⁸. Ispitivanje poli(uretan-urea-siloksanskih) kopolimera na bazi aminopropil-terminiranog PDMS prepolimera, TDI-a i različitih diola sa sadržajem tvrdih segmenata u opsegu ~ 15–60 mas. % pokazalo je da, u zavisnosti od prirode dodirne površine (aluminijum ili vazduh), filmovi PUUS kopolimera poseduju veoma različita površinska svojstva. Maseni odnos azota i silicijuma na dodirnoj površini sa aluminijumom bio je znatno veći nego na dodirnoj površini vazduh/kopolimer i povećavao se sa porastom sadržaja tvrdih segmenata u kopolimeru. Vrednosti kontaktnog ugla na dodirnoj površini sa vazduhom bile su samo neznatno niže od vrednosti za čist PDMS (105°), dok je dodirna površina sa aluminijumom pokazivala različite tipove akumulacije tvrdih segmenata u zavisnosti od vrste korišćenog

produživača lanca¹⁶⁹. Hidrofobnost površine PUU kopolimera na bazi fluorovanog PDMS pretpolimera i tvrdih MDI-ED segmenata povećavala se sa povećanjem dužine mekih segmenata. Sa porastom molarne mase pretpolimera od 900 do 2900 g mol⁻¹, zabeleženo je povećanje vrednosti kontaktnog ugla sa vodom od 94 do 105°, i kontaktnog ugla sa etilenglikolom od 74 do 82°¹⁵⁷.

Takođe, pokazano je da se dodatkom male količine segmentiranih poli(uretan-siloksana) ili drugih siloksanskih kopolimera (0,5–6,5 mas. %) komercijalnim poliuretanima i poli(uretan-ureama) može postići značajna modifikacija njihovih površinskih svojstava, što je bilo posebno značajno za poboljšanje biokompatibilnosti ovih materijala¹⁴¹.

Za proučavanje površine PDMS-PU kopolimera u novije vreme uspešno je primenjena ToF-SIMS analiza (masena spektrometrija sekundarnih jona). Rezultati ovih ispitivanja su pokazali da se raspodela dužine PDMS segmenata na površini tankih poli(uretan-urea-siloksanskih) filmova, sintetisanih polazeći od izofofondiizocijanata, 1,4-dibenzenmetanola i aminopropil-terminiranih PDMS oligomera, znatno razlikuje od njihove raspodele u masi analiziranog kopolimera. Duži siloksanski segmenti se prvenstveno akumuliraju na površini filmova, što ukazuje na važnost upotrebe siloksanskih pretpolimera sa uskom raspodelom molarnih masa radi bolje kontrole krajnjih površinskih svojstava proizvoda¹⁷⁰.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Reaktanti

α,ω -Dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksan), PDMS ($M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$), koji je korišćen kao pretpolimer u sintezi PUUS kopolimera, nabavljen je od firme *ABCR GmbH* (Nemačka). Struktura i molarna masa siloksanog pretpolimera je potvrđena ^1H NMR spektroskopijom. PDMS pretpolimer je okarakterisan u pogledu veličine molekula gel-propusnom hromatografijom (GPC).

4,4'-Metilendifenildiizocijanat, MDI, čistoće $> 98 \%$, nabavljen je od firme *Aldrich* (Nemačka) i korišćen je bez prečišćavanja. Sadržaj NCO grupa u MDI-u, određen titracijom pomoću dibutilamina, iznosio je 33,6 mas. %.

Etilendiamin, ED, proizvod firme *Zorka-Pharma* (Srbija), korišćen je bez prečišćavanja.

3.2. Rastvarači

Tetrahidrofuran, THF, proizvod firme *J.T.Baker* (SAD), tretiran je nekoliko dana čvrstim KOH, a nakon ceđenja je dodavan LiAlH_4 do prestanka izdvajanja vodonika. Dobijena smeša je refluktovana 2 h, a zatim je THF destilovan na atmosferskom pritisku, na temperaturi $67 \text{ }^\circ\text{C}$. Destilovani THF je čuvan iznad molekulskih sita (4 \AA) do upotrebe.

N,N-Dimetilacetamid, DMAc, firme *Acros* (Belgija), prečišćen je pomoću CaH_2 , koji je dodavan do prestanka izdvajanja vodonika. Smeša je zatim destilovana pod sniženim pritiskom (3 mm Hg) na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a prečišćeni DMAc je čuvan do sinteze iznad molekulskih sita (4 \AA).

N-Metilpirolidon, NMP, proizvod firme *Acros* (Belgija), prečišćen je destilacijom pod sniženim pritiskom (3 mm Hg) na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Destilovani rastvarač je čuvan do sinteze iznad molekulskih sita (4 \AA).

Metanol (*Zorka-Pharma*, Šabac) za taloženje kopolimera iz reakcione smeše je korišćen bez dodatnog prečišćavanja.

n-Butanol (*Lachema*, Češka Republika) je osušen pomoću anhidrovanog MgSO₄, a zatim je zagrevan u prisustvu opiljaka magnezijuma i resublimovanog joda, da bi se dobio apsolutni *n*-butanol. Proizvod je destilovan na atmosferskom pritisku, pri čemu je sakupljena frakcija na temperaturi 118 °C. Destilovani *n*-butanol je čuvan iznad molekulskih sita (4 Å) do upotrebe.

Toluen (*Lach-Ner*, Češka Republika) je prečišćen destilacijom na atmosferskom pritisku, pri čemu je sakupljena frakcija na temperaturi 111 °C. Destilovani rastvarač je do upotrebe čuvan iznad molekulskih sita (4 Å).

3.3. Katalizator

Kalaj-bis-(2-etilheksanoat), odnosno kalaj-oktoat, Sn(Oct)₂, proizvod je firme *Aldrich* (Nemačka) i korišćen je bez prečišćavanja. U zavisnosti od korišćene smeše rastvarača, za sintezu kopolimera je pripremljen odgovarajući rastvor katalizatora koncentracije 0,01 g cm⁻³. Za sinteze koje su izvođene u THF/DMAc-u, katalizator je rastvoren u smeši rastvarača THF/DMAc (1:1, V/V), dok je za sinteze u THF/NMP-u katalizator rastvoren u smeši THF/NMP (1:9, V/V). Iz svih korišćenih rastvarača prethodno je, na odgovarajući način, uklonjena voda.

3.4. Sinteza poli(uretan-urea-siloksanskih) kopolimera

Poli(uretan-urea-siloksanski) kopolimeri, PUUS, sintetisani su metodom dvostepene poliadicije u rastvoru, polazeći od 4,4'-metilendifenildiizocijanata (MDI), etilendiamina (ED) i α,ω -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksana) (PDMS). Nakon što su u prvoj seriji eksperimenata utvrđeni optimalni uslovi izvođenja reakcije poliadicije, sintetisana je serija PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

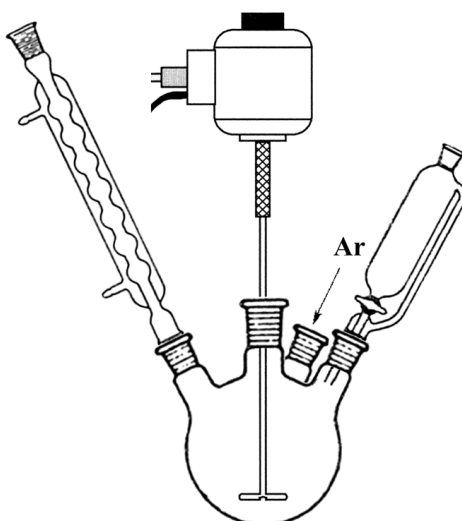
3.4.1. Optimizacija uslova sinteze PUUS kopolimera

Optimizacija uslova sinteze poli(uretan-urea-siloksana) je obuhvatala ispitivanje uticaja eksperimentalnih uslova na tok i efikasnost obe faze reakcije poliadicije. U okviru optimizacije najpre je ispitan uticaj temperature na brzinu prve faze reakcije, a

zatim su na izabranoj vrednosti temperature sintetisani uzorci kopolimera pod različitim eksperimentalnim uslovima. Uticaj koncentracije monomera, koncentracije katalizatora, vremena izvođenja druge faze reakcije, kao i vrste i udela polarnog rastvarača u smeši rastvarača za reakciju, ispitan je određivanjem graničnog viskozitetnog broja i GPC analizom sintetisanih kopolimera. Vreme izvođenja prve faze reakcije, tj. vreme potrebno za sintezu siloksanskog pretpolimera sa završnim izocijanatnim grupama, za svaku ispitivanu kombinaciju reakcionih uslova, utvrđeno je u preliminarnim eksperimentima određivanjem izocijanatnog broja u reakcionoj smeši. Izocijanatni broj je određen metodom titracije prema postupku opisanom u Poglavlju 3.5.

U okviru optimizacije uslova reakcije sintetisane su dve serije kopolimera. Za sintezu prve serije uzoraka korišćena je smeša rastvarača THF/DMAc u različitim zapreminskim odnosima (1:1, 1:2 ili 1:9), dok je druga serija kopolimera sintetisana u smeši THF i NMP u zapreminskom odnosu 1:9. Svi uzorci su sintetisani pri konstantnom molskom odnosu monomera (PDMS:MDI:ED=1:2:1), pri čemu je sadržaj tvrdih segmenata iznosio 36 mas. %.

Postupak izvođenja sinteze je prikazan na primeru uzorka DMAc-0,05-15-3, koji je sintetisan u smeši rastvarača THF/DMAc (1:1), pri koncentraciji katalizatora od 0,05 mol. % u odnosu na PDMS i koncentraciji reakcione smeše od 15 mas. %, kada je druga faza reakcije trajala 3 sata.



Slika 3.1. Shema aparature za sintezu PUUS kopolimera.

Reakcija je izvedena u četvorogrlom balonu opremljenim mehaničkom mešalicom, povratnim kondenzatorom, nastavkom za uvođenje argona i kapalicom (Slika 3.1). U balon, zagrevan preko silikonskog uljanog kupatila, dodato je 2,50 g (10,0 mmol) MDI-a i 16,6 cm³ smeše THF/DMAc (1:1, V/V). Temperatura uljanog kupatila je, pomoću termoregulatora, prethodno podešena na 40 °C. Smeša u balonu je mešana do potpunog rastvaranja MDI-a, nakon čega je, pomoću kapalice u balon dodat rastvor 5,00 g (5,0 mmol) PDMS-a i 1,0 mg ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mmol) katalizatora u 33,2 cm³ smeše THF/DMAc (1:1, V/V). Reakciona smeša je zatim mešana 20 min, što je bilo vreme potrebno da se postigne teorijska vrednost sadržaja NCO grupa u reakcionoj smeši od 5,60 mas. %, odnosno da se sintetiše prepolimer sa završnim izocijanatnim grupama. Vreme prve faze reakcije je prethodno utvrđeno određivanjem izocijanatnog broja analogne reakcione smeše pod istim eksperimentalnim uslovima. U drugoj fazi reakcije je pomoću kapalice dodat rastvor 0,30 g (5,0 mmol) ED-a u 2,0 cm³ smeše THF/DMAc (1:1, V/V) u reakcionu smešu i reakcija je nastavljena u inertnoj atmosferi na istoj temperaturi 3 h. Koncentracija polimera u rastvoru je iznosila 15 mas. %. Rastvor kopolimera je pretaložen u 500 cm³ smeše metanol/voda (1:1), a zatim je proceden na Bihnerovom levku pomoću vodene vakuum pumpe. Dobijeni kopolimer je osušen do konstantne mase u vakuum sušnici na 40 °C. Prinos kopolimera je iznosio 88 %.

U cilju optimizacije reakcionih uslova koncentracija katalizatora u reakcionoj smeši je varirana u opsegu 0–0,1 mol.% u odnosu na PDMS, dok je početna koncentracija monomera u reakcionoj smeši varirana u opsegu od 7,5 do 25 mas. %. Vreme druge faze reakcije je iznosilo 1–8 h.

3.4.2. Sinteza PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Nakon što su u prvoj seriji eksperimenata utvrđeni optimalni uslovi za sintezu, sintetisana je serija poli(uretan-urea-siloksanskih) kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata. Sinteze su izvedene u smeši rastvarača THF:NMP (1/9, V/V), na 40 °C, pri koncentraciji katalizatora 0,05 mol. % (u odnosu na PDMS) i koncentraciji monomera u reakcionoj smeši 25 % (m/V), korišćenjem iste aparature kao i u prvoj seriji reakcija (Slika 3.1.). Molski odnos PDMS:MDI:ED se kretao od 1:2:1 do 1:6:5, pri čemu se sadržaj tvrdih segmenata, izračunat na osnovu molskog odnosa reaktanata, kretao od 36,0 do 64,3 mas. %. Kod svih sinteza prva faza reakcije je izvedena pri

molskom odnosu PDMS:MDI = 1:2 i trajala je 15 min, a da bi se postigao željeni sastav kopolimera, u drugoj fazi reakcije, pre dodavanja etilendiamina, u reakcionu smešu je dodata odgovarajuća, nova količina MDI-a. Druga faza reakcije je trajala 3 h. Sastav reakcione smeše pri sintezi kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata, prinos i odgovarajući sadržaj tvrdih segmenata su prikazani u Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Sastav reakcione smeše, sadržaj tvrdih segmenata i prinos sintetisanih PUUS kopolimera

Uzorak	PDMS		MDI		ED		Sadržaj TS, mas. %	Prinos ^a , %
	g	mmol	g	mmol	g	mmol		
PUUS-1	4,00	4,0	2,00	8,0	0,24	4,0	36,0	93
PUUS-2	4,00	4,0	3,00	12,0	0,48	8,0	46,6	88
PUUS-3	4,00	4,0	4,00	16,0	0,72	12,0	54,3	91
PUUS-4	4,00	4,0	5,00	20,0	0,96	16,0	59,8	84
PUUS-5	4,00	4,0	6,00	24,0	1,20	20,0	64,3	90

^aZa izračunavanje prinosa korišćena je masa kopolimera nakon taloženja

Prinos sintetisanih kopolimera se kretao od 84 do 93 %. Nakon sinteze kopolimeri su se taložili u smeši metanol/voda kao beli vlaknasti materijal.

3.5. Određivanje izocijanatnog broja

Za praćenje toka prve faze reakcije poliadicije korišćena je ASTM metoda za određivanje izocijanatnog broja¹⁷¹. Na dole opisani način, korišćenjem ove metode, određen je, takođe, i sadržaj NCO grupa u MDI monomeru.

Uzorku od približno 0,0600 g MDI-a u erlenmajeru je dodato 15 cm³ rastvora dibutilamina (DBA) u toluenu, 10 cm³ suvog toluena, 50 cm³ apsolutnog etanola i 2–3 kapi rastvora indikatora bromfenol-plavo. Ovako pripremljen uzorak je titrovan standardnim rastvorom HCl do promene boje indikatora iz plave u žutu, pri čemu je zapremina utrošenog rastvora HCl izračunata kao srednja vrednost tri probe. Prethodno je određena zapremina rastvora HCl potrebna za titraciju slepe probe, koja je sadržavala sve supstance osim MDI-a, takođe, kao srednja vrednost tri titracije. Rastvor DBA, koncentracije 0,1 mol dm⁻³, pripremljen je rastvaranjem 3,87 g DBA u 300 cm³ osušenog toluena i čuvan je iznad molekulskih sita (4 Å).

Sadržaj NCO grupa u uzorku je izračunat prema sledećoj formuli:

$$\% \text{ NCO} = \left[\frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{sp}} - V)}{m(\text{MDI})} \right] \cdot 42 \cdot 100$$

gde je:

$c(\text{HCl})$ – koncentracija rastvora HCl (mol dm^{-3}),

V_{sp} – zapremina rastvora HCl utrošenog za titraciju slepe probe (cm^3),

V – zapremina rastvora HCl utrošenog za titraciju uzorka (cm^3),

$m(\text{MDI})$ – masa MDI (g), i

42 – molarna masa NCO grupe (g mol^{-1}).

Pri određivanju izocijanatnog broja kopolimera tokom izvođenja prve faze reakcije poliadicije, uzorci od približno 0,2000 g uzimani su iz reakcione smeše u razmacima od 5 min. Sadržaj NCO grupa u uzorcima je izračunat prema gornjoj formuli, s tim da je masa uzorka korigovana za odgovarajući faktor razblaženja.

3.6. Priprema filmova PUUS kopolimera

Filmovi kopolimera (debljine 0,2–0,5 mm), koji su korišćeni za karakterizaciju, pripremljeni su isparavanjem rastvarača iz rastvora uzoraka u NMP-u, koncentracije 10 mas. %. Uzorci kopolimera (0,3–0,6 g) su najpre preko noći rastvoreni u NMP-u, a zatim su razliveni u teflonske (Teflon[®]) kalupe. Rastvarač je odstranjen u sušnici sa ventilatorom na 40 °C i dobijeni filmovi kopolimera su osušeni na istoj temperaturi pod vakuumom do konstantne mase. Pre karakterizacije, osušeni filmovi su radi uspostavljanja ravnotežnog stanja čuvani u eksikatoru najmanje sedam dana.

3.7. Metode karakterizacije PDMS pretpolimera i PUUS kopolimera

3.7.1. NMR spektroskopija

^1H , ^{13}C i dvodimenzionalni NMR spektri poli(uretan-urea-siloksana) su snimljeni u deuterisanom dimetilsulfoksidu (DMSO- d_6 , Merck, Nemačka), koji je istovremeno korišćen i kao unutrašnji standard. Za snimanje ovih spektara korišćeni su aparati "Varian-GEMINI-200" spektrometar, pri jačini polja od 200 MHz (^1H) i 50 MHz (^{13}C), i Bruker Avance III 500 spektrometar, pri jačini polja od 500 MHz (^1H). Protonski

spektar PDMS pretpolimera je snimljen u deuterisanom hloroformu (CDCl_3 , Merck, Nemačka), koji je, takođe, korišćen kao unutrašnji standard, na "Varian–GEMINI–200" spektrometru, pri jačini polja od 200 MHz. 2D NMR eksperimenti (HSQC, ROESY i HMBC) su izvedeni korišćenjem standardnih Brukerovih pulsnih sekvenci.

Kvantitativni ^{13}C NMR spektri PUUS kopolimera su snimljeni na Bruker Avance III 500 spektrometru na 25 °C, pri jačini polja od 125,75 MHz. Kopolimeri su rastvoreni na 50 °C u koncentraciji od 10 mas. %. Kvantitativni ^{13}C NMR spektri su snimljeni korišćenjem tzv. "inverse gated decoupling" pulsne sekvence pod sledećim radnim uslovima: vreme između pulseva, potrebno za relaksaciju ^{13}C : 10 s, vreme detekcije raspada slobodne indukcije: 1,10 s, širina pulsa: 16,8 μs , spektralna širina: 29,8 kHz i broj prolaza: 7000–21000.

3.7.2. FTIR spektroskopija

Za određivanje strukture, kao i za procenu stepena mikrofazne separacije na osnovu tipa i udela vodoničnih veza u PUUS kopolimerima korišćena je FTIR spektroskopija. FTIR spektri PUUS filmova su snimljeni na ATR–IR Nicolet 380 aparatu uz primenu dijamantskog kristala sa indeksom refrakcije 2,4 pri upadnom uglu od 45°. Svi spektri su snimljeni u oblasti od 400 do 4000 cm^{-1} , pri 64 prolaza i rezoluciji od 4 cm^{-1} . Oblast karbonilne grupe u FTIR spektrima (1620–1760 cm^{-1}) sintetisanih kopolimera je pojedinačno fitovana korišćenjem programa za dekonvoluciju krivih, PeakFit v4.12, pri čemu su pikovi aproksimirani pikovima čiji je oblik odgovarao obliku Gausove raspodele. Krive su fitovane sve dok procenat greške nije iznosio manje od 5 %.

3.7.3. Određivanje graničnog viskozitetnog broja

Granični viskozitetni broj, $[\eta]$, sintetisanih kopolimera je određen na osnovu merenja relativnog viskoziteta rastvora kopolimera u NMP-u na 25±0,1 °C, korišćenjem viskozimetra po Übbelohdeu. Relativni viskozitet, η_r , izračunat je kao srednja vrednost tri merenja prema formuli $\eta_r = t / t_0$, gde je t_0 vreme proticanja čistog rastvarača, a t vreme proticanja rastvora kopolimera određene koncentracije. Na osnovu relativnog viskoziteta izračunat je specifični viskozitet, η_{sp} , kao:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1,$$

a zatim i redukovani viskozitet, η_r , prema formuli:

$$\eta_r = \eta_{sp} / c,$$

gde je c – koncentracija rastvora kopolimera izražena u g dL^{-1} . Koncentracije rastvora kopolimera kretale su se u opsegu od $0,4000\text{--}0,6000 \text{ g dL}^{-1}$.

Granični viskozitetni broj, $[\eta]$, sintetisanih kopolimera je određen ekstrapolacijom krive zavisnosti redukovanog viskoziteta od koncentracije rastvora kopolimera na nultu koncentraciju.

3.7.4. Gel-propusna hromatografija (GPC)

Za određivanje molarnih masa srednjih po brojnoj (M_n) i masenoj (M_w) zastupljenosti sintetisanih kopolimera, kao i siloksanskog prepolimera, korišćena je metoda gel-propusne hromatografije (GPC) na Waters 600E instrumentu sa diferencijalno-refraktometrijskim detektorom Waters 410. Za GPC analizu PDMS prepolimera kao mobilna faza korišćen je hloroform na $30 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je za analizu PUUS kopolimera korišćen NMP na radnoj temperaturi od $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Uzorak od $60 \mu\text{L}$ rastvora kopolimera u NMP-u (1 mas. %) je injektovan pri protoku mobilne faze od $1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i maksimalnom pritisku od 50 atm . Za razdvajanje su korišćene tri serijski povezane Supelco Pl–Gel kolone punjene umreženim poli(stirenom) sa veličinom pora od 10^{-5} , 10^{-6} i 10^{-7} m .

Za određivanje molarnih masa sintetisanih PUUS kopolimera sistem je kalibrisan poli(stirenskim) standardima sa vrednostima M_n u opsegu od 1700 do 55100 g mol^{-1} . Kalibraciona kriva je konstruisana kao zavisnost $\log M_{\text{pik}}$ od eluacione zapremine, koja odgovara vrhu pika, V_e , gde je M_{pik} molarna masa odgovarajućeg standarda. Konstrukcija ove kalibracione krive prikazana je u Prilogu I.

Za određivanje molarne mase siloksanskog prepolimera sistem je kalibrisan poli(dimetilsiloksanskim) standardima konstantnog viskoziteta (*Brookfield Laboratories*) i PDMS standardima konstantne molarne mase srednje po masenoj zastupljenosti (*ABCR GmbH*).

3.7.5. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Termička svojstva sintetisanih kopolimera su proučavana metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) na Mettler–Toledo DSC822 aparatu u trostrukom ciklusu: grejanje–hlađenje–grejanje, u atmosferi azota. Uzorci su ispitivani u temperaturnom intervalu od -150 do 200 °C pri brzini grejanja od 10 °C min^{-1} i brzini hlađenja od 40 °C min^{-1} . Masa uzoraka kopolimera u obliku filma je iznosila 4–6 mg.

3.7.6. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Dinamičko-mehanička analiza je izvedena na aparatu Rheometrics mechanical spectrometer RMS–6 u opsegu temperature od -130 do 230 °C. Reološka svojstva sintetisanih PUUS kopolimera predstavljena su kao mehanički spektri zavisnosti modula smicanja sačuvane (G') i izgubljene (G'') energije, kao i faktora prigušenja ($\text{tg } \delta$), od temperature pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz. Za DMA analizu uzorci su pripremljeni u obliku epruveta dimenzija $65,0 \times 12,5 \times 1,0$ mm. Usitnjeni kopolimeri su najpre 1 h zagrevani u trodelnom kalupu u sušnici sa ventilatorom na 200 °C pod opterećenjem od 1 kg, a zatim su hlađeni 30 – 45 min pod pritiskom od 3 MPa.

3.7.7. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva sintetisanih PUUS kopolimera su ispitana u ogledima istezanja na sobnoj temperaturi korišćenjem Shimadzu Autograph AG–X plus Series aparata, pri brzini kretanja mosta od 5 mm/min. Epruvete odgovarajućeg oblika za izvođenje merenja zavisnosti napon–deformacija su isečene od tankih filmova ispitivanih uzoraka kopolimera. Sva merenja su izvedena na minimalno tri uzorka istog kopolimera, a zatim su izračunate prosečne vrednosti.

3.7.8. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) kopolimera izvedena je korišćenjem Mettler TG50 instrumenta u temperaturnom intervalu od 25 do 600 °C, pri brzini zagrevanja od

10 °C min⁻¹. Sva merenja su izvedena u atmosferi azota pri brzini protoka od 30 cm³ min⁻¹. Masa uzoraka kopolimera u obliku filma je iznosila 4–6 mg.

3.7.9. Difrakcija rendgenskih zraka na velikim uglovima (WAXS)

Merenje rendgenske difrakcije na velikim uglovima (WAXS) izvedeno je na Ital Structure APD2000 difraktometru (Bragg–Brentano geometrija) korišćenjem CuK_α ($\lambda = 0,154$ nm) zračenja sa bakarne anode pri naponu od 40 kV i jačini struje od 30 mA. Difraktogrami su snimljeni pri vrednostima Braggovog ugla (2θ) od 5 do 60° u tzv. "step–scan" operativnom modu, pri čemu je vreme jednog koraka iznosilo 0,50 s, pri širini od 0,02° za sva merenja.

3.7.10. Difrakcija rendgenskih zraka na malim uglovima (SAXS)

Eksperimenti rasipanja X-zraka na malim uglovima (SAXS) su izvedeni korišćenjem instrumenta Rigaku–Ultima IV sa Cross Beam optikom. Instrument je opremljen CuK_α izvorom zračenja talasne dužine, $\lambda = 0,154$ nm. Udaljenost uzorka od detektora je iznosila 98 mm. SAXS podaci su za sve uzorke sakupljeni 25 min na sobnoj temperaturi. SAXS profili ispitivanih uzoraka su snimljeni u oblasti vektora rasipanja, $q = 0,06$ do $2,20$ nm⁻¹, gde je $q = (4 \pi/\lambda) \sin\theta$, a 2θ odgovarajuća vrednost ugla rasipanja.

3.7.11. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Površina polimernih filmova dimenzija $10 \times 10 \times 0,5$ mm proučavana je mikroskopijom atomskih sila (AFM) na AutoProbe CP–Research SPM (TM Microscopes–Veeco) instrumentu. Merenja su izvedena korišćenjem "Large Area" piezoelektričnog skenera sa maksimalnom površinom skeniranja u horizontalnoj ravni od 90×90 μm i primenom kontaktnog AFM moda. Instrument je opremljen silicijumskim mikrogredicama koje su dopirane fosforom i na koje je nanesen reflektujući aluminijumski sloj (model MPP–31123–10). RMS koeficijent hrapavosti površine uzoraka, Rq , određen je pomoću "Region Analysis tool" softvera "Image Processing" i "Data Analysis Version 2.1.15".

3.7.12. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija površine i poprečnog preseka polimernih filmova, dimenzija $10 \times 10 \times 0,5$ mm, analizirana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) pomoću JEOL JSM-6460LV elektronskog mikroskopa. Uzorci su prethodno napareni zlatom u sloju debljine od približno 5 nm pomoću BAL-TEC SCD 005 uređaja za naparavanje. Mikrofotografije su snimljene sa udaljenosti od približno 14 mm pri naponu od 20 kV.

Analizom AFM i SEM slika uzoraka kopolimera određena je prosečna veličina domena tvrdih segmenata na osnovu analize 200 domena po uzorku korišćenjem programa ImageJ 1.46r.

3.7.13. Kontaktni ugao sa vodom (WCA)

Merenje kontaktnog ugla (WCA) na polimernim filmovima, dimenzija $20 \times 10 \times 0,5$ mm, izvedeno je korišćenjem Krüss DSA100 aparata. Pojedinačne kapi destilovane vode, zapremine $20 \mu\text{L}$, nanošene su na površinu filma i vrednosti kontaktnog ugla su merene nakon 30 s na temperaturi $26 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrednost kontaktnog ugla je izražena kao srednja vrednost pet uzastopnih merenja.

3.7.14. Apsorpcija vode

Sadržaj apsorbovane vode u uzorcima sintetisanih kopolimera je određen potapanjem filmova kopolimera, dimenzija $20 \times 10 \times 0,5$ mm, u rastvor fosfatnog pufera (PBS, pH 7,4) na $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Masa uzorka je merena u određenim vremenskim intervalima, tj. nakon 2,5, 8, 24, 29, 48 i 53 h. Sa površine uzoraka prethodno je pomoću filter-papira uklonjen višak puferskog rastvora. Sadržaj apsorbovane vode je izračunat korišćenjem jednačine:

$$(w - w_0) \times 100 / w_0,$$

gde je w masa uzorka nakon određenog vremena, a w_0 masa suvog uzorka. Za svaki uzorak količina apsorbovane vode je data kao srednja vrednost tri paralelno izvedena eksperimenta.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

U prvom delu ovog rada optimizovani su eksperimentalni uslovi za sintezu segmentiranih poli(uretan-urea-siloksanskih) kopolimera na bazi α,ω -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksana), PDMS, kao mekog segmenta, i 4,4'-metilendifenildiizocijanata, MDI, i etilendiamina, ED, kao tvrdog segmenta. Za sintezu PUUS kopolimera korišćen je postupak dvostepene poliadicije u rastvoru. U cilju optimizacije uslova izvođenja reakcije poliadicije, PUUS kopolimeri su sintetisani pod različitim eksperimentalnim uslovima i pri konstantnom molskom odnosu reaktanata. Molski odnos PDMS:MDI:ED je iznosio 1:2:1, što je odgovaralo sadržaju tvrdih segmenata od 36 mas. %. Optimizacija uslova sinteze poli(uretan-urea-siloksana) je obuhvatala ispitivanje uticaja reakcionih uslova na obe faze reakcije poliadicije. Takođe su određeni struktura, sastav i neka svojstva sintetisanih kopolimera.

U drugom delu rada je, variranjem početnog molskog odnosa reaktanata, pod optimalnim uslovima, sintetisana serija PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata, a struktura, sastav i veličina molekula sintetisanih kopolimera su detaljno ispitani. Na kraju je prikazano ispitivanje uticaja strukture dobijenih kopolimera na njihova morfološka, termička, mehanička i površinska svojstva.

4.1. Karakterizacija siloksanskog pretpolimera

Kao pretpolimer za sintezu poli(urea-uretan-siloksana) korišćen je α,ω -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksan), PDMS. Struktura siloksanskog pretpolimera potvrđena je ^1H NMR spektroskopijom. ^1H NMR spektar i struktura pretpolimera su prikazani na Slici 4.1. U ^1H NMR spektru izrazito jak signal na $\delta \sim 0$ ppm potiče od Si- CH_3 protona, dok signali na $\delta = 0,50$ ppm potiču od protona metilenske grupe vezane za silicijum. Signali na $\delta = 1,60$ ppm potiču od unutrašnjih CH_2 protona n -propilenske grupe i preklapaju signal protona iz hidroksilne grupe, dok signali na $\delta = 3,60$ ppm potiču od metilenske grupe vezane za kiseonik hidroksilne grupe.

Vrednost molarne mase pretpolimera, koja je izračunata na osnovu protonskog NMR spektra, iznosila je 1000 g mol^{-1} i korišćena je za izračunavanje sastava reakcione smeše za sintezu kopolimera. Molarna masa srednja po brojnoj zastupljenosti

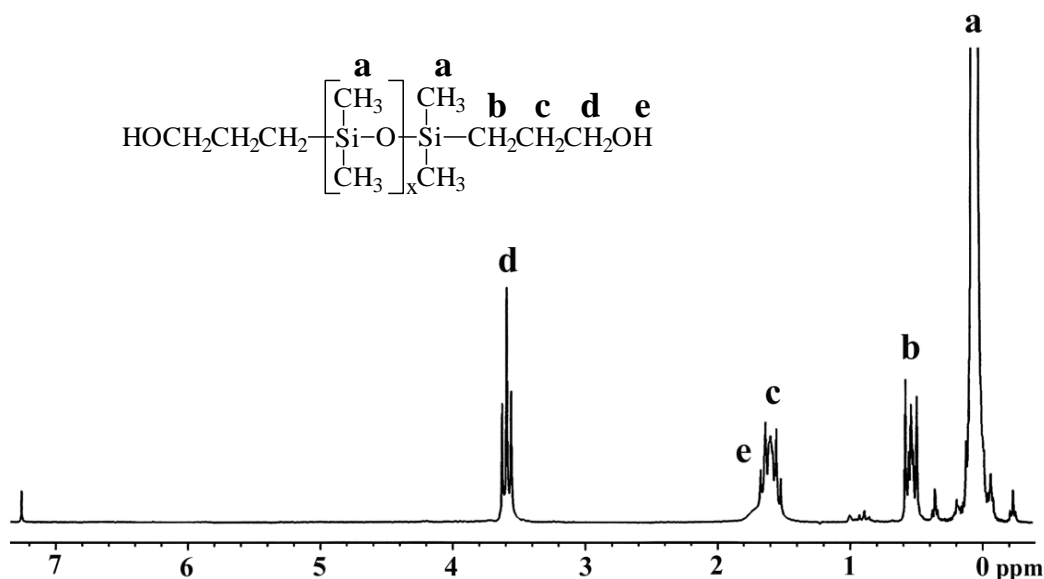
siloksanskog prepolimera je određena na osnovu odnosa intenziteta Si-CH₃ protona i intenziteta protona iz metilenske grupe vezane za hidroksilnu grupu, prema sledećim jednačinama:

$$\frac{I(\text{SiCH}_3)}{I(\text{CH}_2)} = \frac{6 \cdot \bar{X}_n + 6}{4}, \text{ odakle je } \bar{X}_n = 11,3;$$

$$M_n = \bar{X}_n \cdot M[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}] + M[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}] + M[(\text{CH}_2)_3\text{OH}];$$

$$M_n = 11,3 \cdot 74 \text{ g mol}^{-1} + 117 \text{ g mol}^{-1} + 59 \text{ g mol}^{-1} = 1012 \text{ g mol}^{-1} \approx 1000 \text{ g mol}^{-1};$$

gde je \bar{X}_n stepen polimerizovanja PDMS prepolimera, $M[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}] = 74 \text{ g mol}^{-1}$ molarna masa ostatka PDMS-a, a $M[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}] = 117 \text{ g mol}^{-1}$ i $M[(\text{CH}_2)_3\text{OH}] = 59 \text{ g mol}^{-1}$, molarne mase završnih grupa.



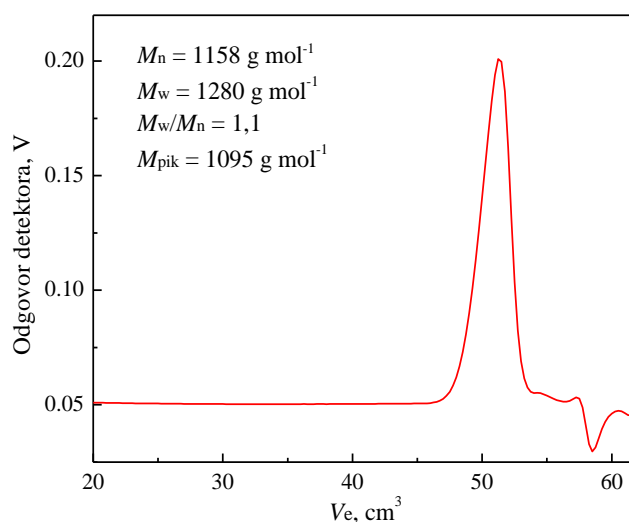
Slika 4.1. ¹H NMR spektar α,ω -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksana).

PDMS prepolimer je okarakterisan u pogledu veličine molekula gel-propusnom hromatografijom (GPC). GPC hromatogram PDMS prepolimera je prikazan na Slici 4.2.

Na osnovu prethodno konstruisane kalibracione krive, određena je molarna masa srednja po brojnoj, odnosno masenoj zastupljenosti, kao i raspodela molarnih masa prepolimera. Molarna masa srednja po brojnoj zastupljenosti (M_n) je iznosila

1158 g mol⁻¹, dok je molarna masa srednja po masenoj zastupljenosti imala vrednost $M_w = 1280$ g mol⁻¹. Molarna masa najzastupljenije frakcije (M_{pik}) je iznosila 1095 g mol⁻¹. Raspodela molarnih masa, odnosno indeks polidisperznosti prepolimera, $I = M_w/M_n$, iznosio je 1,1.

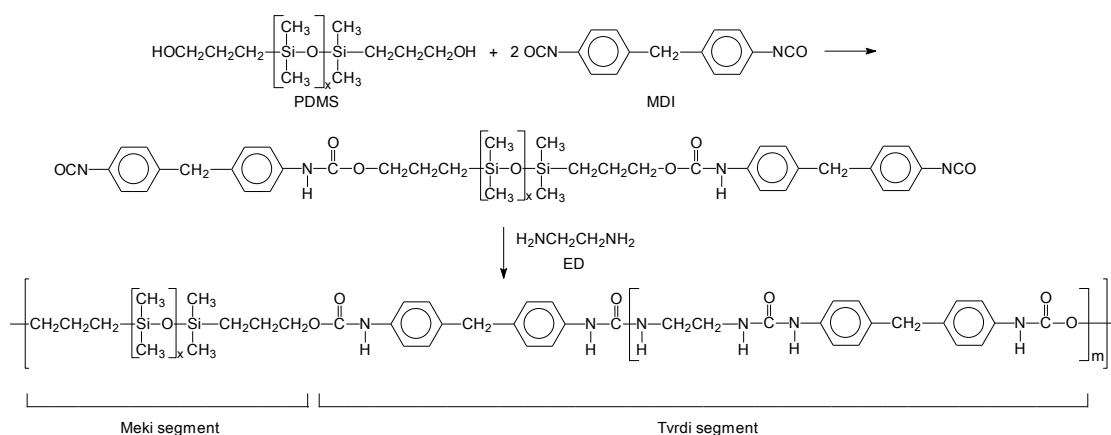
Vrednost molarne mase prepolimera srednje po brojnoj zastupljenosti, M_n , koja je dobijena na osnovu analize GPC hromatograma, bila je nešto veća u odnosu na vrednost određenu iz protonskog NMR spektra. Ova razlika se javlja zbog relativnosti GPC metode koja zahteva konstrukciju odgovarajuće kalibracione krive. Za izračunavanje sastava reakcione smeše pri sintezi kopolimera korišćena je vrednost molarne mase prepolimera dobijena analizom ¹H NMR spektra.



Slika 4.2. GPC hromatogram α,ω -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksana).

4.2. Sinteza, struktura i svojstva PUUS kopolimera sa konstantnim sadržajem tvrdih segmenata

U ovom Poglavlju prikazano je ispitivanje sinteze i svojstava serije poli(uretan-urea-siloksana) pri konstantnom sadržaju tvrdih segmenata, pri molском odnosu monomera PDMS:MDI:ED=1:2:1, koji su dobijeni pod različitim eksperimentalnim uslovima. Sintaza PUUS kopolimera reakcijom dvostepene poliadicije, pri molском odnosu monomera PDMS:MDI:ED=1:2:1, prikazana je na Shemi 4.1.



Shema 4.1. Sinteza PUUS kopolimera reakcijom dvostepene poliadicije, pri molaskom odnosu monomera PDMS:MDI:ED=1:2:1 ($m = 1$).

Cilj ovih eksperimenata je bilo ispitivanje mogućnosti ugradnje α,ω -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksanskog) pretpolimera u poli(uretano-urea) kopolimere na bazi tvrdih MDI-ED segmenata, te nalaženje optimalnih uslova za izvođenje reakcije poliadicije. Iz literature je poznato da, pored izbora pogodnih polaznih jedinjenja, odnosno monomera, na svojstva segmentiranih elastomera veliki uticaj ima i sama tehnika sinteze, kao i izbor odgovarajućih eksperimentalnih uslova⁸². Kao što je već navedeno u teorijskom delu (Poglavlje 2.3.), segmentirani PUU kopolimeri se najčešće sintetisu metodom dvostepene poliadicije u rastvoru, pri čemu je izbor odgovarajućeg rastvarača ključni faktor koji omogućava dobijanje kopolimera dovoljno velike molarne mase i zadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Zbog velike razlike u parametrima rastvorljivosti između siloksanskog makrodiola i polarnih komonomera, izrazito polarni, aprotični rastvarači koji se koriste za sintezu poli(uretano-urea), kao što su DMAc, DMF i NMP, nisu pogodni za sintezu kopolimera sa mekim siloksanskim segmentima. Za sintezu PUUS kopolimera je zato neophodno koristiti smešu rastvarača različite polarosti, kao što je smeša DMAc/THF, sa različitim zapreminskim odnosom korastvarača, koja se veoma često navodi u literaturi^{147,152,153}. U ovakvim sintezama DMAc služi za rastvaranje polarnih monomera i segmenata, dok je prisustvo manje polarnog THF-a neophodno da spreči taloženje nepolarnih PDMS segmenata tokom reakcije.

U okviru utvrđivanja optimalnih uslova sinteze PUUS kopolimera, na osnovu literaturnih podataka, kao rastvarač za izvođenje početnih eksperimenata izabrana je

smeša THF/DMAc u zapreminskom odnosu 1:1¹⁶⁸. Uzorci kopolimera su zatim sintetisani u istoj smeši pri promenjenom zapreminskom odnosu korastvarača (1:2 i 1:9), kao i u smeši THF/NMP, 1:9, V/V. Najvažniji rezultati optimizacije su prikazani u Tabeli 4.1., dok su, zbog obimnosti podataka, detaljni uslovi i rezultati optimizacije obe faze reakcije poliadicije prikazani u Tabelama 4.2 i 4.3. Pri prikazivanju rezultata karakterizacije u Tabeli 4.1. odabrani uzorci su radi preglednosti označeni skraćenicom korišćenog polarnog rastvarača (DMAc ili NMP) i brojevima koji predstavljaju početnu koncentraciju katalizatora i monomera u reakcionoj smeši, kao i vreme druge faze reakcije poliadicije. Tako, na primer, uzorak DMAc-0,1-7,5-1 predstavlja kopolimer sintetisan u smeši THF/DMAc pri zapreminskom odnosu korastvarača 1:1, pri koncentraciji 0,1 mol. % Sn(Oct)₂ katalizatora, u odnosu na PDMS, i koncentraciji monomera u reakcionoj smeši 7,5 mas. %, pri čemu je druga faza reakcije trajala 1 h. Uzorci sintetisani u smeši THF/DMAc pri različitom zapreminskom odnosu korastvarača, dodatno su označeni kao 'A' (THF/DMAc = 1:2, V/V) i 'B' (THF/DMAc = 1:9, V/V). Međutim, u Tabelama 4.2. i 4.3. uzorci kopolimera su označeni samo akronimom "OPT" i rednim brojem sinteze (npr. OPT-1), jer odgovarajuće tabele (Tabele 4.2. i 4.3.) sadrže detaljne uslove pod kojima su eksperimenti izvedeni.

Na kraju Poglavlja 4.2. prikazana su neka svojstva reprezentativnih uzoraka kopolimera sintetisanih tokom ovih eksperimenata.

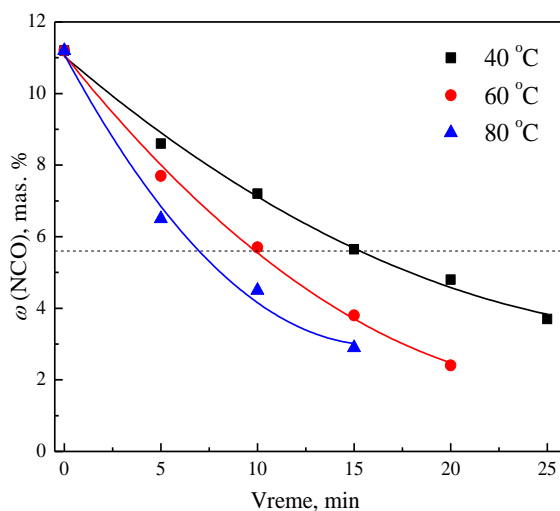
4.2.1. Optimizacija uslova sinteze PUUS kopolimera

4.2.1.1. Ispitivanje uticaja eksperimentalnih uslova na prvu fazu reakcije poliadicije

Prvi deo optimizacije uslova sinteze poli(uretana-urea-siloksana) obuhvatao je ispitivanje uticaja reakcionih uslova (temperatura, koncentracija katalizatora i koncentracija reakcione smeše) na prvu fazu reakcije poliadicije, odnosno na vreme potrebno za sintezu siloksanskog prepolimera sa završnim izocijanatnim grupama. Trajanje prve faze reakcije je praćeno određivanjem izocijanatnog broja, odnosno određivanjem koncentracije NCO grupa u reakcionoj smeši.

Uticaj temperature izvođenja reakcije na vreme potrebno za sintezu PDMS prepolimera sa završnim izocijanatnim grupama ispitan je pri konstantnoj koncentraciji

monomera od 15 mas. % (m/V) i katalizatora (0,1 mol. %). Zavisnost koncentracije NCO grupa od vremena potrebnog za završetak prve faze reakcije u smeši rastvarača THF/DMAc (1:1, V/V), na različitim temperaturama (40, 60 i 80 °C) prikazana je na Slici 4.3.



Slika 4.3. Koncentracija NCO grupa u zavisnosti od vremena prve faze reakcije za sintezu PUUS kopolimera na različitim temperaturama.

Početna koncentracija NCO grupa u reakcionoj smeši je iznosila 11,2 mas. % i, pod idealnim uslovima, na kraju prve faze reakcije poliadicije, treba da opadne na 5,6 mas. %, tj. na polovinu početne vrednosti. Međutim, zahvaljujući prisustvu viška diizocijanata i/ili tragova vlage, moguće je odvijanje sporednih reakcija NCO grupa i nastanka alofanata, biureta itd. (*Odeljak 2.3.2.*), što dovodi do opadanja njihove koncentracije ispod teorijske vrednosti. Kao što se može videti na Slici 4.3., prva faza reakcije odvijala se veoma brzo, naročito na temperaturi od 80, odnosno 60 °C, na kojoj je završena za 7, odnosno za 10 min. Na temperaturi od 40 °C prva faza reakcije je trajala 15 min. Pri velikoj brzini prve faze povećava se mogućnost odvijanja sporednih reakcija, što nepovoljno utiče na molarnu masu i strukturu kopolimera, tako da je zaključeno da je optimalna temperatura izvođenja reakcije 40 °C, i sve ostale sinteze su izvođene na ovoj temperaturi.

Tabela 4.1. Granični viskozitetni broj, rezultati ^1H NMR i GPC analize i prinos odabranih poli(uretan-urea-siloksanskih) kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

Uzorak	$[\eta]$, dL g^{-1}	Sastav kopolimera (^1H NMR)			Molarne mase (GPC)			Prinos, %
		TS, mol. %	TS, mas. %	[UA]/[UT]	M_n , g mol^{-1}	M_w , g mol^{-1}	M_w/M_n	
DMAc-0,1-7,5-1	0,15	52,5	37,3	1,10	9400	20420	2,17	62
DMAc-0,1-10-1	0,17	51,4	36,7	1,06	8250	16300	1,97	84
DMAc-0,1-15-1	0,15	55,5	38,9	1,25	8050	14400	1,79	83
DMAc-0,05-10-1	0,18	46,6	34,2	0,87	7800	14500	1,86	79
DMAc-0,05-15-1	0,18	50,0	35,9	1,00	9020	16750	1,86	90
DMAc-0,05-15-3	0,22	54,5	38,4	1,20	12200	25230	2,07	88
DMAc-0-15-3	0,24	60,3	41,8	1,51	12440	25650	2,06	85
DMAc-0,05-15A-3	0,25	54,0	38,0	1,17	14300	28730	2,01	90
DMAc-0-15B-3	0,28	57,8	40,3	1,37	18500	73500	3,97	89
NMP-0,05-10-1	0,19	54,1	38,1	1,18	8230	13850	1,68	86
NMP-0,05-15-1	0,23	54,0	38,0	1,17	11050	19500	1,76	89
NMP-0,05-25-1	0,28	49,1	35,5	0,97	13040	25120	1,92	91
NMP-0,05-25-3	0,29	51,2	36,5	1,05	19540	58100	2,97	93

Tabela 4.2. Uslovi sinteze, granični viskozitetni broj, rezultati ^1H NMR analize i prinos PUUS kopolimera sintetisanih na $40\text{ }^\circ\text{C}$ u smeši rastvarača THF/DMAc

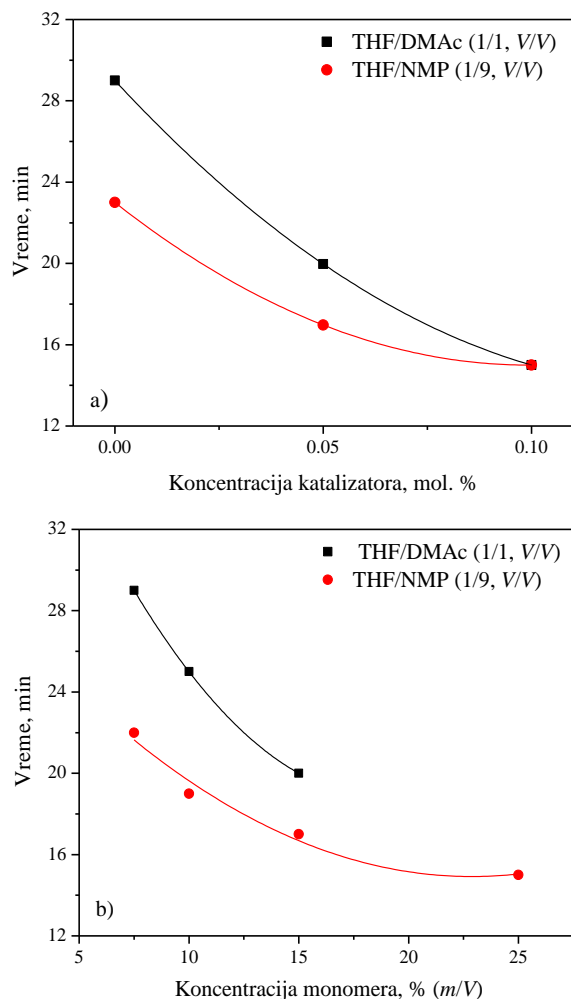
Uzorak	THF/DMAc, V/V	c_{kat} , mol. %	c_{mon} , mas. %	t (I faza), min	t (II faza), h	$[\eta]$, dL g^{-1}	TS (NMR), mol. %	TS (NMR), mas. %	[UA]/[UT]	Prinos, %
OPT-1	1:1		7,5	27		0,15	52,5	37,3	1,10	62
OPT-2	1:1	0,1	10	20	1	0,17	51,4	36,7	1,06	84
OPT-3	1:1		15	15		0,15	55,5	38,9	1,25	83
OPT-4	1:1	0,1	10	20	2	0,21	55,1	38,7	1,23	79
OPT-5	1:1		15	15		0,21	53,0	37,5	1,13	77
OPT-6	1:1	0,05	10	25	1	0,18	46,6	34,2	0,87	79
OPT-7	1:1		15	20		0,18	50,0	35,9	1,00	90
OPT-8	1:1	0,05	10	25	2	0,19	49,4	35,6	0,98	84
OPT-9	1:1		15	20		0,21	53,5	37,8	1,15	79
OPT-10	1:1	0,05	10	25	3	0,16	57,0	39,8	1,33	76
OPT-11	1:1		15	20		0,22	54,5	38,4	1,20	88
OPT-12	1:1				1	0,17	48,7	35,3	0,95	77
OPT-13	1:1				2	0,20	48,3	35,0	0,93	82
OPT-14	1:1		15	29	3	0,24	60,3	41,8	1,51	85
OPT-15 ^a	1:1	0			3	0,18	48,3	35,1	0,94	78
OPT-16	1:1				6	0,22	52,0	36,9	1,08	84
OPT-17	1:1				8	0,21	49,4	35,6	0,98	80
OPT-18		0,05	15	17	1	0,21	53,5	37,8	1,15	85
OPT-19	1:2				3	0,25	54,0	38,0	1,17	90
OPT-20	1:9	0	15	24	3	0,28	57,8	40,3	1,37	89
OPT-21 ^b						0,25	65,8	45,8	1,92	88

^aUzorak sintetisan pri molskom odnosu reaktanata PDMS:MDI:ED = 1:2,05:1^bUzorak sintetisan pri molskom odnosu reaktanata PDMS:MDI:ED = 1:3:2, teorijska vrednost sadržaja tvrdih segmenata je iznosila 46,6 mas. %.

Tabela 4.3. Uslovi sinteze, granični viskozitetni broj, rezultati ¹H NMR analize i prinos PUUS kopolimera sintetisanih na 40 °C u smeši rastvarača THF/NMP

Uzorak	THF/NMP, V/V	c _{kat} , mol. %	c _{mon} , mas. %	t (I faza), min	t (II faza), h	[η], dL g ⁻¹	TS (NMR), mol. %	TS (NMR), mas. %	[UA]/[UT]	Prinos, %
OPT-22	1:9		7,5	20		0,16	–	–	–	87
OPT-23	1:9	0,1	10	16	1	0,20	–	–	–	88
OPT-24	1:9		15	15		0,22	–	–	–	88
OPT-25	1:9		7,5	22	1	0,18	–	–	–	87
OPT-26	1:9		10	19	1	0,19	54,1	38,1	1,18	86
OPT-27	1:9	0,05	15	17	1	0,23	54,0	38,0	1,17	89
OPT-28	1:9		15	17	3	0,24	–	–	–	90
OPT-29	1:9		15	17	6	0,23	–	–	–	89
OPT-30	1:9		25		1	0,28	49,1	35,5	0,97	91
OPT-31	1:9	0,05	25	15	3	0,29	51,2	36,5	1,05	93
OPT-32 ^a	1:9		25		3	0,17	–	–	–	87
OPT-33	1:9		25		6	0,25	–	–	–	90
OPT-34	1:9	0	10	25		0,18	–	–	–	87
OPT-35	1:9		15	23	1	0,23	–	–	–	90

^aUzorak sintetisan pri molskom odnosu reaktanata PDMS:MDI:ED = 1:2,05:1.



Slika 4.4. Zavisnost vremena prve faze reakcije od koncentracije katalizatora (a), i od koncentracije monomera (b) u različitim smešama rastvarača.

Uticaj koncentracije katalizatora i koncentracije monomera na vreme potrebno za sintezu siloksanskog prepolimera sa završnim NCO grupama ispitan je u različitim smešama rastvarača na temperaturi od 40 °C. Na Slici 4.4. je prikazana zavisnost vremena prve faze reakcije od koncentracije katalizatora pri konstantnoj koncentraciji monomera od 15 mas. % (a), odnosno od koncentracije monomera pri konstantnoj koncentraciji katalizatora od 0,05 mol. % (b) u različitim rastvaračima.

Generalno, vreme potrebno za sintezu NCO-terminiranog prepolimera se skraćivalo sa povećanjem koncentracije katalizatora ili monomera, bez obzira koji je rastvarač korišćen za sintezu. Sa povećanjem koncentracije katalizatora 0 do 0,1 mol. %, vreme prve faze reakcije je opadalo u obe korišćene smeše rastvarača. Međutim, pri najvećoj ispitivanoj koncentraciji katalizatora brzina reakcije u oba

rastvarača je bila jednaka, tj. brzina nije zavisila od vrste korišćenog rastvarača (Slika 4.4. (a)). Eksperimenti su, takođe, pokazali da je brzina reakcije između PDMS-a i MDI-a bila znatno veća u smeši THF/NMP, ali je njena zavisnost od koncentracije monomera, odnosno katalizatora bila manja.

4.2.1.2. Ispitivanje uticaja eksperimentalnih uslova na drugu fazu reakcije poliadicije

U okviru određivanja optimalnih eksperimentalnih uslova za drugu fazu reakcije poliadicije ispitan je uticaj vremena, kao i uticaj koncentracije katalizatora i koncentracije monomera u reakcionoj smeši na granični viskozitetni broj i molarnu masu kopolimera sintetisanih u različitim smešama rastvarača. Koncentracije katalizatora i monomera su varirane u istom opsegu kao kod ispitivanja prve faze reakcije, dok je vreme izvođenja druge faze reakcije poliadicije varirano u opsegu od 1 do 8 h. Zbog velikog broja sintetisanih uzoraka, kao i obimnosti dobijenih rezultata, molarne mase su određene samo za reprezentativne uzorke kopolimera i prikazane su u Tabeli 4.1.

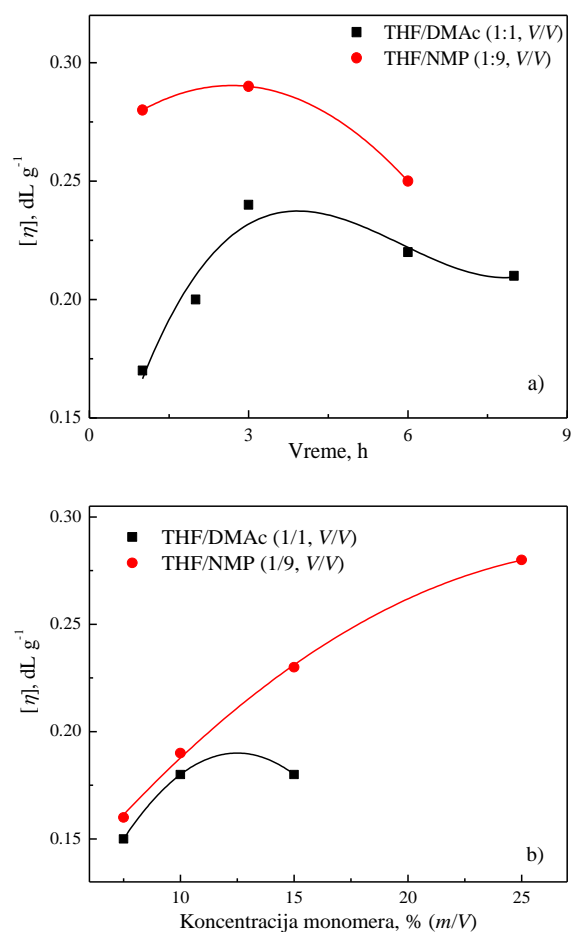
Vrednosti graničnog viskozitetnog broja kopolimera sintetisanih u smeši THF/DMAc (1/1, V/V), kada je druga faza reakcije trajala 1 h, bile su slične bez obzira na promenu koncentracije katalizatora i monomera, i kretale su se u opsegu od 0,15 do 0,18 dL g⁻¹. Produženje vremena druge faze reakcije dovelo je do povećanja $[\eta]$ vrednosti, kao i do porasta molarnih masa dobijenih kopolimera.

Kopolimeri sa nešto većim molarnim masama sintetisani su bez prisustva katalizatora, što se može pripisati većoj verovatnoći za odvijanje sporednih reakcija, koje mogu dovesti do smanjenja molarne mase u prisustvu katalizatora.

Na Slici 4.5. (a) je prikazana zavisnost graničnog viskozitetnog broja kopolimera, sintetisanih bez katalizatora, pri koncentraciji monomera od 15 mas. %, od vremena druge faze reakcije. Kao što se može videti, produženje druge faze preko 3 h (na 6 i 8 h) je dovelo do opadanja viskoziteta, koje je verovatno posledica nastanka razgranate strukture u lancima kopolimera usled odvijanja sporednih reakcija izocijanatne grupe (*Odeljak 2.3.2*) pri dužem vremenu polimerizacije i narušavanja stehiometrijskog odnosa reaktanata u reakcionoj smeši.

Kod uzoraka kopolimera koji su sintetisani pri najvećoj ispitivanoj koncentraciji katalizatora (0,1 mol. %), primećeno je da molarna masa dobijenih kopolimera opada od

9400 do 8050 g mol⁻¹ sa povećanjem koncentracije monomera u reakcionoj smeši od 7,5 do 15 mas. % (Tabela 4.1.). U ovom slučaju, kopolimer sa najvećom molarnom masom je dobijen pri najnižoj koncentraciji monomera (DMAc-0,1-7,5-1), što može biti posledica frakcionisanja proizvoda tokom taloženja, koje dovodi do gubitka niskomolekularnih frakcija. Nizak prinos uzorka DMAc-0,1-7,5-1 od 62 % dodatno potvrđuje ovu pretpostavku.



Slika 4.5. Zavisnost graničnog viskozitetnog broja sintetisanih kopolimera od vremena druge faze reakcije (a) i od koncentracije monomera za sinteze u kojima je druga faza trajala 1 h (b) u različitim smešama rastvarača.

Opadanje molarne mase sintetisanih kopolimera sa povećanjem koncentracije monomera može se, takođe, pripisati i povećanju verovatnoće za odvijanje sporednih reakcija pri relativno velikoj koncentraciji katalizatora od 0,1 mol. %. Kako je odvijanje sporednih reakcije bilo manje verovatno pri nižoj koncentraciji katalizatora

(0,05 mol. %), povećanje koncentracije reakcione smeše dovelo je do povećanja molarne mase odgovarajućih kopolimera (uzorci DMAc-0,05-10-1 i DMAc-0,05-15-1).

Kao što je već naglašeno, izbor odgovarajućeg rastvarača je ključni faktor koji omogućava uspešnu sintezu poli(uretan-urea) kopolimera sa mekim segmentima na bazi PDMS-a. Tokom prethodno opisanih sinteza u smeši THF/DMAc (1:1) u najvećem broju slučajeva primećeno je zamućenje reakcione smeše tokom dodavanja etilendiamina na početku druge faze reakcije, što je bilo posledica delimičnog taloženja kopolimera iz rastvora. Nehomogenost reakcione smeše tokom sinteze rezultovala je malom molarnom masom sintetisanih kopolimera. Uzorak DMAc-0-15-3, sintetisan bez katalizatora, pri koncentraciji monomera od 15 mas. % i vremenu druge faze od 3 h, imao je najveću vrednost graničnog viskozitetnog broja i molarne mase srednje po brojnoj zastupljenosti, koje su iznosile $0,24 \text{ dL g}^{-1}$, odnosno 12440 g mol^{-1} . Ovo navodi na zaključak da korišćena smeša rastvarača nije bila dovoljno polarna da tokom druge faze reakcije poliadicije efikasno rastvori rastuće polimerne lance u reakcionoj smeši.

Sa povećanjem udela polarnijeg DMAc-a u smeši rastvarača za sintezu na 1:2 (V/V) zapaženo je malo povećanje vrednosti graničnih viskozitetnih brojeva sintetisanih kopolimera, pri čemu su odgovarajuće reakcione smeše bile znatno bistrije, ali ne i potpuno homogene. Takođe, ni dalje povećanje udela polarnog korastvarača (THF/DMAc = 1:9, V/V) tokom sinteza koje su izvedene u prisustvu katalizatora nije omogućilo potpunu rastvorljivost kopolimera. Ove uzorke nije bilo moguće analizirati, jer nisu bili potpuno rastvorni u NMP-u, koji je korišćen kao rastvarač za merenje viskoziteta i za GPC analizu. Treba napomenuti da su svi prethodno komentarisani uzorci bili potpuno rastvorni u NMP-u, ali samo delimično rastvorni u DMAc-u.

Uzorci kopolimera koji su sintetisani pod istim uslovima, ali bez prisustva katalizatora imali su приметно veće vrednosti graničnog viskozitetnog broja i molarne mase, pri čemu su reakcione smeše bile bistre i homogene. Sa promenom zapreminskog odnosa THF/DMAc od 1:1 do 1:9, pri koncentraciji monomera 15 mas. % i bez katalizatora, molarna masa srednja po brojnoj zastupljenosti sintetisanih kopolimera se povećala od 12440 do 18500 g mol^{-1} . Međutim, dalje povećanje udela DMAc u smeši rastvarača nije bilo poželjno, jer bi dovelo do smanjenja rastvorljivosti siloksanskog pretpolimera u reakcionoj smeši. To znači da je određeni minimalni udeo THF-a u smeši rastvarača bio neophodan da održi molekule PDMS-a u rastvoru, dok se ne završi

njihova reakcija sa diizocijanatom. Takođe, zbog taloženja kopolimera, nisu bile uspešne ni sinteze koje su izvođene pri koncentraciji monomera većoj od 15 mas. % (npr. 25 mas. %).

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je pri sintezama koje su izvođene u smeši THF/DMAc, kopolimer sa najvećom molarnom masom dobijen bez prisustva katalizatora, pri čemu je vreme druge faze iznosilo 3 h, zapreminski odnos u smeši rastvarača THF/DMAc = 1:9 i koncentracija monomera 15 mas. %. Međutim, kada su ovi uslovi primenjeni za sintezu PUUS kopolimera sa sadržajem tvrdih segmenata većim od 36 mas. %, proizvod se veoma brzo taložio iz reakcione smeše, bez obzira na veliki udeo polarne komponente u smeši rastvarača za sintezu. Svi kopolimeri dobijeni u ovim sintezama, osim uzorka sintetisanog pri molskom odnosu PDMS:MDI:ED = 1:3:2 (uzorak OPT-21, Tabela 4.2.) su bili nerastvorni u svim korišćenim rastvaračima. Prikazani rezultati, takođe, navode na zaključak da DMAc kao korastvarač nije bio dovoljno polaran da obezbedi disocijaciju veoma jakih vodoničnih veza između urea grupa, čija se koncentracija u polimernom lancu povećavala sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata.

Da bi se poboljšala rastvorljivost kopolimera tokom sinteze, DMAc je zamenjen *N*-metilpirolidonom (NMP). NMP je aprotični rastvarač koji se takođe često koristi za sintezu termoplastičnih poli(uretan-urea),¹⁵⁵ poliurea,^{172,173} poli(amid-urea)¹⁷⁴ i poli(estar-urea),¹⁷⁵ ali je nešto polarniji u odnosu na DMAc¹⁷⁶.

Uticaj promene polarne komponente u smeši rastvarača za sintezu na molarnu masu PUUS kopolimera ispitan je na seriji uzoraka sintetisanih u smeši THF/NMP, u zapreminskom odnosu 1:9. Kao i kod prethodnih eksperimenata, vreme prve faze reakcije prethodno je određeno u nezavisnim eksperimentima za sve sinteze (Tabela 4.3.).

Za razliku od sinteza izvođenih u THF/DMAc-u, reakcione smeše u THF/NMP-u su ostajale bistre i homogene nakon dodavanja produživača lanca. Takođe, bez obzira na promene reakcionih uslova, nije primećeno taloženje kopolimera u reakcionoj smeši. Slično kao i u prethodnim eksperimentima, $[\eta]$ vrednosti i molarna masa kopolimera, sintetisanih pri koncentraciji katalizatora od 0,05 mol. % i vremenu od 1 h, značajno se povećavala sa povećanjem koncentracije monomera (Slika 4.5. (b)). Osim toga, za razliku od prethodno ispitivane smeše rastvarača, u THF/NMP smeši je bilo moguće

sintetisati PUUS kopolimere pri znatno većoj početnoj koncentraciji monomera od 25 mas. %. Povećanje koncentracije reakcione smeše od 10 do 25 mas. %, dovelo je do povećanja M_n vrednosti od 8230 do 13040 g mol⁻¹.

Slično kao i u prvoj seriji, sa produženjem vremena druge faze reakcije na 3 h, povećana je vrednost viskoziteta i molarne mase kopolimera sintetisanog pri koncentraciji monomera od 25 mas. % i katalizatora od 0,05 mol. %, na 0,29 dL g⁻¹, odnosno 19540 g mol⁻¹. Međutim, dalje produženje vremena reakcije je dovelo do opadanja graničnog viskozitetnog broja (Slika 4.5. (a)).

Na osnovu analize ¹H NMR spektara sintetisanih uzoraka, koja je prikazana u sledećem odeljku (*Odeljak 4.2.2.*), zapaženo je da se sastav kopolimera, odnosno maseni udeo tvrdih segmenata, bolje slagao sa odgovarajućim teorijskim vrednostima kada su sinteze izvođene u prisustvu katalizatora. Ovo navodi na zaključak da je dodatak određene količine katalizatora u reakcionu smešu faktor koji omogućava bolju kontrolu reakcije, odnosno dobijanje proizvoda željene strukture i sastava. Zato su sinteze u THF/NMP-u izvođene u prisustvu katalizatora bez obzira na to što su kopolimeri sa nešto većim vrednostima molarne mase u THF/DMAc smeši dobijeni u sintezama koje su izvođene bez dodavanja katalizatora.

Generalno, PUUS kopolimeri sintetisani u THF/NMP smeši su imali veće molarne mase od uzoraka sintetisanih pod istim uslovima u THF/DMAc smeši. Ova razlika je bila izraženija sa povećanjem početne koncentracije reaktanata, što se može pripisati boljoj rastvorljivosti PUUS kopolimera u THF/NMP smeši rastvarača. Osim toga, kao što je već rečeno, primena ovog rastvarača dozvoljava izvođenje reakcije pri većoj početnoj koncentraciji monomera, što je omogućilo dobijanje PUUS kopolimera sa većim molarnim masama.

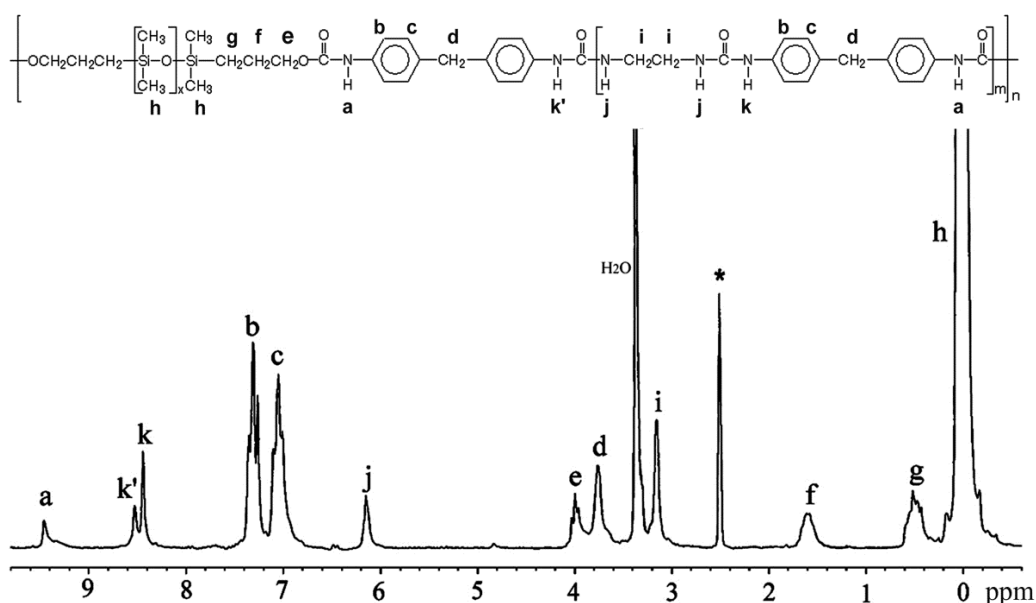
Prinosi sintetisanih PUUS kopolimera nakon taloženja u smeši metanol/voda su se kretali u opsegu 62–90 % (DMAc serija) i 86–93 % (NMP serija). Uzorak NMP-0,05-25-3 je imao najveći prinos (93 %), kao i najveću molarnu masu srednju po brojnoj zastupljenosti, koja je iznosila 19540 g mol⁻¹. Kod većine sintetisanih uzoraka indeks polidisperznosti se kretao oko 2, što je vrednost tipična za stupnjevite polimerizacije.

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da su optimalni eksperimentalni uslovi za sintezu poli(uretan-urea) na bazi mekih PDMS segmenata i tvrdih MDI–ED segmenata sledeći:

- reakciona temperatura 40 °C,
- koncentracija katalizatora 0,05 mol. %,
- koncentracija monomera u reakcionoj smeši 25 mas. %,
- vreme druge faze reakcije 3 h, i
- THF/NMP smeša rastvarača u zapreminskom odnosu 1:9 kao rastvarač za sintezu.

4.2.2. NMR analiza strukture i sastava PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

Struktura PUUS kopolimera je potvrđena ^1H NMR i ^{13}C NMR spektroskopijom. Na Slici 4.6. je prikazan ^1H NMR spektar uzorka NMP-0,05-25-3, dok su spektri ostalih uzoraka prikazani u Prilogu II.

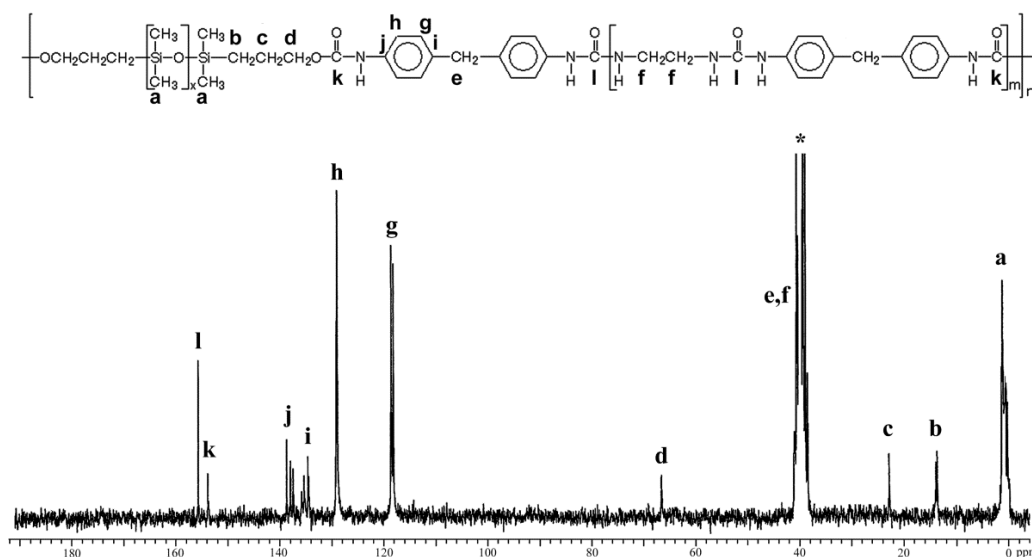


Slika 4.6. ^1H NMR spektar uzorka NMP-0,05-25-3.

U ^1H NMR spektrima sintetisanih kopolimera identifikovani su sledeći karakteristični signali: intenzivni signal na $\delta = 0,04$ ppm koji potiče od Si-CH₃ protona; signali CH₂ protona iz ostatka terminalnih PDMS propilenskih grupa na $\delta = 0,53, 1,60$ i $3,99$ ppm; signal etilenskih CH₂-CH₂ protona iz ostatka etilendiamina na $\delta = 3,15$ ppm;

signal metilenskih protona iz ostatka MDI-a na $\delta = 3,75$ ppm i signali aromatičnih protona iz ostatka MDI-a na $\delta = 7,04$ i $7,30$ ppm. U zavisnosti od položaja u molekulu, signali urea protona se nalaze na različitim hemijskim pomeranjima. Signal urea NH protona koji su vezani za ostatak etilendiamina javlja se na $\delta = 6,14$ ppm, dok se na $\delta = 8,44$ i $8,52$ ppm javljaju signali NH protona koji su vezani za aromatični prsten ostatka MDI-a iz tvrdog, odnosno iz mekog segmenta. Signal uretanskih NH protona se nalazi na $\delta = 9,46$ ppm.

Na Slici 4.7. je prikazan ^{13}C NMR spektar uzorka NMP-0,05-25-3. ^{13}C NMR spektri ostalih uzoraka, sintetisanih u okviru optimizacije uslova sinteze, dati su u Prilogu II.



Slika 4.7. ^{13}C NMR spektar uzorka NMP-0,05-25-3.

Signal na $\delta = 0,3$ ppm potiče od ugljenikovih atoma iz Si-CH₃ grupe, dok signali na $\delta = 13,7$ i $22,8$ ppm potiču od metilenskih ugljenikovih atoma, vezanih za silicijum i unutrašnjih metilenskih ugljenikovih atoma iz *n*-propilenske grupe. Jak signal na $\delta = 40,0$ ppm potiče od DMSO rastvarača i preklapa signale metilenskih ugljenikovih atoma iz ostatka MDI-a i etilenskih ugljenikovih atoma iz ostatka etilendiamina. Na $\delta = 63,5$ ppm se nalazi signal ugljenikovih atoma iz *n*-propilenske grupe koji su vezani za kiseonik. Na $\delta = 118,6$, $129,1$, $134,6$ i $138,60$ ppm se javljaju signali nesupstituisanih i supstituisanih aromatičnih ugljenikovih atoma. Signali na $\delta = 152,8$ i $155,68$ ppm potiču

od karbonilnih ugljenikovih atoma. Detaljnija asignacija signala koji se javljaju u NMR spektrima sintetisanih PUUS kopolimera biće data u Poglavlju 4.4.

Sastav, odnosno molarni i maseni odnos tvrdih i mekih segmenata u sintetisanim kopolimerima su izračunati na osnovu odnosa intenziteta odgovarajućih signala u ^1H NMR spektrima. Molski udeo tvrdih segmenata je određen poređenjem intenziteta signala etilenskih protona iz ostatka etilendiamina i zbira intenziteta ovih protona i metil protona iz siloksanskog pretpolimera prema sledećoj formuli:

$$x_{\text{TS}} = \frac{\frac{I(\text{CH}_2\text{CH}_2)}{4}}{\frac{I(\text{SiCH}_3)}{6 \cdot \bar{X}_n + 6} + \frac{I(\text{CH}_2\text{CH}_2)}{4}}; \quad x_{\text{MS}} = 1 - x_{\text{TS}}$$

Odnos $x_{\text{TS}}/x_{\text{MS}}$ predstavlja broj MDI–ED jedinica po jednom mekom segmentu, tj. odnos urea i uretanskih grupa u kopolimeru, [UA]/[UT], što dalje odgovara odnosu [ED]/[PDMS] u sintetisanim uzorcima.

Maseni sadržaj tvrdih segmenata u kopolimeru je izračunat kao odnos mase tvrdih segmenata i ukupne mase kopolimera:

$$w_{\text{TS}} = \frac{(1 + x_{\text{TS}}/x_{\text{MS}}) \cdot M_{\text{MDI}} + x_{\text{TS}}/x_{\text{MS}} \cdot M_{\text{ED}}}{1 \cdot M_{\text{PDMS}} + (1 + x_{\text{TS}}/x_{\text{MS}}) \cdot M_{\text{MDI}} + x_{\text{TS}}/x_{\text{MS}} \cdot M_{\text{ED}}}; \quad w_{\text{MS}} = 1 - w_{\text{TS}}$$

gde je:

x_{TS} i x_{MS} molski udeo tvrdih, odnosno mekih segmenata;

w_{TS} i w_{MS} maseni udeo tvrdih i mekih segmenata;

$M_{\text{MDI}} = 250 \text{ g mol}^{-1}$, molarna masa ostatka MDI-a;

$M_{\text{ED}} = 60 \text{ g mol}^{-1}$, molarna masa ostatka ED-a;

$M_{\text{PDMS}} = 1000 \text{ g mol}^{-1}$, molarna masa PDMS pretpolimera;

$\bar{X}_n = 11,3$, stepen polimerizovanja PDMS pretpolimera.

Rezultati izračunavanja molskih i masenih udela tvrdih segmenata za reprezentativne uzorke kopolimera, koji su sintetisani tokom optimizacije, takođe su prikazani u Tabeli 4.1. Kao što se može videti, eksperimentalne vrednosti udela tvrdih segmenata su se kretale u opsegu od 46,6 do 60,3 mol. %, odnosno od 34,2 do 41,8 mas. %, i pokazali su relativno dobro slaganje sa vrednostima predodređenim na osnovu sastava početne reakcione smeše (50 mol. %, odnosno 36 mas. %).

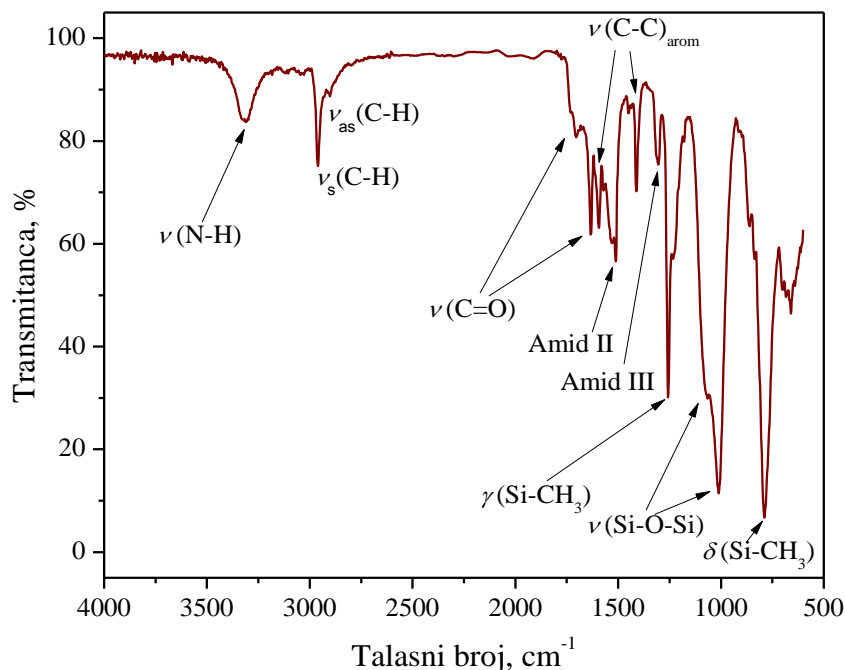
Najveće odstupanje od teorijskih vrednosti je zabeleženo za uzorke sintetisane u odsustvu katalizatora: 41,8 mas. % (DMAc-0-15-3) i 40,3 mas. % (DMAc-0-15B-3). Ovakvi rezultati su mogli biti posledica termičke nestabilnosti završnih hidroksipropil-grupa siloksanskog prepolimera pod datim eksperimentalnim uslovima. Ranija istraživanja su pokazala da završne hidroksialkil-grupe pri zagrevanju podležu reakcijama ciklizacije, što dovodi do opadanja koncentracije reaktivnih funkcionalnih grupa na krajevima siloksanskih lanaca^{145,177}. Kada u reakcionoj smeši nije prisutan katalizator, postoji veća verovatnoća da će završne hidroksipropil-grupe degradirati pre nego što dođe do reakcije između hidroksilne i izocijanatne grupe. Ovo dalje navodi na zaključak da je prisustvo katalizatora veoma važno za brzo formiranje uretanskih veza između ostataka MDI-a i PDMS-a, kao i za dobijanje kopolimera sa željenim sastavom.

U Tabeli 4.1. prikazane su, takođe, [UA]/[UT], tj. [ED]/[PDMS] vrednosti, koje predstavljaju dužinu tvrdih segmenata, kao broj MDI-ED jedinica po jednom mekom segmentu. Eksperimentalne [UA]/[UT] vrednosti su varirale u opsegu od 0,9 do 1,5 i pokazale su, uglavnom, dobro slaganje sa teorijskim odnosom [UA]/[UT] = 1. Takođe, iz prethodno navedenih razloga, i u ovom slučaju najveće odstupanje od teorijske vrednosti je zapaženo kod uzoraka sintetisanih bez prisustva katalizatora.

4.2.3. FTIR analiza strukture i sastava PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

Hemijska struktura sintetisanih kopolimera potvrđena je, takođe, i FTIR spektroskopijom. Na Slici 4.8. je prikazan FTIR spektar uzorka NMP-0,05-25-3, dok su spektri ostalih uzoraka dati u Prilogu III.

Karakteristične apsorpcione trake poli(uretan-urea-siloksana) nalaze se na sledećim talasnim brojevima: 2960 i 2905 cm^{-1} (ν_s i ν_{as} C-H), 1595 i 1410 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{arom}}$), 1538 i 1510 cm^{-1} (Amid II), 1303 cm^{-1} (Amid III). Prisustvo traka na 1072 i 1015 cm^{-1} ($\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$), 1258 cm^{-1} ($\gamma(\text{Si}-\text{CH}_3)$) i 792 cm^{-1} ($\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$) potvrdilo je da su meki PDMS segmenti prisutni u lancima sintetisanih kopolimera. Široka traka na 3320 cm^{-1} odgovara valencionoj N-H vibraciji. Takođe, u oblasti između 1620 i 1760 cm^{-1} , koja odgovara valencionim vibracijama C=O grupe, zapaženo je prisustvo veoma intenzivne trake na 1634 cm^{-1} i nekoliko traka ili ramena (*eng. shoulders*) slabog intenziteta, čije poreklo će biti kasnije diskutovano.



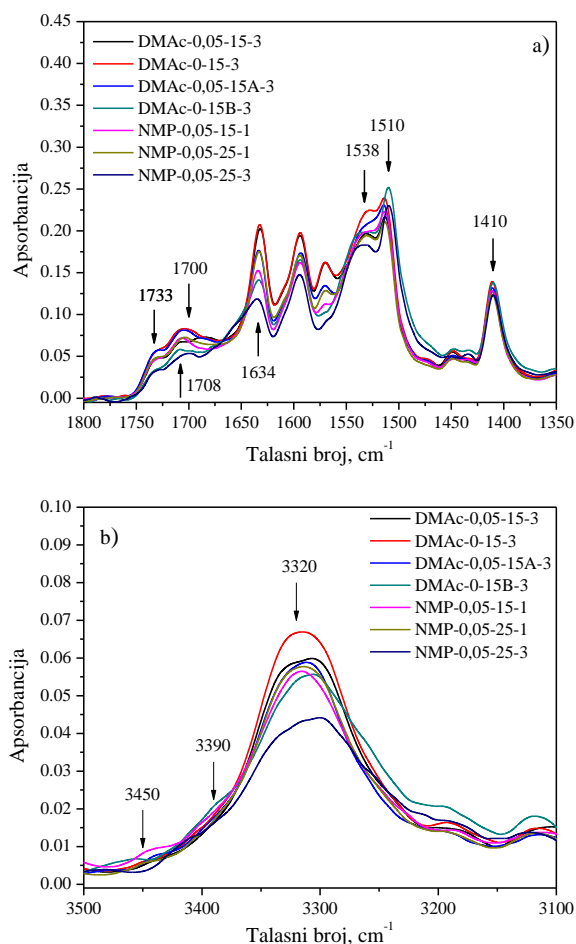
Slika 4.8. FTIR spektar uzorka NMP-0,05-25-3.

Danas je opšteprihvaćeno da morfologija i fizička svojstva segmentiranih poliuretana, poliurea i poli(uretan-urea) uglavnom zavise od stepena u kojem su njihovi kopolimerni lanci međusobno povezani vodoničnim vezama, kao i od prirode tih veza^{47,80,88,178}. Kod poli(uretan-urea) vodonične veze se uspostavljaju između urea ili uretanskih –NH grupa, kao donora, i urea ili uretanskih karbonilnih grupa kao akceptora vodonika. Prema tome, apsorpcija u oblasti 1620–1760 cm^{-1} , koja odgovara valencionim vibracijama karbonilne grupe, i oblast apsorpcije N–H grupe između 3100 i 3500 cm^{-1} , direktno zavise od stepena vodoničnog vezivanja u kopolimeru.

Uvećani deo FTIR spektara sintetisanih kopolimera, od 1800 do 1500 cm^{-1} , koji obuhvata amidnu I (karbonilnu) i amidnu II oblast apsorpcije, prikazan je na Slici 4.9. (a). Radi lakšeg poređenja, spektri svih prikazanih uzoraka su prethodno normalizovani korišćenjem površine pika na 1410 cm^{-1} , koji odgovara apsorpciji C–C veza aromatičnog prstena. Za normalizaciju su korišćene vrednosti sadržaja aromatičnih MDI ostataka, koje su izračunate na osnovu ^1H NMR spektara odgovarajućih uzoraka, što je uobičajen postupak pri analizi FTIR spektara PUU kopolimera⁷⁷.

Kao što se može videti na Slici 4.9. (a), u amidnoj II oblasti se javljaju dve intenzivne trake, na 1545 i 1510 cm^{-1} , dok se u regionu karbonilne grupe, između 1760 i 1620 cm^{-1} , javlja veoma jaka apsorpciona traka na približno 1634 cm^{-1} , te nekoliko

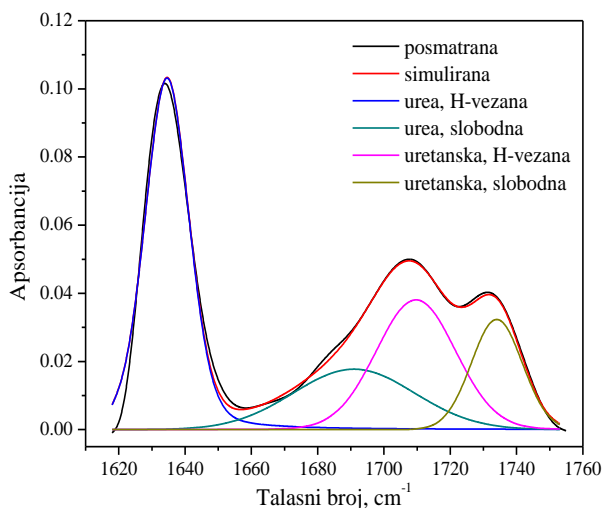
slabih traka ili ramena. Traka na 1634 cm^{-1} odgovara valencionoj vibraciji uređenih vodonično vezanih karbonilnih urea grupa, dok relativno slaba traka na $\sim 1697\text{ cm}^{-1}$ predstavlja apsorpciju slobodnih urea karbonilnih grupa. Trake vodonično vezanih i slobodnih uretanskih grupa se javljaju na približno 1708 , odnosno 1733 cm^{-1} .



Slika 4.9. Karbonilna i amidna II (a) i oblast apsorpcije amino-grupe (b) FTIR spektara odabranih PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima.

Radi kvantitativne procene stepena vodoničnog vezivanja u sintetisanim PUUS kopolimerima, $\text{C}=\text{O}$ oblast apsorpcije je analizirana Gausovom dekonvolucionom metodom, pomoću Peakfit v4.12 programa, pri čemu je određen položaj, odnosno površina svih navedenih traka. Udeli različitih $\text{C}=\text{O}$ grupa su dobijeni poređenjem površine odgovarajućeg pika sa ukupnom površinom karbonilne oblasti za svaki uzorak i njihove vrednosti su prikazane u Tabeli 4.4. Na Slici 4.10. je prikazana dekonvolucija

oblasti karbonilne grupe za uzorak DMAc-0,05-15A-3. Kao što se može videti, pomoću korišćene tehnike dekonvolucije postignuto je veoma dobro slaganje između posmatranih i simuliranih vrednosti, pri čemu se standardna greška fitovanja kretala u opsegu 0,11–0,40 %, a r^2 vrednosti su bile $\geq 0,995$.



Slika 4.10. Dekonvolucija oblasti karbonilne grupe FTIR spektra, uzorak DMAc-0,05-15A-3.

Udeli različitih C=O grupa u karbonilnoj oblasti su, takođe, izračunati kao vrednosti relativne apsorbancije korišćenjem sledećih jednačina⁸²:

$$X_{\text{UA, vezana}} = \frac{A(1634 \text{ cm}^{-1})}{A(1634 \text{ cm}^{-1}) + A(1697 \text{ cm}^{-1}) + A(1708 \text{ cm}^{-1}) + A(1733 \text{ cm}^{-1})} \times 100 \%,$$

$$X_{\text{UA, slobodna}} = \frac{A(1697 \text{ cm}^{-1})}{A(1634 \text{ cm}^{-1}) + A(1697 \text{ cm}^{-1}) + A(1708 \text{ cm}^{-1}) + A(1733 \text{ cm}^{-1})} \times 100 \%,$$

$$X_{\text{UT, vezana}} = \frac{A(1708 \text{ cm}^{-1})}{A(1634 \text{ cm}^{-1}) + A(1697 \text{ cm}^{-1}) + A(1708 \text{ cm}^{-1}) + A(1733 \text{ cm}^{-1})} \times 100 \% \text{ i}$$

$$X_{\text{UT, slobodna}} = \frac{A(1733 \text{ cm}^{-1})}{A(1634 \text{ cm}^{-1}) + A(1697 \text{ cm}^{-1}) + A(1708 \text{ cm}^{-1}) + A(1733 \text{ cm}^{-1})} \times 100 \%$$

gde su: $X_{\text{UA, vezana}}$, $X_{\text{UA, slobodna}}$, $X_{\text{UT, vezana}}$ i $X_{\text{UT, slobodna}}$ udeli pojedinih C=O grupa, a $A(1634 \text{ cm}^{-1})$, $A(1697 \text{ cm}^{-1})$, $A(1708 \text{ cm}^{-1})$ i $A(1733 \text{ cm}^{-1})$ vrednosti apsorbancije na

odgovarajućim talasnim brojevima. Rezultati ovih izračunavanja su, takođe, prikazani u Tabeli 4.4.

Stepen mikrofazne separacije u PUU kopolimerima moguće je proceniti na osnovu stepena vodoničnog vezivanja urea C=O grupe i direktno je proporcionalan intenzitetu trake koja potiče od uređenih urea grupa na 1634 cm^{-1} . U isto vreme, relativni intenzitet apsorbcije neuređenih, vodonično vezanih urea grupa predstavlja merilo mešanja faza između tvrdih i mekih segmenata^{77,179,180}. Zbog veoma velikog intenziteta pika na 1634 cm^{-1} , dekonvolucija, odnosno razdvajanje posebne trake (ili ramena), koja bi odgovarala apsorpciji neuređenih vodonično vezanih urea C=O grupa, pomoću bilo koje od korišćenih metoda, nije bila dovoljno pouzdana. Međutim, iako udeo neuređenih, vodonično vezanih urea grupa nije kvantitativno određen, njihov doprinos ukupnom intenzitetu apsorbcije između 1670 i 1660 cm^{-1} se ne može zanemariti. Poređenje dobijenih rezultata je pokazalo da su korišćenjem obe metode dobijene slične vrednosti udela vodonično vezanih urea grupa, koje su se kretale u opsegu 41,0–55,0 % (metoda dekonvolucije pikova), odnosno 45,3–52,1 % (metoda relativne apsorbcije). Relativno uzak raspon udela vodonično vezanih urea grupa ukazuje na postojanje malih razlika u stepenu međufaznog razdvajanja u analiziranim uzorcima, što je bilo očekivano s obzirom na njihov sličan sastav. Međutim, određene razlike između PUUS kopolimera se mogu zapaziti na osnovu oblika trake vodonično vezanih urea grupa na 1634 cm^{-1} (Slika 4.9. (a)). Za razliku od ostalih uzoraka kod kojih se apsorpcija vodonično vezanih urea grupa javlja kao relativno simetrična i intenzivna traka, kod DMAc-0-15B-3 i NMP-0,05-25-3 ova traka je bila asimetrična i znatno šira. Opadanje intenziteta i širenje trake vodonično vezanih urea grupa verovatno potiče od povećanja udela neuređenih u odnosu na uređene vodonično vezane urea grupe i ukazuje na smanjenje stepena mikrofazne separacije u pomenutim uzorcima.

U oblasti apsorpcije između 3100 i 3500 cm^{-1} , zapaženo je prisustvo jake trake na približno 3320 cm^{-1} (Slika 4.9. (b)), koja odgovara valencionoj vibraciji vodonično vezanih urea i uretanskih N–H grupa. Korišćenjem Peakfit programa za dekonvoluciju nije bilo moguće razdvojiti karakteristične trake vodonično vezanih, neuređenih, odnosno slobodnih N–H grupa, na 3390 cm^{-1} i 3450 cm^{-1} . Zbog toga su udeli različitih N–H grupa izračunati samo kao vrednosti relativne apsorbcije na odgovarajućim talasnim brojevima, na način koji je prethodno opisan za oblast karbonilne grupe.

Tabela 4.4. Rezultati analize karbonilne oblasti PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima metodama dekonvolucije pikova i relativne apsorbancije

Uzorak	Udeo C=O grupa, %							
	Dekonvolucija pikova				Relativna apsorbancija			
	1733 cm ⁻¹	1708 cm ⁻¹	1694 cm ⁻¹	1634 cm ⁻¹	1733 cm ⁻¹	1708 cm ⁻¹	1694 cm ⁻¹	1634 cm ⁻¹
DMAc-0,05-15-3	14,6	15,8	14,6	55,0	12,1	17,2	18,6	52,1
DMAc-0-15-3	14,4	19,9	19,3	46,4	13,1	19,2	18,9	48,8
DMAc-0,05-15A-3	14,1	26,3	18,6	41,0	14,5	20,6	19,6	45,3
DMAc-0-15B-3	9,6	19,6	18,8	52,0	11,5	20,1	19,6	48,8
NMP-0,05-15-1	12,7	23,3	20,5	43,5	13,6	21,2	19,7	45,5
NMP-0,05-25-1	16,8	18,5	19,6	45,2	13,1	19,5	18,9	48,5
NMP-0,05-25-3	11,1	17,9	18,1	52,9	12,6	19,7	21,0	46,7

U Tabeli 4.5. su prikazane vrednosti udela različitih amino-grupa u sintetisanim kopolimerima. Udeo vodonično vezanih, uređenih amino grupa za ispitivane uzorke se kretao u opsegu 67,1–75,8 %, dok je udeo slobodnih N–H grupa bio veoma nizak i varirao je od 5,3 do 9,8 %.

Tabela 4.5. Udeo različitih N–H grupa dobijen metodom relativne apsorbancije

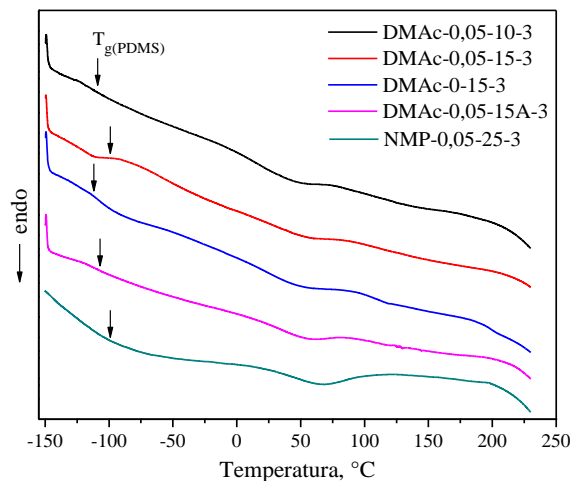
Uzorak	Udeo N–H grupe, %		
	3450 cm ⁻¹	3390 cm ⁻¹	3320 cm ⁻¹
DMAc-0,05-15-3	5,6	18,6	75,8
DMAc-0-15-3	6,6	20,0	73,4
DMAc-0,05-15A-3	6,7	21,4	71,9
DMAc-0-15B-3	8,0	24,9	67,1
NMP-0,05-15-1	9,8	22,9	67,3
NMP-0,05-25-1	7,1	21,2	71,7
NMP-0,05-25-3	5,3	25,2	69,5

4.2.4. DSC analiza PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

Termička svojstva odabranih poli(uretan-urea-siloksanskih) kopolimera, koji su sintetisani u okviru optimizacije uslova sinteze, ispitana su DSC analizom. Rezultati DSC ispitivanja su prikazani u Tabeli 4.6. Takođe, DSC termogrami uzoraka kopolimera, koji su dobijeni u prvom prolazu, prikazani su zbirno na Slici 4.11 i pojedinačno u Prilogu IV. Temperature ostakljivanja mekih siloksanskih segmenata ($T_{g,m}$) određene su iz termograma ispitivanih PUUS kopolimera i kretale su se u opsegu od –112 do –99 °C, što ukazuje na visok stepen mikrofaznog razdvajanja između siloksanske faze i tvrdih segmenata.

Takođe, u prvom prolazu u termogramima svih ispitivanih kopolimera, u temperaturnom opsegu između 50 i 68 °C, uočen je i relativno širok endotermni pik. Prema literaturnim podacima, prisustvo endoternog pika na temperaturi nižoj od 100 °C potiče od topljenja tvrdih segmenata niskog stepena uređenosti usled disocijacije vodoničnih veza¹². Promena entalpije endotermnih pikova se kretale u opsegu od 0,83 do 1,22 J g⁻¹. U drugom prolazu nije zapaženo prisustvo endotermnih pikova što

ukazuje na nemogućnost ponovnog uspostavljanja vodoničnih veza tokom relativno brzog hlađenja uzoraka u kalorimetru između dva zagrevanja¹⁴⁸.



Slika 4.11. DSC termogrami odabranih PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima.

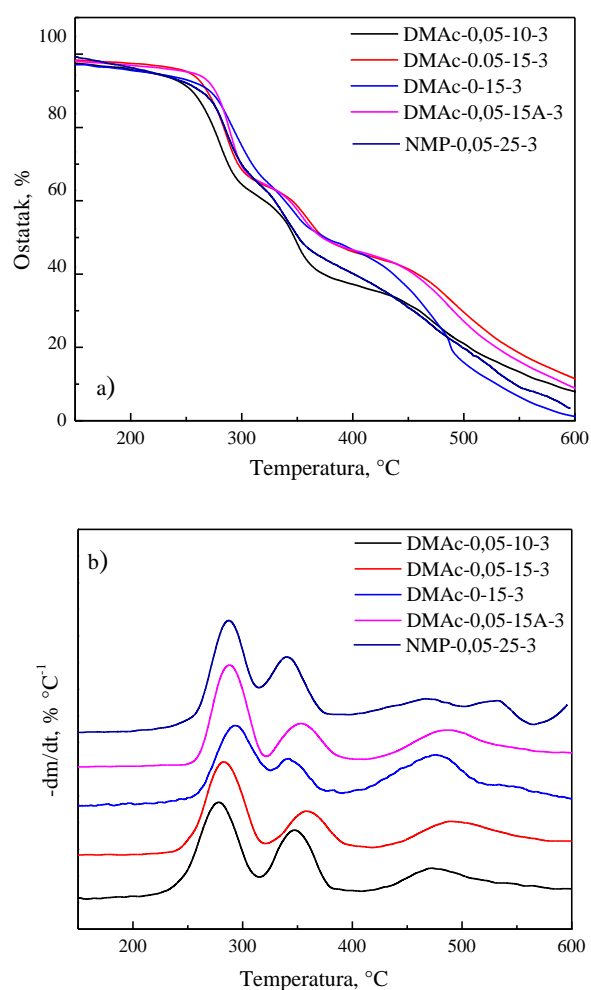
I pored relativno velikog sadržaja tvrdih segmenata, u DSC termogramima sintetisanih uzoraka nisu primećene promene na visokim temperaturama, najverovatnije iz razloga što termička degradacija urea i uretanskih veza počinje na temperaturi oko 200 °C, odnosno na temperaturi nižoj od očekivane temperature topljenja tvrdih segmenata. Ovakvi rezultati su bili u saglasnosti sa termogravimetrijskom analizom sintetisanih PUUS kopolimera i mehanizmom degradacije poli(uretan-urea) koji je opisan u literaturi¹⁶⁸.

Tabela 4.6. Termička svojstva odabranih PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

Uzorak	$T_{g,m}$, °C	T_{endo} , °C	ΔH , J g ⁻¹
DMAc-0,05-10-3	-109	50	1,07
DMAc-0,05-15-3	-99	58	0,83
DMAc-0-15-3	-112	52	1,22
DMAc-0,05-15A-3	-107	56	1,05
NMP-0,05-25-3	-99	68	1,11

4.2.5. Termička stabilnost PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

Termička stabilnost PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima je proučavana termogravimetrijskom analizom u atmosferi azota. Termogravimetrijske, TG, i diferencijalne termogravimetrijske, dTG, krive odabranih uzoraka, prikazane su zbirno na Slikama 4.12. (a) i 4.12. (b), dok su odgovarajuće TG i dTG krive pojedinačnih uzoraka date u Prilogu V.



Slika 4.12. Termogravimetrijske (a) i diferencijalne termogravimetrijske (b) krive odabranih PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima.

Tabela 4.7. Rezultati ispitivanja termičke stabilnosti odabranih PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

Uzorak	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{90\%}$, °C	T_{max} , °C	Ostatak na 600 °C, %
DMAc-0,05-10-3	219	256	348	579	278/349/473	7,7
DMAc-0,05-15-3	252	269	374	610	287/361/489	11,5
DMAc-0-15-3	216	271	374	537	291/348/472	1,3
DMAc-0,05-15A-3	256	276	373	592	288/352/488	8,9
NMP-0,05-25-3	228	266	352	556	285/338/472	1,4

U Tabeli 4.7. su prikazane karakteristične temperature gubitka mase od 5, 10, 50 i 90 %, zatim, temperature maksimuma pikova dTG krivih, kao i vrednosti procentualnog ostatka mase na 600 °C. Temperature na kojima dolazi do gubitka mase od 5 % uzete su kao pokazatelj početka degradacije. Dobijeni rezultati su pokazali da degradacija kopolimera počinje na temperaturama nešto iznad 200 °C, što je bilo očekivano s obzirom da na ovoj temperaturi počinje degradacija uretanske veze, koja je termički najslabija veza u PU i PUU kopolimerima. U literaturi su predložena tri mehanizma degradacije poliuretanskih kopolimera, pri čemu se istovremeno odigravaju reakcije disocijacije na prvobitni makrodiol i diizocijanate, nastanak primarnih amina, alkena i ugljen-dioksida, te formiranje sekundarnog amina i ugljen-dioksida¹⁶².

Na osnovu dTG krivih sintetisanih uzoraka (Slika 4.12. (b)) može se zaključiti da se proces termičke degradacije PUUS kopolimera odvijao u najmanje tri koraka. Degradacija kopolimera je počinjala raskidanjem uretanskih i urea veza (prvi i drugi pik na dTG krivoj), dok treći pik na temperaturi između 400 i 500 °C potiče od degradacije siloksanskih segmenata. Dalja degradacija u temperaturnom intervalu 500–600 °C potiče od aromatičnih struktura MDI-a^{162,181}. Kao što je bilo očekivano s obzirom na vrlo sličan sastav sintetisanih PUUS kopolimera, temperature maksimalne brzine degradacije kod svih ispitivanih uzoraka su imale slične vrednosti (Tabela 4.7.). Mehanizam termičke degradacije poli(uretana-urea) na bazi mekih PDMS segmenata biće detaljnije razmatran u *Odeljku 4.7.7.*

Ostatak degradacije na 600 °C je iznosio od 1,4 do 11,5 %. Poznato je da ostatak potiče uglavnom od organske frakcije, tj. od tvrdih MDI–ED segmenata, dok poli(siloksanski) lanci u atmosferi azota depolimerizuju, dajući ciklosiloksane kao proizvode degradacije¹³⁹.

4.2.6. Kontaktni ugao PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

Površinska svojstva kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima ispitana su merenjem statičkog kontaktnog ugla s vodom (WCA). Vrednosti kontaktnog ugla za poli(uretan-urea-siloksanske) kopolimere sintetisane pri različitim eksperimentalnim uslovima, date su u Tabeli 4.8.

Tabela 4.8. Kontaktni ugao PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

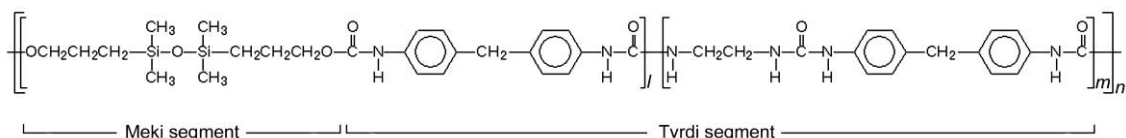
Uzorak	Kontaktni ugao, °
DMAc-0,05-15-3	87,4±1,5
DMAc-0-15-3	89,0±1,4
DMAc-0,05-15A-3	91,3±1,7
DMAc-0-15B-3	89,8±1,0
NMP-0,05-15-1	89,5±1,1
NMP-0,05-25-1	88,6±0,8
NMP-0,05-25-3	90,8±0,9

Kao što se može videti, vrednost kontaktnog ugla PUUS kopolimera se nalazila u relativno uskom opsegu od 87,4 do 91,3°, što je bilo očekivano s obzirom na veoma sličan sastav, odnosno sadržaj tvrdih i mekih segmenata u ispitivanim uzorcima. Poznato je da vrednosti kontaktnog ugla $\geq 90^\circ$ ukazuju na nekvašljivu, odnosno hidrofobnu površinu ispitivanog materijala, što znači da je površina sintetisanih PUUS kopolimera bila na granici između slabo hidrofilne i slabo hidrofobne. Zavisnost kontaktnog ugla od sastava PUUS kopolimera detaljnije će se razmarati u Odeljku 4.4.12.

4.3. Sinteza poli(urea-uretan-siloksanskih) kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Seriya segmentiranih PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata sintetisana je postupkom dvostepene poliadicije u rastvoru pod prethodno optimizovanim reakcionim uslovima¹⁸². Optimizacija eksperimentalnih uslova za reakciju poliadicije je izvedena pri molaskom odnosu monomera PDMS:MDI:ED=1:2:1 i detaljno je prikazana u prethodnom Poglavlju. PUUS kopolimeri su sintetisani polazeći od hidroksipropil-terminiranog PDMS prepolimera, $M_n=1000 \text{ g mol}^{-1}$, kao mekog segmenta, i MDI-ED tvrdih segmenata, u smeši rastvarača THF/NMP (1:9, V/V). Sastav PUUS kopolimera je variran promenom molaskog odnosa PDMS, MDI i ED monomera od 1:2:1 do 1:6:5, što je odgovaralo promeni masenog udela tvrdih segmenata u kopolimerima od 36 do 64 mas. %. Reakcije poliadicije su izvedene u prisustvu kalaj-oktoata kao katalizatora u koncentraciji od 0,05 mas. % u odnosu na siloksanski prepolimer. Obe faze reakcije poliadicije izvedene su na temperaturi od $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Prva faza reakcije je obuhvatala sintezu siloksanskog prepolimera sa završnim izocijanatnim grupama i izvođena je pri molaskom odnosu PDMS:MDI=1:2. Vreme prve faze reakcije je iznosilo 15 min i prethodno je utvrđeno kao vreme potrebno da se postigne teorijska vrednost sadržaja NCO grupa u reakcionoj smeši od 5,6 mas. %. Druga faza reakcije poliadicije izvođena je polaganim dodavanjem rastvora etilendiamina u reakcionu smešu, koje je u svim sintezama trajalo 5 min. Radi postizanja željenog molaskog odnosa reaktanata (u sintezama u kojima je molaski odnos PDMS:MDI < 1:2), prethodno je u reakcionu smešu dodata odgovarajuća količina diizocijanata rastvorenog u smeši rastvarača THF/NMP. Druga faza reakcije pri sintezi PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata je trajala 3 h. Hemijska struktura sintetisanih PUUS kopolimera prikazana je na Shemi 4.2.



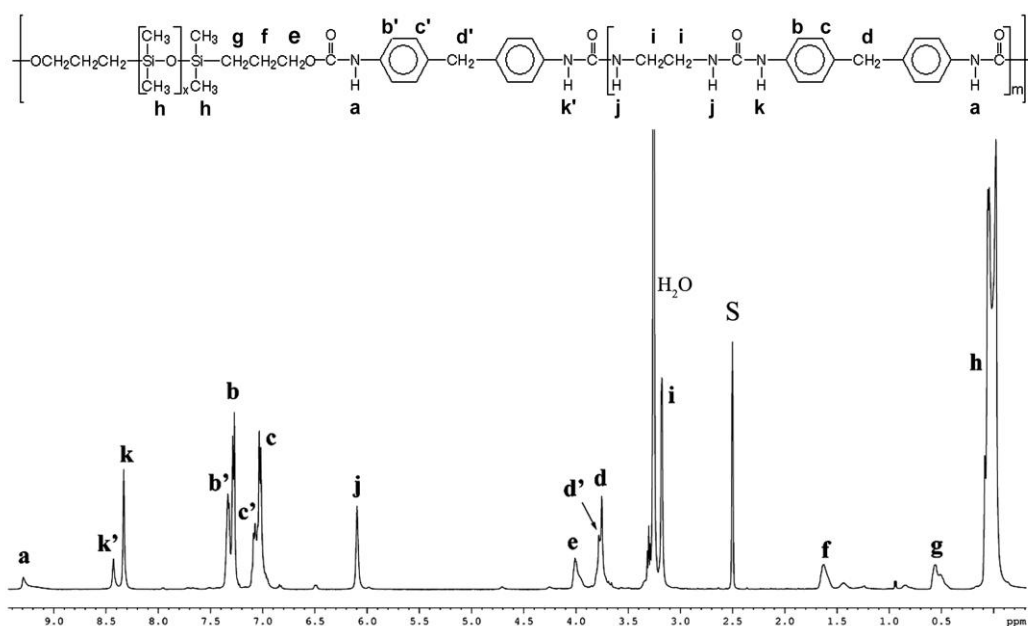
Shema 4.2. Hemijska struktura sintetisanih PUUS kopolimera.

4.4. Struktura, sastav i karakterizacija serije poli(uretano-urea-siloksana) sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Serijski segmentirani poli(uretano-urea-siloksani) sa različitim sadržajem tvrdih segmenata sintetisani su pod optimalnim eksperimentalnim uslovima u smeši rastvarača THF/NMP sa velikim udjelom polarnijeg NMP-a (1:9). Postupak sinteze je detaljno opisan u Poglavlju 3.4. U ovom Poglavlju su prikazani rezultati ispitivanja strukture, sastava i svojstava sintetisanih PUUS kopolimera¹⁸³.

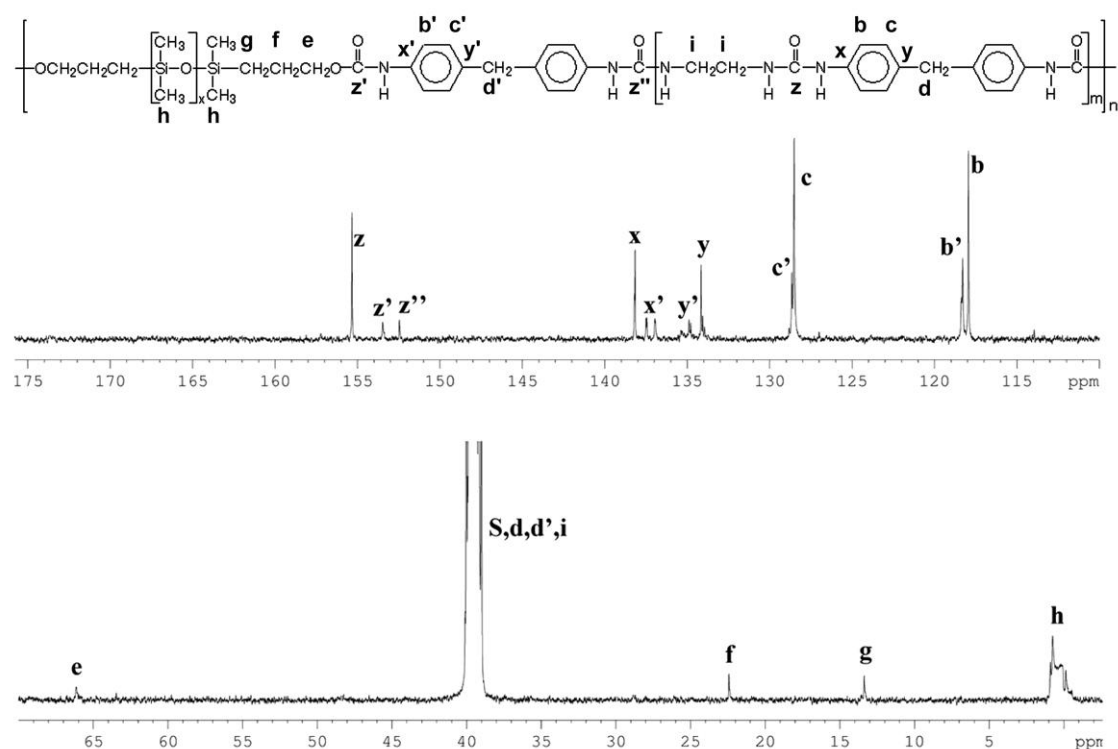
4.4.1. NMR analiza strukture i sastava serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Hemijska struktura serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata okarakterisana je ¹H i ¹³C NMR spektroskopijom, kao i primenom više različitih 2D-NMR korelacionih metoda. ¹H i kvantitativni ¹³C NMR spektar uzorka PUUS-3 prikazani su na Slikama 4.13. i 4.14., dok su odgovarajući spektri ostalih uzoraka dati u Prilogu VI.



Slika 4.13. ¹H NMR spektar uzorka PUUS-3.

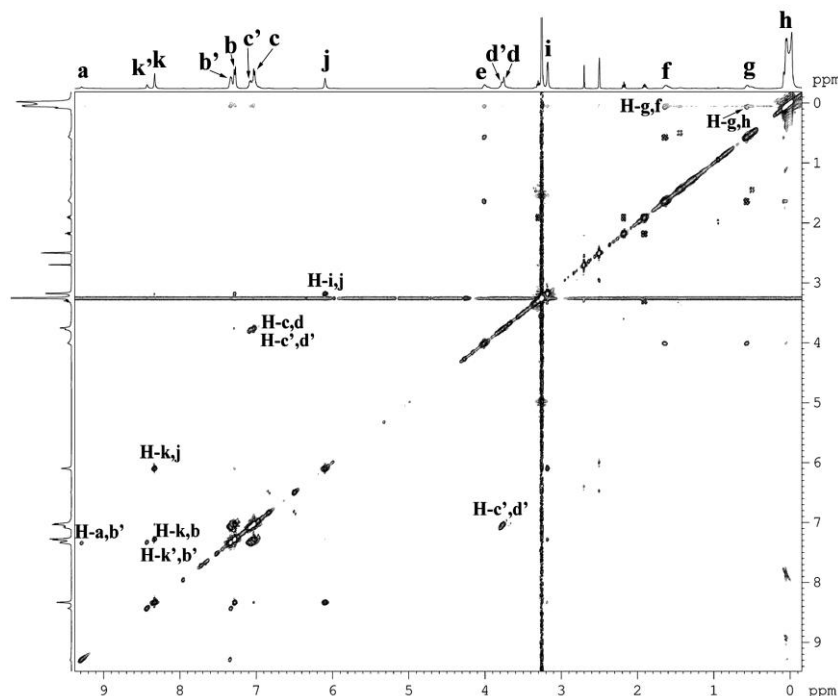
Položaji signala u ^1H i ^{13}C NMR spektrima serije kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata odgovaraju rezultatima NMR analize PUUS kopolimera sa konstantnim sadržajem tvrdih segmenata, koji su prikazani u *Odeljku 4.2.2*. Međutim, na osnovu ^1H i ^{13}C NMR spektara određivanje položaja signala karbonilnih, etilenskih i aromatičnih ugljenikovih atoma nije bilo potpuno pouzdano. Zbog toga su položaji navedenih signala nedvosmisleno potvrđeni korišćenjem 2D NMR metoda. Na Slici 4.15. je prikazan ROESY spektar uzorka PUUS-3.



Slika 4.14. Kvantitativni ^{13}C NMR uzorka PUUS-3.

Analizom ROESY spektra utvrđeno je poreklo signala koji su se u ^1H NMR spektru nalazili na veoma bliskim hemijskim pomeranjima, odnosno položaji signala koji su nastali cepanjem signala pojedinih protona u zavisnosti od toga da li su se pomenuti protoni nalazili u tvrdim ili mekim segmentima. Položaji signala aromatičnih (b , b' , c , c'), metilenskih (d , d') i urea (k , k' , j) protona, koji potiču iz ostataka MDI-a, kao i položaj signala uretanskih (a) i etilenskih protona (i) utvrđeni su na osnovu korelacionih pikova između susednih protona: H-c,d, H-c',d', H-k,j, H-a,b', H-k,b, H-k',b', H-c',d' i H-i,j, što je potvrdilo strukturu PUUS kopolimera predloženu na Shemi

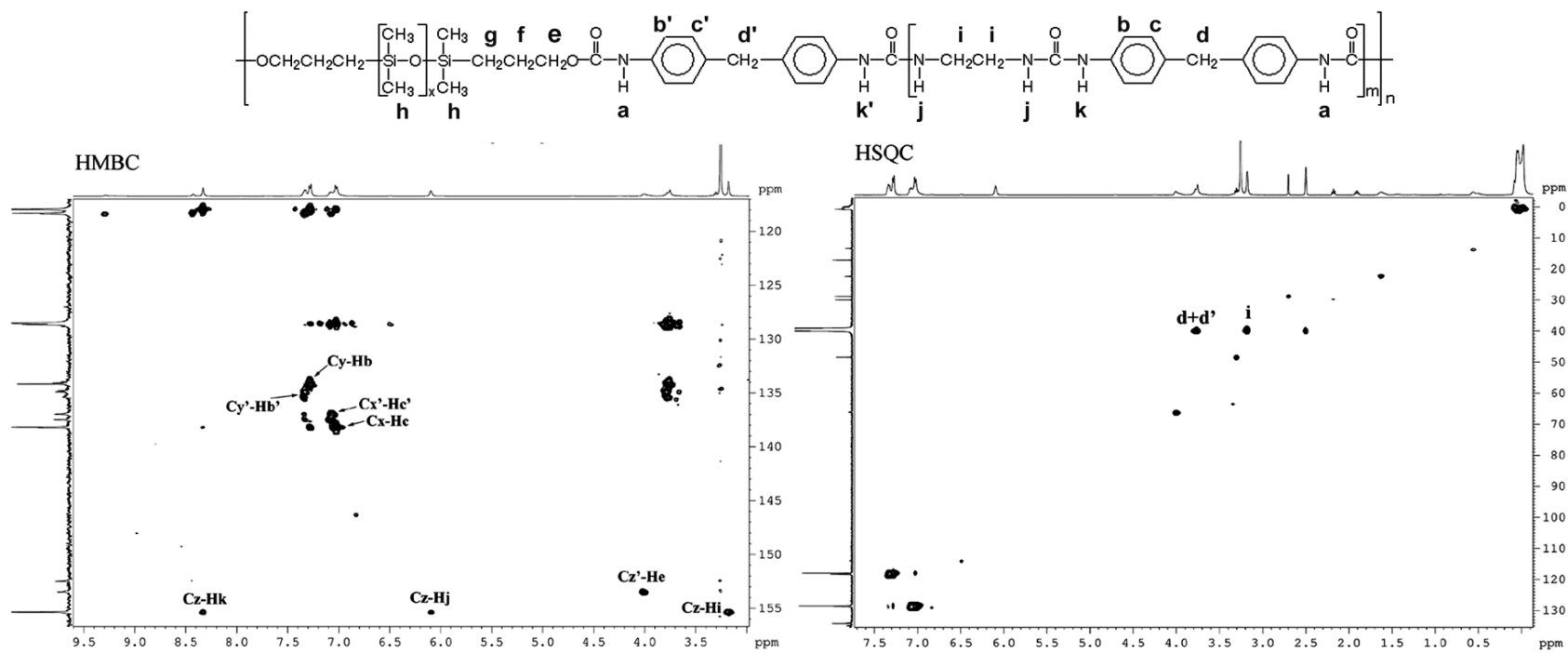
4.2. Takođe, na osnovu korelacionih pikova H-g,f i H-g,h potvrđen je položaj signala metil- i metilenskih protona iz ostatka PDMS-a.



Slika 4.15. ROESY spektar uzorka PUUS-3.

Položaji signala u ^{13}C NMR spektrima sintetisanih kopolimera potvrđeni su korišćenjem HMBC i HSQC korelacione spektroskopije. Na Slici 4.16. su prikazani HMBC i HSQC spektri uzorka PUUS-3. Položaj signala ugljenikovih atoma iz uretanske i urea karbonilne grupe na $\delta = 153,5$, odnosno $155,3$ ppm, potvrđeni su HMBC korelacijama između $\text{Cz}'\text{-He}$, Cz-Hk , Cz-Hj i Cz-Hi . Signali aromatičnih ugljenikovih atoma su, takođe, identifikovani pomoću HMBC spektra na osnovu korelacionih pikova: Cy-Hb , $\text{Cy}'\text{-Hb}'$, Cx-Hc i $\text{Cx}'\text{-Hc}'$.

Hemijsko pomeranje za etilenske ugljenikove atome iz ostatka etilendiamina (*i*) i benzilne ugljenikove atome iz ostatka MDI-a (*d* i *d'*), čiji su se signali preklapali sa signalom $\text{DMSO-}d_6$ rastvarača na 40 ppm, identifikovani su pomoću HSQC spektra.



Slika 4.16. HMBC i HSQC 2D-NMR spektri uzorka PUUS-3.

Tabela 4.9. Sastav reakcione smeše, molski i maseni udeo tvrdih segmenata izračunati iz ^1H i ^{13}C NMR spektara i molski odnos urea i uretanskih grupa u sintetisanim PUUS kopolimerima

Uzorak	Molski odnos PDMS:MDI:ED	Udeo MDI-ED segmenata						
		mol. % ^a	mas. % ^a	mol. % ^b	mas. % ^b	mol. % ^c	mas. % ^c	[UA]/[UT] ^d
PUUS-1	1:2:1	50,0	36,0	54,3	38,3	54,2	38,4	1,2
PUUS-2	1:3:2	66,7	46,6	66,7	47,2	65,5	45,7	2,0
PUUS-3	1:4:3	75,0	54,3	74,6	53,8	73,0	52,2	2,9
PUUS-4	1:5:4	80,0	59,8	79,2	58,9	74,8	53,6	3,8
PUUS-5	1:6:5	83,3	64,3	83,9	65,1	75,0	54,2	5,2

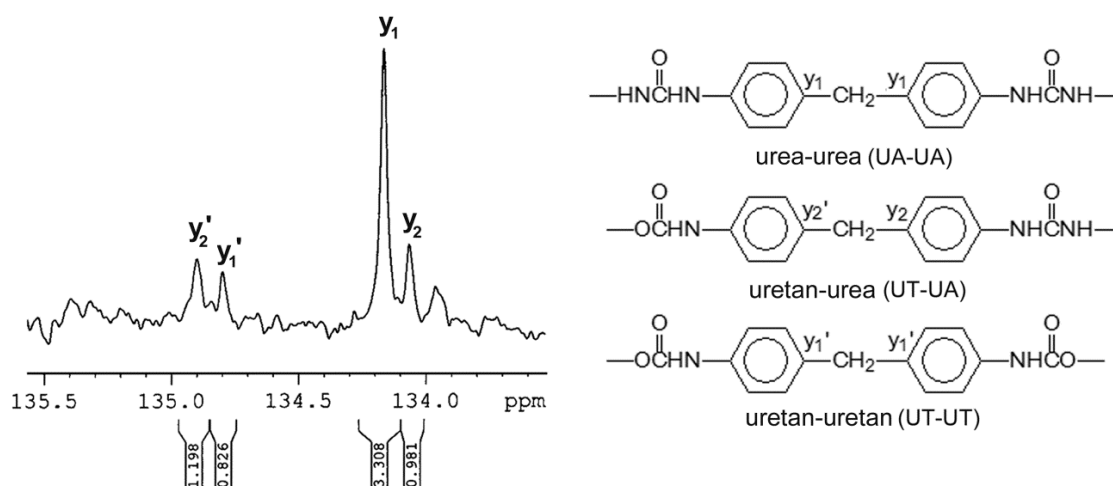
^aSadržaj tvrdih segmenata izračunat iz sastava početne reakcione smeše

^bSadržaj tvrdih segmenata izračunat iz ^1H NMR spektara

^cSadržaj tvrdih segmenata izračunat iz kvantitativnih ^{13}C NMR spektara

^dOdnos urea i uretanskih grupa izračunat iz ^1H NMR spektara.

U Tabeli 4.9. je prikazan sastav reakcione smeše, molški i maseni udeo tvrdih segmenata izračunati iz ^1H i ^{13}C NMR spektara, kao i molški odnos urea i uretanskih grupa ($[\text{UA}]/[\text{UT}]$) u sintetisanim PUUS kopolimerima. Izračunavanje molskog i masenog udela i $[\text{UA}]/[\text{UT}]$ odnosa na osnovu ^1H NMR spektara izvedeno je na način prethodno prikazan u *Odeljku 4.2.2.* Vrednosti molških i masenih udela iz ^{13}C NMR spektara sintetisanih kopolimera izračunate su obrnutim postupkom na osnovu odgovarajućih $[\text{UA}]/[\text{UT}]$ vrednosti koje su dobijene analizom kvantitativnih ^{13}C NMR spektara. Analiza kvantitativnih ^{13}C NMR spektara detaljno je prikazana kasnije u ovom *Odeljku.*



Slika 4.17. Uvećani deo kvantitativnog ^{13}C NMR spektra sa signalima C–4 atoma ostatka MDI-a, uzorak PUUS-3.

Radi dobijanja potpunijih informacija o mikrostrukтури PUUS kopolimera, analizom kvantitativnih ^{13}C NMR spektara, određene su prosečne dužine mekih, $l(\text{MS})$, i tvrdih, $m(\text{TS})$, segmenata sintetisanih uzoraka. Detaljnijom analizom Slike 4.14. može se primetiti da su signali aromatičnih ugljenikovih atoma iz ostatka MDI-a bili pocepani na više različitih linija, što je bila posledica formiranja dve vrste hemijskih veza, MDI–ED i MDI–PMDS. Rezonancija C–2 i C–3 atoma je rezultovala sa po dva različita signala: b i b' na 118,0–118,4 ppm, odnosno c i c' na 128,5–128,7 ppm. Međutim, zbog postojanja mogućnosti više kombinacija različitih supstituenata na obe strane difenilmetanskog ostatka, signali C–1 i C–4 atoma su se cepali na četiri različite linije u

opsegu vrednosti hemijskog pomeranja $\delta = 137,5\text{--}138,2$ ppm (C-1) i $\delta = 134,1\text{--}134,9$ ppm (C-4). Na Slici 4.17. je prikazan uvećani deo kvantitativnog ^{13}C NMR spektra signala koji potiče od C-4 atoma, čije cepanje je bilo izraženije, pri čemu su signali pripisani odgovarajućim sekvencama takozvanih "diada": urea-urea na $\delta = 134,2$ ppm (UA-UA, y_1), uretan-uretan na $\delta = 134,8$ ppm (UT-UT, y_1'), i urea-uretan ili uretan-urea na $\delta = 134,1$ i $134,9$ ppm (UA-UT, y_2 i y_2'). Navedene vrednosti hemijskog pomeranja UA-UA i UT-UT "diada" su potvrđene uspostavljanjem HMBC korelacija u 2D NMR spektru, dok su dva pika jednakog intenziteta na Slici 4.17. pripisani UA-UT sekvencama.

Molski udeli urea-urea, P_{AA} , uretan-uretan, P_{TT} , i uretan-urea, P_{TA} , sekvenci u sintetisanim kopolimerima su izračunati na osnovu relativnih intenziteta signala aromatičnih C-4 atoma,^{57,58} pri čemu je:

$$P_{AA} + P_{TT} + P_{TA} = 1$$

Molski odnosi urea i uretanskih grupa, $[\text{UA}]/[\text{UT}]$, izvedeni su iz vrednosti P_{AA} , P_{TT} i P_{TA} prema sledećoj jednačini:

$$\frac{[\text{UA}]}{[\text{UT}]} = \frac{2P_{AA} + P_{TA}}{2P_{TT} + P_{TA}},$$

što pod idealnim reakcionim uslovima predstavlja molski odnos etilendiamina i PDMS-a u početnoj reakcionoj smeši.

Molski odnosi MDI-a i PDMS-a u ispitivanim uzorcima, $[\text{MDI}]/[\text{PDMS}]$, izračunati su pomoću sledeće jednačine:

$$\frac{[\text{MDI}]}{[\text{PDMS}]} = \frac{[\text{UT}] + [\text{UA}]}{[\text{UT}]} = \frac{2}{2P_{TT} + P_{TA}},$$

dok su prosečne dužine sekvenci tvrdih, $m(\text{TS})$, i mekih, $l(\text{MS})$, segmenata dobijene korišćenjem jednačina:

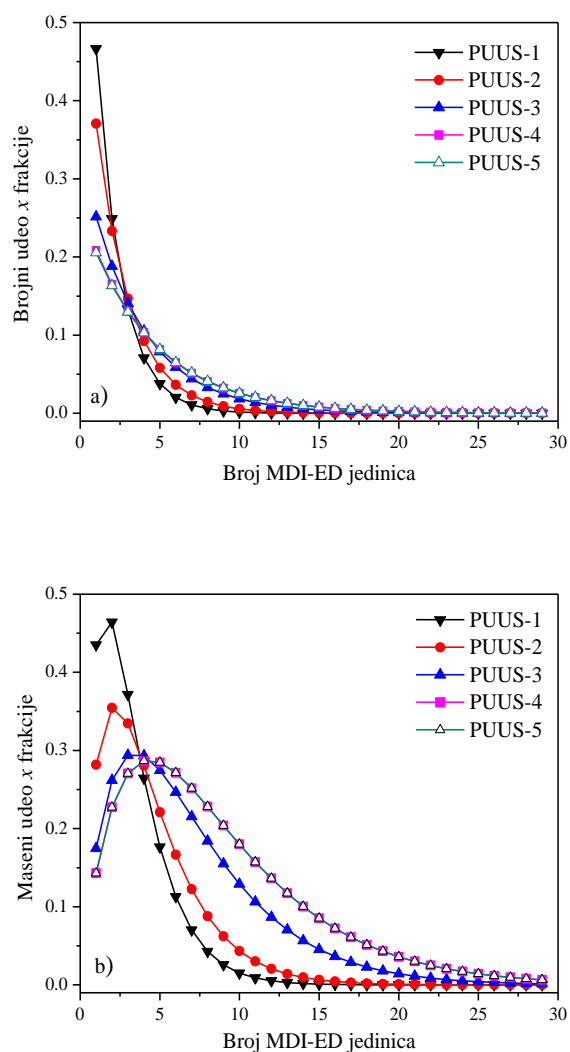
$$m(\text{TS}) = \frac{2P_{AA} + P_{TA}}{P_{TA}}, \text{ i}$$

$$l(\text{MS}) = \frac{2P_{TT} + P_{TA}}{P_{TA}}.$$

Tabela 4.10. Rezultati analize kvantitativnih ^{13}C NMR spektara sintetisanih PUUS kopolimera

Uzorak	Udio sekvence, mol. %			$l(\text{MS})$	$m(\text{TS})$	$\frac{[\text{UA}]/[\text{UT}]}{([\text{ED}]/[\text{PDMS}])}$	$[\text{MDI}]/[\text{PDMS}]$	B
	UA-UA	UA-UT	UT-UT					
PUUS-1	28,6	50,0	21,3	1,9	2,2	1,2	2,2	0,97
PUUS-2	41,4	48,8	9,8	1,4	2,7	1,9	2,9	1,08
PUUS-3	53,8	36,2	10,0	1,5	4,0	2,7	3,7	0,92
PUUS-4	55,9	29,4	14,7	2,0	4,8	2,9	3,9	0,71
PUUS-5	57,1	29,6	12,3	1,8	4,9	3,0	4,0	0,76

Rezultati analize kvantitativnih ^{13}C NMR spektara PUUS kopolimera prikazani su u Tabeli 4.10. Vrednosti moljskih odnosa, $[\text{UA}]/[\text{UT}]$ i $[\text{MDI}]/[\text{PDMS}]$, pokazali su veoma dobro slaganje sa teorijskim vrednostima izračunatim na osnovu moljskih odnosa komonomera u početnim reakcionim smešama, kao i sa vrednostima dobijenim korišćenjem ^1H NMR spektara, osim za uzorke PUUS-4 i PUUS-5.



Slika 4.18. Brojna (a) i masena (b) raspodela sekvenci tvrdih segmenata serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Raspodela sekvenci tvrdog segmenta u seriji PUUS kopolimera sa različitim sadržajem MDI-ED segmenata izračunata je kao brojna, $X(x)$, i masena, $W(x)$, distribucija frakcija različite dužine prema sledećim jednačinama:⁵⁸

$$X(x) = \frac{P_{TA} (2P_{AA})^{x-1}}{(2P_{AA} + P_{TA})^x}$$

$$W(x) = \frac{xP_{TA} (2P_{AA})^{x-1}}{(2P_{AA} + P_{TA})^{x+1}}$$

gde x predstavlja broj ponavljajućih MDI–ED jedinica u tvrdom segmentu.

Na Slici 4.18. su prikazane krive brojne (a) i masene (b) raspodele tvrdih segmenata u sintetisanim PUUS kopolimerima. Na osnovu krive brojne raspodele može se zaključiti da se u svim ispitivanim uzorcima, bez obzira na njihov sastav, najzastupljenija frakcija tvrdih segmenata sastojala od jednog MDI ostatka (*eng.* lone MDI), pri čemu je njihova koncentracija, odnosno sadržaj u kopolimernim lancima, opadao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Kao što je bilo očekivano, prosečna dužina i polidisperznost tvrdih segmenata se povećavala sa povećanjem njihovog udela u sintetisanim PUUS kopolimerima. Prosečna dužina sekvenci tvrdih segmenata kretala se od 2,2 za PUUS-1 do 4,9 MDI–ED ostataka za uzorak PUUS-5. Međutim, treba napomenuti da su zbog sličnih prosečnih dužina MDI–ED sekvenci, uzorci PUUS-4 i PUUS-5 imali skoro identičnu raspodelu tvrdih segmenata (Slika 4.18.).

Prosečna dužina sekvenci mekih segmenata kretala se od 1,4 za PUUS-2 do 2,0 za uzorak PUUS-4. Kao što se može videti u Tabeli 4.10., sa povećanjem masenog udela tvrdih segmenata vrednost prosečne dužine mekog segmenta je najpre opadala od 1,9 (PUUS-1) do 1,4 (PUUS-2). Dalje povećanje sadržaja tvrdih segmenata je rezultovalo neočekivanim povećanjem vrednosti prosečne dužine mekog segmenta za uzorke PUUS-4 (2,0) i PUUS-5 (1,8), s obzirom na to da su PUUS kopolimeri sintetisani dvostepenim postupkom, pri čemu dužina mekog segmenta ne bi trebala zavisiti od sastava kopolimera. Može se zaključiti da je značajno odstupanje eksperimentalnog sadržaja tvrdih segmenata, koji je izračunat na osnovu ^{13}C NMR spektara, od teorijskih vrednosti za uzorke PUUS-4 i PUUS-5, najverovatnije bilo posledica relativnog povećanja koncentracije MDI ostataka u mekim domenima. Takođe, prikazani rezultati objašnjavaju i neslaganje vrednosti masenih udela tvrdih segmenata za ove uzorke koje su izračunate na osnovu različitih NMR spektara. Naime, za izračunavanje iz ^1H NMR spektara korišćena je vrednost molarne mase siloksanskog pretpolimera, dok su vrednosti dobijene pomoću ^{13}C NMR spektara zasnovane na dužini sekvenci i raspodeli različitih "diada".

Uređenost strukture sintetisanih kopolimera je kvantitativno procenjena na osnovu tzv. B vrednosti (*eng.* blockness ili randomness), koja je, takođe, data u Tabeli 4.10. i definisana je prema sledećoj jednačini:

$$B = \frac{1}{m(\text{TS})} + \frac{1}{l(\text{MS})}$$

Za blok kopolimere vredi da je: $0 < B < 1$, za nasumične kopolimere je: $B = 1$, a za alternirajuće kopolimere je: $1 < B < 2^{58}$. B vrednosti za PUUS kopolimere sa manjim sadržajem tvrdih segmenata kretale su se između 0,92 (PUUS-3) i 1,08 (PUUS-2), što ukazuje na gotovo potpuno nasumičnu raspodelu tvrdih i mekih segmenata duž kopolimernih lanaca. Slični rezultati su dobijeni i ^{13}C NMR analizom distribucije tvrdih i mekih segmenata poliuretanskih elastomera na bazi polietarskih mekih segmenata, sintetisanih jednostepenim postupkom pri istom molskom odnosu reaktanata⁵⁹. Međutim, za uzorke sa većim sadržajem tvrdih urea segmenata (PUUS-4 i PUUS-5) izračunate su znatno manje B vrednosti (0,71–0,76), što navodi na zaključak da su se PUUS kopolimeri sa sadržajem tvrdih segmenata iznad približno 55 mas. % ponašali kao multiblok-kopolimeri. Ovakvi rezultati su bili u saglasnosti sa podacima za PUU kopolimere sa polietarskim mekim segmentima koji su sintetisani dvostepenim postupkom⁵⁸.

4.4.2. Granični viskozitetni broj i GPC analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

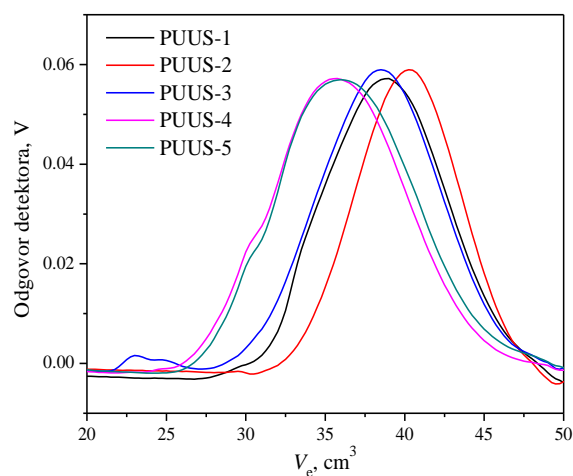
Veličina molekula PUUS kopolimera je procenjena na osnovu određivanja graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$, i GPC analizom sintetisanih uzoraka. Vrednosti graničnog viskozitetnog broja, srednje molarne mase i indeksi polidisperznosti serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata prikazani su u Tabeli 4.11.

Vrednost graničnog viskozitetnog broja sintetisanih kopolimera, merenog u NMP-u, kretao se u opsegu od 0,25 do 0,51 dL g⁻¹. Na Slici 4.19. su prikazani GPC hromatogrami PUUS kopolimera, pri čemu prisustvo samo jednog pika ukazuje na tipične proizvode stupnjevite polimerizacije, osim kod uzorka PUUS-3, kod kojeg je primećeno prisustvo male količine polimernih lanaca velike molarne mase pri eluacionoj zapremini od približno 23 cm³.

Tabela 4.11. Granični viskozitetni broj, srednje molarne mase i indeks polidisperznosti serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Uzorak	$[\eta]$, dL g ⁻¹	M_n , g mol ⁻¹	M_w , g mol ⁻¹	M_w/M_n
PUUS-1	0,29	21000	54400	2,59
PUUS-2	0,25	15900	34300	2,16
PUUS-3	0,33	24400	64300	2,62
PUUS-4	0,51	45900	143800	3,13
PUUS-5	0,49	39900	127400	3,27

Prema nekim autorima prisustvo ovakvih pikova manjeg intenziteta u hromatogramima segmentiranih poliuretana može ukazivati na formiranje alofanatskih veza između kopolimernih lanaca¹⁸⁴. Molarna masa srednja po brojnoj zastupljenosti (M_n) sintetisanih kopolimera kretala se u opsegu od 15900 do 45900 g mol⁻¹, sa vrednostima indeksa polidisperznosti od 2,16 do 3,37. Vrednosti M_n ispitivanih uzoraka su pokazale dobro slaganje sa odgovarajućim vrednostima graničnih viskozitetnih brojeva.

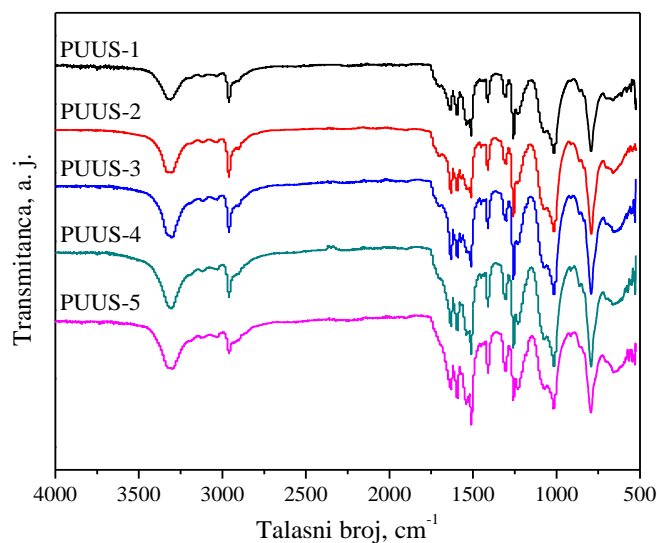
**Slika 4.19.** GPC hromatogrami serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Kod uzoraka sa većim sadržajem tvrdih segmenata (PUUS-4 i PUUS-5), primećeno je izraženije širenje raspodele molarnih masa. Da bi se tokom sinteze ovih uzoraka postigao željeni stehiometrijski odnos reaktanata u reakcionoj smeši, u drugoj fazi reakcije je zajedno sa produživačem lanca dodata i relativno velika količina MDI-a. Povećanje polidisperznosti u uzorcima PUUS-4 i PUUS-5 verovatno je bila posledica

velike brzine reakcije između etilendiamina i MDI-a u drugoj fazi poliadicije, kao i nešto manje reaktivnosti izocijanatnih grupa koje se nalaze na krajevima molekula siloksanskog prepolimera. U literaturi se mogu naći podaci o smanjenju reaktivnosti druge izocijanatne grupe MDI-a, usled reakcije prve NCO grupe tokom sinteze segmentiranih poli(uretan-urea)⁵⁷.

4.4.3. FTIR analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

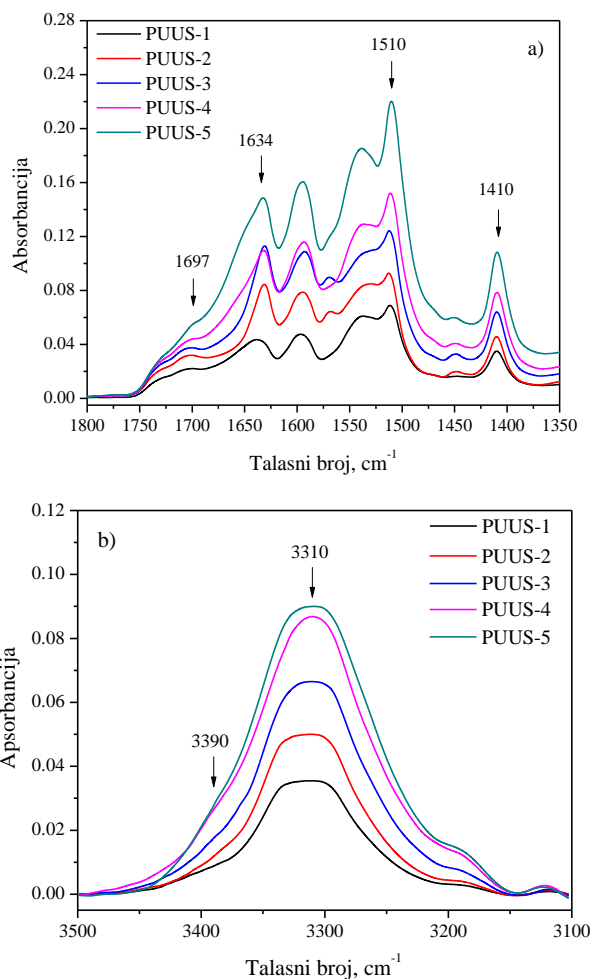
Struktura sintetisanih PUUS kopolimera je potvrđena FTIR spektroskopijom. Asignacija pojedinih traka je data u *Odeljku 4.3.3.*, pri čemu njihovi položaji potpuno odgovaraju ili se veoma malo razlikuju od prethodno navedenih vrednosti. FTIR spektri PUUS kopolimera prikazani su zbirno na Slici 4.20., dok su spektri pojedinačnih uzoraka dati u Prilogu VII.



Slika 4.20. FTIR spektri sintetisanih PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Pored strukturne karakterizacije sintetisanih PUUS kopolimera, FTIR spektroskopija je korišćena za uspostavljanje korelacije između stepena vodoničnog vezivanja i morfoloških promena u seriji PUUS kopolimera sa različitim sastavom. Poznato je da se stepen u kom se uspostavlja mikrofazna separacija u PUU kopolimerima može proceniti na osnovu intenziteta apsorpcije vodonično vezane urea

karbonilne grupe. Istovremeno, relativni intenzitet apsorpcije vodonično vezanih, neuređenih urea karbonilnih grupa predstavlja merilo mešanja faza između tvrdih i mekih domena u kopolimeru^{76,80,167,179,180}.

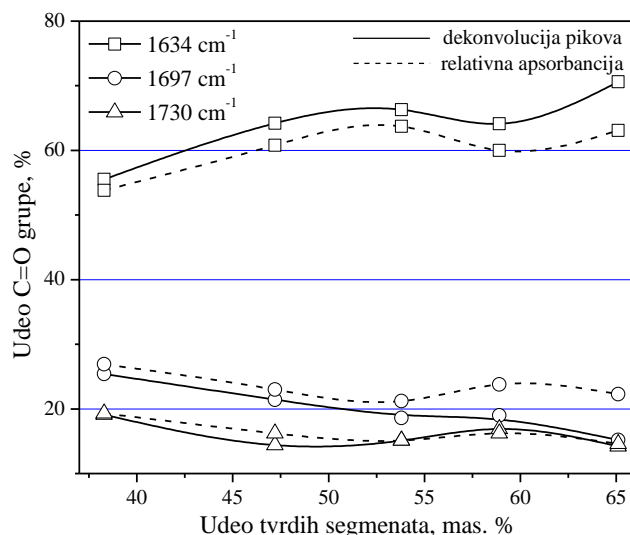


Slika 4.21. Karbonilna i amidna II oblast (a) i oblast amino-grupe (b) FTIR spektara PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Na Slici 4.21. (a) prikazana je oblast između 1800 i 1500 cm^{-1} FTIR spektara PUUS filmova, koja odgovara karbonilnoj i amidnoj II oblasti apsorpcije sintetisanih kopolimera. Svi spektri PUUS uzoraka su prethodno normalizovani korišćenjem površine pika na 1410 cm^{-1} , koji pripada apsorpciji C–C veza aromatičnog prstena. Kao što je već rečeno u *Odeljku 4.2.3.*, ovim postupkom je omogućeno poređenje spektara uzoraka sa različitim sastavom, jer je podešeno da relativna površina pomenutog pika odgovara izračunatom sadržaju MDI-a u kopolimeru. Kao i kod prethodno analiziranih

uzoraka, za normalizaciju su korišćene vrednosti sadržaja MDI-a, koje su izračunate na osnovu ^1H NMR spektara odgovarajućih uzoraka. U karbonilnom regionu između 1760 i 1620 cm^{-1} , slično kao i kod prve serije uzoraka, javlja se veoma jak apsorpcioni pik na približno 1634 cm^{-1} i nekoliko pikova, odnosno ramena slabijeg intenziteta. Pik na 1634 cm^{-1} odgovara valencionoj vibraciji uređenih vodonično vezanih karbonilnih urea grupa, dok relativno intenzivno rame na $\sim 1697\text{ cm}^{-1}$ predstavlja apsorpciju slobodnih urea C=O grupa.

Prema podacima iz literature,⁷⁴ trake vodonično vezanih i slobodnih uretanskih grupa se javljaju između 1740 i 1700 cm^{-1} . Međutim, zbog relativno niske koncentracije uretanskih grupa u sintetisanim PUUS kopolimerima i slabe rezolucije traka u ovoj oblasti, nije bilo moguće odrediti njihov precizan položaj. Zbog toga je pretpostavljeno da rame na približno 1730 cm^{-1} odgovara apsorpciji svih uretanskih grupa, koje su prisutne u kopolimeru. Relativni intenzitet navedenih traka se povećavao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima. Slično kao i kod prethodno analiziranih uzoraka, zbog veoma velikog intenziteta trake na 1634 cm^{-1} , razdvajanje posebne trake ili ramena koja bi odgovarala apsorpciji neuređenih vodonično vezanih urea C=O grupa između 1670 i 1660 cm^{-1} , nije bilo dovoljno pouzdano.



Slika 4.22. Zavisnost relativnog udela različitih karbonilnih grupa od udela tvrdih segmenata u PUUS kopolimerima dobijena metodama dekonvolucije pikova i relativne apsorbancije.

U oblasti valencionih vibracija N–H grupe, između 3150 i 3500 cm^{-1} , slično prethodnim rezultatima, zapažena je jaka apsorpciona traka na 3310 cm^{-1} (Slika 4.21.(b)). Relativni intenzitet ove trake je rastao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimeru. Ranija ispitivanja PUU model jedinjenja na bazi MDI–ED tvrdih segmenata su pokazala da ova traka odgovara vibracijama istezanja vodonično vezanih N–H veza,⁷⁵ što navodi na zaključak da su u sintetisanim PUUS kopolimerima praktično sve N–H grupe učestvovala u formiranju vodoničnih veza. Međutim, detaljnijom analizom oblasti amino-grupe, u spektrima svih uzoraka je primećeno prisustvo veoma slabog ramena na 3390 cm^{-1} , koje je u ranijim studijama bilo pripisano prisustvu vodonično vezanih, neuređenih N–H grupa⁷⁷.

Oblast karbonilne grupe serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata je kvantitativno analizirana na način koji je prethodno opisan u *Odeljku 4.3.3.*, korišćenjem Gausove dekonvolucione metode, kao i na osnovu vrednosti relativne apsorpcije. Udeli C=O grupa na 1634, 1697 i 1730 cm^{-1} koji potiču od vodonično vezanih i slobodnih urea grupa, odnosno svih prisutnih uretanskih grupa, dobijeni su poređenjem površine odgovarajućeg pika sa ukupnom površinom svih pikova u oblasti karbonilne grupe.

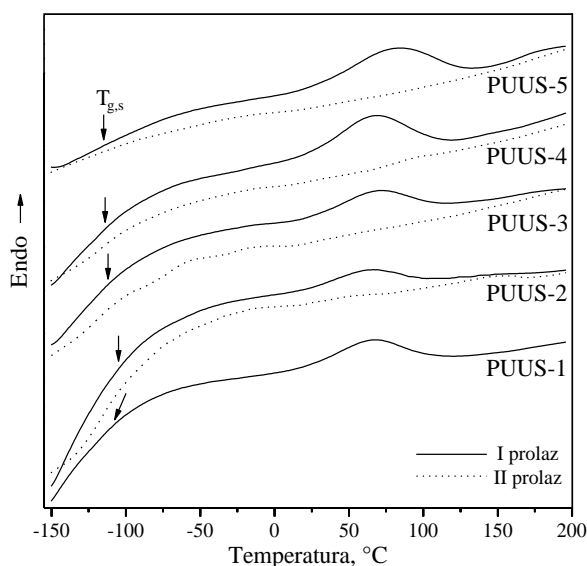
Rezultati dobijeni metodom dekonvolucije i izračunavanjem relativne apsorpcije su prikazani na Slici 4.22. Kao što se može videti, obe korišćene metode su dale veoma slične rezultate, pri čemu su nešto veće vrednosti udela vodonično vezanih urea grupa dobijene metodom dekonvolucije. Rezultati su pokazali da je u uzorku PUUS-1 više od 50 % svih prisutnih karbonilnih grupa učestvovalo u formiranju jakih bidentatnih urea vodoničnih veza, čiji se udeo dalje povećava za oko 10 ili 15 % (zavisno od korišćene metode) sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata.

Takođe, dobijene vrednosti se veoma dobro slažu sa rezultatima ranijih FTIR studija tvrdih uretanskih i urea segmenata na bazi MDI-a, u kojima je posebno naglašeno da formiranje jakih vodoničnih veza između urea grupa ima presudnu ulogu u relativnom povećanju mikrofazne separacije kod segmentiranih poliurea kopolimera^{82,83}. Međutim, treba napomenuti da je primećeno relativno opadanje udela vodonično vezanih urea grupa, zajedno sa povećanjem udela slobodnih urea i uretanskih grupa za uzorke sa sadržajem tvrdih segmenata većim od približno 55 mas. %. Ovakvo ponašanje može biti posledica povećane koncentracije MDI ostataka u mekim

domenima kod uzoraka sa velikim sadržajem tvrdih segmenata, kao što je pokazala ^{13}C NMR mikrostrukturna analiza sintetisanih kopolimera. Osim toga, mada relativni odnos uređenih i neuređenih vodonično vezanih urea grupa u kopolimerima nije kvantitativno analiziran, određeni zaključci se mogu izvesti na osnovu oblika trake na 1634 cm^{-1} . Kao što se može videti na Slici 4.21. (a), uzorak PUUS-1 je pokazao široku i asimetričnu traku vodonično vezanih urea grupa. Povećanje sadržaja tvrdih segmenata za uzorke PUUS-2 i PUUS-3 rezultovalo je oštrijom i znatno užom trakom na 1634 cm^{-1} , što ukazuje na opadanje relativne koncentracije neuređenih urea grupa i, najverovatnije, na povećanje stepena mikrofazne separacije. Sa daljim povećanjem udela tvrde faze, pik na 1634 cm^{-1} ponovo postaje asimetričan i slabije definisan. Ovakvo ponašanje se može objasniti nedostatkom efikasnog razdvajanja različitih faza u kopolimeru, odnosno opadanjem stepena mikrofazne separacije pri sadržaju tvrdih segmenata većem od 55 mas. %.

4.4.4. DSC analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Termička svojstva sintetisanih PUUS kopolimera su ispitana DSC analizom. Na Slici 4.23. su prikazani termogrami ispitivanih uzoraka u prvom i drugom prolazu.



Slika 4.23. DSC termogrami serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata u prvom i drugom prolazu.

Kao što se može videti, prelaz iz staklastog u gumoliko stanje amorfnih PDMS segmenata na prikazanim termogramima nije jasno definisan, što može biti posledica relativno niskog sadržaja mekih segmenata u ispitivanim kopolimerima. Osim toga, za analizu je korišćena mala količina uzoraka (4–6 mg), što je dodatno otežavalo detekciju temperature ostakljivanja PDMS faze. Ipak, pažljivijom analizom dobijenih termograma pojedinačnih uzoraka (Prilog VIII), kod svih ispitivanih kopolimera je zapaženo prisustvo faznog prelaza mekih siloksanskih segmenata. Odgovarajuće temperature ostakljivanja mekih segmenata ($T_{g,m}$) su se kretale u opsegu od -115 do -105 °C (Tabela 4.12.), što ukazuje na prisustvo mikrofazno razdvojene morfologije u ispitivanim uzorcima. Promena specifičnog toplotnog kapaciteta pri prolasku kroz temperaturu ostakljivanja, $\Delta c_{p,m}$, iznosila je $0,396$ – $0,601$ J g⁻¹ °C⁻¹ za prvi, odnosno $0,171$ – $0,327$ J g⁻¹ °C⁻¹ za drugi prolaz (Tabela 4.12.). Ove vrednosti su bile u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za poli(siloksan-uretanske) kopolimere na bazi hidroksialkil-terminiranog poli(dimetilsiloksana)¹⁶⁰.

Tabela 4.12. Rezultati DSC analize serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Uzorak ^a	$T_{g,m}$, °C	Δc_p , J g ⁻¹ °C ⁻¹	T_{endo} , °C	ΔH , J g ⁻¹
PUUS-1	-109	0,563	66	26,6
PUUS-2	-105 (-103)	0,601 (0,171)	63 –	14,5 –
PUUS-3	-112 (-111)	0,556 (0,327)	68 –	30,6 –
PUUS-4	-114 (-113)	0,484 (0,317)	66 –	43,9 –
PUUS-5	-115 (-112)	0,396 (0,178)	79 –	66,2 –

^aVrednosti bez zagrade odnose se na prvi prolaz, dok su u zagradi date vrednosti za drugi prolaz.

Relativno malo povećanje temperature ostakljivanja mekih segmenata u odnosu na čisti PDMS pretpolimer (-123 °C)¹⁴¹ ukazuje na to da su se tvrda i meka faza u sintetisanim PUUS kopolimerima u izvesnoj meri mešale. Poznato je da se položaj temperature ostakljivanja mekog segmenta u odnosu na vrednost T_g za korišćeni pretpolimer može koristiti kao pokazatelj stepena mešanja različitih segmenata u polietarskim^{77,185} i poliestarskim¹⁸⁶ PUU kopolimerima. Najvažniji faktori koji utiču na temperaturu ostakljivanja mekih segmenata u poliuretanskim kopolimerima su sadržaj

tvrdih segmenata, kristaliničnost meke faze na niskoj temperaturi i prisustvo ostataka MDI-a u mekim domenima.

Generalno, literaturne $T_{g,m}$ vrednosti za meku polietarsku fazu u PUU kopolimerima su opadale sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata, uprkos istovremenom povećanju koncentracije tvrdih segmenata rastvorenih u mekoj fazi. Smatra se da u ovom slučaju koncentracija rastvorenih tvrdih segmenata u mekoj fazi nije primarni faktor koji određuje $T_{g,m}$ vrednost polietarskih segmenata, već da je smanjenje stepena kristaliničnosti meke polietarske faze i opadanje koncentracije ostataka MDI-a u mekim domenima dovelo do opadanja $T_{g,m}$ vrednosti sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u ovim kopolimerima⁷⁷. Međutim, na mešanje faza u poliuretanima i poliureama na bazi HMDI-a i mekih PDMS segmenata relativno male molarne mase (900 g mol^{-1}), značajan uticaj je imalo povećanje sadržaja tvrdih segmenata u uzorku. Nasuprot tome, efekat masenog udela tvrdih segmenata je bio manje izražen kada su korišćeni PDMS pretpolimeri većih molarnih masa, koji su kristalisali na niskim temperaturama⁴⁸. Međutim, iako su u ovom radu PUUS kopolimeri sintetisani u prisustvu PDMS pretpolimera relativno male molarne mase (1000 g mol^{-1}), njihove temperature ostakljivanja nisu značajno varirale u zavisnosti od sastava ispitivanih uzoraka, pri čemu je najveće povećanje $T_{g,m}$ vrednosti zapaženo kod uzoraka sa najmanjim sadržajem tvrdih segmenata (PUUS-1 i PUUS-2) usled povećane mešljivosti različitih faza.

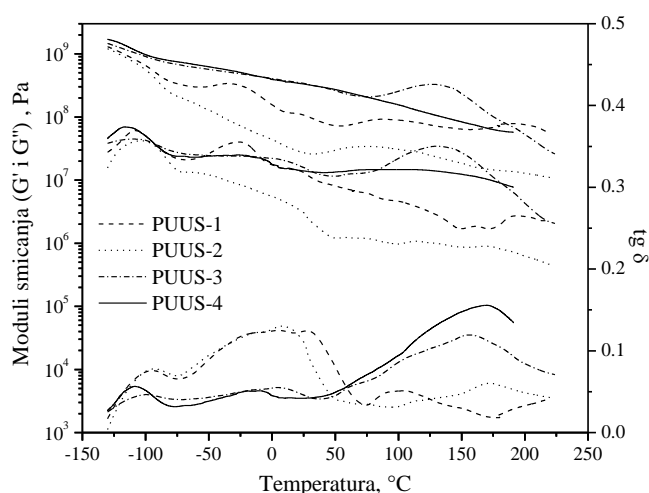
U temperaturnom intervalu $63\text{--}79 \text{ }^\circ\text{C}$ u termogramima svih uzoraka nalazi se relativno širok endotermni pik. Kao što je već ranije spomenuto, prisustvo pikova u ovoj oblasti posledica je raskidanja vodoničnih veza između urea grupa u tvrdim segmentima i disocijacije tvrdih domena u kopolimeru. U DSC termogramima PUU kopolimera na bazi mešovito, PDMS–polietarskog mekog segmenta i tvrdih MDI–ED segmenata zapaženi su slični, veoma široki endotermni pikovi u opsegu temperatura $44\text{--}66 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁵¹. Odgovarajuće promene entalpije, ΔH , su iznosile od $4,7$ do $8,6 \text{ J g}^{-1}$, a pripisane su topljenju tvrdih segmenata niskog stepena uređenosti. Međutim, ΔH vrednosti, određene za endotermne pikove u termogramima sintetisanih PUUS kopolimera bile su znatno veće i kretale su se u opsegu $14,5\text{--}66,2 \text{ J g}^{-1}$ (Tabela 4.12.), što ukazuje na znatno veći sadržaj domena tvrdih MDI–ED segmenata niskog stepena uređenosti. U termogramima sintetisanih uzoraka, koji su dobijeni pri drugom prolazu, nisu bili prisutni ovakvi

endotermni pikovi, verovatno usled nemogućnosti preuređenja polimernih lanaca i formiranja tvrdih domena tokom DSC eksperimenata.

Slično kao i u prvoj seriji uzoraka (*Odeljak 4.3.5.*), u dobijenim termogramima nisu detektovani procesi na visokim temperaturama, jer je termička degradacija urea i uretanskih veza počinjala na temperaturi nižoj od temperature topljenja tvrdih segmenata sintetisanih PUUS kopolimera. Ovakvo ponašanje je bilo u saglasnosti sa predloženim mehanizmom degradacije PUU kopolimera sa aromatičnim tvrdim segmentima na bazi MDI-a¹⁶⁶.

4.4.5. Dinamičko-mehanička analiza PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Reološka svojstva sintetisanih PUUS kopolimera su analizirana na osnovu dinamičko-mehaničkih merenja, koja su vršena pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz. Na Slici 4.24. je prikazana zavisnost modula sačuvane (G') i izgubljene (G'') energije, kao i faktora prigušenja ($\tan \delta$), od temperature za sintetisane PUUS kopolimere. Rezultati DMA analize su prikazani u Tabeli 4.13.



Slika 4.24. Zavisnost modula sačuvane (G') i izgubljene (G'') energije i faktora prigušenja ($\tan \delta$) od temperature za seriju PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Temperatura ostakljivanja mekih PDMS segmenata ($T_{g,m}$) je određena kao maksimum pika na dijagramu zavisnosti modula izgubljene energije, kao i $\text{tg } \delta$ vrednosti od temperature. Vrednosti $T_{g,m}$ ispitivanih PUUS uzoraka, koje su određene kao maksimum G'' pika, kretale su se u intervalu od -115 do -105 °C, što su bile približno iste vrednosti kao one dobijene DSC analizom. Vrednosti dobijene kao maksimum $\text{tg } \delta$ pika su imale sličan trend, ali su bile nešto više i kretale su se u opsegu od -109 do -93 °C. Zahvaljujući ograničenoj pokretljivosti završnih grupa siloksanskih lanaca usled uspostavljanja kovalentnih veza sa tvrdim segmentima, primećeno je izvesno povećanje $T_{g,m}$ vrednosti u odnosu na temperaturu ostakljivanja PDMS prepolimera (-123 °C),¹⁴¹ što je bilo u saglasnosti sa rezultatima za druge poliuretanske i poliurea kopolimere sa mekim PDMS segmentima^{48,146}. Intenzitet α -prelaza, odnosno površina $\text{tg } \delta$ pika se povećavala sa smanjenjem sadržaja tvrdih segmenata, odnosno njihove dužine u ispitivanim kopolimerima.

Kao što se može videti na Slici 4.24., moduli sačuvane energije, G' , u oblasti staklastog stanja na -120 °C su za sve kopolimere bili reda veličine 10^9 Pa. Na temperaturama višim od temperature ostakljivanja, samo je PUUS-1 uzorak pokazao prisustvo uskog i relativno ravnog platoa gumolikog ponašanja. Uzorci sa većim sadržajem tvrdih segmenata su imali šire platoe, međutim, vrednost modula u platou za ove uzorke je veoma zavisila od temperature. Ovakvo ponašanje ukazuje na prisustvo mešanja različitih mikrofaza u svim uzorcima usled ograničene sposobnosti mekih PDMS segmenata relativno male molarne mase da se efikasno razdvoje od tvrdih domena¹³¹. U poređenju sa uzorcima PUUS-1 i PUUS-2, opadanje G' vrednosti nakon prolaska kroz temperaturu ostakljivanja PDMS segmenata, bilo je znatno manje izraženo za PUUS-3 i PUUS-4, odnosno za uzorke sa sadržajem tvrdih segmenata iznad ~ 50 mas %. Moduli u platou gumolikog ponašanja sintetisanih PUUS kopolimera su pokazali izrazitu zavisnost od sadržaja tvrdih segmenata, što je bilo slično rezultatima za polietarske PUU kopolimere. Može se zaključiti da je ovakvo ponašanje bilo posledica morfoloških promena usled veoma velikog udela tvrde faze u ispitivanim kopolimerima, kao što je međusobno povezivanje tvrdih domena u kontinualnu tvrdi fazu⁴⁷.

Pored pika koji odgovara temperaturi ostakljivanja PDMS segmenata, na $\text{tg } \delta$ grafiku, u temperaturnom intervalu od -70 do 70 °C, javlja se drugi veoma širok pik.

Tabela 4.13. Rezultati dinamičko-mehaničke analize PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Uzorak	$T_{g,m}$, °C		$T_{g,m}$, °C		T_{TS}^a , °C	$G' (-120\text{ °C})$, Pa	$G' (25\text{ °C})$, Pa	$G' (100\text{ °C})$, Pa
	G'' pik	tg δ pik	tg δ pik	Širina pika				
PUUS-1	-110	-95	7/28	140	100	$1,1 \times 10^9$	$1,1 \times 10^8$	$8,9 \times 10^7$
PUUS-2	-105	-93	7	120	170	$9,7 \times 10^8$	$2,7 \times 10^7$	$3,1 \times 10^7$
PUUS-3	-110	-100	2	79	160	$1,3 \times 10^9$	$3,4 \times 10^8$	$2,6 \times 10^8$
PUUS-4	-115	-109	-10	76	170	$1,5 \times 10^9$	$3,3 \times 10^8$	$1,6 \times 10^8$

^aTemperatura pika koji se odnosi na tranziciju tvrdih segmenata.

Smatra se da je sličan prelaz, zapažen kod poliuretanskih i poliurea kopolimera na bazi mekih PDMS segmenata (900 g mol^{-1}) bio posledica preuređenja vodoničnih veza u tvrdim segmentima ili prelaska iz uređenog u neuređeno stanje (ODT) usled zagrevanja tokom DMA merenja⁴⁸. Položaj i širina ovog pika su veoma zavisili od promene u udelu tvrdih segmenata u kopolimeru, kao i od stepena njihove međusobne povezanosti. Temperatura pika je opadala od 30 do $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata, pri čemu se, takođe, smanjivao i temperaturni interval ovog procesa relaksacije od $140 \text{ }^\circ\text{C}$ za PUUS-1 do $\sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ za PUUS-4. Osim toga, izrazit porast intenziteta pomenutog prelaza za uzorke PUUS-1 i PUUS-2 ukazuje na značajan doprinos završnih grupa PDMS segmenata faznom mešanju pri sadržaju tvrdih segmenata ispod $\sim 50 \text{ mas } \%$.

Na dijagramu zavisnosti $\text{tg } \delta$ od temperature za sve uzorke se javljao i treći proces relaksacije iznad $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Uzorci PUUS-3 i PUUS-4 su pokazali prisustvo veoma intenzivnog i širokog procesa sa maksimalnim vrednostima pikova na 160, odnosno $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Ovaj prelaz bi se mogao pripisati slabljenju i raskidanju vodoničnih veza između urea grupa,⁵¹ što je u saglasnosti sa prethodnom diskusijom DSC rezultata (Odeljak 4.4.4.). Kod uzoraka sa manjim sadržajem tvrdih segmenata, procesi u navedenom temperaturnom intervalu su imali znatno manji intenzitet. Pri tome je maksimum $\text{tg } \delta$ pika uzorka PUUS-1 pomeren na znatno nižu temperaturu, odnosno na $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.6. Mehanička svojstva serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Poznato je da mikrofazna separacija veoma utiče na mehanička svojstva segmentiranih poliurea, te da odgovarajući stepen razdvajanja različitih faza u kopolimeru doprinosi poboljšanju njihovih mehaničkih svojstava. Isto tako, nizak stepen razdvajanja, kao i suviše izražena mikrofazna separacija može dovesti do slabljenja mehaničkih svojstava ovih kopolimera. Osim toga, sa porastom masenog udela i dužine tvrdih segmenata, odnosno broja urea grupa, povećava se i koncentracija vodoničnih veza u kopolimernom lancu. Ovo najčešće dovodi do povećanja zatezne čvrstoće, ali i do opadanja vrednosti maksimalnog istezanja materijala^{48,50}.

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava sintetisanih PUUS kopolimera su prikazani u Tabeli 4.14., gde su date vrednosti modula elastičnosti, zatezne čvrstoće i maksimalnog istezanja, odnosno izduženja pri kidanju. Zatezna čvrstoća ispitivanih uzoraka kretala se u opsegu od 17 do 42 MPa, dok su odgovarajuće vrednosti maksimalnog istezanja bile dosta niske i iznosile su 11–17 %. Sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u uzorcima, vrednost početnog modula elastičnosti se povećavala od 250 do 480 MPa. Kao što je bilo očekivano, vrednost modula elastičnosti i zatezne čvrstoće PUUS kopolimera na bazi mekih PDMS segmenata iste molarne mase, povećavala se sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u uzorku. Ovakvi rezultati su bili u saglasnosti sa literaturnim vrednostima, dobijenim za siloksan-urea kopolimere, za koje su, u zavisnosti od sadržaja urea segmenata i srednje molarne mase PDMS oligomera, određene vrednosti zatezne čvrstoće do maksimalnih 22 MPa⁵⁰.

Tabela 4.14. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Uzorak	Modul elastičnosti, MPa	Zatezna čvrstoća, MPa	Izduženje pri kidanju, %
PUUS-1	254	17,2±1,3	11,3±1,6
PUUS-2	134	6,0±0,5	11,4±3,6
PUUS-3	399	25,6±3,5	12,1±3,8
PUUS-4	480	25,3±1,5	12,0±4,0
PUUS-5	409	41,8±1,6	16,3±1,8

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da su relativno velike vrednosti početnog modula elastičnosti i zatezne čvrstoće sintetisanih PUUS kopolimera bile posledica formiranja veoma jakih urea vodoničnih veza u PUUS kopolimerima. Međutim, slaba elastomerna svojstva sintetisanih kopolimera su bila posledica relativno niskog sadržaja i male dužine mekog PDMS segmenta i mogla bi se poboljšati korišćenjem PDMS prepolimera veće molarne mase.

4.4.7. Termička stabilnost serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Termička stabilnost i ponašanje pri degradaciji serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata su proučavani termogravimetrijskom analizom u

atmosferi azota. Karakteristične vrednosti temperature, koje odgovaraju gubitku mase od 5, 10, 50 i 90 %, kao i ostatak u procentima na temperaturi od 600 °C, dati su u Tabeli 4.15., pri čemu je $T_{5\%}$ vrednost uzeta kao temperatura početka degradacije ispitivanih uzoraka.

Tabela 4.15. Rezultati ispitivanja termičke stabilnosti serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

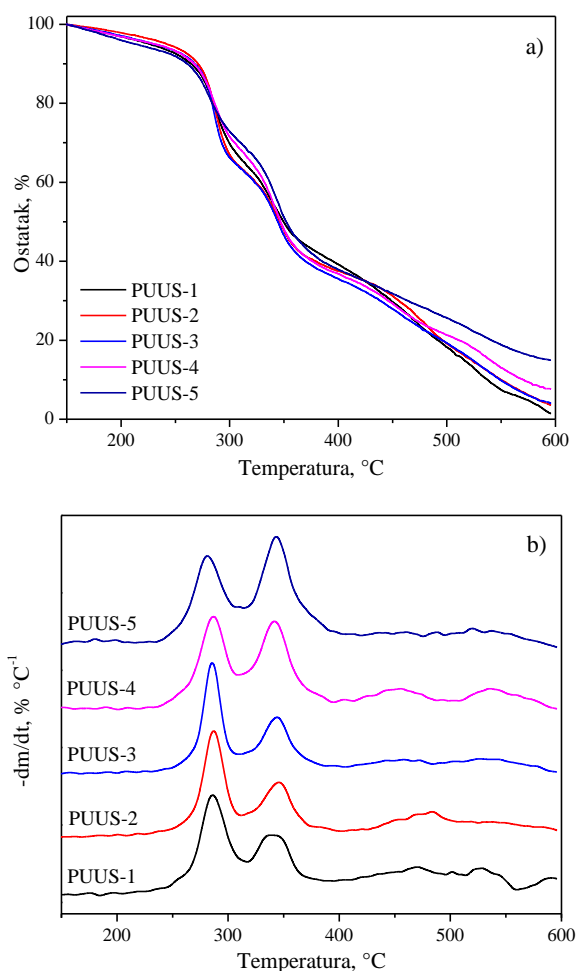
Uzorak	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{90\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Ostatak na 600 °C, %
PUUS-1	228	266	352	546	286/341/472/528	1,4
PUUS-2	242	271	346	550	287/346/470/484	3,5
PUUS-3	229	267	341	531	286/345/458/528	4,1
PUUS-4	230	268	347	570	287/342/456/537	7,4
PUUS-5	213	261	352	–	281/343/456/519	14,4

Bez obzira na veliku termičku stabilnost PDMS prepolimera, temperatura početka degradacije sintetisanih PUUS kopolimera je bila relativno niska. Kao što se može videti u Tabeli 4.15., degradacija PUUS kopolimera je počinjala na temperaturi između 213 °C (PUUS-5) i 242 °C (PUUS-2), što su vrednosti slične onima koje su određene za PUU kopolimere na bazi polietarskih mekih segmenata⁷⁷.

Već je spomenuto (*Odeljak 4.2.5.*) da je uretanska veza termički najslabija veza u različitim segmentiranim poliuretanskim kopolimerima. U literaturi je navedeno da termička degradacija PU i PUU kopolimera na bazi aromatičnog diizocijanata, MDI-a, počinje raskidanjem uretanskih veza na temperaturi oko 200 °C^{162,187}. Na Slici 4.25. su prikazane zbirne termogravimetrijske (a) i diferencijalne termogravimetrijske krive serije sintetisanih PUUS kopolimera, dok su odgovarajuće krive za svaki uzorak pojedinačno prikazane u Prilogu IX.

Na osnovu dTG krivih ispitivanih uzoraka može se zaključiti da se termička degradacija sintetisanih poli(uretana-urea-siloksana) u atmosferi azota odvijala kao višestepeni proces. U prvom koraku, na temperaturi između 200 i 370 °C, odvijao se proces dekompozicije uretanskih i urea veza u tvrdim segmentima^{155,162}. U ovoj oblasti na dTG dijagramu su za sve ispitivane uzorke zapažena dva pika na temperaturi oko 286, odnosno 340 °C (Tabela 4.15.). Relativni intenzitet maksimuma na 340 °C se povećavao sa opadanjem sadržaja poli(dimetilsiloksana) u kopolimeru. Drugi korak,

između 370 i 520 °C, predstavlja degradaciju mekih PDMS segmenata. Sa povećanjem sadržaja PDMS-a, temperatura maksimalne brzine degradacije u oblasti od 370–520 °C se pomerala prema većim vrednostima, što može biti posledica povećane termičke stabilnosti PDMS segmenata. Degradacija u temperaturnom intervalu od 520 do 600 °C potiče od aromatičnih ostataka diizocijanata¹⁸¹, kao i od makrocikličnih i cikličnih siloksanskih oligomera i kratkolančanih siloksana¹⁶⁴.



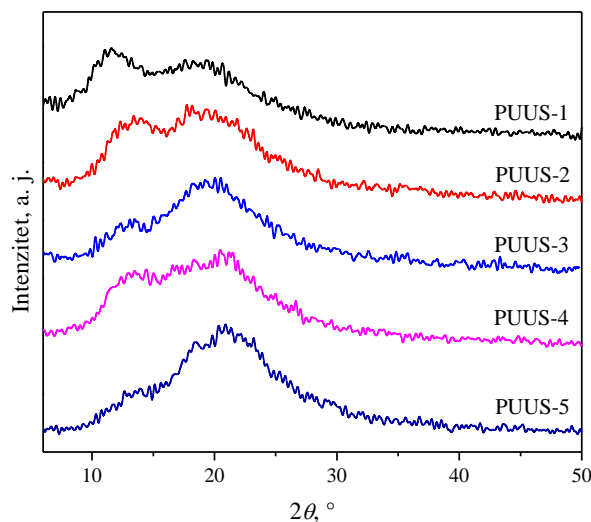
Slika 4.25. TG (a) i dTG (b) krive serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Ostatak mase ispitivanih PUUS uzoraka na 600 °C kretao se od 1,4 do 14,4% i povećavao se sa porastom sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima (Tabela 4.15.), što je bilo očekivano s obzirom da ostatak uglavnom potiče od tvrdih, MDI-ED, segmenata.

4.4.8. WAXS analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Rezultati eksperimenata rasipanja X-zraka na velikim uglovima na filmovima sintetisanih PUUS kopolimera su prikazani na Slici 4.26.

U WAXS difraktogramima svih ispitivanih uzoraka zapaženo je prisustvo dva amorfnih haloa. Meki PDMS segmenti su pokazali karakteristični amorfnu halo na 2θ vrednosti od približno $11,5^\circ$, što potvrđuje postojanje fazno razdvojene morfologije na sobnoj temperaturi. Međutim, sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima, položaj maksimuma PDMS amorfnog haloa se pomerao prema većim vrednostima 2θ ugla, što se može, u izvesnoj meri, pripisati mešanju različitih faza. Refleksija zapažena na vrednostima 2θ ugla od približno $19,5^\circ$ predstavlja tipični halo za segmentirane PUU kopolimere na bazi tvrdih MDI-ED segmenata i odgovara ravni koju formiraju vodonično vezane urea grupe¹⁸⁸.



Slika 4.26. WAXS difraktogrami serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Kao što je bilo očekivano, relativni intenzitet ove refleksije se povećavao sa porastom udela tvrdih urea segmenata u kopolimerima. Pored toga, u profilima nekih od uzoraka su zapažene veoma slabe refleksije, i to: na $17,5^\circ$ i $23,5^\circ$ za uzorak PUUS-2 i na $17,5^\circ$ za uzorke PUUS-4 i PUUS-5. Prisustvo pikova veoma malog intenziteta u WAXS

profilima drugih poli(uretan-urea) kopolimera, sintetisanih u prisustvu etilendiamina kao produživača lanca, bilo je pripisano postojanju određenog minimalnog nivoa trodimenzionalne organizacije tvrdih segmenata⁷⁷.

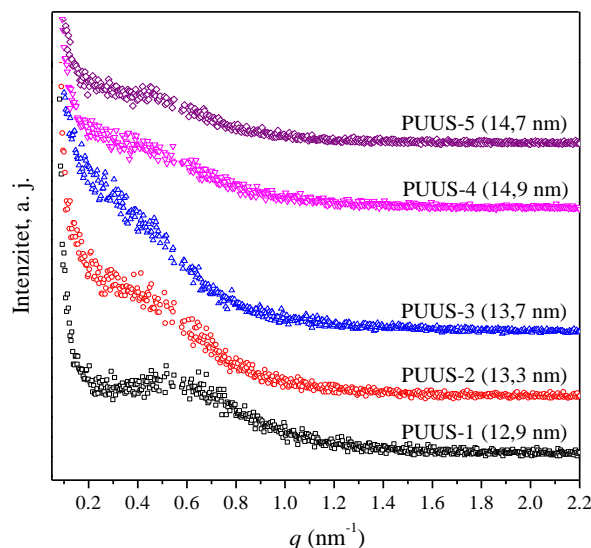
4.4.9. SAXS analiza serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Morfologija u masi sintetisanih kopolimera proučavana je, takođe, i eksperimentima rasipanja X-zračenja na malim uglovima. Rezultati SAXS eksperimenata za seriju PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata su predstavljeni na Slici 4.27.

Međudomensko rastojanje u ispitivanim uzorcima, d , određeno je korišćenjem jednačine:

$$d = 2\pi / q_{\max},$$

gde je q_{\max} – vrednost vektora rasipanja, q , koja odgovara maksimumu difrakcionog pika. Vrednosti međudomenskog rastojanja su, takođe, date pored odgovarajuće legende na Slici 4.27. i kretale su se u opsegu od 12,9 do 14,9 nm.



Slika 4.27. SAXS profili serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

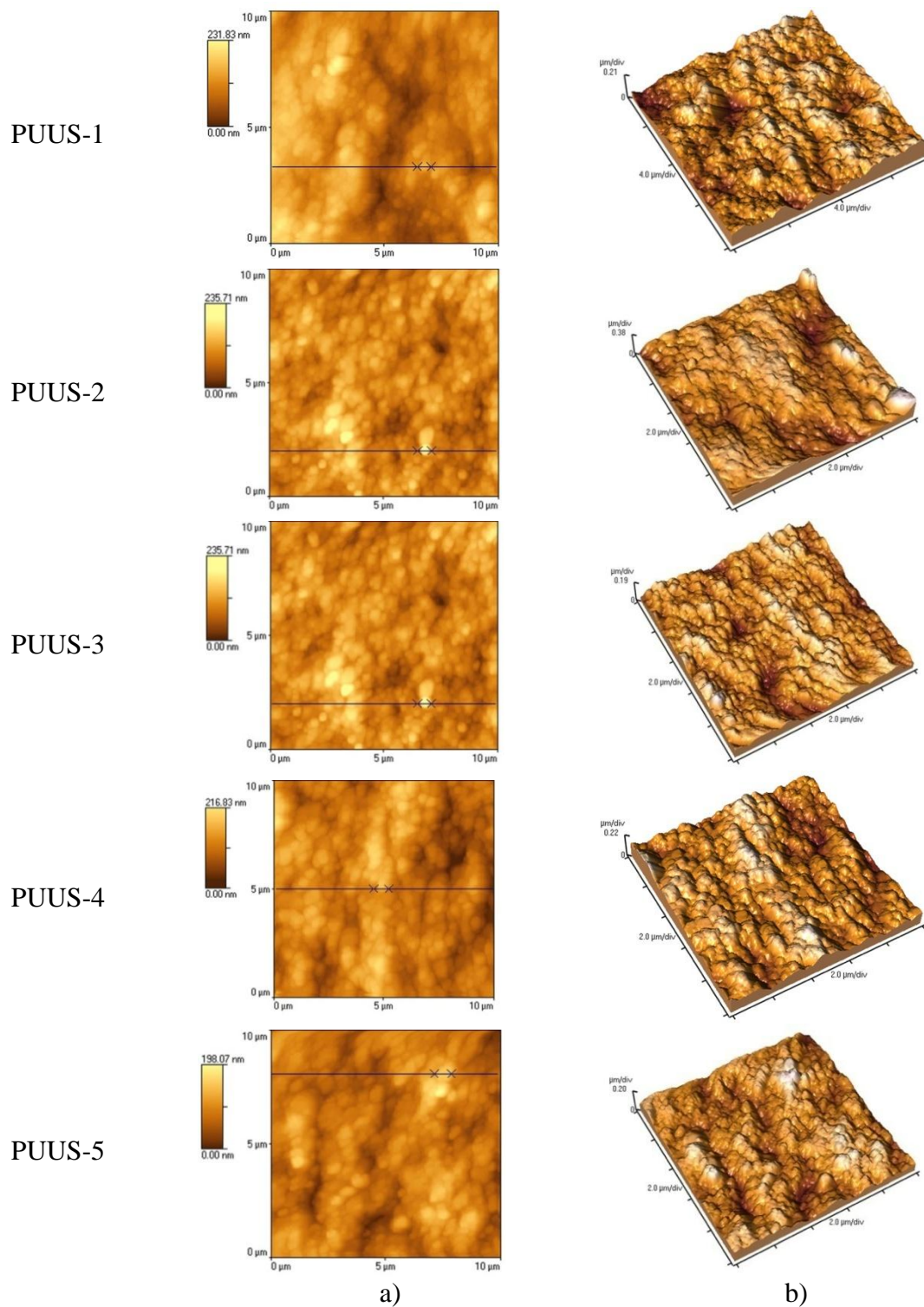
Kao što se može videti, samo profil uzorka PUUS-1, sa najvećim sadržajem PDMS segmenata, pokazuje prisustvo jasno definisanog pika prvog reda na q vrednosti $0,49 \text{ nm}^{-1}$. Ovakvo ponašanje ukazuje na prisustvo izolovanih domena tvrdih segmenata u PUUS-1 uzorku sa međudomenskim rastojanjem od $\sim 12,9 \text{ nm}$. U difrakcionim profilima ostalih uzoraka javljali su se relativno široki i slabo izraženi pikovi (ili ramena), koji su se pomerali prema manjim vrednostima ugla, odnosno vektora rasipanja, sa povećanjem udela tvrdih segmenata u kopolimeru. Ovi rezultati navode na zaključak da su svi ispitivani PUUS uzorci posedovali, u određenom stepenu, fazno razdvojenu morfologiju, pri čemu se, usled povećanja veličine tvrdih domena, povećavalo i međudomensko rastojanje. Smatra se da nepostojanje izraženog difrakcionog pika pri velikom sadržaju tvrdih segmenata može biti posledica bilo nastanka tvrdih domena nepravilnog oblika, bilo promene u morfologiji, npr. usled povećanja međusobne povezanosti tvrdih domena¹⁸⁹.

Vrednosti apsolutnog intenziteta difrakcionog pika su rasle sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata od PUUS-1 do PUUS-3, kao što je bilo i očekivano za poliuree na bazi mekih PDMS segmenata⁴⁸. Međutim, za uzorke sa najvećim sadržajem tvrdih segmenata (PUUS-4 i PUUS-5) intenzitet difrakcije ponovo opada. Treba napomenuti da na Slici 4.27. ovakvo ponašanje nije potpuno vidljivo, jer su SAXS profili ispitivanih uzoraka vertikalno pomereni radi preglednosti. Apsolutni intenziteti difrakcionog pika za uzorke PUUS-4 i PUUS-5 su bili slični, sa vrednostima koje su se nalazile između vrednosti intenziteta pika uzoraka PUUS-1 i PUUS-2. Na osnovu toga može se zaključiti da se stepen mikrofazne separacije u seriji sintetisanih PUUS kopolimera povećavao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata do približno 55 mas. %. Za uzorke kopolimera sa većim udelom tvrdih segmenata (PUUS-4 i PUUS-5) jasno je utvrđeno opadanje u relativnom stepenu razdvajanja različitih faza, što je bilo u skladu sa prethodno prikazanim rezultatima FTIR analize.

4.4.10. Ispitivanje morfologije serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata mikroskopijom atomskih sila (AFM)

Morfologija površine PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata proučavana je mikroskopijom atomskih sila (AFM). Na Slici 4.28. su prikazane

dvodimenzionalne (a) i trodimenzionalne (b) AFM slike tankih filmova sintetisanih kopolimera, koje su snimljene korišćenjem kontaktnog režima rada AFM mikroskopa.



Slika 4.28. Dvodimenzionalne (a) i trodimenzionalne (b) AFM slike serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Svetli regioni na AFM slikama predstavljaju tvrdi fazu, odnosno uređene domene tvrdih segmenata u kopolimeru, dok su tamnije oblasti obogaćene mekom PDMS fazom. Na osnovu prikazanih AFM slika može se zaključiti da PUUS kopolimeri pokazuju dvofaznu mikrostrukturu, pri čemu su tvrdi domeni organizovani u obliku sfernih ili globularnih superstruktura. Raspodela tvrde i meke faze na površini sintetisanih kopolimera je proučavana analizom veličine tvrdih domena na 2D slikama, kao i na osnovu topografije 3D AFM slika. Dobro je poznato da, zbog nemešljivosti sa drugim polimerima i njegove niske površinske energije, PDMS preovladava na površini blok-kopolimera koji sadrže poli(dimetilsiloksanske) segmente^{157,190}.

3D AFM slike velike rezolucije su jasno pokazale da su se morfologija i hrapavost površine menjali u zavisnosti od udela mekih PDMS segmenata u kopolimeru. Na Slici 4.29. je prikazana raspodela veličina globula tvrde faze, koja je dobijena na osnovu analize 200 domena po uzorku korišćenjem programa ImageJ 1.46r. Kao što je bilo i očekivano, dimenzije najzastupljenije frakcije su se povećavale sa povećanjem udela tvrdih segmenata u ispitivanim PUUS uzorcima.

Tabela 4.16. RMS hrapavost površine, veličina globula i statički kontaktni ugao serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Uzorak	R_q (nm) ^a	Veličina globule (μm) ^b	Veličina globule (μm) ^c	WCA (°)
PUUS-1	39,8±0,6	0,56±0,18	0,51±0,12	90,8±0,9
PUUS-2	33,8±1,2	0,60±0,25	0,55±0,12	90,3±1,5
PUUS-3	32,2±4,7	0,62±0,15	0,60±0,14	89,4±1,2
PUUS-4	32,9±0,7	0,61±0,19	0,48±0,09	82,8±1,4
PUUS-5	31,8±4,3	0,62±0,14	0,47±0,10	81,5±1,6

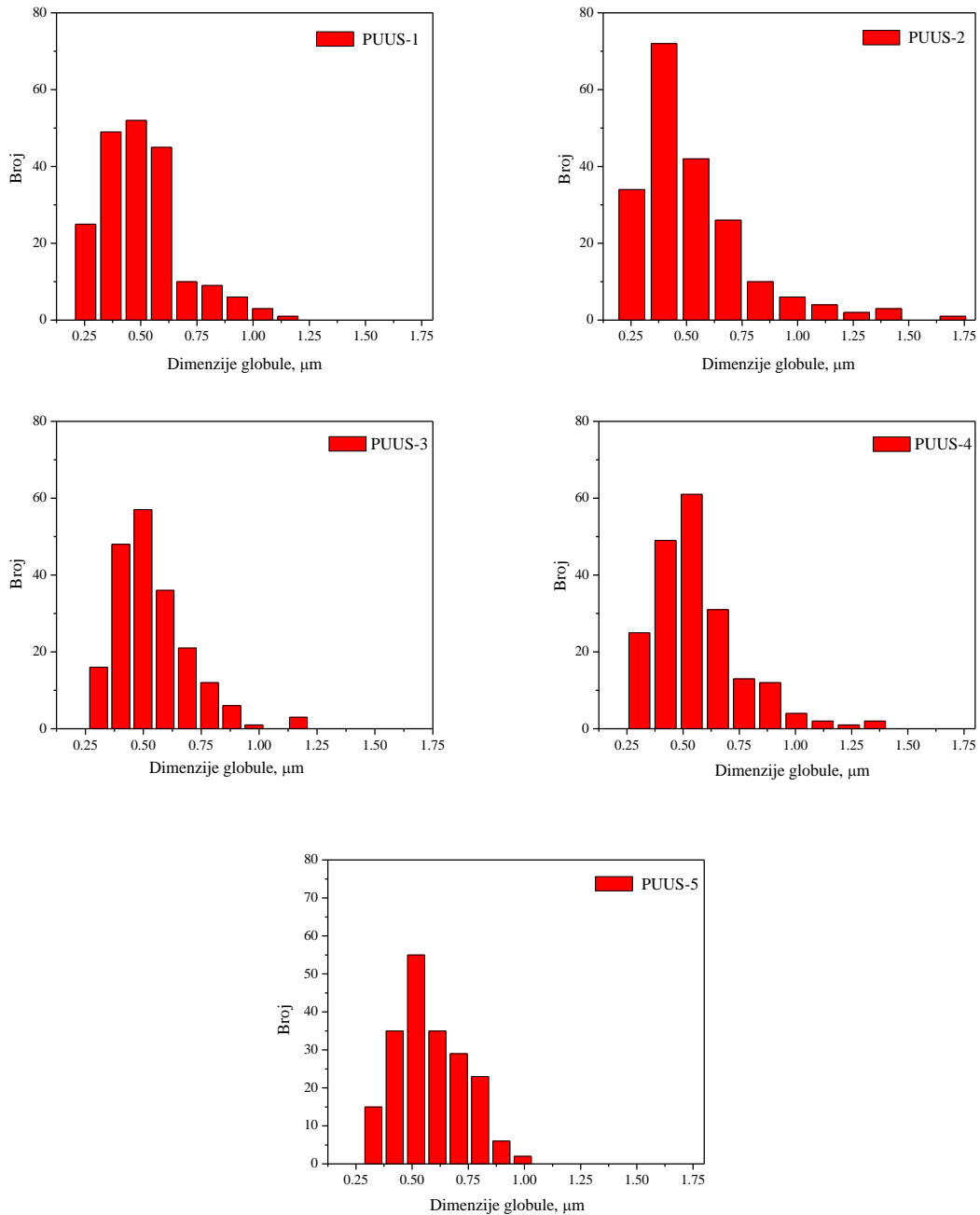
^aRMS hrapavost površine dobijena iz AFM slika

^bProsečna veličina globule određena iz 2D AFM slika

^cProsečna veličina globule određena iz SEM mikrofotografija

U Tabeli 4.16. su prikazane vrednosti RMS hrapavosti površine (R_q) i prosečne dimenzije tvrdih domena u ispitivanim uzorcima. Sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u analiziranim uzorcima smanjivala se hrapavost njihove površine, pri čemu su se R_q vrednosti kretale od 31,8 za PUUS-5 do 39,8 nm za PUUS-1. Prosečna veličina tvrdih domena, dispergovanih u mekoj PDMS matrici, povećavala se od 0,56 do 0,62 μm sa povećanjem udela tvrdih segmenata. Prikazani rezultati su, takođe, potvrdili da su

domeni tvrdih segmenata u PUUS kopolimerima imali određeni nivo urednosti, što je bilo u saglasnosti sa rezultatima DSC analize.



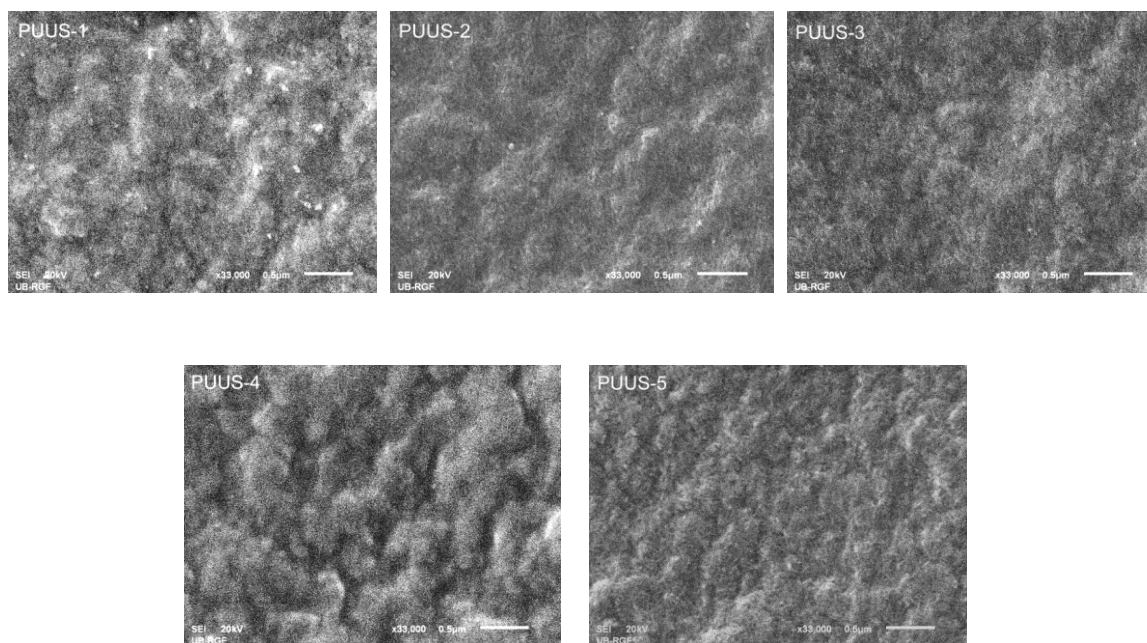
Slika 4.29. AFM raspodela veličine globula serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

4.4.11. Ispitivanje morfologije serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM)

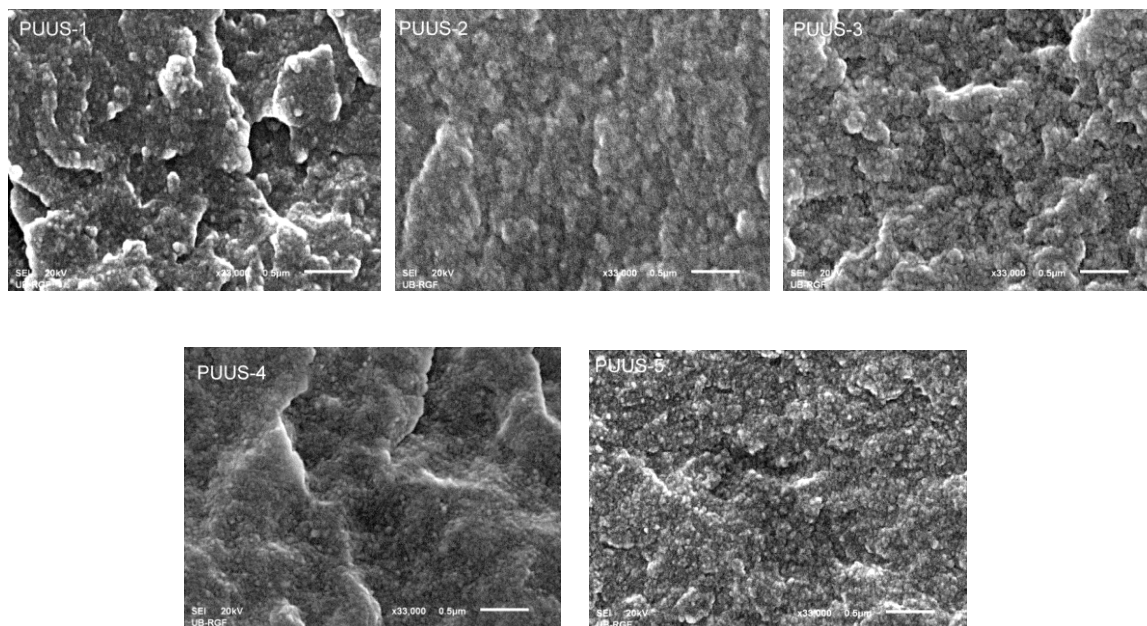
Morfologija površine i poprečnog preseka PUUS filmova proučavana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Na Slici 4.30. prikazane su SEM mikrofotografije površine ispitivanih PUUS filmova, pri čemu svetliji regioni na slikama ukazuju na faznu separaciju tvrdih segmenata u tamnoj PDMS mekoj matrici.

Postojanje mikrofaznog razdvajanja tvrdih domena je bilo očiglednije na SEM slikama poprečnog preseka filmova PUUS kopolimera (Slika 4.31.), na kojima je zapaženo njihovo organizovanje u obliku globula ili sfera.

Dimenzije ovih globularnih superstrukture kretale su se između 0,47 i 0,60 μm (Tabela 4.16.), što su nešto niže vrednosti od onih određenih korišćenjem AFM tehnike. Sa povećanjem udela tvrdih segmenata do oko 55 mas. % zapaženo je blago povećanje prosečne veličine globula, nakon čega njihova prosečna veličina opada.



Slika 4.30. SEM mikrofotografije površine filmova serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.



Slika 4.31. SEM mikrofotografije preseka filmova serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

4.4.12. Određivanje kontaktnog ugla sa vodom serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Kvašljivost površine PUUS filmova procenjena je na osnovu merenja kontaktnog ugla sa vodom (WCA). Izmerene vrednosti kontaktnog ugla su prikazane u Tabeli 4.16. i kretale su se u opsegu od 81,5 do 90,8°. Kao što je već spomenuto, vrednosti kontaktnog ugla od 90° i veće ukazuju na nekvašljivu površinu uzoraka. To znači da se hidrofobnost površine sintetisanih PUUS kopolimera povećavala sa povećanjem masenog udela PDMS segmenata u kopolimeru. Osim toga, na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je površina ispitivanih kopolimera sa sadržajem tvrdih segmenata do približno 55 mas. % bila na granici između hidrofilne i hidrofobne. Zbog povećanja udela tvrdih segmenata, uzorci PUUS-4 i PUUS-5 su imali slabo hidrofilnu površinu. Slabo izražena hidrofilnost površine sintetisanih uzoraka je zapažena bez obzira na relativno veliki sadržaj polarnih urea segmenata u kopolimerima. Ovakvo ponašanje je bila posledica veoma niske površinske enerije PDMS-a, usled čega su siloksanski segmenti migrirali na površinu PUUS kopolimera. Radi poređenja, termoplastični poli(uretan-siloksanski) elastomeri sa velikim sadržajem siloksanske

faze, na bazi mešovitog poli(kaprolakton)–poli(dimetilsiloksan)–poli(kaprolakton), PCL–PDMS–PCL, segmenta, imali su hidrofobnu površinu, sa WCA vrednostima u opsegu 93,7–99,9°¹⁴⁹. Slično, kontakti uglovi poli(estar-siloksana) na bazi poli(butilentereftalata) i mekog PCL–PDMS–PCL segmenta, sa različitim masenim odnosom segmenata, bili su u opsegu od 97 do 125°, što ove kopolimere, takođe, svrstava u grupu hidrofobnih kopolimera¹⁹¹.

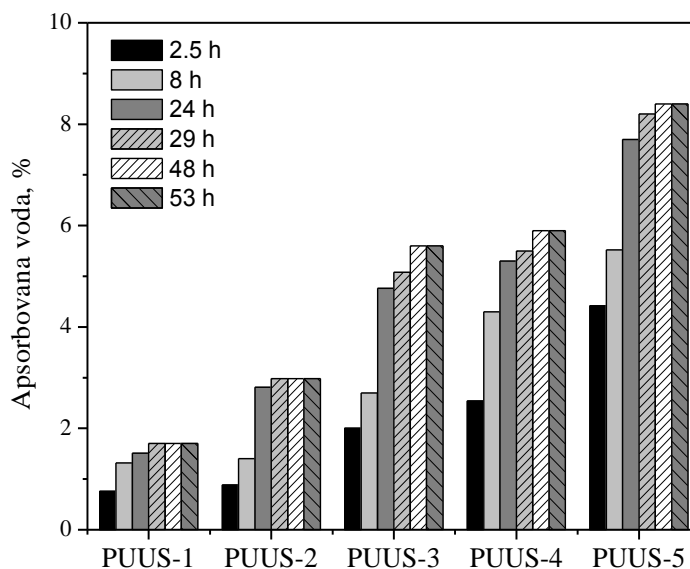
4.4.13. Ispitivanje otpornosti na vodu serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata

Otpornost na vodu, odnosno hidrofobnost PUUS uzoraka u masi, ispitana je eksperimentima apsorpcije vode u rastvoru fosfatnog pufera na 37 °C. Rezultati apsorpcije vode u zavisnosti od vremena izlaganja su prikazani u Tabeli 4.17. i na Slici 4.32. Kao što se može videti, količina apsorbovane vode se sporo povećavala sa vremenom trajanja eksperimenta. Uzorci PUUS-1 i PUUS-2 sa većim sadržajem mekih PDMS segmenata su dostigli maksimalnu vrednost apsorpcije nakon 29 h, dok je povećanje sadržaja tvrdih segmenata u kopolimeru imalo za posledicu produženje vremena, koje je bilo potrebno za dostizanje ravnotežne vrednosti apsorpcije vode, na 48 h.

Tabela 4.17. Rezultati ispitivanja apsorpcije vode za sintetisane PUUS kopolimere u fosfatnom puferu na 37 °C

Uzorak	Apsorbovana voda, %					
	2,5 h	8 h	24 h	29 h	48 h	53 h
PUUS-1	0,8	1,3	1,5	1,7	1,7	1,7
PUUS-2	0,9	1,4	2,8	3,0	3,0	3,0
PUUS-3	2,0	2,7	4,8	5,1	5,6	5,6
PUUS-4	2,5	4,3	5,3	5,5	5,9	5,9
PUUS-5	4,4	5,5	7,7	8,2	8,4	8,4

Ravnotežne vrednosti apsorpcije za sve PUUS uzorke nakon 48 h kretale su se između 1,7 i 8,4 % i pokazale su veliku zavisnost od sastava sintetisanih kopolimera. Sa opadanjem udela siloksanskih segmenata u kopolimeru količina apsorbovane vode u uzorku se povećavala.



Slika 4.32. Apsorpcija vode uzoraka filmova serije PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

Poznato je da PDMS migrira na površinu kopolimera, čineći je hidrofobnom, što dovodi do smanjenja količine vode koju uzorak može apsorbirati. Najveću količinu vode apsorbirao je uzorak PUUS-5, kao što je bilo i očekivano s obzirom na najveći sadržaj polarnih urea segmenata u ovom uzorku.

Vrednosti apsorpcije vode za seriju PUUS kopolimera su bile slične ili malo niže od vrednosti koje su izmerene za druge poli(uretan-urea-siloksane) sličnog masenog sastava^{155,157}. Međutim, u poređenju sa PUU kopolimerima na bazi hidrofilnijih polietarskih mekih segmenata,¹⁸⁵ sintetisani PUUS kopolimeri se, zahvaljujući hidrofobnoj prirodi poli(dimetilsiloksana), pre mogu smatrati hidrofobnim materijalima. Prisustvo relativno malog udela siloksanskih segmenata dovodi do značajne modifikacije površinskih svojstava sintetisanih PUUS kopolimera i čini ove materijale pogodnim za potencijalnu biomedicinsku namenu.

5. ZAKLJUČAK

Segmentirani poli(uretan-urea-siloksanski) kopolimeri sa tvrdim segmentima na bazi 4,4'-metilendifenildiizocijanata i etilendiamina, i mekim segmentima na bazi α,ω -dihidroksipropil-poli(dimetilsiloksana) sintetisani su reakcijom dvostepene poliadicije u rastvoru.

Optimizacija eksperimentalnih uslova za sintezu PUUS kopolimera izvedena je pri konstantnom molском odnosu reaktanata, PDMS:MDI:ED = 1:2:1, u različitim smešama rastvarača. Pokazano je da je izbor komponenti i sastava smeše rastvarača za sintezu najvažniji uslov koji omogućava dobijanje PUUS kopolimera sa najvećim vrednostima viskoziteta, odnosno molarne mase. Vreme prve faze reakcije poliadicije, potrebno za sintezu NCO-terminiranog pretpolimera, veoma je zavisilo od reakcionih uslova i skraćivalo se sa povećanjem temperature, koncentracije katalizatora ili monomera, bez obzira koji je rastvarač korišćen za sintezu. Utvrđeno je da su optimalni eksperimentalni uslovi za sintezu poli(uretan-urea) na bazi mekih PDMS segmenata i tvrdih MDI-ED segmenata sledeći: reakciona temperatura 40 °C, koncentracija Sn(Oct)₂ katalizatora 0,05 mol. % (u odnosu na PDMS pretpolimer), koncentracija monomera u reakcionoj smeši 25 mas. %, vreme druge faze reakcije 3 h i THF/NMP smeša rastvarača u zapreminskom odnosu 1:9.

Pod optimalnim eksperimentalnim uslovima, variranjem molског odnosa siloksanskog pretpolimera, MDI-a i etilendiamina u reakcionoj smeši od 1:2:1 do 1:6:5, sintetisana je serija segmentiranih PUUS kopolimera sa sadržajem tvrdih segmenata u opsegu od 38 do 65 mas. %.

Struktura i sastav sintetisanih kopolimera, kao i dužina i raspodela tvrdih MDI-ED segmenata detaljno su okarakterisani ¹H i kvantitativnom ¹³C NMR spektroskopijom, kao i 2D NMR metodama (ROESY, HSQC i HMBC). Korišćenje smeše rastvarača THF/NMP sa velikim udelom polarnog NMP-a omogućilo je dobru rastvorljivost rastućih polimernih lanaca, odnosno dobijanje PUUS kopolimera relativno velikih molarnih masa. Molarna masa srednja po brojnoj zastupljenosti (M_n) kretala se u opsegu od 15900 do 45900 g mol⁻¹, sa vrednostima indeksa polidisperznosti od 2,16 do 3,37. Vrednosti M_n su pokazale dobro slaganje sa odgovarajućim vrednostima graničnih viskozitetnih brojeva, koje su se kretale u opsegu od 0,25 do 0,51 dL g⁻¹. Na osnovu

rezultata kvantitativne ^{13}C NMR spektroskopije dobijen je veliki broj podataka o mikrostrukturnoj organizaciji tvrdih segmenata u sintetisanim kopolimerima. Prosečna dužina sekvenci tvrdih segmenata kretala se od 2,2 do 4,9 MDI–ED ostataka, pri čemu se i prosečna dužina i polidisperznost tvrdih segmenata povećavala sa povećanjem njihovog udela u sintetisanim kopolimerima. PUUS kopolimeri sa manjim sadržajem tvrdih segmenata imali su gotovo potpuno nasumičnu raspodelu tvrdih i mekih segmenata duž kopolimernih lanaca, dok su se kopolimeri sa sadržajem tvrdih segmenata iznad približno 55 mas. % ponašali kao multiblok-kopolimeri. Prosečna dužina sekvenci mekih segmenata kretala se od 1,4 do 2,0, što ukazuje na relativno povećanje koncentracije MDI ostataka u mekim domenima sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima.

Struktura PUUS kopolimera je potvrđena FTIR spektroskopijom. FTIR spektroskopija je korišćena i za proučavanje vrste i udela različitih vodoničnih interakcija i, na osnovu toga, za procenu stepena mikrofazne separacije u sintetisanim kopolimerima. Korelacija između stepena vodoničnog vezivanja i morfoloških promena u seriji PUUS kopolimera sa različitim sastavom uspostavljena je korišćenjem dve metode: metode dekonvolucije pikova i metode relativne apsorpcije. Rezultati su pokazali da je u uzorku PUUS-1 više od 50 % svih prisutnih karbonilnih grupa učestvovalo u formiranju jakih bidentatnih urea vodoničnih veza, čiji se udeo dalje povećavao za oko 10 ili 15 % (zavisno od korišćene metode) sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata. Na opadanje stepena mikrofazne separacije pri sadržaju tvrdih segmenata većem od 55 mas. % ukazuju obe korišćene metode, kao i analiza oblika trake uređenih vodonično vezanih urea grupa u kopolimerima.

DSC eksperimenti su pokazali da su se temperature ostakljivanja mekih PDMS segmenata kretale u opsegu od -115 do -105 °C, što ukazuje na postojanje mikrofazno razdvojene morfologije u ispitivanim uzorcima, uz određeni stepen faznog mešanja. Usled raskidanja vodoničnih veza između urea grupa i disocijacije tvrdih domena u DSC termogramima PUUS kopolimera, javljao se širok endotermni pik u temperaturnom intervalu 63 – 79 °C. Odgovarajuće vrednosti promene entalpije ispitivanih kopolimera iznosile su $14,5$ – $66,2$ J g $^{-1}$, što ukazuje na znatan sadržaj domena tvrdih MDI–ED segmenata niskog stepena uredenosti.

Reološka svojstva PUUS kopolimera su ispitana DMA analizom. Temperature ostakljivanja mekih PDMS segmenata, dobijene na osnovu DMA eksperimenata, kretale su se u intervalu od -115 do -105 °C (G'' pik), odnosno od -109 do -93 °C ($\text{tg } \delta$ pik). Intenzitet α -prelaza se u oba slučaja povećavao sa smanjenjem sadržaja, odnosno dužine tvrdih segmenata u ispitivanim kopolimerima. Moduli u platou gumolikog ponašanja su pokazali izrazitu zavisnost od temperature i sadržaja tvrdih segmenata. Za uzorke sa sadržajem tvrdih segmenata iznad ~ 50 mas. %, opadanje modula nakon prolaska kroz temperaturu ostakljivanja PDMS segmenata bilo je znatno manje izraženo, što je bilo posledica morfoloških promena i smanjenja doprinosa završnih grupa PDMS segmenta faznom mešanju. Treći proces relaksacije iznad 50 °C potiče od slabljenja i raskidanja vodoničnih veza između urea grupa, što je u saglasnosti sa DSC rezultatima.

Zatezna čvrstoća ispitivanih uzoraka kretala se u opsegu od 17 do 42 MPa, dok su odgovarajuće vrednosti maksimalnog istežanja bile dosta niske i iznosile su 11 – 17 %. Sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u uzorcima, vrednost početnog modula elastičnosti se povećavala od 250 do 480 MPa. Može se zaključiti da su relativno velike vrednosti početnog modula elastičnosti i zatezne čvrstoće sintetisanih PUUS kopolimera bile posledica formiranja veoma jakih urea vodoničnih veza u ovim kopolimerima. Slaba elastomerna svojstva sintetisanih kopolimera su bila posledica relativno niskog sadržaja i male dužine mekog PDMS segmenta i mogla bi se poboljšati korišćenjem PDMS pretpolimera veće molarne mase.

TG analiza je pokazala da je termička stabilnost PUUS kopolimera zavisila od termičke stabilnosti uretanskih i urea veza u tvrdim segmentima, pri čemu se temperatura početka degradacije kretala u opsegu 213 – 242 °C. Na osnovu diferencijalne TG analize može se zaključiti da se termička degradacija sintetisanih poli(uretan-urea-siloksana) u atmosferi azota odvijala kao višestepeni proces. U prvom koraku, na temperaturi između 200 i 370 °C, odvijao se proces dekompozicije uretanskih i urea veza u tvrdim segmentima. Drugi korak, između 370 i 520 °C, predstavlja degradaciju mekih PDMS segmenata. U temperaturnom intervalu od 520 do 600 °C dolazi do degradacije aromatičnih ostataka diizocijanata, kao i degradacije makrocikličnih i cikličnih siloksanskih oligomera i kratkolančanih siloksana.

Stepen trodimenzionalne uređenosti, odnosno morfologija u masi sintetisanih kopolimera, proučavana je eksperimentima rasipanja X-zračenja na velikim (WAXS) i

malim uglovima (SAXS). Prisustvo dva amorfna haloa u WAXS difraktogramima PUUS kopolimera potvrdilo je postojanje fazno razdvojene morfologije na sobnoj temperaturi. Na mešanje različitih faza u određenom stepenu ukazuje pomeranje položaja maksimuma PDMS amornog haloa prema većim vrednostima 2θ ugla sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u kopolimerima.

Na osnovu SAXS eksperimenata može se zaključiti da su svi ispitivani PUUS uzorci posedovali, u određenom stepenu, fazno razdvojenu morfologiju, pri čemu se, usled povećanja veličine tvrdih domena, povećavalo i međudomensko rastojanje od 12,9 do 14,9 nm. Na osnovu vrednosti apsolutnog intenziteta difrakcionog pika može se zaključiti da se stepen mikrofazne separacije u seriji sintetisanih PUUS kopolimera povećavao sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata do približno 55 mas. %. Za uzorke kopolimera sa većim udelom tvrdih segmenata (PUUS-4 i PUUS-5) jasno je utvrđeno opadanje u relativnom stepenu razdvajanja različitih faza.

Na osnovu AFM rezultata može se zaključiti da PUUS kopolimeri pokazuju dvofaznu mikrostrukturu, pri čemu su tvrdi domeni organizovani u obliku sfernih ili globularnih superstrukture. 3D AFM slike velike rezolucije su jasno pokazale da su se morfologija i hrapavost površine menjali u zavisnosti od udela mekih PDMS segmenata u kopolimeru. Sa povećanjem sadržaja tvrdih segmenata u analiziranim uzorcima smanjivala se hrapavost njihove površine, pri čemu su se R_q vrednosti kretale od 31,8 do 39,8 nm. Sa povećanjem udela tvrdih segmenata povećavala se prosečna veličina tvrdih domena, dispergovanih u mekoj PDMS matrici, kao i dimenzije najzastupljenije frakcije. Prosečna veličina globula kretala se od 0,56 do 0,62 μm . Postojanje mikrofaznog razdvajanja tvrdih domena u PUUS kopolimerima i njihova globularna organizacija potvrđena je i SEM analizom površine i poprečnog preseka filmova kopolimera. Dimenzije globularnih superstrukture, određene na osnovu SEM analize, kretale su se između 0,47 i 0,60 μm .

Usled migracije siloksanskih segmenata na površinu sintetisanih PUUS kopolimera njena hidrofobnost se povećavala sa povećanjem masenog udela PDMS segmenata u kopolimeru. Vrednosti kontaktnog ugla PUUS filmova su se kretale u opsegu od 81,5 do 90,8°. Površina kopolimera sa sadržajem tvrdih segmenata do približno 55 mas. % bila je na granici između hidrofilne i hidrofobne, dok su kopolimeri sa većim sadržajem tvrdih segmenata imali slabo hidrofilnu površinu.

Otpornost na vodu, odnosno hidrofobnost PUUS uzoraka u masi, ispitana je eksperimentima apsorpcije vode. Ravnotežne vrednosti apsorpcije za sve PUUS uzorke nakon 48 h su se kretale između 1,7 i 8,4 % i pokazale su veliku zavisnost od sastava sintetisanih kopolimera. Bez obzira na relativno veliki udeo polarnih urea segmenata, zahvaljujući hidrofobnoj prirodi i maloj površinskoj energiji poli(dimetilsiloksana), sintetisani PUUS kopolimeri mogu se svrstati u hidrofobne materijale.

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da prisustvo relativno malog udela siloksanskih segmenata dovodi do značajne modifikacije ukupnih, a naročito površinskih svojstava PUUS kopolimera i čini ove materijale pogodnim za potencijalnu biomedicinsku namenu. Buduća istraživanja treba usmeriti na dalju optimizaciju strukture i metode dobijanja, kao i na sistematsko ispitivanje biokompatibilnosti dobijenih PUUS kopolimera.

6. LITERATURA

1. P. Król, *Linear Polyurethanes: Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications*, Leiden, Boston, 2008.
2. C. Prisacariu, *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*, Springer-Verlag, Wien, 2011.
3. C. I. Chiriac, Polyureas, *Encyc. Polym. Sci. and Engineering*, Vol. 13, John Wiley & Sons, New York, 1988, 212–243.
4. G. Holden, Elastomers, Thermoplastic, *Encycl. Polym. Sci. and Engineering*, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York, 1986, 416–430.
5. H. Schroeder, R. J. Cella, Polyesters, Elastomeric, *Encycl. Polym. Sci. and Engineering*, Vol. 12, John Wiley & Sons, New York, 1988, 75–117.
6. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York, 2006.
7. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 223–240.
8. N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, *Thermoplastic elastomers: A comprehensive review*, Carl Hansser Verslag, New York, 1987.
9. R. J. Cella, *J. Polym. Sci. Symp.* **42** (1973) 727–740.
10. M. Castonguay, J. T. Koberstein, Z. Zhang, G. Laroche, *Synthesis, Physicochemical and Surface Characteristic of Polyurethanes, Biomedical Application of Polyurethanes*, Lands Bioscience, Georgetown, Texas USA, 2001, 1–22.
11. Z. S. Petrovic, J. Ferguson, *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 695–836.
12. R. W. Seymour, S. L. Cooper, *Macromolecules* **6** (1973) 48–53.
13. O. Bayer, German Patent DRP 728981, 1937.
14. O. Bayer, *Angew. Chem. A* **B** (1947) 257–272.
15. J. H. Saundres, K. C. Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology, Part I: Chemistry*, Interscience Pub, New York, 1964.
16. C. S. Schollenberg, US Patent 28712118, 1955.
17. M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*, Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2005

18. T. Thomson, *Polyurethanes as specialty chemicals: principles and applications*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., 2005.
19. Z. S. Petrović, Polyurethanes, in *Handbook of Polymer Synthesis, 2nd Edition*, Marcel Dekker, New York, 2005.
20. A. A. Caraculacu, S. Coseri, *Prog. Polym. Sci.* **26** (2001) 799–851.
21. N. V. Kozak, Y. N. Nizel'skii, *Theor. Exp. Chem.* **24** (1988) 148–153.
22. K. Ashida, *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2007.
23. J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, *J. Appl. Polym. Sci.* **4** (1960) 207–211.
24. R. V. Honeychuck, T. Ho, K. J. Wynne, R. A. Nissan, *Chem. Mater.* **5** (1993) 1299–1306.
25. K. C. Frisch, *Rubber Chem. Tech.* **45** (1972) 1442–1466.
26. W. Marconi, A. Martinelli, A. Piozzi, *Eur. Polym. J.* **31** (1995) 131–134.
27. D. Macocinschi, D. Filip, S. Vlad, *Natural-Based Polyurethane Biomaterials for Medical Applications, Biomaterials Applications for Nanomedicine*, ISBN: 978-953-307-661-4, InTech, 2011, <http://www.intechopen.com/books/biomaterials-applications-for-nanomedicine/natural-based-polyurethane-biomaterials-for-medical-applications>.
28. S. I. Lee, Y. S. Lee, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, S. B. Ko, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21** (2000) 1145–1148.
29. S. Y. Moon, Y. D. Park, C. J. Kim, C. H. Won, Y. S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **24** (2003) 1361–1364.
30. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser Verlag, Munich, 1985.
31. O. Bayer, E. Muller, S. Peterser, H. Dieperbrink, E. Windemuth, *Angew. Chem.* **62** (1950) 57–66.
32. A. A. Caraculacu, G. Caraculacu, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **22** (1995) 631–652.
33. C. P. Buckley, C. Prisacariu, A. Caraculacu, *Polymer* **48** (2007) 1388–1396.
34. Ž. Čeković, *Principi organske sinteze*, Naučna knjiga, Beograd, 1992.
35. H. Ulrich, *Chemistry and technology of isocyanates*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1996.

36. T. E. Waldman, W. D. McGhee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 957–958.
37. D. A. Wicks, Z. W. Wicks Jr, *Prog. Org. Coat.* **41** (2001) 1–83.
38. H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 1021–1024.
39. P. Knaub, Y. Camberlin, *J. Appl. Polym. Sci.* **32** (1986) 5627–5645.
40. Z. S. Petrović, Z. Zavargo, J. H. Flynn, W. J. MacKnight, *J. Appl. Polym. Sci.* **51** (1994) 1087–1095.
41. R. S. Waletzko, L. T. J. Korley, B. D. Pate, E. L. Thomas, P. T. Hammond, *Macromolecules* **42** (2009) 2041–2053.
42. C. Hepburn, *Polyurethane elastomers*, Applied Science, London, 1982.
43. J. Kloss, M. Munaro, G. P. De Souza, J. V. Gulmine, S. H. Wang, S. Zawadzki, L. Akcelrud, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **40** (2002) 4117–4130.
44. L. Rueda-Larraz, B. Fernandez d’Arlas, A. Tercjak, A. Ribes, I. Mondragon, A. Eceiza, *Eur. Polym. J.* **45** (2009) 2096–2109.
45. K. C. Frisch, J. A. Dieter, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **4** (1975) 1–21.
46. H. Xue-Hai, M. R. Nagarajan, T. G. Grasel, P. E. Gibson, S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **23** (1985) 2319–2338.
47. S. S. Sarva, A. J. Hsieh, *Polymer* **50** (2009) 3007–3015.
48. J. P. Sheth, A. Aneja, G. L. Wilkes, E. Yilgor, G. E. Atilla, I. Yilgor, F. L. Beyer, *Polymer* **45** (2004) 6919–6932.
49. G. Woods, *The ICI Polyurethane Book*, 2nd edn., JohnWiley & Sons, 1990.
50. E. Yilgor, G. E. Atilla, A. Ekin, P. Kurt, I. Yilgor, *Polymer* **44** (2003) 7787–7793.
51. I. Yilgor, T. Eynur, E. Yilgor, G. L. Wilkes, *Polymer* **50** (2009) 4432–4437.
52. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1969.
53. R. W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience, New York, 1967.
54. L. H. Peebles Jr, *Macromolecules* **7** (1974) 872–882.
55. L. H. Peebles Jr, *Macromolecules* **9** (1976) 58–61.
56. F. Lopez-Serrano, J. M. Castro, C. W. Macosko, M. Tirrell, *Polymer* **21** (1980) 263–273.

57. A. Kaji, M. Murano, *Polym. J.* **22** (1990) 1065–1075.
58. N. Luo, D. N. Wang, S. H. Ying, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **34** (1996) 2157–2161.
59. A. M. Ilarduya, E. Carvalho, A. Alla, S. Muñoz-Guerra S, *Macromolecules* **43** (2010) 3990–3993.
60. P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.* **49** (1970) 7–29.
61. P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3515–3520.
62. R. H. Lacombe, I. C. Sanchez, *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 2568–2580.
63. D. B. Klinedinst, *Structure–property relationships of: 1) Novel polyurethane and polyurea segmented copolymers and 2) The influence of selected solution casting variables on the solid state structure of synthetic polypeptide films based on glutamate chemistry*, PhD dissertation, VPI & SU, Blacksburg, 2011.
64. Y. Camberlin, J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **22**(1984) 1835–1844.
65. Z. Ophir, G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **18** (1980) 1469–1480.
66. V. A. Vilensky, Y. S. Lipatov, *Polymer* **35** (1994) 3069–3074.
67. C. M. Hansen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **8** (1969) 2–11.
68. M. Belmares, M. Blanco, W. A. Goddard III, R. B. Ross, G. Caldwell, S. H. Chou, J. Pham, P. M. Olofson, C. Thomas, *J. Comput. Chem.* **25** (2004) 1814–1826.
69. L. L. Harrell Jr., *Macromolecules* **2** (1969) 607–612.
70. S. L. Samuels, G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **43** (1973) 149–178.
71. J. Blackwell, R. J. Quay, M. R. Nagarajan, L. Born, H. Hespe, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **22** (1984) 1247–1259.
72. E. Yilgör, I. Yilgör, *Polymer* **42** (2001) 7953–7959.
73. E. A. Grulke, *Polymer Handbook, 4th ed.* Wiley-Interscience, New York, NY, 1999, str. 701.
74. E. Yilgor, E. Burgaz, E. Yurtsever, I. Yilgor, *Polymer* **41** (2000) 849–857.
75. S. Zhang, Z. Ren, S. He, Y. Zhu, C. Zhu, *Spectrochim. Acta Part A* **66** (2007) 188–193.
76. L.-S. Teo, C.-Y. Chen, J.-F. Kuo, *Macromolecules* **30** (1997) 1793–1799.

77. J. T. Garrett, R. Xu, J. Cho, J. Runt, *Polymer* **44** (2003) 2711–2719.
78. C. B. Wang, S. L. Cooper, *Macromolecules* **16** (1983) 775–786.
79. R. W. Seymour, G. M. Estes, S. L. Cooper, *Macromolecules* **3** (1970) 579–583.
80. L. Ning, W. D. Ning, Y. S. Kang, *Polymer* **37** (1996) 3577–3583.
81. J. Mattia, P. Painter, *Macromolecules* **40** (2007) 1546–1554.
82. I. Yilgor, E. Yilgor, I. G. Guler, T. C. Ward, G. L. Wilkes, *Polymer* **47** (2006) 4105–4114.
83. I. Yilgor, E. Yilgor, S. Das, G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **47** (2009) 471–483.
84. J. T. Koberstein, L. M. Leung, *Macromolecules* **25** (1992) 6205–6213.
85. W. P. Yang, C. W. Macosko, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **25** (1989) 23–44.
86. J. T. Koberstein, I. Gancarz, T. C. Clarke, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **24** (1986) 2487–2498.
87. X. Lu, M. Hou, X. Gao, S. Chen, *Polymer* **35** (1994) 2510–2515.
88. X. Lu, Y. Wang, X. Wu, *Polymer* **35** (1994) 2315–2320.
89. Y. Nakano, A. Nakashima, H. Hanahata, K. Okajima, *Polymer* **38** (1997) 817–825.
90. M. A. Voda, D. E. Demco, A. Voda, T. Schaubert, M. Adler, T. Dabisch, A. Adams, M. Baias, B. Blümich, *Macromolecules* **39** (2006) 4802–4810.
91. I. W. Hamley, J. L. Stanford, A. N. Wilkinson, M. J. Elwell, A. J. Ryan, *Polymer* **41** (2000) 2569–2576.
92. J. A. Koutsky, N. V. Hien, S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **8** (1970) 353–359.
93. S. Jovanović, K. Jeremić, *Karakterisanje polimera*, TMF, Beograd, 2007.
94. M. J. O'Sickey, B. D. Lawrey, G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.* **84** (2002) 229–243.
95. J. T. Garrett, C. A. Siedlecki, J. Runt, *Macromolecules* **34** (2001) 7066–7070.
96. J. T. Garrett, J. Runt, J. S. Lin, *Macromolecules* **33** (2000) 6353–6359.
97. B. D. Kaushiva, G. L. Wilkes, *Polymer* **41** (2000) 6981–6986.
98. J. P. Sheth, S. Unal, E. Yilgor, I. Yilgor, F. L. Beyer, T. E. Long, G. L. Wilkes, *Polymer* **46** (2005) 10180–10190.

99. J. P. Sheth, G. L. Wilkes, A. R. Fornof, T. E. Long, I. Yilgor, *Macromolecules* **38** (2005) 5681–5685.
100. S. Das, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Inci, O. Tezgel, F. L. Beyer, G. L. Wilkes, *Polymer* **48** (2007) 290–301.
101. L. T. J. Korley, B. D. Pate, E. L. Thomas, P. T. Hammond, *Polymer* **47** (2006) 3073–3082.
102. D. Tyagi, J. E. McGrath, G. L. Wilkes, *Polym. Eng. Sci.* **26** (1986) 1371–1398.
103. G. L. Wilkes, S. Abouzahr, *Macromolecules* **14** (1981) 456–458.
104. <http://www.physics.queensu.ca/~saxs/SAXSoverview.html>
105. J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **21** (1983) 2181–2200.
106. P. R. Laity, J. E. Taylor, S. S. Wong, P. Khunkamchoo, K. Norris, M. Cable, G. T. Andrews, A. F. Johnson, R. E. Cameron, *Polymer* **45** (2004), 7273–7291.
107. R. Bonart, L. Morbitzer, E. H. Müller, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B9** (1974) 447–461.
108. R. Bonart, E. H. Müller, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B10** (1974) 177–189.
109. J. T. Koberstein, R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **21** (1983) 1439–1472.
110. L. M. Leung, J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **23** (1985) 1883–1913.
111. A. J. Ryan, C. W. Macosko, W. Bras, *Macromolecules* **25** (1992) 6277–6283.
112. Y. Camberlin, J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **21** (1983) 415–423.
113. J. T. Koberstein, A. F. Galambos, L. M. Leung, *Macromolecules* **25** (1992) 6195–6204.
114. L. M. Leung, J. T. Koberstein, *Macromolecules* **19** (1986) 706–713.
115. J. T. Koberstein, T. P. Russell, *Macromolecules* **19** (1986) 714–720.
116. A. Saiani, W. A. Daunch, H. Verbeke, J.-W. Leenslag, H. S. Higgins, *Macromolecules* **34** (2001) 9059–9068.
117. S. Velankar, S. L. Cooper, *Macromolecules* **31** (1998) 9181–9192.
118. S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.* **10** (1966) 1837–1844.
119. B. Hartmann, J. V. Duffy, G. F. Lee, E. Balizer, *Journal J. Appl. Polym. Sci.* **35** (1988) 1829–1852.

120. E. M. Christenson, J. M. Anderson, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer* **46** (2005) 11744–11754.
121. A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera, I. Mondragon, *Polym. Eng. Sci.* **48** (2008) 297–306.
122. K. Bagdi, K. Molnár, B. Pukánszky Jr., B. Pukánszky, *J. Therm. Anal. Calorim.* **98** (2009) 825–832.
123. B. Pukánszky Jr., K. Bagdi, Z. Tóvölgyi, J. Varga, L. Botz, S. Hudak, T. Dóczy, B. Pukánszky, *Eur. Polym. J.* **44** (2008), 2431–2438.
124. D. J. Martin, G. F. Meijjs, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy, G. M. Renwick, *J. Appl. Polym. Sci.* **64** (1997) 803–817.
125. D. M. Crawford, R. G. Bass, T. W. Haas, *Thermochim. Acta* **323** (1998) 53–63.
126. M. A. Hood, B. Wang, J. M. Sands, J. J. L. Scala, F. L. Beyer, C. Y. Li, *Polymer* **51** (2010) 2191–2198.
127. P. J. Yoon, C. D. Han, *Macromolecules* **33** (2000) 2171–2183.
128. D. Nichetti, N. Grizzuti, *Polym. Eng. Sci.* **44** (2004) 1514–1521.
129. Z. S. Petrović, J. Budinski-Simendić, *Rubber Chem. Technol.* **58** (1985) 701–712.
130. M. Barikani, C. Hepburn, *Cell. Polym.* **6** (1987) 41–54.
131. J. P. Sheth, D. B. Klinedinst, G. L. Wilkes, I. Yilgor, E. Yilgor, *Polymer* **46** (2005) 7317–7322.
132. S. Das, I. Yilgor, E. Yilgor, G. L. Wilkes, *Polymer* **49** (2008) 174–179.
133. C. Prisacariu, R. H. Olley, A. A. Caraculacu, D. C. Bassett, C. Martin, *Polymer* **44** (2003) 5407–5421.
134. J. Blackwell, M. R. Nagarajan, T. B. Hoitink, *Polymer* **23** (1982) 950–956.
135. M. V. Pandya, D. D. Deshpande, D. G. Hundiwale, *J. Appl. Polym. Sci.* **35** (1988) 1803–1815.
136. J. Y. Bae, D. J. Chung, J. H. An, D. H. Shin, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 2523–2527.
137. C.-S. Wang, D. J. Kenney, *J. Elastom. Plast.* **27** (1995) 182–199.
138. W. Li, A. J. Ryan, *Macromolecules* **35** (2002) 6306–6312.
139. P. R. Dvornic, R. W. Lenz, *High Temperature Siloxane Elastomers*, Hüthing & Wepf, Heidelberg and New York, 1990.

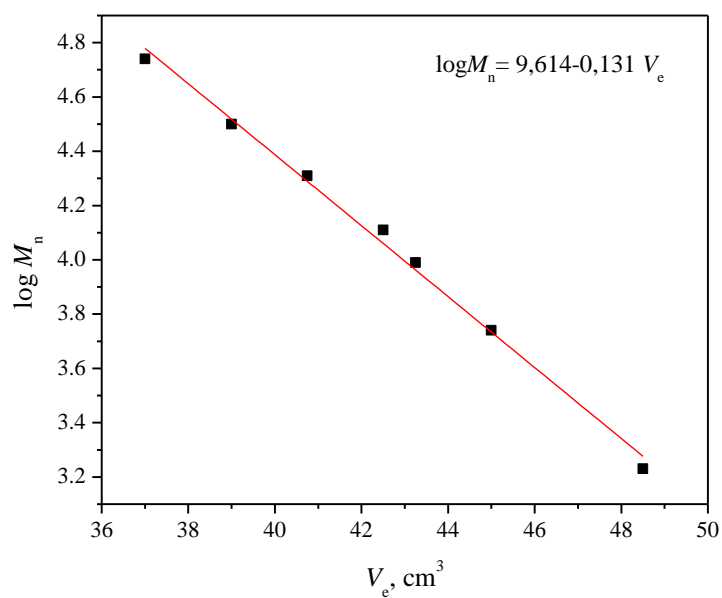
140. W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr., 1968.
141. I. Yilgor, J. McGrath, *Adv. Polym. Sci.* **86** (1988) 1–86.
142. D. A. Schiraldi, *Polym. Prep.* **42** (2001) 221–222.
143. G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
144. A. Noshay, M. Matzner, *Angew. Makromol. Chem.* **37** (1974) 215–218.
145. I. Yilgor, E. Yilgor, *Polym. Bull.* **40** (1998) 525–532.
146. J. P. Sheth, E. Yilgor, B. Erenturk, H. Ozhalici, I. Yilgor, G. L. Wilkes, *Polymer* **46** (2005) 8185–8193.
147. F. Lim, C. Z. Yang, S. L. Cooper, *Biomaterials* **15** (1994) 408–416.
148. T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, *Polymer* **51** (2010) 4375–4382.
149. M. V. Pergal, V. V. Antić, M. N. Govedarica, D. Gođevac, S. Ostojić, J. Djonlagić, *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 2715–2730.
150. R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, *Macromolecules* **40** (2007) 5441–5449.
151. R. Adhikari, P. A. Gunatillake, M. Bown, *J. Appl. Polym. Sci.* **90** (2003) 1565–1573.
152. R. W. Hergenrother, X. H. Yu, S. L. Cooper, *Biomaterials* **15** (1994) 635–640.
153. H. B. Park, C. K. Kim, Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.* **204** (2002) 257–269.
154. P. A. Gunatillake, G. F. Meijjs, S. J. McCarthy, R. Adhikari, *J. Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 2026–2040.
155. Y. H. Lee, E. J. Kim, H. D. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **120** (2011) 212–219.
156. K. Stokes, R. McVenes, J. M. Anderson, *J. Biomater. Appl.* **9** (1995) 321–354.
157. C. Liu, C. P. Hu, *Polym. Degrad. Stab.* **94** (2009) 259–266.
158. M. V. Pergal, V. V. Antić, S. Ostojić, M. Marinović-Cincović, J. Djonlagić, *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 1703–1723.
159. E. Yildirim, M. Yurtsever, E. Yurtsever, I. Yilgor, E. Yilgor, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **22** (2012) 604–616.
160. S. K. Liao, S. C. Jang, M. F. Lin, *J. Polym. Res.* **12** (2005) 103–112.
161. T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, *Polymer* **50** (2009) 2320–2327.
162. F. S. Chuang, W. C. Tsen, Y. C. Shu, *Polym. Degrad. Stab.* **84** (2004) 69–77.

163. F. S. Chuang, H. Y. Tsi, J. D. Chow, W. C. Tsen, Y. C. Shu, S. C. Jang, *Polym. Degrad. Stab.* **93** (2008) 1753–1761.
164. J. T. Yeh, Y. C. Shu, *J. Appl. Polym. Sci.* **115** (2010) 2616–2628.
165. A. Stanciu, V. Bulacovschi, V. Condratov, C. Fadei, A. Stoleriu, S. Balint, *Polym. Degrad. Stab.* **64** (1999) 259–265.
166. Y. M. Song, W. C. Chen, K. H. Liu, Z. H. Tseng, *J. Appl. Polym. Sci.* **62** (1996) 827–834.
167. J. Zong, Q. Zhang, H. Sun, Y. Yu, S. Wang, Y. Liu, *Polym. Bull.* **65** (2010) 477–493.
168. L. F. Wang, Q. Ji, T. E. Glass, T. C. Ward, J. E. McGrath, M. Muggli, G. Burns, U. Sorathia, *Polymer* **41** (2000) 5083–5093.
169. M. C.-C. Ma, H.-C. Kuan, J.-C. Hsieh, *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 3933–3944.
170. J. A. Gardella Jr., C. M. Mahoney, *Appl. Surf. Sci.* **231–232** (2004) 283–288.
171. A. Marand, J. Dahlin, D. Karlsson, G. Skarping, M. Dalene, *J. Environ. Monit.* **6** (2004) 606–614.
172. S. Mallakpour, H. Raheno, *J. Appl. Polym. Sci.* **89** (2003) 2692–2700.
173. U. P. Ojha, C. Ramesh, A. Kumar, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **43** (2005) 5823–5830.
174. S. M. Ataei, N. B. Laleh, *Polym. Adv. Technol.* **19** (2008) 291–298.
175. S. M. Ataei, N. B. Laleh, A. Rabei, S. Saidi, *High Perform. Polym.* **19** (2007) 283–295.
176. J. L. M. Abboud, R. Notari, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 645–718.
177. J. L. Speier, M. P. David, B. A. Eynon, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1637–1640.
178. J. T. Garrett, J. S. Lin, J. Runt, *Macromolecules* **35** (2002) 161–168.
179. E. Yilgor, I. Yilgor, E. Yurtsever, *Polymer* **43** (2002) 6551–6559.
180. E. Yilgor, E. Yurtsever, I. Yilgor, *Polymer* **43** (2002) 6561–6568.
181. T. Hentschel, H. Münstedt, *Polymer* **42** (2001) 3195–3203.
182. M. Balaban, V. Antić, M. Pergal, I. Francolini, A. Martinelli, J. Djonlagić, *J. Serb. Chem. Soc.* **77** (2012) 1457–1481.
183. M. Balaban, V. Antić, M. Pergal, D. Godjevac, I. Francolini, A. Martinelli, J. Rogan, J. Djonlagić, *Polym. Bull.* **70** (2013) 2493–2518.
184. Y. Xu, Z. Petrovic, S. Das, G. L. Wilkes, *Polymer* **49** (2008) 4248–4258.

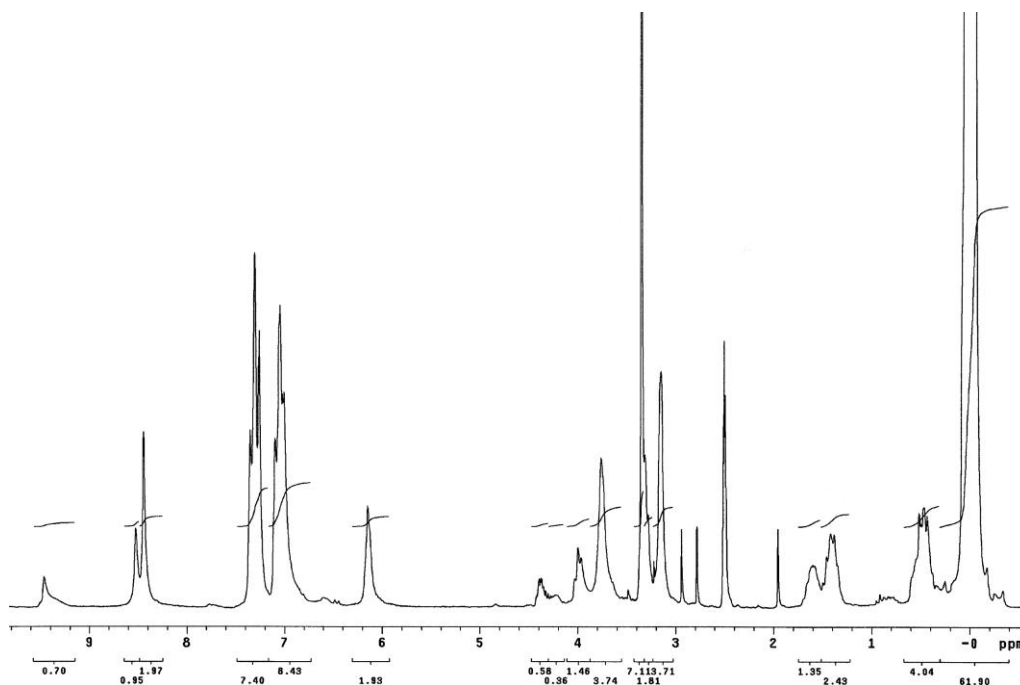
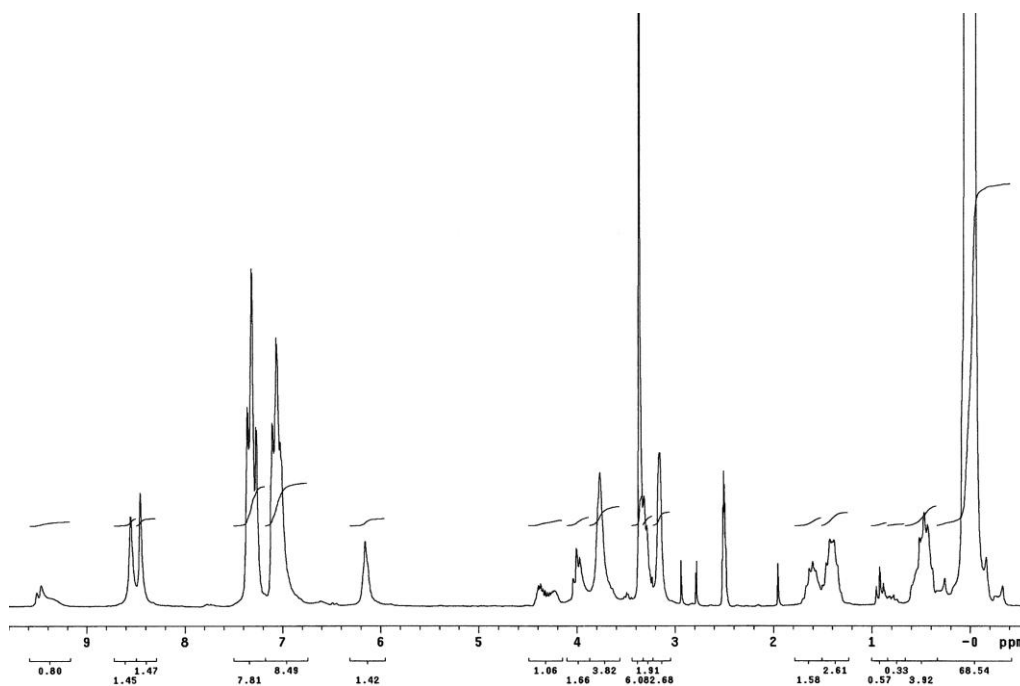
185. H. Li, B. D. Freeman, O. M. Ekiner, *J. Membr. Sci.* **369** (2011) 49–58.
186. C. S. P. Sung, C. B. Hu, C. S. Wu, *Macromolecules* **13** (1980) 111–116.
187. Y. T. Shieh, W. C. Chen, K. H. Liu, Y. K. Twu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **37** (1999) 4126–4134.
188. L. Born, H. Hespe, *Coll. Polym. Sci.* **263** (1985) 335–341.
189. S. Abouzahr, G. L. Wilkes, Z. Ophir, *Polymer* **23** (1982) 1077–1086.
190. M. A. Childs, D. D. Matlock, J. R. Dorgan, T. R. Ohno, *Biomacromolecules* **2** (2001) 526–537.
191. V. V. Antic, M. V. Pergal, M. N. Govedarica, M. P. Antic, J. Djonlagic, *Polym. Int.* **59** (2010) 796–807.

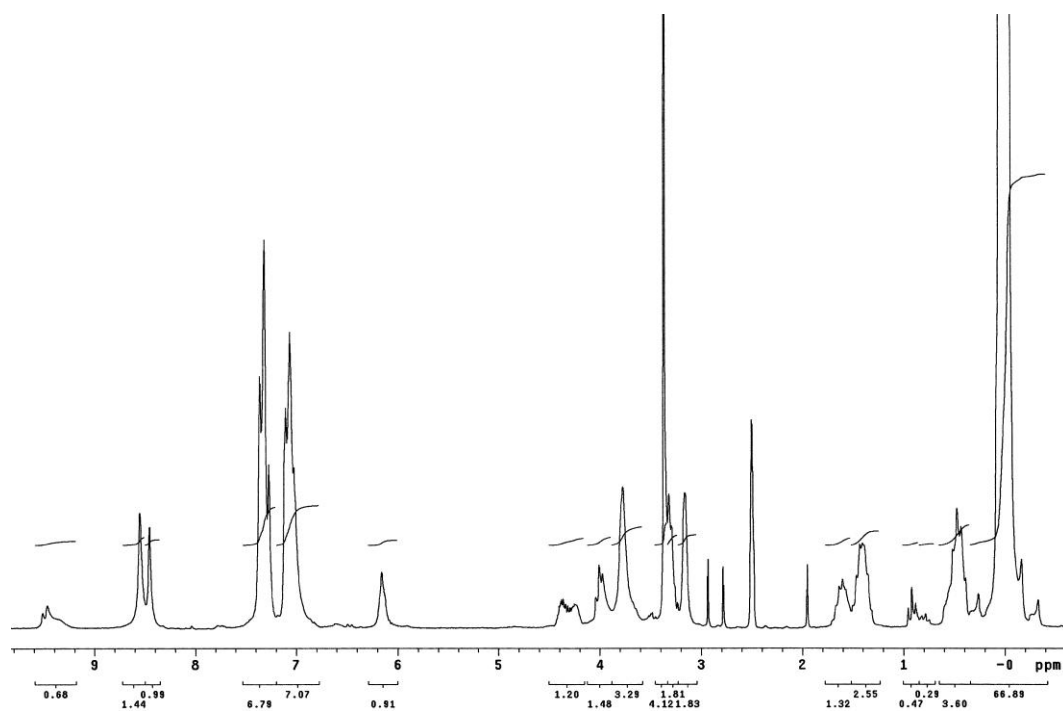
7. PRILOZI

Prilog I. Kalibraciona kriva za GPC analizu

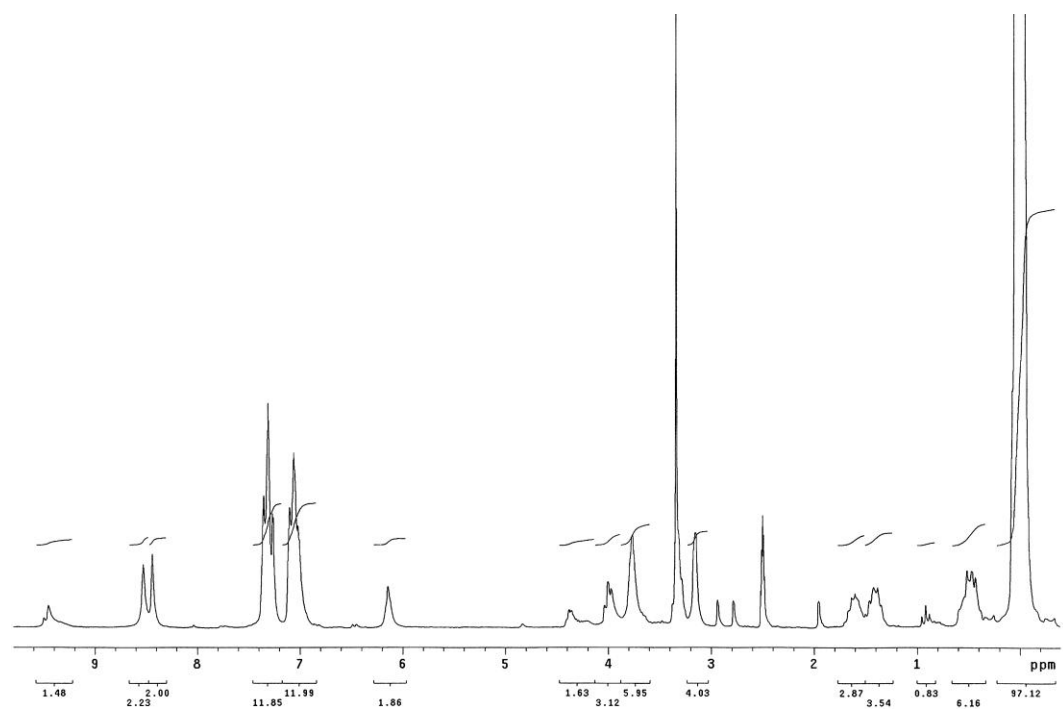


Slika 7.1. Konstrukcija kalibracione krive sa poli(stirenskim) standardima za GPC analizu PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata.

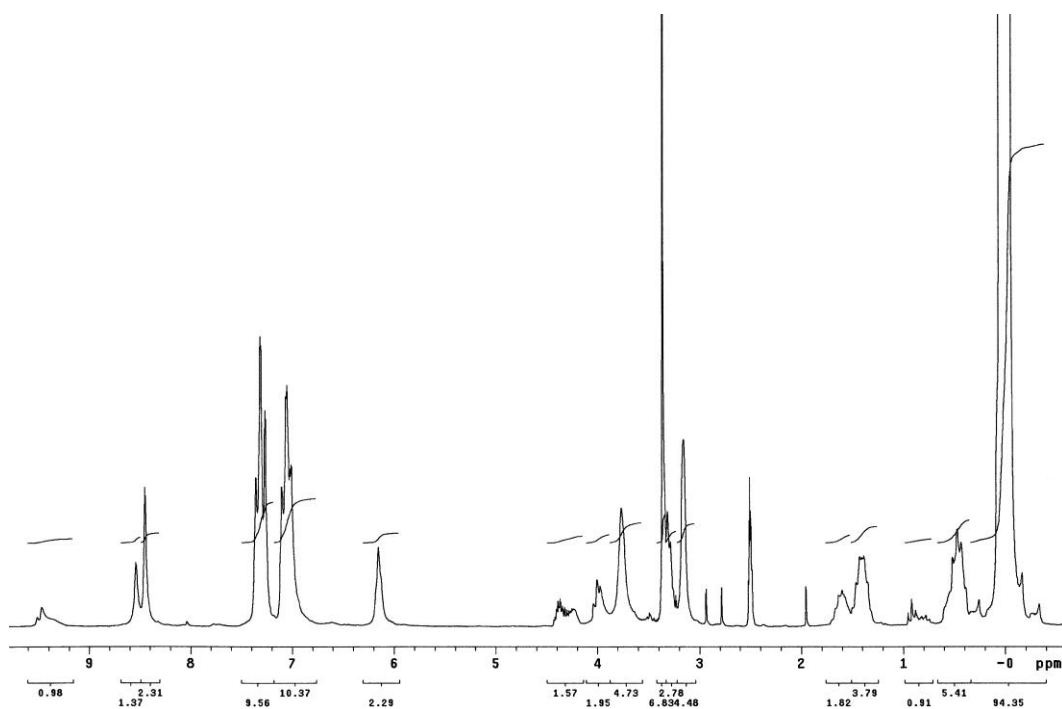
Prilog II. NMR spektri PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima**Slika 7.2.** ^1H NMR spektar uzorka DMac-0,1-7,5-1.**Slika 7.3.** ^1H NMR spektar uzorka DMac-0,1-10-1.



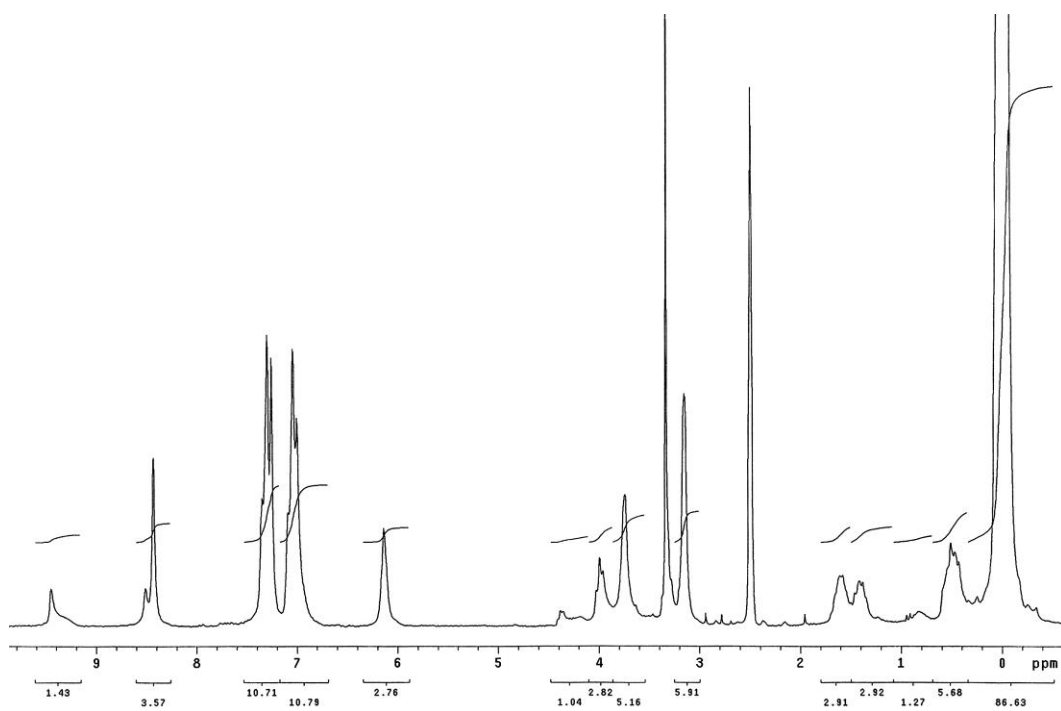
Slika 7.4. ^1H NMR spektar uzorka DMac-0,05-10-1.



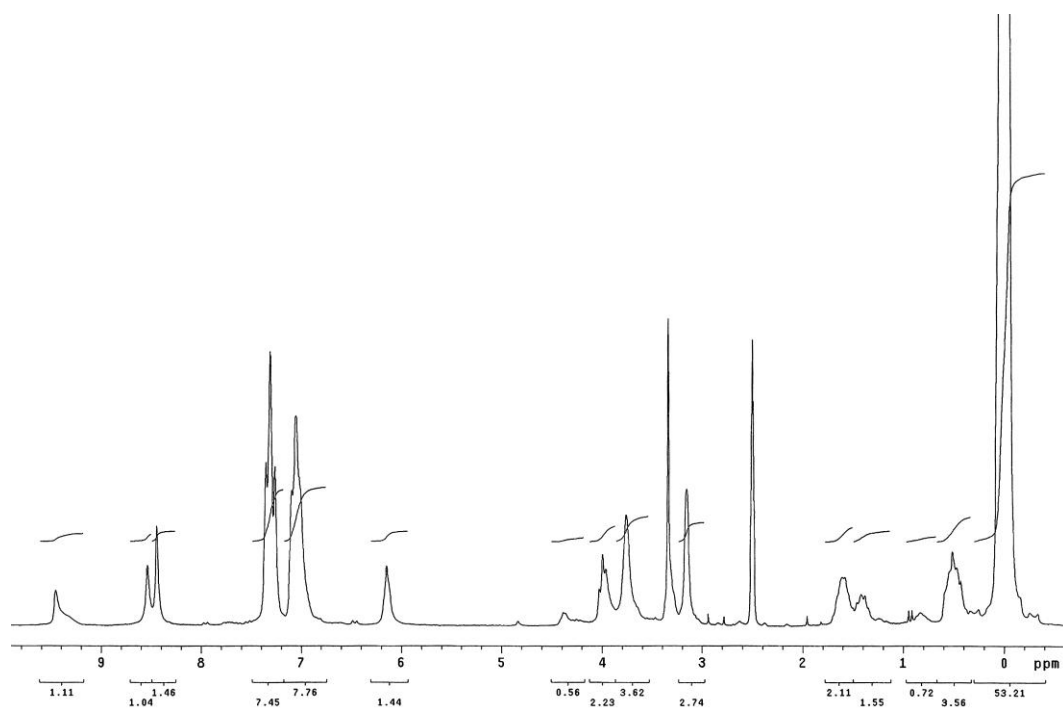
Slika 7.5. ^1H NMR spektar uzorka DMac-0,1-15-1.



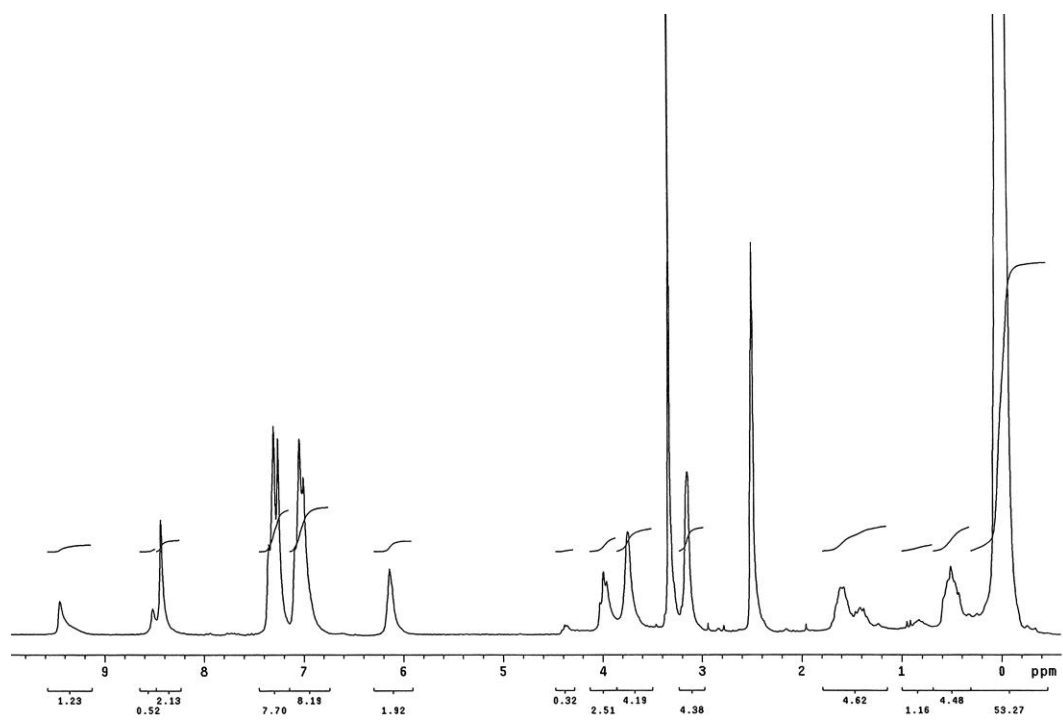
Slika 7.6. ^1H NMR spektar uzorka DMac-0,05-15-1.



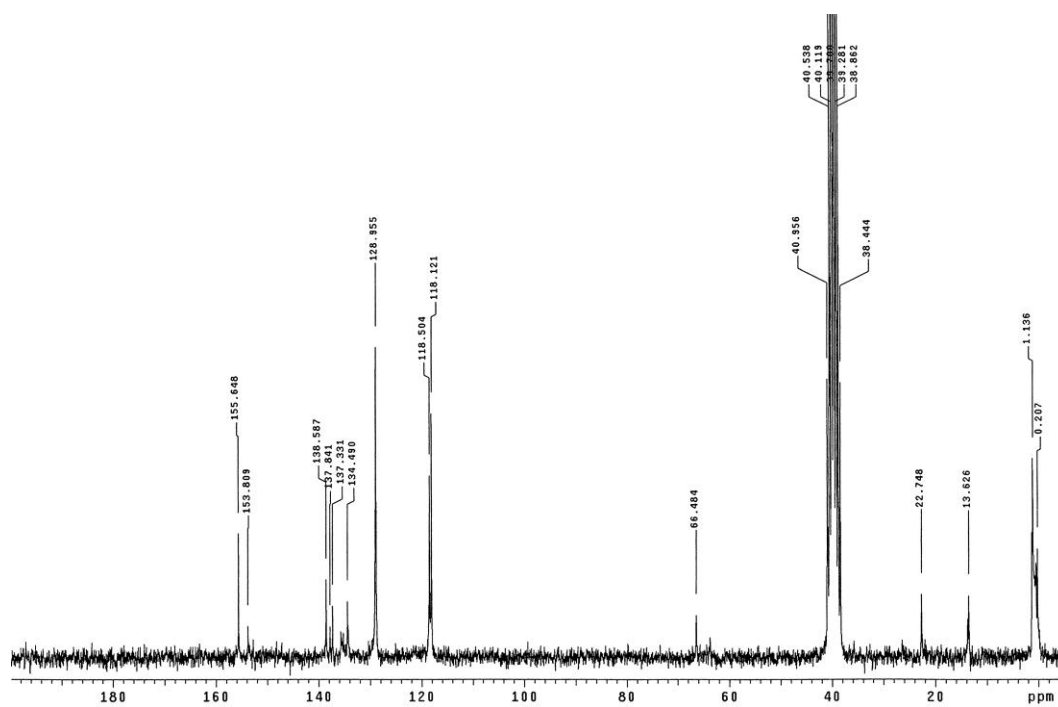
Slika 7.7. ^1H NMR spektar uzorka DMac-0,05-15-3.



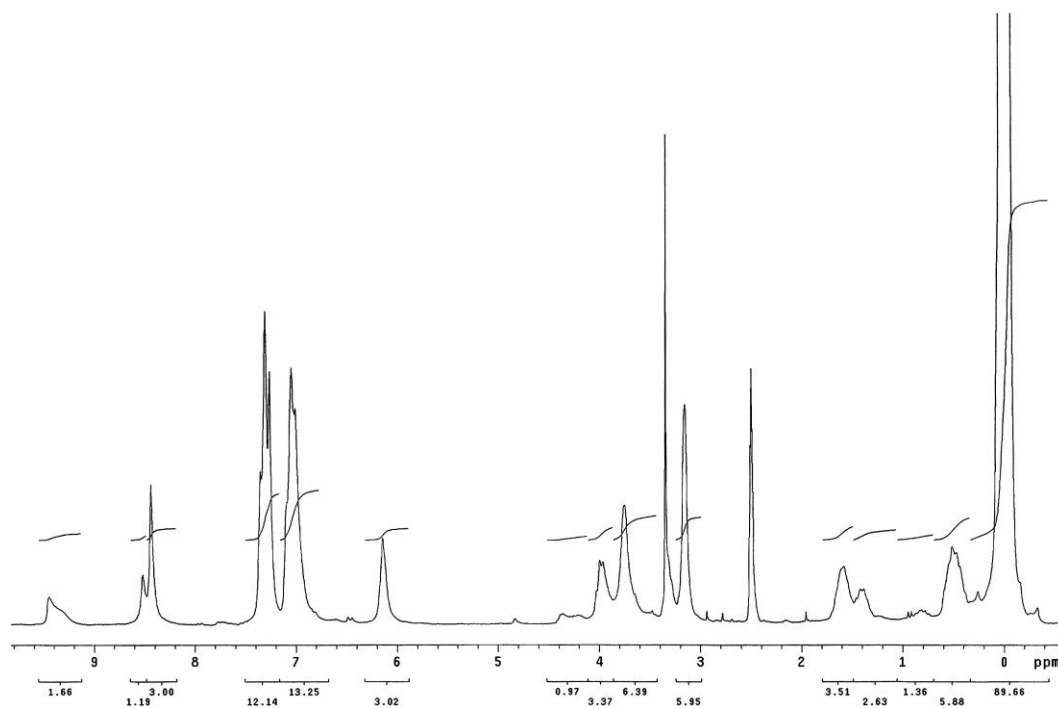
Slika 7.8. ^1H NMR spektar uzorka DMac-0-15-1.



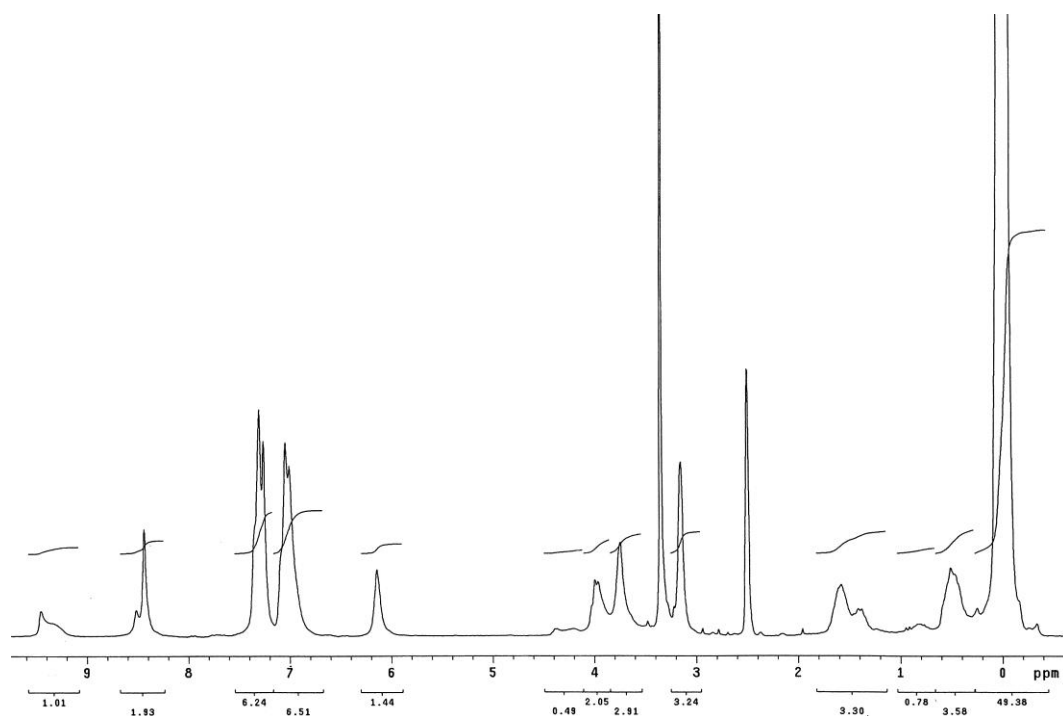
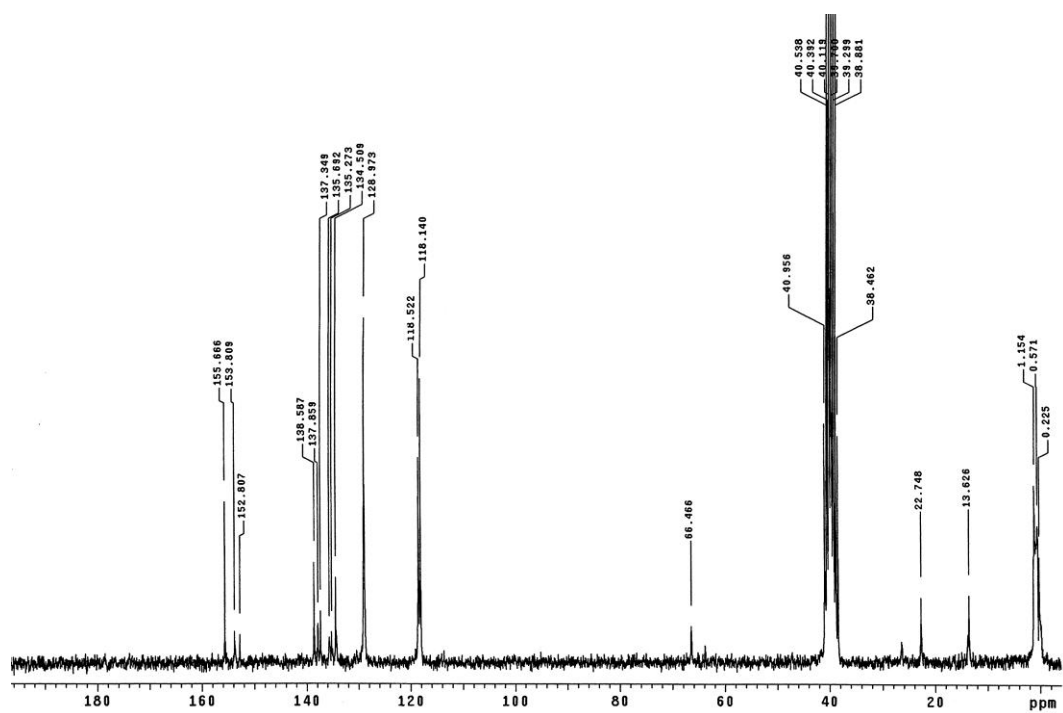
Slika 7.9. ^1H NMR spektar uzorka DMac-0-15-3.

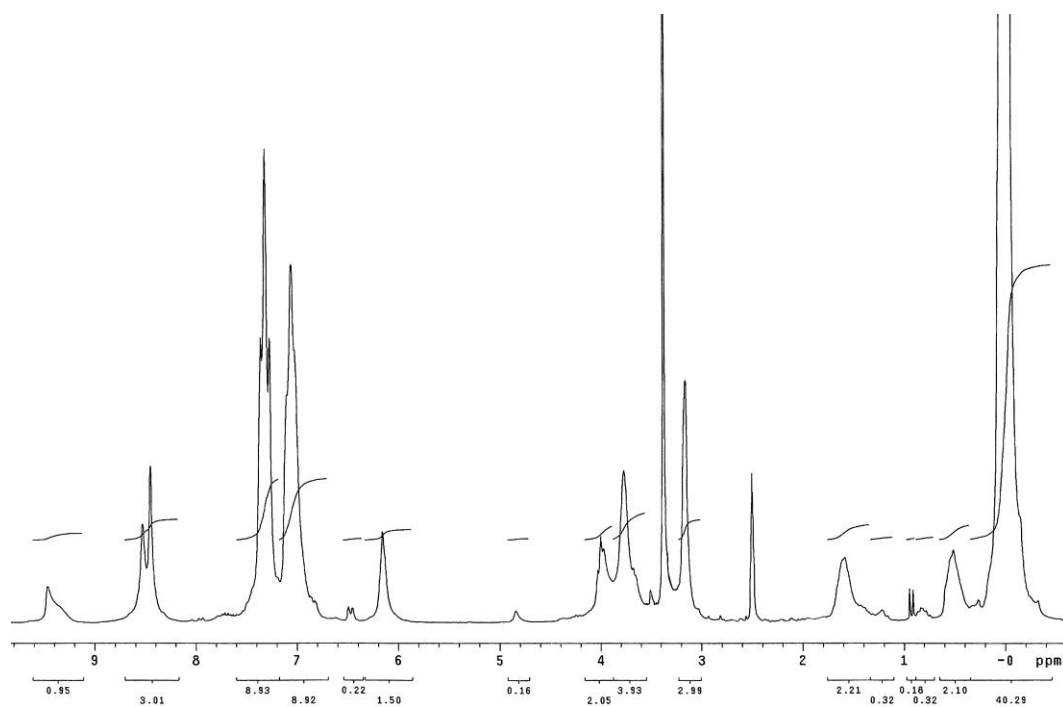
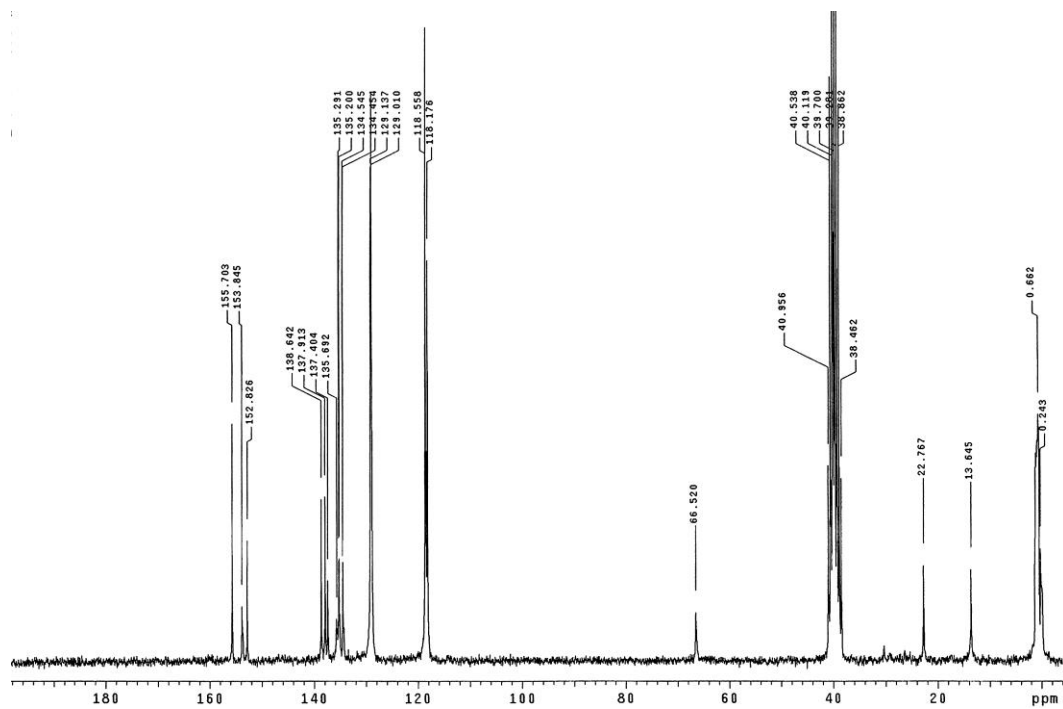


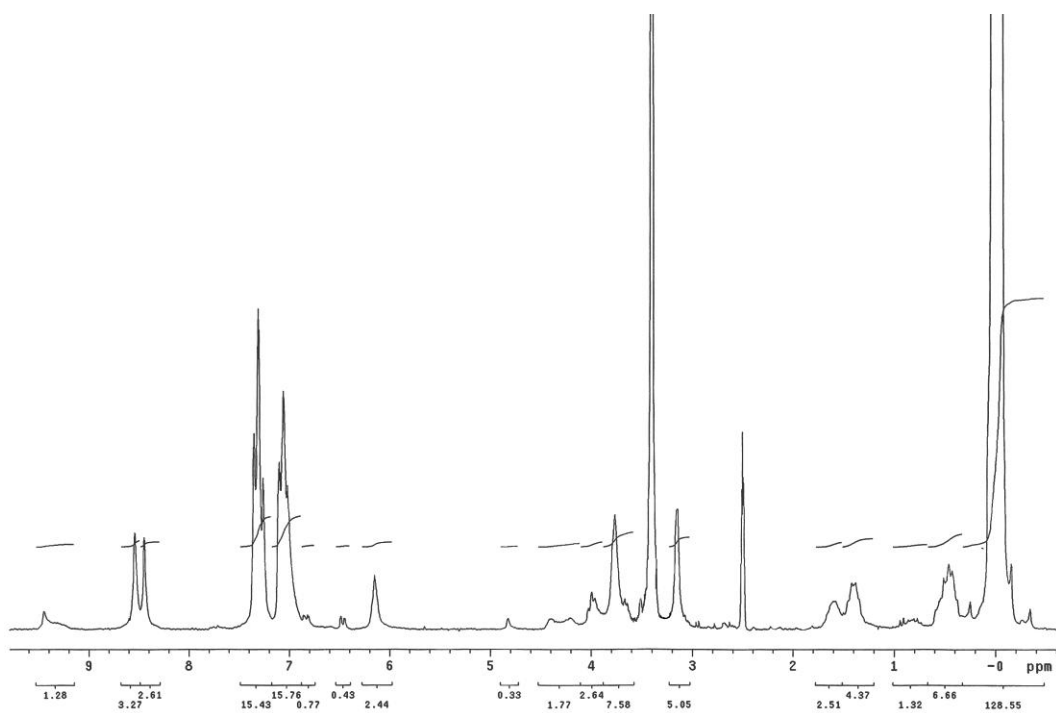
Slika 7.10. ^{13}C NMR spektar uzorka DMac-0-15-3.



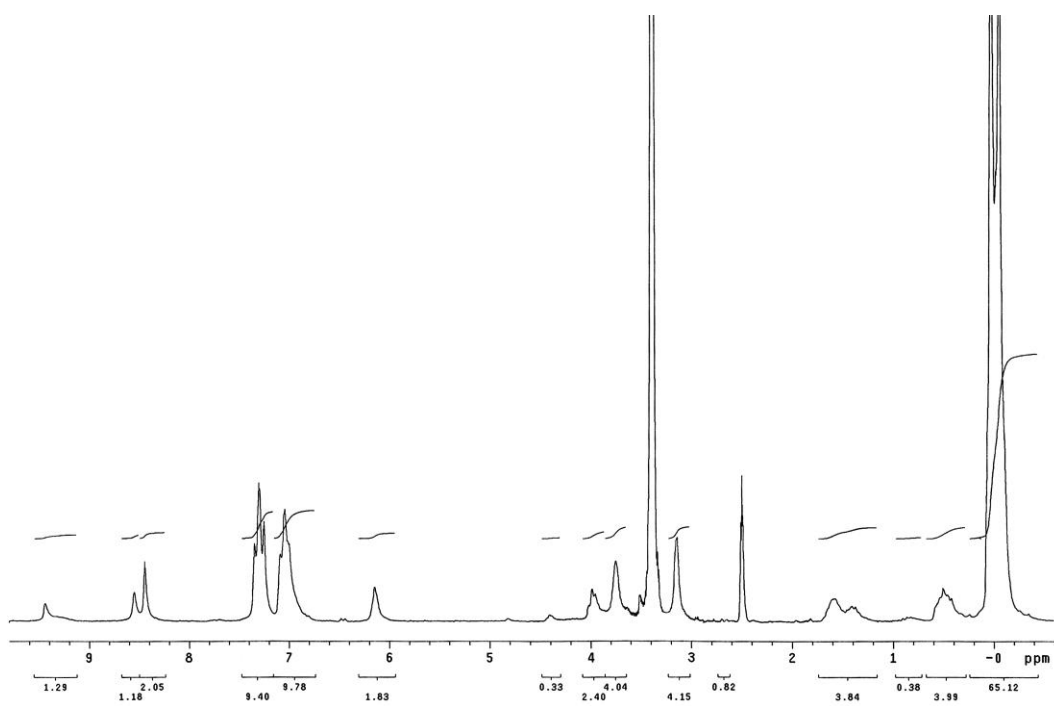
Slika 7.11. ^1H NMR spektar uzorka DMac-0,05-15A-1.

Slika 7.12. ^1H NMR spektar uzorka DMAc-0,05-15A-3.Slika 7.13. ^{13}C NMR spektar uzorka DMAc-0,05-15A-3.

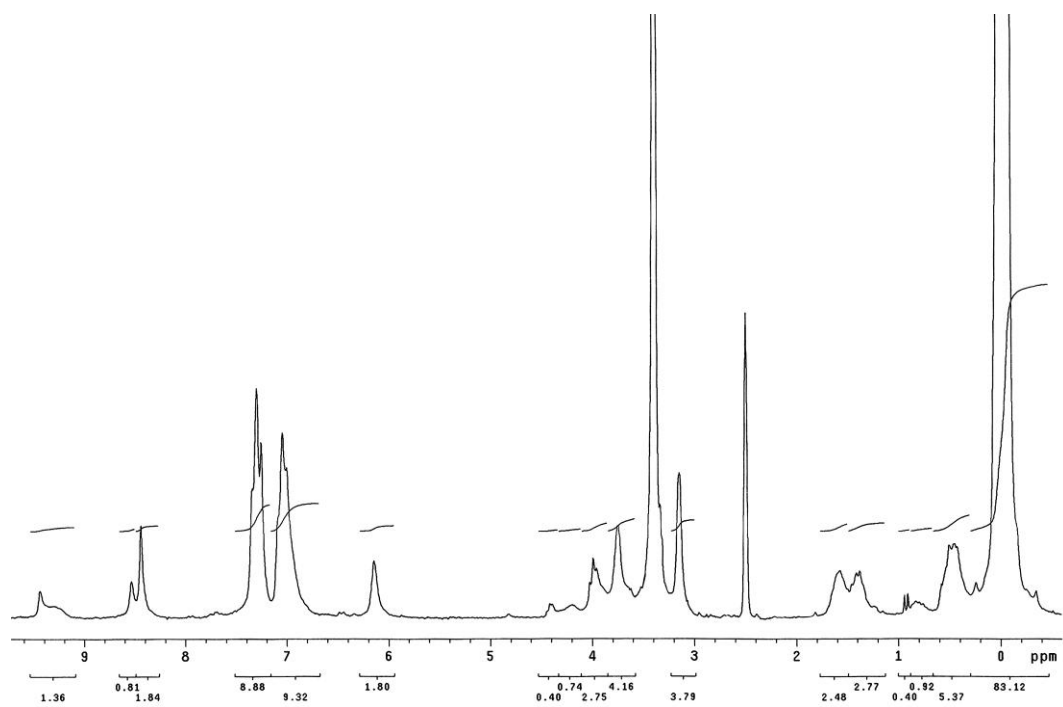
Slika 7.14. ^1H NMR spektar uzorka DMac-0-15B-3.Slika 7.15. ^{13}C NMR spektar uzorka DMac-0-15B-3.



Slika 7.16. ^1H NMR spektar uzorka NMP-0,05-10-1.

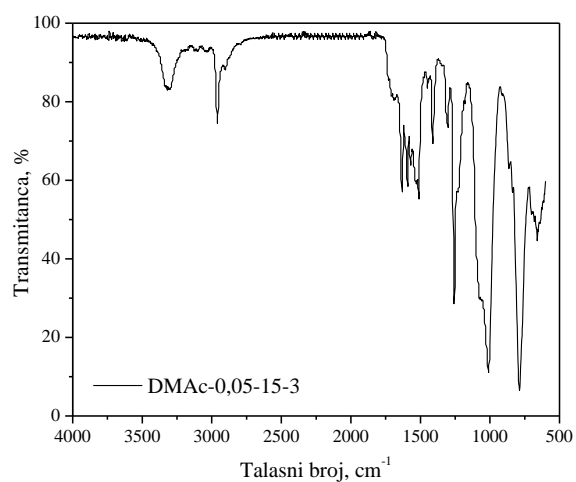


Slika 7.17. ^1H NMR spektar uzorka NMP-0,05-15-1.

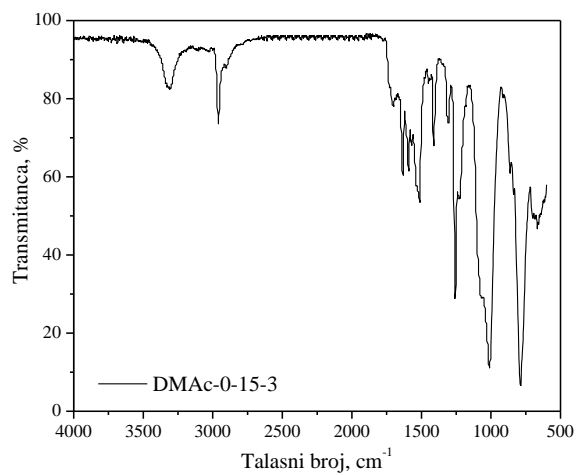


Slika 7.18. ^1H NMR spektar uzorka NMP-0,05-25-1.

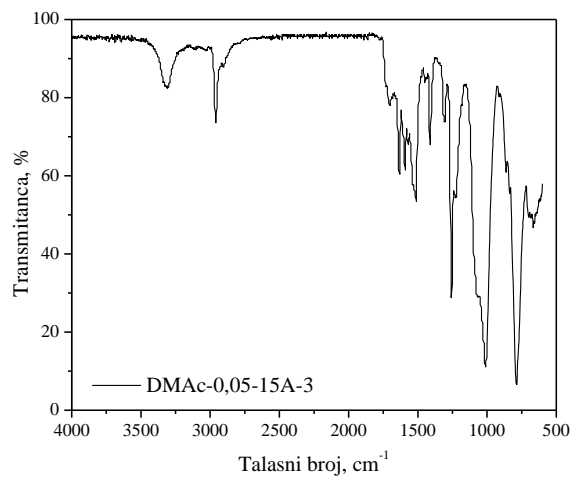
Prilog III. FTIR spektri PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima



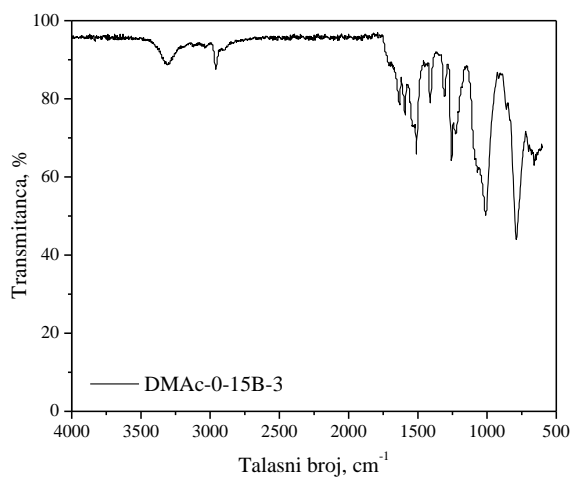
Slika 7.19. FTIR spektar uzorka DMAc-0,05-15-3.



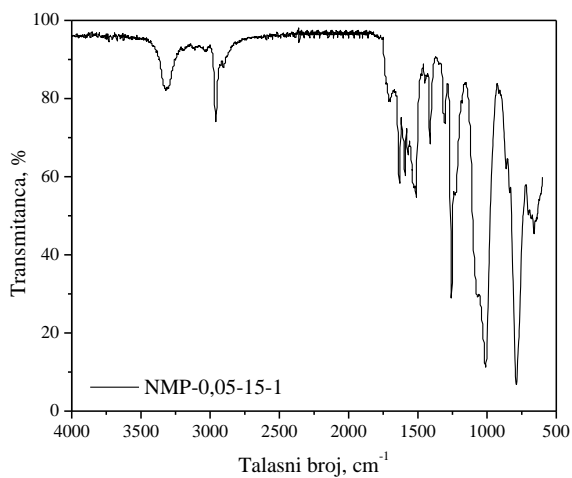
Slika 7.20. FTIR spektar uzorka DMAc-0-15-3.



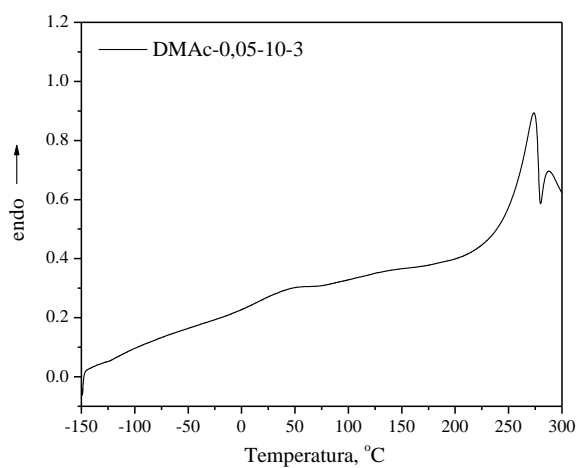
Slika 7.21. FTIR spektar uzorka DMAc-0,05-15A-3.



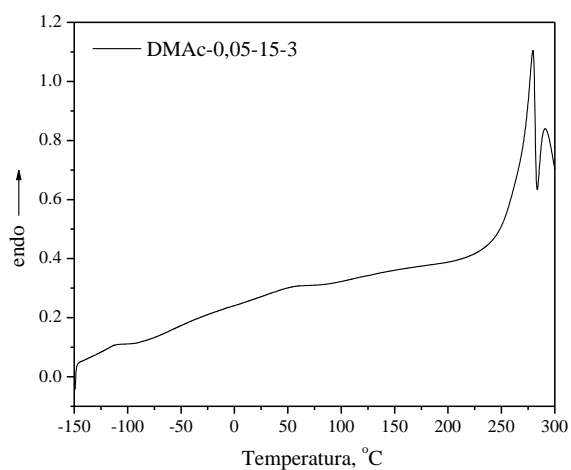
Slika 7.22. FTIR spektar uzorka DMAc-0-15B-3.



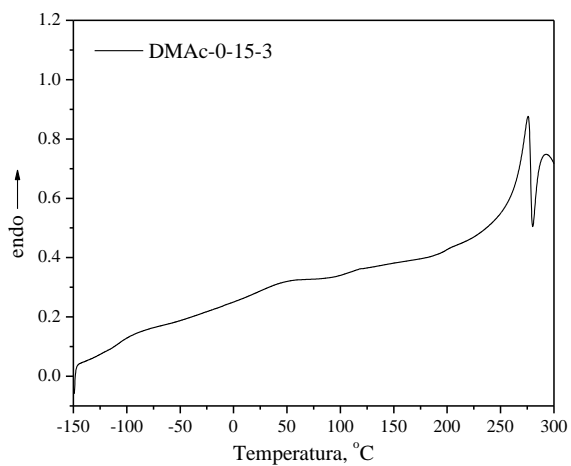
Slika 7.23. FTIR spektar uzorka NMP-0,05-15-1.

Prilog IV. DSC krive PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima

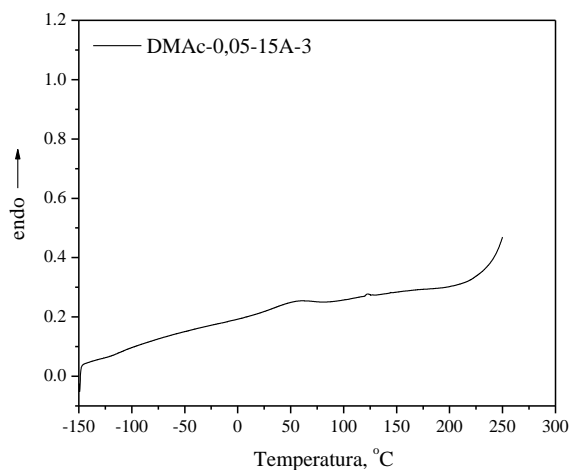
Slika 7.24. DSC kriva uzorka
DMac-0,05-10-3.



Slika 7.25. DSC kriva uzorka
DMac-0,05-15-3.

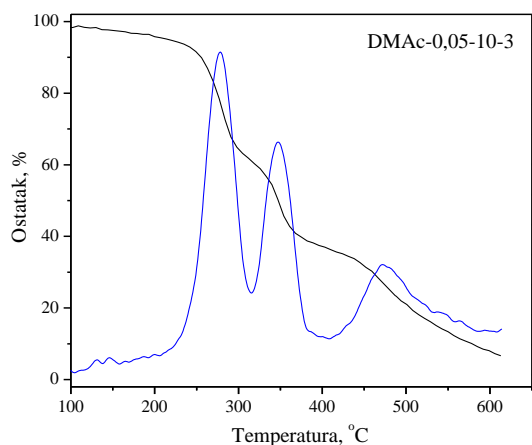


Slika 7.26. DSC kriva uzorka
DMac-0-15-3.

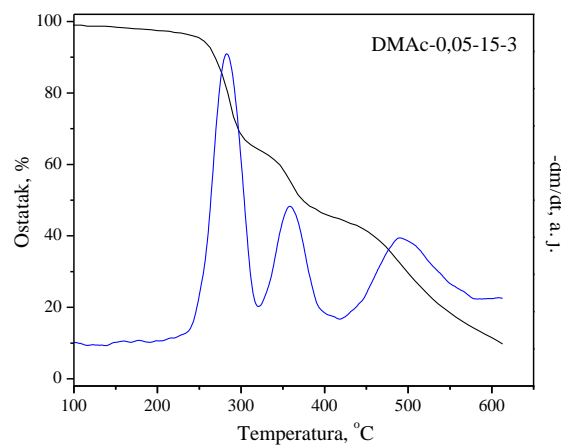


Slika 7.27. DSC kriva uzorka
DMac-0,05-15A-3.

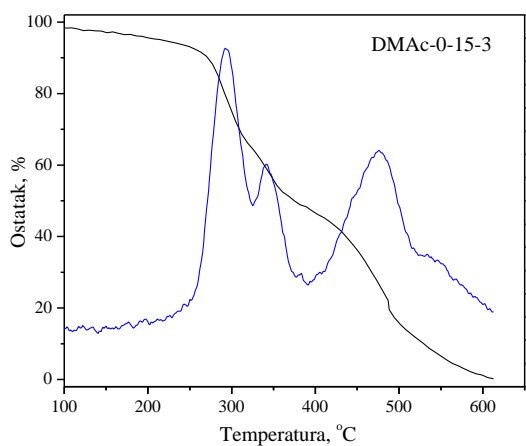
Prilog V. TG i dTG krive PUUS kopolimera sintetisanih pod različitim eksperimentalnim uslovima



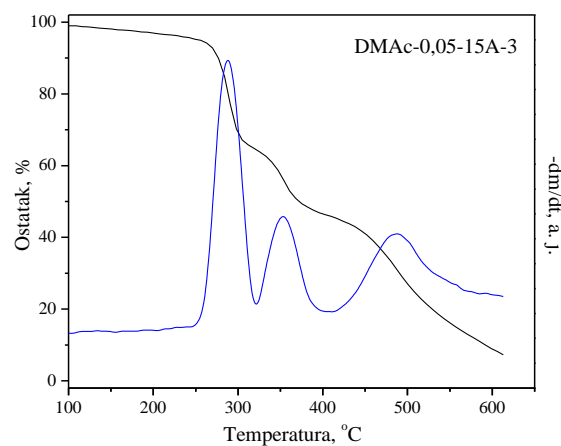
Slika 7.28. TG i dTG kriva uzorka DMac-0,05-10-3.



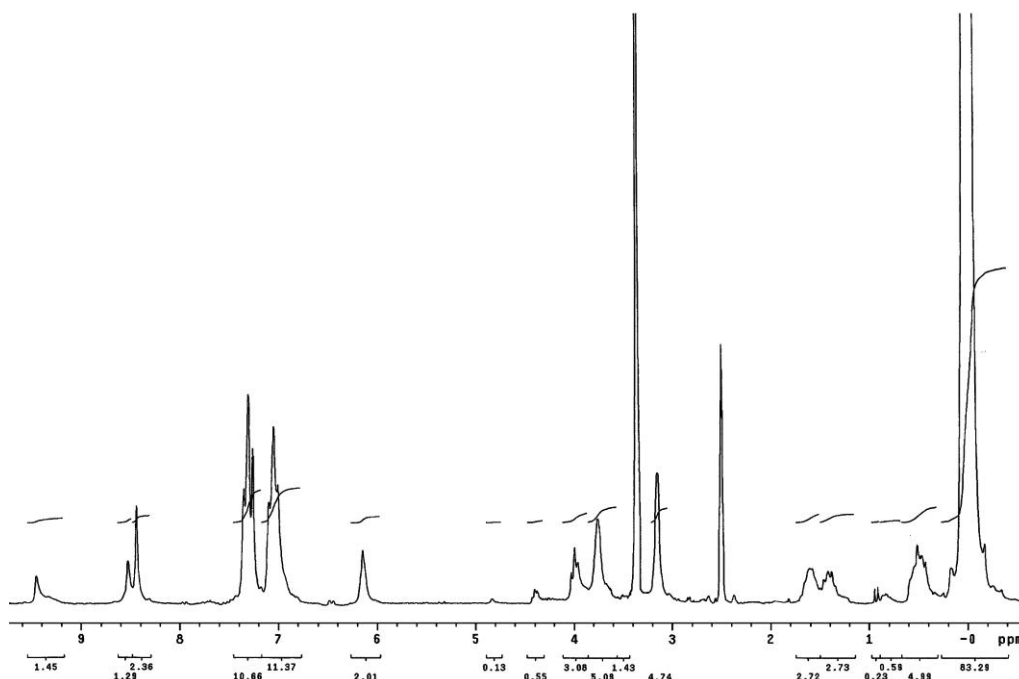
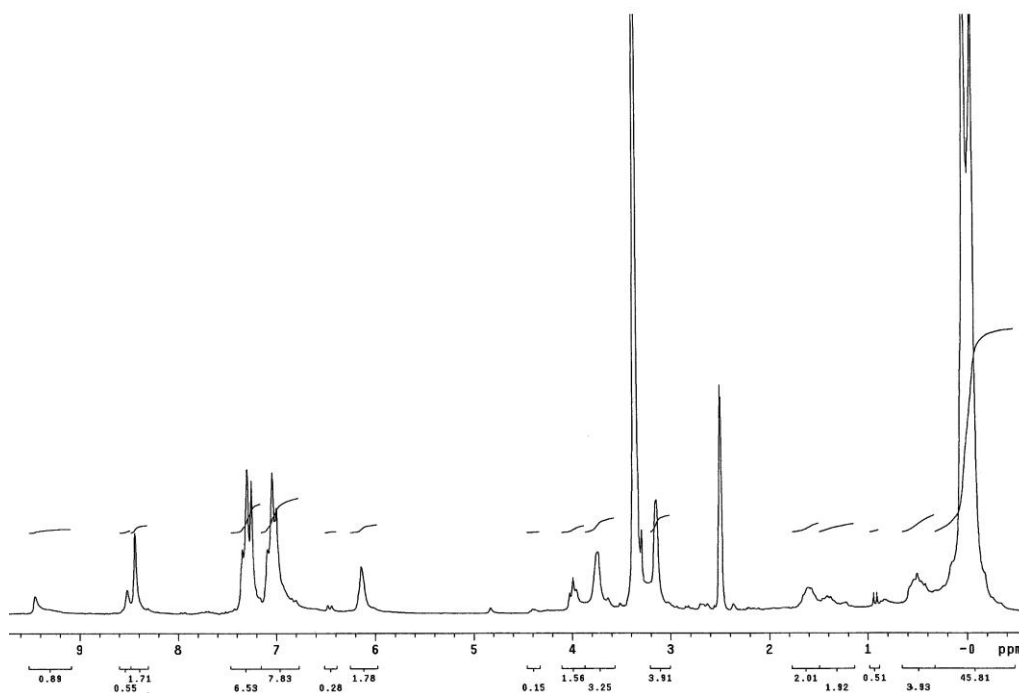
Slika 7.29. TG i dTG kriva uzorka DMac-0,05-15-3.

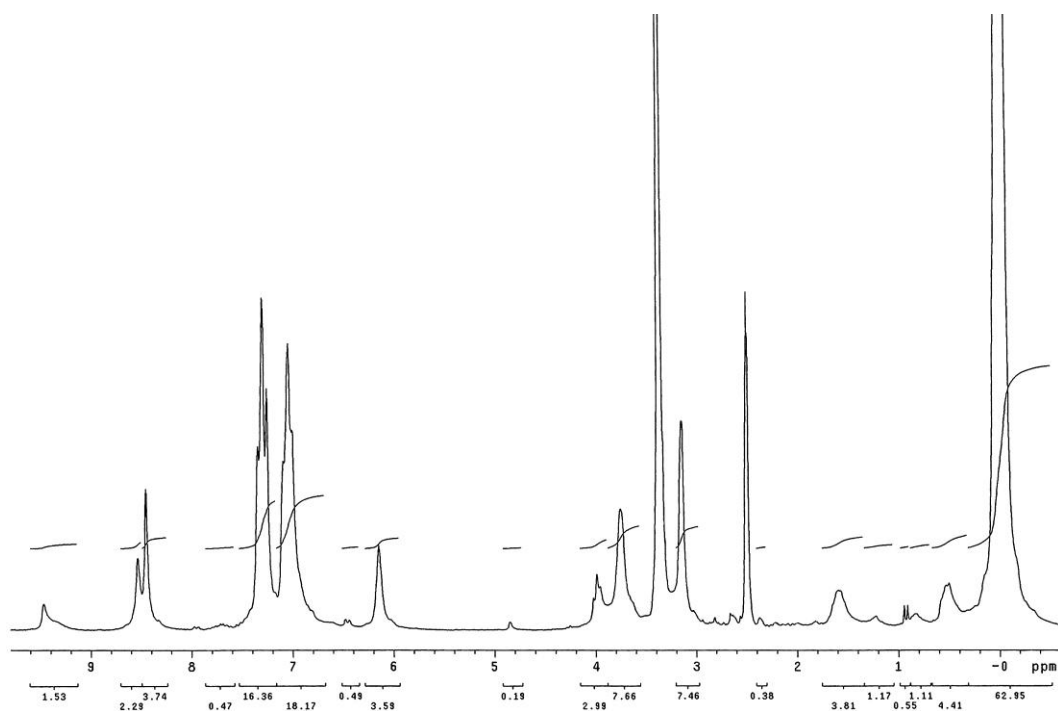


Slika 7.30. TG i dTG kriva uzorka DMac-0-15-3.

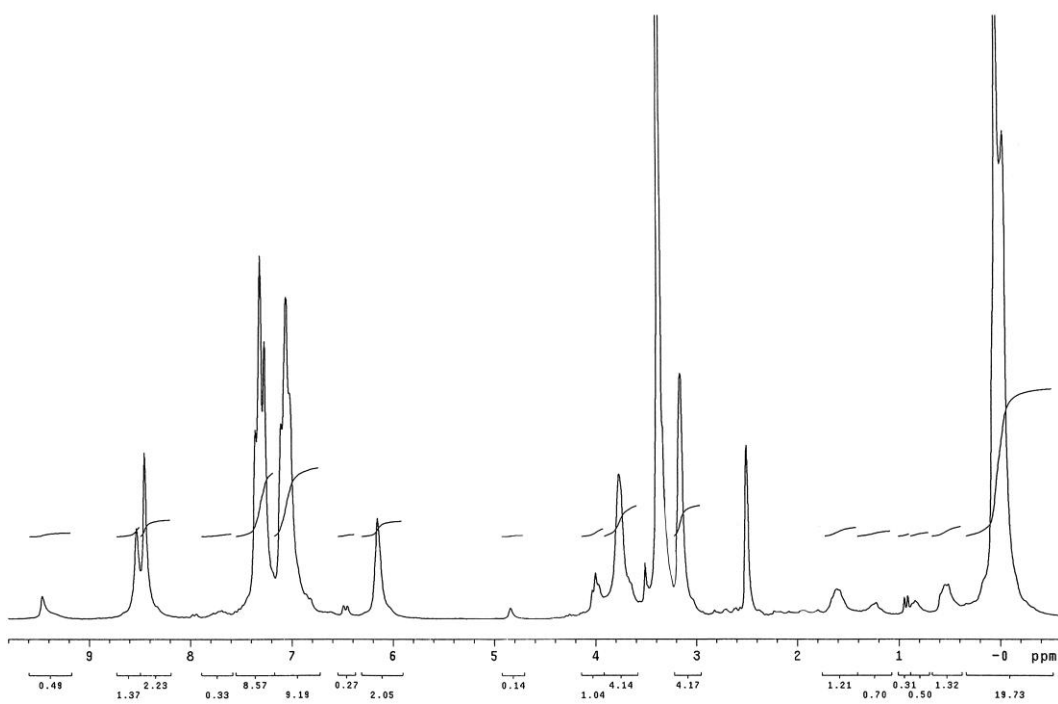


Slika 7.31. TG i dTG kriva uzorka DMac-0,05-15A-3.

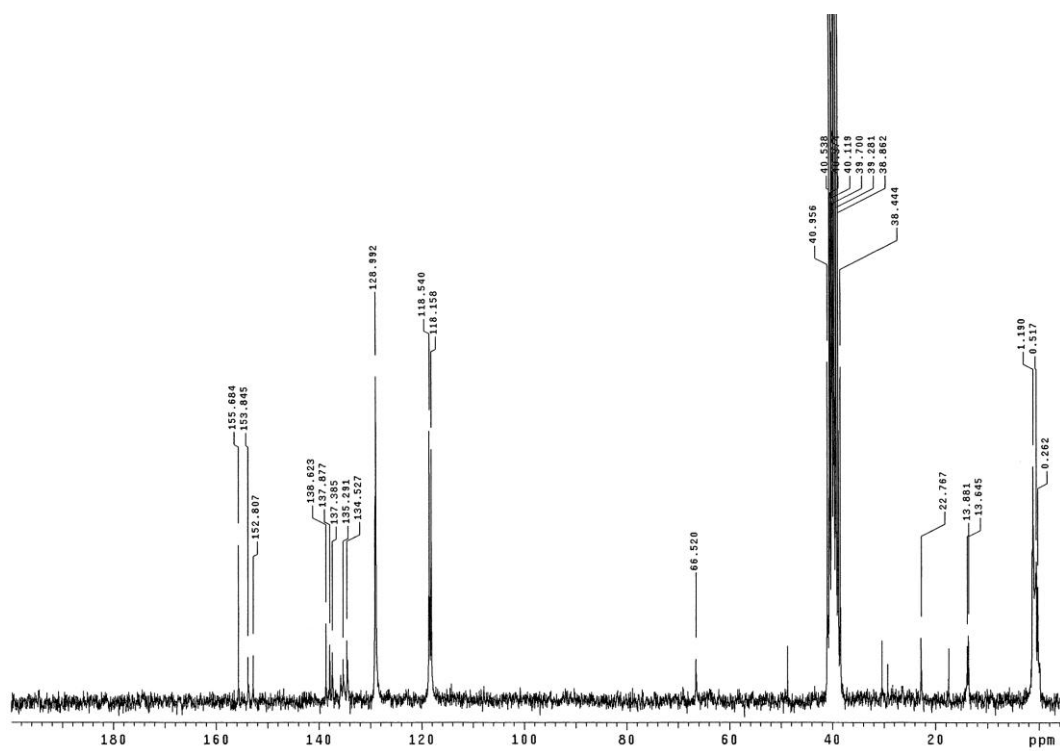
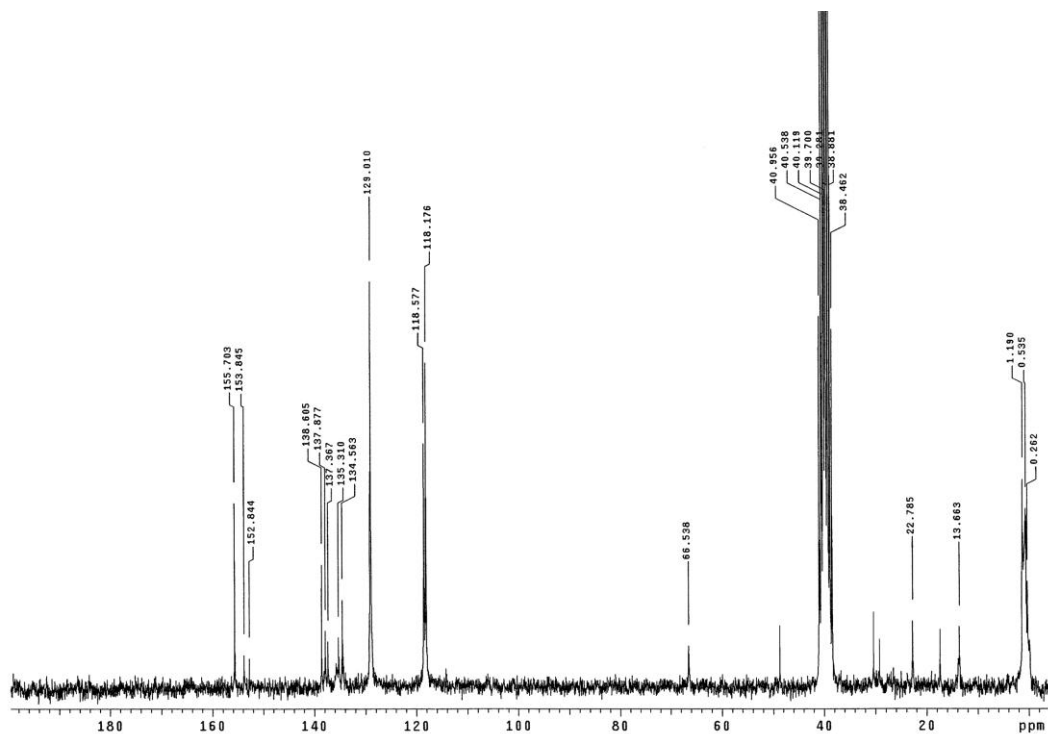
Prilog VI. NMR spektri PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata**Slika 7.32.** ^1H NMR spektar uzorka PUUS-1.**Slika 7.33.** ^1H NMR spektar uzorka PUUS-2.

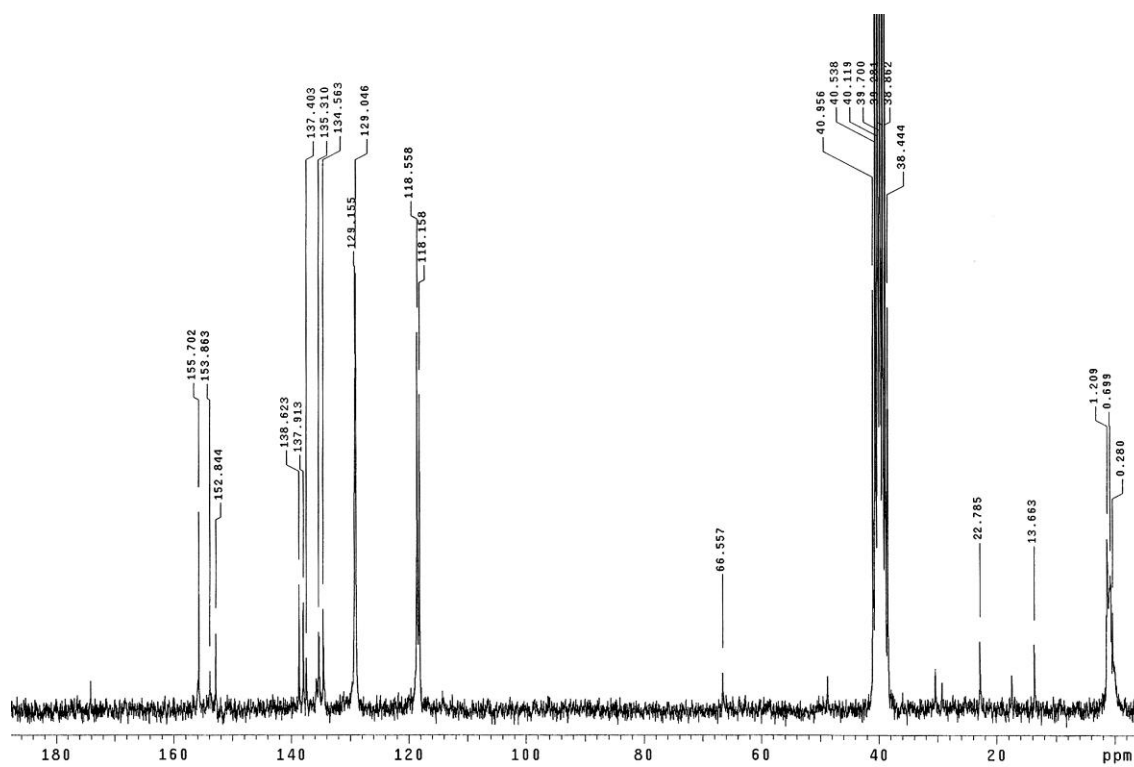
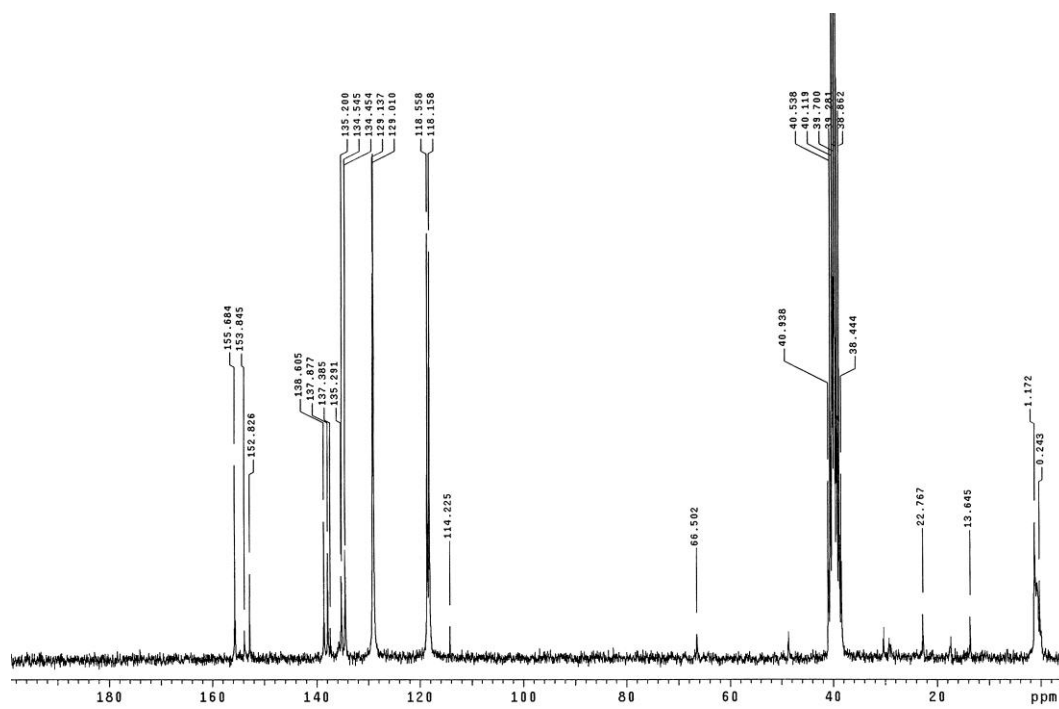


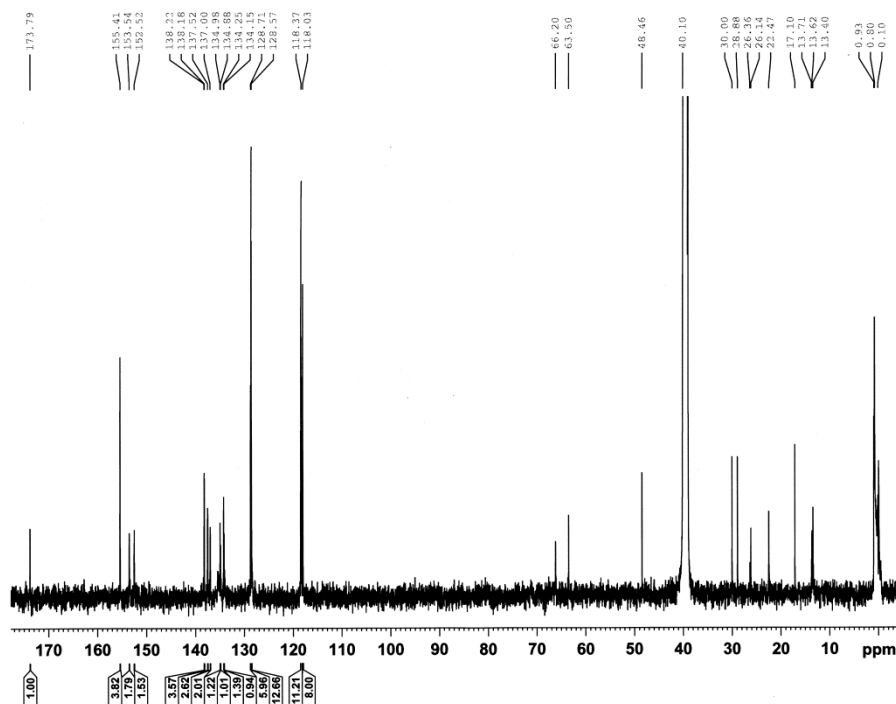
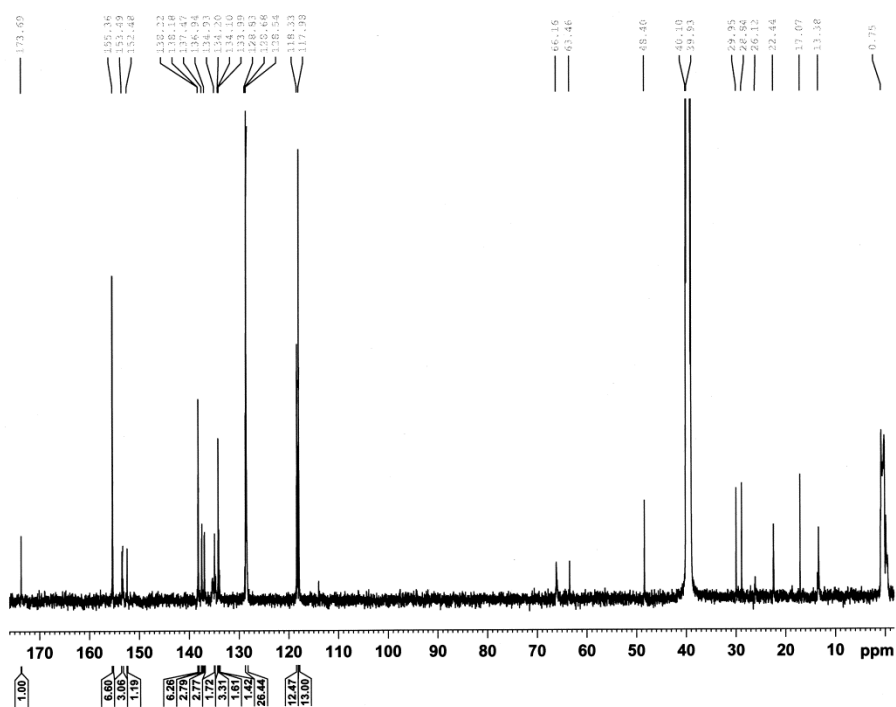
Slika 7.34. ^1H NMR spektar uzorka PUUS-4.

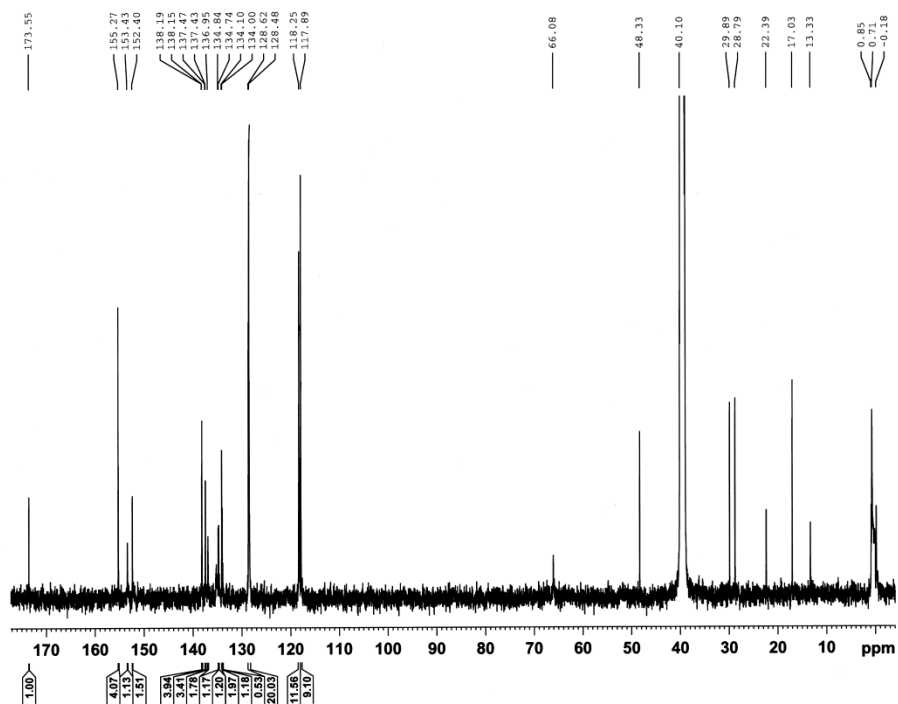
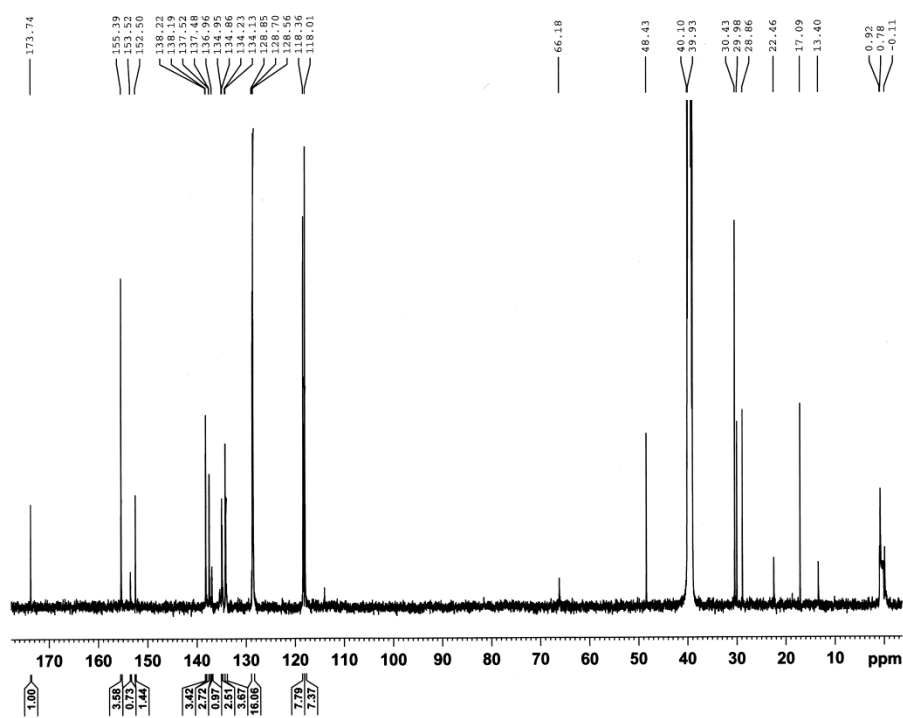


Slika 7.35. ^1H NMR spektar uzorka PUUS-5.

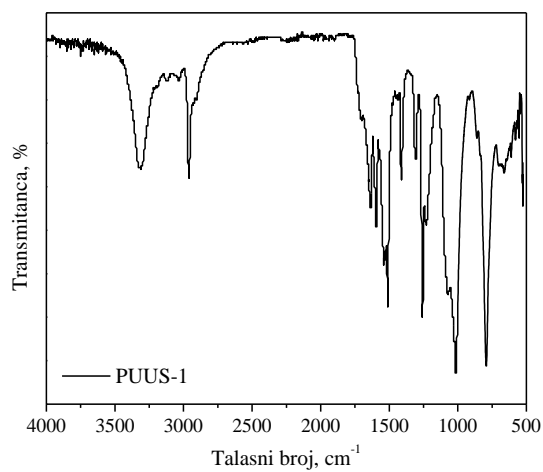
Slika 7.36. ^{13}C NMR spektar uzorka PUUS-1.Slika 7.37. ^{13}C NMR spektar uzorka PUUS-2.

Slika 7.38. ^{13}C NMR spektar uzorka PUUS-4.Slika 7.39. ^{13}C NMR spektar uzorka PUUS-5.

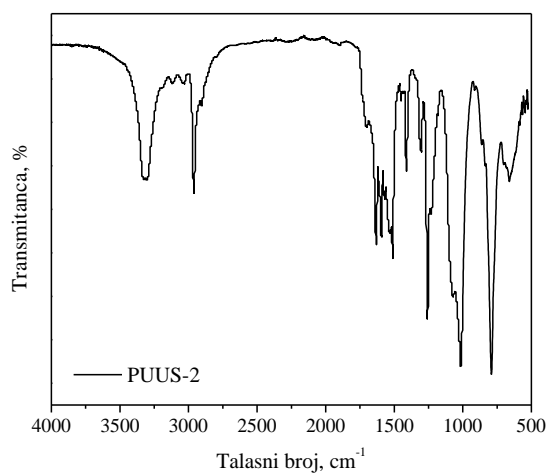
Slika 7.40. Kvantitativni ^{13}C NMR spektar uzorka PUUS-1.Slika 7.41. Kvantitativni ^{13}C NMR spektar uzorka PUUS-2.

Slika 7.42. Kvantitativni ^{13}C NMR spektar uzorka PUUS-4.Slika 7.43. Kvantitativni ^{13}C NMR spektar uzorka PUUS-5.

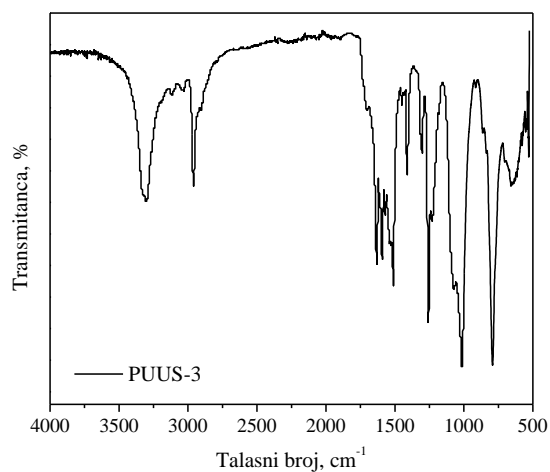
Prilog VII. FTIR spektri PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata



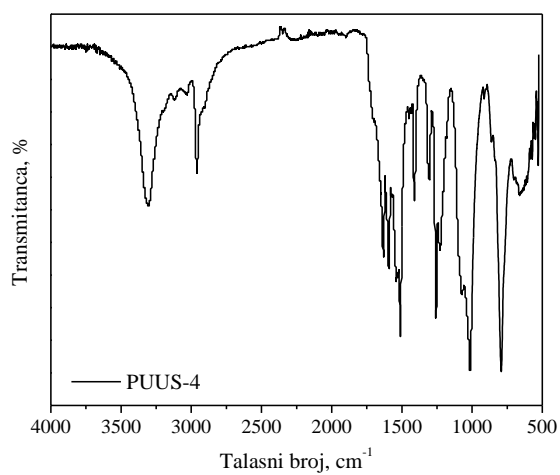
Slika 7.44. FTIR spektar uzorka PUUS-1.



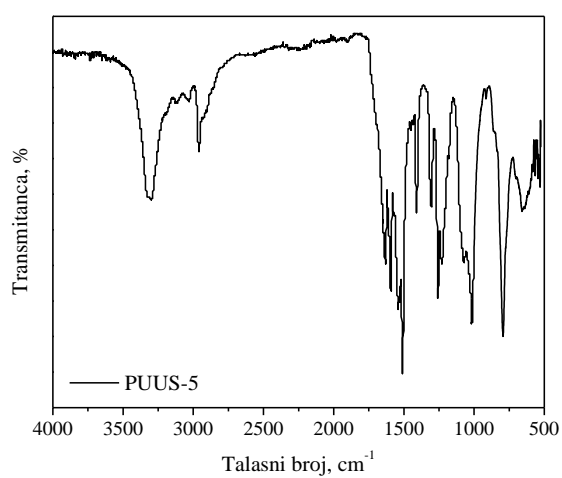
Slika 7.45. FTIR spektar uzorka PUUS-2.



Slika 7.46. FTIR spektar uzorka PUUS-3.

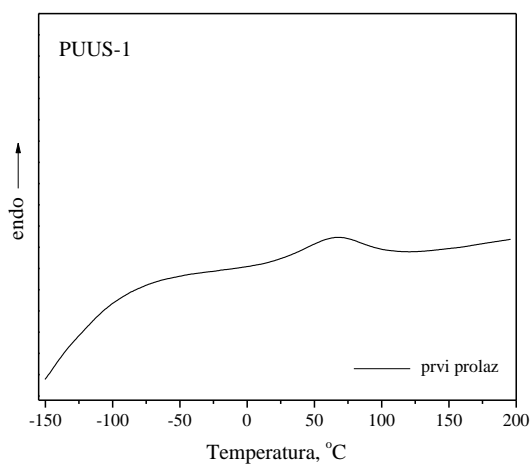


Slika 7.47. FTIR spektar uzorka PUUS-4.

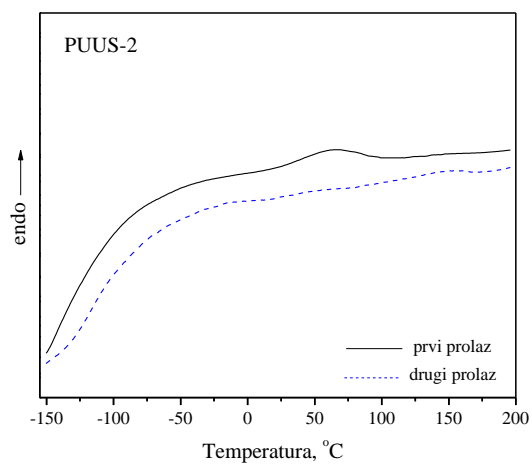


Slika 7.48. FTIR spektar uzorka PUUS-5.

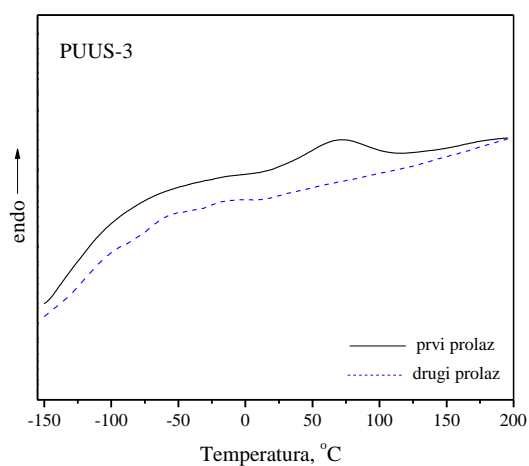
Prilog VIII. DSC krive PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata



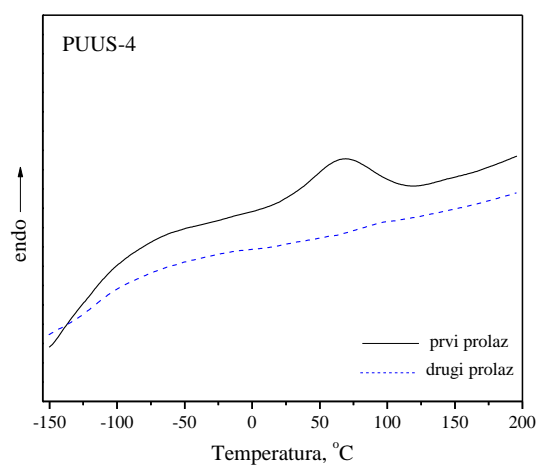
Slika 7.49. DSC kriva uzorka PUUS-1.



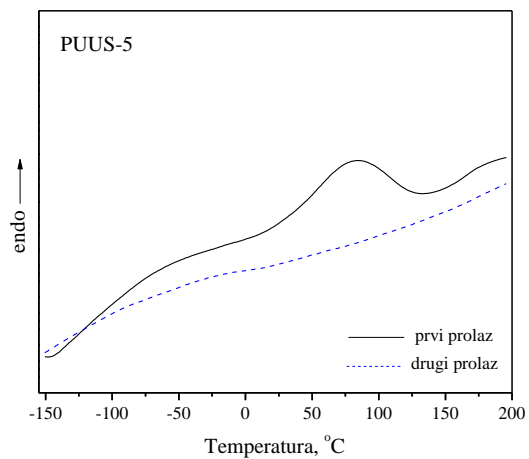
Slika 7.50. DSC krive uzorka PUUS-2.



Slika 7.51. DSC krive uzorka PUUS-3.

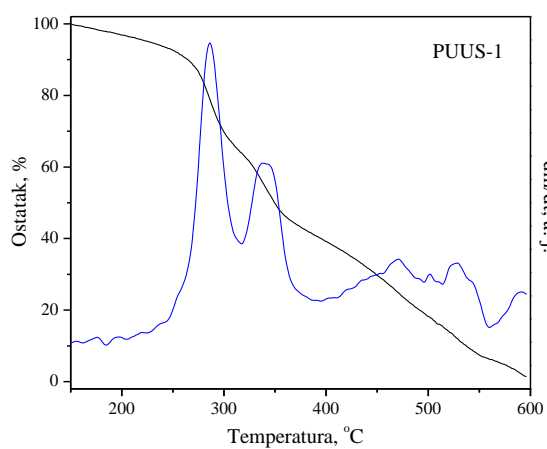


Slika 7.52. DSC krive uzorka PUUS-4.

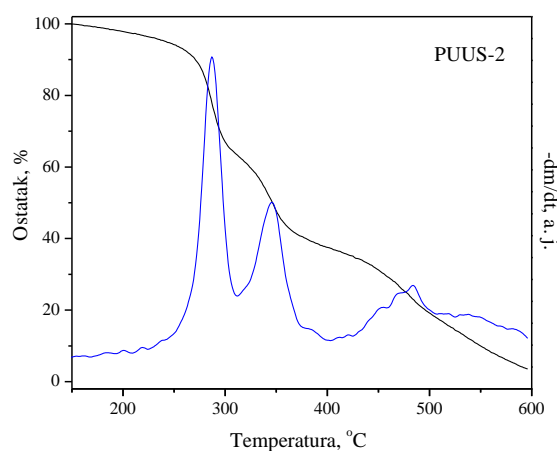


Slika 7.53. DSC krive uzorka PUUS-5.

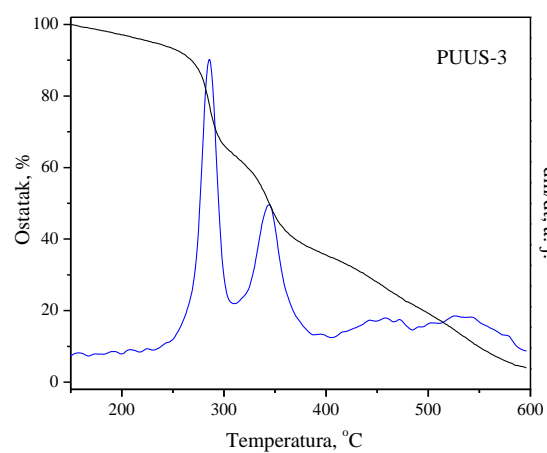
Prilog IX. TG i dTG krive PUUS kopolimera sa različitim sadržajem tvrdih segmenata



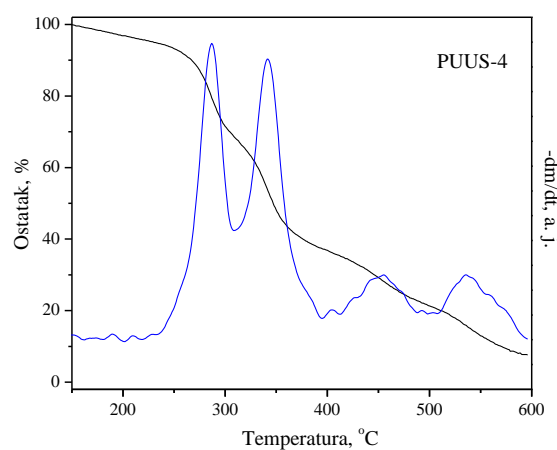
Slika 7.54. TG i dTG kriva uzorka PUUS-1.



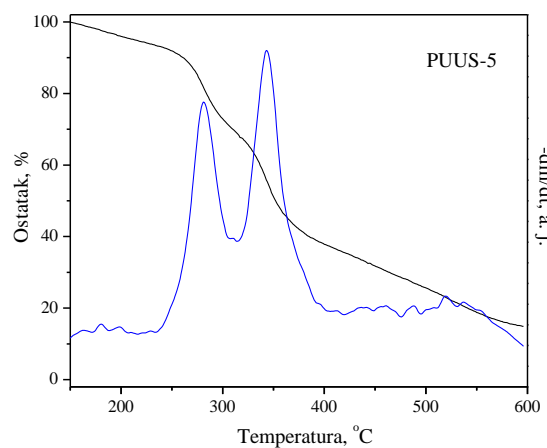
Slika 7.55. TG i dTG kriva uzorka PUUS-2.



Slika 7.56. TG i dTG kriva uzorka PUUS-3.



Slika 7.57. TG i dTG kriva uzorka PUUS-4.



Slika 7.58. TG i dTG kriva uzorka PUUS-5.

BIOGRAFIJA AUTORA

Milica Balaban je rođena 18. avgusta 1970. godine u Sanskom Mostu, Bosna i Hercegovina, gde je završila osnovnu i srednju školu. Školske 1989/90. godine upisala je studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Sarajevu, na grupi Hemija, ali je zbog poznatih okolnosti školske 1992/93. godine studije nastavila na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, odsek Istraživanje i razvoj. Diplomirala je na Katedri za primenjenu hemiju 1997. godine sa prosečnom ocenom 8,60 (osam i 60/100) u toku studija i sa ocenom 9 (devet) na diplomskom ispitu.

Poslediplomske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu na predmetu Hemija makromolekula upisala je školske 1997/98. godine. Prosečna ocena na magistarskim studijama je bila 10 (deset). Magistarsku tezu pod nazivom "Sinteza i karakterizacija termoplastičnih elastomera na bazi poli(butilentereftalata) i poli(dimetilsiloksana)" odbranila je 14. 03. 2006. godine.

Od 01. februara 1998. godine bila je zaposlena u Sektoru za polimerne materijale, Centra za hemiju, IHTM, kao istraživač-pripravnik. Od 01. decembra 1999. godine zaposlena je kao asistent na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Banjaluci (odsek Biologija). Na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Banjaluci je 2006. godine izabrana u zvanje višeg asistenta na Studijskom programu Hemija, uža naučna oblast Organska hemija. Od školske 2007/08. godine radi kao asistent na predmetima iz uže naučne oblasti Organska hemija na Prirodno-matematičkom i Medicinskom (SP Farmacija) fakultetu Univerziteta u Banjaluci.

Učestvovala je u izradi tri projekta, koji su finansirani od strane Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srpske. Do sada je objavila 3 naučna rada u časopisima međunarodnog značaja, 1 poglavlje u monografiji međunarodnog značaja i koautor je jednog udžbenika. Saopštila je 2 rada na skupovima međunarodnog značaja i 6 na skupovima nacionalnog značaja, od kojih su 4 štampana u celini.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Милица Балабан
број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, структура и својства сегментираних поли(уретан-уреа-силоксана)

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 30. септембра 2013. године

Милица Балабан

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Милица Балабан _____

Број индекса _____ - _____

Студијски програм _____ Хемија _____

Наслов рада _____
_____ Синтеза, структура и својства сегментираних поли(уретан-уреа-силоксана)

Ментори _____ проф. др Весна Антић и проф. др Горан Роглић _____

Потписани/а _____ Милица Балабан _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____ 30. септембра 2013. године _____

Милица Балабан

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза, структура и својства сегментираних поли(уретан-уреа-силоксана)

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

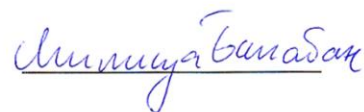
5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 30. септембра 2013. године



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.