

JASNA VUKOVIĆ¹
MARIJA PERGAL¹
SLOBODAN JOVANOVIĆ²
VESNA VODNIK³

¹IHTM-Centar za Hemiju, Beograd,
Srbija

²Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Beograd,
Srbija

³Institut za nuklearne nauke
«Vinča», Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 678.664:66.091.3:543.573

DOI: 10.2298/HEMIND0806353V

UMREŽENI POLIURETANI NA BAZI HIPERRAZGRANATIH POLIMERA

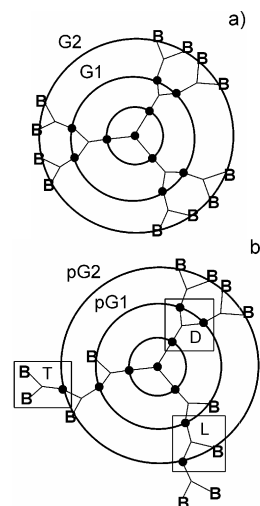
U ovom radu su prikazani rezultati dobijeni ispitivanjem dva uzorka poliuretana (PU) umrežena hidroksi-funkcionalnim hiperrazgranatim alifatskim poliestrom druge pseudo generacije. Pri sintezi ovih umreženih PU korišćena su dva različita makrodiola: poli(tetrametilenoksid) (PTMO) za sintezu uzorka PUPTMO i etilenoksid-poli(dimetil-siloksan)-etilenoksid (PDMS-EO) za sintezu uzorka PUPDMS-EO. Sintetizovani uzorci se ponašaju kao elastomeri i imaju žuto obojenje. Određivanjem stepena bubrenja u *N*-metil-2-pirolidonu (NMP) pri sobnoj temperaturi pokazano je da uzorak PUPDMS-EO ima veći stepen bubrenja od uzorka PUPTMO. Primenom termogravimetrije konstatovano je da se uvođenjem siloksanskih sekvenci u korišćeni makrodiol može uticati na termička svojstva sintetizovanih umreženih poliuretana.

Poliuretani (PU) predstavljaju grupu polimernih materijala veoma širokog spektra fizičkih i hemijskih svojstava. Promena sastava reaktanata i uslova sinteze ovih polimera omogućava dobijanje PU za različite namene, kao što su izrada premaza, adheziva, vlakna, tvrdih i mekih pena, umreženih elastomera i linearnih – termoplastičnih elastomera [1,2]. Linearni termoplastični poliuretanski elastomeri su uglavnom blok kopolimeri koji se sastoje iz mekog segmenta (najčešće polietarski ili poliestarski diol) i tvrdog segmenta na bazi diizocijanata (aromatski ili alifatski) i produživača lanca (diol ili diamin male molarne mase). Nekompatibilnost hemijski različitih segmenata u linearnim makromolekulima dovodi do spontanog faznog razdvajanja i formiranja dvofazne mikrostrukture, odnosno fizički umreženog materijala. Zahvaljujući tome, linearni poliuretanski elastomeri imaju neka svojstva umreženih elastomera ali se za razliku od njih mogu prerađivati tehnikama prerade termoplastičnih polimera, pa se otuda i nazivaju termoplastičnim elastomerima. Promenom molarne mase i polidisperznosti mekih segmenata, vrste produživača lanca, hemijske strukture i odnosa mekih i tvrdih segmenata kao i načina i uslova sinteze utiče se u značajnoj meri na fizička i mehanička svojstva konačnog proizvoda [3-9].

Svojstva hemijski umreženih PU bitno zavise od vrste primenjenog umreživača i strukture formirane prostorne mreže. Nekim svojstvima hemijski umreženih PU delimično doprinosi i uspostavljanje vodoničnih veza između karbonilnih i NH grupa susednih makromolekulskih lanaca. Objavljen je veliki broj radova u kojima su prikazani rezultati izučavanja hemijske građe umreživača sa ciljem da se dobiju umreženi PU željenih svojstava. Primena dendritskih polimera (dendrimeri i hiperrazgranati polimeri) za umrežavanje PU odnedavno je

takođe privukla veliku pažnju istraživača. Interesovanje za ove specifične polimere je naročito izraženo zbog njihovih neobičnih svojstava u poređenju sa analognim linearnim polimerima [10,11].

Dendrimeri predstavljaju regularno razgranate, monodisperzne polimere sa tačno određenom funkcionalnošću i poznatim brojem krajnjih grupa. Njihova struktura je sastavljena od AB_x vrste ($x \geq 2$) monomera povezanih u koncentrične slojeve oko centralnog B, jezgra (slika 1a). Svaki sloj se naziva generacija, kod kojih su sve B funkcionalne grupe proreagovala sa A funkcionalnim grupama iz sledećeg sloja, dok se neproreagovala B grupe mogu naći jedino kao krajnje grupe u poslednjoj generaciji. Ovi polimeri se mogu dobiti jedino primenom dugotrajne i vrlo skupe sinteze [12,13].



Slika 1. Šematski prikaz AB_2/B_3 dendrimera (a) ($G1$ i $G2$ predstavljaju različite brojeve generacija) i hiperrazgranatog polimera (b) ($pG1$ i $pG2$ predstavljaju različite brojeve pseudo generacija, dok su L , D i T različite jedinice).

Figure 1. Schematic representation of AB_2/B_3 dendrimer (a) ($G1$ and $G2$ represent different number of generation) and hyperbranched polymer (b) ($pG1$ and $pG2$ represent different number of pseudo generation, while L , D and T are different units).

Autor za prepisku: J. Vuković, IHTM-Centar za Hemiju, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija.

E-pošta: jasnnav2002@googlemail.com

Rad primljen: 2. oktobar 2008.

Rad prihvaćen: 25. oktobar 2008.

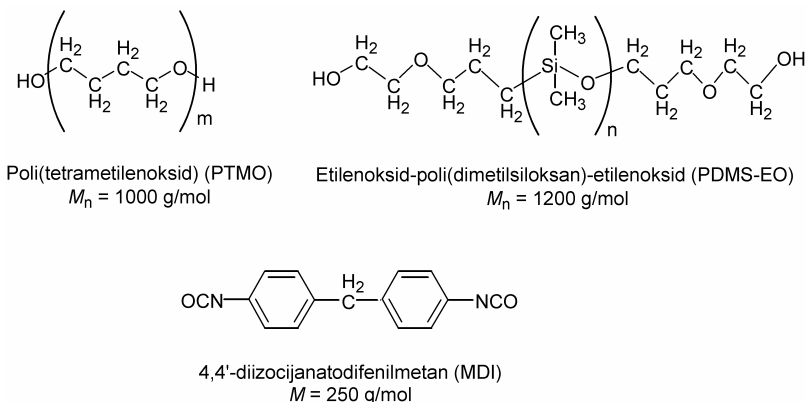
S druge strane, hiperrazgranati polimeri (HRP) mogu se sintetisati po pristupačnoj ceni jednostepenom polikondenzacijom AB_x -monomera (sa ili bez prisustva više-funkcionalnog jezgra B_y) [14]. Iako ova jednostavna procedura dovodi do nastajanja nasumično razgranatih polimera sa širokom raspodelom molarnih masa i manje savršenog globularnog oblika (slika 1b), mnoga fizička i hemijska svojstva HRP slična su dendrimerima. Nesavršenost strukture HRP potiče od činjenice da pored terminalnih (T) i potpuno proreagovanih dendritskih (D) jedinica, molekulska struktura ovih polimera je takođe sastavljena i od linearnih (L) jedinica, koje sadrže jednu neproreagovalu B grupu (slika 1b). Kao posledica toga, unutrašnji slojevi ovih polimera se često nazivaju pseudo generacije. HRP, kao i dendrimeri, pokazuju visoku rastvorljivost i reaktivnost, nisku viskoznost u rastvoru i rastopu i dobru kompatibilnost sa drugim sličnim materijalima. Upravo zbog prethodno navedenih svojstava, HRP su postali zanimljivi kao polazni reaktanti za sintezu umreženih PU, što je naročito poslednjih godina potvrđeno brojnim naučnim radovima [15-19]. Prema navedenim literaturnim podacima od HRP najčešće su korišćeni komercijalno dostupni alifatski hiperrazgranati poliesteri (Boltorn[®]) različitih pseudo generacija. Pokazano je da svojstva poliuretana umreženih ovim HRP značajno zavise od vrste i molarne mase korišćenog makrodiola, od dužine jedinice koja se ponavlja (tvrdi-meki segmenti) [20,21] i od broja pseudo generacije korišćenog HRP [22,23].

U okviru ovoga rada izučena je sinteza umreženih poliuretana kod kojih je kao agens za umrežavanje korišćen komercijalni hidroksi-funkcionalan alifatski hiperrazgranati poliester druge pseudo generacije (Boltorn H20). Kao makrodioli korišćeni su poli(tetrametilenoksid) (PTMO) i, po prvi put u ovu svrhu, etilenoksid-poli(dimetilsiloksan)-etilenoksid (PDMS-EO). Primenom odgovarajućih eksperimentalnih tehnika ispitan je uticaj vrste makrodiola na bubrenje u *N*-metil-2-pirolidonu i na termička svojstva sintetizovanih umreženih PU.

EKSPERIMENTALNI DEO

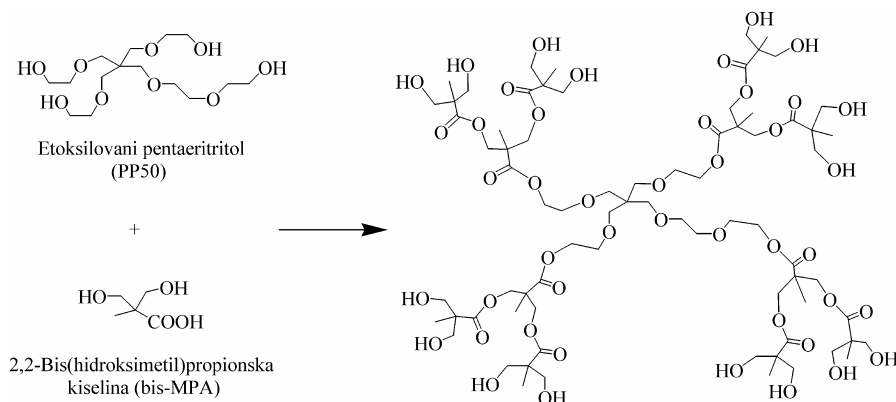
Za sintezu umreženih PU u ovom radu korišćena su dva različita makrodiola. Uzorak PUPTMO je sintetisan primenom poli(tetrametilenoksida) (PTMO, Merck, USA) molarne mase $(M_n)_{PTMO} = 1000$ g/mol, dok je uzorak PUPDMS-EO sintetisan polazeći od etilenoksid-poli(dimetilsiloksan)-etilenoksida kao makrodiola (PDMS-EO, ABCR, Nemačka), čija je molarna masa $(M_n)_{PDMS-EO} = 1200$ g/mol (slika 2). Pored navedenih makrodiola za sintezu oba uzorka kao monomer je korišćen i 4,4'-diizocijanatodifenilmetan (MDI, Aldrich, Nemačka) (slika 2). Kao agens za umrežavanje primenjen je samo Boltorn H20, tj. komercijalno dostupan hidroksi-funkcionalan hiperrazgranati alifatski poliester druge pseudo generacije (Perstorp Specialty Chemicals AB, Švedska). Hiperrazgranati poliester Boltorn H20 je sintetisan polazeći od 2,2-bis(hidroksimetil)propionske kiseline (*bis*-MPA) kao AB_2 -monomera i etoksilovanog pentaeritritola (PP50) kao tetrafunkcionalnog molekula jezgra (slika 3). Detaljan opis sinteze ovog poliembra se može naći u literaturi [10a,24]. Prema podacima dobijenim od proizvođača, Boltorn H20 ima molarnu masu $M_w = 2100$ g/mol, indeks polidisperznosti $M_w/M_n = 1.3$ ($M_n = 1615$ g/mol) i hidroksilni broj $HB = 490-530$ mg KOH/g. Međutim, za tačan proračun količina komponenata neophodnih za sintezu umreženih PU korišćena je vrednost molarne mase Boltorn H20 određena u okviru ovoga rada primenom osmometrije napona pare i tačna vrednost hidroksilnog broja određenog hemijskom metodom. Pre sinteze umreženih PU hiperrazgranati poliester je sušen dva dana u vakuum sušnici pri temperaturi od 50 °C, dok je PTMO sušen u vakuum sušnici 3 h, na 25 °C. PDMS-EO je do sinteze čuvan iznad molekularnih sита (4 Å). MDI je korišćen bez prečišćavanja. Sadržaj NCO grupa u MDI je proveren određivanjem izocijanatnog broja.

Uzorak PUPTMO je sintetisan u masi na sledeći način. U balon opremljen mehaničkom mešalicom, nastavkom za uvođenje argona i kondenzatorom uneta je



Slika 2. Strukture makrodiola i diizocijanata korišćenih pri sintezi umreženih PU.

Figure 2. Structures of macrodiols and diisocyanate used in the synthesis of crosslinked PUs.



Slika .3 Šematski prikaz sinteze hiperrazgranatog poliestra Boltorn H20.

Figure 3. Schematic representation of the synthesis of hyperbranched polyester Boltorn H20.

odgovarajuća količina makrodioila. Balon je pomoću uljanog kupatila zagrevan do temperature od 110 °C. Pola sata nakon postizanja željene temperature dodata je odgovarajuća količina hiperrazgranatog poliestra i mešanje je nastavljeno pri istoj temperaturi još sat vremena. Zatim je temperatura u balonu spuštena na 85 °C, posle čega je dodata izračunata količina diizocijanata. Nakon vrlo kratkog mešanja (2 min), dobijena smeša je izlivena u petri šolji i držana 1 h u vakuum sušnici, pri temperaturi od 60 °C radi uklanjanja vazduha i sprečavanja nastajanja mehura u krajnjem uzorku. Tako dobijeni uzorak je dalje umrežavan 26 h (do nestanka –NCO grupa) u sušnici pri temperaturi od 100 °C. Uzorak PUPTMO je dobijen u obliku filma tamno žute boje.

Uzorak PUPDMS-EO je sintetisan korišćenjem iste aparature, samo što je u ovom slučaju u balon prvo uneta odgovarajuća količina hiperrazgranatog poliestra Boltorn H20. Kada je u balonu postignuta temperatura od 110 °C, dodata je izračunata količina PDMS-EO i smeša je mešana 1 h. Nakon spuštanja temperature u balonu na 85 °C, dodata je odgovarajuća količina diizocijanata i pri istoj temperaturi nastavljeno je mešanje reakcione smeše narednih 90 min. Smeša je zatim izlivena u petri šolji i držana 1 h, pri temperaturi od 60 °C u vakuum sušnici, a zatim je umrežavanje nastavljeno u sušnici ali pri temperaturi od 100 °C, narednih 44 h (do nestanka –NCO grupa). Uzorak PUPDMS-EO je takođe dobijen u obliku filma blede žute boje.

Srednja brojna vrednost molarne mase, M_n , korišćenog uzorka Boltorn H20 je određena osmometrijom napona pare. U tu svrhu je primenjen odgovarajući instrument firme Knauer. Merenja su izvedena korišćenjem *N,N*-dimetilformamida kao rastvarača pri temperaturi od 90 °C. Za kalibraciju instrumenta korišćen je benzil.

Hidroksilni broj (*HB*) hiperrazgranatog poliestra Boltorn H20 je određen rastvaranjem ~1 g uzorka u 15 cm³ smeše anhidrida sirćetne kiseline i piridina (1:9 po zapremini) u erlenmajeru od 250 cm³. Rastvor je zatim zagrevan 1 h uz refluks. Nakon hlađenja, ~50 cm³ des-

tilovane vode je sporo dodato kroz kondenzator, dok je drugih 50 cm³ destilovane vode dodato u rastvor nakon odvajanja erlenmajera i kondenzatora. Rastvor je zatim titrisan sa 0,5 M KOH, korišćenjem fenolftaleina kao indikatora. Slepna proba je izvedena na smeši rastvarača. Vrednost *HB* je izračunata na sledeći način:

$$HB = \frac{56,1c_{\text{KOH}}(V_{\text{SP}} - V_{\text{KOH}})}{m_{\text{H2O}}} \quad (1)$$

gde je c_{KOH} koncentracija rastvora KOH, V_{KOH} zapremina KOH iskorišćena za titraciju uzorka, V_{SP} zapremina KOH iskorišćena na slepu probu i m_{H2O} masa Boltorn H20. Za potrebe ovog eksperimenta piridin je sušen iznad čvrstog KOH nekoliko dana.

Tok i kraj reakcije sinteze umreženih PU, odnosno utrošak –NCO grupa u sintetisanim uzorcima u toku sinteze je praćen pomoću infracrvene (IC) spektroskopije. IC spektri su snimani na ATR NICOLET 6700 IC spektrometru.

Termička stabilnost dobijenih uzoraka je ispitana primenom termogravimetrijske (TG) analize, korišćenjem instrumenta Setaram Setsys Evolution 16/18, u atmosferi argona, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.

Eksperimenti bubrenja su izvedeni primenom gravimetrijske metode, pri sobnoj temperaturi, u *N*-metil-2-pirolidonu (NMP). U tu svrhu su korišćeni uzorci PUPTMO i PUPDMS-EO dimenzija 5 mm×5 mm×1 mm i mase $m \approx 0,02$ g. Ovako pripremljeni uzorci umreženih PU ubačeni su u NMP. U odgovarajućim vremenskim intervalima merena je masa nabubrelih uzoraka, m , nakon uklanjanja viška NMP-a sa površine uzoraka pomoću filter papira. Vreme neophodno za merenje mase nabubrelih uzoraka je svedeno na minimum. Eksperimenti bubrenja su nastavljani do konstantne mase nabubrelog umreženog PU. Vrednosti stepena bubrenja, q , su izračunate korišćenjem sledeće jednačine:

$$q = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (2)$$

gde je m_0 masa uzorka pre bubrenja. Za svaki uzorak umreženog PU vrednosti q su izračunate kao srednja vrednost tri paralelno izvedena eksperimenta bubrenja.

REZULTATI I DISKUSIJA

Proračun neophodnih količina monomera i umreživača za sintezu umreženih PU ispitanih u ovom radu izveden je na način sličan proračunu opisanom u referenci [20]. Kao što je već napomenuto u eksperimentalnom delu ovog rada, za tačan proračun korišćena je vrednost molarne mase Boltorn H20 određena primenom osmometrije napona pare ($(M_n)_{VPO} = 1343$ g/mol) i vrednost hidrosilnog broja određenog hemijskom metodom ($HB = 501$ mg KOH/g) iz kojeg je izračunato da je prosečan broj krajnjih -OH grupa po molekulu, odnosno funkcionalnost Boltorn H20 $f_n = 12$. Za sintezu oba uzorka umreženih PU odnos NCO/OH bio je 0,8. Pod pretpostavkom da je funkcionalnost PTMO i PDMS-EO jednaka 2, količina makrodiola, m_{DIOL} , je izračunata korišćenjem sledeće jednačine:

$$m_{DIOL} = \frac{n_{OH} M_{DIOL}}{2} \quad (3)$$

gde je M_{DIOL} molarna masa makrodiola, a n_{OH} broj molekula -OH grupa iz Boltorn H20 korišćenih za sintezu:

$$n_{OH} = 8 \frac{m_{H2O}}{M_{H2O}} \quad (4)$$

gde je m_{H2O} masa, a M_{H2O} molarna masa Boltorn H20 ($(M_n)_{VPO}$). Broj 8 označava da je za sintezu korišćeno prosečno 8 krajnjih -OH grupa po molekulu hiperraz-

granatog poliestra. Na kraju, masa MDI, m_{MDI} , je izračunata na sledeći način:

$$m_{MDI} = n_{OH} (M_n)_{MDI} \quad (5)$$

Nekoliko važnih svojstava sintetisanih umreženih PU je dato u tabeli 1. Vrednost udela mekih segmenata, SSC, izračunat korišćenjem masenih udela reaktanata (jednačina (6)), je za oba uzorka sličan.

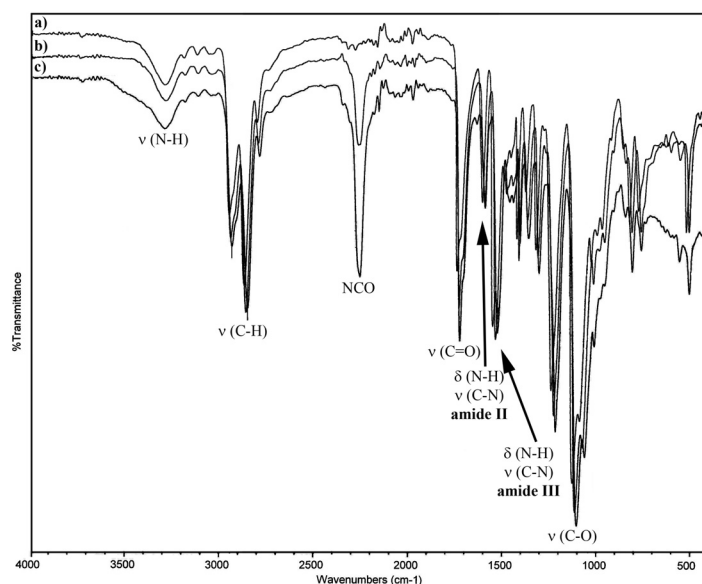
$$SSC = \frac{W_{DIOL}}{W_{MDI} + W_{H2O} + W_{DIOL}} \times 100 \quad (6)$$

Tabela 1. Udeo mekih segmenata, SSC, stepen bubrenja, q , i karakteristične temperature termičke degradacije sintetisanih umreženih PU

Table 1. The soft segments content, SSC, swelling degree, q , and characteristic temperatures of thermal degradation of synthesized crosslinked PUs

| Uzorak | SSC wt% | q | t_{20} °C | t_{50} °C | t_{70} °C | t_{80} °C |
|-----------|------------|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|
| PUPDMS-EO | 59 | 4.8 | 351 | 400 | 438 | 457 |
| PUPTMO | 56 | 2.7 | 352 | 406 | 424 | 433 |

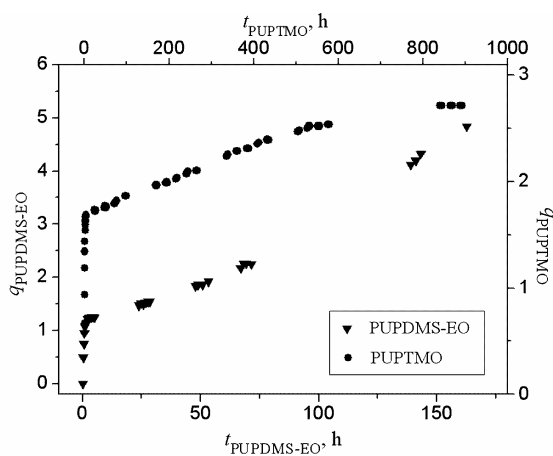
Oba sintetisana uzorka su ispitana metodama navedenim u eksperimentalnom delu ovog rada. Tok i kraj reakcije sinteze ovih umreženih PU je praćen pomoću IC spektroskopije, uzimanjem uzorka iz reakcione smeše u različitim vremenima u toku sinteze. Ilustracije radi, na slici 4 su prikazani IC spektri uzorka PUPTMO snimljeni 0, 19 i 26 h nakon početka umrežavanja u sušnici, pri temperaturi od 100 °C. Analizom ovih spektara može se potvrditi hemijska struktura sintetisanih umre-



Slika 4. IC spektri uzorka PUPTMO snimljeni 26 (a), 19 (b) i 0 h (c) nakon početka umrežavanja u sušnici, pri temperaturi od 100 °C. Figure 4. IR spectra of PUPTMO sample determined at 26 (a), 19 (b) i 0 h (c) during the crosslinking in the oven, at 100 °C.

ženih PU. Kod sva tri prikazana IC spektra javljaju se iste karakteristične trake različitog intenziteta, osim trake koji se odnosi na prisustvo $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ grupe ($2250\text{--}2275\text{ cm}^{-1}$). Ova traka nije detektovana u IC spektru uzorka PUPTMO posle umrežavanja od 26 časova (slika 4), što znači da su do toga vremena izreagovali svi molekuli MDI u reakcionoj smeši. Na slici 4 se mogu uočiti sve ostale trake karakteristične za ovu vrstu poliuretana pri sledećim frekvencijama: 3320 cm^{-1} – (N–H), 1535 cm^{-1} – (C–N + N–H, amid III), 1600 cm^{-1} – (C–N + N–H, amid II), 1730 cm^{-1} – (C=O) iz estarske veze, 1710 cm^{-1} – (C=O) iz uretanske veze i pri 1100 cm^{-1} – (C–O).

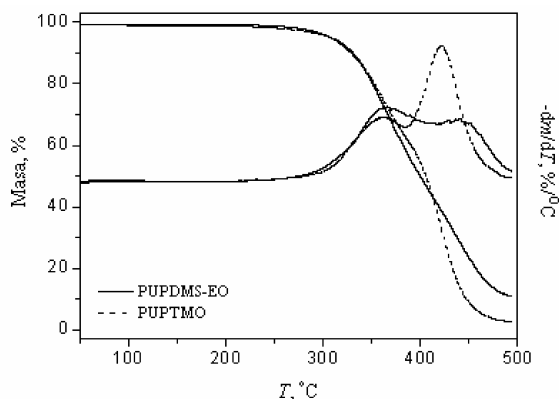
Ispitivanje bubrenja sintetisanih uzoraka umreženih PU u NMP-u pri sobnoj temperaturi izvedeni su na način opisan u eksperimentalnom delu. Vrednosti stepena bubrenja izračunate su korišćenjem jednačine (2). Dobljeni rezultati za oba ispitivana uzorka prikazani su u tabeli 1 i na slici 5 u obliku zavisnosti stepena bubrenja od vremena bubrenja. Kao što se na slici 5 može uočiti, krive bubrenja za ispitivane uzorke umreženih PU značajno se razlikuju. U toku prvog sata bubrenja kod uzorka PUPTMO je postignuta polovina vrednosti krajnjeg stepena bubrenja, dok je kod uzorka PUPDMS-EO dostignuta tek četvrtina. Ravnotežni stepen bubrenja je za uzorak PUPTMO dostignut nakon 35 dana, pri čemu je vrednost q bila 2,7, dok se uzorak PUPDMS-EO polomio u toku bubrenja nakon samo 163 h, pri čemu je izračunata vrednost stepena bubrenja od 4,8 (tabela 1, slika 5). Razlog za postojanje ovako velikih razlika u ponašanju uzoraka PUPTMO i PUPDMS-EO pri bubrenju u NMP-u je najverovatnije prisustvo prostorne heterogenosti gustine umrežavanja i defekata u strukturi formirane mreže uzorka PUPDMS-EO. U toku sinteze uzorka PUPTMO potpuni nestanak $-\text{NCO}$ grupa je postignut nakon 26 h umrežavanja, dok je za uzorak PUPDMS-EO umrežavanje bilo neophodno produžiti na 44 h, kako bi



Slika 5. Promena stepena bubrenja umreženih PU, q , sa vremenom. Figure 5. The change of the swelling degree, q , with time for crosslinked PUs.

prisutne $-\text{NCO}$ grupe u reakcionoj smeši izreagovale. Dobljeni rezultati ukazuju na značajnu razliku u reaktivnosti makrodiola PTMO i PDMS-EO u odnosu na MDI. Na osnovu ponašanja uzorka PUPDMS-EO pri bubrenju moglo bi se pretpostaviti da molekuli Boltorn H20 ne učestvuju samo u jednostavnom povezivanju segmenata nastalih linearnih makromolekula PU, već i formiranju domena jako umreženih PU i manje umreženih ili neumreženih domena. Veze između jako umreženih i neumreženih domena su slabe zbog čega dolazi do dezintegracije uzorka pre dostizanja ravnotežnog bubrenja. Ovu pretpostavku treba proveriti određivanjem gubitka mase uzorka pri ekstrakciji sa NMP.

Sintetisanim uzorcima umreženih PU, pomoću termogravimetrije određena je termička stabilnost u atmosferi argona pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dobljeni rezultati prikazani su na slici 6. Na osnovu ovih rezultata može se konstatovati da se termička degradacija ovih PU pri datim eksperimentalnim uslovima odigrava kao dvostepeni proces. To se najjasnije može uočiti iz diferencijalnih krivih termograma (slika 6). U toku termičke degradacije poliuretana prvo dolazi do dekompozicije uretanskih veza koje je praćeno kidanjem veza između mekih i tvrdih segmenata [25]. Merljivi gubitak mase ispitanih uzoraka je detektovan između 250 i $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. U tabeli 1 su date temperature očitane sa dobijenih termograma, pri kojima je došlo do gubitka mase od 20, 50, 70 i 80 mas% (t_{20} , t_{50} , t_{70} i t_{80} , respektivno). Do temperature koja odgovara gubitku mase od 60 mas%, termička stabilnost uzoraka PUPTMO i PUPDMS-EO pod navedenim uslovima približno je ista, što ukazuje da primena PDMS-EO kao makrodiola za sintezu ovih umreženih PU ne utiče značajno na početak merljive degradacije. Ovakvo ponašanje se i moglo očekivati, pošto je termički najslabija veza u ovom slučaju uretanska, koja počinje da se raskida na oko $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Međutim, pri



Slika 6. TG i DTG krive ispitanih umreženih PU, određene u atmosferi argona, pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Figure 6. TG and DTG curves of investigated crosslinked PUs, determined in argon atmosphere, at heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

višim temperaturama uzorak PUPDMS-EO sporije se razgrađuje i prema očekivanju pri temperaturi od 500 °C nedegradirani ostatak je uočljivo veći od ostatka dobijenog za uzorak PUPTMO.

ZAKLJUČAK

Rezultati prikazani u ovom radu ukazuju da vrsta makrodiola koja se koristi pri sintezi umreženih PU na bazi hiperrazgranatih poliestara značajno utiče na svojstva sintetizovanog proizvoda. Slabija reaktivnosti PDMS-EO je prouzrokovala dugo vreme umrežavanja i heterogenost gustine umrežavanja što ima za posledicu drugačije ponašanje uzorka PUPDMS-EO pri bubrenju u NMP-u u odnosu na uzorak PUPTMO.

Ugradnja siloksanskih sekvenci u strukturu umreženih PU preko makrodiola PDMS-EO ima za posledicu samo smanjenje brzine degradacije tek posle gubitka mase uzorka od 60 mas%, kao i povećanje ostatka mase pri temperaturi od 500 °C u odnosu na uzorak PUPTMO.

Detaljnija izučavanja uticaja vrste makrodiola, pseudo generacije hiperrazgranatog umreživača, odnosa NCO/OH grupa i načina sinteze na termička, reološka i druga svojstva ovih umreženih PU biće predmet našeg daljeg istraživanja.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski potpomoglo Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Srbije u okviru projekta MN 142023.

LITERATURA

- [1] S. Dabdin, R.P. Burford, R.P. Chaplin, *Polymer* **37** (1996) 785-792.
- [2] A. Kanapitsas, P. Pissis, A. Garcia Estrella, *Eur. Polym. J.* **35** (1999) 923-937.
- [3] Z.S. Petrović, J. Ferguson, *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 695-835.
- [4] K. Kojio, T. Fukumaru, M. Furukawa, *Macromolecules* **37** (2004) 3287-3291.
- [5] S.J. McCarthy, G.F. Meijs, N. Mitchell, P.A. Gunatillake, A. Brandwood, K. Schindhelm, *Biomaterials* **18** (1997) 1387-1409.
- [6] A. Simmons, J. Hyvarinen, R.A. Odell, D.J. Martin, P.A. Gunatillake, K.R. Noble, L.A. Poole-Warren, *Biomaterials* **25** (2004) 4887-4900.
- [7] Y.C. Chun, K.S. Kim, J.S. Shin, K.H. Kim, *Polym. Int.* **27** (1992) 177-185.
- [8] P.A. Gunatillake, G.F. Meijs, S.J. McCarthy, R.J. Adhikari, *J. Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 2026-2040.
- [9] R. Adhikari, P.A. Gunatillake, S.J. McCarthy, G.F. Meijs, *J. Appl. Polym. Sci.* **78** (2000) 1071-1082.
- [10] a) E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules* **28** (1995) 1698-1703; b) M.L. Mansfield, L.I. Klushin, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3994-3998; c) L.J. Hobson, W.J. Feast, *Polymer* **40** (1999) 1279-1297; d) V. Petkov, V. Parvanov, D. Tomalia, D. Swanson, D. Bergstrom, T. Vogt, *Solid State Commun.* **134** (2005) 671-675; e) A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *Adv. Polym. Sci.* **143** (1999) 1-34; f) E. Žagar, M. Huskić, M. Žigon, *Macromol. Chem. Phys.* **208** (2007) 1379-1387; g) J. Vuković, M. D. Lechner, S. Jovanović, *Macromol. Chem. Phys.* **208** (2007) 2321-2330; h) J. Vuković, M. D. Lechner, S. Jovanović, *J. Serb. Chem. Soc.* **72** (2007) 1493-1506; i) I. Sendijarević, A. J. McHugh, *Macromolecules* **33** (2000) 590-596.
- [11] a) M. Johansson, A. Hult, *Synthesis, J. Coat. Technol.* **67** (1995) 35-39; b) Y. Zhang, L. Wang, T. Wada, H. Sasabe, *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 667-676; c) Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **25** (1992) 5561-5572; d) R. Esfand, D. A. Tomalia, *Drug Discovery Today* **6** (2001) 427-436; e) E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 3199-3207.
- [12] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vogtle, *Synthesis* **55** (1978) 155-158.
- [13] G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2003-2004.
- [14] J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, I. Gitsov, J. W. Leon, J. *Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **A33** (1996) 1399-1425.
- [15] A.S. Nasar, M. Jikei, M. Kakimoto, *Eur. Polym. J.* **39** (2003) 1201-1208.
- [16] L. Okrasa, M. Zigon, E. Zagar, P. Czech and G. Boiteux, *J. Non-Crystalline Solids* **351** (2005) 2753-2758.
- [17] S. Kumari, A. K. Mishra, D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **45** (2007) 2673-2688.
- [18] Q. Cao, P. Liu, *Polym. Bulletin* **57** (2006) 889-899.
- [19] Q. Cao, P. Liu, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 5661-5665.
- [20] P. Czech, L. Okrasa, G. Boiteux, F. Mechin, J. Ulanski, *J. Non-Crystalline Solids* **351** (2005) 2735-2741.
- [21] P. Czech, L. Okrasa, F. Méchin, G. Boiteux, Jacek Ulanski, *Polymer* **47** (2006) 7207-7215.
- [22] D. Thomasson, F. Boisson, E. Girard-Reydet, F. Méchin, *React. Funct. Polym.* **66** (2006) 1462-1481.
- [23] P. Czech, L. Okrasa, J. Ulanski, G. Boiteux, F. Méchin, P. Cassagnau, *J. Appl. Polym. Sci.* **105** (2007) 89-98.
- [24] E. Malmström, F. Liu, R. Boyd, A. Hult, U. Gedde, *Polym. Bull.* **32** (1994) 679-685.
- [25] Z. S. Petrovic, Z. Zavargo, J. H. Flynn, W. J. Macknight, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51** (1994) 1087-1095.

SUMMARY**CROSSLINKED POLYURETHANES BASED ON HYPERBRANCHED POLYMERS**Jasna Vuković¹, Marija Pergal¹, Slobodan Jovanović², Vesna Vodnik³¹ICTM-Center of Chemistry, Belgrade, Serbia²Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia³Institute of Nuclear Science "Vinča", Belgrade, Serbia

Scientific paper

In this paper, two samples of polyurethane (PU) crosslinked with hydroxy-functional hyperbranched aliphatic polyester of the second pseudo generation were investigated. For the synthesis of these crosslinked PUs two different macrodiols were used: poly(tetramethyleneoxide) (PTMO) for PUPTMO and ethylene oxide-poly(dimethylsiloxane)-ethylene oxide (PDMS-EO) for PUPDMS-EO sample. Synthesized samples behave as elastomers and have yellow color. Obtained results show that swelling degree of the sample PUPDMS-EO in *N*-methyl-2-pyrrolidinon (NMP) determined at room temperature is higher than for the sample PUPTMO. It has been also observed that thermal properties of these polyurethane networks can be changed by incorporation of siloxane sequences in their structure.

Key words: Crosslinked polyurethanes • Hyperbranched polyesters • Swelling behaviour • Thermal stability

Ključne reči: Umreženi poliuretani • Hiperrazgranati poliestri • Bubrenje • Termička stabilnost