

Jelena Čulin<sup>a</sup>, Mladen Andreis<sup>a</sup>, Zorica Vekšli<sup>a</sup>, Alojz Anžlovar<sup>b</sup> i Majda Žigon<sup>b</sup><sup>a</sup>Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska<sup>b</sup>Kemijski inštitut, Ljubljana, Slovenija

# Istraživanje molekularnih gibanja u poliuretan/polimetakrilatnim interpenetriranim mrežama i smjesama metodom spinske probe

ISSN: 0351-1871

UDK: 678.6:539.2

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Primljeno / Received: 7. 10. 2004.

Prihvaćeno / Accepted: 10. 1. 2005.

## Sažetak

Istražene su djelomice interpenetrirane polimerne mreže (DIPM), te smjese na temelju polieterskih poliuretana (PU) s karboksilnim skupinama i metakrilatnih kopolimera (PM) s tercijskim amino skupinama, primjenom elektronske spinske rezonancije, ESR-metode spinske probe. Koncentracije funkcionalnih skupina u pretpolimerima iznose od 0 do 0,45 mmol g<sup>-1</sup>. Na temelju temperaturno ovisnih složenih ESR spektra određeni su heterogenost molekularnih gibanja i fazno razdvajanje u ovisnosti o udjelu funkcionalnih skupina. Probe smještene u domenama s većim slobodnim volumenom odgovaraju brzom komponenti spektra, dok se sporo gibanje pripisuje probama u prostorima manjega slobodnoga volumena, odnosno staklastim domenama. Iz omjera intenziteta brze i spore komponente utvrđeno je da se povećanjem udjela funkcionalnih skupina smanjuje slobodni volumen u mrežama i smjesama. Smanjenje gibljivosti probe u mrežama u odnosu prema smjesama istoga sastava, posljedica je umreživanja polimernih lanaca. Razlike u molekularnom gibanju probe u ovisnosti o raspoloživome slobodnom volumenu povezuju se s difuzijom malih molekula u polimernoj matrici.

## KLJUČNE RIJEČI

djelomice interpenetrirane polimerne mreže  
elektronska spinska rezonancija  
funkcionalne skupine  
molekularna gibanja  
polimerne smjese  
polimetakrilati  
poliuretani  
spinska proba

## KEYWORDS

electron spin resonance  
functional groups  
molecular dynamics  
polymer mixtures  
polymethacrylates  
polyurethanes  
semi-interpenetrating polymer networks  
spin probe

## Summary

The electron spin resonance, ESR-spin probe method was applied to study semi-interpenetrating polymer networks, SIPNs and mixtures on the basis of polyester polyurethanes, PU, with carboxylic groups and methacrylic copolymers, PM, with tertiary amine groups. The concentration of functional groups in prepolymers varied from 0 to 0.45 mmol g<sup>-1</sup>. From the temperature dependent composite ESR spectra motional heterogeneity and phase separation depending on the functional group concentration were deduced. The spin probes embedded within domains with larger free volume or soft domains correspond to the fast motional component, while the slow motion describes spin probes in the regions of smaller free volume characteristic for the glassy polymers. According to the ratio of fast and slow components, free volume decreases with an increase of functional groups concentration in both polymer mixtures and networks. Restriction of spin probe motion or decreased available free volume in polymer networks in comparison with polymer mixtures of the same composition is a consequence of additional crosslinking in the networks. The differences in spin probe motion due to the available free volume are related to the diffusion of small molecules in polymer matrices.

## Uvod / Introduction

Djelomice interpenetrirane polimerne mreže (DIPM), interpenetrirane polimerne mreže i smjese na osnovi poliuretana (PU) imaju veoma široku primjenu zbog mogućnosti promjene svojstava. Fizička i mehanička svojstva povezana su sa stupnjem faznoga razdvajanja i dinamičke heterogenosti kao posljedice segmentiranih poliuretana s tvrdim i mekim segmentima. Stupanj mješljivosti u smjesi ili interpenetriranoj mreži određen je strukturom, molekularnom masom i omjerom pretpolimera te toplinskom poviješću.<sup>1</sup> Jedan od načina modificiranja mješljivosti je ugradnja funkcionalnih skupina u lance pretpolimera sa svrhom povećanja međumolekularnih djelovanja.<sup>2-6</sup> Osim mehaničkih svojstava polimera značajna je i permeabilnost, posebice u membranama i tankim filmovima na osnovi PU.<sup>7,8</sup> Poznato je da meke domene kao kontinuirana faza određuju propuštanje malih molekula, dok tvrdi segmenti djeluju poput punila ili umreženja i indirektno utječu na prijenos molekula u matrici.<sup>9</sup> Pri tome raspoloživi slobodni volumen i raspodjela slobodnoga volumena u polimernoj matrici određuju difuziju malih molekula kao i sorpcijske parametre.

Postoji nekoliko metoda koje na temelju ugrađene male molekule ili probe u matricu prate promjene slobodnoga volumena u ovisnosti o strukturi. To su pozitronska anihilacija,<sup>10</sup> fluorescencija<sup>11</sup> i elektronska spinska rezonancija ESR-metoda spinske probe.

U ovome istraživanju korištena je ESR-metoda spinske probe tj. stabilnoga nitroksidnoga radikala. Oblici i širine ESR spektara nitroksidnoga radikala ugrađenog u polimernu matricu ovise o gibanju nitroksida uvjetovanoga dinamikom okolice i veličinom prostora u kojem je molekula smještena. Ako je nitroksidni radikal selektivno vezan na određeni segment u lancu (spinska oznaka), on odražava lokalnu dinamiku segmenata. S obzirom na gibanje probe ili oznake opisano rotacijskim korelacijskim vremenom  $\tau_R$ , razlikuju se brza i spora gibanja za koja su karakteristični trolinijski uski, odnosno široki spektar. U određenome temperaturnom području spektri su najčešće složeni od uske, odnosno brze i široke, odnosno spore komponente. Kovarski i dr.<sup>12</sup> pokazali su kako se ugradnjom spinske probe u polimere može povezati rotacijski i translacijski koeficijent difuzije. Daljnja su istraživanja utvrdila odnos između difuzijskih koeficijenata i rotacijske frekvencije spinskih proba,<sup>13</sup> te ovisnosti o staklištu<sup>14</sup> i utjecaju slobodnoga volumena na gornje parametre. Rotacijsko korelacijsko vrijeme ugrađene probe bit će određeno i veličinom probe, pa se na temelju tih podataka može procijeniti veličina slobodnoga volumena.

ESR-metoda spinske probe veoma se uspješno primjenjuje u istraživanju difuzije u membranama, transportu asimetričnih molekula i povezivanju permeabilnosti sa strukturom, odnosno morfologijom membrana.<sup>15-20</sup> U ovome radu istražen je utjecaj faznoga razdvajanja i strukture poliuretana, te smjesa i DIPM na osnovi poliuretana i polimetakrilata na molekula gibanja spinske probe. Ugradnjom dodatnih funkcionalnih skupina, tj. karboksilnih skupina u tvrde segmente poliesterskih poliuretana i tercijarnih amino skupina u polimetakrilatni kopolimer mijenja se mješljivost komponenata i stupanj faznoga razdvajanja što utječe na raspodjelu slobodnog volumena. Odabran je nitroksidni radikal 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidin-1-oksil, 4-amino TEMPO, te je praćena gibljivost radikala u ovisnosti o temperaturi. Povezivanjem gibljivosti radikala s raspoloživim slobodnim volumenom i međudjelovanjem polimernih segmenata može se ocijeniti propuštanje (transport) malih molekula kroz polimerne filmove ili membrane.

## Eksperimentalni dio / Experimental part

### Materijali / Materials

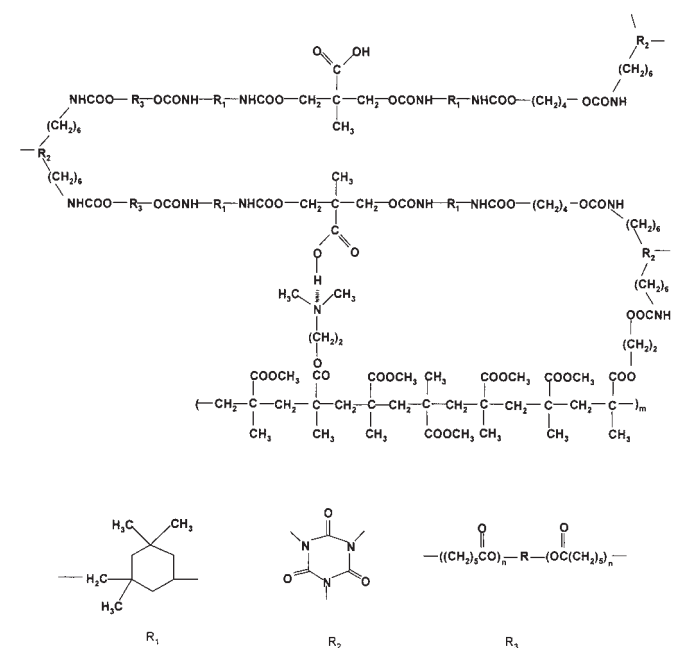
Poliesterski poliuretani (PU) na temelju polikaprolaktona (PCL) ( $M = 2000$ ) izoformidilazocijanata (IPDI), 1,4-butandiola (BD) i 2,2'-bis-(hidroksimetil) propanske kiseline (DMPA) s masenim omjerom mekih i tvrdih segmenata približno 1:1 pripremljeni su modificiranim postupkom Anžlovara i dr.<sup>3</sup> (tablica 1). Udjel proizvođača lanca DMPA, odnosno funkcionalnih skupina mijenjan je od 0 do 0,45 mmol g<sup>-1</sup> (0,00; 0,25; 0,35 i 0,45). Metakrilatni kopolimeri (PM) na temelju metil-metakrilata (MMA), N,N'-dimetilaminoetil-metakrilata (DMAEM) i hidroksietil-metakrilata (HEM), pripremljeni su lančanom reakcijom putem slobodnoga radikala uz azobisizobutironitril (AIBN) kao inicijator (tablica 1).<sup>3</sup> Djelomice interpenetrirane polimerne mreže (DIPM) (slika 1) pripremljene su dodatkom umreživača 1,3,5-tris (izocijanatoheksametil) izocijanurata-Desmodur DA (DDA) u 100 %-tnom suvišku prema teorijskoj količini -OH skupina u smjesi.<sup>3</sup> Jednake mase PU i PM prepolimera s istim udjelom dodatnih funkcionalnih skupina, otopljene su u 2-butanonu uz 24-satno miješanje. Pripremljenim smjesama dodana je 10 % otopina DDA. Nakon 15 min miješanja smjese su nanešene na zagrijanu (333 K) silikoniziranu polipropilensku foliju. Pomoću noža debljine 250 μm dobiveni su filmovi koji su umreživani 2 h pri 333 K, te 16 h pri 358 K. Dodatkom DDA umrežuje se

PU komponenta. Budući da PM komponenta sadrži -OH skupine, DDA kovalentno povezuje i izvjestan udjel PM i PU lanaca, odnosno nastaju cijepljene DIPM.

TABLICA 1. Koncentracije funkcionalnih skupina, molekularne mase i staklišta PU i PM prepolimera

TABLE 1. Concentrations of functional groups, molecular masses and glass transition temperatures of PU and PM prepolymers

Uzorak / Specimen	c, mmol g <sup>-1</sup>	$\overline{M}_n$ , g mol <sup>-1</sup>	$T_g$ , K
PU0	0,00	12 300	249
PU25	0,25	6 600	264
PU35	0,35	5 600	269
PU45	0,45	5 300	278
PM0	0,00	11 200	373
PM25	0,25	11 400	368
PM35	0,35	10 500	367
PM45	0,45	10 700	366



SLIKA 1. Dio lanca djelomice interpenetriranih polimernih mreža<sup>a</sup>  
FIGURE 1. Part of the semi-interpenetrating polymer network chain<sup>a</sup>

U uzorke PM, PU, i DIPM dodana je otopina 4-amino-TEMPO u toluenu. Nakon uklanjanja otapala u sušioniku pri 313 K uzorci (PM0, PM25, PM35, PM45, PU0, PU25, PU35, PU45, DIPM0, DIPM25, DIPM35, DIPM45) su napušteni 48 h u vakuumske sušioniku pri 363 K. Kod pripreme smjesa pomiješane su jednake mase odgovarajućih polimera PM i PU i otopljene u toluenu. Nakon 24 h miješanja pri sobnoj temperaturi u smjesu je dodana otopina 4-amino-TEMPO u toluenu. Nakon uklanjanja otapala u sušioniku pri 313 K dobivene su smjese (S0, S25, S35 i S45) napuštane 48 h u vakuumske sušioniku pri 363 K.

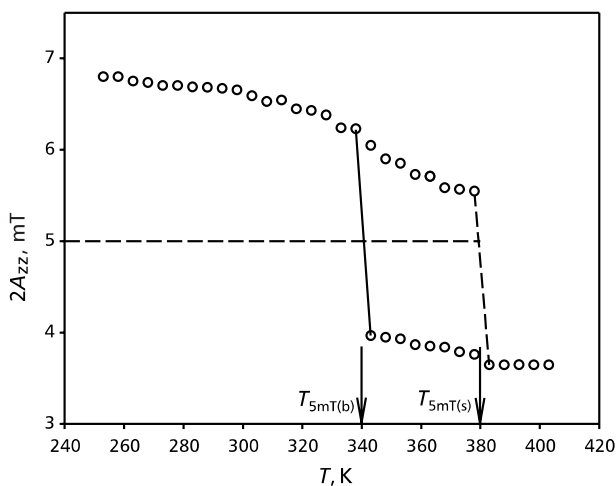
<sup>a</sup> R je segment koji potječe od inicijatora (diola) polimerizacije polikaprolaktona. Procjenjuje se da je vrijednost  $n$  8–9. / R is a segment originating from initiator (diol) in the polymerization of polycaprolactone. The value of  $n$  is estimated to be 8–9.

## ESR mjerenja / ESR measurements

ESR spektri snimani su s pomoću računalom upravljana spektrometra Varian E-109 s radnom frekvencijom 9,5 GHz uz mikrovalnu snagu 2 mW i amplitudu modulacije 0,1 mT pri kojima ne dolazi do zasićenja i promjena oblika spektara. Mjerenja i obradba spektara provedena su korištenjem programa EW (EPRWare). Temperatura je kontrolirana s pomoću temperature jedinice Bruker ER 4111 VT. Da bi se poboljšao omjer signal/šum spektri su usrednjavani 5 - 10 puta, ovisno o uzorku i temperaturnome području.

## Obradba spektara / Spectral analysis

Analizom oblika ESR spektara dobiveni su sljedeći podaci: širina vanjskih maksimuma,  $2A_{zz}$  i vrijednosti empirijskoga parametra  $T_{5mT}$ , temperature pri kojoj vrijednost  $2A_{zz}$  postiže 5 mT, određene iz temperature ovisnosti  $2A_{zz}$  (slika 2). Vrijednost  $T_{5mT}$  određena je gibanjem nitroksidnoga radikala koje je povezano s gibanjem polimernih segmenata, odnosno raspoloživim slobodnim volumenom. Stoga  $T_{5mT}$  označava prijelaz sporoga u brzo gibanje koje se može povezati sa staklištem polimera određenim diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, DSC.<sup>21</sup> No, treba uzeti u obzir da se vrijednosti staklišta i  $T_{5mT}$  razlikuju zbog frekvencije mjerenja metode ESR i DSC. Osim toga, na vrijednost  $T_{5mT}$  utječe i veličina i način ugradnje slobodnoga radikala. U slučaju fazno razdvojenih polimera ili postojanja dinamičke heterogenosti ESR spektri su složeni, tj. sastoje se od spektara karakterističnih za brzo, odnosno sporo gibanje.<sup>22</sup> Stoga postoje dva parametra  $T_{5mT}$ . Vrijednost  $T_{5mT(b)}$  odgovara prijelazu sporoga u brzo gibanje pri nižim temperaturama karakterističnim za spinske probe smještene u domene s pokretljivijim lancima, dok vrijednost  $T_{5mT(s)}$  pri višim temperaturama odgovara probama smještenima u domenama s ograničenim gibanjem.



SLIKA 2. Temperaturna ovisnost širina vanjskih maksimuma,  $2A_{zz}$ , u složenom ESR spektra:  $T_{5mT(b)}$  i  $T_{5mT(s)}$  označavaju temperaturu pri kojoj se pojavljuje brza, odnosno nestaje spora komponenta

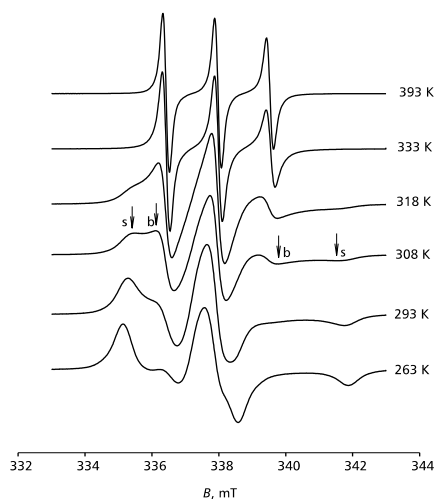
FIGURE 2. The temperature dependence of the spectral parameter  $2A_{zz}$  in composite ESR spectrum:  $T_{5mT(b)}$  and  $T_{5mT(s)}$  marks the temperatures at which the fast component appears and slow component disappears

Budući da se u slučaju poliesterskih poliuretana, smjesa i djelomice interpenetriranih polimernih mreža spinska proba ugrađuje u meke i tvrde segmente te u međufazu, a postoji i mogućnost vezanja spinske probe vodikovim vezama s funkcionalnim skupinama, određivanje udjela brzih i sporih gibanja simulacijom složenih eksperimentalnih spektara nije moguće zbog velikoga broja parametara, odnosno široke raspodjele korelacijskih vremena. Stoga se

promjena slobodnoga volumena određuje iz promjene intenziteta široke i uske komponente spektra koji su proporcionalni udjelu nitroksidnih radikala sa sporim, odnosno brzim gibanjem. Određivanje promjene slobodnoga volumena praćenjem temperature ovisnosti omjera intenziteta središnjega maksimuma i maksimuma široke komponente  $M/L$ , najčešće se primjenjuje u istraživanju polimernih membrana.<sup>17,19</sup> Parametar koji se uspoređuje s difuzijom, odnosno permeabilnošću membrana, rotacijsko je korelacijsko vrijeme  $\tau_r$ ,<sup>23</sup> koje je u ovom slučaju računano za spektre pri temperaturi 393 K.

## Rezultati i rasprava / Results and discussion

Da bi se istražila molekularna dinamika i dinamička heterogenost u djelomice interpenetriranim mrežama i smjesama na osnovi poliesterskih poliuretana i metakrilatnih kopolimera u ovisnosti o udjelu dodatnih funkcionalnih skupina, najprije su ispitani poliuretanski pretpolimeri. Segmentirani poliuretani (PU) vrsta su kondenzacijskoga multibločnoga kopolimera te pokazuju dvofaznu strukturu opisanu mekom i tvrdom fazom. Spinska proba umiješana je u PU pretpolimer bez dodatnih funkcionalnih skupina PU0. ESR spektri snimljeni u temperaturnome području od 173 K do 403 K (slika 3) u području su od 295 K do 330 K složeni. Pojava složenih spektara u poliesterskim poliuretanima pripisuje se raspodjeli spinske probe u domenama gibljivih i krutih segmenata. Budući da su PU amorfni, uska komponenta spektra odgovara probama smještenima u mekim domenama i međufazi, a široka komponenta probama u tvrdim domenama s ograničenim gibanjem segmenata i smanjenim slobodnim volumenom. Temperatura pojave uske komponente ESR spektra, odnosno prijelaz sporoga u brzo gibanje označen kao  $T_{5mT(b)}$  raste s porastom udjela funkcionalnih skupina (tablica 2). Temperatura nestanka široke komponente spektra ESR,  $T_{5mT(s)}$ , odgovara prijelazu sporoga u brzo gibanje proba smještenih unutar segmenata u tvrdim domenama. To se gibanje pripisuje koordiniranome kooperativnom gibanju lanaca karakterističnom za staklište. Povećanjem udjela karboksilnih skupina raste međudjelovanje polimernih segmenata, smanjuje se gibljivost segmenata i slobodni volumen. Posljedica je porast vrijednosti  $T_{5mT(b)}$  i  $T_{5mT(s)}$ . Budući da je gibanje spinske probe, odnosno malih molekula u PU povezano s raspoloživim slobodnim volumenom i promjenom slobodnoga volumena s temperaturom, određivanje promjene gibljivosti omogućuje povezivanje strukture (odnosno morfologije) polimerne matrice s njezinom permeabilnošću. Slika 4 prikazuje temperaturnu ovisnost parametra  $M/L$  svih PU s umiješanim probom. Porast intenziteta uske komponente spektra odražava povećanje slobodnoga volumena s porastom temperature. Slobodni volumen u PU bez dodatnih funkcionalnih skupina znatno je veći u odnosu na PU s funkcionalnim skupinama pri istim temperaturama. U skladu s rezultatima svjetlosne mikroskopije, rendgenskoga raspršenja pri velikome kutu, WAXS, i ESR-metode spinske oznake (selektivno vezane) koje pokazuju veće fazno razdvajanje u PU s funkcionalnim skupinama, moglo bi se očekivati da proba kao slobodna molekula ulazi u prostore s većim raspoloživim slobodnim volumenom na granici faza.<sup>24</sup> No, smanjena gibljivost proba u PU s dodatnim funkcionalnim skupinama kao i složeni ESR spektri s naglašenom širokom komponentom, idu u prilog pretežite ugradnje probe u tvrde segmente. U PU s dodatnim funkcionalnim skupinama povećavaju se međudjelovanja unutar tvrdih segmenata, a posljedica je ograničenje segmentnih gibanja i slobodnoga volumena. Prema rezultatima dobivenim selektivnim obilježavanjem PU,<sup>25</sup> segmenti s funkcionalnim skupinama imaju manji udjel plastificiranih tvrdih segmenata, što znači manji udjel spinskih proba s povećanom gibljivošću. U razmatranju gibljivosti treba uzeti u obzir i nastajanje vodikovih veza između probe i funkcionalnih skupina u segmentima lanca.<sup>26</sup>



SLIKA 3. Temperaturna ovisnost ESR spektara polieterskoga poliuretana bez dodatnih funkcionalnih skupina s umiješanom spinskom probom

FIGURE 3. Temperature variation of the ESR spectra of spin probed polyester polyurethane without additional functional groups

TABLICA 2. Vrijednosti  $T_{5mT}$  ESR spektara polieterskih poliuretana, polimetakrilata, smjesa i djelomice interpenetriranih polimernih mreža sa spinskom probom

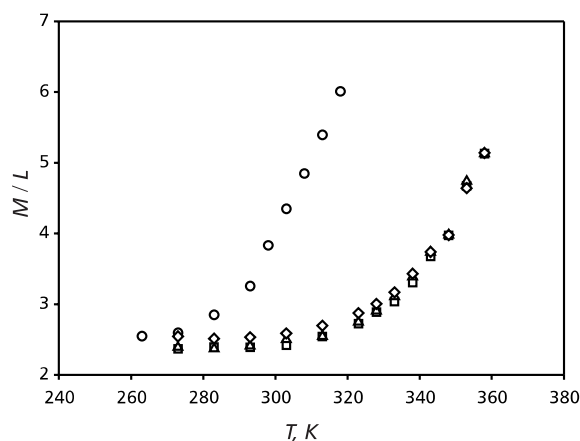
TABLE 2.  $T_{5mT}$  values of ESR spectra of spin probed polyester polyurethanes, polymethacrylates, mixtures and semi-interpenetrating polymer networks

Uzorak / Specimen	$T_{5mT(b)}$ , * K	$T_{5mT(s)}$ , * K
PU0	295	330
PU25	320	360
PU35	325	365
PU45	325	370
PM0	295	401
PM25	300	385
PM35	300	385
PM45	295	385
S0	296	396
S25	300	380
S35	315	380
S45	320	380
DIPM0	296	366
DIPM25	326	376
DIPM35	320	380
DIPM45	320	380

\*točnost određivanja  $T_{5mT}$ : 3 K

ESR spektri PU/PM smjesa s različitim koncentracijama funkcionalnih skupina u određenome temperaturnom području odražavaju heterogenost matrice. Oblik spektara određen je međudjelovanjem funkcionalnih skupina (slika 5). Spinska proba smještena je u različitim dijelovima matrice: tvrdim i mekim segmentima poliuretana, polimetakrilatnim segmentima i međufazi. Uskoj kom-

ponenti spektra doprinose spinske probe smještene u meke segmente PU te plastificirane tvrde segmente PU i PM. Široka komponenta odražava spora gibanja spinskih proba u domenama tvrdih segmenata i polimetakrilatnoj komponenti, te u područjima miješanih tvrdih poliuretanskih i polimetakrilatnih segmenata. Ovisno o udjelu funkcionalnih skupina mijenja se temperaturno područje dinamičke heterogenosti određeno iz promjene  $2A_{zz}$ , kao i vrijednost parametra  $T_{5mT(b)}$  (tablica 2). Temperatura pri kojoj se pojavljuje uska komponenta označava prijelaz sporoga u brzo gibanje proba smještenih u domenama s najvećom gibljivošću. Smanjenje gibljivosti polimernih segmenata i stoga pomak  $T_{5mT(b)}$  prema višim temperaturama pripisuje se povećanom međudjelovanju segmenata s porastom koncentracije funkcionalnih skupina. Zhou i dr. pokazali su na primjeru smjesa PU i celuloznoga acetata da stvaranje vodikovih veza ograničava gibljivost segmenata i smanjuje slobodni volumen.<sup>27</sup> Za razliku od vrijednosti  $T_{5mT(b)}$ , temperatura prijelaza sporoga gibanja (prisutnoga uz brzo gibanje u širokome temperaturnome području) u brzo gibanje,  $T_{5mT(s)}$ , pomaknuta je prema nižim temperaturama u svim smjesama u odnosu prema smjesi bez dodatnih skupina (tablica 2). Budući da je vrijednost parametra  $T_{5mT(s)}$  u smjesama bliska temperaturi prijelaza sporoga u brzo gibanje spinskih proba u čistim polimetakrilatima može se pretpostaviti da odgovara polimetakrilatnim segmentima koji nisu izmiješani s poliuretanskom komponentom. Pomak prema nižoj vrijednosti  $T_{5mT(s)}$  polimetakrilata s funkcionalnim skupinama objašnjava se većom pokretljivošću PM lanaca zbog uvođenja pokrajnjih skupina N,N'-dimetilaminoetil-metakrilata,<sup>3</sup> a očituje se i u sniženju staklišta (tablica 1).



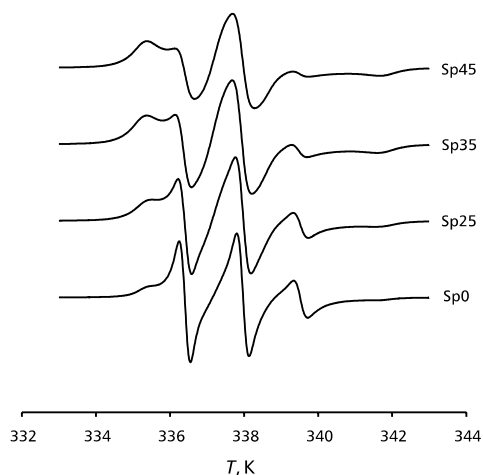
SLIKA 4. Temperaturna ovisnost veličine  $M/L$  u polieterskim poliuretanima s različitim koncentracijama dodatnih funkcionalnih skupina s umiješanom spinskom probom: PU0 (O), PU25 (□), PU35 (△) i PU45 (◇)

FIGURE 4. The temperature dependence of  $M/L$  of spin probed polyester polyurethanes with different concentrations of additional functional groups: PU0 (O), PU25 (□), PU35 (△) and PU45 (◇)

Promjena slobodnoga volumena s povišenjem temperature promatrana je iz promjene parametra  $M/L$  (slika 6). Udjel brzih gibanja najveći je u smjesi bez funkcionalnih skupina, zatim nešto manji u smjesi s 0,25 mmol  $g^{-1}$ , a najmanji u smjesi s 0,35 i 0,45 mmol  $g^{-1}$  funkcionalnih skupina.

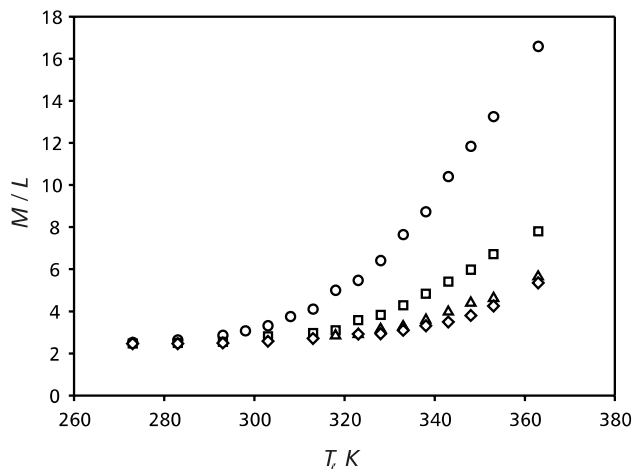
ESR spektri djelomice interpenetriranih mreža s umiješanom spinskom probom također pokazuju ovisnost dinamičke heterogenosti, odnosno faznoga razdvajanja o koncentraciji funkcionalnih skupina (slika 7). Temperatura pojave uske komponente ili brzih gibanja, odnosno nestanka široke komponente, pokazuje da je dio spinskih proba smješten u poliuretanskim odnosno polimetakrilatnim domenama (tablica 2). Primjerice, vrijednost  $T_{5mT(s)}$  za DIPM0 znatno je niža od vrijednosti  $T_{5mT(s)}$  odgovarajućega polimetakrilata

i smjese. Promjenom slobodnoga volumena s temperaturom (slika 8) vidljivo je da se u mrežama gibljivost proba smanjuje uvođenjem funkcionalnih skupina kao i u smjesama i PU pretpolimerima. Smanjenje gibljivosti posljedica je smanjenoga slobodnoga volumena u polimernoj matrici uslijed međudjelovanja polimernih segmenata, umreživanja kao i moguće vodikove veze spinske probe i funkcionalnih skupina u lancu polimera. To je jedan od razloga da se spinskom probom nasumično smještenom u matrici ne može pratiti promjena konformacije i gustoće slaganja ili PU ili PM lanaca kao u slučaju selektivnoga označavanja segmenata. No, spinska proba odražava cjelokupnu promjenu slobodnoga volumena u matrici, a rotacijsko korelacijsko vrijeme probe može se povezati s propuštanjem malih molekula u membranama ili filmovima.<sup>17,19</sup> Smatra se da je za propuštanje malih molekula u membranama na osnovi PU odgovorna kontinuirana meka faza.<sup>9</sup> Stoga bi za povezivanje difuzije i rotacijskoga korelacijskoga vremena trebalo odrediti gibanje probe u mekoj fazi (brza komponenta). No, zbog raspodjele probe u složenoj matrici i oblika spektara koji iz toga proizlaze, simulacija spektara nije moguća. Trolinijski uski spektar karakterističan za brza gibanja pojavljuje se tek pri 393 K, iznad temperature staklišta PM komponente. Vrijednosti  $\tau_R$  u tablici 3 pokazuju da gibanje probe ovisi o koncentraciji funkcionalnih skupina. U slučaju čistih PU i DIPM uočeno je sporije gibanje s porastom udjela funkcionalnih skupina, s time da umreženje u DIPM unosi dodatno ograničenje segmentnih gibanja, a time i gibanja proba. Povećanje gibljivosti spinskih proba u smjesama s porastom udjela funkcionalnih skupina iznad  $0,25 \text{ mmol g}^{-1}$  može se objasniti većom pokretljivošću PM segmenata zbog uvođenja pokrajnjih skupina  $N,N'$ -dimetilaminoetil-metakrilata, kao i promjene gustoće slaganja zbog međudjelovanja. U smjesama polimera s mogućnošću nastajanja vodikovih veza uočeno je postojanje kritične koncentracije vodikovih veza iznad koje dolazi do promjene lokalne gustoće slaganja, a time i slobodnoga volumena.<sup>28</sup> Prema vrijednostima  $\tau_R$  pri višim koncentracijama funkcionalnih skupina u slučaju PU/PM smjesa nastaje lokalno rjeđe slaganje segmenata, odnosno povećanje slobodnoga volumena. Posljedica je brže gibanje malih molekula. Pri višim temperaturama pri kojima slabe postojeće vodikove veze probe s polimernim segmentima prevladava učinak promjene gustoće slaganja lanaca na gibljivost probe.



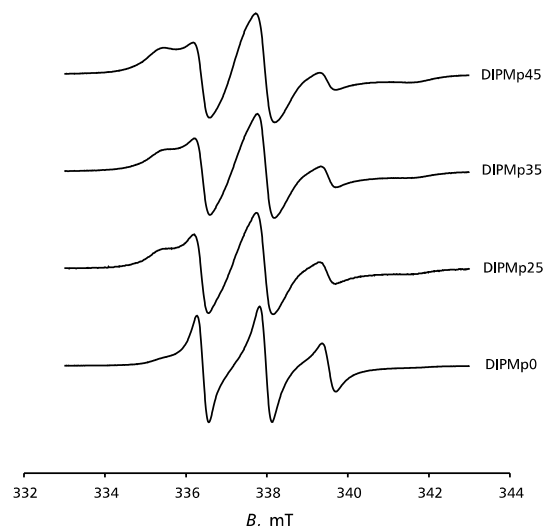
SLIKA 5. ESR spektri smjesa polieterskih poliuretana i polimetakrilatnih kopolimera s različitim koncentracijama dodatnih funkcionalnih skupina s umiješanom spinskom probom pri 343 K

FIGURE 5. ESR spectra of spin probed mixtures of polyurethanes and polymethacrylate copolymers with different concentrations of additional functional groups at 343 K



SLIKA 6. Temperaturna ovisnost  $M/L$  u smjesama polieterskih poliuretana i polimetakrilatnih kopolimera s različitim koncentracijama dodatnih funkcionalnih skupina s umiješanom spinskom probom: S0 (O), S25 (□), S35 (Δ) i S45 (◇)

FIGURE 6. The temperature dependence of  $M/L$  of spin probed mixtures of polyester polyurethanes and polymethacrylate copolymers on different concentrations of additional functional groups: S0 (O), S25 (□), S35 (Δ) and S45 (◇)

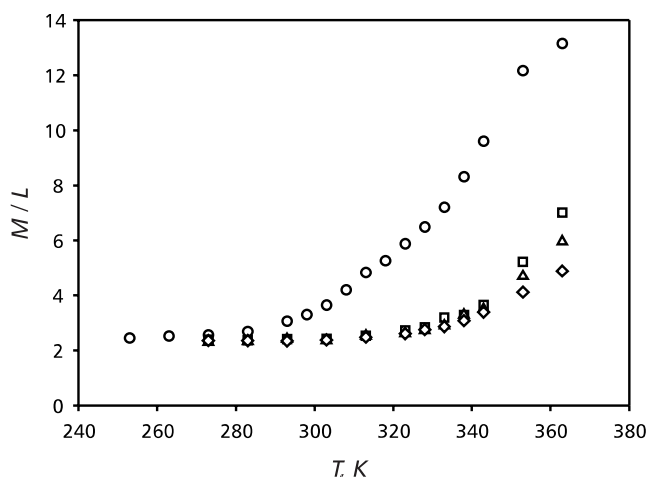


SLIKA 7. ESR spektri djelomice interpenetriranih polimernih mreža na temelju poliuretana i polimetakrilatnih kopolimera s umiješanom spinskom probom pri 353 K

Figure 7. ESR spectra of spin probed semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethanes and polymethacrylate copolymers at 353 K

## Zaključak / Conclusions

Rezultati istraživanja pokazuju da se ugradnjom spinske probe u DIPM i smjese na osnovi segmentiranih poliuretana i metakrilatnih kopolimera s različitim udjelom funkcionalnih skupina mogu metodom ESR-a izučavati složena molekulska gibanja. Temperaturno ovisni ESR spektri s dva prekrivena spektra ukazuju na raspodjelu spinske probe u domenama gibljivih segmenata ili mekim domenama i u tvrdim domenama. Razlika u rotacijskim brzinama probe povezana je s raspoloživim slobodnim volumenom i njegovom raspodjelom.



SLIKA 8. Temperaturna ovisnost  $M/L$  u djelomice interpenetriranim polimernim mrežama na temelju poliuretana i polimetakrilatnih kopolimera s različitim koncentracijama dodatnih funkcionalnih skupina s umiješanom spinskom probom: DIPM0 (○), DIPM25 (□), DIPM35 (△) i DIPM45 (◇)

FIGURE 8. The temperature dependence of  $M/L$  of spin probed semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethanes and polymethacrylate copolymers on different concentrations of additional functional groups: DIPM0 (○), DIPM25 (□), DIPM35 (△) and DIPM45 (◇)

TABLICA 3. Rotacijska korelacijska vremena polieterskih poliuretana, smjesa i mreža sa spinskom probom pri 393 K

TABLE 3. Rotational correlation times of spin probed polyester polyurethanes, mixtures and semi-interpenetrating polymer networks at 393 K

Uzorak / Specimen	$\tau_R \times 10^{10}$ , s
PU0	2,3
PU25	7,0
PU35	6,4
PU45	8,1
S0	5,6
S25	7,8
S35	1,1
S45	1,2
DIPM0	4,3
DIPM25	8,1
DIPM35	8,8
DIPM45	9,3

Iz omjera intenziteta složenoga spektra  $M/L$  proizlazi da je gibanje probe određeno promjenama u međudjelovanju segmenata zbog uvođenja dodatnih funkcionalnih skupina i promjenama faznoga razdvajanja. Kemijska umreženja u DIPM-u smanjuju gibljivost probe u odnosu prema PU/PM smjesama.

Iznos i promjena slobodnoga volumena s temperaturnom promjenom daju korisne podatke o složenome odnosu slobodnoga volumena, segmentne dinamike i faznoga razdvajanja, sa sposobnošću difuzije malih molekula u polimernoj matrici.

### Zahvala / Acknowledgment

*Autori zahvaljuju* Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske i Ministarstvu za šolstvo, znanost in šport Republike Slovenije na financijskoj potpori.

### LITERATURA / REFERENCES

- Blackwell, J., Lee, C. D.: *Advances in Urethane Science and Technology*, In: K.C. Frisch and D. Klemperer, editors, Vol. 9. Technomic, Lancaster, PA, 1984, 25.
- Anžlovar, A., Anžur, I., Malavašič, T.: *The synthesis and morphology of grafted semi-interpenetrating polymer networks on the basis of functional prepolymers*, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 34(1996), 2349-2361.
- Anžlovar, A., Žigon, M.: *Semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polymethacrylate functional prepolymers: Morphology and mechanical properties in dependence of the concentration of functional groups*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. 40(2002), 115-123.
- Patsis, A., Xiao, H. X., Frisch, K. C., Al-Khatib, S.: *Ionomer/Semi-IPN coatings from polyurethanes and vinyl chloride copolymers*, J. Coat. Technol. 58(1986), 41-47.
- Vatalis, S., Delides, C. G., Grigoryeva, O. P., Sergeeva, L. M., Brovko, A. A., Zimich, O. N., Shtompel, V. I., Georgoussis, G., Pissis, P.: *Thermoplastic apparent interpenetrating polymer networks of polyurethane and styrene/acrylic acid copolymer obtained by melt mixing. Structure-property relationships*, Polym. Eng. Sci. 40(2000), 2072-2085.
- Hourston, D. J., Schafer, F. U., Walter, N. J., Gradwell, M. H. S.: *Mechanical and morphological study of polyurethane/polystyrene interpenetrating polymer networks containing ionic groups*, J. Appl. Polym. Sci. 67(1998), 1973-1985.
- Yang, J. M., Lin, H. T.: *Wettability and protein adsorption on HTPB-based polyurethane films*, J. Membr. Sci. 187(2001), 159-169.
- Chen, K.-Y., Kuo, J.-F., Chen, C.-Y.: *Synthesis, characterization and platelet adhesion studies of novel ion-containing aliphatic polyurethanes*, Biomaterials 21(2000), 161-171.
- McBride, J. S., Massaro, T. A., Cooper, S. L.: *Diffusion of gases through polyurethane block polymers*, J. Appl. Polym. Sci. 23(1979), 201-214.
- Wang, Z. F., Wang, B., Ding, X. M., Zhang, M., Liu, L. M., Qi, N., Hu, J. L.: *Effect of temperature and structure on the free volume and water vapor permeability in hydrophilic polyurethanes*, J. Membr. Sci. 241(2004), 355-361.
- Meyer, E. F., Jamieson, A. M., Simha, R., Palmen, J. H. M., Booij, H. C., Maurer, F. H. J.: *Free volume changes in polyvinyl acetate measured by fluorescence spectroscopy*, Polymer 31(1990), 243-247.
- Kovarskij, A. L., Vasserman, A. M., Bučačenko, A. L.: *Issledovanie vraščatel'noj difuzii i lokal'nyh koncentracij radikalov v židkostjah i polimerah*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 201(1971), 1385-1388.
- Jampolskij, Ju. P., Durgarjan, S. G., Nametkin, N. S.: *Metod ocenki koeficientov difuzii nizkomolekuljarnih veščestv v polimerah*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 261(1981), 708-710.
- Jampolskij, Ju. P., Durgarjan, S. G., Nametkin, N. S.: *Koefficienty postupatel'noj i vraščatel'noj difuzii nizkomolekuljarnih veščestv v polimerah s različnymi temperaturami steklovanija*, Vysokomol. Soed. A 24(1982) 536-541.
- Krykin, M. A., Dadaly, A. A., Gasyuk, O. V., Ozerin, A. N., Rebrov, A. V., Shmukler, R. A., Storozhuk, I. P., Wasserman, A. M.: *Rotational and translational diffusion of low molecular weight substances in polyblock copolymers with soft and rigid blocks*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. 33(1995), 309-314.
- Yampolskii, Y. P., Motyakin, M. V., Wasserman, A. M., Masuda, T., Teraguchi, M., Khotimskii, V. S., Freeman, B. D.: *Study of high permeability polymers by means of the spin probe technique*, Polymer 40(1999), 1745-1752.
- Wolinska-Grabczyk, A., Bednarski, W., Jankowski, A., Waplak, S.: *Permeable domains of segmented polyurethanes studied with paramagnetic spin probe*, Polymer 45(2004), 791-798.
- Khulbe, K. C., Hamad, F., Feng, C., Matsuura, T., Gumi, T., Palet, C.: *ESR spectra of spin probe in PPO membrane*, Polymer 44(2003), 695-701.
- Khulbe, K. C., Feng, C., Matsuura, T., Lamarche, G., Lamarche, A. M.: *Study of the structure and transport of asymmetric polyamide membranes for reverse osmosis using the electron spin resonance (ESR) method*, Desalination 154(2003), 1-8.
- Khulbe, K. C., Matsuura, T.: *Characterization of synthetic membranes by Raman spectroscopy, electron spin resonance, and atomic force microscopy; a review*, Polymer 41(2000), 1917-1935.

21. Kumler, P. L., Boyer, R. F.: *ESR Studies of Polymer Transitions. 1*, *Macromolecules* 9(1976), 903-910.
22. Veksli, Z., Valić, S., Andreis, M., Rakvin, B., Grubišić-Gallot, Z., Gallot, Y.: *Primjena elektronske spinske rezonancije - metode spinske probe u istraživanju morfologije polimera i kopolimera*, *Polimeri* 16(1995), 143-151.
23. Gross, S. C.: *Rotational mobility of nitroxyl radicals in polyesters*, *J. Polym. Sci. Pt A-1* 9(1971), 3327-3335.
24. Yu, W.-C., Sung, C. S. P., Robertson, R. E.: *Site-specific labeling and the distribution of free volume in glassy polystyrene*, *Macromolecules* 21(1988), 355-364.
25. Čulin, J., Andreis, M., Šmit, I., Veksli, Z., Anžlovar, A., Žigon, M.: *Motional heterogeneity and phase separation of functionalized polyester polyurethanes*, *Eur. Polym. J.* 40(2004), 1857-1866.
26. Hamada, K., Iijima T., McGregor, R.: *Mobility of spin probes in nylon films. 2. Anionic spin probes*, *Macromolecules* 20(1987), 215-220.
27. Zhou, Q., Zhang, L., Ming, Z. B., Wang, B., Wang, S. J.: *Miscibility, free volume behavior and properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane*, *Polymer* 44(2003), 1733-1739.
28. Cowie, J. M. G., McEwan, I., McEwen, I. J., Pethrick, R. A.: *Investigation of hydrogen-bonding structure in blends of poly(N-vinylpyrrolidone) with polyvinyl acetate-co-vinyl alcohol) using positron annihilation*, *Macromolecules* 34(2001), 7071-7075.

## DOPISIVANJE / CORRESPONDENCE

Dr. sc. Zorica Veksli  
 Institut Ruđer Bošković  
 Bijenička cesta 54  
 HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia  
 Tel: +385-1-45-61-111, Fax: +385-1-46-80-245  
 E-mail: vekсли@rudjer.irb.hr

## Posljednje vijesti

*Priredili:* Božo BUJANIĆ i Damir GODEC

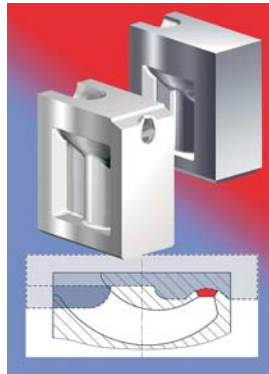
### Umetci uljevnoga sustava tvrtke EXAflow®

Tvrtka EXAflow® iz Groß-Umstadt, Njemačka, od svoga osnivanja 1999. godine sustavno razvija uljevne umetke za kalupe kako za injekcijsko prešanje polimera tako i za injekcijsko prešanje metala. Proizvodni program tvrtke prije 5 godina sadržavala su dva patentirana umetka uljevnoga sustava s tunelnim ušćem. Primjenom tih umetaka izbjegavaju se vidljivi otisci ušća, a snižuju se i troškovi izradbe kalupa. Uskoro je tvrtka proširila proizvodni program i na injekcijsko prešanje metala, odnosno na izradbu uljevnih umetaka, i za taj postupak. Unazad 3 godine tvrtka trajno usavršava konstrukcije uljevnih umetaka, u prvome redu s tunelnim ušćem nazvanih *Konturflow* (slika 1). Time je omogućena veća sloboda konstruktorima u pozicioniranju ušća na otpresak te olakšan rad alatničarima.

EXAflow Press Release, 12/2004

### Husky i Visteon osvojili nagradu američkoga društva polimerijskih inženjera (SPE)

Tvrtke Husky i Visteon udružile su se u razvoju i proizvodnji dvobojnoga otpreska – kontrolne ploče 2005 Forda *Mustanga* (slika 2), pri čemu su osvojili nagradu američkoga društva polimerijskih inženjera (e. *Society of Plastics Engineers*, SPE) za inovacije u automobilskoj industriji u 2005. godini.



SLIKA 1. Ujevni umetak *Konturflow* za tunelna ušća

Tvrtka Visteon koja je dobavljač klase I za Ford odlučila je u projektu izradbe dvobojne kontrolne ploče 2005 Forda *Mustanga* za tražiti suradnju tvrtke Husky u izradbi posebne ubrizgavalice. Husky je za tu namjenu isporučio ubrizgavalicu *Quadlock Dual 1650*, sile držanja kalupa 16 500 kN. Komponente ubrizgavalice načinjene su u tvornici u Luksemburgu, a montaža je izvedena u Detroitu.



SLIKA 2. Kontrolna ploča novoga Forda *Mustanga*

Postupak koji je rabljen za izradbu kontrolne ploče omogućuje istodobno ubrizgavanje u

kalup komponenti u dvije različite boje (e. *simultaneous-shot injection moulding*). Stoga ubrizgavalica mora biti opremljena s dvije jedinice za ubrizgavanje. Istodobnim dvobojnim injekcijskim prešanjem izbjegava se potreba dodatnoga bojenja otpreska. Kako bi takav otpresak bio vizualno prihvatljiv, sve linije spajanja dviju komponenti sakrivene su pokrivnim letvicama. Čitav projekt bio je završen u svega 6 mjeseci.

Husky News Release, 12/2004

### Programski paket Retcalc (plus) za proračun čvrstoće lijepljenoga spoja

Tvrtka Henkel Loctite predstavila je novu besplatnu uslugu. Riječ je o proračunavanju čvrstoće lijepljenih spojeva. Tijekom cijele industrijske ere postojala je potreba za spajanjem cilindričnih dijelova kako bi se osigurali elementi poput ležajeva u njihovim kućištima ili kako bi se omogućilo prenošenje snage odnosno momenta. *Retcalc (plus)* je strojarska programska podrška koja nudi mogućnost proračuna čvrstoće pojedinoga lijepljenoga spoja bez njegova stvarnoga lijepljenja. Unošenjem podataka o vrsti materijala, opterećenjima, temperaturama i drugim parametrima, ovisno o posebnosti primjene i vrsti lijepljenoga spoja, dobiva se podatak o njegovoj čvrstoći, bez troškova stvarne izradbe i testiranja. Ova je programska podrška osmišljena kako bi se uštedjelo vrijeme, trud i novac.

www.loctite.h