



Univerzitet u Novom Sadu
Tehnološki fakultet



Razvoj postupaka sinteze polimernih mreža i hibridnih materijala

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
prof. dr. Jaroslava Budinski-Simendić

Kandidat:
Ivan Ristić, dipl. inž.

Novi Sad, 2011.

Želeo bih da se zahvalim svima koji su bili uz mene na putu znanja i pomogli mi da jedan deo tog puta uspešno završim.

Mentoru, Dr Jaroslavi Budinski-Simendić, se rečima nemogu zahvaliti na prenesenom znanju, podršci i pomoći u rešavanju naučnih i životnih slagalica, već samo mogu obećati da ću se truditi da opravdam veliko poverenje.

Profesorima sa Tehnološkog Fakulteta u Leskovcu, Dr Ljubiši Nikoliću, Dr Vesni Nikolić i Dr Suzani Cakić, veliko hvala na podršci i pomoći u izradi dela disertacije.

Takođe, od srca hvala izvrednom timu naučnika sa Instituta za Hemiju makromolekula, češke Akademije Nauka, iz Praga, na čeli sa Dr Milenom Špirkovom i Dr Adamom Strahotom, koji su mi omogućili da svoja znanja proširim.

Posebnu zahvalnost želim da izrazim Akademiku Srpske Akademije Nauka i Umetnosti, Dr Zoranu Petroviću, i Akademiku Njujorške Akademije Nauka, Dr Mihajlu Ionesku, sa Instituta za istraživanje polimernih materijala na *Pittsburg State University, USA*, na pruženom znanju i dragocenom naučnom iskustvu koje mi je omogućilo da svet nauke spoznam drugim očima.

Svim članovima komisije želim da se zahvalim na ogromnoj pomoći u toku izrade doktorata, korisnim savetima i podršci. Veliko hvala i mladim kolegama sa Katedre za inženjerstvo materijala na pomoći i divnoj saradnji.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima i bratu na stalnoj i bezrezervnoj podršci koja mi je omogućila prevazilaženje i rešavanje svih problema tokom izrade ove disertacije.

Posebno se zahvaljujem svojoj supruzi Oliveri čija ljubav, strpljenje, razumevanje i podrška su mi, umnogome, olakšali da završim doktorsku disertaciju.

„Od snova rastemo! Svi su veliki ljudi sanjari! Oni vide stvari, u mekoj sumaglici prolećnoga dana, ili u crvenoj vatri dugih zimskih večeri! Neki od nas dopuštaju, da takvi snovi umru, ali drugi se brinu o njima i

štite ih i neguju u lošim danima, sve dok ih ne dovedu na sunce, i svetlo koje uvek dolazi onima koji se iskreno nadaju da će se njihovi snovi ostvariti!“ (čuvarima mojih snova-Dr Radmili Radičević i Dr Mići Stankoviću)

Zahvaljujem se Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, koje mi je kao stipendisti omogućilo veliku finansijsku podršku u izradi disertacije.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

REDNI BROJ:
RBR

IDENTIFIKACIONI BROJ:
IBR

TIP DOKUMENTACIJE: Monografska publikacija
TD

TIP ZAPISA: Tekstualni štampani materijal
TZ

VRSTA RADA: Doktorska disertacija
VR

AUTOR: Ivan Ristić
AU

MENTOR/KO-MENTOR: Prof. dr Jaroslava Budinski-Simendić,
redovni profesor
MN

NASLOV RADA: Razvoj postupaka sinteze polimernih mreža i
hibridnih materijala
NR

JEZIK PUBLIKACIJE: Srpski (latinica)
JZ

JEZIK IZVODA: Srpski/Engleski
JI

ZEMLJA PUBLIKOVANJA: Republika Srbija
ZP

UŽE GEOGRAFSKO PODRUČJE: AP Vojvodina
UGP

GODINA: 2011.
GO

IZDAVAČ: Autorski reprint
IZ

MESTO I ADRESA: 21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
MA

FIZIČKI OPIS RADA:	7 poglavlja, 318 strana, 48 tabela, 370 slika, 277 literaturna navoda
FO	
NAUČNA OBLAST:	Hemijsko-tehnološke nauke
OB	
NAUČNA DISCIPLINA:	Sintetski polimeri, Hemija makromolekula
ND	
PREDMETNA ODREDNICA/KLJUČNE REČI:	Polimerne mreže, hidrogelovi, hibridni materijali, obnovljive sirovine, biorazgradivi poliestri, termoplastični poliestri
PU	
UDK	
ČUVA SE:	Biblioteka Tehnološkog Fakulteta u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1
ČU	
VAŽNA NAPOMENA:	Nema
VN	
Izvod/apstrakt:	
I/A	

U ovom radu vršena su istraživanja u cilju razvoja novih postupaka sinteze za nekoliko vrsta polimernih mreža i hibridnih biopolimernih materijala za specijalne primene. Cilj je bio da se razvije novi postupak sinteze rotaksana na bazi poli(etilen glikola) i β -ciklodekstrina kao prekursora mreža. Dobijeni prekursori mreža iskorišćeni su za sintezu topoloških gelova koji su umreženi preko hidroksilnih grupa ciklodekstrinskih prstena. Analiziran je i uticaj količine umreživača, odnosno gustine umreženja, na svojstva bubrenja. Proučavan je i uticaj nanopunila na svojstva modelnih epoksi mreža na bazi bisfenola A i poli(oksi propilen) diamina. Kao punila korišćene su nanočestice nemodifikovanog i površinski modifikovanog titanijum(IV)oksida (TiO_2). Dinamičko-mehaničkom analizom potvrđen je ojačavajući efekat punila. Razvijen je postupak sinteze poli(D,L-laktida) u mikrotalasnom polju, čime je drastično smanjeno vreme polimerizacije (sa 150 sati na 15 minuta) u odnosu na klasičnu termosintezu. Sintezom poli(laktida) kao i kopolimera poli(laktida) sa biorazgradivim monomerima (na osnovu obnovljivih sirovina) dobijeni su materijali izuzetnih ekoloških svojstava. Poli(laktid) se odlikuje veoma dobrim mehaničkim svojstvima i biorazgradivošću, dok je blok-kopolimerizacijom sa drugim biorazgradivim monomerima vršena sinteza termoplastičnih poliestara. Variranje dužine segmenata je ostvareno sintezom adekvatnih oligomera kao prekursora za kopolimerizaciju. Vršeno je projektovanje sirovinskog sastava segmentiranih elastomera kod kojih postojanje mekih i tvrdih segmenata ima za posledicu mikrofaznu separaciju faza što u toku eksploatacije utiče na mehanička svojstva i mogućnost

razgradnje. Na taj način dobijeni su elastomerni materijali željenih svojstava. Metodama FT-IC i ^1H NMR spektroskopijom potvrđena je pretpostavljena struktura segmenata i finalnih termoplastičnih poliestara. Analizom molskih masa poliestara metodama gel propusne hromatografije, viskozimetrije i osmometrije napona pare, potvrđena je izuzetna kontrola reakcija polimerizacije i uspešnost primenjenih metoda sinteze. Analiza toplotnih svojstava blok poliestara diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom je pokazala da zbog nemešljivosti faza, tvrdih i mekih segmenata, finalni blok poliestri mogu da pokažu razlike u temperaturama faznih transformacija u zavisnosti od dužine i udela segmenata. Termogravimetrijskom analizom je potvrđen uticaj dužine segmenata i faznog razdvajanja na toplotna svojstva termoplastičnih poliestara. Očekuje se da će sintetisani materijali biti podesni za primene u inženjerstvu tkiva, a posebno kao materijali za kontrolisano otpuštanje lekova.

DATUM PRIHVATANJA TEME OD STRANE NN VEĆA: 08.10.2009.

DP

DATUM ODBRANE TEME:

DO

ČLANOVI KOMISIJE (naučni stepen, ime i prezime, zvanje, fakultet):

KO

PREDSEDNIK: dr Radmila Radičević, vanredni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad

ČLAN/MENTOR: dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad

ČLAN: dr Dragoslav Stoilković, redovni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad

ČLAN: dr Ljubiša Nikolić, vanredni profesor,
Tehnološki fakultet, Leskovac

ČLAN: dr Suzana Cakić, docent,
Tehnološki fakultet, Leskovac

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY**

KEY WORDS DOCUMENTATION

ACCESSION NUMBER:

AN

IDENTIFICATION NUMBER:

IN

DOCUMENT TYPE:

DT

Monographic Publisher

TYPE OF RECORD:

TR

Textual material, printed

CONTENTS CODE:

CC

Ph.D. thesis

AUTHOR:

AU

Ivan Ristić

MENTHOR/CO-MENTHOR:

MN

dr Jaroslava Budinski-Simendić, full
professor

TITLE:

TI

Development of methods for polymer networks
and hybrid materials synthesis

LANGUAGE OF TEXT:

LT

Serbian (latin)

LANGUAGE OF ABSTRACT:

LA

Serbian/English

COUNTRY OF PUBLICATION:

CP

Republic of Serbia

LOCALITY OF PUBLICATION:

LP

AP Vojvodina

PUBLICATION YEAR:

PY

2011.

PUBLISHER:

PB

Author reprint

PUBLICATION PLACE: PP	21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1
PHYSICAL DESCRIPTION: PD	7 chapters, 318 pages, 48 tables, 370 figures, 277 references
SCIENTIFIC FIELD: SF	Chemical-Technological Sciences
SCIENTIFIC DISCIPLINE: SD	Synthetic polymers, macromolecular chemistry
SUBJECT/KEY WORDS: SX	Polymer network, hydrogels, hybrid materials, renewable resources, biodegradable polyester, thermoplastic polyester
HOLDING DATA: HD	Library of Faculty of Technology, Novi Sad 21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1
VC	
NOTE: N	No notes
ABSTRACT: AB	

The primary goal of the work described in this thesis was to develop new methods for the synthesis of polymer networks and hybrid biopolymers for special applications. The purpose was a development of synthesis procedure for the preparation of rotaxane based on poly(ethylene glycol) and β -cyclodextrin, as network precursors. These network precursors were then cross-linked through hydroxy groups on cyclodextrine rings. Polyrotaxanes are intermediary products in the synthesis of topological gels and they are formed by the insertion of the linear polymer chains of poly(ethylene oxide) into the β -CD cavities. In this work polyrotaxanes from acetylated- β -CD and poly(ethylene oxide) were synthesized. The influence of crosslinker contents, and crosslink density on swelling properties was investigated. The influence of synthesis parameters and filler modification on reactions and final properties of organic-inorganic hybrid materials based on epoxy resin and an organically modified titanium(IV)oxide (TiO_2) was investigated. Dynamic-mechanical analysis was used to determine reinforcement effect of nanofiller on the epoxy resin properties. The aim of this work was the investigation of microwave irradiation on the polymerization of D,L-lactide. It was found that if heating is carried out in the microwave field polymerization time of D,L-lactide rapidly decreases from 150 hours to 15 minutes. Environmentally friendly materials were obtained from poly(lactide) and copolymers of poly(lactide) and monomers based on renewable resources. Poly(lactide) is biocompatible and biodegradable polymer with high

stretching and low extension capacities. It has been used for the production of orthopedic fraction fixators and sutures surgery. Poly(lactide) was used for thermoplastic polyester (TPE) synthesis. Most thermoplastic polyesters derive their properties from segmented or block structures which are achieved by alternating hard and soft segments. FT-IR and ^1H NMR spectroscopy were confirmed the assumed structure of segments and final thermoplastic polyesters. Since the properties of these materials strongly depend on the degree of phase separation, the influence of the lengths of soft and hard segment on final properties of obtained TPEs was studied. Analysis of molecular mass of these polyesters by gel permeation chromatography, vapor pressure osmometry and viscozometric analysis confirmed that good control of polymerization was achieved and that synthesis methods were successful. Thermal properties were characterized by means of differential scanning calorimetry (DSC) and thermo-gravimetric analysis (TGA). Phase separation had strong influences on thermal properties of obtained TPEs. DCS measurements showed that due to poor mixability of hard and soft segments, final block polyesters could have different temperatures of phase transitions depending on the length of the segments. Thermal degradation and the influence of phase separation on thermal stability of segmented thermoplastic polyesters were confirmed by nonisothermal analysis, using thermo-gravimetric analysis. It is expected that synthesized materials will be suitable for tissue engineering and as drug carriers.

ACCEPTED BY THE SCIENTIFIC BOARD ON: 08.10.2009.
ABS

DEFENDED ON:
DE

THESIS DEFENDED BOARD: (degree, name and surname, title, faculty):
DB

PRESIDENT:	dr Radmila Radičević, associate professor, Faculty of Technology, Novi Sad
MEMBER/MENTHOR:	dr Jaroslava Budinski-Simendić, full professor, Faculty of Technology, Novi Sad
MEMBER:	dr Dragoslav Stoiljković, full professor, Faculty of Technology, Novi Sad
MEMBER:	dr Ljubiša Nikolić, associate professor, Faculty of Technology, Leskovac
MEMBER:	dr Suzana Cakić, assistant professor, Faculty of Technology, Leskovac

SADRŽAJ:

1. UVOD I CILJ RADA	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1 Strukturiranje i klasifikacija hibridnih materijala.....	5
Potrebe za modernim materijalima	6
2.2 Polimerni materijali na osnovu obnovljivih sirovina	7
Potreba za bio-plastikom i biorazgradivom plastikom	11
2.3 Materijali na osnovu polimernih mreža	17
Mesh lanci kao karakteristične jedinice gelova	23
Zvezdasti polimeri kao karakteristične jedinice gela	24
Dobijanje gelova fizičkim nastajanjem čvorova mreže (fizičko želiranje) ...	30
Dobijanje gelova hemijskim nastajanjem čvorova mreže (hemijsko želiranje) ...	30
Primena polimernih gelova za specifične namene.....	40
Primena gelova za dobijanje mekih kontaktnih sočiva	41
Primena gelova za dobijanje veštačke kože	42
Primena polimernih gelova u farmakologiji	42
Primena hidrogelova kao nosača u ćelijama	43
Primena polimernih gelova za selektivno razdvajanje	45
2.3.1 Materijali na osnovu umreženih epoksidnih smola	46
2.4 Materijali na osnovu biorazgradivih poliesatara	59
2.4.1 Laktid	59
Svojstva i primena poli(laktida)	62
Mehanizmi polimerizacije laktida	67
Kalaj(IV)alkoksid	72
2.4.2 Fiziko-hemijski procesi u mikrotalasnom polju	76
Prenos energije dipolarnim efektom	79

Prenos energije kondukcionim efektom	80
Efekat međufazne polarizacije	81
Mikrotalasni efekti	83
Termalni mikrotalasni efekti	83
Specifični mikrotalasni efekti	84
Netermalni efekti kod mikrotalasnog zagrevanja	85
2.5 Termoplastični poliestri na osnovu obnovljivih sirovina	89
Fermentacija 1,3-propan diola i butan dikiseline iz poljoprivrednih proizvoda	89
1,3-Propandiol	89
Butan dikiselina	91
Poređenje termoplastičnih i hemijski umreženih elastomera	97
3. EKSPERIMENTALNI DEO	100
3.1 Materijali	100
3.2 Metode analize	101
3.2.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	101
3.2.2 ¹H NMR spektroskopija	103
3.2.3 Merenje viskoznosti poliestara	104
3.2.4 Određivanje molskih masa sintetisanih polimernih materijala	104
3.2.4.1 Određivanje graničnog viskozitetnog broja	104
3.2.4.2 Gel propusna hromatografija (GPC)	106
3.2.4.3 Određivanje molskih masa segmentiranih poliestara GPC metodom sa detektorom koji koristi metodu rasipanja svetlost (Light Scattering)	108
3.2.4.4 Određivanje srednje brojene molske mase metodom osmometrije napona para	108
3.2.5 Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC)	108
3.2.6 Proučavanje toplotnih svojstava sintetisanih materijala	109
3.2.6.1 Termogravimetrijska analiza	109

3.2.6.2	Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC)	109
3.2.6.3	Dinamičko-mehanička analiza (DMA)	109
3.2.7	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	110
3.2.8	Mikroskopija atomskih sila (AFM)	110
3.2.9	Rasipanje X-zraka pod širokim uglom (WAXS)	110
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	111
4.1	Sinteza polirotaksana kao prekursora hibridnih hidrogelova	111
	Acetilovanje β -ciklodekstrina	111
	Sinteza inkluzionih jedinjenja acetilovanog β -ciklodekstrina i poli(etilenglikola)	116
	Sinteza hibridnih hidrogelova (polirotaksana)	119
	Proučavanje uticaja reakcionih uslova sinteze na svojstva bubrenja hibridnih hidrogelova	121
	Određivanje stepena bubrenja hibridnih hidrogelova	122
	Uticaj vremena obrazovanja hidrogela na stepen bubrenja	122
	Uticaj koncentracije umreživača na stepen bubrenja hidrogela	123
	Uticaj temperature na kinetiku bubrenja hibridnih hidrogela	124
4.2	Sinteza hibridnih materijala na osnovu epoksidnih mreža sa modifikovanim i nemodifikovanim nanočesticama titanijum(IV)-oksida	126
	FT-IC analiza procesa umrežavanja hibridnih epoksidnih mreža	128
	Dinamičko mehanička svojstva hibridnih epoksi materijala	129
	Analiza površine hibridnih epoksidnih mreža metodom mikroskopije atomskih sila (AFM)	134
4.3	Sinteza materijala na osnovu poli(D,L-laktida)	137
4.3.1	Termosinteza poli(D,L-laktida)	137
4.3.2	Mikrotalasna sinteza poli(D,L-laktida)	137
4.3.3	Analiza sintetisanog poli(D,L-laktida) infracrvenom spektroskopijom (FT-IC)	139

4.3.4	Određivanje molarnih masa poli(D,L-laktida) Ostvaldovim viskozimetrom	142
4.3.5	Određivanje molskih masa i raspodele molskih masa poli(D,L-laktida) metodom gel propusne hromatografije (GPC)	149
4.3.6	Sinteza mikrosfera na osnovu poli(D,L-laktida) i eudragita za njihovo oblaganje	151
4.3.6.1	Sinteza mikrosfera na osnovu poli(D,L-laktida) sintetisanog u mikrotalasnom polju	152
4.3.6.2	Sinteza kopolimera metilmetakrilata i metakrilne kiseline (eudragita) koji se koriste za oblaganje mikrosfera poli(D,L-laktida)	153
4.3.6.2.1	Karakterizacija dobijenih kopolimera	154
4.4	Razvoj postupaka sinteza termoplastičnih blok poliestra na osnovu obnovljivih sirovina	161
4.4.1	Razvoj postupaka sinteze poliestara koji čine tvrde segmente u termoplastičnom materijalu	162
	Sinteza blok poliestara D,L-laktida sa izosorbidom koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalima	162
	Sinteza blok poliestara L-laktida sa izosorbidom koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim	165
	Sinteza blok poliestara izosorbida i butan-dikiseline koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim	170
	Analiza molekulske strukture poliestara koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim metodom ¹ H NMR spektroskopije	174
	Analiza molekulske strukture poliestara koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim metodom FT-IC spektroskopije	177
	FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata laktida i izosorbida ...	177
	FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata izosorbida i anhidrida butandikiseline (i adipinske kiseline)	180
	FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata izosorbida, butandikiseline i dimetilestra tereftalne kiseline	184
	Analiza toplotnih svojstava poliestara koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalima DSC metodom	185

Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(laktid-ko-izosorbid)	185
Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(izosorbid-ko-butan-dikiseline)	193
Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(izosorbid-ko-butan-dikiseline-ko-dimetil estar tereftalne kiseline)	195
Analize toplotnih svojstava poliestara koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim TGA metodom	197
Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(laktid-ko-izosorbid)	197
Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(izosorbid-ko-butan-dikiseline)	203
Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(izosorbid-ko-butan-dikiseline-ko-dimetilestar tereftalne kiseline)	206
4.4.2 Razvoj postupaka sinteze poliestar/polietra na osnovu ricinolne kiseline i 1,3-propan diola koji čine meke segmente u termoplastičnim materijalima ...	208
Sinteza blok poliestara poli(ricinolne kiseline)	208
Sinteza blokova polietra poli(1,3-propandiola) koji čine meke segmente u termoplastičnim materijalima	214
Analiza molekulske strukture poliestara koji čine meke segmente u termoplastičnim materijalima metodom ¹ H NMR spektroskopije	215
Analiza molekulske strukture poliestara koji čine meke segmente u termopastičnim materijalim metodom FT-IC spektroskopije	217
FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata metil estra ricinolne kiseline i ricinolne kiseline (sa dietilen glikolom)	217
FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata 1,3-propan diola	219
Viskoznost uzoraka sintetisanih poliestar/polietra koji čine meke segmente u termoplastičnim materijalima	220
Analize toplotnih svojstava poliestara koji čine meke segmente u termopastičnim materijalim DSC metodom	223
Rezultati DSC analize toplotnih svojstava mekih segmenata poliestara poli(ricinolne kiseline)	223

Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmenata polietra poli(1,3-propan diola)	224
Analize toplotnih svojstava poliestara koji čine meke segmente u termopastičnim materijalim TGA metodom	225
Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(ricinolne kiseline)	225
Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata polietra poli(1,3-propandiola)	227
4.4.3 Sinteza segmentiranih blok poliestara	229
Analiza molskih masa sintetisanih segmentiranih blok poliestara	230
Analiza molskih masa sintetisanih segmentiranih blok poliestara metodom rasejanja svetlosti (light scattering)	236
Analiza unutrašnje viskoznosti segmentiranih blok poliestara	242
Analiza molekulske strukture segmentiranih blok poliestara metodom ¹H NMR spektroskopije	244
Analiza molekulske strukture segmentiranih blok poliestara metodom FT-IC spektroskopije	247
4.4.3.1 Rezultati analize toplotnih svojstava segmentiranih blok poliestara	250
Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmentiranih blok poliestara	250
Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmentiranih blok poliestara	256
5. ZAKLJUČCI	268
6. LITERATURA	274
7. PRILOZI	284

SPISAK SLIKA:

	strana
Slika 1. Obnovljive sirovine i proizvodi od obnovljivih sirovina biljnog porekla kao deo zatvorenog kružnog toka materije u prirodi	8
Slika 2. Logoi koji se primenjuju u Japanu za proizvode koji su dobijeni iz biomase (a) Logo „Biomass Plastics“ (b) Logo „Biomass Products“	14
Slika 3. Logoi koji se trenutno koriste za biorazgradivu plastiku	15
Slika 4. Šematski prikaz poboljšanja svojstava bio-kompozitnih materijala modifikacijom načina proizvodnje	16
Slika 5. Reakcija nastajanja mreže	21
Slika 6. Različita stanja mesh lanaca gela	21
Slika 7. Struktura polimerne mreže na osnovu zvezdastih polimera	24
Slika 8. Konformacija lanaca u različitim stanjima relaksacije; srednja konformacija polimera je mnogo ekspanziraniya u dobrom rastvaraču (A) nego li u lošijem rastvaraču (slučaj B)	25
Slika 9. Promena zapremine polirotaksana; gore levo: bez promene zapremine, desno: suvi gel; ispod: nabubrela polirotaksan	28
Slika 10. Šematski prikaz nastajanja umrežene strukture sa permanentnim čvorovima (hemijsko umreženje) i privremenim čvorovima (fizičko umreženje)	29
Slika 11. Struktura nanokompozitnih polimernih gelova. a) skica gela (II); b) skica mreže gela u svakoj nanočestici. Primarna mreža (I) je sastavljena od umreženih polimernih lanaca u svakoj individualnoj nanočestici, dok je sekundarna mreža (II) sistem umreženih nanočestica; c) optička mikroskopska slika HPC (hidroksipropil celuloza) nanočestičastog gela u vodi na sobnoj temperaturi	31
Slika 12. Šematski prikaz topoloških gelova	32
Slika 13. Energetski dijagram za reakciju nastajanja rotaksana E - krajnje grupe	32
Slika 14. Šematski prikaz procesa nastajanja rotaksana	33
Slika 15. Molekulski model ciklodekstrina	34
Slika 16. Šematski prikaz strukture molekula ciklodekstrina	35

Slika 17. Reakciona šema za sintezu CD [n]-rotaksana: (a1) penetracija; (a2) rotaksanizacija; (b) klizanje E- krajnje grupe	36
Slika 18. Razlike u ponašanju između a) hemijski umreženih lanaca i b) topoloških gelova prilikom istezanja	36
Slika 19. Šematski prikaz auto povratne sprege sistema za kontrolisanu raspodelu lekova	43
Slika 20. Prikaz strukture kopolimera PEG-CAP-DM	44
Slika 21. Šematski dijagram procesa separacije primenom polimernih gelova: polimerna mreža je privremeno nabubrela i smanjila da bi se dobio koncentrovani rafinat i nakon kolapsa gela prečišćen rastvor	45
Slika 22. Struktura prve komercijalne epoksi smola	46
Slika 23. Reakcija bisfenola A sa epihlorhidrinom	48
Slika 24. Reakcija dobijanja Na soli bisfenola A	48
Slika 25. Reakcija soli bisfenola A sa epihlorhidrinom	49
Slika 26. Prepolimer sa malom molskom masom	49
Slika 27. Uticaj početnog odnosa bisfenola A i epihlorhidrina na molsku masu dobijene smole	49
Slika 28. Dobijanje mono Na soli bisfenola A	50
Slika 29. Nastajanje dimera Na soli bisfenola A	50
Slika 30. Regeneracija NaOH katalizatora	51
Slika 31. Reakcija azotovog atoma diamina sa epoksi grupom i stvaranje prelaznog kompleksa epoksi-diamin	51
Slika 32. Stabilizacija prelaznog kompleksa epoksi-diamin	52
Slika 33. Reakcija druge NH ₂ grupe diamina sa epoksidom	52
Slika 34. Umrežena struktura epoksi-diamina	53
Slika 35. 3D Umrežena struktura epoksi-diamina	53
Slika 36. Strukture amina za umrežavanje epoksidnih mreža	55
Slika 37. Umrežavanje epoksida sa anhidridom ftalne kiseline	56

Slika 38. Reakcija umrežavanja epoksida pomoću izocijanata	56
Slika 39. T-8 tip POSS, formule $R_8Si_8O_{12}$, R=H ili organska grupa	57
Slika 40. Reakcija dobijanja klastera na osnovu kalaja (Sn klasteri)	57
Slika 41. Jonske interakcije klastera na osnovu kalaja sa reaktivnim funkcionalnim grupama	58
Slika 42. a) R-konfiguracija i b) S-konfiguracija mlečne kiseline	60
Slika 43. Konfiguracije L, D i mezo-laktida	60
Slika 44. Šematski prikaz dobijanja poli(laktida) (poli(mlečne kiseline)) iz obnovljivih sirovina	61
Slika 45. Oslobođanje lekovitih supstanci iz polimernih mikrosfera	65
Slika 46. Prikaz prednosti upotrebe sistema za kontrolisanu raspodelu lekova (DDS), u odnosu na konvencionalni terapijski postupak	65
Slika 47. Dvostepena sinteza laktida	68
Slika 48. Reakcija polimerizacije poli(D,L-laktida) otvaranjem prstena	69
Slika 49. Kalaj(II) 2-etilheksanoat (kalaj oktoat)	70
Šema 1. Mehanizam aktiviranog monomera	71
Šema 2. Mehanizam umetanja uz stvaranje kalaj alkoksida	71
Šema 3. I) 1,1,6,6-tetra-n-butil-1,6-distan-2,5,7,10-tetraoksaciklodecen; II) 1,1-di-n-butil-stan-2,7-dioksaciklo-4-heptan; III) 9,9,20,20-tetrabutyl-8,10,19,21-tetraoksa-9,20-distandispirol [5.5.5.5]dokosa-2,14-dien; IV) Spirociklični kalaj inicijator	72
Šema 4. Struktura ricinusovog ulja	93
Šema 5. Zavoreni ciklus korišćenja termoplastičnih elastomera	96
Slika 50. Sintaza polilaktida velikih molekulskih masa (većih od 50000 g mol^{-1})	74
Slika 51. Katjonska polimerizacija laktida po mehanizmu aktiviranog monomera	75
Slika 52. Polimerizacija laktida otvaranjem prstena po anjonskom mehanizmu	76
Slika 53. Broj objavljenih naučnih radova iz oblasti primene mikrotalasa u sintezama po godinama	77

Slika 54. Šematski prikaz mikrotalasa	77
Slika 55. Mikrotalaso zračenje u odnosu na ceo spektar elektromagnetskog zračenja	78
Slika 56. a) Dipol p u električnom polju E, b) ugaoni moment τ (normalan na ravan papira) koji dipol p dobija u polju jačine E	79
Slika 57. Dipolarni efekat prilikom mikrotalasnog zagrevanja	80
Slika 58. Kondukcioni efekat	81
Slika 59. Kašnjenje polarizacije P, u odnosu na primenjeno električno polje E	81
Slika 60. Konvencionalno zagrevanje	84
Slika 61. Mikrotalaso zagrevanje	85
Slika 62. Mikrotaladni uređaj sa nehomogenim poljem	86
Slika 63. <i>Single-mode</i> mikrotaladni uređaj	86
Slika 64. Samopodešavajući <i>single-mode</i> mikrotaladni uređaj	87
Slika 65. <i>Single-mode</i> mikrotaladni uređaj za laboratorijsku sintezu: a) magnetron; b) uzorak; c) aluminijska ploča; d) magnetna mešalica; e) IC pirometar; f) cirkulacija vode; g) lažni teret	87
Slika 66. Postupak anaerobnog metabolizma glicerola u <i>K. aerogenes</i>	90
Slika 67. Pretpostavljeni katabolički put fermentacije glukoze u <i>Anaerobiospirillum succiniciproducens</i> , uprošćeno. Koraci: (1) fosfoenolpiruvat karboksikinaza, (2) malat dehidrogenaza, (3) fumarat reduktaza, (4) piruvat kinaza, (5) piruvat feredoksin oksidoreduktaza, (6) acetat kinaza, (7) alkohol dehidrogenaza, (8) laktat dehidrogenaza	91
Slika 68. Ponašanje termoplasta i hemijski umreženih elastomera pri dejstvu napona	94
Slika 69. Prikaz konformacionih ograničenja pokretljivošću lanaca kod hemijski i fizički umreženih materijala	95
Slika 70. Šematski prikaz morfologije termoplastičnog elastomera	96
Slika 71. Ponašanje segmenata u termoplastičnom poliestru pod dejstvom napona	98
Slika 72. Oblici krive napon – deformacija (σ - ϵ) za različita fizička stanja polimera	99

Slika 73. Valencione (a,b) i deformacione (c,d,e,f) vibracije	101
Slika 74. Šematski prikaz optičkih delova IC spektrofotometra	102
Slika 75. Ostvaldov viskozimetar	106
Slika 76. Presek zrna gela sa porama	107
Slika 77. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u puridinu, vreme reakcije 30 min	111
Slika 78. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u puridinu, vreme reakcije 60 min	112
Slika 79. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u puridinu, vreme reakcije 90 min	112
Slika 80. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u puridinu, vreme reakcije 120 min	113
Slika 81. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u puridinu, vreme reakcije 150 min	113
Slika 82. Mehanizam reakcije acetilovanja šećera katalizovane jodom	114
Slika 83. Uporedni FT-IC spektar neacetilovanog i acetilovanog β -CD sa J_2 kao katalizatorom	115
Slika 84. HPLC hromatogram potrošnje anhidrida etanske kiseline u reakciji acetilovanja β -CD na različitim vremenima: 1) 0 min; 2) 3 min; 3) 6 min; 4) 9 min; 5) 12 min; 6) 15 min	115
Slika 85. Prikaz FT-IC spektra inkludovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin nakon 6 h inkluzije na 5 °C	116
Slika 86. Prikaz FT-IC spektra inkludovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin nakon 12 h inkluzije na 5 °C	116
Slika 87. Prikaz FT-IC spektra inkludovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin nakon 19 h inkluzije na 5 °C	117
Slika 88. Prikaz FT-IC spektra inkludovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin nakon 24 h inkluzije na 5 °C	117
Slika 89. Prikaz preklopljenih FT-IC spektara inkludovanih jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin sa različitim vremenima inkluzije na 5 °C	118
Slika 90. Prikaz FT-IC spektra PEG i inkludovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin	119
Slika 91. FT-IC spektar topološkog hibridnog hidrogela sintetisanog umrežavanjem rotaksana izoforondiizocijanatom (sintetisan na 0 °C)	119

Slika 92. FT-IC spektar topološkog hibridnog hidrogela sintetisanog umrežavanjem pseudorotaksana sa 1,0 ml izoforondiizocijanata (sintetisan na 80 °C)	120
Slika 93. FT-IC spektar topološkog hibridnog hidrogela sintetisanog umrežavanjem pseudorotaksana sa 1,1 ml izoforondiizocijanata (sintetisan na 80 °C)	121
Slika 94. FT-IC spektar topološkog hibridnog hidrogela sintetisanog umrežavanjem pseudorotaksana sa 1,2 ml izoforondiizocijanata (sintetisan na 80 °C)	121
Slika 95. Zavisnost ravnotežnog stepena bubrenja gela (sintetisanih na 0 i 80 °C) od vremena	123
Slika 96. Zavisnost ravnotežnog stepena bubrenja gela (sintetisanih na 80 °C) od količine dodatog umreživača	124
Slika 97. Izotermne krive bubrenja sintetisanog hidrogela na različitim temperaturama u puferskom rastvoru pH = 7, uzorak HG-T-2-1.2	125
Slika 98. Aparatura za sintezu fosfatnog estra	127
Slika 99. Hemijska modifikacija TiO ₂ nano čestica fosfatnim estrom	127
Slika 100. FT-IC spektari smeše epoksi smole i umreživača (pre umrežavanja) i epoksi mreže (nakon umrežavanja od 24 h na 110 °C)	129
Slika 101. Prikaz modula elastičnosti, E' , za čistu epoksi mrežu i hibridni materijal sa 2 mas.% modifikovanih čestica TiO ₂ , frekvencija snimanja 1 Hz	130
Slika 102. Prikaz temperature zavisnosti modula elastičnosti, E' i tangensa gubitaka, $\tan \delta$, za čistu epoksi mrežu i hibridni materijal sa nemodifikovanim česticama TiO ₂ , frekvencija snimanja 1 Hz	130
Slika 103. Prikaz modula elastičnosti, E' , za hibridne materijale sa različitim udelima modifikovanih čestica TiO ₂ , frekvencija snimanja 1 Hz	131
Slika 104. Prikaz temperature zavisnosti modula elastičnosti, E' i tangensa gubitaka, $\tan \delta$, za hibridni materijal sa modifikovanim česticama TiO ₂ (0,5 mas%) frekvencija snimanja 1 Hz	132
Slika 105. Prikaz temperature zavisnosti modula elastičnosti, E' i tangensa gubitaka, $\tan \delta$, za hibridni materijal sa modifikovanim česticama TiO ₂ (1,0 mas%) frekvencija snimanja 1 Hz	132
Slika 106. Prikaz temperature zavisnosti modula elastičnosti, E' i tangensa gubitaka, $\tan \delta$, za hibridni materijal sa modifikovanim česticama TiO ₂ (2,0 mas%) frekvencija snimanja 1 Hz	133

Slika 107. Prikaz temperaturne zavisnosti modula elastičnosti, E' , modula gubitaka, E'' , i tangensa gubitaka, $\tan \delta$, za hibridni materijal sa modifikovanim česticama TiO_2 (1,0 mas%) sniman na različitim frekvencijama	133
Slika 108. Raspodela čestica u hibridnim materijalima, EP-nm-0.5 i EP-0.5	135
Slika 109. 2D prikaz površine uzoraka EP-0 i EP-2.0	135
Slika 110. 3D prikaz površine čiste epoksi mreže, EP-0	136
Slika 111. 3D prikaz površina hibridnih materijala, EP-nm-0.5 i EP-0.5	136
Slika 112. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-1-10)	138
Slika 113. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-5-30)	139
Slika 114. FT-IR spektar monomernog D,L-laktida	140
Slika 115. FT-IR spektar poli(D,L-laktida) sintetisanog termičkim postupkom	140
Slika 116. Detalj FT-IR spektra D,L-laktida i poli(D,L-laktida) sintetisanog termičkim postupkom za talasne brojeve od 2000 do 4000 cm^{-1}	141
Slika 117. Detalj FT-IR spektra D,L-laktida i poli(D,L-laktida) sintetisanog termičkim postupkom za talasne brojeve od 400 do 2000 cm^{-1}	141
Slika 118. FT-IR spektar poli(D,L-laktida) sintetisanog u mikrotalasnom polju, uzorak MTS-1-20	142
Slika 119. Zavisnost redukovanog viskoziteta rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan termičkim postupkom (odnos $[\text{M}]/[\text{I}]=1000$)	143
Slika 120. Zavisnost redukovanog viskoziteta rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan termičkim postupkom (odnos $[\text{M}]/[\text{I}]=5000$)	144
Slika 121. Zavisnost redukovanog viskoziteta rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan pomoću mikrotalasa (odnos $[\text{M}]/[\text{I}]=1000$)	145
Slika 122. Zavisnost redukovanog viskoziteta rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan pomoću mikrotalasa (odnos $[\text{M}]/[\text{I}]=5000$)	145

Slika 123. Zavisnost redukovanog viskoziteta rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan pomoću mikrotalasa (odnos $[M]/[I]=10000$)	146
Slika 124. Zavisnost molske mase polimera od vremena polimerizacije i odnosa monomer/inicijator za temositetizovani poli(D,L-laktid)	147
Slika 125. Zavisnosti molske mase polimera od vremena polimerizacije i odnosa monomer/inicijator za poli(D,L-laktid) sintetisan mikrotalasila	148
Slika 126. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorke MTS-5-5, MTS-5-20 i MTS-5-30 (sa istim odnosom monomer/inicijator 5000) dobijenih sa različitim vremenima sinteze	149
Slika 127. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorke MTS-1-30, MTS-5-30 i MTS-10-30 sa različitim odnosom monomer/inicijator (1000, 5000 i 10000) sintetisanih 30 minuta	150
Slika 128. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-1-5	151
Slika 129. Raspodela molskih masa za uzorak TS-1-5	151
Slika 130. Šematski prikaz postupka sinteze mikrosfera	152
Slika 131. SEM slika mikrosfera poli(D,L-laktida); uvećanje 500, bar 50 μm	153
Slika 132. FT-IC spektar poli(metilmetakrilat- <i>ko</i> -metakrilne kiseline) (MMA:MAA=1:1)	154
Slika 133. FT-IC spektar poli(metilmetakrilat- <i>ko</i> -metakrilne kiseline) (MMA:MAA=1:2)	155
Slika 134. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije metilmetakrilata u ekstrahovanim uzorcima kopolimera primenom HPLC metode	155
Slika 135. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije metakrilne kiseline u ekstrahovanim uzorcima kopolimera primenom HPLC metode	156
Slika 136. HPLC hromatogram za kopolimer 1 (MMA:MAA=1:1)	157
Slika 137. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja za kopolimer 1 (MMA:MAA=1:1)	157
Slika 138. Diferencijalni prikaz raspodele molskih masa za kopolimer 1 (MMA:MAA=1:1)	158

Slika 139. Diferencijalni prikaz raspodele molskih masa za kopolimer 2 (MMA:MAA=1:2)	158
Slika 140. Vremenske zavisnosti apsorbaneci puferskih rastvora sintetisanog kopolimera koji je dobijen uz molski odnos monomera u početnoj reakcionoj smeši 1:1	159
Slika 141. Vremenske zavisnosti apsorbaneci puferskih rastvora kopolimera koji je dobijen uz molski odnos monomera u početnoj reakcionoj smeši 1:2	160
Slika 142. Šematski prikaz blokova mekih i tvrdih segmenata	161
Slika 143. Šematski prikaz triblok kopolimera i mogućnosti njihovog povezivanja u termoplastični blok kopoliestar	161
Slika 144. Reakcija polimerizacije laktida u prisustvu izosorbida mehanizmom insertacije	162
Slika 145. GPC hromatogram monomernog D,L-laktida	163
Slika 146. GPC hromatogram monomera izosorbida	164
Slika 147. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), DL-L-ISO-2000	164
Slika 148. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-1000 (crna boja), i monomera laktida (plava boja)	165
Slika 149. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-5000	165
Slika 150. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-1000	167
Slika 151. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-2000	167
Slika 152. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-SOLU-2000-2	168
Slika 153. GPC hromatogrami poliestara poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida) sintetisanih u rastvoru (zelen- L-L-ISO-SOLU-2000; plav- L-L-ISO-SOLU-2000-2; crn- L-L-ISO-SOLU-4000; crven- L-L-ISO-SOLU-5000)	168
Slika 154. Grafik zavosnosti redukovanog otpora i koncentracije, c [mol g ⁻¹], za standard, benzil	169

Slika 155. Grafik zavosnosti redukovanog otpora i koncentracije, c [g kg^{-1}], poliestar L-L-ISO-2000	170
Slika 156. Reakcija polimerizacije butan-dikiseline i izosorbida	170
Slika 157. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan dikiselina), ISO-SA-2000-2 (crna) i monomera izosorbida (plava)	171
Slika 158. GPC hromatogram kopoliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan dikiselina- <i>ko</i> -adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000-2 (crvena), i monomera izosorbida (crna)	172
Slika 159. Reakcija polimerizacije butan-dikiseline, izosorbida i dimetilestra tereftalne kiseline	172
Slika 160. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan dikiselina- <i>ko</i> -dimetil tereftalat), ISO-SA-DMT-2000-1	173
Slika 161. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan dikiselina- <i>ko</i> -dimetil tereftalat), ISO-SA-DMT-2000-2	174
Slika 162. ^1H NMR spektar tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-2000, sintetisan u masi	175
Slika 163. ^1H NMR spektar tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-SOLU-5000, sintetisanog u rastvoru	175
Slika 164. ^1H NMR spektar tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiselina), ISO-SA-1000	176
Slika 165. ^1H NMR spektar tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiselina- <i>ko</i> -dimetil tereftalat), ISO-SA-DMT-2000-1	177
Slika 166. FT-IC spektar monomernog D,L-Laktida	177
Slika 167. FT-IC spektar monomernog izosorbida	178
Slika 168. FT-IC spektar poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak DL-L-ISO-SOLU-1000	179
Slika 169. FT-IC spektar poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak L-L-ISO-1000	179
Slika 170. FT-IC spektar poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-2000	180
Slika 171. FT-IC spektar monomernog butan-dikiseline	180
Slika 172. FT-IC spektar monomerne adipinske kiseline	181

Slika 173. FT-IC spektar poli(izosorbida- <i>ko</i> -butandikiselina), uzorak ISO-SA-2000	181
Slika 174. FT-IC spektar poli(izosorbida- <i>ko</i> -butandikiselina), uzorak ISO-SA-2000-2	182
Slika 175. FT-IC spektar poli(izosorbida- <i>ko</i> -butandikiselina- <i>ko</i> -adipinska kiselina), uzorak ISO-SA-AD-2000	183
Slika 176. FT-IC spektar poli(izosorbida- <i>ko</i> -butandikiselina- <i>ko</i> -adipinska kiselina), uzorak ISO-SA-AD-2000-2	183
Slika 177. FT-IC spektar monomera dimeti tereftalata (dimetilestra tereftalne kiseline)	184
Slika 178. FT-IC spektar poli(izosorbida- <i>ko</i> -butandikiselina- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline), uzorak ISO-SA-DMT-2000-1	185
Slika 179. FT-IC spektar poli(izosorbida- <i>ko</i> -butandikiselina- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline), uzorak ISO-SA-DMT-2000-2	185
Slika 180. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u masi, DL-L-ISO-2000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	186
Slika 181. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, DL-L-ISO-SOLU-2000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	187
Slika 182. DSC termogram uzorka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u masi, L-L-ISO-2000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	188
Slika 183. DSC termogram uzorka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-2000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	188
Slika 184. DSC termogram uzorka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-5000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	189
Slika 185. Analiza kristalnosti poliestra poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-2000, metodom rasejanja X-zraka pod širokim uglom	190
Slika 186. Analiza kristalnosti poliestra poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-2000, metodom rasejanja X-zraka pod širokim uglom	191
Slika 187. DSC termogrami uzoraka DL-L-ISO-2000 i L-L-ISO-2000 sintetisanih u masi, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	192
Slika 188. DSC termogrami uzoraka DL-L-ISO-SOLU-5000 i L-L-ISO-SOLU-5000 sintetisanih u rastvoru, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	192

Slika 189. DSC termogram uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-1000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	194
Slika 190. DSC termogram uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-2000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	194
Slika 191. DSC termogram uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-2000-2, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	195
Slika 192. DSC termogram uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline- <i>ko</i> -adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	195
Slika 193. DSC termogram uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline- <i>ko</i> -dimetil estar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-1, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	196
Slika 194. DSC termogram uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline- <i>ko</i> -dimetil estar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-2, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	197
Slika 195. DSC termogram uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline- <i>ko</i> -dimetil estar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-3, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	197
Slika 196. TG i DTG krive uzorka poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), DL-L-ISO-1000, sintetisanog u masi (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	198
Slika 197. TG i DTG krive uzorka poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-5000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	199
Slika 198. TG i DTG krive uzoraka poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), DL-L-ISO-2000 i DL-L-ISO-SOLU-2000, sintetisanih u masi i rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	199
Slika 199. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-1000, sintetisanog u masi (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	201
Slika 200. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-SOLU-5000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	201
Slika 201. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-SOLU-3000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	202
Slika 202. TG i DTG krive uzoraka poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-2000 i L-L-ISO-SOLU-2000, sintetisanih u masi i rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹	202

u atmosferi azota)

Slika 203. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-1000, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	204
Slika 204. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-2000, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	204
Slika 205. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-2000-2, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	205
Slika 206. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline- <i>ko</i> -adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	205
Slika 207. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -anhidrid butan dikiseline- <i>ko</i> -adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000-2, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	206
Slika 208. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiseline- <i>ko</i> -dimetil estar tereftalne kiselina), ISO-SA-DMT-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	207
Slika 209. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiseline- <i>ko</i> -dimetil estar tereftalne kiselina), ISO-SA-DMT-2000-2, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	207
Slika 210. Reakcija polimerizacije metilestra ricinolne kiseline	209
Slika 211. GPC hromatogram metil estra ricinolne kiseline ME-R-1	209
Slika 212. GPC hromatogram metil estra ricinolne kiseline ME-R-2	210
Slika 213. GC-MS analiza čistoće monomera metilestra ricinolne kiseline, ME-R-1	210
Slika 214. GC-MS analiza čistoće monomera metilestra ricinolne kiseline, ME-R-2	211
Slika 215. GC-MS analiza čistoće monomera metilestra ricinolne kiseline, ME-R-1 u tetrahidrofuranu	211
Slika 216. GPC hromatogram dietilen glikola	212
Slika 217. GPC hromatogram poliestra poli(metil ricionolne kiseline), PMR-2000-1 (crna boja), i metilestra ricinolne kiseline ME-R-1 (plava boja)	213
Slika 218. GPC hromatogram poliestra poli(metil ricionolne kiseline), PMR-2000-2	213
Slika 219. GPC hromatogram poliestra poli(ricionolne kiseline)-PRA-2000-1	214

Slika 220. Reakcija polimerizacije 1,3-propan diola	214
Slika 221. GPC hromatogram polietra poli(1,3-propan diol)	215
Slika 222. ^1H NMR spektar poliestra poli(ricinolne kiseline)	216
Slika 223. ^1H NMR spektar poli(1,3-propan diola)	216
Slika 224. FT-IC spektar monomernog metilestra ricinolne kiseline (metilricinoleata)	217
Slika 225. FT-IC spektar monomerne ricinolne kiseline	218
Slika 226. FT-IC spektar dietilen glikola	218
Slika 227. FT-IC spektar poli(ricinolne kiseline), uzorak PMR-2000-1	219
Slika 228. FT-IC spektar poli(1,3-diola propan)	219
Slika 229. Viskoznost uzorka PMR-2000-1	220
Slika 230. Viskoznost uzorka PMR-2000-2	221
Slika 231. Viskoznost uzorka PRA-3000	221
Slika 232. Zavisnost viskoznosti od molske mase za uzorke poli(ricinolne kiseline) i poli(metilestra ricinolne kiseline)	222
Slika 233. Viskoznost uzorka 1,3-PPD	222
Slika 234. DSC termogram uzorka poli(metilestra ricinolne kiseline), PMR-2000-1, brzina zagrevanja $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	223
Slika 235. DSC termogram uzorka poli(metilestra ricinolne kiseline), PMR-2000-2, brzina zagrevanja $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	224
Slika 236. DSC termogram uzorka poli(ricinolne kiseline), PRA-3000, brzina zagrevanja $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	224
Slika 237. DSC termogram uzorka poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD, brzina zagrevanja $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u hermetički zatvorenoj posudi	225
Slika 238. TG i DTG krive uzorka poli(metil estra ricinolne kiselina), PMR-2000-1, (brzina zagrevanja $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)	226
Slika 239. TG i DTG krive uzorka poli(metil estra ricinolne kiselina), PMR-2000-2, (brzina zagrevanja $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)	227

Slika 240. TG i DTG krive uzorka poli(ricinolne kiseline), PRA-3000, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	227
Slika 241. TG i DTG krive uzorka poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	228
Slika 242. Povezivanje segmenata termoplastičnih poliestara dihloridom kiseline	229
Slika 243. Sinteza triblok poliestra na osnovu poli(ricinolne kiseline) kao mekog segmenta	230
Slika 244. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(ricinolna kiselina- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-PMR-2000-1	231
Slika 245. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(ricinolna kiselina- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-PMR-2000-1-2	231
Slika 246. GPC hromatogrami poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD (plavom bojom) i triblok kopolimera poli(1,3-propan diol- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-1,3-PPD (crnom bojom) sintetisan u rastvoru	232
Slika 247. Sinteza blok poliestra na osnovu poli(1,3-propan diola) kao mekog segmenta	233
Slika 248. GPC hromatogram poli(1,3-propan diola) (crvenom bojom) i triblok kopolimera poli(izosorbid- <i>ko</i> -tereftaloil dihlorid- <i>blok</i> -1,3-propan diol) ISO-TDC-1,3-PPD-1, (crnom bojom)	233
Slika 249. GPC hromatogram poli(1,3-propan diola) (crvenom bojom) i triblok kopolimera poli(izosorbid- <i>ko</i> -tereftaloil dihlorid- <i>blok</i> -1,3-propan diol) ISO-TDC-1,3-PPD-2 (crnom bojom)	234
Slika 250. GPC hromatogram poli(ricinolne kiseline) PRM-2000-1 (crvenom bojom) i blok kopolimera poli(ricinolna kiselina- <i>blok</i> -L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-1000-PMR-2000-1 (crnom bojom)	234
Slika 251. GPC hromatogram poli(ricinolne kiseline) PRM-2000-1 (crvenom bojom) i blok kopolimera poli(ricinolna kiselina- <i>blok</i> -izosorbid- <i>ko</i> -butan dikiselina), ISO-SA-1000-PMR-2000-1 (crnom bojom)	235
Slika 252. GPC hromatogram poli(1,3-propan diola) 1,3-PPD (crvenom bojom) i blok kopolimera poli(1,3-propan diol- <i>blok</i> -laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-1000-1,3-PPD (crnom bojom)	236
Slika 253. Zbirna i diferencijalan molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-DMT-PRA-3000	237

Slika 254. Zbirna i diferencijalan molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-TDC-PRA-3000	238
Slika 255. Zbirna i diferencijalan molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-TDC-1,3-PPD	238
Slika 256. Zbirna i diferencijalan molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-SA-DMT-2000-1-1,3-PPD	240
Slika 257. Zbirna i diferencijalan molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-SA-DMT-2000-2-1,3-PPD	240
Slika 258. Zbirna i diferencijalan molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-SA-DMT-2000-3-1,3-PPD	241
Slika 259. Eluorgami i prikaz molskih masa segmentiranih blok poliestara ISO-TDC-1,3-PPD (zelena) i ISO-TDC-PRA-1 (crvena)	241
Slika 260. Izlazni signali sa detektora u zavisnosti od vremena za uzorak ISO-SA-DMT-2000-3-1,3-PPD	242
Slika 261. Unutrašnja viskoznost uzorka ISO-SA-DMT-2000-1-1,3-PPD	243
Slika 262. Unutrašnja viskoznost uzorka ISO-TDC-1,3-PPD-3	243
Slika 263. Unutrašnja viskoznost uzorka ISO-TDC-PRA-2000-2	244
Slika 264. ¹ H NMR spektar triblok-poliestra poli(ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-PMR-2000-1	245
Slika 265. ¹ H NMR spektar blok-poliestra poli(ricinolna kiselina- <i>blok</i> -laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-1000-PMR-2000-1	246
Slika 266. ¹ H NMR spektar blok-poliestra poli(1,3-propan diol- <i>blok</i> -L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-1000-1,3-PPD	246
Slika 267. FT-IC spektri triblok kopolimera poli(L-laktid- <i>blok</i> -1,3-propan diol), uzorak L-L-1,3-PPD, poli(1,3-propan diola) i poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-2000	248
Slika 268. FT-IC spektri triblok kopolimera poli(L-laktid- <i>blok</i> -1,3-propan diol), uzorak L-L-1,3-PPD, i poli(1,3-propan diola)	248
Slika 269. FT-IC spektri blok kopolimera poli(L-laktid- <i>blok</i> -metil ricinoleat), uzorak, L-L-ISO-2000-PMR-2000-1, i L-L-ISO-2000	249
Slika 270. FT-IC spektar blok kopolimera poli(L-laktid- <i>blok</i> -metil ricinoleat),	250

uzorak, L-L-ISO-2000-PMR-2000-2	
Slika 271. DSC termogram tri blok poliestra poli(L-laktida- <i>blok</i> -1,3-propan diol), L-L-1,3-PPD, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	251
Slika 272. DSC termogram blok poliestra poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid- <i>blok</i> -1,3-propan diol), L-L-ISO-2000-1,3-PPD, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	252
Slika 273. DSC termogram tri blok poliestra poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida- <i>blok</i> -ricinolna kiselina), L-L-ISO-SOLU-5000-PMR-2000-1, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	253
Slika 274. DSC termogram blok poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiseline- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline- <i>blok</i> -1,3-propan diol), ISO-SA-DMT-2000-1-1,3-PPD-1, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	254
Slika 275. DSC termogram blok poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -dihlorid tereftalne kiseline- <i>blok</i> -1,3-propan diol), ISO-TDC-1,3-PPD-1, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	255
Slika 276. DSC termogram blok poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -dihlorid tereftalne kiseline- <i>blok</i> -1,3-propan diol), ISO-TDC-1,3-PPD-2, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	255
Slika 277. TG i DTG krive uzorka triblok polimera poli(1,3-propan diola- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-1,3-PPD, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	256
Slika 278. TG krive uzoraka poli(laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-2000, poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD i blok polimera poli(1,3-propan diola- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-1,3-PPD, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	257
Slika 279. DTG krive uzoraka poli(laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-2000, poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD i blok polimera poli(1,3-propan diola- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-1,3-PPD, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	258
Slika 280. TG i DTG krive uzorka triblok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	259
Slika 281. TG krive uzoraka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(metilricinoleata), PMR-2000-1 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-PMR-2000-1-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	259
Slika 282. DTG krive uzoraka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(metilricinoleata), PMR-2000-1 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	260

Slika 283. TG i DTG krive uzorka blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-ISO-2000-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	261
Slika 284. TG krive uzoraka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(metilricinoleata), PMR-2000-1 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-ISO-2000-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	261
Slika 285. DTG krive uzoraka poli(Llaktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(metilricinoleata), PMR-2000-1 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-ISO-2000-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	262
Slika 286. TG i DTG krive uzorka blok polimera poli(ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-ISO-2000-PRA-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	263
Slika 287. TG krive uzoraka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(ricinolne kiseline), PRA-2000-1 i blok polimera poli(ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-ISO-2000-PRA-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	264
Slika 288. DTG krive uzoraka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(ricinolne kiseline), PRA-2000-1 i blok polimera poli(ricinolne kiseline- <i>blok</i> -L-laktid), L-L-ISO-2000-PRA-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	264
Slika 289. TG i DTG krive uzorka blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline- <i>blok</i> -izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiseline- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline), PMR-2000-2-ISO-SA-DMT-1000, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	265
Slika 290. TG krive uzoraka poli(metilestra ricinolne kiseline), PMR-2000-2, poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiseline- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-1000 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline- <i>blok</i> -izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiseline- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline), PMR-2000-2-ISO-SA-DMT-1000, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	266
Slika 291. DTG krive uzoraka poli(metilestra ricinolne kiseline), PMR-2000-2, poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiseline- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-1000 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline- <i>blok</i> -izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiseline- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline), PMR-2000-2-ISO-SA-DMT-1000, (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	267
Prilog 1. FT-IC spektar acetilovanog β-CD u suspenziji anhidrida sirćetne kiseline	284

sa J₂ kao katalizatorom, vreme reakcije 12 min

Prilog 2. FT-IC spktar zagrejane mešavine di-n-dibutikalaj(IV)dilaurata i izoforondiizocijanata	284
Prilog 3. FT-IC spktar zagrejane mešavine rotaksana, di-n-dibutikalaj(IV)dilaurata i izoforondiizocijanata	285
Prilog 4. Topološki gel umrežen izoforondiizocijanatom (uz dodatak di-n-dibutikalaj(IV)dilaurata kao katalizatora) sintetisan na 0 °C	285
Prilog 5. Topološki gel umrežen izoforondiizocijanatom (uz dodatak di-n-dibutikalaj(IV)dilaurata kao katalizatora) sintetisan na 0 °C	286
Prilog 6. FT-IC spektar smeše epoksi smole i umreživača, Jeffamine, pre umrežavanja	286
Prilog 7. FT-IC spektar epoksi mreže (nakon umrežavanja od 24 h na 110 °C)	287
Prilog 8. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-1-20)	287
Prilog 9. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-1-30)	287
Prilog 10. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-5-5)	288
Prilog 11. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-5-20)	288
Prilog 12. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-10-5)	288
Prilog 14. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-1-20	289
Prilog 15. Raspodela molskih masa za uzorak TS-1-20	289
Prilog 16. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-1-30	289
Prilog 17. Raspodela molskih masa za uzorak TS-1-30	290
Prilog 18. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-5-5	290
Prilog 19. Raspodela molskih masa za uzorak TS-5-5	290

Prilog 20. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-5-10	291
Prilog 21. Raspodela molskih masa za uzorak TS-5-10	291
Prilog 22. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak MTS-1-30	291
Prilog 23. Raspodela molskih masa za uzorak MTS-1-30	292
Prilog 24. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida-ko-izosorbida), DL-L-ISO-1000	292
Prilog 25. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida-ko-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-1000, sintetisanog u rastvoru	293
Prilog 26. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida-ko-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-2000	293
Prilog 27. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida-ko-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-1000, sintetisanog u rastvoru	294
Prilog 28. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida-ko-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-4000, sintetisanog u rastvoru	294
Prilog 29. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida-ko-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-4000, sintetisanog u rastvoru	295
Prilog 30. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(laktida-ko-izosorbida), L-L-ISO-2000 i DL-L-ISO-2000, sintetisanih u masi	295
Prilog 31. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(laktida-ko-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-5000 i DL-L-ISO-SOLU-5000	296
Prilog 32. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(D,L-laktida-ko-izosorbida), DL-L-ISO-1000 i DL-L-ISO-2000	296
Prilog 33. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(D,L-laktida-ko-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-5000 (crna boja), DL-L-ISO-SOLU-2000 (zelena boja) i DL-L-ISO-SOLU-1000 (plava boja)	297
Prilog 34. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-ko-butan-dikiselina), ISO-SA-1000	297
Prilog 35. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-ko-butan-dikiselina), ISO-SA-2000	298

Prilog 36. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butandikiselina), ISO-SA-2000-2	298
Prilog 37. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butandikiseline), ISO-SA-1000 (plava boja), ISO-SA-2000 (zelena boja) i ISO-SA-2000-2 (crna boja)	299
Prilog 38. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butandikiselina- <i>ko</i> -adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000	299
Prilog 39. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butandikiselina- <i>ko</i> -adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000 i ISO-SA-AD-2000-2	300
Prilog 40. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butandikiselina- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-1	300
Prilog 41. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(izosorbid- <i>ko</i> -butandikiselina- <i>ko</i> -dimetilestar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-1, ISO-SA-DMT-2000-2 i ISO-SA-DMT-2000-3	301
Prilog 42. FT-IC spektar poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak DL-L-ISO-2000	301
Prilog 43. FT-IC spektar poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak DL-L-ISO-1000	302
Prilog 44. FT-IC spektar poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak DL-L-ISO-SOLU-2000	302
Prilog 45. FT-IC spektar poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak DL-L-ISO-SOLU-5000	303
Prilog 46. FT-IC spektar poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak L-L-ISO-2000	304
Prilog 47. FT-IC spektar poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-2000	304
Prilog 48. FT-IC spektar poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-2000-2	305
Prilog 49. FT-IC spektar poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-3000	306
Prilog 50. FT-IC spektar poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-4000	306
Prilog 51. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u masi, DL-L-ISO-1000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	307

Prilog 52. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, DL-L-ISO-SOLU-1000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	307
Prilog 53. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, DL-L-ISO-SOLU-5000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	308
Prilog 54. DSC termogram uzorka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u masi, L-L-ISO-1000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	308
Prilog 55. DSC termogram uzorka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-2000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	309
Prilog 56. DSC termogram uzorka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-3000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	309
Prilog 57. DSC termogram uzorka poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-4000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	310
Prilog 58. DSC termogram uzorka poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiseline- <i>ko</i> -adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000, brzina zagrevanja 10 °C min ⁻¹	310
Prilog 59. TG i DTG krive uzorka poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), DL-L-ISO-2000, sintetisanog u masi (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	311
Prilog 60. TG i DTG krive uzorka poli(D,L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-2000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	311
Prilog 61. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-2000, sintetisanog u masi (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	312
Prilog 62. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-SOLU-2000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	312
Prilog 63. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-SOLU-2000-2, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	313
Prilog 64. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida- <i>ko</i> -izosorbida), L-L-ISO-SOLU-4000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min ⁻¹ u atmosferi azota)	313
Prilog 65. Viskoznost uzorka PRA-2	314
Prilog 66. Viskoznost uzorka PRA-4	314
Prilog 67. Viskoznost uzorka PRA-5	315
Prilog 68. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(1,3-propan diol- <i>blok</i> -L-	315

laktid), L-L-1,3-PPD sintetisan u rastvoru

Prilog 69. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(izosorbid- <i>ko</i> -dihlorid tereftalne kiseline- <i>blok</i> -1,3-propan diol) ISO-TDC-1,3-PPD-1	316
Prilog 70. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(izosorbid- <i>ko</i> -dihlorid tereftalne kiseline- <i>blok</i> -1,3-propan diol) ISO-TDC-1,3-PPD-2	316
Prilog 71. GPC hromatogram blok kopolimera poli(ricinolna kiselina- <i>blok</i> -L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid), L-L-ISO-1000-PMR-2000-1	317
Prilog 72. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(izosorbid- <i>ko</i> -butan-dikiselina- <i>blok</i> -ricinolna kiselina), ISO-SA-1000-PMR-2000	317
Prilog 73. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(L-laktid- <i>ko</i> -izosorbid- <i>blok</i> -1,3-propan diol), L-L-ISO-1000-1,3-PPD	318
Prilog 74. FT-IC spektar blok kopolimera poli(L-laktid- <i>blok</i> -metil ricinoleat), uzorak, L-L-ISO-2000-PMR-2000-1	318

SPISAK TABELA:

	strana
Tabela 1. Godina otkrića i početka proizvodnje nekoliko značajnih sintetskih polimernih materijala	10
Tabela 2. Klasifikacija komercijalno dostupnih bio-polimera i biorazgradivih polimera	13
Tabela 3. Klasifikacija polimernih gelova po poreklu, medijumu a bubrenje i tipu interkcije	29
Tabela 4. Minimalni unutrašnji prečnik d_{\min} i površina poprečnog preseka A_{\min} različitih tipova ciklodekstrina	35
Tabela 5. Vrednosti za ΔG^\ddagger i m u procesu penetracije CD molekula kroz PEG lance u različitim rastvaračima	39
Tabela 6. Prikaz pojedinih primene polimernih gelova	40
Tabela 7. Potencijalne i aktuelne biomedicinske primene sintetskih hidrogelova	41
Tabela 8. Materijal za izradu kontaktnih sočiva	42
Tabela 9. Stereospecifičnost izomera mlečne kiseline dobijenih iz različitih vrsta roda <i>Lactobacillus</i>	61
Tabela 10. Energije karakterističnog zračenja određene frekvencije i tipične energije veza u molekulima	79
Tabela 11. Vreme 90%-ne konverzije reaktanta B na raznim temperaturama za reakciju prvog reda	84
Tabela 12. Uticaj promene uslova dobijanja hidrogela na ravnotežni stepen bubrenja	122
Tabela 13. Uticaj povećanja koncentracije umreživača na ravnotežni stepen bubrenja hibridnih hidrogelova	124
Tabela 14. Sastav modelnih epoksi mreža i hibridnih epoksi materijala	128
Tabela 15. Vrednosti modula elastičnosti E' za sintetisane epoksi mreže na različitim temperaturama (pri frekvenciji od 1 Hz)	129

Tabela 16. Maksimalne vrednosti modula gubitaka, $\tan \delta$, i temperature na kojima su postignute	131
Tabela 17. Veličina čestica punila u epoksidnim mrežama	134
Tabela 18. Uslovi sinteze različitih poli(D,L-laktida) termičkim postupkom	137
Tabela 19. Uslovi sinteze različitih poli(D,L-laktida) u mikrotalasnim uslovima	138
Tabela 20. Karakteristike i parametri rastvora polimera sintetisanih termičkim postupkom	142
Tabela 21. Karakteristike i parametri rastvora polimera sintetisanih u mikrotalasnom polju	144
Tabela 22. Srednje viskozimetrijske molarne mase poli(D,L-laktida), sintetisanih termičkim postupkom, sa prikazom graničnog viskozitetnog broja i vremena polimerizacije	146
Tabela 23. Srednje viskozimetrijske molarne mase poli(D,L-laktida), sintetisanih mikrotalasima, sa prikazom graničnog viskozitetnog broja i vremena polimerizacije	147
Tabela 24. Srednje molske mase uzoraka poli(D,L-laktida) (sintetisanih u mikrotalasnom polju) dobijene GPC analizom	150
Tabela 25. Sastav vodenih rastvora pufera korišćenih za rastvaranje kopolimera	154
Tabela 26. Količine zaostalih monomera u uzorcima sintetisanih kopolimera pri različitim odnosima monomera	156
Tabela 27. Vrednosti srednjih molskih masa (M_n , M_w i M_z) i stepen polidisperznosti (Q) dobijenih iz GPC krivih	158
Tabela 28. Određivanja sadržaja monomernih jedinica u sintetisanim kopolimerima	159
Tabela 29. Sastav reakcione smeše pri sintezi poliestara(D,L-laktida-ko-izosorbida) i rezultati GPC analize molskih masa dobijenih poliestara	163
Tabela 30. Sastav reakcione smeše pri sintezi poliestara(L-laktida-ko-izosorbida) i rezultati GPC analize molskih masa dobijenih poliestara	166
Tabela 31. Sastav reakcione smeše pri sintezi poli(izosorbid-ko-butan-	171

dikiseline) (i adipinske kiseline) i rezultati GPC analize molskih masa dobijenih poliestara

Tabela 32. Sastav reakcione smeše pri sintezi poli(izosorbid-*ko*-butan dikiselina-*ko*-dimetil tereftalat) i rezultati GPC analize molskih masa dobijenih poliestara 173

Tabela 33. Svojstva sintetisanih segmenata poliestara na osnovu D,L-laktida i izosorbida 186

Tabela 34. Svojstva sintetisanih tvrdih segmenata poliestara na osnovu L-laktida i izosorbida 187

Tabela 35. Svojstva sintetisanih segmenata poliestara na osnovu izosorbida i butandikiseline (i adipinske kiseline) 193

Tabela 36. Svojstva sintetisanih segmenata poliestara na osnovu izosorbida, butandikiseline i dimetiestra tereftalne kiseline 196

Tabela 37. TGA analiza termičke stabilnosti sintetisanih poliestara na osnovu D,L-laktida 198

Tabela 38. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih poliestara na osnovu L-laktida 200

Tabela 39. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih poliestara na osnovu izosorbida i butandikiseline (i adipinske kiseline) 203

Tabela 40. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih poliestara na osnovu izosorbida, butan-dikiseline i tereftalne kiseline 206

Tabela 41. Sastav reakcione smeše pri polimerizaciji segmenata metilestra ricinolne kiseline i ricinolne kiseline i rezultati GPC analize molskih masa dobijenih poliestara 212

Tabela 42. Sastav reakcione smeše pri polimerizaciji segmenata 1,3-propan diola i rezultati GPC analize molskih masa dobijenog polietra 215

Tabela 43. Svojstva sintetisanih segmenata poliestara na osnovu ricinolne kiseline 223

Tabela 44. Svojstva sintetisanih mekih segmenata poliestara na osnovu 1,3-propan diola 225

Tabela 45. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih poliestara na osnovu ricinolne kiseline 226

Tabela 46. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih polietara na osnovu 1,3-propandiola	228
Tabela 47. Rezultati analize blok poliestara metodom rasipanja svetlosti i merenjem viskoznosti rastvora	239
Tabela 48. Rezultati analize blok poliestara metodom rasipanja svetlosti i merenjem viskoznosti rastvora	239

1. UVOD I CILJ RADA

Materijali na osnovu polimernih mreža postoje u različitim oblicima i nalaze svoju primenu i u klasičnim i u novim tehnologijama. Polimerne mreže se razlikuju od linearnih polimera po molekulskoj strukturi, koja se prostire kroz ceo sistem. Ta struktura može biti rezultat kovalentnog vezivanja među molekulima (nastajanje hemijskih čvorova mreže), ili fizičkog združivanja jednostavnih molekula (nastajanjem privremenih čvorova), ali dokle god je takva struktura prisutna, svojstva materijala su uslovljena nastalom strukturom. Svojstva umreženih materijala zavise od načina sinteze što znači da su u poređenju sa linearnim polimerima svojstva konačnog materijala znatno više zavisna od varijabli postupka dobijanja. Posebnu klasu umreženih materijala, koju treba dodatno istraživati, predstavljaju gelovi. Polimerni gel predstavlja elastičnu umreženu strukturu čiji međuprostor ispunjava tečnost. Mreža dugih polimernih molekula zadržava tečnost u prostoru, koja gelu daje oblik. Ovi gelovi su vlažni i meki i izgledaju kao čvrsti materijali ali su u mogućnosti da se izlože velikim povratnim deformacijama. Ova svojstva su suprotna sa većinom industrijskih materijala kao što su metali, keramika i plastika, koji su suvi i tvrdi. Živi organizmi su pretežno i sačinjeni od gelova pa je njihovo proučavanje značajno za razumevanje brojnih procesa u organizmu. Mreže sa prepletajima nastaju topološkim interakcijama polimernih lanaca, ili u rastopu ili u rastvoru kada koncentracija ili molska masa lanaca postaje veća od neke kritične molske mase. U tom slučaju se materijali ponašaju kao "pseudo-gelovi" pri većim frekvencijama (kraćim vremenskim skalama) od vremena trajanja topoloških zapletenosti. Danas se u velikom broju tehnologija srećemo sa mrežama kao i u interdisciplinarnim oblastima kao što su farmaceutsko inženjerstvo, elektronika i biomaterijali. Polimerne mreže se danas koriste u medicini bilo kao implantati radi zamene nekog oštećenog dela organizma (npr. veštačka očna sočiva) ili radi realizovanja neke telesne funkcije. Nove tehnologije omogućavaju kreiranje strukture hibridnih gelova na molekulskom nivou. Tako se mogu dobiti gelovi sa tačno definisanim dužinama lanaca i gustinama umreženja koji se mogu koristiti kao veštačka koža ili kao nosači lekova, proteina ili tkiva. Hibridni hidrogelovi se mogu koristiti kao 3D matrice za obnovu i rast ćelija, simulirajući na taj način prirodno okruženje. Rotaksani predstavljaju topološke strukture, koje sadrže jedan ili više prstenova i jedan ili više polimernih lanaca (tj. osa), u kojima je klizanje prstena duž ose sprečeno prostornim grupama (tzv. stoperima) koji se nalaze na krajevima polimernih lanaca. Ove molekulske vrste se koriste kao prekursori mreža zbog njihove sposobnosti da se transformišu u gelove sa klizajućim prstenovima (koji su se ranije nazivali topološkim gelovima) umrežavanjem preko hidroksilnih grupa β -ciklodekstrina. Topološki gelovi su umreženi preko umreživača koji imaju oblik osmice i mogu da klizu duž polimernih lanaca. Zahvaljujući ovom fleksibilnom načinu umrežavanja, topološki gelovi mogu da apsorbuju velike količine vode i mogu da podnesu veliku promenu dužine bez kidanja [1]. Još od pionirskog rada Lüttringhaus, Wasserman i Harrison pre više od 30 godina, zatvoreni molekuli, kao što su „lanci“, rotaksani i „čvorovi“, postaju sve interesantniji zato što omogućavaju izradu funkcionalnih molekulskih uređaja visoke sofisticiranosti [2]. U širokom dijapazonu polimernih podloga za inženjerstvo tkiva hidrogelovi zauzimaju posebno mesto zbog sličnosti sa ekstracelularnim matriksom (ECM), njihove biokompatibilnosti, podesive viskoelastičnosti, mogućnosti apsorpcije i zadržavanja

velike količine vode. Fizička svojstva gelova mogu se brzo menjati u zavisnosti od promene okolnih faktora i celularne aktivnosti. Fizički ili hemijski umreženi hidrogelovi mogu da se dobijaju u prisustvu živih ćelija tako da omogućavaju *in situ* enkapsulaciju. Veliki broj materijala na bazi hidrogelova se koristi u inženjerstvu materijala uključujući rekonstituisane ECM ili prirodne proteine i ugljenehidrate, samoorganizujuće peptide i sintetske polimere. Kombinacija živih ćelija sa polimernom matricom omogućava samoorganizovanje ćelija unutar kompleksa tkiva u uslovima njihovih prirodnih biohemijskih i biofizičkih mikrokruženja *in vivo*. Trodimenzionalna veštačka matrica se ne dizajnira samo radi strukturne podrške ćelijama, već i da utiče i na diferencijaciju, rast i razvoj, konačno dovodeći do organizovanja funkcionalnih tkiva. Inženjerstvo tkiva i regenerativna medicina imaju za cilj razvoj bioloških supstituenata za obnovu ili poboljšanje oštećenih tkiva i funkcionisanja organa. Iako je inženjerstvo tkiva već razvijeno još uvek su potrebna istraživanja dobijanja novih alternativnih materijala koji bi rešili mnogobrojne probleme koji se javljaju prilikom korišćenja tradicionalnih implanata.

Nanomaterijali su u mnogim slučajevima nezamenljivi pošto jedino oni imaju slične površinske karakteristike (topografske, energetske i dr.) sa tkivima. Nanomaterijali imaju brojnih prednosti u poređenju sa tradicionalnim materijalima usled mogućnosti projektovanja dobrih električnih, magnetnih, optičkih i mehaničkih svojstava. Polimene mreže mogu da služe i kao matrice za nanokompozitne materijale koji se odlikuju izuzetnim mehaničkim, toplotnim i elastičnim svojstvima. Epoksi mreže, na bazi bisfenola A i poli(oksi propilen) diamina, koriste se kao pogodne modelne mreže za proučavanje uticaja nanopunila na svojstva mreža [3].

Kao posebnu grupu elastomernih materijala treba pomenuti biomaterijale, na osnovu poli(laktida), poli(laktida-ko-glikolida), poli(metakrilata) i dr. Ovakve vrste hibridnih materijala se koristi u inženjerstvu tkiva kao i u farmaciji. Zahvaljujući mogućnošću programirane razgradnje ovi materijali se danas sve više koriste kao fiksatori fraktura i nosači lekova, čijim se postepenim oslobađanjem, sa napretkom razgradnje, potpomaže zarastanje [4]. Kopolimeri laktida sa biomaterijalima (izosorbidom, ricinusovim uljem) daju elastomerne materijale sa mekim i tvrdim segmentima, čijim variranjem udela se podešavaju mehanička svojstva materijala. U kombinaciji sa dobrim mehaničkim svojstvima i biokompatibilnošću i biorazgrađivošću ovi materijali mogu imati veliki broj primena. Nanokompoziti poli(laktida) sa hidroksiapatitom se koristi u ortodonciji kao i za lečenje fraktura vezivnog tkiva [5].

Iako su se materijali na bazi hidrogelova pokazali kao pogodni u inženjerstvu tkiva, problemi koji se javljaju sa njihovom bioaktivnošću, mehaničkom čvrstinom i kinetikom razgradnje se ne mogu zanemariti. Tradicionalni hidrogelovi su nasumično umreženi sistemi sa internom nehomogenošću, koji ne pokazuju biološku aktivnost, hijerarhijsku organizaciju i strukturni integritet koji je neophodan za primenu hidrogelova kao medicinskih materijala. Osnovni cilj istraživanja ove teze je razvoj novih postupaka sinteze hibridnih biopolimernih materijala za specijalne primene. Cilj je da se razvije novi postupak sinteze rotaksana na bazi poli(etilen oksida) i β -ciklodekstrina kao prekursora mreža. Ovakvi prekursori mreža mogu da se iskoriste za dobijanje hibridnih topoloških gelova koji bi bili umreženi preko ciklodekstrinskih prstena. Hibridni multikomponentni hidrogelovi se označavaju kao sistemi

koji su sastavljeni od hemijski, morfološki i funkcionalno različitih delova koji su međusobno povezani hemijskim ili fizičkim vezama. U zavisnosti od veličine i prirode sastavnih delova, hibridizacija se može odigrati na molekulskom ili makroskopskom nivou. Hibridni hidrogelovi se sintetišu da bi simulirali prirodno okruženje ćelija, kako bi uticali na pravilnu ćelijsku funkciju. Sinteza topoloških hidrogelova na osnovu poli(etilen oksida) i β -ciklodekstrina omogućiće kontrolu molekulske strukture gela, a na taj način i kontrolu svojstava gela. Nekovalentno interaktivno dejstvo je preduslov za dobijanje rotaksana kao i nastajanja visokoorganizovanih bioloških sistema (membrane, ribozomi i enzimske kompleksi) koji se sastoje od relativno jednostavnih jedinica. Usled toga rotaksani su adekvatni modeli za proučavanje struktura i svojstava kompleksnih bioloških struktura. Ispitivaće se i uticaj temperature i vremena obrazovanja gela na svojstva bubrenja kako bi se na pravi način omogućilo manipulisanje krajnjim svojstvima hibridnih hidrogelova. Takođe, biće izučavan i uticaj količine umreživača, odnosno praćenje gustine umreženja, na svojstva bubrenja.

Nanokompoziti na osnovu polimernih mreža se uglavnom koriste u onim primenama gde tradicionalne mreže ne mogu da zadovolje potrebe koje se pred njih stavljaju. Zato je jedan od ciljeva ove doktorske disertacije i razvoj postupak koji bi omogućio dobijanje polimernih mreža sa poboljšanim mehaničkim, elastičnim i toplotnim svojstvima. Epoksi mreže su zbog svoje strukture pogodne za proučavanje uticaja različitih vrsta punila na svojstva umreženih materijala, pa su zato i predmet izučavanja u ovom radu. Istražiće se uticaj nanopunila na svojstva modelnih epoksi mreže na bazi bisfenola A i poli(oksi propilen) diamina. Kao punila će se koristiti nemodifikovani i površinski modifikovan titanijum(IV)-oksid (TiO_2). Površinska modifikacija će se vršiti kako bi se omogućila bolja kompatibilizacija punila i polimerne matrice. Uticaj površinske modifikacije na svojstva mreža biće proučavan metodom dinamičko-mehaničke analize.

Kao polimerna matrica za dobijanje nanokompozita koriste se i biorazgradivi polimeri, koji sa napredovanjem razgradnje otpustaju vezane farmakološki aktivne supstance. Za ove namene mogu da se koriste homopolimeri ili kopolimeri. Kod kopolimera stepen razgradnje zavisi od udela komponenata. Postojanje blokova dovodi do mikrofazne separacije faza koja utiče na konačna svojstva materijala. Zato je neophodno razviti postupke sinteza koje će dati materijale željenih svojstava. Posebno je značajno razviti postupke sinteze iz bioobnovljivih sirovina. Bioelastomeri se mogu koristiti kao pogodni materijali u medicini (kao nosači lekovitih supstanci, u inženjerstvu tkiva) za zamenu dosadašnjih materijala koji se koriste u svakodnevnom životu a koji predstavljaju pretnju ekologiji. Pošto se ovaj rad odnosi na razvoj postupaka sinteze polimernih materijala, jedan od ciljeva je i proučavanje, nedovoljno istražene mikrotalasne sinteze poli(D,L-laktida). Cilj je bilo određivanje povoljnih uslova polimerizacije D,L-laktida u mikrotalasnom polju u cilju dobijanja polimera velikih molskih masa. Polimer velike molske mase je preduslov za dobijanje kvalitetnih mikrosfera za primene kao nosača lekova. Sintetisaće se i mikrosfere na osnovu poli(D,L-laktida) dobijenog u mikrotalasnom polju kako bi se potvrdila naučna hipoteza o uspešnosti i značaju mikrotalasne sinteze polimernih materijala. Sintezom poli(laktida) kao i kopolimera poli(laktida) sa biorazgradivim monomerima (na osnovu obnovljivih sirovina) dobiće se materijali izuzetnih ekoloških svojstava. Poli(laktid) se odlikuje veoma dobrim mehaničkim

karakteristikama i biorazgradivošću, dok će se blok-kopolimerizacijom sa drugim biorazgradivim monomerima uticati na toplotna svojstva materijala. Variranje dužine segmenata, u krajnjem blok poliestru, će se ostvariti sintezom adekvatnih oligomera kao prekursora za kopolimerizaciju. Projektovaće se sirovinski sastav segmentiranih elastomera kod kojih postojanje mekih i tvrdih segmenata može da ima za posledicu i mikrofaznu separacije faza što u toku eksploatacije utiče na mehanička svojstva i mogućnost razgradnje. Na taj način dobiće se elastomerni materijal željene čvrstoće, koja je manja od sintetisanog homopolimernog poli(laktida). Očekuje se da će sintetisani materijali biti podesni za primene u inženjerstvu tkiva, a posebno kao materijali za kontrolisano otpuštanje lekova.

2. TEORIJSKI DEO

Veliki tehnološki napredak i sve veći zahtevi savremenog čovečanstva otvaraju put razvitku velikog broja novih funkcionalnih materijala. Mnogi, već poznati materijali poput metala, keramike i polimera ne zadovoljavaju standarde specifičnih primena i ne mogu odgovoriti potrebama brzog razvitka modernih tehnologija. Naučnici su već potvrdili da mešavine pomenutih materijala mogu da se odlikuju superiornijim svojstvima u poređenju sa materijalima iz kojih su dobijeni. Jedan od najboljih primera je svakako grupa kompozitnih materijala koji se dobijaju ubacivanjem jednog materijala (obično neorganskog) u materijal *matricu* koji je obično organskog porekla (polimer). Obično je materijal koji se ubacuje u matricu u obliku čestica, niti, lamele ili agregata. Mnogi kompozitni materijali dobijeni na ovaj način pokazuju poboljšana mehanička svojstva a jedan od najpoučavanijih i prvi uspešno komercijalizovani materijal je polimer ojačan neorganskim vlaknima. Danas se ovi materijali koriste kao *ultra* laki materijali sa superiornim mehaničkim svojstvima, za primene u auto industriji ili kao delovi sportske opreme. Strukturni elementi koji se ubacuju u matricu su uglavnom neorganskog porekla sa veličinama u opsegu od milimetarske do nanoskale. Jedan od neophodnih uslova je dobra homogenost neorganske faze u matrici. Postalo je jasno da smanjenje veličine neorganske faze dovodi do homogenog dispergovanja što omogućava dalje manipulisanje sa svojstvima krajnjeg materijala na mikro i nano skali. Ovakvi materijali mogu pokazivati *hibridna* svojstva koja su daleko bolja od svojstava materijala iz kojih su dobijeni. Razvoj postupaka sinteze hibridnih materijala je svakako izazov za naučnike i postaje predmet izučavanja industrijske i akademske javnosti.

Istraživanje na hibridnim materijalima s polimernom maticom počelo je 1985. godine radom Wilkesove grupe na modifikaciji polimera [6] poli(dimetil-siloksana) (PDMS), $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_n$, jer se pretpostavilo da će sličnost građe njegovog glavnog Si-O-Si lanca sa SiO_2 gelom olakšati povezivanje dveju faza. Time se postiglo uporedno punjenje i “vulkanizacija”, tj. umreživanje tog elastomera, uz znatno poboljšanje mehaničkih svojstava [7]. Nakon ovog otkrića istraživanja su se proširila praktično na sve vrste polimera, od elastomera preko plastomera do duromera, s celom lepezom neorganskih modifikatora. Zahvaljujući brojnim mogućnostima kombinovanja organskih i neorganskih polaznih jedinjenja i reakcija, mogu se dobiti materijali najrazličitijih struktura, što je vrlo privlačno područje istraživanja. No u praksi je teško naći put do korisnog primenskog materijala, a cena potrebna za ostvarenje željenih svojstava često otežava ostvarenje zanimljivih potencijala [8].

Hibridi nisu u termodinamički ravnotežnom stanju i svoju postojanost duguju isključivo kinetičkim efektima [9]. Nemešljivost različitih faza uzrokuje mikrofazno razdvajanje tokom nastajanja materijala gradeći dvofazni materijal. Kako je razdvojenost faza vrlo mala a veza među njima jaka, materijal se ponaša kao jednofazni, što je i glavna karakteristika hibridnih materijala. Stepennost faznog razdvajanja zavisi od više faktora: velika molska masa organske komponente smanjuje međusobnu mešljivost a time i mesta kontakta između faza; različita brzina nastajanja organske i neorganske faze može dovesti do izdvajanja brže nastajuće faze; iste posledice može izazvati i pojava faznog prelaza u jednoj od faza. Da bi se fazno razdvajanje ublažilo, potrebno je poboljšati mešljivost sastava bilo stvaranjem hemijskih veza, bilo poboljšanjem fizičkih međudelovanja faza [10,11].

Iako se za *rođendan* hibridnih materijala uzima, već pomenuta, 1985. godina, jasno je da su mešavine organske i neorganske faze poznate još od davnina. Tada je dobijanje različitih slikarskih boja bilo pokretač permanentnih pokušaja umešavanja neorganskih pigmenata i organske matrice što ustvari predstavlja početak razvoja hibridnih i nano materijala. Prema tome, hibridni materijali i nanotehnologija nisu inovacije novijeg datuma već su razvijane mnogo godina ranije. Ipak, kao naučna disciplina počinju da se razvijaju krajem XX i početkom XXI veka, pre svega zbog razvoja brojnih tehnika karakterizacije fiziko-hemijskih svojstava. Kombinacija postojećih i razvoj novih analitičkih metoda rezultuju u jasnijem uvidu u svojstva nano i hibridnih materijala, i omogućavaju kreiranje i manipulisanje svojstvima materijala na molekulskom nivou koristeći pristup “*bottom-up*”. Pored toga, korišćenje neorganskih punila u polimernim matricama, kao što je guma, je poznato mnogo godina pre bilo kakvih naučnih aktivnosti na polju nanonauke.

Neorgansko-organski hibridni materijali mogu da se koriste u mnogim granama industrije, jer se mogu pogodnim postupcima dizajnirati na molekulskoj skali. Danas su najviše proučavani sledeći postupci dobijanja neorgansko-organskih materijala: a) inženjering na molekulskom nivou, b) nanometarska i mikrometarska organizacija, c) prelaz od funkcionalnih ka višefunkcionalnim materijalima i d) njihova kombinacija sa bioaktivnim molekulima.

2.1 Strukturiranje i klasifikacija hibridnih materijala

Istraživanje i razvoj novih hibridnih materijala i nanokompozita postali su poslednjih godina jedno od najpopularnijih područja hemije materijala. Jedan od razloga je taj što ti materijali povezuju različite naučne discipline kombinujući najbolja svojstva različitih materijala. Tradicionalni materijali (polimeri ili keramika) mogu se kombinovati s materijalima različitih tipova kao što su biološki molekuli i različite hemijski-funkcionalne jedinice, stvarajući nove funkcionalne materijale primenom načela gradivnih blokova. U interdisciplinarnom pristupu ujedinjene su organska i neorganska hemija, biologija i fizika u traženju novih načina za stvaranje jedinstvenih materijala. Mnogi prirodni materijali su često izgrađeni od neorganskih i organskih jedinica, raspoređenih od makromolekulske do nano skale. U većini slučajeva neorganski deo poboljšava mehanička svojstva, dok organski deo omogućuje povezivanje neorganskih blokova i/ili mekih materijala. Tipičan primer takvog materijala su kosti. Pojam *hibridni materijal* se koristi za različite sastave vrlo široke palete materijala kao što su kristalasti koordinacijski polimeri, amorfne sol-gel smeše, materijali s interakcijom i bez nje

između organskih i neorganskih jedinica. Ipak, najraširenija je definicija prema kojoj su hibridni materijali oni koji uključuju dva dela pomešana na molekularnoj skali. Detaljnija definicija, hibridne materijale razlikuje prema mogućim međudelovanjima pri povezivanjima neorganskih i organskih komponenata. Treba jasno razlikovati hibridne materijale od nanokompozita, jer katkad velike neorganske skupine kao gradivni blokovi hibridnih kompozita nemoraju biti nanoskalnih dimenzija. Hibridni materijali predstavljaju familiju tehničkih materijala dobijenih kombinacijom dva ili više materijala (iz pobrojanih grupa: metala, keramičkih materijala i polimera) sa ciljem da se iskoriste njihova najbolja svojstva tj. da dobijeni materijal sadrži najbolje karakteristike komponenata od kojih su izrađeni. Postoji veliki broj različitih tipova kompozita koji predstavljaju različite kombinacije metala, keramičkih materijala i polimera. Neki materijali koji se slobodno nalaze u prirodi takođe se mogu smatrati kompozitima—to su npr. drvo i kosti. Jedan od najčešćih i najprisutnijih kompozita je fiberglas, kod koga se mala staklena vlakna ugrađuju u polimerni materijal (poliepoksi ili poliester). Fiberglas se nekada naziva polimeromatrični kompozit ojačan staklenim vlaknima, sa skraćenicom “GFRP.” Ova staklena vlakna su relativno jaka i kruta (ali istovremeno krta) dok su polimeri žilavi, (ali istovremeno slabi i fleksibilni). Rezultujući fiberglas je relativno krut i jak, fleksibilan i žilav i ima malu gustinu. Komponente za proizvodnju hibrida su skupe i relativno ih je teško oblikovati i spajati, tako da će ih projektanti, bez obzira na njihova atraktivna svojstva, koristiti samo kada performanse dobijenog proizvoda u upotrebi opravdavaju povećanje cene koje je neminovano pri korišćenju hibrida. Današnja tendencija koja je usmerena ka povećanju performansi i povećanoj energetskej efikasnosti predstavlja u stvari glavni pokretač za njihovu masovniju upotrebu. Dalji razvoj hibridnih materijala svakako ide u pravcu razvitka postupaka sinteze novih materijala koji će se koristiti za dobijanje tzv. pametnih materijala. Pametni (inteligentni) materijali su grupa novih, savremenih materijala koji su trenutno u razvoju i od kojih se očekuje značajan uticaj na savremene tehnologije. Pridev „pametni” označava njihovu sposobnost da osete promenu u okruženju i na taj stimulans odgovore na unapred definisan način, što predstavlja svojstvo koje karakteriše žive organizme. Sem toga, ova osobenost - „pametni” se može proširiti na sofisticirane sisteme koji se sastoje istovremeno od pametnih i tradicionalnih materijala. Komponente koje su načinjene od inteligentnih materijala (sistema) uključuju u svoju strukturu neki tip senzora i aktuatora. Senzori u komponentama imaju zadatak da detektuju ulazne signale, a aktuatori imaju odzivnu i adaptivnu funkciju. Po svojoj funkciji aktuatori mogu menjati oblik predmeta, njegovu poziciju, prirodnu frekvenciju ili neka mehanička svojstva kao odziv na signal koji je dostavio senzor (promenu temperature, električnog ili magnetnog polja).

Potrebe za modernim materijalima

U sklopu izuzetnog progressa načinjenog na polju nauke i inženjerstva materijala, sve se učestalije postavljaju pitanja koja zahtevaju analizu uticaja proizvodnje i primene tih materijala na životno okruženje. Za to je neophodno projektovati nove materijale izuzetnih svojstava koji će moći da zadovolje potrebe modernog društva. Sem toga već sada postoji potreba za pronalaženjem novih ekonomičnih izvora energije, naravno uz efikasnije iskorišćenje postojećih resursa. U ovoj oblasti materijali će igrati nesumnjivo značajnu ulogu.

Na primer direktna konverzija solarne energije u električnu je već prisutna u praksi. Solarne ćelije još uvek koriste kompleksne i vrlo skupe materijale. Kako bi ova tehnologija dobila stimulans za veću primenu u praksi potrebni su materijali koji će biti visoko efikasni u procesu konverzije a istovremeno biti cenovno pristupačni. Kvalitet životne sredine zavisi, nema sumnje, od naše sposobnosti da upravljamo zagađenjem vazduha i vode, a sve tehnike koje se koriste za upravljanje zagađenjem koriste različite materijale. Sem toga, metode za proizvodnju i usavršavanje materijala moraju da se unapređuju kako bi imale manje štetnog uticaja na životno okruženje – tj. manje zagađenja i manje ugrožavanja okoline na mestima gde se eksploatišu sirovinski materijali. Mnogi danas korišćeni materijali proizilaze iz neobnovljivih resursa pa to znači da ne postoji mogućnost njihove regeneracije. Iscrpljivanje ovih neobnovljivih resursa uslovljava:

- otkrivanje novih dodatnih rezervi,
- razvoj novih materijala koji imaju svojstva koja su uporediva svojstvima materijala koji se trenutno koriste, a čija eksploatacija nije moguća i ima veliki uticaj na okruženje i/ili
- povećanje efekata reciklaže i razvoja nove tehnologije reciklaže.

Kao posledicu potrebe za materijalima, ekonomskih aspekata njihove proizvodnje i ekoloških uticaja na životnu sredinu od posebnog značaja je postalo važno razmatrati životni ciklus materijala. Pri tom značajnu ulogu imaju naučnici i inženjeri u nauci o materijalima.

2.2 Polimerni materijali na osnovu obnovljivih sirovina

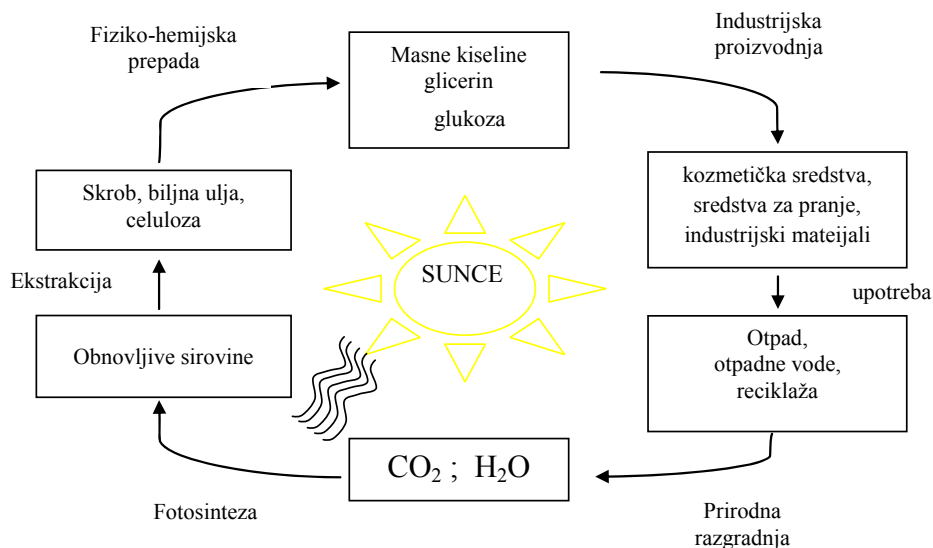
Termin *polimer* je prvi upotrebio Berzelijus (Jacob Jens Berzelius) u prvoj polovini XIX veka a izveo ga od grčkih reči *poly* – mnogo i *meros* – deo. Međutim, ljudi su koristili polimere mnogo godina pre. Još su stare Inke koristile materijale dobijene iz obnovljivih sirovina (gumu i proizvode od gume) neznajući značaj i mogućnosti materijala koji koriste. Gumu su dobijali iz posebne vrste palme, *Hevea Brasiliensis*, zasecanjem kore drveta iz koje je isticao lateks bele boje. Tako je i pomenuto drvo dobilo ime *Havea Brasiliensis*, odnosno drvo koje plače. Polimeri predstavljaju vrlo specifičnu grupu materijala, jer s jedne strane čine osnovu žive ćelije i hranljivih materija (*biološki polimeri*), a s druge strane se od njih izrađuju različiti upotrebni delovi (*inženjerski polimeri*). Danas su polimerni materijali jedni od najzastupljenijih i najviše korišćenih materijala u svetu. Razlozi za takvu ekspanziju svakako duguju naučnicima-entuzijastima koji su uvideli značaj ovih materijala, mada nekada nisu ni bili svesni svih mogućnosti i prednosti materijala koje sintetišu pa su se brojna značajna otkrića desila slučajno. Jedan od najznačajnijih primera je svakako otkriće procesa vulkanizacije gume od strane Gudijera davne 1844. godine.

Prednost polimernih materijala je ta što se jednostavnim metodama mogu projektovati željena svojstva krajnjeg materijala. Polimeri mogu biti tvrdi i kruti a takođe se mogu projektovati polimeri koji se odlikuju velikom elastičnošću. Dalje, oni mogu biti inertni i nerazgadivi ili mogu da hidrolizuju i enzimski se razgrađuju. Ali upravo ono što je polimere učinilo najkorišćenijim materijalima, ograničava upotrebu polimernih materijala jer usled sve veće upotrebe oni predstavljaju veliki ekološki problem. Zato se sada sve više koriste materijali dobijeni iz obnovljivih sirovina koji se mogu nakon upotrebe razgraditi.

Ljudi su praktično od početka svoje egzistencije na zemlji bili primorani da koriste obnovljive sirovine (na početku prvenstveno za ishranu a kasnije i za proizvodnju odeće i kao građevinski materijal). Obnovljive sirovine se i danas koriste u iste svrhe mada intenzitet korišćenja značajno zavisi od stepena razvijenosti zemalja u kojima žive. Obnovljive sirovine, pored primene za proizvodnju prehrambenih proizvoda u poslednjih petnaestak godina sve više dobijaju na značaju kao osnovne sirovine za hemijsku industriju, industriju materijala i kao energenti [12].

Industrijska eksploatacija produkata dobijenih iz obnovljivih sirovina danas postaje polje istraživanja koje zaokuplja pažnju međunarodne naučne zajednice. Razvoj polimera dobijenih iz obnovljivih sirovina dobija sve više na značaju od kada se zna da će sirovine iz fosilnih izvora nestati u bliskoj budućnosti. Zamena petrohemijskih sirovina, sirovinama iz obnovljivih izvora takođe se uklapa u vizije ekološkog oporavka.

Kao proizvod biosinteze na zemlji godišnje nastane od 170 do 200 milijardi tona biomase i ona se praktično nalazi na dohvata ruke. Od ukupne količine biomase, koje biljke godišnje sintetišu, ljudi za sada koriste samo oko 6 milijardi tona, odnosno, 2 do 3%. Za materijale na bazi biomase je karakteristično da se uključuju u zatvoreni kružni tok materije u prirodi. Na slici 1 je šematski prikazano nastajanje obnovljivih sirovina biljnog porekla, korišćenje za dobijanje odgovarajućih proizvoda i njihovo uključivanje u kružni tok materije u prirodi. Biljke su u stanju da, koristeći sunčevu energiju, od vode i ugljenik(IV)oksida iz atmosfere sintetišu obnovljive sirovine. Od dobijenih sirovina se različitim hemijskim reakcijama može dobiti čitav niz niskomolekulskih i makromolekulskih supstanci, koje se daljim postupcima prerade prevode u različite krajnje proizvode. Posle kraćeg ili dužeg vremena primene ovi proizvodi završavaju kao otpad, koji se u prisustvu vode i odgovarajućih enzima i bakterija može potpuno razgraditi do polaznih supstanci: vode i ugljenik(IV)oksida. Činjenica da se proizvodi na bazi obnovljivih sirovina potpuno uključuju u kružni tok materije u prirodi je i njihova osnovna prednost u odnosu na najveći deo potpuno sintetskih proizvoda na bazi nafte.



Slika 1. Obnovljive sirovine i proizvodi od obnovljivih sirovina biljnog porekla kao deo zatvorenog kružnog toka materije u prirodi

Međutim, da bi biomasa mogla da se koristi kao sirovina za hemijsku industriju, neophodno je uložiti velike napore da se razrade efikasne metode sakupljanja biomase, ujednačavanja kvaliteta, kao i da se razviju nove tehnologije za proizvodnju, kako standardnih tako i novih međuprodukata na kojima bi se dalje razvijala proizvodnja niskomolekulskih kao i makromolekulskih hemijskih proizvoda-polimera. U cilju rešavanja navedenih problema u razvijenim zemljama se svi projekti koji se odnose na ovu problematiku svrstavaju u prioritetne. Kao posledica takve politike u poslednjih petnaestak godina je došlo i do značajnog porasta primene obnovljajućih sirovina.

U razvijenim zemljama se za proizvodnju polimera koristi samo nekoliko procenata obnovljivih sirovina. Osnovni razlog za ovako malu primenu je velika razlika u ceni između sirovina biljnog porekla i onih iz fosilnih sirovina. Zbog toga su osnovni napori u nauci i tehnologiji razvijenih zemalja usmereni ka smanjenju proizvodne cene obnovljivih sirovina uz postojan kvalitet i dovoljne količine, kao i smanjenje troškova proizvodnje polimernih materijala od obnovljivih sirovina. U poslednjih dvadeset godina došlo je do intenzivnog razvoja biologije, molekularne biologije, genetike, genetskog inženjerstva i biotehnologije što je omogućilo da se biljke tretiraju kao bioreaktori u kojima je moguće selekcijom i izborom uslova sinteze značajno uticati na prinos, selektivnost i kvalitet proizvoda i tako ga učiniti pogodnim za dalju hemijsku obradu. Postignuti rezultati na ovom polju se mogu smatrati ohrabrujućim. U razvijenim zemljama su već donete odluke da se u dogledno vreme (desetak godina) bar 20 mas.% hemijskih proizvoda, a među njima i polimernih materijala, proizvede na bazi obnovljivih sirovina. Na taj način bi se značajno doprinelo uštedi fosilnih sirovina i smanjenju zagađenja životne sredine. Da bi se takve odluke realizovale i obezbedile odgovarajuće količine obnovljivih sirovina u Evropskoj zajednici je već 1993. godine doneta odluka da se oko 10 miliona hektara obradivog zemljišta više ne koristi za gajenje biljaka za proizvodnju hrane za ljude i životinje, već za proizvodnju jednogodišnjih i višegodišnjih (do 12 godina) biljaka, koje će se koristiti kao obnovljive sirovine za hemijsku industriju [13].

Za početak razvoja industrijske hemije polimernih materijala-plastičnih masa se smatra 1811. godina, kada je Henri Brakonot uspeo da celulozna vlakna iz drveta izdvoji i da ih jednostavnim hemijskim modifikovanjem prevede u korisne produkte. U toj prvoj fazi razvoja hemijske industrije, polimerni materijali su dobijani modifikovanjem kako celuloze tako i drugih prirodnih polimera (skrob, belančevine itd.), što praktično znači da su u prvoj fazi razvoja hemije polimera za njihovu proizvodnju najvećim delom korišćene obnovljive sirovine. Kasnije uz intenzivni razvoj hemijske industrije, počinje sve veća eksploatacija fosilnih sirovina i oko 1900. godine odnos obnovljivih i fosilnih sirovina u hemijskoj industriji je iznosio 1:1. Kao rođendan sintetskih polimera-plastičnih masa smatra se 1907. godina u kojoj je Leo Bakelend sintetisao prvi potpuno sintetički polimer, bakelit, koji predstavlja termoočvršćavajuću plastičnu masu na bazi fenola i formaldehida. Bakelit je jedna od retkih plastičnih masa, koja i danas ima svoje mesto na svetskom tržištu polimernih materijala. U tabeli 1 su navedeni podaci o vremenu otkrića i vremenu pojavljivanja na svetskom tržištu nekoliko značajnijih sintetskih polimernih materijala [14].

Tabela 1. Godina otkrića i početka proizvodnje nekoliko značajnih sintetskih polimernih materijala

Polimer	Godina otkrića	Godina početka proizvodnje
Bakelit	1907	1910
Metilkaučuk	1912	1915
Polimetilmetakrilat (pleksiglas)	1888	1928
Polibutadien (buna)	1911	1929
Polivinilacetat	1912	1930
Polistiren	1839	1930
Polivinilhlorid	1838	1931
Poliamid (najlon)	1934	1938
Polieten (sintetisan pod visokim pritiskom)	1933	1938
Poliuretani	1937	1940
Polisiloksani	1901	1942
Epoksidne smole	1938	1946
Politetrafluoreten (teflon)	1939	1950
Poliestar (trevera)	1941	1953
Polieten (sintetisan pod niskim pritiskom)	1953	1955
Polipropen (izotaktički)	1954	1957
Polipropen (sindiotaktički)	1990	2000
Polistiren (sindiotaktički)	1990	2000

Kao što se na osnovu podataka navedenih u tabeli 1 može videti najveći broj polimera koji se danas koriste je otkriven do polovine prošlog veka. Međutim, kada je sredinom prošlog veka počeo nagli razvoj petrohemije, razvijene su i rentabilne sinteze monomera, kao i efikasni postupci njihove polimerizacije, odnosno, započela je intenzivna proizvodnja potpuno sintetskih polimera. U toku 1952. godine je proizveden prvi milion tona sintetskih polimera, a u toku 2001. godine u svetu je proizvedeno preko 180 miliona tona polimernih materijala sintetizovanih od monomera dobijenih preradom nafte [15]. Takav brz razvoj proizvodnje i potrošnje do sada nije zabeležen ni za jednu drugu vrstu materijala. Brzom razvoju industrijske proizvodnje polimernih materijala je doprinela praktično neograničena dostupnost i relativno niska cena nafte na svetskom tržištu, kao i njihova izuzetna svojstva. Prema prognozi IEA (International Energy Agency) ukupna potrošnja nafte treba da poraste od 68 miliona barela na dan u 1992. godini na oko 92 miliona barela na dan u 2011. godini. Imajući u vidu da su svetske rezerve osnovnih fosilnih i mineralnih sirovina ograničene, da se broj stanovnika na zemlji dnevno povećava za 250000 i da potrebe ukupnog stanovništva za energijom i materijalima permanentno rastu, može se očekivati da će u dogledno vreme rezerve nafte i mineralnih sirovina biti iscrpljene. Sa druge strane prekomerna potrošnja fosilnih goriva je doprinela značajnom zagađenju životne sredine. Sagorevanjem samo 100 dm³ nafte oslobodi se 283 kg CO₂. Smatra se da je nagomilana količina ugljenik(IV)oksida, fluoro-ugljovodonika i oksida azota i sumpora u atmosferi doprinela delimičnom uništavanju ozonskog omotača i pojavi efekta staklene bašte, što je imalo za posledicu povećanje prosečne temperature na zemlji za 0,8 °C. Veliki broj istraživača i mislećih ljudi u svetu

smatra da će neumereno korišćenje prirodnih resursa i nepreduzimanje odgovarajućih mera zaštite, naročito od strane razvijenih zemalja, sigurno nepovratno degradirati životnu sredinu i da će dovesti u pitanje opstanak ljudi na zemlji [16]. Ljudska zajednica je konačno shvatila da su količine mineralnih i fosilnih sirovina na zemlji ograničene i da ih, pri sadašnjem tempu potrošnje, u bliskoj budućnosti neće biti dovoljno, te da je krajnje vreme da se traže alternativni izvori energije i sirovina.

Veliki broj proizvoda hemijske industrije na bazi nafte, a naročito polimerni materijali, za vreme proizvodnje i posle upotrebe doprinosi zagađenju životne sredine [17]. Vreme korišćenja predmeta od polimernih materijala je usled starenja ili načina primene ograničeno, pa se oni posle kraćeg (predmeti za jednokratnu upotrebu) ili dužeg vremena nađu na deponijama za odlaganje otpada. U svetu su nagomilane ogromne količine komunalnog otpada u kome polimerni materijali zauzimaju značajno mesto. Imajući u vidu optimističke prognoze o povećanju proizvodnje polimernih materijala, može se očekivati da će se povećavati i udeo polimernih materijala kako u komunalnom tako i u drugim vrstama otpada.

Potreba za bio-plastikom i biorazgradivom plastikom

Čovečanstvo se suočava sa velikim teškoćama i izazovima uprkos velikim dostignućima u nauci i tehnologiji do kojih se došlo u poslednjem veku. Sve potrebe modernog društva (hrana, gorivo, energija, i materijali) su veoma zavisni od fosilnih izvora. Napredak u nauci i tehnologiji je omogućio čovečanstvu da živi duže i troši više resursa. Međutim, postaje jasno da resursi koji su potrebni za zadovoljenje svih potreba rastuće populacije i našeg modernog životnog stila bivaju iscrpljeni zabrinjavajućom brzinom. Pored toga, ljudske aktivnosti menjaju prirodni ekosistem proizvodnjom velikih količina otpada koji dovode u opasnost preživljavanje svih formi života na zemlji. Problemi među kojima su promena svetske klime i potrošnja fosilnih goriva, pri čemu do oba problema dolazi povećanom upotrebom energije, doveli su do alarmantne reakcije među naučnicima i političarima širom sveta. Zbog toga, vlade, industrije, i univerziteti ulažu mnogo truda u pronalaženje održivog rešenja za rešavanje rastuće energetske krize. Međutim, koncentrisani napori još uvek nedostaju u cilju otkrivanja proizvodnje i primene obnovljivih materijala u modernom dobu.

Pored povećane potražnje za energijom, količine upotrebljenog materijala u modernom dobu takođe se brzo povećavaju. Među mnogim različitim materijalima od kojih je čovečanstvo trenutno zavisno, polimerni materijali su bez premca najvažniji posmatrajući njihovu široku primenu u ambalaži, odeći, zaštiti krovova, u komunikaciji, transportu, konstrukciji, zdravstvenoj nezi i dr. Trenutno, skoro celokupna količina polimera koji se najčešće primenjuju u različitim oblastima, proizvode se od petrohemijskih proizvoda. Industrija plastike se nalazi među najprofitabilnijim granama a očekuje se i njen dalji napredak, naročito zbog povećanih zahteva zemalja koje se brzo razvijaju, kao što su Kina i Indija, kao i druge zemlje u jugoistočnoj Aziji. Dok je plastika definitivno superiorni materijal u pogledu troškova proizvodnje i drugih svojstava, održivost ovog sintetičkog materijala je nesumnjivo problem kojim bi se trebalo pozabaviti. Zbog brige po celokupnu životnu sredinu i povećane poteškoće kod tretmana čvrstog otpada, bio-polimeri i biorazgradivi polimerni materijali mogu biti među najpogodnijim alternativama kod nekih

primena. Termin "bio-polimeri" se primenjuje ne samo za polimerne materijale koji se mogu naći u prirodi već i na prirodne supstance koje polimerizacijom daju visokomolekularne materijale hemijskim i/ili biološkim metodama. Prema tome, bio-polimeri obuhvataju različite sintetičke polimere koji se dobijaju iz obnovljivih izvora, biopolimere (npr. polinukleotide, polisaharide), poliamide, polioksoestre, politioestre, polianhidride, poliizoprenoide i polifenole, njihove derivate, kao i njihove smeše i kompozite. Dakle, nisu svi bio-polimeri biorazgradivi, npr., kristalni polimer mlečne kiseline (poly(lactic acid)=PLA) je naizgled ne-biorazgradiv kao i estarski derivati celuloze. Politioestri koji su nedavno otkriveni takođe nisu biorazgradivi. Bez obzira na to, ova vrsta bio-polimera je važna zbog toga što su neophodni i biorazgradivi i ne-biorazgradivi polimeri koji se mogu sintetisati iz obnovljivih izvora.

Primećuje se da su polimeri koji su dobijeni iz bioloških izvora shvaćeni kao „zeleniji“ od sintetičkih polimera čak i ako sintetički polimeri mogu takođe biti biorazgradivi. Argument koji doprinosi primeni obnovljivih izvora je taj što je zagađenje okoline ugljenik(IV)oksidom smanjeno prilikom korišćenja bio-polimera. Procena životnog ciklusa (life-cycle assessment=LCA) materijala obezbeđuje korisna poređenja ekoloških uticaja proizvoda koji se porede. LCA se može primeniti za poređenje ekološke prihvatljivosti različitih sirovina, procesa i krajnjih proizvoda. U opštem slučaju postoji veza između ekološke prihvatljivosti i troškova i ova veza predstavlja glavnu brigu proizvođača polimernih proizvoda. LCA ne razmatra pogodnost proizvoda za pomenute svrhe. Međutim, ovo je glavni faktor koji utiče na održivost novih biorazgradivih polimera. Biorazgradivost je samo jedan od parametara koji utiče na prihvatljivost polimera dobijenih iz bioloških sirovina. Biopolimeri se povezuju sa biorazgradivošću u životnoj sredini ali po svojoj prirodi, oni obično nisu namenjeni za modernu tehnološku primenu.

Metode koje se koriste za proizvodnju bio-polimera i biorazgradivih polimera mogu se klasifikovati u tri glavne grupe koje se zasnivaju na primenjenim procesima a takođe i na vrstama polimera, tj., (1) hemijska polimerizacija monomera dobijenih iz bioloških procesa, npr., PLA, (2) direktna biosinteza polimera u mikroorganizmima, npr., polihidroksialkanoat, i (3) modifikacija prirodnih polimera, npr. skrob i celuloza. Tabela 2 prikazuje komercijalno značajne bio-polimere i biorazgradive polimere kao i informacije o prethodnim i trenutnim proizvođačima. Za razliku od PLA i PHA, skrobni polimeri moraju da se hemijski modifikuju kako bi se neke od hidroksilnih grupa zamenile drugim hemijskim grupama kao što su estarske ili etarske. Ostale vrste hemijskih modifikacija obuhvataju umrežavanje usled reakcije hidroksilnih grupa iz susednih skrobnih molekula. Tehnologije koje se koriste za preradu prirodnog skroba u termoplastični materijal hemijskim, toplotnim i/ili mehaničkim putem relativno su dobro utvrđeni i uspešno komercijalizovani. Suprotno tome, PLA i PHA predstavljaju termoplastične materijale koji danas zauzimaju prvo mesto i koji privlače mnogo više pažnje kao sledeća generacija bio-polimera i biorazgradivog materijala.

Tabela 2. Klasifikacija komercijalno dostupnih bio-polimera i biorazgradivih polimera

Kategorija	Bio-polimeri	Proizvođač	Trgovački naziv
Bio-hemosintetički polimeri	Poli(mlečna kiselina)	Nature Works, SAD	NatureWorks®
		Hycail, Holandija	Hycail HM; Hycail LM
		Mitsui Chemicals, Japan	Lacea®
		Toyota, Japan	U'z
	Poli(butilen sukcinat)	Mitsubishi Chemicals, Japan	GS Pla
		Showa High Polymer, Japan	Bionolla
Biosintetički polimeri	Polihidroksialkanoat	Biomer, Nemačka	Biomer®
		Telles, SAD	Mirel™
		Mitsubishi Gas, Japan	Biogreen®
		PHB Industrial S/A, Brazil	Biocycle®
		Metabolix, SAD	Biopol®
		Kaneka, Japan	
Modifikovani prirodni polimeri	Skrobni polimeri	Novamont, Italija	Mater-Bi®
		Rodenburg, Holandija	Solanyl®
		BIOP, Nemačka	BIOPar®
	Celulozni derivati	Japan Corn Starch, Japan	Cornpol®
		Daicel Chemical Industries, Japan	Cellgreen

U sadašnje vreme, još uvek je teško proizvesti bio-polimerne materijale isključivo iz biomase koja pokazuje performanse ekvivalentne onima kod tradicionalne plastike. Prema tome, u početnom stadijumu, neophodne su tehnologije za proizvodnju hibridnih materijala

koji se sastoje od bio-plastike i plastike na bazi nafte. Pored potrebe koja se odnosi na razvoj proizvodnje bio-materijala i novih tehnologija proizvodnje, takođe su značajne i efikasne i tačne metode za monitoring sadržaja biomase u krajnjem proizvodu. Efikasne i tačne metode su od naročitog značaja prilikom zadobijanja poverenja tržišta i odobrenja nove vrste hibridnih materijala. U ove svrhe, i SAD i Japan zahtevaju uvođenje indeksa biomase koji će biti prikazan na proizvodu. Trenutno, Japan poseduje dva sistema označavanja za biopolimere, a to su logoi “Biomass Plastics” i “Biomass Products” koje su uveli japansko udruženje BioPlastic (JBPA) i japansko udruženje za organsko recikliranje (JORA) (Slika 2). “BiomassPlastics mark” sistem označavanja je započet u julu 2006. godine i označava da proizvod koji nosi ovaj logo sadrži barem 25% bio-sadržaja. Ovo znači da 25% ukupnog organskog ugljenika u proizvodu koji nosi ovaj logo dobijen iz „novog“ ili „svežeg“ izvora ugljenika dok je 75% iz fosilnih izvora ili su to „stari“ izvori ugljenika. Za „BiomassPlastics mark“ se očekuje da ohrabri proizvođače da povećaju „svežinu“ svojih proizvoda ugradnjom više biološki dobijenih materijala koji su stari manje od 100 godina.



Slika 2. Logoi koji se primenjuju u Japanu za proizvode koji su dobijeni iz biomase
(a) Logo „Biomass Plastics“ (b) Logo „Biomass Products“

Pored mogućnosti da odrede bio-sadržaj, nekoliko zemalja je stvorilo privlačne logoe koji će identifikovati proizvode koji su proizvedeni od biorazgradivih polimera, slika 3. Takvi logoi su važni u cilju povećanja svesnosti javnosti i unapređenja primene biorazgradivih proizvoda. Konačno, od takvih logoa se očekuje da olakšaju klasifikaciju plastike u otpadnom toku.



Japan:
JBPA/JPBA



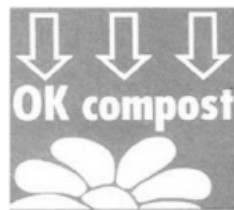
Finland
Jaetelaitosyhdistys



USA: USCC/BPI
Compostable



Germany: DIN CERTCO/IBAW
Kompostierbar



Belgium: AIB Vincotte
OK compost

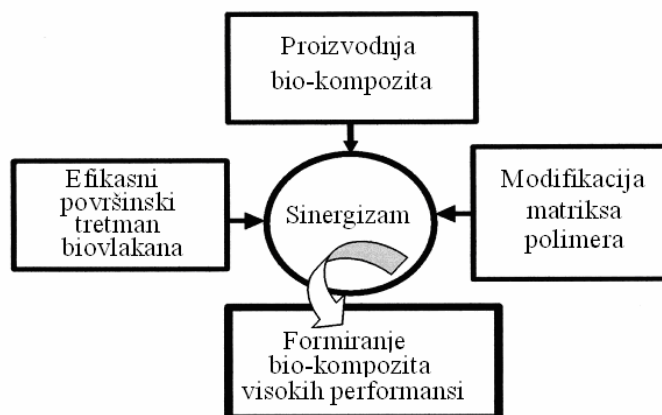
Slika 3. Logoi koji se trenutno koriste za biorazgradivu plastiku

Očekuje se da će povećana proizvodnja i primena bio-plastike i biobiorazgradive plastike nametnuti dodatne izazove u tretmanu čvrstog otpada. Opšte je prihvaćeno da će prirodna razgradnja bio-plastike u kompostu i deponijama doprineti manjem zagađenju životne okoline. Međutim, tokom prelaznog perioda sa tradicionalne plastike na bio-plastiku, primena hibridnih materijala koji sadrže obe vrste plastike biće neophodna kako bi se obezbedila konkurentna cena. Razvojem novih bio-materijala, očekuje se proboj različitih vrsta hibridne plastike. Način na koji će ovakvi materijali reagovati na visokim temperaturama, naročito u prisustvu malih količina zaostalih metalnih katalizatora i drugih aditiva, trenutno nisu poznati. Mere koje bi trebalo sprovesti moraju odgovarati prošlim iskustvima, kako bi se sprečilo nepažljivo obrazovanje, otpuštanje i akumulacija toksičnih jedinjenja u ekosistem.

Biorazgradnja predstavlja rezultat mikrobne reakcije na materijale ili jedinjenja koji mogu poslužiti kao izvori ugljenika i energije za rast mikroba. Odbacivanje velikih količina biorazgradive plastike kao što su PLA i PHA promeniće vrstu i koncentraciju zemljišne mikroflore u određenoj oblasti na kojoj je došlo do odbacivanja. Dugoročni efekti ovakvog postupka odlaganja otpada na mikrobnu zajednicu i njihovu dinamiku populacije trenutno nisu poznati. Odgovarajuće analize su ključne u cilju primene preventivnih mera kojima će se

izbeći izbijanje nove mikrobne bolesti zbog neizbežnog obogaćivanja određenih zemljišta i akvatične mikroflore nakon izlaganja biorazgradivoj plastici. Plan razvitka tehnologije za obnovljive resurse na bazi biljaka/žitarica do 2020. godine, koji je sponzorisan od strane američkog Departmenta za energiju (Department of Energy), je zamena 20% polimernih materija na bazi nafte, polimerima koji se dobijaju iz obnovljivih resursa na bazi biljaka. Američka poljoprivredna, šumska, naučna, i hemijska zajednica razvila je strategijsku viziju za primenu žitarica, drveća, i poljoprivrednih ostataka u proizvodnji industrijskih proizvoda, i identifikovala glavne prepreke primene ovog plana.

Bio-kompoziti koji nisu štetni po ekosistem predstavljaju nove materijale XXI veka i poseduju veliki značaj u svetu materijala, ne samo kao rešenje rastuće pretnje po životnu sredinu već i kao rešenje nesigurnih nabavki nafte, slika 4. Biopolimeri sada počinju uglavnom da se primenjuju, kao i polimeri koji su biorazgradivi ili koji kao osnovu imaju obnovljive sirovine i oni će uskoro započeti sa konkurencijom u odnosu na ambalažnu plastiku, što će nastati kao rezultat rasta u prodaji za više od 20-30% godišnje i poboljšanja ekonomije prodaje. Najbolji primeri biopolimera koji se proizvode iz obnovljivih resursa su: celulozna plastika, polilaktidi (PLA), skrobna plastika, i plastika na bazi soje. Primena materijala koji su dobijeni iz obnovljivih resursa dobija veliki značaj, i vodeće industrije sveta kao i njeni proizvođači pokušavaju da pronađu način da zamene iščezavajuće sirovine na bazi nafte kompozitima koji se dobijaju iz obnovljivih materijala.



Slika 4. Šematski prikaz poboljšanja svojstava bio-kompozitnih materijala modifikacijom načina proizvodnje

Bio-kompoziti se ističu kao realna alternativa za kompozite ojačanim staklenim vlaknima. Kao posledica proizvodnje bio-kompozita iz obnovljivih resursa, troškovi materijala se mogu značajno redukovati kod primene u proizvodnji velikih razmera. Napredak u genetskom inženjeringu do kojeg se došlo prethodnih godina, kao i u razvoju prirodnih vlakana, i nauci kompozita nude značajne mogućnosti za poboljšanje vrednih materijala iz obnovljivih resursa pored unapređene globalne održivosti. Prirodna vlakna su biorazgradiva, ali bioplastika na bazi obnovljivih resursa može da se proizvede kako bi bila ili biorazgradiva ili ne-biorazgradiva u zavisnosti od specifičnih zahteva kod date primene.

Njihova jedinstvena ravnotežna svojstva otvoriće novo tržište i prilike za razvoj bio-kompozita u XXI veku zelenih materijala.

2.3 Materijali na osnovu polimernih mreža

Mogućnost umrežavanja makromolekula i konformaciona promenljivost lanaca spadaju u bazna svojstva ne samo polimerne strukture već molekuskog sveta uopšte. Elastične mreže su dugo privlačile pažnju relativno uskih krugova inženjera za gumu. Savremeno dizajniranje bio-kompozitnih materijala se ne može zamisliti bez polimernih mreža. Sa druge strane elastične polimerne mreže kao primarne strukturne jedinice postaju predmet pažnje u naučnim disciplinama u kojima ranije nisu pominjane kao što je medicina i biohemija a dobijaju zasluženo mesto i u nizu drugih disciplina srodnih nauci o materijalima. To otvara nove perspektive nauci i inženjerstvu polimera [18].

Polimerne mreže različitog tipa javljaju se u elastomernim materijalima i duromernim materijalima odnosno termoumrežavajućim polimerima. Ova pragmatična nomenklatura proizašla je iz želje da se naglasi razlika između treće osnovne grupe materijala u ovoj podeli, termoplasta odnosno plastomera. Plastomeri višekratno mogu da se preoblikuju zagrevanjem, jer počinju da teku pri zagrevanju (iz čega je proizašao naziv plastične mase). Duromeri to mogu samo pri prvom oblikovanju jer pri tome umrežavaju, stvarajući krute mreže a kao posledica toga krute i tvrde materijale. Uprkos svemu ovome na tržištu se odomaćio naziv "plastika" za obe grupe tj. plastomere i duromere zajedno, dok za termoplaste ostaje naziv "plastične mase". Nasuprot njma stoje elastomeri ili gumasti materijali. Osnovu njihove strukture čine "meke" ali visoko elastične mreže. Međutim, pojam "mekih" mreža vrlo se široko shvata danas i nije uslovljen samo konformacionom pokretljivošću lanaca već i mikrookolinom pri deformisanju i upotrebi mreža opšte gledano. Širok je spektar materijala u podeli prema nameni, čiju osnovu strukture čine polimerne mreže. Pored gume i dela plastike, veliki broj prevlaka je umreženo (email lakovi), kao i mnoga vlakna počev od prirodnih kao vuna koja ima blago umreženje sumpornim mostovima sve do mikromreža u peptidnim lancima i DNK. Sledi, da se u velikom broju polimernih tehnologija srećemo sa mrežama kao i u novim interdisciplinarnim oblastima kao što su farmaceutsko inženjerstvo i biomaterijali. Na žalost tu najčešće srećemo i pogrešne interpretacije zbog nerazumevanja savremenih dostignuća teorije polimernih mreža [18].

Problematika bio-kompozitnih materijala, a pogotovu bioderivativnih materijala, može se razmatrati danas sa različitih aspekata kao što su: nauka o polimerima, biohemija, molekularna biologija i medicina, nauka o materijalima, hemijska tehnologija itd. Pored toga treba imati u vidu da se pojam biomaterijala, a time i razne definicije koje se javljaju u literaturi, znatno menjao u proteklih 50 godina, a posebno zadnjih 20 godina. Ne mogu se svi materijali koristiti kao biomaterijali pošto neki od njih izazivaju negativne reakcije sa organizmom, koje se još nazivaju i reakcije stranog tela. Zato, se termin biokompatibilnost koristi da bi napravio podelu na pogodne i materijale koji to nisu, i da ih definiše kao: sposobnost materijala da obavlja svoju biomedicinsku primenu uz odgovarajuću reakciju organizma u specifičnim primenama. Tako da materijal može biti biokompatibilan u jednim ali ne i u drugim primenama, u zavisnosti od odgovora organizma, domaćina. Korišćenje veštačkih ili ksenogenih materijala kao implanata je koncept poznat od ranije. Korišćenje

amalgama datira još iz dinastije Tang, oko 700 pre n. e., zlato je korišćeno još u starom Egiptu pre više od 2000 godina i kroz ceo 19. vek, slonovača je korišćena kao protetički materijal. Do kasnih 30-tih, keramički materijali su zaokupljali najviše pažnje istraživača pre svega zbog njihove inertnosti i mehaničke jačine. Najlon je jedan od prvih polimera korišćen *in vivo*, kao materijal za ušivanje rana u hirurgiji a 1947. je i potvrđeno da izaziva veoma blage neželjene efekte. Svrha biomaterijala je da zameni, privremeno ili trajno, oštećeno tkivo, ili da oslobađa farmaceutske supstance. Iako se veštački materijali koriste da pomognu oporavku organizma ipak ostaju neka nerešena pitanja u vezi njihove upotrebe. Jedna od tih pitanja su i gubitak funkcionalnosti prirodnog tkiva i rizik propadanja materijala. Inženjerstvo tkiva je svakako multidisciplinarna oblast koja spaja biologiju, hemiju i inženjerstvo materijala u jednu celinu. U početku je pri definisanju biomaterijala bio naglasak na njihovoj gradivnoj ulozi kao materijala koji se koriste u medicini, bilo u implantima u cilju zamene nekog oštećenog dela organizma, npr. veštačka očna sočiva, bilo u cilju realizovanja neke telesne funkcije a u dodiru sa tkivom ili telesnim tečnostima, npr. razni kateteri. Praksa je, međutim, nametnula potrebu proširenja ovakve definicije. Proširujući pomenutu ulogu u privremenim dodirima sa tkivima i telesnim tečnostima sagledavane su moguće primene biomaterijala, npr. u laboratorijskom uzgajanju ćelija i inženjerstvu tkiva, uloge u ogleđima sa krvnim proteinima u genetskoj dijagnostici, zatim u veštačkoj oplodnji životinja itd. Takođe, je sagledana dinamička uloga biomaterijala u privremenim protezama i resorbilnim implantima u organizmu. Ono što je zajedničko u svim ovim primenama jeste pragmatični pristup ovoj klasi materijala vrlo raznovrsnoj po strukturi i sastavu. Mehanička svojstva biomaterijala, metala, keramike ili polimera su veoma bitna. Može se pokazati da iako materijali nisu toksični nekompatibilnost između elastičnih modula tkiva i implanata može dovesti do jake inflamatorne reakcije. Zato, usklađivanje mehaničkih svojstava, kao što su modul elastičnosti, prekidno izduženje i jačina na kidanje su veoma bitni prilikom sinteze biomaterijala. Naglaskom na svojstva, ali polazeći od njihove inženjerske primene i kombinovanja u tu svrhu znanja iz različitih naučnih oblasti, sledi da biomaterijali mogu biti kako u čvrstoj tako i u tečnoj formi i u formi tzv. polučvrstih materijala. Posebnu primenu u bio-medicinskom inženjerstvu su našli sintetski hidrogelovi koji se koriste samostalno kao i u kombinaciji sa prirodnim hidrogelovima. Ovde treba naglasiti da se u novije vreme sve više koriste i drugi bioderivatvni polimeri za biomaterijale, kao i nove forme u kojima se takvi materijali javljaju. Za gensku terapiju neophodni su polimerni nosači koji pomažu u savladavanju ćelijskih barijera. Različiti materijali polimernog ili lipidnog sastava koriste se u ovu svrhu. Kao polimerni bioderivatvni nosači koriste se katjonski cito-hlor-dekstrani kao i modifikovani polilizini. Pomenuti dekstrani se kompleksiraju sa DNK formirajući vrlo kompaktne, sitne čestice koje su pokazale efikasnost u primeni kako u *in vitro* tako i *in vivo* uslovima. U inženjerstvu tkiva derivativni biomaterijali imaju višestruku ulogu: (a) indukovanje ćelijske migracije i regeneracija tkiva, (b) enkapsuliranje ćelija u ciju stvaranja imunoloških barijera, (c) podloge koje pomažu rast i organizaciju ćelija. U prvoj od navedenih uloga, pokazale su se kao posebno pogodne blende glukozaminoglikana sa kolagenom koje se koriste kao veštačka koža u zaceļjivanju rana, zatim za proteze u regeneraciji nerava i hrskavice. U drugoj od navedenih uloga, npr. za obrazovanje veštačkog pankreasa od Langerhanovih ostrvaca enkapsuliranih u umreženim gradientnim blendama

polialginata i polilizina, postignuti su zasad najbolji rezultati. Među ulogama treće vrste, može se razdvojiti obrazovanje podloga u vidu čvrstih implanata koji se polako razgrađuju otvarajući prostor za tkivo koje se regeneriše, npr. implantati od kompozita polilaktida sa hidroksiapatitom, zatim obrazovanje podloga vlaknaste ili penaste strukture od kopolimera ili polimernih blendi laktida i glikolida, kao i obrazovanje selektivnih podloga od kopolimera laktida i lizina sa specifičnim aminokiselinskim sekvencama. Ovakvi biomaterijali sa višestrukim ulogama sve češće se javljaju u modernom inženjerstvu, a posebno u nanotehnologijama. Kao primer, mogu se navesti “inteligentni gelovi” biomimetičkog tipa. S obzirom na njihovu hemijsku umreženost, kod ovih gelova postoji ravnoteža između sila koje ekspanduju polimernu mrežu pod dejstvom termodinamičkog potencijala tečnosti koju gel upija i elastičnih sila mreže koje se protive ovom širenju. Promenom uslova npr. temperature, pH, spoljnog električnog polja itd., ovi gelovi prolaze kroz različita termodinamički ravnotežna stanja i pri tome se reverzibilno šire i skupljaju što omogućava istiskivanje aktivne supstance iz materijala. Ova funkcija je kombinovana sa “inteligentnim” prepoznavanjem mesta u organizmu ili tkivu, na kome će se ciljano dopremiti aktivna supstanca odnosno lek. Obzirom na dominantan uticaj polimerne mreže na svojstva hidrogelova, parametri i strukturni elementi mreže smatraju se i osnovnim karakteristikama strukture gelova. To su čvorovi mreže, preplataji između segmenata mreže, dužina i gipkost segmenata itd. Očigledno je da se u modelovanju ovakvih sistema moraju primeniti sasvim različiti postupci u opisivanju dejstva čvorova na ponašanje mreža. Ipak ovde se mora dodati da u literaturi ima radova koji koriste iste formule izvedene iz modela uprošćene strukture ili iste modele za tumačenje svojstava svih ovih sistema. Potreba za daljim razvojem adekvatnih modela za različite tipove gelova je očigledna.

Pažljiv dizajn i kontrola početne strukture makromolekula, kao i optimizacija polimerizacionih uslova prilikom sinteze prekursora mreže su samo neki od parametara koji utiču na krajnju strukturu mreže. Preme tome, različiti pristupi koji daju preciznu kontrolu mase makromolekula i njihovu raspodelu, funkcionalnost i arhitekturu (npr. razgranati ili linearni), i distribucija hemijske funkcionalnosti su odlučujući faktori koji utiču na konačnu strukturu gela.

Polimerni gelovi se mogu lako deformisati pod uticajem spoljašnjih fizičkih i hemijskih stimulansa i mogu generisati silu. Ako se takvi odzivi mogu prevesti na mikroskopski nivo na mikroskopskoj skali, konverzija hemijske slobodne energije u mehaničku se može odigrati. Ovi energetske-konverzioni sistemi imaju veliki potencijal i mogu se koristiti kao pokretači, senzori, hemijsko-elektronske cevi, za kontrolisanu raspodelu lekovitih supstanci i za permeabilne separatore. Razvoj ovakvih primena gelova je veoma aktivna i praktično primenljiva u budućnosti.

Molekuli vode, posebno u hidrofилnim i polielektrolitskim gelovima, su sa ograničenim kretanjem, poredeći ih sa njihovim kretanjem u čistoj vodi. Molekuli vode poseduju izvesne preferencijalne orijentacije i ne mogu se pokretati nezavisno od susednih molekula. U skladu sa ovim tumačenjem, molekuli vode koji se nalaze u blizini makromolekulske međuveze su strukturirani (povezana voda) [19]. Povezana voda u gelu nije zamrznuta sve dok je temperatura gel uzoraka ispod temperature mržnjenja vode [20]. Fazne transformacije u polimernim gelovima se teoretski mogu predvideti bazirajući se na kalem-klupko prelazima

koji su izučavani od strane Duška [21] i kasnije eksperimentalno potvrđene od strane Tanake [22].

Nezavistan zapreminski prelaz je objašnjen kao manifestovanje kompeticije između tri mehanizma osmotskog pritiska koji deluju u polimernoj mreži: pozitivni pritisak suprotno naelektrisanih jona, negativni pritisak usled privlačenja među polimerima i gumasta elastičnost koja daje slabu elastičnost mreži. Uticaj ova tri pritiska određuje ravnotežnu zapreminu. Gelovi dobijaju kinetičku energiju oslobađanjem organskih rastvarača kroz uređen površinski sloj, usleg čega se dve pokretačke sile za izbacivanje organskog rastvarača javljaju: jedna je osmotski pritisak a druga je hidrostatički pritisak [23].

Brojni istraživači su naglasili da kretanje indukovano promenama osmotskog pritiska u gelu ima nekoliko prednosti i jedinstvene karakteristike:

1. ne dolazi do buke i nepotrebnih *nus* proizvoda, koji se dobijaju sagorevanjem ili drugim hemijskim reakcijama,
2. kretanje može biti indukovano jedino razblaživanjem organskog rastvarača, koji može biti obnovljen i ponovo korišćen.

Temperatura, pH i efekat jona soli utiče i na negativni i na pozitivni pritisak, a sastav rastvarača utiče jedino na negativan pritisak. Promena jednog od ovih faktora dovodi do određenog porasta pritiska, koji rezultuje u novu ravnotežnu zapreminu. Fazne karakteristike su teoretski izvedene iz Floiri-Hudžinsove [24] jednačine:

$$\tau = 1 - \Delta F/kT = -v\nu/N\phi^2 = [(2f - 1) \cdot (\phi/\phi_0) \cdot 2(\phi/\phi_0)^3] + 1 + 2/\phi + 2\ln(1 - \phi)/\phi^2 \quad (1)$$

gde su: τ , redukovana temperatura; N , Avogadrov broj; k , Bolcmanova konstanta; T ,

apsolutna temperatura; v , molarna zapremina rastvarača; ϕ , zapreminski udeo polimerne

mreže; ΔF , smanjenje slobodne energije povezane sa obrazovanjem kontakta između

polimernih segmenata; ϕ_0 , zapreminska udeo mreže pri uslovima kada konstitutivni

polimerni lanci imaju nasumičnu konfiguraciju; ν , broj konstitutivnih lanaca po jedinici

zapremine pri $\phi=\phi_0$, i f , broj disosovanih suprotno naelektrisanih jona po efektivnom

polimernom lancu.

Stoga, ravnotežni zapreminski udeo mreže je označen kao funkcija redukovane temperature. Za izvesnu redukciju temperature, jednačina (1) je zadovoljavajuća za tri vrednosti

polimernih mreža: zapreminski udeo ϕ , odgovarajući za dva minimuma i jedan maksimum

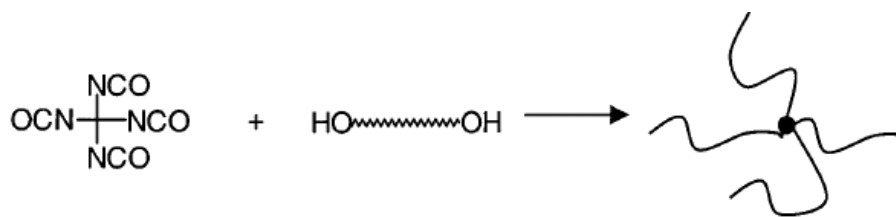
slobodne energije. Vrednost ϕ , odgovarajući je za niži minimum predstavljajući ravnotežnu

vrednost. Smanjenje promene zapremine se dešava kada dva minimuma imaju određenu vrednost.

Da bi se mogao projektovati gel željenih svojstava, za specifične uslove eksploatacije, najpre treba teorijski opisati i predvideti ponašanje gelova u zavisnosti od uslova sinteze. Jedna od teorija koja uzima u obzir uticaj termodinamičkih stanja polimernih lanaca na stvaranje umreženih sistema je teorija središnjeg polja jedinstvenog lanca (*single-chain mean-field theory* SMCF). Ova teorija uzima mežaste (*mash*) lance ili zvezdaste polimerne lance kao karakteristične jedinice polimernih gelova, i to omogućava proučavanje konformacionih karakteristika lanaca za gelove u njihovim različitim stanjima. To je napredak u proučavanju konformacionih ponašanja molekula lanaca i termodinamičkih osobina sistema u istim teorijskim okvirima. SCMF teorija se pokazala kao odlična u opisu polimernih rastvora, posebno u oblastima razblaženja, zato što prepoznaje ceo polimerni lanac kao bazičnu jedinicu modela. Pomenuta teorija je upoređivana sa široko korišćenom Florijevom teorijom gelova i sa eksperimentalnim rezultatima i pokazala se kao bolja za objašnjenje gela od teorija tipa Florija jer se dobijeni rezultati slažu sa eksperimentalnim podacima o bubrenju gelova. Prema pomenutoj teoriji polimerni gelovi su definisani kao hemijski povezane mreže polimernih lanaca i isključuju obrazovanje mreže kroz interakcije fizičkih asocijacija [25]. Hemijsko umrežavanje polimernih gelova može se postići na tri načina:

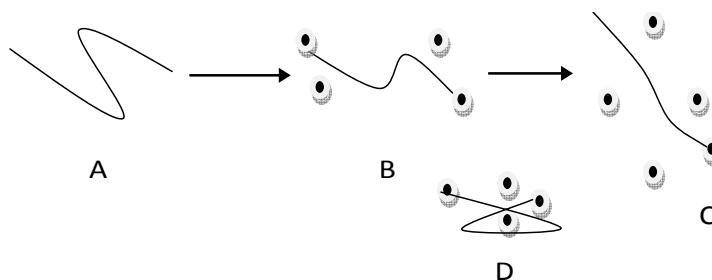
- nasumično povezivanje postojećih polimernih lanaca (kao što su umrežavanje ozračivanjem i hemijsko umrežavanje),
- polimerizacija multifunkcionalnih polimera,
- reakcija umrežavanja polimernih lanaca sa funkcionalnim (reaktivnim) grupama.

Različite metode dobijanja rezultuju u različitim strukturama dobijenih gelova a samim tim u različitim svojstvima konačnog materijala. Umrežavanje na krajevima lanaca može se posmatrati kao poseban i pojednostavljen slučaj nasumičnog umrežavanja. Pokazaće se da svi ovi naizgled jednostavni slučajevi imaju brojna nerešena pitanja. Kao tipičan primer za dobijanje gela umrežavanjem krajnjih grupa je lanac α,ω -dihidroksi PEG-a, sa uskom raspodelom molskih masa, koji reaguje sa multiizocijanatom u stehiometrijskom odnosu u rastvoru, kako je to pokazano na slici 5.



Slika 5. Reakcija nastajanja mreže

Na slici 6 su prikazana različita stanja gela i konformacija mesh lanaca. Stanje A označava rastvor slobodnih mesh lanaca, B predstavlja novoobrazovani gel u stanju relaksacije, dok stanje C predstavlja ravnotežno bubrenje nakon kontakta sa molekulima rastvarača i stanje D predstavlja gel u suvom stanju.



Slika 6. Različita stanja mesh lanaca gela

Važni parametri za obrazovanje umreženih sistema uključuju:

- dužinu lanaca prekursora, N_C ,
- zapreminski udeo polimera neposredno pre umrežavanja, ϕ_0 ,
- funkcionalnost umreživača, ω ,
- stepen interakcije između polimera i rastvarača korišćenog u sintezi, χ_0 .

Flori je dao teoriju gelova koja se danas veoma koristi [24], bazirajući sa na pojednostavljenoj slici o hidrogelovima. Hidrogelovi se tretiraju kao specijalni sistemi rastvora gde se umreženi lanci ne mogu kretati slobodno jedni u odnosu na druge, ali se lanci mogu izduživati bez interakcija u procesu bubrenja. Slobodna energija se raspoređuje između faktora mešanja i elastičnih faktora. Faktori mešanja u gel sistemima se podvrgavaju Flori-Hudžinsovoj teoriji polimernih rastvora i odgovarajuća slobodna energija po jedinici zapremine, f_{mix} , je:

$$f_{mix}/kT = (1-\phi) \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \quad (2)$$

gde su k , Bolcmanova konstanta; T , apsolutna temperatura; ϕ , zapreminski udeo polimera u nabubrelom gelu; $1-\phi$, zapreminski udeo rastvarača, i χ , Florijev parametar za interakcije polimer-rastvarač.

Na desnoj strani jednačine 2, prvi činilac predstavlja translacionu entropiju molekula rastvarača a drugi činilac je mera interakcije između polimernih lanaca i molekula rastvarača. Jednačina 2 ne uzima u obzir korelacije monomera u polimernom lancu i otud precenjuje unutar-lančana monomerna odbijanja u dobrom rastvaraču [26]. Polimeri koji se razmatraju Florijskom teorijom kao nevezani monomeri, i konformaciona entropija polimernih lanaca i

njihova interakcija sa okolinom se odvojeno tretiraju [27,28]. U svakom slučaju, to je njihova sposobnost da promene konformacije sa promenom spoljašnjih uslova što daje fascinantne osobine polimerima i omogućava mnogobrojne primene. Zato, je veoma bitno imati teoriju o polimernim rastvorima koja može korelisati konformaciju lanaca sa termodinamičkim osobinama sistema.

U Florijevoj teoriji gelova razmatranje faktora elastičnosti bazirano je na teoriji elastičnosti gume, koja se naizmenično izvodi iz Gausovog modela lanaca. Izraz za gustinu slobodne elastične energije je dat kao:

$$F_{el}/kT = 3/2v_e(\alpha_s^2 - 1 - \ln \alpha_s) \quad (3)$$

$$\alpha_s^3 = \phi_0/\phi \quad (4)$$

gde su α_s linearni deformacioni faktor mesh lanaca u procesu bubrenja i α_s^3 odnos stepena bubrenja hidrogela u odnosu na početno stanje prilikom sinteze; ϕ_0 je zapreminski udeo polimera u stanju relaksacije i v_e je broj efektivno umreženih lanaca po jedinici zapremine. Za savršenu mrežu sa uniformnom dužinom lanaca ali bez visećih lanaca, v_e se može izraziti na sledeći način, prihvatajući da je molarna zapremina molekula rastvarača ista kao kod monomera u polimeru:

$$v_e = \phi/N_c \quad (5)$$

N_c je broj monomera u svakom umreženom lancu.

Bazirajući se na jednačinama 2-4 odnos između N_c , ϕ_0 , interakcionog parametra između polimera i agensa za bubrenje χ i zapreminskog udela polimera u stanju ravnotežnog bubrenja ϕ_e će biti izveden. Nekoliko različitih oblika ovog odnosa postoji u literaturi [29]. U saglasnosti sa Peppasom i Merrilom [30], odnos je:

$$N_c = (-\phi_0 [(\phi_e/\phi_0)^{1/2} - 1/2 (\phi_e/\phi_0)] / \ln(1 - \phi_e) + \phi_e + \chi\phi^2) \quad (6)$$

Ova jednačina se navodi kao PMF (Peppas-Merrill-Flory) model u daljem izlaganju. Ako je $\phi_0=1.0$, onda se jednačina 6 redukuje u jednačinu koja odgovara Florijevoj teoriji. Treba navesti da je jedini parametar koji karakteriše uslove dobijanja u jednačini 6, ϕ_0 , zapreminski udeo polimera. Ovde postoje dva jasna problema koja mogu da naruše Gausov model lanaca, koji se baza za izračunavanje elastične energije u Florijevoj teoriji:

- lanci u mnogim slučajevima osim u onim pod Θ -uslovima se ne ponašaju na Gausov način,
- broj monomera između čvorova mreže, N_c , je obično manji od 100; zato, lanci nisu dovoljno dugi da bi se mogli razmatrati kao Gausovski.

U dobrom rastvaraču se takođe precenjuje elastična energija za istegnute lance. Odvajanje elastičnih i faktora mešanja su takođe kritikovani. Ova dva faktora, oba zavise od konfiguracije umreženih lanaca i prema tome oni su jasno povezani sa prirodom strukture gela [32]. Uspeh Florijevo razmatranja zavisi od mogućnosti prevazilaženja grešaka zbog faktora mešanja i elastičnih faktora u jednačinama 2 i 3. Iako se Florijeva teorija veoma koristi za predviđanje ravnotežnog bubrenja polimernih gelova, jasna je želja za minimiziranjem

grešaka u ovom objašnjenju i razvijanje jedne univerzalne molekularne teorije gelova. SCMF teorija čini se kao pogodna baza za razvoj nove teorije o gelovima, i ona može dati bolje objašnjenje faktora mešanja i elastičnih faktora, i takođe dobro koreliše konformacije lanaca sa termodinamikom sistema. Objašnjenje konformacione entropije umreženih lanaca u njihovoj funkciji verovatnoće konformacione raspodele (ubuduće *pdf* od engleske reči *probability distribution function*) dozvoljava odstranjivanje pretpostavki o Gausovim lancima s obzirom na elastičnu energiju u nabubrelom gelu. Šta više, faktori mešanja i elastični faktori u gel sistemu su u jakoj korelaciji sa *pdf* konformacijama umreženih lanaca. SCMF teorija takođe omogućava proučavanje efekta geometrije kompleksiranja umreženih lanaca, kao što su razgranati lanci, koji su teški za manipulisanje u klasičnoj teoriji. Teorija se razvija koristeći mesh lance kao bazične jedinice polimernih gelova a zatim proširivanjem teorije koristeći zvezdaste polimere kao mnogo prirodnije jedinice za gel strukture.

#Mesh lanci kao karakteristične jedinice gelova

Za nabubrele gelove, slobodna energija celog sistema uključuje sledeće faktore:

- translacionu entropiju molekula rastvarača,
- konformacionu entropiju umreženih lanaca, za koje se koristi formula $v_e \sum_{\{\alpha\}} P_\alpha \ln(P_\alpha)$, gde je v_e broj efektivnih umreženih lanaca u jedinici zapremine, P_α kao funkcija verovatnoće distribucije (*pdf*) umreženih lanaca sa konformacijom α . Ovaj izraz je Gibsova entropija za sistem koji je upravljn *pdf*-om [33,34],
- energija interakcije između polimera i molekula rastvarača, koja se može iskazati kao $v_e \sum_{\{\alpha\}} P_\alpha n_{e\alpha} \chi(1-\phi)$, gde je $n_{e\alpha}$ konačan broj interakcija umreženih lanaca sa konformacijom α sa molekulima rastvarača ili segmenata koji pripadaju drugim polimernim lancima [35]. Kroz ovaj izraz, unutrašnja interakcija lanaca je tačno pokazana, dok je interakcija polimer-rastvarač razmatrana na nižem nivou,
- druge interakcije između umreženih lanaca, koje uključuju sledeće dve vrste interakcija.

Prva je interakcija preko umreživača:

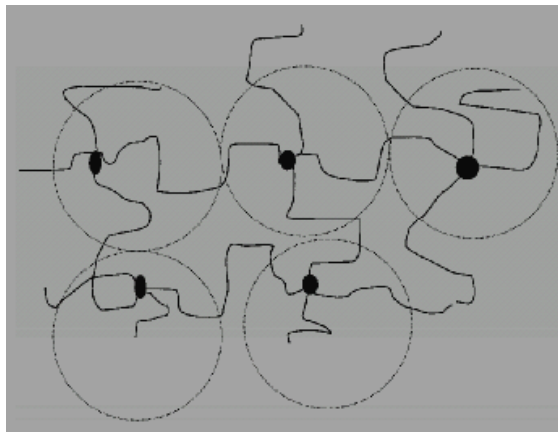
$$\phi_0^{2/3} \sum P_\alpha R_{e,\alpha}^2 = \phi_0^{2/3} \langle R_e^2 \rangle_0 \quad (7)$$

gde, parametri sa subskriptom 0 označavaju uslove dobijanja gela, $R_{e,\alpha}$ je rastojanje od kraja do kraja lanca u konformaciji α i $\langle \rangle$ pokazuju srednju masu ansambla u stanju dobijanja. Druga vrsta interakcija su topološke interakcije lanaca sa fizičkom okolinom [36], kompleksnog faktora, zanemarenog zbog jednostavnosti. Takođe se zanemaruje i takozvani efekat „entropskog pakovanja“ [37] koji opisuje srednju promenu konformacije zbog promene polimernih zapreminskih udela.

#Zvezdasti polimeri kao karakteristične jedinice gela

Kako je prvi put pomenuo Silberberg [38], karakteristične jedinice u polimernim gelovima nisu mesh lanci već zvezdasti polimeri sačinjeni od umreženih i okolnih vlakana (svaki od njih je pola mash lanca) slika 7. Oba faktora, faktor mešanja i elastični faktori i naravno

konformacije lanaca mogu se lakše opisati koristeći zvezdaste polimere definisane ranije kao karakteristične jedinice u modelu.



Slika 7. Struktura polimerne mreže na osnovu zvezdastih polimera

Pomenuti metod se može lakše modifikovati ako uzme zvezdaste polimere kao karakteristične jedinice. Ako je polimerna mreža nabubrela, ovi zvezdasti polimeri ekspandiraju. Ako sa r_α definišemo efektivni prečnik zvezdastog polimera pod konformacijom α , dobijamo izraz:

$$r_\alpha^2 = (\sum_{i=1}^{\omega} r_{ie,\alpha}^2) / \omega \quad (8)$$

Ovde je ω funkcionalnost umreživača i $r_{ie,\alpha}$ je rastojanje od kraja do kraja grana lanaca. Slično, koristimo i jednostavnu pretpostavku deformacije da objasnimo interpolimer interakcije prouzrokovane topologijom umreživača:

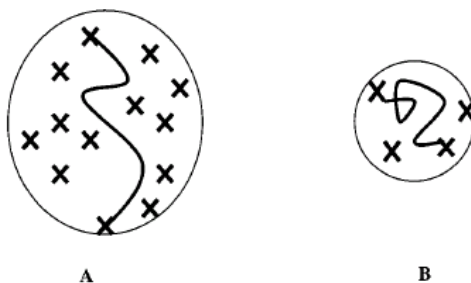
$$\phi^{2/3} \sum P_\alpha r_\alpha^2 = \phi_0^{2/3} \langle r^2 \rangle_0 \quad (9)$$

ovde, subskript 0 ukazuje na stanje relaksacije. Slobodan energija po jedinici zapremine može se izraziti kao u prethodnim jednačinama osim što je broj zvezdastih polimera po jedinici zapremine dat kao:

$$v_{e,s} = \phi / \omega N_c / 2 \quad (10)$$

Ovde je N_c i dalje broj segmenata koje poseduje svaki mesh lanac a faktor $1/2$ pokazuje da je samo polovina segmenta u svakom mesh lancu uključena u zvezdasti polimer. Kada se lanac stvori, funkcija verovatnoće raspodele konformacije lanaca je određena, i sve usrednjene osobine, kao što su srednja konformacija lanca i slobodna energija sistema se mogu dobiti. Za dobijanje gela u rastvoru postoje dva parametra koja karakterišu uslove dobijanja: zapreminski udeo polimera ϕ_0 i parametar koji karakteriše interakcije polimer/rastvarač χ_0 . Mnoga razmatranja u literaturi su fokusirana na uticaj ϕ_0 ali takođe treba naglasiti da je polimer/rastvarač interakcija takođe veoma bitan faktor za gelove koji se dobijaju u rastvoru.

Stanje relaksacije polimera se definiše kao stanje gde mesh lanci nisu napregnuti elastičnim silama duž linije umreženja [39], i opšte je prihvaćeno da se novonastali gel koji se nalazi van tačke želiranja nalazi u stanju relaksacije [39-42]. Kako je pokazano na slici 8, čak sa istim zapreminskim udelom, drugačije interakcije polimer/rastvarač rezultuju u drugačije srednje konformacije lanaca u stanju relaksacije kao i različit $(R_e^2)_0$ koji će imati uticaj na krajnje (nabubrele) lance preko faktora elastičnosti, K .



Slika 8. Konformacija lanaca u različitim stanjima relaksacije; srednja konformacija polimera je mnogo ekspaniranija u dobrom rastvaraču (A) nego li u lošijem rastvaraču (slučaj B)

Termodinamičko objašnjenje relaksacionog stanja pretpostavlja da je konformaciona entropija polimernih lanaca na maksimumu. Svi modeli su pokazali trend da se povećava stepen bubrenja sa porastom udela rastvora u stanju dobijanja. Florijeva teorija precenjuje unutarlančane repulzije uzrokovane faktorom mešanja i elastičnim faktorom sa Gausovskom pretpostavkom lanaca [43]. Precenjivanje uticaja faktora mešanja rezultira u predviđanje većeg ravnotežnog stepena bubrenja, koji se može u izvesnoj meri korigovati precenjivanjem faktora elastičnosti u slobodnoj energiji. Ali ako mesh lanci postaju duži Gausovska pretpostavka lanaca postaje bolja za proračun energije elastičnosti. Krajnji uticaj na predviđanje je veći stepen bubrenja uzrokovan nebalansiranim precenjavanjem unutar lančanih repulzija u faktoru mešanja. Korišćenje zvezdastih polimera kao karakterističnih jedinica polimernih gelova može dati precizniji opis osobina gelova. Analogija između nabubrelog gela i rastvora zvezdastih polimera sa istom geometrijom i koncentracijom je ranije pominjana u teorijskom razmatranju. Poredeći je sa klasičnom Florijevom teorijom gelova, nova teorija ima nekoliko prednosti: (1) faktor mešanja i elastični faktor u iskazivanju slobodne energije su bolje objašnjeni, (2) model može dati objašnjenje konformacije lanaca na molekulskom nivou proračunom verovatnoće funkcije distribucije realnog modela lanca, i (3) odnos između uslova dobijanja i osobina gelova može se pogodnije objasniti.

Veličina ravnotežnog bubrenja zavisi od koncentracije rastvora pre dobijanja gela. Veličina bubrenja gela dobijenog u razblaženom rastvoru divergira kada koncentracija smeše opada ka tački želiranja. Ovo sugeriše da takvi gelovi imaju prirodne fraktale u svojoj mrežastoj strukturi i veličina umreženja nije homogena. Za gelove dobijene u koncentrovanom rastvoru, stepen bubrenja opada sa porastom koncentracije, što je u suprotnosti sa predviđanjima dobijenim na osnovu modela kapi. Ovo nagoveštava da takvi gelovi sadrže topološku mrežu između sublanaca u mreži. Razmatranje osobina gelova je često pogodnije ako se gelovi posmatraju kao idealne mreže, tj. kao mreža za ribarenje u dve dimenzije. Realna mreža gela

svakako nije idealna; postoji veći broj različitih defekata, kao što su raspodela molskih masa sublanaca između tačaka umrežavanja, disperzija funkcionalnosti tačaka umrežavanja, viseći lanci i mreže između sublanaca. Postoji veći broj prepreka i izazova u rešavanju ovako kompleksnog problema, koji uključuju veliku fluktuaciju strukture mreže, kinetiku fazne transformacije gelova u nenabubrelom stanju, i mnogi drugi. Efekat defekata mreže na stepen bubrenja i modul elastičnosti gelova se uglavnom razmatra u kvazi-idealnim gelovima [44]. Promena temperature u toku reakcije nastajanja polimernih mreža ima veoma važnu ulogu u sintezi i osobinama kao i u proučavanju hemijski umreženih gelova. Promena temperature može da indukuje velike promene u zapremini, tj. zapreminsku promenu faza i to je prvi put uočeno kod hemijski umreženih gelova [45]. Ova pojava je proučavana kod mnogih tipova gelova i njihova svojstva su najčešće razmatrana sa aspekta teorije Flory-Rehner [46]. Ovde se često pretpostavlja da je struktura mreže idealna i onda se jedino kvalitativne karakteristike prelaza razmatraju. Ipak, da bi se razumeo mehanizam pomenutog problema u vezi naglog kolapsa gela [47], o karakterističnoj morfologiji posmatranoj u toku prelaza [48], itd., mnoga kvantitativna istraživanja strukture hemijski umreženih gelova trebaju da se izvrše i realni model se mora razviti. Gel dobijen tek iznad koncentracije želiranja sadrži fraktale u strukturi mreže obrazovane reakcijom umrežavanja. Perkolaciona teorija predviđa široku distribuciju molskih masa sol grozdova zbog prirode samih fraktala. Karakterističan polimerizacioni indeks grozdova je predstavljen „cut-off“ polimerizacionim indeksom, N_1 , koji označava polimerizacioni indeks najvećih grozdova. Ovde se prihvata da viša tačka želiranja daje veće veličine umreženja u strukturi mreže gela što je u saglasnosti sa velikim veličinama grozdova sola. Treba napomenuti da je udeo sola mali uzevši u obzir područje i zanemarljiv je za ukupnu zapreminu ali utiče na bubrenje kao defekt u strukturi mreže gela. Pretpostavlja se da se polimerizacioni indeks sub lanaca mreže slaže sa N_1 . Ovde se pretpostavlja da je ravnotežni zapreminski udeo gela, ϕ opisan Gennes-ovim modelom kapi:

$$\phi = N_1^{1-3v} \quad (11)$$

gde je v eksponent karakterističnih veličina polimernih lanaca, $v=3/5$ u dobrom rastvaraču i $v=1/2$ u Θ rastvaraču. Ako se gel dobija iz razblaženog rastvora, stvaran stepen bubrenja, $Q_1=1/\phi$ je dobijen kao:

$$Q_1 \approx N_0^{3v-1} [(\phi_0 - \phi_g) / \phi_g]^{-a} \quad (12)$$

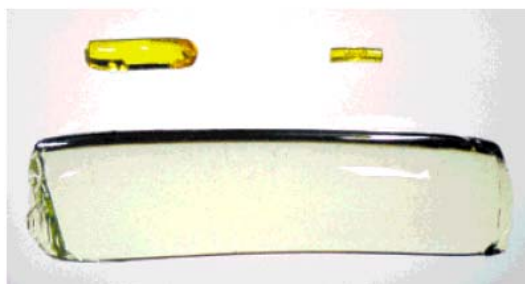
gde je $a=\tau(3v-1)$. Može se razmatrati slučaj dobijanja gela iz koncentrovanog rastvora. Ako opet pretpostavimo da je ϕ opisano modelom kapi stepen bubrenja, Q_2 , onda veoma zavisi od N sublanaca i manje od ϕ_0 . U koncentrovanom rastvoru, Q_2 zaista zavisi od ϕ_0 . Ovo je zbog postojanja velikog broja topoloških mreža između sublanaca, koji se ne mogu objasniti modelom kapi; takve vrste mreža imaju određeni efekat na Q_2 koji se nemože zanemariti. Obukhov i sar. su dali procenu ravnotežnog stepena bubrenja kao [47]:

$$Q_2 \approx \phi_0^{-b} \quad (13)$$

gde je b eksponent koji je jednak 1 u dobrom rastvaraču i $\frac{3}{4}$ u Θ rastvaraču. Onda se kombinacijom jed. 11 i 12 dobija nova eksperimentalna formula koja pokriva oblast od razblaženog do koncentrovanog rastvora:

$$Q=A(\phi_0-\phi_g)^{-a}e^{-\phi_0/\phi_c}+1/B+(\phi_0/\phi_c)^b \quad (14)$$

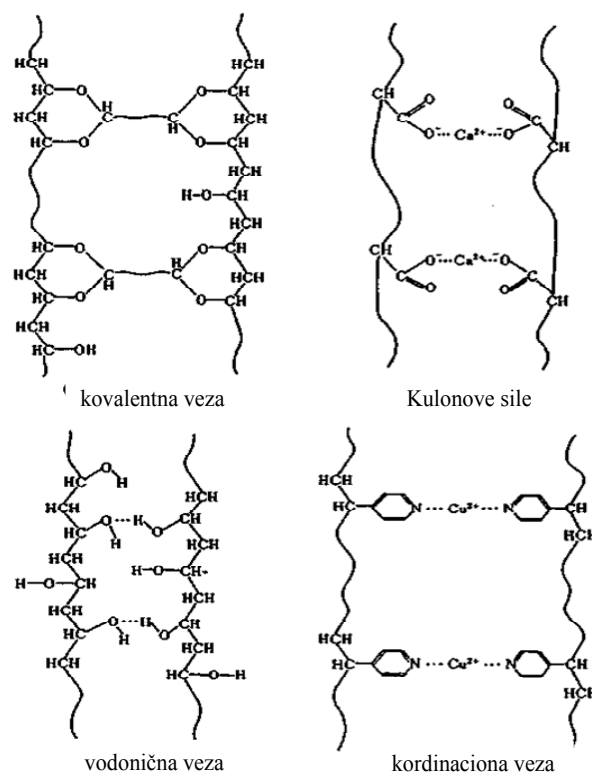
gde je ϕ_c zapreminski udeo umreživača, A i B su koncentracije koje zavise od uslova sinteze. Još treba napomenuti neke probleme u vezi ove formule: ako se gel dobija iz koncentrovanijeg rastvora blizu rastopa, situacija postaje mnogo komplikovanija; jače umrežena struktura mreže će se formirati i Q će rasti [49] i onda se formula nemože primeniti. S druge strane, ako se gel dobija iz rastvora mnogo bližem tački želiranja, mreža gela će imati defekte velikih razmera i udeo sola se nemože zanemariti u zapremini. U tom slučaju formula se nesme koristiti. Klasična Flory-Stockmayer-ova teorija [24] daje vrednost za $\phi_g \approx 1/(f-1)$ gde je f funkcionalnost tačke umreženja. Hsu i sar. su proučavali ponašanje poli(akrilamidnih) (PAA) gelova u toku bubrenja sa stanovišta nehomogenosti [50]. Zapazili su da se stepen bubrenja povećava sa povećanjem početne koncentracije za dobijanje gela. Oni su ovo objasnili postojanjem velikih deformacija mreže. Okay i sar. zapazili su da se stepen bubrenja povećava sa povećanjem koncentracije visećih lanaca [51]. Njihov rezultat je veoma interesantan ali oni nisu razmatrali odnos početne koncentracije za dobijanje gela i visećih lanaca. Bromberg i sar. su proučavali uslove dobijanja u zavisnosti od željenih ponašanja gela pri bubrenju sa stanovišta dužine sublanaca [52] i došli su do zaključka da ravnotežni stepen bubrenja opada sa povećanjem koncentracije u rastvoru pre dobijanja gela. Polimerna mreža bi se mogla definisati kao trodimenzionalna struktura polimernih lanaca međusobno povezanih hemijski ili fizički nastalim čvorovima mreže. Polimerne mreže se ne rastvaraju u rastvaračima, a ukoliko imaju malu gustinu umreženja zadržavaju ekstremno velike količine rastvarača ili rastvora, čak do 3 litara po gramu mreže. Ovakve polimerne mreže se nazivaju „gelovi“ a ako je rastvarač voda tada hidrogelovi. Dakle, hidrogelovi kao materijali se sastoje od polimerne mreže i vode između šupljina u mreži polimera [53]. Polimerna mreža iz koje je uklonjen rastvarač (sušenjem ili promenom spoljašnjih uslova) naziva se ksero gel.



Slika 9. Promena zapremine polirotaksana; gore levo: bez promene zapremine, desno: suvi gel; ispod: nabubrela polirotaksan

Prilaz sintezi gelova sa biofizičkom i biohemijskom kontrolom mikrokruženja postaje sve značajniji i zahteva određenu strategiju u sintezi gela koja može da obezbedi projektovanje željenih osobina gela (na primer, mehanizam i stepen razgradnje) u različitim vremenima i

veličini. Pored toga, biološki odziv ćelija enkapsuliranih u gel može biti potpomognut produktima razgradnje gela, kao i osobađanjem vezanih biološki važnih molekula. Kao što je napomenuto, neki gelovi nastaju hemijskim umrežavanjem preko kovalentnih veza (hemijski gelovi), dok su neki gelovi umreženi fizički slabim silama, kao što su vodonične veze, van der Waals-ove sile ili hidrofobne i jonske interakcije (fizički gelovi). Proces fizičkog želiranja je obično reverzibilan i naziva se sol-gel prelaz. Krjanja struktura gela i svojstva su veoma zavisni od metode dobijanja. Neki od primera hemijskog i fizičkog umrežavanja su dati na slici 10 [24] a podela je data u tabeli 3. Potrebno je napraviti pogodnu sistematizaciju polimernih gelova kako bi se njihovo proučavanje učinilo jednostavnijim.



Slika 10. Šematski prikaz nastajanja umrežene strukture sa permanentnim čvorovima (hemijsko umreženje) i privremenim čvorovima (fizičko umreženje)

Tabela 3. Klasifikacija polimernih gelova po poreklu, medijumu a buprenje i tipu interkcije

Medijum za buprenje	Čvrsto-tečno	Hidrogel	Voda
		Organogel	Organski rastvarač
	Čvrsto-gas	Liogel	Uljani rastvarač
		Alkogel	Alkohol
Konstitutivni polimeri	Čvrsto-čvrsto	Kserogel	Vazduh
		Aerogel	
	Prirodni gel	Polimer-gel polimer	
		Gel-guma	
		Proteinski gelovi	
		Polisaharidni gelovi	

Interakcije koje dovode do stvaranja čvorova mreže	Sintetski gelovi	Organski polimerni gelovi Neorganski gelovi
	Hibridni gelovi	Polisaharidi i sintetski polimer Protein i sintetski polimer
	Kovalentne veze	Kulonove interakcije
	Molekulske interakcije	Vodonične veze Koordinativne veze

Na osnovu prethodno opisanih teorijskih pristupa jasno je da je suštinski parametar koji utiče na stepen bubrenja polimernih mreža gustina umreženja. Gustina umreženja predstavlja broj čvorova mreže (umreženja između polimernih lanaca) unutar određene zapremine mreže. Stepenn bubrenja je obrnuto proporcionalan gustini umreženja, odnosno, ako je gustina umreženja veća stepen bubrenja je manji i obrnuto. Pored gustine umreženja treba poznavati i modul elastičnosti mreže kako bi se mogao predvideti stepen bubrenja mreže. Ako je modul elastičnosti veći onda je i stepen bubrenja veći. Nabubrela polimerna mreža sadrži tečnost, koja je raspoređena u unutrašnjosti umrežene strukture. Gelovi koji su nabubreli izgledaju kao čvrst materijal iako su skloni velikim deformacijama, ali su takođe sposobni da ispolje sposobnost velikih povratnih deformacija pod dejstvom napona.

Široki spektar prirodnih životinjskih i biljnih materijala, dobijenih modifikacijom prirodno nastalih struktura i sintetički umreženih polimernih materijala se može svrstati u hidrogelove. Živi organizmi su uglavnom izgrađeni od umreženih struktura. Osim kostiju, zuba, noktiju i spoljašnjeg sloja kože, tkiva sisara su vodeni želatinozni materijali koji su uglavnom sastavljeni od proteinskih i polisaharidnih mreža u kojima je voda sadržana u više od 90% (krvna plazma). Ovo olakšava organizmu transport jona i molekula dok zadržava njegovu čvrstinu. Tipičan prirodni gel se može dobiti jednostavnim hlađenjem vodenog rastvora bio-proteina ili polisaharida, kao što je želatin, pektin, karaginan i agar [54]. Fibrione kuglice su tipični bio-gelovi koji se dobijaju polimerizacijom fibrinogenih monomera kroz seriju enzimatskih reakcija [55].

Dobijanje gelova fizičkim nastajanjem čvorova mreže (fizičko želiranje)

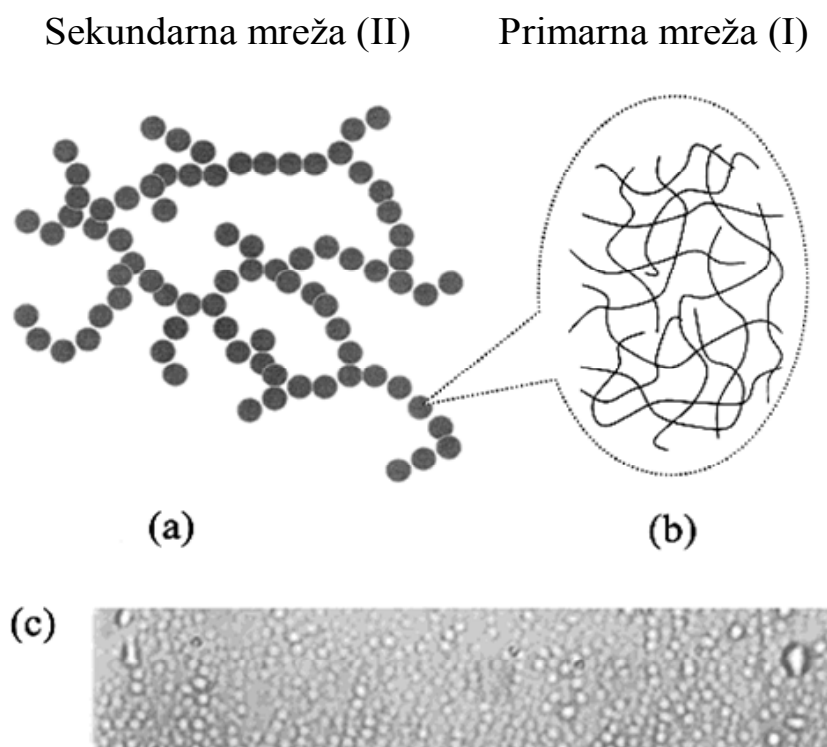
Ponekad se zahteva da se umrežavanje ne izvodi hemijskom reakcijom. Svaki fizički proces koji dovodi do asocijacije između pojedinih tačaka u različitim lancima može takođe da dovede do obrazovanja gela. Mnogi primeri ovog procesa se mogu naći u biomolekulima, kao što su proteini i pojedini polisaharidi. Ovde su navedeni pojedini primeri fizičkog želiranja [26]:

- stvaranje vodoničnih veza (što dovodi do obrazovanja helikoidne strukture sa dva ili više lanaca ili u obrazovanje mikrokristala),
- uspostavljanje Kulonovih veza (ako su suprotno naelektrisani joni viševalentni, oni se ponašaju kao veze između dva ili više polimernih lanaca kroz jonske interakcije. Polimer-metal i polimer-polimer asocijacije su primer za to),
- nastajanje čvorova u blok kopolimerizaciji (ako je lanac koji je sastavljen od tri bloka *BAB* rastvoren u rastvaraču koji dobro rastvara A a loše B, B blok će težiti da se slepi u čvor ili alternativno u ploču ili štap. U zavisnosti od temperature ili dugih sličnih

varijabli. Blok B, unutar čvora, može biti ili u čvrstom kristalnom ili staklastom ili u tečnom stanju-micelarnom).

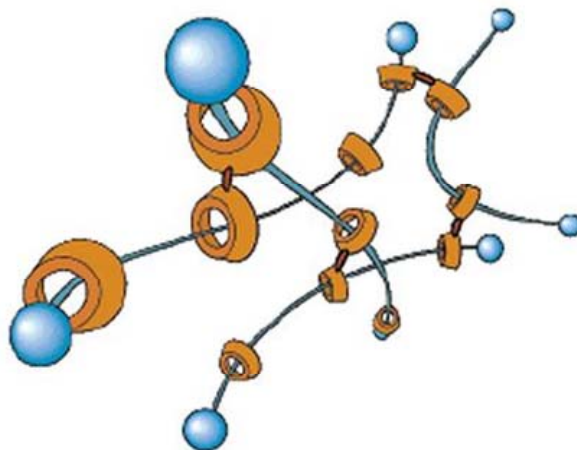
Dobijanje gelova hemijskim nastajanjem čvorova mreže (hemijsko želiranje)

Prvi pristup u hemijskoj sintezi gelova je bio zasnovan na naknadnoj polimerizaciji. Tako na primer, ako se krene sa vinilnim monomerom i reaguju dvostruke veze u reakciji sa slobodnim radikalima, dobiće se (uglavnom) linearni lanac. Ukoliko se doda divinil derivat u reakcionu smešu, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, dve dvostruke veze će učestvovati u izgradnji dva odvojena lanca i $-\text{R}_2-$ će postati most za umrežavanje u strukturi. Drugi metod za dobijanje hemijski umreženih gelova se zasniva na kondenzaciji polifunkcionalnih jedinica. Tipičan primer je reakcija kondenzacije između trohidroksilnih alkohola i diizocijanata. Reakcija dovodi do grananja lanaca, svaki od trohidroksilnih alkohola postaje tačka grananja kada njegove tri OH grupe reaguju. Stepen bubrenja ovako nastalih polimernih mreža zavisi od stepena umreženja. Manji stepen umreženja dovodi do povećanog bubrenja gela. Tri grupe hidrogelova koji se odlikuju visokim stepenom bubrenja su: topološki gelovi (TG) [56], nanokompozitni gelovi (NG) [57], slika 11, i gelovi sa dvostrukim mrežama (DN) [58].



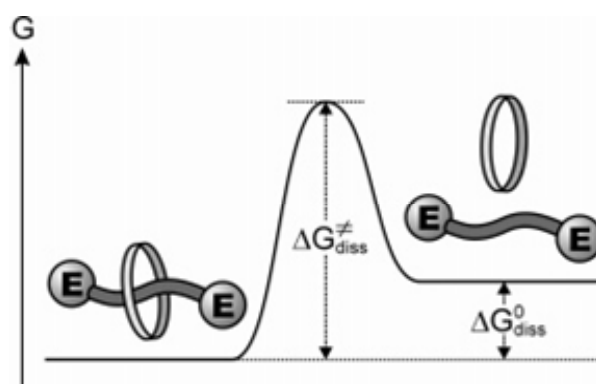
Slika 11. Struktura nanokompozitnih polimernih gelova. a) skica gela (II); b) skica mreže gela u svakoj nanočestici. Primarna mreža (I) je sastavljena od umreženih polimernih lanaca u svakoj individualnoj nanočestici, dok je sekundarna mreža (II) sistem umreženih nanočestica; c) optička mikroskopska slika HPC (hidroksipropil celuloza) nanočestičastog gela u vodi na sobnoj temperaturi [59]

Topološki gelovi su umreženi preko umreživača koji imaju oblik osmice i mogu da kliču duž polimernih lanaca, slika 12. Zahvaljujući ovom fleksibilnom načinu umrežavanja, topološki gelovi mogu da apsorbuju velike količine vode i mogu da podnesu veliku promenu dužine bez kidanja.



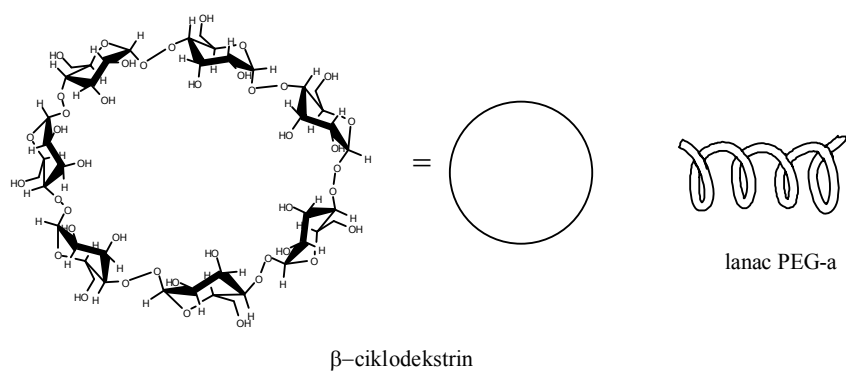
Slika 12. Šematski prikaz topoloških gelova

Treba pomenuti posebnu vrstu topoloških polimernih gelova, polirotaksane. Polirotaksani pripadaju novom setu topoloških molekula i proučavanje njihove strukture i osobina je otpočelo relativno skoro [60]. Polirotaksani su primer inkluzionih molekula [61,62]. Iako sadrže nekovalentne veze između ose i prstenova, rotaksani su stabilne jedinice, zbog velike slobodne aktivacione energije, $\Delta G^{\ddagger}_{\text{dis}}$, koja treba biti prevaziđena da bi došlo do prodiranja prstenova kroz polimerni lanac, kao ose polirotaksana, slika 13 [63].

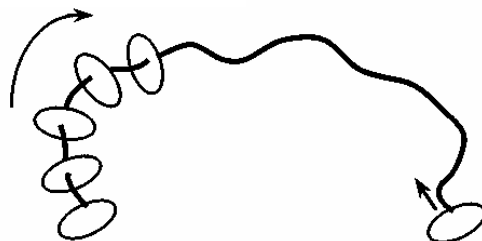


Slika 13. Energetski dijagram za reakciju nastajanja rotaksana E - krajnje grupe

Vodeni rastvori ciklodekstrina (CD) i poli(etilen glikola) (PEG) formiraju rotaksane kada linearni lanac PEG prođe u šupljine nekoliko jedinica CD. Kada se vodeni rastvor CD i PEG mešaju, rastvaraju se odlično, ali posle određenog vremena rastvor postaje zamućeniji, eventualno uz izdvajanje belog taloga obrazovanog gela. Temperatura rastvora i struktura rastvarača utiču na obrazovanje konačnog gela. Kada se naniže dovoljan broj molekula CD na PEG lanac, obrazovani polirotaksan se taloži u obliku debelog, čvrstog gela.



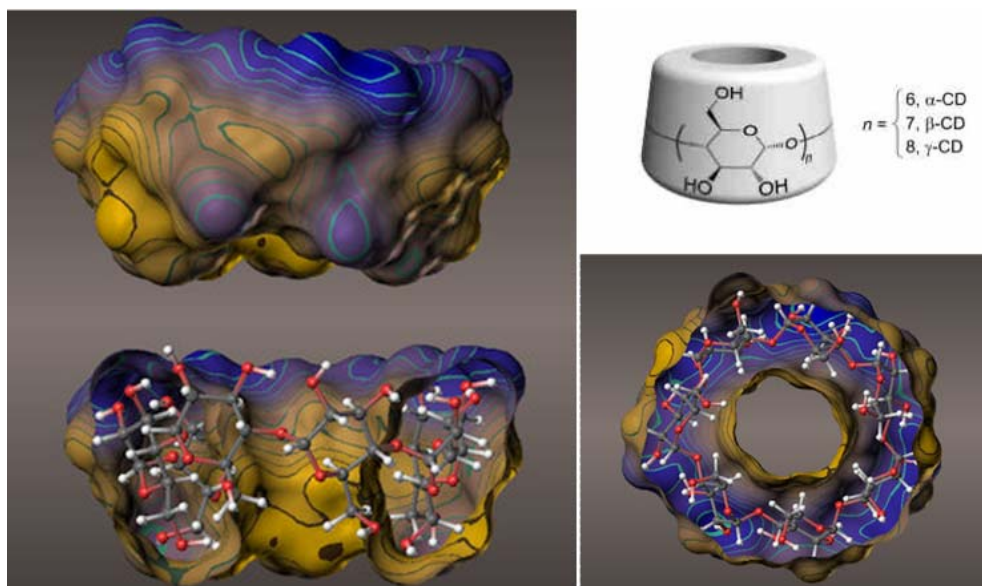
klizanje molekula CD ka sredini
polimernog lanca



Inicijalna penetracija lanca PEG
u šupljinu molekula CD

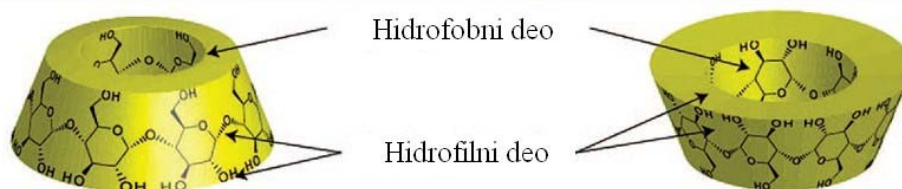
Slika 14. Šematski prikaz procesa nastajanja rotaksana

Ciklodekstrini su 1→4 α povezani ciklični oligomeri anhidroglukopiranoze [64-67], koji sadrže šest, sedam ili osam glukozidnih jedinica i zovu se α -, β - ili γ -CD, slika 15. Ciklodekstrini imaju prstenast oblik sa primarnim OH grupama na užem delu molekula i sekundarnim OH grupama na širem kraju, slika 15 [1,64].



Slika 15. Molekulski model ciklodekstrina

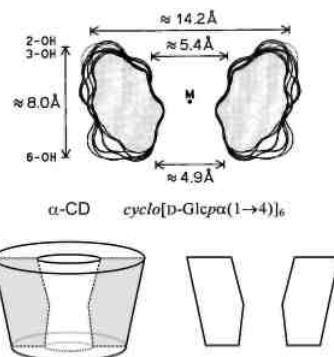
	α -CD	β -CD	γ -CD
Molekulska masa	972	1135	1297
Broj glukozidnih jedinica	6	7	8
Precnik šupljine (nm)	0.47	0.60	0.75
Visina torusa (nm)	0.79	0.79	0.79



Korišćenje α -CD je moguće samo uz upotrebu poli(etilen glikola) kao polimerne ose, dok se β -CD može koristiti i uz voluminozniji poli(propilen glikol). Korišćenje γ -CD kao subjedinica polirotaksana nije dovoljno proučavano zbog velikog otvora γ -CD. Dužina dve (CH₂-O-CH₂) grupe savršeno odgovara dubini jedinice CD. Ovakvi ciklični molekuli pružaju nekoliko prednosti u poređenju sa ostalim cikličnim molekulima:

- lakše su dostupni i mogu se dobiti sa visokim stepenom čistoće,
- mogu da se funkcionalizuju velikim brojem sintetskih metoda [64],
- vodorastvorni su,
- biokompatibilni su,

□ omogućavaju spontano unošenje „gostujućih molekula” (eng. guest molecules) Fotoosetljivi molekuli takođe mogu biti zaštićeni od dekompozicije „rotaksanizacijom“ u šupljinu CD molekula. Nastajanje aksijalnih inkluzionih kompleksa je uglavnom rukovođeno odnosom veličine molekula „gosta“ i prečnika unutrašnjosti šupljine CD molekula. Kao što je pokazano na molekulskom modelu, na slici 16 [1], vidi se postojanje minimalnog prečnika šupljine ciklodekstrina.



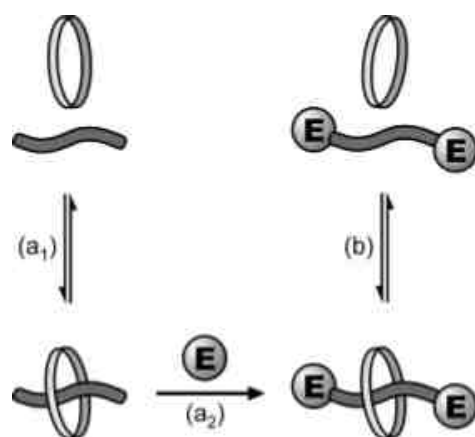
Slika 16. Šematski prikaz strukture molekula ciklodekstrina

Prečnik molekula koji treba da se inkorporira u CD molekul mora biti manji od minimalnog prečnika, d_{\min} , da bi se omogućilo obrazovanje stabilnog aksijalnog kompleksa. Vrednosti d_{\min} su dati u tabeli 4.

Tabela 4. Minimalni unutrašnji prečnik d_{\min} i površina poprečnog preseka A_{\min} različitih tipova ciklodekstrina [68]

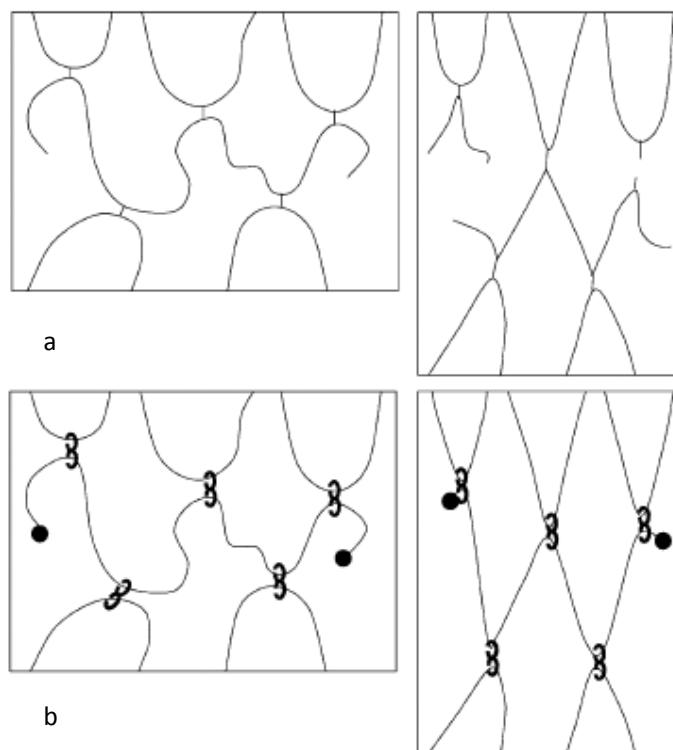
Tip ciklodekstrina	$d_{\min}(\text{Å})$	$A_{\min}(\text{Å}^2)$
α -CD	4,4	15
β -CD	5,8	26
γ -CD	7,4	43

Postoje dva procesa koja se koriste za sitezu CD rotaksana, pokazani na slici 17. Ciklodekstrinski rotaksani se uglavnom dobijaju po metodi a vezivanjem velikih supstituenata (tzv. stopera) na oba kraja aksijalnog molekula, najčešće polimernog lanca, i ovaj prilaz se naziva penetracioni prilaz (slika 17a1). Reakcija stopera sa aksijalnim molekulom se naziva „rotaksanizacija“ (slika 17a2). CD rotaksani se takođe mogu sintetisati pomoću metode b penetracijom CD prstena kroz „gimnastički teg“, što se naziva „klizanje“ (slika 17b), što uglavnom vodi u obrazovanje pseudorotaksana [69-72]. Treći, hipotetički metod, koji se zove „isečak“, bio bi obuhvatanje acikličnih maltooligosaharida oko „gimnastičkog tega“. Pristup „isečak“ se još uvek nije praktično primenio, ali ostaje razmatran kao jedna od mogućnosti za unapređenje sinteze polirotaksana. Interakcija između acikličnih oligomera i strukture tegova postaje veoma mala i ciklizacija dovodi do smanjenog prinosa.



Slika 17. Reakciona šema za sintezu CD [n]-rotaksana: (a1) penetracija; (a2) rotaksanizacija; (b) klizanje E- krajnje grupe

Pošto polimerni lanci nisu direktno umreženi kao i zbog slabih interakcija polimernog lanca sa ciklodekstrinom polimerni lanci su slobodni da kliču duž karika ciklodekstrina, što im omogućava veliko istežanje bez kidanja, slika 18.



Slika 18. Razlike u ponašanju između a) hemijski umreženih lanaca i b) topoloških gelova prilikom istežanja

Kod hemijski umreženih gelova naprezanje nije ravnomerno raspoređeno na sve lance pa zato pod dejstvom napona kraći lanci prvi pucaju. Za razliku od hemijski umreženih gelova topološki gelovi pokazuju znatno drugačije ponašanje. Naime, kada na gel deluje neki napon

zategnutost lanaca se ravnomerno raspoređuje upravo zahvaljujući činjenici da lanci mogu slobodno da klizu duž veza pa je raspored napona ujednačen. Prinos rotaksana je uglavnom mali u odsustvo bilo kojih specifičnih interakcija između ose i prstena. S druge strane, interakcije tipa „gost-domaćin“ između ose i prstena često dovode do visokih prinosa rotaksana. Ovaj takozvani šablonski metod [74-76] pokazao se veoma uspešnim. Mnogi kompleksi organskih cikličnih jedinjenja „domaćina“, kao što su donor-akceptor kompleksi [77-79], prelazni metalni kompleksi [80], kompleksi etra tipa „krune“ [81] i kompleksi sa vodoničnim vezama cikličnih amida [82,83] mogu se iskoristiti za sintezu rotaksana, ali ciklodekstrinski inkluzioni kompleksi se ipak najviše koriste. Sinteza CD rotaksana po pristupu penetracije nije tako jednostavna kao što se na prvi pogled to čini. Nekoliko zahteva trebaju biti ispunjeni da bi se dobio visok prinos rotaksana: a) osni molekul treba da formira stabilni aksijalni inkluzioni kompleks sa CD molekulima, b) osa treba da bude dovoljno duga da nadmaši ukupnu širinu CD šupljina kako bi se omogućilo vezivanje stopera za krajeve lanca polimera, c) inkluzioni kompleks treba da bude rastvoran, d) rastvarač ne bi trebalo da izaziva disocijaciju, pošto je inkluzija pomognuta hidrofobnim interakcijama, jedino voda i, do izvesne mere, drugi visoko polarni rastvarači, kao što su dimetil sulfoksid i dimetil formamid su podesni, e) reakcija rotaksanizacije bi trebalo da omogući visok prinos u rastvaraču koji je neophodan za proces penetracije, f) i stoperi i rotaksani trebaju da budu rastvoreni u rastvaraču da bi obezbedili homogene reakcione uslove, g) stoperi trebaju da budu dovoljno veliki da bi sprečili depenetraciju, h) rezultujući rotaksan treba da mogu da se lako odstrane iz reakcionog sistema. Kao posledica ovih potreba, reakcije između reaktanata, koje su uslovljene sternim potrebama, nezahtevaju inertne anhidrovane uslove sinteze. Hidrofobni stoperi mogu da prouzrokuju probleme usled nerastvorljivosti i visoka reakciona temperatura može da dovede do disocijacije aksijalnih kompleksa, pa je ovakav pristup nepovoljan za obrazovanje rotaksana. Polaritet i rastvorljivost CD molekula i stopera trebaju da budu dovoljno različiti jedan od drugog da bi omogućili lakšu separaciju rotaksana iz slobodnih CD molekula hromatografijom ili taloženjem.

Proces dobijanja CD rotaksana se može podeliti na pet različitih stupnjeva radi lakšeg proučavanja:

1. difuzija dva reaktanta u rastvarač,
2. inicijalna penetracija PEG lanaca u CD šupljine,
3. klizanje CD molekula duž PEG lanaca,
4. depenetracija CD molekula sa PEG lanaca,
5. taloženje krajnjih velikih agregata.

Kada se molekuli CD i PEG rastvore u rastvaraču, oni počinju da se nasumično kreću difuzno. Za difuzioni proces se očekuje da će biti kontrolisan temperaturom i prirodom rastvarača, sa povećanjem vremena penetracije, t_{th} , sa povećanjem temperature i kada rastvarač poseduje slabe vodonične veze. Pošto t_{th} povećava sa povećanjem temperature i sa slabljenjem vodoničnih veza u rastvaraču, što pokazuje da difuzija nije ograničavajući faktor u celokupnom procesu. Kada se šupljina CD molekula orijentiše na pravi način prema kraju polimernog lanca penetracija lanaca u CD šupljine se dešava. Inicijalna penetracija je favorizovana privlačnim interakcijama koje se javljaju između unutrašnje strane CD prstena i $-O-CH_2-CH_2-$ jedinice polimernog lanca. Ovaj drugi korak u sintezi je favorizovan

smanjenjem temperature i visoko struktuiranim rastvaračem, koji redukuje toplotno uzrokovanu pokretljivost reaktanata. Kada se ostali CD molekuli nađu u pravom položaju prema krajevima PEG lanaca, prvi CD molekul koji je već „nanizan“ mora da sklizne duž polimernog lanca, pomerajući se ka centru polimernog lanca. Ovaj proces zahteva razmotavanje klupka PEG lanaca, i prema tome je favorizovan smanjenjem temperature i jakim vodoničnim vezama u rastvaraču. Kada su PEG lanci skoro u potpunosti pokriveni CD molekulima, ispadanje CD molekula sa lanca polimera je moguće, naročito kada su PEG lanci visoko pokretni zbog povećanja T ili smanjenja jačine vodoničnih veza u rastvaraču. Kada se polirotaksani konačno dobiju, privlačne interakcije se uspostavljaju između različitih vrsta molekula i daju velike agregate koji se lakše talože i formiraju beo debeli gel koji zadržava veću količinu rastvarača. Odlučujući faktor koji reguliše ceo proces je inicijalna penetracija krajeva polimernog lanca u CD molekule i naredno kliženje već penetriranih cikličnih molekula prema centru polimernog lanca, zbog omogućavanja dalje penetracije drugih CD molekula. Ceo proces se dešava sa znatnom energetskom stabilizacijom krajnjeg inkludovanog jedinjenja, zbog jakih interakcija između $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ jedinica polimernog lanca i hidrofobne šupljine CD molekula. Da bi se izračunao termodinamički kvantitet povezan sa fenomenom penetracije, može se primeniti jednačina stanja prelaza [84]. Ako se sa σ^* obeleži aktivirani kompleks u procesu dobijanja polirotaksana, reakcija se može opisati sledećom jednačinom:



gde je ograničavajući korak obrazovanje σ^* . Može se još pisati:

$$d[\sigma^*]/dt = k^*[\sigma^*] = k^*K^\ddagger[\text{PEG}][\text{R-CD}]^m \quad (16)$$

gde je k^* konstanta brzine, K^\ddagger je ravnotežna konstanta i m je broj CD molekula koji učestvuju u obrazovanju σ^* . Pošto se polirotaksani formiraju odmah nakon stvaranja aktivacionog kompleksa, u saglasnosti sa Eyring teorijom, može se pisati:

$$d[\sigma^*]/dt = d[\text{polirotaksan}]/dt = C[\text{PEG}] \quad (17)$$

$$C = (k_b T/h) [\text{R-CD}]^m \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (18)$$

gde je k_b Bolcmanova konstanta ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T apsolutna temperatura (K), h Planck-ova konstanta ($6,62 \times 10^{-34}$ J·s), R je univerzalna gasna konstanta ($8,314$ J·mol⁻¹·K⁻¹), $[\text{R-CD}]$ je koncentracija CD molekula i ΔG^\ddagger promena slobodne Gibbs-ove energije aktivacije (kJ/mol). C je jedino funkcija temperature i sadrži dva parametra m i $\Delta G^\ddagger/R$. U vremenu t , koncentracija polirotaksana se može izraziti kao:

$$[\text{polirotaksan}] = [\text{PEG}]_0 - [\text{PEG}] \quad (19)$$

gde su $[PEG]_0$ i $[PEG]$ koncentracije PEG na početku reakcije i u vremenu t , respektivno. Pošto je:

$$d[\text{polirotasan}]/dt = -d[PEG]/dt = C[PEG] \quad (20)$$

integracijom između 0 i t dobija se:

$$\int_{[PEG]_0}^{[PEG]} \frac{d[PEG]}{[PEG]} = -C \int_0^t dt \quad (21)$$

i

$$\ln([PEG]/[PEG]_0) = -Ct \quad (22)$$

pa s obzirom da je $[PEG] < [PEG]_0$, dobija se:

$$\ln([PEG]/[PEG]_0) \approx -(1 - ([PEG]/[PEG]_0)) - \frac{1}{2}(1 - ([PEG]/[PEG]_0))^2 + \dots = -Ct \quad (23)$$

iz koje se dobija da je:

$$[PEG] = (2 - \sqrt{1 + 2Ct}) \cdot [PEG]_0 \quad (24)$$

Ubacivanjem jed 24 u jed 21, integracijom između 0 i t_{th} , i uz pretpostavku da se konačna koncentracija polirotaksana može izjednačiti sa $[PEG]_0$, dobija se:

$$\int_0^{t_{th}} d[\text{polirotaksan}] = [PEG]_0 = C[PEG]_0 \int_0^{t_{th}} (2 - \sqrt{1 + 2Ct}) dt \quad (25)$$

iz koje proizilazi:

$$1/t_{th} \approx 3C/2 = (3k_B T/2h) \cdot [\alpha - CD]^m \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (26)$$

i na kraju se dobija sledeća krajnja jednačina:

$$\ln(1/Tt_{th}) = 24,17 - 2,78m - \Delta G^\ddagger/RT \quad (27)$$

Vrednost ΔG^\ddagger i m se mogu izračunati korišćenjem jed 24 (tabela 5). Zanimljivo je napomenuti da broj CD molekula koji učestvuju u obrazovanju aktivacionih kompleksa, m , ne zavisi od rastvarača i daje dobro slaganje sa predviđenim brojevima CD molekula koji se „nanižu“ na svaki pojedinačni lanac PEG, između 20 i 25, što je u sagalsnosti sa mnogim eksperimentalnim podacima [85].

Tabela 5. Vrednosti za ΔG^\ddagger i m u procesu penetracije CD molekula kroz PEG lance u različitim rastvaračima

rastvarač	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	m
H ₂ O	-50.9±4.1	20±2

D ₂ O	-65.1±3.4	22±2
H ₂ O/D ₂ O (1:1)	-57.4±3.6	21±2
urea	-39.1±3.2	19±2

Kada se pogledaju vrednosti za ΔG^\ddagger , vidimo da je vrednost uvek negativna, što potvrđuje da je reakcija spontana. Vrednost za ΔS , koja je pozitivna za sve slučajeve [63], je povezana sa oslobađanjem velike količine molekula rastvarača iz PEG i CD kada ova dva reaktanta formiraju konačno jedinjenje.

Primena polimernih gelova za specifične namene

Primene gelova obuhvataju industriju hrane, medicinu, biotehnologiju, hemijsku obradu različitih materijala, poljoprivredu, civilno inženjerstvo i elektroniku. Neke od ovih primena su date u tabeli 6.

Tabela 6. Prikaz pojedinih primene polimernih gelova

Polje primene	Prizvodi koji se koriste
Potrošači	Pelene, ulošci, parfemi, kozmetika, igračke, osveživači vazduha
Hrana	Želatin, izolovani proteini za ishranu
Poljoprivreda	Pesticidi, herbicidi, fungicidi, apsoransi vode
Industrija	Prečišćavanje ulja, prečišćavanje minerala
Hemija	Đubrivo, čiste hemikalije, adhezivi
Biologija	Celiske kulture, šabloni, elektroforeza, fermentacione smeše
Životna sredina	Odstranjivanje metala, gašenje vatre
Elektronika	Elektrode, senzori, pobuđivači

Polimerne mreže mogu apsorbovati rastvarač do nekoliko hiljada puta više od svoje originalne težine, u zavisnosti od hemijske strukture. Pelene i parfemi koji se koriste u svakodnevnom životu su tipični primeri ove visoko apsorpcione osobine gelova. Postoji veliki interes i aktivnost u pronalaženju novih primena za sintetske i biološke polimerne gelove u medicini. Interesovanje je fokusirano na korišćenju masenih ili površinskih svojstava hidrogelova u biomedicinskim primenama. Masena svojstva se uglavnom proučavaju za „implante koji bubre“, naime, implante koji se mogu ubaciti u malo dehidratirano mesto kroz mali rez i bubrenjem da napune šupljinu u telu ili da kontrolišu pritisak. Bubrenje sintetskih i prirodnih gelova takođe može da rasvetli mehanizam bubrenja i osmozu u biološkim tkivima. Nekoliko biomedicinskih primena hidrogelova su navedena u tabeli 7 [86]. Širok spektar biomedicinskih upotreba hidrogelova se može dovesti u vezu sa oba njihova zadovoljavajuća učinka kod *in vitro* implanata povezanih sa kontaktom sa tkivima i krvi i njihovoj sposobnosti da se proizvode u velikim količinama u strukturalnoj formi.

Tabela 7. Potencijalne i aktuelne biomedicinske primene sintetskih hidrogelova

Zaštitna primena	“homogeni materijali”	Uređaji
Šav	Elektroforetski gelovi	
Kateter	Kontaktna sočiva	
	Veštačka mrežnjača	
Kontraceptivno sredstvo	Pojačavanje estrusnog žara	
	Plamenootporna odeća	
	Sunderi za rast kostiju	
Detoksikanti krvi	Zubni materijali	
Senzori (elektrode)	Zatvarač unutrašnjeg uha	Veštački organi i sistem kontrolisane raspodele lekova
	Sintetička hrskavica	
Vaskularni kalemi	Membrana za hemodijalizu	
	Grudni i drugi meki tkivni supstrati	
Elektroforetske ćelije	Čestičasti prenosnici tumornih antigena	
Supstrati ćelijskih kultura	Zamena minerala	

Modelovanje sile bubrenja u gelu hemijski ili fizički stimulisanom dinamičkom kontrolom hidratacije gela, može da omogući efikasniju difuziju i permeabilnost rastvora. Sistem kontrolisane raspodele lekova, polupropustljiva membrana za selektivnu ekstrakciju i hemijski ventili su primeri primena polimernih gelova zasnovanih na principu stimulans-odgovor. Za gelove se očekuje da poseduju funkciju samokontrole koja je u živim organizmima poznata kao homeostaza. Ako je gel otvoren ka materijama iz spoljašnjosti može pokazati ovu funkciju: na primer, gel uvek zadržava rastvarač, rastvornu supstancu i druge čestice koje se nalaze između gela i okoline. S druge strane, gelovi mogu zatvoriti ove čestice u svoju mrežu i električno polje makro jona. U ovoj perspektivi, gelovi, naročiti hidrogelovi, su važni kao biomedicinski materijal, čije željene funkcije uključuju prepoznavanje, zaključak i akciju. Od važnijih primena treba pomenuti kontaktna sočiva, veštačku kožu, imobilizaciju bioaktivnih supstanci i sisteme za kontrolisanu raspodelu lekova. U svim navedenim primenama, materijal je sastavljen od gela i biološki sistem onda funkcioniše pod kontrolisanim okruženjem.

#Primena gelova za dobijanje mekih kontaktnih sočiva

Meka kontaktna sočiva (*eng. Soft contact lens, SCL*) su jedna od najpoznatijih primena polimernih gelova. Razvoj SCL je počeo kada je Wichterle 1960. God. Sintetisao poli(hidroksietil metakrilat) i razvio materijal u mekanu i transparentnu supstancu. Meka kontaktna sočiva su prvi put proizvedena u firmi Bausch–Lomb Inc., ali se danas mogu naći svuda. Materijal koji se koristi u izradi SCL je dat u tabeli 8 [87].

Tabela 8. Materijal za izradu kontaktnih sočiva

Klasifikacija	Primeri polimernih materijala
Vlažna kontaktna sočiva	Mali sadržaj vlage: manje od 40% Poli(hidroksietil metakrilat) Srednji sadržaj vlage: 40-60% Kopolimeri hidroksietil metakrilata, N-vinilpirolidona, metakrilne kiseline i metilmetakrilata Kopolimeri metilmetakrilata i glicerol metakrilata
Suva kontaktna sočiva	Visok sadržaj vlage: više od 60% Kopolimeri N-vinilpirolidona, dimetilakrilamida i metilmetakrilata Silikonski elastomeri Akrilni elastomeri

Meka kontaktna sočiva omogućavaju kiseoniku da dospe do oka. Iz tog razloga se zasićenje i transport kiseonika odvijaju kroz molekule rastvorne u vodi, debljina i sadržaj vode su takođe bitan faktor za kvalitet SLC-a kao i materijal od kog su izrađeni.

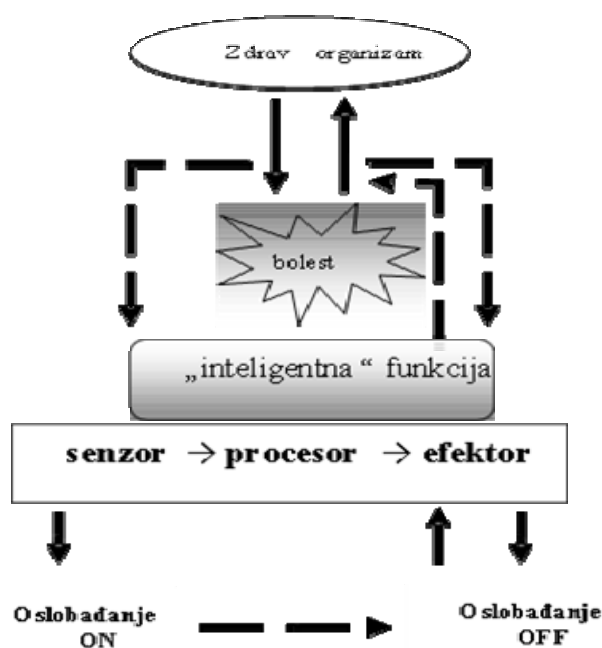
Primena gelova za dobijanje veštačke kože

Jedno od aktivnijih polja istraživanja i razvoja korišćenja hidrogelova kao mehaničkih materijala, je veštačka koža [88]. Pionirski rad za gajenje kultura kože je urađen od strane Rheindwal i Green [89], koji su pokazali mogućnost rasta epidermalnih karotinicita kao slojevite ploče za jednoćelijske suspenzije, i dokazali da su dobijene višeslojne ploče veoma efektivne u kontroli rasta kože koja je oštećena opekotinom [90]. Mnogi materijali koji se danas koriste kao veštačka koža u zaštiti rana ili opekotina su u mogućnosti da inhibiraju infekcije ili izlučivanje apsorbata iz tela. Pomenuti materijali su kalagen, hitin, poli(amino kiseline) i drugi koji su kompatibilni sa organizmom. Funkcionalni zahtevi koje mora da zadovolje materijali za izradu veštačkih koža su: (1) prevencija infekcije, (2) antitoksičnost, antiinflamatorno dejstvo, (3) zatvaranje površinskih rana, fleksibilnost i nekontraktivnost, (4) inhibicija apsorpcije i (5) permeabilnost za vodu i vazduh.

Primena polimernih gelova u farmakologiji

Različite metode i materijali su predloženi i testirani za imobilizaciju supstrata kao što su mikroorganizmi, enzimi i lekovi [91-93]. Gelovi, posebno, se već dugo koriste za imobilizaciju supstanci (na primer, agaro kulture). Imobilizacija daje nekoliko prednosti, kao što su: (1) bioaktivne supstance se mogu obnoviti i ponovo koristiti, (2) oblikovani i modelovani gelovi, kao što su membrane, su u mogućnosti da se prilagode svakom reakcionom sistemu, (3) temperaturna i pH stabilnost se povećavaju, (4) bioaktivne supstance ponekad postaju stabilnije. Konvencionalne imobilizacione metode su uglavnom klasifikovane u četiri kategorija: kovalentno vezani, hemijski umreženi, adsorpcioni i privlačni [94]. Prva dva procesa uglavnom omogućavaju malo oslobađanje supstance iz noseće matrice, sa visokim stepenom inaktivacije zbog hemijske modifikacije supstance. Druga dva procesa omogućavaju veće oslobađanje, ali manju inaktivaciju, supstance. U

glavnom, metode kovalantnog vezivanja i hemijskog umrežavanja se koriste za biosenzore, pošto adsorpcija i proces privlačenja se koriste za visoko-količinske proizvodnje u industriji. Korišćenje polimernih gelova kao nosača lekova postaje praktično u formulacijama koje imaju mogućnost za kontrolisanje membrana koje luče sekret. Gelovi nose lekove na površini membrana i snabdevaju organizam porcijama lekova dok postoji apsorbiran lek u gelu. Ovaj metod daje brzu i specifičnu adsorpciju poredeći je sa adsorpcijom kroz kožu. Nedavno, novi sistem za kontrolisanu dostavu lekova je dizajniran [95] za raspodelu na željenu lokaciju, za oslobađanje kada je privremena kontrola lekova potrebna, da bi očuvali efektivnu koncentraciju lekova za duži period sa maksimalnom efikasnošću i da minimiziraju sporedne efekte. Yoshida i sar. su proučavali „on-off“ regulaciju zasićenja lekovima i oslobađanje koristeći hidrogelove sačinjene od kopolimera N-izopropilakrilamida (NIPAM) i alkil metakrilata (RMA) [96,97]. U ovom sistemu oslobađanje lekova iz membrane je kontrolisano promenom temperature. Smanjenjem temperature, nenabubrela površina obnavlja svoje ravnotežno bubrenje i dozvoljava zasićenje lekovima. Zato, površina gela reaguje kao *on-off* prekidač, slika 19.



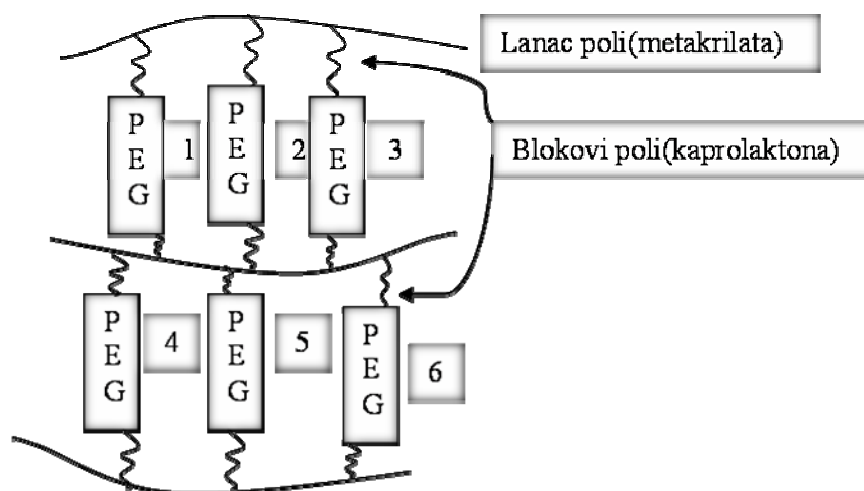
Slika 19. Šematski prikaz auto povratne sprege sistema za kontrolisanu raspodelu lekova [86]

Primena hidrogelova kao nosača u ćelijama

Hidrogelovi dobijeni fotoiniciranom polimerizacijom multifunkcionalnih monomera predstavljaju važnu grupu biomaterijala koji se sve više koriste u biološkim sistemima dajući materijal za nosače u ćelijama i regeneraciju tkiva [98-102]. Kada se dobijaju hidrogelovi iz makromolekula, nekoliko faktora moraju da se uzmu u obzir da bi se dobile pogodne niše za 3D ćelijske kulture, a te potrebe su često sasvim oskudne kada se dobija gel u prisustvu ćelija. Polimerne mreže koji imaju sposobnost velikog bubrenja daju ćelijama mikrookruženje slično fiziološkom; veliki sadržaj vode omogućava bolji transport materije u i iz ćelije i može se lako podesiti da omogući preživljavanje ćeliji veoma dugo. Hemija gelova često

omogućava dobijanje niša u hidrogelovima koje omogućavaju ili onemogućavaju interakcije ili funkcionisanje ćelija. U suštini, hidrogelovi omogućavaju modelovano mikrokruženje ili niše koji pomažu ćelijski opstanak i funkcionisanje. Ove hidrogelovske niše predstavljaju važan prelaz iz klasične dvo- u tro-dimenzionalnu ćelijsku kulturu i omogućavaju istraživačima da odgovore na pitanja koja su važna za biološke i kliničke primene. Istraživanja biomaterijala mogu spojiti spektar fundamentalnih studija za bolje razumevanje uloge gelova u funkcionisanju ćelija i biologije obrazovanja tkiva. Nedostaci ovog prilaza su nemogućnost kontrole osobina gela u različitim vremenskim periodima, od sekunde do meseca, i u različitim dimenzijama, od molekularnog do makroskopskog.

Jedna od već komercijalizovanih primena PEG gela je kopolimerizacija sa konjugovanim kompleksom metakrilata sa deksametazonom. Ovaj kompleks oslobađa vezani deksametazon kroz hidrolitičku degradaciju estarskih veza. Oslobađanje deksametazona indukuje osteogenetsku diferencijaciju enkapsulirane mesanhimalne ćelije (hMSCs). Stepenn oslobađanja deksametazona je kontrolisan variranjem hemije umrežavajućih agenasa. Samo jedna od hidrolizabilnih veza treba da se razgradi za oslobađanje deksametazona; uglavnom, povećanje broja hidrolizabilnih jedinica laktidne kiseline povećava mogućnost da dođe do kidanja još jedne od veza kako bi omogućila lakše oslobađanje deksametazona. Dalja kontrola konačnog oslobađanja deksametazona može se postići manipulacijom hemije estarskih veza. Na primer, kaprolaktonska estarska veza se znatno sporije degradira nego estarska veza mlečne kiseline; stoga, inkorporacija kaprolaktonskih veza rezultuje u sporijem oslobađanju deksametazona. Posle polimerizacije PEG-CAP-DM (poli(etilen glikol), poli(kaprolakton) i poli(metakrilat)) i obrazovanjem mreže, razgradnja regiona poli(kaprolaktona) može se inicirati spolja dodavanjem lipaze [103] (slika 20).



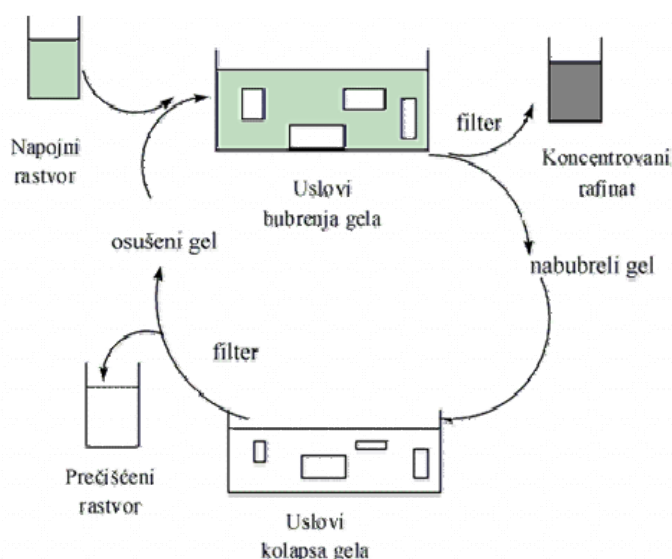
Slika 20. Prikaz strukture kopolimera PEG-CAP-DM

Veliki stepen spoljne kontrole potpune razgradnje polimernog materijala se ostvaruje jednostavnim povećanjem ili smanjenjem količine lipaze, kao i brojem estarskih veza u mreži, koje su podložne razgradnji lipazama. Povremeni dodaci lipaze mogu se koristiti za pažljivu kontrolu stepena razgradnje mreže. U mnogim ovim primenama kao biomaterijala,

razgradnja gela je poželjna i mehanizam razgradnje i naknadni gubitak mase su kritični parametri koji diktiraju pogodnost materijala za određene primene. Na početku u biosistemu ćelije odlučuju kada će se razgraditi materijal, dok kasnije razgradnja se može izazvati spolja kao odgovor na kontrolisanu promenu u okruženju biomaterijala (temperatura ili pH). Važan izazov u dizajniranju biomaterijala je usklađivanje stepena razgradnje i krajnjeg gubitka u masi [104].

Primena polimernih gelova za selektivno razdvajanje

Cussler i sar. [105] su proučavali separacioni proces koristeći promenu zapreminske faze gela. U ovom procesu gel koji je oslobođen rastvarača (ksero gel) se ubaci u vodeni rastvor koji se želi da koncentruje. Gel bubri apsorbujući male čestice i izbacujući velike čestice u rastvor. Kada gel dostigne ravnotežu, neapsorbovani delovi se fizički odstranjuju iz gela. Kasnije, gel se ubacuje u drugu sredinu, koja prouzrokuje kolaps gela. Gel je onda spreman da se ubaci u svež vodeni rastvor ili u rastvor za koncentrovanje ako je dalje koncentrovanje potrebno. Takvo kondenzovanje gela zahteva manje energije nego isparavanje i može da se odvija pod blagim uslovima koji neće oštetiti rastvor. Važna stvar je mogućnost ponovnog korišćenja gela. Uspešnost separacije može se kvantifikovati efikasnošću, koji se definiše kao aktuelno povećanje koncentracije rafinata u odnosu na povećanje očekivano na osnovu promene zapremine gela. Uspešnost i efikasnost postaju veće sa povećanjem molske mase rastvorne supstance. Preme tome, gelovi se mogu strukturirati da ne apsorbuju makromolekule kontrolom stepena umreženosti. Slika 21 pokazuje termoreverzibilnu adsorpciju nejonske površinski aktivne materije, poli(oksietilen nonilfenil etar) u PVME gelu u odgovarajućem intervalu promene temperature. Gel adsorbuje PAM na temperaturi višoj od najniže kritične temperature i desorbuje je na temperaturi nižoj od nje menjajući hidrofilni-hidrofobni balans. Količina adsorpcije zavisi od koncentracije i naknadnog dodavanje etilen oksida.



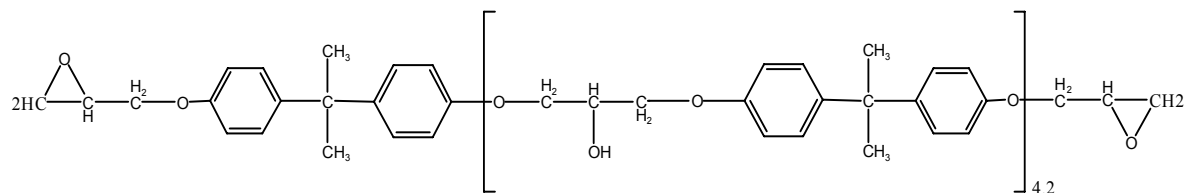
Slika 21. Šematski dijagram procesa separacije primenom polimernih gelova: polimerna mreža je privremeno nabubrela i smanjila da bi se dobio koncentrovani rafinat i nakon kolapsa gela prečišćen rastvor [82]

2.3.1 Materijali na osnovu umreženih epoksidnih smola

Pomenute teorije o nastanku mreža i ponašanju umreženih materijala se mogu uspešno primeniti i na umrežene epoksi smole. Od njihovog otkrića, epoksi smole su postale predmet brojnih патената i naučnih publikacija. U hemiji, epoksi ili poliepoksi su termoreagujući polimeri koji umrežavaju (polimerizuju) kada se mešaju sa katalizujućim agensom „hardener“ (očvršćivačem). Najuoobičajnija epoksi smola se dobija reakcijom epihlorhidrina i bisfenola A. Bez sumnje, ima mnogo više objavljenih publikacija po kilogramu proizvedene epoksi smole od bilo koje termoreagujuće komercijalne smole. Veliki interes za epoksi smole potiče od velikog broja hemijskih reakcija i jedinjenja koja dovode do umrežavanja epoksi smola i rezultuju u veliki broj jedinjenja sa različitim svojstvima. Hemija epoksi smola je jedinstvena u familiji termoreagujućih smola. Za razliku od formaldehidnih smola, kod umrežavanja epoksi smola nema otparavanja za vreme umrežavanja, što dovodi do smanjenja napona u umreženom materijalu i dobijanje homogenijeg materijala sa boljim mehaničkim svojstvima. Šta više, poznavanje hemije i kinetike reakcije umrežavanja epoksi smola omogućuje inženjerima da koriste širok opseg temperatura za umrežavanje i kontrolu stepena umreženosti.

S obzirom na širok spektar svojstava koje pokazuju epoksi smole, raznovrsnost epoksi smola postaje sve veća. U zavisnosti od hemijske strukture umrežavajućeg agensa i uslova umrežavanja, moguće je dobiti otpornu, hemijski rezistentnu smolu, sa mehaničkim svojstvima u opsegu od fleksibilne do veoma tvrde, koje mogu imati veliku adhezionu otpornost, dobru otpornost na toplotu i veliku električnu otpornost. Neumrežena, smola pokazuje različite fizičke forme, od slabo viskozne do čvrste, koje zajedno sa agensom za umrežavanje omogućavaju širok spektar procesnih uslova. Kao rezultat te raznolikosti, ovi proizvodi se koriste kao zaštitne oblage, adhezivi za mnoge supstrate, za zatvaranje pukotina u materijalima, podloge, alati za modelovanje drugih polimera, tekstil i za ojačavanje plastike. U odsustvu agensa za umrežavanje epoksi smole se mogu koristiti kao plastifikatori ili stabilizatori vinilnih smola.

Epoksi smole su se prvi put pojavile u komercijalnoj upotrebi oko 1947. godine u SAD. Prvi proizvod je proizveden u Devoe-Raynolds Company. To je bio proizvod koji je razmatran kao polioli za dobijanje sintetičkih sušivih ulja i imao je aproksimativno, sledeću formulu:



Slika 22. Struktura prve komercijalne epoksi smola

Iako se 1947. uzima kao komercijalni debi epoksi smola na tržištu, pravi početak razvoja epoksi smola je započet mnogo pre. Ruski hemičar Prileshajev je još davne 1909. godine otkrio da olefini reaguju sa peroksi-benzoevom kiselinom dajući epoksidge. Epoksidacija peroksi kiselinama danas igra veoma značajnu ulogu u proizvodnji epoksi smola. 2006. god. epoksi industrija je poprimila gigantske razmere sa prometom višim od 5 biliona US\$ u

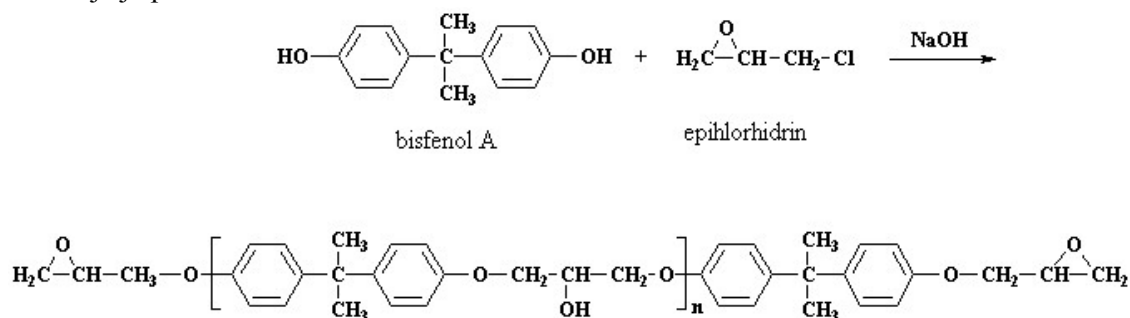
Severnoj Americi i oko 15 biliona US\$ u ostalom delu sveta. Kinesko tržište raste veoma brzo i sada već učestvuje sa više od 30% svetskog prometa epoksi smolama. Velike kompanije koje proizvode epoksi smole ne prodaju smole koje su podesne za krajnje potrošače, tako da postoji druga grupa manjih kompanija koje prerađuju ovako dobijenu sirovu smolu u proizvod podesan za krajnje kupce. Postoji veliki broj različitih načina da se modifikuje epoksi smola dodatkom mineralnih punila (talk, silicijum dioksid, aluminijum dioksid, i dr.), dodatkom nano punila, supstance za redukovanje viskoznosti, pigmente, ubrzivače, pojačivače adhezivnosti i dr. Ove modifikacije se rade u cilju smanjenja cene koštanja, poboljšanja performansi i poboljšanja procesnih uslova.

Primena materijala baziranih na epoksi smolama je veoma velika i uključuje pre svega zaštitne slojeve, adhezive i kompozitne materijale sa ugljeničnim vlaknima i ojačanjima staklenim vlaknima (iako se i poliestri, vinil estri i druge termoeagujuće smole koriste kao ojačana plastika sa staklom). Epoksidne smole su našle široku primenu u mnogim granama industrije, a najviše se koriste u industriji boja i lakova, za laminate, athezive, livenje u elektroindustriji, kao i u građevinarstvu. Od ostalih mnogobrojnih primena epoksidne smole se koriste za: izradu kalupa za livenje, izradu raznih predmeta, u zubarstvu, za dobijanje penastih materijala, i sl. Epoksidne smole su nezamenjive u avio i raketnoj industriji, elektroindustriji: za izradu najvažnijih delova elektro aparata, za zalivanje transformatora i izradu izolatora. U brodogradnji smole se koriste za izradu brodova i čamaca, u automobilskoj industriji za izradu školjki i delova za automobile i autobuse. Smole su našle, takođe, primenu i u tekstilnoj industriji, kao i u sportu za izradu rekvizita, odnosno pribora. Kada se odabire koja će se smola koristiti za neku svrhu, onda se mora voditi računa da li ta epoksidna smola odgovara zahtevima, odnosno poseduje odgovarajuća svojstva. Aromatske (bisfenolne) epoksidne smole su svakako najznačajnije, i najviše se koriste, a njihova svojstva zavise od vrste upotrebljenog bisfenola [106]. Pri korišćenju bisfenola P ili bisfenola S, dobijaju se smole sa manjim viskoznošću i nižom tačkom omekšavanja, od onih na bazi bisfenola A, a u otvrdnutom stanju ove smole imaju veću elastičnost. Vreme želiranja smola na bazi bisfenola S je nešto duže. Zbog prisustva fenilnog jezgra aromatske epoksidne smole apsorbuju UV zračenje, pa zbog toga menjaju boju (požute) i razgrađuju se pri izlaganju sunčevoj svetlosti. No, njihova prednost nad ostalim tipovima epoksidnih smola leži u boljim mehaničkim i električnim svojstvima, toplotnoj stabilnosti i ceni. Smole na bazi fenolformaldehidnih (novolak) smola i epihlorhidrina imaju male vrednosti viskoznosti i veoma su pogodne za laminiranje. Cikloalifatske epoksidne smole su najmanje reaktivne, što se podrazumeva s obzirom na položaj epoksidne grupe. Pogodne su za upotrebu u spoljašnjim uslovima, jer su veoma otporne prema dejstvu UV zračenja. Upotrebljavaju se u elektrotehnici za izradu delova izloženih električnom pražnjenju, jer prilikom razgradnje ne stvaraju karbonizovane provodne staze kao aromatske epoksi smole [106].

Primarni zdravstveni rizik prilikom upotrebe epoksi smola je povezan sa alergijskim dejstvom ojačivača („hardener“). Epihlorhidrin i bisfenol A su potencijalno štetni za endokrini sistem. Brojna istraživanja pokazuju da bisfenol A štetno deluje na: lučenje estrogena, muške reproduktivne ćelije, nemogućnost laktacije, pojavu kancera pankreasa.

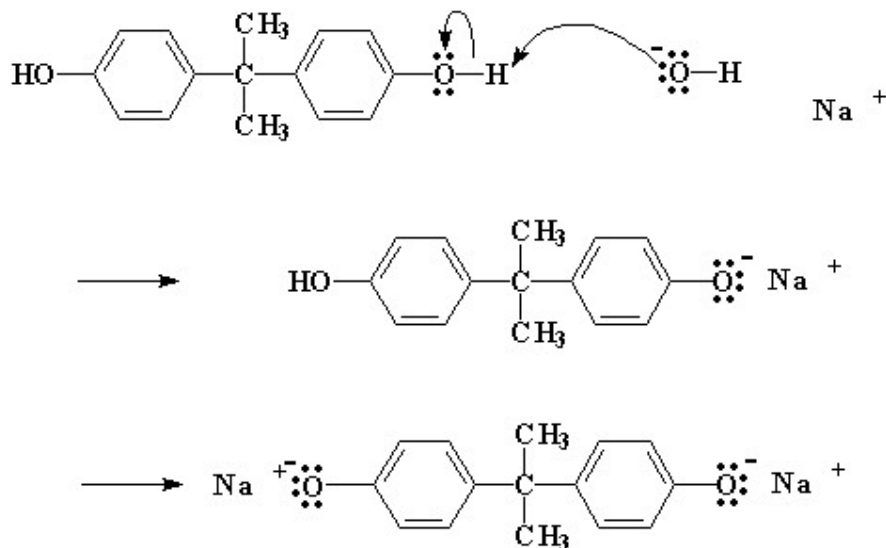
Zbog velikog broja različitih načina umrežavanja, različitih umreživača i različitih procesnih uslova, hemija epoksida je veoma složena. Međutim, za razumevanje reakcija koje dovode do

nastanka epoksidnih mreža može se koristiti reakcija epihlorhidrina i bisfenola A. Ovo je ujedno, kako je već napomenuto u tekstu, i jedna od prvih komercijalno iskorišćenih reakcija nastajanja epoksida. Reakcija se izvodi u baznoj sredini, najčešće uz prisustvo NaOH. Reakcija je prikazana na slici 23.



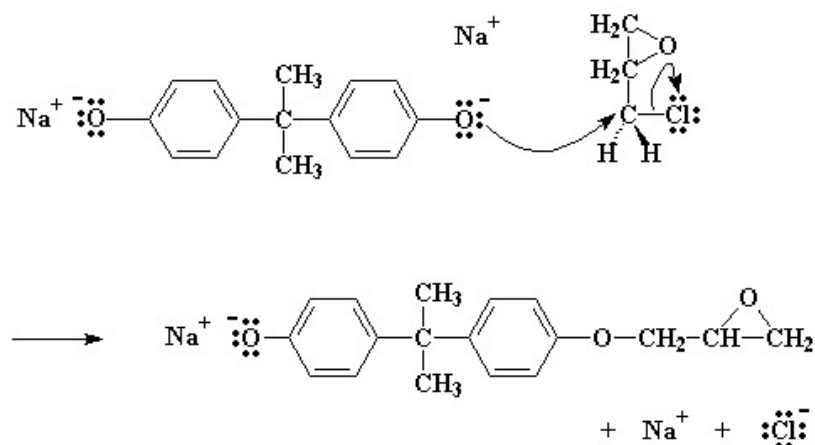
Slika 23. Reakcija bisfenola A sa epihlorhidrinom

Mehanizam ove reakcije najverovatnije započinje polarizacijom bisfenola A bazom NaOH, pri čemu nastaje bisfenol A natrijumova so. Kao jaka baza NaOH se u rastvoru nalazi u obliku jona, anjona OH^- i katjona Na^+ . Negativan kiseonikov atom iz anjona baze polarizuje OH grupu bisfenola i „otcepljuje“ joj proton, kao bi postigao elektroneutralnost. Na taj način na bisfenolu ostaje negativno naelektrisan kiseonikov atom koji privlači Na^+ katjon i gradi natrijumovu so bisfenola A, slika 24.



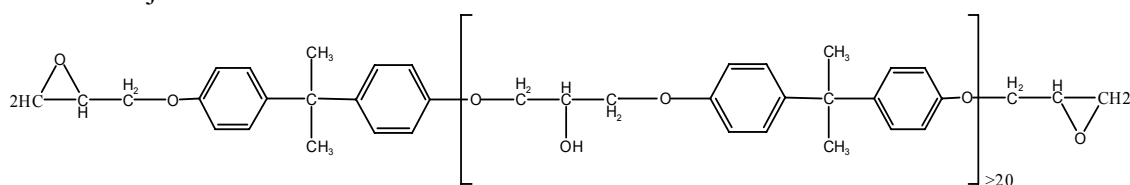
Slika 24. Reacija dobijanja Na soli bisfenola A

Pored reakcije sa Na^+ katjonom kiseonikov atom bisfenola A sadrži tri nesparena para elektrona, pa pošto je nosilac parcijalno negativnog naelektrisanja težiće da reaguje sa atomom koji ima parcijalno pozitivan naboj. Takav atom je ugljenikov atom epihlorhidrina, tako da kiseonikov atom donira elektronski par ugljenikovom atomu, a ugljenik da bi održao elektroneutralnost mora svoj elektronski par da preda hlorovom atomu, slika 25.



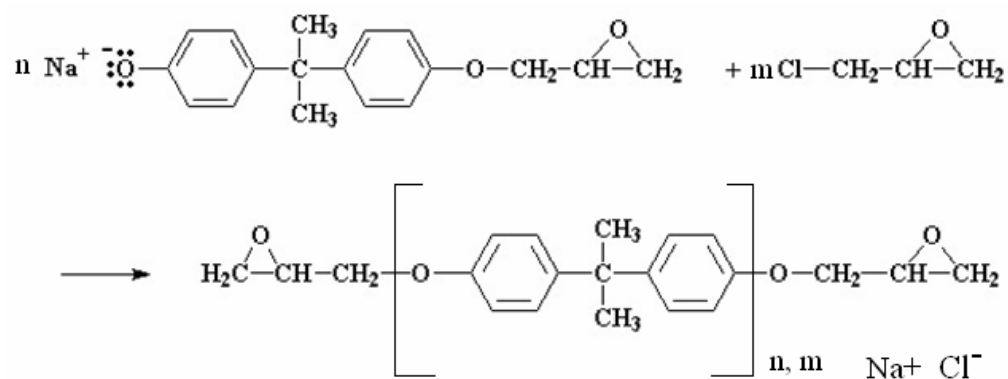
Slika 25. Reakcija soli bisfenola A sa epihlorhidrinom

Nakon ove reakcije može doći do neželjenih reakcija, koje pak mogu da dovedu do stvaranja prepolimera sa različitim molskom masom. Nekada je stepen polimerizacije veći od 25 a nekada manji:



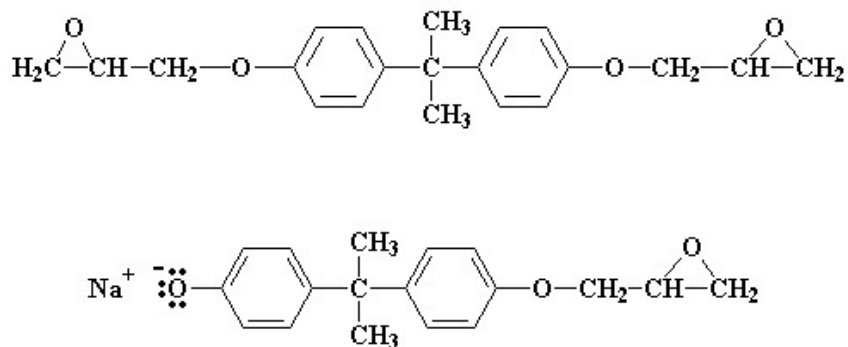
Slika 26. Prepolimer sa malom molskom masom

Koliko će biti veliki ili mali prepolimer zavisi od početnog odnosa bisfenola A prema epihlorhidrinu.



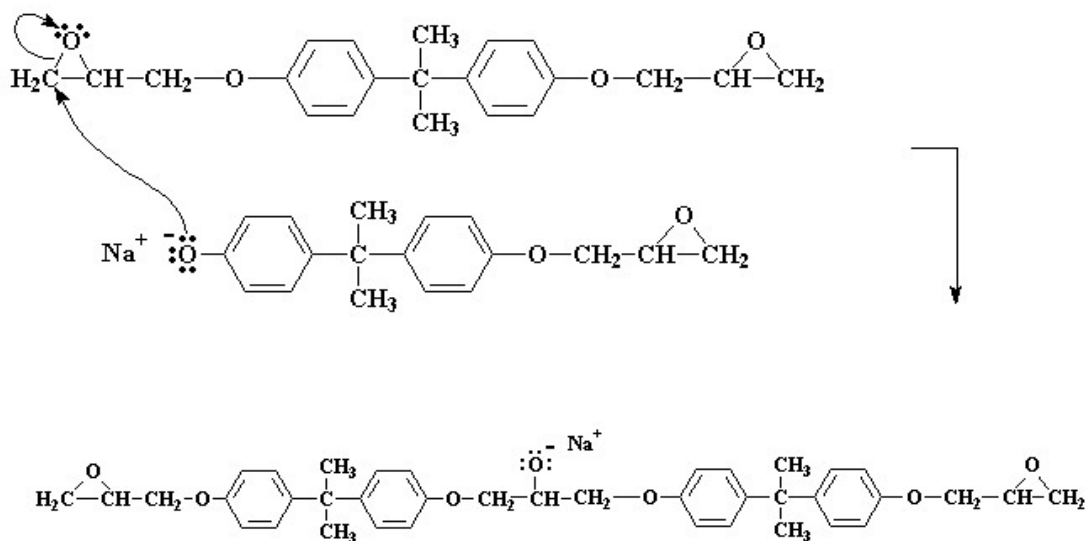
Slika 27. Uticaj početnog odnosa bisfenola A i epihlorhidrina na molSKU masu dobijene smole

Međutim, može se desiti da molekul bisfenola A reaguje samo sa jednim molekulom NaOH, i na taj način daje mono Na so bisfenola, slika 28.



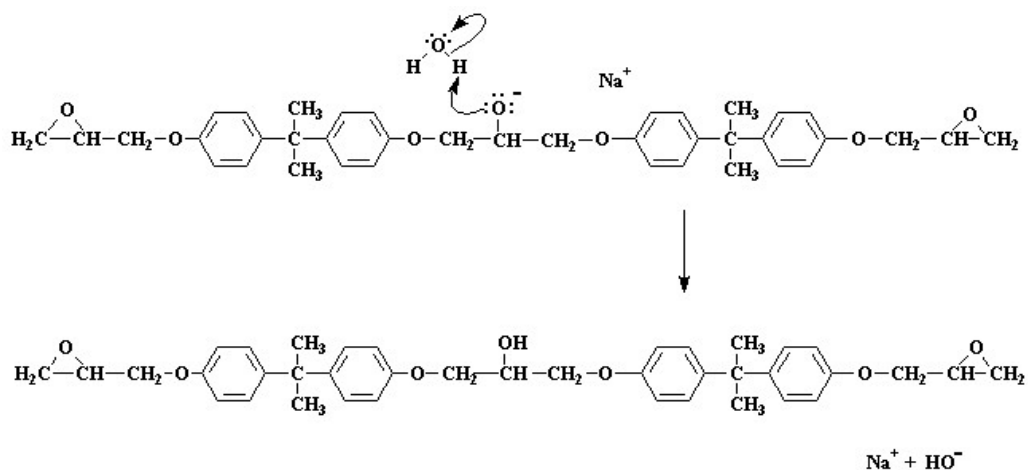
Slika 28 Dobijanje mono Na soli bisfenola A

Ova dva molekula mogu međusobno da reaguju dajući sledeći dimer, koji je opet Na so bisfenola A, slika 29.



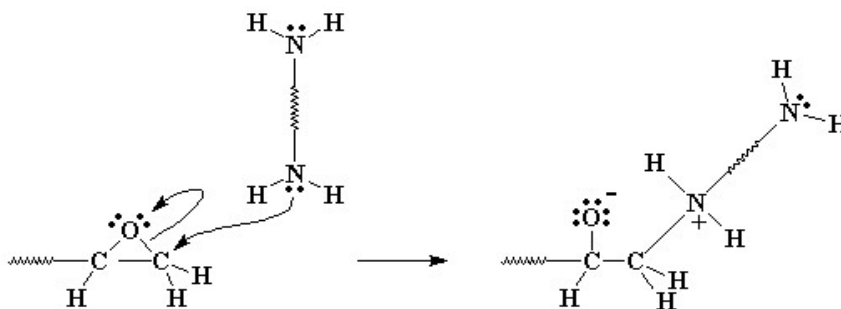
Slika 29. Nastajanje dimera Na soli bisfenola A

Kada molekul vode pride elektronskom paru kiseonika, vodonikov atom prelazi sa molekula vode na atom kiseonika reagujući sa slobodnim elektronskim parom, pri čemu na dimeru ostaje OH grupa i izdvaja se OH⁻ anjon, koji reaguje sa Na⁺ i na taj način regeneriše početni katalizator NaOH, slika 30.



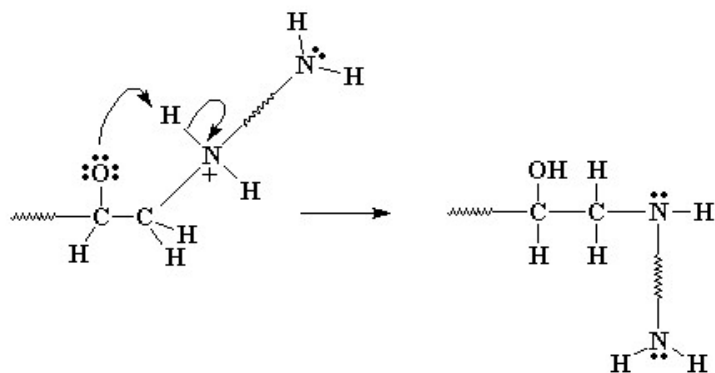
Slika 30. Regeneracija NaOH katalizatora

Umrežavanje diepoksida se obično vrši sa diaminima, i to je jedna od prvih i najviše iskorišćavanih reakcija umrežavanja. Slobodni elektronski par amino grupe će reagovati sa ugljenikovim atomom u epoksi grupi diepoksida, pošto je zajednički elektronski par u epoksi grupi pomeren ka elektronegativnijem kiseoniku pa je ugljenikov atom parcijalno pozitivan.



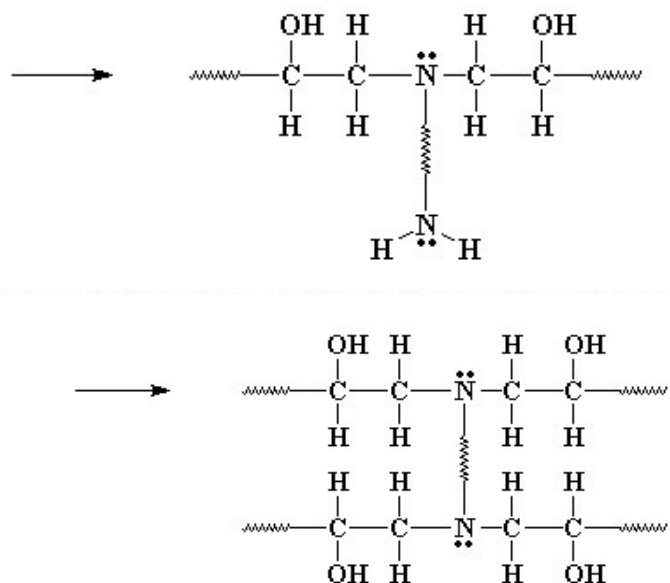
Slika 31. Reakcija azotovog atoma diamina sa epoksi grupom i stvaranje prelaznog kompleksa epoksi-diamin

Nakon toga dolazi do kidanja veze između kiseonika i ugljenika u epoksi grupi i obrazovanja nove veze između ugljenikovog atoma epoksi grupe i azotovog atoma amino grupe. Nakon kidanja veze između O i C atoma u epoksi grupi, kiseonik sada ima tri nesparena elektronska para pa će težiti da ih podeli sa nekim atomom u blizini. Takav atom se nalazi u amino grupi, a to je H atom koji je delimično pozitivno naelektrisan jer je vezan za jako elektronegativan azotov atom. Vodonikov atom prelazi na kiseonikov atom epoksi grupe formirajući OH grupu:

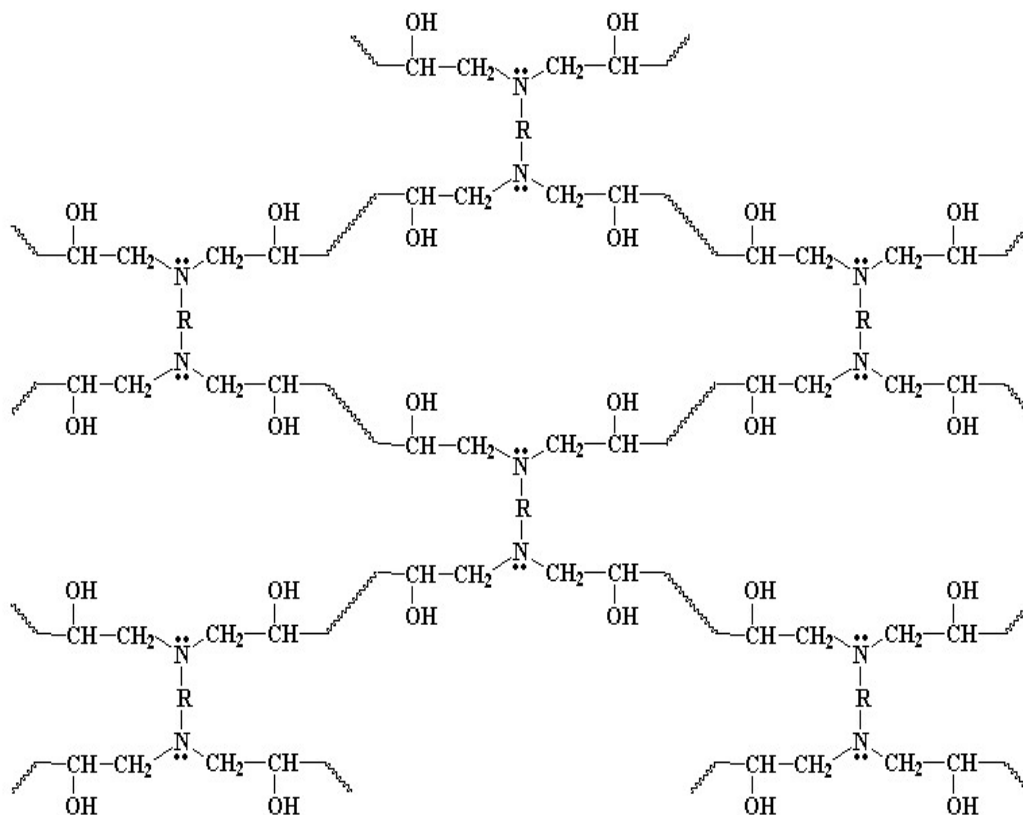


Slika 32. Stabilizacija prelaznog kompleksa epoksi-diamin

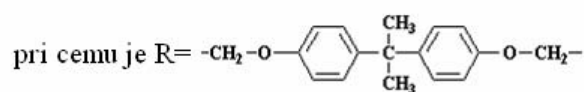
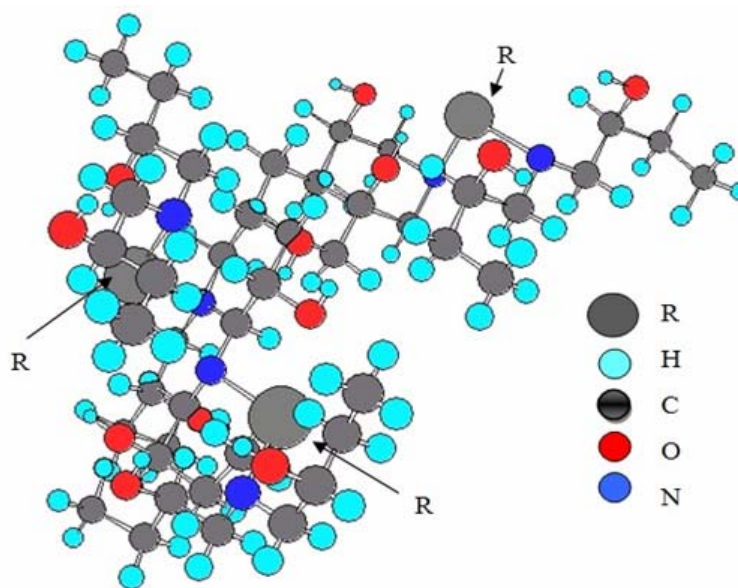
Nakon ove reakcije elektroneutralnost kiseonika i azota je uspostavljena. Na diaminu ostaje još jedna NH_2 grupa koja sadrži slobodan elektronski par i koja će reagovati na isti način kao i prethodna NH_2 grupa:

Slika 33. Reakcija druge NH_2 grupe diamina sa epoksidom

Sada će krajevi diepoksi prepolimera reagovati sa drugim molekulima diamina dajući jednu umreženu strukturu koja izgleda ovako:

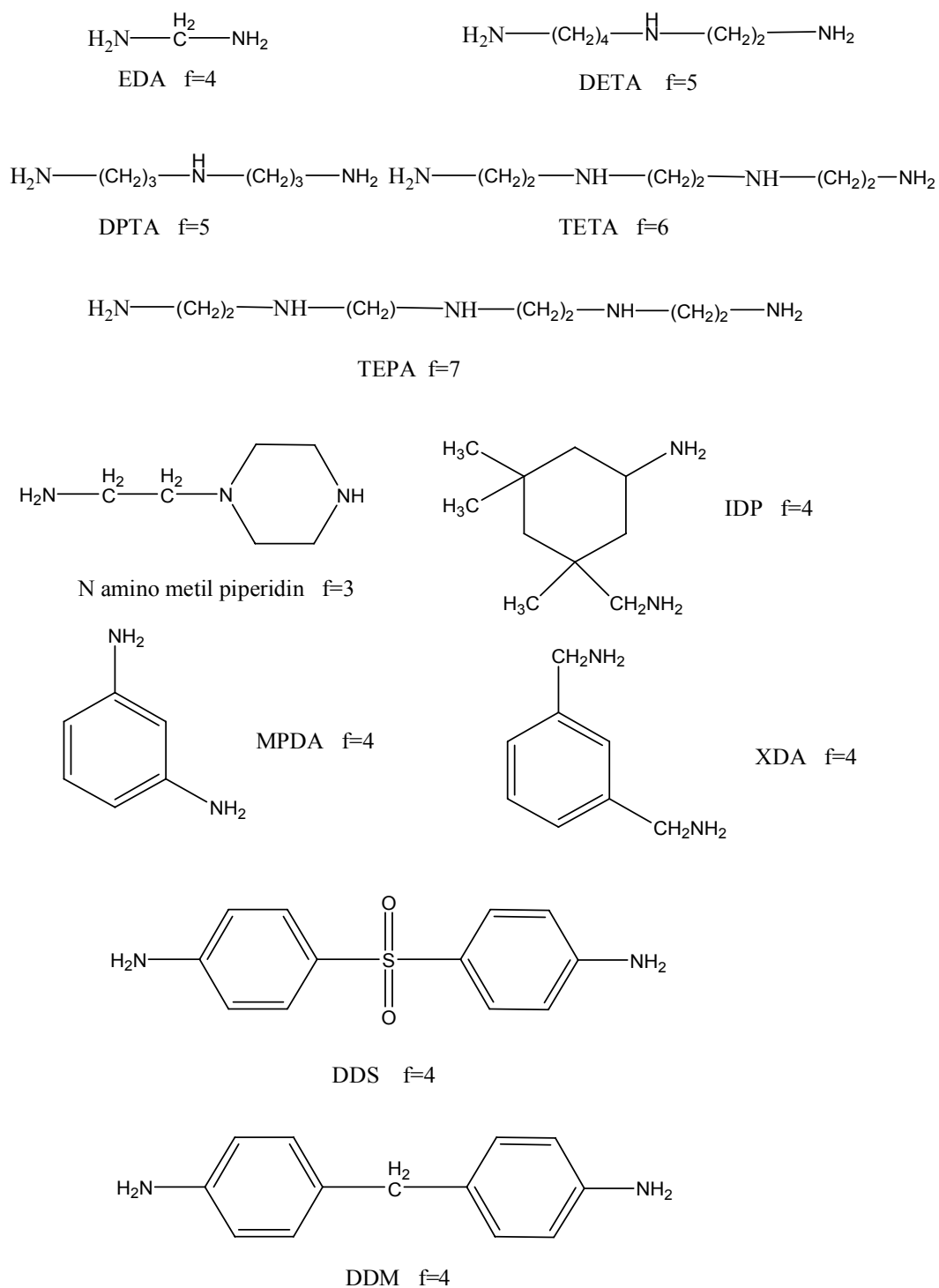


Slika 34. Umrežena struktura epoksi-diamina



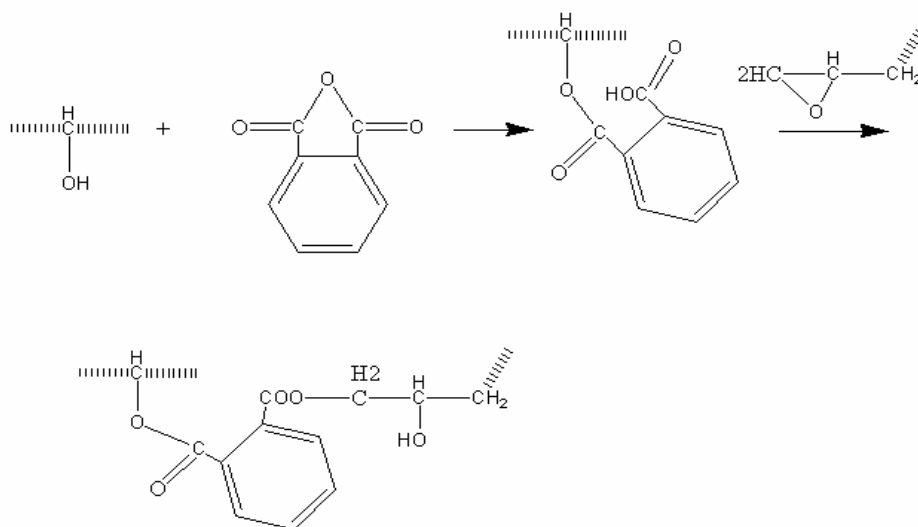
Slika 35. 3D Umrežena struktura epoksi-diamina

Molska masa epoksidnih smola kontroliše se odnosom difunkcionalnih reagensa. Epoksidne smole oligomernih dimenzija su tečne i predstavljaju smešu trimera, bisfenol i epoksi ostatka, i viših oligomera. Za svaki osnovni motiv od n osnovnih motiva u lancu potrebno je $n+1$ molekula bisfenola A i $n+2$ molekula epihlorhidrina. Ukoliko je broj osnovnih motiva 3–30 epoksidne smole su čvrste. Za sintezu tečnih epoksidnih smola nižih molskih masa koristi se pri sintezi 6–8 molova epihlorhidrina prema molu bisfenola A. Uobičajni odnos je 2,3:1 do 8:1. Ukoliko se primeni bisfenol A u višku dobija se polimer sa OH grupama u lancu i na krajevima lanca. Epoksidne smole se umrežavaju na sobnoj temperaturi višefunkcionalnim aminima a na povišenim temperaturama anhidridima dikarboksilnih kiselina. Umrežavanje aminima je otežano ispod 15 °C a zaustavlja se ispod 10 °C. Smatra se da je stepen umrežavanja zadovoljavajući ako izreaguje 70% funkcionalnih grupa. Reakcije između oksiranskog, odnosno epoksi prstena, i amina predstavljaju adiciju amina na oksiranski prsten i njegovo otvaranje. Sekundarna amino grupa reaguje sa još jednom epoksi grupom tako da se dobija tercijarna amino grupa. Brzina reakcije umrežavanja epoksidnih smola sa poliaminima zavisi od njihove hemijske strukture. Tako na primer aromatični poliamini umrežavaju epoksidne smole samo na povišenim temperaturama dok se umrežavanje sa alifatičnim poliaminima može izvoditi i na sobnoj temperaturi. Ova osobina je značajna sa stanovišta površinske zaštite raznih materijala a prioritet uvek ima umrežavanje na sobnoj temperaturi. Za umrežavanje epoksidnih smola koriste se etilendiamin (EDA), dietilentriamid (DETA), trietilen tetramid (TETA), dipropilen triamid (DPTA), tetraetilen pentamid (TEPA), N-amino metil piperazin (AMP), izoforondiamid (IDP), metafenilendiamid (MPDA), metaksilendiamid (XDA), 4,4' diamino difenil sulfon (DDS), 4,4' diamino difenil metan (DDM), slika 36.



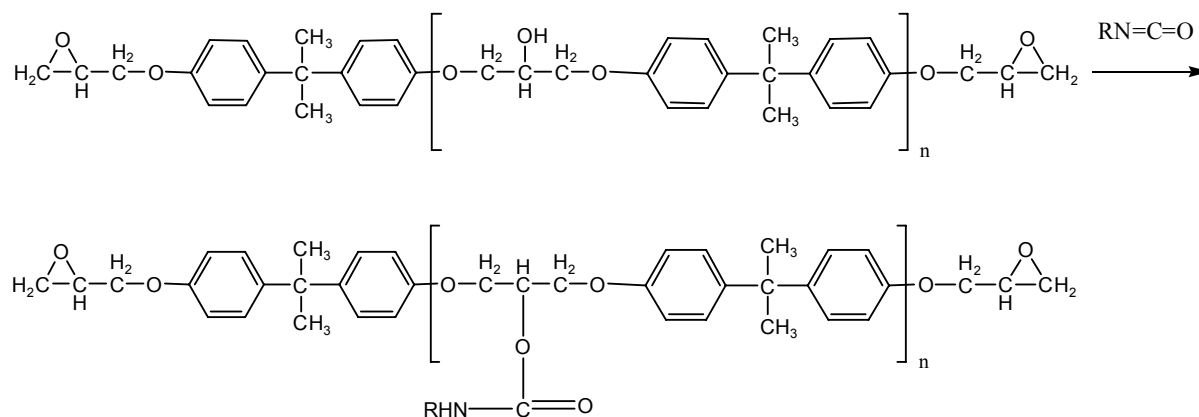
Slika 36. Strukture amina za umrežavanje epoksidnih mreža

Ukoliko je manji sadržaj epoksidnih grupa, za umrežavanje se koristi reakcija sa anhidridom ftalne kiseline pri čemu nastaju estarske grupe.



Slika 37. Umrežavanje epoksida sa anhidridom ftalne kiseline

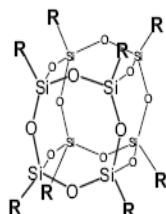
Za umrežavanje epoksidnih smola mogu se primenjivati polimeri i oligomeri koji sadrže reakciono sposobne grupe kao $-OH$ (iz fenolformaldehydskih smola), $-amino$ (iz poliamida). Reakcija umrežavanja epoksida pomoću izocijanata, kod laka za parket, je prikazana na slici 38:



Slika 38. Reakcija umrežavanja epoksida pomoću izocijanata

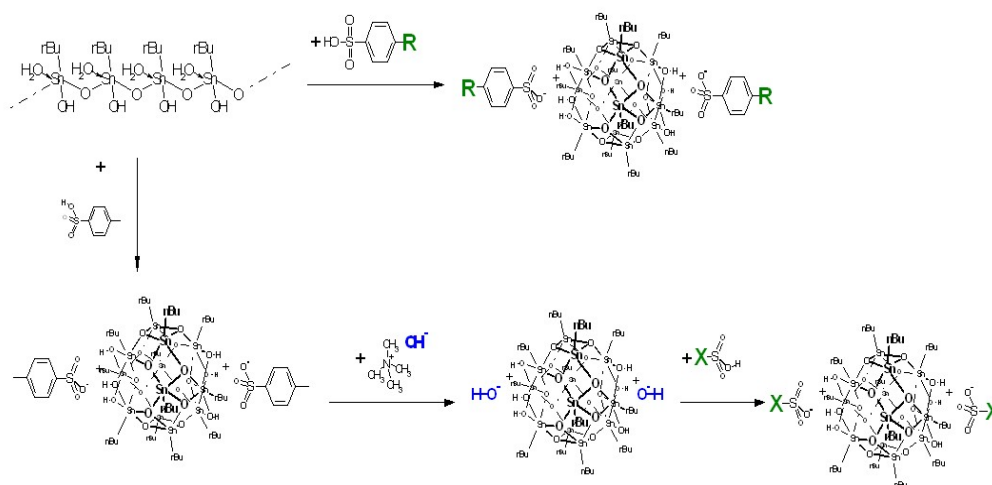
Čvrstina epoksi smola može se poboljšati njihovim mešanjem sa tečnim reaktivnim gumama, kao što je butadien akrilonitrilna guma sa karboksi završecima na krajevima ili akrilnim monomerima koji sadrže epoksidge. Međutim, mnogo bolji rezultati se mogu dobiti ako se epoksi mreža ojača nano punilima kakav je polihedralni oligomerni silseskvioksan (POSS). Organsko-neorganski nanokompoziti se danas sve više razmatraju kao mogući materijal za ojačanje polimera i predmet su sve većeg interesovanja naučne javnosti. Ovakva vrsta materijala se danas uglavnom dobija *in-situ* metodom koja se naziva sol-gel postupak. Ovakav način omogućava dobijanje materijala pod veoma blagim uslovima temperature. Nanodomeni se u toku reakcije umrežavanja formiraju uporedo sa reakcijom umrežavanja pa dolazi do dobre disperzije punila u matricu. Obrazovanje nanodomena može se kontrolisati

reakcionim uslovima ali je ipak kontrola veličine ili oblika nanoblokova veoma teška. Ovaj problem se veoma uspešno može prevazići korišćenjem definisanih grozdova i njihovim ubacivanjem u matricu. Kao pogodan materijal se može koristiti POSS nanoblok. POSS molekuli su idealni kao blokovi za dobijanje organsko-neorganskih polimera, jer funkcionalizovani blokovi mogu da se ubacuju u termoreaktivne matrice bez modifikacije procesa i polimerne matrice. Dobijanje reaktivnih funkcionalnih grupa na POSS blokovima omogućava dobijanje linearnih polimernih lanaca sa POSS blokovima unutar lanca, ili kao viseći lanci. Sintetski najvažniji je „T8-POSS“ (oktamer), koji ima opštu formulu $R_8Si_8O_{12}$, slika 39.



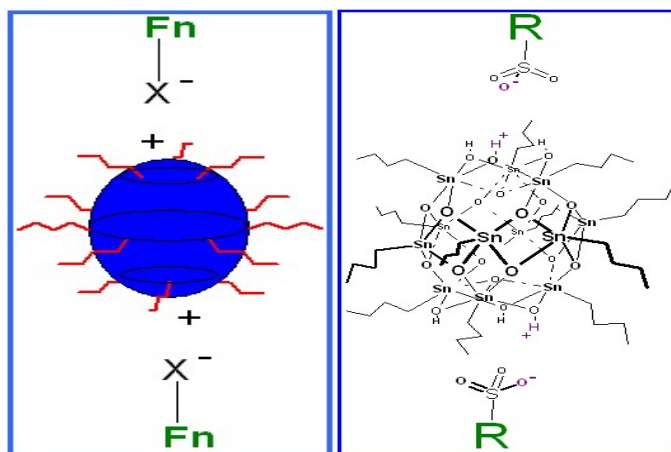
Slika 39. T-8 tip POSS, formule $R_8Si_8O_{12}$, $R=H$ ili organska grupa

Ubacivanje POSS nano blokova u polimernu matricu utiče na mobilnost lanaca kroz POSS agregaciju što dovodi do promene njihovih termomehaničkih osobina. Relativno mala količina (oko 10 mas%) je dovoljna za veliko povećanje temperature staklastog prelaza modifikovanog polimera. Epoksi mreže se mogu ojačati i umetanjem nano domena Sn grozdova u polimernu matricu. Sn grozdovi su posebna grupa neorganskih jedinjenja s obzirom da su u molekulu uspostavljene ne samo hemijske već i fizičke veze. Ovo je od velikog značaja za primenu grozdova kao nano punila u polimerne materijale jer se mogu veoma lako funkcionalizovati, nije potrebno kidanje hemijskih veza. Druga prednost ovih materijala je izuzetno velika čvrstoća kojom se odlikuju, a koja je rezultat velikog broja interakcija u molekulu grozda. Posebno interesantan je Sn grozd koji nastaje reakcijom butil kalaj hidroksida, slika 40.



Slika 40. Reakcija dobijanja grozda na osnovu kalaja (Sn grozd)

Ovaj grozd ima strukturu kaveza sa nekoliko bočnih grana koje mogu biti funkcionalizovane. Na ovaj način grozdu se omogućava kompatibilnost sa velikim brojem polimernih matrica. Sn grozdovi imaju još jedno svojstvo koje ih izdvaja od ostalih materijala slične strukture a to je jonska interakcija sa funkcionalnim grupama na polovima grozdova. Naime, polovi grozdova sadrže protone koji privlače negativno naelektrisane grupe poput Cl^- , SO_3^- , AcO^- , tetrametil silanski anjon i drugi. Kada dođe u povoljan položaj anjon stupa u interakciju sa jakim pozitivnim naelektrisanjem grozdova, koja ga „uvuku“ unutar grozda uspostavljajući jake interakcije. Na ovaj način obrazovana veza postaje veoma jaka, jača od kovalentne, i pruža kompatibilnost sa polimernim matricama, slika 41.



Slika 41. Jonske interakcije grozdova na osnovu kalaja sa reaktivnim funkcionalnim grupama

Za ojačanje epoksida Sn grozd može biti funkcionalizovan epoksi grupama, za reakciju sa amino grupom, ili pak amino grupama, za reakciju sa epoksi grupama polimerne matrice. Na ovaj način dobijeni polimer postaje veoma otporan na temperaturnu razgradnju zbog velikih domena grozdova, koji ubrzavaju prolaz toplote kroz polimer. Takođe, zapaljivost ovakvih polimera je smanjena, što je posebno važno za epoksidge koji se koriste u elektroindustriji. Mehanička svojstva epoksi mreža su takođe veoma poboljšana jer grozdovi imaju veliku čvrstinu. Oni mogu da stvaraju agregate unutar polimera što će još više povećati čvrstinu mreža. U toku obrazovanja mreža grozdovi prodiru u strukturu još ne obrazovane mreže i počinju da stvaraju agregate oko kojih će se formirati umrežena struktura epoksida. Na ovaj način je mreža ojačana „velikim“ domenima grozdova koji značajno povećavaju čvrstinu epoksi mreže a neznatno smanjuju njena elastična svojstva.

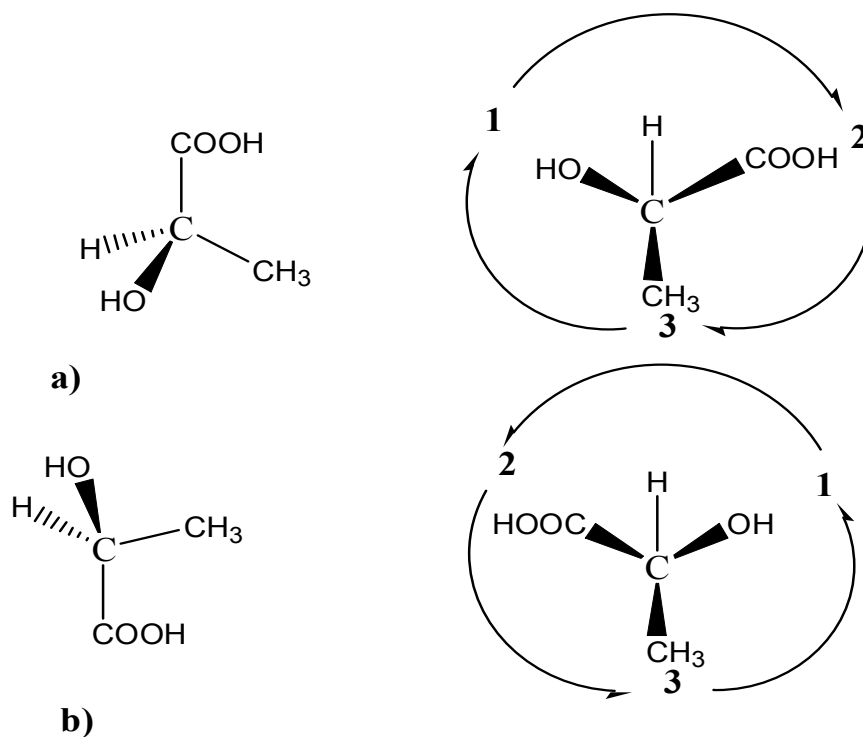
Oblasti u kojima se epoksi smole mogu koristiti se drastično proširuju korišćenjem modifikovanih smola. Širok spektar različitih materijala se može koristiti za ove svrhe, kao što su neorganski i organski materijali, sintetički ili prirodni. Zbog nekompatibilnosti sa epoksi smolama mora se izvršiti modifikacija nanopunila, uglavnom hemijskim metodama. Posebno je interesantna hemijska modifikacija titanijum(IV)-oksida. Svojstva epoksi smola kao što je mehanička čvrstoća, otpornost, elastičnost, provodnost, mogu se veoma lako dobiti u željenom opsegu korišćenjem pogodnog punila. Korišćenje modifikovanih epoksi smola će doprineti njihovoj većoj potrošnji a samim tim i proizvodnji i zadržaće njihovu leadersku poziciju u svetskoj proizvodnji smola.

2.4 Materijali na osnovu biorazgradivih poliestara

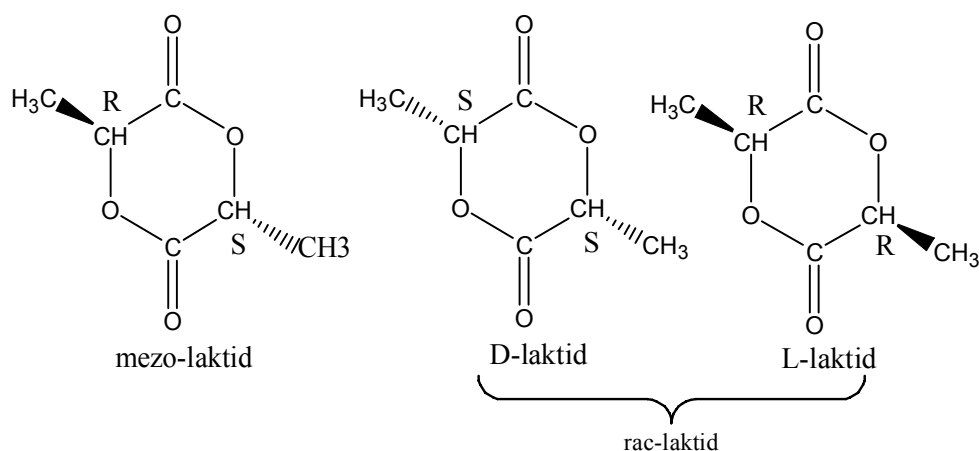
Među mnogim različitim bio-polimerima i biorazgradivim polimerima najproučavaniji su poli(laktid) (PLA) i poli(hidroksialkanoati) (PHA). Razlog je taj što su oba alifatična poliestra poznata po mehaničkim svojstvima koja su nalik onima kod plastične ambalaže kao što su polietilen (PE), polipropilen (PP) i polistiren (PS). Pored toga, i PLA i PHA se mogu dobiti iz obnovljivih bio-izvora (npr. skrob). Oni su takođe razgradivi u širokom opsegu različitih uslova, mada hidrolitička razgradnja PLA mora biti inicirana relativno visokim temperaturama, tj., oko 608 °C. Njihova svojstva kao što su molska masa, raspodela polimernih lanaca i kristalnost mogu uticati na brzinu razgradnje. PLA i njegovi kopolimeri se uspešno primenjuju za proizvodnju biomedicinskih i farmaceutskih proizvoda u obliku biorazgradivih hirurških konaca i matrica u sistemima za kontrolisanu dostavu lekova, još od 70-tih godina XX veka. Sve do kasnih 80-tih godina XX veka PLA je bio predmet opsežnih istraživanja od strane Dupont-a, Coors Brewing-a (Chronopol-a) i Cargill-a kao potencijalna ambalažna plastika. Kasnije, Cargill i Mitsui Chemicals Inc. razvijaju nezavisne procese za proizvodnju PLA u velikim količinama. Nakon toga 2002. godine, Cargill-Dow LLC (NatureWorks LLC) izgrađuje fabriku u gradu Blair, u Nebrasci, SAD, sa godišnjim proizvodnim kapacitetom od 140.000 tona PLA. Mada je cena PLA u početku bila visoka a njegova primena ograničena na medicinsku, Cargill-Dow LLC razvija patentiran, jeftin kontinualni proces proizvodnje polimera na bazi mlečne kiseline preko obrazovanja laktida. U Japanu, Mitsui Chemicals Inc. razvija različit direktan proces kondenzacione polimerizacije za proizvodnju PLA, koji zahteva primenu veoma aktivnog katalizatora i organskog rastvarača. Kako bi se proizveo visokomolekularni PLA bez primene organskog rastvarača, kasnije je razvijen još jedan proces, koji se sastoji iz polikondenzacije u tečnom i čvrstom stanju. Drugi metod je relativno jednostavan proces koji je sličan procesu koji se primenjuje za proizvodnju poli(etilen tereftalata) (PET) za boce. Sa ovim novim procesom dobijen je PLA koji je znatno jeftiniji od polimera koji su se ranije dobijali i koji su se mogli priuštiti samo za medicinske i farmaceutske primene.

2.4.1 Laktid

Laktid je uobičajeno ime za ciklični diestar mlečne kiseline. Ova kiselina se javlja u dve različite optički aktivne stereoisomerne forme i jednu optički neaktivnu, slika 42. Prema tome, tri različita laktida se mogu formirati: L(□)-laktid (S,S), D(+)-laktid (R,R) i optički neaktivan mezo-laktid (R,S). Konfiguracija mlečne kiseline data je na slici 42. Racemska smeša, 1:1 L i D-laktida, se uglavnom naziva D,L-laktid. Za dobijanje polimera se skoro isključivo koriste L- i D,L-laktid, slika 43.



Slika 42. a) R-konfiguracija i b) S-konfiguracija mlečne kiseline

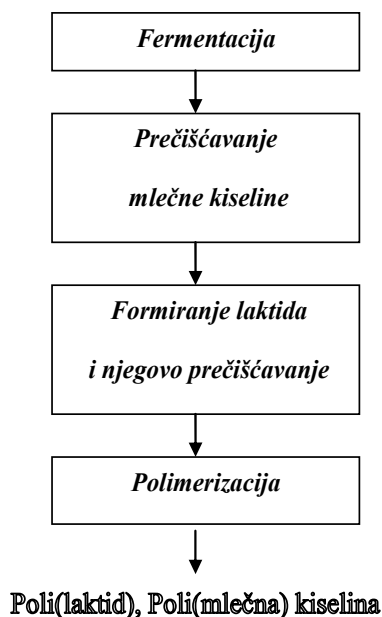


Slika 43. Konfiguracije L, D i mezo-laktida

Poli(mlečna kiselina) ili poli(laktid) se uglavnom označavaju imenima koja povezuju prefiks *poli* sa imenom monomera iz kog su dobijeni. Tako, poli(mlečna kiselina) je polimer koji je dobijen iz mlečne kiseline, a poli(laktid) se sintetizuje iz laktida (tj. cikličnog diestra mlečne kiseline), mada se nekada i polimer laktida označava kao poli(mlečna kiselina), jer obe forme imaju iste konstitutivne jedinice koje se ponavljaju $\text{H}-[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}]_n-\text{OH}$.

Ovi polimeri nisu jedini biorazgradivi [107] (alifatična poliestarska osnova je naročito osetljiva na hidrolizu pod uticajem vode i toplote) ali su biokompatibilni, jer njihova hidroliza u fiziološkim medijima daje mlečnu kiselinu, netoksičnu komponentu koje se iz organizma

eliminira kroz Krebsov ciklus kao H_2O i CO_2 . Za industrijsku sintezu mlečna kiselina se može dobiti fermentacijom iz obnovljivih izvora (veoma povoljna okolnost) kao što su kukuruz, šećer, surutka, škrob krompira itd. (slika 44) [108].



Slika 44. Šematski prikaz dobijanja poli(laktida) (poli(mlečne kiseline)) iz obnovljivih sirovina

Monomerni laktid se dobija fermentacijom ugljenih hidrata pomoću mikroorganizama. Vrste roda *Lactobacillus* su veoma poznate industrijske bakterije za ovu fermentaciju. Brojne studije su potvrdile da je moguća sinteza poli(laktida) koja je katalizovana specifičnim enzimima [109-112], kao što je proteaza K (proteaza iz gljive *Tritirachium album*). Zbog postojanja hiralnog ugljenikovog atoma, mlečna kiselina se javlja u dve različite konfiguracije, S i R-mlečna kiselina. Kao što se iz Tabele 9 može videti izbor mikroorganizama ima veliki uticaj na dobijanje pojedinih izomera [113].

Tabela 9. Stereospecifičnost izomera mlečne kiseline dobijenih iz različitih vrsta roda *Lactobacillus*

Izomeri mlečne kiseline	Organizmi
R	<i>L. delbrueckii</i> , <i>L. jensenii</i> , <i>L. coryifomis</i>
S	<i>L. amylophilus</i> , <i>L. salivarius</i> , <i>L. agilis</i> , <i>L. bavaricus</i> , <i>L. casei</i> , <i>L. maltaromicus</i>
R/S	<i>L. acidophilus</i> , <i>L. amylovorus</i> , <i>L. helveticus</i> , <i>L. curvatus</i> , <i>L. homohiochii</i> , <i>L. plantarum</i>

Svojstva i primena poli(laktida)

Polimeri na osnovu mlečne kiseline, u prošlosti, su zavređivali veliku pažnju na polju medicinskih primena zato što se taj poliestar u telu razgrađuje jednostavnom hidrolizom na estarsku osnovu i neškodljivu i netoksičnu komponentu. Proizvod razgradnje je ili bivao izlučen kroz bubrege ili bivao eliminisan kao CO₂ i H₂O preko dobro poznatog biohemijskog puta [114]. Od mnogobrojnih primena u medicini, trebalo bi pomenuti upotrebu kao fiksatora fraktura, hirurškog konca za unutrašnje zašivanje rana, različitih vrsta implanata, kao sistema za ciljanu raspodelu ili kontrolisano oslobađanje lekova i druge. Pored upotrebe u medicini, ova grupa polimera se danas sve više koristi kao materijal za tehničke primene, zbog svoje čvrstoće. PLA je semikristalni, termoplastični poliestar (čiji stepen kristalnosti zavisi od uslova polimerizacije) sa temperaturom topljenja od približno 155 °C. Svojstva PLA odgovaraju velikom broju metoda proizvodnje kao što su oblikovanje injektovanjem, obrazovanje filmova, duvani-filmovi, uvrtnje, oblikovanje-duvanjem, ekstruzija i oblikovanje ekspanzijom. Potencijalne inženjerske oblasti primene za PLA obuhvataju ambalažu i kontejnere, inženjerske materijale za poljoprivredu i stanovništvo kao i materijale za kompostiranje. Zbog velike transparentnosti (providnosti) PLA je odličan materijal za ambalažu. Tako na primer u japanskim restoranima brze hrane, MosBurger hladna pića služe u čašama dobijenim od PLA. Boce za mineralnu vodu predstavljaju test proizvode koje proizvodi NatureWorks. U Japanu, PLA se uspešno primenjuje kao deo komponenti za Fujitsu-ovu memoriju računara kao i za Sony-jeve zvučnike u slušalicama telefona kao i kod drugih komponenti mobilnih telefona. Pored toga, Toyota Motor Corp. je prva primenila PLA u svojim automobilima kao delovi prekrivača za rezervne gume i prekrivača podova za Raum i Prius automobile. Druga potencijalna primena PLA je kao zadržavač boja kod smola, koje je razvio Toyobo Co., Ltd. Nažalost, udarna jačina i toplotna svojstva PLA nisu dovoljno dobra za pojedine primene. Iz tog razloga trenutno se, stereokompleks PLA koji se proizvodi iz L-laktida i D-laktida, koji poseduju visoku temperaturu topljenja od približno 230 °C, intenzivno proučava. Dainippon Ink i Chemicals Inc. (sada poznati kao DIC Corp.) zainteresovani su za primenu PLA kao materijal koji apsorbuje vibracije dok Unitika Ltd. počinje sa razvijanjem PLA u toplotno-otpornu plastiku. Japanska kompanija, Kanebo Gohsen Ltd. razvija poseban materijala, Lactron[®], na bazi PLA koji je mekši od pamuka ili poliestra. Zbog Protokolu iz Kjota iz 2002. godine, koji poziva na redukciju CO₂ u celom svetu kao i na redukciju drugih emisija gasova koji izazivaju efekat staklene bašte, mnoge japanske kompanije postaju veoma motivisane i usmeravaju svoja istraživanja ka razvijanju novih tehnologija i procesa koji koriste bio-plastiku. Kao posledica ovoga, čini se da je PLA najpopularniji izbor.

Istraživanja u prvoj polovini XX veka sa polimerima sintetizovanim iz mlečne kiseline i drugih α-hidroksi kiselina je bilo napušteno za dalja istraživanja jer su dobijeni polimeri bili nestabilni za dugu industrijsku upotrebu. Ipak, ta velika nestabilnost – koja vodi u razgradivost – dokazano je da je veoma bitna za primene u medicini u poslednje tri dekade. Polimeri sintetisani iz mlečne kiseline su našli brojne primene u medicinskoj industriji, sa početnim biorazgradivim hiruškim koncem koji je prvi put upotrebljen 1960. god. [115]. Kombinacija veoma pogodnih fizičkih svojstava i biorazgradivog karaktera čini poli(mlečnu kiselinu) pogodnom i za upotrebe kao što su pakovanja [116-123]. Zaista, ovi biorazgradivi

polimeri mogu ponuditi rešenje za ekološke probleme sa biorezistentnim otpadom. Fleksibilan film, kruti oklopi, čaše za piće i flaše su reprezentativni proizvodi koji se već nalaze na tržištu. Polimeri bazirani na mlečnoj kiselini su interesantni za medicinske primene kao što je hiruški konac [101], implantati za fiksaciju kostiju [124,125] i sistem kontrolisane raspodele lekova [126-130]. Njihova enzimaska razgradivost i mehanička svojstva u poređenju sa poli(etilenom) i poli(stirenom) postaju interesantne i omogućavaju upotrebu ovih polimera u poljoprivedi kao zaštitni film od smrzavanja ili isušivanja ili pak u svakodnevnom životu kao materijal za pakovanje. Pored toga koriste se i za obnovu tkiva i u inženjerstvu [131], biorazgradivi implantati se takođe koriste za fiksaciju slomljenih kostiju i njihovo povezivanje. Zato je nekoliko ortopedskih predmeta uspešno komercijalizovano. Sa biorazgradivim i biokompatibilnim implantima nema posebnih briga neophodnih za njihovu upotrebu i nema potrebe za operacijama odstranjivanja, što je veoma povoljno poredeći ih sa metalnim implantima. Zašto medicinski stručnjaci žele materijal koji se razgrađuje? Mogu se kao odgovor dati brojni razlozi, ali je jedan ipak dominantan sa jednostavnom željom doktora: imati ortopedski materijal, koji bi se koristio kao implant i koji ne bi zahtevao još jednu hirušku intervenciju za njegovo uklanjanje. Osim što ne zahteva drugu hirušku intervenciju, biorazgradivost može ponuditi i druge pogodnosti. Na primer, fraktura kostiju, kruto fiksirana, sa ne-biorazgradivim nerđajućim čelikom, je sa tendencijom ponovnog loma posle uklanjanja implanta, jer na njegovom mestu ostaje praznina. Implantati napravljeni od biorazgradivog polimera mogu se dizajnirati tako da se razgrađuju sa stepenom koji će polako prenositi teret na zdrave kosti, a u toku razgradnje polimera dograđuje se koštana masa i popunjava prostor. Biorazgradivi polimeri se koriste i u DDS (*drug delivery sistem*) bilo za raznošenje lekova bilo kao veza sa medicinskim uređajima. U ortopedskim primenama, raspodela morfogenetskih proteina u polimeru može se koristiti da ubrza proces zarastanja kostiju posle loma, ili za raspodelu antibiotika koja može sprečiti pojavu osteomielitisa posle hiruške intervencije. Opšti kriterijum za selekciju polimera za upotrebu kao biomaterijala je usklađivanje mehaničkih svojstava i vremena razgradnje. Idealan polimer za ove primene treba da ima sledeće karakteristike:

- ne sme izazivati zapaljenje/toksičnu reakciju, koja će biti u suprotnosti sa njegovim korisnim dejstvom,
- da se lako sterilise,
- da se pogodnim metaboličkim putem, posle završetka njegovog dejstva, razgradi i da ne zaostaje ni u tragovima.

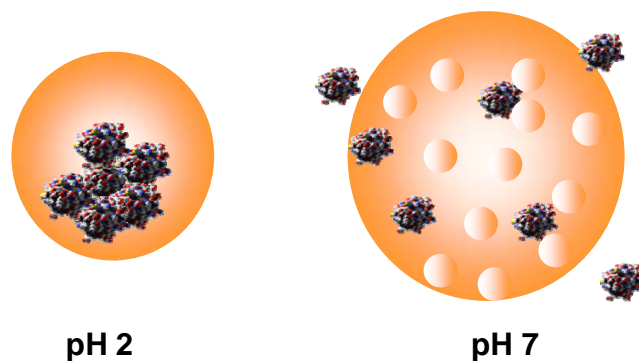
Odabir materijala za ortopedske primene zavisi od mehaničkih svojstava potrebnih za uspešnu primenu i od željenog vremena razgradnje. Mehanička svojstva su značajna za primene jer je potrebno zadržati zadovoljavajuću jačinu dok se okolna tkiva ne regenerišu. Semikristalan polimeri imaju pravilnu ponovljivost sastavnih delova što dozvoljava da se lanac omota oko gustog regiona, kristalne zone. Polimer se ne može u potpunosti organizovati u pravilnu kristalnu strukturu tako da još uvek postoje amorfne zone u semikristalnom polimeru. Kada se semikristalnom polimeru povećava temperatura iznad temperature topljenja (T_m) on se može uobličiti u štapičastu ili neku drugu modelovanu strukturu. Amorfni polimeri i amorfna mesta u semikristalnim polimerima pokazuju

temperaturu staklastog prelaska (T_g), iznad koje se polimer ponaša slično gumi, a ispod te temperature slično staklu. Polimer koji ima T_g u oblasti temperature tela je mnogo lakši za obradu i elastičniji.

Jedna od nepogodnosti za vreme obrade razgradivih materijala je potencijalno smanjenje molske mase zbog hidrolitičke osetljivosti polimernih veza. Prisustvo vlage za vreme obrade može redukovati molsku masu i promeniti krajnja svojstva polimera. Da bi se izbegla hidrolitička razgradnja za vreme obrade, potrebno je preduzeti izuzetnu predostrožnost kod sušenja polimera pre termalne obrade i prevencije kontakata polimera sa vlagom za vreme obrade. Da bi se izbeglo onečišćenje polimera preporučuje se pakovanje u malim količinama tako da se materijal istroši brže za vreme obrade kada se pakovanje otvori, tako da se sprečava apsorpcija vlage.

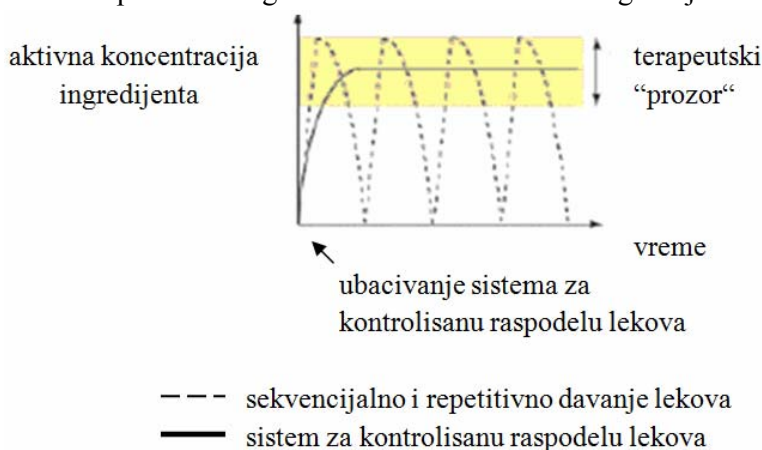
Kopolimeri, uglavnom sa glikolidom kao najpogodnijim, koriste se kao medicinski neaktivna supstanca za pravljenje sistema za kontrolisanu dostavu lekova [132], gde se lek ubacuje u mikrosferu, koja putuje na tačno određeno mesto, i na taj način se kontroliše raspodela leka u organizmu, slika 45. Mikrosfere polilaktida se mogu dodatno površinski modifikovati kako bi se uticalo na brzinu njihove razgradnje. Međutim, da bi se neki materijal mogao koristiti za ovu primenu potrebno je da zadovolji stroge farmakološke primene (biokompatibilnost, netoksičnost, da ne izaziva iritaciju itd.). Jedan od materijala koji se svakako nameće svojim svojstvima je kopolimer metilmetakrilata i metakrilne kiseline, koji je poznat i pod nazivom eudragit. Iz grupe metakrilatnih monomera kao prvi sintetisani polimerni materijal publikovana je poli(metakrilna kiselina) (PMAA) još davne 1880. god. [133]. Kasnije, 1928. god. su razvijeni novi postupci sinteze poli(metil metakrilata) (PMMA) a prvi put je komercijalno proizveden 1933. god. Iako su u novije vreme razvijeni postupci polimerizacije metakrilatnih monomera "živom radikalnom polimerizacijom" [134-137], anjonskom polimerizacijom [138] ipak se i dalje najviše upotrebljava polimerizacija slobodnim radikalima [139]. Polimetakrilati su klasa materijala koju odlikuju dobra termička i mehanička svojstava što im omogućava upotrebu u različitim sferama. U automobilskoj industriji je nezamenljivi materijal za izradu vetrobranskih stakala zbog odlične transparentnosti. U farmaceutskoj industriji metakrilati se koriste kao materijal za izradu kontaktnih sočiva [140-142], cementa za reparaciju kostiju [143], za izradu lekovitih preparata sa kontrolisanim oslobađanjem lekovite supstance [144-147].

Navolokina i sar., su 1987. god. objavili rad o kopolimerizaciji metilmetakrilata sa metakrilnom kiselinom u kome su određivali konstante kopolimerizacije u različitim rastvaračima: sirćetnoj kiselini, toluenu, dimetilsulfoksidu, smeši rastvarača vode i dioksana [148]. Sinteza kopolimera metilmetakrilata i metakrilne kiseline, bila je predmet opširnih proučavanja [149-153].



Slika 45. Oslobađanje lekovitih supstanci iz polimernih mikrosfera

Bazirajući razvoj polimera, na osnovu laktida, na hiruškim primenama, buduće istraživanje ovih materijala će biti usmereno ka farmakološkim primenama, tj. ka kontrolisanoj raspodeli lekova. Kontrola raspodele aktivnih sastojaka na ciljno mesto poboljšava terapijsku efikasnost i pacijentu povećava komoditet, slika 46. Enkapsulacija leka u polimernu matricu omogućava da se nivo leka održi na željenom nivou, povećavajući njegovu terapijsku efikasnost, smanjujući sporedne efekte, i redukujući broj primena u terapijskom vremenu. Šta više, takva formulacija se može koristiti i za usmeravanje leka na pogodno aktivno mesto i za zaštitu aktivnih komponenti u organizmu i/ili od enzimske razgradnje.



Slika 46. Prikaz prednosti upotrebe sistema za kontrolisanu raspodelu lekova (DDS), u odnosu na konvencionalni terapijski postupak

Široki spektar biološki aktivnih agenasa, od steroida malih moljskih masa do polipeptida velikih moljskih masa, mogu se na ovaj način unositi u organizam. Punjenje lekovima od 50 mas. % i više već je postignuto, sa dozom leka koji treba da se raspodeli u opsegu od 200 mg do 20 μ g na dan. Za primene poli(laktida) kao inertnog nosača lekova potrebna je određena definisana moljska masa. Zbog toga se često koriste katalizatori koji mogu da smanjuju dužinu polimernog lanca poli(laktida). Piridin kao katalizator, u vidu 4-(dimetilamino)piridin (DMAP), se upotrebljava za skraćivanje lanca poli(D,L-laktida). Polimeri velikih moljskih masa depolimerizuju sa primarnim alkoholima u rastvoru na 38 °C i u masi na 185 °C. Prema tome, ovaj prilaz transesterifikaciji dozvoljava dobijanje poli(laktida) sa kontrolisanom moljskom masom i krajnjim funkcionalnim grupama.

Pokazano je da se hidroksiapatit (HAp), kao biomaterijal, može uspešno primeniti u reparaciji koštanih defekata, jer je dominantna komponenta kosti. Sintetski polimer poli(L-laktid) (PLLA) može da služi kao zamena za vezivna vlakna u matricu kostiju. Zato se kompozit HAp/PLLA ispituje kao veštačka zamena za koštanu matricu. Pošto je fiziološka uloga kostiju da obezbeduje hematopoezu, rezultati eksperimenta jasno pokazuju da biokompozit HAp/PLLA predstavlja dobru mikrosredinu za razvoj i aktivnost ćelija koštane srži i hematopoezu. Ispitivanja su vršena na singenim miševima Balb/c, kojima je subkutano implantiran biokompozit HAp/PLLA sa 80 mas.% HAp-a i 20 mas.% PLLA-a 430 000 g mol⁻¹ u obliku cevčica koje su napunjene ćelijama koštane srži. Cevčice koje su ekstrahovane posle dve nedelje, fiksirane, obrađene SEM mikroskopijom, pokazale su da je u unutrašnjosti cevčica HAp/PLLA bilo prisutno mnogo nediferenciranih ćelija. Takođe, je bila velika zastupljenost retikularnih ćelija, makrofaga i fibroblasta. Prisutan je bio i kolagen, ali bez vidljivog usnopljanja [154].

Istraživanja toplotne stabilnosti poli(laktida) pokazala su da se stepen toplotne razgradnje polimera može značajno smanjiti rekristalizacijom monomera, smanjenjem koncentracije inicijatora i prečišćavanjem polimera. Glavni razlog toplotne razgradnje polimera je depolimerizacija inicirana zaostalim inicijatorom u polimeru. Ako se inicijator ne može odstraniti iz polimera taloženjem, trebalo bi ga koristiti u minimalnim koncentracijama kako bi se sprečila depolimerizacija. Pored već pomenute termorazgradnje, polimerni laktid se može razgraditi još hidrolitički i enzimski. Hidrolitička razgradnja poli(laktida) je istraživana u mnogim laboratorijama. Potvrđeno je da neenzimski mehanizam razgradnje ovog polimera zavisi od dimenzija materijala i od uslova okoline. Bazirajući hidrolizu *in vitro* ispod vodenog sloja fosfata (pH=7,4), heterogena razgradnja ili brza interna razgradnja je posmatrana u tankom sloju uzorka poli(L-laktida)/poli(D-laktida), dok mehanizam homogene erozije u masi ne dovede do istanjivanja filma. S druge strane, promene u raspodeli molskih masa i morfologije PDLA filma za vreme hidrolize pokazuje da se hidroliza u razblaženom alkalnom rastvoru odvija uglavnom preko mehanizma površinske erozije. U slučaju heterogene razgradnje [155-157], polimerna matrica se razgrađuje mikroskopski homogeno na samom početku. Ipak, situacija postaje vidno drugačija kada se stvore oligomeri koji se dobiju iz matrice hidrolitičkim cepanjem estarskih veza. Rastvoreni oligomeri koji se nalaze na površini mogu se ekstrahovati iz matrice pre kompletne razgradnje, kada postaje veoma teško zapaziti ih u unutrašnjosti uzorka. Kada je vodeni rastvor neutralan (pH 7,4), neutralizacija karboksilnih grupa pokazuje da površina takođe doprinosi smanjenju površinske kiselosti. Kod ovih polimera postoji autokataliza u kojoj nove krajnje karboksilne grupe, obrazovane kroz hidrolizu estarskih veza, ubrzavaju reakciju hidrolize zaostalih estarskih veza u masi. Autokatalitička hidroliza amornih polilaktida opada u redu: D-laktid/L-laktid kopolimer > PLLA, PDLA > PLLA/PDLA (1:1) smeša. Veća sklonost ka hidrolizi kopolimera u poređenju sa homopolimerima objašnjava se činjenicom da je u kopolimeru manje dodirnih tačaka između lanaca, što smanjuje intermolekularne interakcije, i stoga su kopolimerni lanci osetljiviji na uticaj vode. Takođe, usporavanje hidrolize u smeši je posledica jake interakcije između PLLA i PDLA lanaca. Rezultati pokazuju da se hidroliza u delimično kristalnom uzorku javlja predominantno u amornom regionu. Pored toga, visoki stepen hidrolize može se posmatrati i u potpuno kristalnom uzorku (na većim temperaturama

od T_c). Ova činjenica može se objasniti pretpostavkom da se više defekata sadrži u nekristalnom regionu visoko kristalnog uzorka i ti defekti poboljšavaju penetraciju vode u amorfni region rezultujući u mnogo bržoj hidrolizi (tj. kraći indukcion period). Za razliku od neenzimske hidrolize, enzimska hidroliza (proteazom K) odvija se uglavnom preko mehanizma površinske erozije [158] i naročito u slobodnom amorfnom regionu.

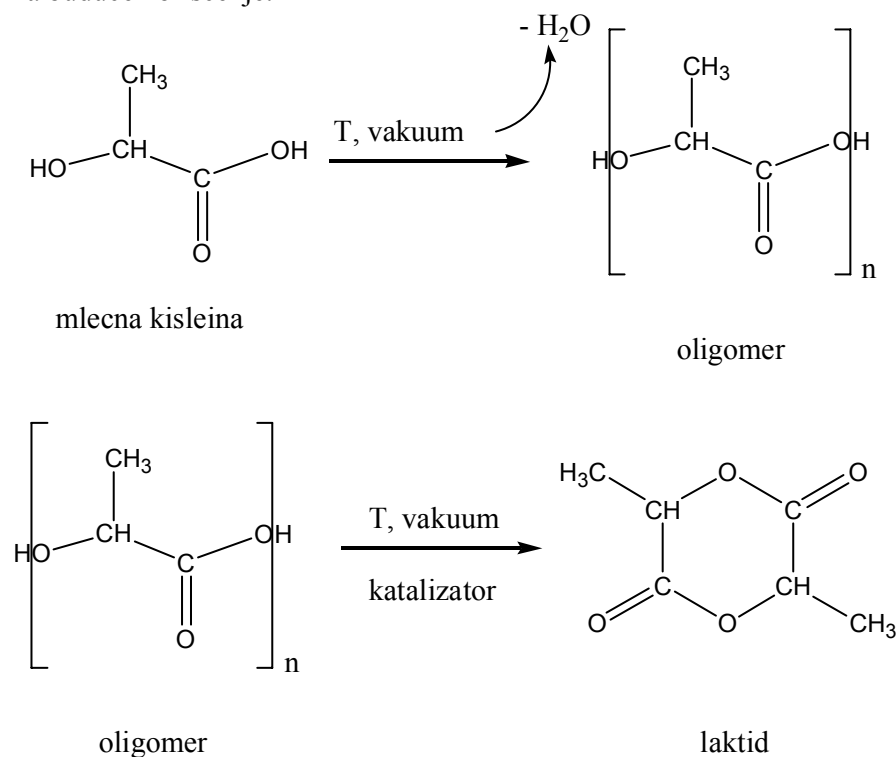
Mehanizmi polimerizacije laktida

Glavna gradivna jedinica poli(laktida) je mlečna kiselina, koju je prvi put izolovao Švedski hemičar Scheele još davne 1780 godine. Ona je prvi put počela komercijalno da se proizvodi tek 1881 [159]. Primena u onim oblastima koje imaju dodirnih tačaka sa hranom je ustvari osnovna upotreba mlečne kiseline u Americi sa gotovo 85% od ukupne količine proizvodnje. Mlečna kiselina se može dobiti fermentacijom ugljenih hidrata ili pak hemijskom sintezom, mada je fermentacija ipak dominantan [160-162] postupak. Mlečna kiselina (2-hidroksi propionska kiselina) je hidroksi kiselina sa jednim asimetričnim ugljenikovim atomom i pojavljuje se u dve optički aktivne forme. L(+)-izomer se stvara u organizmu ljudi i drugih sisara, dok se i D(-) i L(+) enantiomeri stvaraju metabolizmom bakterija. Najveći deo svetske proizvodnje mlečne kiseline se odvija pomoću bakterijske fermentacije ugljenih hidrata, korišćenjem *homolaktičnih* organizama kao što su različito optimizovane ili modifikovane podvrste roda *Lactobacilli*, koja svojom aktivnošću proizvodi jedino mlečnu kiselinu [120]. Ove bakterije se klasifikuju kao homofermentativne, dajući mlečnu kiselinu preko Embden-Meyerhof-ovog puta, i konvertuju više od 1,8 molova mlečne kiseline po molu heksoze (>90% prinosa mlečne kiseline iz glukoze). Ove vrste bakterija dovode do visoke konverzije ugljenika iz sirovina pri standardnim uslovima fermentacije, kao što je relativno nizak pH, temperature oko 40 °C i mala koncentracija kiseonika [163]. Različiti tipovi ugljenih hidrata se mogu koristiti u ove svrhe u zavisnosti od različitih vrsta *Lactobacillus*. Odnosno, veliki deo svakodnevnih jedinjenja-šećera, koji se dobijaju iz poljoprivrednih sporednih produkata mogu se koristiti. Ovi šećeri obuhvataju (1) glukozu, maltozu i dekstrozu iz kukuruza ili skroba krompira; (2) sukrozu iz trske ili šećerne repe; i (3) laktozu iz surutke. Zajedno sa ugljenim hidratima, organizmi zahtevaju još i proteine i druge kompleksne materije poput vitamina B, amino kiselina, nukleotida, koji se mogu dobiti takođe iz kukuruza, kvasca ili sojinog brašna.

Pošto mlečna kiselina ima i karboksilnu i hidroksilnu grupu, ona dobro polimerizuje kroz polikondenzacionu reakciju [164]. α -Hidroksi kiseline se mogu direktno prevesti u linearne polimere intermolekulskom esterifikacijom. U zavisnosti od molskih masa, polikondenzati su čvrsto-tečni sistemi. Jedino polimeri sa malom molskom masom se mogu dobiti direktnom kondenzacijom odgovarajuće α -hidroksi kiseline; zbog čega se isključivo, ciklični laktoni ili karbonati koriste u polimerizaciji otvaranjem prstena za dobijanje polimera visokih molskih masa. Da bi se obezbedila dobra polimerizabilnost, monomer mora biti izuzetno čist i neophodno je ukloniti vodu i kiseline. Visoka čistoća je potrebna za prihvatanje monomera kao sirovine u medicinskim primenama.

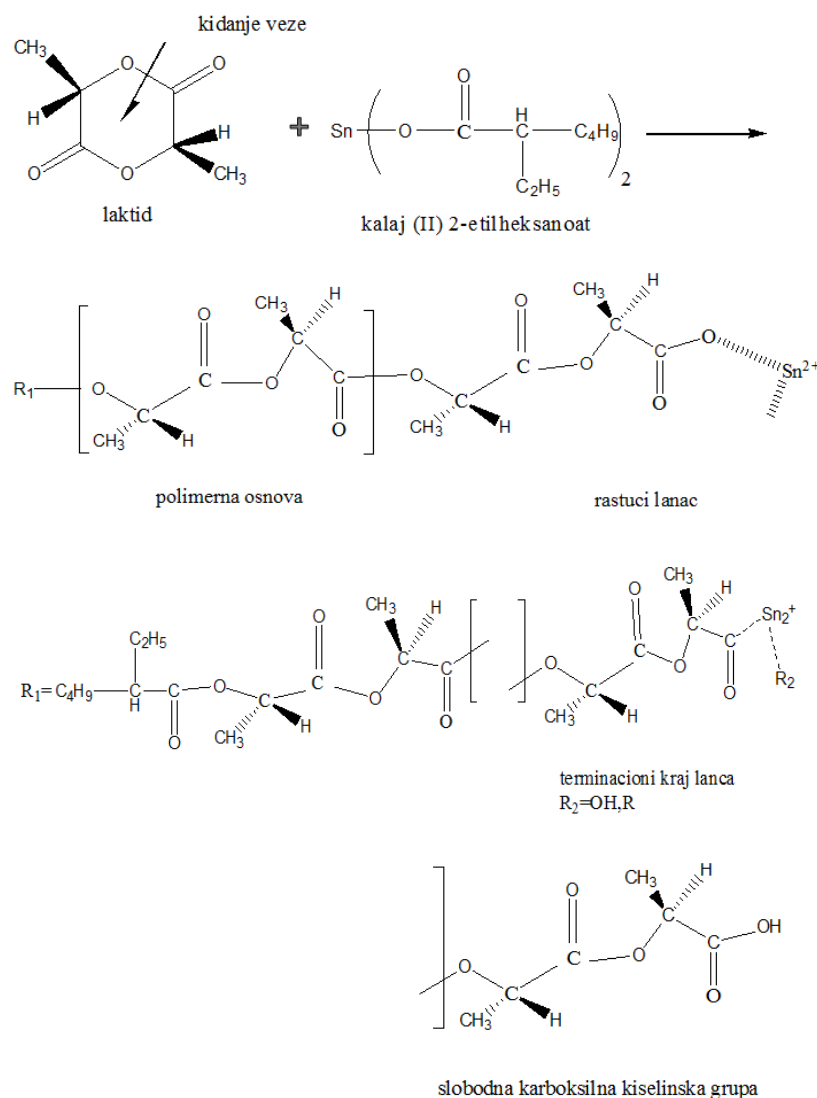
Prvi korak u sintezi je direktna kondenzacija kiseline u oligo-laktid otklanjajući vodu, koristeći zagrevanje i vakuum, slika 47 [100]. Katalizator se ne koristi u ovom koraku. Molska masa oligomera je obično od 500–2000 g mol⁻¹. Iz oligomera se primenom vakuuma

i katalizatora dobija ciklični diestar mlečne kiseline, laktid. Kondenzati se mogu odvojiti i skladištiti za buduće korišćenje.



Slika 47. Dvostepena sinteza laktida

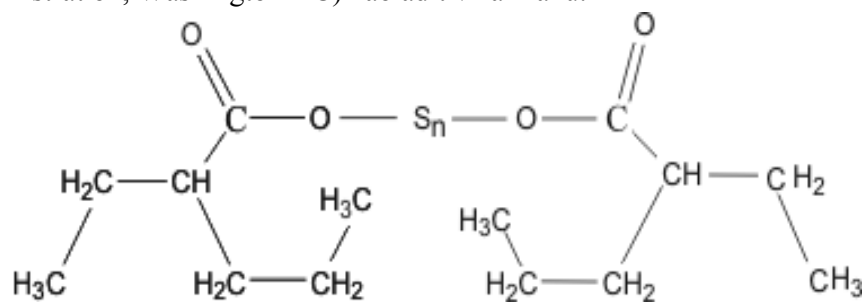
Sledeći korak je reakcija otvaranja prstena, slika 48. Polimeri visokih molskih masa se dobijaju isključivo polimerizacijom otvaranja prstena [165,166]. Ovaj proces se može voditi katjonski [167], anjonski [168] i nejonskim mehanizmom insertovanja [169]. Polimerizaciju laktida otvaranjem prstena je prvi objavio Karoters 1932 [170], ali polilaktid velike molske mase nije dobijen sve dok DuPont nije unapredio process prečišćavanja laktida 1954. godine [171].



Slika 48. Reakcija polimerizacije poli(D,L-laktida) otvaranjem prstena

Reakcija se može odvijati u rastopu ili u masi, u rastvoru ili pak u emulziji. Reakcija otvaranja prstena obično se izvodi na temperaturi oko 200-300 °C u visokom vakuumu [172]. Hemijska umešnost u ovom koraku je veoma važan *know-how* način proizvodnje monomera. Sirov laktid se prečišćava u dva ili više koraka. Rekristalizacija iz više rastvarača ili sistema različitih rastvarača je potrebna da bi se dobio pogodan laktid za polimerizaciju koji će garantovati zahtevani kvalitet materijala za medicinske i farmakološke primene. Za ovu termokatalitičku reakciju, uglavnom se koriste metali ili metalni oksidi da bi ubrzali reakciju i minimizirali pirolizu snižavajući temperaturu reakcije. Za dobijanje polimera za medicinske primene, jedino dve soli kalaja, kalaj(II)hlorid i kalaj(II) 2-etilheksanoat se koriste. Kalaj(II) 2-etilheksanoat koji se skraćeno naziva *kalaj oktoat*, slika 49, se pokazao kao veoma efikasan i u sprečavanju racemizacije za vreme polimerizacije, pošto je racemizacija L-laktida za vreme polimerizacije potvrđena. Iz tih razloga najčešće korišćeni inicijator je kalaj oktoat

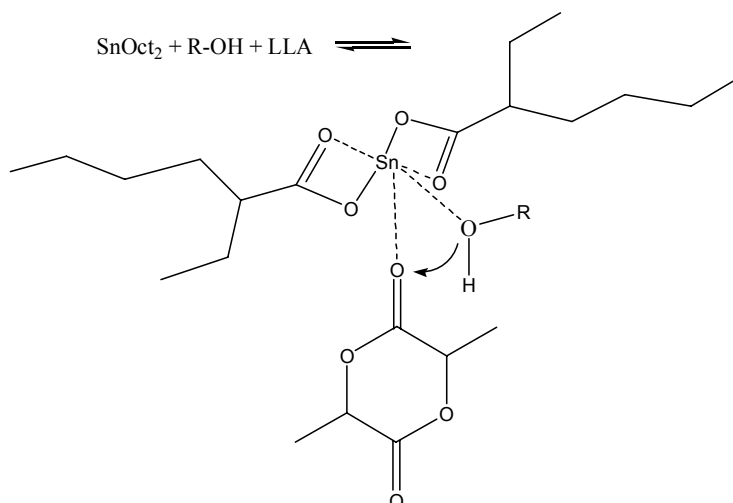
[173] koji je potvrđen od strane Američke Administracije za hranu i lekove FDA (Food and Drug Administration, Washington DC) kao aditiv za hranu.



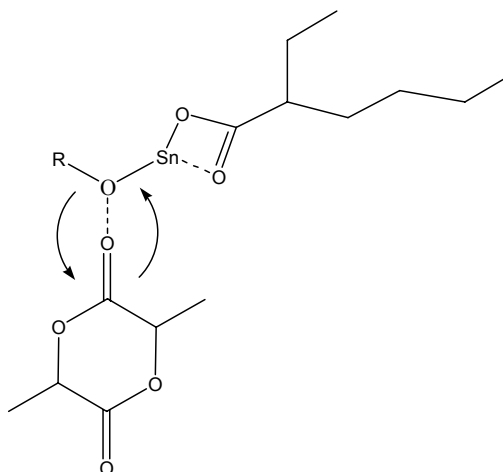
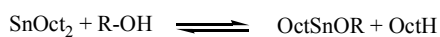
Slika 49. Kalaj(II) 2-etilheksanoat (kalaj oktoat)

Kalaj(II) 2-etilheksanoat ili SnOct_2 , je jedan od najkorišćenijih katalizatora za sintezu polilaktida ili polilaktona u industrijskim ili istraživačkim aktivnostima. Razlog za ovo je svakako velika efikasnost, jednostavno rukovanje i rastvorljivost u mnogim uobičajenim rastvaračima kao i u cikličnim estarskim monomerima. Međutim, korišćenje kalaj oktoata ima i negativnih strana od kojih treba pomenuti nemogućnost kontrole molske mase polimera pošto prisustvo vode ili drugih hidroksi funkcionalnih jedinjenja inicira reakciju transesterifikacije [174,175]. Mehanizam polimerizacije katalizovan kalaj oktoatom je više od decenije bio predmet velike debate i duže vreme se smatralo da se odvija po mehanizmu katjonske polimerizacije. Kasnije je postalo evidentno da ovakav mehanizam nemože da opiše reakciju; razlog ovome je svakako i visoka optička čistoća polilaktida (oko 99% na 150 °C). Danas međutim, preovladalo je mišljenje da se polimerizacija odvija po mehanizmu koordinacionog umetanja pa su i predložena dva različita mehanizma [133,176]. Uloga SnOct_2 u reakciji polimerizacije je zato još uvek diskutabilna, i u zavisnosti od predloženog mehanizma SnOct_2 se naziva katalizator ili inicijator. Prvi predloženi mehanizam je mehanizam aktiviranog monomera, u kojem se monomer koordinira sa SnOct_2 , šema 1 [133,135]. Reakcija se nastavlja nukleofilnim napadom alkohola [177]. U drugom predloženom mehanizmu SnOct_2 reaguje sa jedinjenjima koja sadrže OH grupe tako da daju inicijator, na primer kalaj(II)alkoksid ili hidroksid. Rast lanca se ostvaruje preko umetanja monomera, slično kao kod drugih metal alkoksid aktivacionih centara [178], šema 2.

Penczek je sa saradnicima pokazao da je stepen reagovanja laktida i laktona u prisustvu amina (protone traps) isti ili čak da prevazilazi stepen reagovanja u odsustvu amina [179]. Ova činjenica potvrđuje da reakcioni mehanizam uključuje aktivirana jedinjenja netačan zajedno sa predloženim katjonskim mehanizmom. Potvrda mehanizma koji uključuje kalaj alkoksid kao intermedijerno jedinjenje je potvrđen kada je Kowalski sa saradnicima iz reakcione smeše izolovao oktansku kiselinu i potvrdio prisustvo Sn-alkoksida MALDI-TOF masenom spektrometrijom [180,181].



Šema 1. Mehanizam aktiviranog monomera



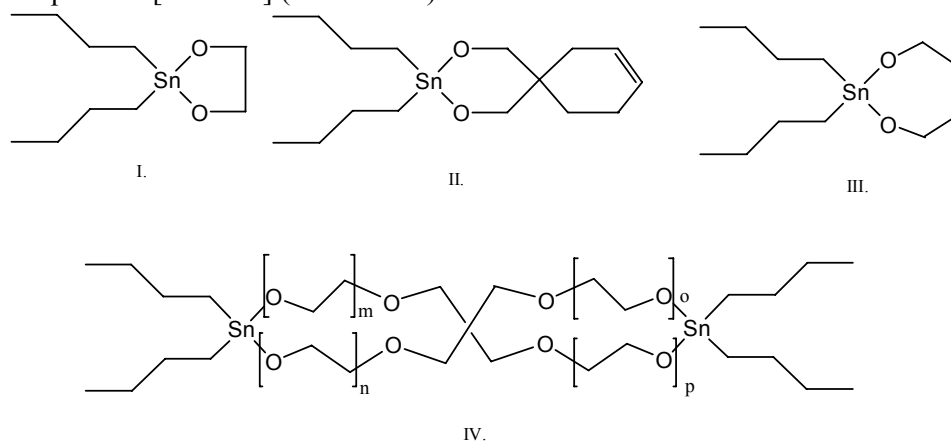
Šema 2. Mehanizam umetanja uz stvaranje kalaj alkoksida

Poznato je da polimerizacija sa SnOct_2 biva inicirana jedinjenjima nosiocima hidroksilnih grupa. Hidroksilne grupe mogu biti nasumice dodate u reakcionu smešu ili da se javе kao nečistoće u monomeru ili katalizatoru pošto je SnOct_2 jako higroskopan [182]. Dodatak OH grupa smanjuje molsku masu krajnjeg polimera [183]. Molska masa polimera zavisi od koncentracije katalizatora, pri čemu molska masa raste sa smanjenjem koncentracije katalizatora [133], i od temperature, pri čemu se sa smanjenjem temperature dobija polimer veće molske mase. Dodatak alkohola u reakcionu smešu olakšava početak iniciranja u poređenju sa čistim SnOct_2 [133], uz variranje stepena reakcije sa prirodnom dodatog alkohola [137]. Anhidrovana oktanska kiselina smanjuje stepen reagovanja bez uticaja na molsku masu krajnjeg polimera [178]. Mehanizam i reakcione promenljive pri polimerizacije laktida sa kalaj oktoatom su istraživani od strane većeg broja istraživačkih grupa, ali se još uvek vodi polemika o tačnom mehanizmu polimerizacije. Uticaj različitih varijabli na prinos i transesterifikaciju se može predstaviti na sledeći način- temperatura reakcije > molski odnos monomer/inicijator > vreme polimerizacije > tip inicijatora (Sn ili Zn) > vreme degazacije

monomera [184,185]. Pokazano je da je molska masa u direktnoj vezi sa količinama hidroksilnih nečistoća ali da ne zavisi od nečistoća u vidu karboksilnih kiselina i koncentracije inicijatora [186-189].

Kalaj(IV)alkoksid

Kalaj(IV)alkoksid se uglavnom dobija reakcijom alkohola i dibutilkalaj oksida, dibutilkalaj dihlorida [190] ili dibutilkalaj dietoksida [191]. Oni mogu u procesu sinteze formirati ciklične strukture i mogu se javljati u obliku monomera ili dimera [191]. Reakcioni mehanizam preko kojeg se odvija polimerizacija je koordinaciono-umetanje u kojem se acil-kiseonik u laktidu ili laktonu kida dok se konfiguracija zadržava. U zavisnosti od strukture alkohola, inicijatori različitih oblika ili funkcionalnosti se mogu dobiti. Inicijator sa segmentom etilen glikola [192] (Šema 3. I), sa nezasićenim delom [193] (Šema 3. II i III) i inicijator sa oblikom zvezde su neki od primera [194-196] (Šema 3. IV).



Šema 3. I) 1,1,6,6-tetra-n-butil-1,6-distan-2,5,7,10-tetraoksaciklodecen; II) 1,1-di-n-butilstan-2,7-dioksaciklo-4-heptan; III) 9,9,20,20-tetrabutil-8,10,19,21-tetraoksa-9,20-distandispirol [5.5.5.5]dokosa-2,14-dien; IV) Spirociklični kalaj inicijator

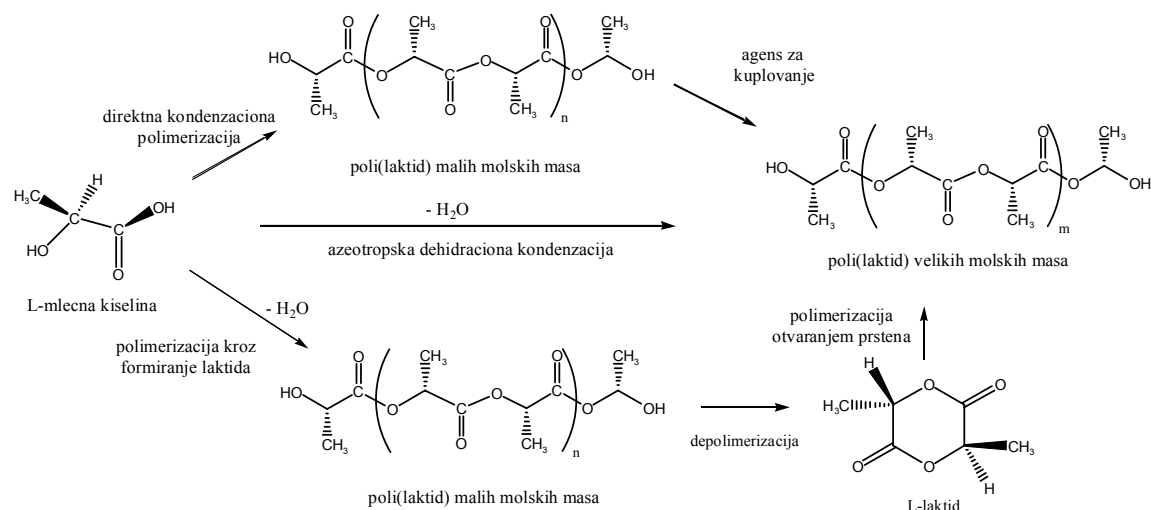
Kricheldorf je sa saradnicima prvi koristio ove inicijatore za polimerizaciju otvaranjem prstena. Reakcija je uglavnom izvođena u masi na povišenoj temperaturi, dajući stereoregularni polimer male molske mase i široke disperznosti. Problem sa kontrolom polimerizacije je rešen korišćenjem rastvarača, odnosno izvođenjem polimerizacije u rastvoru na temperaturi od 40 do 60 °C [152].

Reakcija esterifikacije, kojom se vrši polimerizacija laktida, je ravnotežna reakcija. U zavisnosti od reakcionih uslova, neizreagovali laktid se može naći u nešto više od 15%. Monomer može da utiče na krajnju stabilnost, zato što on polako hidrolizuje u mlečnu kiselinu, koja katalizuje razgradnju poliestarskih lanaca. Monomer takođe može da dovede do razgradnje posebno u uslovima gde polimer nije dobro osušen pre upotrebe. Pored toga, za materijale koje se koriste u medicinske svrhe generalno se zahteva velika čistoća, i monomer se može razmatrati kao nečistoća. Zato, zaostali monomer se mora često uklanjati ekstrakcijom sa različitim rastvaračima ili kombinacijom rastvarača ili rastvaranjem/taloženjem (npr. sistemom rastvarača hloroform/metanol). Ipak, rastvarače je

teško ukloniti iz PLA, i zato, biokompatibilnost i netoksičnost raznih rastvarača u medicinskim proizvodima je neophodna.

Za postizanje velikih molarnih masa, polimerizacija laktida se vodi na visokoj temperaturi, sa malom koncentracijom inicijatora i produžavanjem vremena polimerizacije. Zato, polimerizacija u rastopu u specijalnom reaktoru, dizajniranom za rad sa visoko viskoznom medijima, ili polimerizacija u masi su favorizovane metode. Reakcija je veoma osetljiva prema tragovima vode i treba da se izvodi u suvoj, inertnoj atmosferi. Polimer dobijen reakcijom iniciranom hidroksilnom grupom, iz nečistoća, je male molske mase. Da bi se onemogućilo stvaranje takvog polimera sa slabim mehaničkim svojstvima, neophodno je ukloniti jedinjenja sa hidroksilnim grupama iz reakcionog sistema. Ovo se može postići prečišćavanjem monomera, dugim zagrevanjem ampula pre polimerizacije da bi se otklonile nečistoće i vlaga i primenom visokog vakuuma da bi se otklonio rastvarač i nečistoće iz monomera kao i korišćenjem specijalne opreme, kao što su posebno dizajnirani otvori za rukavice koji se koriste za rukovanje monomerom. Reaktor i periferna instalacija moraju biti sasvim suvi pre upotrebe. Korišćenje sveže rekristalizovanog monomera i primena visokovakuumske procedure sušenja/zatvaranje može značajno da redukuje hidroksilne nečistoće i da garantuje odsustvo vlage u reakcionom sistemu. Rekristalizacija se pokazala kao dobar metod za povećanje molske mase PLA, čak do 25%. Istraživanja su pokazala da molska masa ne zavisi u mnogome od odnosa monomer/inicijator u opsegu od 1000 do 10000 g mol⁻¹. Već je rečeno da mlečna kiselina kondenzacionom polimerizacijom daje polimer male molske mase, krt, staklast polimer koji je skoro neupotrebljiv zbog svojih svojstava. Molska masa ovog kondenzacionog polimera je mala zbog viskoznosti smeše, prisustva vode, nečistoća, male koncentracije reaktivnih grupa kao i ravnotežne reakcije obrazovanja šestočlanog prstena laktida. Mitsui Toatsu Chemicals je skoro razvio postupak u kojem se mlečna kiselina i katalizator azeotropski dehidrišu uz refluks na visokoj temperature, u aprotičnom rastvaraču pod smanjenim pritiskom i polimerizuju do molskih masa većih od 300 000 g mol⁻¹ [196-200].

Na slici 50 je prikazan postupak sinteze visoko molekulskog polilaktida: kondenzacija/isparavanje, azeotropska dehidrataciona kondenzacija ili polimerizacija otvaranjem laktidnog prstena. Kondenzaciona polimerizacija je nejjevtiniji postupak, ali ima i nedostatke kao što je nemogućnost dobijanja polimera visoke molske mase u sistemima bez korišćenja rastvarača, pa je iz tog razloga neophodna upotreba agenasa za ubrzavanje esterifikacije ili za sparivanje, što dodatno poskupljuje proces polimerizacije [200-209]. Samokondenzacija mlečne kiseline rezultuje produktom male molske mase sa ekvimolarnom koncentracijom hidroksilnih i karboksilnih grupa. Kako bi se povećala molska masa neophodno je dodati agens za povezivanje lanaca koji dovodi do promene kinetičkih parametara. Polilaktid sa krajnjim hidroksilnim grupama se može sintetisati u prisustvu malih količina multifunkcionalnog hidroksi jedinjenja kao što su 2-buten-1,4-diol, glicerol ili 1,4-butan diol, ili pak postkondenzacionom reakcijom multifunkcionalnih epoksida, kao što je butil-glicidil etar [210]. Na sličan način se može dobiti i polilaktid sa krajnjim karboksilnim grupama, kondenzacionom reakcijom u prisustvu multifunkcionalnih karboksilnih jedinjenja kao što su maleinska, adipinska ili itakonska kiselina[207].



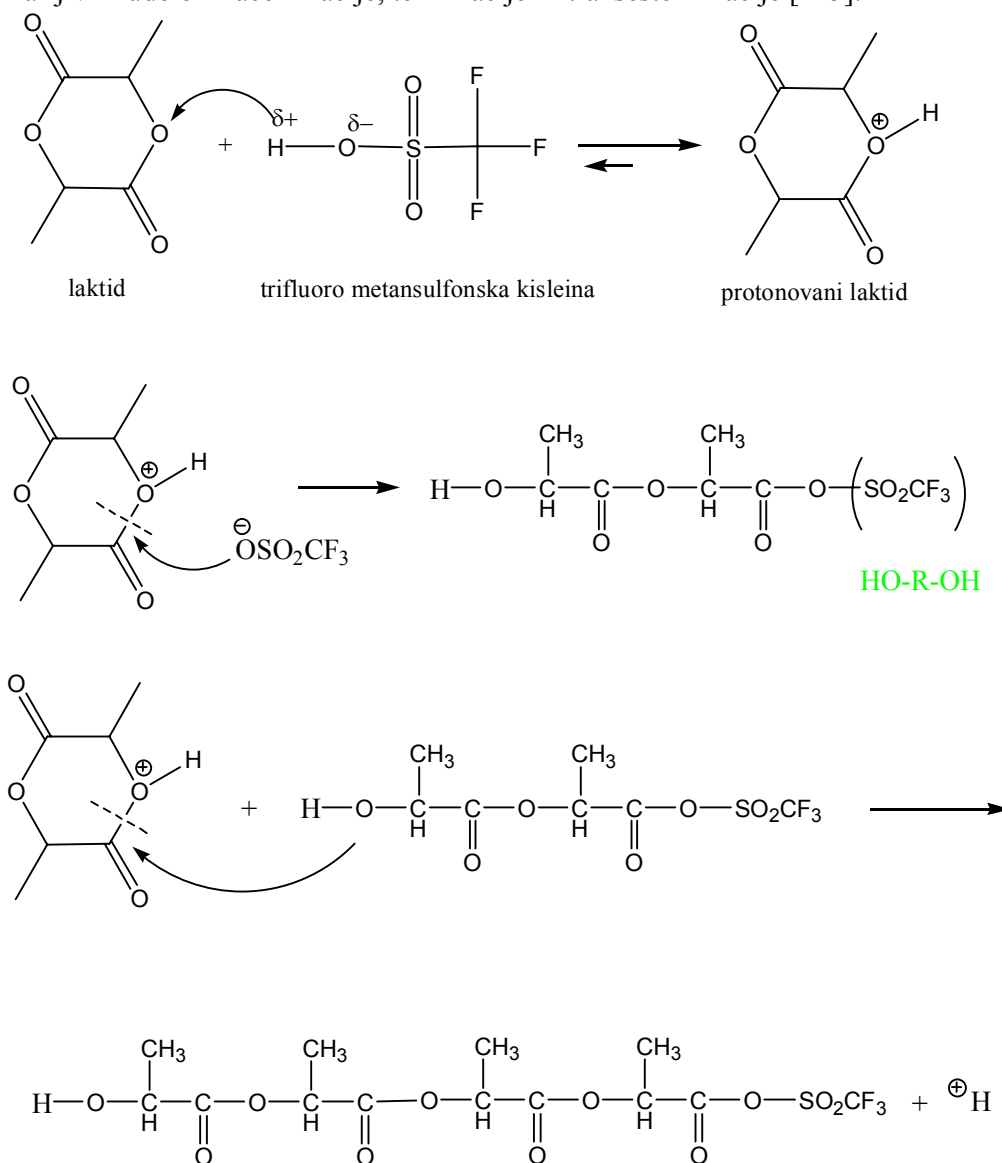
Slika 50. Sinteza polilaktida velikih molekulskih masa (većih od 50000 g mol^{-1})

Različiti agensi koji dovode do reakcije esterifikacije i produživači lanca su korišćeni kako bi se dobio polimer velike molske mase [208]. Neki od primera korišćenih jedinjenja su bis(trihlorometil) karbonat, dihloroheksil karbodiimid i karbonil diimidazol. Korišćenje ovih agenasa dovodi do stvaranja sporednih produkata koji mogu da se neutrališu ili pak izdvoje iz sistema. Prednost korišćenja agenasa koji dovode do reakcije esterifikacije je čist produkt. Nedostatak je svakako poskupljenje procesa zbog povećanja reakcionih koraka, korišćenje zapaljivih rastvarača i dodatno prečišćavanje polimera od neproreagovanih sporednih produkata [159]. Korišćenje produživača lanca može da prevaziđe sve nedostatke u vezi sa korišćenjem ubrzivača reakcije esterifikacije. Reakcije koje uključuju produživače lanaca su ekonomičnije, i mogu da se odvijaju i u rastopu sa malim količinama produživača lanaca. Takođe, objavljeno je nekoliko radova u kojima je zapaženo poboljšanje mehaničkih svojstava polimera kod kojih su korišćeni produživači lanaca, kao i olakšana sinteza kopolimera sa različitim funkcionalnim grupama. Nedostaci ovog postupka su mogućnost zaostajanja neproreagovalog produživača lanca, zaostalog metala ili polimernih nečistoća [159]. Neki od primera produživača lanca su izocijanati, hloridi kiselina, anhidridi, epoksidi i oksazoloni. Nedostatak korišćenja izocijanata kao produživača lanaca je otrovnost, kao i osetljivost na nečistoće izocijanatnog monomera i štetni proizvodi hidrolize izocijanata (amini) [159].

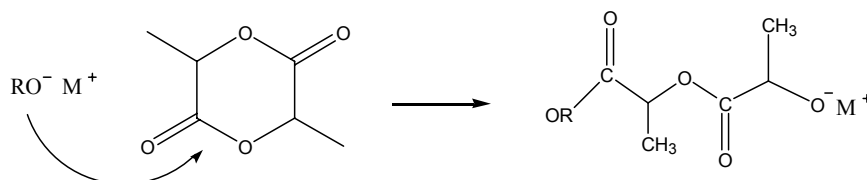
Polimerizacija laktida može da se odvija i po mehanizmu katjonske polimerizacije. Objavljeno je nekoliko radova u kojima se kao jedini katalizatori za katjonsku polimerizaciju laktida pominju trifluorometan sulfonska kiselina (triflik kiselina) i metal trifluorometil sulfonska kiselina (metal triflat) [211-213]. Polimerizacija se odvija preko krajnje triflat estarske grupe umesto slobodnog karbenijum jona, koji daje na nižim temperaturama optički aktivan polimer bez racemizacije. Rast lanca se odvija kidanjem alkil-kiseonik veze. Mehanizam rasta počinje sa kidanjem alkil-kiseonik veze u pozitivno naelektrisanom laktidnom prstenu, preko S_N2 napada triflatnog anjona. Krajnja triflatna grupa reaguje sa drugim molekulom laktida, preko S_N2 reakcije dajući pozitivno naelektrisan laktid u kojem

dolazi do kidanja alkil-kiseonik veze [214]. Mehanizam katjonske polimerizacije je prikazan na slici 51[159].

Anjonska polimerizacija se odvija nukleofilnom reakcijom anjona sa karbonilom i kasnijim kidanjem acil-kiseonik veze. U ovoj reakciji dolazi do stvaranja krajnjih alkoksid grupa, koje omogućavaju rast polimernih lanaca. Mehanizam anjonske polimerizacije je prikazan na slici 52[159]. Jedlinski je sa saradnicima[215-216] pokazao da se korišćenjem primarnih alkoksida kao što je natrijum metoksid može dobiti polimer željenih svojstava sa zanemarljivim udjelom racemizacije, terminacije ili transesterifikacije [215].



Slika 51. Katjonska polimerizacija laktida po mehanizmu aktiviranog monomera



Slika 52. Polimerizacija laktida otvaranjem prstena po anjonskom mehanizmu

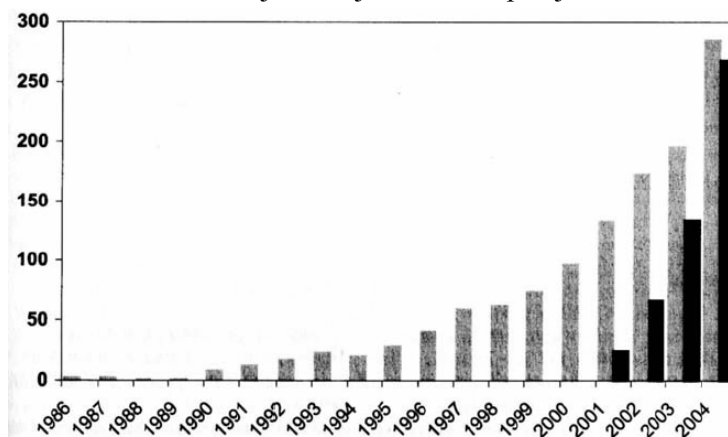
Istraživanja različitih anjonskih inicijatora za polimerizaciju laktida su u poslednjih nekoliko godina intenzivirana. Kriheldorf je sa saradnicima [217,218] objavio da je potreban inicijator sa velikom nukleofilnošću kako bi aktivirao laktid za polimerizaciju. Slabe baze, kao što su natrijum benzoat ili cink stearat ne mogu da vrše inicijaciju na niskim temperaturama, dok na temperaturam višim od 120 °C dovode do iniciranja reakcije polimerizacije laktida. Polimerizacija na povišenim temperaturama se odvija u masi ali sa značajnom racemizacijom i drugim sporednim reakcijama koje ometaju propagaciju[217]. Inicijator kao što je *n*-, *sek*-, ili *terc*-butil litijum i natrijum *terc*-butoksid brzo iniciraju polimerizaciju na niskim temperaturama, ali i otežavaju je sporednim reakcijama, kao što je deprotonizacija monomernog laktida[219,220]. Ova deprotonizacija prouzrokuje nekonzistentnu polimerizaciju, racemizaciju i kada se odvija na kraju lanca prouzrokuje i terminaciju, koja samim tim sprečava dobijanje polimera velikih molskih masa. Sipos je sa sar. [221] israživao polimerizaciju iniciranu kompleksima koji su davali polimer sa uskom raspodelom molskih masa ali su smanjivali brzinu i omogućavali polimerizaciju sa malom konverzijom.

2.4.2 Fiziko-hemijski procesi u mikrotalasnom polju

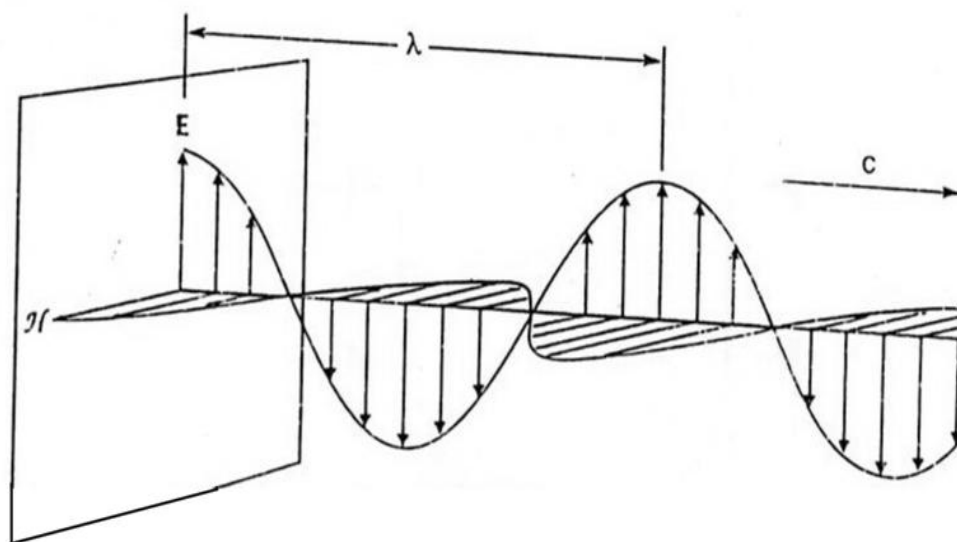
Mikrotalasno zagrevanje počinje da zauzima važno mesto u savremenim fizikohemijskim laboratorijama zbog niza prednosti u odnosu na konvencionalne izvore toplote [222]. Izuzetno velika ubrzanja hemijskih procesa vođenih u mikrotalasnom polju omogućava vođenje velikog broja sinteza u veoma kratkom roku što zatim omogućava i brzu optimizaciju procesa. U novije vreme mikrotalasna energija postaje sve popularniji način za zagrevanje i vođenje različitih procesa [223,224] zbog niza važnih prednosti.

Razvoj mikrotalasne tehnologije počeo je za vreme II svetskog rata kada je ispitivan magnetron kao izvor radarskog zračenja konstantne frekvencije. Percy Spencer je, radeći na radarskim postrojenjima, slučajno otkrio da su mikrotalasi istopili čokoladu u njegovom džepu i shvatio da bi se ista tehnologija mogla iskoristiti za kuvanje hrane. Relativno brzo, 1954. napravljena je prva mikrotalasna pećnica za kućnu upotrebu. Osnovna prednost mikrotalasnog zagrevanja je fokusirano predavanje energije direktno reakcionoj smeši što dovede do drastičnog ubrzanja procesa čije vreme trajanja može da se skрати i nekoliko stotina puta. Takođe su primećeni i efekti selektivnog ubrzanja procesa što je omogućilo veće reakcione prinose. Iako su prve primene mikrotalasnog zagrevanja bile u industrijske svrhe, od 1986. god. počelo se sa primenom mikrotalasa u laboratorijskim sintezama organskih jedinjenja. Ubrzo zatim se pojavljuju i prvi naučni radovi iz oblasti primene mikrotalasa u sintezi [225-227] i danas je veoma veliki broj publikacija iz ove oblasti prikazan u više knjiga [228]. Posle 2000. godine, broj naučnih radova, u kojima su korišćeni specijalnih reaktori, raste ali je velika cena ovakve opreme i dalje ograničavajući faktor

faktor, slika 53. Sivom bojom je predstavljen broj radova nastao istraživanjem u običnim mikrotalasnim pećnicama a crnom bojom broj radova sa specijanim reaktorima.



Slika 53. Broj objavljenih naučnih radova iz oblasti primene mikrotalasa u sintezama po godinama



E – električno polje

H – magnetno polje

λ – talasna dužina (12.2 cm za frekvenciju od 2450 MHz)

c – brzina svetlosti

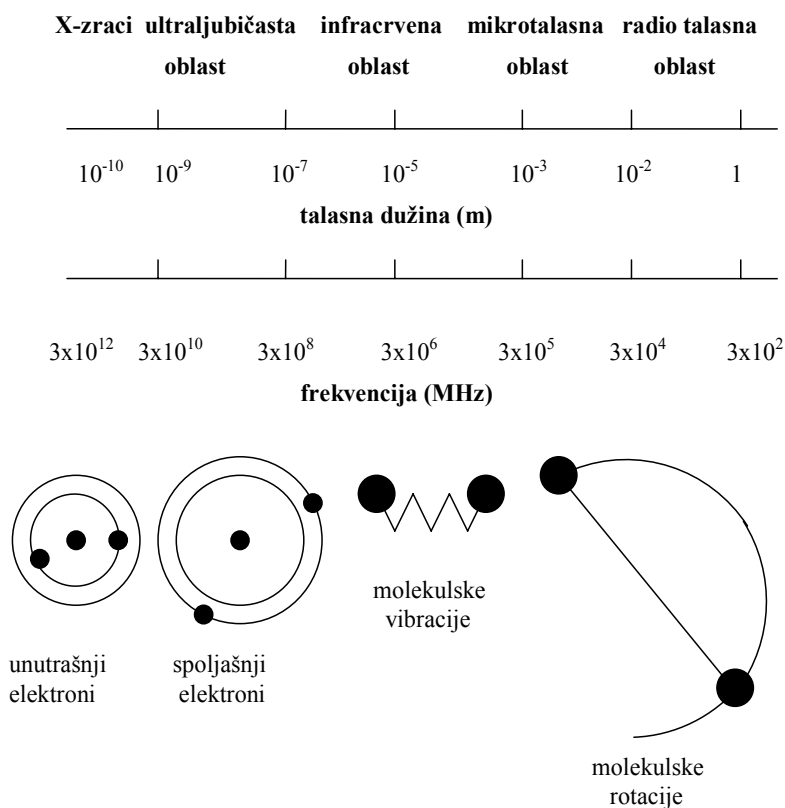
Slika 54. Šematski prikaz mikrotalasa

Kao što se na slici 54 može videti, mikrotalasi kao i svi elektromagnetni talasi sadrže električno i magnetno polje koja stoje jedno naspram drugog pod uglom od 90°. Međutim samo električno polje transformiše energiju talasa u energiju zagrevanja [229].

Iako je zračenje koje se koristi u mikrotasnim reaktorima i pećnicama opšte poznato pod nazivom mikrotalasno zračenje, samo ime može da dovede do nejasnoća jer ovo elektromagnetno zračenje pripada oblasti talasnih dužina, λ , od 0,01 do 1 m, (odnosno

frekvencije, ν , od 0,3 do 300 GHz). U elektromagnetnom spektru ono se nalazi između infracrvenog i radiotalasnog područja, slika 55.

Elektromagnetni spektar



Slika 55. Mikrotalasno zračenje u odnosu na ceo spektar elektromagnetskog zračenja

U ovoj oblasti, kao što se može sa slike 55 videti, elektromagnetna energija utiče jedino na molekulske rotacije, a ne i na molekulske strukture. Za tehničke primene se koristi oblast mikrotalasa od 1 cm do 1 m. Oblast od 1-25 cm se koristi za radarsku emisiju, a preostali deo u telekomunikacijama. Komercijalni reaktori rade sa posebno izabranom frekvencijom od $\nu = 2,45$ GHz odnosno talasnom dužinom $\lambda = 12,45$ cm, da ne bi došlo do interferencije sa telekomunikacionim uređajima i mobilnom telefonijom. Izbor ove frekvencije je određen i praktičnim razlozima zato što u ovoj oblasti povećanje temperature smanjuje L_f i ϵ_r . Ove dve veličine karakterišu mogućnost apsorpcije mikrotalasa od strane uzorka. Ono što je u početku bilo iznenađujuće je to da zračenje ovako velike talasne dužine odnosno male energije, $h\nu = 0,000016$ eV, može da dovede do efikasnog kidanja i preraspodele hemijskih veza u molekulima. Drugim rečima, nije bilo jasno kako mikrotalasi mogu da iniciraju hemijske reakcije imajući na umu karakteristične energije hemijskih veza (tabela 10). Kako se vidi iz tabele 10, energije kvanta mikrotalasnog zračenja nisu dovoljne ni za kidanje slabih vodoničnih veza. Ubrzo je postalo jasno da mikrotalasno zagrevanje ne treba posmatrati kao kvantni efekat već se može objasniti klasičnom fizikom.

Na osnovu apsorpcije mikrotalasa supstance se mogu podeliti u sledeće grupe:

- supstance koje apsorbiraju mikrotalase i mogu se brzo zagrijati u mikrotalasnom polju,
- supstance koje su propusne za mikrotalase, kao što je teflon, staklo, kvarc,
- supstance koje reflektuju mikrotalase i ne zagrevaju se, kao što su masivni metalni delovi.

Usavršavanjem magnetronskih izvora, mikrotalasnog zračenja, počela je šira laboratorijska primena (kao i šira primena u domaćinstvu). Mikrotalasno zračenje, zbog svojih specifičnosti, ima brojne prednosti u odnosu na konvencionalno zagrevanje:

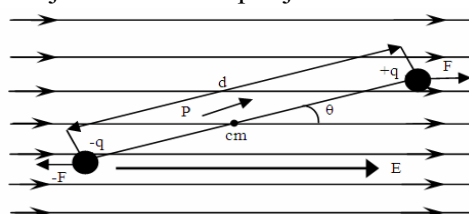
- homogeno zagrevanje reakcione smeše,
- izuzetno velika energija prenosa u jedinici vremena (efikasno zagrevanje),
- poboljšanje reakcionog prinosa,
- mogućnost velikog ubrzavanja procesa,
- sinteza bez korišćenja velikih količina rastvarača.

Tabela 10. Energije karakterističnog zračenja određene frekvencije i tipične energije veza u molekulima [222]

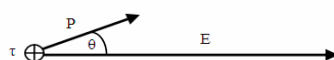
Tip radijacije	Frekvencija, MHz	Energija kvanta, eV	Tip veze	Energija veze, eV
Gama zruci	$3,0 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^6$	C-C	3,61
X-zruci	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$	C=C	6,35
Ultraljubičasto	$1,0 \times 10^9$	4,1	C-O	3,74
Vidljiva svetlost	$6,0 \times 10^8$	2,5	C=O	7,71
Infracrveno	$3,0 \times 10^6$	0,012	C-H	4,28
Mikrotalasno	2450	0,000016	O-H	4,80
Radio talasi	1	$4,0 \times 10^{-9}$	Vodonična	0,04-0,44

Prenos energije dipolarnim efektom:

Efekat dipolarne polarizacije vezan je za kretanje dipola u električnom polju (slika 56). Kao što je objašnjeno [230], mikrotalasi prenose energiju u svakom ciklusu elektromagnetskog zračenja odnosno $\approx 10^{-9}$ s dok je translaciona relaksacija molekula $\approx 10^{-5}$ s što znači da se enegija oslobađa brže nego što je molekuli dispiraju.



(a)



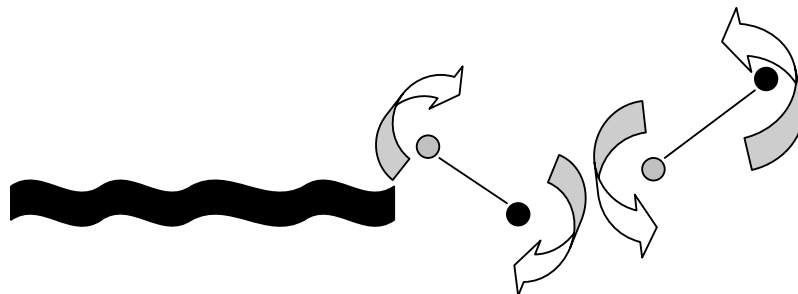
(b)

Slika 56. a) Dipol p u električnom polju E, b) ugaoni moment τ (normalan na ravan papira) koji dipol p dobija u polju jačine E

Usled dejstva električnog polja E na naelektrisanja dipola q nastaje Kulonova sila F koja dovodi do rotacije dipola p odnosno do stvaranja ugaonog momenta $\tau = p \times E$, tako se potencijalna energija dipola u električnom polju može predstaviti jednačinom [231]:

$$U = - pE \cos\theta \quad (28)$$

Kako se iz jednačine (28) vidi, dipol u jakom električnom polju može da ima veliku energiju. Ukoliko među polarnim molekulima postoje međumolekulske sile, energija dipola usled rotacije može biti dovoljna za kidanje ovih veza. Postojanje međumolekulskih veza je od suštinskog značaja za mikrotalasno zagrevanje dipolarnim efektom što se može ilustrovati na primeru vode. Voda je, kao izrazito polarna supstanca, sastavljena od molekula sa velikim dipolnim momentom. Ovi molekuli su međusobno povezani fleksibilnim vodoničnim vezama koje daju vodi veoma specifična svojstva [232,233]. U prisustvu mikrotalasnog zračenja velike gustine, jačina električnog polja može biti dovoljno velika da rotirajući dipol raskine vodonične veze sa susednim molekulima. Uzimajući u obzir da dipol nastoji da prati spoljašnje polje koje osciluje sa frekvencijom od 2,45 GHz, dipol će pri ovim naizmeničnim rotacijama sigurno doći u blizinu drugog molekula koji takođe ima raskinutu vodoničnu vezu. U tom trenutku formiraće se nova vodonična veza uz oslobađanje „energije obrazovanja veze“ [231]. Mikrotalasno zračenje izaziva periodičnu rotaciju dipola i reobrazovanje vodoničnih veza usled čega dolazi do zagrevanja. Ovo je **mikroskopski pristup** disipacije energije trenjem molekula.



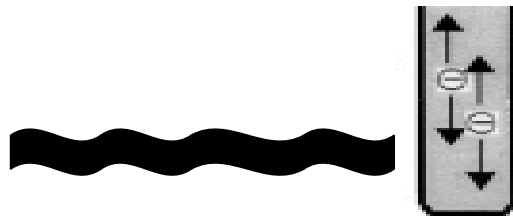
Slika 57. Dipolarni efekat prilikom mikrotalasnog zagrevanja

Energija koja se dobije trenjem molekula ireverzibilno se rasipa u masu uzorka. Iz prikazanog može se videti da će zagrevanje gasovite vodene pare biti vrlo malo jer su molekuli na velikim rastojanjima pa stoga među njima postoje samo zanemarljive međumolekulske sile. Takođe je slabo i zagrevanje leda ali iz razloga što su međumolekulske veze suviše jake, pa ne dozvoljavaju rotacije molekula.

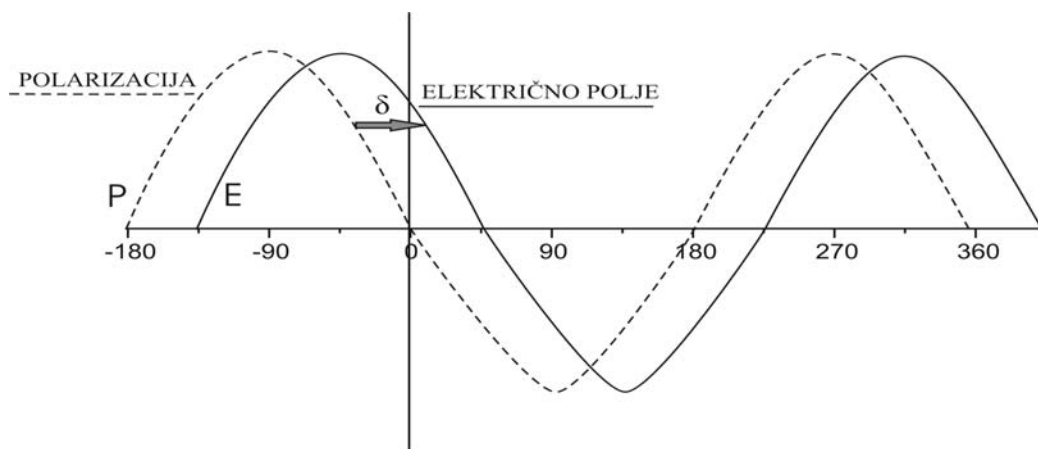
Prenos energije kondukcijom:

Drugi način transfera energije je jonskom provodljivošću, koja se javlja ako postoje slobodni joni ili jonske vrste u supstratu koji se zagreva. U mikrotalasnom polju se kreću i joni, pa se

zbog otpora sredine (izazvanog interakcijom sa molekulima rastvarača ili okružujućim česticama) oslobađa toplota (slika 58). Ovo je **makroskopski opis** kašnjenja polarizacije u uzorku u odnosu na elektromagnetno polje (slika 59).



Slika 58. Kondukcioni efekat



Slika 59. Kašnjenje polarizacije P, u odnosu na primenjeno električno polje E

$$E = E_{\max} \cos(\omega t) \quad \dots\dots(29)$$

$$P = P_{\max} \cos(\omega t - \delta) \quad \dots\dots(30)$$

#Efekat međufazne polarizacije:

Iz prethodnih objašnjenja vidi se da će supstance koje su sastavljene od dipolarnih molekula i one koje imaju pokretna naelektrisanja dovoljno apsorbovati mikrotalase da dođe do njihovog zagrevanja. Izuzetak su metali koji imaju izuzetno pokretna naelektrisanja – elektrone. U velikim komadima metala otpor za kretanje elektrona, izazvan električnim poljem, jako je mali tako da elektroni mogu pratiti promene električnog polja mikrotalasa bez kašnjenja u fazi. Izuzetak čine jako tanki i sitni metalni komadi kod kojih je odnos površine i zapremne znatan. Kod tankih predmeta će stoga postojati veliki električni otpor što će, uz neprestano kretanje elektrona pod uticajem spoljašnjeg polja, dovesti do velikog zagrevanja, topljenja i isparavanja metala. Iz ovih para može nastati i plazma koja je uzrok pojave varnica (ovo je razlog zašto se ne sme koristiti živin termometar za merenje temperature u mikrotalasnem polju jer bi tanak konac žive brzo ispario i doveo do pucanja tela termometra). Kao što je rečeno, otežano kretanje naelektrisanja u nekom materijalu kao i otežana rotacija dipola

(usled postojanja međumolekulskih sila) dovode do kašnjenja u uspostavljanju polarizacije u materijalu u odnosu na električno polje, E, mikrotalasa. Pošto je struja u uzorku određena promenom polarizacije u vremenu:

$$I = dP/dt = -\omega P_{\max} \sin(\omega t - \delta) \quad (31)$$

oslobođena toplota u uzorku u jedinici vremena određena je srednjom vrednošću snage, I·E, i data je izrazom:

$$Q = \frac{1}{T} \int_0^T I \cdot E dt = 0,5 \cdot \omega \cdot P_{\max} \cdot E_{\max} \cdot \sin \delta \quad (32)$$

Iz jednačine (32) se vidi da oslobođena toplota zavisi od fazne razlike, δ . Kada je frekvencija zračenja suviše velika, dipoli tečne vode uopšte ne stignu da se pomeraju, pa su polarizacija u uzorku i oslobođena toplota jednake nuli (nema zagrevanja). Takođe, za suviše niske frekvencije polja, molekuli imaju dosta vremena da slede promene polja pa je fazna razlika između polarizacije i polja nula, odnosno opet nema zagrevanja. Ovo ukazuje na postojanje optimalne frekvencije za apsorpciju mikrotalasa.

Veličina fazne razlike zavisi od samog uzorka i primenjene frekvencije zračenja i može se predvideti na osnovu merljivih veličina. Ovo se može pokazati ako se primenjeno polje i polarizacija u uzorku predstavljaju kompleksnim veličinama:

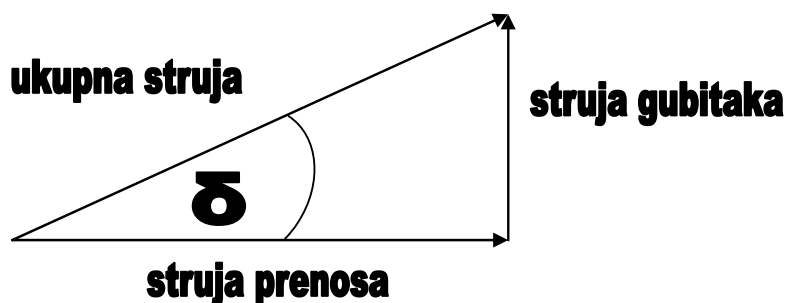
$$E = E_{\max} e^{-i\omega t} \quad (33)$$

$$P = \epsilon_r^* \epsilon_0 E \quad (34)$$

gde je i imaginarna jedinica ($i = \sqrt{-1}$), ϵ_0 dielektrična konstanta materijala, ϵ_r^* kompleksna relativna dielektrična konstanta koja je povezana sa „običnom“ dielektričnom konstantom, ϵ_r , relacijom:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r - iL_f \quad (35)$$

U jednačini (35) figuriše veličina L_f (odnosno ϵ'') koji se zove faktor gubitaka. Na osnovu uvedenih veličina u jednačinama (34) i (35), relacija koja povezuje faznu razliku sa ϵ_r i L_f dobija se iz realnog dela polarizacije (jednačina (34)) i poznata je pod imenom „tangens gubitaka“ (loss tangents).



$$\tan\delta = L_f / \varepsilon_r \quad (36)$$

Iz relacije (36) vidi se da fazna razlika (koja određuje veličinu mikrotalasnog zagrevanja, jednačina (33)) zavisi ne samo od polarnosti materijala (relativne dielektrične konstante) već i od faktora gubitaka. Za kvantifikaciju apsorpcije mikrotalasa u literaturi je uobičajeno da se koristi $\tan\delta$ (ili L_f , pošto je eksperimentalno nađeno da se ε_r menja značajnije tek na frekvencijama znatno višim od 2,45 GHz, na kojima rade komercijalni uređaji). Ono što na prvi pogled može da izgleda nelogično je da je za funkcionisanje mikrotalasnih reaktora izabrana frekvencija od 2,45 GHz, iako voda ima maksimum apsorpcije na približno 12 GHz. Razlog za ovakav dizajn reaktora je vrlo jednostavan. Na 12 GHz, zračenje bi se apsorbovalo izuzetno jako već u površinskim slojevima vode i ne bi prodiralo u dublje slojeve. Ovo je naročito važno za pripremu hrane čija bi se površina mogla ugljenisati dok bi unutrašnjost ostala neskuvana. Iz ovog razloga, izbor frekvencije od 2,45 GHz omogućuje veću prodornost mikrotalasa (oko 2,5 cm) i ravnomernije zagrevanje uzoraka po celoj zapremini.

#Mikrotalasni efekti:

Kao što je pomenuto u uvodnom delu rada, mikrotalasno zagrevanje dovodi u velikom broju slučajeva do enormnog ubrzanja hemijskih procesa. Objašnjenje ovakvih efekata nije lako naći zbog posebnog načina predavanja toplote reakcionom sistemu. Generalno se smatra da postoje tri vrste mikrotalasnih efekata [234,235]:

- a) termalni, b) specifični i c) netermalni.

Jasno je da kombinacija dva ili sva tri efekta može biti odgovorna za objašnjenje uočenog fenomena.

Termalni mikrotalasni efekti

U nekim slučajevima, ubrzanje procesa se može pripisati izuzetno brzom dostizanju visokih temperatura u reakcionom sudu u poređenju sa konvencionalnim zagrevanjem difuzijom toplote kroz zidove suda. Kao što je dobro poznato u fizičkoj hemiji [236-239], odnosno hemijskoj kinetici, da bi došlo do hemijske reakcije mora se sistemu predati energija veća od energije aktivacije za dati proces. Ukoliko mikrotalasno zagrevanje ne menja samu energiju aktivacije za neku reakciju onda se efekat ubrzanja može objasniti veoma brzim transferom energije u sistem. Često se procesi izvode u zatvorenim reaktorima gde se, zbog povećanog pritiska, mogu ostvariti mnogo više temperature, a samim tim i enormno ubrzanje procesa. Na osnovu dobro poznatog Arenijusovog izraza za konstantu brzine reakcije, $k = A \exp(-$

E_a/RT), može se predvideti brzina procesa na raznim temperaturama (A - predeksponencijalni faktor, E_a - energija aktivacije, R - gasna konstanta, T – apsolutna temperatura). Za tipične parametre hemijske reakcije prvog reda po komponenti B (brzina reakcije $k[B]$), $A = 4 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$, može se izračunati potrebno vreme za određeni stepen konverzije reaktanta B (tabela 11).

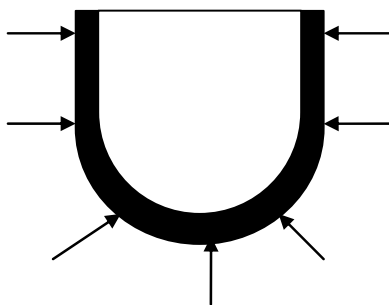
Tabela 11. Vreme 90%-ne konverzije reaktanta B na raznim temperaturama za reakciju prvog reda [222]

T/°C	k/s ⁻¹	Vreme za 90%-nu konverziju
27	$1,55 \times 10^{-7}$	68 dana
127	$3,49 \times 10^{-3}$	11,4 minuta
227	1,43	1,61 sekunda

Kao što se vidi iz tabele 11, zahvaljujući efikasnoj predaji toplote reakcionoj smeši u mikrotalasnom polju, moguće je postići visoke temperature u kratkom vremenu i enormno ubrzanje hemijskih procesa. U slučaju da rastvarač ima nižu tačku ključanja od potrebne temperature za brzo odvijanje procesa, procesi se mogu izvoditi u specijalnim zatvorenim sudovima gde se tačka ključanja, zbog visokih pritisaka, znatno povišava.

Specifični mikrotalasni efekti

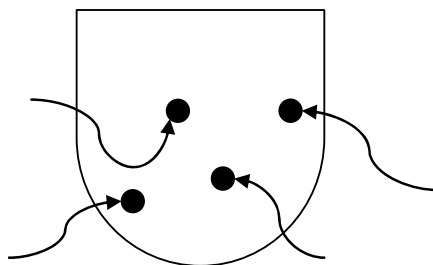
Efekti koji su u suštini termalne prirode, ali se ne mogu reprodukovati konvencionalnim zagrevanjem, dobili su ime specifični mikrotalasni efekti. Kod konvencionalnog zagrevanja (slika 60), toplota je dovođena unutar suda prolazeći prvo kroz zidove suda, tako da su se delovi uz sam zid brže i više zagrevali pa je moglo doći i do termorazgradnje uzorka. Ovo je spor i neefikasan proces transformacije energije u sistemu jer zavisi u mnogome od toplotne provodljivosti materijala od koga je izrađen sud kroz koji treba da prođu mikrotalasi. Ovo dovodi do toga da je temperatura uz zid suda veća nego temperatura unutar smeše i potrebno je dugo vreme da se uspostavi temperaturna homogenost, što je naročito bilo nepovoljno kod heterogenih reakcija. Konduktivno zagrevanje je otežavalo kontrolu hemijske reakcije.



Slika 60. Konvencionalno zagrevanje

Mikrotalasno zagrevanje, je s druge strane, u mnogome različit proces. Kao što je prikazano na slici 61, mikrotalasi direktno interaguju sa molekulima u reakcionoj smeši što rezultuje u brzom povećanju temperature. Zato proces ne zavisi od termalne provodljivosti suda, i dolazi

do trenutnog lokalizovanog superzagrevanja bilo koje supstance koja reaguje dipolnim rotacijama ili jonskom provodljivošću [240].

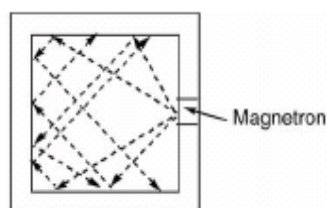


Slika 61. Mikrotalasno zagrevanje

#Netermalni efekti kod mikrotalasnog zagrevanja:

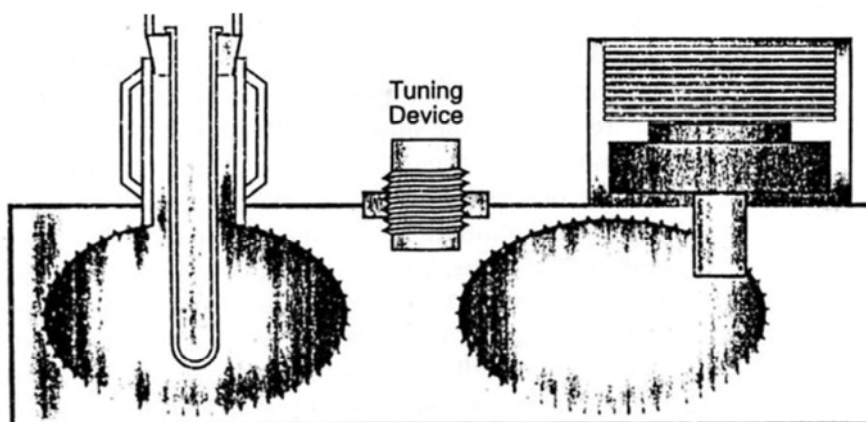
Još od prvih dana eksperimentisanja sa mikrotalasima, uočena odstupanja od klasično sprovedenih reakcija su pripisivana netermalnim efektima mikrotalasa – odnosno efektima koji se ne mogu objasniti povećanom temperaturom. Veliki broj ovih eksperimenata je kasnije ponovljen sa analitički preciznijom opremom pri čemu se prethodno uočene razlike, u odnosu na klasično grejanje, nisu mogle reprodukovati. Najveći problem u mikrotalasnim eksperimentima je merenje temperature koje se ne može jednostavno obaviti živinim termometrima (zbog intenzivnog isparavanja žive i pucanja staklenog kućišta) ni termoparovima (zbog interakcije sa mikrotalasnim poljem i pojave varničenja). Poseban problem je bilo i merenje temperature na površini mikrotalasno grejanih katalizatora. Zbog svih ovih teškoća kao i naknadne reinterpretacije starijih eksperimenata, postoji veliki broj protivnika postojanju netermalnih mikrotalasnih efekata. Danas je pouzdano merenje temperature u reaktorima omogućeno specijalnim optičkim sensorima, ali i dalje postoji niz eksperimenata koji se ne mogu lako objasniti. Tako je naučna javnost podeljena po ovom pitanju. Pristalice netermalnih efekata smatraju da procesi u mikrotalasanom polju mogu imati promenjene aktivacione parametre. Jedan od novijih eksperimenata iz ove oblasti u kojima su autori obezbedili pouzdano određivanje temperature vezan je za dekompoziciju bikarbonata [241] gde se uočila upadljivo manja energija aktivacije u mikrotalasnom polju. Autori smatraju da rotacija dipola može znatno da poveća verovatnoću za povoljnu orijentaciju molekula pri reaktivnim sudarima, smanjujući na taj način entropiju aktiviranja odnosno predeksponencijalni faktor. Jedan od značajnih primera koji se ne mogu objasniti termalnim efektima je i mutarotacija α -D-glukoze u β -D-glukozu [242], koja je u mikrotalasima pokazala ne samo veću energiju aktivacije već i promenjen ravnotežni sastav! Moguća objašnjenja netermalnih efekata pri organskim sintezama dao je Loupy sa saradnicima [243]. Oni smatraju da se polarno prelazno stanje u hemijskim reakcijama može stabilizovati u mikrotalasnom polju (usled poravnavanja sa poljem) što bi smanjivanjem slobodne energije aktiviranja omogućilo bržu reakciju. Iako su snage zračenja pri kojim se vide efekti u hemijskim procesima relativno velike u odnosu na elektromagnetsko zagađenje životne sredine, važno je dalje ispitivanje ovih fenomena zbog mogućih uticaja na fine regulacione procese u živim sistemima.

Raniji pokušaji dizajniranja laboratorije za mikrotalasnu sintezu organskih jedinjenja bazirali su se na modifikaciji mikrotalasnih uređaja koji su se koristili u domaćinstvima [244,245]. Kao takav, nastao je i multi-mode mikrotalasni uređaj koji je imao sve odlike uređaja iz domaćinstva uz prilagodjavanje, uglavnom softvera, za rad u laboratoriji [246]. Ovaj uređaj se karakterisao velikim prostorom za uzorak koji je dozvoljavao uporednu obradu više uzoraka (slika 62). U tom prostoru u multi-mode postojalo je više «džepova» u kojima energija nije bila na isti način dispergovana kao u ostaloj zapremini uređaja. Ti energetski «džepovi» su sadržali različite nivoe energije pa je bilo koji uzorak statistički mogao da primi energiju ili pak da se nađe u delu koji je sa malim nivoom energije. Da bi se obezbedila ravnomerna raspodela energije, često su ovi uređaji pravljani sa obrtnim postoljem koje je obezbeđivalo ravnomerniju raspodelu energije u uzorku koji se je rotirao.



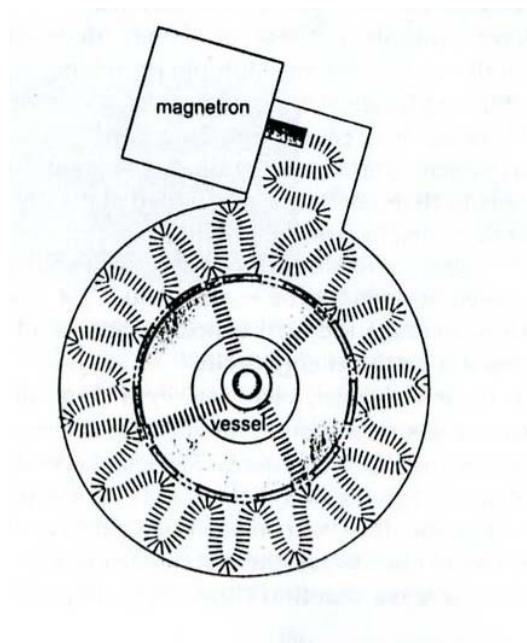
Slika 62. Mikrotalasni uređaj sa nehomogenim poljem

Ovakav uređaj bi mogao da se koristi kada bi se obrađivao uzorak veće zapremine, međutim, kod medicinskih i farmaceutskih primena, gde se rade sinteze sa malom količinom uzoraka, nehomogeno polje nije bilo od koristi jer uzorak bi primio određenu količinu mikrotalasa samo ako bi se našao u pogodnom delu zapremine. Zbog toga se je usavršio single-mode sistem koji je rešio problem nehomogenosti polja (slika 63). Međutim, ovde je potrebno usklađivanje instrumenta za svaku pojedinačnu primenu, posebno ako se radi o promeni veličine uzorka ili fizičkih karakteristika interakcije uzorka sa mikrotalasima (npr. u polarnosti molekula, provodnim osobinama molekula). Potreba za usklađivanjem može da izazove dodatne poteškoće ako se radi sa više različitih uzorka istovremeno. Na slici je prikazan jedan *single-mode* uređaj:



Slika 63. *Single-mode* mikrotalasni uređaj

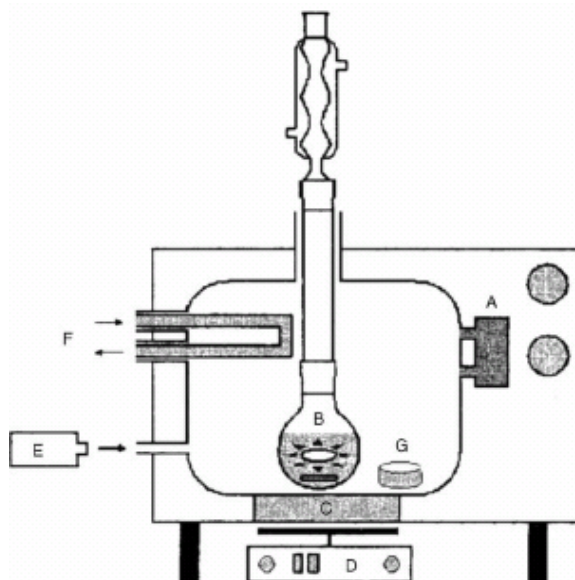
Za razliku od pravougaonih metalnih kutija koje služe za usmeravanje mikrotalasa (waveguide), kružne šupljine koje usmeravaju mikrotalase imaju više mogućnosti za samopodešavanje u zavisnosti od uzorka. Izgled jednog takvog uređaja dat je na slici 64:



Slika 64. Samopodešavajući single-mode mikrotalasni uređaj

Ovaj uređaj karakteriše veći broj ulaznih tačaka kroz koje ulazi energija mikrotalasa u deo gde se smešta uzorak, kompenzujući na taj način raznovrsnost u interakciji različitih uzoraka sa mikrotalasima. Ovakav dizajn pokazuje manju zavisnost od uređaja za podešavanje.

Na slici 65 je data jedna tipična aparatura za mikrotalasnu sintezu [247]:



Slika 65. Single-mode mikrotalasni uređaj za laboratorijsku sintezu:
a) magnetron; b) uzorak; c) aluminijska ploča; d) magnetna mešalica;
e) IC pirometar; f) cirkulacija vode; g) lažni teret

Mikrotalasno zračenje može ekstremno da poveća temperaturu reakcione smeše i zbog toga je uređajima za mikrotalasnu sintezu potreban deo koji će po potrebi hladiti uzorke. Naime postoje uređaji koji imaju termostate pa je njihovo uključivanje automatsko, ali se najčešće automatsko uključivanje kombinuje i sa manuelnim, radi veće sigurnosti. Kada se zadaju snaga i željena temperatura smeše, aparat sam vrši regulaciju temperature i hlađenje se vrši ekspanzijom gasa u odeljku za uzorak, kao i kombinacijom sa različitim vrstama ventilatora koji se uključuju manuelno. Neki sistemi imaju mogućnost merenja temperature u samom uzorku. Ovo može naročito biti važno kod sinteze termorazgradivih proizvoda, kakav je PLA.

2.5 Termoplastični poliestri na osnovu obnovljivih sirovina

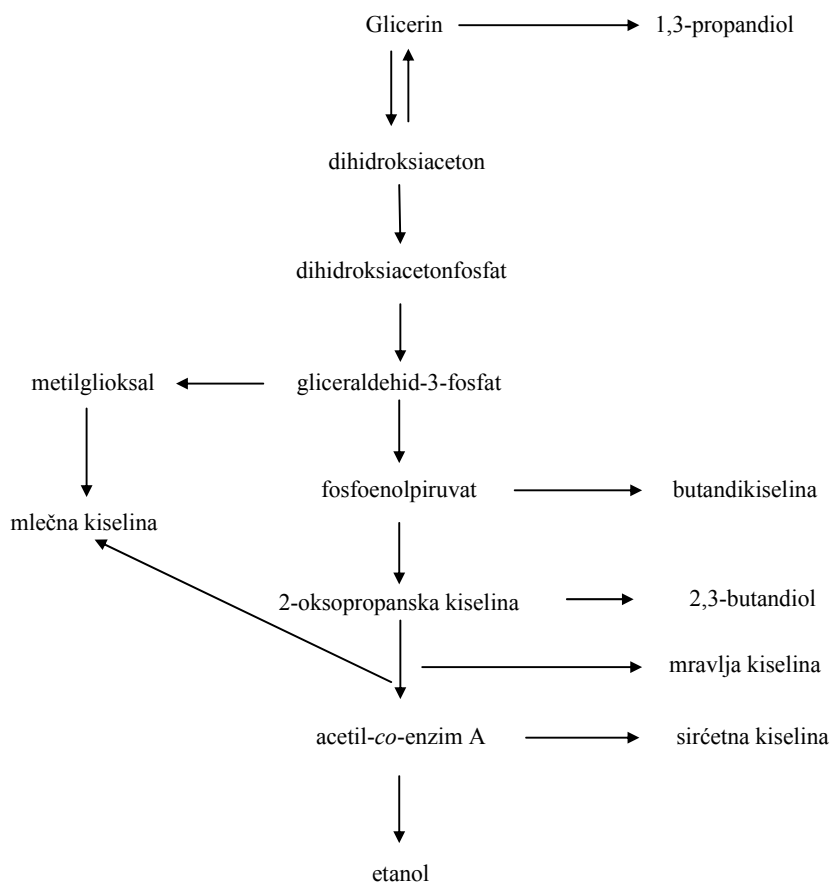
Industrijska biotehnologija se sve više razvija kao značajan alat za dobijanje mnogih supstanci koje su se do sada dobijale isključivo iz petrohemijskih izvora, poput etanola, organskih kiselina i amino kiselina. Sadašnji projekti razvoja uključuju polimere na bazi mlečne kiseline i 1,3-propandiola, čime indiciraju da će novi biotehnološki procesi zauzeti svoje mesto na tržištu koje je do sada bilo popunjeno isključivo petrohemijskim proizvodima. Novi proizvodi dobijeni na bazi biljnih sirovina otvaraju nove horizonte u razvoju i upotrebi novih materijala. Konverzija glicerola u 1,3-propandiol može se vršiti raznim vrstama bakterija kao što su *Clostridia* ili *Enterobacteriaceae* [248]. Glavni intermedijer u reakciji oksidacije je 2-oksopropanska kiselina (piruvat), koji u daljem toku reakcije daje CO₂, H₂, aceton, butirat, etanol, butanol i 2,3-propandiol. Dalje se dobijaju laktati i butan dikiseline. Jedan od preduslova za dobijanje „zelenih“ poliestar-etra je jeftinija proizvodnja 1,3-propandiola, koji, se u praksi može dobiti, jedino ako se koristi drugi supstrat, kao što je glukoza umesto glicerola [249]. Procene su da na industrijskom nivou mikrobiološko dobijanje 1,3-propandiola postaje isplativije od hemijske metode za proizvodnje veće od 10 000 tona. Butan dikiselina, derivat koji se dobija fermentacijom ugljenih hidrata, iz biljnih sirovina, ima posebno mesto u industriji hrane i farmaceutici, kao surfaktant i deterdžent, zeleni rastvarač i biorazgradiva plastika. Prinos butandikiseline od 110 g l⁻¹ se može postići konverzijom glukoze uz korišćenje novootkrivenog reda mikroorganizma *Actinobacillus succinogenese* [250,251]. Fermentacija butandikiseline je nov proces jer se CO₂, kao gas koji štetno deluje na efekat staklene bašte, ugrađuje u kiselinu za vreme fermentacije glukoze. Butandikiselina se može dobiti korišćenjem *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, iz glukoze.

Fermentacija 1,3-propan diola i butan dikiseline iz poljoprivrednih proizvoda

Biotehnološka industrija je razvila značajne tehnologije za dobijanje proizvoda kao što su alkohol, organske kiseline i amino kiseline za prehrambenu i farmaceutsku industriju. Novi biotehnološki procesi i proizvodi će se veoma brzo pojaviti na tržištu.

#1,3-Propandiol

1,3-propandiol se može dobiti mikrobnim postupkom iz glicerola koji se dobija iz prirodnih masti. Već je 1881. godine Freund objavio da je moguće dobiti 1,3-propandiol iz smeše glicerol-fermentat koja je najverovatnije sadržala *Clostridium pasteurianum* kao aktivni organizam, ali je mala pažnja bila posvećena ovom postupku sinteze kroz ceo vek. 1,3-propandiol se danas može anaerobno fermentisati pomoću *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Clostridia* i *Lactobacillus*. Sa hemijskog gledišta mikrobna fermentacija 1,3-propandiola je reakcija disproporcionisanja. Na slici 66 je prikazana uprošćena šema glavnog puta krajnjeg disproporcionisanja za *Klebsiella aerogenes*. Kada se *Clostridium* vrste koriste za fermentaciju glicerola do 1,3-propandiola fermentacija se razlikuje po tome što *Clostridia* daje butansku kiselinu kao sporedni produkt. *Citrobacter* daje 1,3-propandiol i acetat fermentacijom glicerola skoro bez sporednih produkata.



Slika 66. Postupak anaerobnog metabolizma glicerola u *K. aerogenes*

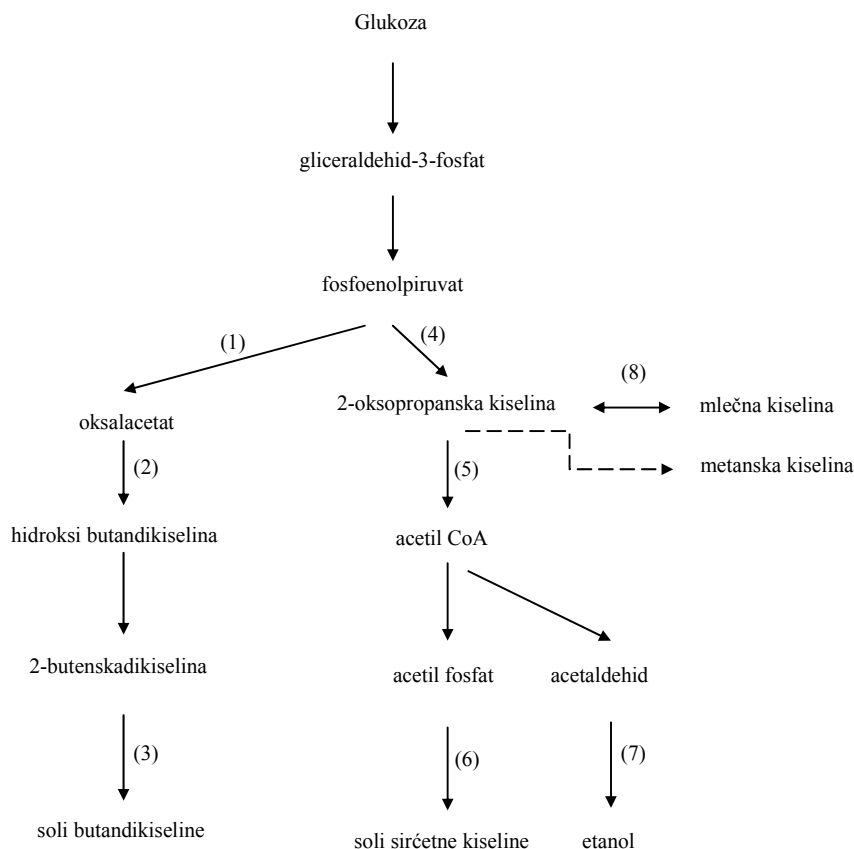
Proučavanje prinosa se može posmatrati u sveobuhatnom testu *Klebsiella pneumoniae* i *Citrobacter freundii* pri čemu se veći prinos ostvaruje sa *Citrobacter freundii* od 0,65 mol mol⁻¹ glicerola u poređenju sa 0,53 mol mol⁻¹ sa *Klebsiella pneumoniae*. Međutim fermentacija sa *Klebsiella pneumoniae* je brža. *Klebsiella pneumoniae* pokazuje iznenađujuće veću toleranciju na glicerol. U eksperimentalnim uslovima sa viškom glicerola izdvajanje vodonika je znatno smanjeno dok se u višku stvara NADH₂ u procesu dobijanja 1,3-propandiola. Ovo samo potvrđuje pretpostavku da se u *Klebsiella pneumonide* nalaze enzimi koji smanjuju ekvivalent NADH₂ prema H₂ i 1,3-propandilu. Ipak, *Klebsiella pneumoniae* i *Citrobacter freundii* se klasifikuju kao potencijalno patogene i posebne sigurnosne predostrožnosti treba preduzeti u procesu njihovog rasta. Posebno treba naglasiti prinos od 0,67 mol mol⁻¹ glicerola koji se dobija sa novo izolovanim *Clostridium butyricum* vrstom. Ova vrsta pokazuje veliku toleranciju na inhibitorski efekat 1,3-propandiola. Maksimalan zapreminski prinos koji se dobija je 5,5 grama po litru i času.

Sugeriše se da se umesto glicerola koristi drugi supstrat za dobijanje 1,3-propandiola postupkom fermentacije kako bi se povećala ekonomičnost samog postupka. Kao o potencijalnom rešenju razmišlja se o glukozi, i danas se veliki naponi ulažu u kombinaciji postupaka dobijanja 1,3-propandiola iz glukoze preko glicerola bakterijskim putem. Na taj način 1,3-propandiol može postati prvi masovni industrijski proizvod dobijen genetski modifikovanim mikroorganizmima. Ali drugi istraživači napomenu da je prednost u ceni

postupka sa glukozom u poređenju sa glicerolom delimično smanjena zbog gubitka glicerola u sintezi iz glukoze. Ova vrednost od najmanje 25% zavisi od ko-fermentacionih produkata koji učestvuju u ukupnom prinosu 1,3-propandiola iz glukoze.

#Butan dikiselina:

Butan dikiselina je uobičajeni metabolit dobijen iz biljaka, životinja i mikroorganizama. Mnoge, različite vrste bakterija stvaraju butan dikiselinu kao krajnji produkt fermentacije ali svega nekoliko vrsta mogu da stvaraju ovu kiselinu kao glavni produkt metabolizma sa visokim prinosom. *Anaerobiospirillum succiniciproducens* i *Actinobacillus succinogenes* su dve najvažnije bakterije koje daju butan dikiselinu, pri čemu je *Anaerobiospirillum succiniciproducens* izolovan kod pasa a *Actinobacillus succinogenes* kod preživara. Fiziologija bakterija koje daju butan dikiselinu je veoma različita. Sve bakterije koje daju butan dikiselinu u procesu fermentacije daju smešu kiselina kao krajnji produkt metabolizma. One daju različite količine butan dikiseline kao i drugih kiselina, uključujući etanol, mlečnu kiselinu, acetate i metansku kiselinu. Pretpostavljeni put fermentacije glukoze u *Anaerobiospirillum succiniciproducens* je prikazan na uprošćenoj šemi na slici 67 [252]. Četiri ključna enzima fosfoenolpiruvat, karboksikinaza, malat dehidrogenaza, fumaraza i fumarat reduktaza su korišćena.



Slika 67. Pretpostavljeni katabolički put fermentacije glukoze u *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, uprošćeno. Koraci: (1) fosfoenolpiruvat karboksikinaza, (2) malat

dehidrogenaza, (3) fumarat reduktaza, (4) piruvat kinaza, (5) piruvat feredoksin oksidoreduktaza, (6) acetat kinaza, (7) alkohol dehidrogenaza, (8) laktat dehidrogenaza

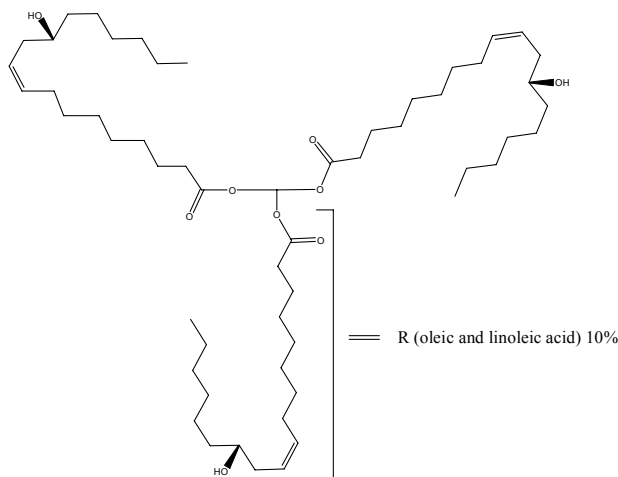
U procesu fermentacionog dobijanja butandikiseline troši se CO₂ što samo dodatno implicira da se radi o zelenoj tehnologiji. Prinos dikiseline od čak 0,99 g l⁻¹ glukoze može se ostvariti sa *Anaerobiospirillum succiniciproducens* [251]. Nekoliko faktora utiču na dobijanje butan dikiseline pomoću *Anaerobiospirillum succiniciproducens* od kojih su neki [253]:

- vrednost maksimalnog specifičnog rasta se povećava sa povećanjem koncentracije glukoze do 20 g l⁻¹. Ovaj podatak pokazuje da je tolerancija na glukozu vrste *Anaerobiospirillum succiniciproducens* veća nego kod ostalih anaerobnih bakterija.
- natrijumov jon učestvuje u obrazovanju transmembranskog pH gradijenta, ćelijske mobilnosti i intercelularne pH regulacije. Maksimalna količina butan dikiseline je dobijena u medijumu koji je sadržao 4g l⁻¹ NaCl. Magnezijumov jon ima važnu ulogu u održavanju ćelijskog metabolizma pošto je magnezijum kofaktor za fosforenolpiruvat karboksikinazu, ali u novijim istraživanjima praktično nepovećanje rasta se javlja kada se nivo magnezijumovih jona poveća od 0,2 g l⁻¹ do 0,8 g l⁻¹.
- anaerobne bakterije uglavnom zahtevaju više faktora rasta zato što same ne mogu da ih sintetišu. Nekoliko komercijalnih kompleksa azotnih izvora (ekstrakt kvasca, casamino kiselina, polipepton i triptona) su ispitivani zbog njihovog uticaja na rast ćelija i dobijanje butan dikiseline.
- ugljenihidrati se mogu koristiti kao glavni supstrati ugljenika u procesu dobijanja butan dikiseline. Maltoza, laktoza i fruktoza se mogu veoma uspešno koristiti sa *Anaerobiospirillum succiniciproducens*. Pošto *Anaerobiospirillum succiniciproducens* može da koristi laktozu kao izvor butan dikiseline se može dobiti kao proizvod iz otpadnog materijala.

Anaerobna fermentacija kao metoda za dobijanje butan dikiseline je dugo bila ekonomski neisplativa zbog neefikasnosti. Razvoj metoda prečišćavanja produkata pomoću vodene elektrolize i vodeno/vodene ekstrakcije smanjio je cenu mikrobnog postupka dobijanja butan dikiseline. Nove fermentacione tehnologije mogu da proizvedu butan dikiselinu sa svega 10% cene iste dikiseline dobijene iz petrohemijskih izvora.

U poslednjih nekoliko godina biljna ulja su privukla pažnju kao obnovljive sirovine za sintezu polimera jer mogu da zamene tradicionalne petrohemijske komponente kod dobijanja polimernih materijala. Prirodna ulja su estri tri-glicerida masnih kiselina. Trigliceride čine trimasne kiseline koje su povezane preko glicerolnog centra. Većina primenjivanih ulja sastoje se od masnih kiselina koje sadrže od 14 do 22 ugljenikova atoma u lancu, sa dvostrukim vezama između 1-3 ugljenikovih atoma. Biljna ulja postaju izuzetno značajna za dobijanje poliola koji su polazna sirovina u industriji poliuretanskih materijala. Polioli dobijeni iz prirodnih ulja kao što je ricinusovo ulje, razmatraju se sa povećanom pažnjom kao moguća alternativa za petrohemijske sirovine. Ricinusovo ulje je prirodno ulje koje se dobija ekstrahovanjem ili ceđenjem semena biljke čiji je botanički naziv *Ricinus communis* iz

porodice *Eurphorbiaceae* [253]. Ricinusove semenke su toksične za ljude i životinje jer sadrže ricin, ricinin i određene alergene koji su toksični. Sa hemijske strane, ricinusovo ulje je triglicerid (estar) masnih kiselina. Ricinusovo ulje je biljno ulje i ima slobodne sekundarne hidroksilne grupe (šema 4). Oko 90% masnih kiselina čini ricinolna kiselina (sa 18 ugljenikovih atoma, dvostrukom vezom između 9-10 ugljenikovog atoma i hidroksilnom grupom na 12. atomu ugljenika). Ova kombinacija hidroksilne grupe i nezasićenih veza javlja se samo kod ricinusovog ulja. Zbog prisustva hidroksilne grupe, ulje je pogodno za upotrebu u izocijanatnim reakcijama za proizvodnju poliuretanskih elastomera.



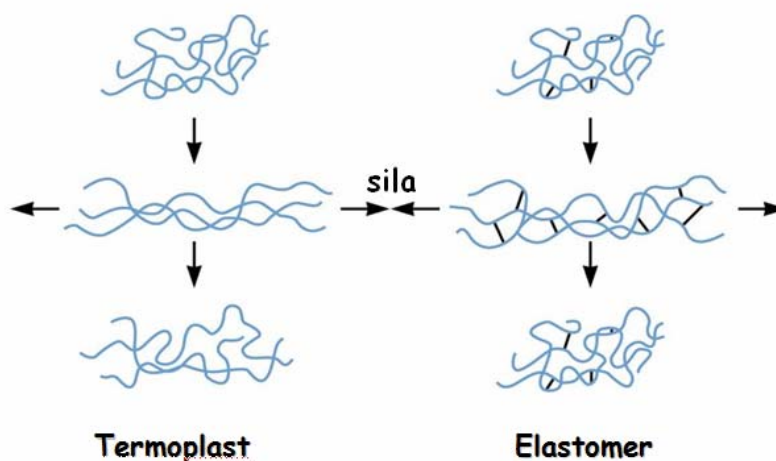
Šema 4. Struktura ricinusovog ulja

Hidrolizom ricinusovog ulja dobija se ricinolna kiselina (12-oksi-9-oktadecenska kiselina), koja predstavlja veoma interesantnu sirovinu za dobijanje polimernih materijala. Prisustvo visećih lanaca u strukturi poli(ricinolne kiseline) dodatno smanjuje temperaturu staklastog prelaska ovih materijala pa proučavanje polimera na osnovu ricinolne kiseline kao mekih segmenata u sintezi termoplastičnih poliestara postaje predmet sve većeg interesovanja naučne i stručne javnosti.

Poliestri su makromolekuli koji se karakterišu prisustvom karboksil-esterske grupe u osnovnom lancu. Tradicionalni metod dobijanja poliestra je visokotemperaturna polikondenzacija dikiseline sa diolom, ili samokondenzacija hidroksi kiselina (kao što je ricinolna kiselina), uz izdvajanje vode. Poliistri su jedni od prootkrivenih i sigurno najproučavanijih polimernih materijala. Alifatski poliistri su poznati duže vreme i njihovo izučavanje je krenulo od pionirskog rada Karotera još davne 1930-te [254]. Proučavanje kinetike polimerizacije, uzimajući u obzir analoge malih molskih masa je počelo od Florija [24]. Poliistri predstavljaju klasu razgradivih materijala, čiji proizvodi razgradnje, početni diol i kiselina, ili hidroksikiselina mogu da se u metaboličkom ciklusu dalje razgraditi bioorganizmima. Iz tog razloga oni se mogu definisati kao potencijalni ekološki proizvodi [255]. Kroz variranje molekulske arhitekture i modulacije kopolimerizacije, linearni poliistri se mogu dobiti sa najrazličitijim osobinama i primenama. Poliistri sa krajnjim OH grupama sa molskim masama većim od 5000 g mol^{-1} se mogu koristiti za dobijanje poliuretana [256]. Povećanje dužine alkilnih lanaca smanjuje koncentraciju estarskih grupa, rezultujući u

smanjenju polarnosti, povećavajući hidrolitičku stabilnost i fleksibilnosti. Butirati i adipati se mogu koristiti kao ne-migrirajući plastifikatori za PVC [257], dok se poli(laktid) [258,259], poli(glikolna kiselina) i njihovi kopolimeri [260-262] formiraju osnovu za bioresorbilne hiruške konce kao i nosači lekova, proteze i šrafovi i obloge za frakture kostiju [263].

Termoplastični poliestarski elastomeri su materijali koji se odlikuju fizičkim svojstvima karakterističnim za elastomere (npr. veliko izduženje, povratne deformacije itd.) ali, se razlikuju od konvencionalnih elastomera (npr. gume). Konvencionalni elastomeri moraju biti kovalnetno povezani u trodimenzionalnu strukturu mreže (peroksidacijom ili vulkanizovanjem) kako bi posedovali željena svojstva (Morton 1987). Stoga se ti elastomeri ponašaju kao „termoseti“ i ne mogu se procesirati nakon umrežavanja. Kod termoplastičnih elastomera trodimenzionalna mreža se formira fizičkim interakcijama što sprečava intermolekulsko viskoelastično tečenje. Na dovoljno visokim temperaturama, pomenute fizičke interakcije se raskidaju, što omogućava polimerima da omekšaju i da teku, slika 68.

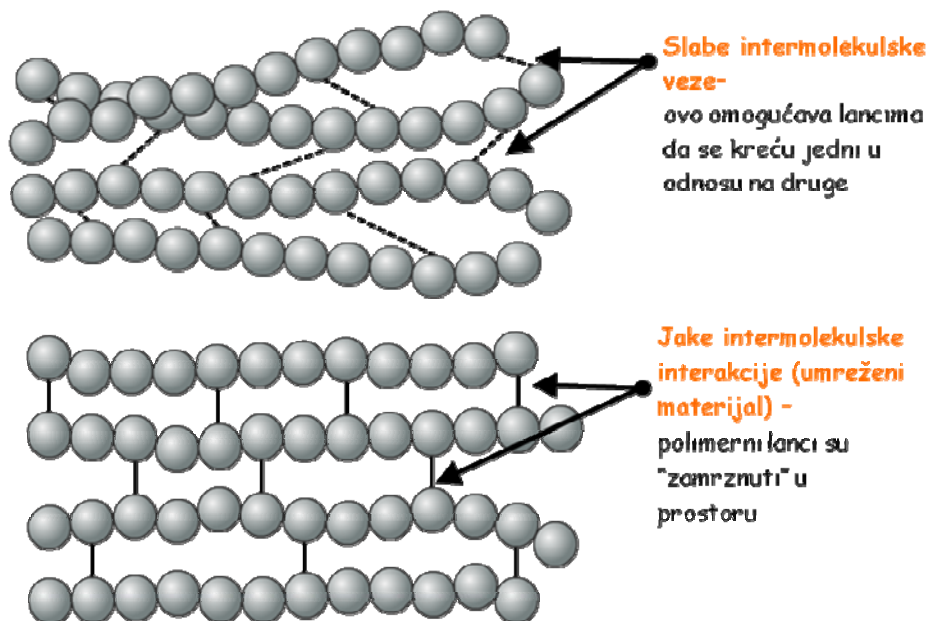


Slika 68. Ponašanje termoplasta i hemijski umreženih elastomera pri dejstvu napona

Jedna od glavnih pogodnosti termoplastičnih elastomera je ta što oni mogu da se prerađuju konvencionalnim procesima kao što su injekciono livenje, ekstruzija i modelovanje duvanjem. Zahvaljujući ovom svojstvu, termoplastični elastomeri, se mogu nakon upotrebe reciklirati. Strukturno, termoplastični elastomeri su višefazni kopolimeri dobijeni od dva ili više kovalentno vezana segmentirana lanca ili bloka koju su termodinamički nemešljivi. Fizičko, reverzibilno, umreženje rezultat je faznog razdvajanja nekompatibilnih segmenata. Jedna od komponenti, blokova, termoplastičnog elastomera je polimer sa temperaturom staklastog prelaska i/ili temperaturom topljenja koja je dovoljno viša od temperature eksploatacije materijala, i taj segment se naziva „tvrđi“ segment. Drugi segment se pak odlikuje temperaturom staklastog prelaska koja je znatno niža od temperature na kojoj će se materijal koristiti, i ovaj segment se označava kao „meki“ segment. Obično se termoplastični elastomeri označavaju sa A-B-A, pri čemu je A tvrđi segment a B meki, elastični segment. Najkorišćeniji tipovi termoplastičnih elastomera sa segmentalnom blok strukturom se baziraju na poliestarskim tvrdim segmentima. Poliestarski blokovi u ovim polimerima

uglavnom imaju uređenu strukturu koja može da se fazno odvoji u kristalne domene koji maksimiziraju intermolekulske interakcije između tvrdih segmenata i amorfnih, elastomenih segmenata, ponašajući se na taj način kao fizičko umreženje. Ovi materijali zadržavaju svoj oblik i fizička svojstva do temperatura bliskim temperaturama topljenja kristalne faze i na povišenim temperaturama teku i mogu se prerađivati. Iako je veliki broj struktura termoplastičnih poliestara moguć, komercijalno dostupni termoplastični poliestri se uglavnom baziraju na ftalnim estarskim tvrdim segmentima i polietarskim diolnim mekim segmentima (Hytrel iz DuPona; Amitel firme Azko; EcdeP Eastman'a; Elitel Elana; Gaflex i Riteflex firme Hoechst Celanese i mnogi drugi). Ostali telehelični polimeri se takođe razmatraju kao meki domeni u kombinaciji sa estarskim tvrdim segmentima.

Termoplasti su materijali koji su na sobnoj temperaturi u čvrstom stanju, a na povišenim temperaturama se tope, lako se oblikuju i postaju preradljivi, a nakon hlađenja ponovo se vraćaju u čvrsto stanje i zadržavaju svoja prvobitna svojstva. Najčešće su to polimeri sa linearnim ili razgranatim lancima koji su međusobno vezani međumolekulskim vezama. Polimerni lanci kod elastomera su nasumično raspoređeni i međusobno povezani hemijskim vezama na dužim rastojanjima. Elastomeri poseduju visoku elastičnost (ponašaju se kao gume), jer im tačke (čvorovi) umreženja ne dozvoljavaju da se kreću jedan u odnosu na drugog, već ih vraćaju u prvobitni položaj (slika 69).



Slika 69. Prikaz konformacionih ograničenja pokretljivošću lanaca kod hemijski i fizički umreženih materijala

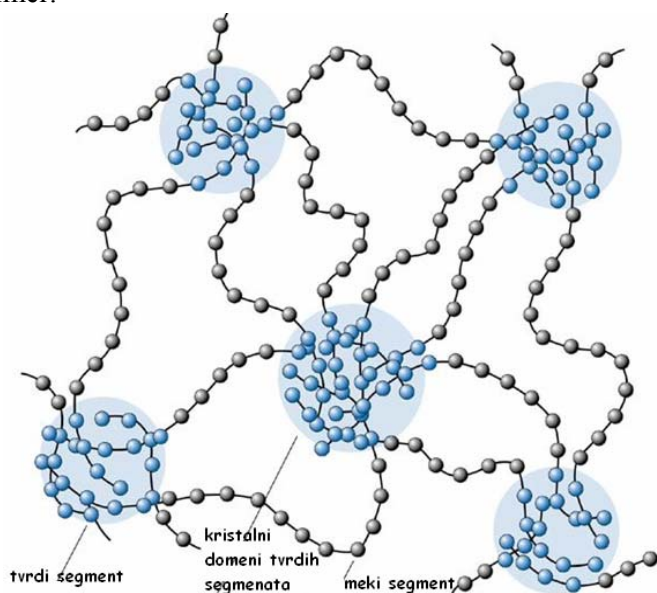
Poslednjih nekoliko decenija termoplastični elastomeri (TPE) nalaze sve veću primenu u gumarskoj industriji jer poseduju svojstva karakteristična za elastomere, a prerađuju se kao termoplastični materijali, čime je izbegnut skup proces vulkanizacije. Termoplastična svojstva ovih materijala omogućavaju njihovo oblikovanje uobičajnim postupcima prerade kristalinih i staklastih termoplasta kao što su ekstruzija, injekciono i rotaciono brizganje pri čemu mogu da se zavaruju. Prilikom prerade termoplastičnih elastomera polazi se od granula

polimera, bez potreba za vulkanizacijom u kalupu. Takođe, treba naglasiti da se korišćeni i odbačeni termoplastični elastomeri mogu ponovo koristiti i direktno reciklirati, što sve utiče na ekonomičnost i cenu proizvoda, šema 5.



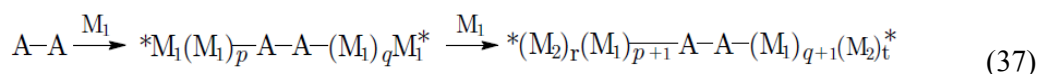
Šema 5. Zavoreni ciklus korišćenja termoplastičnih elastomera

Dvojako ponašanje termoplastičnih elastomera, termoplastično i elastično, susreće se kod blok i segmentiranih kopolimera, a posledica su nemešljivost ili nekompatibilnosti hemijski različitih polimera ili segmenata polimera. Nemešljivost polimera vodi faznoj segregaciji i stvaranju dvofazne mikrostrukture, odnosno materijal se ponaša kao samo-ojačan. Kopolimeri su izgrađeni od dva tipa blokova ili linearnih segmenata: jedan je meki segment ili blok sa relativnom niskom temperaturom prelaska u staklasto stanje i obično gradi matricu, dok drugi tvrdi blokovi ili segmenti grade agregate ili kristališu čineći fizičko umreženje. Zahvaljujući dvofaznoj mikrostrukтури (slika 70) ovi materijali poseduju izuzetna mehanička svojstva karakteristična za elastomere, kao što su velika zatezna čvrstoća, povratna elastičnost i modul izražavanja u gumolikom stanju. Na povišenim temperaturama slabe fizičke veze se raskidaju dozvoljavajući polimeru da omekša i teče i da se ponaša kao linearni termoplastični polimer.



Slika 70. Šematski prikaz morfologije termoplastičnog elastomera

Sinteza blok kopolimera odigrava se u dva veoma značajna pravca: (i) dvofunkcionalni oligomer započinje obrazovanje dva ili više različitih blokova, jednačina 37, i (ii) dva ili više različitih dvofunkcionalnih oligomera reaguju međusobno ili sa agensom za spajanje, ponekad, drugi blok kopolimer može biti dobijen u prisustvu prvog blok kopolimera, jednačina 38. Što znači da se blok kopolimeri mogu dobiti ili polikondenzacijom dvofunkcionalnih oligomera, koji su najčešće meki blokovi, uz prekursore koji su tvrdi blokovi, ili polikondenzacijom ili sjedinjavanjem dva, ili više, dvofunkcionalnih oligomera.



A-A je inicijator.

Postupak, odnosno put, (37) se uglavnom može sresti u lančanoj polimerizaciji (anjonska, katjonska, i kontrolisana radikalna polimerizacija); druga se uglavnom odnosi na polikondenzaciju i poliadiciju. Ne postoji jasna razlika između ove dve tehnike, npr., dvofunkcionalni oligoetri koji se primenjuju kod dobijanja poli(etar-*b*-estara) ili poli(etar-*b*-amida) može se dobiti polimerizacijom otvaranjem prstena a zatim polikondenzacijom sa drugim oligomerima (jednačina 38).



Anjonska i katjonska polimerizacija su veoma često povezane. Katjonska polimerizacija ukazuje na činjenicu da se ona odvija preko trostepenog procesa: (i) kontrolisana inicijacija, (ii) reverzibilna terminacija (kvazipravi sistemi), i (iii) kontrolisani transfer. Broj članaka koji se odnose na proizvodnju termoplastičnih elastomera pomoću katjonske polimerizacije je u kontinualnom porastu. Mnogi od njih se tiču stirenskih termoplastičnih elastomera, ali su sintetisane i mnogo sofisticiranije strukture.

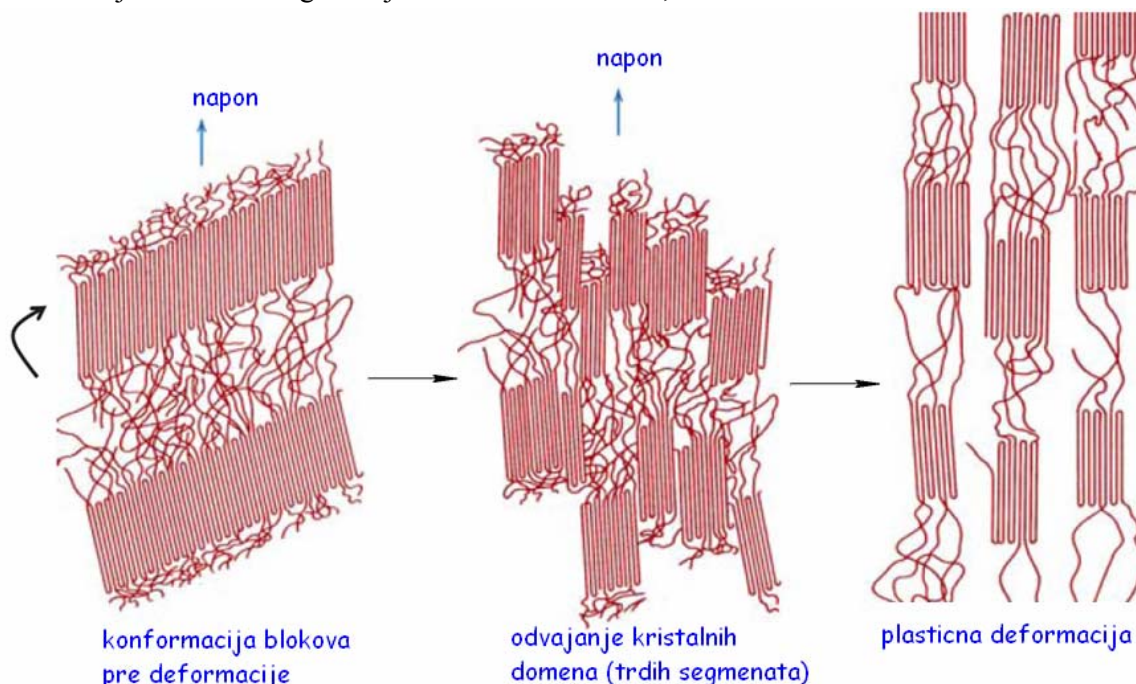
Neki od primera termoplastičnih elastomera su:

- triblok-kopolimeri, na osnovu stirena i butadiena, etilena odnosno izoprena, (SBS, SEBS i SIS),
- segmentirani kopolimeri, estar-etar (COPE), uretan-etar (TPU) ili poliamidnog tipa (PEBA),
- fizičke smeše polipropilena i EPDM (terpolimer etilena, propilena i diena), odnosno nevulkanizovani termoplastični poliolefini (TPO), kao i fizičke smeše gume i olefina dinamički vulkanizovane ili umrežavane u stanju rastopa (TPV), pri čemu nastaje fina disperzija umreženih elastomernih čestica u kristalnoj matrici poliolefina.

#Poređenje termoplastičnih i hemijski umreženih elastomera:

Elastična svojstva su karakteristika hemijski umreženih elastomera i potiču od istežanja segmenata dugih fleksibilnih sklopčanih polimernih lanaca. Pri dejstvu napona, delovi lanaca odnosno segmenti između mesta premošćenja, nalaze se u napregnutijem stanju od polaznog i poseduju manju entropiju u odnosu na početno stanje. Kod termoplastičnih elastomera, bilo da su u pitanju triblok ili multiblok kopolimeri, meki, fleksibilni segmenti su sklopčani dok

tvrdi segmenti formiraju agregate. Pod dejstvom napona meki fleksibilni segmenti se rasklupčavaju, dok napon ne dostigne vrednost tako da se javlja stalna ili plastična deformacija usled hladnog tečenja u čvrstim domenima, slika 71.



Slika 71. Ponašanje segmenata u termoplastičnom poliestru pod dejstvom napona

Takođe, na povišenim temperaturama tvrdi domeni ili se tope ili omekšavaju i podležu trajnim deformacijama odnosno tečenju.

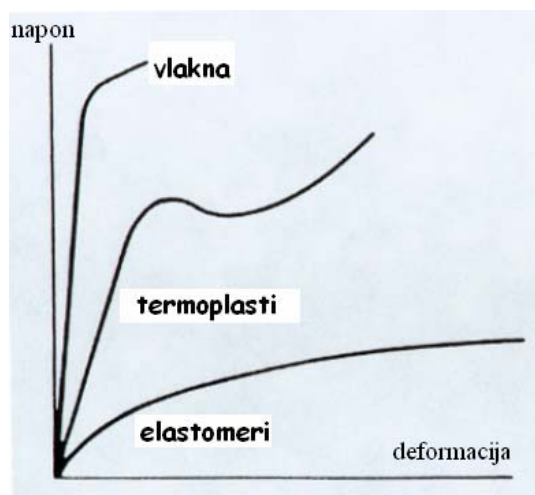
Prednosti termoplastičnih u poređenju sa hemijski umreženim elastomerima:

- nepotrebno umešavanje ili dodatak punila;
- reproduktivnost u svojstvima je velika jer nema dodataka,
- jednostavna prerada, sastoji se od samo nekoliko koraka,
- nema vulkanizacije (delovi se izgrađuju direktno od granula),
- vreme prerade je znatno kraće u poređenju sa procesom vulkanizacije,
- nakon upotrebe TPE može se ponovo samleti i preraditi, bez značajnog gubitaka u svojstvima,
- za preradu mogu da se koriste postupci koji nisu uobičajeni za vulkanizate kao što su duvanje ili termoobrazovanje,
- kontrola kvaliteta je značajno poboljšana.

Pored ovih prednosti potrebno je pomenuti i određene nedostatke termoplastičnih elastomera:

- oprema za preradu termoplastičnih elastomera je u potpunosti različita u odnosu na termoočvršćavajuće gume i zahteva nove investicije,
- neki termoplastični elastomeri (TPU, COPE, PEBA) su higroskopni i zahtevaju sušenje pre prerade,
- TPE se tope ili omekšavaju u uskim i specifičnim temperaturnim opsezima.

Svojstva termoplastičnih elastomera zavise od vrste mekih i tvrdih segmenata, njihovog masenog odnosa, dužine pojedinačnih segmenata, konfiguracije polimernog lanca (linearan, razgranat ili zvezdast) kao i molske mase polimera. Ukoliko je odnos mekih prema tvrdim segmentima veći, elastomerni karakter je više izražen i tvrdoća termoplastičnog elastomera je manja. Sa povećanjem elastičnog karaktera polimera smanjuje se zaostala deformacije pri kompresiji, smanjuje se histerezis, a takođe i puzanje. Razlike u ponašanju pojedinih vrsta polimernih materijala pri dejstvu napona prikazana je na slici 72.



Slika 72. Oblici krive napon – deformacija (σ - ϵ) za različita fizička stanja polimera

Termoplastični elastomeri (TPE), sa svojim kako mehaničkim tako i ostalim poboljšanim svojstvima, su postali nezamenljivi u svakodnevnom životu ljudi. Njihova mehanička čvrstoća, otpornost na habanje, dekorativnost i funkcionalnost čine ih dobrom zamenom za metale a sa 200 miliona tona proizvedenih TPE-a do danas, normalno je zaključiti da njihova primena na globalnom planu ne jenjava. Razvoj TPE-a u poslednjih par godina potekao je uglavnom zbog zamene termopodesivih guma kao i zbog razvoja 'mekog' oblikovanja u širokom opsegu primena u automatici, potrošačkoj robi, i ostalim primenama. Nastavkom sa inovacijama – kao što su višestruko oblikovanje i novi materijali koji obezbeđuju svojstvo zaštite – obezbeđuje se rast i u postojećim i u novim primenama. Usklađivanje boje površine, same strukture i otpornosti ka ogrebotinama i udarcima predstavljaju ključ, zajedno sa otpornošću na nisku temperaturu i otpornosti ka vremenskim uslovima u trajanju od 5 do 10 godina.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Materijali

Za sintezu polimernih mreža i hibridnih materijala korišćen je veći broj reagenasa (monomera, katalizatora i rastvarača). Za sintezu hibridnih hidrogelova korišćeni su β -ciklodekstrin (β -CD), $M=1135 \text{ g mol}^{-1}$, proizvođač *AppliChem Biochemica*, čistoće 98%; poli(etilen glikol), (PEG), $M=4000 \text{ g mol}^{-1}$, *Sigma-Aldrich Wisconsin*, kao i anhidrid sirćetne kiseline, $M=79,10 \text{ g mol}^{-1}$, *Alkaloid Skopje*; jod, I_2 , proizvođača *Rei del-de Haëu AG, Germani*; izoforon diizocijanat, $M=222 \text{ g mol}^{-1}$, *Alkaloid Skopje*; katalizator di-n-dibutilkalaj(IV)dilaurata (DBTDL), *Alkaloid Skopje*. Za prečišćavanje dobijenih produkata korišćen je veći broj jedinjenja i rastvarača: dihlorometan, $M=84,93 \text{ g mol}^{-1}$, *Alkaloid Skopje*; natrijum karbonat, $M=106 \text{ g mol}^{-1}$, *Merck-Alkaloid*; natrijum sulfat (bezvodni), $M=142,1 \text{ g mol}^{-1}$, “*Zorka Farmacija*” *Šabac*; natrijum tiosulfat, $M=158,11 \text{ g mol}^{-1}$, “*Zdravlje*”; aceton, $M=58 \text{ g mol}^{-1}$, *Sigma-Aldrich Wisconsin*.

Hibridne epoksi smole su sintetisane umrežavanjem komercijalne epoksidne smole na osnovu bisfenola A i epihlorhidrina (diglicidiletra bisfenola A, DGEBA) EPICOTE 828, viskoznosti, η , na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $12\text{-}14 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, ekvivalentne molske mase po epoksidnoj grupi $E_E=190 \text{ g mol}^{-1}$, *Shell Chemicals* uz korišćenje umreživača, poli(oksipropilen)diamin: α -(2-aminopropil)- ω -(2-aminopropoksi)-polioksipropilen, Jeffamine D230, ekvivalentne molske mase po N-H vezi $E_{NH}=57,5 \text{ g mol}^{-1}$, *Huntsman Corporation*. Za dobijanje hibridnih materijala korišćene su nanočestice titanijum(IV)oksida, veličine 30 nm, proizvođač *Bayer MaterialScience AG*, a njihova modifikacija je izvedena uz natrijum hidrid, NaH, *Alkaloid Skopje*; dietil fosfin, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)H}$, $M=138,10 \text{ g mol}^{-1}$, gustine $1,072 \text{ g cm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, čistoće $>99\%$, proizvođača *Sigma-Aldrich Wisconsin*, 3-brom propen, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, $M=119 \text{ g mol}^{-1}$, *Alkaloid Skopje* i 3-hlorobenzen karboperoksidna kiselina, *Alkaloid Skopje*.

Biorazgradivi poliestri su najpre sintetisani na osnovu L-laktid ((3S)-cis-3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion) i D,L-laktida (3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion), proizvođača *Sigma-Aldrich Wisconsin*, čistoće 98%, uz korišćenje katalizatora kalaj(II)-2-etilheksanoata (kalaj-oktoat), čistoće 99,9%, gustine $1,251 \text{ g cm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i trifluorometansulfonske kiseline, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ („triflic“ kiselina) gustine $1,696 \text{ g cm}^{-3}$ na 25°C (čistoće 99%) proizvođač *Sigma-Aldrich*. Kao materijal za oblaganje mikrosfera poli(D,L-laktida) sintetisani su kopolimeri metilmetakrilata čistoće 98,5%, MMA (*Aldrich, Milwaukee, WI, USA*) i metakrilne kiseline čistoće 98%, MAA (*Fluka, AG Buchs SG, Switzerland*) uz korišćenje azobisisobutironitrila tj. [2,2'-azobis(2-metilpropionitril)] (čistoće 99%) AZDN (*Sigma, St. Louis, MO, USA*) kao katalizatora. Aceton (*Zorka Pharma, Šabac, Srbija*) je korišćen kao rastvarač u kome se izvodila polimerizacija pa je stoga njegova čistoća bila $>99\%$. Kalijum bromid spektroskopske čistoće, KBr (*Merck, Darmstadt, Germany*) je korišćen za pripremu uzoraka za FT-IC snimanja. Za pravljenje puferskih rastvora je korišćen kalijum-dihidrogen-fosfat, KH_2PO_4 (*Zorka Pharma, Šabac, Srbija*), dinatrijum-hidrogen-fosfat, Na_2HPO_4 (*Zorka Pharma, Šabac, Srbija*), borna kiselina H_3BO_3 , (*Aldrich, Milwaukee, WI, USA*). Dok su za metode titracije korišćeni 36% hlorovodonična kiselina HCl, (*Centrohem, Beograd, Srbija*), 98% natrijum hidroksid NaOH, (*Centrohem, Beograd, Srbija*) i metanol 99,9% HPLC čistoće (*Chromasolv, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Nemačka*). Zatim je sintetisana serija blokova

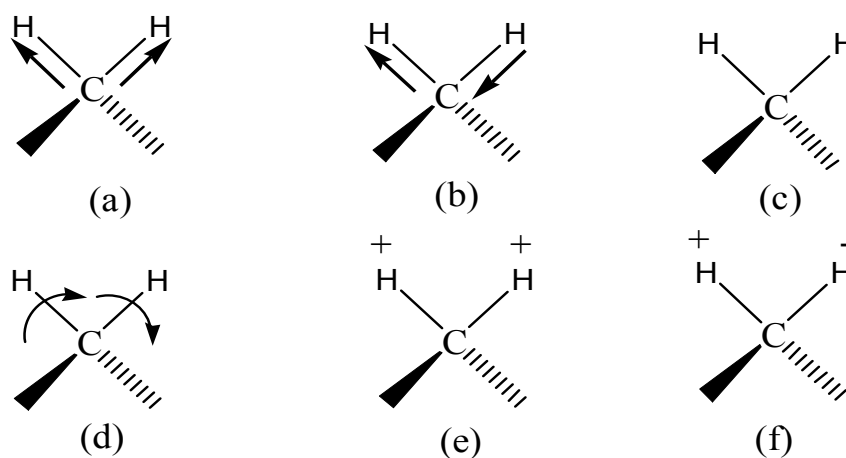
poliestara na osnovu izosorbida, *Sigma-Aldrich Wisconsin*, adipinske kiseline, *Sigma-Aldrich Wisconsin*, butan-dikiseline, *Sigma-Aldrich Wisconsin*, dimetilestra tereftalne kiseline, *TCI Tokyo Kasei*, ricinolne kiseline, *TCI Tokyo Kasei* i 1,3-propandiol, *TCI Tokyo Kasei*. Za ove sinteze korišćeni su kao katalizatori titanijum(IV)-izopropoksid, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, i koncentrovana sumporna kiselina, H_2SO_4 , proizvođača *Sigma-Aldrich Wisconsin*. Za analize polimera korišćeni su sledeći rastvarači: deuterisani hloroform, *Sigma-Aldrich Wisconsin*, dihlormetan, tetrahidrofuran (THF) i metanol bili su čistoće koja zadovoljava standarde HPLC metode, i kupljeni su od *Merck Chemical CoToluen*, *Centrohem*, Beograd i hloroform proizvođača *Merck - Alkaloid*, Skoplje.

3.2 Metode analize

3.2.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

IC spektroskopija se zasniva na činjenici da atomi u molekulu nisu statični, odnosno, da se nalaze u stanju neprekidnog vibriranja. U zavisnosti od njegove složenosti i geometrije, svaki molekul je okarakterisan određenim brojem vidova vibracije. Svaki vid vibracije ima svoju vibracionu frekvenciju koja zavisi od mase atoma i jačine veza između njih. Neke od molekulskih vibracija su karakteristične za molekul kao celinu, dok su druge odraz prisustva određenih funkcionalnih grupa u njima. Vibracione frekvencije se obično izražavaju kao talasni broj, čija je jedinica cm^{-1} . Izražena na ovaj način, frekvencija predstavlja recipročnu vrednost talasne dužine λ . Talasne dužine molekulskih vibracija nalaze se u infracrvenoj oblasti spektra elektromagnetnog zračenja. Molekuli koji apsorbuju u ovoj oblasti, a to je velika većina organskih molekula, mogu apsorbovanu energiju da pretvore u vibracionu energiju. Ova apsorpcija je kvantovana, odnosno molekul može da apsorbuje samo one frekvencije zračenja koje se poklapaju sa vibracionim frekvencijama unutar samog molekula. Poređenjem intenziteta ulaznog i izlaznog zraka dobija se infracrveni apsorpcioni spektara. Apsorpcija određene frekvencije zračenja dovodi do pobuđivanja odgovarajućih vibracija molekula, odnosno karakterističnih grupa u molekulu, što je pokazatelj strukture ispitivanog uzorka.

Postoje dva tipa molekulskih vibracija: valencione vibracije i deformacione vibracije.



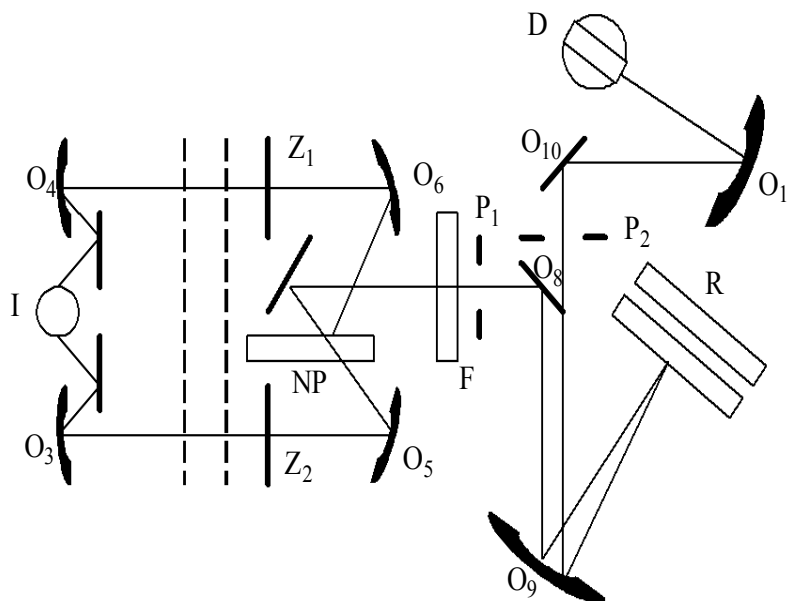
Slika 73. Valencione (a,b) i deformacione (c,d,e,f) vibracije

Kod deformacionih vibracija dolazi do promene ugla između veza, i postoje četiri tipa deformacionih vibracija:

1. *seckanje*, koje predstavlja približavanje i udaljavanje u ravni dva međusobno nevezana atoma (Slika 73c)
2. *savijanje*, koje označava pomeranje u ravni dva međusobno nepovezana atoma, u jednom ili drugom smeru (Slika 73d)
3. *klanjanje*, označava pomeranje strukturne jedinice napred i nazad u odnosu na ravnotežnu ravan (Slika 73e)
4. *uvrtanje*, koje je okarakterisano vibracijom dvaju atoma van ravnotežne ravni, pri čemu, dok jedan ide napred, drugi ide nazad (Slika 73f)

Valencione vibracije obično zahtevaju veću energiju nego deformacione, pa je zbog toga za njih karakteristična apsorpcija elektromagnetnog zračenja kraćih talasnih dužina.

Šematski prikaz optičkog sistema IR spektrofotometra dat je na slici 74:



Slika 74. Šematski prikaz optičkih delova IC spektrofotometra

Izvor zračenja (I) predstavlja električno grejno Nernst-ovo vlakno, koje se sastoji od smeše oksida cirkonijuma, torijuma i cerijuma. Zrak iz izvora deli se na dva dela pomoću ogledala (O_1) i (O_2), pri čemu se obrazuju referentni zrak i zrak za analizu. Oba zraka, nakon fokusiranja ogledalima (O_3) i (O_4), padaju na oslabljivače (Z_1) i (Z_2), čija je funkcija da se odnos intenziteta dva zraka tako podesi da propustljivost bude 100% kada je uzorak potpuno transparentan, a 0%, kada je put zraka potpuno blokiran. Naizmenični pretvarač (NP) predstavlja obrtni element sa frekvencijom obrtanja od oko 30 Hz. Prilikom obrtanja on naizmenično omogućava prolaz gornjeg ili donjeg zraka ka ogledalu (O_7). Kao rezultat ovakve akcije, na zarezu (P_1) biće naizmenično, u veoma kratkim vremenskim intervalima,

fokusirani referentni zrak i zrak za analizu. To omogućava detektoru da vrši stalno poređenje između dva zraka, pa je apsorpcija uvek data relativno u odnosu na referentni zrak, čime se obezbeđuje veća tačnost i eliminiše uticaj eventualnih nestabilnosti i kolebanja u električnom i optičkom sistemu na rezultat merenja. Pored ovih delova tu su još i filter (F), difrakciona rešetka (R) koja igra ulogu monohromatora i razlaže zrak i jednu po jednu usku oblast talasnih dužina fokusira na razrez (P_2). Na kraju zrak stiže do detektora (D), koji je najčešće neki termo-par koji se zagreva dejstvom energije zračenja i proizvodi električni impuls odgovarajućeg intenziteta. Ovaj impuls stvara odgovarajući odziv, koji se softverski prevodi u apsorpcionu traku, a skup ovakvih traka predstavlja infracrveni (IC) spektar uzorka. Infracrveni spektri mogu da se snime za uzorke u gasnom, tečnom ili čvrstom stanju. Čvrste supstance se obično ispituju u obliku paste ili presovane pločice. Pasta se dobija kada se fino spraseni uzorak pomeša sa nekoliko kapi gustog, najčešće parafinskog ulja. Na taj način dobija se suspenzija koja se ispituje u obliku tankog filma između dve pločice NaCl. Mešanjem fino sprasenog uzorka, sa isto tako fino sprasenim KBr i presovanjem ove smeše pod vakuumom, dobija se pločica (ili pastila) čiji IC spektar odražava apsorpcione karakteristike uzorka. Furijeova transformacija predstavlja matematičku operaciju, koja kada se primeni na interferogram (pomoću računara) direktno daje intenzitet zračenja propuštenog kroz uzorak u zavisnosti od frekvencije $I(\nu)$, što odgovara IC spektru snimljenom na jednozračnom instrumentu. Da bi se dobila zavisnost transmitancije ($T[\%]=I/I_0 \times 100$), od frekvencije, koju direktno daju klasični dvozračni instrumenti, funkcija $I(\nu)$ se deli sa referentnom funkcijom $I_0(\nu)$, smanjenom pod istim uslovima kao i $I(\nu)$, samo bez uzorka. Promena intenziteta monohromatskog interferisanog zračenja sa veličinom X (pomeranje) je interferogram.

Prednosti FT-IC instrumenata nad klasičnim su:

- znatno brže snimanje spektra,
- veća osetljivost,
- mogućnost ponavljanja interferograma,
- mogućnost poređenja snimljenih spektara sa spektrima u memoriji računara,
- FT-IC spektrofotometri zahvataju znatno širi spektralni opseg.

FT-IC spektri uzoraka snimljeni su u KBr tableti (0,5 mg uzorka sa 150 mg KBr) u oblasti talasnih brojeva od 400 do 4000 cm^{-1} , na FT-IC spektrofotometru Bomem Hartmann & Braun MB-series.

3.2.2 ^1H NMR spektroskopija

Nuklearna magnetna rezonantna (NMR) spektroskopija je jedna od najkorisnijih instrumentalnih metoda za karakterizaciju polimernih materijala. Od prve upotrebe NMR tehnike kontinualnog ozračivanja do ispitivanja čvrstih polimera, koje je bilo ograničeno zbog efekta širenja spektralnih linija i kao rezultat toga slabe rezolucije, ona pruža dragocene podatke o strukturi i svojstvima polimera. NMR spektroskopija se zasniva na detekciji apsorbovanog ili emitovanog EM zračenja simultanim prelazom između energetskih nivoa u sistemu koji se ispituje. Hemijski sastav i struktura poliestra su utvrđeni ^1H NMR spektroskopijom na aparatu Bruker DPX-300 NMR (300 MHz). Uzorci poliestara su rastvarani u deuterisanom hloroformu, a kao referentni standard je korišćen tetrametilsilan.

3.2.3 Merenje viskoznosti poliestara

Postoji više metoda za merenje viskoznosti, za koje je karakteristično da zahtevaju laminarno kretanje slojeva tečnosti. Aprati za merenje viskoznosti nazivaju se viskozimetri, a merenje se mora izvoditi pri konstantnom pritisku i temperaturi. Viskoznost se definiše kao otpor materijala na nepovratne prostorne promene njegovih konstitutivnih elemenata zapremine i istovremena konverzija mehaničke energije u toplotu. Uopšte, viskozimetrijsko merenje se odnosi ili na primenu sile ili brzine na površinu u kontaktu sa testiranom tečnošću. Odgovor tečnosti bilo na brzinu ili na silu meri se na toj površini ili na nekoj površini u blizini koja je takođe u kontaktu sa tečnošću. Za tu svrhu se koriste cevi, paralelne ploče, koncentrični cilindri, itd. Viskoznost dobijenih poliestara su mereni na uređaju AR rheometer 2000 ex, TA Instruments, New Castle, DE, USA. Uzorci su analizirani na temperaturi od 25 °C i snimanje je urađeno sa 12 značajnih tačaka sa tačno određenim vrednostima napona. Dobijeni rezultati su analizirani softverski.

3.2.4 Određivanje molskih masa sintetisanih polimernih materijala

3.2.4.1 Određivanje graničnog viskozitetnog broja

Ova metoda zasniva se na Poazejevom (Poiseuille) zakonu za isticanje tečnosti kroz kapilarnu cev:

$$V = \pi r^2 \Delta P t / 8 \eta l \quad (39)$$

gde je V zapremina tečnosti u m³ koja istekne za vreme t (u sekundama), l je dužina kapilare, a r poluprečnik kapilare (izraženi u m), ΔP predstavlja konstantnu razliku pritiska u N m⁻² pod kojim tečnost ističe. Rešavanjem jednačine (39) po η dobija se izraz za izračunavanje viskoznosti:

$$\eta = \pi r^2 \Delta P t / 8 V l \quad (\text{Pa s} = \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (40)$$

Jednačina važi samo za uske cevi i za slučaj strogo laminarnog tečenja. Pošto razlika pritiska ΔP utiče na povećanje kintetičke energije tečnosti, a jednačina (39) je izvedena za uslov konstantne brzine tečnosti duž osnove cevi, to se jednačina (40) mora korigovati. Pored ove korekcije, potrebna je i druga koja se odnosi na početni deo kapilare. Kuetova (Couette) korekcija, koja se odnosi na početni deo cevi, umesto vrednosti l koristi vrednost l+k₁r, pri čemu k₁ ima vrednost 1,64. Korekcija za kinetičku energiju, tzv. Hagenbahova (Hagenbach) korekcija, prikazuje se izrazom: ΔP=k₂V²ρ/π²r⁴, gde je k₂ konstanta čija je srednja vrednost 1,12, a ρ je gustina tečnosti. Pritisak pod kojim tečnost ističe u slučaju kinematičkih viskozimetara ostvaruje se hidrostatičkim stubom tečnosti u viskozimetru. Ovi viskozimetri kao rezultat daju kinematičku vrednost viskoznosti (η/ρ), pa je potrebno znati gustinu tečnosti da bi se došlo do dinamičke viskoznosti. Kada tečnost ističe usled hidrostatičkog pritiska stuba, tada je ΔP=hρg, gde je h visina stuba, a g ubrzanje zemljine teže:

$$\eta/\rho = v = \pi r^2 h g t / 8 V (l + k_1 r) \rho - k_2 V / 8 \pi (l + k_1 r) t \quad (41)$$

ili

$$\eta/\pi v = At - B/t \quad (42)$$

pri čemu se konstante A i B mogu odrediti za posmatrani viskozimetar pomoću nekoliko tečnosti čija je viskoznost poznata.

Pored već pomenute dinamičke (η) i kinematičke (v) viskoznosti, u upotrebi su još i:

- *Relativna viskoznost* η_r , koji predstavlja količnik viskoznosti rastvora η i viskoznosti čistog rastvarača η_0 :

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (43)$$

- *Specifična viskoznost* η_{sp} , koji se izračunava kao količnik razlike viskoznosti rastvora η i čistog rastvarača η_0 s viskoznošću čistog rastvarača:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (44)$$

- *Redukovana viskoznost* η_{red} , koji se izračunava kao količnik specifične viskoznosti i koncentracije rastvora c izražene u $g\ m^{-3}$:

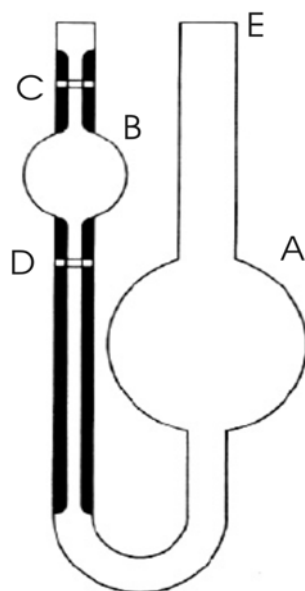
$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \quad (45)$$

- *Granični viskozitetni broj* $[\eta]$, koji se definiše kao granična vrednost redukovane viskoznosti:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c \quad (46)$$

koja se računa za uslov $c \rightarrow 0$ i dobija se ekstrapolacijom iz grafika η_{sp}/c u funkciji od c za vrednost $c=0$.

Za merenje viskoznosti najčešće se upotrebljava Ostvaldov viskozimetar, prikazan na slici 75:



Slika 75. Ostvaldov viskozimetar

U viskozimetar se kroz otvor E sipa rastvor, čiji se viskoznost ispituje, sve dok se rezervoar A ne napuni. Zatim se na isti otvor E, stavi ručna pumpa i tečnost potiskuje sve dok ne napuni rezervoar B i ne pređe oznaku C. Onda se meri vreme istakanja fluida od oznake C do oznake D. Postupak se ponavlja kako za rastvor tako i za čist rastvarač. Pošto je viskoznost direktno proporcionalan vremenu isticanja, specifična viskoznost se zato može odrediti samo iz podataka o vremenu isticanja rastvora i rastvarača na sledeći način:

$$\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0 \quad (47)$$

Da bi se odredio granični viskozitetni broj crta se grafik zavisnosti redukovane viskoznosti u funkciji od koncentracije rastvorene supstance. Sa tog grafika se očitava $[\eta]$, ekstrapolacijom, za $c \rightarrow 0$. Dobijena vrednost se zameni u Kun-Mark-Houvink-ovoj jednačini

$$[\eta] = K \cdot M \eta^a \quad (48)$$

iz koje se može izračunati srednja viskozimetrijska molarna masa polimera M_η ako su poznate vrednosti K i a koje su konstante za određeni tip polimera, rastvarač i temperaturu merenja.

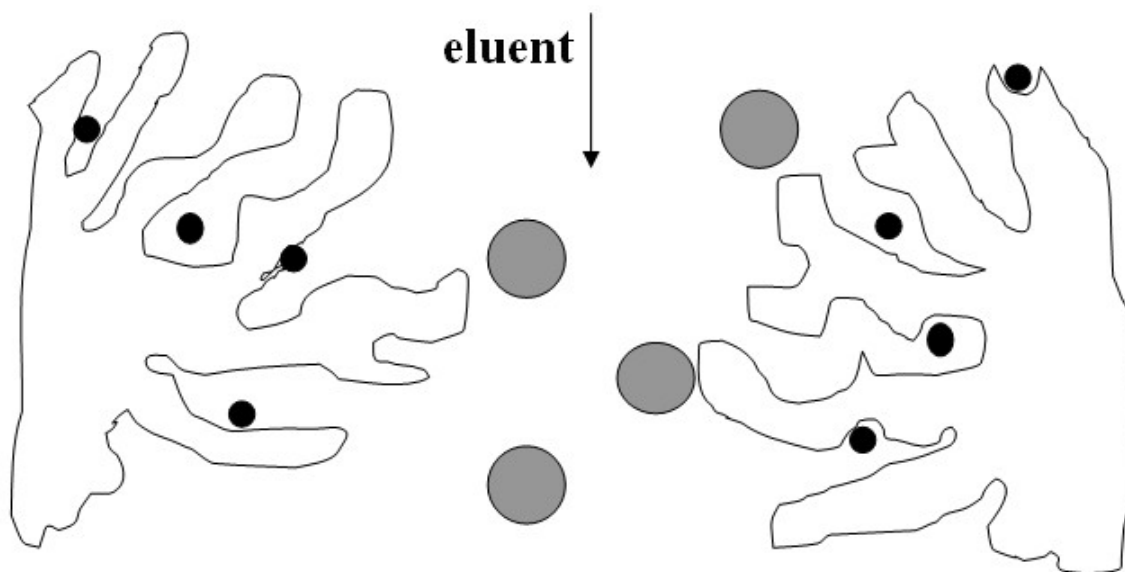
Analiza je vršena sa rastvorima polimera u hloroformu, i to tako da je za svaki uzorak napravljena serija rastvora od 0,4; 0,7 i 1 g m⁻³. Rastvorima i čistom rastvaraču je izmereno vreme isticanja na Ostvaldovom viskozimetru sa kapilalom od 0,3 mm.

3.2.4.2 Gel propusna hromatografija (GPC)

Za određivanje srednjih molskih masa sintetisanih poliestara korišćen je uređaj GPC Waters system sa 510 pumpom i 410 diferencijalnim refraktometrom. Kao eluent je korišćen tetrahidrofuran sa protokom 1,00 ml min⁻¹ na 30 °C. Korišćene su redno vezane četiri

Phenogel kolone (300x7,8 mm ID; veličina čestica 5 mm, veličina pora 50; 100; 103 i 104 Å, respektivno) sa dodatkom *guard* kolone Phenogel. Kao standard za kalibraciju je korišćen polistiren. Gel hromatografija kao metoda za određivanje raspodele molskih masa predstavlja novu tehniku odvajanja i ona je danas standardna metoda karakterizacije polimera. Jedna od osnovnih karakteristika polimera je da se grupišu po relativnim molskim masama u veoma širokom opsegu. Raspodela polimernih lanaca se određuje razdvajanjem polimera u niz frakcija sa različitim vrednostima molskih masa. Kada se odrede količine i mase svake frakcije, može da se konstruiše kriva raspodele. Gel-hromatografsko razdvajanje se vrši u zatvorenim sistemima pod pritiskom. Polimer je rastvoren u pogodnom rastvaraču, a razdvajanje je rezultat različitih efektivnih veličina makromolekula u rastvoru (koje su funkcije njihovih molskih masa), veličine pora gela, pakovanja kolone i afiniteta polimera i rastvarača, slika 76. Stacionarnu fazu predstavlja matrica gela (porozni polimer sa porama različitih veličina) ispunjena tečnošću, sa slabo izraženim adsorpcionim svojstvima, tako da se razdvajanje vrši isključivo prema njihovom obliku i veličini, tj. hidrodinamičkoj zapremini. Mobilnu fazu čini isti rastvarač (ili eventualno smeša rastvarača) koji se dodaje kroz kolonu. Kao rezultat eksperimenta dobija se eluacioni dijagram–hromatogram, koji se pomoću kalibracione krive može prevesti u krivu raspodele molskih masa.

Mada mehanizam razdvajanja u GPC hromatografiji nije još uvek potpuno razjašnjen, široko usvojeno mišljenje je da do razdvajanja supstanci dolazi usled *sternog odbijanja*. To znači da se molekuli razdvajaju na osnovu svojih veličina, pošto u hromatografskoj koloni postoje pore različitih zapremina u koje se zadržavaju molekuli različitih veličina.



Slika 76. Presek zrna gela sa porama

Mehanizam pretpostavlja da je razdvajanje zasnovano na *difuzionoj ravnoteži* koja uslovljava da je vreme zadržavanja komponenti uzoraka direktno proporcionalno dubini penetracije kroz pore gela. Rastvor polimera je, kroz gel–hromatografski sistem, nošen strujom čistog rastvarača (eluenta), koji nema afiniteta ni prema polimeru, ni prema gelu. Makromolekuli sa manjom efektivnom veličinom difunduju u pore gela, njihov transport se usporava, vreme

zadržavanja u koloni je duže, potrebna je veća količina rastvarača da bi se takvi molekuli eluirali iz kolone, te oni imaju najduže retenciono vreme.

3.2.4.3 Određivanje molskih masa segmentiranih poliestara GPC metodom sa detektorom koji koristi metodu rasipanja svetlost (Light Scattering)

GPC tehnika omogućava razdvajanje polimera na osnovu razlike u veličini klupka polimernih lanaca, i proračun molske mase na osnovu zapremine koju zauzimaju ta klupka, odnosno hidrodinamičke zapremine. Kako bi se izračunale tačne molske mase potrebno je modifikovati detektor na izlazu iz sistema, koji bi mogao precizno da proračunava molske mase uzoraka. Ovo je postignuto dodatkom detektora koji koristi metodu rasipanja svetlosti sistemu za GPC analizu. Kao metoda rasipanje svetlosti (light scattering) datira od 1944. god. a danas spada u standardne tehnike ispitivanja polimernih materijala. Njen značaj je u tome što je primenjiva na sve materijale bez obzira na agregatno stanje, veličinu molekula, njihov oblik i druga svojstva. Poseban vid rasipanja svetlosti koji je korišćen sa uređajem za GPC analizu je tzv. uređaj za dinamičko rasipanje svetlosti (DLS) koji je takođe poznat i kao kvazi elastično rasipanje svetlosti. Analize su rađene na uređaju Waters GPC opremljenim sa detektorima: viskozimetrom tipa ViscoStar sa faktorom razblaženja 0,5234; uređajem za merenje rasipanja svetlosti tipa DAWN EOS, sa ćelijom K5, talasnom dužinom korišćenog lasera 684,0 nm i konstantom kalibracije $1,0380 \cdot 10^{-5} \text{ l/V cm}$; RI detektorom tipa Optiolab rEX. Analize su rađene korišćenjem hloroforma kao eluenta uz protok 1 ml min^{-1} .

3.2.4.4 Određivanje srednje brojne molske mase metodom osmometrije napona para

Osmometrija napona para (eng. Vapour pressure osmometry ili VPO) je metoda koja se zasniva na indirektnom merenju razlike napona para rastvarača iznad rastvora i čistog rastvarača. Ovo je jedna od koligativnih metoda koja se koristi za određivanje srednje brojne molske mase. Metoda je pogodna za merenje malih molskih masa (do 20000 g mol^{-1}), kakve su zastupljene u sintetisanim poliestrima i triblok polimerima. Analiza je rađena na uređaju VPO Osmomat 070, u rastvoru hloroforma na $40 \text{ }^\circ\text{C}$, korišćenjem benzila kao standarda.

3.2.5 Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC)

Za praćenje reakcije acetilovanja i čistoće krajnjeg proizvoda (odnosno uspešnosti prečišćavanja), kao i količine zaostalog monomera u reakciji dobijanja kopolimera metilmetakrilata i metakrilne kiseline korišćena je metoda tečne hromatografije pod visokim pritiskom koristeći uređaj *Agilent 1100 Series*. Kolone korišćene za hromatografsko razdvajanje su tipa XDB ZORBAX (CN 4,6 x 250 mm) a temperatura kolone u toku analize je bila $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Uređaj je opremljen detektorom sa redno vezanim diodama (DAD) sa talasnom dužinom 220 nm. Kao mobilna faza je korišćena smeša acetonitrila i vode (60/40 v/v) sa protokom 1 ml min^{-1} . Sistem je opremljen dodatkom za automatsko uzorkovanje i injektirana zapremina uzoraka je podešena na $20 \mu\text{l}$. Karakteristike ovog vida hromatografske analize je velika mogućnost primene metode u oblasti hemijske analize, raznovrsnih farmaceutskih ispitivanja, posebno preciznost eksperimentalno-istraživačkog rada. Izborom adekvatne smeše rastvarača po principu polarnosti, a koji predstavljaju tečnu mobilnu fazu, i

podešavanjem što optimalnijeg protoka faze postiže se fazna ravnoteža u koloni i optimalno razdvajanje komponenti. Podešavanjem tačne talasne dužine očekivane apsorpcije postiže se optimalno razdvajanje što za posledicu ima preciznu obradu podataka.

3.2.6 Proučavanje toplotnih svojstava sintetisanih materijala

3.2.6.1 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda ispitivanja fizičkih i hemijskih modifikacija indukovanih promenom temperature. Meri se masa ili promena mase uzorka u zavisnosti od vremena ili temperature u toku njegovog grejanja ili hlađenja željenom brzinom. Merenje se izvodi pomoću termovage. Uređaji za TGA analizu imaju veoma širok temperaturni opseg rada, koji se kreće od sobne temperature pa do 1200 °C. Aparati za TGA ne rade na osnovu upoređivanja sa referentnim materijalom, i ne mere toplotne promene uzorka, pretvarač impulsa je veoma specifičan i bazira se na fotoelektričnom efektu. Za praćenje toplotne razgradnje sintetisanih materijala korišćen je instrument TGA Q50 TA Instruments. Instrument je konstruisan kao horizontalna vaga, sa jednim krakom na čijem se kraju nalazi posuda sa uzorkom. Platinske nehermetičke posudice su korišćene za postavljanje ispitivanih uzoraka. Tačnost vage je reda veličine mikrograma. Razgradnja uzoraka je praćena u atmosferi azota sa protokom $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, brzinom zagrevanja $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, u opsegu temperatura od 20 do 650 °C. Masa uzorka je bila oko 13 mg. Registrovane su i krive promene mase uzoraka sa temperaturom, i istovremeno diferencijalne termogravimetrijske krive (DTG), tj. brzine promene mase uzoraka u toku zadatog opsega zagrevanja.

3.2.6.2 Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Za ispitivanje toplotnih svojstava sintetisanih uzoraka korišćena je diferencijalno skenirajuća kalorimetrija na uređaju Q100, TA Instruments. Protok gasa (azota) tokom ispitivanja je bio $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Za ispitivanje karakterističnih prelaska kod termoplastičnih poliestara vršeno je ispitivanje toplotnih svojstava u intervalu temperatura od $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ do $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Brzina zagrevanja je iznosila $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Masa ispitivanih uzoraka je bila oko 3 mg. Izvršena je standardna kalibracija pomoću indijuma čija je temperatura topljenja poznata i iznosi $157 \text{ }^\circ\text{C}$. Osetljivost instrumenta je 10 mV cm^{-1} . Polimerni materijali ne pokazuju oštre fazne prelaze, već se promena dešava u određenom temperaturnom intervalu. Temperatura na kojoj se dešava prelaz iz staklastog u gumasto stanje predstavlja temperaturu staklastog prelaska, T_g . Toplotni efekat se dobija iz razlika temperature ispitivanog uzorka i referentnog standarda i registruje se kao odstupanje od bazne linije. Pri ovim merenjima za temperaturu prelaska u staklasto stanje se uzima sredina intervala prelaza bazne linije sa jednog na drugi nivo. Primenom DSC metode dobijeni su podaci o T_g mekih i tvrdih segmenata, kao i o temperaturnim oblastima topljenja segmenata.

3.2.6.3 Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Ispitivanja dinamičko-mehaničkih svojstava epoksi mreža, rađena su na instrumentu Triton 2000 (Triton Technology Ltd.). Uzorci su sečeni u obliku pravilne prizme uz korišćenje kleme sa dvostrukim osloncem (eng. *dual cantilever bending mode*). Zavisnost kompleksnog modula elastičnosti $E^\# = E' + iE''$ od temperature je proučavano u temperaturnom intervalu

□90 do 100 °C uz brzinu zagrevanja 2 °C min^{□1}. Merenja su vršena u multifrekvencionom modu na pet različitih frekvencija $f=0,5$ Hz; 1 Hz; 5 Hz; 10 Hz i 30 Hz. Kompleksna, *master*, kriva je dobijena spajanjem rezultata na svim frekvencijama. Temperature prelaska u staklasto stanje su na dijagramima temperaturene zavisnosti registrovane kao početak pada krive E' i kao temperature maksimuma krivih E'' i $\tan \delta$.

3.2.7 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Za ispitivanje strukture i veličine mikrosfera poli(D,L-laktida) korišćen je skenirajući elektronski mikroskop JEOL JSM-6460 LV. Na posmatrane uzorke prethodno je nanešen sloj zlata koristeći *Sputter coater* postupak pomoću instrumenta BAL-TEC SCD 005, strujom jačine 30 mA, za vreme od 90 s. Radi poboljšanja električnog kontakta, na zlatom prekrivenim uzorcima nanet je sloj srebra u vidu paste. Princip rada SEM mikroskopa se sastoji u bombardovanju uzorka elektronima visoke energije, pri čemu dolazi do izbacivanja sekundarnih elektrona, koji proizvode sliku na monitoru. Tako se formira spektar svih elemenata čija je masa veća od mase natrijuma. Uzorci su hlađeni u azotu, a zatim lomljeni udarom.

3.2.8 Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Ispitivanje uticaja nanopunila na svojstva površine epoksi mreža izvedeno je pomoću mikroskopije atomskih sila (MultiMode Digital Instruments NanoScope™). Konstanta opruge korišćenog mikroskopa je 41 Nm⁻¹. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi. Slike površine su obrađene u oblasti od 1 do 20 μm. Upotrebene su silikonske sonde za rad u prekidajućem režimu (PPPNCRL Nanosensors™ Switzerland), radijusa 5-10 nm sa nominalnom konstantom 20–100 N m^{□1} i 125 μm dugim mikronosačima.

3.2.9 Rasipanje X-zraka pod širokim uglom (WAXS)

Stepena kristalnosti tvrdih segmenata na osnovu poli(L-laktida) je analiziran pomoću XRD 6000 difraktometra (SHIMADZU CORPORATION). Analiziran je položaj pikova na difraktogramima kako bi se ustanovile periodičnosti u saglasnosti sa Bragovim zakonom, $d=\lambda/2\sin \theta$, ($\lambda\text{CuK}\alpha=0,154$ nm) a 2θ je ugao rasejanja. Brzina snimanja je bila 2 stepena po minutu.

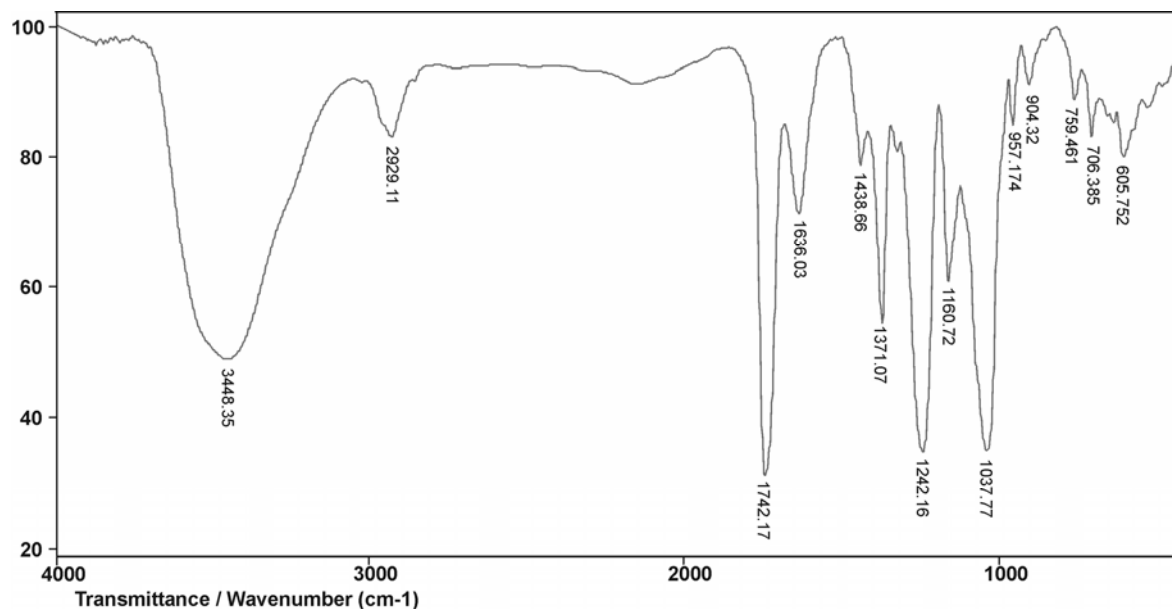
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Sinteza polirotaksana kao prekursora hibridnih hidrogelova

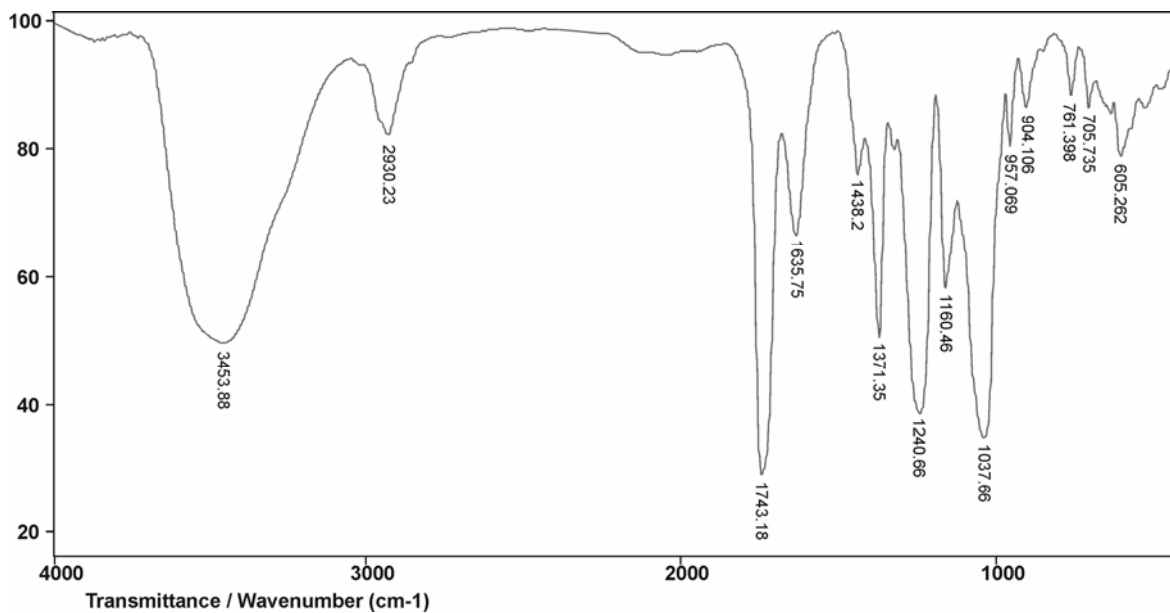
Sinteza prekursora hibridnih (topoloških) hidrogelova sastojala se je iz tri osnovna stupnja. U prvom stupnju su OH grupe ciklodekstrinskog prstena zaštićene acilovanjem. Drugi stupanj je obuhvatao inkluziju polimernih lanaca (poli(etilen glikol)) u šupljine acilovanog ciklodekstrina i dobijanje tzv. rotaksana, slika 14. Kada se naniže dovoljan broj molekula CD na PEG lanac, obrazovani rotaksani se talože u obliku belih, čvrstih kristala. Treći stupanj je obuhvatao reakciju krajnjih OH grupa polimernog lanca, osnove, sa molekulima izocijanata u cilju sprečavanja isklizavanja već nanizanih molekula CD i dobijanja polirotaksana.

Acilovanje β -ciklodekstrina

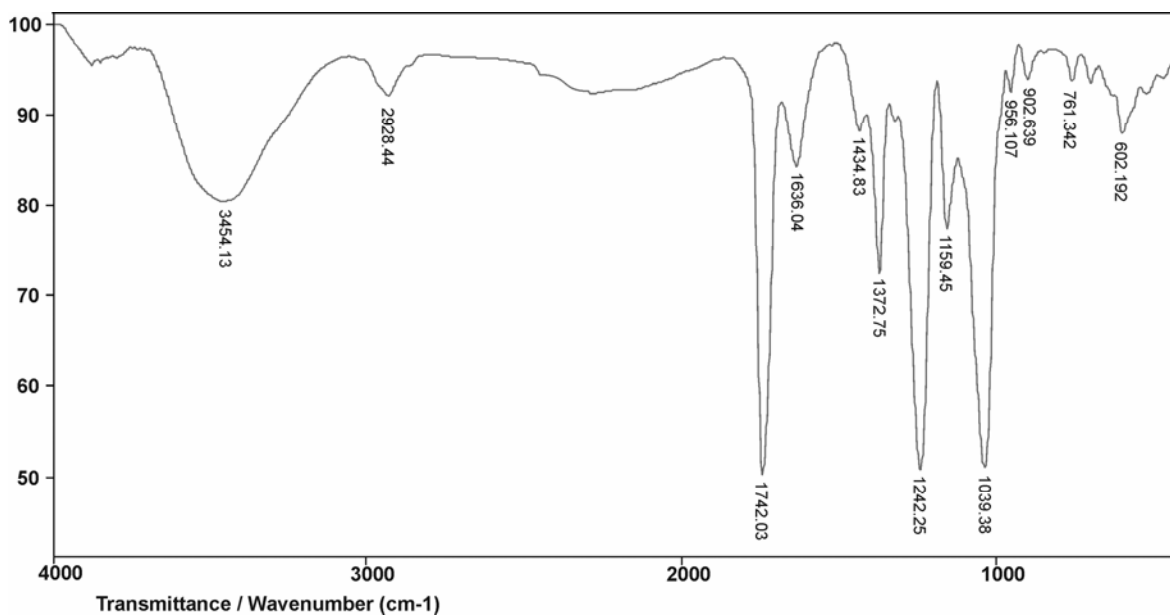
Acilovanje ciklodekstrina je rađeno u piridinu sa stehiometrijskom količinom etanske kiseline. U dvogrli balon sipano je 60 ml piridina i dodato je 6 g anhidrida etanske kiseline i 2,84 g ciklodekstrina. Reakciona smeša je stavljena na magnetnu mešalicu i nakon rastvaranja ciklodekstrina reakcija je vođena na temperaturi ključanja piridina, uz refluks. Za analizu napredovanja reakcije acilovanja u određenim vremenskim intervalima (30; 60; 90; 120 i 150 minuta) je uzorkovan 1 ml reakcione smeše i sušen u sušnici do suva. Ovako dobijeni suvi uzorci acilovanog ciklodekstrina su snimani FT-IC metodom u cilju praćenja smanjenja pika na 3400 cm^{-1} , koja potiče od apsorpcije OH grupa. Rezultati su prikazani na slikama 77 do 81.



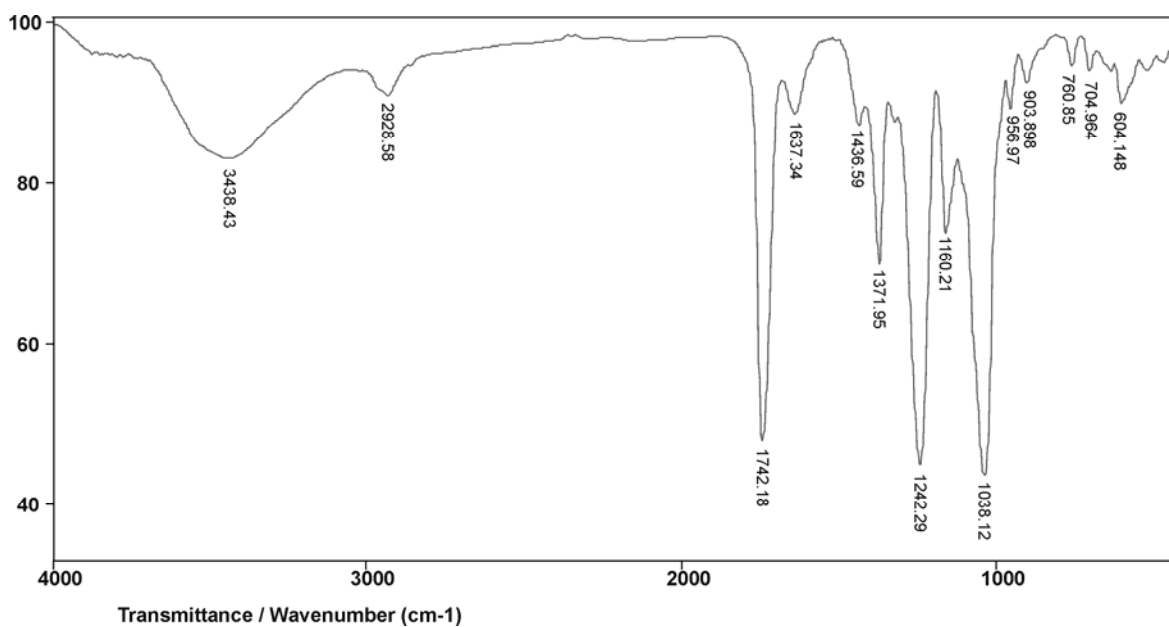
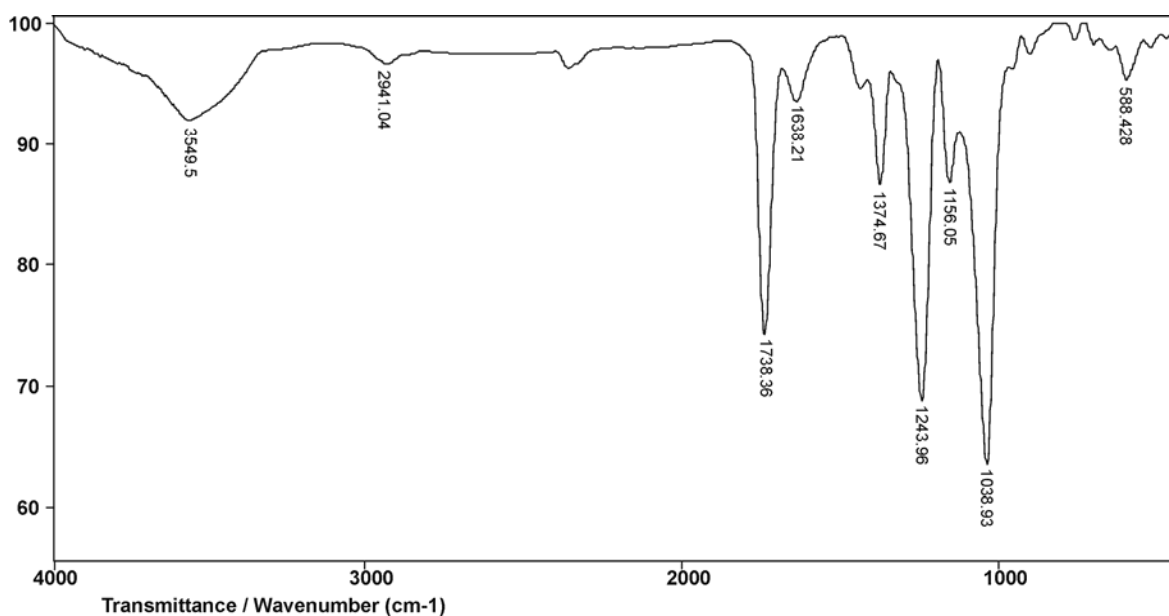
Slika 77. FT-IC spektar acilovanog β -CD u piridinu, vreme reakcije 30 min



Slika 78. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u piridinu, vreme reakcije 60 min



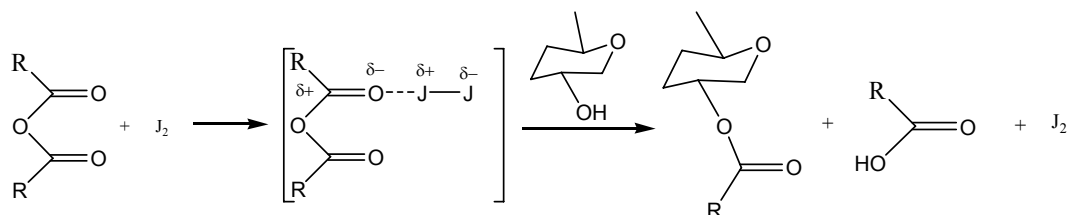
Slika 79. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u piridinu, vreme reakcije 90 min

Slika 80. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u piridinu, vreme reakcije 120 minSlika 81. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u piridinu, vreme reakcije 150 min

Prisustvo trake na 3550 cm^{-1} u FT-IC spektru acetilovanog β -CD u piridina, posle 150 min, ukazuje na određeni deo neproreagovanih OH grupa ciklodekstrina. Pošto acetilovanje u piridinu nije dalo zadovoljavajuće rezultate (zaostaje mali broj neproreagovanih OH grupa i dugo vreme reakcije) postupak je modifikovan uvođenjem katalizatora. Veliki broj jedinjenja se mogu koristiti kao efikasni katalizatori za odvijanje reakcije acetilovanja [264]. U skladu sa tim piridin, toksičan i neprijatnog mirisa, može da se koristi i kao rastvarač i kao katalizator [264]. Međutim, pored pomenute toksičnosti upotreba piridina ima nekoliko nedostataka: potrebna je veća količina piridina što dodatno otežava i proces prečišćavanja

proizvoda, reakcija se mora odvijati i po nekoliko časova (najčešće 2,5-3h) i potrebna je složena aparatura da bi se reakcija mogla kontrolisati.

Radi prevazilaženja ovih problema razmišljalo se o upotrebi joda kao katalizatora. Luisova kiselost joda je veoma karakteristična: on reaguje sa centrima koji su bogati e⁻, nebitno da li se radi o rasvaraču ili reagensu. U hemiji ugljenih hidrata [265] jod se koristi da omogući obrazovanje i kidanje izopropiliden acetala [266], u reakciji glikolize koristeći redukovane šećere [267] i adiciji alkohola do glikola [268]. Naime, jod može da izazove polarizaciju acet anhidrida (slika 82) pa prema tome nameće se kao praktično rešenje za ubrzavanje reakcije acetilovanja.

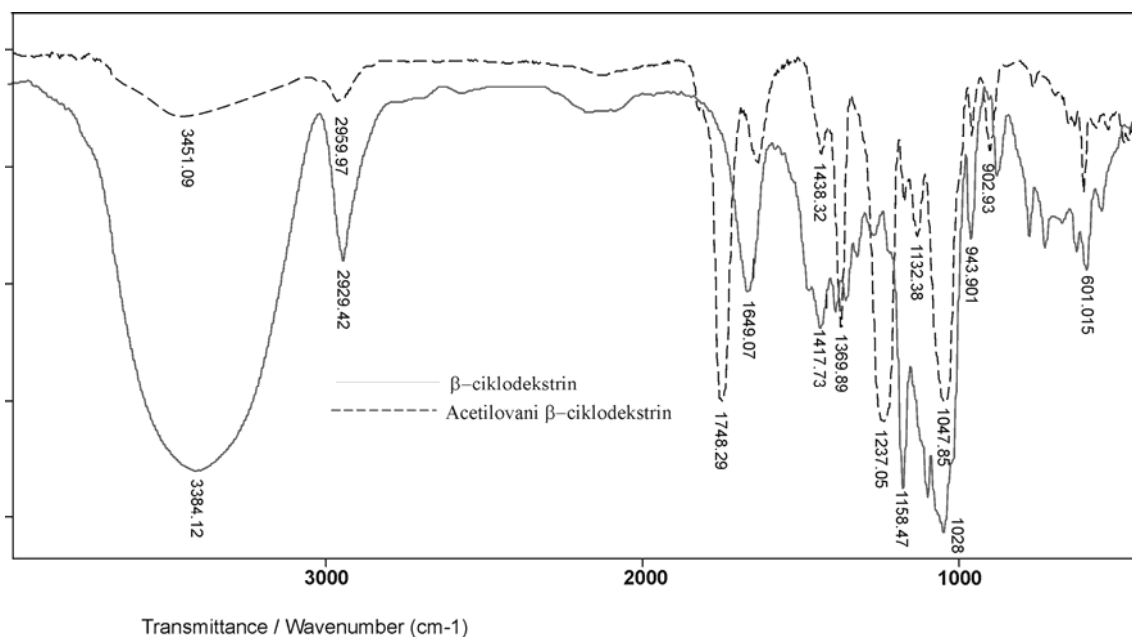


Slika 82. Mehanizam reakcije acetilovanja šećera katalizovane jodom

Postupak je veoma jednostavan: u suspenziju šećera i acet anhidrida se doda mala količina joda i snažno meša. Početak reakcije se vezuje za početak oslobađanja toplote jer je reakcija veoma egzoterna. Kao kraj reakcije označava se potpuno rastvaranje šećera, koji je sada prešao u acetilovani derivat pa je kao takav rastvoran u acet anhidridu. Reakcija traje svega 1-10 minuta u zavisnosti od korišćenog šećera. Kada se koristi β -CD, koji želi da se acetiluje, reakcija treba da se odvija 10 min. U prvim minutima reakciona smeša se intenzivno meša dok ne dođe do početka oslobađanja toplote. Ovde se može javiti problem sa oslobađanjem velike količine toplote, s obzirom da je reakcija jako egzotermna a β -CD sadrži veći broj OH grupa za acetilovanje. Poželjno je hladiti reakcionu smešu jer je reakcija acetilovanja reverzibilna a povećanje toplote dovodi do deacetilovanja.

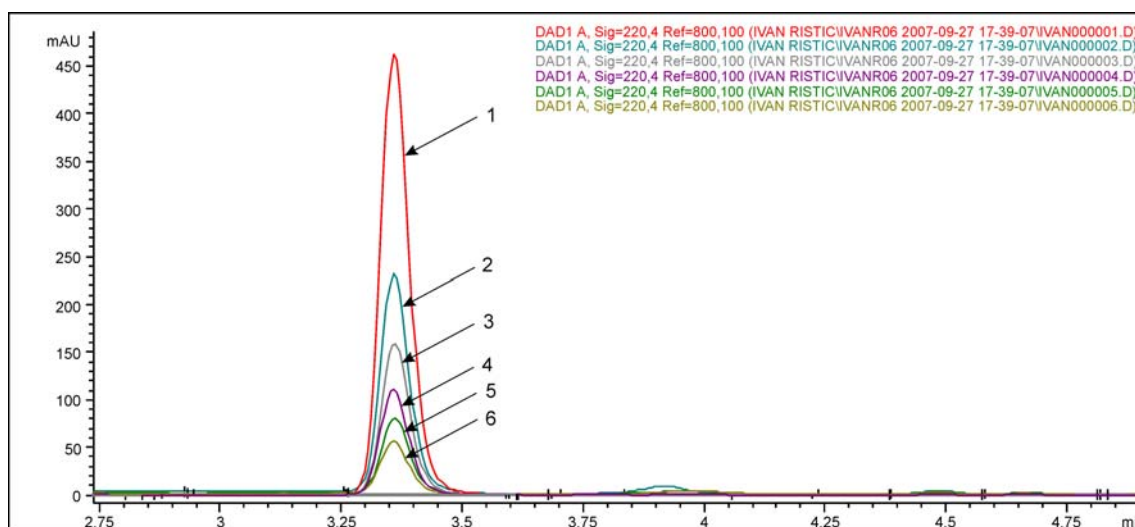
Prečišćavanje proizvoda reakcije acetilovanja je krajnje pojednostavljeno i izvedeno je u levku za odvajanje. U levak za odvajanje se doda 60-70 ml dihlormetana (DCM), malo zdrobljenog leda i 200 mg Na₂S₂O₃ kao i 15-20 ml vode. Snažnim mućkanjem se razdvoji organski od vodenog sloja, i vodeni sloj se još dva puta ispere sa po 50 ml DCM. Nakon toga se organski ekstrakt spoje i isperu tri puta sa po 100 ml rastvora Na₂CO₃ (20 g u 300 ml vode). Nakon toga se ekstrakt uparava na vakuum uparivaču dok se ne dobije beo kristalan prah acetilovanog β -CD. Prinos acetilovanog β -CD je veći od 98%.

Reakcija acetilovanja je potvrđena FT-IC spektroskopijom. Naime, na FT-IC spektrima neacetilovanog β -CD javlja se traka na 3384 cm⁻¹ od valencionih vibracija OH grupe, slika 83. Takođe i traka na 1417 cm⁻¹ od deformacionih vibracija OH grupe. Ove trake se u potpunosti gube kod acetilovanog β -CD i javlja se nova traka na 1748 cm⁻¹ od nastale keto grupe, koja nije zapažena kod neacetilovanog CD. Na osnovu IR spektara može se zaključiti da u reakciji acetilovanja reaguju sve OH grupe, odnosno da je zaštita OH grupa skoro 100% na.



Slika 83. Uporedni FT-IC spektar neacetilovanog i acetilovanog β -CD sa J_2 kao katalizatorom

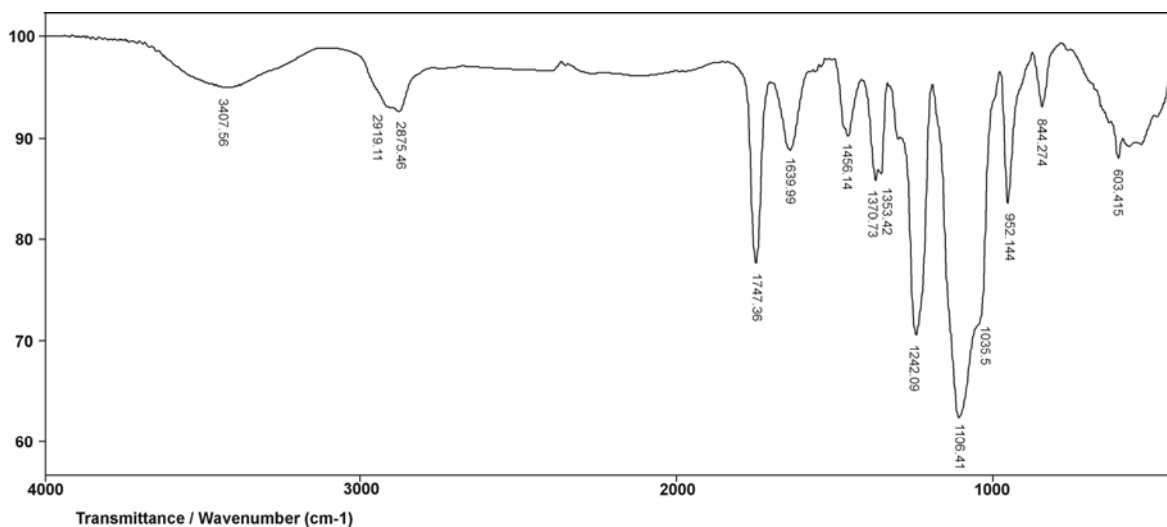
Acetilovanje β -CD je takođe praćeno i HPLC metodom, slika 84. Na HPLC hromatogramu je praćeno smanjenje površine pika na 3,32 minuta koji potiče od anhidrida etanske kiseline. Kao što se na slici vidi površina pika opada veoma brzo sa vremenom odvijanja reakcije acetilovanja. Nakon reakcije acetilovanja ipak se može primetiti pik na 3,32 minuta jer je u reakciji korišćen anhidrid u višku, odnosno kao rastvarač i kao reaktant.



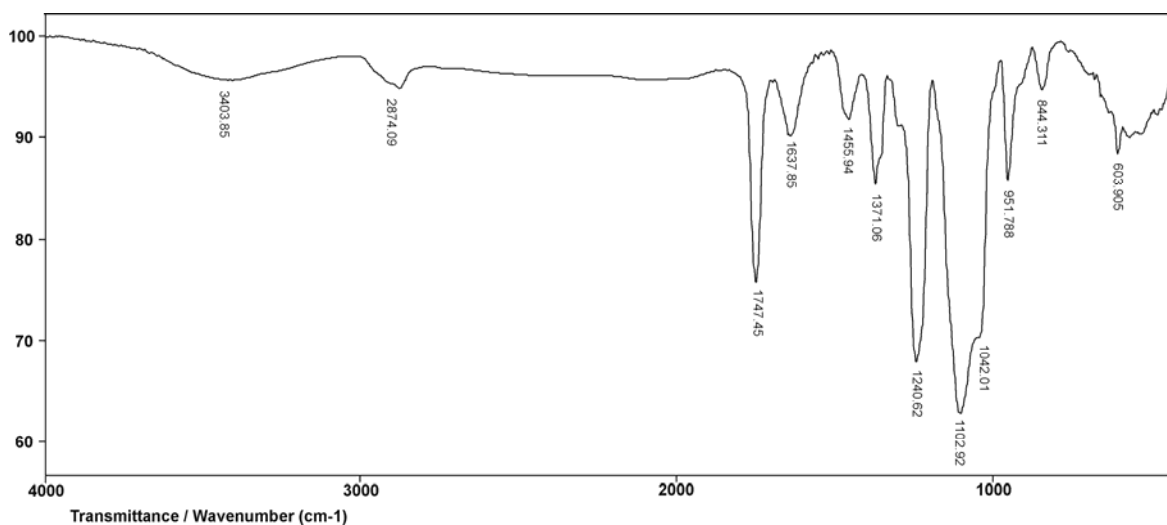
Slika 84. HPLC hromatogram potrošnje anhidrida etanske kiseline u reakciji acetilovanja β -CD na različitim vremenima: 1) 0 min; 2) 3 min; 3) 6 min; 4) 9 min; 5) 12 min; 6) 15 min

Sinteza inkluzionih jedinjenja acetilovanog β -ciklodekstrina i poli(etilenglikola)

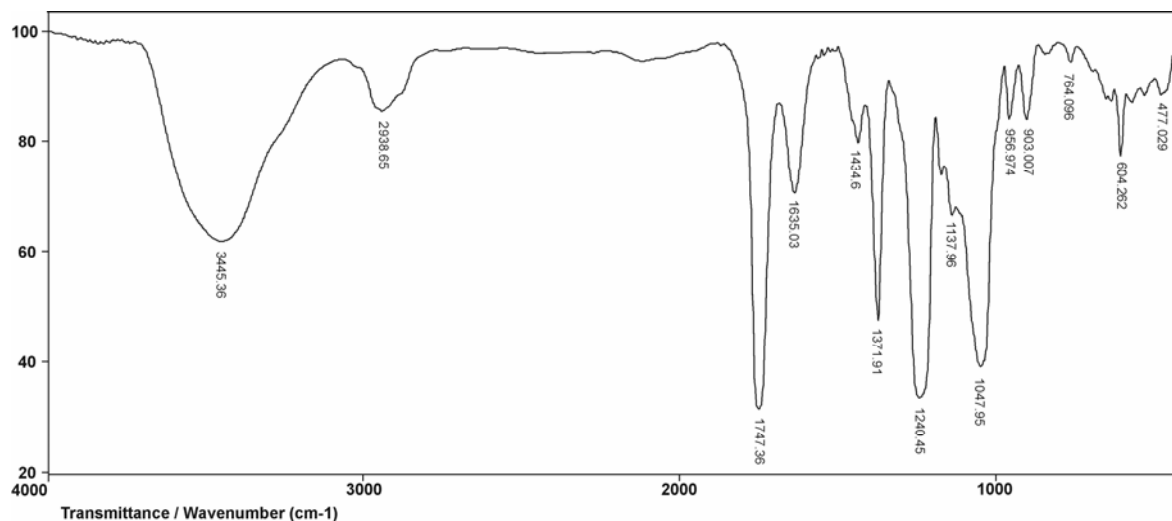
Kod inkluzije treba obratiti pažnju na uslove pod kojima se vrši. Naime ako se vrši inkluzija acetilovanog β -CD onda je treba voditi na niskoj temperaturi, do 5 °C, i ne duže od 12 h. Na slikama 85-89 prikazani su FT-IC spektri inkluzionih jedinjenja sa različitim vremenima inkluzije. Iz priloženih rezultata FT-IC analize može se zaključiti da je nakon 19 h došlo do hidrolize acetatnih grupa, slika 87. To nije pogodno jer ako se polirotaksani upotrebljavaju za dobijanje hibridnih hidrogelova gelova slobodne OH grupe ciklodekstrina umnogome ometaju umrežavanje i dobijanje pogodne strukture gela. Zato je potrebno na početku umrežavanja imati mali broj slobodnih OH grupa ciklodekstrina koje bi učestvovala u umrežavanju, samo oko 3%.



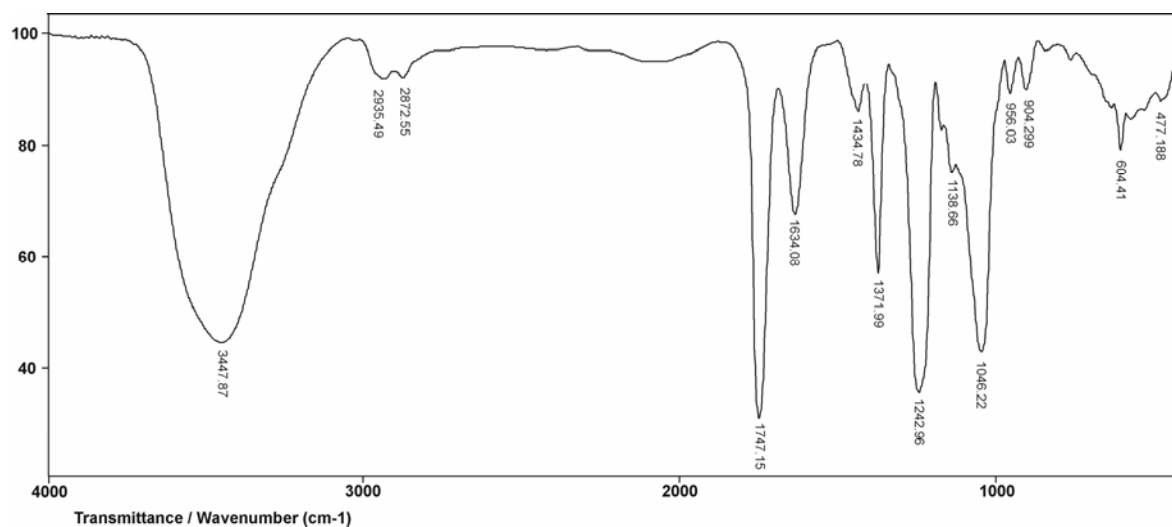
Slika 85. Prikaz FT-IC spektra inkludovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin nakon 6 h inkluzije na 5 °C



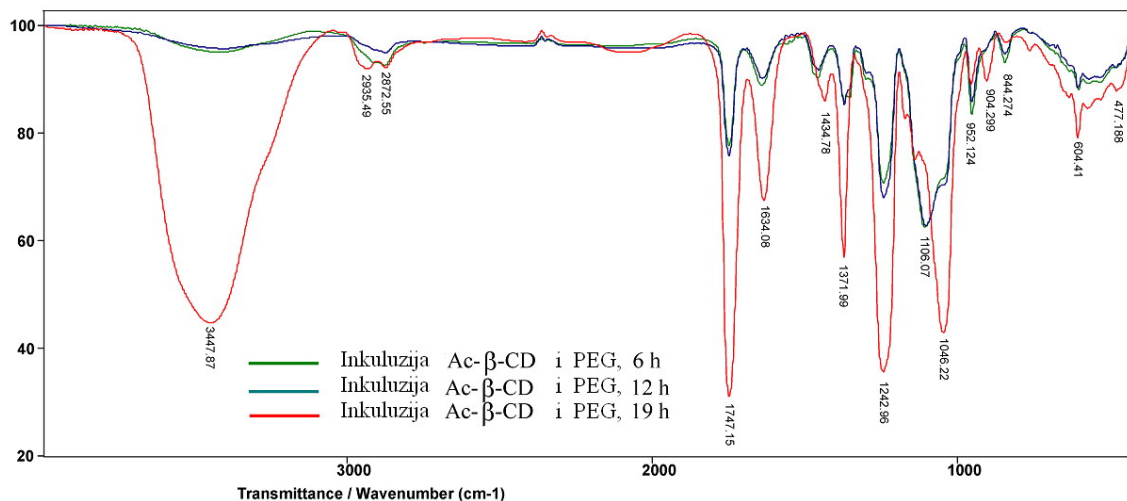
Slika 86. Prikaz FT-IC spektra inkludovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin nakon 12 h inkluzije na 5 °C



Slika 87. Prikaz FT-IC spektra inkludovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin nakon 19 h inkluzije na 5 °C

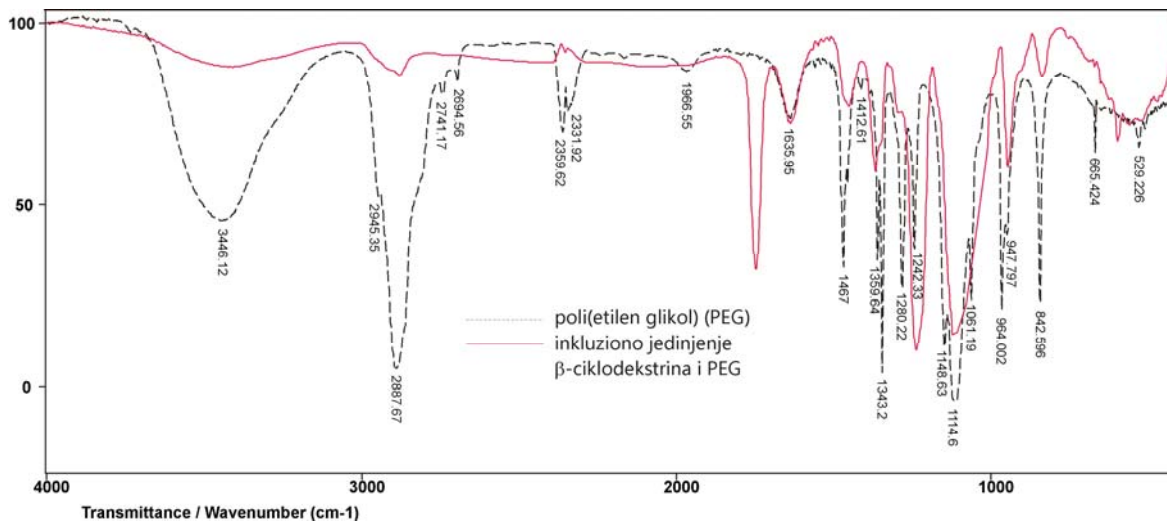


Slika 88. Prikaz FT-IC spektra inkludovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin nakon 24 h inkluzije na 5 °C



Slika 89. Prikaz preklapljenih FT-IC spektara inkludovanih jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin sa različitim vremenima inkluzije na 5 °C

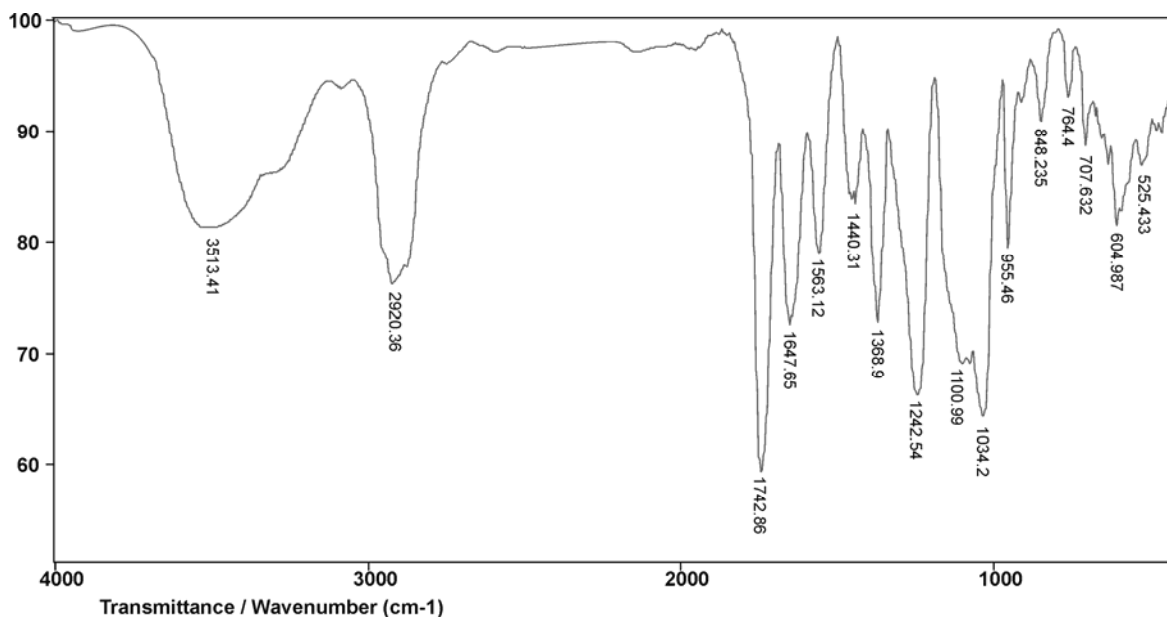
Kako je već napomenuto, rotaksani pripadaju klasi jedinjenja koja nastaju spajanjem nekovalentnim vezama. U slučaju rotaksana te nekovalentne interakcije se javljaju između -CH₂-O-CH₂- segmenta poli(etilen glikola) i unutrašnjosti šupljine ciklodekstrinskog prstena. Potvrdu da je došlo do penetracije, odnosno nizanja ciklodekstrinskih prstena na polimerni lanac nalazimo u FT-IC spektrima čistog PEG i inkludovanog ciklodekstrinskim prstenovima, slika 90. Kod čistog PEG javlja se rasepljena traka na 1114 cm⁻¹ koja potiče od asimetričnih valencionih vibracija -CH₂-O-CH₂- necikličnog etra. Jasno je da se kod inkluzionog kompleksa intenzitet ove trake drastično smanjuje jer je veći deo ovih segmenata zaklonjen ciklodekstrinskim prstenom. Naravno, ova traka se javlja, iako sa smanjenim intenzitetom, i u inkluzionom kompleksu jer ne dolazi do potpune zaklonjenosti polimernog lanca, zbog steričnih odbijanja među samim CD prstenovima. Traka na 2887 cm⁻¹ koja potiče od \square OCH₂ valencionih vibracija se u kompleksu javlja sa izuzetno smanjenim intenzitetom, što je još jedna potvrda da je došlo do inkludovanja ciklodekstrinskih prstenova na polimerni lanac, koji zaklanjaju \square OCH₂ grupu polimerne osnove. Odsustvo trake na 3440 cm⁻¹ kod inkluzionog jedinjenja je posledica reakcije krajnjih OH grupa polimernog lanca sa molekulima *stopera*, izoforondiizocijanatom, pa otud i pojava nove trake na 1747 cm⁻¹ koja potiče od vibracija C=O grupe uretanske veze.



Slika 90. Prikaz FT-IC spektra PEG i inkludovanog jedinjenja PEG-β-ciklodekstrin

Sinteza hibridnih hidrogelova (polirotaksana)

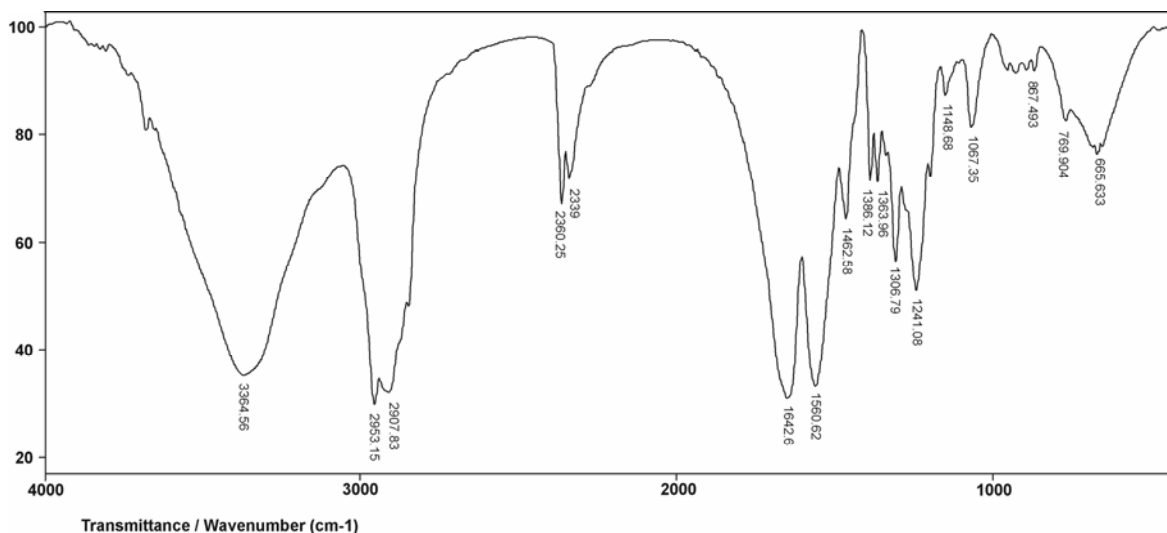
Sinteza hibridnih hidrogelova je rađena u rastvoru dioksana, kako bi se sprečila interakcija rastvora sa ciklodekstrinima i depenetracija molekula sa polimernog lanca. U 30 ml dioksana dodato je 2,3 g inkluzionog kompleksa i temperatura održavana na 0 °C, kako bi se sprečila hidroliza acetilovanih ciklodekstrina. Nakon 5 minuta mešanja na magnetnoj mešalici, dodato je 1,0; 1,2 i 1,5 ml izoforondiizocijanata i 0,1 ml rastvora katalizatora di-n-dibutilkalaj(IV)dilaurata (DBTDL) u dioksanu. Reakcija umrežavanja je vođena 30 minuta i praćena FT-IC metodom i rezultati su prikazani na slici 91.



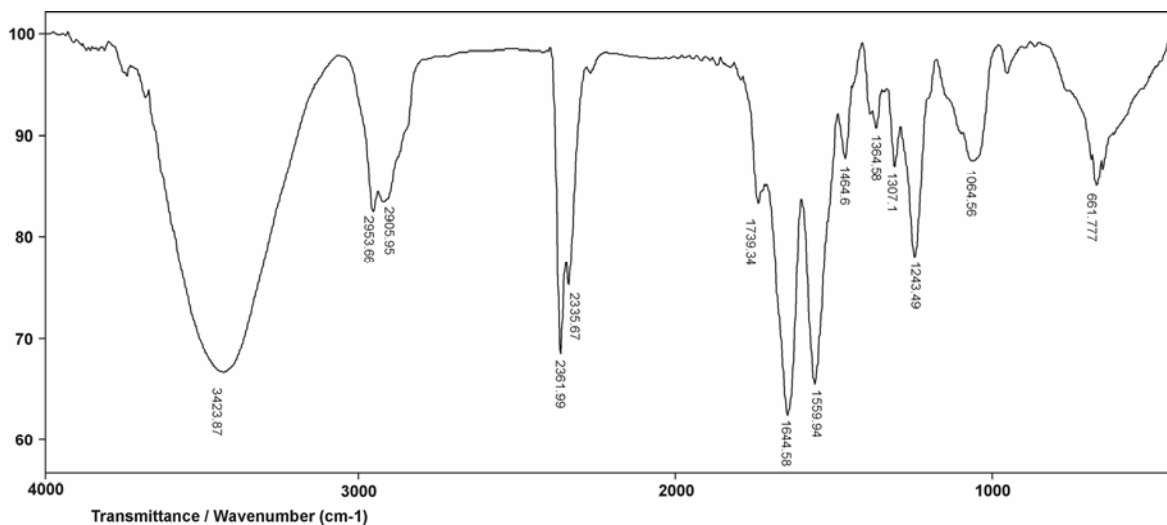
Slika 91. FT-IC spektar topološkog hibridnog hidrogela sintetisanog umrežavanjem rotaksana izoforondiizocijanatom (sintetisan na 0 °C)

Drugi metod sinteze hibridnih gelova se razlikovao u tome što je postupak vođen na povišenoj temperaturi u vodenom rastvoru. U 60 ml vode je dodato 2 g inkluzionog kompleksa i temperatura povećana na 80 °C. Dodato je 0,2 ml izoforondiizocijanata kako bi došlo do reakcije sa OH grupama polimernog lanca i sprečilo isklizavanje ciklodekstrinskih prstena. Nakon toga uzorak je mešan na povišenoj temperaturi kako bi se izvršila potpuna hidroliza acetatnih grupa ciklodekstrina. Nakon toga je dodata nova količina izoforondiizocijanata (0,8; 0,9 i 1,0 ml) i reakcija umrežavanja vođena još 30 minuta. U ovom postupku su se izdvojila dva dela, jedan koji je rastvoran u vodi i drugi deo koji nije rastvoran i koji predstavlja hibridni hidrogel. Dobijeni gelovi su karakterisani FT-IC metodom, kako bi se odredila povoljna količina umreživača, i gustina umreženja. Rezultati su prikazani na slikama 92 do 94. U toku reakcije umreživača, izoforondiizocijanata, sa rotaksanima odvijala se i reakcija hidrolize acetatnih grupa ciklodekstrinskih prstena koje predstavljaju mesta umrežavanja između dve jedinice rotaksana. Postepenim povećavanjem temperature i vremena reakcije dolazi do sve veće hidrolize acetatnih grupa koje reaguju sa umreživačem i podešavanjem temperature i vremena reakcije može da se utiče na kinetiku umrežavanja što znatno utiče na krajnja svojstva dobijenih hibridnih gelova.

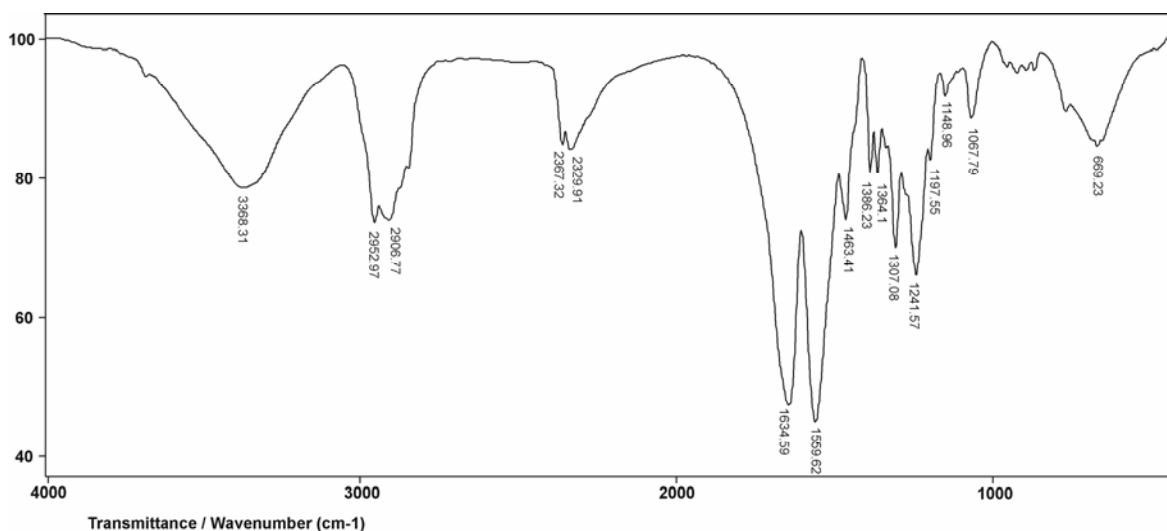
Nakon reakcije rotaksana sa izocijanatima traka na 3396 cm^{-1} , koja potiče od valencionih vibracija OH grupe, se javlja u spektru jer dolazi do hidrolize acetatnih grupa u OH grupe od kojih neke stupaju u reakciju umrežavanja.



Slika 92. FT-IC spektar topološkog hibridnog hidrogela sintetisanog umrežavanjem pseudorotaksana sa 1,0 ml izoforondiizocijanata (sintetisan na 80 °C)



Slika 93. FT-IC spektar topološkog hibridnog hidrogela sintetisanog umrežavanjem pseudorotaksana sa 1,1 ml izoforondiizocijanata (sintetisan na 80 °C)



Slika 94. FT-IC spektar topološkog hibridnog hidrogela sintetisanog umrežavanjem pseudorotaksana sa 1,2 ml izoforondiizocijanata (sintetisan na 80 °C)

Proučavanje uticaja reakcionih uslova sinteze na svojstva bubrenja hibridnih hidrogelova

Proces bubrenja kod hidrogelova u najvećoj meri zavisi od elastičnosti same polimerne mreže, od prisustva hidrofilnih funkcionalnih grupa (kao što su hidroksilna, karboksilna, amidna, sulfo itd.) u polimernom lancu, od stepena umreženja kao i od poroznosti polimera. Dodatno, na bubrenje može da utiče i ravnoteža između privlačnih i odbojnih sila između naelektrisanih delova kao i priroda rastvarača. Kada suvi gel dođe u kontakt sa vodom, molekuli vode prvo hidratišu najpolarnije hidrofilne grupe, kao i jonske grupe sa kojima mogu da formiraju vodoničnu vezu. Zbog krute strukture kristalnih zona i male elastičnosti, konvencionalni hidrogelovi sporo bubre i zbog toga je vreme koje im je

potrebno da bi dostigli ravnotežni stepen bubrenja dugo i meri se satima ili danima. Iako je ovakav, sporiji, način bubrenja koristan u mnogim oblastima njihove primene postoje situacije kada je potrebno znatno kraće vreme dostizanja maksimalnog stepena bubrenja hidrogela pa je tako počeo razvoj nove generacije hidrogelova čija je osnovna karakteristika da im je vreme potrebno za maksimalno bubrenje znatno skraćeno. Takvi gelovi se obično nazivaju superapsorbirajući hidrogelovi jer za svega nekoliko minuta dostižu ravnotežni stepen bubrenja.

Bubrenje kao fizičko-hemijski proces zavisi, kako od uslova sinteze datog hidrogela, tako i od uslova sredine u kojoj se koristi. Zbog toga je bubrenje hidrogelova osetljivo na promenu koncentracije umreživača, korišćenih monomera, pH-vrednosti rastvora kao i temperature. Proces bubrenja i sposobnost hidrogelova da apsorbiraju rastvarač (vodu) obično se brojačno izražava preko vrednosti stepena bubrenja (SB) i ravnotežnog stepena bubrenja (SBr) koji podrazumeva maksimalnu količinu rastvarača koju može apsorbirati hidrogel. Ispitivan je uticaj reakcione temperature i koncentracije umreživača na proces apsorpcije vode. Povišenje temperature dovodi do povećanja apsorpcije vode što je u skladu sa Florijevom teorijom.

Određivanje stepena bubrenja hibridnih hidrogelova

Osušeni uzorci hidrogelova (kserogelovi) sa prosečnom masom od 0,5 g su ostavljani da bubre u destilovanoj vodi na temperaturama 25, 30 i 40 °C radi ispitivanja procesa bubrenja. Sama tehnika rada poznata je pod nazivom „*tea bag*“ – metoda. Na početku svakog eksperimenta komad kserogela je izmeren i potapan u rastvarač po principu potapanja kesice za čaj u vodu. Zapremina rastvarača je znatno veća u odnosu na masu kserogela koji se koristi u ogledima. U unapred određenim vremenskim intervalima nabubrela gel je vađen iz rastvora i merena mu je masa. Postupak merenja je ponavljan do dostizanja konstantne mase nabubrela hidrogela.

Stepen bubrenja se definiše kao odnos razlike masa hidrogela u trenutku vremena t , m_t i mase kserogela, m_0 na početku eksperimenta, po jednačini:

$$SB = (m_t - m_0) / m_0 \cdot 100 \quad (49)$$

Ravnotežni stepen bubrenja predstavlja maksimalnu vrednost stepena bubrenja i predstavlja konstantnu vrednost.

Uticaj vremena obrazovanja hidrogela na stepen bubrenja

Uticaj promene vremena dobijanja hidrogela, t_f , na ravnotežni stepen bubrenja prikazan je u Tabeli 12. Količina rotaksana ($m_{rot}=1,12$ g) i količina umreživača ($m_{um}=0,056$ g) su bile konstantne.

Tabela 12. Uticaj promene uslova dobijanja hidrogela na ravnotežni stepen bubrenja

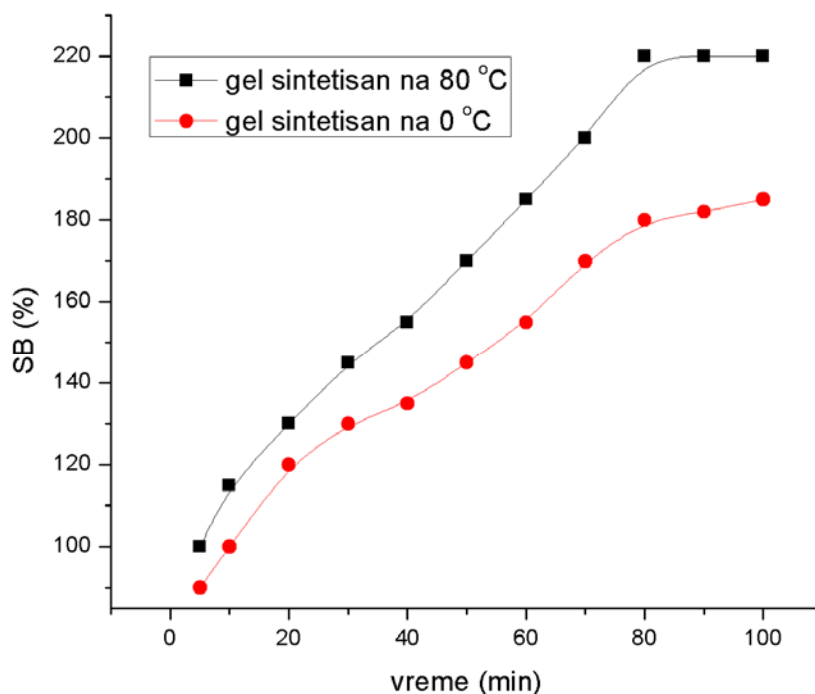
Oznaka uzorka	T [°C]	t_f [h]	SB _∞ [%]
HG-T-1-1	80	1	310
HG-T-2-1.2	80	2	280
HG-T-3-1.5	80	3	220

HG-H-1-1	0	1	200
HG-H-2-1.1	0	2	200
HG-H-3-1.2	0	3	180

HG-T-2-1.2 označava da se radi o hidrogelu sintetisanom na povišenoj temperaturi (toplom), T, u vremenu od 2 h, sa količinom umreživača 1,2 ml

Na osnovu rezultata datih u tabeli 12 možemo zaključiti da produženje vremena obrazovanja hidrogela dovodi do smanjenja ravnotežnog stepena bubrenja kada se sinteza izvodi na temperaturama od 80 °C. U slučaju sinteze na 0 °C uticaj vremena obrazovanja gela na ravnotežni stepen bubrenja nije toliko izražen, slika 95. Pošto je hidroliza acetatnih grupa ciklodekstrina na niskim temperaturama mala, produženje vremena reakcije neće imati veliki uticaj na gustinu umreženja, jer u tom slučaju neće biti dovoljno slobodnih OH grupa za umreženje. Odnosno, broj slobodnih OH grupa je skoro konstantan i mnogo manji nego u slučaju sinteze na 80 °C, pa zato i stepen umreženja ostaje skoro konstantan.

Smanjenje ravnotežnog stepena bubrenja topoloških hidrogelova sa vremenom obrazovanja na temperaturi 80 °C, posledica je većeg stepena umreženja. Sa povećanjem stepena umreženja dobijena struktura hidrogela postaje manje fleksibilna zbog povećanja koncentracije čvorova mreža. Pošto se radi o prekursorima tačno definisanih molskih masa, i čija se masa sa povećanjem reakcionog vremena ne menja, prikazana zavisnost stepena bubrenja od vremena izvođenja reakcije je očekivana.



Slika 95. Zavisnost ravnotežnog stepena bubrenja gela (sintetisanih na 0 i 80 °C) od vremena

Uticaj koncentracije umreživača na stepen bubrenja hidrogela

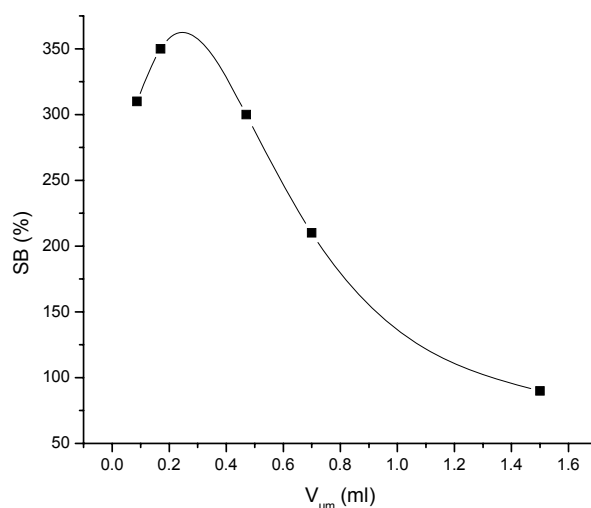
U Tabeli 13 prikazan je uticaj promene količine umreživača, izoforondiizocijanata, na ravnotežni stepen bubrenja (SB_{∞}) hibridnih hidrogelova. Temperatura sinteze je bila 80 °C a

vreme sinteze hidrogelova 2 h. Početna masa polirotkasana u svim eksperimentima je bila 2 g.

Tabela 13. Uticaj povećanja koncentracije umreživača na ravnotežni stepen bubrenja hibridnih hidrogelova

Oznaka uzorka	V_{um} [ml]	SB_{∞} [%]
HG-T-2-1	0,0087	310
HG-T-2-2	0,017	350
HG-T-2-3	0,047	300
HG-T-2-4	0,07	210
HG-T-2-5	0,15	90

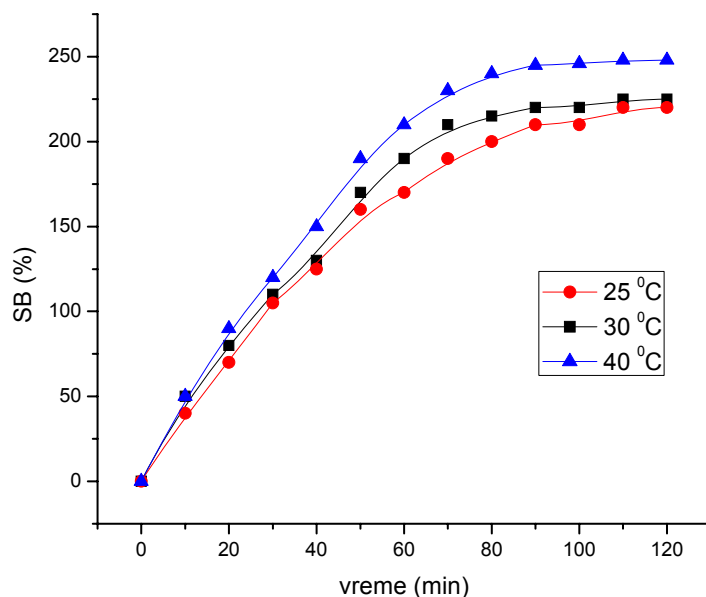
Sa povećanjem koncentracije umreživača vrednost ravnotežnog stepena bubrenja sintetisanog hidrogela opada, slika 96. Povećanje koncentracije umreživača dovodi do obrazovanja većeg broja tačaka umreženja, odnosno, povećanja gustine umreženja. Povećana gustina umreženja obrazovane mreže smanjuje, u skladu sa Florijevom teorijom [269], mogući prostor za širenje mreže i molsku masu polimera između račvanja, odnosno dovodi do smanjenja ravnotežnog stepena bubrenja. Dobijeni rezultati su očekivani, predvidivi i u skladu sa rezultatima dobijenim za druge tipove hidrogelova [270]. Međutim, treba napomenuti da je zapremina umreživača 0,087 ml nedovoljna za željeno umreženja gela, odnosno da je povoljna zapremina umreživača 0,17 ml izoforondiizocijanata.



Slika 96. Zavisnost ravnotežnog stepena bubrenja gela (sintetisanih na 80 °C) od količine dodatog umreživača

Uticaj temperature na kinetiku bubrenja hibridnih hidrogela

Ispitivana je izotermna kinetika bubrenja sintetisanih hibridnih hidrogela na različitim temperaturama pri konstantnoj vrednosti pH.

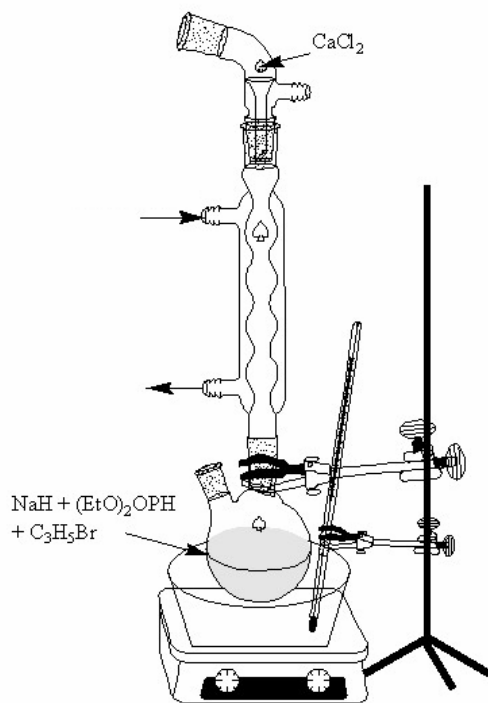


Slika 97. Izotermne krive bubrenja sintetisanog hidrogela na različitim temperaturama u puferskom rastvoru $\text{pH} = 7$, uzorak HG-T-2-1.2

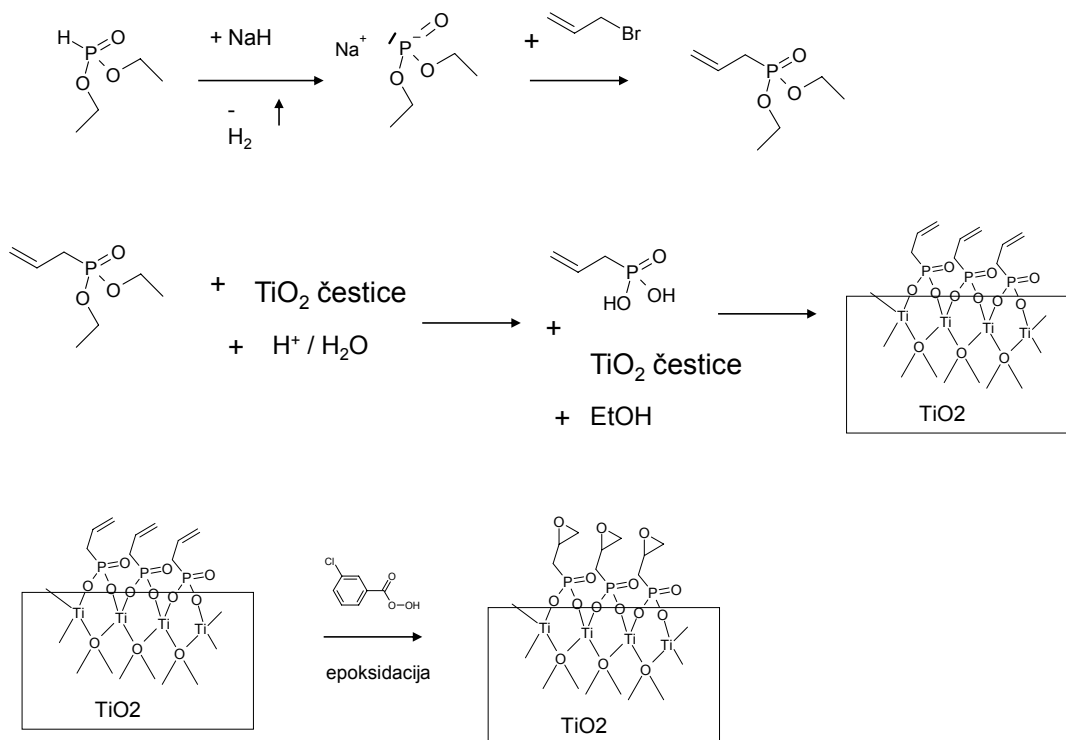
Za ispitivanje uticaja temperature na ravnotežni stepen bubrenja hibridnih hidrogelova izabran je uzorak HG-T-2-1.2 i rezultati su prikazani grafički na slici 97. Kao što se sa slike 97 može videti izotermne krive bubrenja na različitim temperaturama su sličnog oblika. Uočljiva su tri karakteristična načina promene stepena bubrenja sa promenom temperature: linearna (koja karakteriše sistem do visokih vrednosti stepena bubrenja), nelinearna i završna-plato (zasićena) oblast kada krive bubrenja dostižu maksimalnu vrednost i kada su promene stepena bubrenja sa vremenom male dostižući ravnotežni stepen bubrenja. Sa povećanjem temperature dolazi do povećanja nagiba linearnog dela krive i ravnotežnog stepena bubrenja. Međutim, razlike u ravnotežnom stepenu bubrenja na 25 °C i 30 °C su veoma male, odnosno sa povećanjem vremena bubrenja brzina penetracije molekula vode na nižoj temperaturi se povećava.

4.2 Sinteza hibridnih materijala na osnovu epoksidnih mreža sa modifikovanim i nemodifikovanim nanočesticama titanijum(IV)-oksida

U cilju ispitivanja uticaja površinske modifikacije nanočestica titanijum(IV)-oksida na mehanička svojstva modelnih epoksi mreža sintetisana je serija uzoraka metodom *in situ* polimerizacije. Najpre su sintetisane modelne epoksi mreže bez dodatka punila, a zatim dve serije hibridnih mreža. Jedna sa dodatkom površinski nemodifikovanih čestica a druga sa dodatkom modifikovanih čestica titanijum(IV)-oksida. U radu je vršena modifikacija nano čestica TiO₂ fosfatnim estrima u cilju kompatibilizacije sa epoksi smolama. Modifikacija je rađena na aparaturi prikazanoj na slici 98, po mehanizmu prikazanom na slici 99. Prema pomenutom mehanizmu 3 g dietil fosfian najpre reaguje sa 0,98 g natrijum hidrida stvarajući na taj način katjon fosfata. Posebnu pažnju u ovom stupnju treba obratiti na izuzetno higroskopan NaH i omogućavanje anhidrovanih uslova sinteze. U sledećoj fazi, dobijeni fosfatni katjon reaguje sa viškom 3-brom propena (3,1 g) omogućavajući na taj način uvođenje dvostrukih veza u fosfat. Ovako dobijeno jedinjenje reaguje sa nanočesticama titanijum(IV)-oksida u kiselom vodenom rastvoru, omogućavajući grupisanje čestica, odnosno stvaranje grozdova nanometarskih dimenzija usled reakcije fosfata sa kiseonikovim atomima titanijum oksida. Na ovaj način sintetisani grozdovi odlikuju se veoma reaktivnim dvostrukim vezama koje se nalaze na površini grozdova i mogu stupiti u dalje reakcije. Modifikovane čestice titanijum(IV)-oksida su najpre prečišćene a zatim korišćene u daljoj modifikaciji. Prečišćavanje se vrši, neutralizacijom rastvora natrijum hidrogen karboantom, kao slabom bazom, do pH=7. Zatim se vrši filtriranje na filtru veličine 0,1 μm i ispiranje vodom i acetonom. Čestice se zatim suše u vakuum sušnici 90 minuta na 60 °C. Pošto se radi o epoksi matrici vršena je epoksidacija dvostrukih veza i dobijena krajnja struktura modifikovanih nanočestica titanijum(IV)-oksida, prikazana na slici 99. Epoksidacija je rađena 3-hlorobenzenkarboperoksidnom kiselinom. Na 1 g modifikovanih čestica TiO₂ dodavano je 1,2 g kiseline i reakcija je vođena u 10 ml vode na temperaturi od 40 °C, 8 h. Epoksidovani grozdovi nanočestica su filtrirani i sušeni u vakuum sušnici 90 minuta na 60 °C.



Slika 98. Aparatura za sintezu fosfatnog estra



Slika 99. Hemijska modifikacija TiO_2 nano čestica fosfatnim estrom

Kako bi se ispitaio uticaj nanopunila na dinamičko mehanička svojstva epoksi mreža najpre je sintetisana modelna mreža reakcijom DGEBA i Jeffamina (DGEBA:Jeffamine=1:0,3). Smeša je homogenizovana 60 minuta nakon čega je izlivena u teflonske kalupe i ostavljena da umrežava u sušnici na temperaturi 110 °C tokom 24 sata.

Hibridni materijali su sintetisani mešanjem modifikovanih ili nemođifikovanih nanočestica i DGEBA u masenim odnosima 0,5; 1 i 2 mas.%. DGEBA i čestice TiO₂ homogenizovane su 90 minuta na sobnoj temperaturi u ultrazvučnom kupatilu, a nakon dodatka Jeffamina smeša je homogenizovana još 60 minuta. Jeffamine je dodavan u stehiometrijskom masenom odnosu prema sadržaju DGEBA (DGEBA:Jeffamine=1:0,30) kao i u slučaju modelnih mreža. Sastavi i oznake hibridnih materijala dati su u tabeli 14. Reakcione smeše izlivena su u teflonske kalupe i ostavljene da umrežavaju u sušnici na temperaturi 110 °C tokom 24 sata.

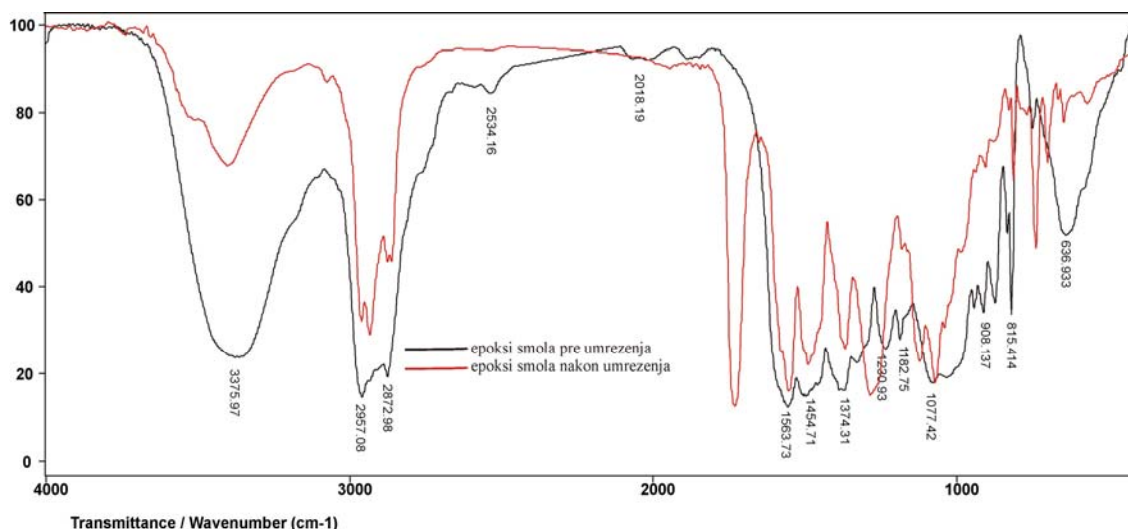
Tabela 14. Sastav modelnih epoksi mreža i hibridnih epoksi materijala

Oznaka uzorka	Odnos DGEBA/Jeffamine	nemodifikovanih TiO ₂ , (mas%)	modifikovanih TiO ₂ , (mas%)
EP-0	3,33	0	0
EP-0.5	3,33	0	0.5
EP-1.0	3,33	0	1.0
EP-2.0	3,33	0	2.0
EP-nm-0.5	3,33	0.5	0
EP-nm-1.0	3,33	1.0	0
EP-nm-2.0	3,33	2.0	0

FT-IC analiza procesa umrežavanja hibridnih epoksidnih mreža

Proces umreženja epoksi mreža je praćen FT-IC metodom. Rezultati su prikazani na slici 100. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IC) je korišćena da potvrdi reakciju epoksi smole i modifikovanih čestica sa aminima. FT-IC spektroskopija je korisna metoda jer daje informacije o toku reakcije na molekularnom nivou, odnosno kvalitativno praćenje umrežavanja. Umrežavanje epoksida sa aminima, predstavlja kompleksnu reakciju zbog brojnih sporednih reakcija (usled reaktivnosti funkcionalnih grupa) kao i zbog difuzije molekula kroz polimernu mrežu i sternih smetnji. Sa napredovanjem reakcije umrežavanja preklapanje pikova u oblasti 3000 i 3600 cm⁻¹ se može uočiti. Pojava ovih traka je prethodno bila izučavana od strane Xiao [271] koji je doveo u vezu sa signalom naprežavanja OH grupe koja se javlja kao rezultat reagovanja epoksi i amino grupe. Kada epoksi grupe reaguju, oksiranski prsten se otvara i dolazi do obrazovanja OH grupe. Obrazovana OH grupa iz epoksi smole pokazuje apsorpciju istezanjem u oblasti 3500 cm⁻¹, što potvrđuje otvaranje oksiranskog prstena. Pošto obrazovana mreža pokazuje preklapanje traka OH i amino grupa u oblasti 3600–3200 cm⁻¹ pogodnije je pratiti reakciju epoksi prstena preko trake u oblasti 900 cm⁻¹. Traka koja se javlja usled vibracije epoksi prstena u oblasti 900 cm⁻¹ u umreženom materijalu se u potpunosti gubi, što potvrđuje da je u reakciji stupio stehiometrijski broj funkcionalnih grupa, slika 100. Jaka traka na 2967 cm⁻¹ potiče od vibracija –CH₂ grupe. Eterska grupa u epoksi smoli se odlikuje apsorpcijom na 1036 cm⁻¹ koja potiče od istezanja

alifatske ugljenik-kiseonik grupe (-O-CH₂-), dok traka na 1230 cm⁻¹ potiče od etarske grupe ali između aromatskog ugljenika i kiseonika. Trake na 1500 cm⁻¹ i 830 cm⁻¹ potiču od vibracija p-fenil grupe.



Slika 100. FT-IC spektari smeše epoksi smole i umreživača (pre umrežavanja) i epoksi mreže (nakon umrežavanja od 24 h na 110 °C)

Dinamičko mehanička svojstva hibridnih epoksi materijala

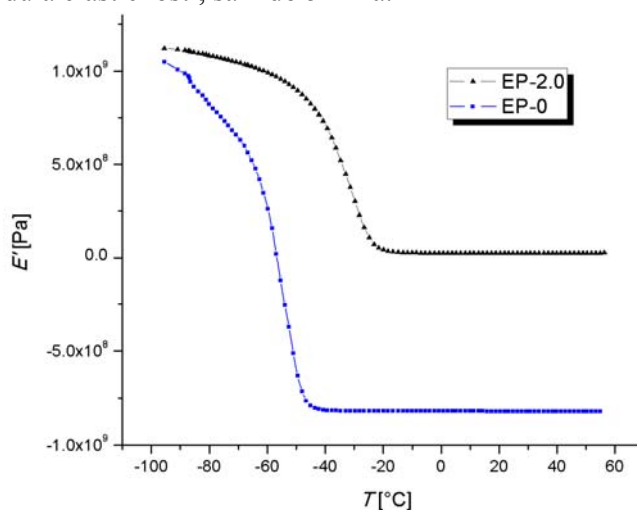
Veći udeo neorganske faze kod hibrida sa stehiometrijskim udelom Jeffamina i njena bolja umreženost utiču na povećanje elastičnog modula, E' , kao što je prikazano na slici 101. Vrednosti E' pri -90 °C, 25 °C i 50 °C (viskoelastično područje, nakon temperature staklastog prelaska) date su u tabeli 15. Međutim ako se radi o hibridnom materijalu sa nemodifikovanim česticama vrednosti se znatno razlikuju poredeći materijal sa modifikovanim česticama TiO₂, slike 102 i 103.

Tabela 15. Vrednosti modula elastičnosti E' za sintetisane epoksi mreže na različitim temperaturama (pri frekvenciji od 1 Hz)

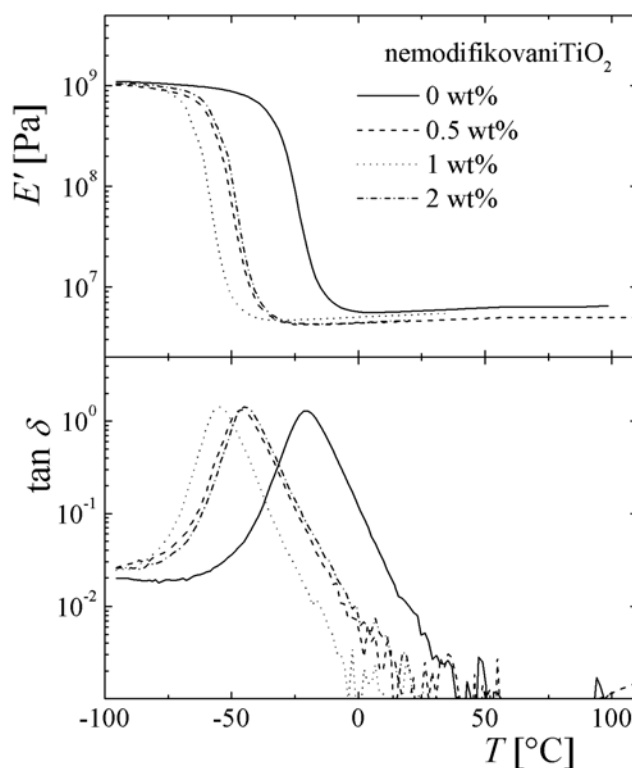
Oznaka uzorka	E' (MPa), □90	E' (MPa), □25	E' (MPa), 50
EP-0	1035	2,1	1,0
EP-0.5	1087	107,6	7,0
EP-1.0	1045	121,5	11,3
EP-2.0	1110	108,3	26,2
EP-nm-0.5	1005	452,8	4,8
EP-nm-1.0	1032	469,8	5,5
EP-nm-2.0	1052	436,3	4,6

Sa povećanjem udela neorganske faze, od 0,5 do 2 mas%, raste i udeo modula elastičnosti u oblastima temperature većim od □25 °C, kako za modifikovane tako i za nemodifikovane čestice punila TiO₂. Konačne vrednosti modula u viskoelastičnom području primetno su više za sve hibride sa modifikovanim punilima u poređenju sa nemodifikovanim punilima, kao i

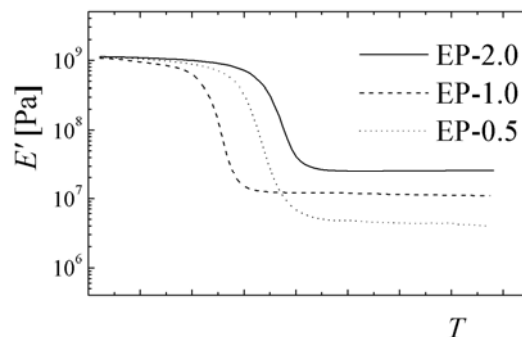
čistom epoksi mrežom. Ovaj fenomen je i očekivan s obzirom na ojačavajuće delovanje neorganske faze i hemijskih veza uspostavljenih između površine grozdova punila i umreživača, što doprinosi ograničenoj pokretljivosti polimernih lanaca. Ovo se ogleda u znatnom povećanju T_g u hibridnim materijalima sa povećanjem udela punila. Međutim, kod hibrida sa nemodifikovanim punilima zapažen je drugačiji trend, odnosno opadanje T_g sa povećanjem udela punila, slika 102. Pošto se u hibridima sa nemodifikovanim česticama mogu uspostaviti jedino fizičke interakcije, one utiču na povećanje pokretljivosti lanaca i blago povećanje modula elastičnosti, sa 1 do 5 MPa.



Slika 101. Prikaz modula elastičnosti, E' , za čistu epoksi mrežu i hibridni materijal sa 2 mas.% modifikovanih čestica TiO_2 , frekvencija snimanja 1 Hz



Slika 102. Prikaz temperaturne zavisnosti modula elastičnosti, E' i tangensa gubitaka, $\tan \delta$, za čistu epoksi mrežu i hibridni materijal sa nemodifikovanim česticama TiO_2 , frekvencija snimanja 1 Hz

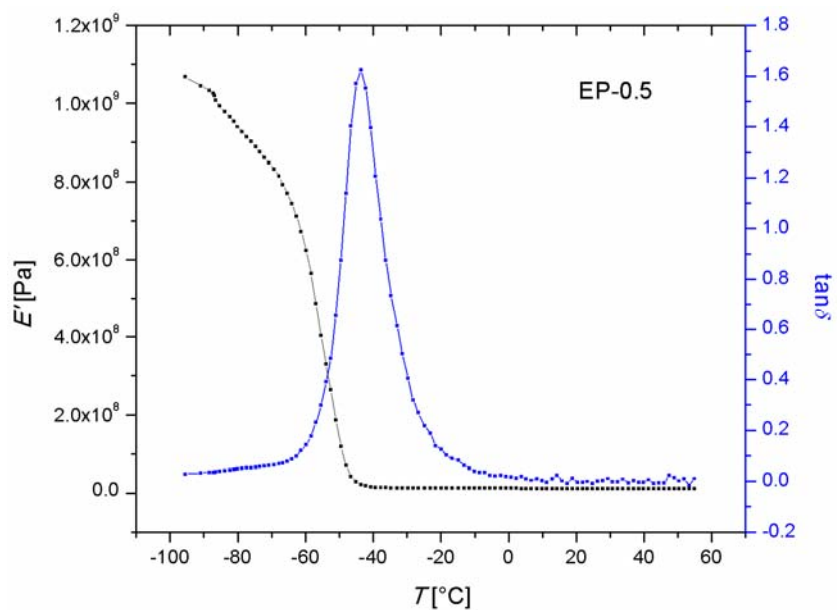


Slika 103. Prikaz modula elastičnosti, E' , za hibridne materijale sa različitim udelima modifikovanih čestica TiO_2 , frekvencija snimanja 1 Hz

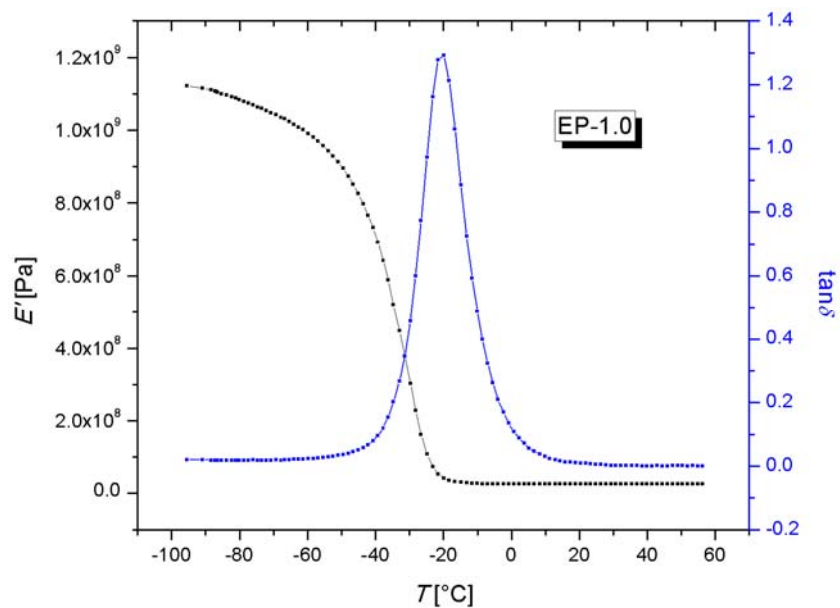
Temperature staklastih prelaska su određene iz maksimuma krivih modula gubitka i za sve uzorke su prikazani u tabeli 16. Kod svih materijala nađen je jedan staklasti prelaz što potvrđuje istinsku homogenost hibridnih materijala.

Tabela 16. Maksimalne vrednosti modula gubitaka, $\tan \delta$, i temperature na kojima su postignute

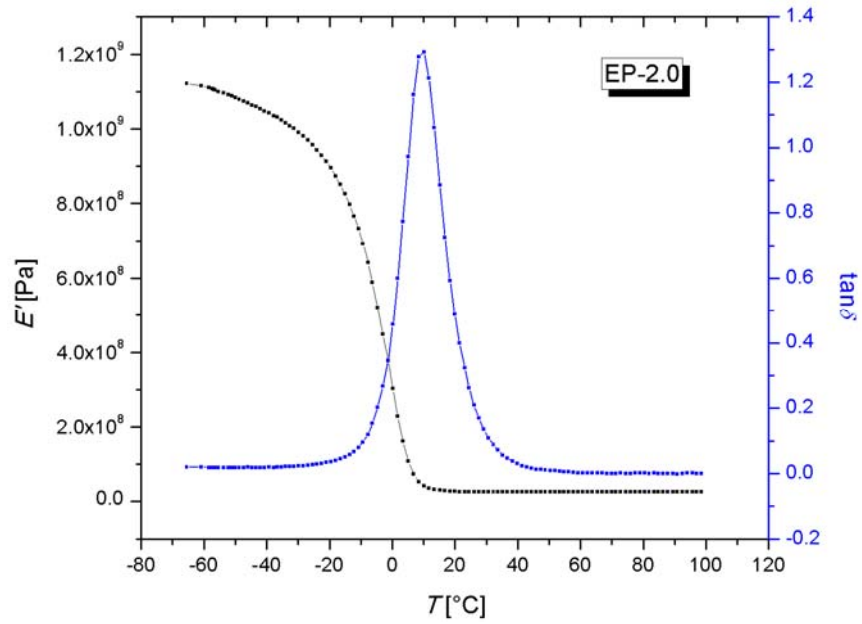
Oznaka uzorka	$\tan \delta$, max	Temperature maksimuma $\tan \delta$
EP-0	1,20	□25
EP-0.5	1,60	□40
EP-1.0	1,45	□20
EP-2.0	1,62	+10
EP-nm-0.5	1,34	□43
EP-nm-1.0	1,45	□47
EP-nm-2.0	1,30	□54



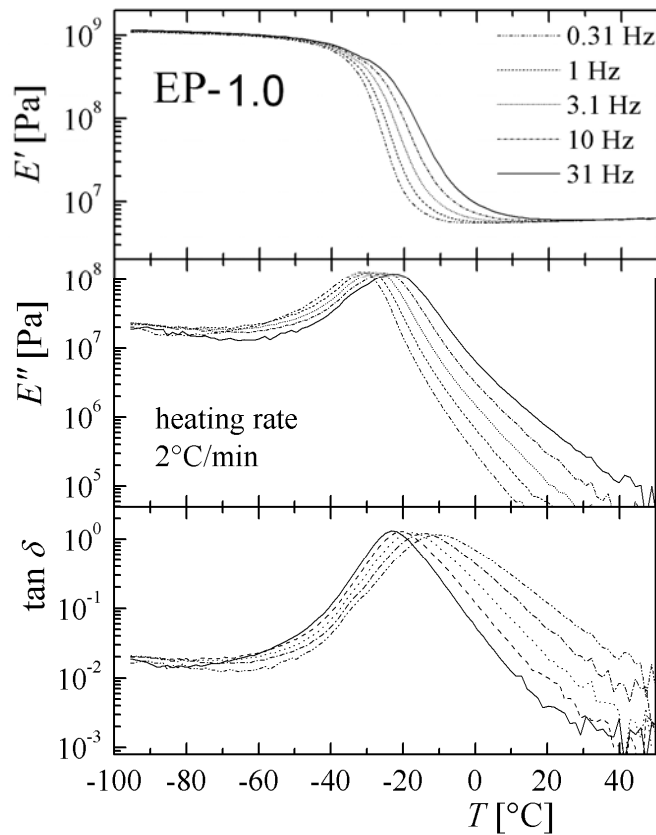
Slika 104. Prikaz temperaturene zavisnosti modula elastičnosti, E' i tangensa gubitaka, $\tan\delta$, za hibridni materijal sa modifikovanim česticama TiO_2 (0,5 mas%) frekvencija snimanja 1 Hz



Slika 105. Prikaz temperaturene zavisnosti modula elastičnosti, E' i tangensa gubitaka, $\tan\delta$, za hibridni materijal sa modifikovanim česticama TiO_2 (1,0 mas%) frekvencija snimanja 1 Hz



Slika 106. Prikaz temperaturene zavisnosti modula elastičnosti, E' i tangensa gubitaka, $\tan\delta$, za hibridni materijal sa modifikovanim česticama TiO_2 (2,0 mas%) frekvencija snimanja 1 Hz



Slika 107. Prikaz temperaturene zavisnosti modula elastičnosti, E' , modula gubitaka, E'' , i tangensa gubitaka, $\tan\delta$, za hibridni materijal sa modifikovanim česticama TiO_2 (1,0 mas%) sniman na različitim frekvencijama

Na slici 107 je prikazana zavisnost modula i faktora gubitaka od frekvencije snimanja. Prikazano ponašanje uzoraka je očekivano jer se usled uspostavljanja jakih hemijskih veza između punila i polimerne matrice, u hibridnom materijalu, odziv polimernih lanaca menja. Naime, usled krutosti lanaca, prouzrokovane jakim interakcijama punilo/polimerna matrica odziv polimernih lanaca na spoljašnju silu je brži.

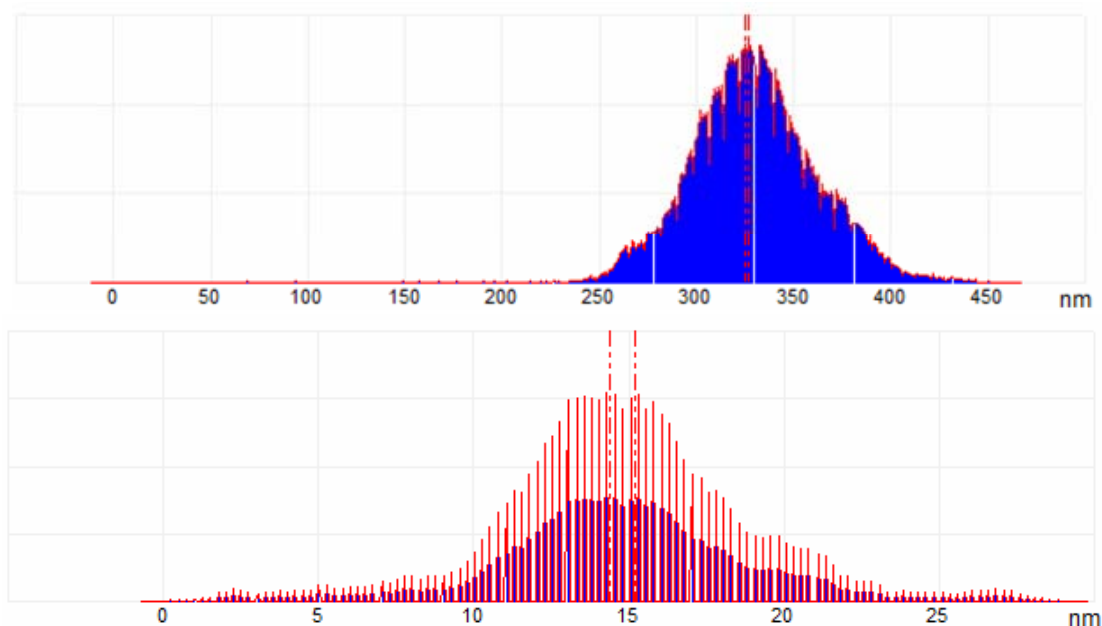
Analiza površine hibridnih epoksidnih mreža metodom mikroskopije atomskih sila (AFM)

Analiza površine dobijenih hibridnih materijala vršena je mikroskopijom atomskih sila (AFM), a dobijeni rezultati analizirani softverski korišćenjem programa NanoScope Analzsis, ver. 1.02. AFM metoda se je pokazala kao veoma korisna i za analizu veličine grozdova modifikovanih čestica TiO_2 , čime je potvrđena prethodna pretpostavka o uspešnoj modifikaciji. Naime, rezultati analize veličine čestica, dobijene prethodno pomenutim programskim paketom, date su u tabeli 17.

Tabela 17. Veličina čestica punila u epoksidnim mrežama

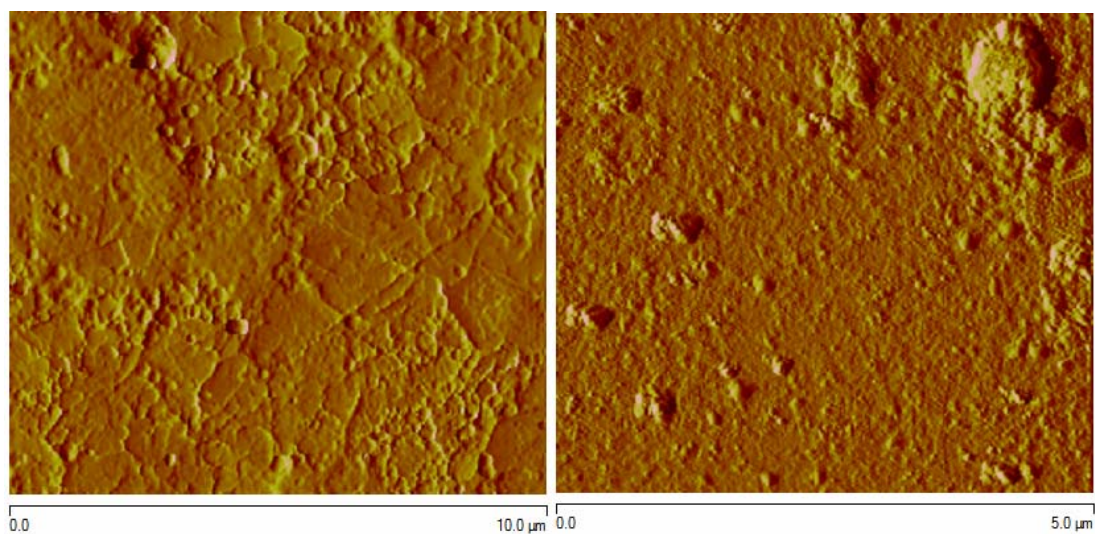
Oznaka uzorka	Parametar	Minimalna vrednost	Srednja vrednost	Maksimalna vrednost
EP-nm-1.0	Jačina signala (mV)	0,915	1,603	3,539
	Analizirana površina (nm^2)	95,367	303,439	2532,959
	Ukupan broj čestica	580	580	580
	Gustina čestica ($/\mu\text{m}^2$)	145	145	145
	Veličina čestica (nm)	11,019	18,231	56,790
EP-1.0	Jačina signala (mV)	□0,347	0,699	9,551
	Analizirana površina (nm^2)	26,703	8195,201	19478,439
	Ukupan broj čestica	24	24	24
	Gustina čestica ($/\mu\text{m}^2$)	96	96	96
	Veličina čestica (nm)	29,747	498,005	1093,986

Kao što se iz tabele 17 može videti analizirani uzorci, sa istim masenim procentom punila, jasno pokazuju razlike u veličini čestica. Ovo je i bilo očekivano s obzirom da je cilj modifikacije čestica TiO_2 bio stvaranje epoksi funkcionalizovanih grozdova čija se veličina kreće od 300 do 500 nm, što je i potvrđeno AFM analizom, srednji prečnik čestica u uzorku EP-1.0 je bio 498 nm. Ovo potvrđuje uspešnost metode modifikacije nanočestica punila. Analiza raspodele čestica po veličini data je na slici 108 za uzorke EP-nm-0.5 i EP-0.5. Sa slika se jasno može videti da je prosečna veličina čestica u skladu sa očekivanim vrednostima.



Slika 108. Raspodela čestica u hibridnim materijalima, EP-nm-0.5 i EP-0.5

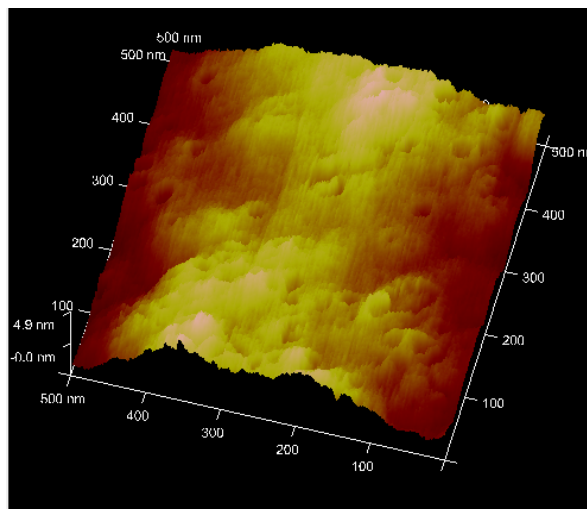
2D prikazi čiste polimerne matrice i hibridnog materijala su dati na slici 109. Kako se sa slike može videti kod čiste polimerne matrice nisu prisutni grozdovi nanopunila, dok se kod uzorka EP-2.0 jasno vide grozdovi, veličine oko 500 nm. Slike potvrđuju dobra homogenost grozdova, što je osnovni preduslov za dobijanje hibridnih materijala, i poboljšanje svojstava polimernih materijala.



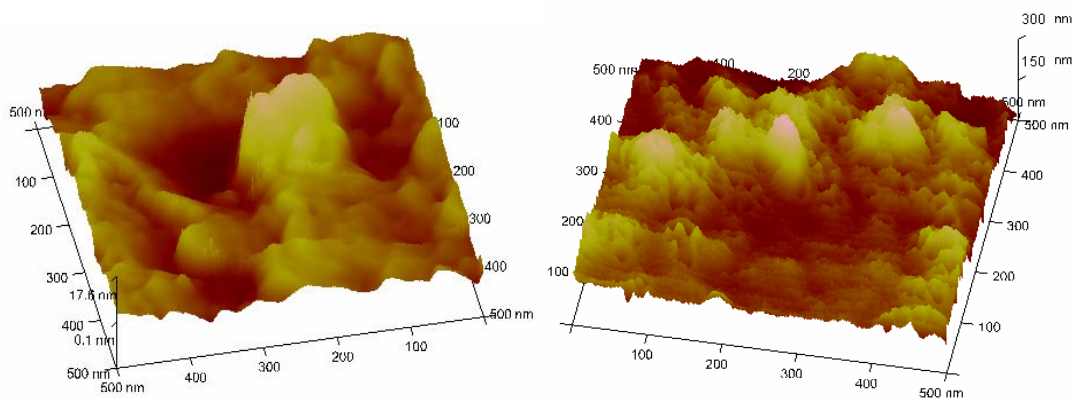
Slika 109. 2D prikaz površine uzoraka EP-0 i EP-2.0

Isti zaključak se može izvesti i sa 3D snimaka površine sintetisanih uzoraka. Na slikam se može očitati i aproksimativna veličina čestica, odnosno odsustvo punila u slučaju čiste epoksi mreže, slika 110. Kako se sa slike može videti veličina hrapavosti u slučaju čiste mreže je manja od 4 nm, što potvrđuje da se radi o nepunjenoj polimernoj matrici. Suprotno, ako se

pogleda površina hibridnih materijala jasno se može videti prisustvo čestica punila kao i njihova veličina, slika 111. Može se izvesti zaključiti da je veličina čestica kod hibridnih materijala sa nemodifikovanim česticama punila oko 17 nm, kao i dobra homogenost čestica u polimernoj matrici. Kod hibridnih materijala sa modifikovanim nanočesticama TiO_2 veličina grozdova je oko 300 nm, i takođe je potvrđena veoma dobra homogenost punila u polimernoj matrici. Nešto niže vrednosti veličine čestica punila su očekivane jer uređaj meri veličinu čestica koje su zatopljene u polimernu matricu a samo deo čestica se nalazi iznad površine matrice.



Slika 110. 3D prikaz površine čiste epoksi mreže, EP-0



Slika 111. 3D prikaz površina hibridnih materijala, EP-nm-0.5 i EP-0.5

4.3 Sinteza materijala na osnovu poli(D,L-laktida)

Sinteza poli(D,L-laktida) rađena je dvema, uporednim, metodama. Naime, vršena je klasična termosinteza i sinteza u mikrotalasnom polju. Za termičku i mikrotalasnu sintezu poli(D,L-laktida) varirani su molski odnosi monomera i inicijatora ($[M]/[I]$) kao i vremena polimerizacije. Odabrani odnosi $[M]/[I]$ u obe vrste sinteza su bili 1000, 5000 i 10000.

4.3.1 Termosinteza poli(D,L-laktida)

Za pripremanje rastvora inicijatora korišćeno je 279,9 mg inicijatora (kalaj oktoata) koji je rastvoren u 25 ml toluena. Za molski odnos $[M]/[I]=1000$ odmereno je 1,25 ml pripremljenog rastvora i pomešano je sa 5 g D,L-laktida, za $[M]/[I]=5000$ odmereno je 0,25 ml pripremljenog rastvora i to je pomešano sa 5 g D,L-laktida, a za $[M]/[I]=10000$, 0,125 ml rastvora je pomešano sa 5 g D,L-laktida. Svaka proba od 5 g D,L-laktida, sa različitim odnosom $[M]/[I]$ podeljena je na četiri dela, pa su ovako dobijene smeše monomera i inicijatora prebačene u prethodno osušene staklene ampule, koje su zatapane pod vakuumom. Reakcija polimerizacije se odvijala na temperaturi od 130 °C. Iz svake serije sa različitim odnosima monomer/inicijator su vađeni uzorci, sukcesivno, na 5, 10, 20 i 35 h. Nakon završenog procesa polimerizacije polimer se odvaja od slomljenih ampula i rastvara u hloroformu a zatim se vrši njegovo taloženje metanolom. Ovakav izbor rastvarača/korastvarača je odabran jer se poli(laktid) ne rastvara u metanolu dok se monomerni laktid rastvara, što omogućava razdvajanje polimera od neproreagovalog monomera. Tako dobijeni polimer se suši u sušnicu na 60 °C. U tabeli 18 navedene su oznake različitih uzoraka i uslovi sinteze poli(D,L-laktida) klasičnim termičkim postupkom.

Tabela 18. Uslovi sinteze različitih poli(D,L-laktida) termičkim postupkom

Molski odnos $[M]/[I]$	Vreme polimerizacije, h			
	5	10	20	35
1000	TS-1-5	TS-1-10	TS-1-20	TS-1-35
5000	TS-5-5	TS-5-10	TS-5-20	TS-5-35
10000	TS-10-5	TS-10-10	TS-10-20	TS-10-35

TS-5-10 označava da se radi o termičkoj sintezi (TS) prvi broj predstavlja asocijaciju na odnos monomera i inicijatora (1 za odnos 1000, 5 za odnos 5000 i 10 za odnos 10000), dok drugi broj predstavlja vreme polimerizacije (10 označava vreme polimerizacije od 10 h).

4.3.2 Mikrotalasna sinteza poli(D,L-laktida)

Pripremanje smeše za polimerizaciju D,L-laktida u mikrotalasnom polju je vršena na identičan način kao i za termosintezu. Odmereno je 300 mg inicijatora (kalaj oktoata) i rastvoreno u 25 ml toluena. Za molski odnos $[M]/[I]=1000$ odmereno je 1,167 ml pripremljenog rastvora i pomešano sa 5 g D,L-laktida. Za $[M]/[I]=5000$, 0,23 ml rastvora je pomešano sa 5 g D,L-laktida, a za $[M]/[I]=10000$, 0,1167 ml rastvora je pomešano sa 5 g D,L-laktida. Svaka proba, sa tri različita odnosa $[M]/[I]$, podeljena je na tri dela koji su stavljeni u epruvete. Epruvete su postavljene u mikrotalasni reaktor i sinteza je vođena na različitim vremenima. Za odnos $[M]/[I]=1000$ polimerizacija je vođena 10, 20 i 30 minuta.

Za odnose $[M]/[I]=5000$ i $[M]/[I]=10000$ polimerizacije su vođene 5, 20 i 30 min. Nakon polimerizacije, poli(D,L-laktid) je rastvaran u hloroformu (u ultrazvučnom kupatilu) 1-2 h. Zatim je vršeno taloženje metanolom i uparavanje na vakuum-uparivaču do suva. Ostatak, nakon uparavanja, je prebačen u male sudove i sušen u sušnici na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2h.

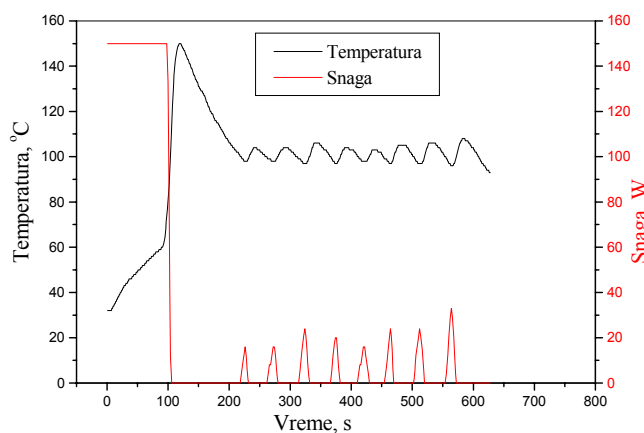
Sinteza pomoću mikrotalasa je izvođena u fokusnom mikrotalasnem reaktoru "Discover", CEM Corporation, Matthews, North Carolina, US. Frekvencija i primenjena snaga su $2,45\text{ GHz}$ i 30 W , respektivno. Kontrola temperature je vršena pomoću infra-crvenog sistema za merenje temperature u masi i održavana na $115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

U tabeli 19 navedene su oznake različitih uzoraka i uslovi sinteze poli(D,L-laktida) u mikrotalasnim uslovima.

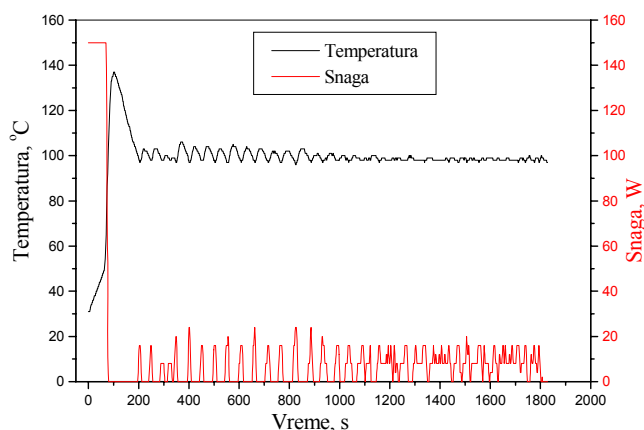
Tabela 19. Uslovi sinteze različitih poli(D,L-laktida) u mikrotalasnim uslovima

Molski odnos [M]/[I]	Vreme polimerizacije, min			
	5	10	20	30
1000	/	MTS-1-10	MTS-1-20	MTS-1-30
5000	MTS-5-5	/	MTS-5-20	MTS-5-30
10000	MTS-10-5	/	MTS-10-20	MTS-10-30

Sa grafika zavisnosti snage mikrotalasnog polja i temperature uzorka od vremena mogu se jasno uočiti tri karakteristične oblasti u zavisnosti od apsorpcije mikrotalasa, slike 112 i 113. Monomerni laktid, kao jako polarno jedinjenje, veoma dobro upija mikrotalase tako da se već u prvih nekoliko sekundi u mikrotalasnem polju temperatura reakcione smeše poveća na maksimalnu temperaturu od $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pošto dolazi do reakcije otvaranja prstena (koja se odlikuje egzotermnošću) temperatura se održava u drugom delu zahvaljujući oslobođenoj toploti polimerizacije. U trećem delu se uočava veoma mala apsorpcija mikrotalasa pošto se nakon polimerizacije dobija linearni polimerni lanac sintetisanog polilaktida koji je, za razliku od monomera, nepolaran.



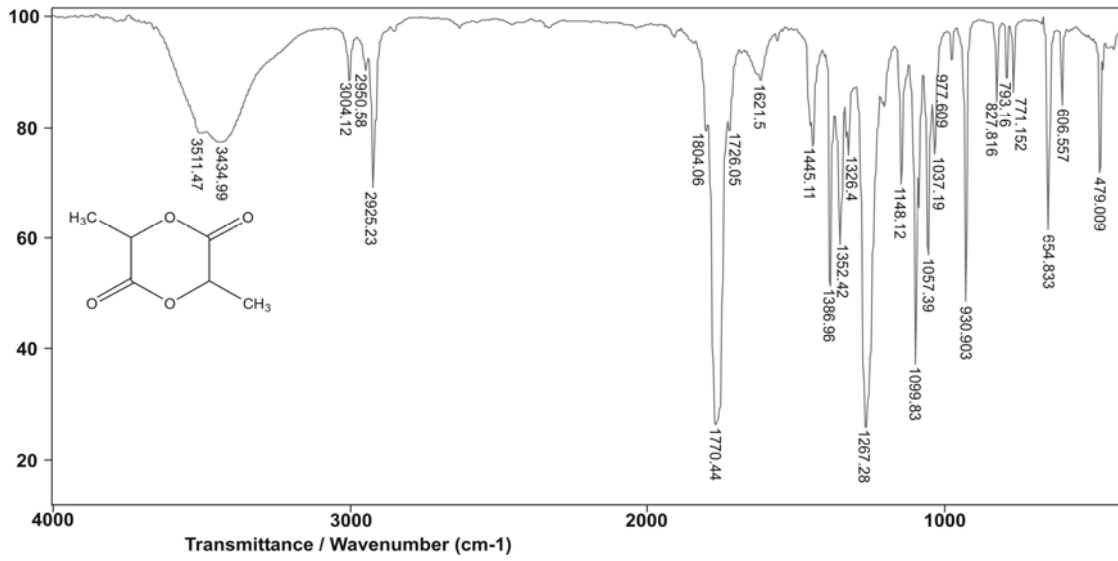
Slika 112. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-1-10)



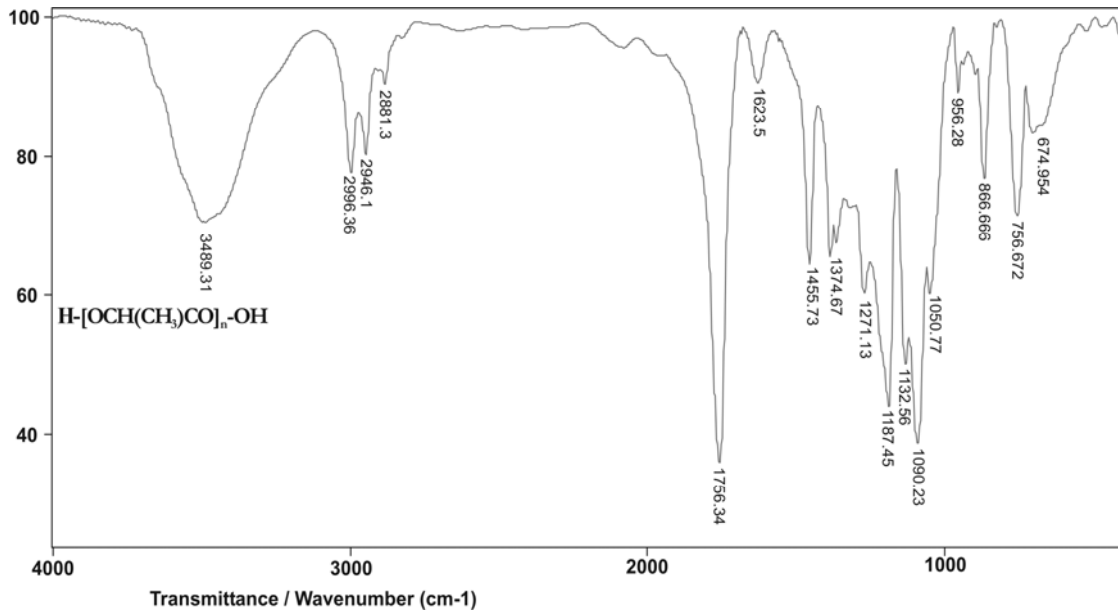
Slika 113. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-5-30)

4.3.3 Analiza sintetisanog poli(D,L-laktida) infracrvenom spektroskopijom (FT-IC)

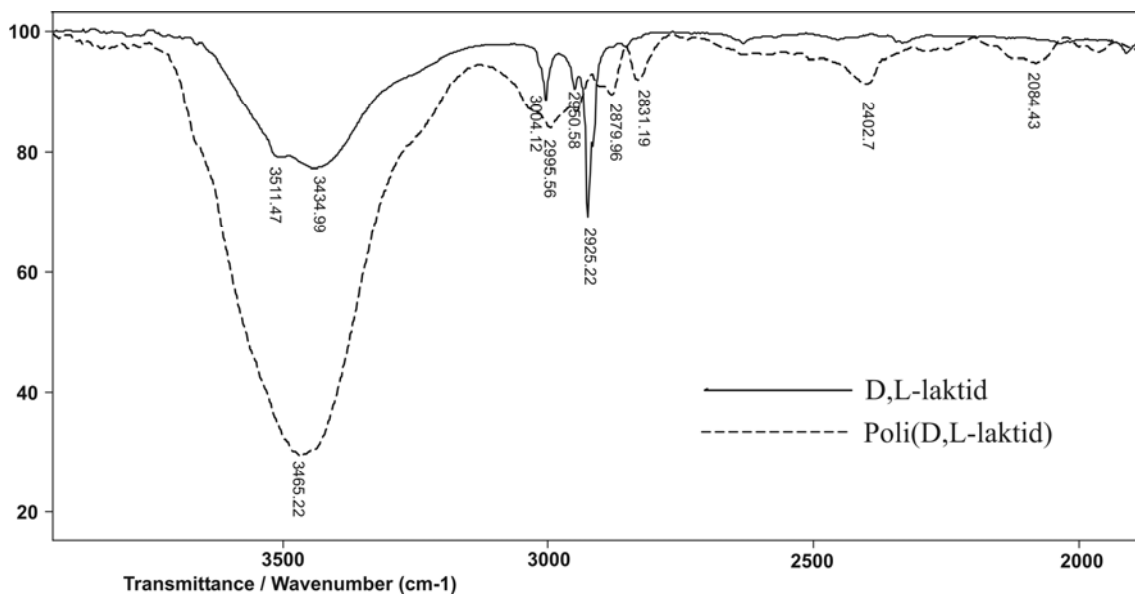
Na slici 114 i 115 prikazani su FT-IC spektri monomernog D,L-laktida i poli(D,L-laktida) koji je sintetisan termičkim postupkom. Valenciona C=O vibracija iz cikličnog dilaktona (laktida) apsorbuje na 1770 cm^{-1} pri čemu se pojavljuje i njegov overton na oko 3511 cm^{-1} (slika 114). Otvaranjem prstena ova keto grupa iz laktonskog oblika prelazi u oblik alifatičnog estera i njena frekvencija se pomera na 1756 cm^{-1} . Pri tom se gubi i njen overton, odnosno biva prekriven pojačanom apsorpcijom u oblasti $3700 - 3120\text{ cm}^{-1}$, koja potiče od valencione apsorpcije OH-grupe (slika 116). Naime, otvaranjem prstena laktida prilikom polimerizacije na svim molekulima poli(D,L-laktida) pojavljuju se krajnje -OH grupe, kao i -COOH na pojedinim polimernim lancima. Pojava OH-grupe u molekulima poli(D,L-laktida) praćena je i pojavom deformacionih vibracija u njegovom spektru: δOH na 1455 cm^{-1} i γOH na 756 cm^{-1} , kojih nema u spektru monomera D,L-laktida. Traka koja se javlja na 1267 cm^{-1} u spektru D,L-laktida potiče od valencionih asimetričnih C-O-C vibracija i pomera se na 1187 cm^{-1} u alifatičnom polimernom lancu poli(D,L-laktida) (slika 117). Takođe, simetrične valencione vibracije iste ove grupe C-O-C iz laktonskog oblika apsorbuju na 1099 cm^{-1} . Otvaranjem prstena monomera u toku polimerizacije i prelaskom u alifatični oblik C-O-C simetrične valencione vibracije u spektru poli(D,L-laktida) se pomeraju na $1090,23\text{ cm}^{-1}$. Poli(D,L-laktid) sintetisan u mikrotalasnom polju ima istu molekulsku strukturu, pa samim tim i isti FT-IC spektar kao i objašnjeni spektri polimera dobijenog termičkom sintezom, slika 118.



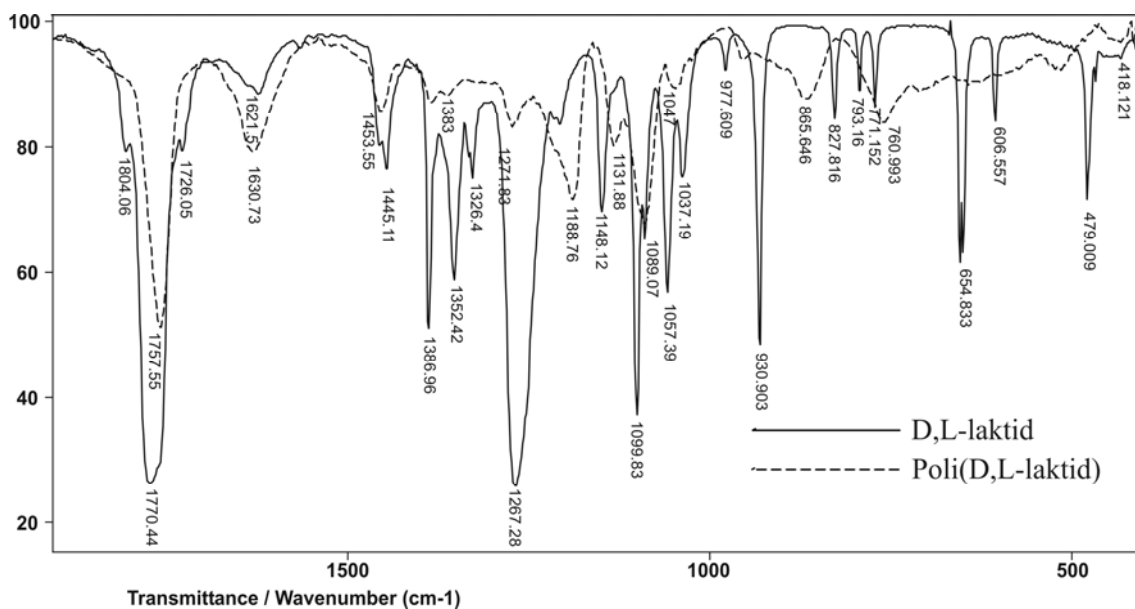
Slika 114. FT-IC spektar monomernog D,L-laktida



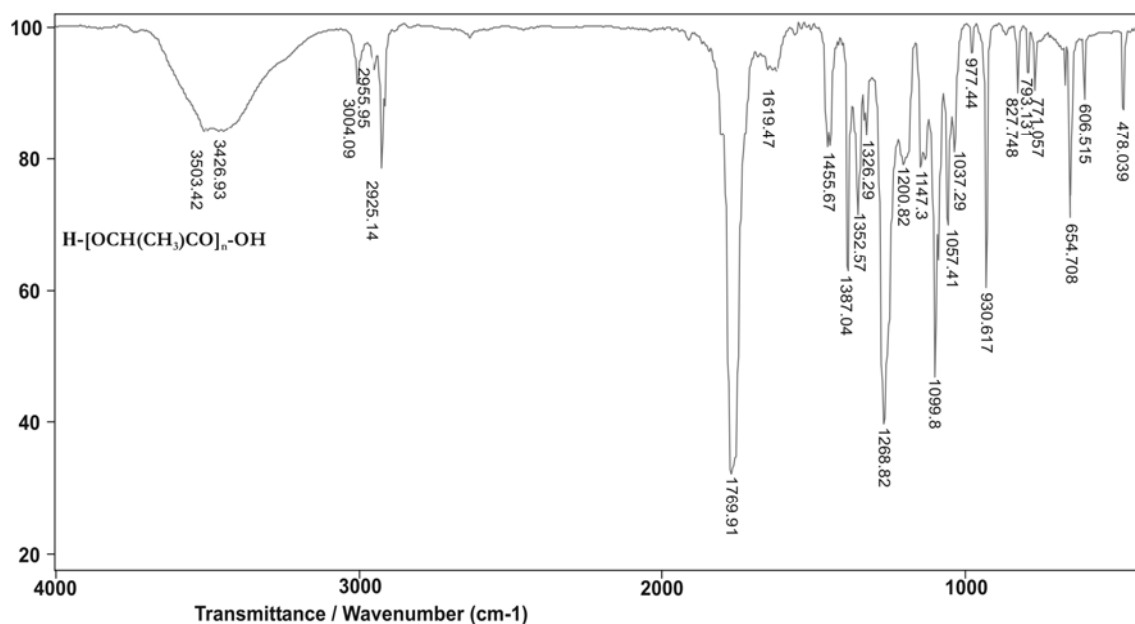
Slika 115. FT-IC spektar poli(D,L-laktida) sintetisanog termičkim postupkom



Slika 116. Detalj FT-IC spektra D,L-laktida i poli(D,L-laktida) sintetisanog termičkim postupkom za talasne brojeve od 2000 do 4000 cm⁻¹



Slika 117. Detalj FT-IC spektra D,L-laktida i poli(D,L-laktida) sintetisanog termičkim postupkom za talasne brojeve od 400 do 2000 cm⁻¹



Slika 118. FT-IC spektar poli(D,L-laktida) sintetisanog u mikrotalasnom polju, uzorak MTS-1-20

4.3.4 Određivanje molskih masa poli(D,L-laktida) Ostvaldovim viskozimetrom

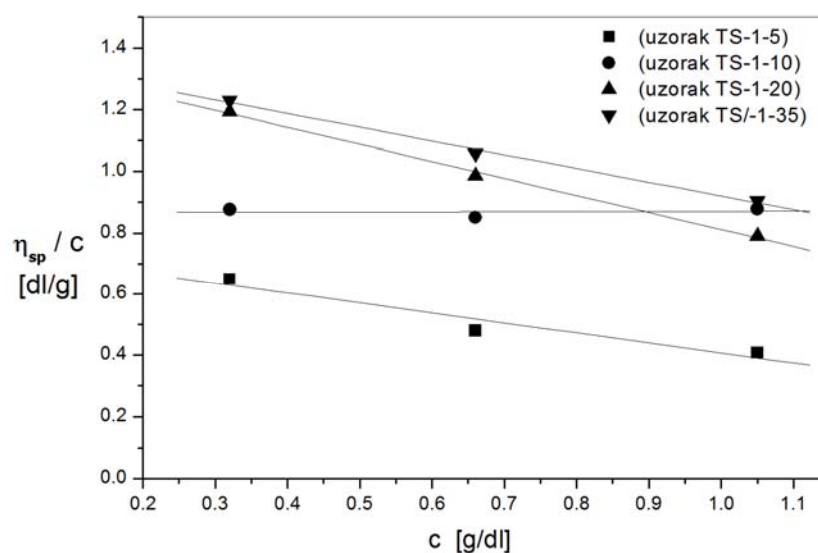
Analiza uzoraka poli(D,L-laktida) sintetisanih termičkim postupkom, pokazala je tačnim očekivanje da molska masa sintetisanog polimera zavisi od vremena polimerizacije. Tačnije, sa porastom vremena polimerizacije raste i molska masa sintetisanog polimera. Pored ove zavisnosti, molske mase polimera od vremena polimerizacije, ispitivana zavisnost molske mase od odnosa monomer/inicijator potvrdila je pretpostavku da će se polimer sa najvećom molskom masom i najvećim prinosom dobiti sa odnosom monomer/inicijator, $[M]/[I]$ 5000. Izračunavanje molskih masa, sintetisanih polimera, pomoću Ostvaldovog viskozimetra, vrši se na sledeći način:

- izmere se vremena isticanja rastvora polimera, različitih masenih udela, u hloroformu, kao i vreme isticanja čistog rastvarača,
- crta se grafik (slika 119-123), koji na apscisi sadrži masene koncentracije polimera u hloroformu, a na ordinati vrednost redukovane viskoznosti, koja se izračunava prema jednačini 45.
- zatim se sa grafika očita vrednost granične viskoznosti broja rastvora polimera,
- vrednost graničnog viskozitetnog broja se koristi u jednačini 48 iz koje se računa srednja viskozimetrijska molska masa, pri čemu su za sistem poli(D,L-laktid)-hloroform na 25°C vrednosti konstanti $K = 2,21 \cdot 10^{-4}$ i $a = 0,77$.

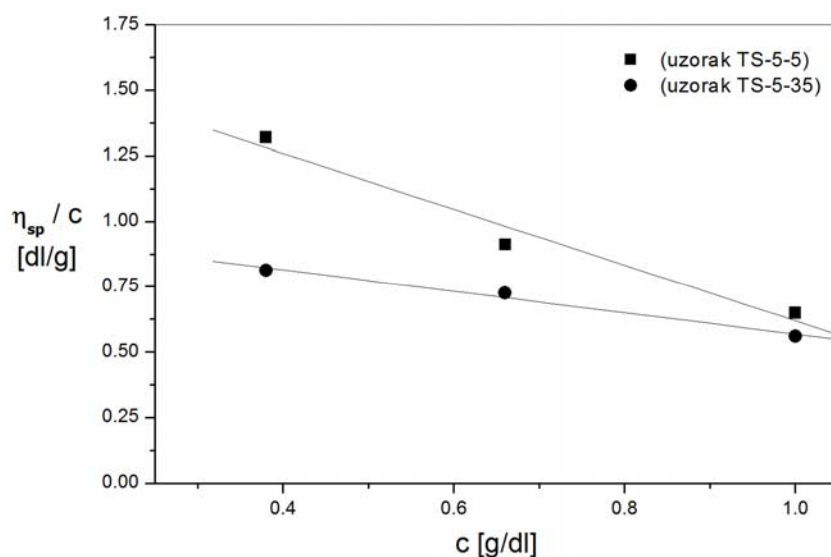
Tabela 20. Karakteristike i parametri rastvora polimera sintetisanih termičkim postupkom

Oznaka uzorka	Koncentracija polimera u CHCl_3	Vreme isticanja (s)	$[\eta]$ (dl g^{-1})	Odnos monomer/inicijator

	(g dl ⁻¹)			
TS-1-5	0,4	104,6	0,73257	1000
	0,7	113,8		
	1	122		
TS-1-10	0,4	117	0,85253	1000
	0,7	132		
	1	165		
TS-1-20	0,4	137	1,38706	1000
	0,7	150		
	1	155		
TS-1-35	0,4	126	1,37901	1000
	0,7	142		
	1	165		
TS-5-5	0,4	130	1,66187	5000
	0,7	135		
	1	143		
TS-5-35	0,4	119	0,97008	5000
	0,7	124		
	1	137		



Slika 119. Zavisnost redukovane viskoznosti rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan termičkim postupkom (odnos $[M]/[I]=1000$)

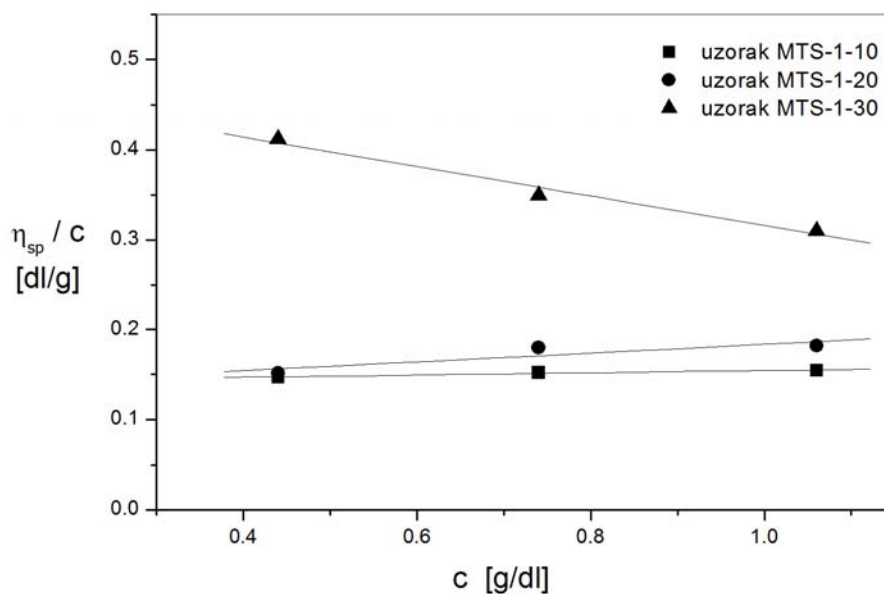


Slika 120. Zavisnost redukovane viskoznosti rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan termičkim postupkom (odnos $[M]/[I]=5000$)

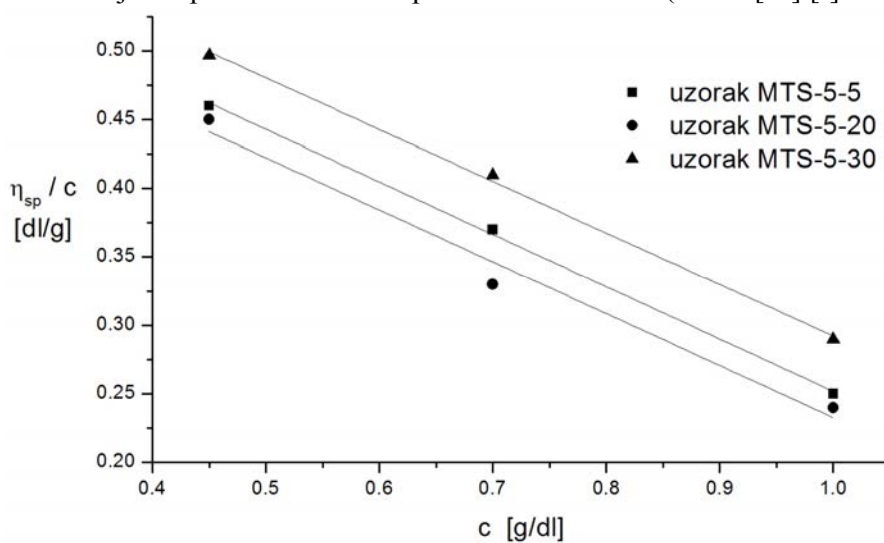
Tabela 21. Karakteristike i parametri rastvora polimera sintetisanih u mikrotalasnom polju

Oznaka uzorka	Koncentracija polimera u CHCl_3 (g dl^{-1})	Vreme isticanja (s)	$[\eta]$ (dl g^{-1})	Odnos monomer/inicijator
MTS-1-10	0,4	92,2	0,14681	1000
	0,7	97,2		
	1	100		
MTS-1-20	0,4	92,9	0,1365	1000
	0,7	96		
	1	105,6		
MTS-1-30	0,4	101,6	0,48154	1000
	0,7	107,2		
	1	113,5		
MTS-5-5	0,4	104,5	0,61552	5000
	0,7	106,3		
	1	108		
MTS-5-20	0,4	104	0,60634	5000
	0,7	106		
	1	108		
MTS-5-30	0,4	103,8	0,6413	5000
	0,7	108,2		
	1	111,7		
	0,4	110		

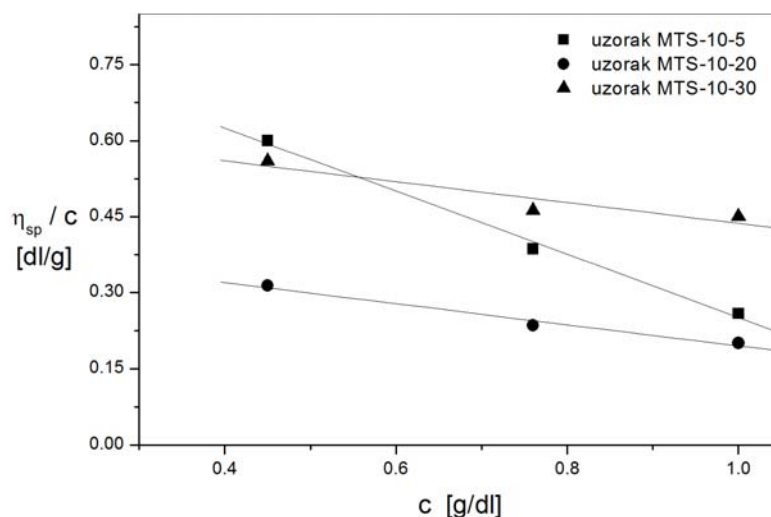
MTS-10-5	0,7	112	0,87448	10000
	1	115		
MTS-10-20	0,4	93,5	0,495	10000
	0,7	105,6		
	1	107		
MTS-10-30	0,4	106	0,60731	10000
	0,7	112		
	1	125		



Slika 121. Zavisnost redukovane viskoznosti rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan pomoću mikrotalasa (odnos $[M]/[I]=1000$)



Slika 122. Zavisnost redukovane viskoznosti rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan pomoću mikrotalasa (odnos $[M]/[I]=5000$)



Slika 123. Zavisnost redukovane viskoznosti rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu od koncentracije za polimer sintetisan pomoću mikrotalasa (odnos $[M]/[I]=10000$)

Kada se sa slika očita vrednost viskoznosti rastvora poli(D,L-laktida) u hloroformu, primenom jednačine 48 može se izračunati srednja viskozimetrijska molska masa, M_{η} .

#Primer izračunavanja srednje viskozimetrijske molarne mase poli(L-laktida), M_{η} :

Sa slike 119, za uzorak sa termosinteze TS-1-5, očita se vrednost viskoznosti njegovog rastvora u hloroformu, i dobije vrednost $[\eta]=0,73257$.

Ako se sada dobijena vrednost za viskoznost zameni u jednačinu 48 dobija se:

$$0,73257=2,21 \cdot 10^{-4} M_{\eta}^{0.77}$$

iz nje se možem izračunati M_{η} , kao

$$M_{\eta}=(0,73257/2,21 \cdot 10^{-4})^{1.33}$$

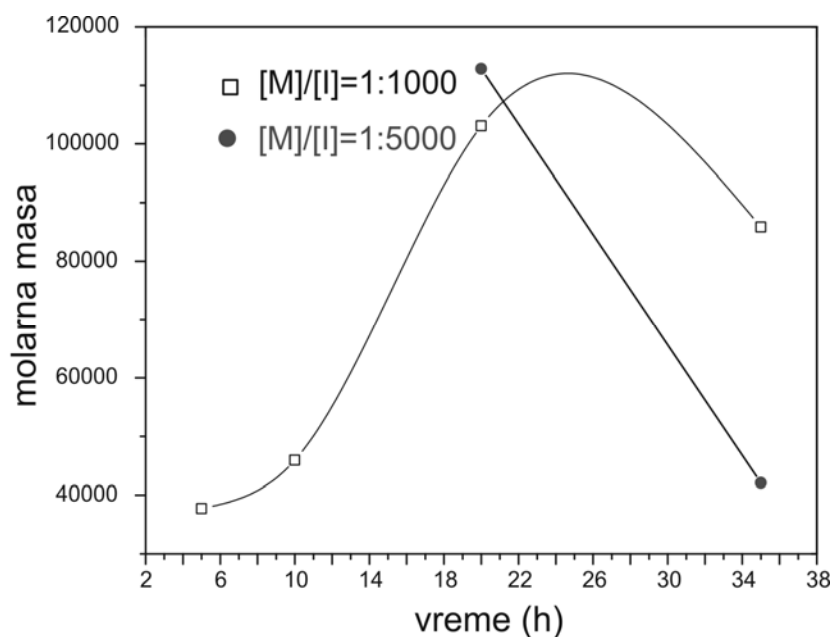
$$M_{\eta}=37722$$

Tabela 22. Srednje viskozimetrijske molarne mase poli(D,L-laktida), sintetisanih termičkim postupkom, sa prikazom graničnog viskozitetnog broja i vremena polimerizacije

Oznaka uzorka	$[\eta]$ (dl g ⁻¹)	M_{η} (g mol ⁻¹)	Vreme polimerizacije (h)
TS-1-5	0,73257	37722	5
TS-1-10	0,85253	45940	10
TS-1-20	1,38706	112439	20
TS-1-30	1,37901	85847	30
TS-5-5	1,16618	109408	20
TS-5-30	0,97008	54390	30

Tabela 23. Srednje viskozimetrijske molarne mase poli(D,L-laktida), sintetisanih mikrotalasima, sa prikazom graničnog viskozitetnog broja i vremena polimerizacije

Oznaka uzorka	$[\eta]$ (dl g^{-1})	M_{η} (g mol^{-1})	Vreme polimerizacije (min)
MTS-1-10	0,14681	5565	15
MTS-1-20	0,1365	5148	30
MTS-1-30	0,48154	21863	60
MTS-5-5	0,61552	30081	30
MTS-5-20	0,60634	29500	60
MTS-5-30	0,6413	40304	90
MTS-10-5	0,87448	47486	60
MTS-10-20	0,495	22660	90
MTS-10-30	0,60731	29561	120

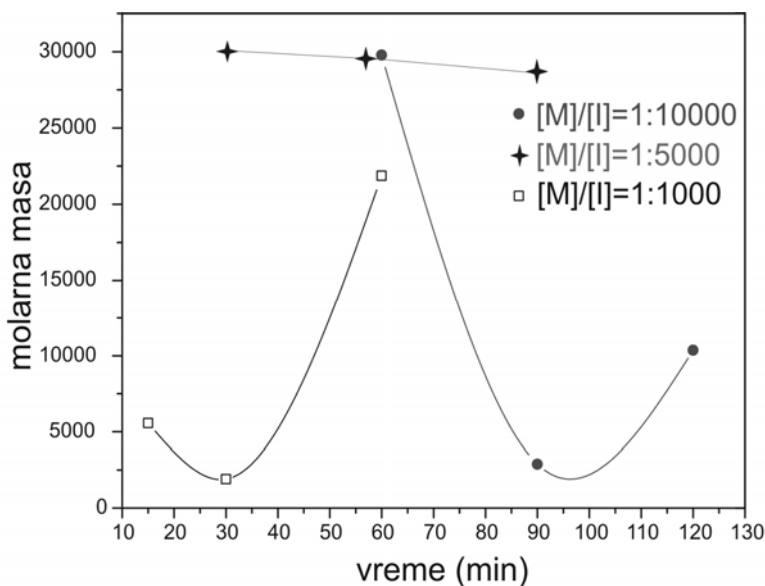


Slika 124. Zavisnost molske mase polimera od vremena polimerizacije i odnosa monomer/inicijator za temositetizovani poli(D,L-laktid)

Sa slike 124 se može videti da sa porastom vremena polimerizacije molska masa polimera raste ali do određene vrednosti, kada počinje da opada sa daljim produžavanjem sinteze. Ovo se može objasniti činjenicom da se do određenog vremena odvija reakcija propagacije, dok se ne utroši sav monomer kada počinje reakcija termičke depolimerizacije polilaktida. Ovde se može javiti i problem sa neizreagovanim inicijatorom, koji može izazvati depolimerizaciju. Zato se posle obavljene polimerizacije vrši prečišćavanje polimera od zaostalog monomera i inicijatora, taloženjem polimera metanolom, iz rastvora polimera u hloroformu. Preporuka je

da se, u zavisnosti od primene, koristi što manja količina inicijatora, kako bi se izbegla depolimerizacija i naknadno prečišćavanje.

Za polimere sintetisane mikrotalasima, takođe, važi pomenuta zavisnost molske mase od vremena polimerizacije. S obzirom da je sama polimerizacija mikrotalasima izuzetno brz i efikasan proces, ova zavisnost je mnogo izraženija. Ako se polimerizacija nastavi svega nekoliko minuta od povoljnog vremena, molska masa opada velikom brzinom, što se može videti na slici 125. Naime, pošto laktid “upija” i do 150 W/s energije, koja se konvertuje u toplotu, produžavanje polimerizacije i do nekoliko minuta izlaže poli(laktid) ogromnoj energiji, koja vrši brzu depolimerizaciju. Zbog toga je od izuzetne važnosti poznavanje povoljnih uslova sinteze, posebno povoljnog vremena polimerizacije.



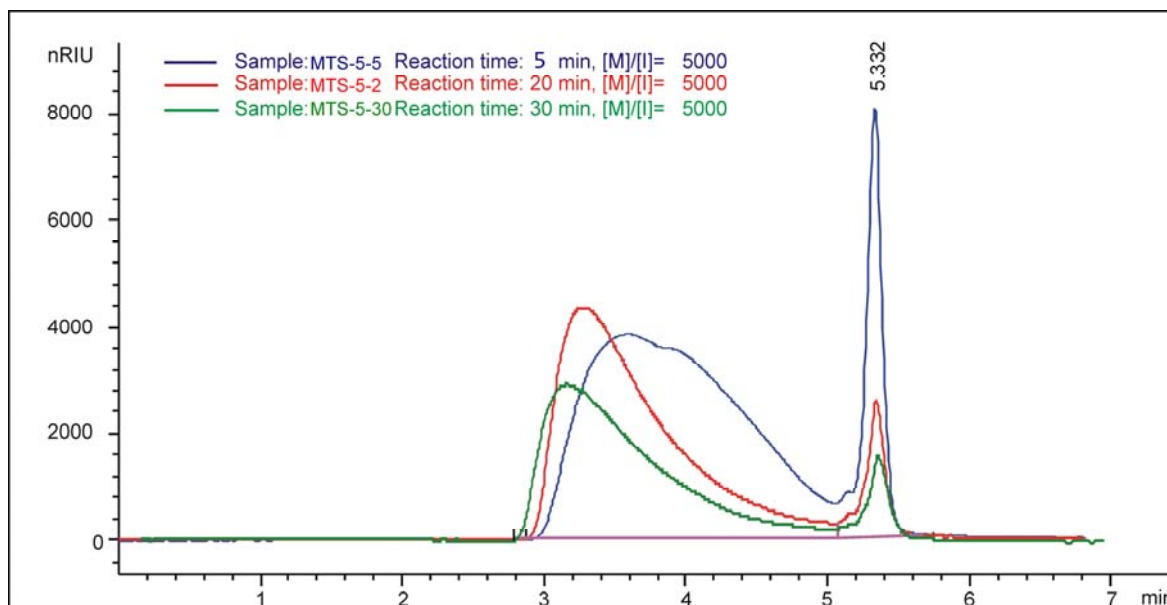
Slika 125. Zavisnosti molske mase polimera od vremena polimerizacije i odnosa monomer/inicijator za poli(D,L-laktid) sintetisan mikrotalasima

Sa slike 125 se vidi da kod odnosa monomer/inicijator 5000 molska masa polimera ne zavisi od vremena polimerizacije, za razliku od ostale dve sinteze gde je ova zavisnost veoma izražena i sa velikim devijacijama. Iz ovoga se može zaključiti da sinteza mikrotalasima u mnogome zavisi od količine prisutnog inicijatora. Naime, već pomenuta velika količina energije dovodi do raspada inicijatora i stvaranja većeg broja aktivnih centara, koji odmah reaguju, što smanjuje molsku masu nastalog polimera. Pored zaostalog inicijatora, i sam monomer može da vrši depolimerizaciju, ako zaostane u reakcionoj smeši. Naime, sa napredovanjem polimerizacije viskoznost reakcione smeše izuzetno brzo raste, tako da nepolimerizovan monomer ne može više da se lako kreće pa može da zaostane neizreagovan. Takav monomer, naročito u termo-sintezi, ali i u mikrotalasnoj, može da izazove depolimerizaciju za vreme sinteze, što rezultuje u smanjenju molske mase dobijenog polimera. Zbog toga, polimerizaciju treba izvoditi u reaktorima sa mogućnošću mešanja reakcione smeše, i/ili izvoditi je u povoljnom vremenskom intervalu, u zavisnosti od upotrebe

da bi se izbeglo naknadno prečišćavanje jer zaostali monomer se u medicinskim primenama tretira kao nečistoća.

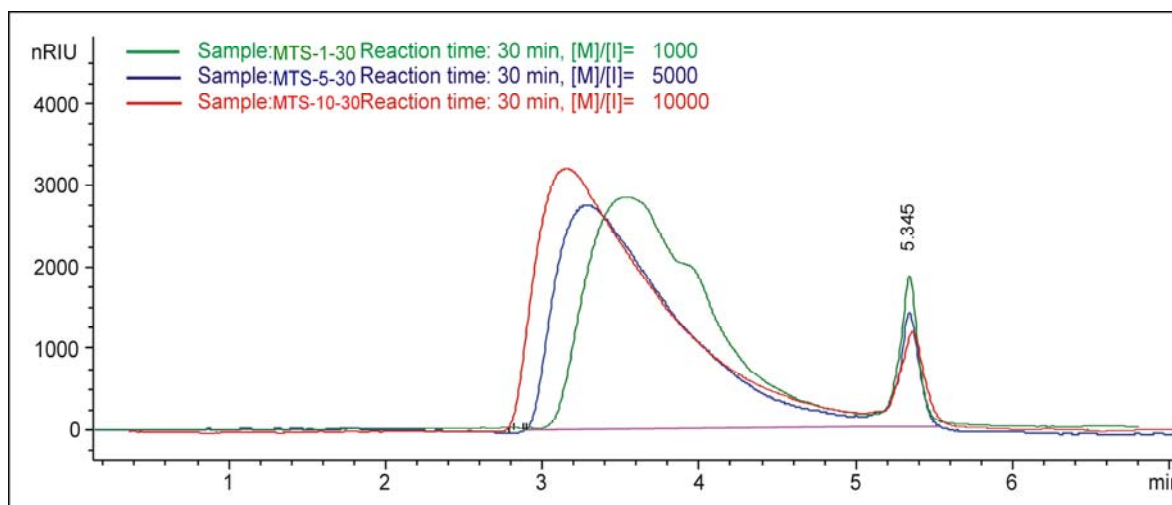
4.3.5 Određivanje molških masa i raspodele molških masa poli(D,L-laktida) metodom gel propusne hromatografije (GPC)

Rezultati GPC analize srednjih molških masa sintetisanih uzoraka poli(D,L-laktida) su prikazani na slikama 126 i 127 i tabeli 24.



Slika 126. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorke MTS-5-5, MTS-5-20 i MTS-5-30 (sa istim odnosom monomer/inicijator 5000) dobijenih sa različitim vremenima sinteze

Sa slike 126 se vidi da sa vremenom pik koji se javlja na $R_t=5,322$, koji potiče od monomernog laktida, opada pa se može izvesti zaključak da je je povoljno vreme za reakciju 30 minuta. Takođe, jasno se može očititi i pomeranje vrha krivih raspodele molških masa ka manjim vrednostima retencionog vremena što ukazuje na povećanje srednjih molških masa. Količina zaostalog monomera nakon 30 minuta je 5% od početne vrednosti.



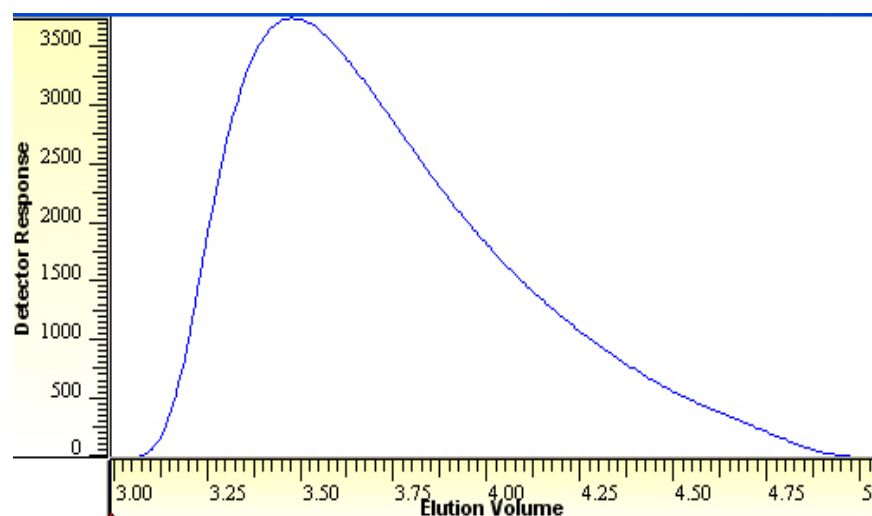
Slika 127. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorke MTS-1-30, MTS-5-30 i MTS-10-30 sa različitim odnosom monomer/inicijator (1000, 5000 i 10000) sintetisanih 30 minuta

Slika 127 pokazuje krive raspodele molskih masa za uzorke sintetisane 30 minuta sa različitim odnosima monomer/inicijator (1000, 5000 i 10000). Na hromatogramu se jasno vidi pomeranje krivih raspodele molskih masa ka nižim retencionom vremenima. Na osnovu ovog se može izvesti zaključak da je za sintezu polilaktida mirotalasima povoljnije koristiti manje količine inicijatora, jer se na taj način uvećavaju molske mase dobijenih polimera. Ovo je i očekivano s obzirom na veliku efikasnost zagrevanja i pretpostavku da u reakciji polimerizacije učestvuju svi molekuli inicijatora. Sa smanjenjem količine inicijatora u početnoj reakcionoj smeši smanjuju se inicijalna mesta početka rasta polimernih lanaca, što kao rezultat daje polimere većih molskih masa, tabela 24.

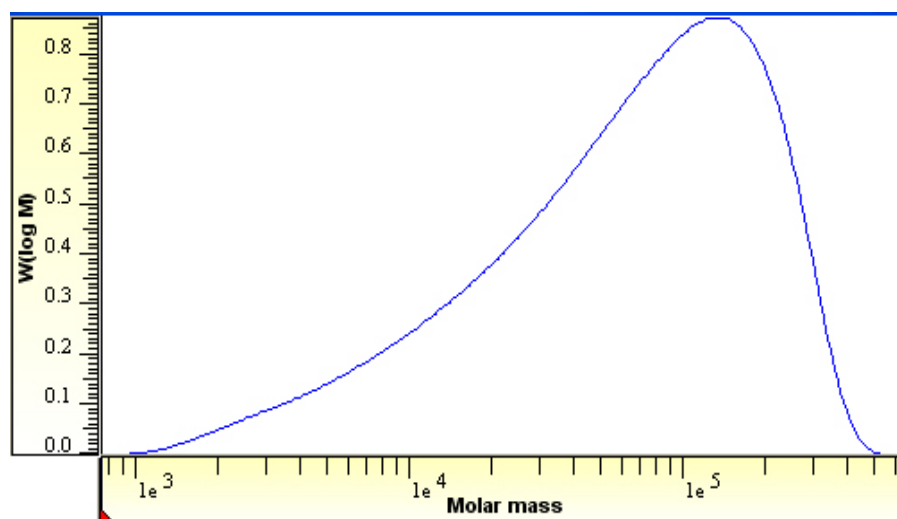
Tabela 24. Srednje molske mase uzoraka poli(D,L-laktida) (sintetisanih u mikrotalsanom polju) dobijene GPC analizom

Uzorak	Vreme polimerizacije, min	[M]/[I]	M_n , g mol ⁻¹	M_w , g mol ⁻¹	Q	Prinos (%)
MTS-1-10	10	1000	35820	108033	3,016	68
MTS-1-20	20	1000	40982	127126	3,102	81
MTS-1-30	30	1000	59483	203729	3,425	89
MTS-5-5	5	5000	26724	78461	2,936	81
MTS-5-20	20	5000	42470	131359	3,093	83
MTS-5-30	30	5000	102321	287111	2,806	83

MTS-10-5	5	10000	32627	79479	2,436	87
MTS-10-20	20	10000	62075	164498	2,650	89
MTS-10-30	30	10000	112542	309940	2,754	95



Slika 128. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-1-5



Slika 129. Raspodela molских masa za uzorak TS-1-5

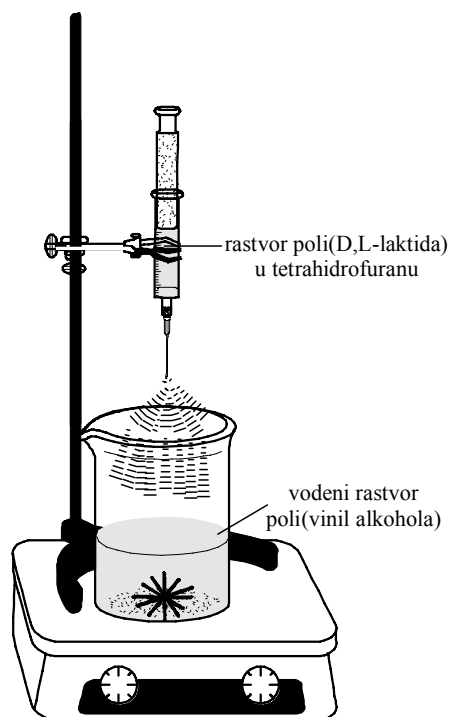
4.3.6 Sinteza mikrosfera na osnovu poli(D,L-laktida) i eudragita za njihovo oblaganje

Polilaktid se može iskoristiti u sistemu za kontrolisanu dostavu lekova kao matrica za lek, iz koje će se lek otpustati brzinom koja zavisi od brzine razgradnje polimera, ili u obliku mikrosfera. Nosači lekova u obliku mikrosfera imaju brojnih prednosti u poređenju sa korišćenjem polimerne matrice kao nosača. Međutim, veoma je teško dobiti odgovarajuće mikrosfere pa je jedan od ciljeva ove doktorske disertacije bio i razvitak postupaka sinteze

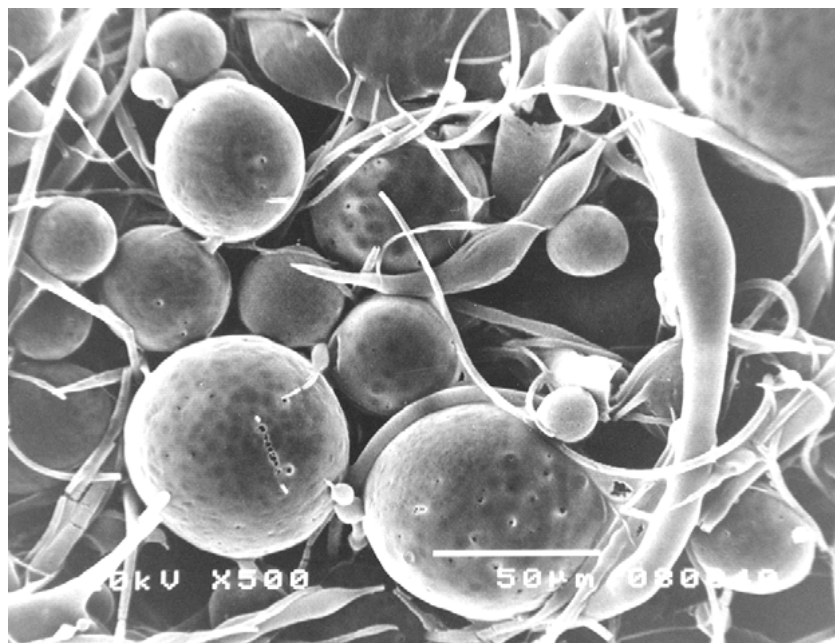
mikrosfera od poli(D,L-laktida) sintetisanog u mikrotalasnom polju. Takođe, je razvijan i postupak sinteze eudragita (kopolimera metilmetakrilat i metakrilne kiseline) koji bi mogao da se koristi za oblaganje dobijenih mikrosfera u cilju dobijanja mikro kapsula. Kopolimeri metilmetakrilata i metakrilne kiseline, poznatiji pod farmaceutskim nazivima eudragiti, su već duže vreme poznati kao materijali koji se koriste kao zaštitni film u procesu dobijanja lekova. Cilj je bio da se sintetiše poli(metilmetakrilat-*ko*-metakrilna kiselina) i da se ustanovi uticaj molskog odnosa monomera na molske mase i rastvorljivost dobijenog kopolimera. Sinteza je vođena u rastvoru sa različitim molskim odnosima monomera metilmetakrilata i metakrilne kiseline (1:1 i 1:2). U postupku je kao rastvarač korišćen aceton, jer se u njemu rastvaraju oba monomera kao i inicijator 2,2'-azobis(2-metil-propionitril).

4.3.6.1 Sinteza mikrosfera na osnovu poli(D,L-laktida) sintetisanog u mikrotalasnom polju

Sinteza mikrosfera je rađena metodom raspršivanja rastvora poli(D,L-laktida) u tetrahidrofuranu. Najpre se napravi rastvor polimera, sintetisanog u mikrotalasnom polju, u tetrahidrofuranu, a zatim se vrši fino raspršivanje dobijenog rastvora i taloženje u vodenom rastvoru poli(vinil alkohola), slika 130. U slučaju sintetisanih mikrosfera mogao se izvesti zaključak da oblik mikrosfera kao i uspešnost same sinteze zavisi od molske mase polimera. Najbolje rezultate je dao poli(D,L-laktid) molske mase 112000, uzorak MTS-10-30. Dobijene mikrosfere su karakterisane skenirajućom elektronskom mikroskopijom, i rezultat je prikazan na slici 131. Kako što se na slici može videti dobijene mikrosfere su uniformnog oblika u veličine, što je veoma bitno za buduće primene u medicini i farmaciji [272].



Slika 130. Šematski prikaz postupka sinteze mikrosfera



Slika 131. SEM slika mikrosfera poli(D,L-laktida); uvećanje 500, bar 50 μm

4.3.6.2 Sinteza kopolimera metilmetakrilata i metakrilne kiseline (eudragita) koji se koriste za oblaganje mikrosfera poli(D,L-laktida)

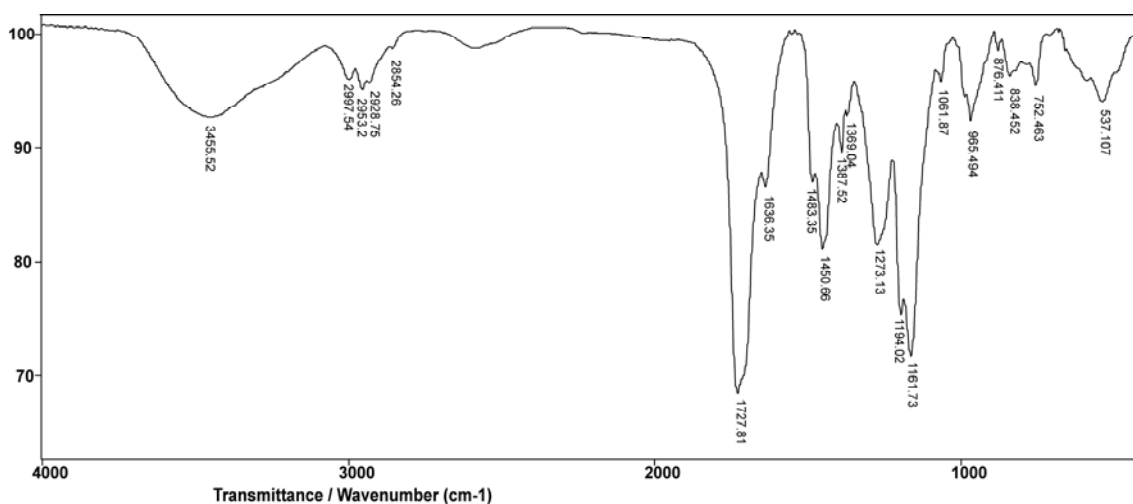
Dobijene mikrosfere pokazuju određenu poroznost površine, slika 131, i iz tog razloga bi trebalo površinu mikrosfera na pogodan način modifikovati, odnosno smanjiti tu poroznost. Međutim, materijal koji se koristi za modifikaciju površina mikrosfera mora da zadovoljava sve kriterijume koji se odnose pre svega na biorazgradivost i biokompatibilnost, pored osnovnog zahteva netoksičnosti. Za tu namenu su sintetisani kopolimeri metilmetakrilata i metakrilne kiseline pri različitim molskim udelima monomera u početnoj reakcionoj smeši. Polimer dobijen polymerizacijom smeše monomera sa molskim odnosima metilmetakrilata (MMA) i metakrilne kiseline (MAA) 1:1 označen je kao kopolimer 1, dok je polimer sa početnim molskim odnosom monomera 1:2 označen kao kopolimer 2. Za sintezu kopolimera 1 u balon je naliveno 50 cm^3 acetona, 5 g MMA (0,05 mol), 4,3 g MAA (0,05 mol) i 60 mg inicijatora AZDN. U sintezi kopolimera 2 u balon je nalivena ista količina acetona i 6,7 g MMA (0,06 mol), 2,6 g MAA (0,03 mol) i 60 mg inicijatora AZDN. Polymerizacija se odigravala uz reflux na 80 $^{\circ}\text{C}$ oko 2h uz mešanje magnetnom mešalicom. Nastali polimeri su taloženi iz rastvora pomoću n-heksana, količine oko 500 cm^3 , zatim ispirani vodom i sušeni 10 sati pod vakuumom. Rastvorljivost sintetizovanih kopolimera je određena tako što je 1 g usitnjenog i suvog kopolimera sipan u erlenmajer sa 30 cm^3 vodenog rastvora pufera odgovarajućeg pH i kontinualno mešan na magnetnoj mešalici. U ravnomernim vremenskim intervalima uziman je uzorak pomoću šprica bez igle kroz čep od celulozne vate da ne bi povukao i čestice nerastvorenog kopolimera. Zatim je izmerena apsorbancija rastvora na 210 nm, čija je vrednost direktno proporcionalna koncentraciji monomera. Puferi sa tri različite vrednosti pH pripremljeni su, a podaci o sastavu puferskih rastvora dati su u tabeli 25.

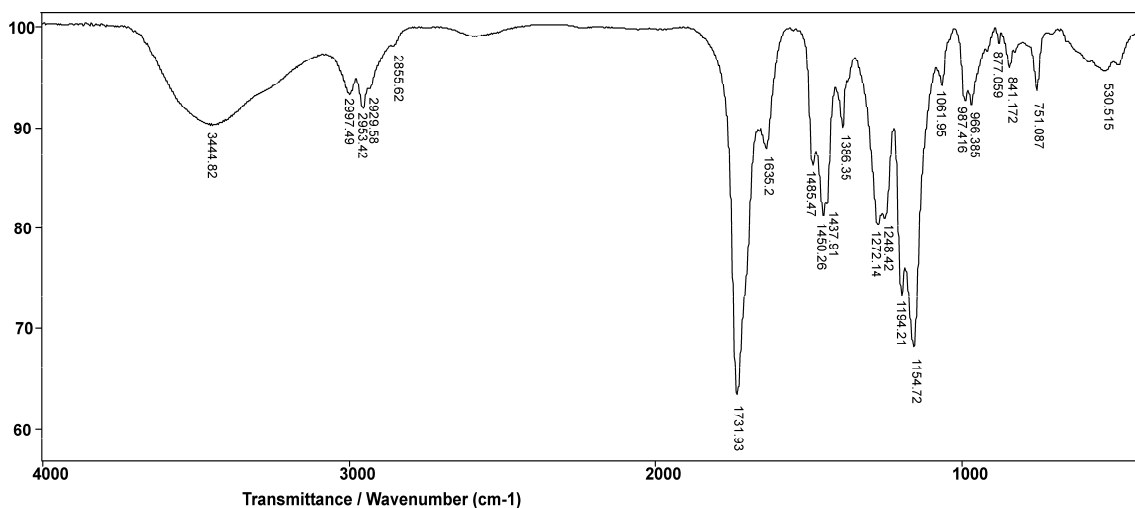
Tabela 25. Sastav vodenih rastvora pufera korišćenih za rastvaranje kopolimera

Puferi	Udeo KH ₂ PO ₄ (9,073 g/dm ³)	Udeo Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O (11,87 g/dm ³).	Udeo H ₃ BO ₃ (12,37 g/dm ³) + 100 cm ³ NaOH (1 mol/dm ³).	Udeo HCl (0,1 mol/dm ³)
Pufer pH 5	99,2 delova	0,8 delova	-	-
Pufer pH 7	41,3 delova	58,7 delova	-	-
Pufer pH 9	-	-	83,5	16,5

4.3.6.2.1 Karakterizacija dobijenih kopolimera

Na slikama 132 i 133 prikazani su FT-IC spektri sintetisanih kopolimera sa različitim molskim udelom monomera u početnoj reakcionoj smeši. Kopolimer 2 pokazuje jaku apsorpciju sa maksimumom na oko 1731 cm⁻¹ potiče od valencionih vibracija C=O i malo se širi s obzirom da se kod poli(metakrilne kiseline) pojavljuje na oko 1708 cm⁻¹ a kod poli(metilmetakrilata) na 1730 cm⁻¹. Talasne dužine drugih apsorpcionih traka se neznatno pomeraju kod kopolimera u odnosu na homopolimere (kod homopolimera se javljaju sledeće trake od apsorpcije pojedinih grupa: kod poli(metil metakrilata) na 750 cm⁻¹ koja potiče od γ CH₂ spregnute sa v C-C, na 967 cm⁻¹ koja potiče od γ α -(CH₃), na 990 cm⁻¹ koja potiče od γ CH₂-O vibracije, na 1062 cm⁻¹ koja je od v CH₂ spregnute sa deformacionom CH, na 1243 i 1271 cm⁻¹ od ν_a C-C-O i od v C-O, na 1436 cm⁻¹ koja potiče od δ CH₃-O kao i na 1450 cm⁻¹ koja potiče od δ CH₂, dok se kod poli(metakrilne kiseline) javljaju sledeće trake: od valencionih vibracija O-H grupe javlja na 3442 cm⁻¹, valencione CH₃ vibracije imaju pikove na 2995 cm⁻¹ i na 2927 cm⁻¹, a deformacione CH₃ vibracije u ravni δ (CH₃) imaju pik na 1388 cm⁻¹). Kod kopolimera su prisutne skoro sve trake kao i kod homopolimera i razlika se može uočiti u širenju pojedinih traka.

Slika 132. FT-IC spektar poli(metilmetakrilat-*ko*-metakrilne kiseline) (MMA:MAA=1:1)

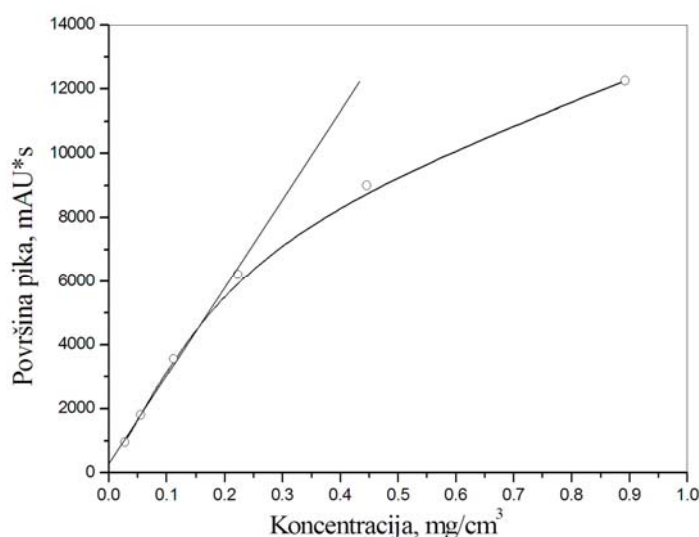


Slika 133. FT-IC spektar poli(metilmetakrilat-ko-metakrilne kiseline) (MMA:MAA=1:2)

Prinos za kopolimer 1 je 95,3% a za kopolimer 2 je 89,7%. Količine zaostalih monomera u polimeru se mogu odrediti korišćenjem HPLC hromatografske metode. Izraz za računanje koncentracije metilmetakrilata, MMA, u zavisnosti od površine pika na HPLC hromatogramu je jednačina 50, koja je dobijena analizom zavisnosti površine apsorpcionog pika i koncentracije monomera u eluiranom uzorku. Vreme zadržavanja, tj. retenciono vreme, monomera MMA je 2,648 min. Sa slike 134 se vidi da linearna zavisnost postoji do koncentracije metilmetakrilata od 0,2 mg cm³, tj. do površine pika oko 5000 mAU. Za linearni deo zavisnosti površine pika od koncentracije monomera MMA važi relacija:

$$C = \frac{A - 329,32}{26792,9} \quad (50)$$

gde je: C [mg cm³] koncentracija metilmetakrilata, a A [mAU] površina pika sa retencionim vremenom R_t = 2,648 min. Granica detekcije MMA u rastvoru ovom metodom je 0,4 μg cm³.

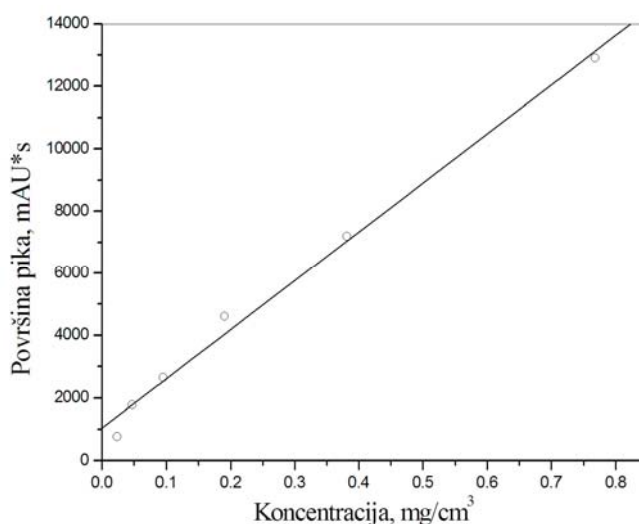


Slika 134. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije metilmetakrilata u ekstrahovanim uzorcima kopolimera primenom HPLC metode

Jednačina za određivanje koncentracije metakrilne kiseline, MAA, u zavisnosti od površine pika na HPLC hromatogramu je jednačina 51, a kalibraciona kriva je prikazana na slici 135. Retenciono vreme korišćenog monomera MAA na HPLC hromatogramu je 2,463 min, koje važi za navedene uslove analize kopolimera. Za linearni deo zavisnosti površine pika od koncentracije MAA važi relacija:

$$C = \frac{A - 1029,4}{15748,6} \quad (51)$$

gde je: C [mg cm^{-3}] koncentracija metakrilne kiseline, a A [mAU*s] je površina pika sa retencionim vremenom $R_t = 2,463$ min. Granica detekcije metakrilne kiseline u rastvoru ovom metodom je $0,5 \mu\text{g cm}^{-3}$.

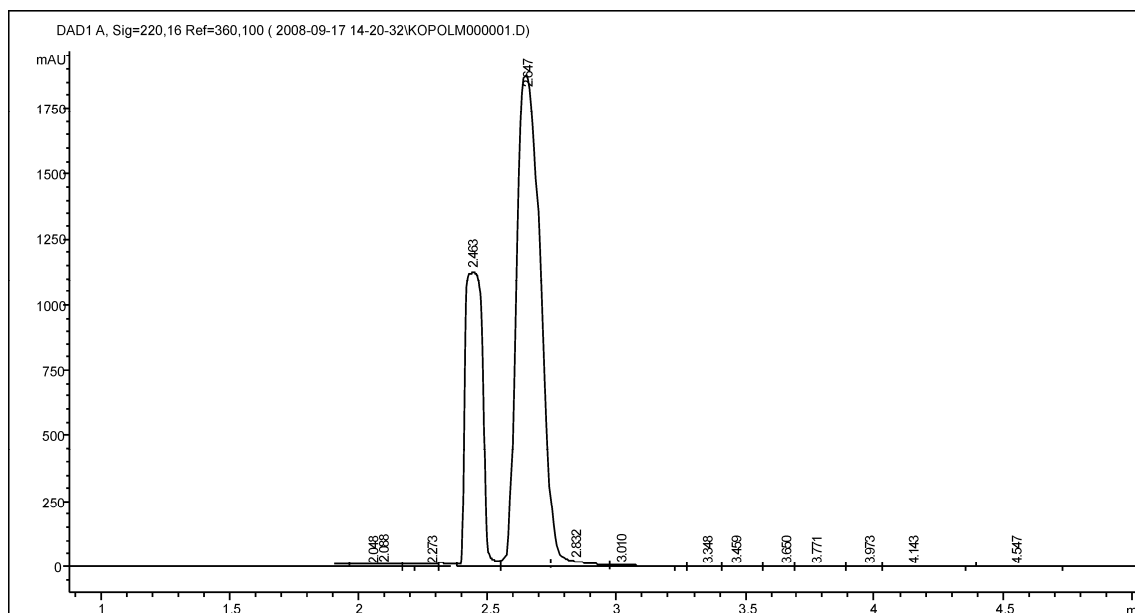


Slika 135. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije metakrilne kiseline u ekstrahovanim uzorcima kopolimera primenom HPLC metode

Na slici 136 prikazan je HPLC hromatogram heksanskog ekstrakta sintetisanog uzorka kopolimera 1 (MMA:MAA=1:1) sa koga se vidi da se pri zadatim uslovima hromatografskog razdvajanja MMA i MAA mogu u potpunosti razdvojiti i zapaziti. U tabeli 26 prikazane su količine zaostalih monomera u uzorcima sintetisanih kopolimera MMA i MAA.

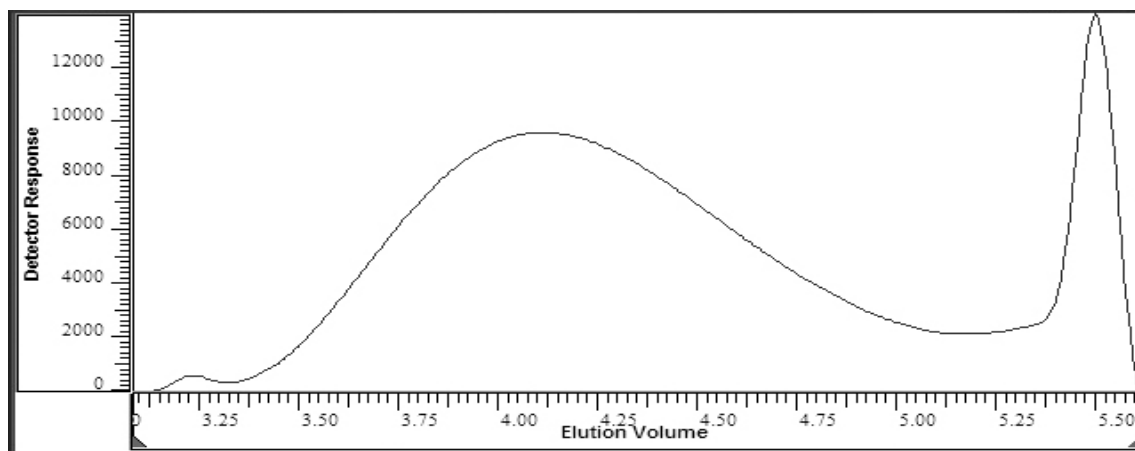
Tabela 26. Količine zaostalih monomera u uzorcima sintetisanih kopolimera pri različitim odnosima monomera

Uzorak	Zaostali monomer, mg monomera/g kopolimera	
	Metakrilna kiselina	Metilmetakrilat
MMA:MAA=1:1 (Kopolimer 1)	7,512	8,576
MMA:MAA=1:2 (Kopolimer 2)	4,116	12,347

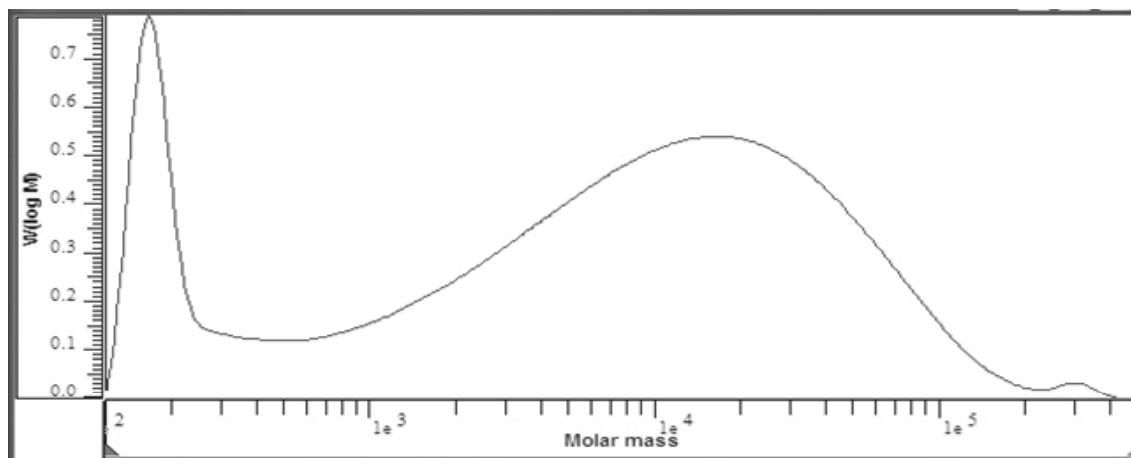


Slika 136. HPLC hromatogram za kopolimer 1 (MMA:MAA=1:1)

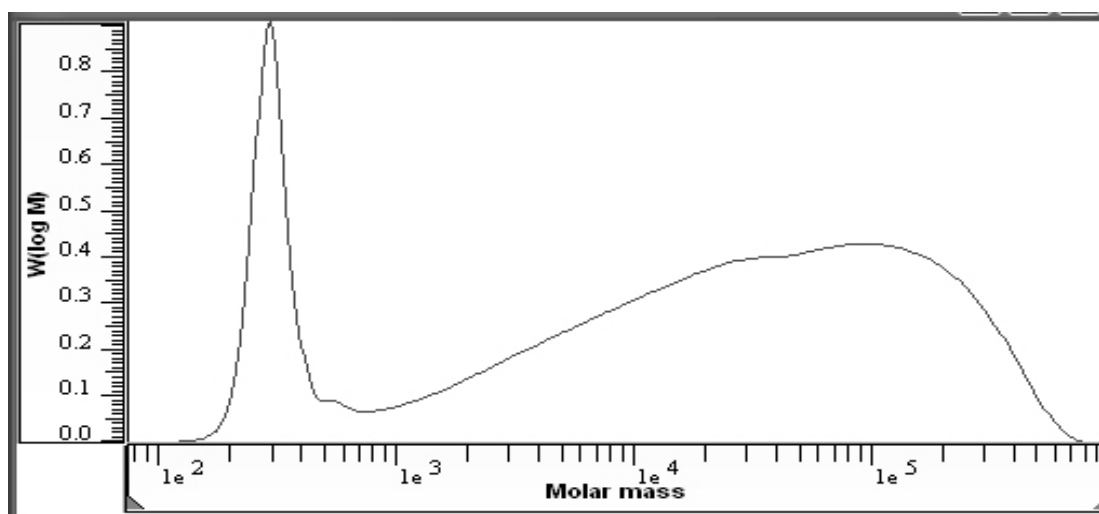
Na slici 137 prikazana je promena signala na RID detektoru prilikom propuštanja (eluiranja) rastvora kopolimera 1 (MMA:MAA=1:1) kroz kolone. Oštar pik na kraju dijagrama potiče od monomera, dimera i oligomera, što se, takođe, može videti i na slici raspodele molskih masa jer tom piku odgovaraju srednje molske mase od 10^2 do 3×10^2 . Vrednosti molskih masa se nalaze u opsegu od 1×10^3 do 2×10^5 g mol⁻¹, diferencijalni prikaz je dat na slici 138. Diferencijalni prikaz krive raspodele molskih masa za kopolimer 2 dat je na slici 139. Kopolimer 2 ima širu raspodelu molskih masa i veće vrednosti M_w i M_z molskih masa iako su vrednosti za M_n slične, što je posledica većeg udela frakcija većih molskih masa. U tabeli 27 prikazani su rezultati izračunavanja srednjih molskih masa (M_n , M_w i M_z) kao i stepen polidisperznosti (Q) izračunatih iz krive raspodele.



Slika 137. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja za kopolimer 1 (MMA:MAA=1:1)



Slika 138. Diferencijalni prikaz raspodele molskih masa za kopolimer 1 (MMA:MAA=1:1)



Slika 139. Diferencijalni prikaz raspodele molskih masa za kopolimer 2 (MMA:MAA=1:2)

Tabela 27. Vrednosti srednjih molskih masa (M_n , M_w i M_z) i stepen polidisperznosti (Q) dobijenih iz GPC krivih

Uzorak	M_n , g mol ⁻¹ ($\times 10^3$)	M_w , g mol ⁻¹ ($\times 10^4$)	M_z , g mol ⁻¹ ($\times 10^4$)	Q
Kopolimer 1 (MMA:MAA=1:1)	8,99	3,04	8,15	3,38
Kopolimer 2 (MMA:MAA=2:1)	8,59	7,05	2,61	8,21

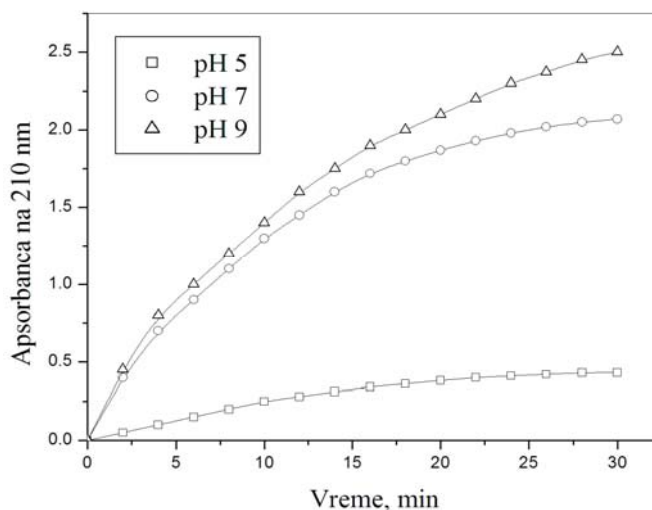
Osnovna metoda za određivanje udela monomernih jedinica u kopolimeru poli(metilmetakrilat-ko-metakrilna kiselina) je titracija. Odmereno je oko 200 mg dobijenih uzoraka kopolimera i rastvoreno u 50 cm³ smeše rastvarača etanola 96% i etilacetata (1:1). Rastvor je titrisan rastvorom NaOH u etanolu koncentracije 0,1 mol/dm³ uz rastvor fenolftaleina kao indikatora (2% u etanolu), pri čemu su karboksilne grupe iz metakrilne

kiseline u kopolimeru neutralisane bazom, a iz količine utrošene baze i mase titisanog uzorka izračunat je moljski udeo monomernih jedinica u kopolimeru. Naime, metilmetakrilatne jedinice u kopolimeru neće reagovati sa malim količinama baze NaOH dok će se karboksilne grupe iz metakrilne kiseline u kopolimeru neutralisati bazom. Iz količine utrošene baze i mase titisanog uzorka određiće se moljski udeo monomera u kopolimeru. U tabeli 28 prikazani su rezultati titracije i moljski odnosi monomera u kopolimeru.

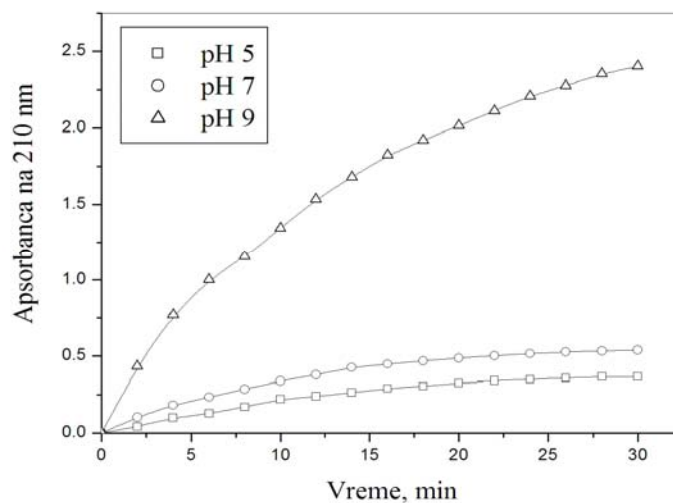
Tabela 28. Određivanja sadržaja monomernih jedinica u sintetisanim kopolimerima

Uzorak	Masa uzorka, mg	V (NaOH), cm ³ (c=0,1 mol/dm ³)	n, mmol MAA	n, mmol MMA	Moljski odnos MAA:MMA
Kopolimer 1	203,3	10,8	1,08	1,102	1:1,02
Kopolimer 2	209,9	7,2	0,72	1,478	1:2,05

Rezultati rastvorljivosti oba dobijena kopolimera su prikazani na slikama 140 i 141. Sa slika se vidi da je rastvorljivost kopolimera koji je dobijen uz moljski odnos MMA i MAA 1:1 manja u puferском rastvoru pH 5, dok je veća u puferским rastvorima čiji je pH iznad 6. Rastvorljivost kopolimera koji je dobijen pri moljskom odnosu monomera MMA i MAA 2:1, u početnoj reakcionoj smeši, je manja u puferima pH 5 i 7, dok je veća u rastvoru pH 9 [273].



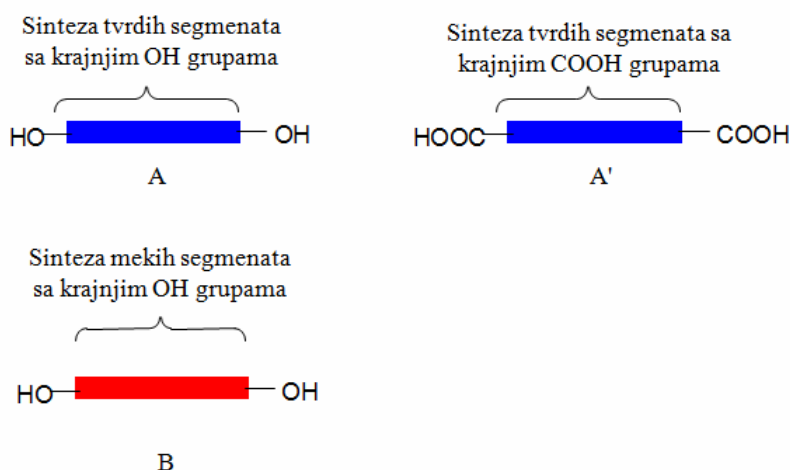
Slika 140. Vremenske zavisnosti apsorbanci puferских rastvora sintetisanog kopolimera koji je dobijen uz moljski odnos monomera u početnoj reakcionoj smeši 1:1



Slika 141. Vremenske zavisnosti apsorbansi puferских rastvora kopolimera koji je dobijen uz molски odnos monomera u početnoj reakcionoj smeši 1:2

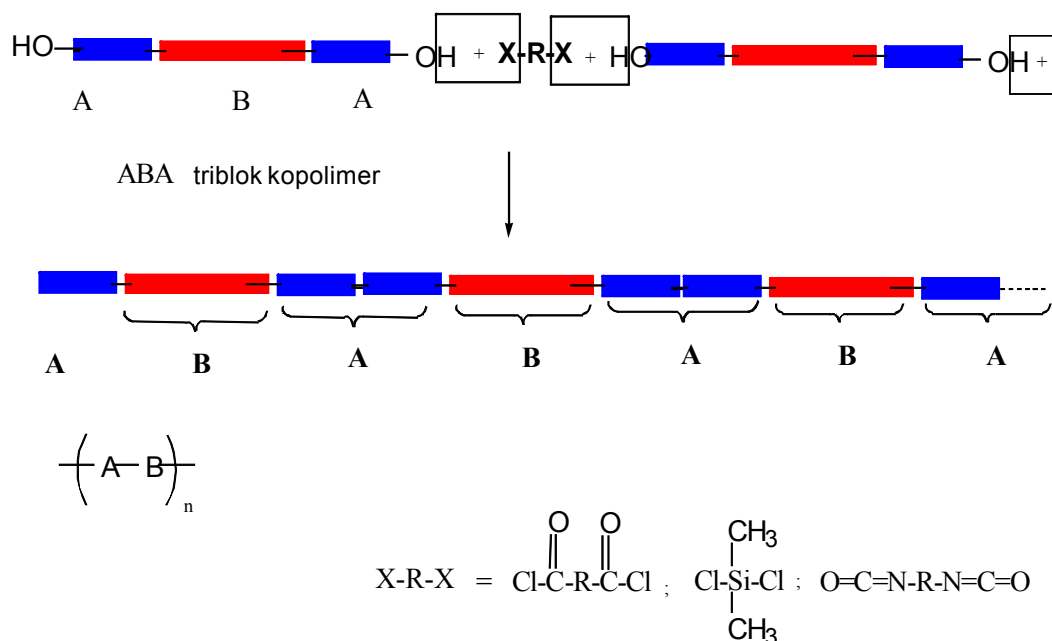
4.4 Razvoj postupaka sinteza termoplastičnih blok poliestra na osnovu obnovljivih sirovina

U cilju dobijanja termoplastičnih blok poliestara sintetisane su serije segmenata blok poliestara na osnovu obnovljivih sirovina. Segmenti na osnovu L- i D,L-laktida, izosorbida, butan-dikiseline i dimetilestra tereftalne kiseline su sintetisani kao tvrdi segmenti. Meke segmenti su sintetisani od ricinolne kiseline, metilestra ricinolne kiseline i 1,3-propan diola. Cilj je bila sinteza funkcionalnih blokova (prepolimera) i njihovo kasnije povezivanje u krajnji proizvod, termoplastični poliestar, slika 142.



Slika 142. Šematski prikaz blokova mekih i tvrdih segmenata

Takođe je vršena i sinteza triblok kopolimera, ABA tipa, u cilju njihovog kasnijeg povezivanja u krajnji termoplastični poliestar, slika 143.

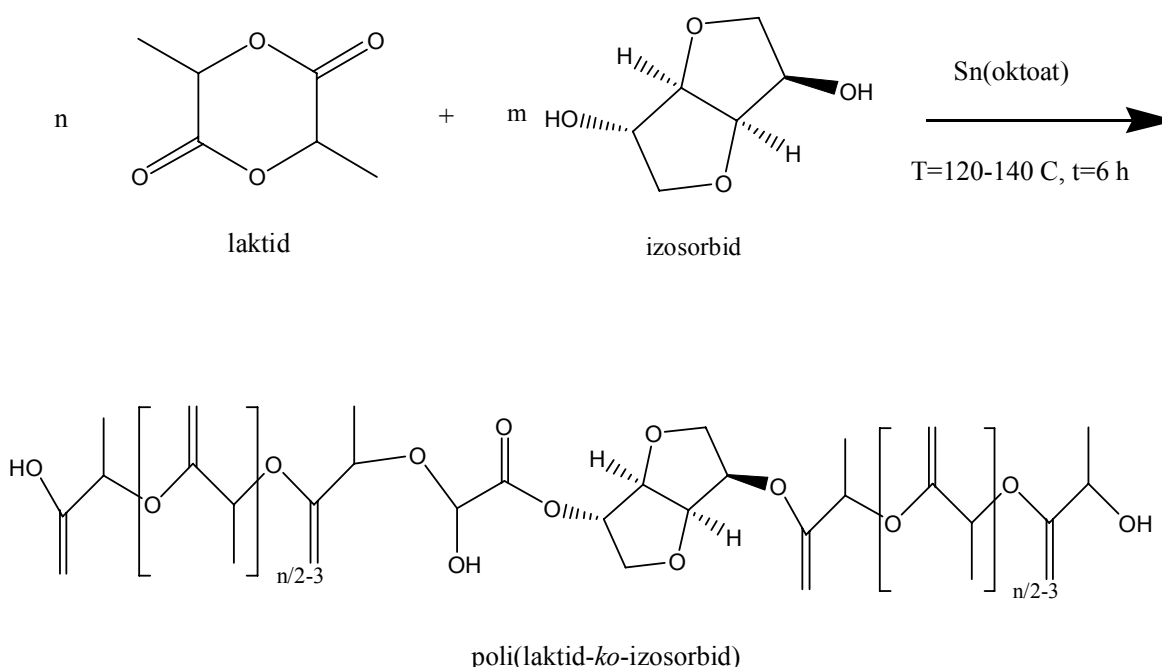


Slika 143. Šematski prikaz triblok kopolimera i mogućnosti njihovog povezivanja u termoplastični blok kopoliestar

4.4.1 Razvoj postupaka sinteze poliestara koji čine tvrde segmente u termoplastičnom materijalu

Sinteza blok poliestara D,L-laktida sa izosorbdom koji čine tvrde segmente u termoplastičnim materijalima

Sintetisana je serija poliestara laktida i izosorbida korišćenjem različitih katalizatora kao i različitih postupaka sinteze. Za sintezu u masi, kao katalizator, je korišćen kalaj(II) 2-etilheksanoat, slika 144, i polimerizacija se odvijala po mehanizmu umetanja. Za sintezu u rastvoru, mehanizmom katjonske polimerizacije, korišćena je jaka kiselina, trifluorometan sulfonska kiselina, kao katalizator. Pomenuta dva mehanizma polimerizacije, mehanizam umetanja i katjonski, se suštinski razlikuju, kao i uslovi pod kojima su se odvijale reakcije polimerizacije. Polimerizacija u masi, mehanizmom insertovanja, odvijala se na temperaturi od 125 °C, dok se katjonska polimerizacija u rastvoru odvijala na sobnoj temperaturi.



Slika 144. Reakcija polimerizacije laktida u prisustvu izosorbida mehanizmom insertacije

Jadna od prednosti katjonske polimerizacije je i dobra kontrola molske mase kao i disperznosti dobijenog polimera. U tabeli 29 su prikazane vrednosti molskih masa kao i polidisperznosti, Q , za poliestre D,L-laktida i izosorbida. Može se izvesti zaključak da je odstupanje vrednosti molskih masa dobijenih polimera od željenih vrednosti u slučaju katjonske polimerizacije mnogo manje nego u slučaju polimerizacije u masi. Takođe, vrednosti polidisperznosti polimera dobijenih u rastvoru je od 1,1 do 1,2 dok je kod polimera dobijenih u masi preko 1,4. Manja disperznost i drugačiji mehanizma polimerizacije daju polimere sa drastično drugačijim termičkim i mehaničkim svojstvima.

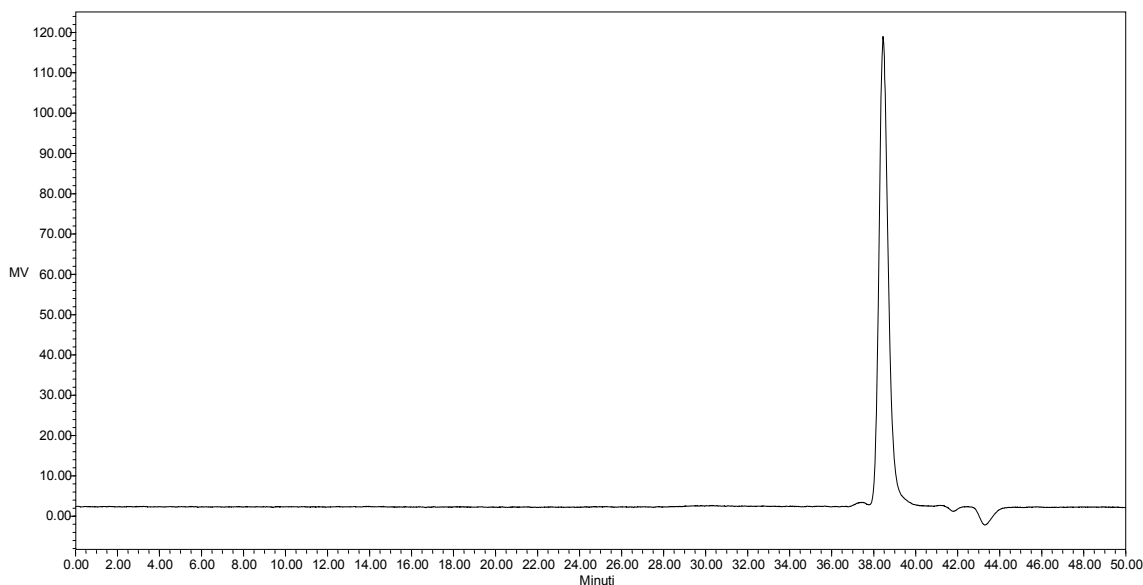
Tabela 29. Sastav reakcione smeše pri sintezi poliestara(D,L-laktida-*ko*-izosorbida) i rezultati GPC analize molških masa dobijenih poliestara

Oznaka uzorka	D,L-laktid, g	Izosorbid, g	katalizator (g)	T (°C)	Mn (GPC)	Q	M [#] (OH)
DL-L-ISO-1000	72,04	36,03	Sn(II)oktoat (0.1)	125	348	1,35	620
DL-L-ISO-2000	72,35	18,25	Sn(II)oktoat (0.1)	125	607	1,42	1450
DL-L-ISO-SOLU-1000	19,7	3,28	CF ₃ SO ₃ H (0.93)	25	738	1,17	920
DL-L-ISO-SOLU-2000	29,8	3,0	CF ₃ SO ₃ H (1.5)	25	1033	1,20	1630
DL-L-ISO-SOLU-5000	25,27	0,7	CF ₃ SO ₃ H (1.44)	25	4429	1,10	5473

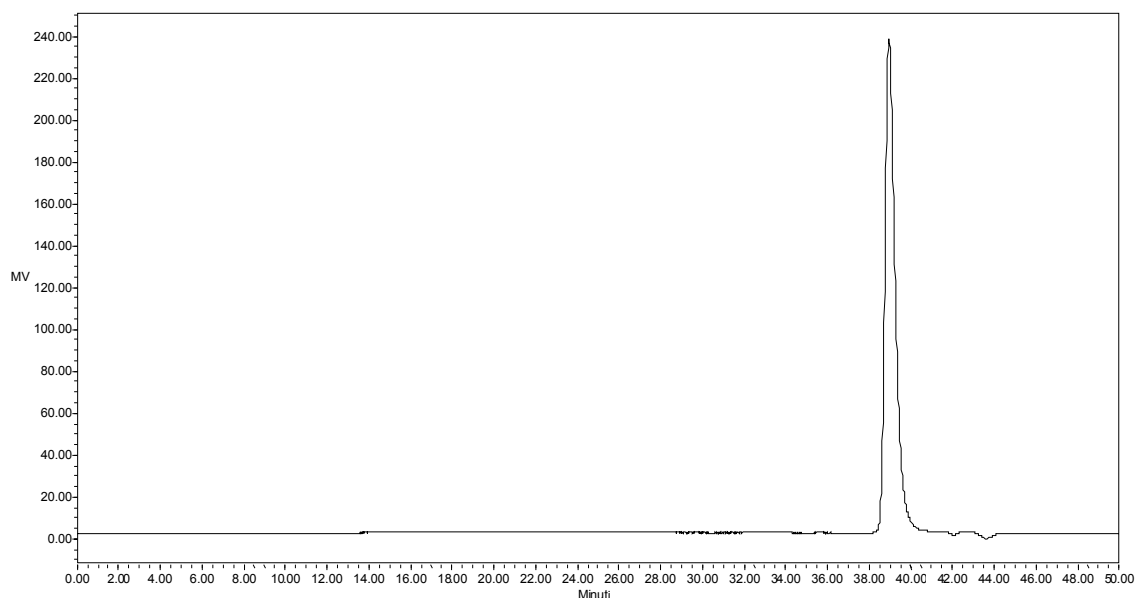
[#]molška masa računata preko OH broja poliola

DL-L-ISO-(SOLU)-2000 označava da se radi o poliestru dobijenom iz D,L-laktida i izosorbida u masi ili rastvoru (ako nosi oznaku SOLU) i broj na kraju oznake predstavlja željenu molšku masu, 2000 g mol⁻¹

Na slici 145 i 146 su prikazani GPC hromatogrami monomera D,L-laktida i izosorbida korišćenih u sintezama. Pošto se radi o monomerima približnih molških masa, 144 g mol⁻¹ laktid i 146 g mol⁻¹ izosorbid, njihova retencionna vremena su gotovo identična, 39 minuta.

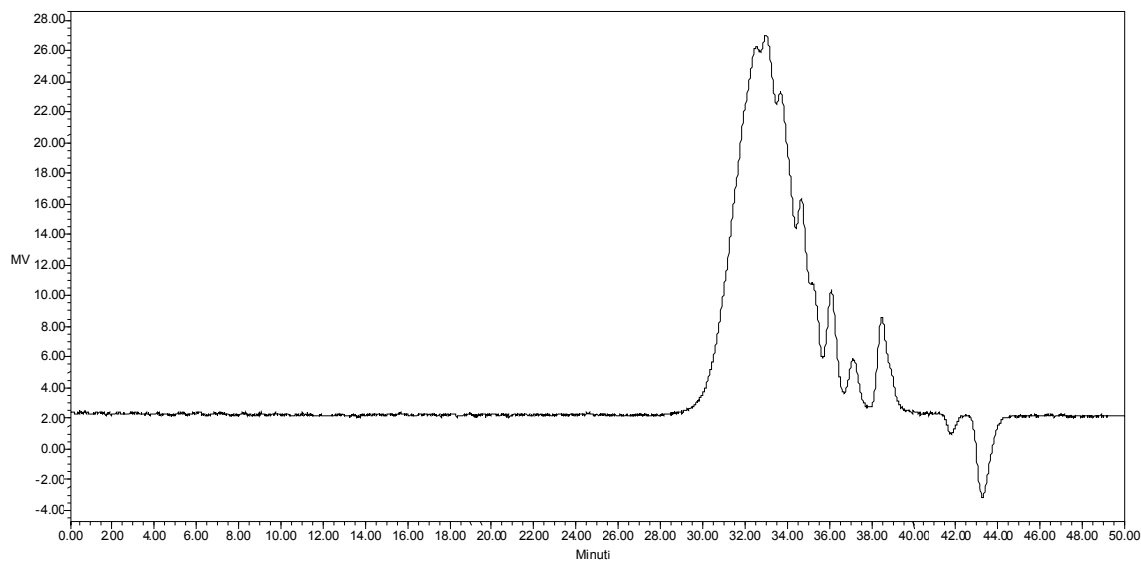


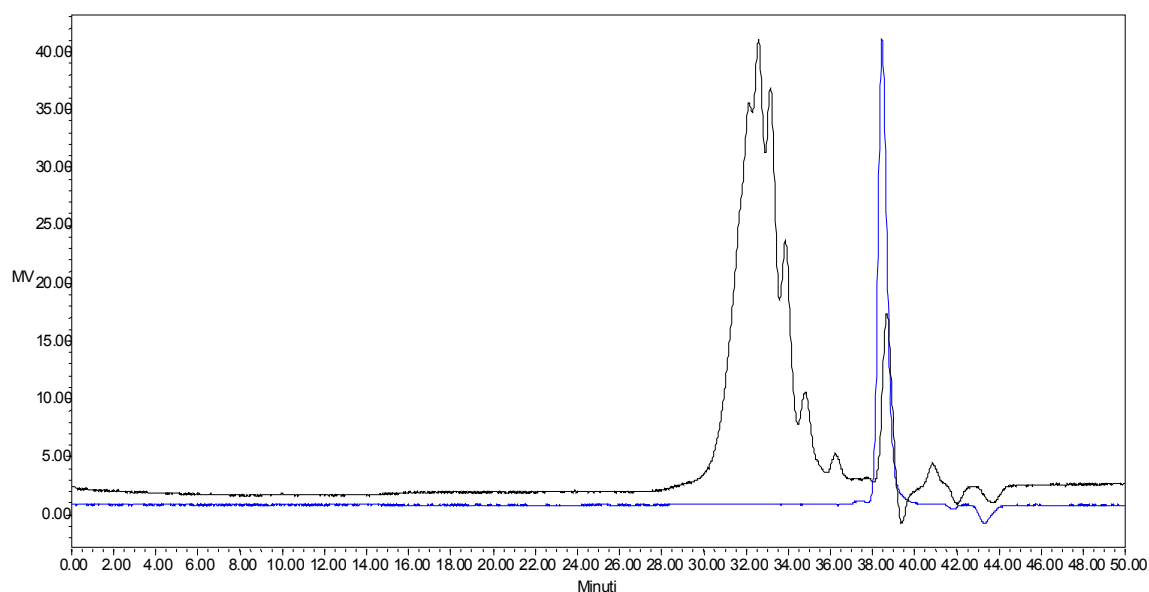
Slika 145. GPC hromatogram monomernog D,L-laktida



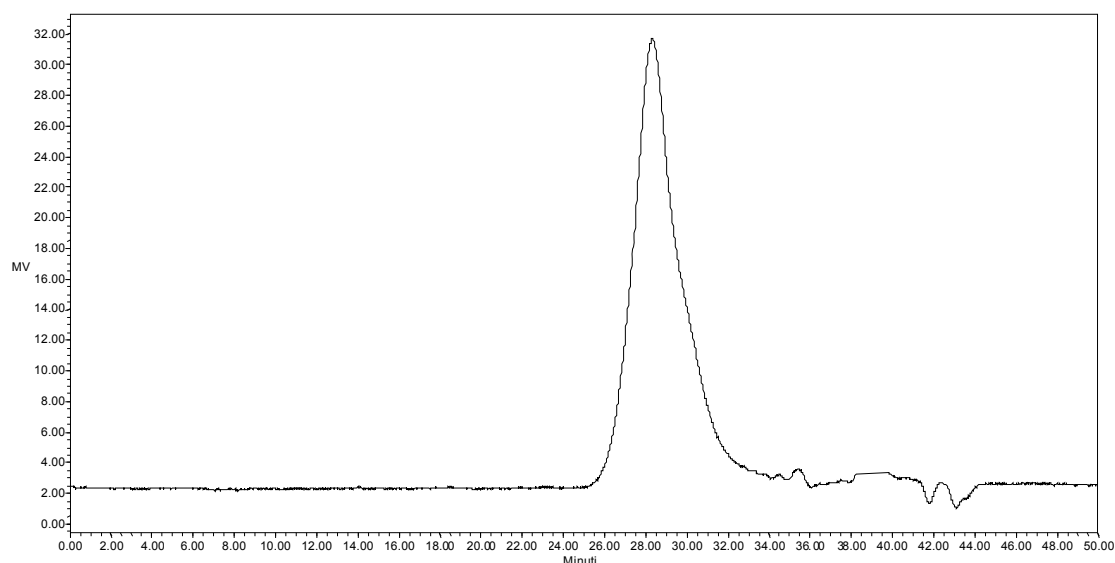
Slika 146. GPC hromatogram monomera izosorbida

Na slici 147 je prikazan GPC hromatogram za poliestar sintetisan u masi. Pošto se radi o polimerima malih molskih masa, očekivana je pojava nekoliko pikova na desnoj strani hromatograma. Međutim, jasno se uočava smanjenje intenziteta kao i broja tih pikova sa povećanjem molske mase polimera, prilog. Na slikama 148 i 149 su prikazani GPC hromatogrami poliestara sintetisanih u rastvoru, mehanizmom katjonske polimerizacije. Odmah se može uočiti da su dobijeni polimeri sa manjim vrednostima polidisperznosti što se vidi i odsustvom pomenutih pikova sa desne strane hromatograma. Kod uzorka DL-L-ISO-SOLU-5000 je prisutan samo jedan oštar pik od dobijenog polimera, što potvrđuje da se katjonskom polimerizacijom u rastvoru dobijaju monodisperzni polimeri.

Slika 147. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-2000



Slika 148. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-1000 (crna boja), i monomera laktida (plava boja)



Slika 149. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-5000

Sinteza blok poliestara L-laktida sa izosorbidom koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim

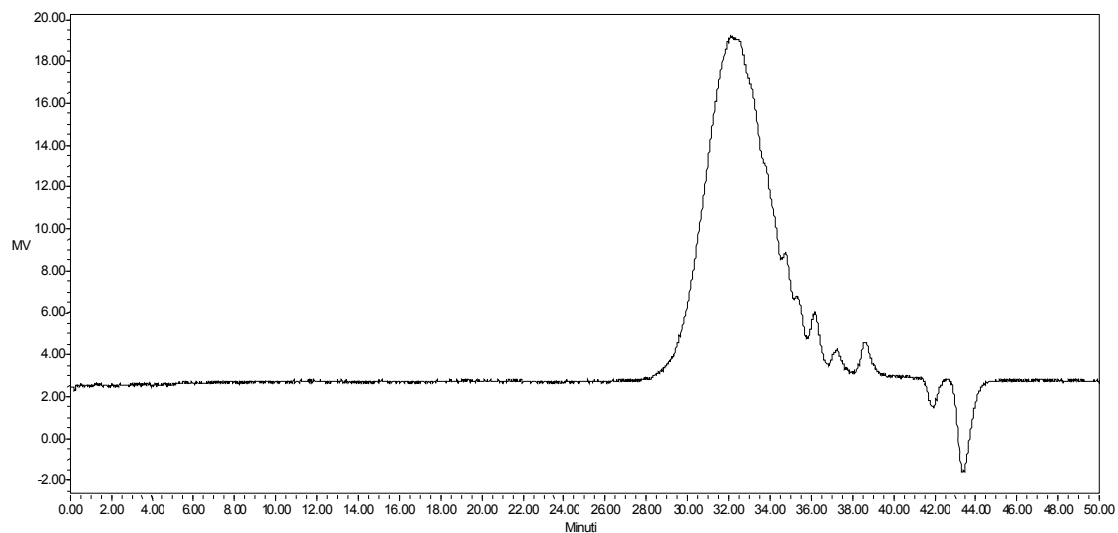
Da bi se dobio poliestar koji može da se koristi kao tvrdi segment u sintezi termoplastičnih poliestara, potrebno je da temperatura staklastog prelaza i/ili temperatura topljenja tvrdog segmenta budu dovoljno visoke, T_g preko 60 °C i T_m veće od 120 °C. U slučaju korišćenja D,L-laktida i izosorbida najviša postignuta T_g je 36 °C, koja nije dovoljno visoka da bi

poliester D,L-laktida i izosorbida mogao da se koristi kao tvrdi segment. Pošto je poli(D,L-laktid) amorfan polimer, on ne pokazuje temperaturu topljenja kristalnih domena. Zato je za sintezu tvrdih segmenata D,L-laktid zemenjen L-laktidom. Očekivalo se da će poliester L-laktida i izosorbida imati veću T_g i da će temperatura topljenja biti viša od 120 °C, s obzirom na to da je poli(L-laktid) kristalan polimer. Pošto se radilo o polimerima malih molskih masa, od 1000 do 3000 g mol⁻¹, pokazano je da povećanje molske mase od 1000 g mol⁻¹ značajno utiče na svojstva dobijenog polimera, tabela 30.

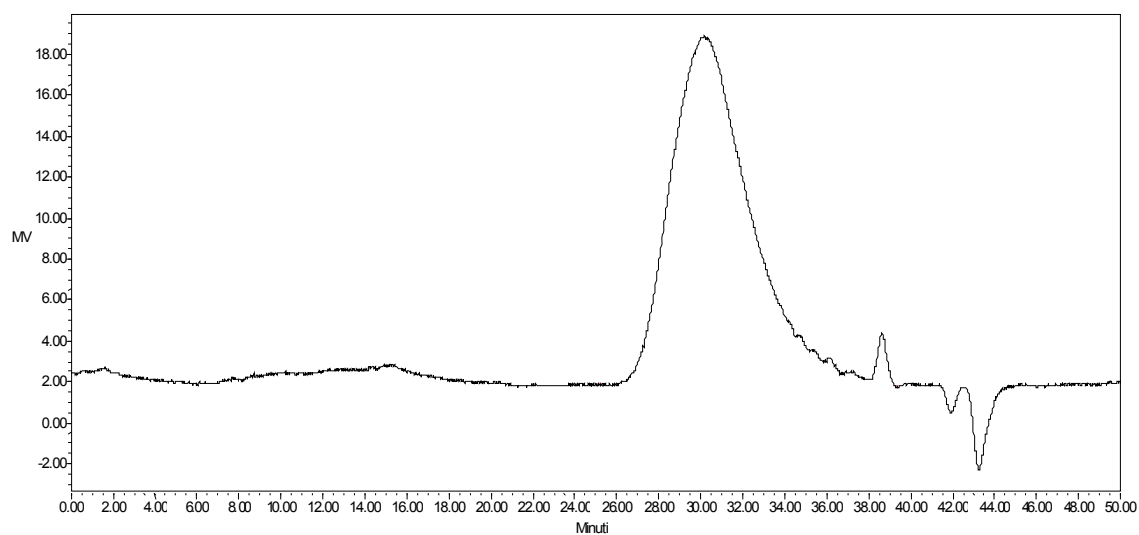
Tabela 30. Sastav reakcione smeše pri sintezi poliester(L-laktida-ko-izosorbida) i rezultati GPC analize molskih masa dobijenih poliester

Oznaka uzorka	L-laktid, g	Izosorbid, g	Katalizator (g)	T (°C)	Mn (GPC)	Q	M (OH)	M (VPO)
L-L-ISO-1000	85,12	14,60	Sn(II)oktoat (0.18)	125	826	1,3	795	865
L-L-ISO-2000	93,0	7,36	Sn(II)oktoat (0.2)	125	928	1,8	1753	1879
L-L-ISO-SOLU-2000	19,7	5,10	CF ₃ SO ₃ H (0.93)	25	552	1,1	2340	2103
L-L-ISO-SOLU-2000-2	22,8	2,43	CF ₃ SO ₃ H (1.5)	25	1313	1,1	2003	2245
L-L-ISO-SOLU-3000	21,8	1,72	CF ₃ SO ₃ H (1.27)	25	1776	1,1	2886	3020
L-L-ISO-SOLU-4000	23,1	0,70	CF ₃ SO ₃ H (1.44)	25	4409	1,2	3543	3879
L-L-ISO-SOLU-5000	23,13	0,70	CF ₃ SO ₃ H (1.5)	25	5300	1,0	5292	5230

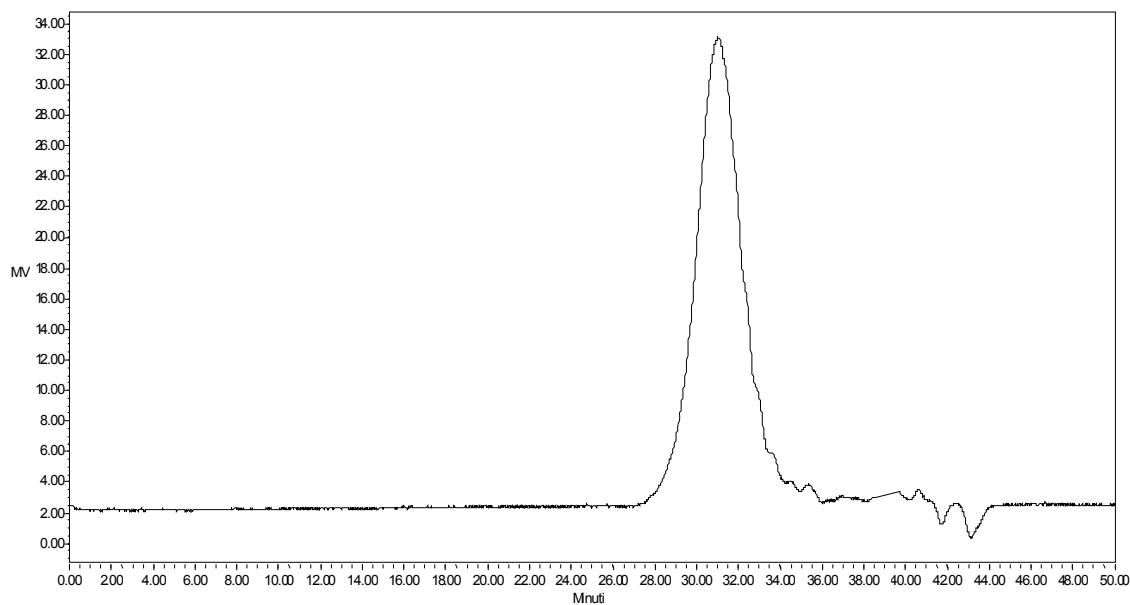
Na slici 150 i 151 su prikazani GPC hromatogrami poliester L-laktida i izosorbida sintetisanih u masi. Kao što se može videti i iz tabele 30 dobijeni polimeri imaju veoma dobru polidisperznosti kao i malo odstupanje dobijenih molskih masa od očekivanih. Kao i kod poliester D,L-laktida, tako i kod poliester sa L-laktidom polimerizacija u rastvoru daje znatno bolju kontrolu molske mase, i vrednosti polidisperznosti. Za uzorak L-L-ISO-SOLU-5000 vrednost polidisperznosti iznosi 1, tabela 30.



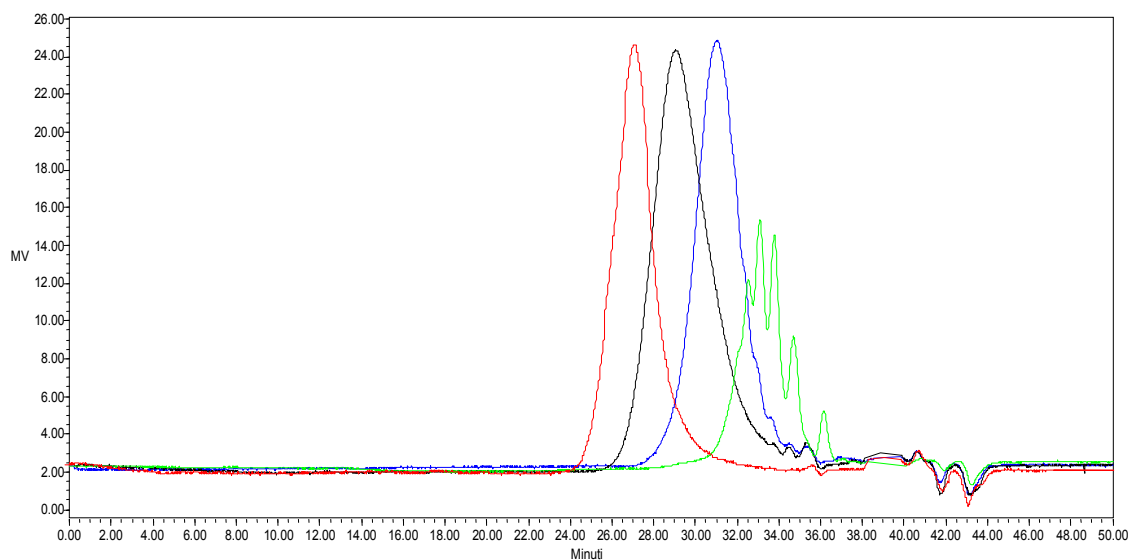
Slika 150. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-1000



Slika 151. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-2000



Slika 152. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-2000-2



Slika 153. GPC hromatogrami poliestara poli(L-laktida-*ko*-izosorbida) sintetisanih u rastvoru (zelen- L-L-ISO-SOLU-2000; plav- L-L-ISO-SOLU-2000-2; crn- L-L-ISO-SOLU-4000; crven- L-L-ISO-SOLU-5000)

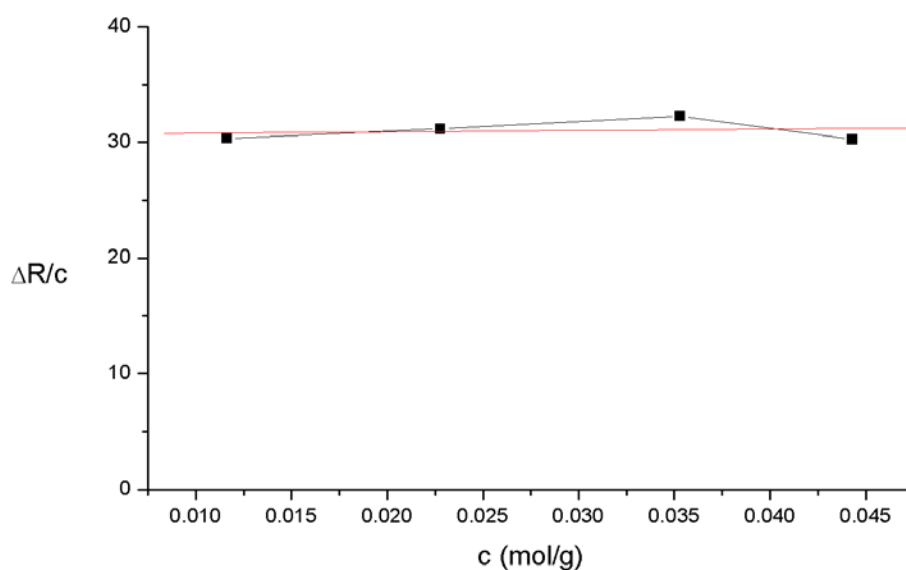
Na slici 153 prikazani su GPC hromatogrami poliestara L-laktida i izosorbida sintetisanih u rastvoru, mehanizmom katjonske polimerizacije. Jasno se uočava uska raspodela molske mase dobijenih poliestara. Uticaj molske mase na raspodelu je očekivan i već sa molskom masom preko 2000 g mol^{-1} postiže se odlična kontrola reakcije polimerizacije i raspodele molskih masa.

Rezultati analize molskih masa dobijenih poliestara dobijenih GPC metodom i proračunom na osnovu vrednosti OH broja su kontrolisani i metodom osmometrije napona para, VPO.

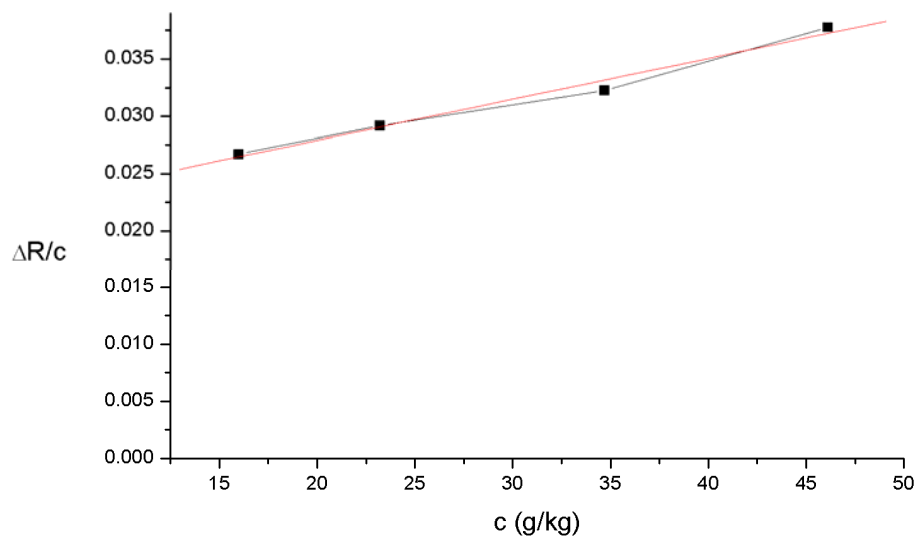
Rezultati su prikazani na slikama 154 i 155. Na slici 154 je prikazana zavisnost redukovanog otpora i koncentracije izražene u mol g^{-1} , sa kojeg se očita vrednost za konstantu K_{cal} pri uslovu $c \rightarrow 0$. Vrednost konstante standarda je $30,66 \text{ dl g}^{-1}$. Onda se sa grafika zavisnosti redukovanog otpora i koncentracije uzorka, izražene u g kg^{-1} , očita vrednost za K_{exp} pri uslovu $c \rightarrow 0$. Zamenom vrednosti očitane sa grafika u jednačini 52 izračunava se vrednost molske mase usrednjene po brojnoj zastupljenosti:

$$M_n [\text{g mol}^{-1}] = K_{\text{cal}} [\text{dl mol}^{-1}] / K_{\text{exp}} [\text{dl g}^{-1}] \quad (52)$$

Za uzorak L-L-ISO-2000 vrednost K_{exp} je $0,0178$, a molska masa je, M_n , 1722 g mol^{-1} . Ova vrednost je u dobroj korelaciji sa vrednošću molske mase dobijene proračunom koristeći vrednost OH boja poliestra, tabela 30.



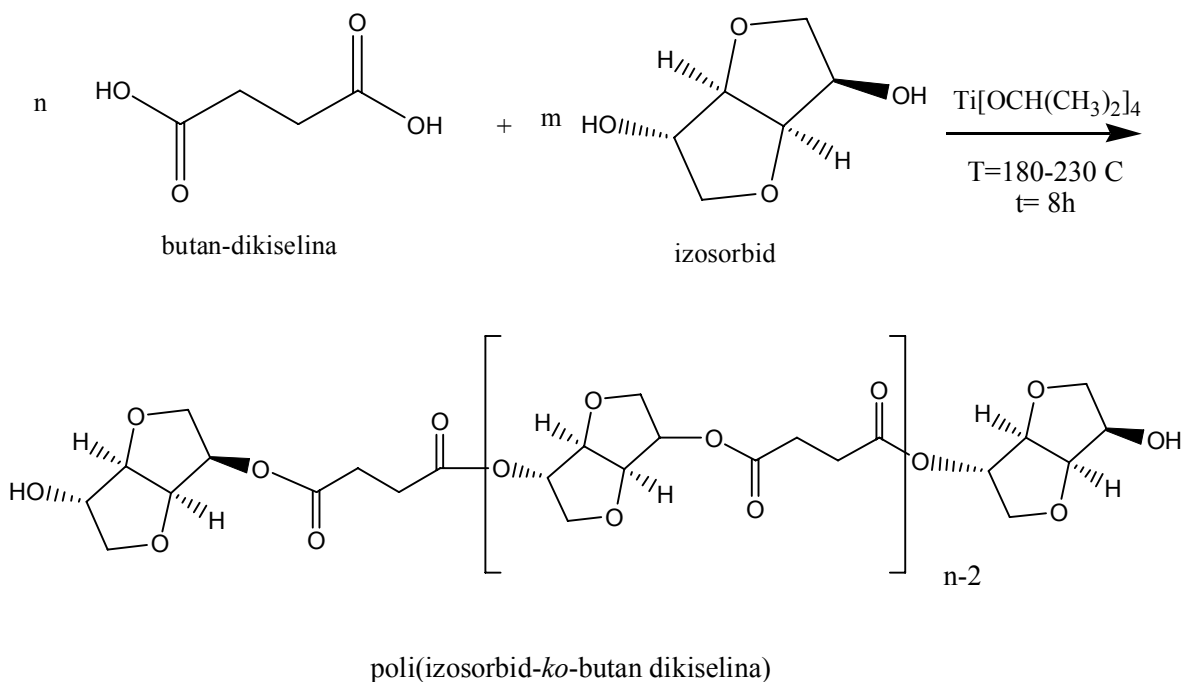
Slika 154. Grafik zavisnosti redukovanog otpora i koncentracije, c [mol g^{-1}], za standard, benzil



Slika 155. Grafik zavisnosti redukovanog otpora i koncentracije, c [g kg^{-1}], poliestar L-L-ISO-2000

Sinteza blok poliestara izosorbida i butan-dikiselina koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim

Sinteza kopoliestara na osnovu izosorbida i butan-dikiselina se odvijala uz prisutvo 1 mas% titanijum izopropoksida, kao katalizatora, na temperaturi od 230 °C, slika 156. Titanijum izopropoksid je izabran kao katalizator jer je veoma efikasan u reakcijama esterifikacije i sprečavanje reakcije transesterifikacije.

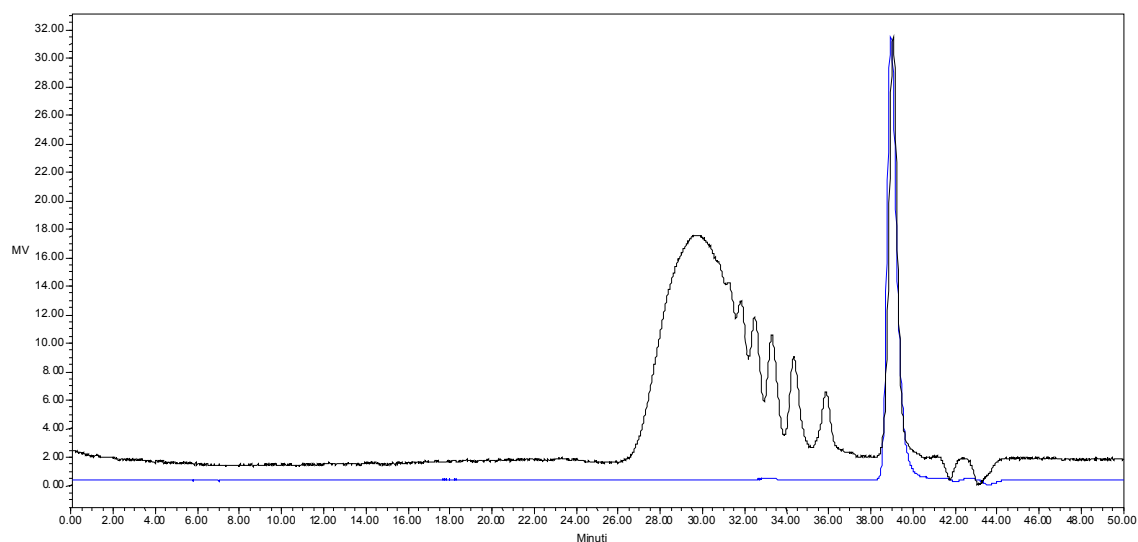


Slika 156. Reakcija polimerizacije butan-dikiselina i izosorbida

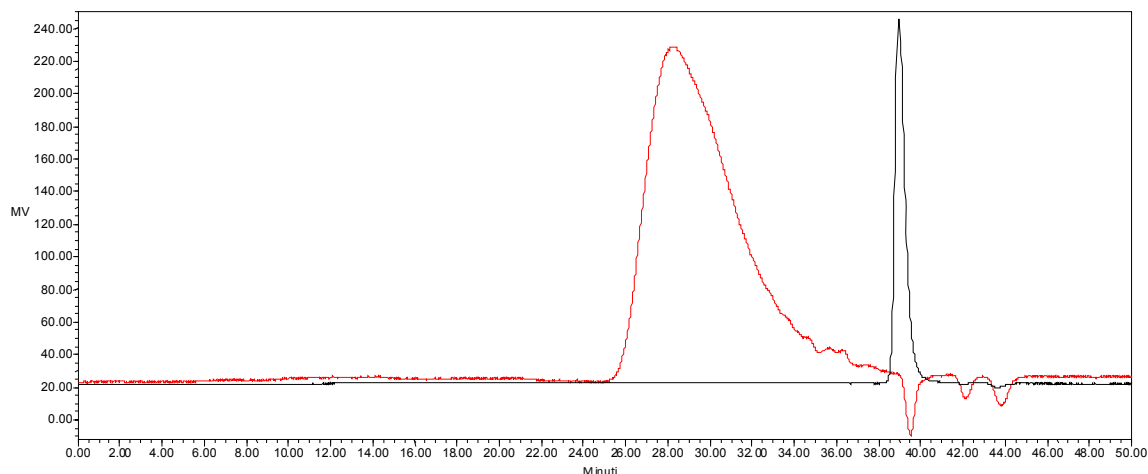
Tabela 31. Sastav reakcione smeše pri sintezi poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline) (i adipinske kiseline) i rezultati GPC analize moljskih masa dobijenih poliestara

Oznake uzoraka	Izosorbid, g	Butan-dikiseline, g	Adipinska kiselina, g	Mn (GPC)	Q	M (OH)
ISO-SA-1000	69,05	37,45	/	522	2,68	1089
ISO-SA-2000	77,28	44,29	/	1200	2,47	2025
ISO-SA-2000-2	77,22	47,33	/	942	2,56	1982
ISO-SA-AD-2000	71,40	48,89	8.8	1605	1,73	1654
ISO-SA-AD-2000-2	71,30	48,89	9.3	1800	1,65	2023

Kao što se u tabeli 31 može videti molske mase dobijene GPC metodom se znatno razlikuju od vrednosti moljskih masa određenih preko vrednosti OH broja. Pri tom, kontrola molske mase dobijenih polimera je znatno bolja pri dodatku male količine adipinske kiseline. Adipinska kiselina je dodata u sistem kako bi se dobio polimer sa krajnjim karboksilnim grupama. Na slici 158 je prikazan hromatogram poliestara poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-adipinska kiselina). Jasno se uočava razlika u izgledu pikova poliestra bez, slika 157, i sa dodatkom adipinske kiseline, slika 158. Dok je kod poliestara poli(izosorbid-*ko*-butan dikiselina) prisutan veći broj pikova sa desne strane hromatograma, karakterističnih za reakcije esterifikacije, kod poliestara poli(izosorbid-*ko*-butan dikiselina-*ko*-adipinska kiselina) ovih pikova nema. Vrednosti polidisperznosti poliestara sa dodatkom adipinske kiseline su manje od vrednosti poliestara dobijenih bez dodatka kiseline. Adipinska kiselina značajno utiče na pomeranje ravnoteže reakcije polimerizacije ka obrazovanju polimera. Takođe, prisustvo kiseline menja pH vrednost reakcione smeše što takođe favorizuje reakciju polimerizacije.

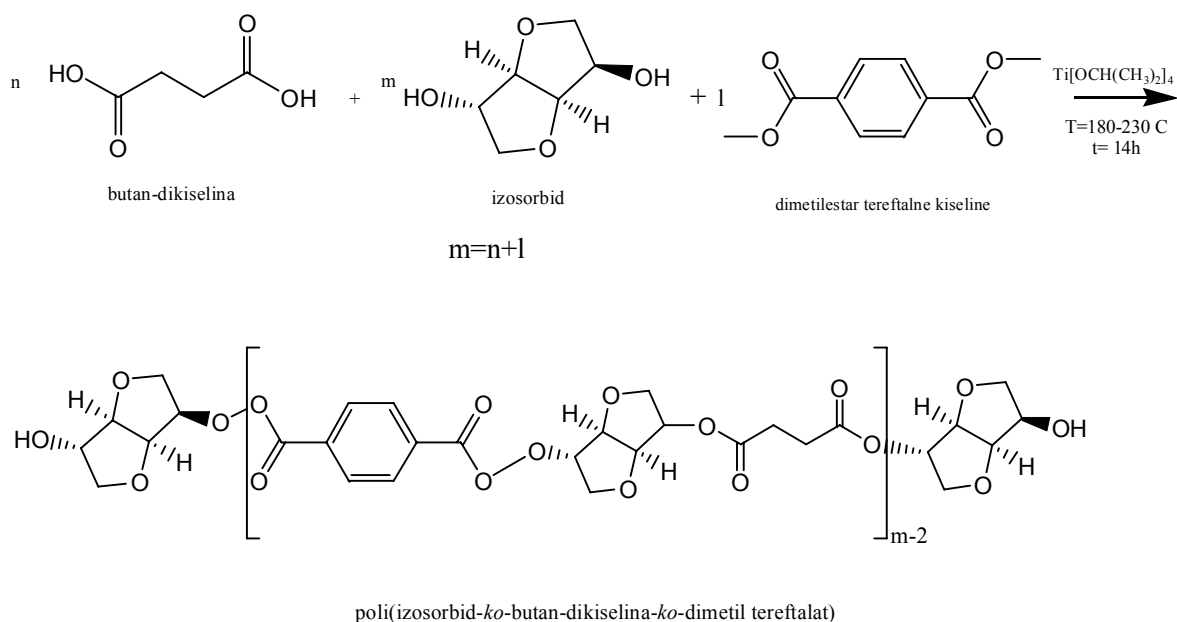


Slika 157. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan dikiselina), ISO-SA-2000-2 (crna) i monomera izosorbida (plava)



Slika 158. GPC hromatogram kopoliestra poli(izosorbid-*ko*-butan dikiselina-*ko*-adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000-2 (crvena), i monomera izosorbida (crna)

U cilju dodatnog povećanja vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje u sistem butan-dikiseline i izosorbid dodata je određena količina dimetilestra tereftalne kiseline, slika 159. Kod poliestra izosorbida i butan-dikiseline dodatak malih količina adipinske kiseline značajno je uticao na vrednost polidisperznosti i T_g , zato je za sintezu drugog tipa tvrdih segmenata upravo odabran diestar tereftalne kiseline.



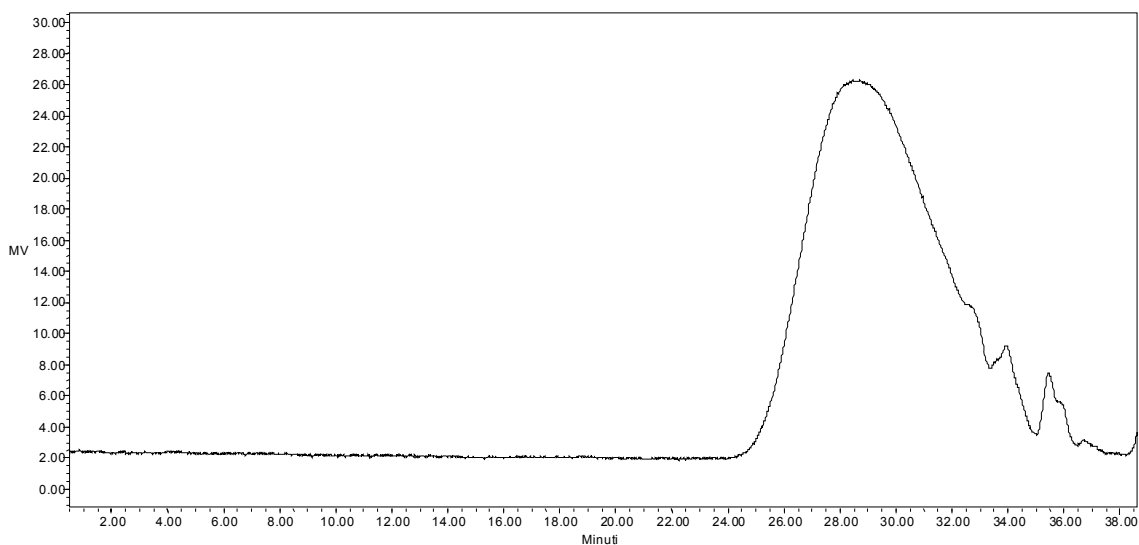
Slika 159. Reakcija polimerizacije butan-dikiseline, izosorbida i dimetilestra tereftalne kiseline

Na osnovu GPC rezultata jasno se uočava smanjenje vrednosti polidisperznosti sa povećanjem količine dimetiltereftalata, kako je i očekivano.

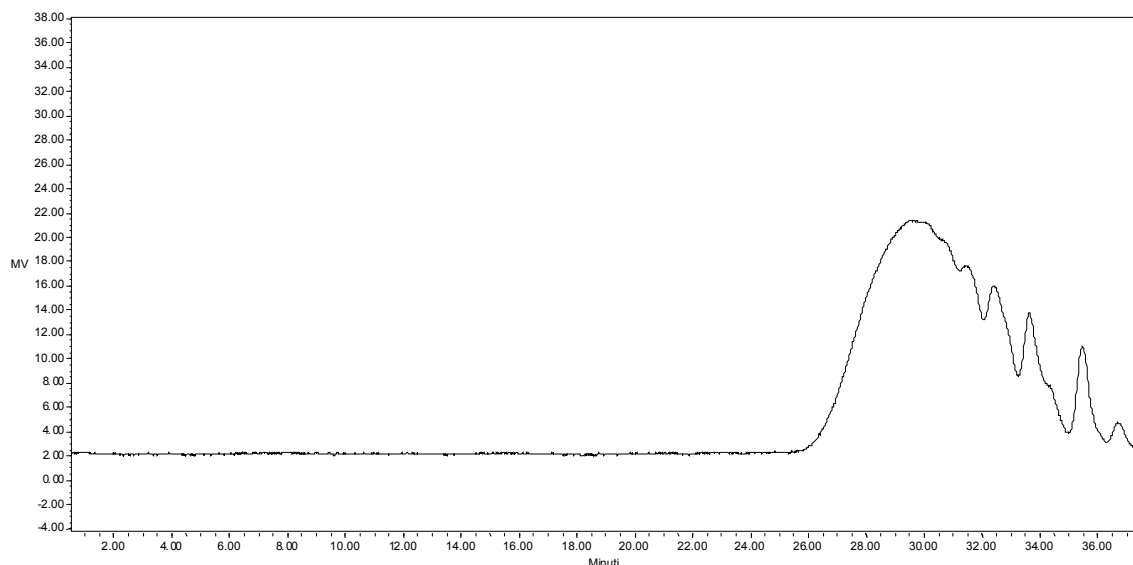
Tabela 32. Sastav reakcione smeše pri sintezi poli(izosorbid-*ko*-butan dikiselina-*ko*-dimetil tereftalat) i rezultati GPC analize molških masa dobijenih poliestara

Oznaka uzorka	Izosorbid, g	Butan-dikiselina, g	Dimetiltereftalat, g	Mn (GPC)	Q	M (OH)
ISO-SA-DMT-2000-1	57,65	17,25	33,25	1645	2,25	2145
ISO-SA-DMT-2000-2	59,65	7,10	54,78	1195	1,71	2027
ISO-SA-DMT-2000-3	59,74	3,60	61,89	1254	1,56	1700

Na slikama 160 i 161 su prikazani GPC hromatogrami poliestara poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetil tereftalat).



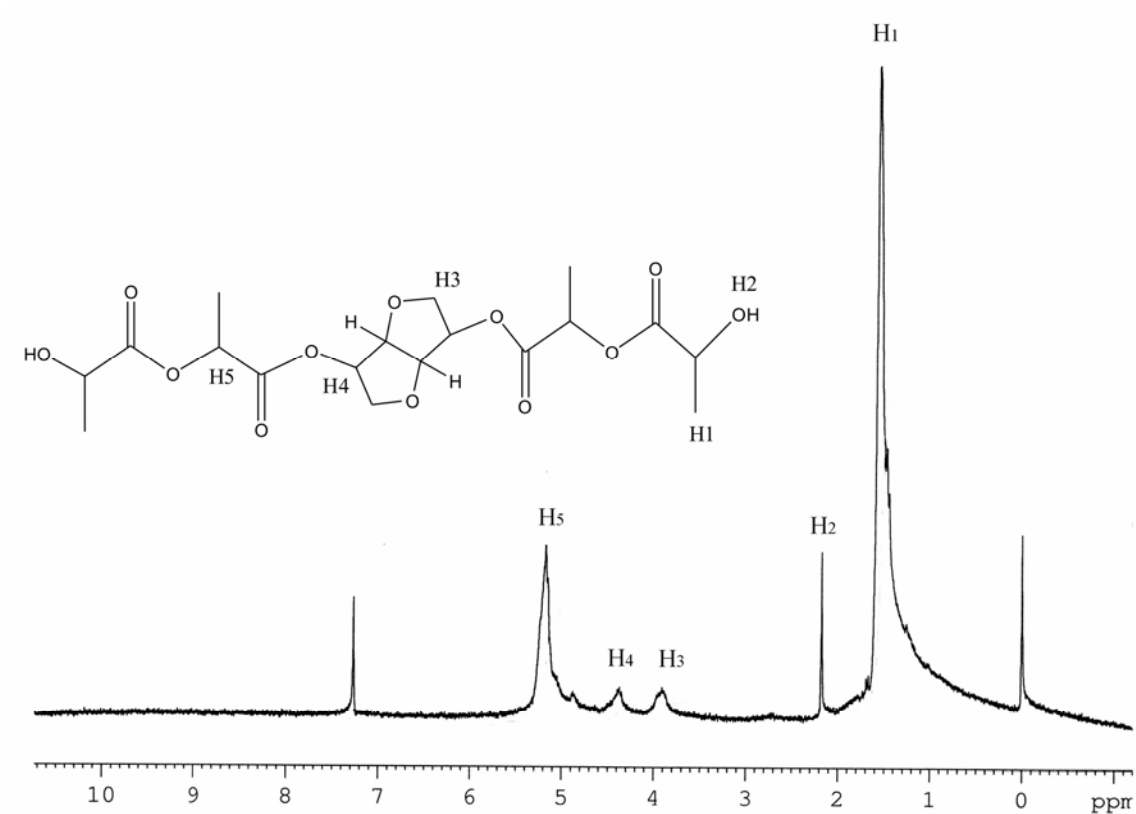
Slika 160. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan dikiselina-*ko*-dimetil tereftalat), ISO-SA-DMT-2000-1



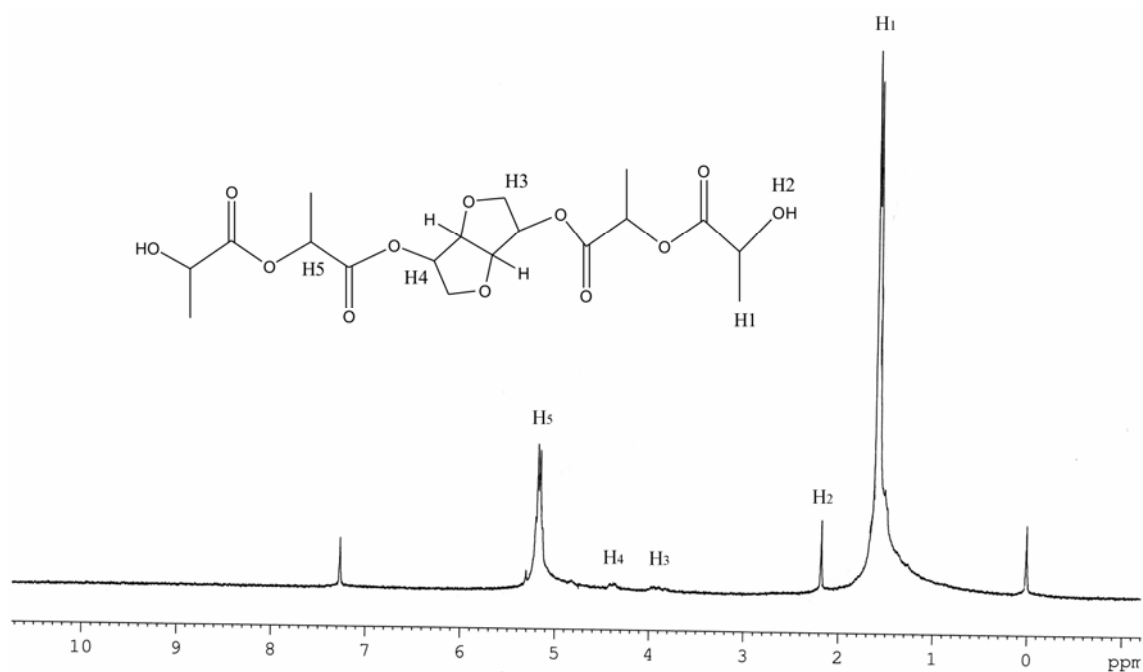
Slika 161. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan dikiselina-*ko*-dimetil tereftalat), ISO-SA-DMT-2000-2

Analiza molekulske strukture poliestara koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim metodom ^1H NMR spektroskopije

Na slici 162 je prikazan NMR spektar kopoliestra poli(L,laktida-*ko*-izosorbida). Molekul izosorbida se nalazi u sredini polimernog lanca polilaktida, s obzirom da reakcija polimerizacije laktida počinje upravo od OH grupa izosorbida. Pik H1 potiče od protona =CH_3 grupe iz molekula laktida koji polimerizuje otvaranjem prstena. Pik H2 je od krajnjih OH grupa iz laktida i javlja se na 2,19 ppm. Pikovi H3 i H4 potiču od protona iz izosorbida iz sredine polimernog lanca. H3 pik, koji se javlja na 3,89 ppm potiče od protona iz metilenske grupe $\text{-O-CH}_2\text{-CH-O-}$, dok pik H4 na 4,33 ppm potiče od protona iz $\text{O-CH-CH}_2\text{-O}$. Intenzitet ovih pikova se smanjuje sa porastom molske mase kopoliestra jer se u tom slučaju smanjuje i udeo izosorbida a samim tim i udeo pomenutih protona, slika 163. Pik H5 na 5,2 ppm je pomeranje protona iz $\text{-O-CH-(CH}_3\text{)-COO-}$ grupe.

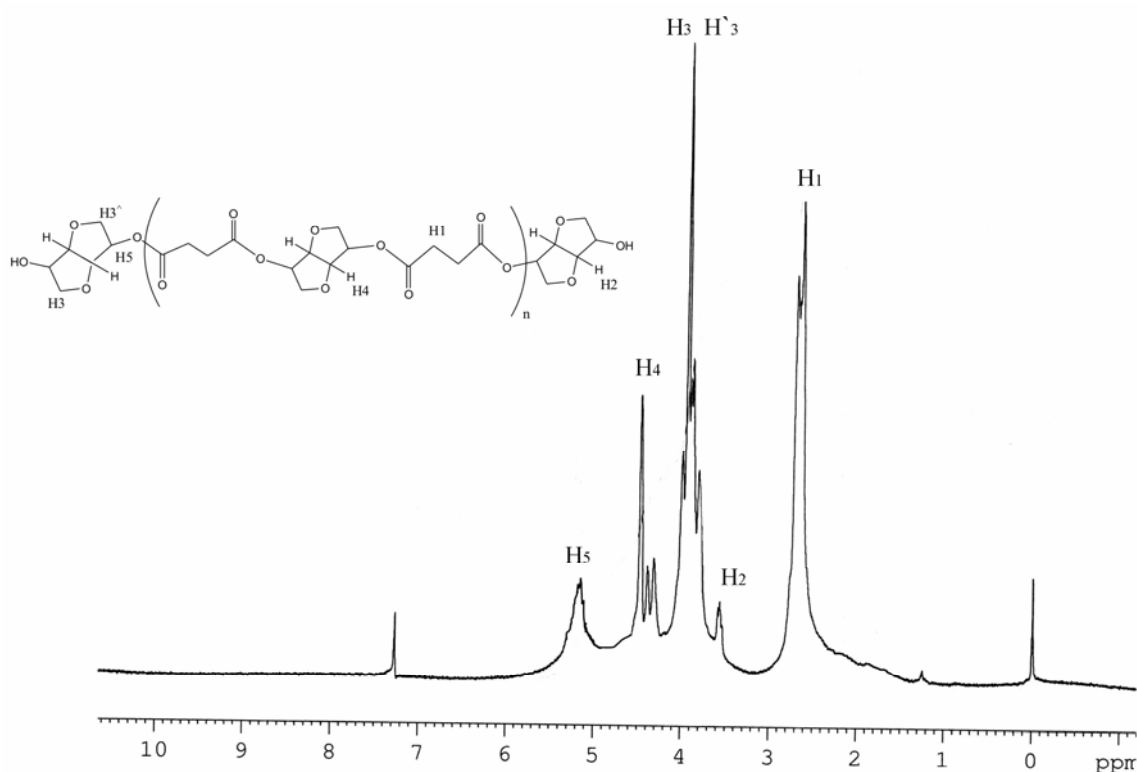


Slika 162. ¹H NMR spektar tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-2000, sintetisan u masi

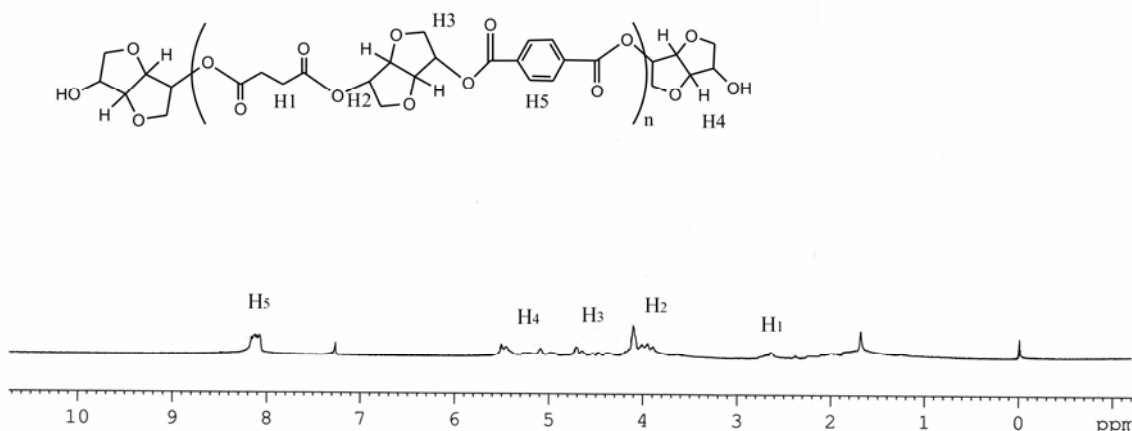


Slika 163. ¹H NMR spektar tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-SOLU-5000, sintetisanog u rastvoru

Slika 164 prikazuje NMR spektar kopoliestara poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina). Na slici se mogu videti pikovi koji u potpunosti karakterišu dobijen poliestar i potvrđuju njegovu strukturu. Pik H1, koji potiče od $-\underline{\text{CH}}_2\text{-COO}-$ protona javlja se na 2,61 ppm, i karakteriše prisustvo dikiseline u kopoliestaru. Pik na 3,51 ppm predstavlja proton iz izosorbida koji se nalazi na krajevima polimernog lanca, i sa pikom H5 na 5,17 ppm jasno pokazuje da je dobijen kopoliestar sa krajnjim OH grupama izosorbida. Ovi pikovi se jasno razlikuju od pika H4, koji potiče od istih protona u izosorbidu ali iz sredine lanca, između dva molekula butan dikiseline, i javlja se na 4,5 ppm. Pikovi H3 i H3' potiču od protona iz metilenske grupe u prstenu izosorbida, $-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}-\text{O}-$. Pomeranje ovih protona u prstenu izosorbida je isto za prstene na krajevima lanca kao i za prstene u sredini polimernog lanca.



Slika 164. ¹H NMR spektar tvrdog segmenta poliestara poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina), ISO-SA-1000

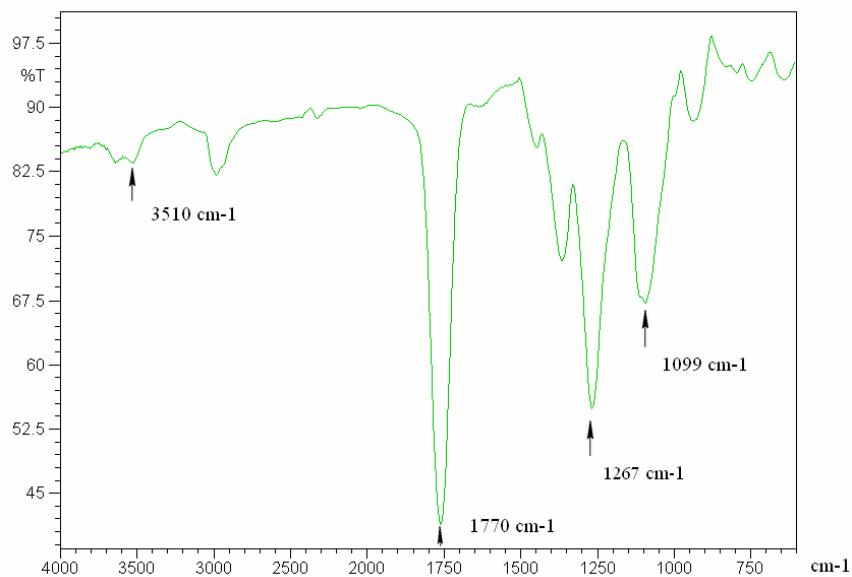


Slika 165. ^1H NMR spektar tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetil tereftalat), ISO-SA-DMT-2000-1

Na slici 165 je prikazan ^1H NMR spektar ko-poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetil tereftalat). Pretpostavljena struktura dobijenog poliestra je potvrđena NMR tehnikom, pri čemu je pik H1 od protona iz butan-dikiselina. Pikovi H2 i H3 potiču od protona izosorbida iz sredine polimernog lanca. H2 pik, koji se javlja na 4,12 ppm potiče od protona iz metilenske grupe $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{O}-$, dok pik H3 na 4,63 ppm potiče od protona iz $\text{O}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}$. Pika H4 na 5,47 ppm jasno pokazuje da je dobijen kopoliestar sa krajnjim OH grupama izosorbida, jer potiče od protona izosorbida sa krajeva lanca. Pik H5 na 8,21 ppm potiče od protona aromatskog jezgra terftalne kiseline, što je još jedan dokaz pretpostavljene strukture poliestra.

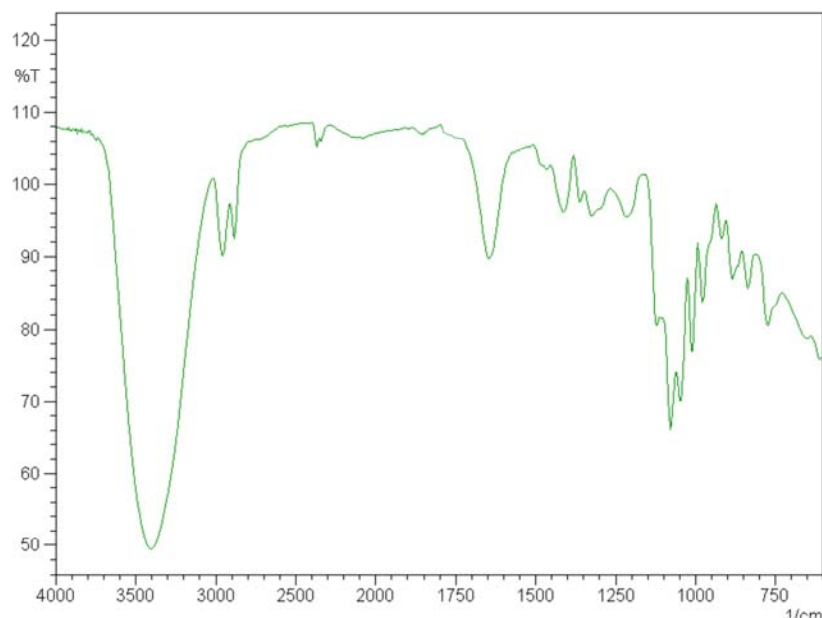
Analiza molekulske strukture poliestara koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim metodom FT-IC spektroskopije

FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata laktida i izosorbida

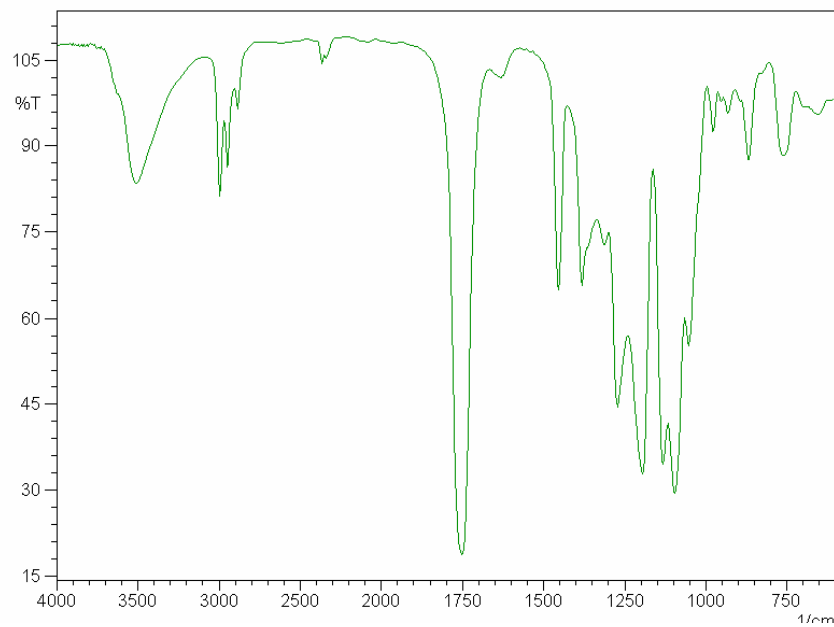


Slika 166. FT-IC spektar monomernog D,L-Laktida

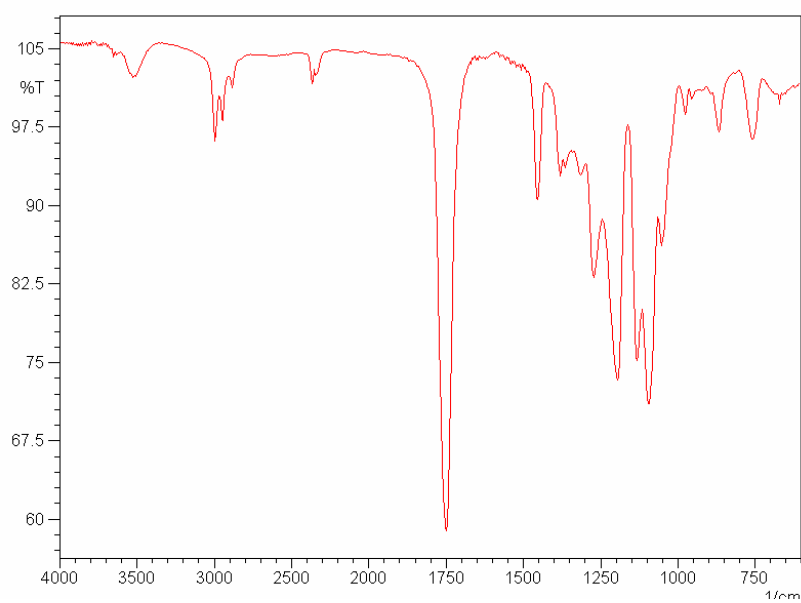
Na slikama 166 i 167 prikazani su FT-IC spektri monomera D,L-laktida i izosorbida. Valenciona C=O vibracija iz cikličnog dilaktona (laktida) apsorbira na 1770 cm^{-1} pri čemu se pojavljuje i njegov overton na oko 3511 cm^{-1} . Otvaranjem prstena ova keto grupa iz laktonskog oblika prelazi u oblik alifatičnog estra i njena frekvencija se pomera na 1756 cm^{-1} . Pri tom se gubi i njen overton, odnosno biva prekriven pojačanom apsorpcijom u oblasti 3500 cm^{-1} , koja potiče od valencione apsorpcije OH-grupe. Naime, otvaranjem prstena laktida prilikom polimerizacije na svim molekulima poli(laktida) pojavljuju se terminalne grupe OH na jednom kraju i COOH na drugom kraju molekula, u zavisnosti od postupaka sinteze. Pojava OH-grupe u molekulima poli(laktida) praćena je i pojavom deformacionih vibracija u njegovom spektru: δOH na 1455 cm^{-1} i γOH na 756 cm^{-1} , kojih nema u spektru monomera laktida. Traka koja se javlja na 1267 cm^{-1} u spektru laktida potiče od valencionih asimetričnih C-O-C vibracija pomera se na 1187 cm^{-1} u alifatičnom polimernom lancu poli(laktida) (slike 168-170). Takođe, simetrične valencione vibracije iste ove grupe C-O-C iz laktonskog oblika apsorbiraju na 1099 cm^{-1} . Otvaranjem prstena monomera u toku polimerizacije i prelaskom u alifatični oblik C-O-C simetrične valencione vibracije u spektru poli(laktida) se pomeraju na 1090 cm^{-1} . Kod monomernog izosorbida se javlja traka jake apsorpcije OH grupe na 3400 cm^{-1} kao i prateća traka od deformacionih δOH na 1375 cm^{-1} i γOH na 760 cm^{-1} . Traka koja se javlja u polimeru poli(laktid-ko-izosorbid) u oblasti 3500 cm^{-1} se razlikuje od trake koja se javlja u monomernom izosorbidu koja reaguje sa molekulima laktida i koja inicira otvaranje prstena laktida i koja se javlja na nižim frekvencijama od 3400 cm^{-1} (takođe se i položaj pratećih traka OH grupa u polimeru i izosorbidu razlikuju). Da reakcija počinje od OH grupa izosorbida, odnosno da dolazi do ugradnje molekula izosorbida u polimerni lanac laktida potvrđuju i trake na 1070 i 920 cm^{-1} , a koje potiču od vibracija etarske veze u furanskom prstenu izosorbida i javljaju se u FT-IC spektru polimera, slike 168 do 170.



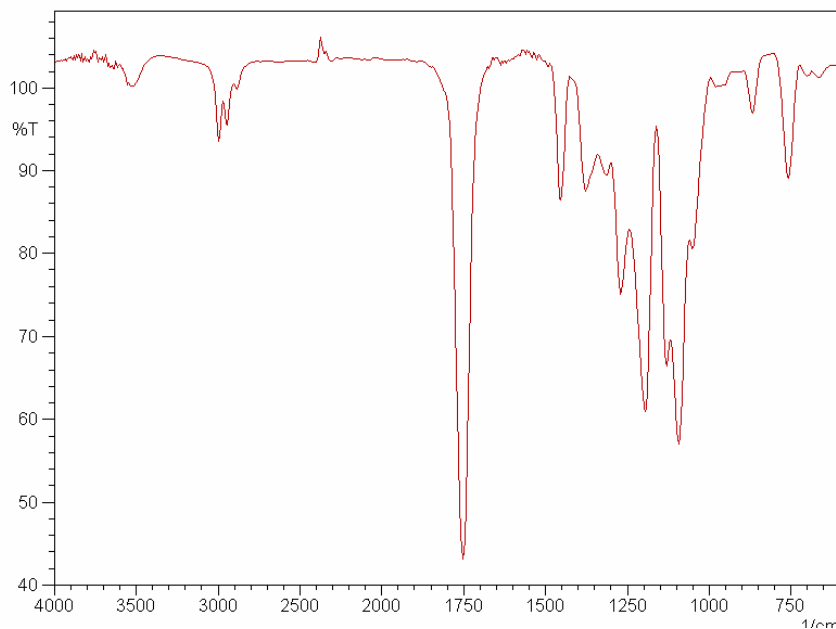
Slika 167. FT-IC spektar monomernog izosorbida



Slika 168. FT-IC spektar poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak DL-L-ISO-SOLU-1000

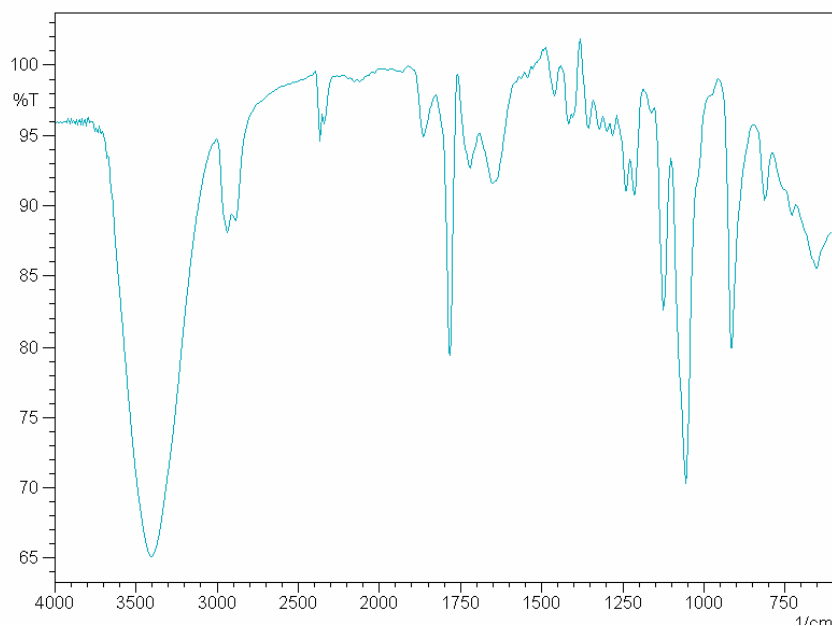


Slika 169. FT-IC spektar poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak L-L-ISO-1000

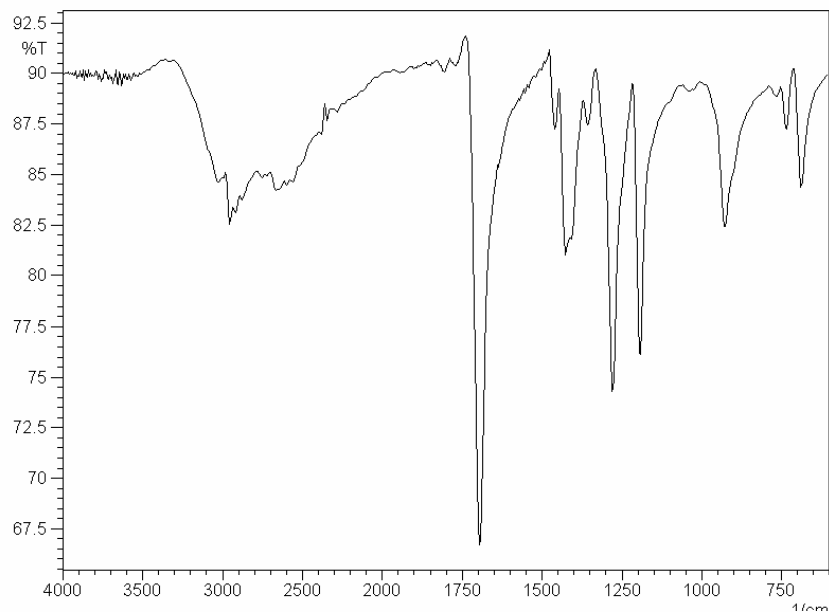


Slika 170. FT-IC spektar poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-2000

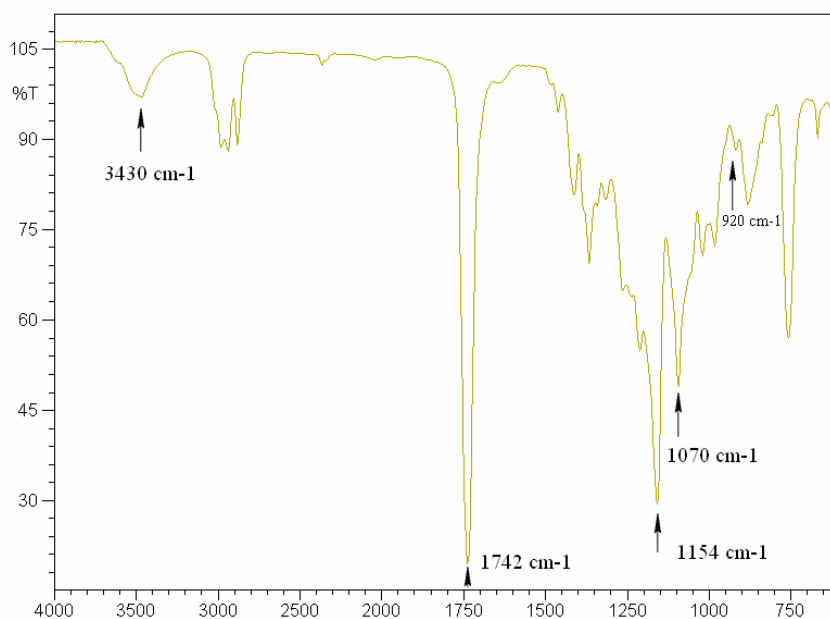
FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata izosorbida i anhidrida butandikiseline (i adipinske kiseline)



Slika 171. FT-IC spektar monomernog butan-dikiseline

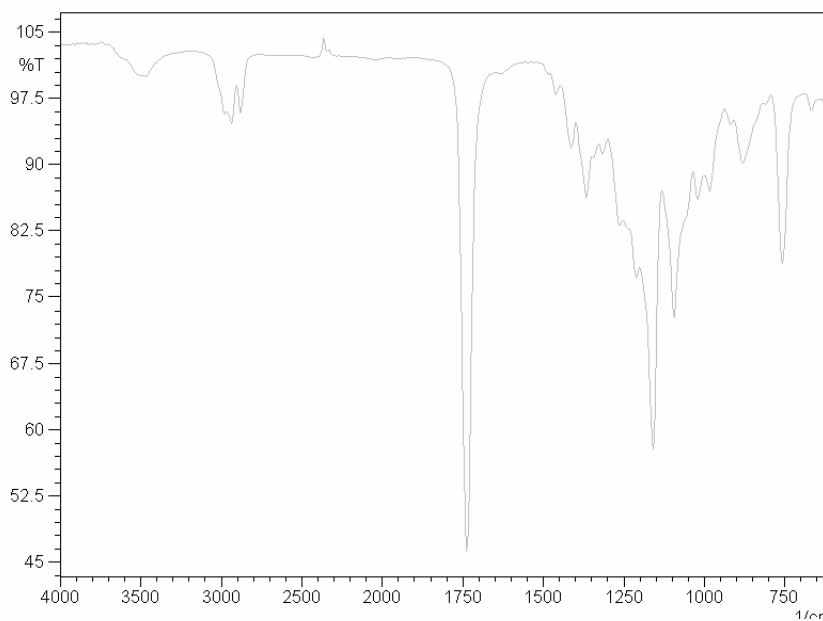


Slika 172. FT-IC spektar monomerne adipinske kiseline

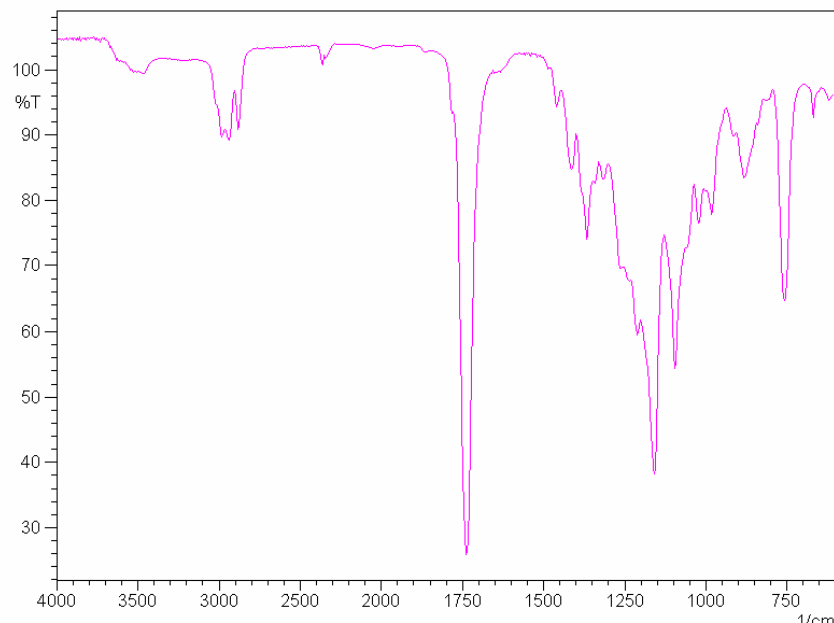
Slika 173. FT-IC spektar poli(izosorbida-*ko*-butandikiselina), uzorak ISO-SA-2000

Analiza strukture polimera poli(izosorbida-*ko*-butandikiselina) utvrđena je FT-IC i ^1H NMR spektroskopijama. Na slikama 171 i 172 su prikazani FT-IC spektri monomera izosorbida i anhidrida butandikiselina. Traka na 3400 cm^{-1} koja se javlja u izosorbidu potiče od valencionih vibracija OH grupe. U polimeru, čiji se lanci završavaju izosorbidom ova traka je pomerena ka većim talasnim dužinama, na 3490 cm^{-1} , s obzirom da dolazi do asocijacija između OH grupa sa krajeva polimernog lanca i karbonilnih grupa u osnovi lanaca, slika 173. U polimernom lancu se javlja i traka na 1450 cm^{-1} koja se javlja usled deformacionih

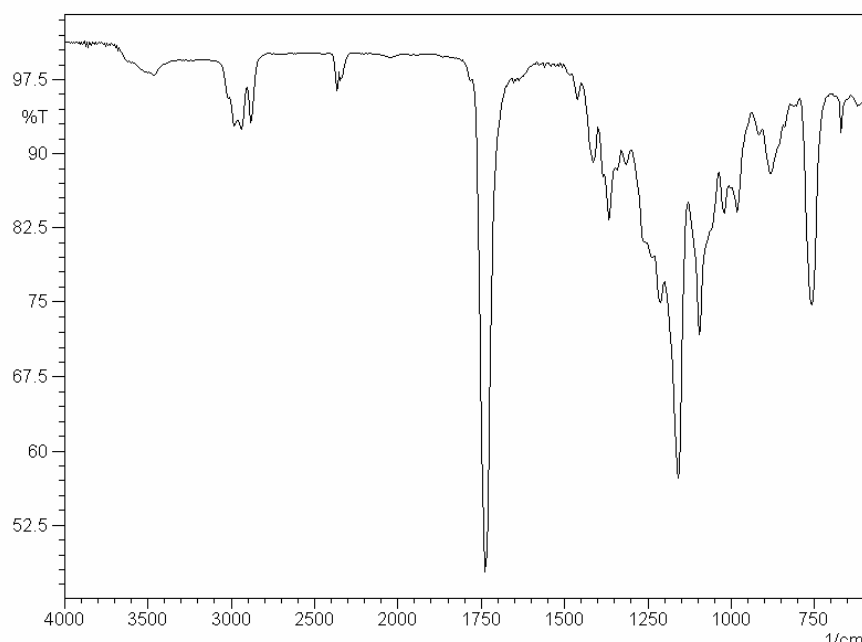
vibracija OH grupa. U monomerima i u polimeru su prisutne trake vibracija odgovarajućih CH i CH₂ grupa. Trka na 1350 cm⁻¹ u izosorbidu potiče od vibracija estarske grupe C-O-C. Ova traka je prisutna i u polimeru što potvrđuje prisustvo izosorbida u strukturi polimera. Asimetrične i simetrične vibracije estarske grupe u furanskom prstenu izosorbida se javljaju na 1070 i na 920 cm⁻¹, respektivno. Takođe, se pomenute trake javljaju i u dobijenom poliestru. Karbonilna grupa u butan-dikiselini pokazuje apsorpciju na 1790 cm⁻¹. Ova traka se gubi u polimernom lancu jer usled reakcije sa izosorbidom dolazi do stvaranja nove estarske karbonilne grupe u polimernom lancu koja pokazuje apsorpciju na 1742 cm⁻¹. Reakcijom butan-dikiselina sa izosorbidom dolazi do stvaranja novih estarskih veza pa se usled toga u poliestru javlja traka na 1154 cm⁻¹ koja potiče od simetričnih vibracija estarske, C-O-C, veze u alifatskom lancu.



Slika 174. FT-IC spektar poli(izosorbida-*ko*-butandikiselina), uzorak ISO-SA-2000-2



Slika 175. FT-IC spektar poli(izosorbida-*ko*-butandikiselina-*ko*-adipinska kiselina), uzorak ISO-SA-AD-2000

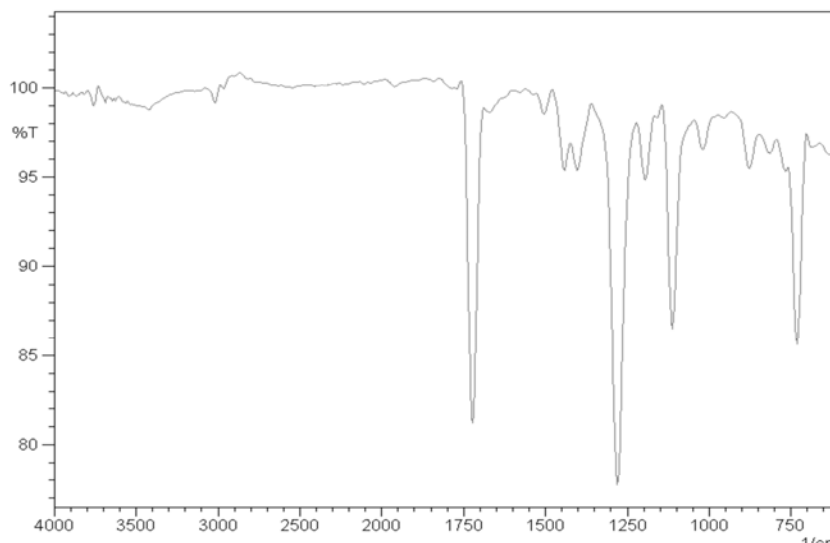


Slika 176. FT-IC spektar poli(izosorbida-*ko*-butandikiselina-*ko*-adipinska kiselina), uzorak ISO-SA-AD-2000-2

Dodatkom malih količina adipinske kiseline dobija se polimer sa krajnjim karboksilnim grupama, odnosno poliestarski lanac se u tom slučaju završava adipinskom kiselinom. FT-IC spektri poliestara sa dodatkom adipinske kiseline su dati na slikam 175 i 176 kao što se može videti dolazi do širenja trake na 3500 cm^{-1} usled prisustva OH grupe iz karboksilne grupe. Ovo cepanje trake OH grupa potiče od asociranih i neasociranih OH grupa iz karboksilne

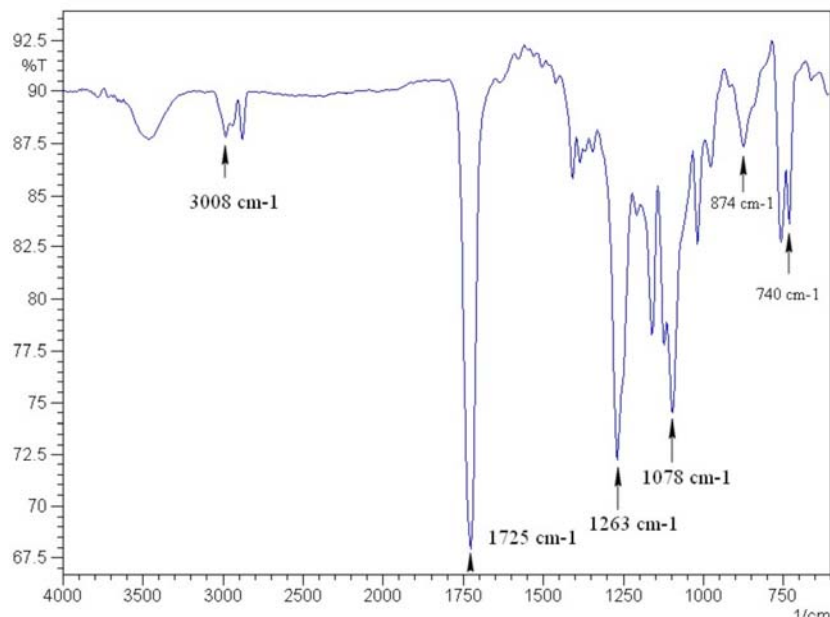
grupe adipinske kiseline. Takođe, usled reakcije adipinske kiseline dolazi do stvaranja karbonilne grupe koja se razlikuje u položaju apsorpcije trake. Zato dolazi do širenja trake na 1740 cm^{-1} , i pojave „ramena“ sa položajem na 1790 cm^{-1} , usled apsorpcije novostvorene karbonilne grupe, između adipinske kiseline i izosorbida.

FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata izosorbida, butandikiseline i dimetilestra tereftalne kiseline

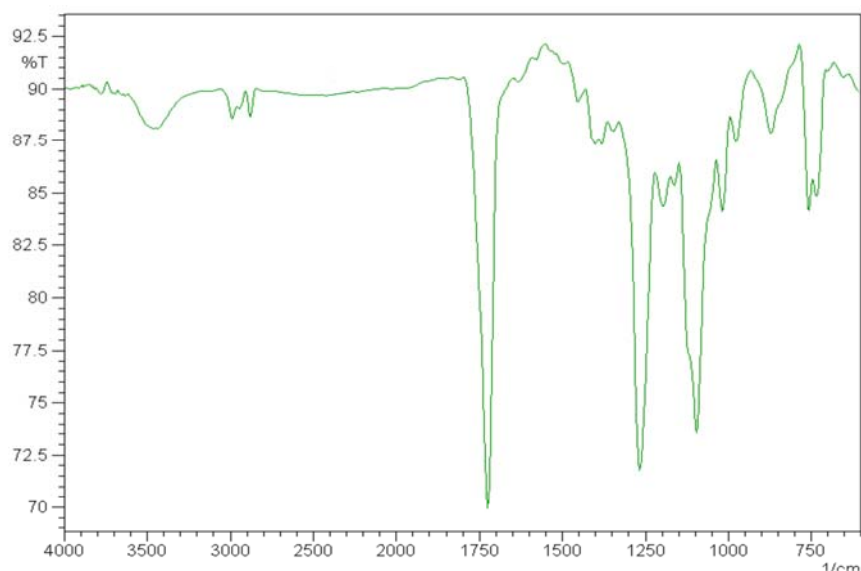


Slika 177. FT-IC spektr monomera dimeti tereftalata (dimetilestra tereftalne kiseline)

Pošto se u poliestru poli(izosorbida-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline) nalaze konstitutivne jedinice izosorbida i butan-dikiseline čija je struktura, odnosno apsorpcija funkcionalnih grupa ranije objašnjena, ovde će se posebna pažnja posvetiti analizi strukture dimetilestra tereftalne kiseline. Trake u oblasti od 3010 do 3040 cm^{-1} potiču od vibracija C-H grupa u aromatskom prstenu, slika 177. U FT-IC spektru dimetilestra tereftalne kiseline javlja se i traka na 2840 cm^{-1} od apsorpcije C-O-CH₃ grupe. Traka koja se javlja na 1959 cm^{-1} sa pratećim trakama na 875 i 810 cm^{-1} karakteriše 1,4 disupstituisani benzen. Usled C=C rezonantne apsorpcije aromatskog jezgra javlja se traka na 1500 cm^{-1} . Vibracija C-H grupe aromatskog jezgra van ravni pokazuje jaku apsorpciju na 730 cm^{-1} . Sve pomenute trake su prisutne i u FT-IC spektru dobijenog poliestra što nedvosmisleno potvrđuje da je došlo do ugradnje tereftalne jedinice u polimerni lanac, slika 178. Ono što je karakteristično je pomeranja apsorpcije karbonilne C=O, u poređenju sa alifatskim estrima zbog konjugacije sa aromatskim prstenom, pa se u poliestru poli(izosorbida-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline) traka koja potiče od apsorpcije karbonilne grupe javlja na 1720 cm^{-1} . Tu su još i trake asimetričnih i simetričnih vibracija ArC-O-C estarskih veza na 1280 i 1015 cm^{-1} . U spektru dobijenog poliestra su i trake koje karakterišu prisustvo izosorbida (asimetrične i simetrične vibracije etarske grupe u furanskom prstenu izosorbida na 1070 i na 920 cm^{-1} , respektivno). Takođe, traka u oblasti 3200 do 3600 cm^{-1} od krajnjih OH grupa se javlja u spektru poliestra, što pokazuje da se dobija poliestar sa krajnjim OH grupama (odnosno da se polimerni lanac završava molekulom izosorbida), slike 178 i 179.



Slika 178. FT-IC spektar poli(izosorbida-*ko*-butandikiselina-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), uzorak ISO-SA-DMT-2000-1



Slika 179. FT-IC spektar poli(izosorbida-*ko*-butandikiselina-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), uzorak ISO-SA-DMT-2000-2

Analiza toplotnih svojstava poliestara koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalima DSC metodom

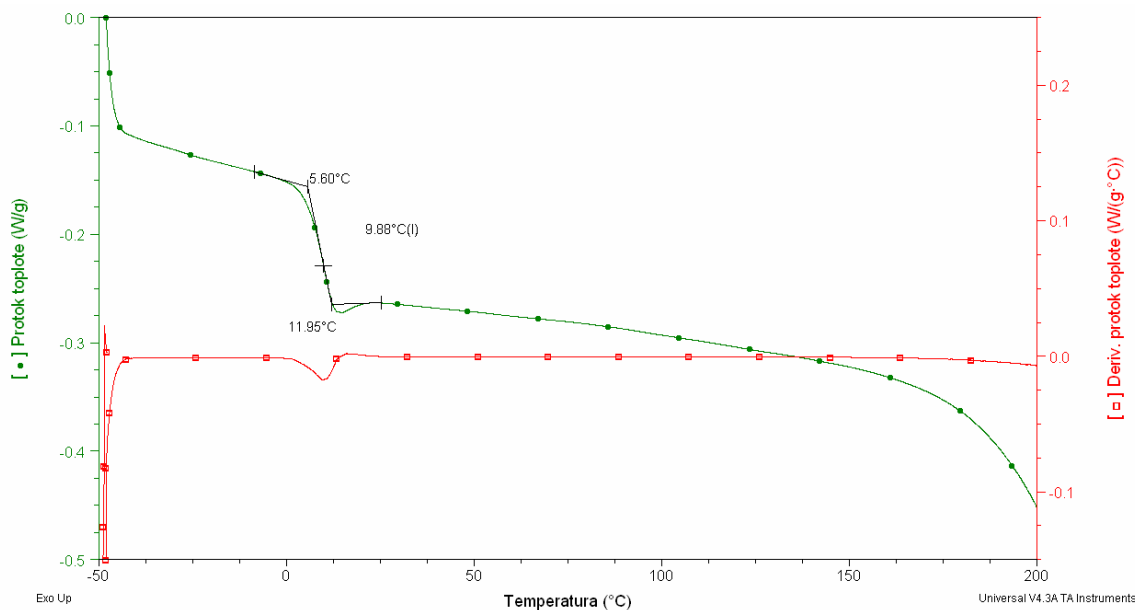
Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(laktid-*ko*-izosorbid)

Kao što se može videti u Tabeli 33 i na slikama 180 i 181 uticaj molske mase i uslova sinteze značajno utiče na temperaturu staklastog prelaza poli(D,L-laktid-*ko*-izosorbid). Sa povećanjem molske mase povećava se i T_g uzoraka, kako za sintezu u masi tako i u rastvoru.

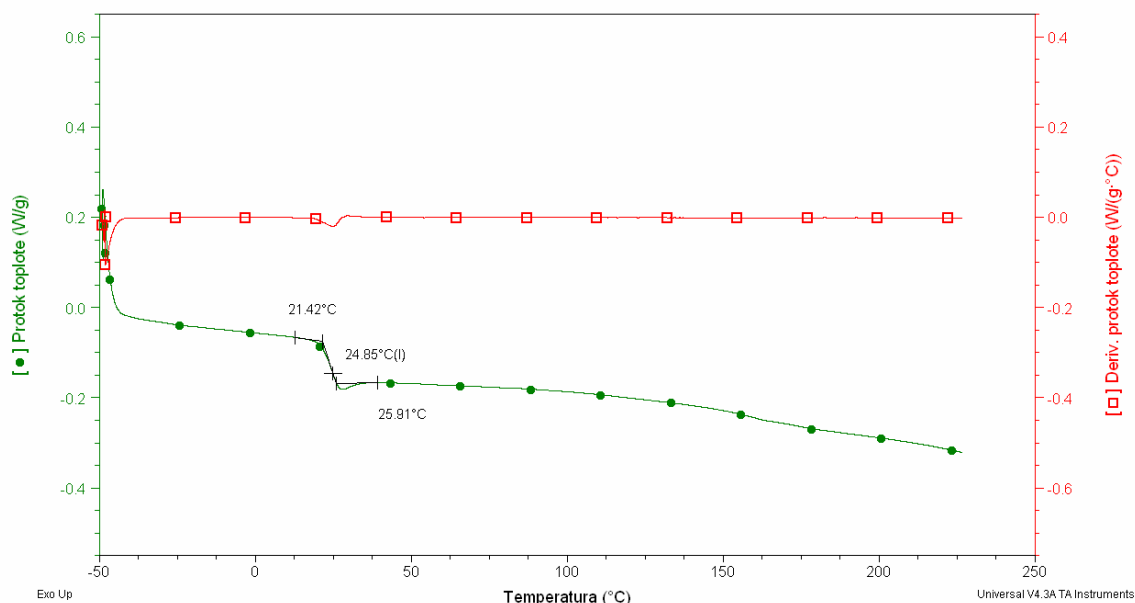
Ali treba primetiti da su za uzorke sa približnom molskom masom, DL-L-ISO-2000 i DL-L-ISO-SOLU-2000, koji su sintetisani pod različitim uslovima, u masi i u rastvoru, razlike u T_g značajne. Za uzorak sintetisan u masi, DL-L-ISO-2000, T_g je 9,88 °C dok je za uzorak sintetisan u rastvoru, DL-L-ISO-SOLU-2000 T_g oko 24,85 °C. Ovakva razlika se može objasniti uređenijom unutrašnjom strukturom uzoraka sintetisanih u rastvoru, što pokazuje i indeks polidisperznosti, što uzrokuje uniformniju uređenost i značajnije interakcije između polimernih lanaca.

Tabela 33. Svojstva sintetisanih segmenata poliestara na osnovu D,L-laktida i izosorbida

Oznaka uzorka	M (OH)	Mn (GPC)	Polidisperznost	T_g (°C)
DL-L-ISO-1000	620	348	1,35	-7,93
DL-L-ISO-2000	1450	607	1,42	9,88
DL-L-ISO-SOLU-1000	920	738	1,17	19,62
DL-L-ISO-SOLU-2000	1630	1033	1,20	24,85
DL-L-ISO-SOLU-5000	5473	4429	1,10	36,4



Slika 180. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u masi, DL-L-ISO-2000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹

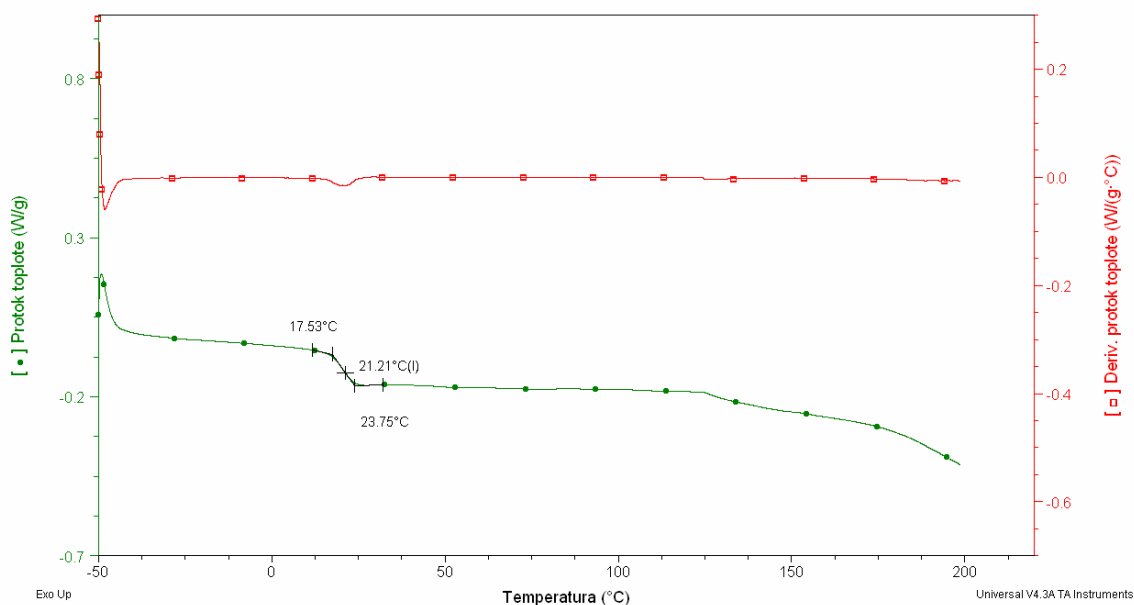


Slika 181. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, DL-L-ISO-SOLU-2000, brzina zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

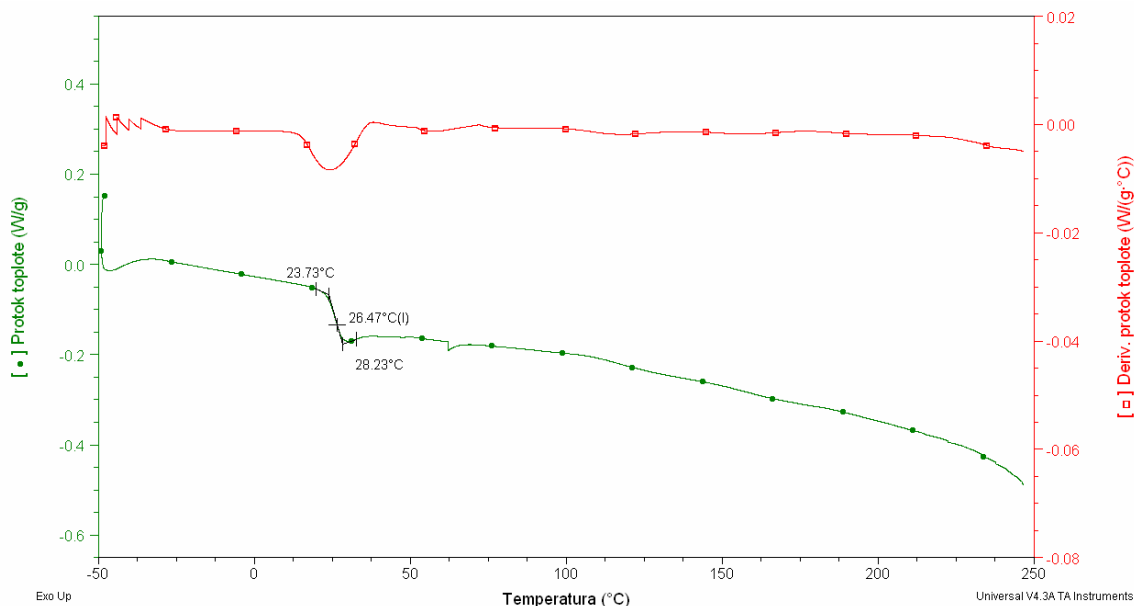
Na osnovu rezultata termičke, DSC, analize uzoraka polimera sintetisanih iz L-laktida i izosorbida može se izvesti isti zaključak kao i za polimere sintetisane iz D,L-laktida. Odnosno, da se sa povećanjem molske mase povećava i T_g uzoraka, kako za sintezu u masi tako i u rastvoru, tabela 34. Takođe, za uzorke sa približnom molskom masom, L-L-ISO-2000 i L-L-ISO-SOLU-2000, koji su sintetisani pod različitim uslovima, u masi i u rastvoru, razlike u T_g su uočene, slike 182 i 183. Za uzorak sintetisan u masi, L-L-ISO-2000, T_g je oko $21,21\text{ }^{\circ}\text{C}$ dok je za uzorak sintetisan u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-2000 T_g oko $26,47\text{ }^{\circ}\text{C}$. Očigledno je da je u slučaju polimera sintetisanog iz L-laktida razlika u T_g značajno manja što samo potvrđuje da je L-laktid pogodniji od D,L-laktida za sinteze u masi. Objasnjenje razlike u vrednostima T_g se i u ovom slučaju nalazi u uređenijoj unutrašnjoj strukturi uzoraka sintetisanih u rastvoru, što pokazuje i indeks polidisperznosti.

Tabela 34. Svojstva sintetisanih tvrdih segmenata poliestara na osnovu L-laktida i izosorbida

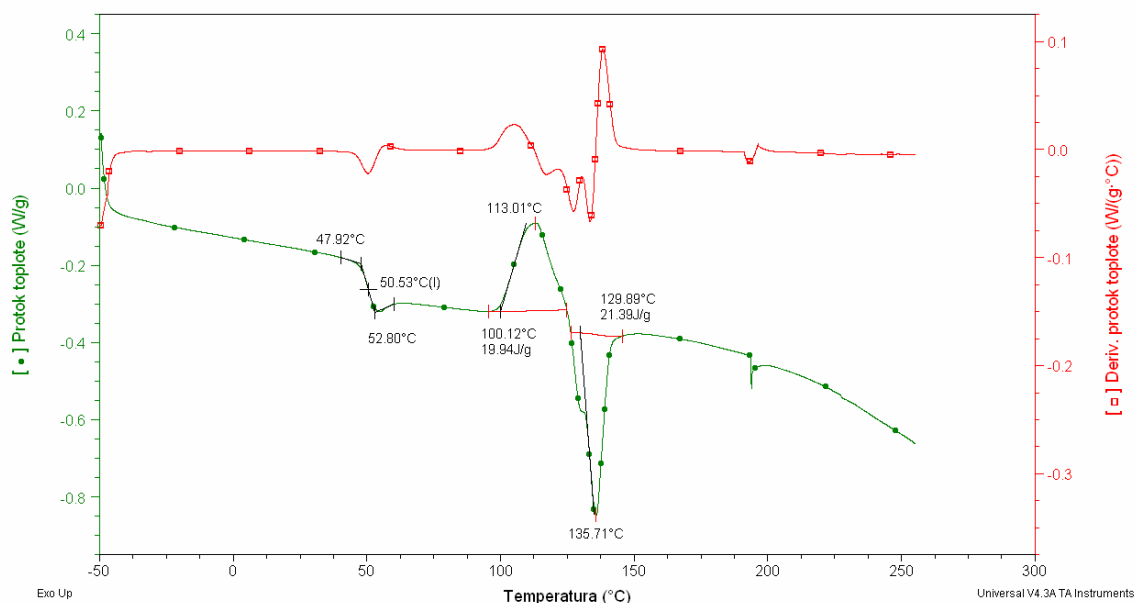
Oznaka uzorka	Mn (GPC)	Polidisperznost	M (OH)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
L-L-ISO-1000	826	1,35	795	8,38
L-L-ISO-2000	928	1,80	1753	21,21
L-L-ISO-SOLU-2000	552	1,16	2340	13,02
L-L-ISO-SOLU-2000-2	1313	1,15	2003	26,47
L-L-ISO-SOLU-3000	1776	1,17	2886	40,32
L-L-ISO-SOLU-4000	4409	1,23	3543	33,71
L-L-ISO-SOLU-5000	5300	1,00	5292	50,53 T_m 135,71 $^{\circ}\text{C}$



Slika 182. DSC termogram uzorka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u masi, L-L-ISO-2000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹

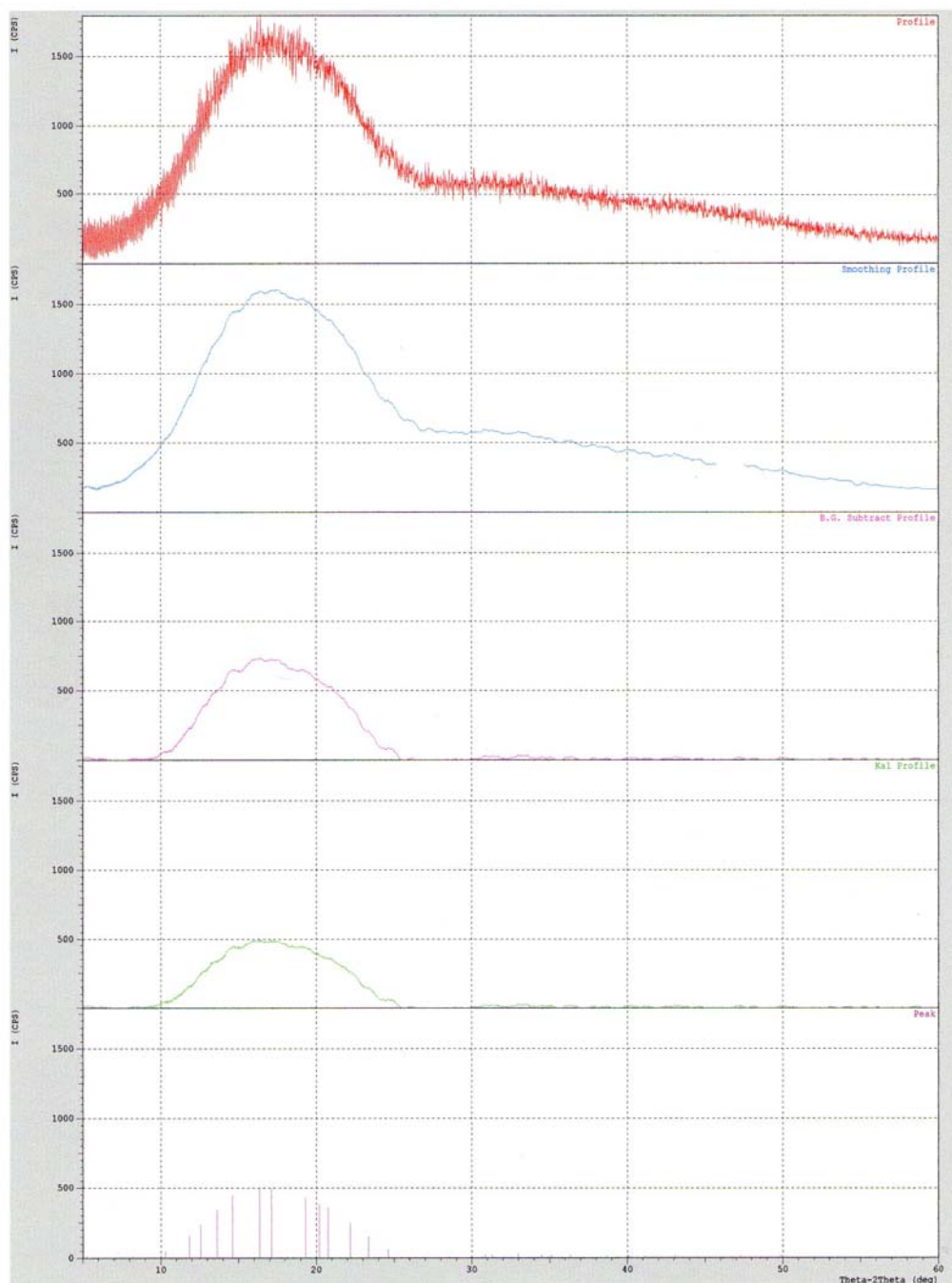


Slika 183. DSC termogram uzorka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-2000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹

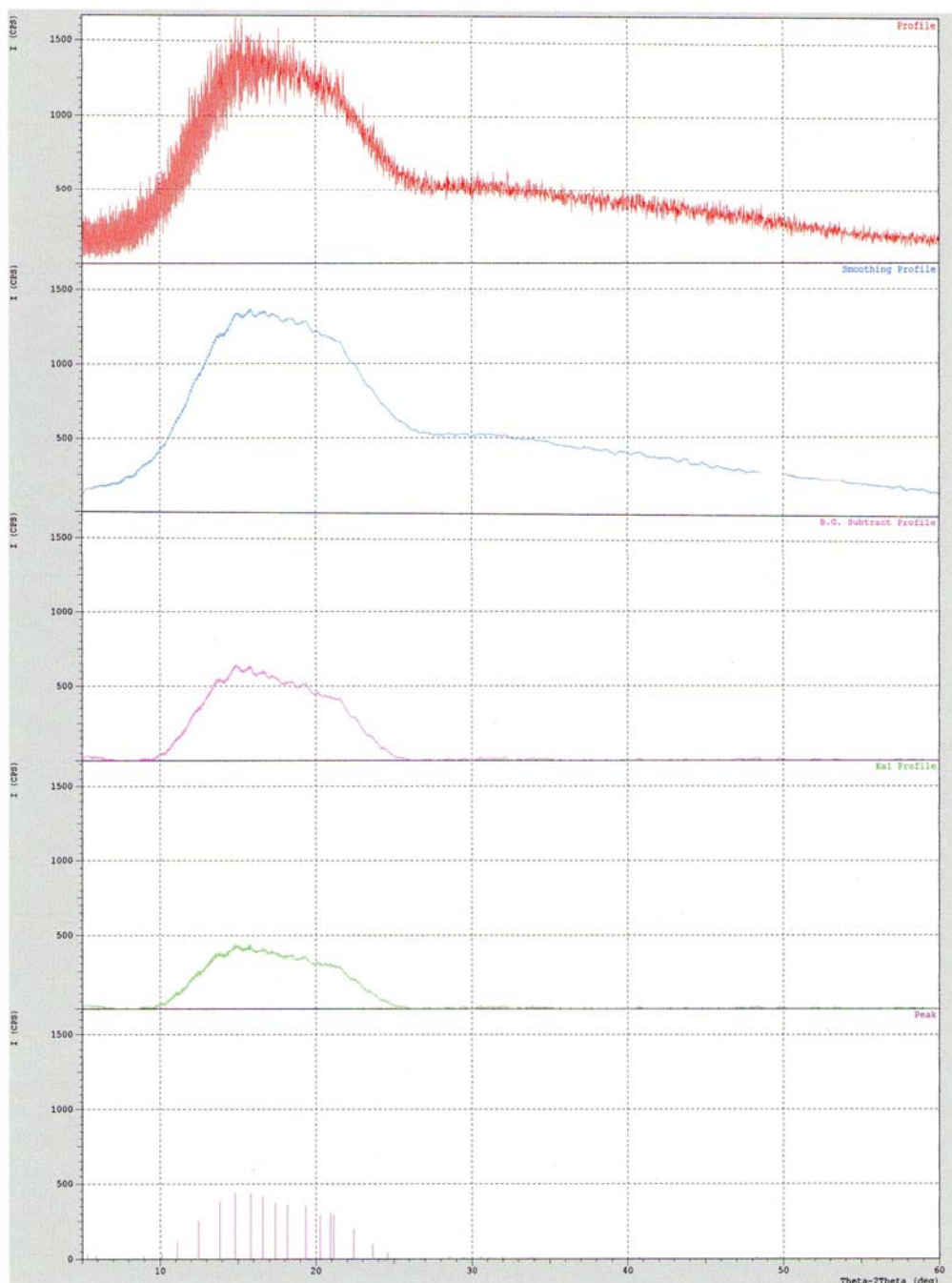


Slika 184. DSC termogram uzorka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-5000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹

Ispitivan je i uticaj molske mase na stepen kristalnosti polimera sintetisanog iz L-laktida. Utvrđeno je da polimer ispod 5000 g mol⁻¹ ne stvara kristalne domene, što je potvrđeno DSC i rendgenografskom analizom, slike 185 i 186, dok se za polimer sa molskom masom preko 5000 g mol⁻¹ jasno može uočiti prisustvo kristalnih, uređenih, faza. Topljenje kristalnih faza se shodno tim i javlja jedino kod uzorka L-L-ISO-SOLU-5000, sa molskom masom 5300 g mol⁻¹, na 135,71 °C, slika 184.



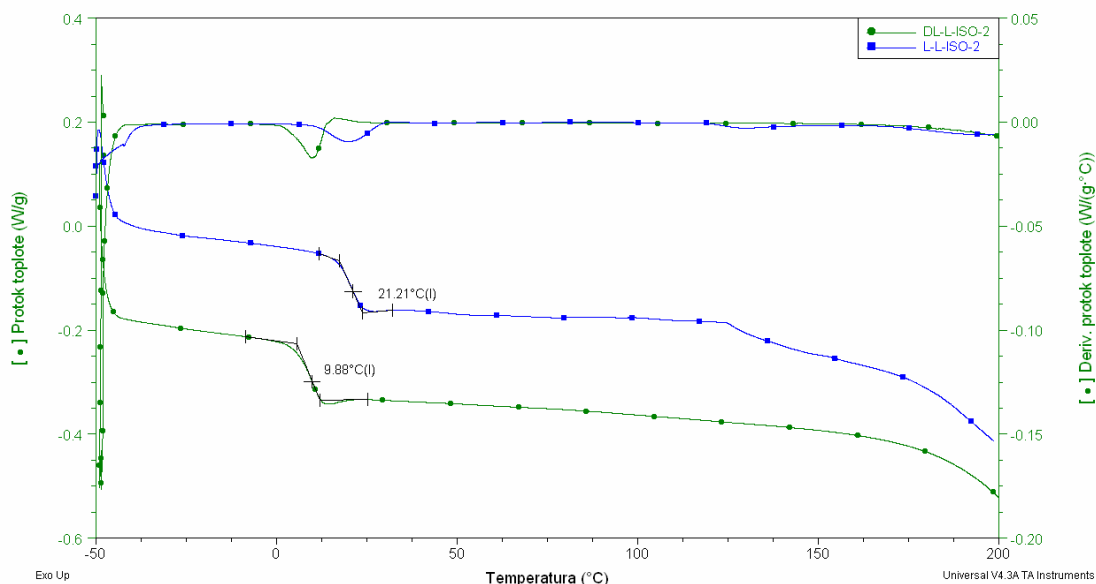
Slika 185. Analiza kristalnosti poliestra poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-2000, metodom rasejanja X-zraka pod širokim uglom



Slika 186. Analiza kristalnosti poliestra poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-2000, metodom rasejanja X-zraka pod širokim uglom

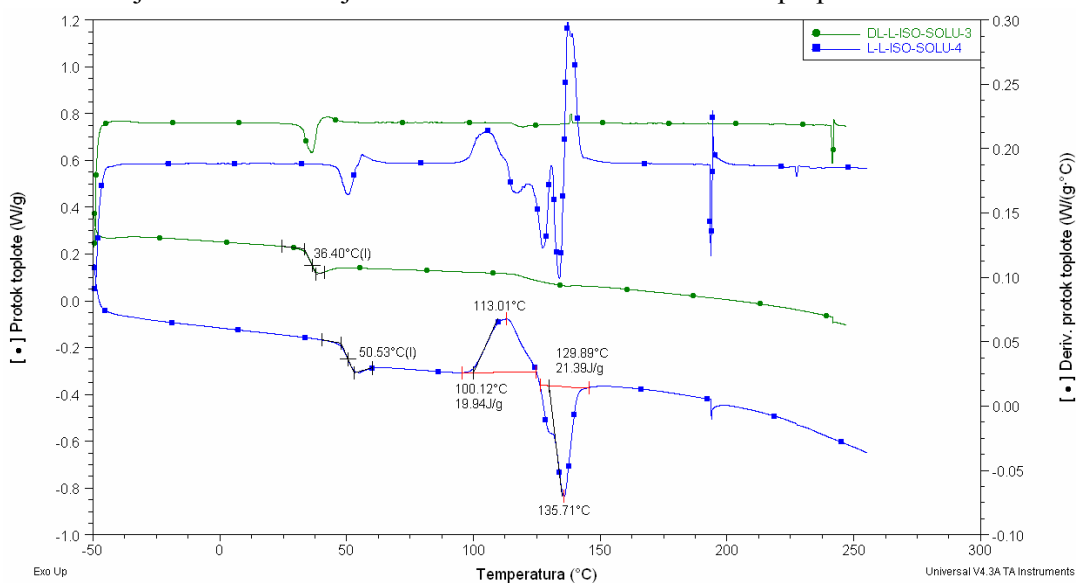
Ako se uporede uzorci polimera sintetisanih u masi na osnovu D,L- i L-laktida jasno se uočava razlika u temperaturama staklastog prelaza. Na slici 187 su prikazani DSC termogrami uzorak sintetisanih u masi iz D,L-laktida i L-laktida, sa približnim molskim masama. Uzorak sintetisan iz L-laktida ima veću T_g od skoro 12 °C u odnosu na uzorak sintetisan od D,L-laktida. Ovo je i očekivano s obzirom na stereoregularnost poli(L-laktida).

Ova stereoregularnost uzrokuje pravilnije „pakovanje“ polimernih lanaca u slučaju poli(L-laktida) i veću vrednost T_g .



Slika 187. DSC termogrami uzoraka DL-L-ISO-2000 i L-L-ISO-2000 sintetisanih u masi, brzina zagrevanja 10 °C min^{-1}

Do sličnog zaključka se može doći upoređivanjem uzorak D,L- i L-laktida sintetisanih u rastvoru. Na slici 188 su prikazani DSC termogrami uzoraka DL-L-ISO-SOLU-5000 i L-L-ISO-SOLU-5000 sintetisanih u rastvoru sa približnim molskim masama. Razlika T_g za pomenute uzorke je veća od 14 °C dok se kod uzorka L-L-ISO-SOLU-5000 javlja i kristalizacija na 113 °C dok je uzorak DL-L-ISO-SOLU-5000 u potpunosti amorfčan.



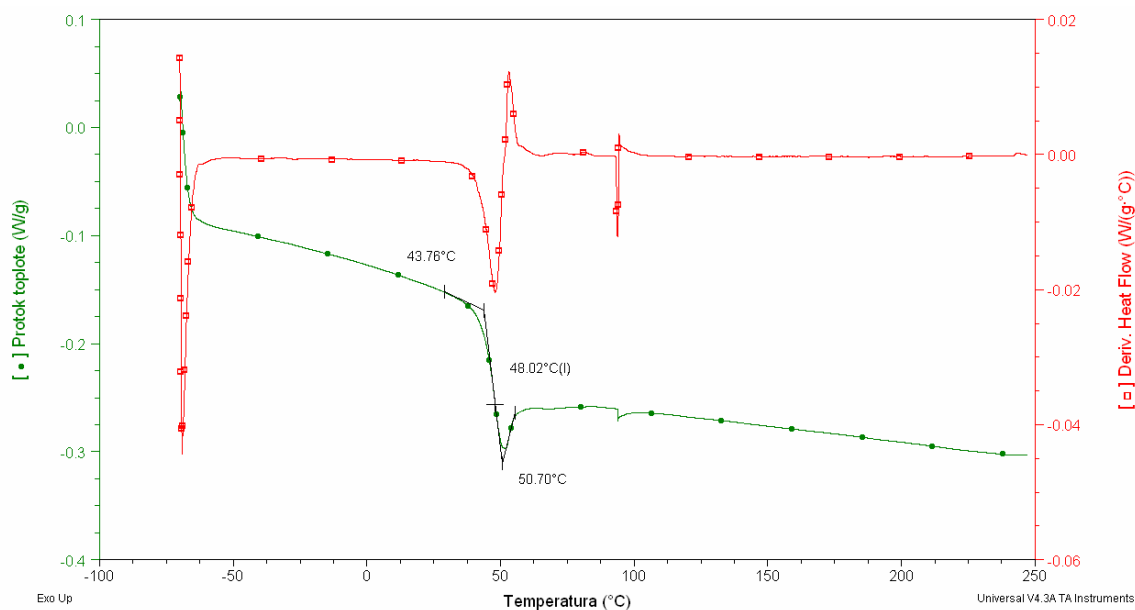
Slika 188. DSC termogrami uzoraka DL-L-ISO-SOLU-5000 i L-L-ISO-SOLU-5000 sintetisanih u rastvoru, brzina zagrevanja 10 °C min^{-1}

Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline)

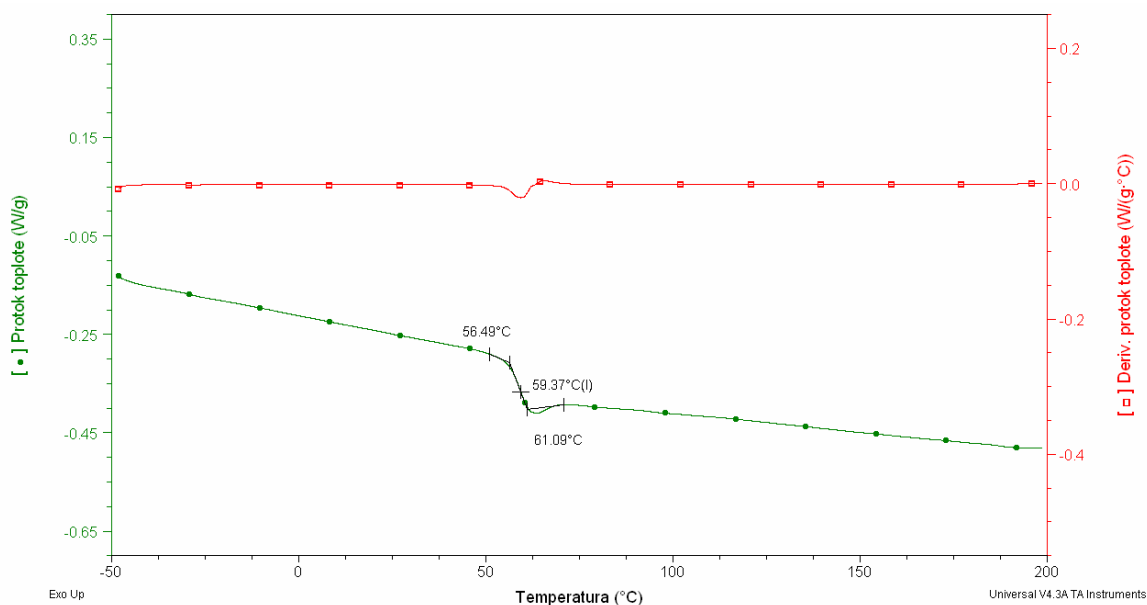
Sinteza drugog tipa tvrdih segmenata na osnovu izosorbida i butan-dikiseline, je očekivano dala polimere sa većom vrednošću T_g u poređenju sa tvrdim segmentima na osnovu laktida, slike 189 do 191. Pošto strukturu pomenutog polimera, poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline), čine ciklini izosorbid i kratak alifatični lanac butan-dikiseline, polimerni lanci su veoma kruti i sprečena je rotacija oko hemijskih veza. Međutim, zbog sternih smetnji koje nastaju zbog voluminoznosti izosorbida interakcije između polimernih lanaca su otežane. Zato se u polimerima koji sadrže karboksilne grupe adipinske kiseline primećuje povećanje T_g , jer su u tom slučaju povećane interakcije između polimernih lanaca, odnosno između karboksilnih grupa adipinske i butan-dikiseline, slika 192. Posebno treba naglasiti da su polimeri, koji su sintetisani uz dodatak adipinske kiseline, sa krajnjim karboksilnim grupama. Pošto se radi o krajnjim funkcionalnim grupama, polimerni lanci se mogu orijentisati tako da omoguće interakciju između karbonilnih grupa u osnovnom lancu, iz butan-dikiseline, i pomenutih karboksilnih grupa. Ovo utiče na smanjenje mogućnosti rotacije polimernih lanaca što za posledicu ima povećanje T_g polimera, tabela 35.

Tabela 35. Svojstva sintetisanih segmenata poliestara na osnovu izosorbida i butandikiseline (i adipinske kiseline)

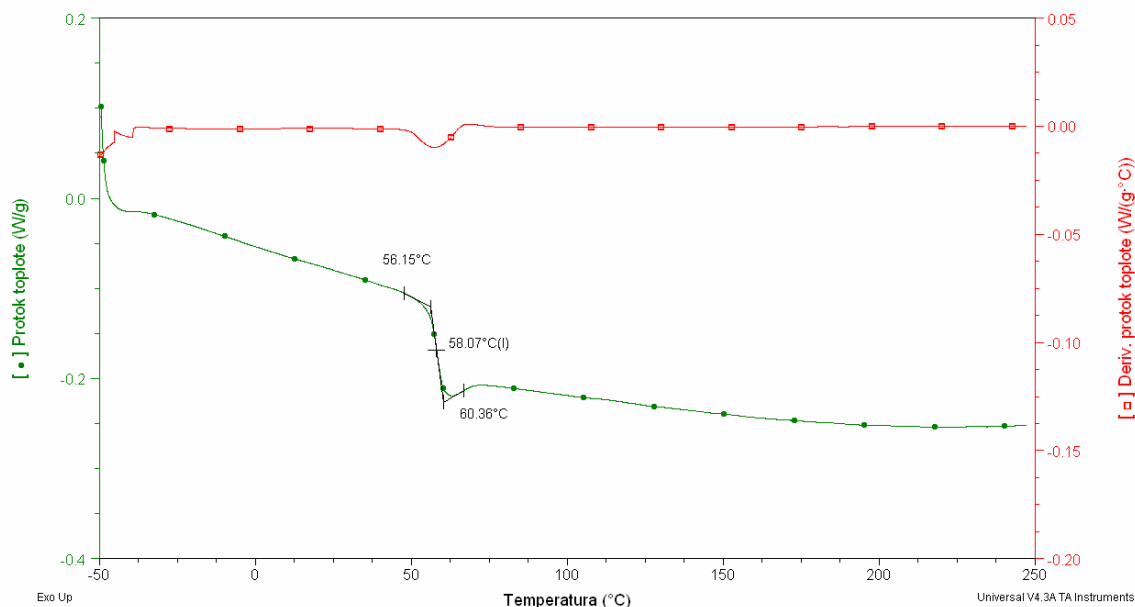
Oznaka uzorka	Mn (GPC)	M (OH)	T_g (°C)
ISO-SA-1000	522	1089	48,02
ISO-SA-2000	1200	2025	59,37
ISO-SA-2000-2	942	1982	58,07
ISO-SA-AD-2000	1605	1654	56,33
ISO-SA-AD-2000-2	1800	2023	60,05



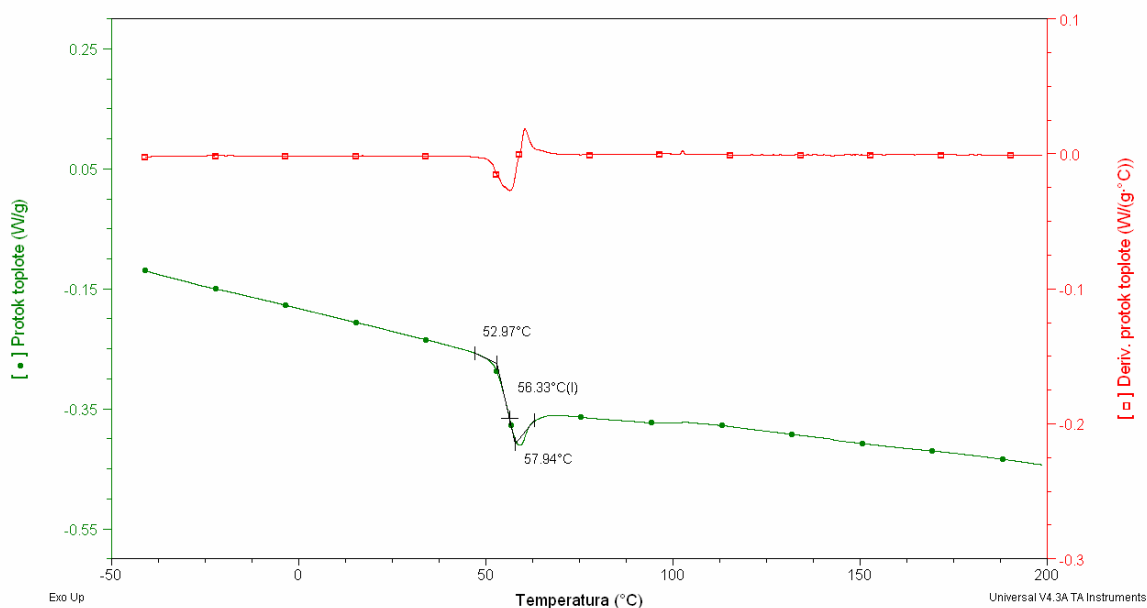
Slika 189. DSC termogram uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-1000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



Slika 190. DSC termogram uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-2000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



Slika 191. DSC termogram uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-2000-2, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



Slika 192. DSC termogram uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline-*ko*-adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹

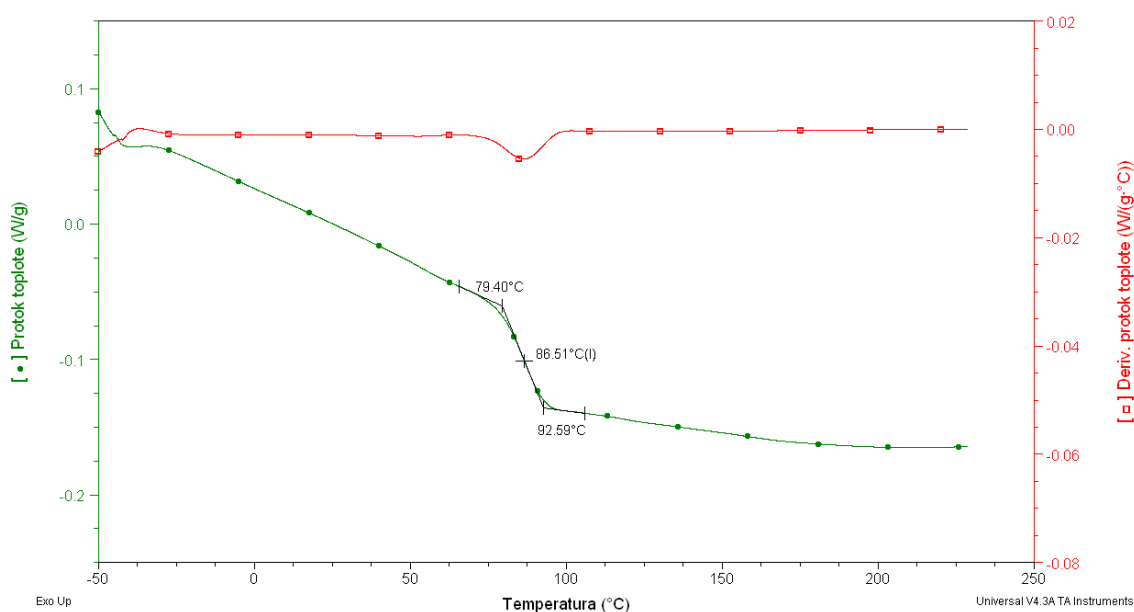
Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmenata poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetil estar tereftalne kiseline)

S ciljem povećanja vrednosti temperature staklastog prelaska segmenata poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline) sa aromatskim jezgrima tereftalne kiseline u osnovnom lancu. Prisustvo veoma rigidnih

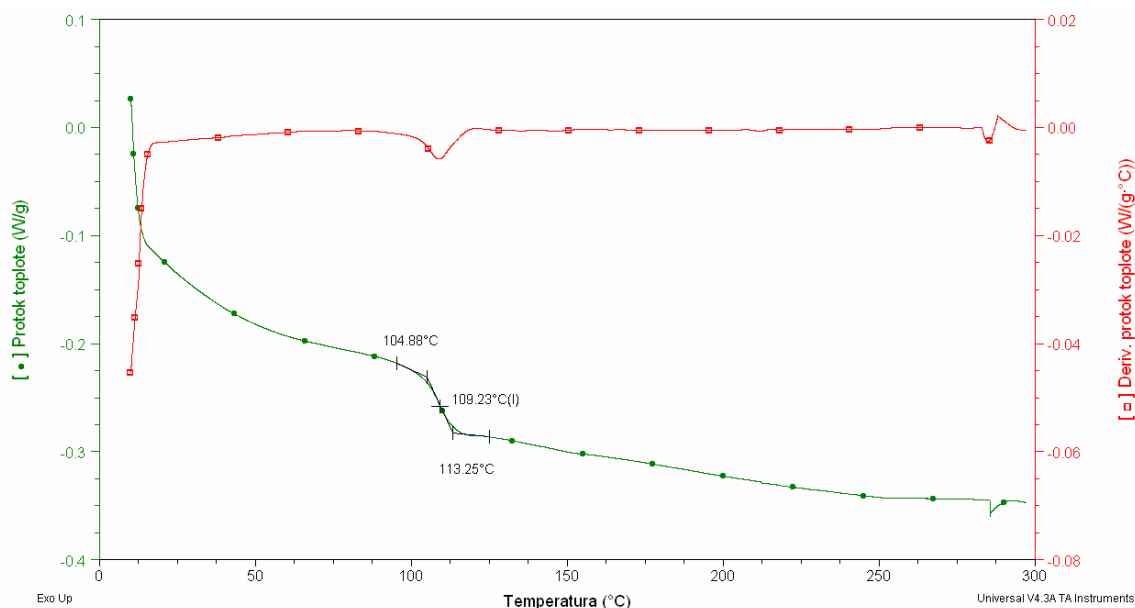
aromatskih prstena benzena drastično povećava T_g na čak 113,70 °C sa 50 mas% dimetil tereftalata, slika 195 i tabela 36.

Tabela 36. Svojstva sintetisanih segmenata poliestara na osnovu izosorbida, butandikiseline i dimetiestra tereftalne kiseline

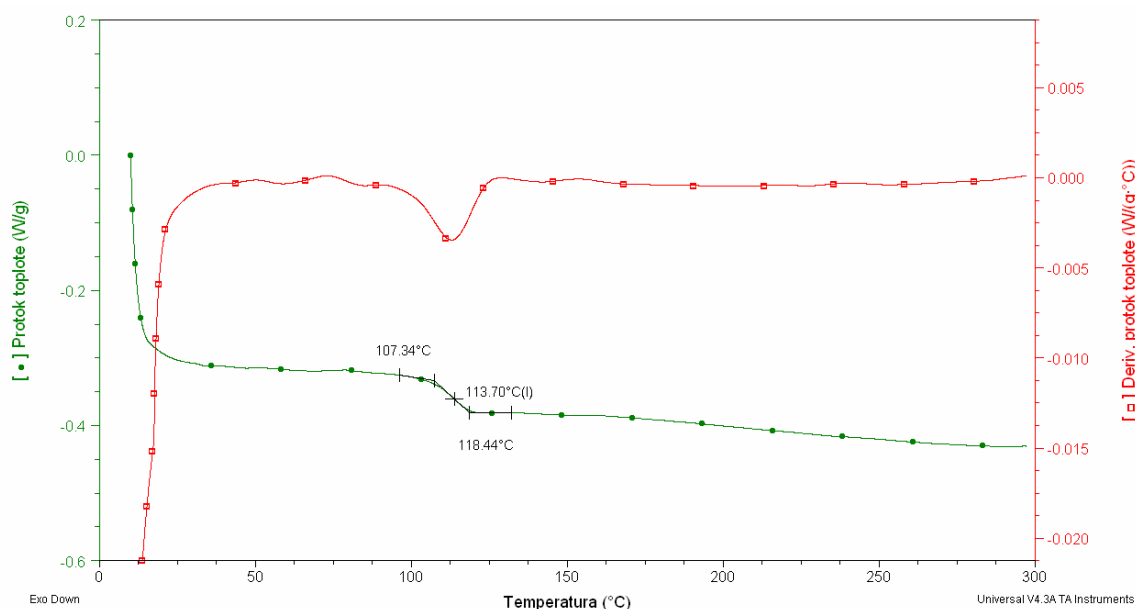
Oznaka uzorka	Mn (GPC)	M (OH)	T_g (°C)
ISO-SA-DMT-2000-1	1645	2145	86,51
ISO-SA-DMT-2000-2	1195	2027	109,23
ISO-SA-DMT-2000-3	1254	1700	113,70



Slika 193. DSC termogram uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline-*ko*-dimetil estar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-1, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



Slika 194. DSC termogram uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline-*ko*-dimetil estar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-2, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



Slika 195. DSC termogram uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline-*ko*-dimetil estar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-3, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹

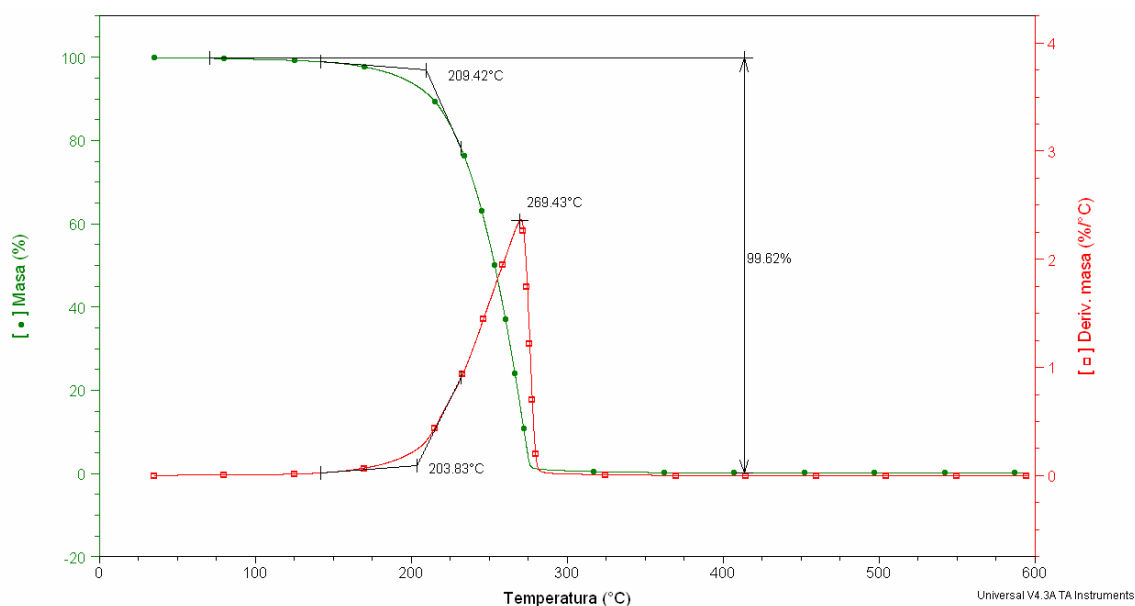
Analize toplotnih svojstava poliestara koji čine tvrde segmente u termopastičnim materijalim TGA metodom

Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(laktid-*ko*-izosorbid)

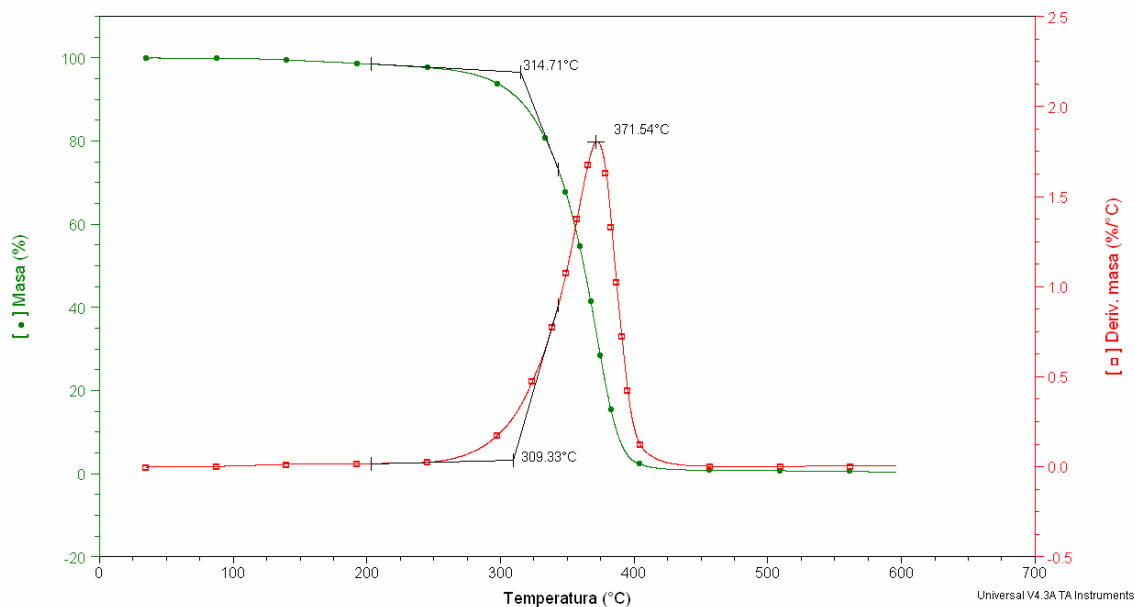
Toplotne stabilnosti uzoraka poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida) su proučavane metodom termogravimetrijske (TG) kalorimetrijske metode. Rezultati analize toplotne stabilnosti pomenutih uzoraka su sumirani u tabeli 37.

Tabela 37. TGA analiza termičke stabilnosti sintetisanih poliestara na osnovu D,L-laktida

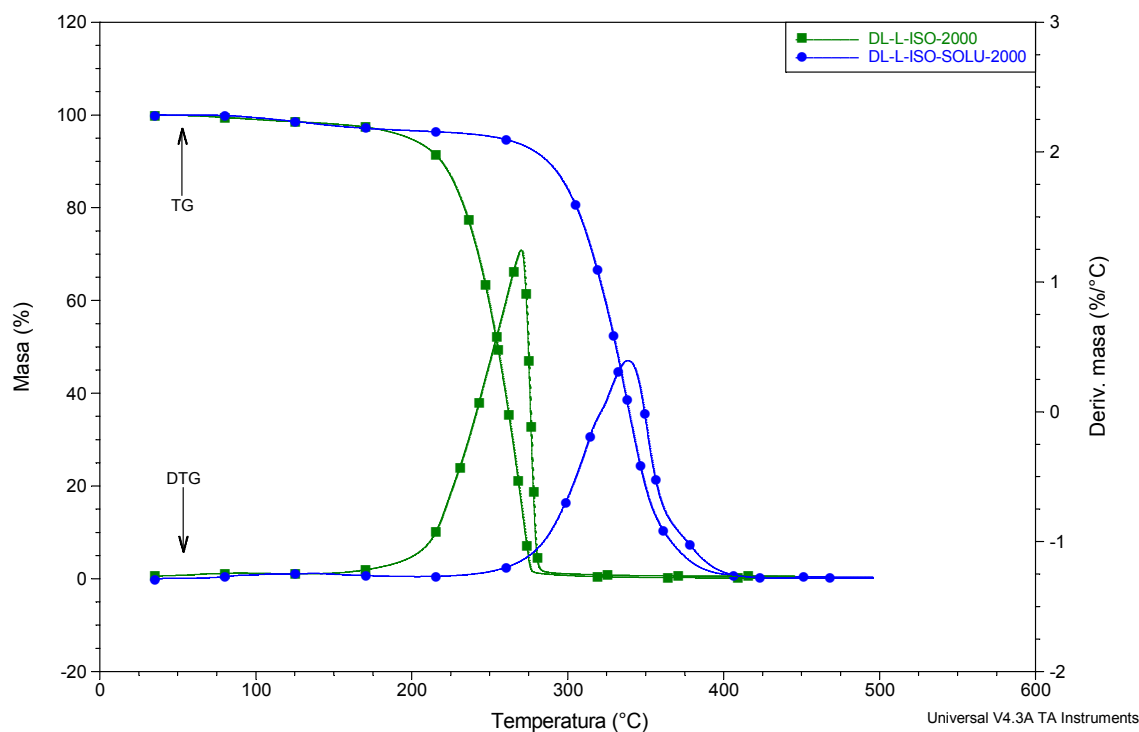
Oznaka uzorka	M (OH)	Mn (GPC)	Polidisperznost	T _{onset} (°C)	DTG _{max} (°C)
DL-L-ISO-1000	620	348	1,35	209,42	269,43
DL-L-ISO-2000	1450	607	1,42	221,88	269,42
DL-L-ISO-SOLU-1000	920	738	1,17	259,98	334,67
DL-L-ISO-SOLU-2000	1630	1033	1,2	285,80	339,54
DL-L-ISO-SOLU-5000	5473	4429	1,1	314,71	371,54



Slika 196. TG i DTG krive uzorka poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-1000, sintetisanog u masi (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



Slika 197. TG i DTG krive uzorka poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-5000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)

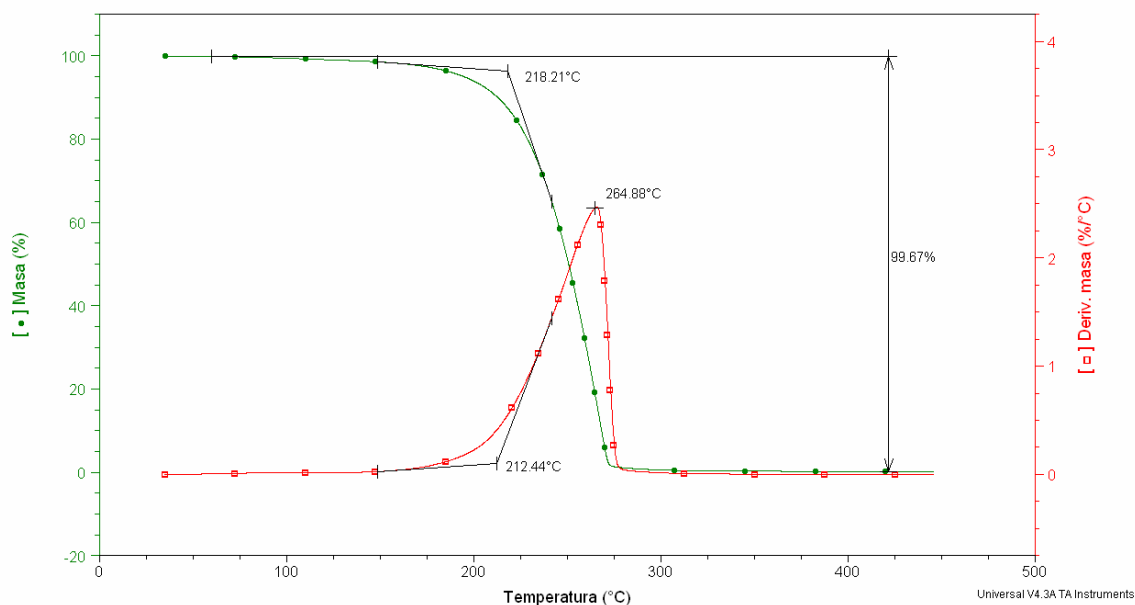


Slika 198. TG i DTG krive uzorka poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-2000 i DL-L-ISO-SOLU-2000, sintetisanih u masi i rastvoru (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)

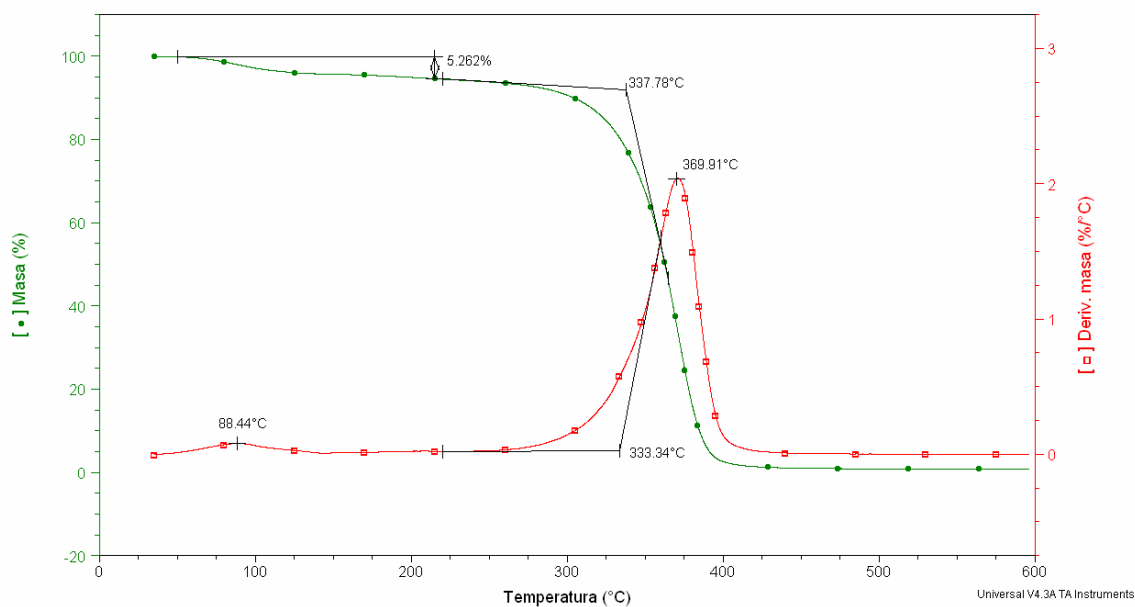
Kao što se može sa slika 196 do 198 zaključiti, za pomenute polimere, sa porastom molske mase toplotna stabilnost polimera raste. Ovakvo ponašanje je i bilo očekivano s obzirom da se radi o prepolimerima malih molskih masa. Međutim, ako se uporede TG krive za uzorke DL-L-ISO-1000 i DL-L-ISO-2000, sintetisane istim postupkom, može se zaključiti da povećanje molske mase utiče jedino na povećanje temperature početka degradacije, dok su temperaturni maksimumi odgovarajućih DTG krivih jednaki. To je očekivano jer je postupak temperaturne razgradnje uzorka isti. Međutim, ako se uporede uzorci sintetisani u masi sa uzorcima koji su sintetisani u rastvoru, očigledna je razlika u vrednostima temperature početka degradacije i temperaturnim maksimumima na DTG krivama. Slika 198 najbolje ilustruje pomenuti fenomen, i može se jasno uočiti povećana toplotna stabilnost uzoraka sintetisanih u rastvoru. Uzorci polimera DL-L-ISO-2000 i DL-L-ISO-SOLU-2000 su približnih molskih masa ali je temperatura početka razgradnje uzorka sintetisanog u rastvoru (DL-L-ISO-SOLU-2000) veća za skoro 60 °C a temperaturni maksimum na DTG krivama za 70 °C. Iz ovog se može zaključiti i da su mehanizmi razgradnje različiti. Jamshidi je sa saradnicima [274] proučavao toplotnu razgradnju polilaktida i ovakvo ponašanje je objasnio blokiranjem krajnjih OH grupa. Pošto se za sintezu u rastvoru koristi trifluorometnasulfonska kiselina dolazi do reakcije esterifikacije krajnjih OH grupa polimera sa kiselinom pri čemu dolazi do njihove blokade. Ovo blokiranje krajnjih grupa omogućava i ciklizaciju polimernih lanaca što za posledicu ima drugačiji mehanizma termičke razgradnje. Polimer DL-L-ISO-SOLU-5000, sa najvećom molskom masom, pokazuje znatno povećanje termičke stabilnosti. U poređenju sa D,L-laktidom, L-laktid daje polimere sa neznatno povećanom termičkom stabilnošću, tabela 38. Kada se posmatraju polimeri L-laktida sintetisani u masi i rastvoru može se doći do istog zaključka kao u slučaju D,L-laktida, odnosno da se u slučaju katjonske polimerizacije u rastvoru dobijaju polimeri koji pokazuju znatnu termičku stabilnost. Kod uzorak sintetisanih u rastvoru u opsegu temperatura od 90 do 150 °C se javlja mali gubitak mase od oko 5%. Ovaj gubitak mase se javlja usled otparavanja restvarača i zaostalog inicijatora. Prilikom zagrevanja uzoraka dolazi do kidanja estarskih veza između inicijatora i polimernih lanaca i do otparenja inicijatora na temperaturama većim od 140 °C.

Tabela 38. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih poliestara na osnovu L-laktida

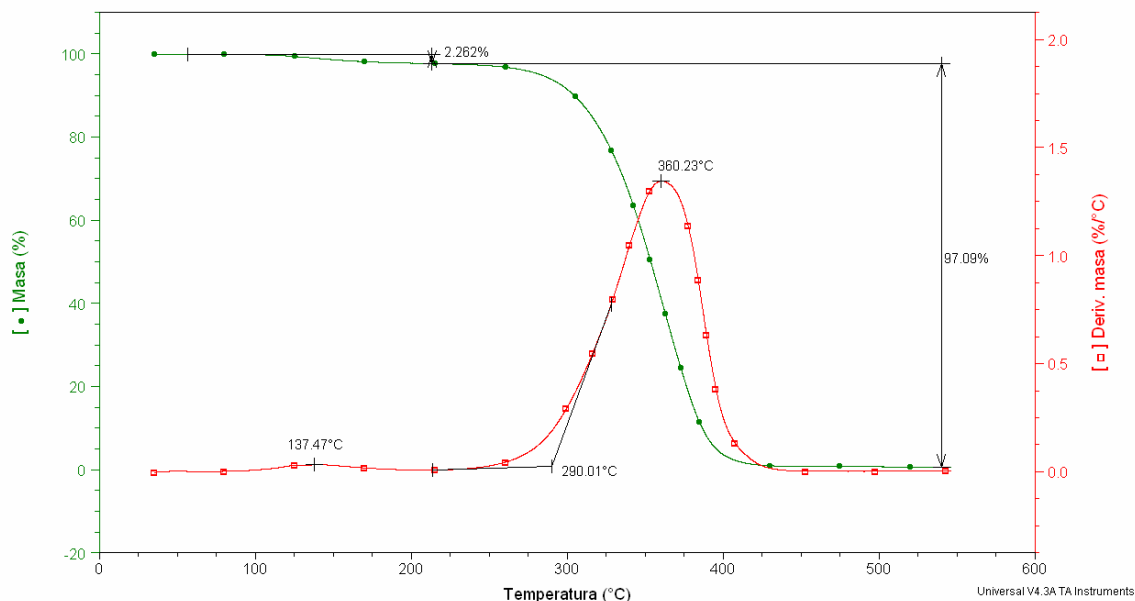
Oznaka uzorka	Mn (GPC)	M (OH)	Polidisperznost	T _{onset} (°C)	DTG _{max} (°C)
L-L-ISO-1000	826	795	1,35	218,21	264,88
L-L-ISO-2000	928	1753	1,80	210,49	257,45
L-L-ISO-SOLU-2000	552	2340	1,16	/	331,58
L-L-ISO-SOLU-2000-2	1313	2003	1,15	295	355
L-L-ISO-SOLU-3000	1776	2886	1,17	304	137,47; 360,23
L-L-ISO-SOLU-4000	4409	3543	1,23	/	132,03; 363,86
L-L-ISO-SOLU-5000	5300	5292	1,00	/	88,41; 369,91



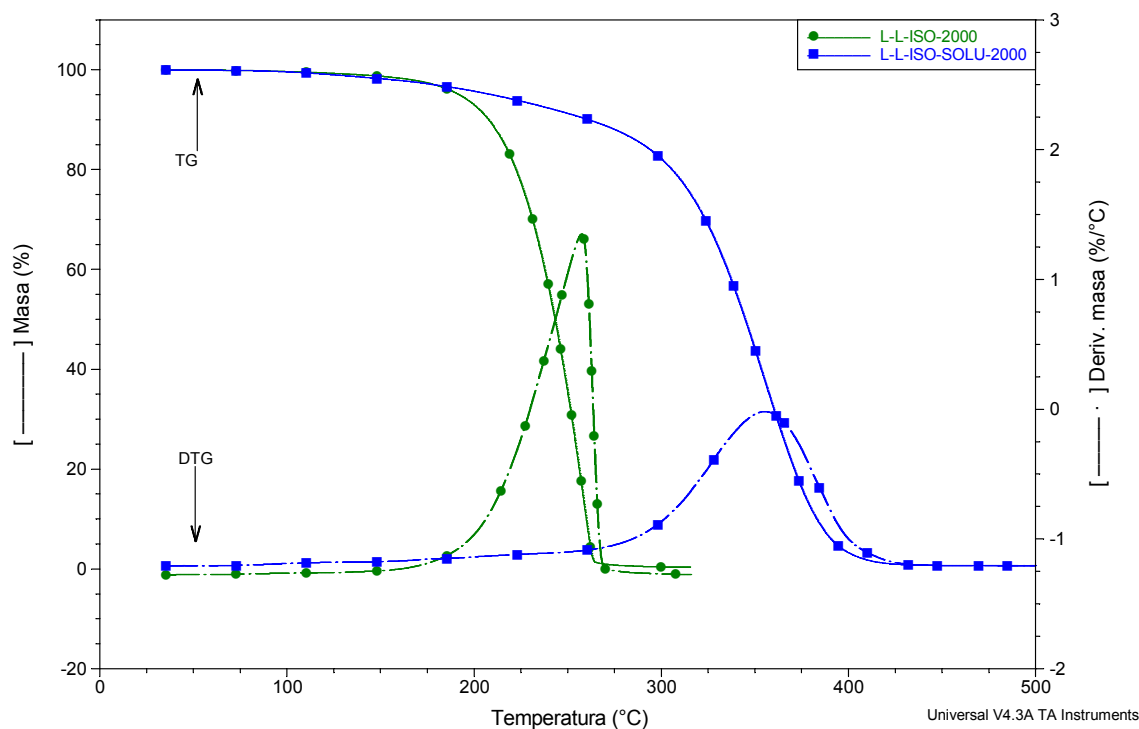
Slika 199. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-1000, sintetisanog u masi (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



Slika 200. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-5000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



Slika 201. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-3000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



Slika 202. TG i DTG krive uzoraka poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-2000 i L-L-ISO-SOLU-2000, sintetisanih u masi i rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

Slika 202 pokazuje profil razgradnje uzorka poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-2000 i L-L-ISO-SOLU-2000, sintetisanih u masi i rastvoru. Kao što se sa slike može zaključiti

polimer sintetisan u rasvoru, mehanizmom katjonske polimerizacije, pokazuje znatno veću toplotnu stabilnost u poređenju sa polimerom slične molske mase koji je sintetisan u masi. Kao u slučaju poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida) i ovo se objašnjava blokiranjem krajnjih OH grupa u polimernom lancu -C(O)OSO₂CF₃ grupama. Na ovaj način se sprečava početak razgradnje polimernog lanca sa krajeva, već razgradnja počinje raskidanjem veza unutar lanca. Po teoriji Jakobsona i Stokmajera [275,276] ovakav vid razgradnje dovodi do stvaranja toplotno stabilnih cikličnih struktura polimera što značajno utiče na povećanje njihove toplotne stabilnosti. DTG krive pokazuju jasnu razliku u obliku, što implicira različite mehanizme razgradnje.

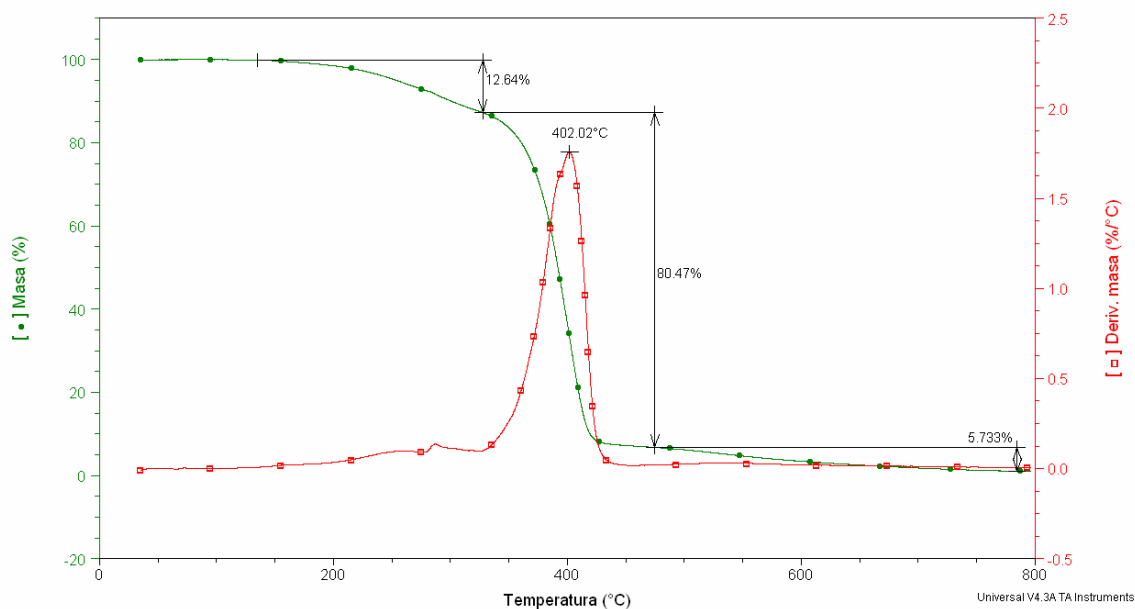
Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline)

Ispitivanje toplotne stabilnosti uzoraka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline) pokazalo je da se razgradnja odvija po dvostepanom mehanizmu. Prvi stupanj se javlja na temperaturi od 275 ± 10 °C a drugi na oko 400 °C.

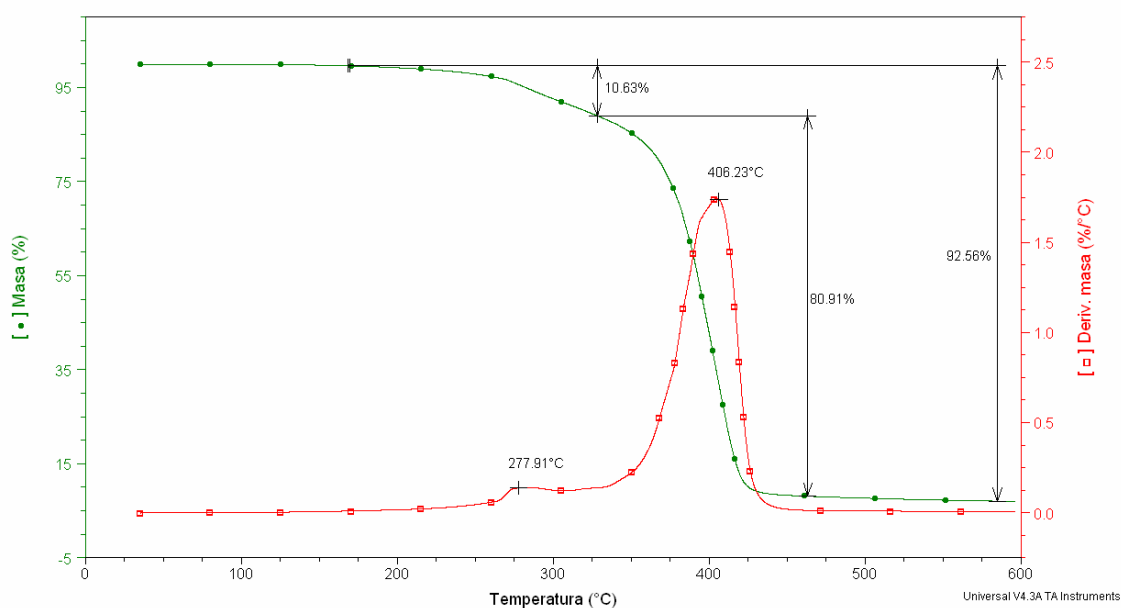
Tabela 39. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih poliestara na osnovu izosorbida i butandikiseline (i adipinske kiseline)

Oznaka uzorka	Mn (GPC)	M (OH)	Tg (°C)	DTG _{max} (°C)
ISO-SA-1000	522	1089	48	288,97 ; 402,02
ISO-SA-2000	1200	2025	59	277,91 ; 406,23
ISO-SA-2000-2	942	1982	58	268,76 ; 395,94
ISO-SA-AD-2000	1605	1654	56	274,56 ; 401,39
ISO-SA-AD-2000-2	1800	2023	60	274,08 ; 403,81

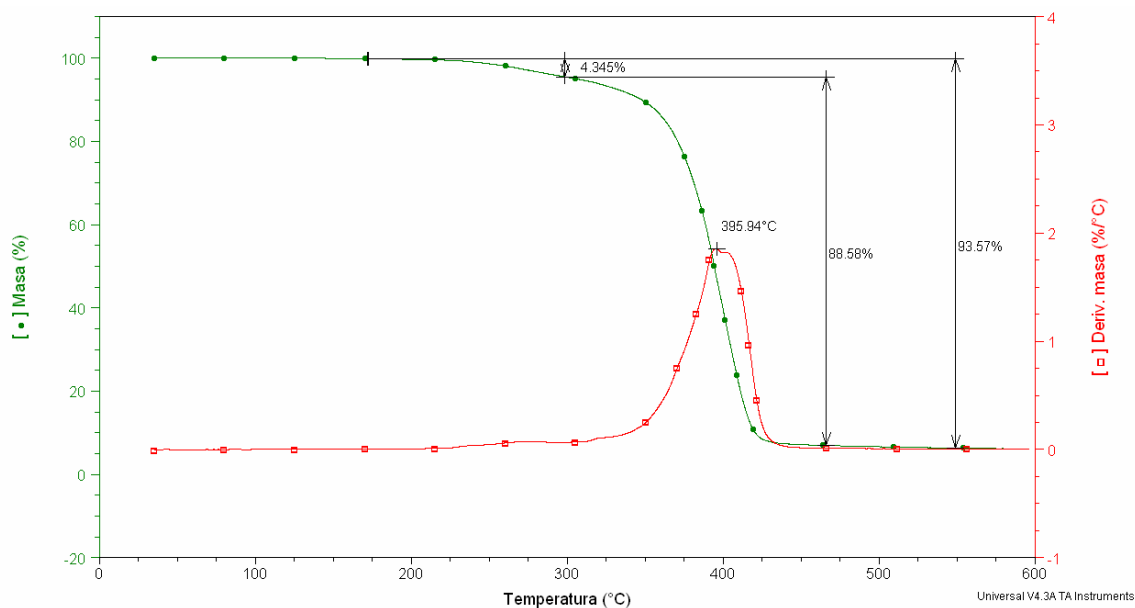
Procenat gubitka mase u prvom stupnju opada sa smanjenjem količine butan dikiseline u reakcionoj smeši, slike 203 do 205 i tabela 39. Ovo se objašnjava pomenutom činjenicom da toplotna razgradnja polimernih lanaca kreće sa krajeva lanca i da dolazi najpre do razgradnje molekula izosorbida (koji se nalaze na krajevima polimernih lanaca). Sa povećanjem molske mase polimera, opada maseni procenat molekula izosorbida sa krajeva lanca u ukupnoj masi uzorka, pa se stoga i smanjuje procenat početnog gubitka mase. Sa dodatkom adipinske kiseline toplotna stabilnost poliestara nije poboljšana, s obzirom da se molekuli adipinske kiseline nalaze samo na krajevima polimernih lanaca, što je potvrđeno ¹H NMR metodom, slike 206 i 207.



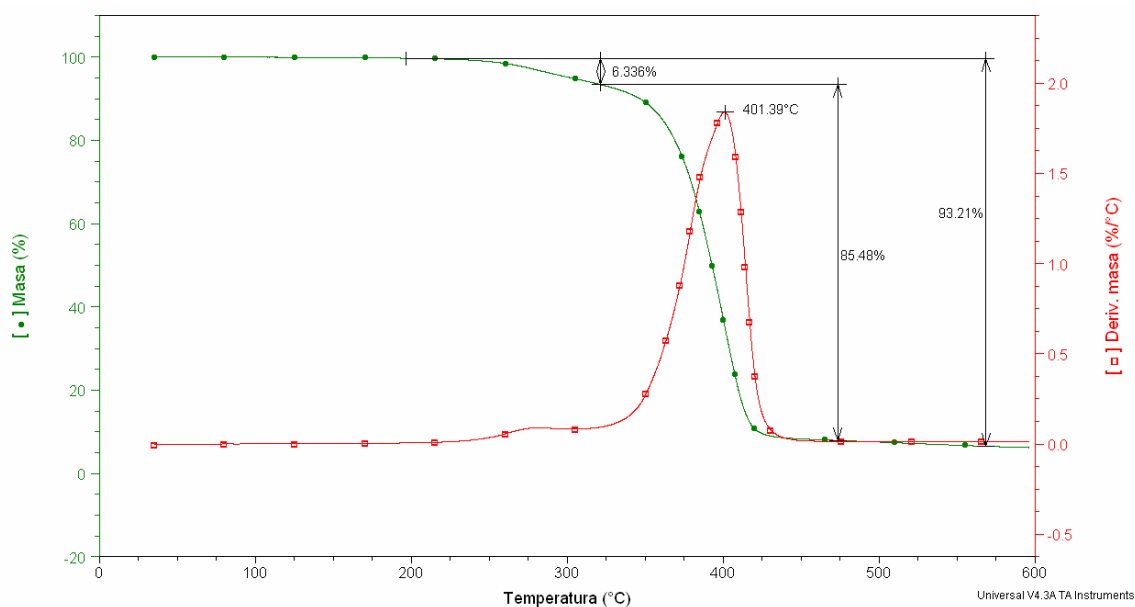
Slika 203. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-1000, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



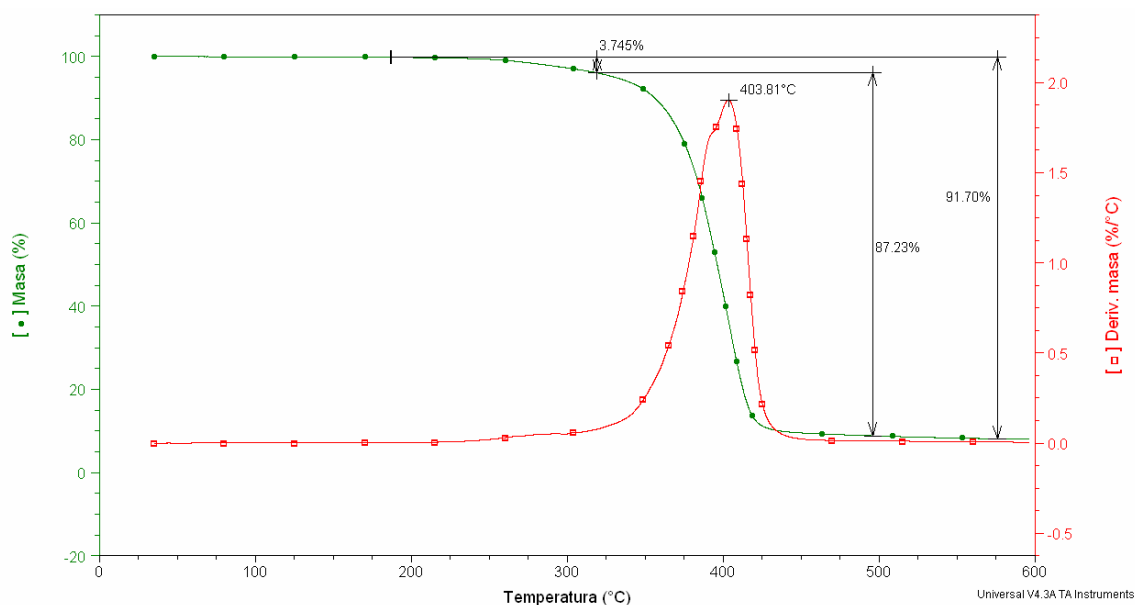
Slika 204. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-2000, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



Slika 205. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline), ISO-SA-2000-2, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



Slika 206. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline-*ko*-adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



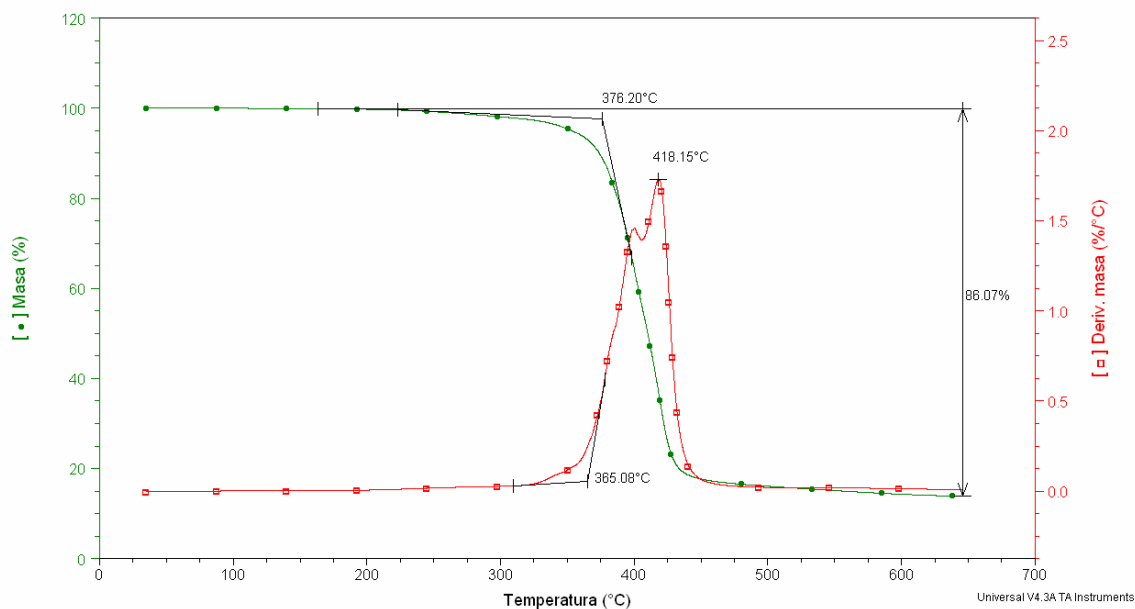
Slika 207. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid-*ko*-anhidrid butan dikiseline-*ko*-adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000-2, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetilestar tereftalne kiselina)

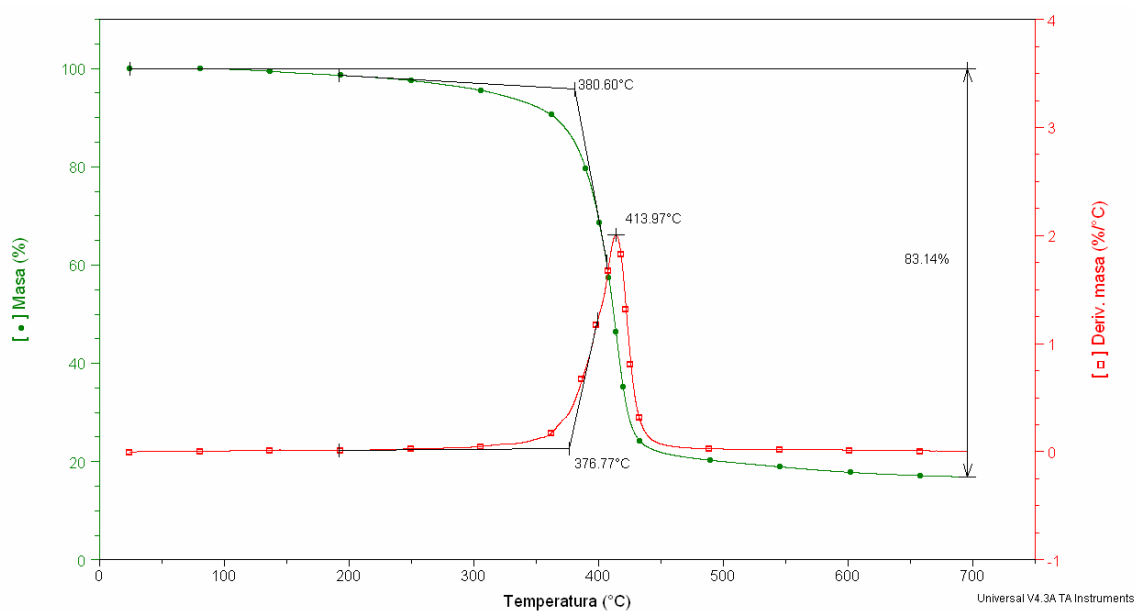
Poliestri poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetilestar tereftalne kiselina) pokazuju drugačiji temperaturni profil razgradnje u poređenju sa poliestrima poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline). Prvi stupanj koji se javlja kod poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline), na temperaturi oko 275 °C, nije prisutan u uzorcima sa dimetilestrom tereftalne kiselina, slike 208 i 209. Količina dodate butan-dikiseline je smanjena, odnosno zamenjena DMT, pa je samim tim očekivan gubitak prvog stupnja razgradnje, jer je na taj način razgradnja krajnjih molekula izosorbida blokirana. Rezultati analize toplotne stabilnosti uzoraka poliestara poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetil estar tereftalne kiselina) sumirani su u tabeli 40.

Tabela 40. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih poliestara na osnovu izosorbida, butan-dikiseline i tereftalne kiselina

Oznaka uzorka	Mn (GPC)	M (OH)	T _{onset} (°C)	DTG _{max} (°C)
ISO-SA-DMT-2000-1	1645	2145	376,20	418,15
ISO-SA-DMT-2000-2	1195	2027	380,60	413,97
ISO-SA-DMT-2000-3	1254	1700	360,56	415,77



Slika 208. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetil estar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

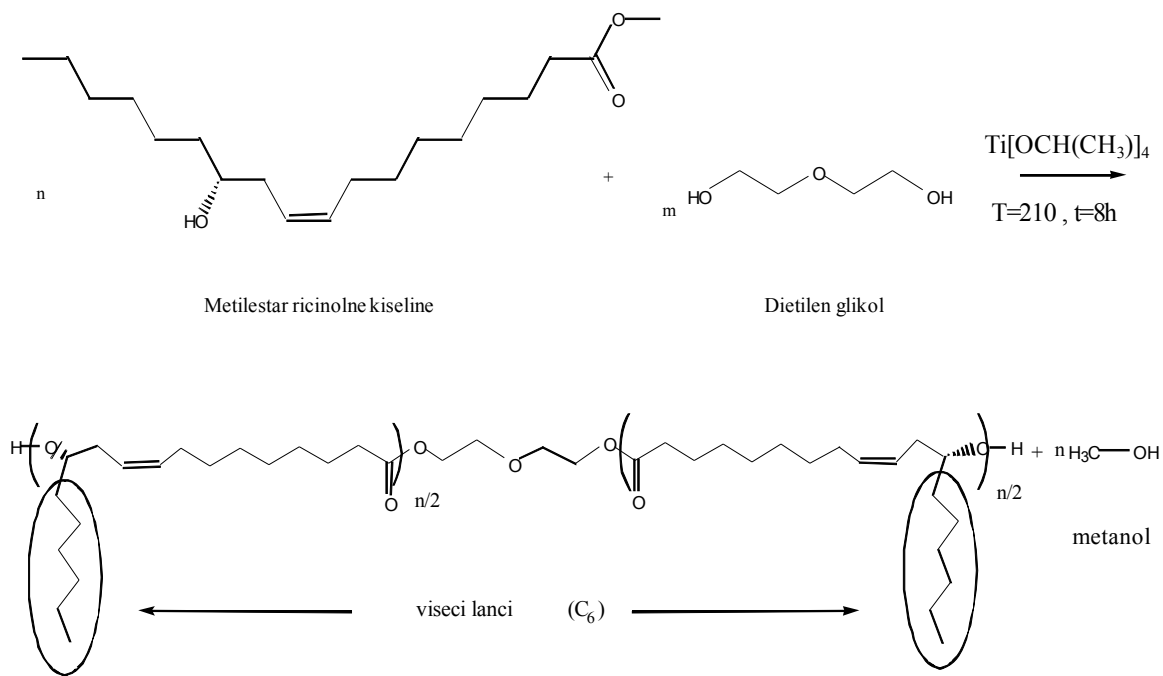


Slika 209. TG i DTG krive uzorka poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetil estar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-2, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

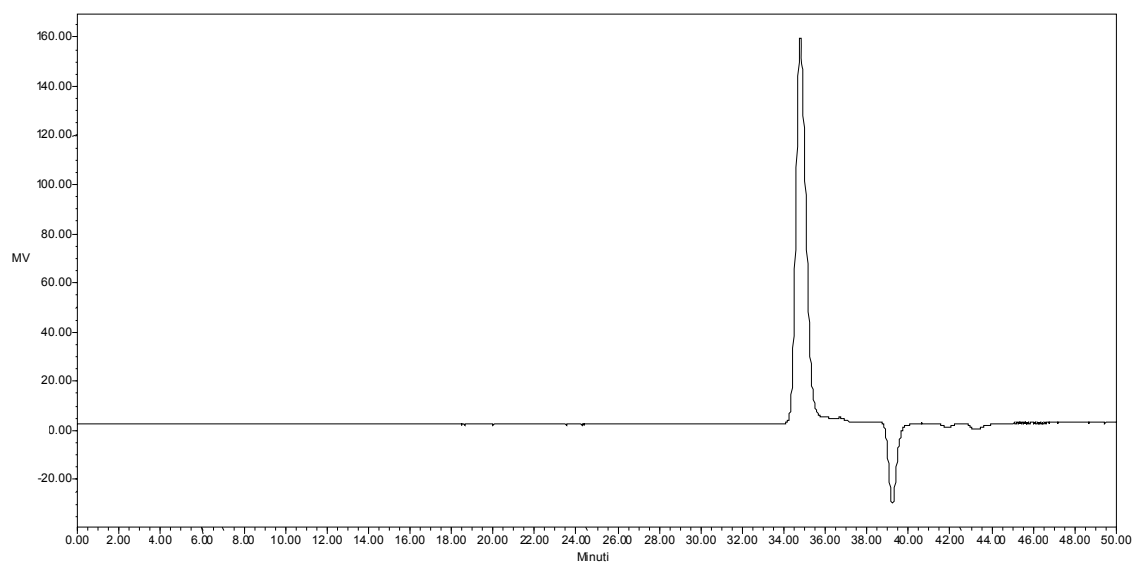
4.4.2 Razvoj postupaka sinteze poliestar/polietra na osnovu ricinolne kiseline i 1,3-propan diola koji čine meke segmente u termoplastičnim materijalima

Sinteza blok poliestara poli(ricinolne kiseline)

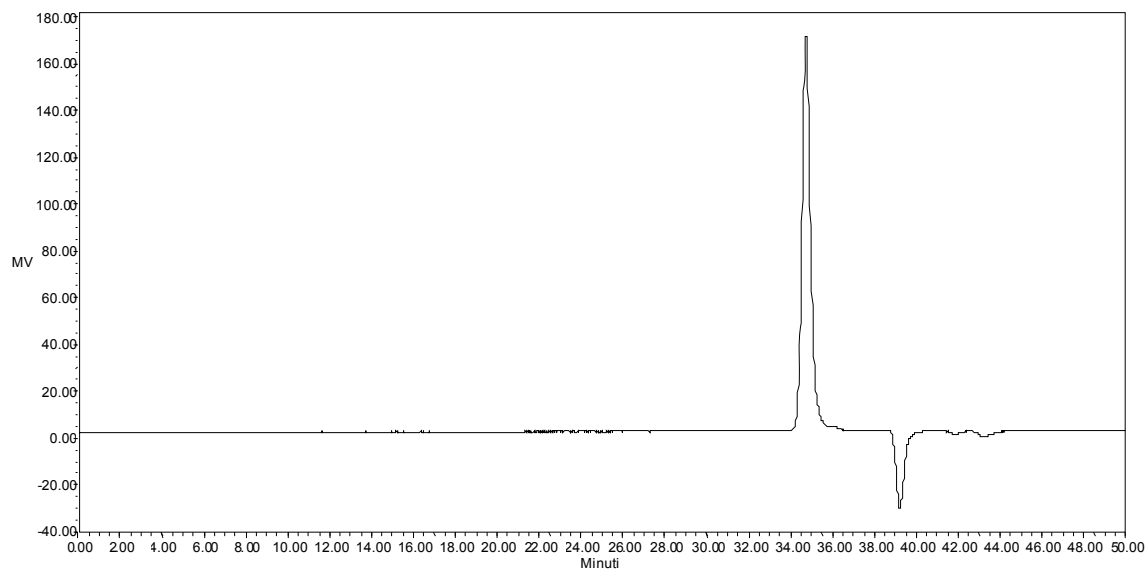
Za sintezu poliestara korišćen je postupak visoko-temperaturne polikondenzacije. Sintetisani su nezasićeni poliestri na bazi metilestra ricinolne kiseline (metilricinoleat) i čiste ricinolne kiseline kao i polietri na bazi 1,3-propan diola. Metil ricinoleat je dobijen iz ricinusovog ulja konvencionalnom metanolizom. Sirov metil ricinoleat se prečišćava višestrukom vakuum destilacijom. Čistoća dobijenog produkta je potvrđena GPC, slika 211, i GC-MS, slika 213, metodom. Čistoća monomera je veoma bitna kod reakcija esterifikacije i zato je vršena analiza čistoće produkta metodom GC-MS. Kao što se sa slika 213 do 215 može videti dobijeni su metilestri visoke čistoće. U slučaju metilestra ricinolne kiseline ME-R-1 čistoća je bila 93% na osnovu GC-MS rezultata. Ako se isti metilestar rastvori u tetrahidrofuranu i onda analizira njegova čistoća je 98%, što pokazuje da se neke nešistoće u potpunosti rastvore i zato budu prekriveni pikom THF, slika 215. Analiza metilestra ME-R-2 pokazuje da je ovaj metilestar visoke čistoće, veće od 99%. Ovo je potvrđeno i GPC hromatogramima koji pokazuju da su dobijeni estri željene čistoće, odnosno bez primesa i dimera. Poliricinoleat diol je sintetisan polikondenzacijom (transesterifikacijom) visoko prečišćenog metil ricinoleata ($\text{OH}\# = 180 \text{ mg KOH/g}$) sa dietilen glikolom (DEG) kao inicijatorom. U balon je sipan metil ricinoleat, dietilen glikola i titanijum izopropoksid, kao inicijator. Reakciona smeša je zagrevana na 190-200 °C u atmosferi azota, a izdvajanje metanola počinje ubrzo nakon dostizanja zadate temperature. Nakon završetka prve faze u kojoj se izdvaja metanol kao sporedni proizvod, prilikom polimerizacije metilricinoleata, ili vode u slučaju polimerizacije ricinolne kiseline, u drugoj fazi na sniženom pritisku se izvodi polikondenzacija nastalih oligomera na 200 °C. Na slici 210 je predstavljena struktura poliricinoleat diola.



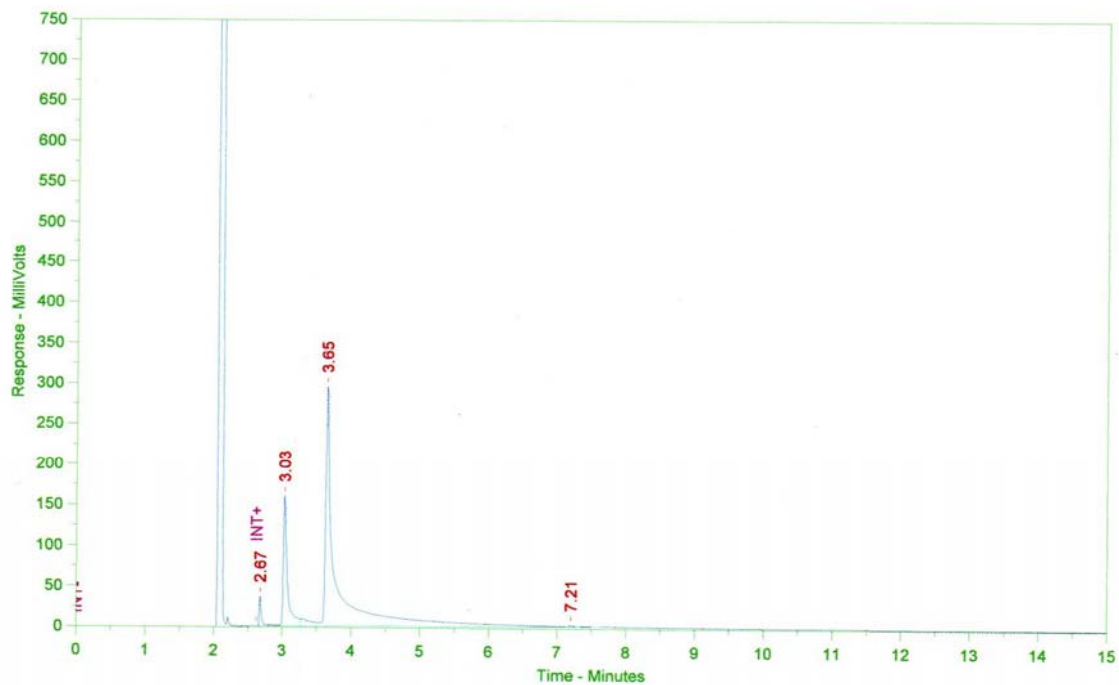
Slika 210. Reakcija polimerizacije metilestra ricinolne kiseline



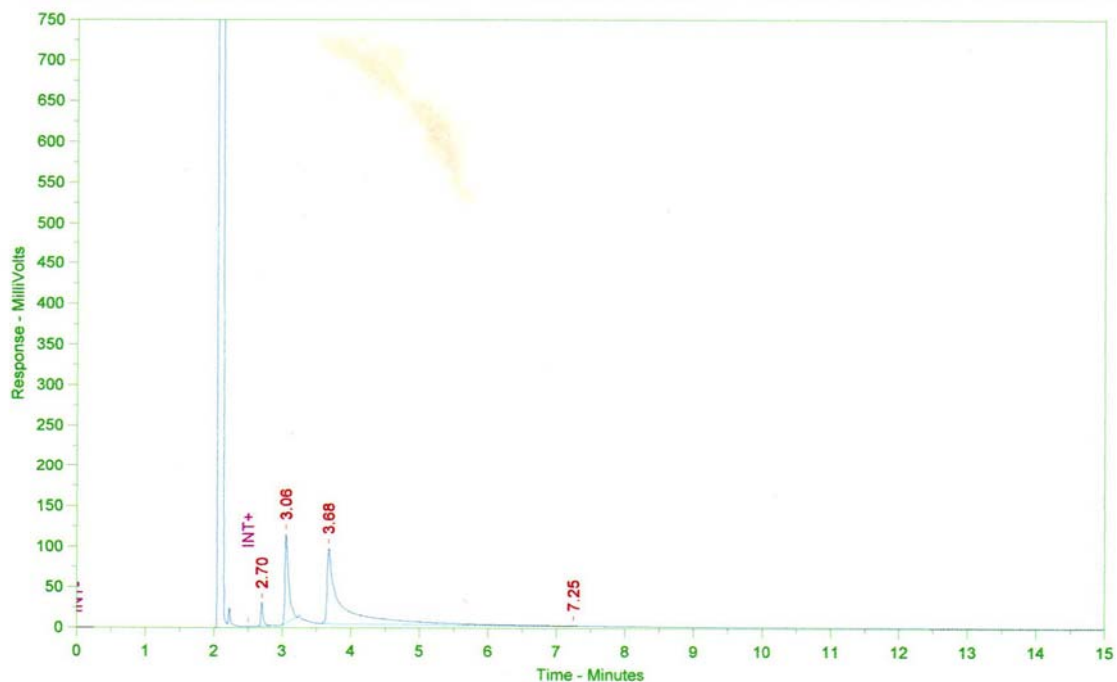
Slika 211. GPC hromatogram metil estra ricinolne kiseline ME-R-1



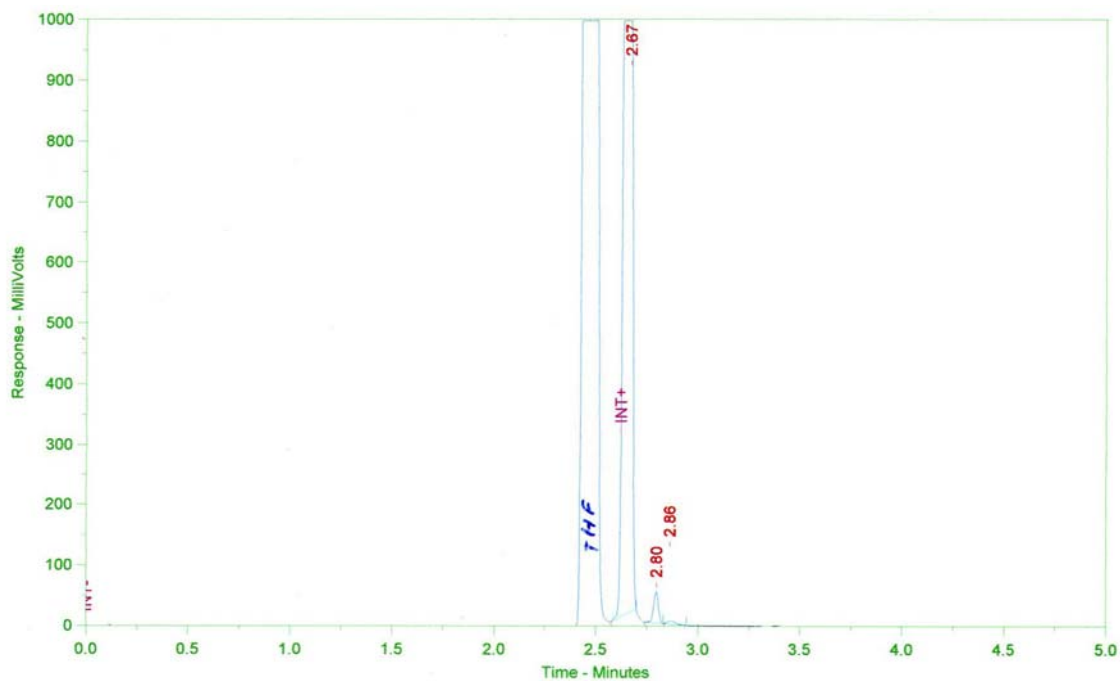
Slika 212. GPC hromatogram metil estra ricinolne kiseline ME-R-2



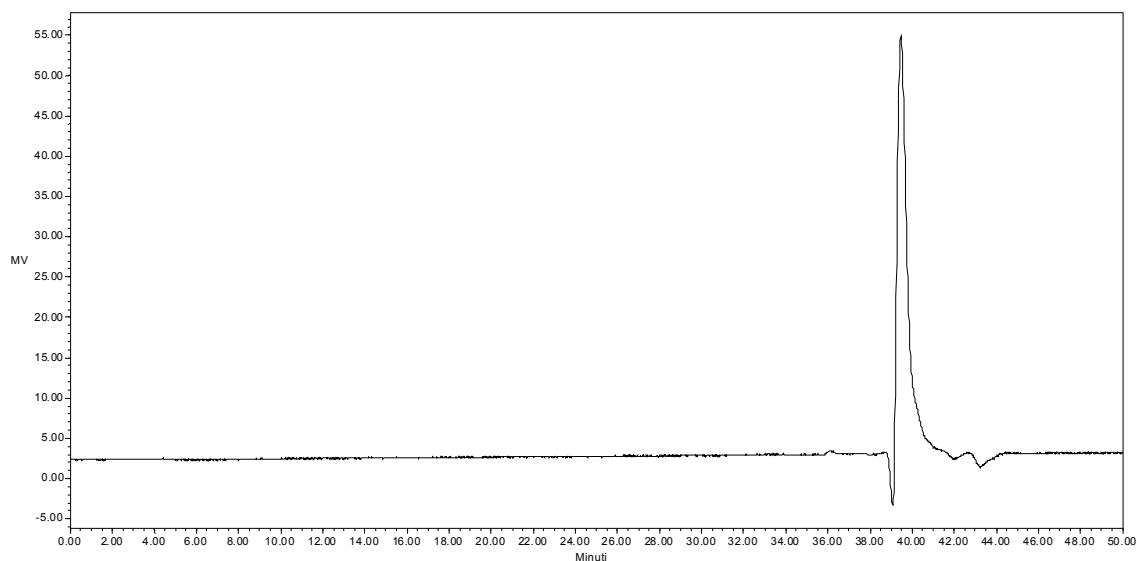
Slika 213. GC-MS analiza čistoće monomera metilestra ricinolne kiseline, ME-R-1



Slika 214. GC-MS analiza čistoće monomera metilestra ricinolne kiseline, ME-R-2



Slika 215. GC-MS analiza čistoće monomera metilestra ricinolne kiseline, ME-R-1 u tetrahidrofuranu



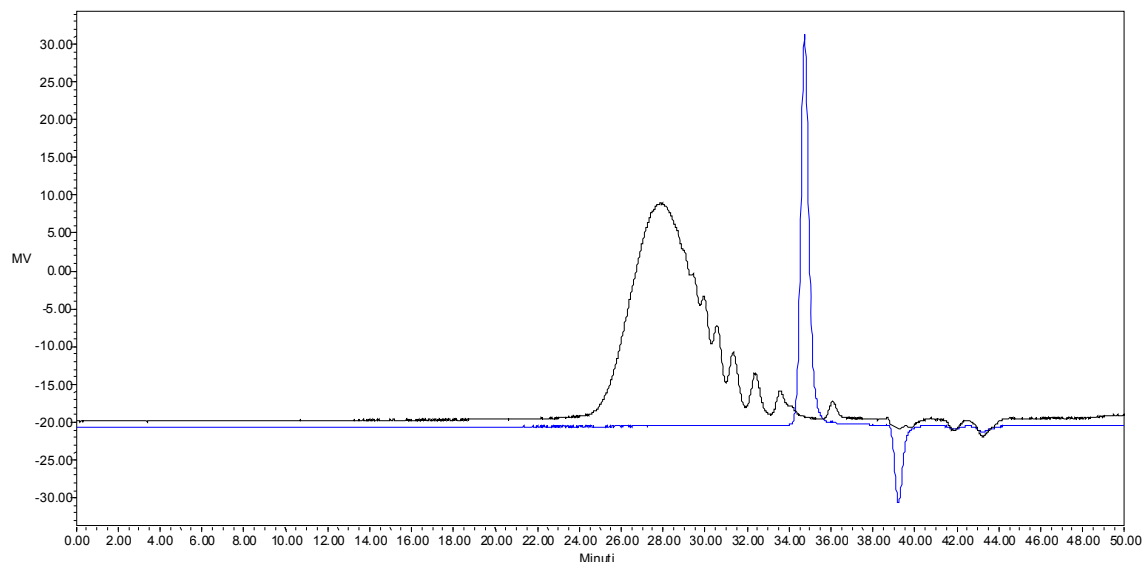
Slika 216. GPC hromatogram dietilen glikola

Tabela 41. Sastav reakcione smeše pri polimerizaciji segmenata metilestra ricinolne kiseline i ricinolne kiseline i rezultati GPC analize molskih masa dobijenih poliestara

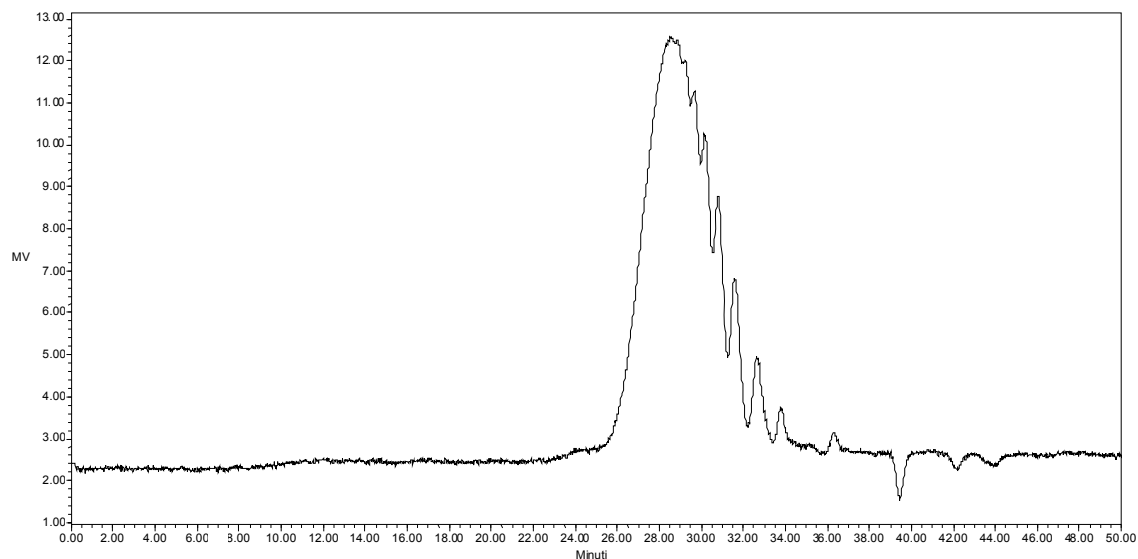
Oznaka uzorka	Metalricinoleat (g)	Ricinolna kiselina, g	DEG (g)	Mn (GPC)	Q	M (OH)
PMR-2000-1	124,8	/	6,27	3100	1,39	3506
PMR-2000-2	130	/	6,47	2290	1,41	4007
PRA-2000-1	/	111,83	7,0	1559	1,37	1603
PRA-2000-2	/	111,80	6,3	2500	1,31	2440
PRA-2000-3	/	111,83	6,5	2350	1,43	2200
PRA-4000	/	111,82	5,83	3405	1,39	3943

Molske mase kod uzoraka PMR-2000-1 i PMR-2000-2 su veće od očekivanih zbog isparavanja male količine etilen glikola što pomera vrednost molskih masa dobijenih polimera ka većim vrednostima, slike 217 i 218. Zbog toga je u ostalim sintezama dodavana veća količina etilen glikola kako bi se na pravi način kontrolisala molska masa. Dobijene mase poliestara poli(ricinolne kiseline) se dobro slažu sa očekivanim, 4000 za uzorak PRA-4000 i 2000 za ostale uzorke, slika 219. GPC analiza poliestra poli(metilestra ricinolne kiseline), PMR-2000-1, pokazuje molsku masu od 3100 g mol⁻¹ sa polidisperznošću 1,39, tabela 41. Ovako uska raspodela molske mase se može objasniti kontrolom uslova sinteze, kao i prisustvom dietilenglikola koji se koristi kao produživač lanca i na taj način kontroliše

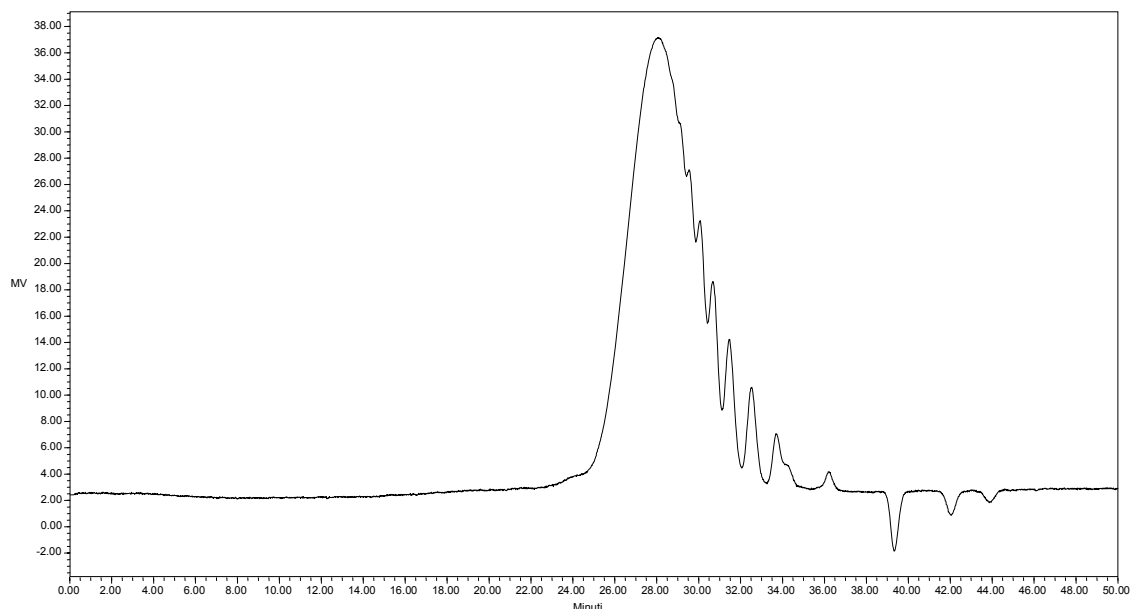
molsku masu. Stepen polidisperznosti ostalih uzoraka je u opsegu od 1,31 do 1,43, što potvrđuje prethodnu tvrdnju o uticaju dietilen glikola na molsku masu poliestra.



Slika 217. GPC hromatogram poliestra poli(metil ricionolne kiseline), PMR-2000-1 (crna boja), i metilestra ricinolne kiseline ME-R-1 (plava boja)



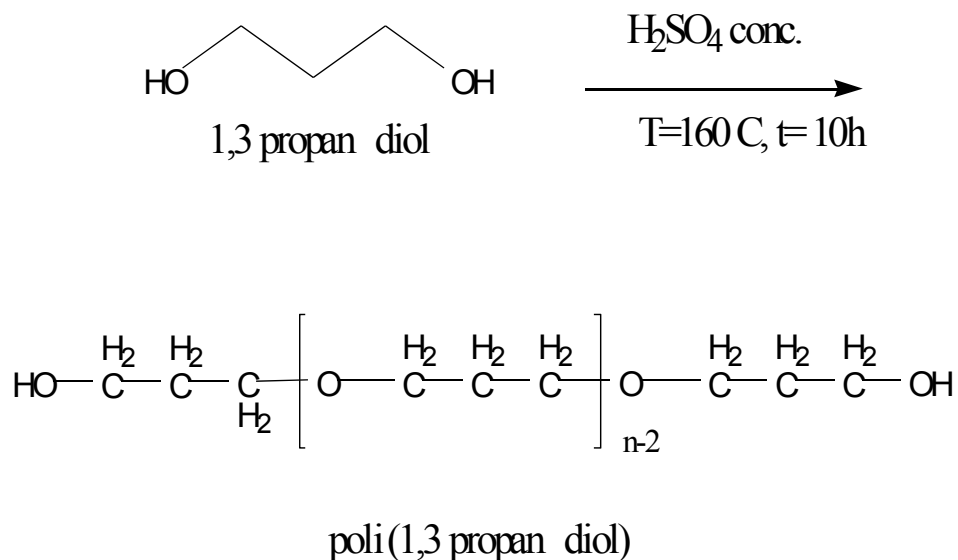
Slika 218. GPC hromatogram poliestra poli(metil ricionolne kiseline), PMR-2000-2



Slika 219. GPC hromatogram poliestra poli(ricionolne kiseline)-PRA-2000-1

Sinteza blokova polietra poli(1,3-propandiola) koji čine meke segmente u termoplastičnim materijalima

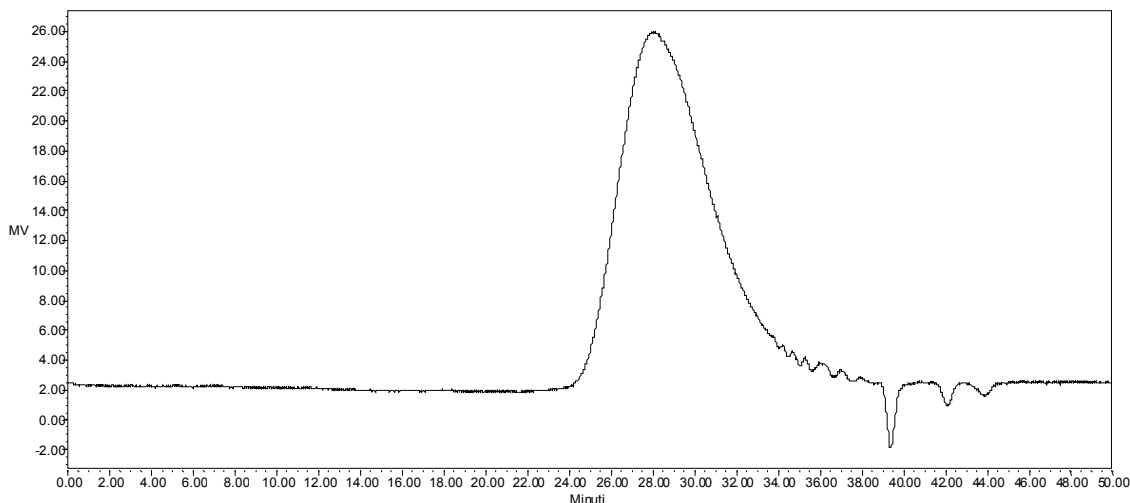
U cilju dobijanja blokova koji čine meke segmente u termoplastičnim materijalima, sintetisan je polietar na osnovu 1,3-propan diola. Kao katalizator je korišćena koncentrovana sumporna kiselina a reakciona temperatura je bila 160 °C, slika 220. Molska masa određena GPC matodom je bila 2002, što se poklapa sa željenom molskom masom od 2000, slika 221 i tabela 42. Indeks polidisperznosti je 1,87 što je veća vrednost u poređenju sa polidisperznošću uzoraka poliestara. Ovo je i očekivano s obzirom da se u sintezi polietra poli(1,3-propan diola) ne koristi produživač lanca.



Slika 220. Reakcija polimerizacije 1,3-propan diola

Tabela 42. Sastav reakcione smeše pri polimerizaciji segmenata 1,3-propan diola i rezultati GPC analize molskih masa dobijenog polietra

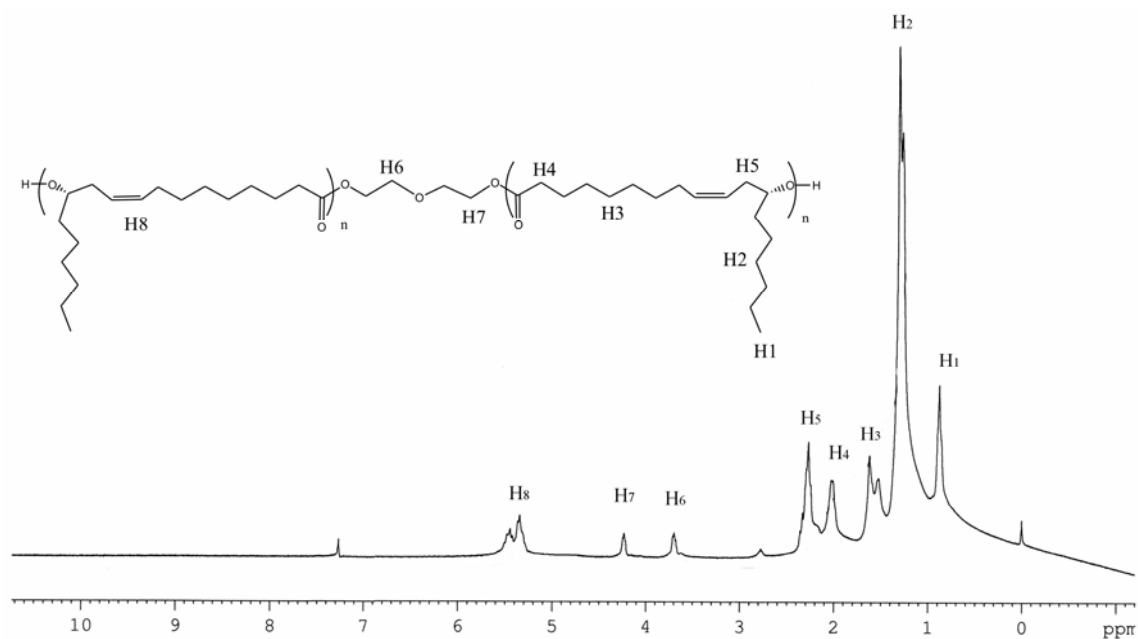
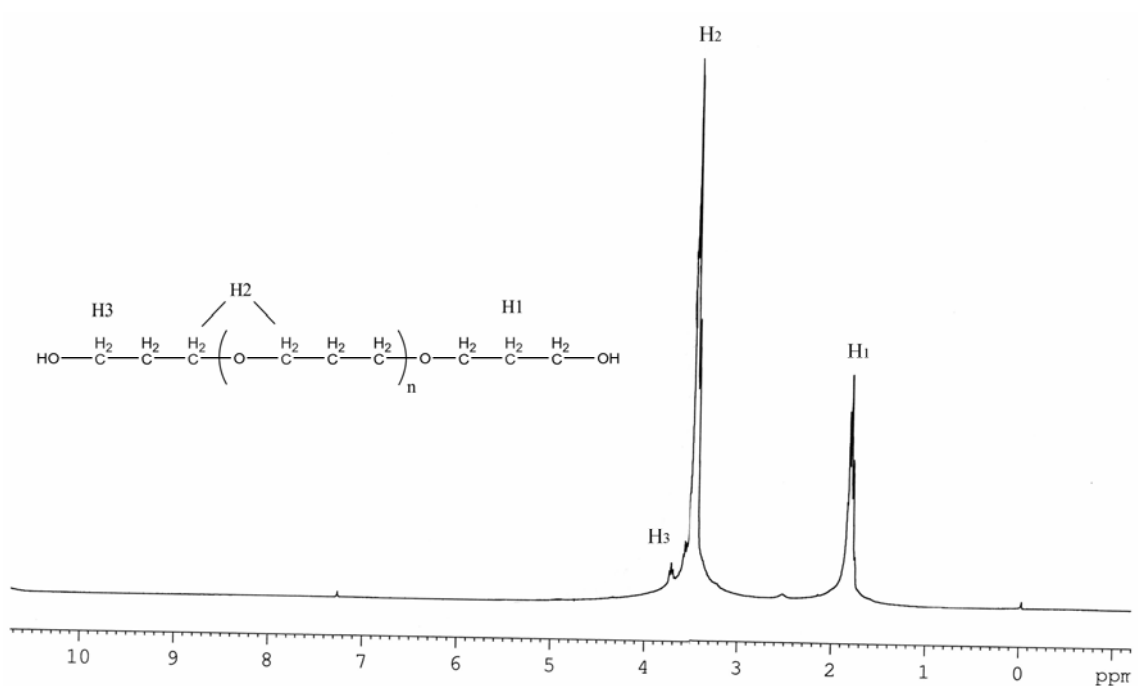
Oznaka uzorka	Masa 1,3-propan diola	Katalizator (1 mas%)	Temperatura (°C)	Mn (GPC)	Q	M (OH)
1,3-PPD	350	H ₂ SO ₄ konc.	160	2002	1,87	2439



Slika 221. GPC hromatogram polietra poli(1,3-propan diol)

Analiza molekulske strukture poliestara koji čine meke segmente u termoplastičnim materijalima metodom ¹H NMR spektroskopije

NMR spektar mekog segmenta poli(ricinolne kiseline) koji je sintetisan u prisustvu produživača lanca, etilen glikola, je prikazan na slici 222. Na slici se može videti struktura i označeni karakteristični protoni čija su pomeranja detektovana na ¹H NMR spektru. Protoni iz CH₃ grupe visećeg lanca, H1, pokazuju pomeranje od 0,87 ppm, dok protoni iz -CH₂ grupe visećeg lanca pokazuju pomeranje od 1,2 ppm. Očigledna je razlika u intenzitetu pikova, što je i očekivano s obzirom da je odnos CH₃ i CH₂ grupe visećeg lanca 1:5. CH₂ protoni u osnovnom lancu pokazuju pomeranje od 1,7 ppm, proton H3, dok CH₂-COO protoni u osnovnom lancu pokazuju pomeranje od 2 ppm, proton H4. H5 proton sa pomeranjem od 2,3 ppm potiče od protona metilenske grupe -CH=CH-CH₂-CH-(CH₂)-O-. Protoni u dvostrukoj vezi osnovnog lanca -CH=CH- su na položaju 5,4 ppm, H8. H6 i H7 označavaju pomeranje protona iz etilenglikola, pri čemu je H6 na 3,7 ppm od -CH₂-CH₂-O, dok je H7 na 4,24 ppm od protona -CH₂-O-C=O(CH₂).

Slika 222. ¹H NMR spektar poliestra poli(ricinolne kiseline)Slika 223. ¹H NMR spektar poli(1,3-propan diola)

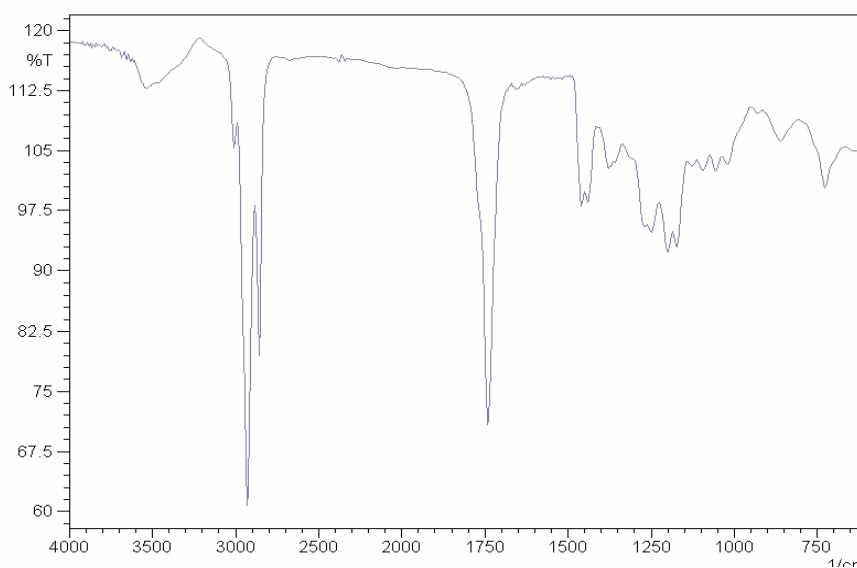
Kao što se na slici 223 može videti, pik koji potiče od pomeraja protona u metilenskoj grupi $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2$ u polimernom lancu se javlja na 1,79 ppm, pik H1. Dok je pomeranje protona iz $\underline{\text{CH}_2}\text{-O-}\underline{\text{CH}_2}$ zapaženo na 3,5 ppm, pik H2 na slici. Protoni u metilenskoj grupi vezanoj za krajnje OH grupe $\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-OH}$ pokazuju pomeranje na 3,72 ppm, pik H3. Jasna je razlika u

intenzitetu pikova H1, H2 i H3 s obzirom na razliku u broju protona koje karakterišu pomenuti pikovi

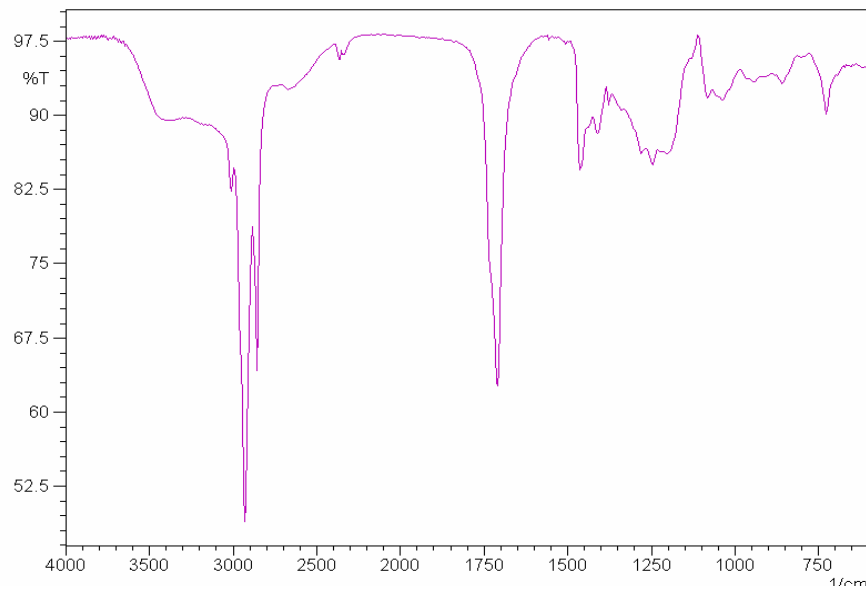
Analiza molekulske strukture poliestara koji čine meke segmente u termopastičnim materijalim metodom FT-IC spektroskopije

FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata metil estra ricinolne kiseline i ricinolne kiseline (sa dietilen glikolom)

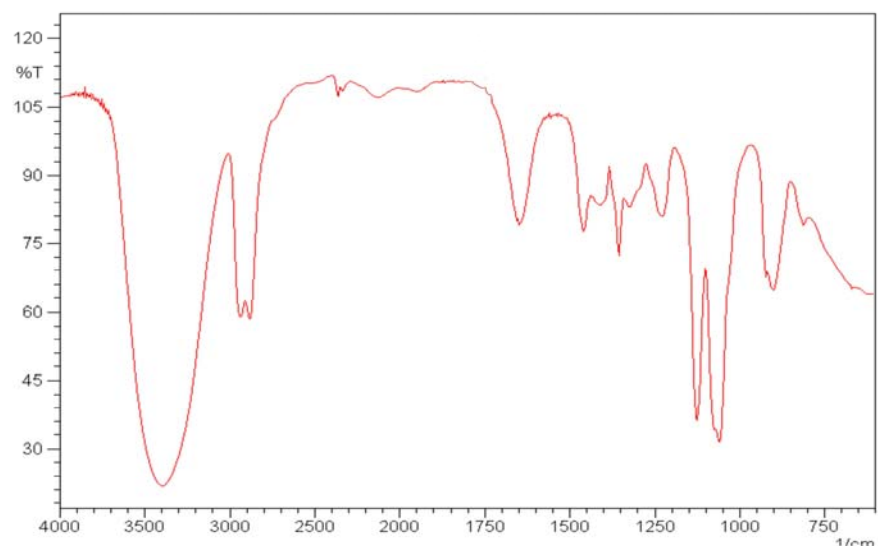
FT-IC spektar metil ricinoleata pokazuje široku traku između 3650 i 3100 cm^{-1} koji potiče od apsorpcije OH grupa iz osnovnog lanca, slika 224. Položaj i oblik ove trake se razlikuje kod ricinolne kiseline jer u tom slučaju dolazi do kuplovanja apsorpcije OH grupe u osnovnom lancu i OH grupe iz $-\text{COOH}$, slika 225. Pri malim koncentracijama hidroksila u poliestarskom diolu, pik koji potiče od OH grupe se cepa na dve apsorpcije na 3410 i 3530 cm^{-1} , pri čemu se prva pripisuje OH grupama koje su povezane vodoničnim vezama a druga je od slobodnih OH grupa. Prateća traka od deformacionih δOH vibracija se javlja na 1410 cm^{-1} . Traka na 3007 cm^{-1} potiče od dvostruke veze u osnovnom lancu monomera. Ova traka je prisutna i u dobijenom poliustru, što ove materijali čini dodatno interesatnim s obzirom na mogućnost naknadnog povezivanja polimernih lanaca. Karakteristična traka karbonila u trigliceridnom estru se javlja na 1740 cm^{-1} . Dok se u ricinolnoj kiselinu apsorpcija iste grupe javlja na znatno nižim talasnim brojevima, 1710 cm^{-1} . Međutim, u poliustru se apsorpcija $\text{C}=\text{O}$ grupe pomera na 1740 cm^{-1} usled stvaranja estarskih grupa kojima se povezuju lanci monomerne ricinolne kiseline, slika 227. Apsorpcija estarske $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ veze alifatskog lanca pokazuje jaku traku sa položajem na 1180 cm^{-1} . Ostale trake koje karakterišu strukturu dobijenog poliestra kao što su apsorpcije metil i metilenskih grupa u regionu od 2800 do 2950 cm^{-1} su takođe prisutne u FT-IC spektrima dobijenih polimera.



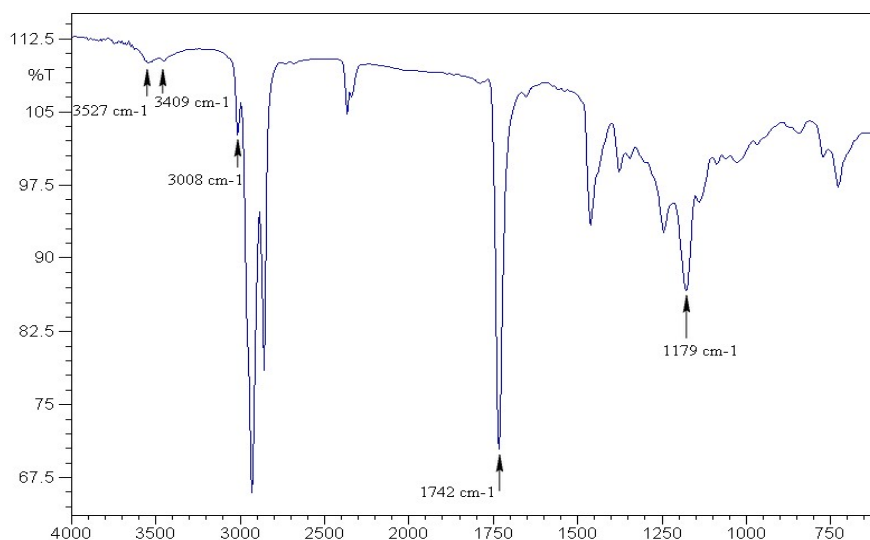
Slika 224. FT-IC spektar monomernog metilestra ricinolne kiseline (metilricinoleata)



Slika 225. FT-IC spektar monomerne ricinolne kiseline



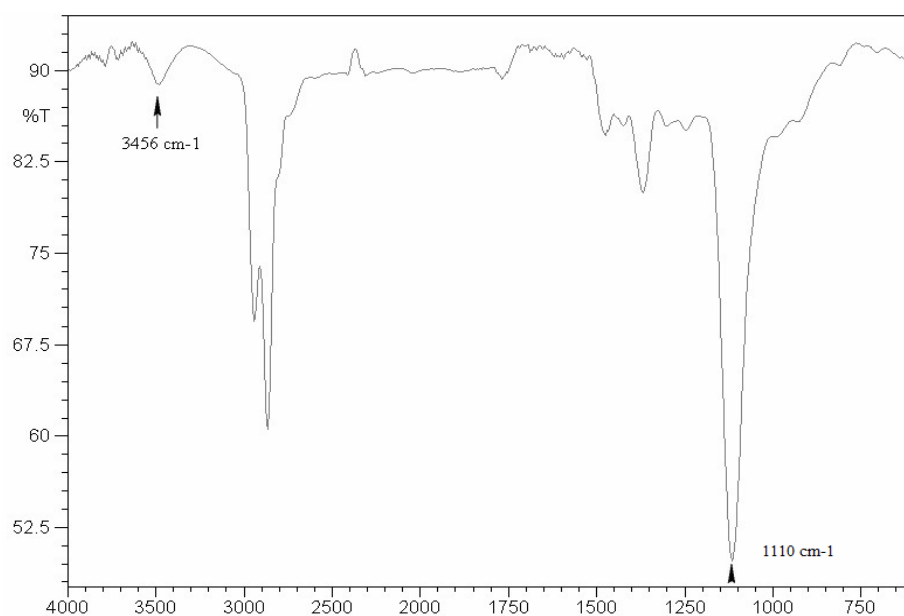
Slika 226. FT-IC spektar dietilen glikola



Slika 227. FT-IC spektar poli(ricinolne kiseline), uzorak PMR-2000-1

FT-IC rezultati analize molekulske strukture segmenata 1,3-propan diola

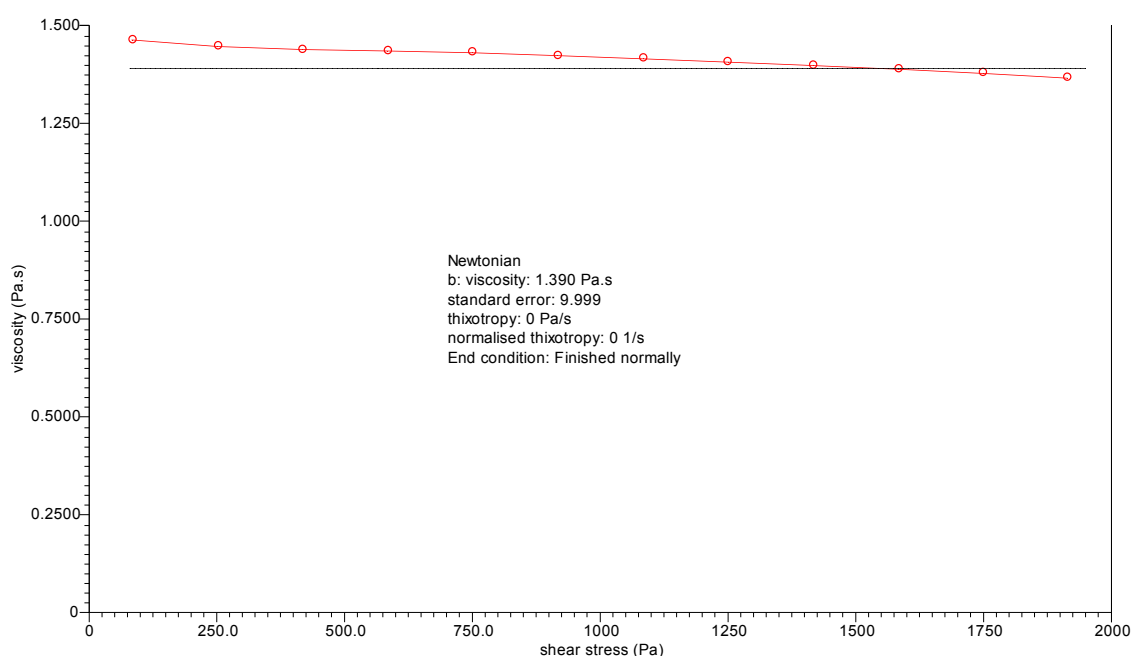
FT-IC spektar poli(1,3-propan diola) pokazuje široku traku između 3600 i 3250 cm^{-1} koji potiče od apsorpcije OH grupa iz osnovnog lanca. Prateća traka od deformacionih δOH vibracija van ravni se javlja na 1360 cm^{-1} . Trake koje karakterišu strukturu dobijenog polietra a potiču od asimetričnih, ν_{as} , i simetričnih, ν_{s} , apsorpcija metilenskih grupa na 2860 do 2920 cm^{-1} kao i traka na 1460 cm^{-1} , od deformacionih δCH_2 vibracija, su takođe prisutne u FT-IC spektrima dobijenih polimera, slika 228. Traka na 1110 cm^{-1} potiče od novonastalih etarskih veza u polimernom lancu, što pokazuje da je došlo do reakcije polimerizacije, odnosno nastajanja polietarskih lanaca.



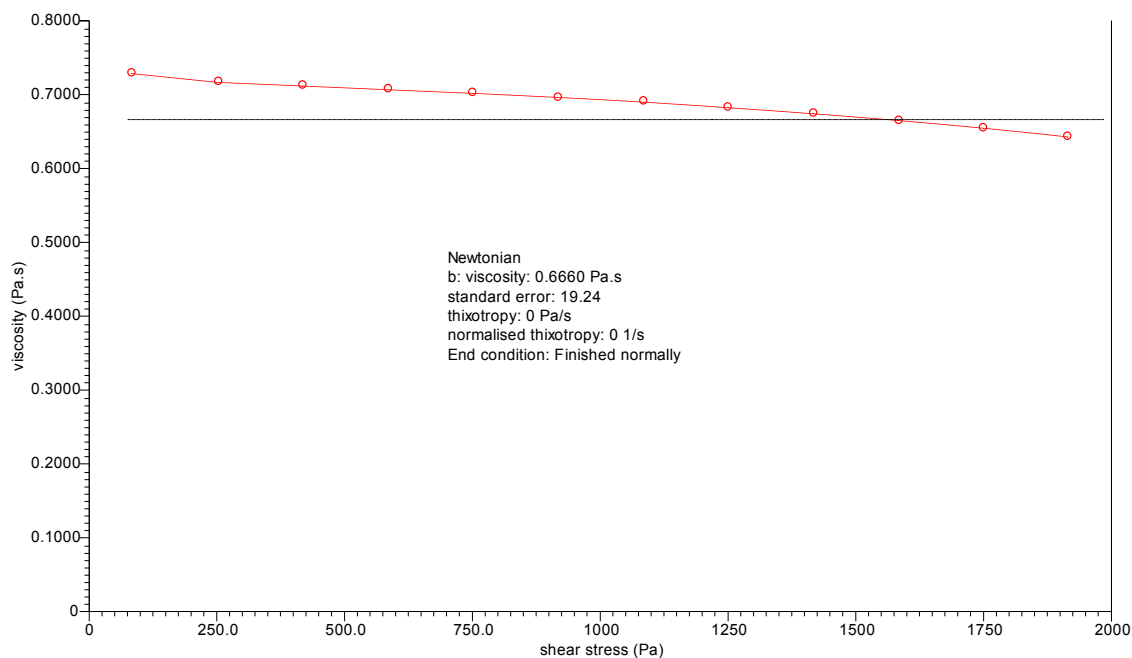
Slika 228. FT-IC spektar poli(1,3-diola propan)

Viskoznost uzoraka sintetisanih poliestar/polietra koji čine meke segmente u termoplastičnim materijalima

Na slici 229 je prikazan grafik zavisnosti viskoznosti od napona smicanja za uzorak PMR-2000-1. Sa pomenutog grafika se izračunava viskoznost kao aproksimacija na nulti napon. Na taj način dobijena viskoznost za uzorak PMR-2000-1 iznosi 1,390 Pa s. Ovako male vrednosti viskoznosti omogućavaju lako procesiranje pomenutih materijala što značajno povećava mogućnost njihove preimene. Na slikama 229 i 230 su prikazane grafičke vrednosti viskoznosti za uzorke poli(ricinolne kiseline) različitih molskih masa. Jasno se uočava da sa porastom molske mase raste i viskoznost uzoraka, što je i očekivano, slika 232. Sa slike se jasno uočava početak platoa za vrednost molske mase veće od 3500 g mol^{-1} . Dakle, za polimere sa molskom masom većom od 3500 g mol^{-1} očekivana vrednost viskoznosti je oko $1,5 \text{ Pa s}$, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima.

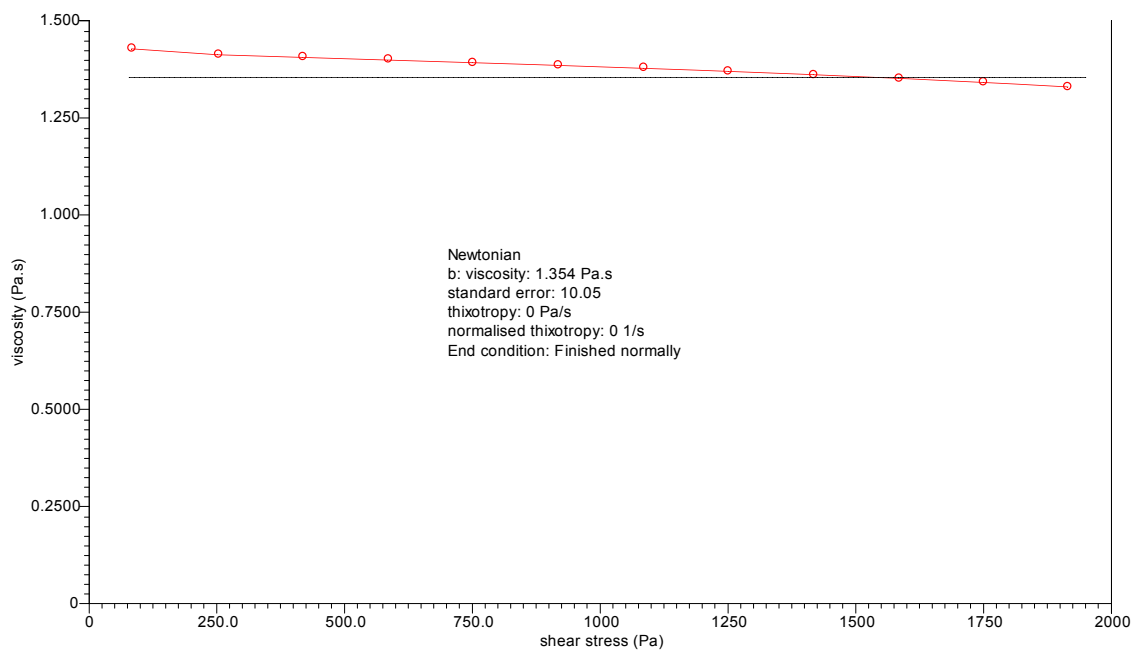


Slika 229. Viskoznost uzorka PMR-2000-1

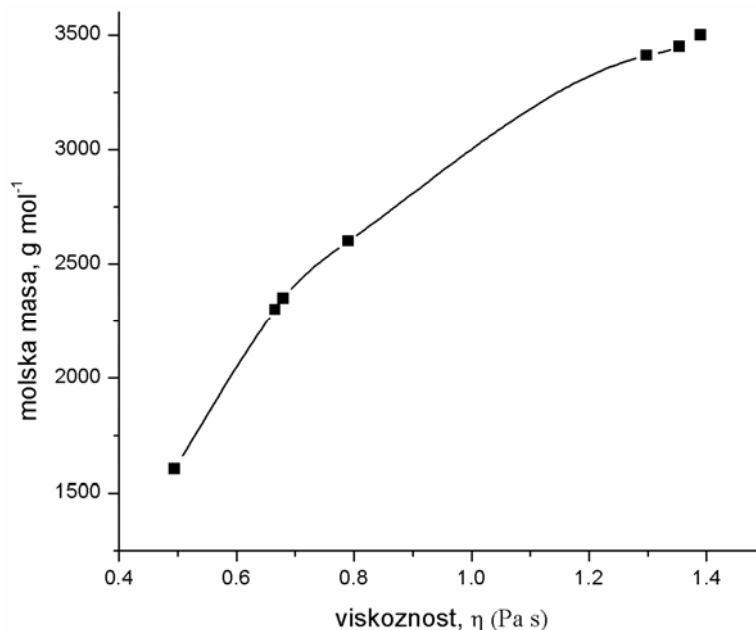


Slika 230. Viskoznost uzorka PMR-2000-2

Uzorci sintetisani iz ricinolne kiseline, pošto imaju istu strukturu kao i uzorci sintetisani iz metil ricinoleata pokazuju vrednost viskoznosti koja se poklapa sa prethodno objašnjenom zavisnošću. Najveću vrednost viskoznosti ima uzorak PRA-3000, 1,354 Pa s, koji ujedno ima i najveću molsku masu od 3400 g mol^{-1} , slika 231.

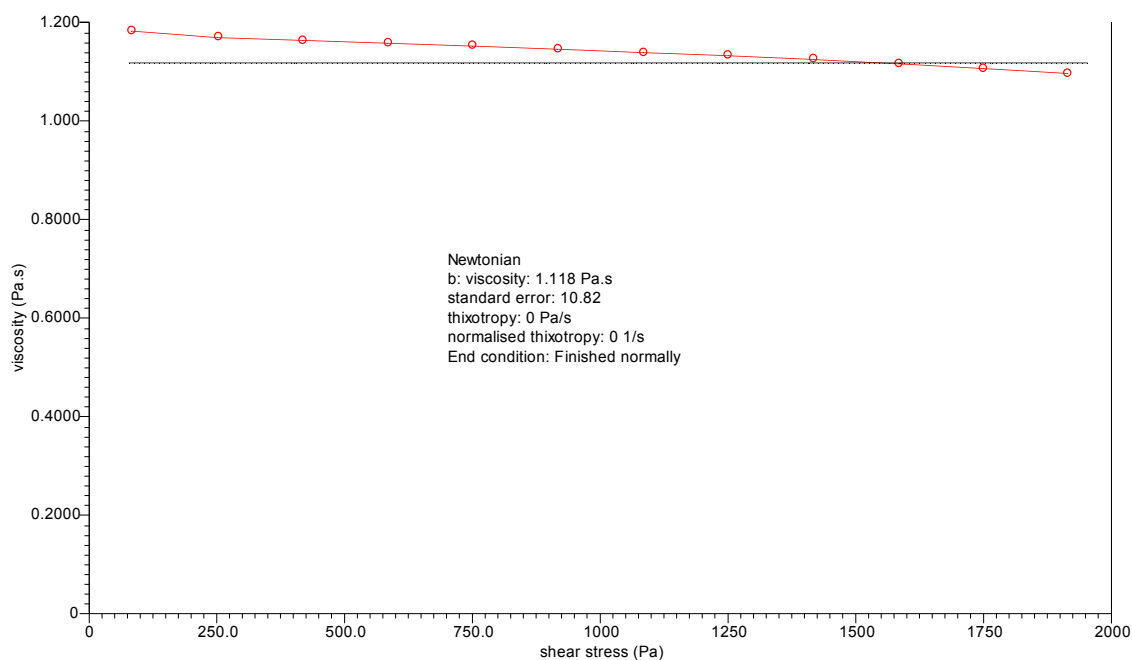


Slika 231. Viskoznost uzorka PRA-3000



Slika 232. Zavisnost viskoznosti od molske mase za uzorke poli(ricinolne kiseline) i poli(metilestra ricinolne kiseline)

Drugi tip mekih segmanata sintetisan od 1,3-propandiola takođe se odlikuje niskom vrednošću viskoznosti od 1,118 Pa s, slika 233. Međutim, ova vrednost je značajno veća u poređenju sa vrednošću viskoznosti poli(ricinoleata) približnih molskih masa, 2400. Ovo je očekivano s obzirom da se radi o linearnim lancima poli(1,3-propan diola) bez prisustva visećih lanaca koji u slučaju poli(ricinoleata) značajno smanjuju vrednost viskoznosti.



Slika 233. Viskoznost uzorka 1,3-PPD

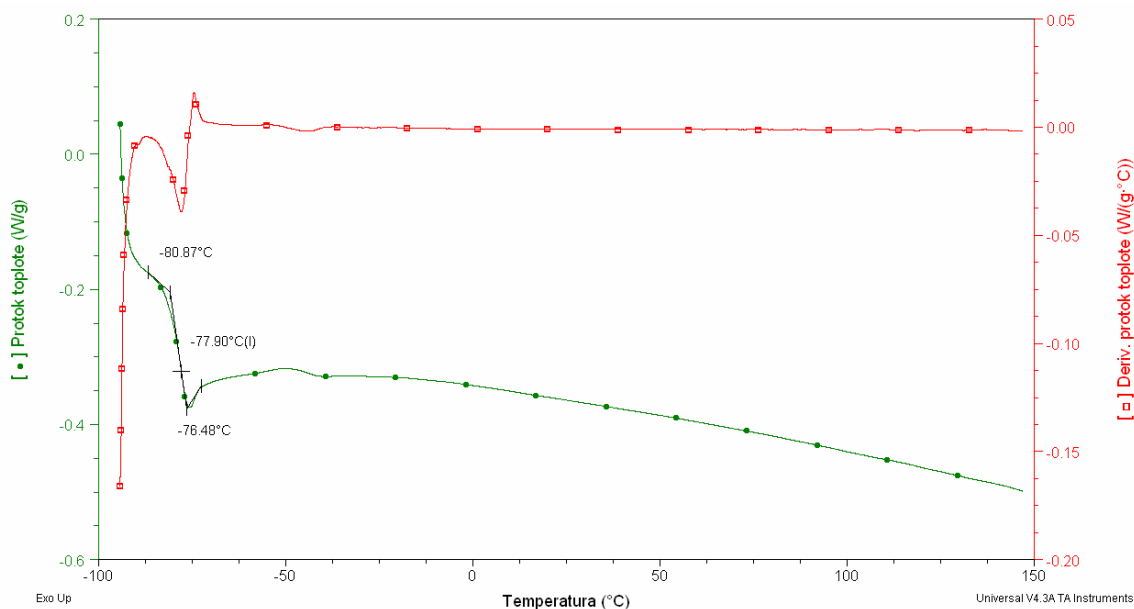
Analize toplotnih svojstava poliestara koji čine meke segmente u termopastičnim materijalim DSC metodom

Rezultati DSC analize toplotnih svojstava mekih segmenata poliestara poli(ricinolne kiseline)

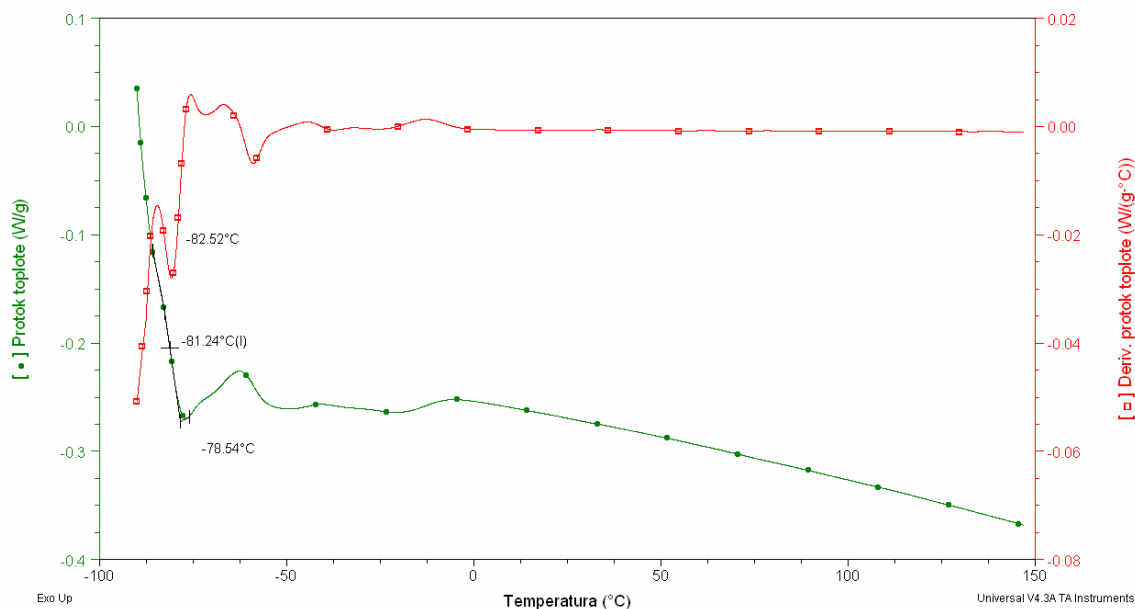
Da bi se dobila željena svojstva termoplastičnih poliestara potrebno je sintetisati meke segmente koji se odlikuju niskim vrednostima T_g . U tu svrhu su sintetisane dve vrste mekih segmenata na osnovu ricinolne kiseline i 1,3-propan diola. Dobijeni polimeri su karakterisani DSC metodom kako bi se utvrdile temperature faznih prelaza. Za poliestre dobijene na osnovu metilestra ricinolne kiseline i ricinolne kiseline temperatura staklastog prelaska je u oblasti -81 do -75 °C, tabela 43. Ovako niske vrednosti T_g se objašnjavaju prisustvom visećih lanaca na molekulima ricinolne kiseline koje dodatno smanjuju vrednost T_g , slike 242 do 244.

Tabela 43. Svojstva sintetisanih segmenata poliestara na osnovu ricinolne kiseline

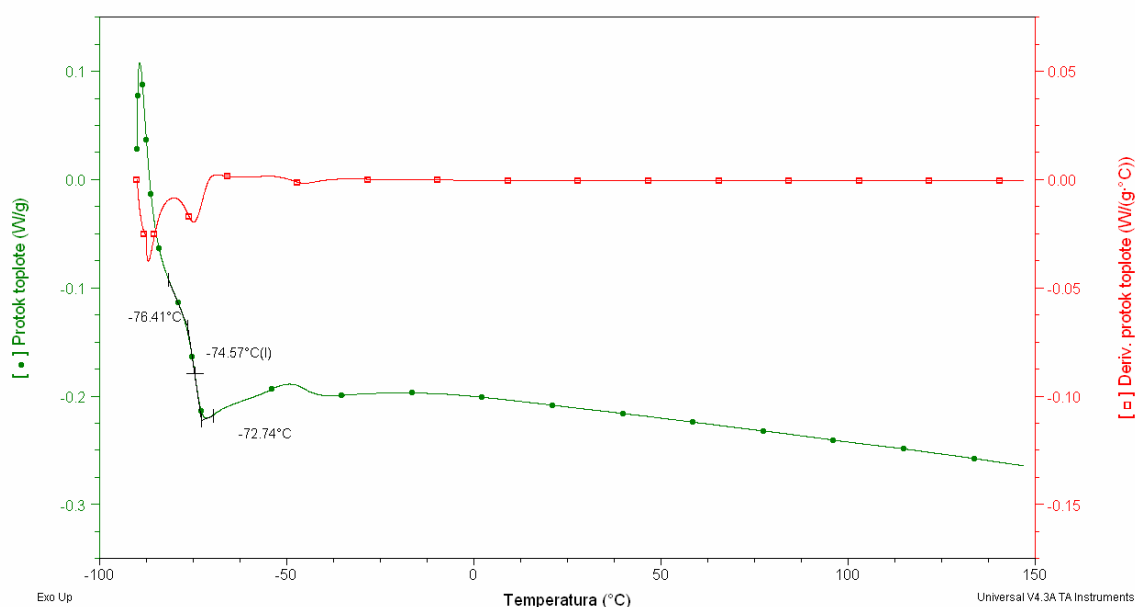
Oznaka uzorka	Mn (GPC)	M (OH)	Tg (°C)
PMR-2000-1	3100	3506	-77,90
PMR-2000-2	2290	4007	-81,24
PRA-3000	3405	3943	-74,57



Slika 234. DSC termogram uzorka poli(metilestra ricinolne kiseline), PMR-2000-1, brzina zagrevanja 10 °C min^{-1}



Slika 235. DSC termogram uzorka poli(metilestra ricinolne kiseline), PMR-2000-2, brzina zagrevanja 10 °C min^{-1}



Slika 236. DSC termogram uzorka poli(ricinolne kiseline), PRA-3000, brzina zagrevanja 10 °C min^{-1}

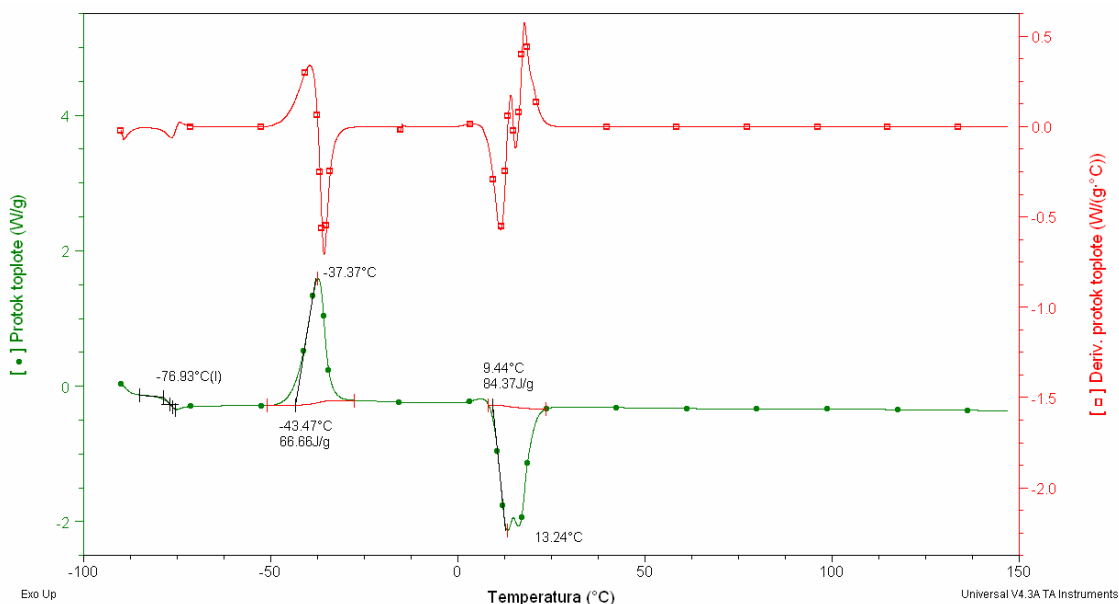
Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmenata polietra poli(1,3-propan diola)

Vrednost temperature staklastog prelaska za polietre dobijene na osnovu 1,3-propan diola su oko 76 °C , tabela 44. Međutim, ono što je potrebno napomenuti su kristalni domeni u dobijenom poli(1,3-propan diolu). Temperatura kristalizacije je veoma niska ($37,37\text{ °C}$) dok je temperatura topljenja $13,24\text{ °C}$, slika 237. Vrednosti entalpije kristalizacije ΔH_{kr} i ΔH_{to}

su približno jednake što pokazuje da se proces kristalizacije odvija brzo i da se prilikom zagrevanja svi domeni uređene strukture tope.

Tabela 44. Svojstva sintetisanih mekih segmenata poliestara na osnovu 1,3-propan diola

Oznaka uzorka	Mn (GPC)	M (OH)	Tg (C)	Tm (C)
1,3-PPD	2002	2439	-76,93	13,24



Slika 237. DSC termogram uzorka poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD, brzina zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u hermetički zatvorenoj posudi

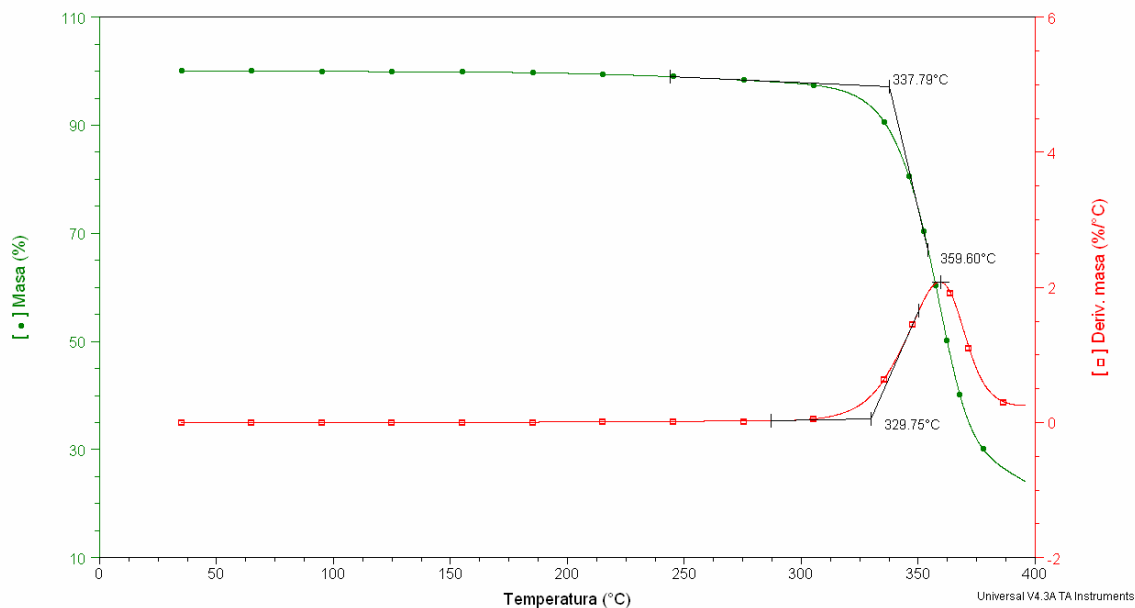
Analize toplotnih svojstava poliestara koji čine meke segmente u termopastičnim materijalim TGA metodom

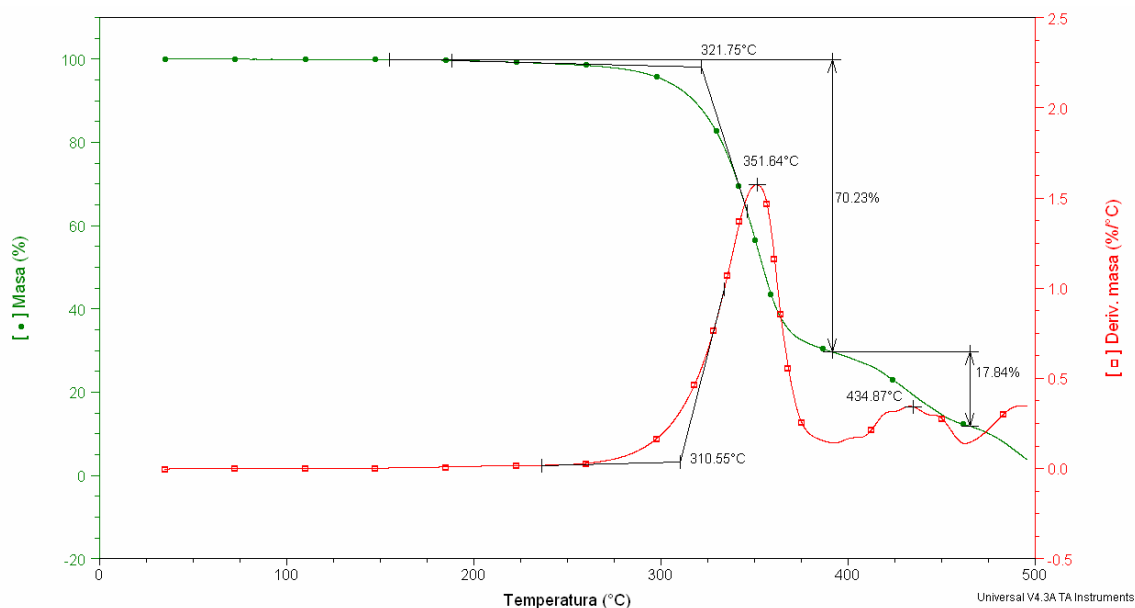
Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata poliestara poli(ricinolne kiseline)

Termogravimetrijskom analizom mekih segmenata sintetisanih na osnovu ricinolne kiseline ispitivana je stabilnost pomenutih poliestara, kako bi se utvrdio njihov temperaturni profil. Rezultati TG analize su sumirani u tabeli 45. Na slikama 238 do 240 su dati prikazi temperaturne razgradnje koja se odvija u tri stupnja. U prvom stupnju dolazi do kidanja estarskih veza i gubitka mase usled razgradnje dietilen glikola, kao i delova ricinolne kiseline u visećim lancima. U prvom stupnju se gubi i do 70 % ukupne mase uzorka, što potvrđuje pretpostavku o mogućem mehanizmu razgradnje. U toku razgradnje ricinolne kiseline može nastati i undekanska kiselina i heptan [277]. Undekanska kiselina se razgrađuje u prvom stupnju a heptan u drugom. Takođe, usled fleksibilnosti polimernih lanaca poli(ricinolne kiseline), u toku temperaturne razgradnje, može doći i do stvaranja drugih niskomolekularnih jedinjenja čija razgradnja se dešava u trećem, završnom, stupnju, slika 240.

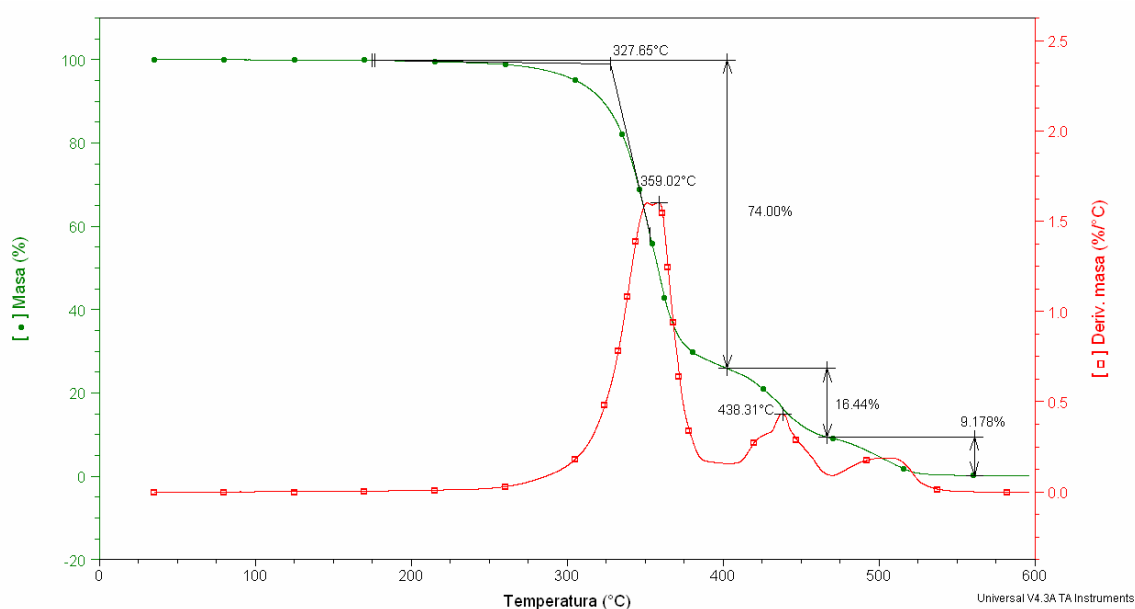
Tabela 45. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih poliestara na osnovu ricinolne kiseline

Oznaka uzorka	Mn (GPC)	M (OH)	T _g (°C)	T _{onset} (°C)	DTG _{max} (°C)
PMR-2000-1	3100	3506	-77,90	337,79	359,60
PMR-2000-2	2290	4007	-81,24	321,75	351,64; 434,87
PRA-3000	3405	3943	-74,57	327,65	359,02; 438,31; 508,98

Slika 238. TG i DTG krive uzorka poli(metil estra ricinolne kiseline), PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



Slika 239. TG i DTG krive uzorka poli(metil estra ricinolne kiselina), PMR-2000-2, (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)



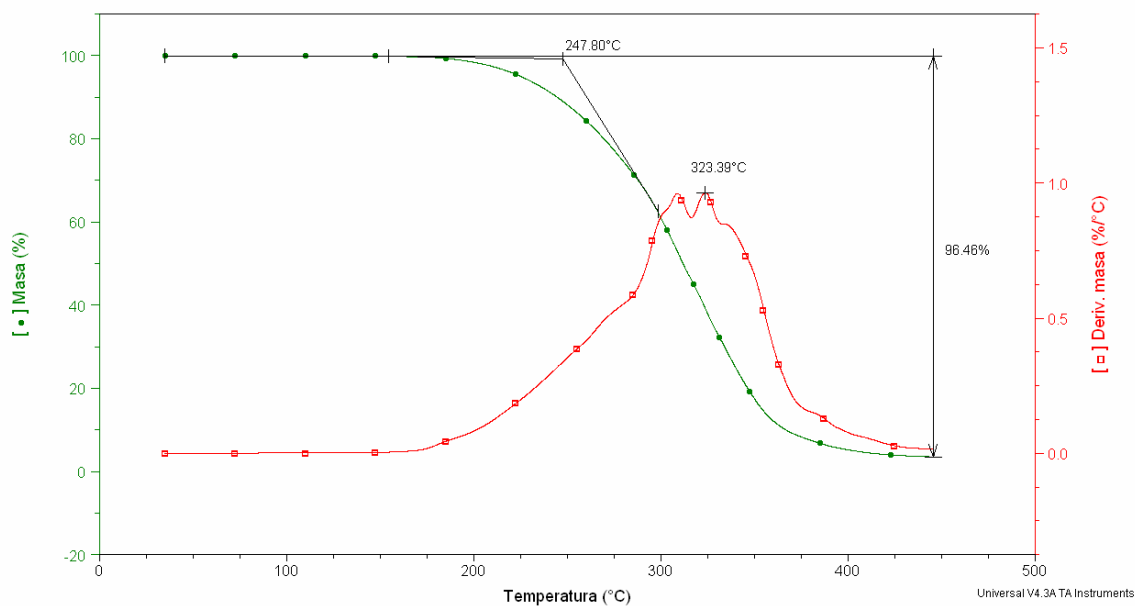
Slika 240. TG i DTG krive uzorka poli(ricinolne kiselina), PRA-3000, (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)

Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmenata polietra poli(1,3-propandiola)

Meki segment polietra poli(1,3-propan diola) pokazuje znatno manju toplotnu stabilnost u poređenju sa poliestrima na osnovu ricinolne kiseline. Razgradnja termički nestabilnih etarskih veza se odvija u jednom stupnju sa odgovarajućim temperaturnim maksimumom na DTG krivoj od $309\text{ }^{\circ}\text{C}$, slika 241 i tabela 46.

Tabela 46. TGA analiza termičke postojanosti sintetisanih polietara na osnovu 1,3-propandiola

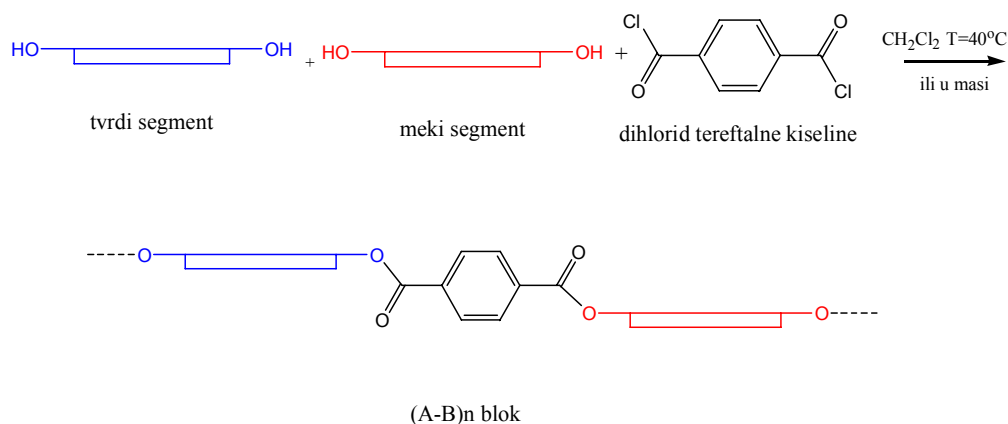
Oznaka uzorka	Mn (GPC)	M (OH)	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{onset} (°C)	DTG _{max} (°C)
1,3-PPD	2002	2439	-76,93	13,24	247,80	323,39



Slika 241. TG i DTG krive uzorka poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

4.4.3 Sinteza segmentiranih blok poliestara

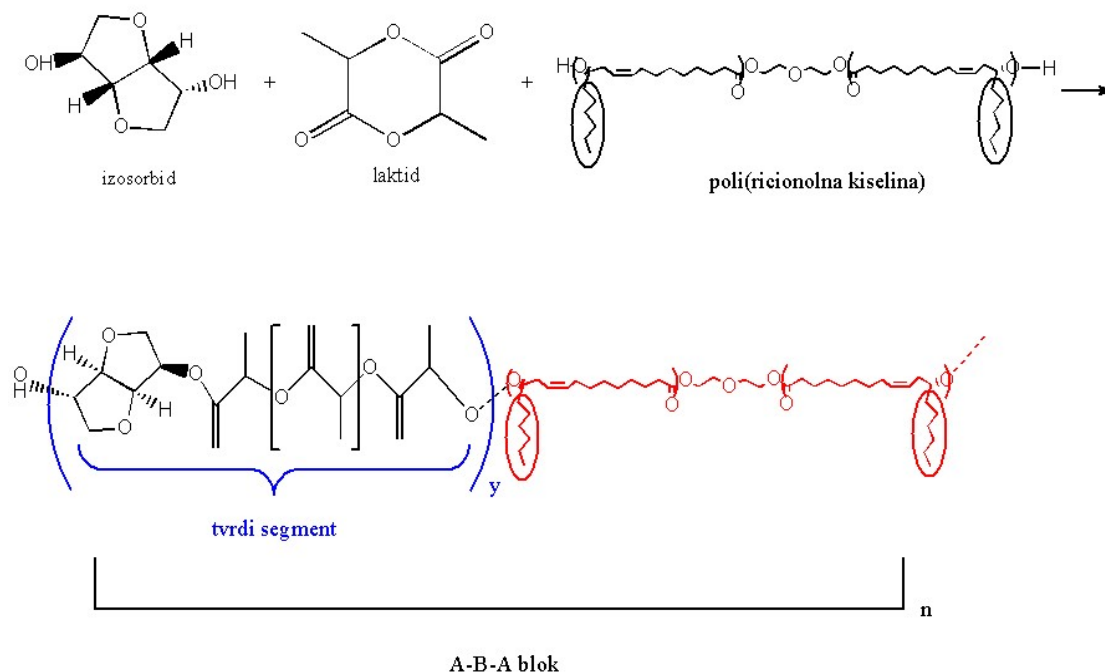
Sinteza blok kopoliestara vršena je povezivanjem već sintetisanih segmenata pomoću dihlorida kiseline, slika 242.



Slika 242. Povezivanje segmenata termoplastičnih poliestara dihloridom kiseline

Reakcije su vođene u rastvoru, dihlormetana, na 25 °C, ili u masi na 120 °C uz dodatak dihlorida kiseline (u blagom višku). U balon sa rastvaračem je najpre sipan meki segment (poli(ricinolna kiselina) ili poli(1,3-propandiol)) i nakon rastvaranja dodata potrebna količina tvrdog segmenta. Pošto su sintetisane serije mekih i tvrdih segmenata različitih molskih masa variranjem molskih masa segmenata utiče se na procenat pojedinih segmenata u krajnjem termoplastičnom poliestru. Ovo za posledicu ima variranje kako fizičko-mehaničkih tako i hemijskih svojstava dobijenog proizvoda. Povezivanje segmenata je vršeno dihloridom tereftalne ili adipinske kiseline, u zavisnosti da li je bilo potrebno povećati udeo tvrdih segmenata (povezivanje dihloridom tereftalne kiseline) ili je bilo potrebno povećati udeo mekih segmenata (povezivanje uz dodatak dihlorida adipinske kiseline). Nakon sinteze termoplastični poliestar je najpre uparavan na vakuum uparivaču a zatim sa malim zaostatom rastvarača izlivan u kalupove, i sušen u sušnici na 60 °C.

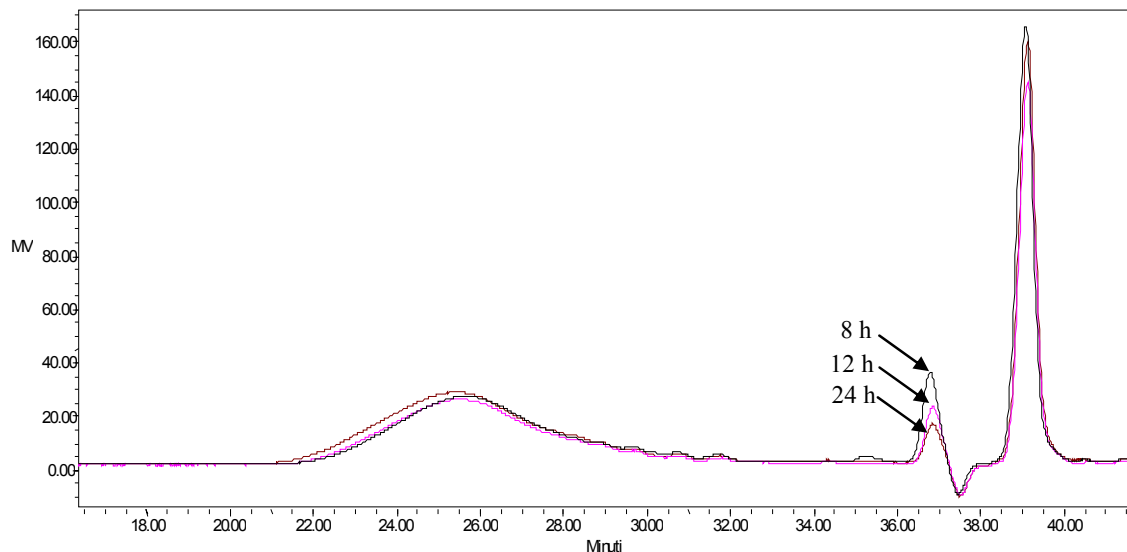
Takođe, je rađena i sinteza triblok kopolimera, sa mekim segmentima kao starterima. Za sintezu tvrdih segmenata korišćen je izosorbid i dihlorid tereftalne kiseline, slike 243. Za sintezu druge grupe triblok kopoliestara korišćeni su L-laktid i izosorbid, za sintezu tvrdih segmenata. OH grupe mekih segmenata su mesta početka rasta tvrdih segmenata, tako da su u sintezi imali ulogu produživača lanca. Na ovaj način sintetisani triblok kopoliestri predstavljaju pogodan prekursor za sintezu krajnjeg termoplastičnog kopoliestra (AB)_n tipa.



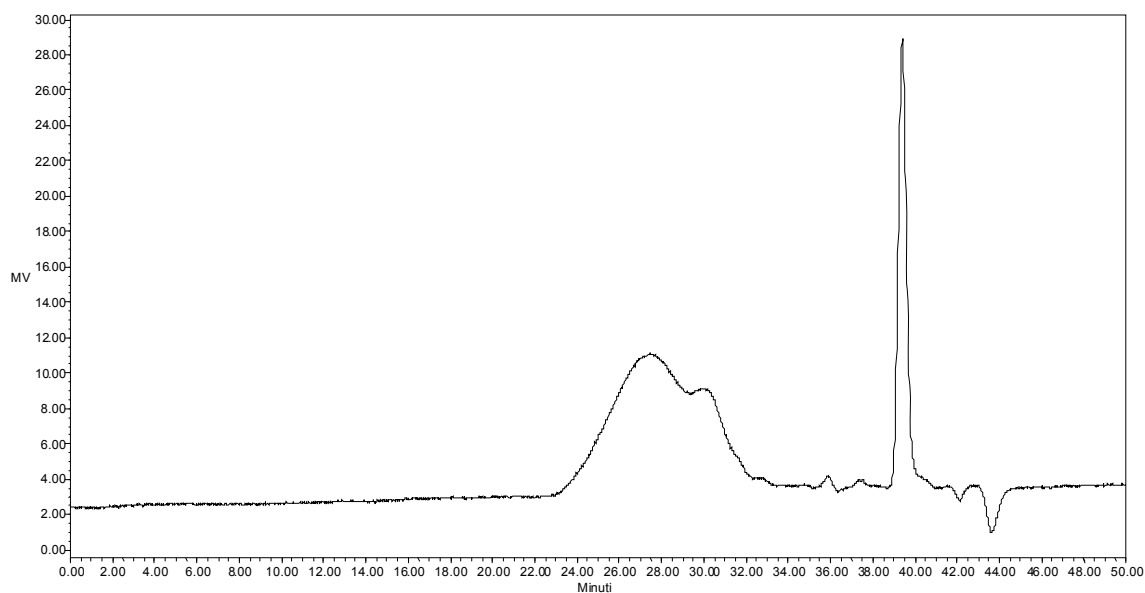
Slika 243. Sinteza triblok poliestra na osnovu poli(ricinolne kiseline) kao mekog segmenta

Analiza molskih masa sintetisanih segmentiranih blok poliestara

GPC analiza segmentiranih poliestara pokazala je znatno povećanje molske mase u poređenju sa molskim masama početnih segmenata, odnosno potvrdila pretpostavku da je odabrani način povezivanja segmenata uspešan. Na slici 244 je prikazan GPC hromatogram triblok kopolimera poli(ricinolna kiselina-*blok*-L-laktid), L-L-PMR-2000-1, sa različitim vremenima reakcije. Reakcija polimerizacije je vođena u rastvoru dihlormetana, na 25 °C. Uzorci od po 1 ml, za GPC analizu, su uzorkovani na 8,12 i 24 h. Jasno se uočava smanjenj pika na 37 minuta koja potiče od monomernog laktida. To je i očekivano, s obzirom da se sa napretkom reakcije smanjuje količina monomera u reakcionoj smeši. Međutim, pošto se radi o triblok kopolimerima pomeranje pika koji se javlja na oko 26 minuta, i potiče od mekog segmenta, je neznatno, jer je i promena u masi nedovoljna da bi bilo jasnijeg razdvajanja. Zato je urađena i sinteza triblok kopolimera poli(ricinolna kiselina-*blok*-L-laktid), u masi, na temperaturi od 120 °C, pod visokim pritiskom, 105 KPa. Rezultati GPC analize prikazani su na slici 245, uzorak L-L-PMR-2000-1-2, sa koje se jasno može videti prisustvo dva pika na 29 i 30 minuta, koji potiču od mekog segmenta i dobijenog triblok kopoliestra. Na osnovu rezultata se jasno može zaključiti da je reakcija u masi nedovoljno efikasna za sintezu triblok poliestara.



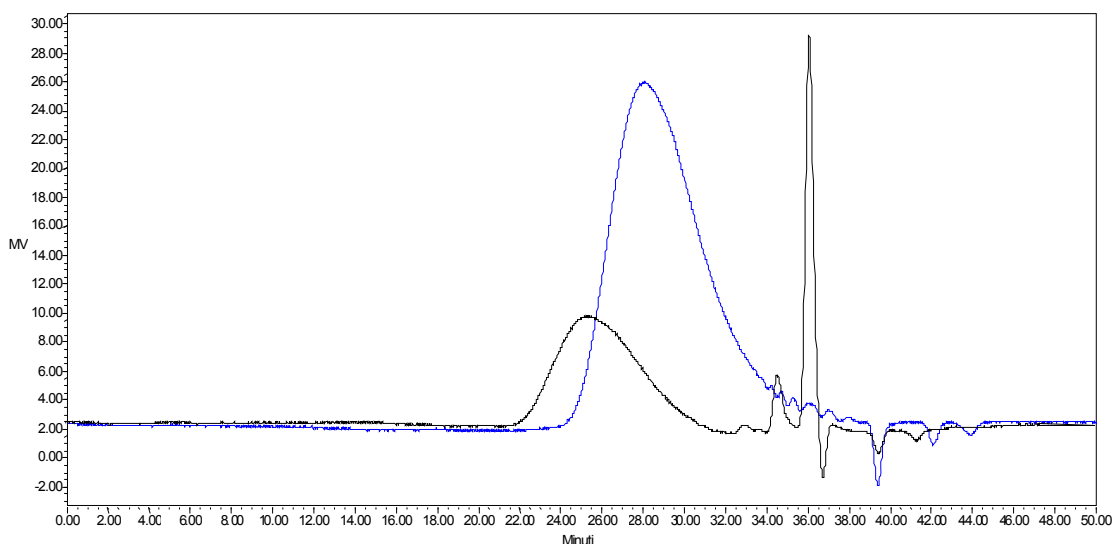
Slika 244. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(ricinolna kiselina-*blok*-L-laktid), L-L-PMR-2000-1



Slika 245. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(ricinolna kiselina-*blok*-L-laktid), L-L-PMR-2000-1-2

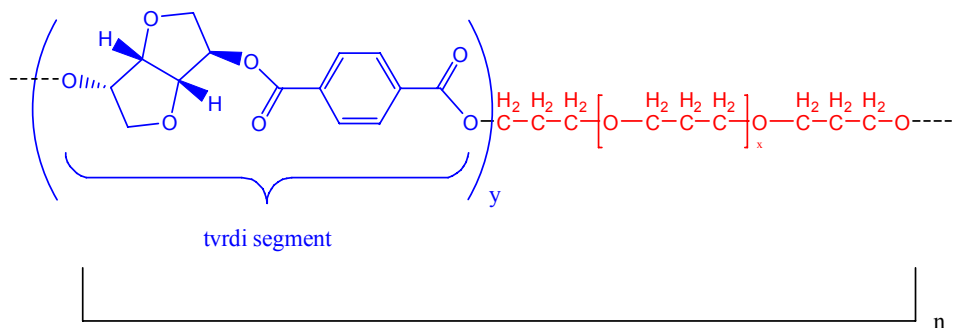
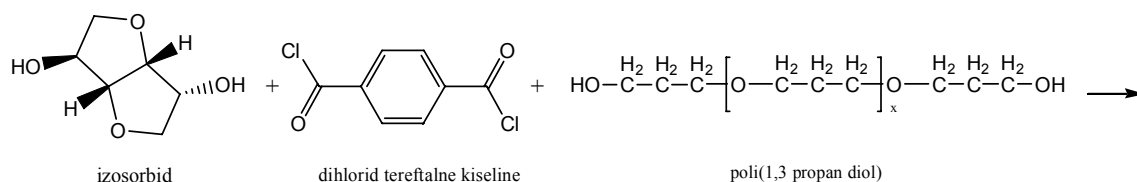
Druga vrsta triblok poliestra je sintetisana sa poli(1,3-propan diolom) kao mekim segmentom i sa laktidom ili sa dihloridom tereftalne kiseline kao tvrdim segmentom. U ovom slučaju su rađene samo sinteze i rastvoru dihlormetana na 25 °C. Reakcija polimerizacije sa laktidom kao tvrdim segmentom vođena je u prisustvu trifluorometansulfonske kiseline, kao katalizatora. Na slici 246 su prikazani GPC hromatogrami mekog segmenta, poli(1,3-propan diola) i dobijenog triblok poliestra na osnovu pomenutog mekog segmenta. Sa napredovanjem reakcije jasno dolazi do pomeranja pika odgovarajućeg triblok poliestra ka

većim molskim masama. Procenat zaostalog monomera je izuzetno mali, odnosno oko 3 %, što potvrđuje veoma dobru konverziju monomernog laktida u tvrde segmente dobijenog bloka.



Slika 246. GPC hromatogrami poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD (plavom bojom) i triblok kopolimera poli(1,3-propan diol-*blok*-L-laktid), L-L-1,3-PPD (crnom bojom) sintetisan u rastvoru

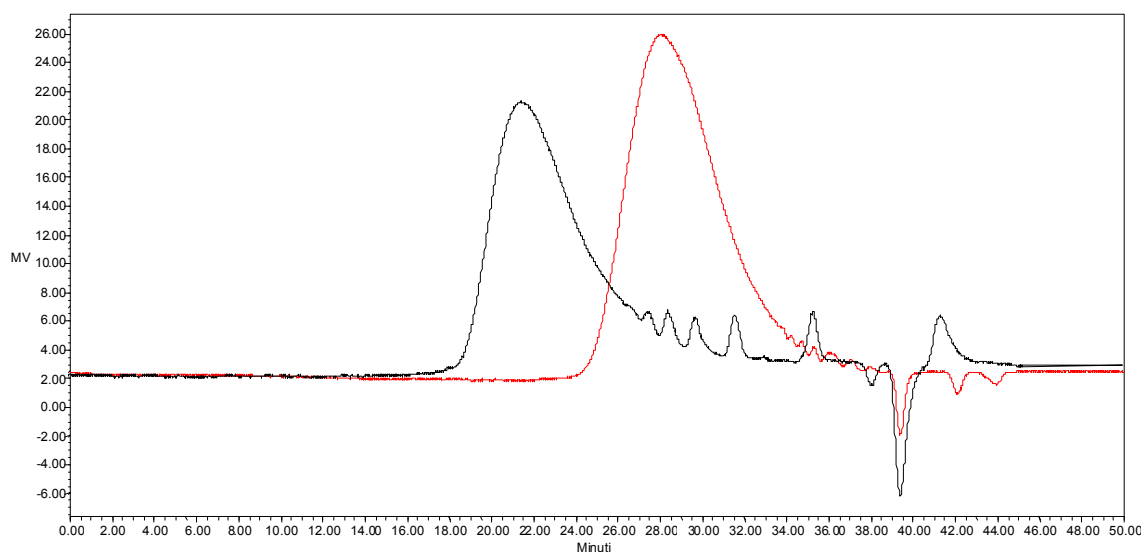
Kao meki segment poli(1,3-propan diol) je iskorišćen i za sintezu blok poliestra sa izosorbidom i dihloridom tereftalne kiseline, slika 247. Reakcija polimerizacije je vođena bez upotrebe katalizatora, s obzirom da se radi o veoma rekativnim jedinjenjima hloriga karboksilnih kiselina. Tvrdi segmenti su direktno sintetisani, polazeći od OH grupa mekih segmenata. Pošto je dodat dihlorid u višku, dobijeni blok poliestri su sa krajnjim tereftalnim molekulima, koji vrše povezivanje novih mekih segmenata, i dobija se krajnji blok kopoliestar. Ovo je potvrđeno i GPC analiom molskih masa.



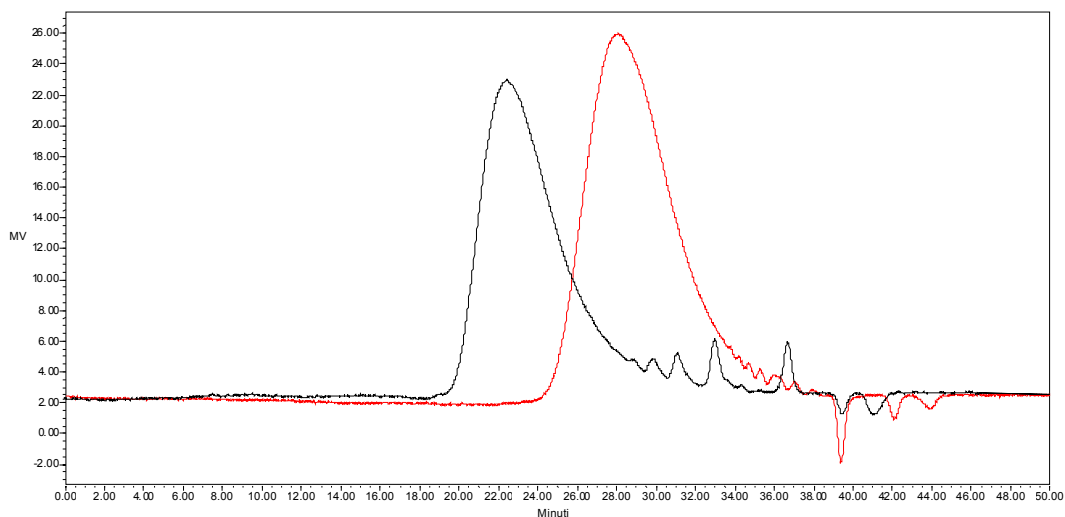
A-B blok

Slika 247. Sinteza blok poliestra na osnovu poli(1,3-propan diola) kao mekog segmenta

Sa GPC hromatograma odgovarajućih blok poliestara se jasno može videti znatno pomeranje pikova ka većim molskim masama, u poređenju sa pikom koji karakteriše meki segment, slike 248 i 249. Posebno se može primetiti znatno povećanje moslke mase kada se pogleda uporedna prikaz GPC hromatograma mekog segmenta i odgovarajućeg blok poliestra, slike 258 i 260.

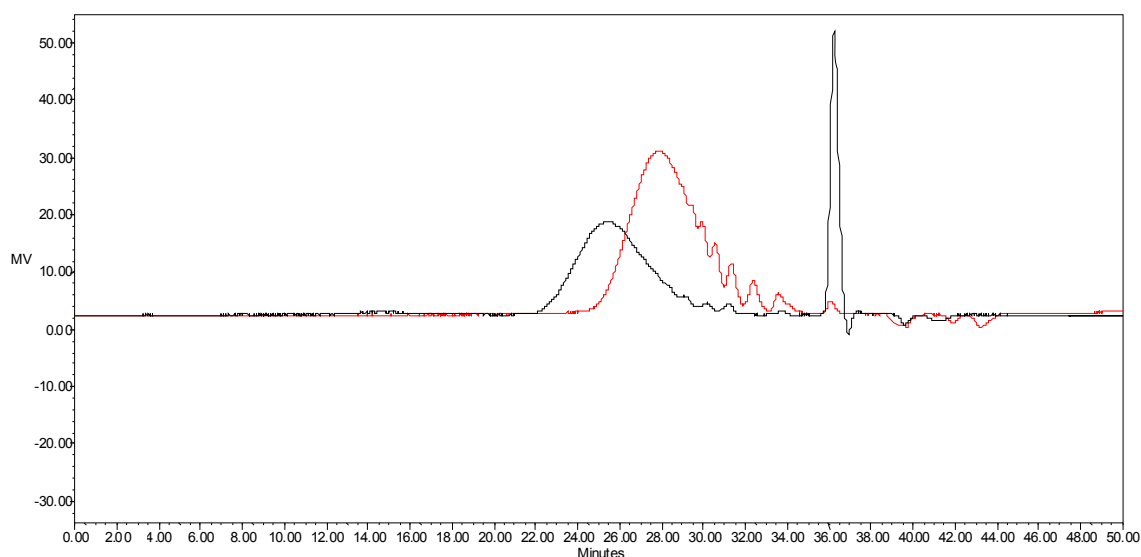


Slika 248. GPC hromatogram poli(1,3-propan diola) (crvenom bojom) i triblok kopolimera poli(izosorbid-ko-tereftaloil dihlrorid-blok-1,3-propan diol) ISO-TDC-1,3-PPD-1, (crnom bojom)



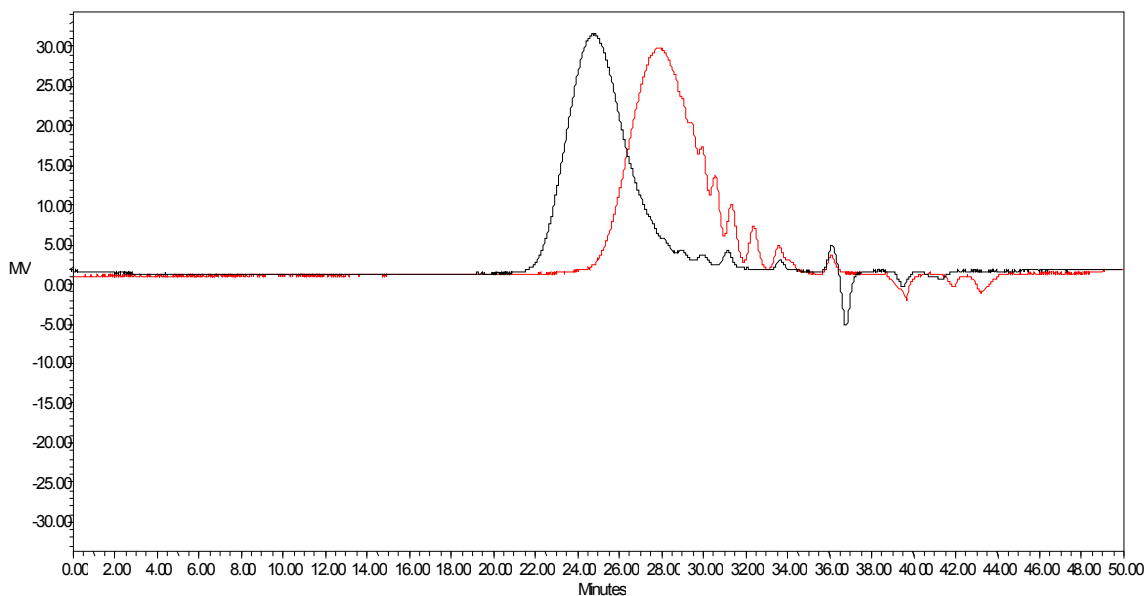
Slika 249. GPC hromatogram poli(1,3-propan diola) (crvena boja) i triblok kopolimera poli(izosorbid-*ko*-tereftaloil dihlorid-*blok*-1,3-propan diol) ISO-TDC-1,3-PPD-2 (crna boja)

Na slici 250 je prikazan GPC hromatogram blok kopolimera sintetisanog povezivanjem blokova tvrdog segmenta L-L-ISO-1000 i mekog segmenta PMR-2000-1 u rastvoru dihlormetana. Kao što se na slici može videti sintetisani blok poliestar ima značajno veću molsku masu u poređenju sa mekim segmentom iz kog je nastao, odnosno došlo je do pomeranja pika odgovarajućeg poliestra ka većim molskim masama. Na osnovu GPC rezultata se može isvesti zaključak da je odabrani metod povezivanja već sintetisanih segmenata veoma uspešan, odnosno da se dobija krajnji polimer znatno veće molske mase u poređenju sa masama početnih segmenata, što potvrđuje prethodnu pretpostavku.



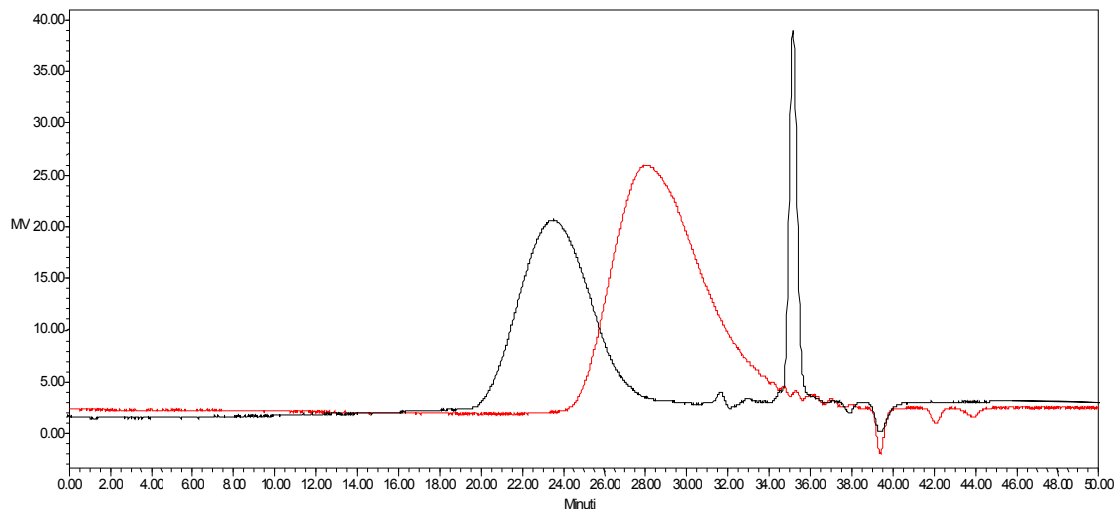
Slika 250. GPC hromatogram poli(ricinolne kiseline) PRM-2000-1 (crvenom bojom) i blok kopolimera poli(ricinolna kiselina-*blok*-L-laktid-*ko*-izosorbid) L-L-ISO-1000-PMR-2000-1 (crnom bojom)

Rezultati GPC analize blok poliestra dobijenog povezivanjem blokova ISO-SA-1000 i PMR-2000-1, dihloridom tereftalne kiseline, u rastvoru dihlormetana na 25 °C su prikazani na slici 251. Kako što se može sa slike videti dolazi do povećanja molske mase sintetisanog bloka, odnosno pomeranja pika ka većim molskim masama u poređenju GPC hromatogramom mekog segmenta poli(ricinolne kiseline). Na osnovu GPC rezultata može se izvesti isti zaključak kao i za segmentirani poliestar L-L-ISO-1000-PMR-2000-1, odnosno da je odabrana metoda hemijskog povezivanja blokova veoma uspešna.



Slika 251. GPC hromatogram poli(ricinolne kiseline) PRM-2000-1 (crvenom bojom) i blok kopolimera poli(ricinolna kiselina-*blok*-izosorbid-*ko*-butan dikiselina) ISO-SA-1000-PMR-2000-1 (crnom bojom)

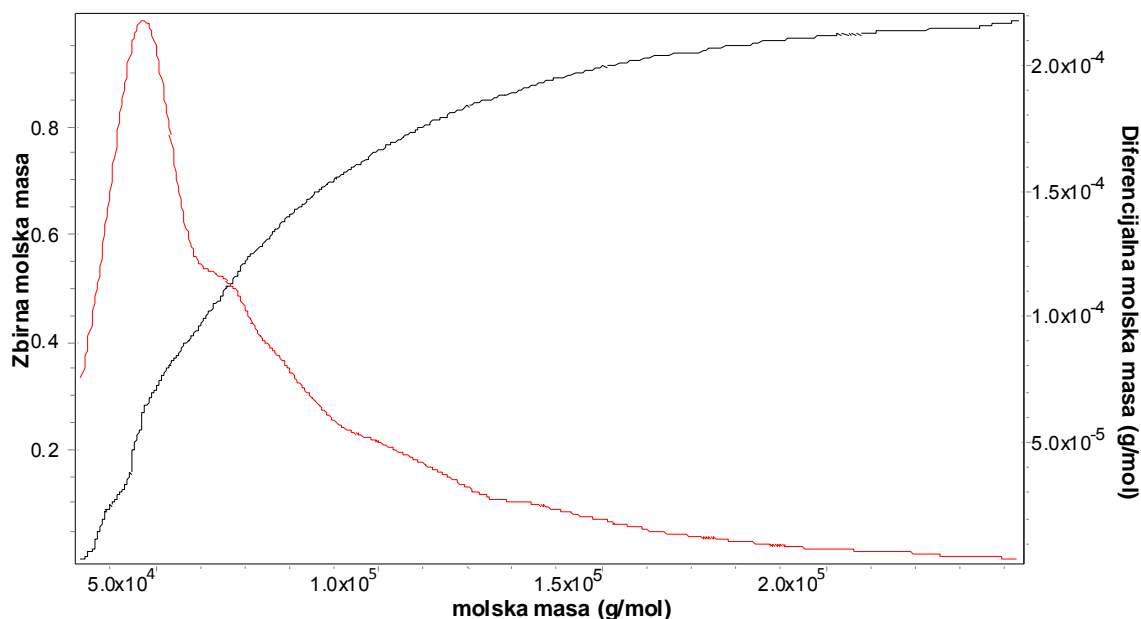
Takođe, je sintetisan i blok poliestar korišćenjem druge vrste mekog segmenta, poli(1,3-propandiola). Povezivanje segmenata L-L-ISO-1000 i mekog segmenta poli(1,3-propandiola) je vršeno u rastvoru dihlormetana na 25 °C, korišćenjem dihlorida tereftalne kiseline. Reakcija je vođena 8 h, a nakon tog vremena je u sistem dodata anjonska smola koja je imala ulogu hvatača nastale HCl. Potvrda efikasnosti smole je pH rastvora koja je bila 7. Rezultat analize molskih masa je dat na slici 252. Na slici su prikazani preklopljeni hromatogrami nastalog bloka, L-L-ISO-1000-1,3-PPD, i mekog segmenata iz koga je dobijen. Na osnovu dobijenih rezultata se jasno može zaključiti da je reakcija povezivanja segmenata bila uspešna.



Slika 252. GPC hromatogram poli(1,3-propan diola) 1,3-PPD (crvenom bojom) i blok kopolimera poli(1,3-propan diol-*blok*-laktid-*ko*-izosorbid) L-L-ISO-1000-1,3-PPD (crnom bojom)

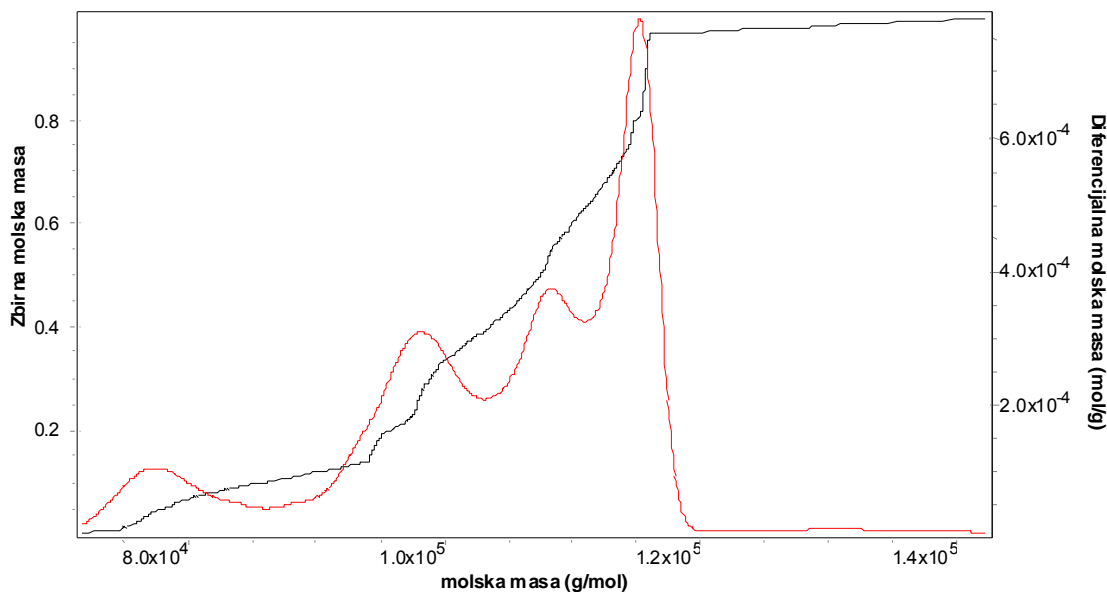
Analiza molskih masa sintetisanih segmentiranih blok poliestara metodom rasejanja svetlosti (light scattering)

Kako bi se sa velikom tačnošću odredile molske mase sintetisanih segmentiranih blok poliestara vršena je njihova analiza metodom gel propusne hromatografije sa detektorom koji koristi metodu rasejanja svetlosti. Na slikama 253 do 255 su prikazani rezultati analize molskih masa segmentiranih blokova koji su dobijeni direktnom sintezom polazeći od mekih segmenata poli(ricinolne kiseline) ili poli(1,3-propan diola). Segmentirani poliestar ISO-DMT-PRA-3000 sintetisan je sa mekim segmentom poli(ricinolne kiseline) i tvrdim segmentom izosorbida i dimetilestra tereftalne kiseline. Kao što se sa slike 253 može videti dobijen je poliestar sa jednom frakcijom polimernih lanaca i polidisperznošću 1,263.



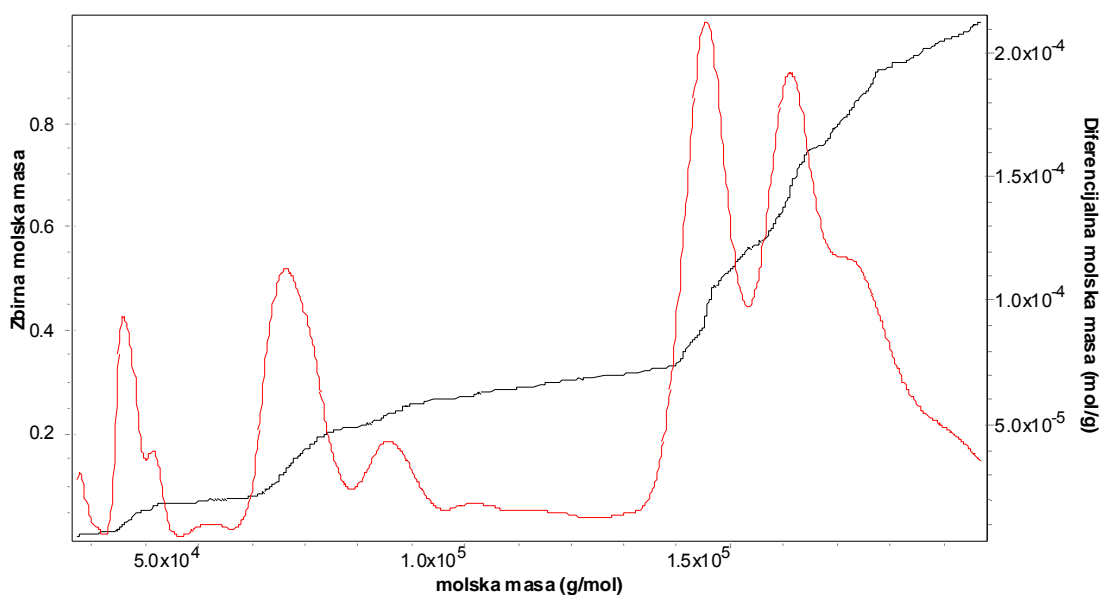
Slika 253. Zbirna i diferencijalna molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-DMT-PRA-3000

Međutim, ako se dimetilestar tereftalne kiseline zameni sa mnogo reaktivnijim dihloridom tereftalne kiseline dobija se poliestar koji se sastoji iz nekoliko frakcija koje se razlikuju po molskim masama, slika 254. Segmentirani blok poliestar ISO-TDC-PRA-3000 je sintetisan na isti način kao i prethodno opisan poliestar, ISO-DMT-PRA-3000, ali prisustvo reaktivnijih hlorida znatno utiče na rasipanje frakcija po molskim masama. Iako se dobija polimer veće molske mase, $120000 \text{ g mol}^{-1}$, osetljivost dihlorida na nečistoće (zaostali katalizator, vlaga itd.) prouzrokuje stvaranje blokova manjih molskih masa. U toku reakcije rasta poliestarskog lanca reaktivni dihloridi mogu da reaguju sa pomenutim nečistoćama i na taj način zaustave rast polimernog lanca. Na ovaj način se dobijaju blokovi koji se mogu znatno razlikovati po molskim masama.



Slika 254. Zbirna i diferencijalna molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-TDC-PRA-3000

Da se radi o uticaju dihlorida na dobijanje blokova sa različitim molskim masama, a ne o uticaju mekog segmenta, potvrđuju i rezultati analize segmentiranog poliestra dobijenog na osnovu poli(1,3-propan diola), slika 255. U reakciji sinteze tvrdih segmenata blok poliestra ISO-TDC-1,3-PPD, korišćeni su izosorbidi i dihlorid tereftalne kiseline. Zbog reaktivnosti dihlorida i u ovom slučaju dolazi do rasipanja blokova po molskim masama. Međutim, ovde treba napomenuti da se u slučaju poliestra sa poli(1,3-propan diolom) kao mekim segmentom dobija blok poliestar najveće molske mase. Odnosno, dobijaju se dve frakcije velikih molskih masa, 150000 i 170000 g mol⁻¹.



Slika 255. Zbirna i diferencijalna molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-TDC-1,3-PPD

Rezultati analize molskih masa segmentiranih blok poliestara ISO-DMT-PRA-1, ISO-TDC-PRA-1 i ISO-TDC-1,3-PPD su dati u tabeli 47.

Tabela 47. Rezultati analize blok poliestara metodom rasipanja svetlosti i merenjem viskoznosti rastvora

		ISO-DMT-PRA-3000	ISO-TDC-PRA-3000	ISO-TDC-1,3-PPD
M_n (10^4 g mol ⁻¹)		6,403	10,32	10,72
M_w (10^4 g mol ⁻¹)		8,090	10,48	13,33
M_z (10^4 g mol ⁻¹)		10,65	10,62	14,92
M_n/M_w		1,263	1,015	1,243
Unutrašnja viskoznost (mL g ⁻¹)	η_n	9,6	13,3	16,4
	η_w	10,1	13,4	18,5
	η_z	10,6	13,5	19,7
Hidrodinamički radiusni moment (nm)	$Rh(n)$	2,1	2,8	3,0
	$Rh(w)$	2,3	2,8	3,3
	$Rh(z)$	2,5	2,8	3,6

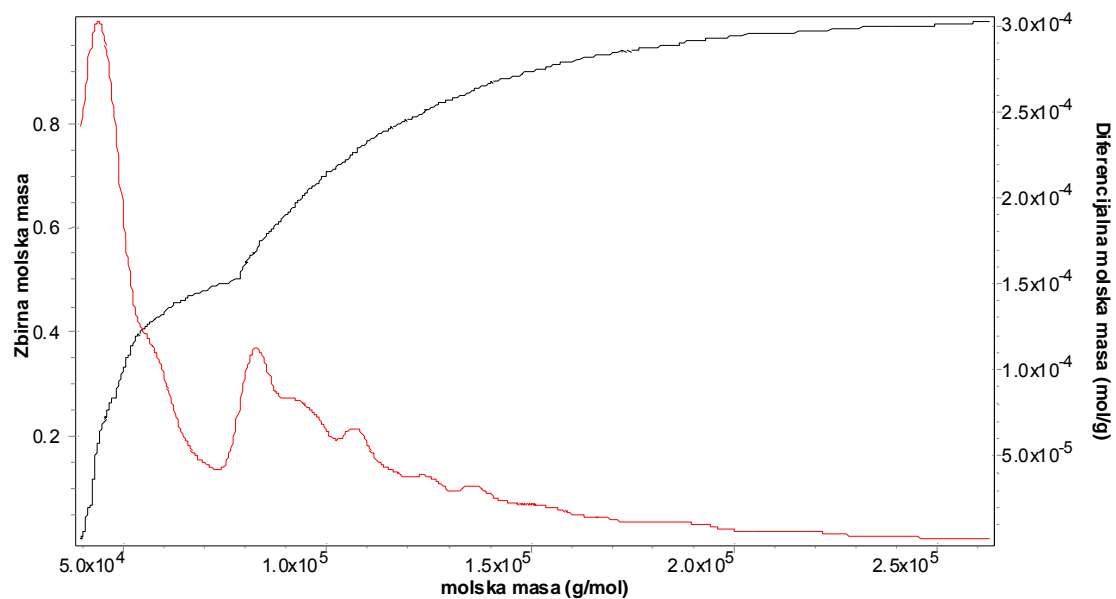
Analizirana je i serija segmentiranih blok poliestara sa mekim segmentom poli(1,3-propan diola) i tvrdim segmentima poli(izosorbid-ko-butan-dikiselina-ko-dimetil tereftalat) različitih molskih masa. Rezultati analize su dati u tabeli 48.

Tabela 48. Rezultati analize blok poliestara metodom rasipanja svetlosti i merenjem viskoznosti rastvora

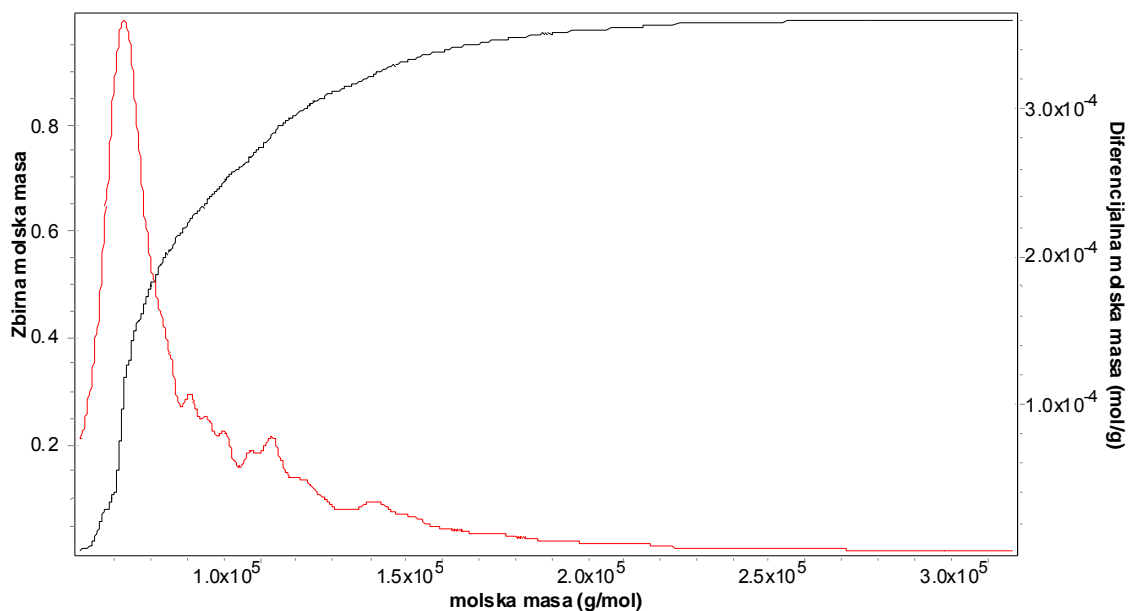
		ISO-SA-DMT-2000-1-1,3-PPD	ISO-SA-DMT-2000-2-1,3-PPD	ISO-SA-DMT-2000-3-1,3-PPD
M_n (10^4 g mol ⁻¹)		6,662	7,616	5,751
M_w (10^4 g mol ⁻¹)		8,495	8,581	7,193
M_z (10^4 g mol ⁻¹)		11,08	10,24	8,822
M_n/M_w		1,275	1,127	1,251
Unutrašnja viskoznost (mL g ⁻¹)	η_n	13,7	14,0	12,5
	η_w	17,1	15,6	15,6
	η_z	21,8	18,2	19,4
Hidrodinamički radiusni moment (nm)	$Rh(n)$	2,4	2,5	2,2
	$Rh(w)$	2,8	2,7	2,5
	$Rh(z)$	3,3	3,0	2,9

Kao što se iz tabele 48 i sa slika 256 do 258 može videti uticaj molske mase početnog bloka tvrdog segmenta je značajan. Naime, kao što se i očekivalo najbolje rezultate dao je segmentirani blok poliestar sa tvrdim segmentom koji ima najmanju molsku masu. Ovo je

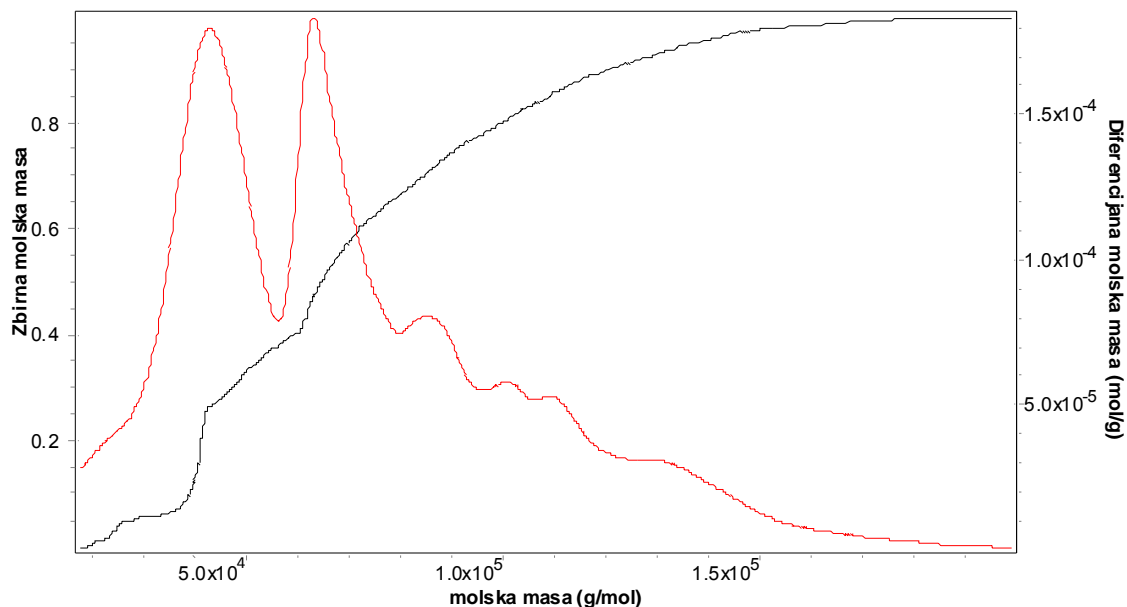
jasno jer se kraći lanci tvrdog segmenta lakše mogu kretati kroz reakcionu smešu i sama reakcija povezivanja blokova je na ovaj način olakšana. Ako se uporede vrednosti unutrašnje viskoznosti vidi se da najviše vrednosti ima upravo segmentirani poliestar sa najkraćim tvrdim segmentom. Takođe, kao posledica većih molskih masa ovi poliestri, ISO-SA-DMT-2000-2-1,3-PPD, se odlikuju i najvećim vrednostima za hidrodinamički radijusni moment.



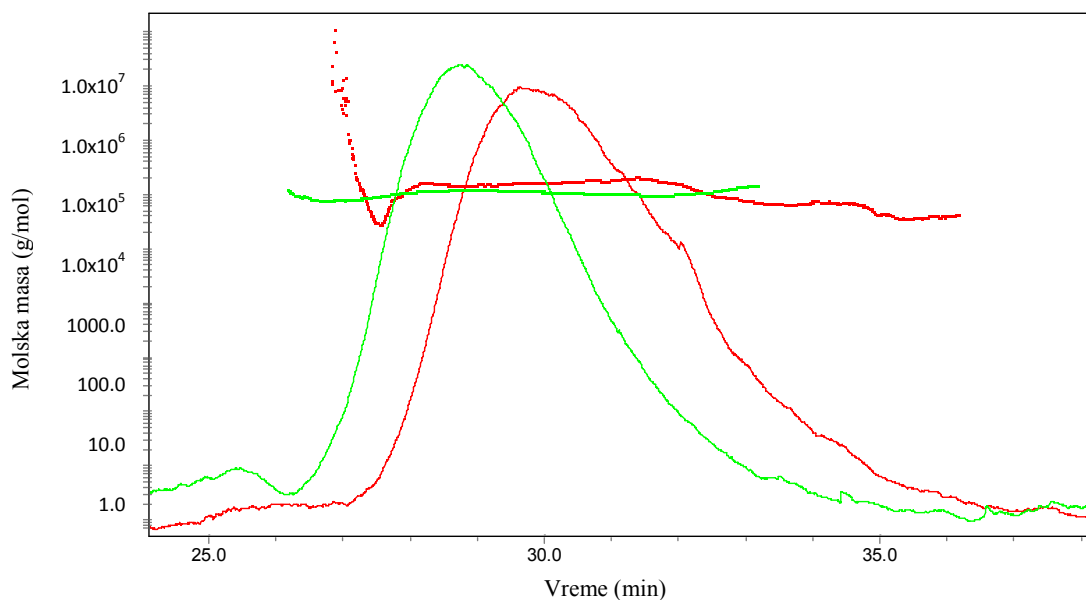
Slika 256. Zbirna i diferencijalna molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-SA-DMT-2000-1-1,3-PPD



Slika 257. Zbirna i diferencijalna molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-SA-DMT-2000-2-1,3-PPD



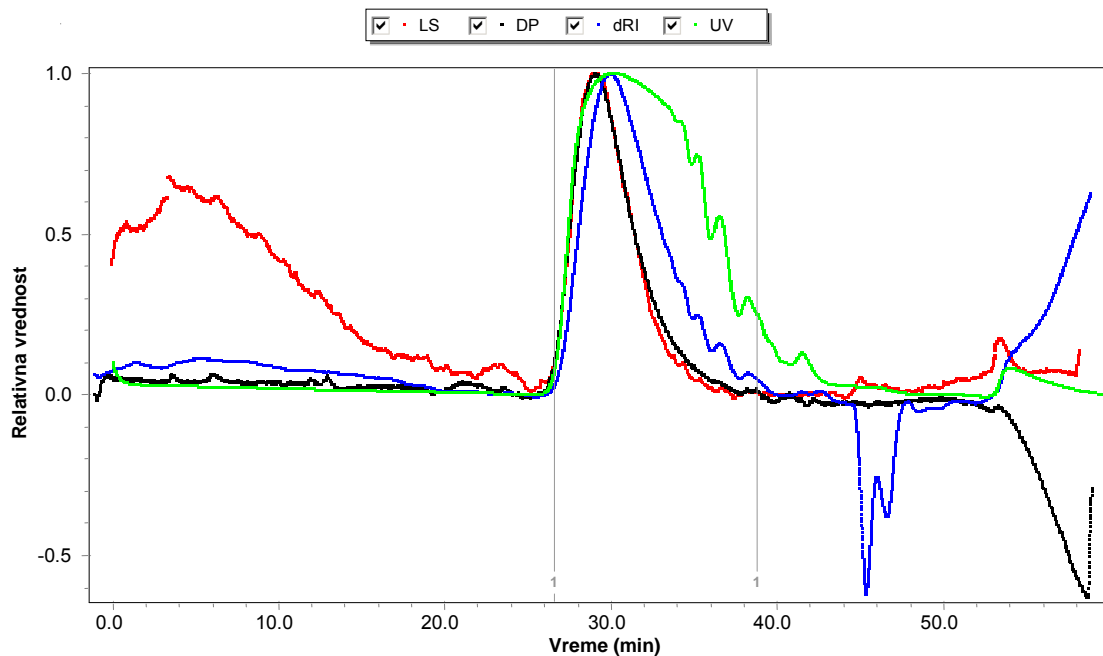
Slika 258. Zbirna i diferencijalna molska masa segmentiranog blok poliestra ISO-SA-DMT-2000-3-1,3-PPD



Slika 259. Eluogrami i prikaz molskih masa segmentiranih blok poliestara ISO-TDC-1,3-PPD (zelena) i ISO-TDC-PRA-1 (crvena)

Na slici 259 su prikazani izlazni signali za uzorke ISO-TDC-1,3-PPD i ISO-TDC-PRA-1 sa koje se može videti da je sinteza sa poli(1,3-propan diolom) uspešnija u poređenju sa sintezom blok poliestara na osnovu poli(ricinolne kiseline) kao mekog segmenta. Iako postoji znatna razlika u položaju hromatograma, razlika u srednjim molskim masama nije toliko izražena, tabela 47. Ovo je i očekivano s obzirom na razlike u polidisperznošću. Na slici 260 su prikazani izlazni signali za uzorak ISO-SA-DMT-2000-3-1,3-PPD analiziran modifikovanom GPC metodom. Slika jasno govori o kompleksnošću same metode kao i

tačnošću jer se dobijeni signal analizira sa čak četiri nezavisne metode, od kojih je svakako metoda rasejanja svetlosti najznačajnija i najtačnija.



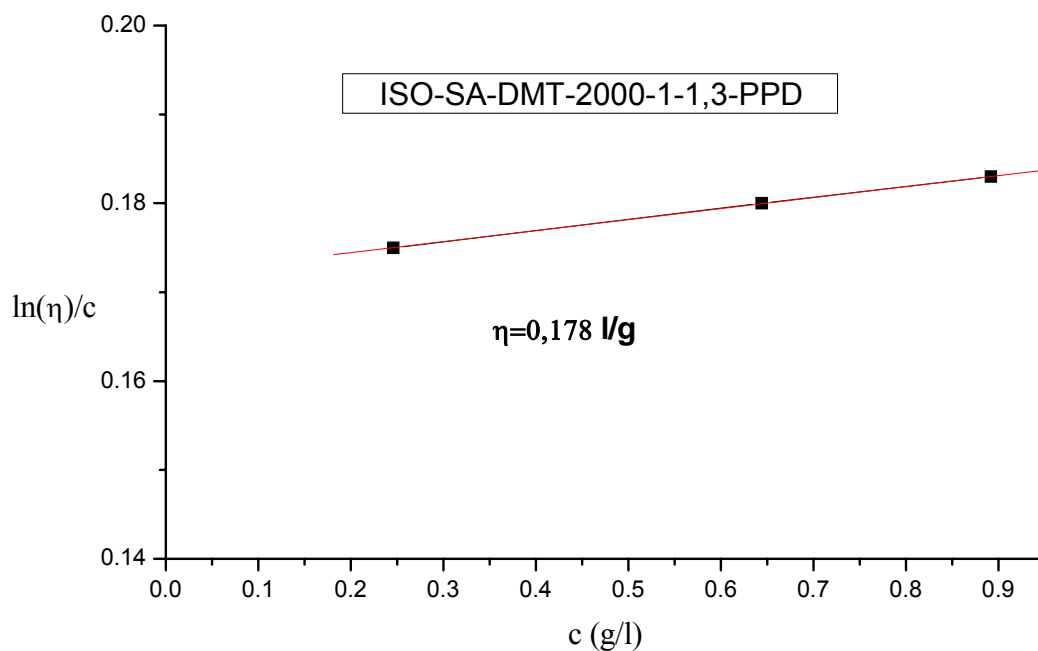
Slika 260. Izlazni signali sa detektora u zavisnosti od vremena za uzorak ISO-SA-DMT-2000-3-1,3-PPD

Analiza unutrašnje viskoznosti segmentiranih blok poliestara

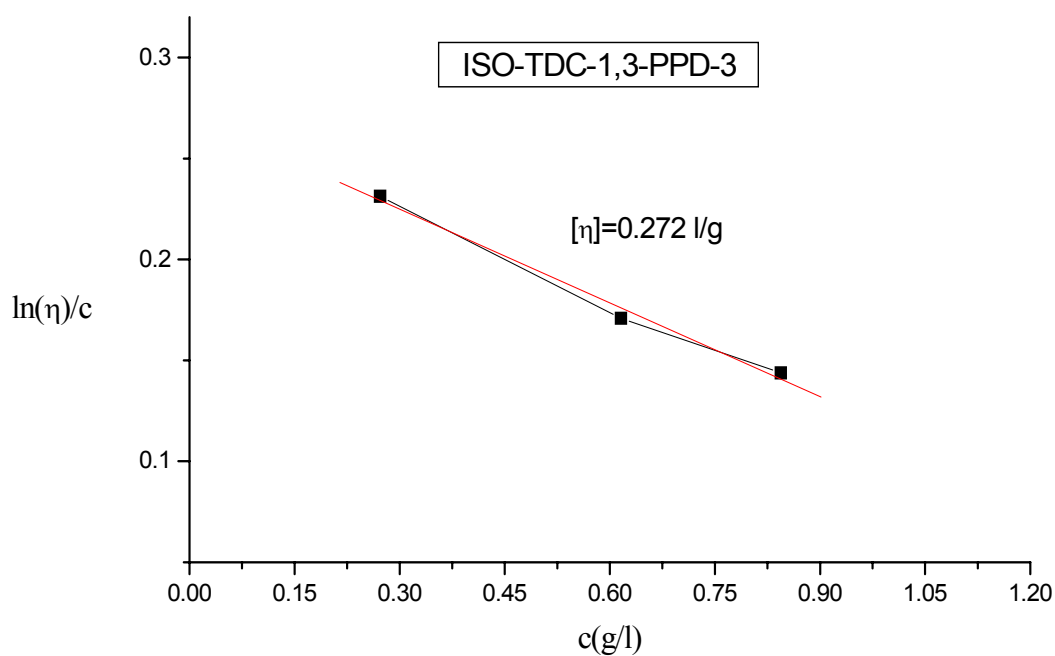
Na slici 261 je prikazan grafik zavisnosti logaritamskog odnosa relativne viskoznosti i koncentracije (η/c) od koncentracije za uzorak blok-ko-poliestra ISO-SA-DMT-2000-1-1,3-PPD. Sa grafika se unutrašnja viskoznost određuje ekstrapolacijom pomenute zavisnosti na nultu koncentraciju ($c \rightarrow 0$). Dobijena vrednost unutrašnje viskoznosti, $[\eta]$, je $0,178 \text{ l g}^{-1}$. Ovako visoka vrednost jasno pokazuje da je došlo do povezivanja blokova prepolimera u krajnji lanac polimera. Dobijena vrednost unutrašnje viskoznosti za uzorak ISO-TDC-1,3-PPD-3 je $0,272 \text{ l g}^{-1}$, slika 262. Ovakva visoka vrednost viskoznosti jasno pokazuje da je dobijeni blok-ko-poliestar velike molske mase. Kao što se i iz same jedinice mere, koja opisuje unutrašnju viskoznost može videti, $[\eta]$ predstavlja zapreminu koji zauzima polimer po jedinici mase:

$$[\eta] \propto R^3/M$$

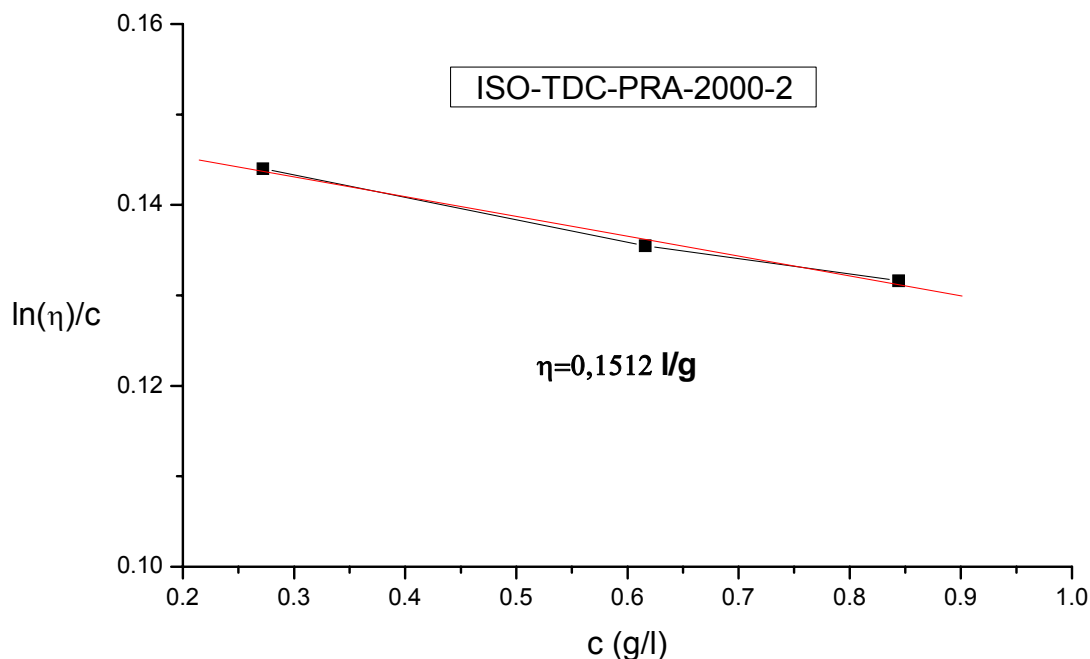
pri čemu je M molska masa polimera. Prema tome, $[\eta]^{-1}$ je aproksimaciona koncentracija unutar polimera, ili tzv. "preklopljena koncentracija".



Slika 261. Unutrašnja viskoznost uzorka ISO-SA-DMT-2000-1-1,3-PPD



Slika 262. Unutrašnja viskoznost uzorka ISO-TDC-1,3-PPD-3

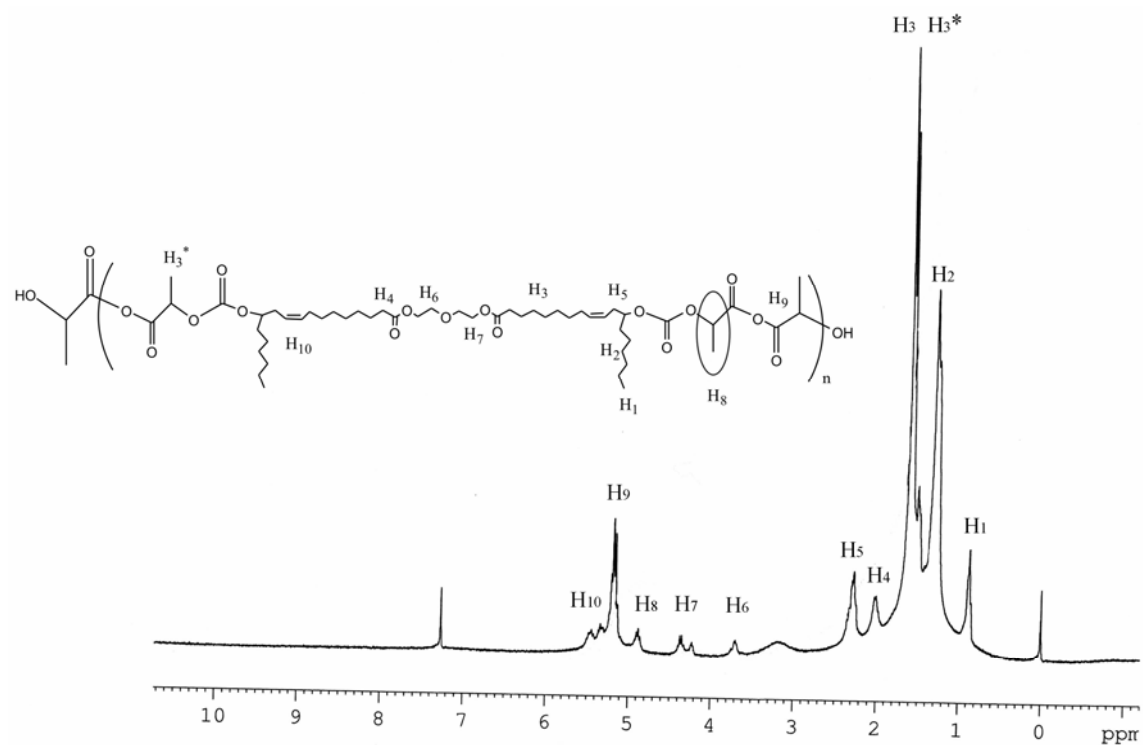


Slika 263. Unutrašnja viskoznost uzorka ISO-TDC-PRA-2000-2

Vrednost $[\eta]=0,1512 \text{ l g}^{-1}$ za uzorak ISO-TDC-PRA-2000-2 pokazuje da u slučaju povezivanja blokova prepolimera mekog segmenta poli(ricinolne kiseline), PRA-2000-2, ne dolazi do stvaranja polimera željene molske mase, slika 263. Odnosno, prisustvo višećih lanaca u prepolimerima ricinolne kiseline vrši sterne smetnje koji otežavaju prilaz molekulima dihlorida tereftalne kiseline i na taj način sprečavaju reakciju polimerizacije. Za razliku od mekih segmenata poli(ricinolne kiseline), meki segmenti poli(1,3-propan diola) pokazuju značajno drugačije ponašanje s obzirom da se radi o linearnim, ne razgranatim, polimernim lancima. U slučaju poli(1,3-propan diola) molekuli dihlorida tereftalne kiseline mogu bez većih sternih smetnji da reaguju sa $-\text{OH}$ grupama polimernog lanca i da onda reaguju i sa izosorbdom dajući na taj način polimer velike molske mase. To se jasno uočava i poređenjem vrednosti $[\eta]$ za uzorke blok-ko-poliestara sa mekim segmentima poli(ricinolne kiseline) i poli(1,3-propan diola).

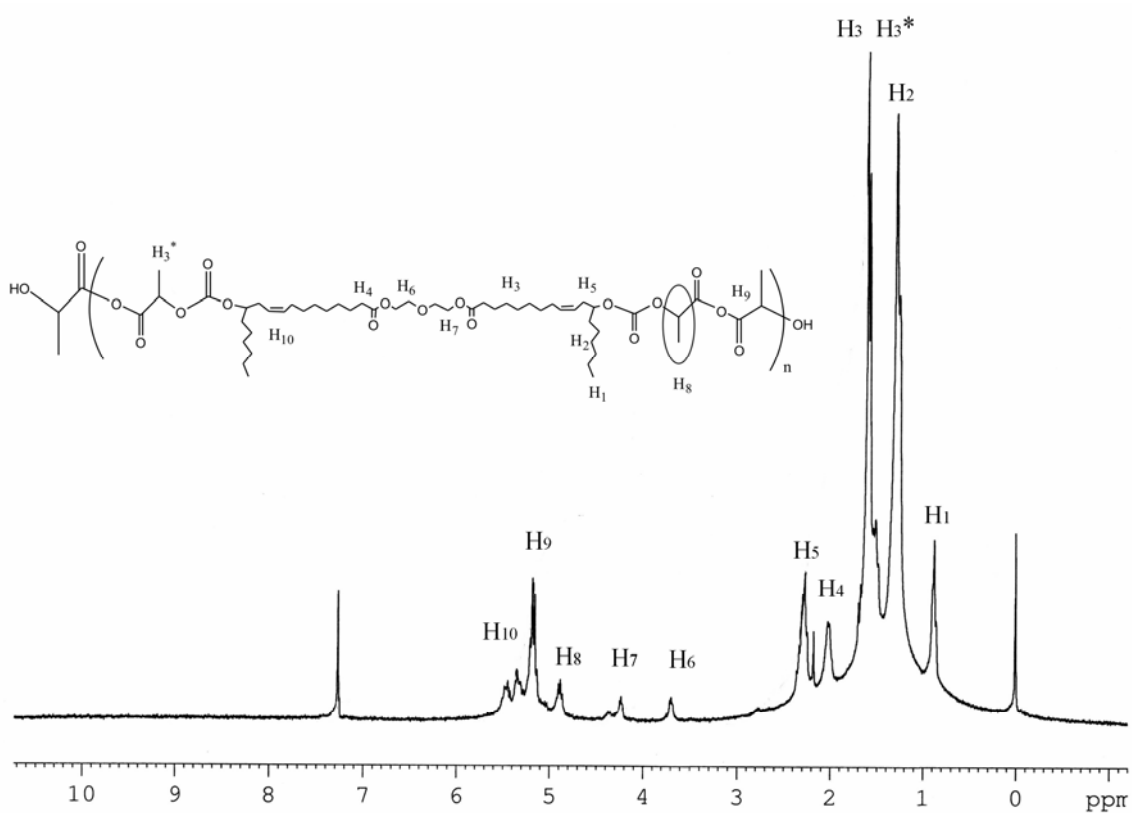
Analiza molekulske strukture segmentiranih blok poliestara metodom ^1H NMR spektroskopije

Kako bi se potvrdila struktura triblok kopoliestra poli(ricinolne kiseline-*blok-L*-laktid), odnosno, potvrdila pretpostavka da se u pomenutoj reakciji zaista dobio blok kopolimer, snimljen je ^1H NMR spektar pomenutog polimera, slika 264. Na spektru su jasno vidljivi pikovi koji pripadaju pojedinim blokovima, poli(ricinolne kiseline) ili poli(L-laktidu), a koji su objašnjeni u tekstu. Pik koji potvrđuje povezivanje blokova je pik H8, na 4,89 ppm, i on potiče od protona $\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{COO}-$. U spektru poli(laktid-*ko*-izosorbid) ovaj proton pokazuje pomeranje od 5,2 ppm, slika 162, a taj pik je prisutan i u spektru blok kopoliestra poli(ricinolne kiseline-*blok-L*-laktid). Dakle, razlika u poziciji ova dva protona jasno potvrđuje da je u reakciji došlo do povezivanja bloka poli(ricinolne kiseline) i poli(L-laktida).

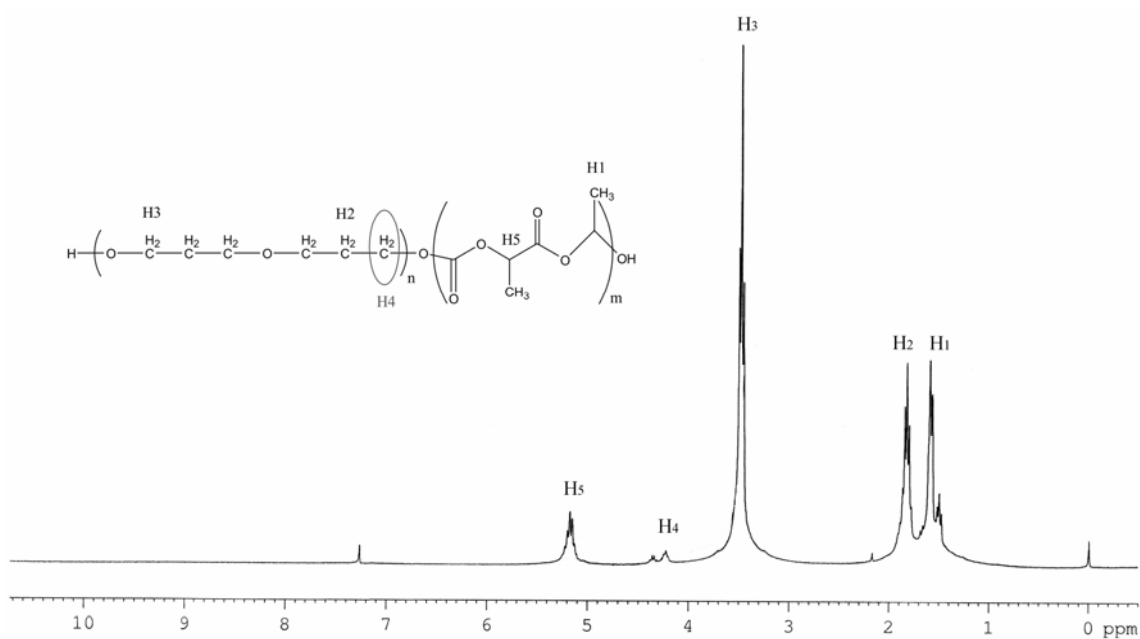


Slika 264. ^1H NMR spektar triblok-poliestra poli(ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-PMR-2000-1

Na slici 265 je prikazan spektar blok-poliestra nastalog povezivanjem već sintetisanih blokova, poli(ricinolna kiselina-*blok*-L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-1000-PMR-2000-1. Na ovom spektru je takođe vidljivo prisustvo pika na 4,89 ppm koji potvrđuje povezivanje blokova poli(metil ricinoleata) i poli(L-laktid-*ko*-izosorbid).



Slika 265. ¹H NMR spektar blok-poliestra poli(ricinolna kiselina-*blok*-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-1000-PMR-2000-1

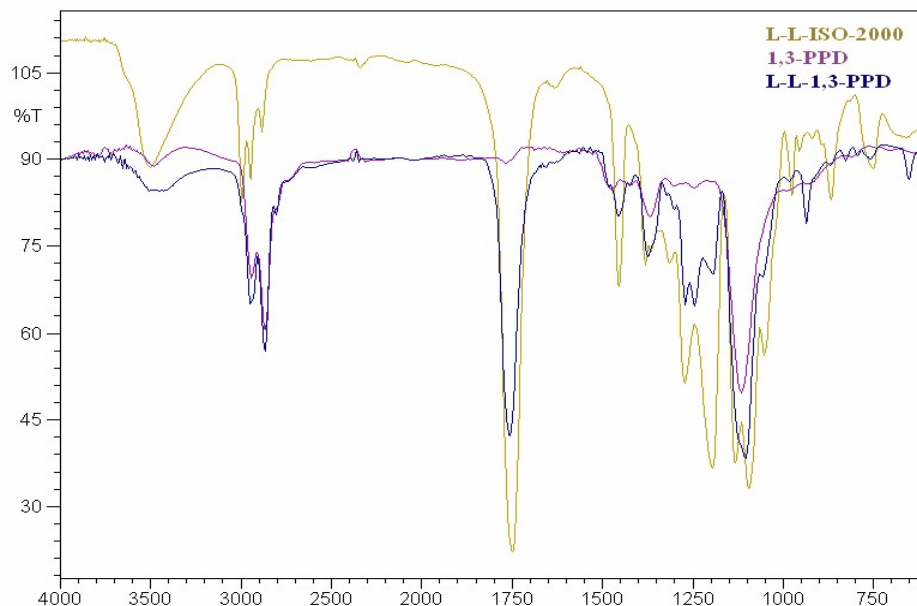


Slika 266. ¹H NMR spektar blok-poliestra poli(1,3-propan diol-*blok*-L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-1000-1,3-PPD

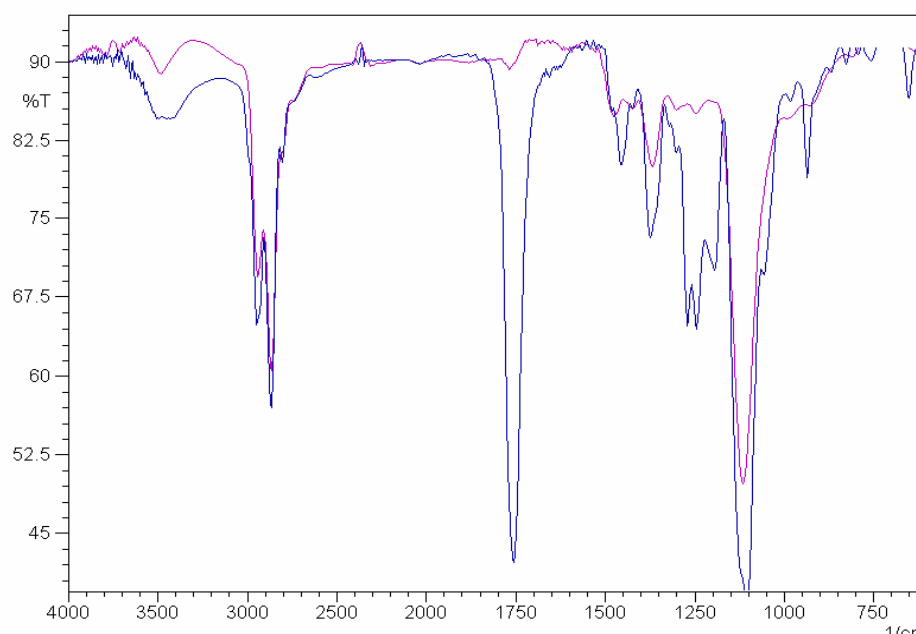
^1H NMR spektar blok-poliestra poli(1,3-propan diol-*blok*-L-laktid-*ko*-izosorbid) je prikazan na slici 266. Na spektru su vidljivi pikovi karakteristični za blok poli(1,3-propan diol), H2 i H3, kao i pikovi koji karakterišu strukturu polilaktida, H1 i H5. Pik koji se javlja na 4,25 ppm potiče od promene okruženja protona $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-O-COO-}$. Položaj ovih protona se jasno razlikuje od položaja protona H3 $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-O-CH}_2\text{-}$ koji se javljaju na 3,45 ppm. Na osnovu dobijenih rezultata analize molekulske strukture, NMR metodom, može se zaključiti da je nastali blok-poliestar očekivane strukture, odnosno da je došlo do povezivanja blokova mekih i tvrdih segmenata.

Analiza molekulske strukture segmentiranih blok poliestara metodom FT-IC spektroskopije

Na slici 267 je prikazan FT-IC spektar blok poliestra na osnovu poli(1,3-propandiola) kao mekog segmenta i poli(L-laktida), L-L-1,3-PPD. U spektru bloka su prisutne sve trake koje su karakteristične za blokove što potvrđuje da su u strukturi krajnjeg blok poliestra ugrađeni blokovi mekog segmenta poli(1,3-propan diola) i poli(L-laktida). U FT-IC spektru segmentiranog poliestra javlja se traka između 3300 i 3600 cm^{-1} koji potiče od apsorpcije OH grupa iz osnovnog lanca. Ono što je karakteristično je da su oba bloka sa krajnjim OH grupama pa ih je u ovoj oblasti teško razlikovati. Međutim, pošto se dobija triblok poliestar sa krajnjim lancima poli(L-laktida) očekuje se pojava traka od deformacionih δOH na 1375 cm^{-1} i γOH na 760 cm^{-1} iz lanaca poli(L-laktida), koje su primetne u FT-IC segmentiranog poliestra. Ovo potvrđuje da je reakcija polimerizacije krenula od OH grupa mekog segmenta i da se dobija krajnji poliestar sa krajnjim OH grupama iz poli(L-laktida). Deformacione vibracije iz poli(1,3-propandiola) se javljaju pri većim talasnim brojevima, 1460 cm^{-1} , tako da se sa slike 269, gde su predstavljeni spektri segmentiranog blok poliestra i poli(1,3-propandiola) jasno može videti da ovih vibracija nemu u spektru krajnjeg poliestra/polietra što potvrđuje prethodnu tvrdnju da su sve OH grupe mekog segmenata upotrebljene za početak polimerizacije L-laktida.



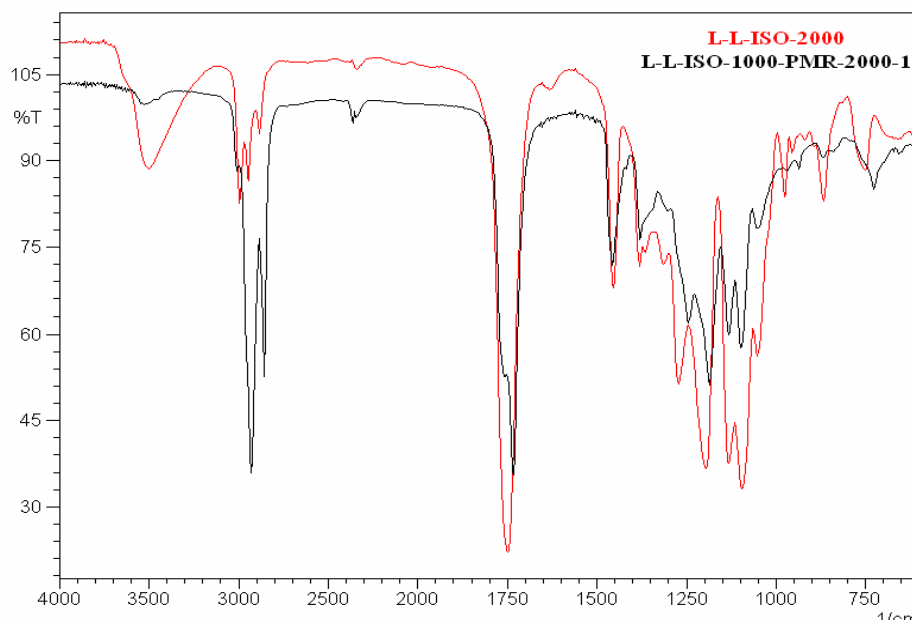
Slika 267. FT-IC spektri triblok kopolimera poli(L-laktid-*blok*-1,3-propan diol), uzorak L-L-1,3-PPD, poli(1,3-propan diola) i poli(L-laktid-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-2000



Slika 268. FT-IC spektri triblok kopolimera poli(L-laktid-*blok*-1,3-propan diol), uzorak L-L-1,3-PPD, i poli(1,3-propan diola)

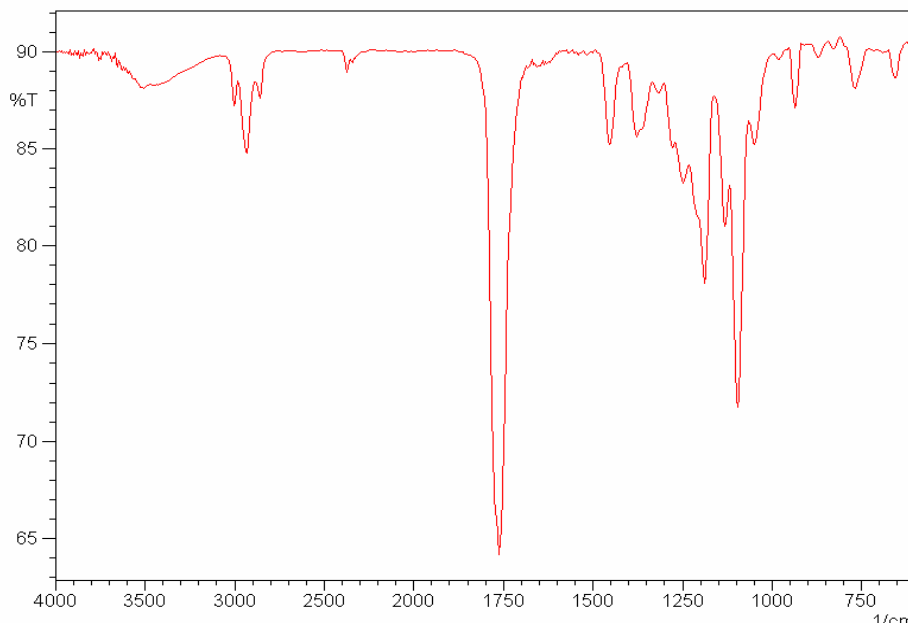
U slučaju segmentiranog poliestra na osnovu poli(ricinolne kiseline) i poli(L-laktida-*ko*-izosorbida) takođe je korišćena FT-IC metoda kao potvrda strukture dobijenog krajnjeg segmentiranog poliestra. Na slici 269 je prikazan FT-IC spektar uzorka L-L-ISO-2000-PMR-2000-1. Sa spektra se može zaključiti da su sve trake koje su karakteristične za čiste blokove prisutne i u spektru krajnjeg segmentiranog poliestra. Ono što je karakteristično je cepanje

karbonilne trake u segmentiranom poliestru na dve trake koje potiču iz mekog (1740 cm^{-1}) i tvrdog segmenta (1756 cm^{-1}). Ovo je potvrda da su u strukturu segmentiranog poliestra ugrađeni kako meki tako i tvrdi segmenti, odnosno da je njihovo povezivanje dihloridom kiselina bilo uspešno. Trake na 1070 i 920 cm^{-1} , a koje potiču od vibracija etarske veze u furanskom prstenu izosorbida se znatno smanjuju u spektru segmentiranog poliestra, što je i očekivano s obzirom da je udeo izosorbida u segmentiranom poliestru znatno manji u odnosu na udeo u čistom bloku tvrdog segmenta, slika 269. Ovo je još jedna potvrda da segmentirani poliestar u svojoj strukturi sadrži blokove tvrdih segmenata poli(L-laktida-*ko*-izosorbida).



Slika 269. FT-IC spektri blok kopolimera poli(L-laktid-*blok*-metil ricinoleat), uzorak, L-L-ISO-2000-PMR-2000-1, i L-L-ISO-2000

Na slici 270 je prikazan FT-IC spektar segmentiranog blok poliestra L-L-ISO-2000-PMR-2000-2, čija je hemijska struktura identična prethodno opisanom segmentiranom blok poliestru L-L-ISO-1-PMR-2000-1, pa im se i FT-IC spektri ne razlikuju. Odnosno zaključci koji su izvedeni za FT-IC spektar prethodnog segmentiranog blok poliestra važe i za blok L-L-ISO-2000-PMR-2000-2. Dakle i u slučaju sinteze segmentiranog blok poliestra L-L-ISO-2000-PMR-2000-2 može se izvesti zaključak da je reakcija povezivanja blokova bila veoma uspešna.

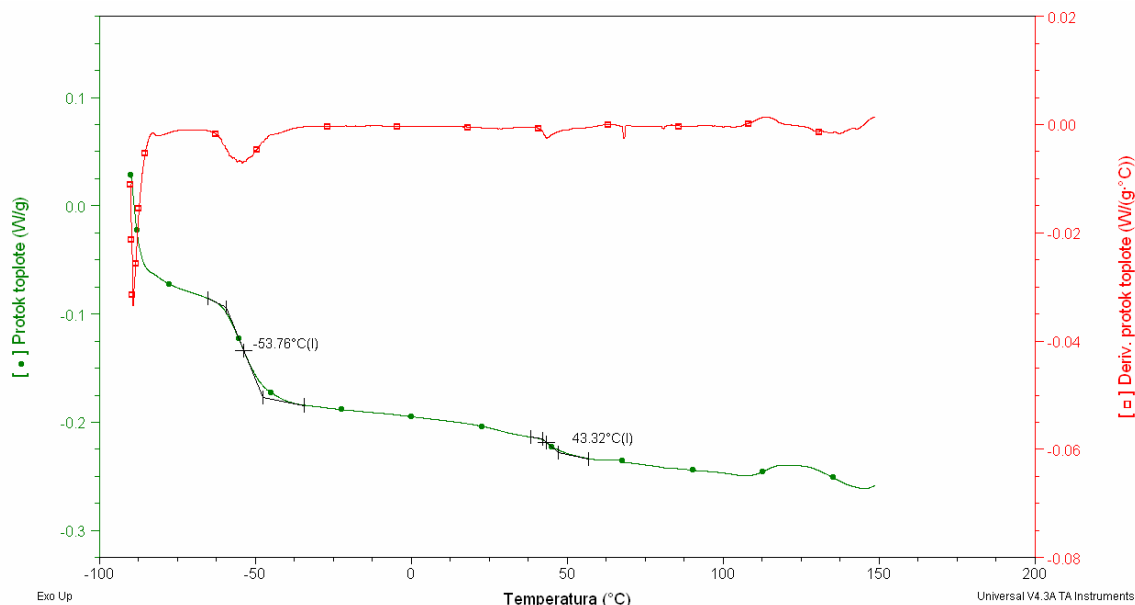


Slika 270. FT-IC spektar blok kopolimera poli(L-laktid-*blok*-metil ricinoleat), uzorak, L-L-ISO-2000-PMR-2000-2

4.4.3.1 Rezultati analize toplotnih svojstava segmentiranih blok poliestara

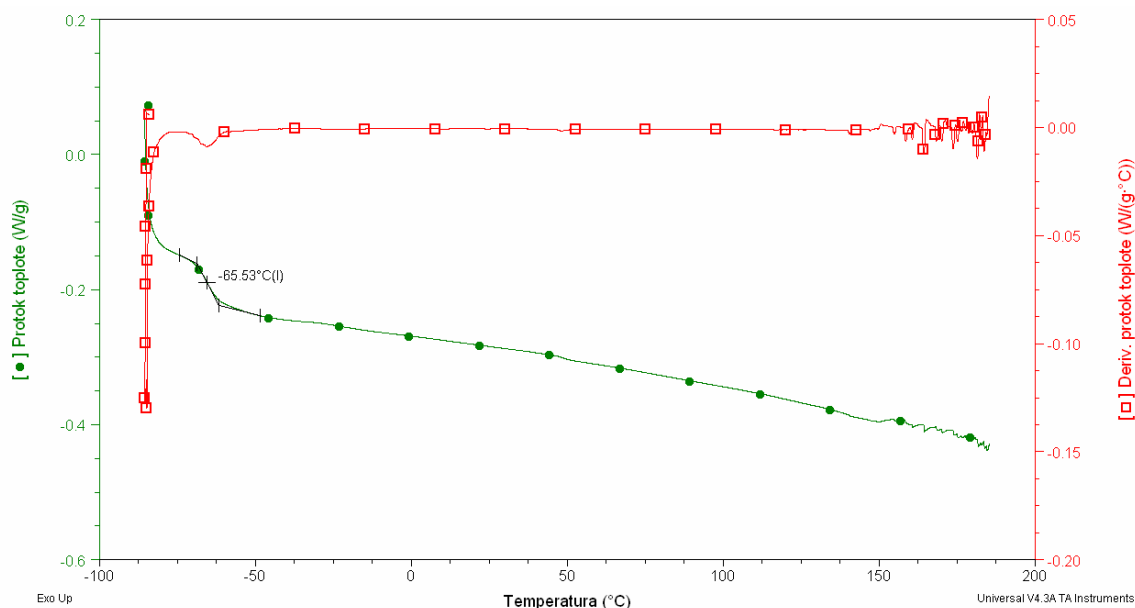
Rezultati DSC analize toplotnih svojstava segmentiranih blok poliestara

Zbog nemešljivosti faza, tvrdih i mekih segmenata, krajnji blok poliestri pokazuju razlike u temperaturama faznih transformacija u zavisnosti od dužine i udela pojedinih segmenata. U zavisnosti od kompatibilnosti segmenata temperature staklastih prelaza se mogu značajno pomerati ka višim temperaturama (u slučaju mekih segmenata) ili ka nižim temperaturama (u slučaju tvrdih segmenata). Pri dovoljno malom udelu pojedinih segmenata njihove temperature staklastog prelaska mogu u potpunosti da budu zaklonjene, odnosno da se nemogu zapaziti. U slučaju triblok kopoliestra poli(L-laktida-*blok*-1,3-propan diol) jasno se mogu primetiti dve T_g koje potiču od mekih i tvrdih segmenata, slika 271. T_g na $\square 53,76$ °C potiče od mekih segmenata poli(1,3-propan diola). Kao što se u tabeli 44 može videti T_g poli(1,3-propandiola) je znatno niža od one koju pomenuti polietar pokazuje u blok poliestru. Ovo je očekivani fenomen s obzirom da se radi o triblok poliestru i da je središnji, meki segment, okružen odnosno zatopljen u tvrde segmente poli(L-laktida). Temperatura staklastog prelaska, koja se javlja na 43,32 °C potiče od tvrdih segmenata i u saglasnosti je sa vrednostima dobijenim za čist blok poli(L-laktida). Ovo još jednom potvrđuje prethodnu pretpostavku o termodinamičkoj stabilnosti i nemešljivosti faza.



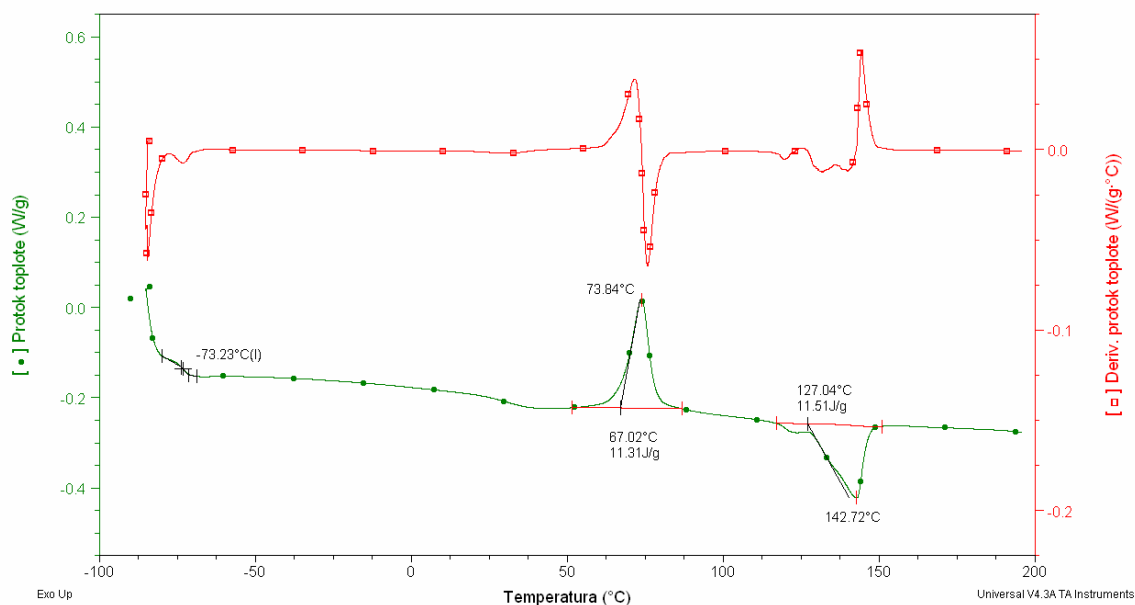
Slika 271. DSC termogram tri blok poliestra poli(L-laktida-*blok*-1,3-propan diol), L-L-1,3-PPD, brzina zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

U slučaju povezivanja već sintetisanih segmenata poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) i poli(1,3-propan diola) dolazi do znatnijeg zatapanja, ali u ovom slučaju tvrdih segmenata u meke segmente. Ovo za posledicu ima dominaciju mekih segmenata i potpuno odsustvo T_g tvrdih segmenata, slika 272. T_g mekih segmenata je nešto viša od one koja je karakteristična za čist blok, ali opet znatno niža nego u slučaju triblok poliestra poli(L-laktida-*blok*-1,3-propan diol). Ovo je i očekivano s obzirom da je u slučaju bloka poliestra poli(L-laktid-*ko*-izosorbid-*blok*-1,3-propan diol) dominantan meki segment, u koji su zatopljeni tvrdi segmenti poli(L-laktid-*ko*-izosorbid), dok je u slučaju triblok poliestra poli(L-laktida-*blok*-1,3-propan diol), situacija drugačija, odnosno meki segment je zatopljen u blokove tvrdih segmenata. Međutim, kod blok poliestra poli(L-laktid-*ko*-izosorbid-*blok*-1,3-propan diol) polimerni lanci zauzimaju konformaciju micela, sa mekim segmentima na površini i tvrdim segmentima u središti, što znatno utiče i na T_g mekih segmenata. Zbog uspostavljenih sekundarnih veza između blokova (vodoničnih i Van der Waalsovi interakcija) pokretljivost mekih segmenata je smanjena što za posledicu ima porast T_g mekih segmenata za oko $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, ali i odsustvo kristalnih domena mekog segmenta.



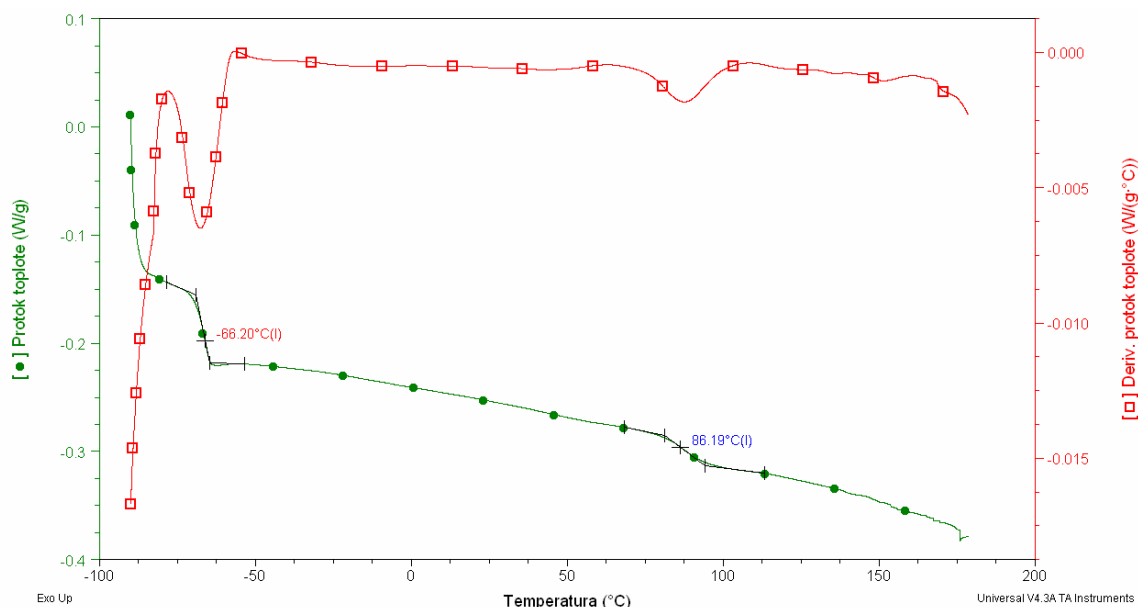
Slika 272. DSC termogram blok poliestra poli(L-laktid-ko-izosorbid-blok-1,3-propan diol), L-L-ISO-2000-1,3-PPD, brzina zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Sinteza blok poliestara sa tvrdim segmentom polilaktida i mekim segmentom poli(ricinolne kiseline) je rađena u cilju ispitivanja uticaja visećih lanaca mekog segmenta na svojstva krajnjeg blok poliestra. Kao što se na slici 273 može videti uticaj tvrdih segmenata na T_g mekih segmenta je neznatan, odnosno povećanje T_g mekih segmenata je svega $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovo jasno pokazuje da dolazi do faznog razdvajanja mekih i tvrdih segmenata, kao što je to prikazano na slici 71. Ovakvo razdvajanje segmenata je upravo potrebno kako bi se dobio poliestar željenih svojstava. U domenima mekih i tvrdih segmenata dolazi do povezivanja istorodnih blokova sekundarnim interakcijama. Zbog toga je T_g mekih segmenata blago povišen, jer su interakcije između mekih segmenata otežane zbog prisustva visećih lanaca. Međutim, interakcije kod tvrdih segmenata su znatno jače s obzirom na gušće pakovanje polimernih lanaca polilaktida. Usled ovako jakih interakcija i temperatura potrebna da bi polilaktid kristalisao je znatno niža u poređenju sa temperaturom kristalizacije čistog bloka, $73,84\text{ }^{\circ}\text{C}$ u slučaju blok-poliestra i čak $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ u slučaju čistog segmenta, slika 273. Ovo je nedvosmislena potvrda velikog uticaja faznog razdvajanja blokova u segmentiranom poliestru. Dakle, čak i u čistom bloku T_k je znatno veća zbog neuređenosti strukture lanaca, dok je situacija u segmentiranom poliestru drugačija, odnosno tu je prisutna uređenost i na niskim temperaturama, upravo zbog činjenica da dolazi do razdvajanja faza. Još jedna potvrda ove pretpostavke je i povećanje temperature topljenja kristalnih domena u segmentu polilaktida. Povećanje T_m kristalnih domena za $8\text{ }^{\circ}\text{C}$, u odnosu na T_m čistog bloka, se objašnjava uspostavljenim interakcijama između polimernih lanaca u segmentu polilaktida. Ove interakcije povećavaju T_m jer je u tom slučaju potrebna veća energija kako bi se prevazišle sekundarne sile u kristalnom domenu laktida.



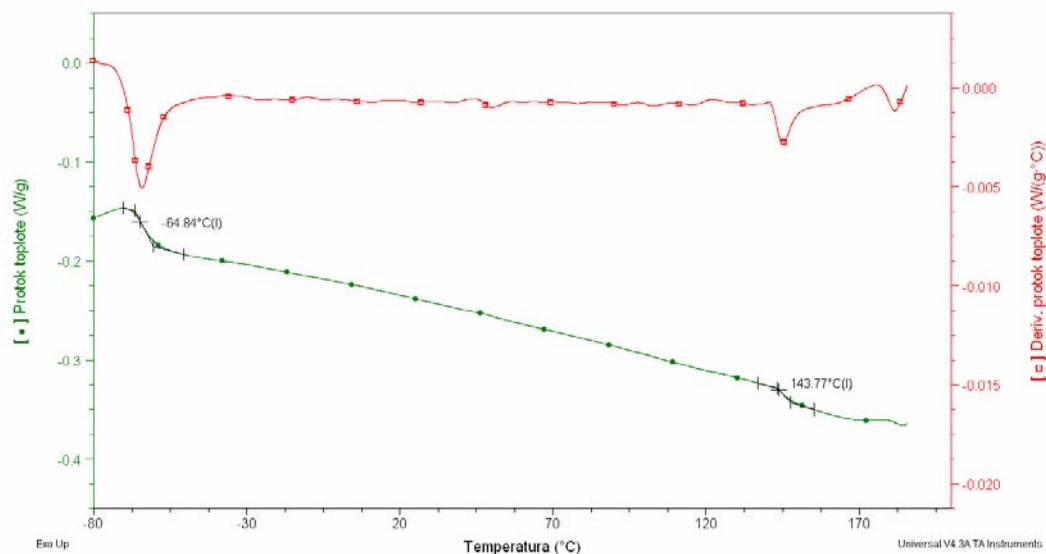
Slika 273. DSC termogram tri blok poliestra poli(L-laktida-*ko*-izosorbida-*blok*-ricinolna kiselina), L-L-ISO-SOLU-5000-PMR-2000-1, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹

U slučaju segmentiranog poliestar/polietra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline-*blok*-1,3-propan diol), ISO-SA-DMT-2000-1-1,3-PPD-1, nastalog povezivanjem segmenata poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline) i poli(1,3-propandiola) ne dolazi do potpunog razdvajanja faza kao u slučaju segmentiranog poliestra sa poli(ricinolnom kiselinom) kao mekim segmentom. Ovo je i očekivano s obzirom da u slučaju poli(1,3-propandiola) nema visećih lanaca koji bi dodatno otežali mešanje faza tako da dolazi do blagog zatapanja tvrdih segmenata u meke segmente polietra. Zbog toga je i T_g mekog segmenta pomeren ka većim temperaturama, sa □76,93 °C u čistom bloku na □66,20 °C u segmentiranom poliestar/polietru, slika 274. T_g tvrdih segmenata se ne menja značajno jer se radi o jako krutim lancima, sa aromatskim jezgrima iz tereftalne kiseline u polimernom lancu, koji nemogu lako da se saviju oko mekih segmenata polietra.



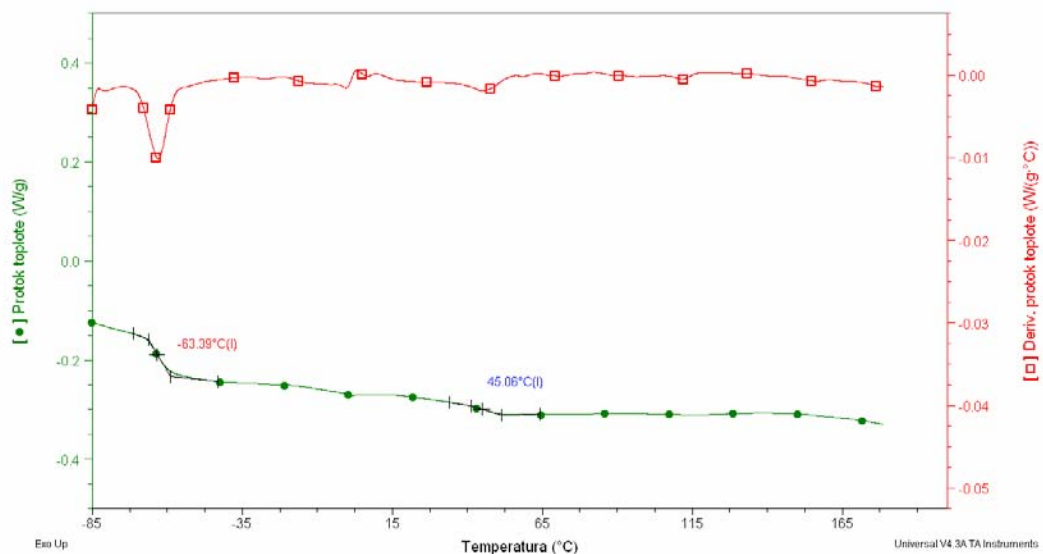
Slika 274. DSC termogram blok poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline-*blok*-1,3-propan diol), ISO-SA-DMT-2000-1-1,3-PPD-1, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹

U slučaju direktne sinteze blok kopoliestara sa poli(1,3-propandiolom) kao mekim segmentom, uticaj tvrdih segmenata na T_g blokova je značajno veći u poređenju sa segmentiranim poliestrima dobijenim povezivanjem već sintetisanih blokova. Naime, u slučaju direktne sinteze dolazi do stvaranja tvrdih segmenata koji su sačinjeni od izosorbida i tereftalne kiseline. Ovakva vrsta tvrdih segmenata je u potpunosti odvojena od mekih segmenata i stvara grozdove koji prouzrokuju još jače povezivanje polimernih lanaca. Zbog toga je T_g tvrdih segmenata blok poliestra poli(izosorbid-*ko*-dihlorid tereftalne kiseline-*blok*-1,3-propan diol), ISO-TDC-1,3-PPD-1, čak veća od 140 °C, slika 275. Ovo je znatno viša temperatura prelaska u staklasto stanje u poređenju sa čistim blokovima izosorbida i tereftalne kiseline i od literaturno dostupnih podataka. Ovo je još jedna potvrda da je došlo do razdvajanja faza i obrazovanja grozdova tvrdih segmenata. Ovako obrazovani grozdovi tvrdih segmenata otežavaju pokretljivost mekih segmenata pa je T_g mekih segmenata povećana za 10 °C, odnosno iznosi □64,84 °C.



Slika 275. DSC termogram blok poliestra poli(izosorbid-*ko*-dihlorid tereftalne kiseline-*blok*-1,3-propan diol), ISO-TDC-1,3-PPD-1, brzina zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

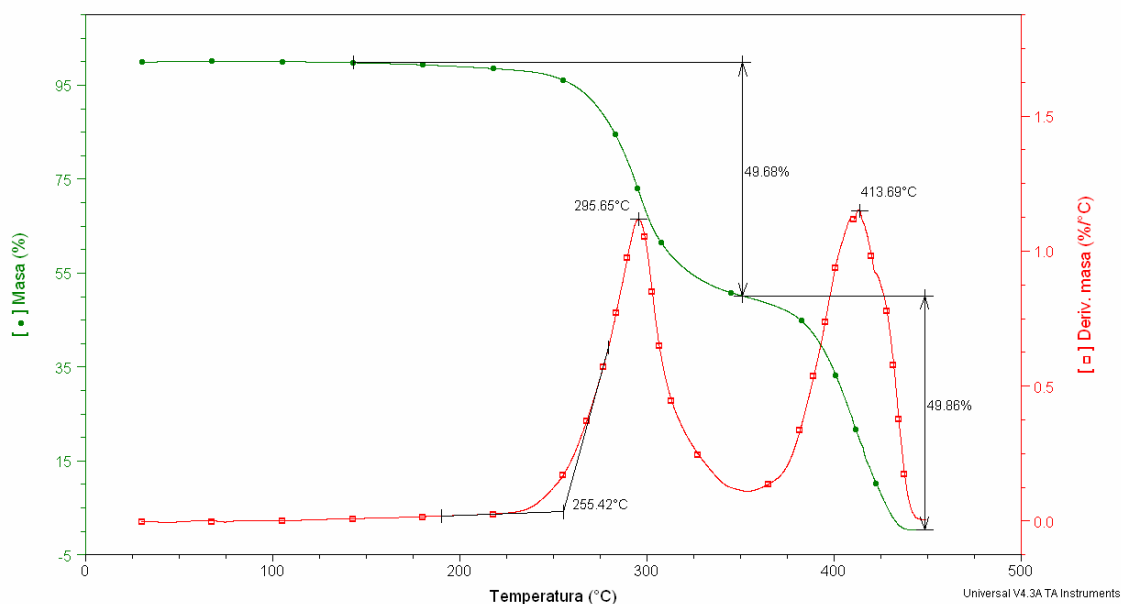
Međutim, ako se radi o triblok poliestru poli(izosorbid-*ko*-dihlorid tereftalne kiseline-*blok*-1,3-propan diol), ISO-TDC-1,3-PPD-2, koji sadrži dva slobodna kraka tvrdih segmenata situacija je znatno drugačija. Naime, u ovom slučaju upravo zbog povećane pokretljivosti lanaca tvrdih segmenata njihovo uređenje je znatno otežano pa je i temperatura prelaska u staklasto stanje skoro za $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ manja u poređenju sa prethodno opisanim blokom ISO-TDC-1,3-PPD-1, slika 276. Ovo je i očekivano s obzirom na veću pokretljivost lanaca tvrdih segmenata. T_g mekih segmenata je u ovom slučaju takođe povećana jer je meki segment povezan za tvrde segmente veoma krutih lanaca poli(izosorbid-*ko*-dihlorid tereftalne kiseline).



Slika 276. DSC termogram blok poliestra poli(izosorbid-*ko*-dihlorid tereftalne kiseline-*blok*-1,3-propan diol), ISO-TDC-1,3-PPD-2, brzina zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

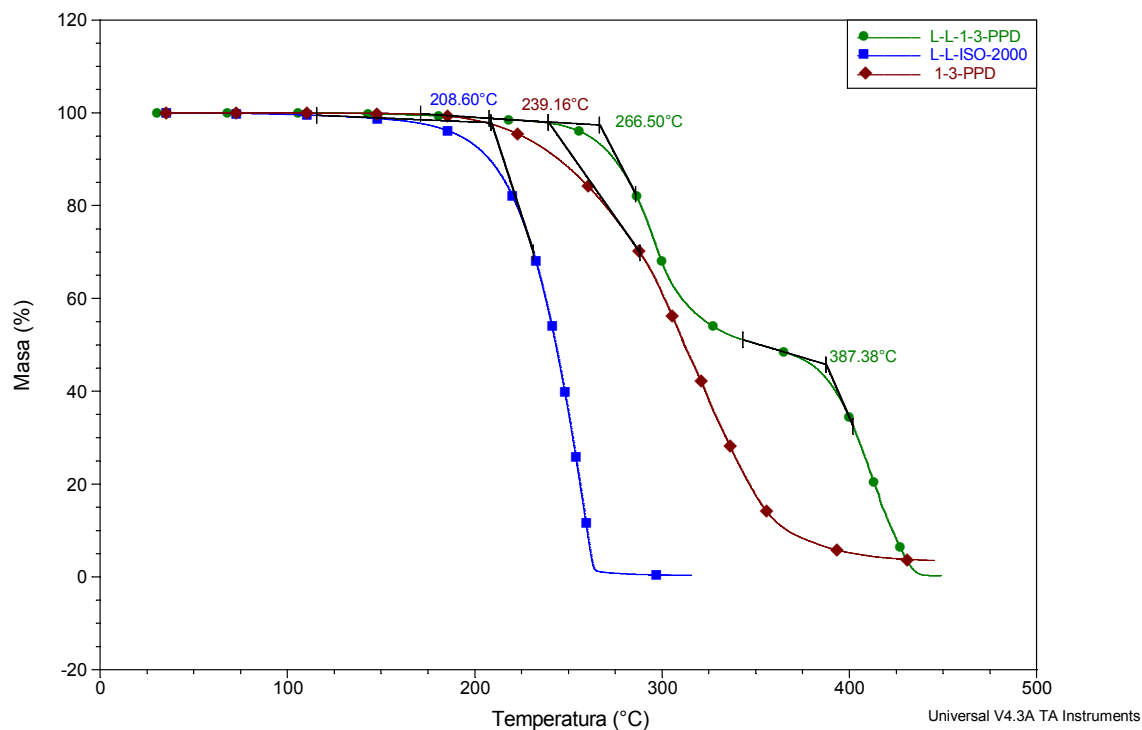
Rezultati TG analize toplotnih svojstava segmentiranih blok poliestara

Analiza toplotne stabilnosti dobijenih blok poliestara pruža veoma bitne informacije u vezi sa strukturom dobijenih segmentiranih poliestara, mešljivošću faza kao i uticaja pojedinih faza na svojstva krajnjeg materijala. Rezultati TG analize triblok poliestra poli(1,3-propan diola-*blok*-L-laktid), L-L-1,3-PPD, prikazani su na slici 277. Kako se sa slike može videti toplotna razgradnja se odvija u dva stupnja. Prvi stupanj, sa maksimumom razgradnje na 295,65 °C, odvija se do gubitka mase od 50%. Ovaj stupanj karakteriše razgradnju mekih segmenata polietra, dok gubitak mase ostali 50% se dešava na maksimumo od 413,69 °C, i karakteriše razgradnju tvrdih segmenata poli(L-laktida). Međutim, ako se uporede TG krive triblok polimera poli(1,3-propan diola-*blok*-L-laktid), L-L-1,3-PPD, sa blokovima koji odgovaraju tvrdim i mekim segmentima krajnjeg poliestra, poli(laktida-*ko*-izosorbida) i poli(1,3-propan diola), jasno se može uočiti da je početak razgradnje triblok poliestra znatno pomeren ka većim temperaturama, slika 278.



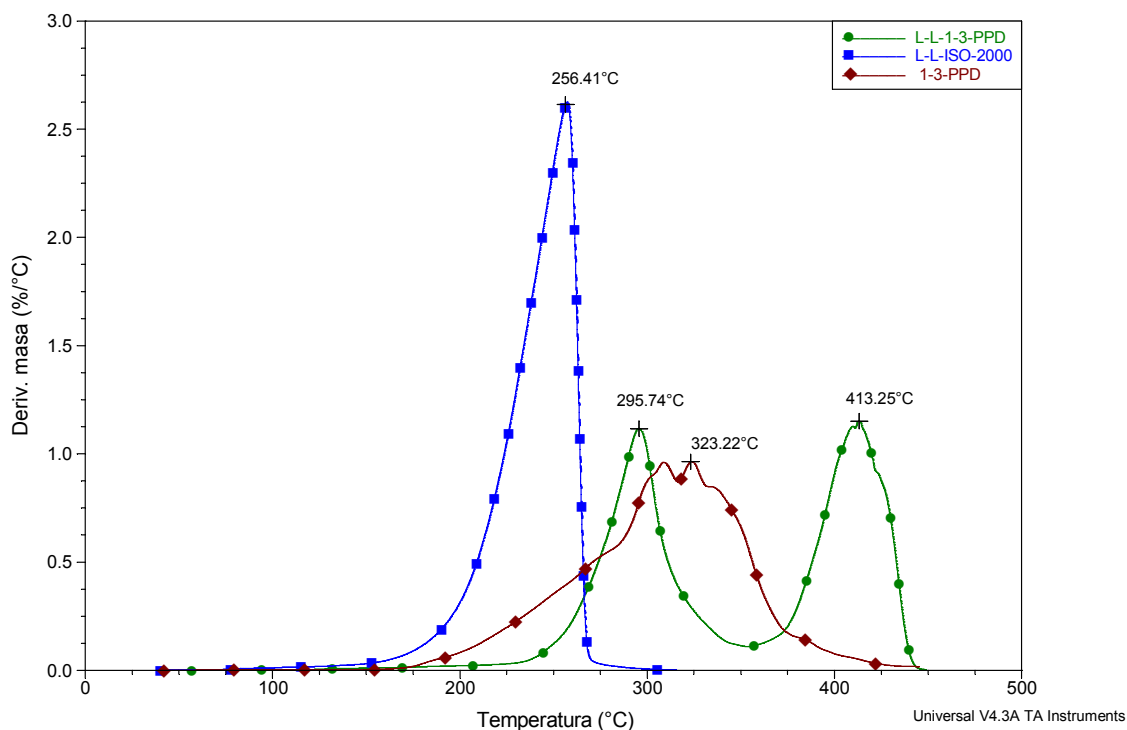
Slika 277. TG i DTG krive uzorka triblok polimera poli(1,3-propan diola-*blok*-L-laktid), L-L-1,3-PPD, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

Početak razgradnje mekog segmenta poli(1,3-propandiola) je označen temperaturom 208,60 °C, a tvrdog segmenta poli(laktida-*ko*-izosorbida) sa temperaturom od 239,16 °C. Međutim, početak razgradnje triblok polimera je označen temperaturom 266,50 °C, što je znatno više od očitanih temperature razgradnje čistih segmenata. Prethodno objašnjeno razdvajanje faza u krajnjem blok poliestru ima značajan uticaj na povećanje toplotne stabilnosti materijala.



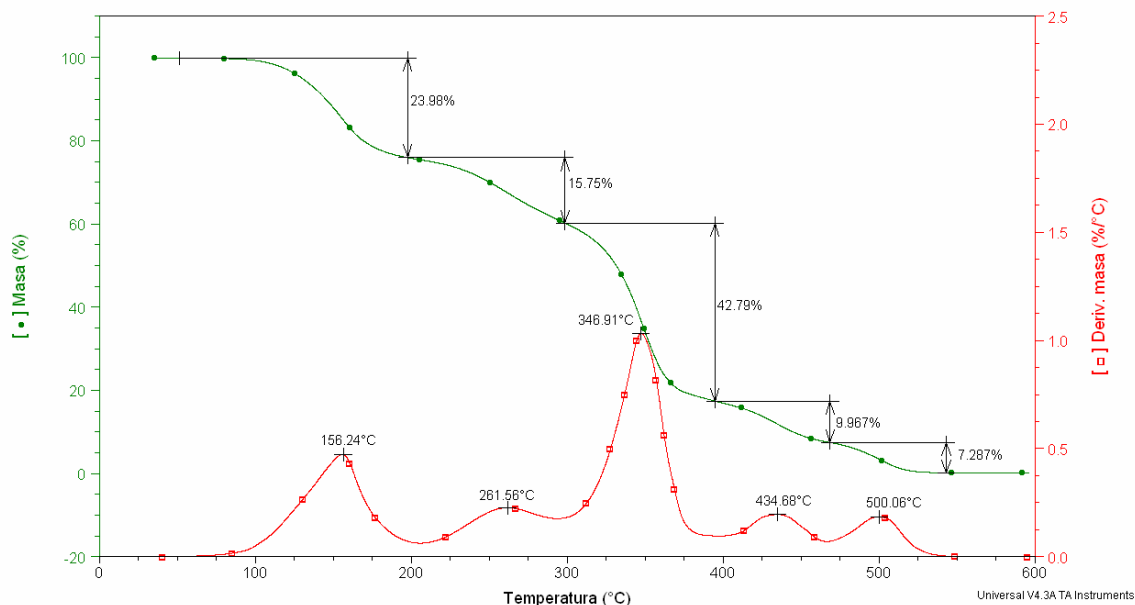
Slika 278. TG krive uzoraka poli(laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-2000, poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD i blok polimera poli(1,3-propan diola-*blok*-L-laktid), L-L-1,3-PPD, (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)

Ovo je jasnije ako se uporede DTG krive blok poliestra i čistih segmenata, slika 279. Maksimum odgovarajuće DTG krive mekog segmenta poli(1,3-propan diola) je $256,41\text{ }^{\circ}\text{C}$ dok je maksimum na DTG krivoj blok poliestra na $295,74\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovo je značajno povećanje toplotne stabilnosti mekog segmenta, prouzrokovano faznom termodinamikom u blok poliestru. Isti zaključak se može izvesti i za tvrde segmente, gde je toplotna stabilnost povećana sa $322,22\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $413,25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovako veliko povećanje stabilnosti se objašnjava stvaranjem uređenih struktura tvrdih segmenata, koje su odgovorne i za stvaranje kristalnih domena, koji su potvrđeni DSC analizom.

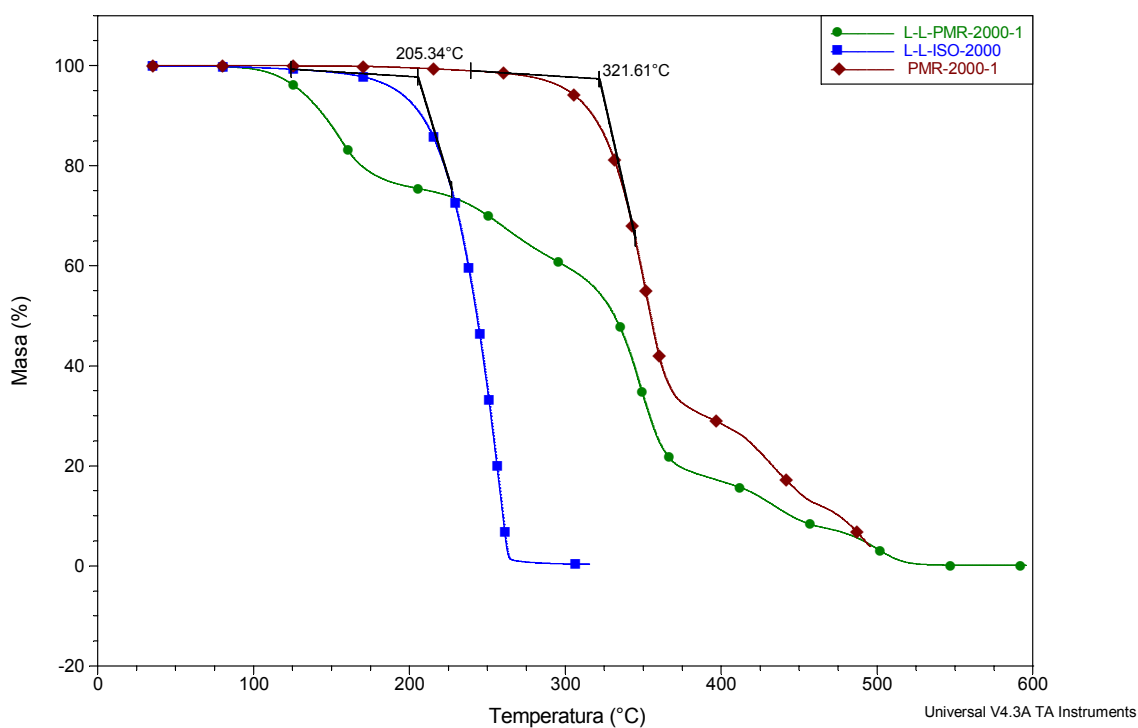


Slika 279. DTG krive uzoraka poli(laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-2000, poli(1,3-propan diola), 1,3-PPD i blok polimera poli(1,3-propan diola-*blok*-L-laktid), L-L-1,3-PPD, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

Blok poliestri sa poli(ricinolnom kiselinom) pokazuju značajno drugačije ponašanje pri toplotnoj razgradnji u poređenju sa blokovima na osnovu polietra. Na slici 280 prikazan je temperaturni profil razgradnje triblok poliestra poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-PMR-2000-1. Kao što se sa slike vidi početak razgradnje počinje znatno pre temperature koje su karakteristične za čiste segmente, slika 281.



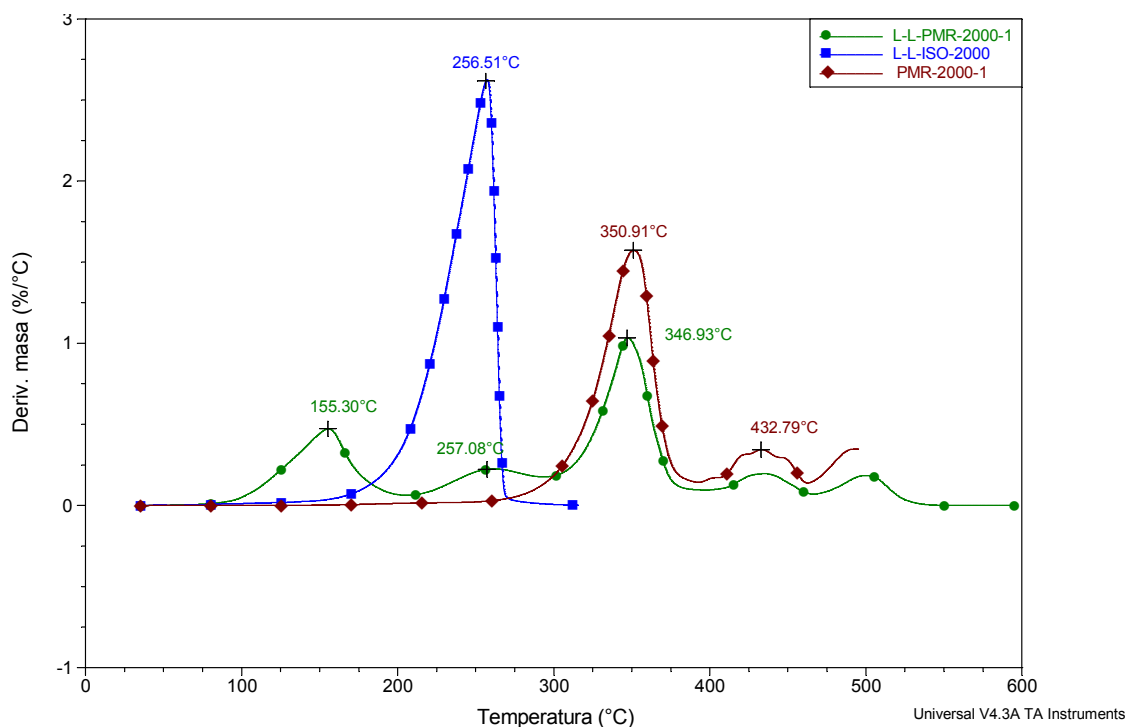
Slika 280. TG i DTG krive uzorka triblok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



Slika 281. TG krive uzoraka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(metilricinoleata), PMR-2000-1 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-PMR-2000-1-1, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

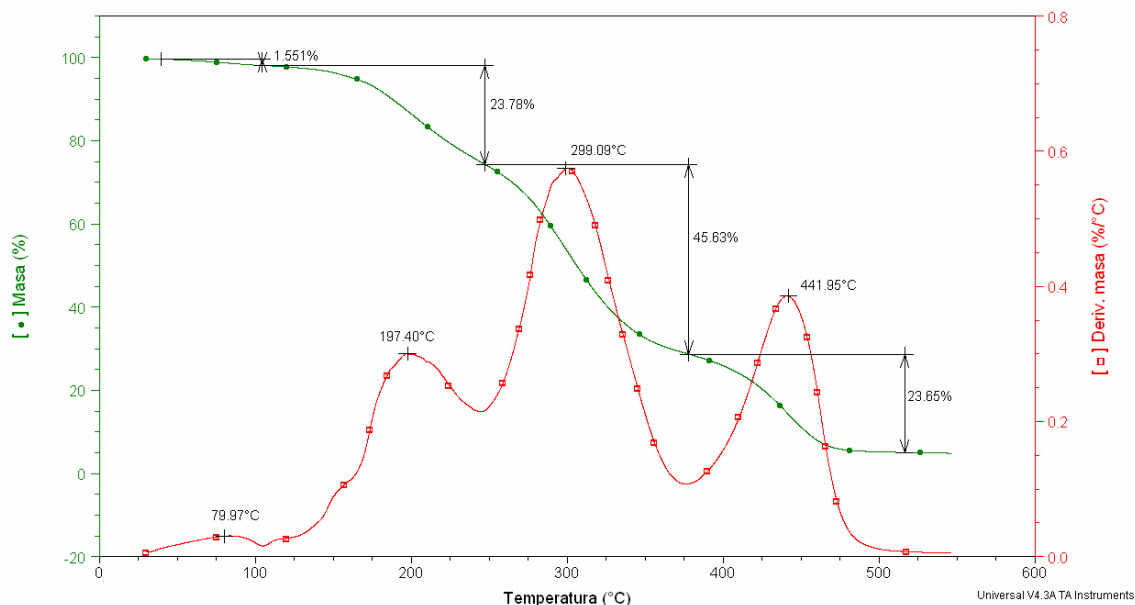
Ovo je znatno vidljivije kada se posmatraju odgovarajuće DTG krive blok poliestara i odgovarajućih čistih segmenata, slika 282. Jasno se uočava da razdvajanje faza ne utiče na

toplotnu stabilnost mekih segmenata, odnosno maksimumi na odgovarajućim DTG krivama su isti oko 350 °C. Međutim, razdvajanje faza nepovoljno utiče na stabilnost tvrdih segmenata i može se videti da se razgradnja tvrdih segmenata odvija u dva stupnja. U prvom dolazi do razgradnje razdvojenih tvrdih segmenata, znatno pre razgradnje čistih blokova, dok se u drugom stupnju razgrađuju segmenti koji su blago zatopljeni u meke segmente toplotno stabilne poli(ricinolne kiseline).

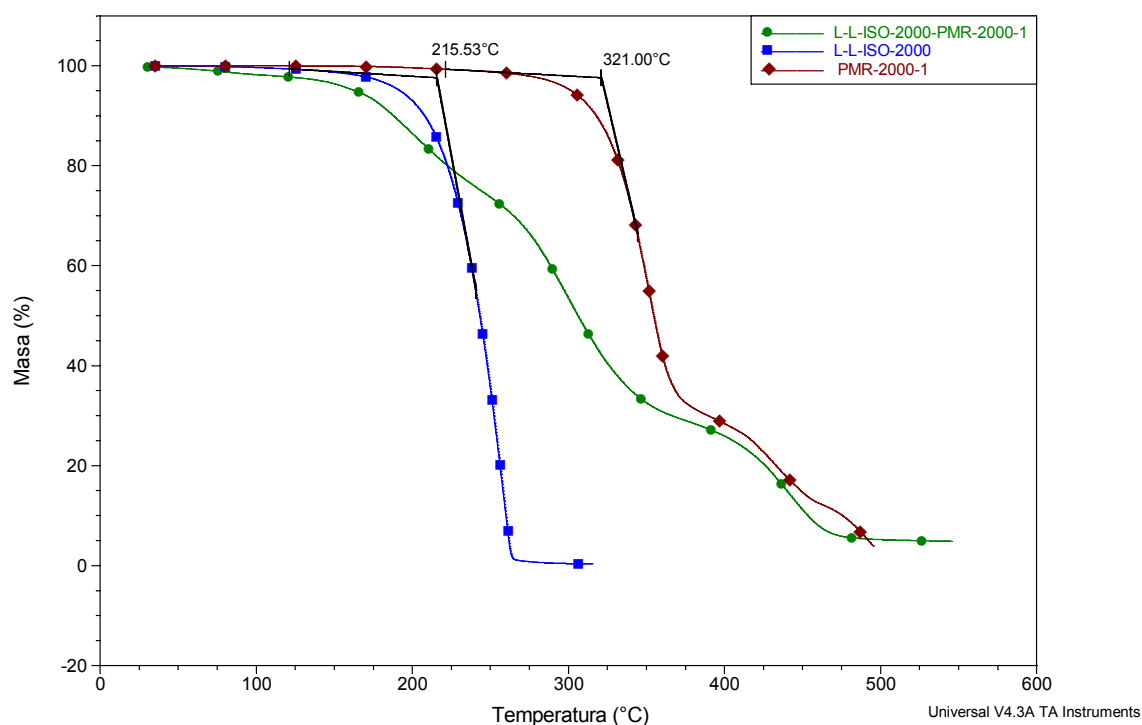


Slika 282. DTG krive uzoraka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(metilricinoleata), PMR-2000-1 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

U slučaju segmentiranog blok poliestra, (A-B)_n tipa, uređenost tvrdih segmenata, kao i njihova zatopljenost mekim segmentima utiče na njihovu povećanu toplotnu stabilnost. Na slici 283 je prikazan profil razgradnje blok poliestra poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-ISO-2000-PMR-2000-1. Jasno se može videti smanjenje stepena razgradnje u poređenju sa triblok poliestrom poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-PMR-2000-1, iste hemijske strukture. Ovo pokazuje bolje razdvajanje faza mekih i tvrdih segmenata kao i veću uređenost lanaca.

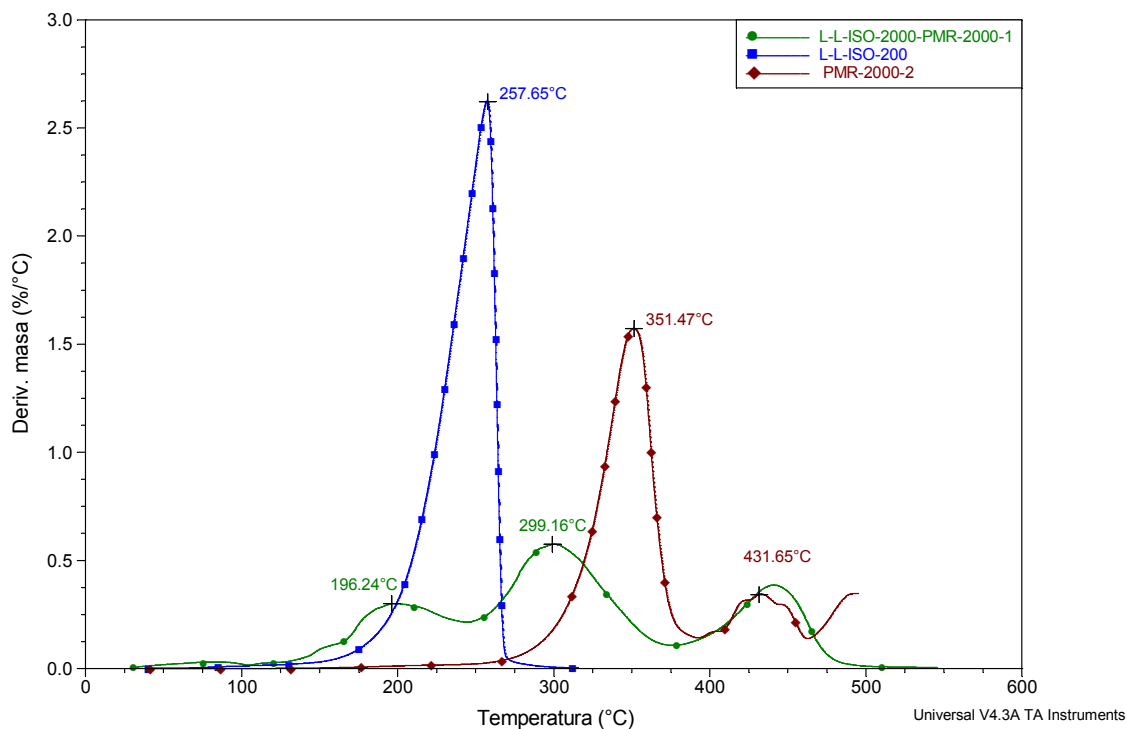


Slika 283. TG i DTG krive uzorka blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-ISO-2000-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



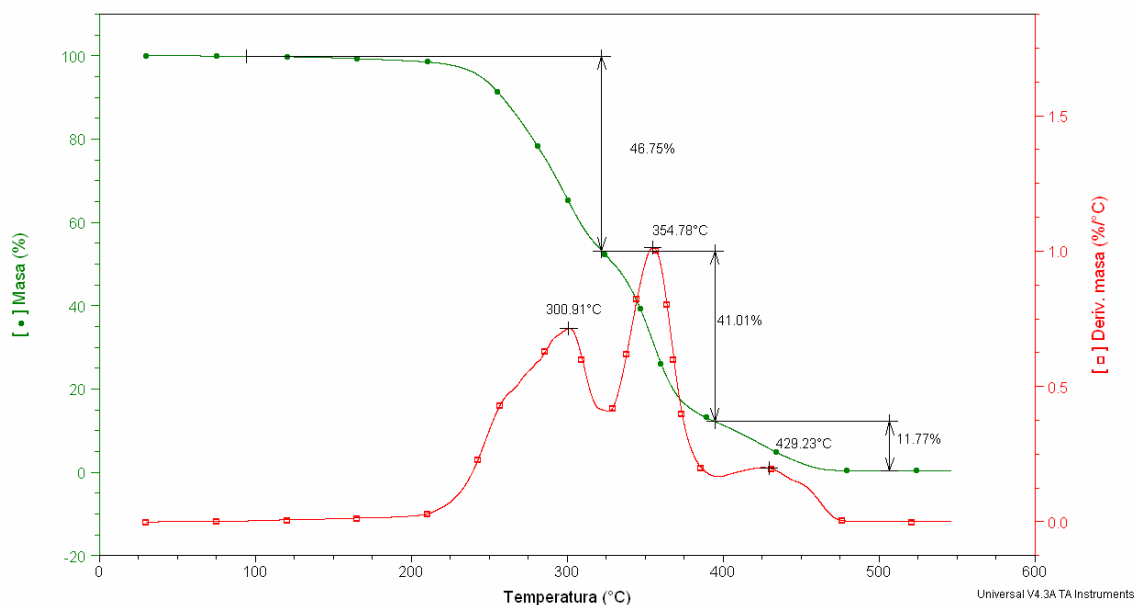
Slika 284. TG krive uzorka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(metilricinoleata), PMR-2000-1 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-ISO-2000-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

Kada se uporede DTG krive termoplastičnog poliestra sa DTG krivama blokova iz kojih je sintetisan jasno se uočava povećana stabilnost tvrdih segmenata, slika 285. Mali udeo tvrdih segmenata počinje razgradnju na 196,24 °C dok se ostatak razgrađuje na višim temperaturama u poređenju sa čistim blokom. Međutim, ono što je ovde karakteristično je da razgradnja tvrdih segmenata inicira razgradnju i termostabilnih mekih segmenata, pa dolazi do simultane razgradnje mekih i tvrdih segmenata na temperaturi od 299,16 °C. Ovo je pokazatelj da dolazi do zatapanja krutih lanaca tvrdih segmenata u meke segmente fleksibilne poli(ricinolne kiseline).



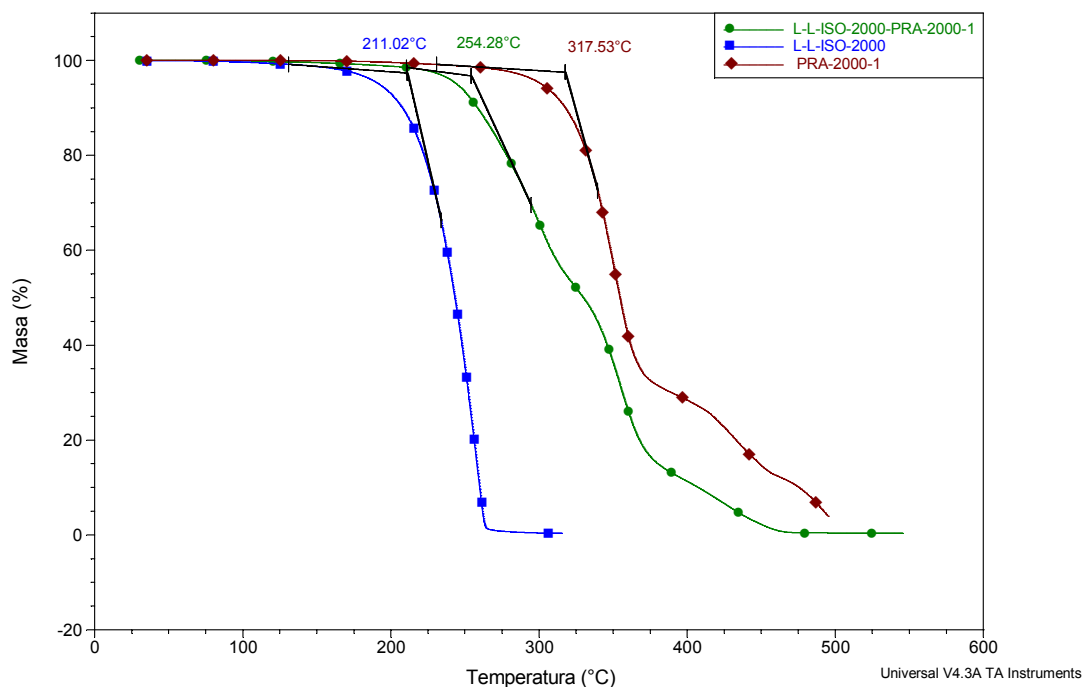
Slika 285. DTG krive uzoraka poli(Llaktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(metilricinoleata), PMR-2000-1 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-ISO-2000-PMR-2000-1, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)

Ako se pogleda profil toplotne razgradnje bloka poli(ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-ISO-2000-PRA-2000-1, sa većim udelom tvrdih segmenata, 70 mas%, slika 286, dobija se još jedna potvrda prethodnog objašnjenja uticaja faznog radvajanja na toplotna svojstva termoplastičnih poliestara. Kao što se sa slike može zaključiti oko 50 % gubitka mase se dešava do temperature 325 °C. To je znatno viša temperatura u poređenju sa temperaturom razgradnje čistog bloka tvrdih segmenata (250 °C).

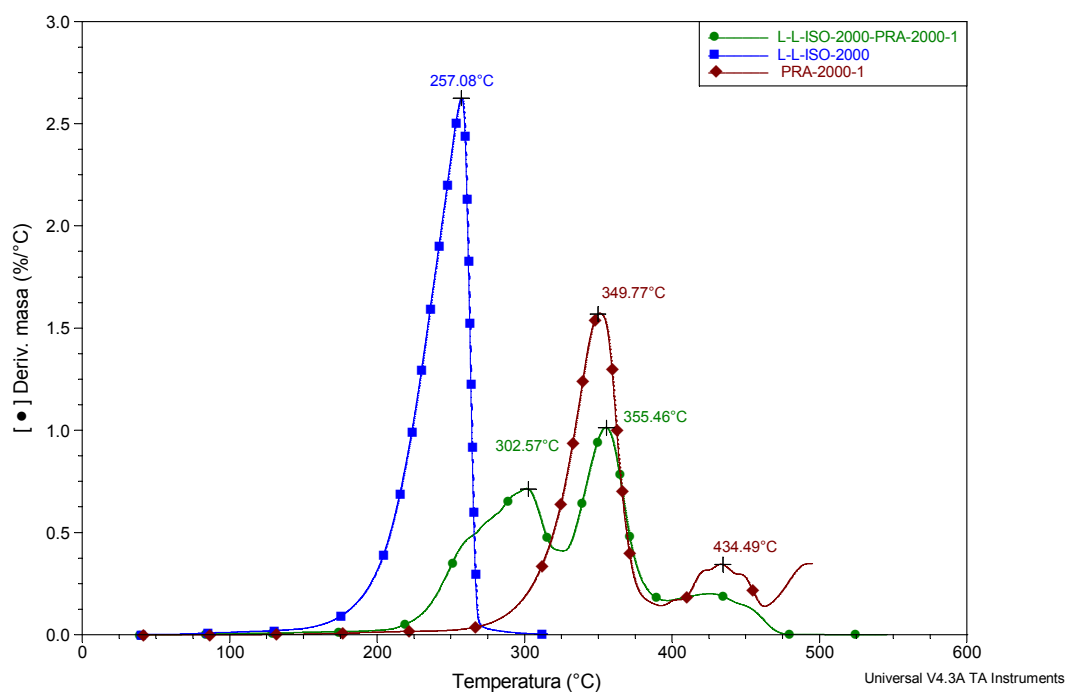


Slika 286. TG i DTG krive uzorka blok polimera poli(ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-ISO-2000-PRA-2000-1, (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)

Da dolazi do povećanja toplotne stabilnosti tvrdih segmenata jasno pokazuje i profil TG krivih čistih tvrdih segmenata i blok poliestra, slika 287. Ovo se objašnjava većim razdvajanjem faza, sa porastom udela tvrdih segmenata, kao i veća kasnija uređenost domena tvrdih segmenata. Uređenost tvrdih segmenata dovodi do znatnog povećanja njihove toplotne stabilnosti, što se može videti i na slici 288. Maksimumi odgovarajućih DTG krivih blok poliestra koji odgovaraju razgradnji tvrdih segmenata su su pomereni ka većim temperaturama za skoro $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (na $302,57\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ovo je potvrda da je u krajnjem blok poliestru došlo o znatne stabilizacije tvrdih domena usled uređenosti, kao posledice razdvajanja odnosno nemešljivosti faza. Zbog većeg radvajanja faza, kao i većeg udela tvrdih segmenata u bloku L-L-ISO-2000-PRA-2000-1 nije moguće da se fleksibilni lanci mekih segmenata obmotaju oko domena tvrdih segmenata tako da se razgradnja faza odvijala odvojeno. Odnosno fenomen simultane razgradnje mekih i tvrdih segmenata nije uočen, zbog pomenutog razloga, pa je profil razgradnje mekih segmenata identičan profilu razgradnje čistih blokova, slika 288.

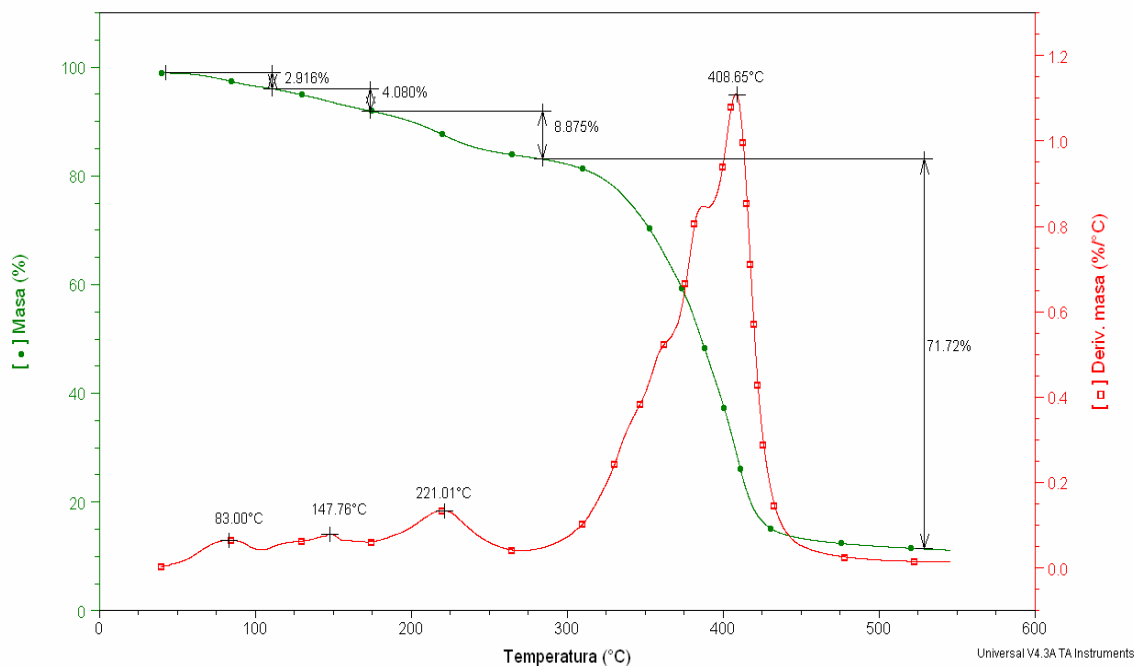


Slika 287. TG krive uzoraka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(ricinolne kiseline), PRA-2000-1 i blok polimera poli(ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-ISO-2000-PRA-2000-1, (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)

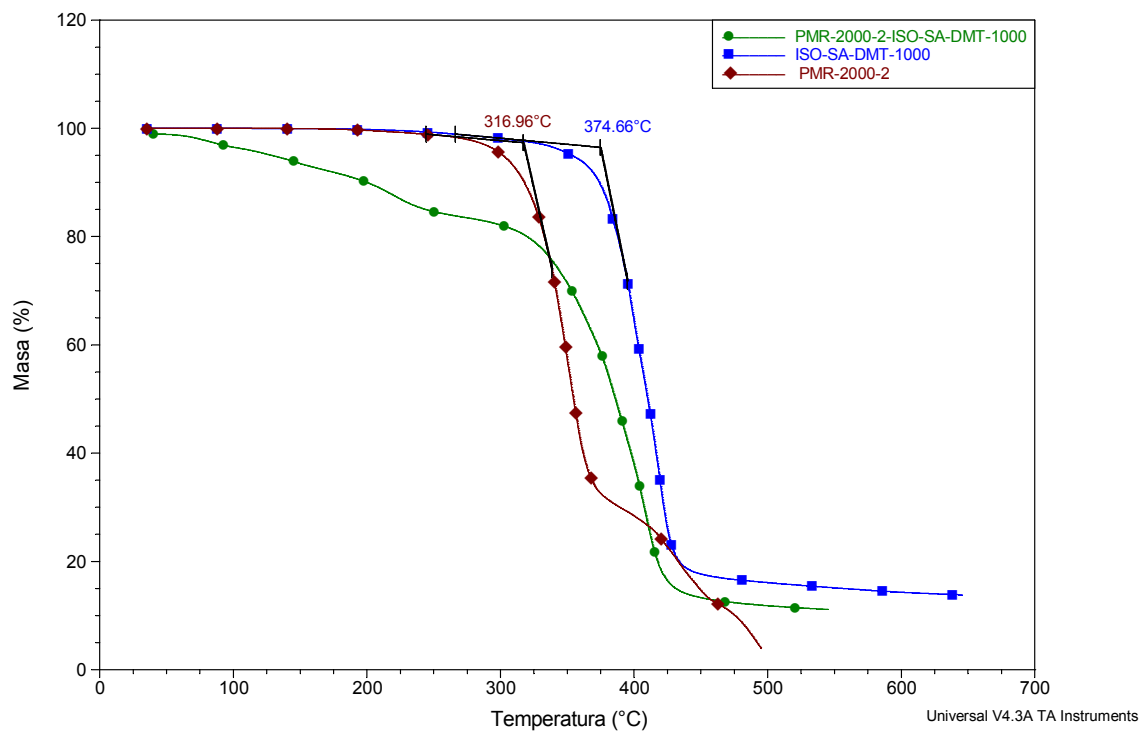


Slika 288. DTG krive uzoraka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-2000, poli(ricinolne kiseline), PRA-2000-1 i blok polimera poli(ricinolne kiseline-*blok*-L-laktid), L-L-ISO-2000-PRA-2000-1, (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)

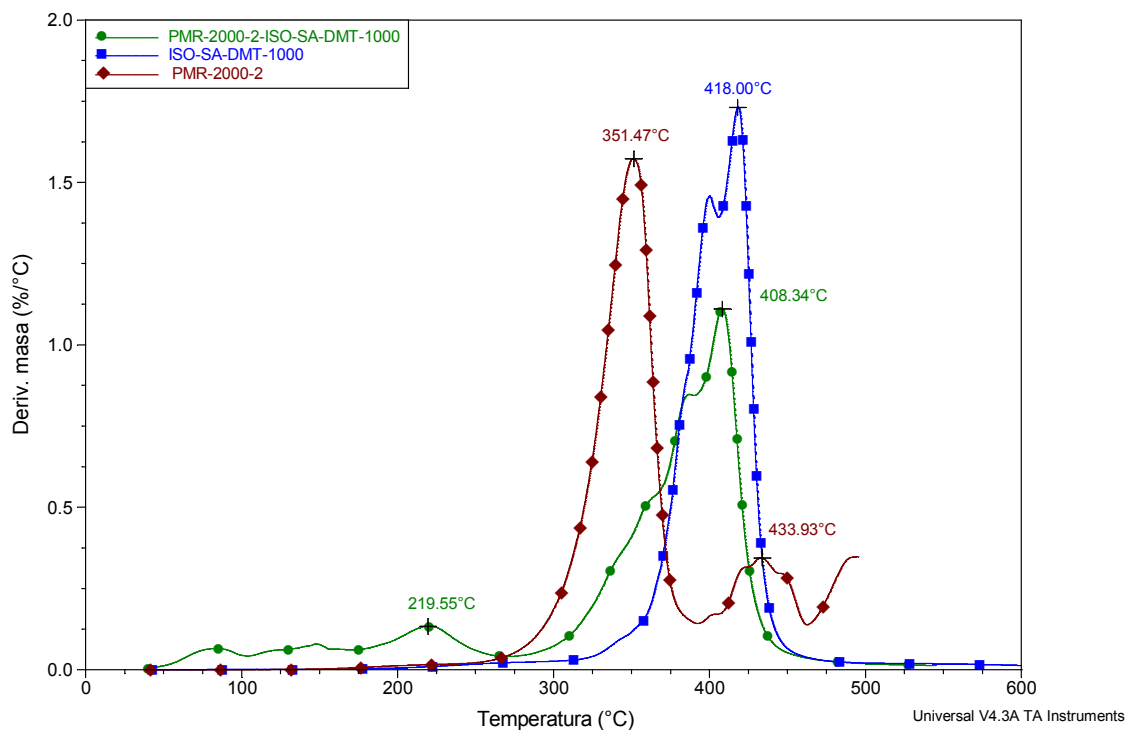
Iz profila razgradnje blok poliestra PMR-2000-2-ISO-SA-DMT-1000 jasno se može uvideti fenomen koji je objašnjen u slučaju bloka L-L-ISO-2000-PMR-2000-1. Uticaj razgradnje jednog bloka na početak razgradnje drugog bloka je i ovde evidentan, slika 289. Naime, razgradnja mekih segmenata poli(ricinolne kiseline) inicira početak toplotne razgradnje tvrdih segmenata poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), slika 290. Takođe, drugi stepn razgradnje koji se javlja na 433 °C kod čiste poli(ricinolne kiseline) se gubi, odnosno dolazi do jednostepene razgradnje mekog segmenta.



Slika 289. TG i DTG krive uzorka blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), PMR-2000-2-ISO-SA-DMT-1000, (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



Slika 290. TG krive uzoraka poli(metilestra ricinolne kiseline), PMR-2000-2, poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-1000 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), PMR-2000-2-ISO-SA-DMT-1000, (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)



Slika 291. DTG krive uzoraka poli(metilestra ricinolne kiseline), PMR-2000-2, poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-1000 i blok polimera poli(metilestar ricinolne kiseline-*blok*-izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), PMR-2000-2-ISO-SA-DMT-1000, (brzina zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota)

5. ZAKLJUČCI

Na osnovu prezentovanih rezultata ovog doktorskog rada može se izvesti opšti zaključak o uspešnosti razvitka metoda sinteze polimernih mreža i hibridnih materijala. Naime, postavljene naučne hipoteze su u potpunosti potvrđene obiljem eksperimentalnih podataka koji na pravi način potvrđuju uspešnost razvijenih metoda sinteze polimernih materijala na osnovu obnovljivih sirovina. Sama činjenica da se ovaj rad bavi prevazilaženjem problema sinteze polimera na osnovu obnovljivih sirovina dovoljno govori o važnosti dobijenih podataka. Jasno je da će se u budućnosti veliki deo polimernih materijala dobijati upravo iz obnovljivih sirovina pa je zato i bitno krenuti u proučavanje postupaka sinteze ovih materijala u cilju povećanja ekonomičnosti postojećih i iznalaženje novih, jeftinijih, načina polimerizacije. Najbolji primer je sinteza poli(D,L-laktida) u mikrotalasnom polju. Ono što treba naglasiti kao doprinos sveobuhvatnog i sistematičnog rada na izradi ove doktorske disertacije je:

1. Razvijen je novi postupak acetilovanja β -CD u suspenziji, anhidridom sirćetne kiseline i J_2 kao katalizatorom, i time znatno skraćeno vreme sinteze polirotaksana (od 3h na 10 min.). Ovim postupkom acetilovanja izbegnuta je upotreba piridina kao toksičnog rastavarča i olakšan je postupak prečišćavanja korišćenjem $Na_2S_2O_3$ i vode. Reakcija acetilovanja potvrđena je FT-IC spektroskopijom praćenjem smanjenja intenziteta trake na 3384 cm^{-1} koja se javlja od valencionih vibracija OH grupe, i na 1417 cm^{-1} od deformacionih vibracija OH grupe. Acetilovanje β -CD je takođe potvrđeno i metodom hromatografskog razdvajanja pod visokim pritiskom (HPLC), praćenjem smanjenja površine pika na retencionom vremenu 3,32 min., koji potiče od anhidrida etanske kiseline. Postignuti prinos acetilovanog β -CD je bio veći od 98%.

-Određeni su povoljni uslovi za dobijanje inkudovanog jedinjenja PEG- β -ciklodekstrin i to su $5\text{ }^\circ\text{C}$ i 12h. FT-IC analizom spektara potvrđena je penetracija, odnosno nizanje, ciklodekstrinskih prstena na polimerni lanac poli(etilen glikola), odsustvom trake na 2887 cm^{-1} koja potiče od $\square\text{OCH}_2$ valencionih vibracija polimerne osnove, odsustvom trake na 3440 cm^{-1} kao posledica reakcije krajnjih OH grupa polimernog lanca sa molekulima izoformon diizocijanata u funkciji stopera kao i pojava trake na 1747 cm^{-1} koja potiče od vibracija C=O grupe uretanske veze.

- Sintetisani rotoksani korišćeni su za dobijanje hibridnih hidrogelova. Određeni su povoljni uslovi dobijanja hidrogelova povećavanjem temperature sinteze na $80\text{ }^\circ\text{C}$, omogućujući hidrolizu acetatnih grupa sposobnih za reakciju sa izoformondiizocijanatom kao umreživačem. FT-IC metoda se pokazala kao pogodna za praćenje uticaja uslova sinteze krajnjih hibridnih hidrogelova.

- U cilju određivanja povoljnih uslova sinteze i manipulacije krajnjim svojstvima gelova određen je stepen bubrenja hibridnih hidrogelova. Produženje vremena obrazovanja hidrogela dovodi do smanjenja ravnotežnog stepena bubrenja na temperaturi od $80\text{ }^\circ\text{C}$, dok nema uticaja na na $0\text{ }^\circ\text{C}$ zbog smanjene hidrolize acetatnih grupa ciklodekstrina. Povećanjem koncentracije umreživača obrazovanjem većeg broja tačaka umreženja vrednost ravnotežnog stepena bubrenja sintetisanog hidrogela

opada. Porastom temperature i vremena bubrenja, dolazi do povećanja ravnotežnog stepena bubrenja.

2. Dobijeni su hibridni materijali na osnovu epoksidnih mreža sa modifikovanim i nemodifikovanim nanočesticama punila titanijum(IV)-oksida u cilju ispitivanja uticaja površinske modifikacije nanočestica punila na mehanička svojstva modelnih epoksi mreža. Modifikacija nano čestica TiO_2 prvo je rađena fosfatnim estrima i alil bromidom u cilju kompatibilizacije sa epoksi smolama, stvarajući grozdove nanometarskih dimenzija a zatim krajnjom epoksidacijom dvostukih veza. Metodom mikroskopije atomskih sila (AFM) potvrđeno je dobijanje epoksi funkcionalizovanih grozdova sa veličinom od 300 do 500 nm.

- **DMTA metodom ispitivan je uticaj modifikacije i funkcionalizacije nanopunila** na svojstva epoksi mreža. Veći udeo neorganske faze kod hibridnih materijala sa površinski modifikovanim česticama titanijum(IV)-oksida daje bolju umreženost, što rezultuje u povećanju elastičnog modula, E' , u odnosu na hibride sa nemodifikovanim punilima kao i čistom epoksi mrežom.

- Povećanje T_g u hibridnim materijalima sa povećanjem udela punila, objašnjava se ojačavajućim delovanjem neorganske faze i uspostavljenim hemijskim vezama između površine grozdova punila i umreživača, što doprinosi ograničenoj pokretljivosti organskih lanaca. Kod svih hibridnih materijala jedan staklasti prelaz ukazuje na homogenost hibridnih materijala sa modifikovanim i nemodifikovanim puniocima.

- **3D analiza površine hibridnih epoksi mreža** je potvrdila dobru homogenost punila unutar polimerne matrice, kao i veličinu samih čestica punila. Na osnovu AFM analize veličina čestica punila kod hibridnih materijala pokazano je da su nemodifikovane čestice radijusa oko 17 nm, dok je za modifikovane nanočestice TiO_2 izmerena veličina grozdova oko 300 nm. Ovom metodom se meri samo veličina čestica zatopljenih u polimernu matricu iz tog razloga su očekivane niže vrednosti veličine čestica punila.

3. Razvijen je postupak sinteze poli(D,L-laktida) u mikrotalasnom polju. Radi poređenja uspešnosti mikrotalasne sinteze uporedo je rađena i klasična, termo sinteza. Analizom molskih masa dobijenih polimera, GPC i viskozimetrijskom metodom, potvrđeno je da su dobijeni polimeri sa velikim molskim masama, i da je omogućena sinteza polimera pod blažim uslovima od onih koji su navedeni u literaturi. Mikrotalasnom sintezom se drastično skraćuje vreme polimerizacije što proces čini jeftinijim zbog velike uštede u energiji. Mikrotalasna sinteza zahteva veću količinu energije (100-150 W/s) samo u prvih nekoliko sekundi, dok se kasnije sinteza odvija uz utrošak svega 2-5 W/s. Prednost mikrotalasne sinteze je pre svega u mogućnosti kontrole reakcionih uslova, ravnomernom i selektivnom zagrevanju reaktanata, manjoj osetljivosti sinteze na razne primese i boljem kvalitetu dobijenog polimera. Zato je sigurno da će u skorije vreme mikrotalasna sinteza postati dominantni način sinteze polimera i zato treba raditi na njenom usavršavanju.

- **Dobijene su mikrosfere na osnovu poli(D,L-laktida) sintetisanog u mikrotalasnom polju** jer su polimeri dobijeni sintezom pomoću mikrotalasa bele boje, kristalnog oblika i lakši za dalju preradu. Za sintezu mikrosfera korišćena je metoda raspršivanja rastvora poli(D,L-laktida) u tetrahidrofuranu u vodenom rastvoru poli(vinil alkohola). Metodom skenirajuće elektronske mikroskopije potvrđen je uniformni oblik i veličina (od 50 μm) dobijenih mikrosfera, što je veoma bitno za buduće primene u medicini i farmaciji.

- **Urađena je sinteza kopolimera metilmetakrilata i metakrilne kiseline (eudragita) u cilju dobijanja materijala za oblaganje mikrosfera poli(D,L-laktida).** U postupku sinteze eudragita je kao rastvarač korišćen aceton, jer se u njemu rastvaraju oba monomera kao i inicijator 2,2'-azobis(2-metil-propionitril). Na osnovu pregledane literature nisu pronađeni podaci o sintezi eudragita u acetonu, pa je razvoj pomenutog postupka sinteze od izuzetnog značaja jer omoučava dobijanje kopolimera visoke čistoće. Karakterizacija dobijenih kopolimera urađena je FT-IC spektroskopijom. Količine zaostalih monomera u polimeru su u granicama 0,4 do 1,2 % i određene su korišćenjem HPLC hromatografske metode. Gel propusnom hromatografijom su određene molske mase sintetisanih kopolimera poli(metilmetakrilat-*ko*-metakrilne kiseline). Kopolimer sa početnim odnosom monomera, metil metakrilata i metakrilne kiseline, 1:1, je sa molskom masom $M_n = 8,99 \cdot 10^3$, a kopolimer sa odnosom monomera 1:2 je sa $M_n = 8,59 \cdot 10^3$. Step polidisperznosti (Q), kod odnosa monomera 1:1 iznosio je 3,38 dok je za odnos monomera 1:2 iznosio 8,21.

- Podešavanjem molskog odnosa monomera u početnoj reakcionoj smeši utiče se na rastvorljivost dobijenog kopolimera u vodenim rastvorima različitih pH vrednosti. Rastvorljivost kopolimera sa molskim odnosom monomera, 1:1, manja je u puferском rastvoru pH 5, dok je veća u puferima čiji je pH iznad 6. Rastvorljivost kopolimera sa odnosom monomera, 1:2, manja je u puferima čije su pH vrednosti 5 i 7, dok je veća u puferском rastvoru pH 9.

4. Razvijeni su postupci sinteze termoplastičnih blok poliestara iz obnovljivih sirovina kao što su laktid, izosorbid, adipinska kiselina, butan dikiselina, ricinolna kiselina idr. U prvom postupku su najpre sintetisani prepolimeri (molskih masa od 1000 do 5000 g mol⁻¹) i onda naknadno povezivani u krajnji termoplastični poliestar. Drugi postupak se odnosio na sintezu triblok poliestara koji bi kasnije bili povezani u krajnji termoplastični poliestar, dok je treći postupak obuhvatao direktnu sintezu blok poliestra, (AB)_n tipa, polazeći od već sintetisanih mekih segmenata.

- **Rezultati FT-IC analize** su potvrdili molekulske strukture pojedinačnih blokova i krajnji blok poliestara. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da je došlo do uspešnog povezivanja segmenata u krajnji blok kopoliestar kao i da je struktura triblok poliestra u skladu sa očekivanom. FT-IC rezultati pokazali su veoma dobro slaganje sa ¹H NMR rezultatima, tako da se odabir pomenutih metoda pokazao veoma dobrim za proučavanje strukture kako pojedinačnih blokova tako i krajnjih termoplastičnih poliestara.

- **Analizom molskih masa** različitim metodama je potvrđeno da su razvijeni postupci sinteze koji omogućavaju veoma dobru kontrolu prinosa i strukture dobijenih poliestara. Na osnovu rezultata GPC metode pokazano je da katjonska polimerizacija u rastvoru daje monodisperzne polimere, sa polidisperznošću 1,00, što je ogroman napredak u sintezi poliestara malih molskih masa. Molske mase pojedinačnih blokova su analizirane i VPO metodom i računanjem preko vrednosti OH broja. GPC metoda je korišćena i za analizu molskih masa blokova, gde se pokazala kao veoma korisna metoda i za praćenje kinetike reakcije polimerizacije, naročito u slučaju sinteze triblok poliestara u rastvoru. Međutim, za analizu stvarnih molskih masa blok poliestara GPC metoda je modifikovana sa nekoliko detektora (viskozimetrom, IR, UV i detektor sa uređajem za merenje rasipanje svetlosti) u cilju što preciznijeg merenja. Na osnovu tih rezultata se jasno može videti da su blokovi dobijeni na osnovu poli(1,3-propan diola) većih molskih masa i sa znatno užom raspodelom molskih masa u poređenju sa blokovima na osnovu poli(ricinolne kiseline). Na osnovu dobijenih rezultata analize molskih masa termoplastičnih blok poliestara može se zaključiti da vrednosti molske mase početnog bloka tvrdog segmenta značajano utiču na molsku masu i mogućnost dobijanja bloka sa uniformnom raspodelom molskih masa. Naime, kao što se i očekivalo najbolje rezultate dao je segmentirani blok poliestar sa tvrdim segmentom koji ima najmanju molsku masu. Ovo je jasno jer se kraći lanci tvrdog segmenta lakše mogu kretati kroz reakcionu smešu i sama reakcija povezivanja blokova je na ovaj način olakšana što je potvrđeno i vrednošću unutrašnje viskoznosti termoplastičnih segmentiranih poliestara. Takođe, kao posledica većih molskih masa početnih segmenata krajnji blok poliistri se odlikuju i najvećim vrednostima za hidrodinamički radijusni moment.
- **Vrednost unutrašnje viskoznosti, $[\eta]$** , za uzorak ISO-TDC-PRA-2000-2 pokazuje da u slučaju povezivanja prepolimernih blokova mekog segmenta poli(ricinolne kiseline) ne dolazi do stvaranja polimera željene molske mase. Odnosno, prisustvo visećih lanaca u prepolimerima ricinolne kiseline vrši sterne smetnje koje otežavaju prilaz molekulima dihlorida tereftalne kiseline i na taj način sprečavaju reakciju polimerizacije. Za razliku od mekih segmenata risinolne kiseline, meki segmenti propan diola pokazuju značajno drugačije ponašanje s obzirom da se radi o linearnim, ne razgranatim, polimernim lancima. U slučaju poli(1,3-propan diola) molekuli dihlorida tereftalne kiseline mogu bez većih sternih smetnji da reaguju sa –OH grupama polimernog lanca i da onda reaguju i sa izosorbdom dajući na taj način polimer velike molske mase. Ovo je poređeno i analizom vrednosti $[\eta]$ za uzorke blok ko-poliestara poli(ricinolne kiseline) i poli(1,3-propan diola), što je u skladu sa dobijenim vrednostima analize molskih masa blok poliestara metodom rasipanja svetlosti.
- **Analiza toplotnih svojstava blok poliestara DSC metodom** je pokazala da zbog nemešljivosti faza, tvrdih i mekih segmenata, krajnji blok poliistri mogu da pokažu razlike u temperaturama faznih transformacija u zavisnosti od dužine i udela segmenata. Pri dovoljno malom udelu pojedinih segmenata njihove

temperature staklastog prelaska mogu u potpunosti da budu zaklonjene, odnosno da se nemogu zapaziti. Sinteza blok poliestara sa tvrdim segmentom polilaktida i mekim segmentom poli(ricinolne kiseline) je rađena u cilju ispitivanja uticaja visećih lanaca mekog segmenta na svojstva krajnjeg blok poliestra. Uticaj tvrdih segmenata na T_g mekih segmenta je neznatan, odnosno povećanje T_g mekih segmenata je svega 3 °C. Ovo jasno pokazuje da dolazi do faznog razdvajanja mekih i tvrdih segmenata što je upravo potrebno kako bi se dobio segmentirani poliestar željenih svojstava. Usled jakih interakcija između polimernih lanaca tvrdog segmenta, temperatura potrebna za kristalizaciju pol(L-ilaktida) je znatno niža u poređenju sa temperaturom kristalizacije čistog bloka, 73 °C u slučaju bloka i čak 113 °C u slučaju čistog segmenta. Ove interakcije povećavaju T_m jer je u tom slučaju potrebna veća energija kako bi se prevazišle sve sile u kristalnom domenu laktida. Ovo je nedvosmislena potvrda velikog uticaja faznog razdvajanja blokova u segmentiranom poliestru.

- U slučaju segmentiranog poliestar/polietra poli(izosorbid-ko-butan-dikiseline-ko-dimetilestar tereftalne kiseline-blok-1,3-propan diol), sintetisanog na osnovu poli(1,3-propandiola) ne dolazi do potpunog razdvajanja faza kao u slučaju segmentiranog poliestra sa poli(ricinolnom kiselinom) kao mekim segmentom što je i očekivano s obzirom da u slučaju poli(1,3-propandiola) nema visećih lanaca koji bi dodatno otežali mešanje faza tako da dolazi do blagog zatapanja tvrdih segmenata u meke segmente polietra.
- Uticaj tvrdih segmenata na T_g blokova je značajno veći kod blok kopoliestara dobijenih direktnom sintezom sa poli(1,3-propan diolom) kao mekim segmentom u poređenju sa segmentiranim poliestrima dobijenim povezivanjem već sintetisanih blokova. Naime, u slučaju direktne sinteze, upravo zbog povećane pokretljivosti lanaca tvrdih segmenata, njihovo uređenje je znatno otežano pa je i temperatura prelaska u staklasto stanje skoro za 100 °C manja u poređenju sa blok poliestrom iste hemijske strukture ali $(AB)_n$ tipa. Ovo je i očekivano s obzirom na veću pokretljivost lanaca tvrdih segmenata.
- **Analizom toplotne stabilnosti dobijenih blok poliestara TGA metodom** dobijene su veoma bitne informacije u vezi sa strukturom dobijenih segmentiranih poliestara, mešljivošću faza kao i uticaja pojedinih faza na svojstva krajnjeg materijala. Rezultati TG analize su u saglasnosti sa DSC rezultatima. Rezultati TG analize triblok poliestra poli(1,3-propan diola-blok-L-laktid), pokazuju da se toplotna razgradnja blok poliestra odvija u dva stupnja, koji karakterišu razgradnju mekih segmenata polietra i tvrdih segmenata polilaktida. Na osnovu dobijenih podataka jasno se može uočiti da je početak razgradnje triblok poliestra znatno pomeren ka većim temperaturama u poređenju sa temperaturnim profilima razgradnje blokova iz kojih je sintetisan. Triblok poliestri sa poli(ricinolnom kiselinom) pokazuju značajno drugačije ponašanje pri toplotnoj razgradnji u poređenju sa blokovima na osnovu polietra, odnosno početak razgradnje počinje znatno pre temperature koje su karakteristične za čiste segmente. Sa DTG krivih blok poliestara i odgovarajućih čistih segmenata se uočava da razdvajanje faza ne

utiče na toplotnu stabilnost mekih segmenata, dok smanjuje toplotnu stabilnost tvrdih segmenata. U slučaju segmentiranog blok poliestra, (A-B)_n tipa, uređenost tvrdih segmenata, kao i njihova zatopljenost mekim segmentima utiče na njihovu povećanu toplotnu stabilnost. U slučaju termoplastičnih poliostara na osnovu poli(ricinolne kiseline) kao mekog segmenta manji udeo tvrdih segmenata počinje razgradnju na 196 °C dok se ostatak razgrađuje na višim temperaturama u poređenju sa čistim blokom. Međutim, ono što je ovde karakteristično je da razgradnja tvrdih segmenata inicira razgradnju i termostabilnih mekih segmenata, pa dolazi do simultane razgradnje mekih i tvrdih segmenata. Ovo je pokazatelj da dolazi do zatapanja krutih lanaca tvrdih segmenata u meke segmente fleksibilne poli(ricinolne kiseline). Iz temperaturnog profila toplotne razgradnje bloka poli(ricinolne kiseline-*blok-L-laktid*) sa udelom tvrdih segmenata od 70 mas%, se može zaključiti da oko 50 % gubitka mase se dešava do temperature 325 °C što je znatno viša temperatura u poređenju sa temperaturom razgradnje čistog bloka tvrdih segmenata (250 °C). Ovo je još jedna potvrda prethodnog objašnjenja uticaja faznog radvajanja na poboljšanje toplotnih svojstva termoplastičnih poliostara.

Dobijeni rezultati ove doktorske disertacije predstavljaju veoma važne podatke koji će pomoći razumevanju i prevazilaženju problema sinteze polimernih materijala na osnovu obnovljivih sirovina. Pošto su u radu opisani postupci dobijanja polimernih mreža i linearnih poliostara (i termoplastičnih blok poliostara), dve najvažnije grupe polimernih materijala dobijeni rezultati se mogu iskoristiti kao osnova za buduća istraživanja.

6. LITERATURA

1. Wenz G., Han B. H., Muller A., Chem. Rev., 106 (2006) 782-817.
2. Nepogodiev S. A., Chem. Rev., 98 (1998) 1959-1976.
3. Strachota A., Kroutilova I., Kovarova J., Matejka L., Macromolecules 37 (2004) 9457-9464.
4. Slomkowski S., Sosnowski S., Gadzinowski M., Polymer Degradation and Stability, 59 (1998) 153-160.
5. Ignjatovic N., Suljovrujic E., Biudinski-Simendic J., J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater, 71B (2004) 284-94.
6. Wen J. Y., Wilkes G. L., Chemistry of Materials, 8 (1996) 1667-1681.
7. Chujo Y., Saegusa T., Advances in Polymer Science, 100 (1992) 12-29.
8. Schmidt H., Sol-gel derived nanoparticles as inorganic phases in polymer type matrices, Macromolecular Symposia 159 (2000) 43-55.
9. Corriu R. J. P., Angewandte Chemie-International Edition 39 (2000) 1377-1398.
10. Sanchez C., Ribot F., New Journal of Chemistry 18 (1994) 1007-1047.
11. Matějka L., Dukh O., Kolařík J., Polymer, 41 (2000) 1449-1459.
12. Eierdanz H., Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie, VCH, Weinheim, New York, Basel, Tokyo -1996.
13. Milosavljević Lj., Jeftić S., Hem. Ind., 50 (1996) 20.
14. Jovanović S., Stojanović Ž., Jeremić K., Hem. Ind., 56, 11 (2002) 447-460.
15. Ulbrich D., Vollmer M., Nachrichten aus der Chemie, 50 (2002) 347.
16. Schmidt-Bleek F., Das MIPS - Konzept: weniger Naturverbrauch - mehr Lebensqualität durch Faktor 10, Droemer Knauer, Munchen 1998.
17. Jovanović S., Hem. Ind., 53 (1999) 319.
18. Plavšić M. B., Elastične polimerne mreže nove perspektive u nauci i primeni, Zrenjanin, Društvo Inženjera Plastičara i Gumara, (2008) CD rad.
19. Hansen, W.D. Ind. Eng. Chem., 61 (1969) 10.
20. Quinn F.X., Kampff E., Smyth G., McBrierty V. J., Macromolecules, 21, (1988) 3191.
21. Dusek K., Patterson D. J., Polym. Sci. Part 2, 6 (1968) 1209.
22. Tanaka, T. Phys. Rev. Lett. 1978, 40, 820.
23. Osada Y., Gong J.P., Uchida M., Isogai N., Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 34 (4B), (1995) L511.
24. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
25. Huang Y., Szleifer I., Peppas N. A., Macromolecules 35 (2002) 1373-1380.
26. De Gennes P. G., Scaling Concepts in Polymer Physics; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
27. Flory P. J., Faraday Discuss., 49 (1970) 7.
28. Szleifer I. J., Chem. Phys., 92 (1990) 6940.
29. Erman B., Mark J. E., Structures and Properties of Rubberlike Networks; Oxford University Press: New York, 1997.

30. Peppas N. A., Merrill E. W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 14 (1976) 441.
31. Peppas N. A., Barr-Howell B. D., In *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*; CRC Press: Boca Raton, FL, (1986) Vol. 1, 27-56.
32. Hild G., *Polymer*, 13 (1997) 3279.
33. Ben-Shaul A., Szleifer I., Gelbart W. M., *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 3597.
34. Balian R., *From Microphysics to Macrophysics*; Springer:Berlin, 1991.
35. Edwards S. F., Vilgis T. A., *Rep. Prog. Phys.*, 51 (1988) 243.
36. Edwards S. F., In *Polymer Networks*, Plenum Press: New York, 1971; 83-108.
37. Weinhold J. D., Kumar S. K., Szleifer I., *Europhys. Lett.*, 35 (1996) 695.
38. Silberberg A., In Harland R. S., Prud'homme R. K., *Polyelectrolyte Gels*; American Chemical Society: Washington, DC, 1992 146-158.
39. Dusek K., Prins W., *Adv. Polym. Sci.*, 6 (1969) 1.
40. Lutz P., Picot C., Hild G., Rempp P., *Br. Polym. J.*, 9 (1977) 151.
41. Munch J. P., Lemarechal P., Candau S., Herz J., *J. Phys.(Paris)*, 38 (1977) 1499.
42. Hild G., *Prog. Polym. Sci.*, 23 (1998) 1019.
43. Peppas N. A., Barr-Howell B. D., In *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1986; Vol. 1, 27-56.
44. Bastide J., Picot C., Candau S., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* 17 (1979) 1441.
45. Tanaka T., Fillmore D., Sun S.T., Nishio I., Swislow G., A. Shah, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1636.
46. Hirotsu S., *Adv. Polym. Sci.* 110 (1993) 1.
47. Hirotsu S., *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L284.
48. Matsuo E. S., Tanaka T., *Nature* 358 (1992) 482.
49. Obukhov S. P., Rubinstein M., Colby R.H., *Macromolecules* 27 (1994) 3191.
50. Hsu T. P., Ma D. S., Cohen C., *Polymer* 24 (1983) 1273.
51. Okay O., Balintas N. K., Naghash H., *Polym. Bull.* 39 (1997) 233.
52. L. Bromberg, A.Y. Grosberg, E.S. Matsuo, Y. Suzuki, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 2906.
53. Osada Y., Gong P. J., Tanaka Y., *J. Macromol. Sci.*, C44 (1) (2004) 87–112.
54. Clark A. H., Ross-Murphy S. B., *Adv. Polym. Sci.*, 83 (1987) 57.
55. Ferry J. D., *Structure and rheology of fibrin networks*. In *Biological and Synthetic Polymer Networks*; Elsevier Applied Science: London, 1988; 41.
56. Okumura Y., Ito K., *Adv Mater*, 13 (2001) 485–7.
57. Haraguchi K., Takehisa T., *Adv Mater*, 14 (2002) 1120–4.
58. Gong J. P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y., *Adv Mater*, 15 (2003) 1155–8.
59. Hu Z., Lu X., Gao J., Wang C., *Advanced materials*, 12 (2000) 1173-1173.
60. Lipatov Y. S., Lipatova T. E., Kosyanchuk L. F., *Adv. Polym. Sci.*, 88 (1989) 49-76.
61. Rao T. V. S., Lawrence D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3614-15.
62. Stryer L., *Biochemistry*, 3rd ed.; W. H. Freeman & Co.: New York, 1988; Chapters 12 and 30.
63. Ceccato M., Lo Nostro P., Baglioni P., *Langmuir*, 13 (1997) 2436-2439.
64. Wenz G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 803.

65. Szejtli J., *Cyclodextrins and their Inclusion Complexes*; Akademiai Kiado: Budapest, 1982.
66. Szejtli J., Osa T., Eds. *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Volume 3 Cyclodextrins*; Pergamon, Elsevier: Oxford, 1996.
67. Easton C. J., Lincoln S. F., *Modified Cyclodextrins: Scaffolds and Templates for Supramolecular Chemistry*; Imperial College Press: London, 1999.
68. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A., *Gaussian 03, Revision B.03*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
69. Eliadou K., Yannakopoulou K., Rontoyianni A., Mavridis I. M., *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 6217.
70. Avram L., Cohen Y., *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 2639.
71. Herrmann W., Wehrle S., Wenz G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1997, 1709.
72. Tsortos A., Yannakopoulou K., Eliadou K., Mavridis I. M., Nounesis G., *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 2664.
73. Gattuso G., Nepogodiev S. A., Stoddart J. F., *Chem. Rev.*, 98 (1998) 1919.
74. Hubin T. J., Kolchinski A. G., Vance A. L., Busch D. H., *Adv. Supramol. Chem.*, 5 (1999) 237.
75. Diederich F., Stang P. J., Eds. *Templated Organic Synthesis*; Wiley VCH: Weinheim, 1999.
76. Lindoy L. F., Atkinson I. M., *Self-assembly in Supramolecular Systems; Monographs in Supramolecular Chemistry*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 2000.
77. Flood A. H., Ramirez R. J. A., Deng W. Q., Muller R. P., Goddard W. A., Stoddart J. F., *Aust. J. Chem.*, 57 (2004) 301.
78. Anelli P. L., Ashton P. R., Spencer N., Slawin A. M. Z., Stoddart J. F., Williams D. J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1036.
79. Amabilino D. B., Raymo F. M., Stoddart J. F., In *Comprehensive Supramolecular Chemistry Volume 9, Templating, Self-Assembly and Self-Organization*; Sauvage, J.-P., Hosseini, M. W., Eds.; Pergamon, Elsevier: Oxford, 1996, 85.
80. Chambron J. C., Heitz V., Sauvage J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 12378.
81. Gibson H. W., Bheda M. C., Engen P. T., *Prog. Polym. Sci.*, 19 (1994) 843.
82. Lukin O., Vogtle F., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (2005) 1456.

83. Schalley C. A., Weilandt T., Bruggemann J., Vogtle F., *Templates in Chemistry I*; Springer: Berlin, 248, 2004.
84. Laidler K. Y., *Chemical Kinetics*; McGraw-Hill Book Co.: New York, 1965, 89.
85. Harada A., Li J., Kamachi M., *Nature*, 356 (1992) 325-27.
86. Ratner B.D., Hoffman A.S., *Synthetic hydrogels for biomedical applications*. In *Hydrogels for Medical and Related Applications*, ACS Symp. Ser. 31, Am. Chem. Soc: Washington, DC, 1976.
87. Yamauchi A., *Recent Trend and Development of Polymer Gels*, CMC:Tokyo, 257, 1995.
88. Yannas I.V., Burke J.F., *J. Biomed. Mater. Res.*, 14 (1980) 65.
89. Rheinwald J.G., *Methods Cell Biol.*, 21A (1980) 229.
90. Gallico G.G., O'Connor N.E., Compton C.C., *N. Engl. J. Med.*, 311 (1984) 448.
91. Olson A.C., Cooney C.L., *Immobilized Enzymes in Food and Microbial Processes*; Plenum Press: New York, 1974.
92. Bailey J.E., Ollis D.F., *Biochemical Engineering Fundamentals*, McGraw-Hill: New York, 1986.
93. Lashkin A.I., Ed. *Enzymes and Immobilized Cells in Biotechnology*; Benjamin/Cummings: California, 1985.
94. Chibata I., *Immobilized Biocatalyst*; Kodansya: Tokyo, 1980.
95. Okano T., Yui N., Yokoyama M., Yoshida R., *Temperature-responsive polymers and drug delivery*. In *Advances in Polymeric Systems for Drug Delivery*; Gordon & Breach Science Publishers: Switzerland, 1994.
96. Yoshida R., Sakai K., Okano T., Sakurai Y., *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 3 (1992) 243.
97. Yoshida R., Sakai K., Okano T., Sakurai Y., Bae Y. H., Kim S. W., *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 3 (1991) 155.
98. Cruise G.M., Hegre O.D., Lamberti F.V., Hager S.R., Hill R., Scharp D.S., *Cell Transplant*, 8(3) (1999) 293–306.
99. Elisseeff J., McIntosh W., Anseth K., Riley S., Ragan P., Langer R., *J Biomed Mater Res*, 51 (2000) 164–71.
100. Fisher J.P., Dean D., Engel P.S., Mikos A.G., *Annu Rev Mater Res*, 31 (2001) 171–81.
101. Randolph M.A., Anseth K., Yaremchuk M.J., *Clin Plast Surg* 30 (2003) 519–37.
102. Sittinger M., Hutmacher D.W., Risbud M.V., *Curr Opin Biotechnol*, 15 (2004) 411–8.
103. Rice M.A., Sanchez-Adams J., Anseth K.S., *Biomacro-molecules*, 7 (2006) 1968–75.
104. Hubbell J., *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 3 (1998) 246–51.
105. Wang K.L., Burban J.H., Cussler E.L., *Adv. Polym. Sci.*, 110 (1993) 67.
106. Radmila Radičević, Dobijanje Alifatskih epoksidnih smola, Magistarski rad, Tehnološki Fakultet, Univerzitet Novi Sad, 1984.
107. Amerce B., Entenmann G., *Encyklopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering, Part A: Materials*, ed. D.2. Wise et al., Marsel Dekker, New York, 1995, Vol. 2, 977-1007.

108. Mobley D. P., *Plastic from microbes; Microbial synthesis of polymers and polymer precursors*; Hanser publishers: New York, 1994.
109. Reeve M., McCarthy S., Downey M., Gross R., *Macromolecules*, 27 (1994) 825.
110. MacDonald R., McCarthy S., Gross R., *Macromolecules*, 29 (1996) 7356.
111. Tsuji H., Miyauchi S., *Polym. Degrad. Stab.*, 71 (2001) 415.
112. Tenon M., Garreau H., Braud C., Vert M., *Polym. Degrad. Stab.*, 67 (2000) 481.
113. Runt J. P., Harisson I. R., Manias E., Siedlecki S. P., Mesing G. L., *Solid-state structure and dynamics of lactide copolymers and blends*, The Pennsylvania State University The Graduate School Department of Materials Science and Engineering, 2004, 20.
114. Boehringer D.B., Ingelheim K.G., *Polymer Degradation and Stability*, 59 (1998) 129-135.
115. Gilding D.K., Reed A.M., *Polymer*, 20 (1979) 1459-64.
116. Griffith L.G., *Acta Mater*, 48 (2000) 263.
117. Hayashi T., *Prog. Polym. Sci.*, 19 (1994) 663.
118. Sinclair R. G., *Pure Appl. Chem.*, A33 (1996) 585.
119. Chiellini E., Solaro R., *Adv. Mater.*, 8 (1996) 305.
120. Amass W., Amass A.B., *Polym. Int.*, 47 (1998) 89.
121. Ikada Y., Tsuji H., *Macromol. Rapid Commun.*, 21 (2000) 117.
122. Middlenton C., Tipton J., *Biomaterials*, 21 (2000) 2335.
123. Langer R., *Acc. Chem. Res.*, 33 (2000) 94.
124. Leenslag J. W., Penning A. J., Bos R. M., Rozema F. R., Boering G., *Biomaterials*, 8 (1987) 311.
125. Winet H., Bao J. Y. J., *Biomed. Mater. Res.*, 40 (1998) 567.
126. Herrmann J., Bodmeier R. J., *Control. Release*, 36 (1995) 63.
127. Miyajima M., Koshika A., Okada J., Ikeda M. J., *Control. Release*, 61 (1999) 295.
128. Langer R., *Nature*, 392 (1998) 5.
129. Uhrich K., Cannizzaro S.M., Langer R., Shakesheff K., *Chem. Rev.*, 99 (1999) 3181.
130. Jacoby M., *Chem. Eng. News*, 79 (2001) 30.
131. Luut H.J., *Polim. Degrad. Stab.*, 59 (1998) 145.
132. Petersen K., Nielsen P.V., Bertesen G., Lawth M., Olsen M.B., Nilsson N.H., *Trends Food*, 10 (1999) 52.
133. Billmeyer F. W. Jr, *Textbook of polymer science*, Interscience, New York, 1971, 21.
134. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., *Macromolecules*, 28 (1995) 1721–1723.
135. Wang J. S., Matyjaszewski K., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 5614–5615.
136. Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., *Macromolecules*, 31 (1998) 5559–5562.
137. Shipp D. A., *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, C 45 (2005) 171 – 194.
138. Hamaudi Z. T., Nugay N., Nugay T., *Turk. J. Chem.*, 28 (2004) 387 – 394.
139. Moad G., Solomon D. H., *The chemistry of free radical polymerization*, Pergamon, Oxford, 1995, 43.
140. Hiratania H., Alvarez-Lorenzo C., *J. Control. Release*, 83 (2002) 223 – 230.

141. McMahon T.T., Zadnik K., *Cornea*, 19 (2000) 730–740.
142. Dimig S., *Pharm. Sci. Technol. To. 1* (1998) 328–335.
143. Ohtsuki C., Miyazaki T., Tanihara M., *Materials Science and Engineering, C* 22 (2002) 27–34.
144. Hiratani H., Lorenzo C. A., *Biomaterials*, 25 (2004) 1105–1113.
145. Kenny S. M., Buggy M., *J. Mater. Sci. - Mater. Med.*, 14 (2003) 923 – 938.
146. Kosta J., Langer R., *Advanced Drug Delivery Reviews*, 46 (2001) 125–148.
147. Kim S.W., Bae Y.H., Okano T., *Pharm. Res.*, 9 (1992) 283–290.
148. Navolokina R. A., Zilberman Y. N., Kirina M. A., *Polymer Science U.S.S.R.*, 29 (1987) 1243-1248.
149. Kakehi T., Yamashita M., Yasuda H., *Reactive & Functional Polymers*, 46 (2000) 81–94.
150. Porsch B., Hillang I., Karlsson A., Sundelof L., *Journal of Chromatography A*, 872 (2000) 91–99.
151. Georgiev G. S., Dakova I. G., *Eur. Polym. J.*, 31 (1995) 305-307.
152. Wang M., Hsieh A.J., Rutledge G.C., *Polymer*, 46 (2005) 3407–3418.
153. Schunk T. C., *Journal of Chromatography A*, 661 (1994) 215-226.
154. Miljković J., Todorović S., Đorđević A., *Biokompozit Hap/PLLA kao tkivna matrica za koštanu srž-sem analiza*, Institut za biologiju sa humanom genetikom, Med. Fak. Univerziteta u Nišu, 2001.
155. Tsuji H., Ikada Y., *Polym. Degrad. Stab.*, 67 (2000) 179.
156. Tsuji H., Mizuno A., Ikada Y. J., *Appl. Polym. Sci.*, 77 (2000) 1452.
157. Tsuji, H., *Polymer*, 43 (2002) 1789.
158. Tsuji H., Ikada Y. J., *Polym. Sci., Polym Chem.*, 36 (1998) 59.
159. Hartmann M. H. in D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, Berlin, (1998) 367–411.
160. Benninga H. (Ed.) *A History of Lactic Acid Making*, Kluwer Academic Publishing, Boston, London, Dordrecht (1990).
161. Van Ness J. H., in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., 13, John Wiley and Sons, New York, (1981) 80–103.
162. Datta R., Tsai S., Bonsignore P., Moon S., Frank J., *FEMS Microbiology Reviews*, 16 (1995) 221–231.
163. Kharas G. B., Sanchez-Riera F., Severson D. K. in D. P. Mobley (Ed.), *Plastics From Microbes*, Hanser-Gardner, Munich, (1994) 93–137.
164. Alan R., Sjostrom E., *Acta. Chem. Scand.*, 334 (1980) 633-636.
165. Nice G.W., Gluaser T., Connor E.F., Mork A., Waymounth R.M., Hedrick J.L., *Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 3046-3056.
166. Klein V.J., Kleine H.H., *Macromol. Chem.*, 30 (1959) 23-28.
167. Kricheldorf H. R., Kreiser I., *Makromol. Chem.*, 187 (1986) 1861.
168. Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., *Makromol. Chem.*, 191 (1990) 1057.
169. Jedlinski Z., Walach W., Wojciech K., Kurcok P., Adamus G., *Makromol. Chem.*, 192 (1991) 2051.

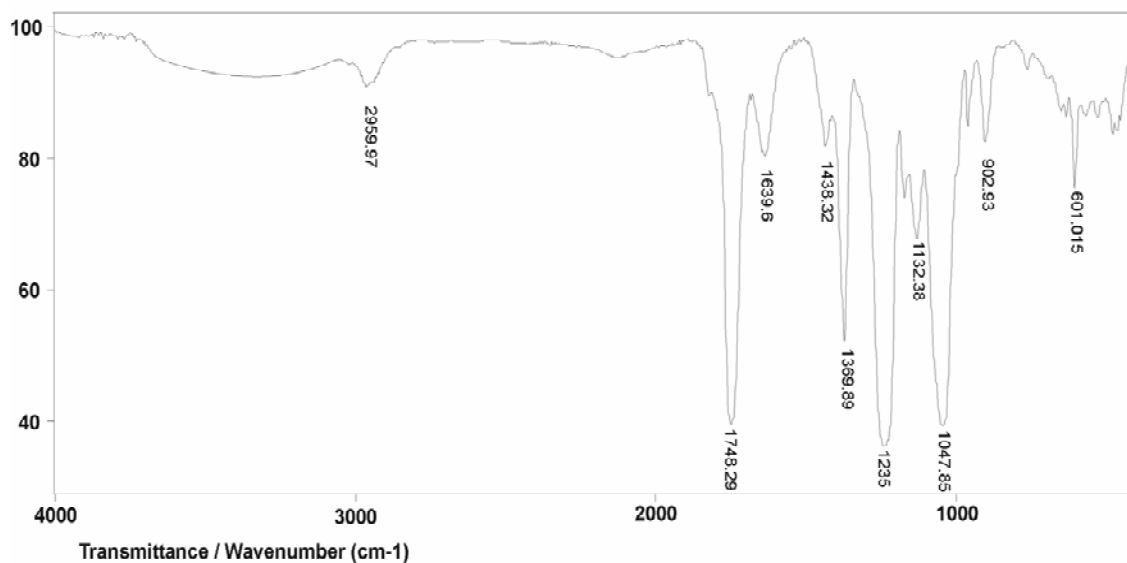
170. Carothers W. H., Dorough G. L., Van Natta F. J., *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932) 761–772.
171. Lowe C. E. (1954) U.S. Patent 2,668,162.
172. Soung H. H., Khorsow J., Yoshito I., *Biomaterials*, 18 (1997) 1503-1508.
173. Leenslag J. W., Pennings A. J., *Makromol. Chem.*, 188 (1987) 1809-1814.
- Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Boettcher C., *Polymer*, 36 (1995) 1253-1259.
174. Kricheldorf H. R., Jonte J. M., Berl M., *Makromol. Chem.*, 12 (1985) 25-38.
175. Kricheldorf H. R., Serra A., *Polym. Bull.*, 14 (1985) 497-502.
176. Du Y. J., Lemstra P. J., Nijenhuis A. J., Van Aert H. A. M., Bastiaansen C., *Macromolecules*, 28 (1995) 2124-2132.
177. Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Stricker A., *Macromolecules*, 33 (2000) 702-709.
178. Kowalski A., Duda A., Penczek S., *Macromol. Rapid Commun.*, 19 (1998) 567-572.
179. Majerska K., Duda A., Penczek S., *Macromol. Rapid Comm.*, 21 (2000) 1327-1332.
180. Kowalski A., Duda A., Penczek S., *Macromolecules*, 33 (2000) 689-695.
181. Kowalski A., Duda A., Penczek S., *Macromolecules*, 33 (2000) 7359-7370.
182. Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J., *Macromolecules*, 25 (1992) 6419-6424.
183. Zhang X., MacDonald D. A., Goosen M. F. A., McAuley K. B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32 (1994) 2965-2970.
184. Schwach G., Coudane J., Engel R., Vert M., *Polymer Bulletin*, 32 (1994) 617–623.
185. Zhang X., Wyss U. P., Pichora D., Goosen M. F. A., *Polymer Bulletin*, 27(6), (1992) 623–629.
186. Schindler A., Hibionada Y. M., Pitt C. G. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 20(2), (1982) 319–326.
187. Dahlmann J., Rafler G., *Acta Polymerica*, 44(2), (1993) 103–107.
188. Gilding D. K., Reed A. M., *Polymer*, 20 (1979) 1459–1464.
189. Nijenhuis A. J., Grijpma D.W., Pennings A. J., *Macromolecules*, 25 (1992) 6419–6424.
190. Bornstein J., La Liberte B. R., Andrews T. M., Montermoso J. C., *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 886-887.
191. Mehrotra R. C., Gupta V. D., *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 145-150.
192. Stridsberg K., Albertsson A. C., *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 37 (1999) 3407-3417.
193. Ryner M., Finne A., Albertsson A. C., Kricheldorf H. R., *Macromolecules*, 34 (2001) 7281-7287.
194. Kricheldorf H. R., Fechner B., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 40 (2002) 1047-1057.
195. Kricheldorf H. R., Lee S.-R., *Macromolecules*, 29 (1996) 8689-8695.
196. Finne A., Albertsson A. C., *Biomacromolecules*, 3 (2002) 684-690.
197. Enomoto K., Ajioka M., Yamaguchi A., (1994) U.S. Patent 5,310,865.
198. Kashima T., Kameoka T., Higuchi C., Ajioka M., Yamaguchi A., (1995) U.S. Patent 5,428,126.

199. Ichikawa F., Kobayashi M., Ohta M., Yoshida Y., Obuchi S., Itoh H. (1995) U.S. Patent 5,440,008.
200. Ohta M., Yoshida Y., Obuchi S., (1995) U.S. Patent 5,444,143.
201. Buchholz B., (1994) U.S. Patent 5,302,694.
202. Cotarca L., Delogu P., Nardelli A., Sunjic V., *Synthesis*, 5 (1996) 553–576.
203. Seppala J., Selin J. F., Su T., (1993) European Patent 593,271.
204. Seppala J., Selin J. F., Su T., (1995) U.S. Patent 5,380,813.
205. Bonsignore P. V., (1995) U.S. Patent 5,470,944.
206. Spinu M., (1993) U.S. Patent 5,270,400.
207. Ibay A. C., Tenney L. P., (1993) U.S. Patent 5,206,341.
208. Aharoni S. M., Largman T., (1983) U.S. Patent 4,417,031.
209. Pennings A. J., Gogolewski S., *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 3(12), (1982) 839–845.
210. Inata H., Matsumura S., *J. App. Polym. Sci.*, 30(8), (1985) 3325–3337.
211. Kricheldorf H. R., Kreiser I., *Die Makromolekul Chemie*, 188 (1987) 1861–1873.
212. Kricheldorf H. R., Sumbel M., *Eur. Polym. J.*, 25(6), (1989) 585–591.
213. Dittrich V.W., Schulz R. C., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 15 (1971) 109–126.
214. Kricheldorf H. R., Dunsing R., *Die Makromolekulare Chemie*, 187(7), (1986) 1611–1625.
215. Jedlinski Z., Walach W., Wojciech K., Kurcok P., Adamus G., *Makromol. Chem.*, 192 (1991) 2051.
216. Kurcok P., Matuszowicz A., Jedlinski Z., Kricheldorf H. R., Dubois Ph., Jerome R., *Macromolecular Rapid Communications*, 16 (1995) 513–519.
217. Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., *Die Makromolekulare Chemie*, 191(5) (1990), 1057–1066.
218. Kricheldorf H. R., Boettcher C., *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, A30 (1993) 441–448.
219. Kricheldorf H. R., Boettcher C., *Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 73 (1993) 47–64.
220. Dunsing R., Kricheldorf H. R., *Polymer Bulletin*, 14 (1985) 491–495.
221. Sipos L., Zsuga M., Kelen T., *Polymer Bulletin*, 27(5), (1992) 495–502.
222. Stanisavljev D. R., *Hem. Ind.*, 63 (2009) 489–498.
223. Baghurst D.R., Mingos D.M.P., *Microwave-assisted inorganic reactions*, in: H.M. Kingston, S.J. Haswell (Eds.), *Microwave-Enhanced Chemistry*, American Chemical Society Publication, Washington, 1997, 523–550.
224. Neas E.D., Collins M.J., *Introduction to Microwave Sample Preparation Theory and Practice*, American Chemical Society Publication, Washington, 1988.
225. Gedye R., Smith K., Westaway H., Baldisera L.A., Laberge L., Rousel J., *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 279.
226. Giguere J.R., Bray L.T., Duncan M.S., Majetich G., *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 4945.

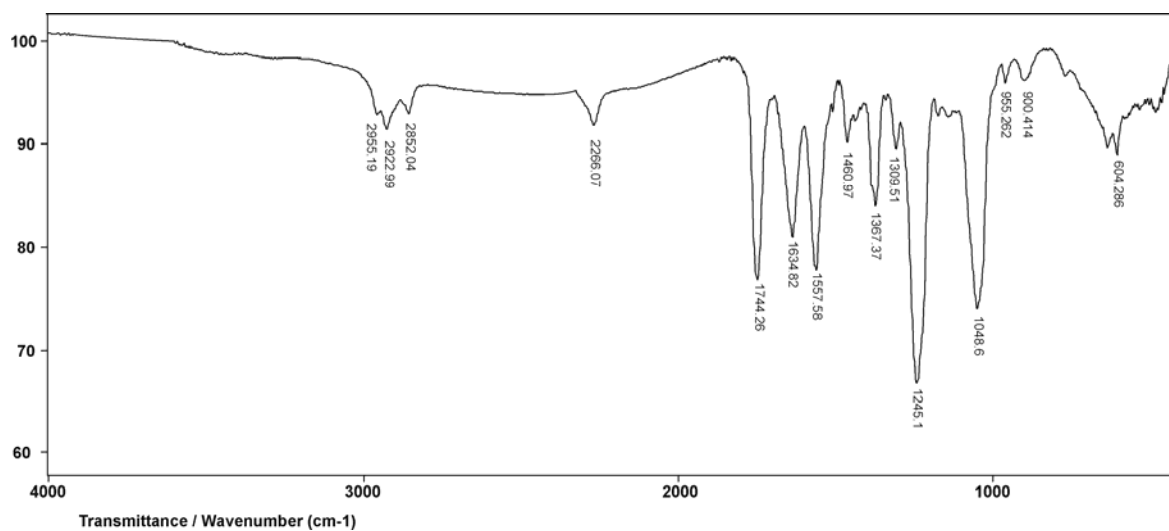
227. Loupy A., Petit A., Hamelin J., Texier-Boulet F., Jacquault P., Mathe D., *Synthesis*, (1998) 1213.
228. Loupy A., *Mcrowaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
229. Mingos D. P. M., Baghurst D. R., *Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, Kingston, H.M.; S.J. Haswell, American Chemical Society, ch.1, 1987, 3-53.
230. Collins J. M., *Introduction to Microwave Chemistry*, in: L.B. Hayes (Ed.), *Mcrowave Synthesis*, CEM Publishing, Matthews, 2002, 11-28.
231. Halliday D., Resnick R., Walker J., *Electric Fields, Fundamentals of Physics*, Wiley, New York, 1997.
232. Franck F., *Water, a Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, 1972.
233. Chaplin M., *Water Structuring at Colloidal Surfaces*, in: P.J. Blitz, M.V. Gunko (Eds.), *Surface Chemistry in Biochemical and Environmental Science*, Springer, Nederland, 2006, 1-10.
234. Kappe C.O., Stadler A., *Mcrowaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
235. De La Hoz A., Diaz-Ortiz A., Moreno A., *Chem. Soc. Rev.*, 34 (2005) 164.
236. Alberty A. R., *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
237. Atkins P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1990.
238. Đorđević Đ.S., Dražić J.V., *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1987.
239. Anić S., Stanisavljev D., Vukelić N., *Izabrana poglavlja fizičke hemije*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2007.
240. Majetich G., Hicks R., *Radiat. Phys. Chem.*, 45 (1995) 567-579.
241. Shibata C., Kashima T., Ohuchi K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) 316.
242. Pagnola M., Pooley F.L.C., Gurland B., Choi M., *J. Phys. Org. Chem.*, 6 (1993) 407.
243. Perreux L., Loupy A., *Tetrahedron*, 57 (2001) 9199.
244. Hayes B.L., *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing Matthews, 2002.
245. Tierney J.P., Lidstorm P., *Microwave Assisted Organic Chemistry*, Taylor & Francis Group, Abingdon, 2004.
246. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M., Majetich G., *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 4945-4948.
247. Mingos D. M., Baghurst D. R., Burle K., Moneuse M., *Chem. Soc. Rev.*, 20 (1991) 1-47.
248. Deckwer W. D., *Fems. Microb. Rev.*, 16 (1995) 143.
249. Holland S.J., Tighe B., Gould P., *J. Controlled Release*, 4 (1986) 155.
250. Lee P.C., Lee W.G., Lee S.Y., Chang H.N., *Process Biochem.*, 35 (1999) 49.
251. Nghiem N.P., Davison B. H, Suttle B.E., Richardson G.R., *Appl. Microb. Biotech.*, 63 (1997) 565.
252. Samuelov N. S., Lamed R., Lowe S., Zeikus J. G., *Appl. Environ. Microbiol.*, 57 (1991) 3013.

253. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 5. John Wiley & Sons, New York, 1979.
254. Carothers W. H., Arvin G. A., J. Am. Chem. Soc., 51 (1929) 2560.
255. Albertsson A. C., Karlsson S., Degradable Polymers, Macromol. Symp., 130 (1977).
256. Wirpsza Z., Polyurethanes, Chemistry, Technology and Applications, Ellis Horwood, West Sussex, 1993.
257. Zawadzki S. F., Tabak D., Akcelrud L., Polym. Plast. Technol. Engin., 32 (1993) 155.
258. Benicewicz B. C., Hopper P. K., J. Bioact. Comp. Polym., 5 (1990) 453.
259. Kronenthal R. L., In Polymers in Medicine and Surgery, E. Martin Eds., Plenum Press, NY, 1975, 119-137.
260. Wise D. L., McCormick G. J., Willet G. P., Life Sciences, 19 (1976) 867.
261. Lewis D. H., In Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems, M. Chasin, R. Langer Eds., Marcel Dekker, New York, 1990, Chapter 1, 1-41.
262. Grijpma D. W., Pennings A. J., Macromol. Chem. Phys., 195 (1994) 1633.
263. Frazza E. J., Schmitt E. E., J. Biomed. Mater. Res. Symp., 1 (1971) 43.
264. Wolfrom M.L., Thompson A., Methods in Carbohydr. Chem., 2 (1963) 211.
265. Kartha K. P. R., Aloui M., Field R. A., Tetrahedron Lett., 37 (1996) 5175.
266. Kartha K. P. R., Tetrahedron Lett., 27 (1986) 3415.
267. Verhat C.G.J., Fransen C.T.M., Zwanenburg B., Chittenden G.J.F., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 115 (1996) 133.
268. Koreeda M., Houston T.A., Shull B.K., Klemke E., Tuinman R.J., Synlett., 1995, 90.
269. Kostić A., Jovanović J., Adnadjević B., Popović A., J. Serb. Chem. Soc., 72 (2007) 1139-1153.
270. Panic V., Adnadjevic B., Velickovic S., Jovanovic J., Chemical engineering journal, 156 (2010) 206-214.
271. Xiao G.Z., Delamar M., Shannahan M.E.R., J Appl Polym Sci., 65 (1997) 449.
272. Nikolic Lj., Ristic I., Adnadjevic B., Nikolic V., Jovanovic J., Stankovic M., Sensors, 10 (5) (2010) 5063-5073.
273. Ristić S. I., Nikolić B. Lj., Nikolić D. V., Budinski-Simendić K. J., Zdravković S. V., Hem. Ind., 63(6), (2009) 611-619.
274. Jamshidi K., Hyon S.H., Ikada Y., Polymer, 29 (1988) 2229-2234.
275. Kopinke F. D., Remmler M., Mackenzie K., Polym Degrad Stab, 52 (1996) 25-38.
276. Kopinke F. D., Remmler M., Mackenzie K., Moder M., Wachsen O., Polym Degrad Stab, 53 (1996) 329-342.
277. Saunders J.H., Frisch K.C., Polyurethane chemistry and technology, Part I, vol. 16. New York: Interscience, 1963, 5.

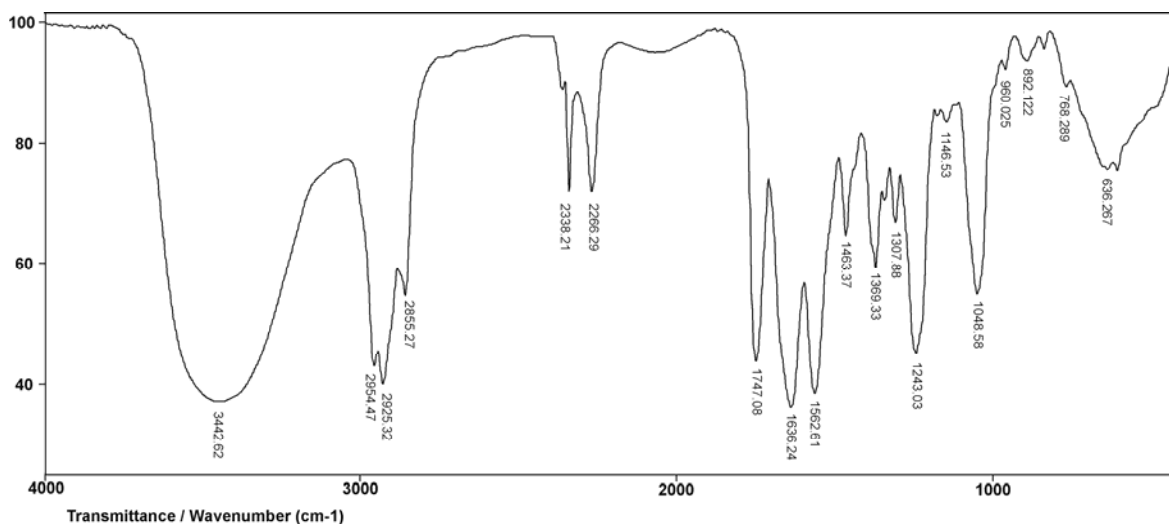
7. PRILOZI



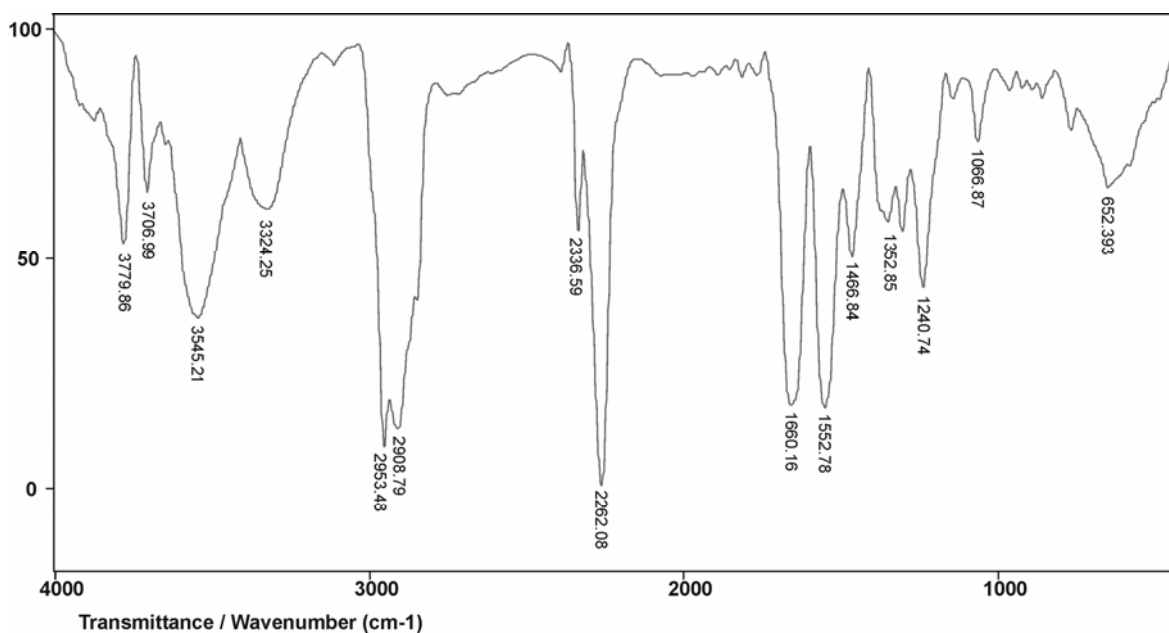
Prilog 1. FT-IC spektar acetilovanog β -CD u suspenziji anhidrida sirćetne kiseline sa I_2 kao katalizatorom, vreme reakcije 12 min



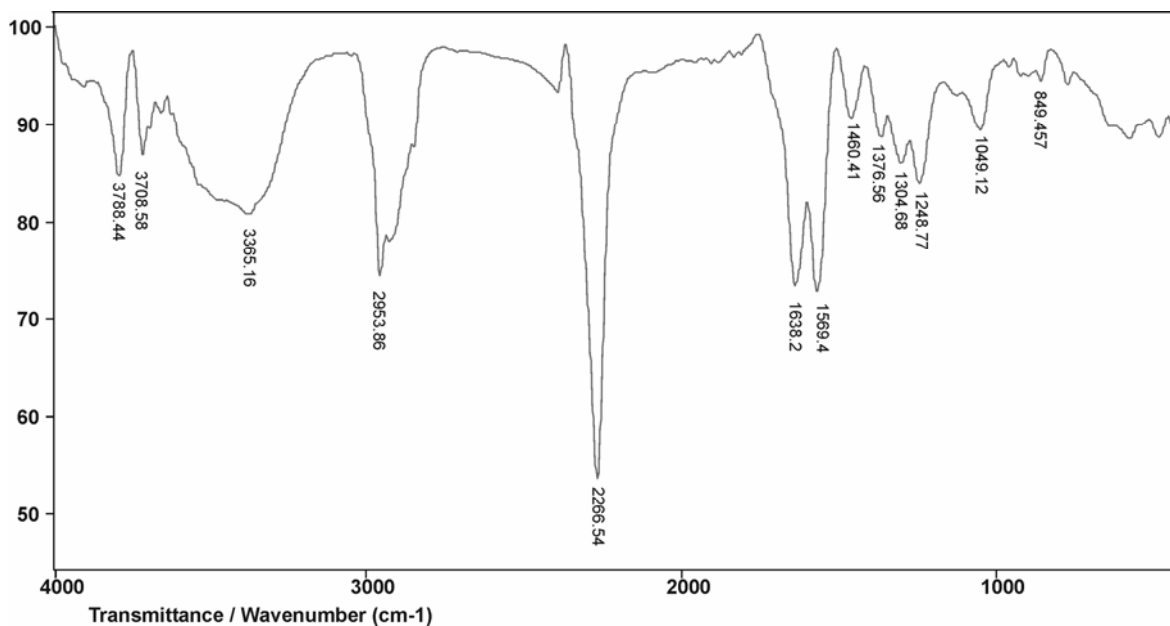
Prilog 2. FT-IC spktar zagrejene mešavine di-n-dibutylkalaj(IV)dilaurata i izoforondiizocijanata



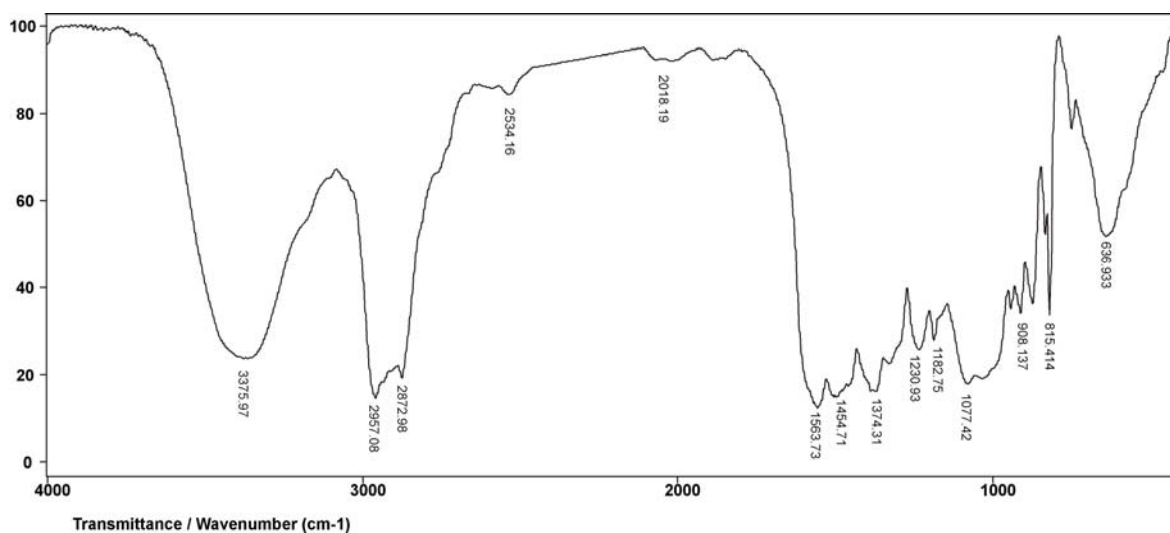
Prilog 3. FT-IC spktar zagrejane mešavine rotaksana, di-n-dibutikalaj(IV)dilaurata i izoforondiizocijanata



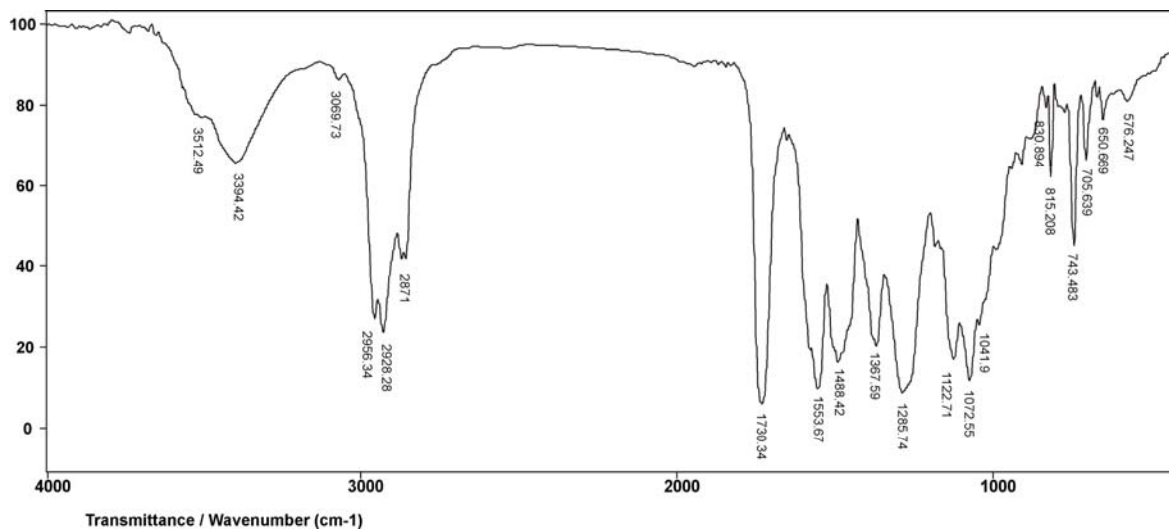
Prilog 4. Topološki gel umrežen izoforondiizocijanatom (uz dodatak di-n-dibutikalaj(IV)dilaurata kao katalizatora) sintetisan na 0 °C



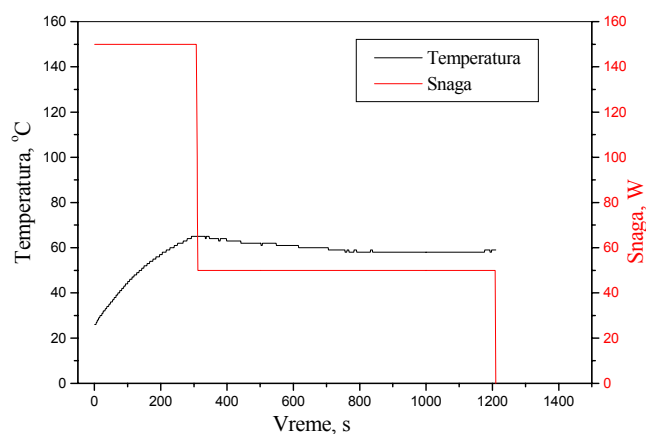
Prilog 5. Topološki gel umrežen izoforondiizocijantom (uz dodatak di-n-dibutilkalaj(IV)dilaurata kao katalizatora) sintetisan na 0 °C



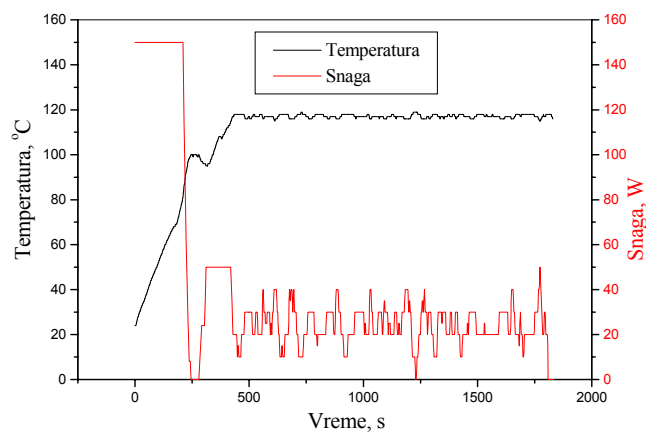
Prilog 6. FT-IC spektar smeše epoksi smole i umreživača, Jeffamine, pre umrežavanja



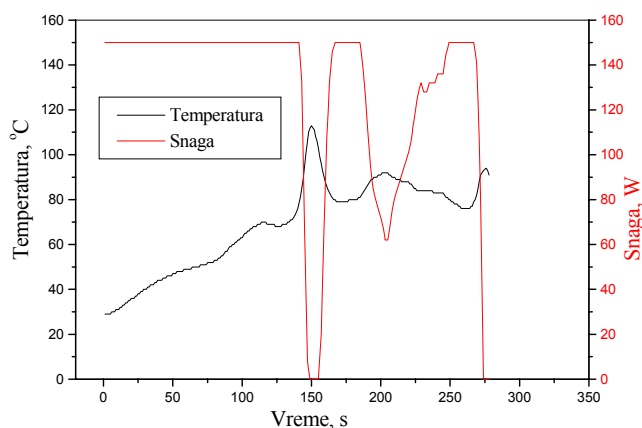
Prilog 7. FT-IC spektar epoksi mreže (nakon umrežavanja od 24 h na 110 °C)



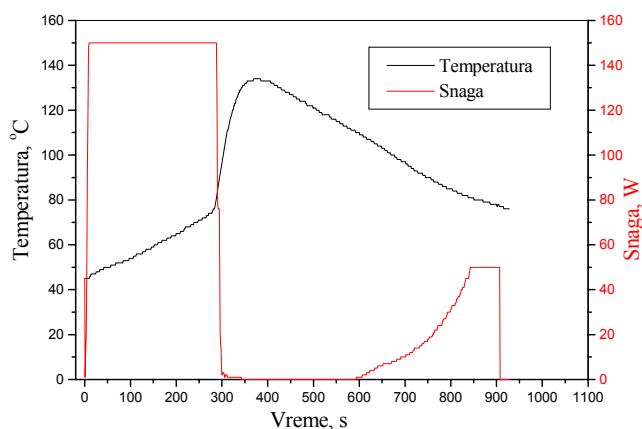
Prilog 8. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-1-20)



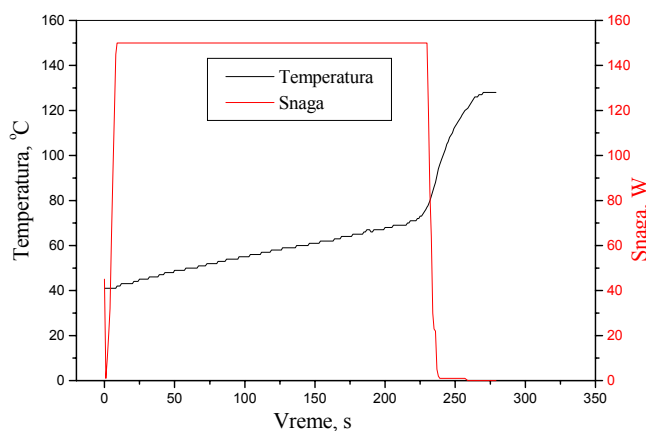
Prilog 9. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-1-30)



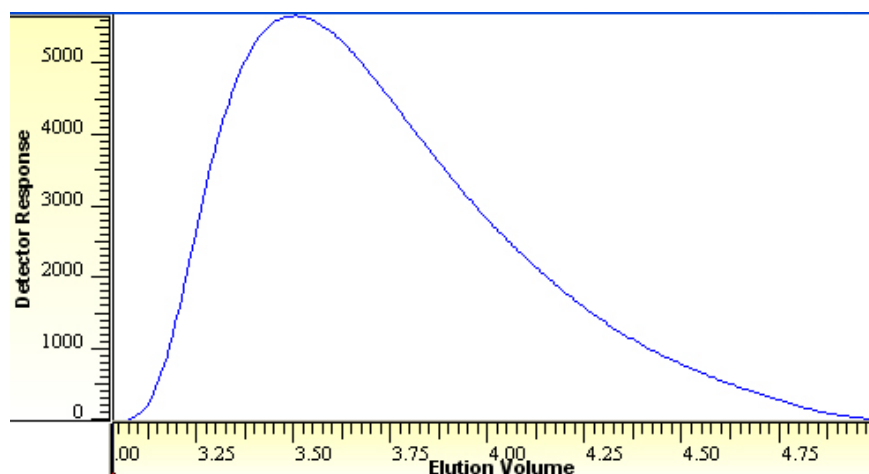
Prilog 10. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-5-5)



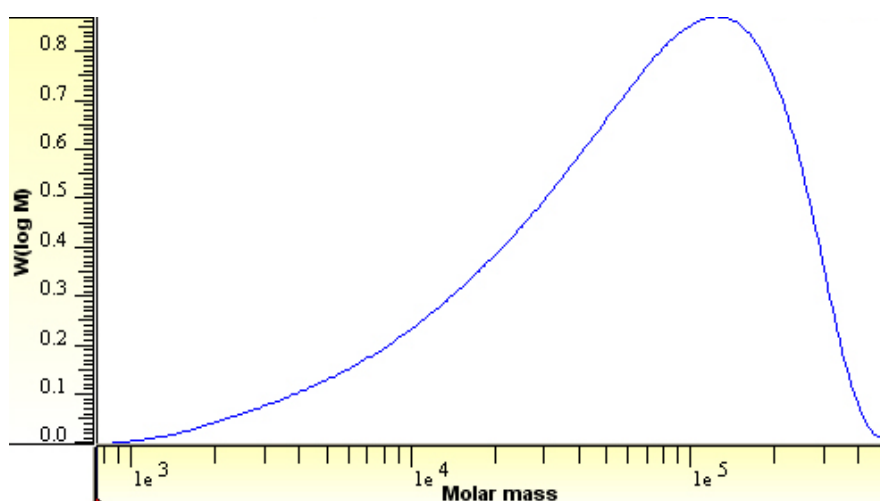
Prilog 11. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-5-20)



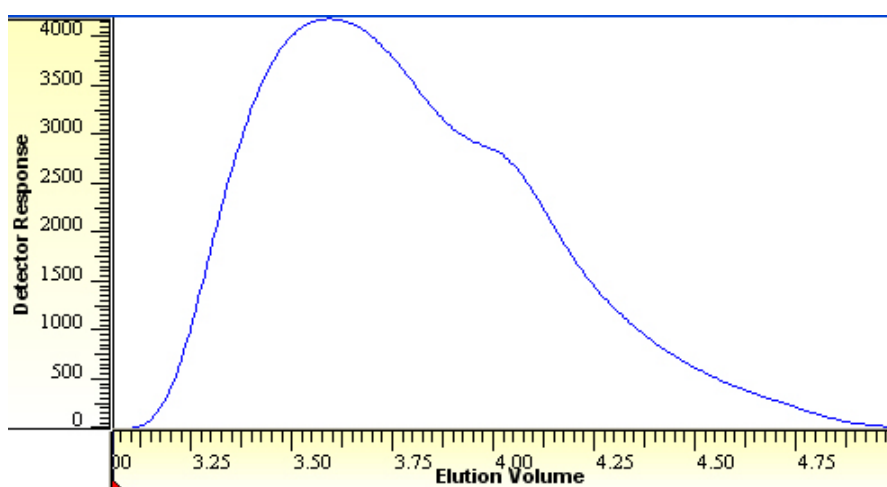
Prilog 12. Zavisnost temperature i snage mikrotalasnog zračenja od vremena pri polimerizaciji D,L-laktida u masi (uzorak MTS-10-5)



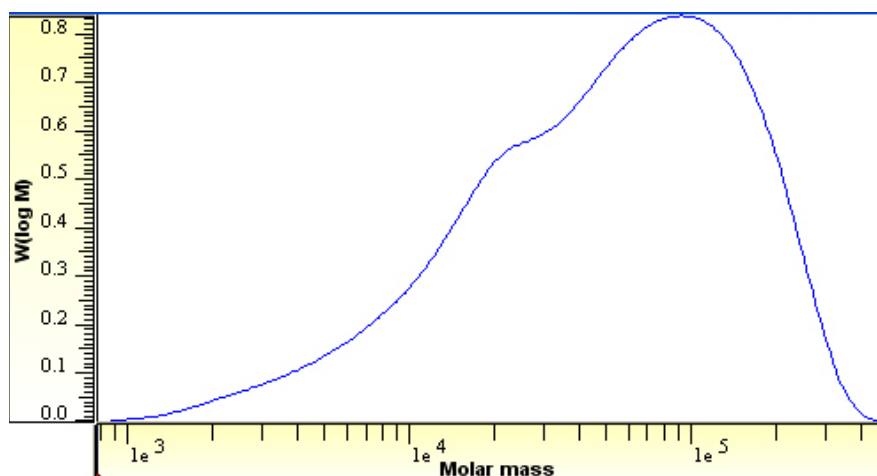
Prilog 14. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-1-20



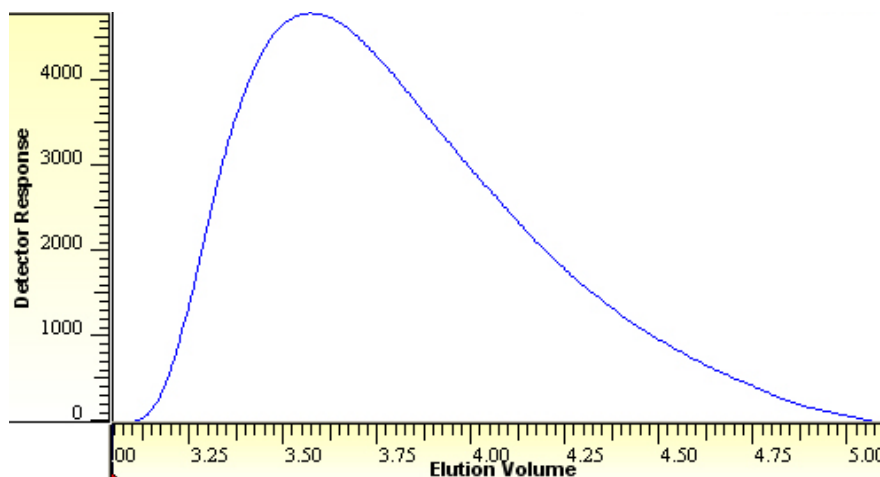
Prilog 15. Raspodela molskih masa za uzorak TS-1-20



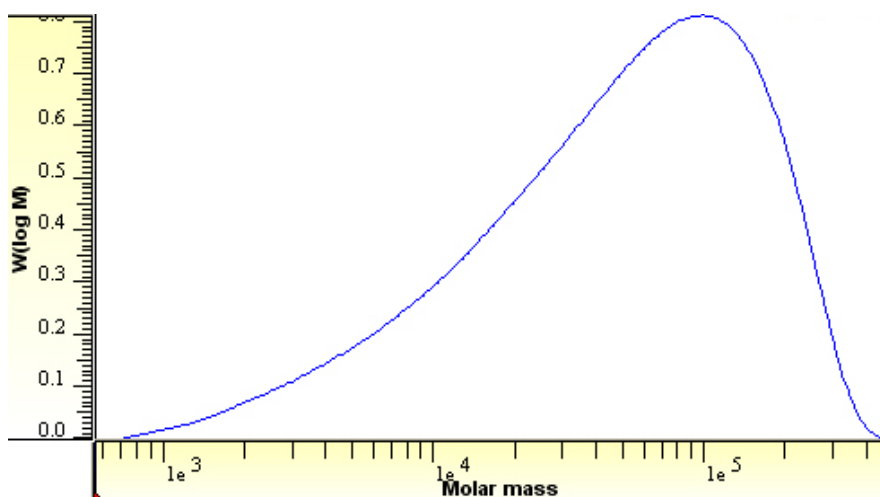
Prilog 16. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-1-30



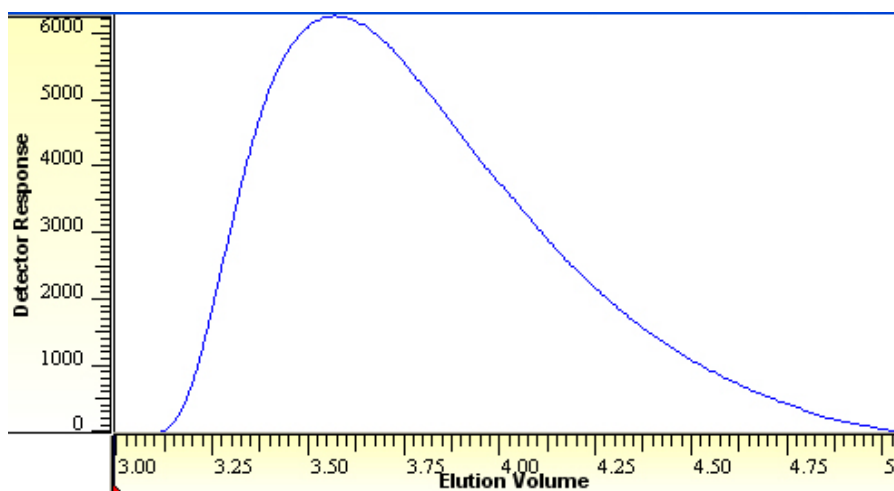
Prilog 17. Raspodela molskih masa za uzorak TS-1-30



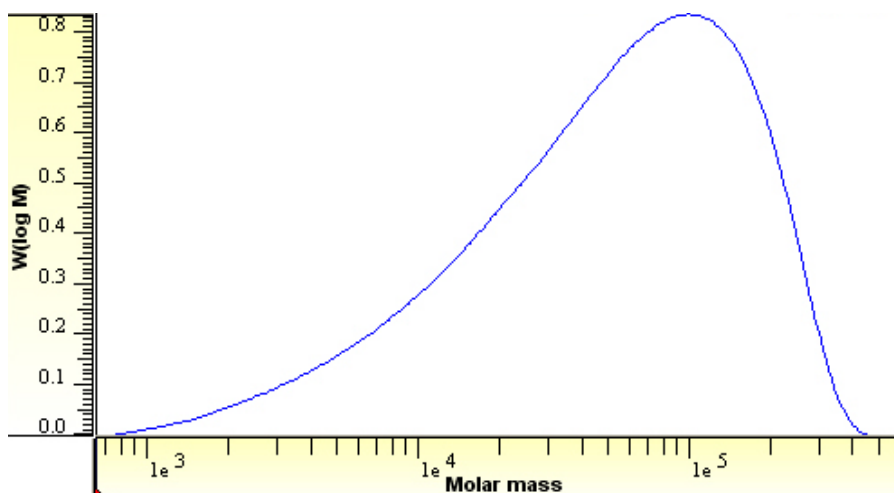
Prilog 18. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-5-5



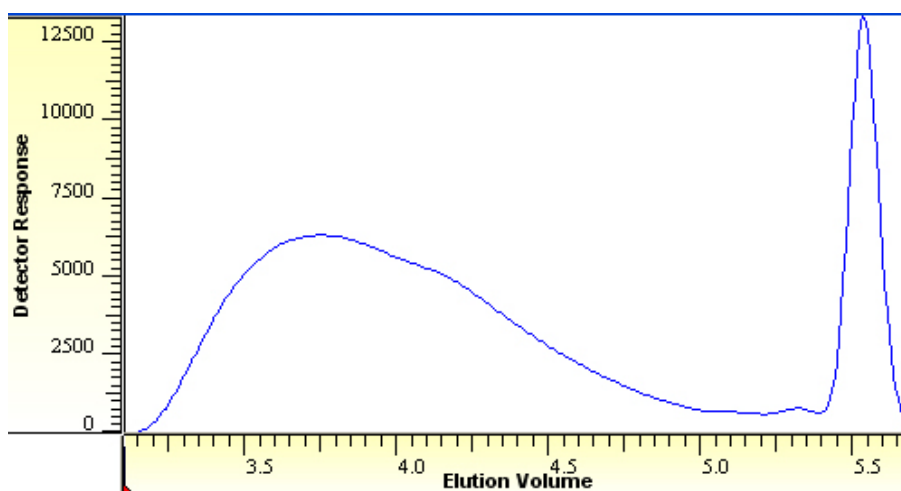
Prilog 19. Raspodela molskih masa za uzorak TS-5-5



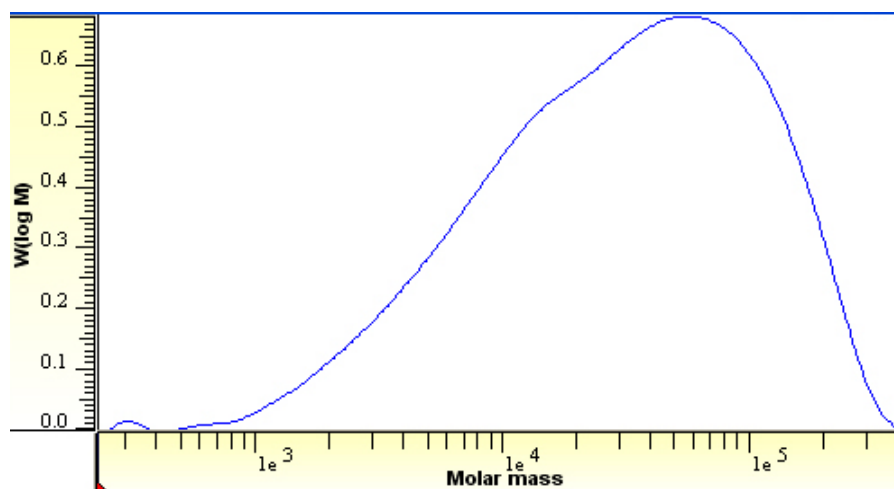
Prilog 20. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak TS-5-10



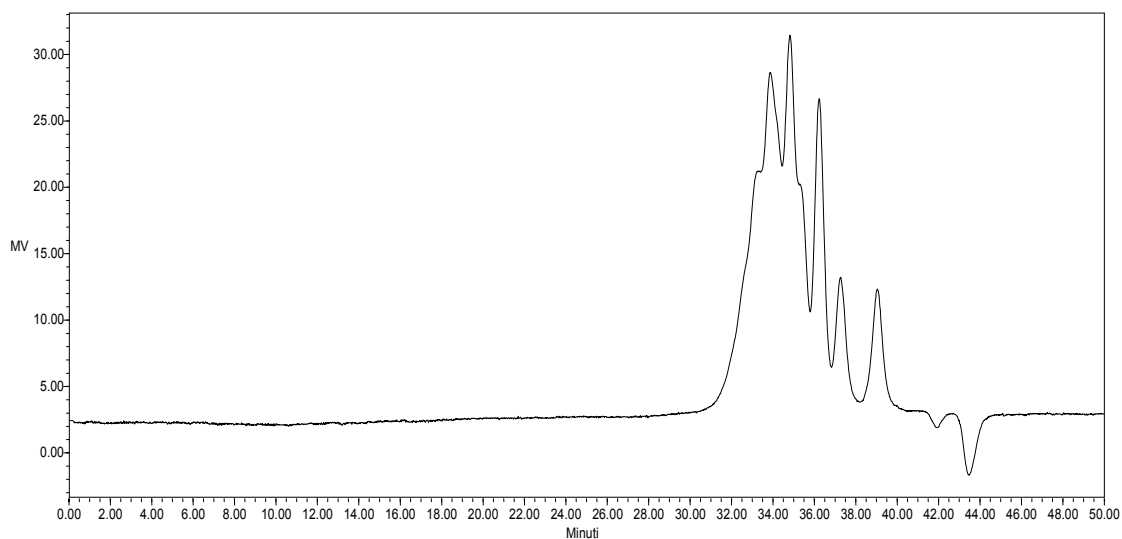
Prilog 21. Raspodela moljskih masa za uzorak TS-5-10



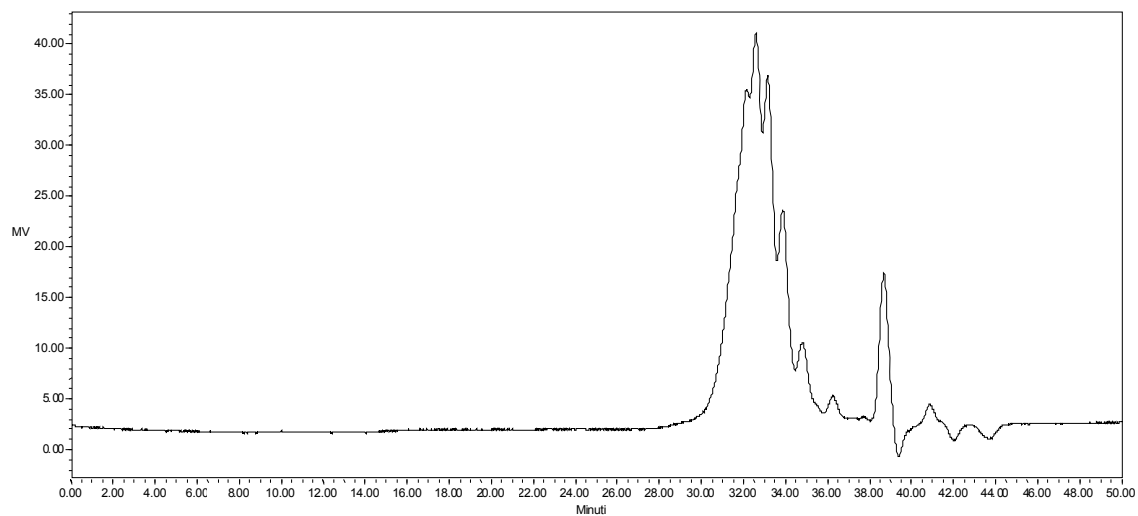
Prilog 22. Signal na RID detektoru u funkciji od retencionog vremena za uzorak MTS-1-30



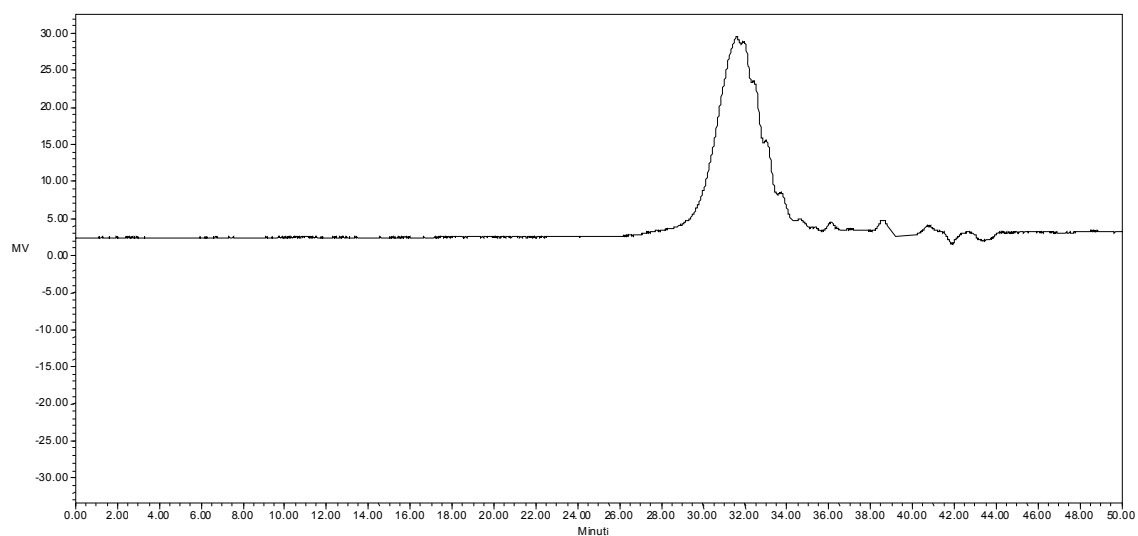
Prilog 23. Raspodela molskih masa za uzorak MTS-1-30



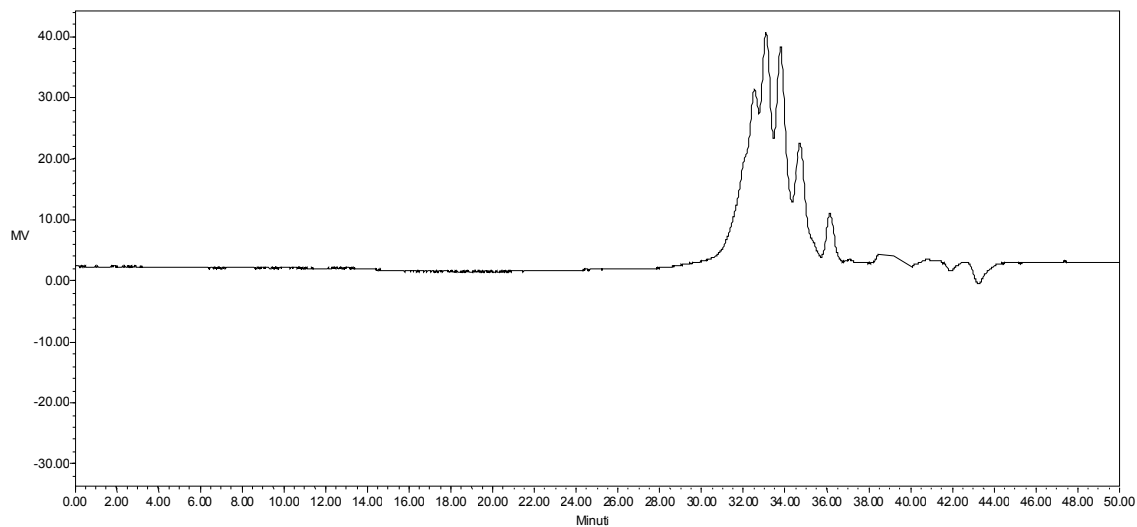
Prilog 24. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-1000



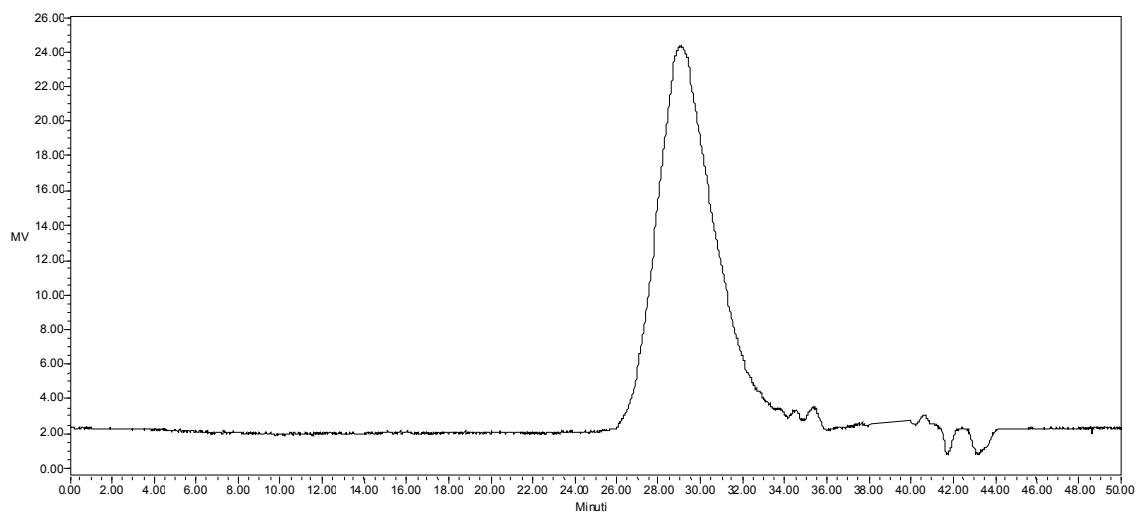
Prilog 25. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-1000, sintetisanog u rastvoru



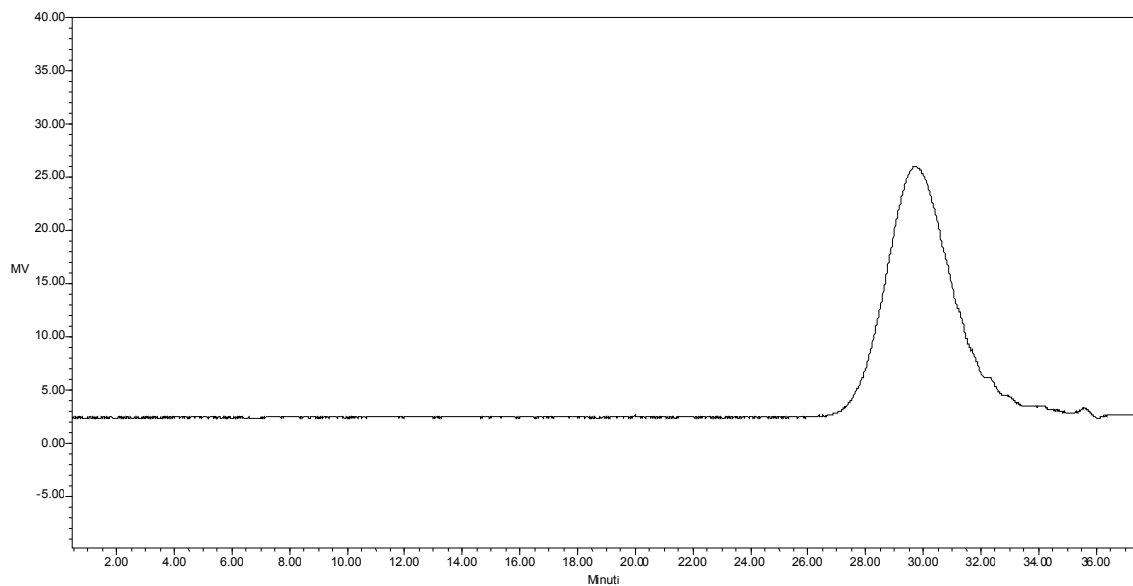
Prilog 26. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-2000



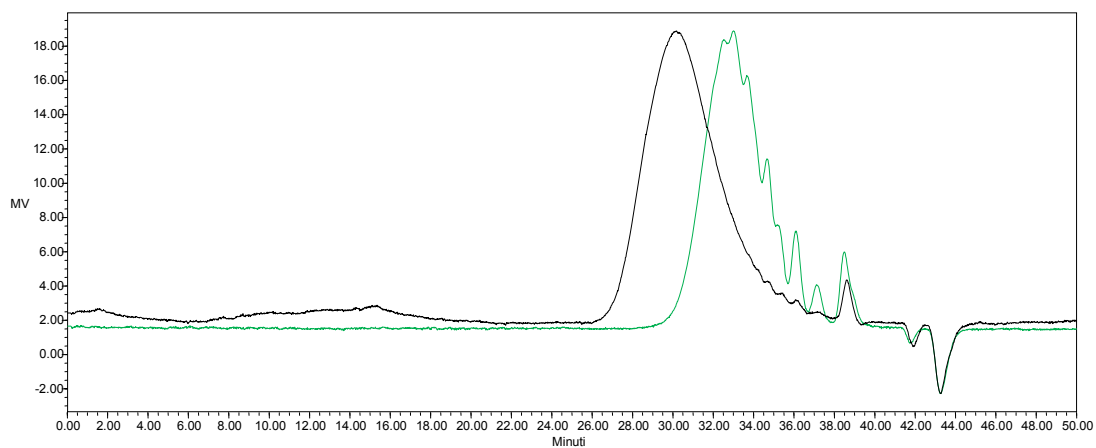
Prilog 27. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-1000, sintetisanog u rastvoru



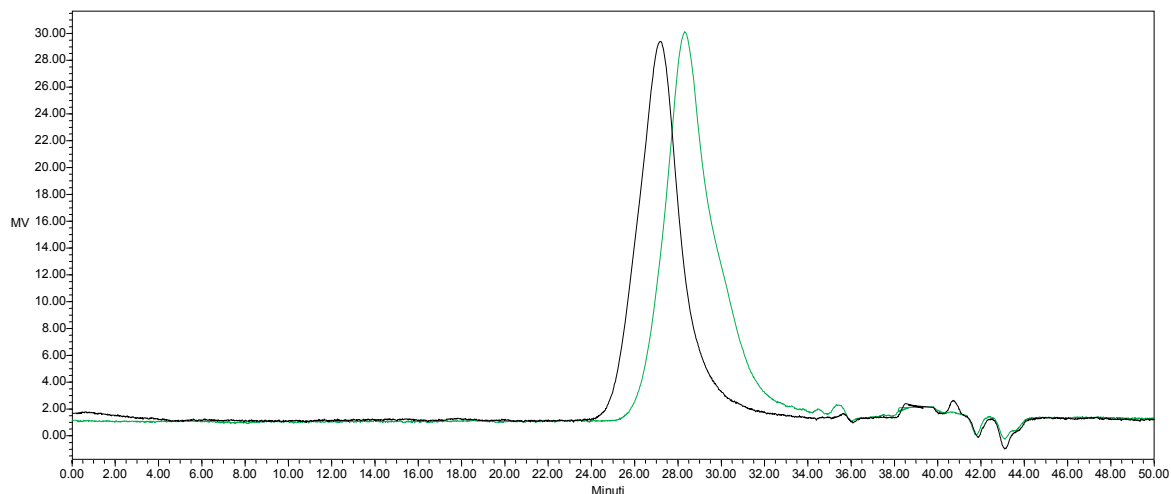
Prilog 28. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-4000, sintetisanog u rastvoru



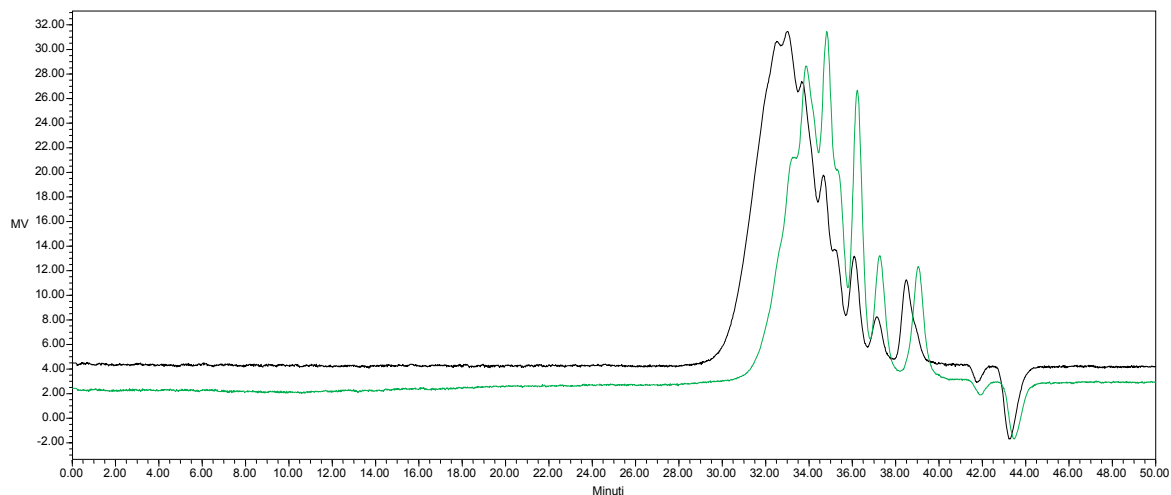
Prilog 29. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-4000, sintetisanog u rastvoru



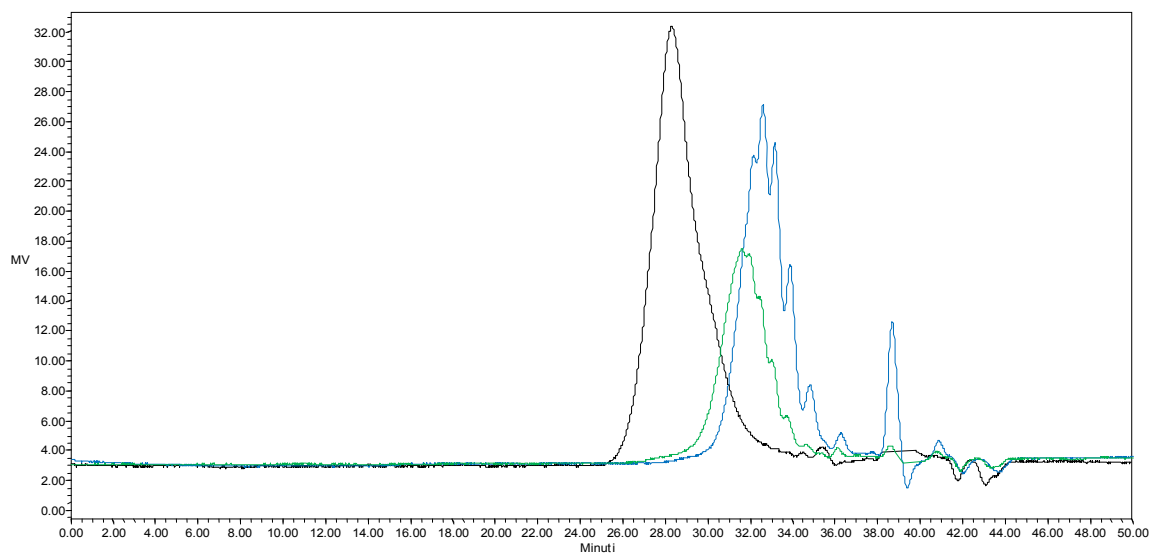
Prilog 30. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-2000 i DL-L-ISO-2000, sintetisanih u masi



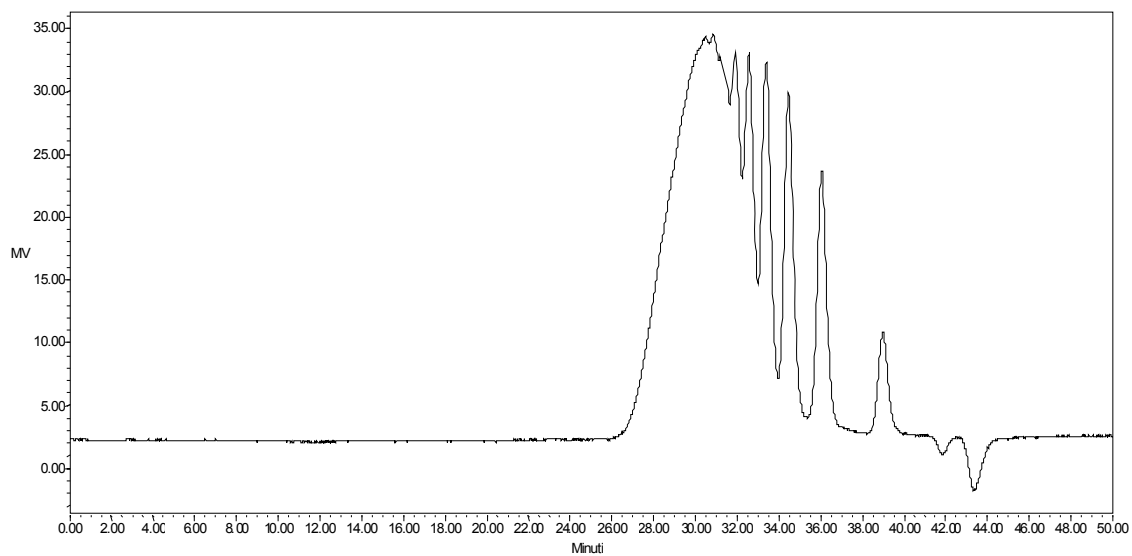
Prilog 31. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-5000 i DL-L-ISO-SOLU-5000



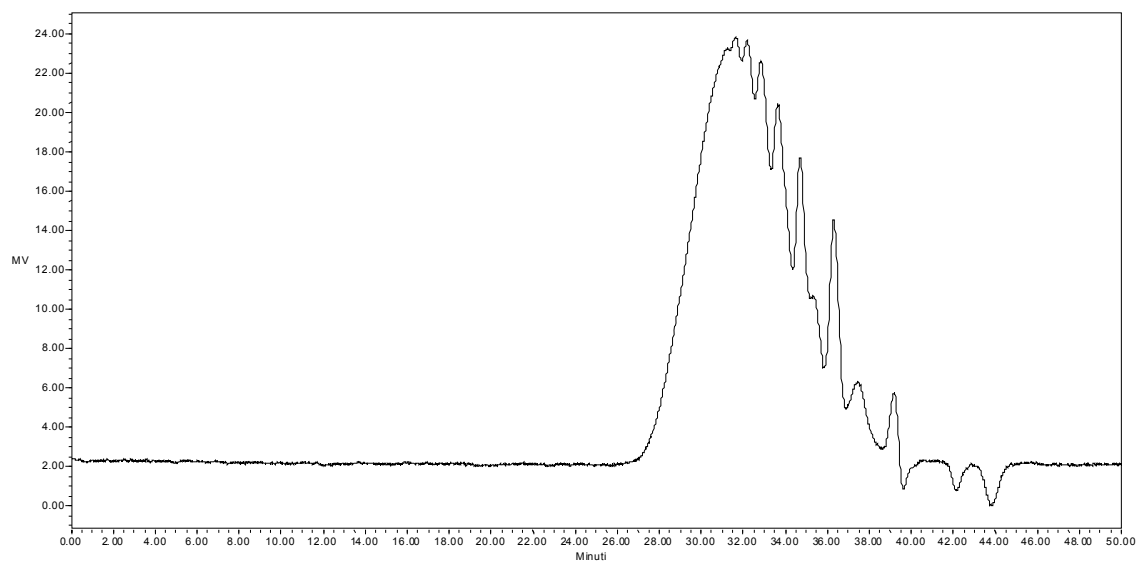
Prilog 32. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-1000 i DL-L-ISO-2000



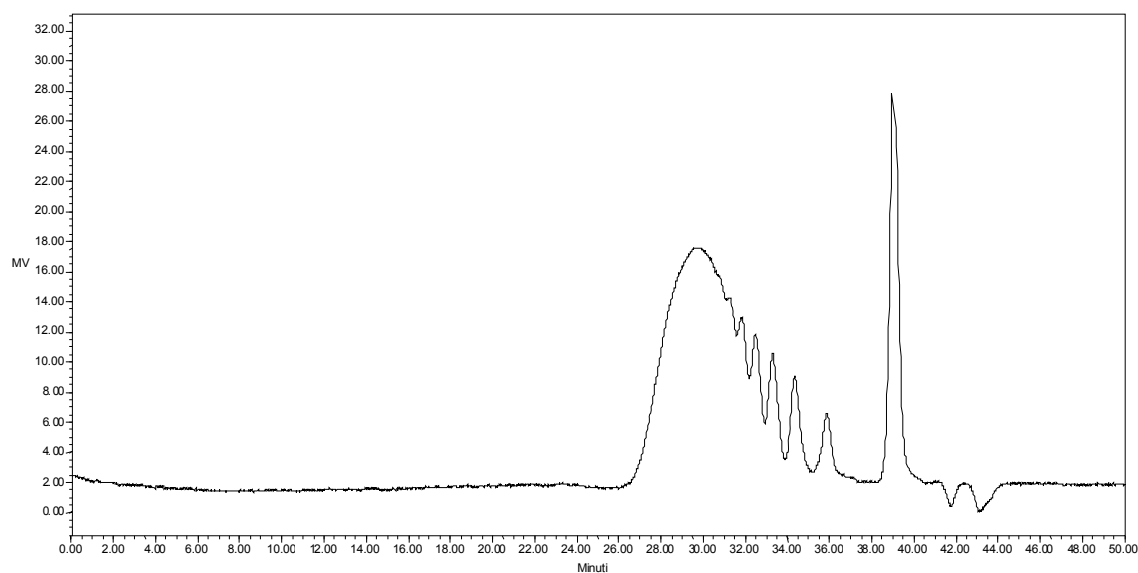
Prilog 33. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-5000 (crna boja), DL-L-ISO-SOLU-2000 (zeleno boja) i DL-L-ISO-SOLU-1000 (plava boja)



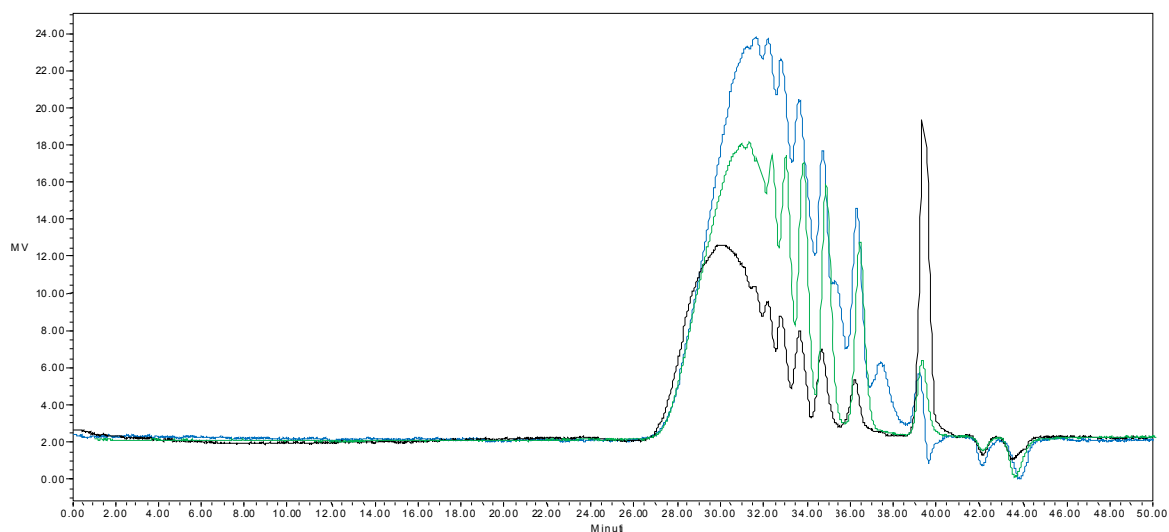
Prilog 34. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina), ISO-SA-1000



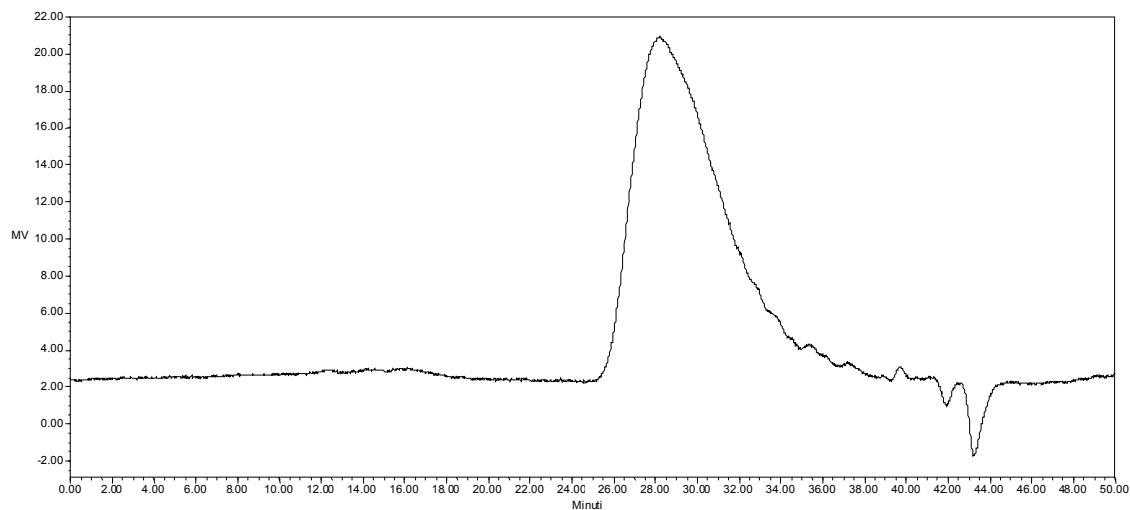
Prilog 35. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina), ISO-SA-2000



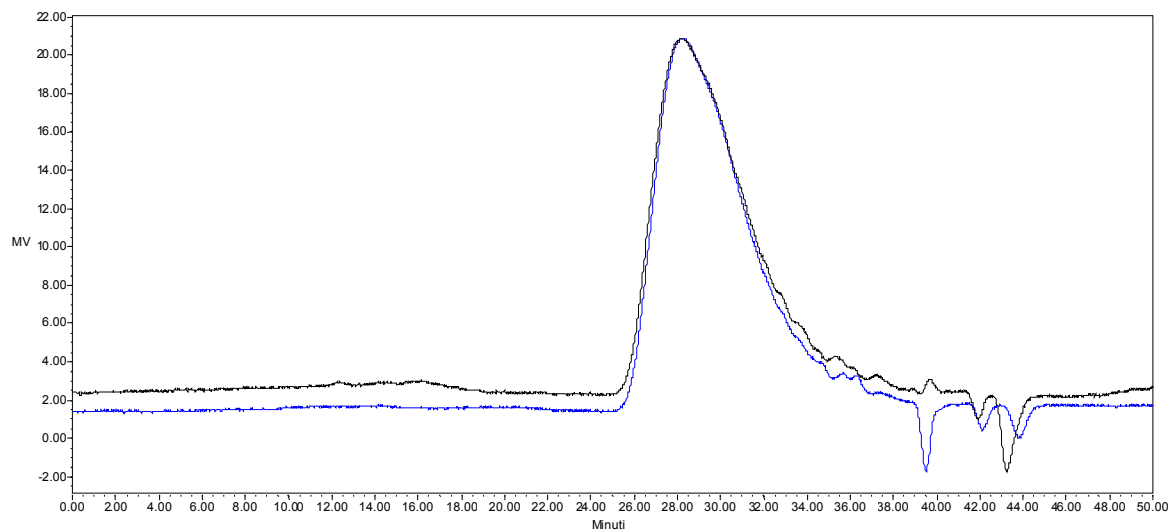
Prilog 36. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina), ISO-SA-2000-2



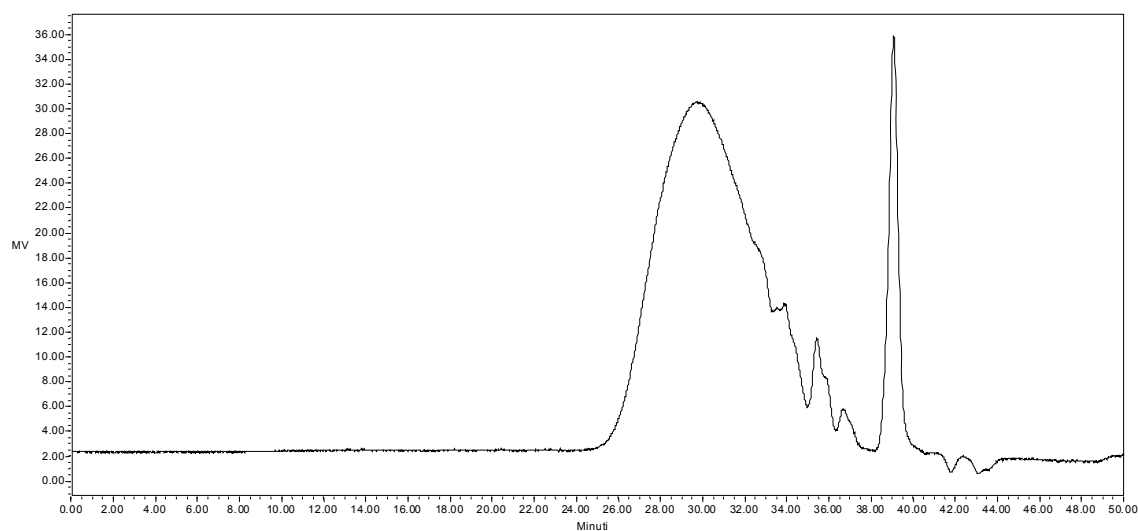
Prilog 37. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline), ISO-SA-1000 (plava boja), ISO-SA-2000 (zelena boja) i ISO-SA-2000-2 (crna boja)



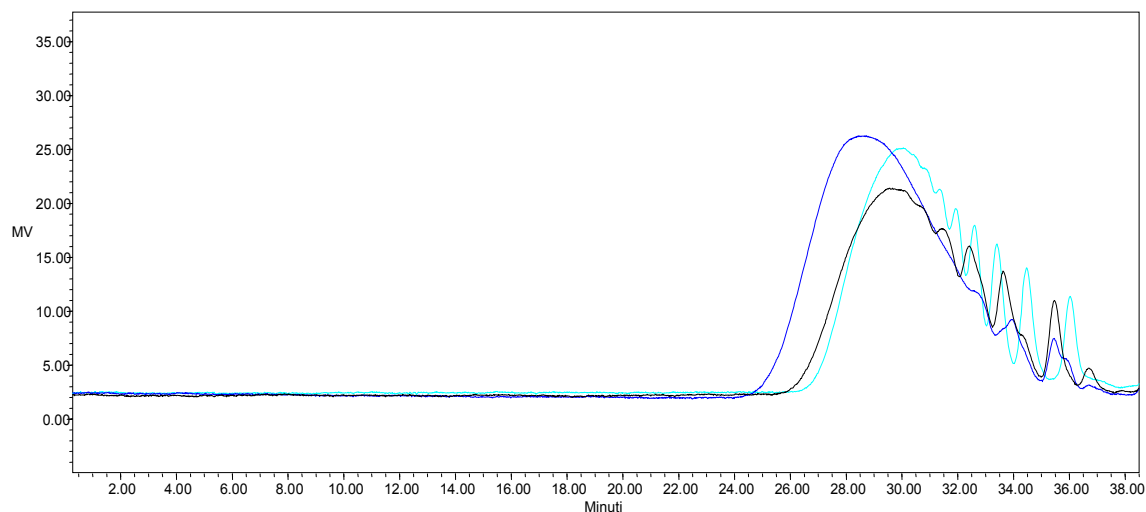
Prilog 38. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000



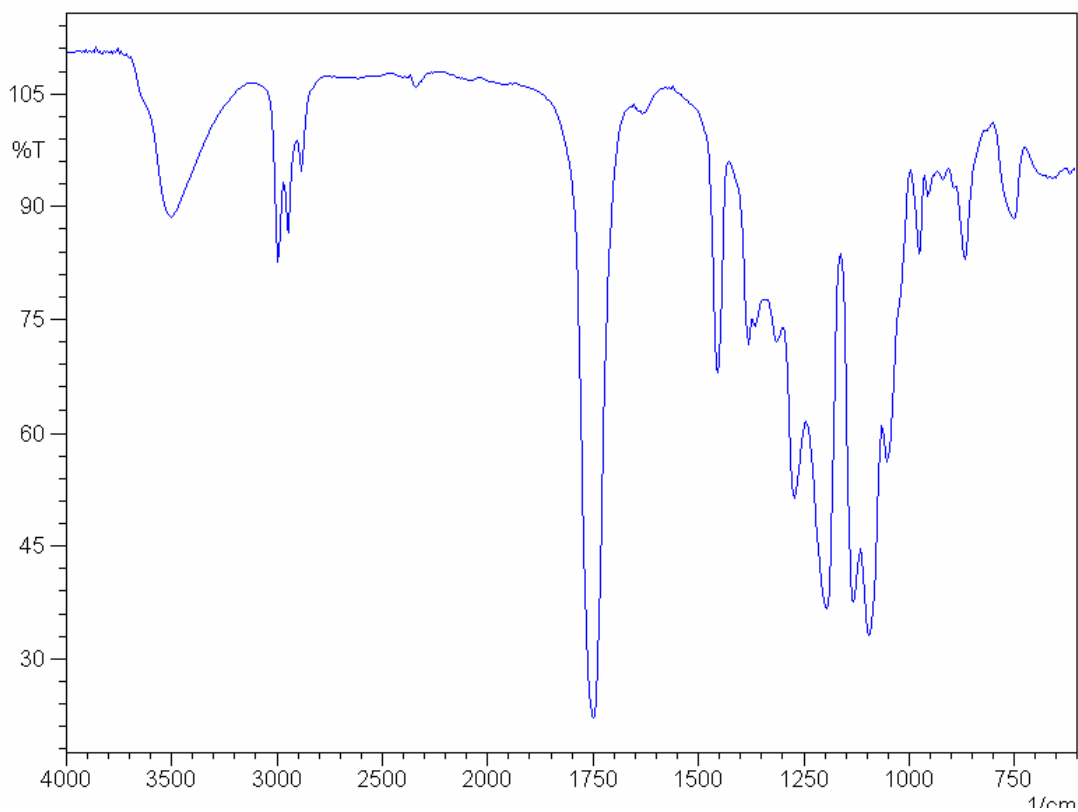
Prilog 39. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000 i ISO-SA-AD-2000-2



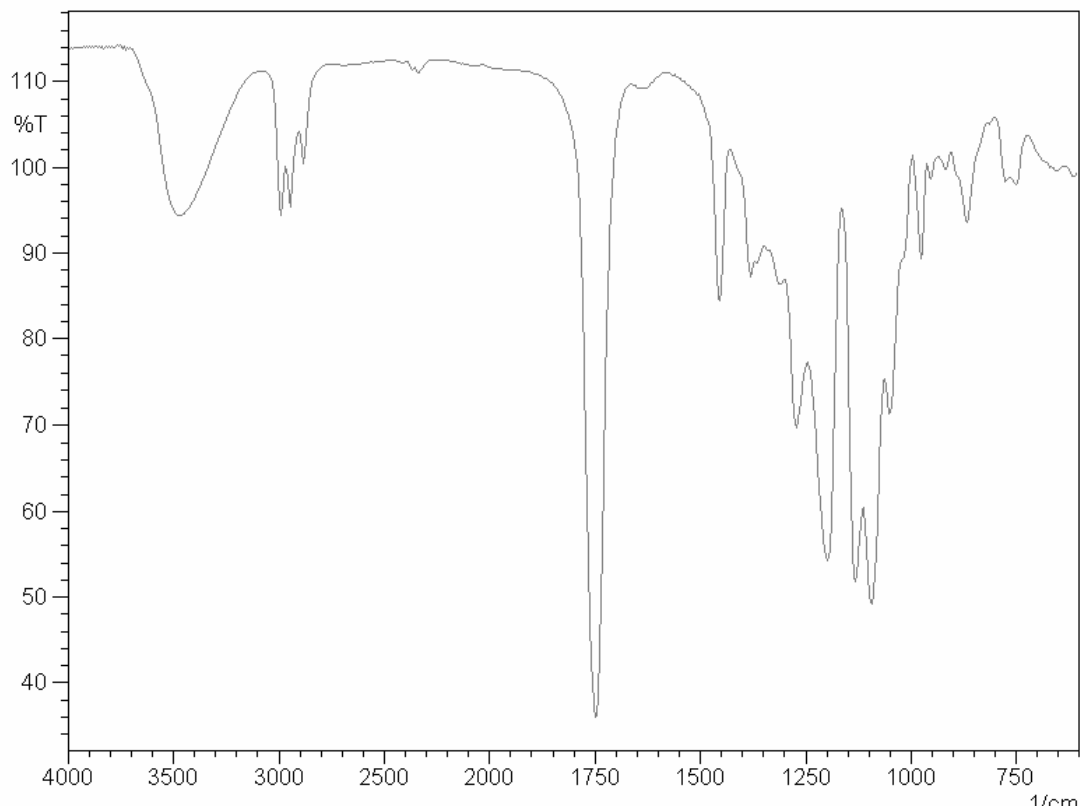
Prilog 40. GPC hromatogram tvrdog segmenta poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-1



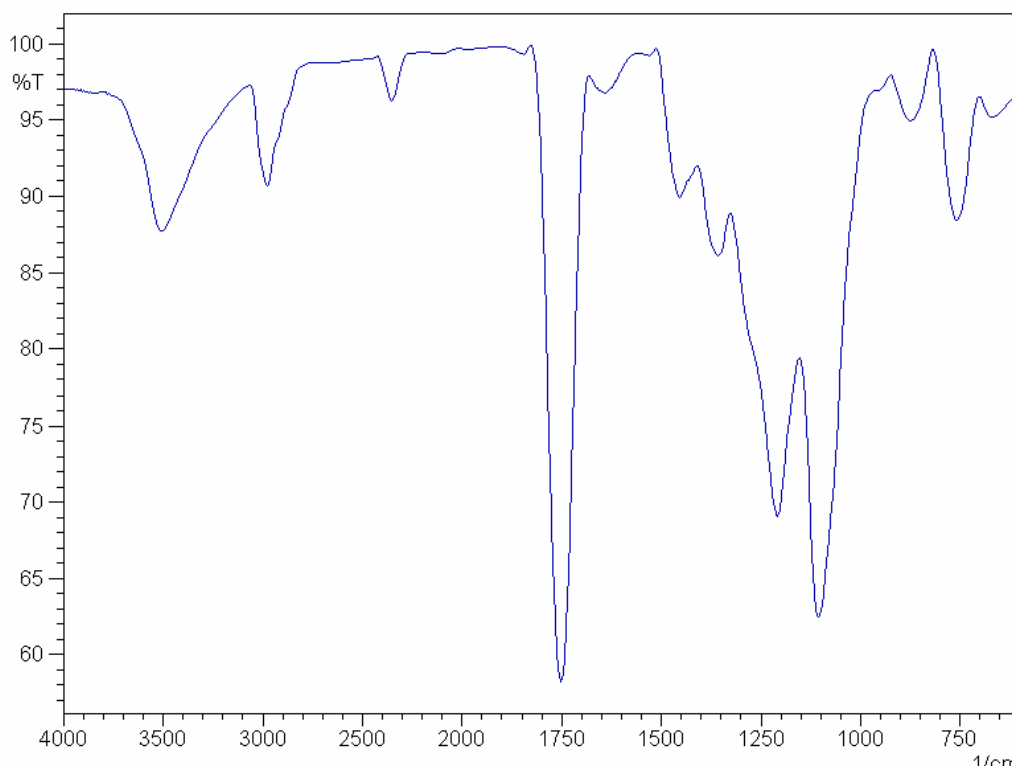
Prilog 41. GPC hromatogrami tvrdih segmenata poliestra poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*ko*-dimetilestar tereftalne kiseline), ISO-SA-DMT-2000-1, ISO-SA-DMT-2000-2 i ISO-SA-DMT-2000-3



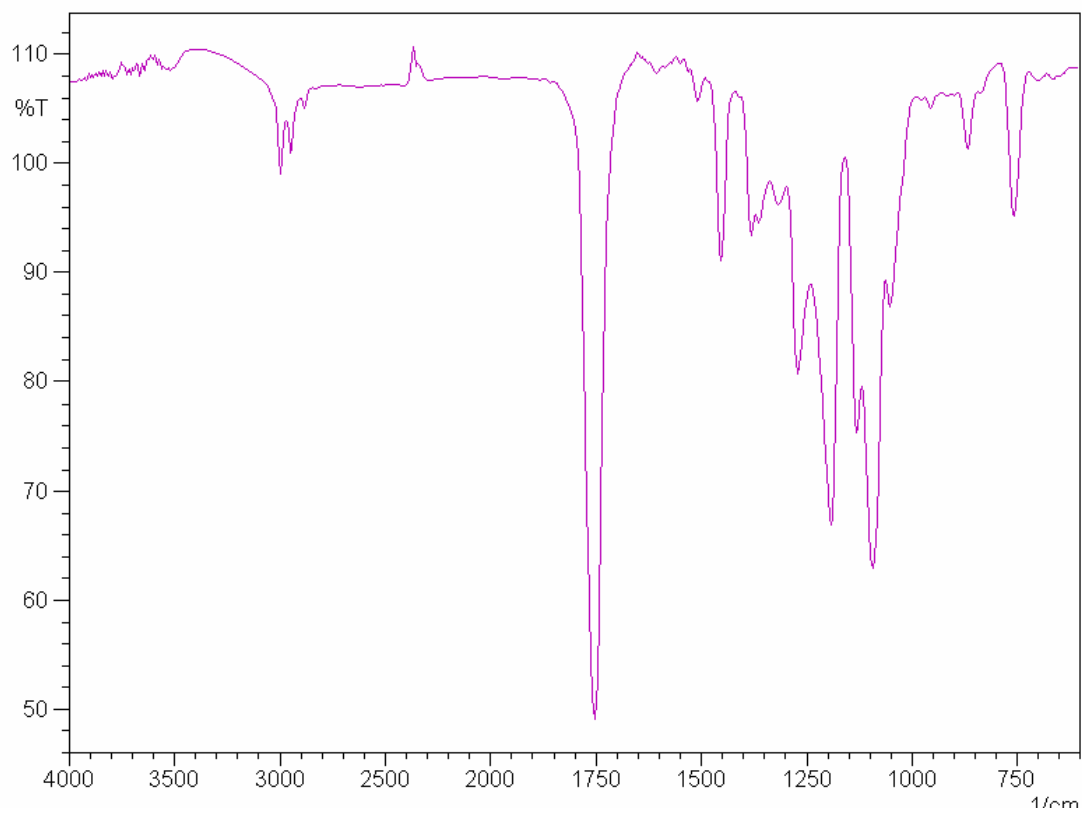
Prilog 42. FT-IC spektar poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak DL-L-ISO-2000



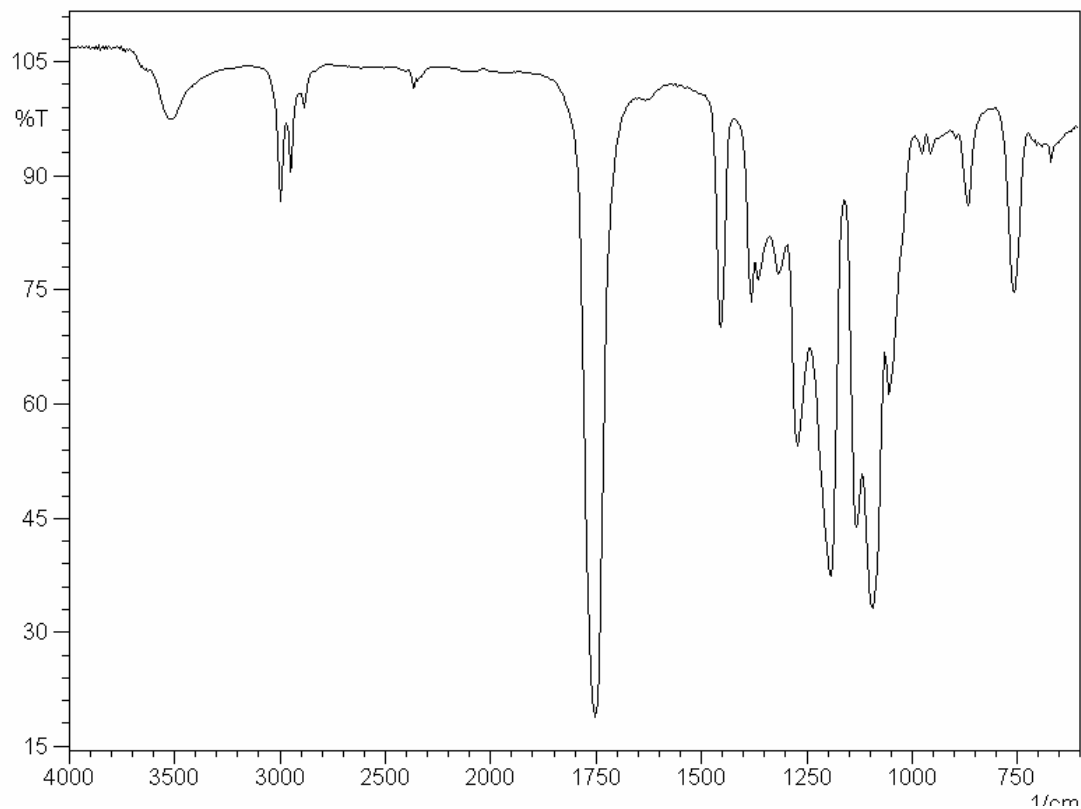
Prilog 43. FT-IC spektar poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak DL-L-ISO-1000



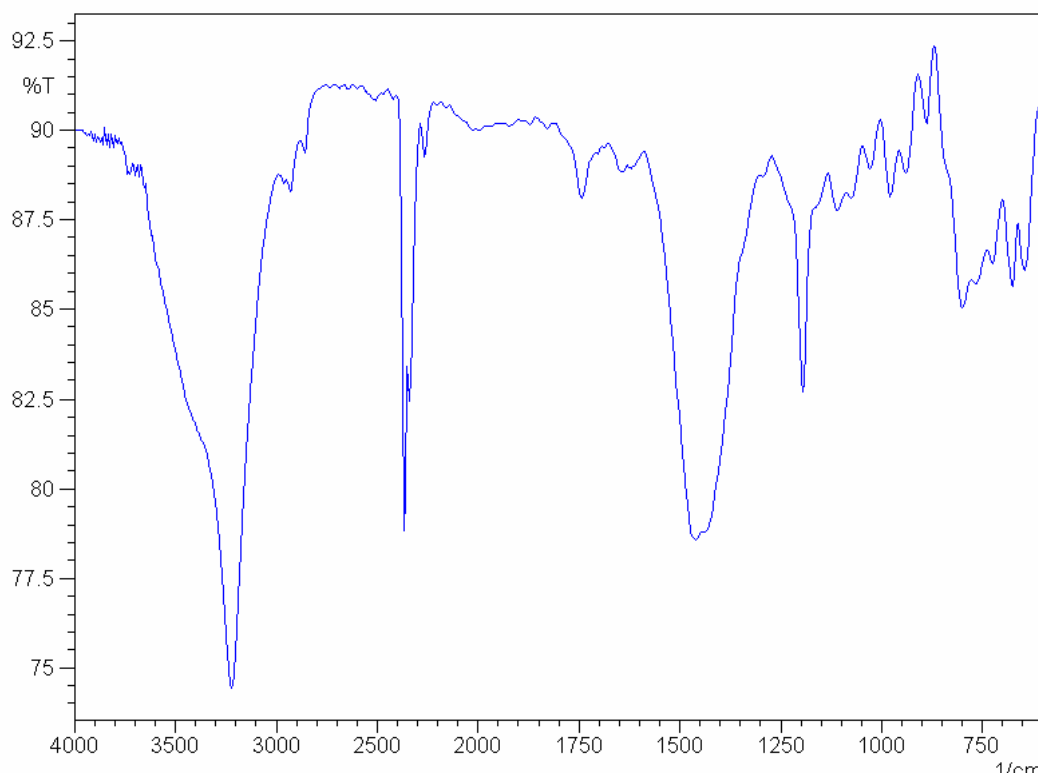
Prilog 44. FT-IC spektar poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak DL-L-ISO-SOLU-2000



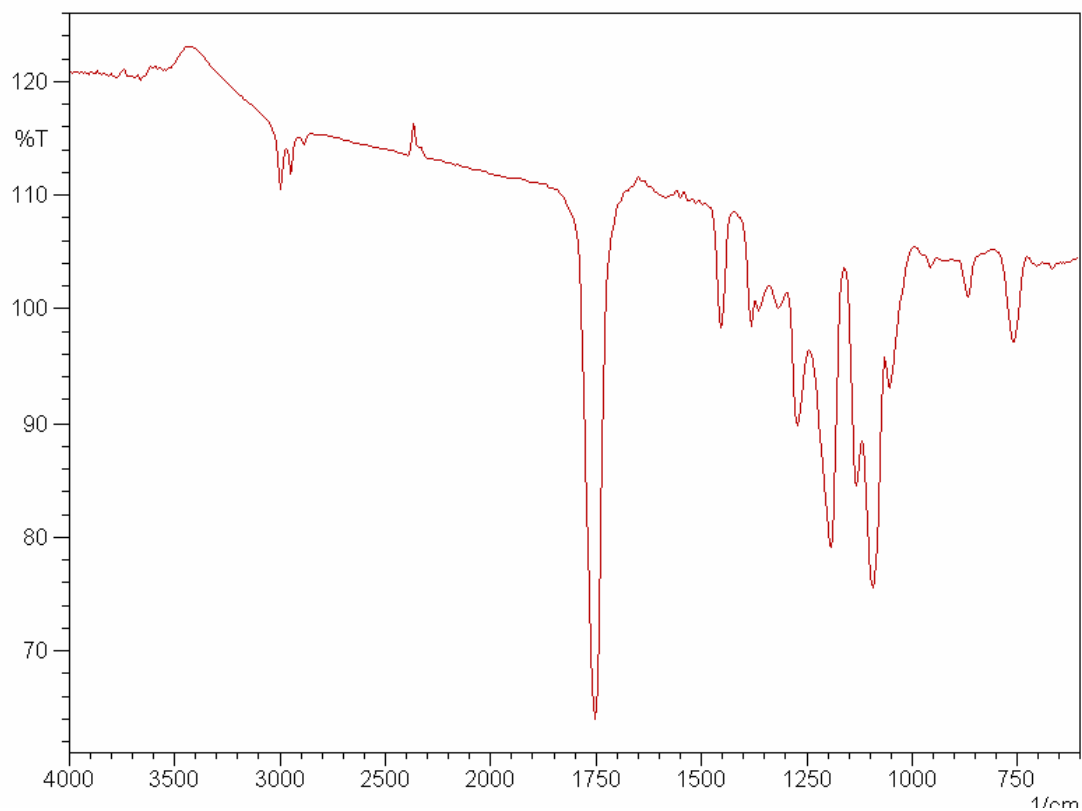
Prilog 45. FT-IC spektar poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak DL-L-ISO-SOLU-5000



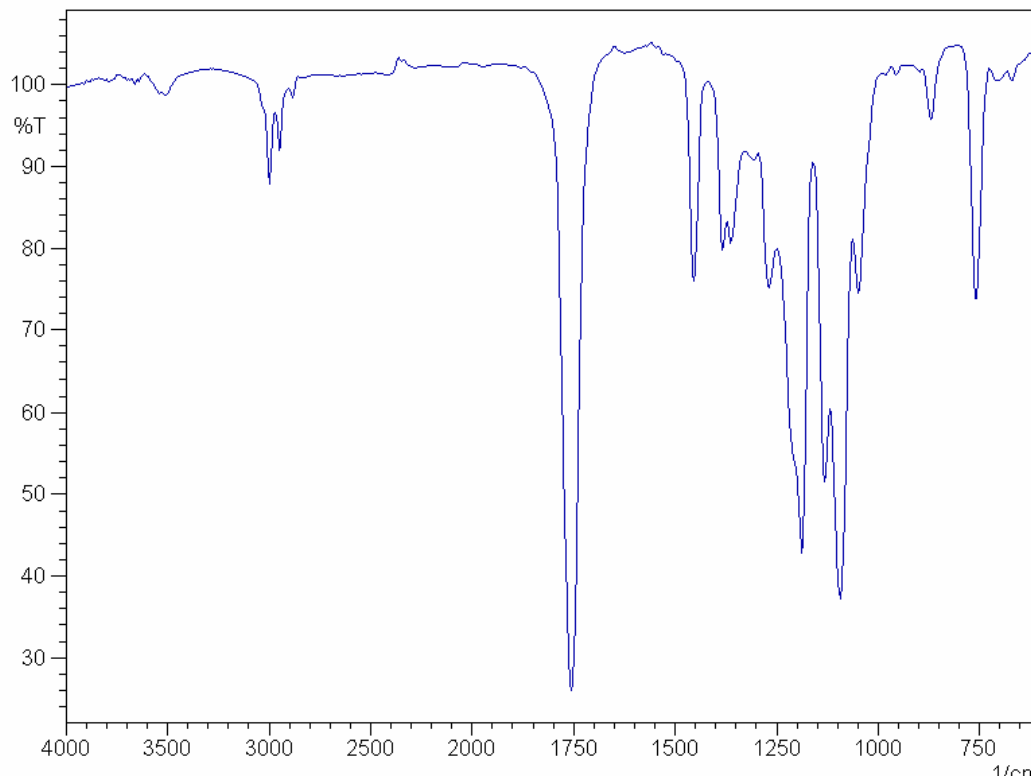
Prilog 46. FT-IC spektar poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak L-L-ISO-2000



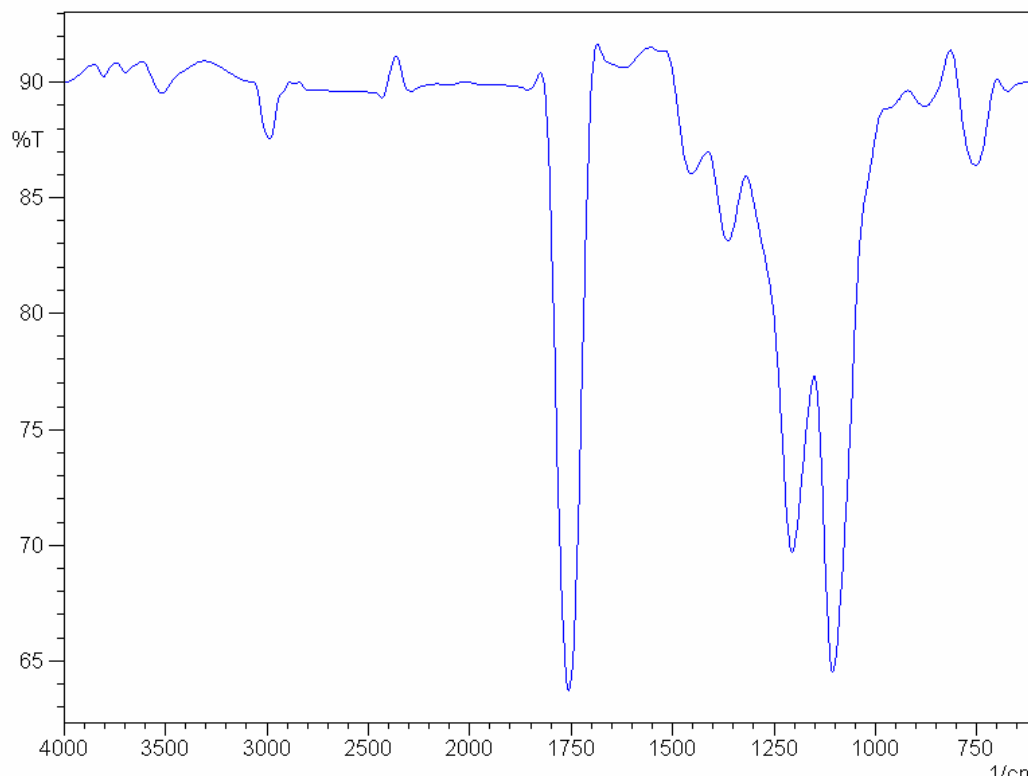
Prilog 47. FT-IC spektar poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-2000



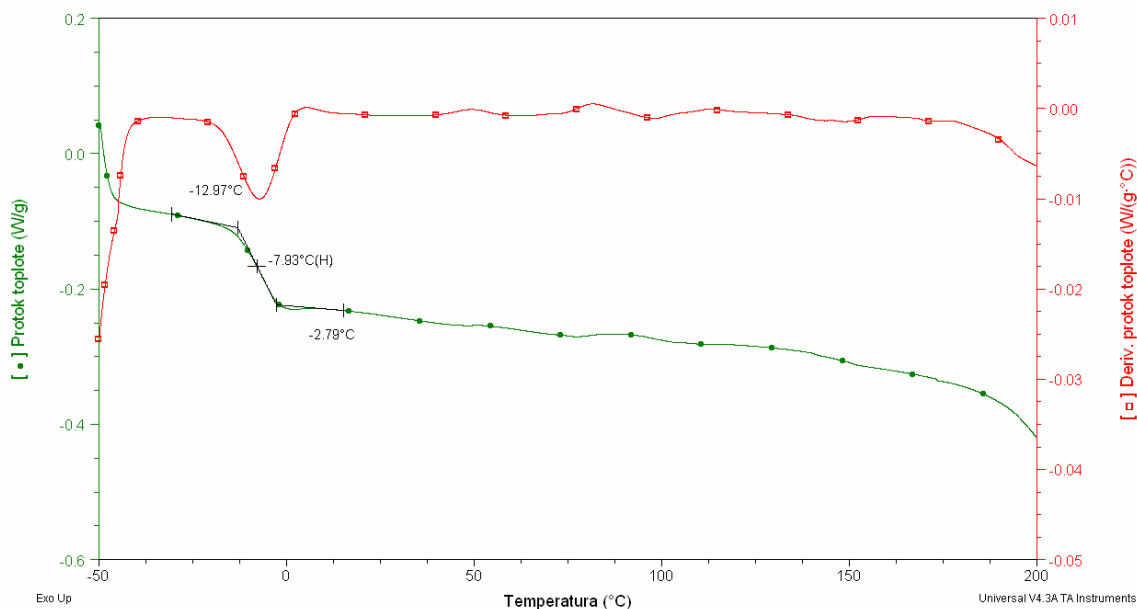
Prilog 48. FT-IC spektar poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-2000-2



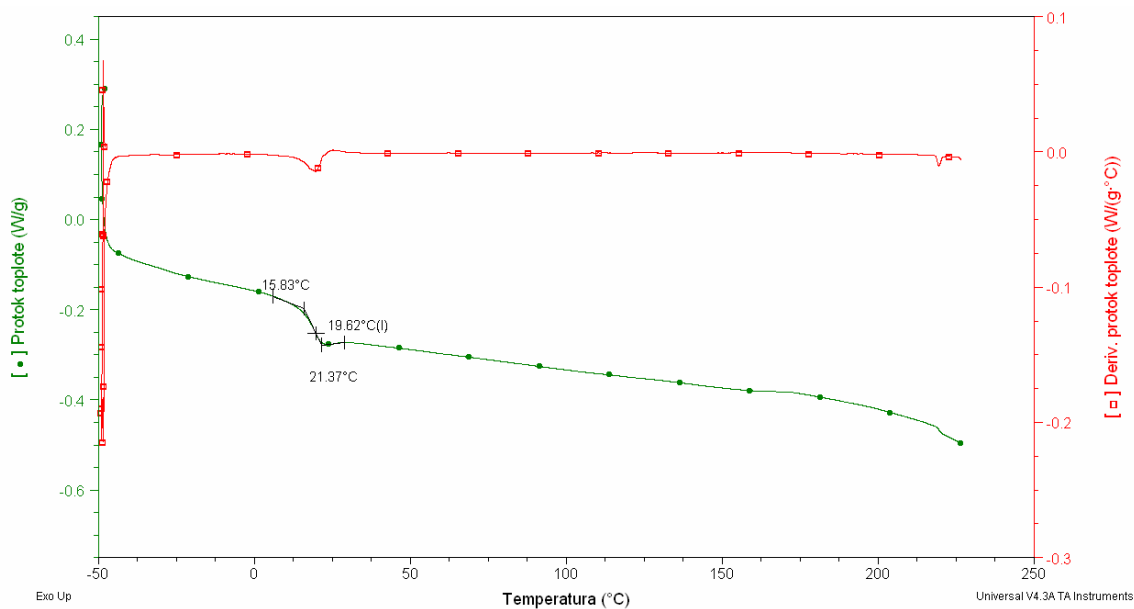
Prilog 49. FT-IC spektar poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-3000



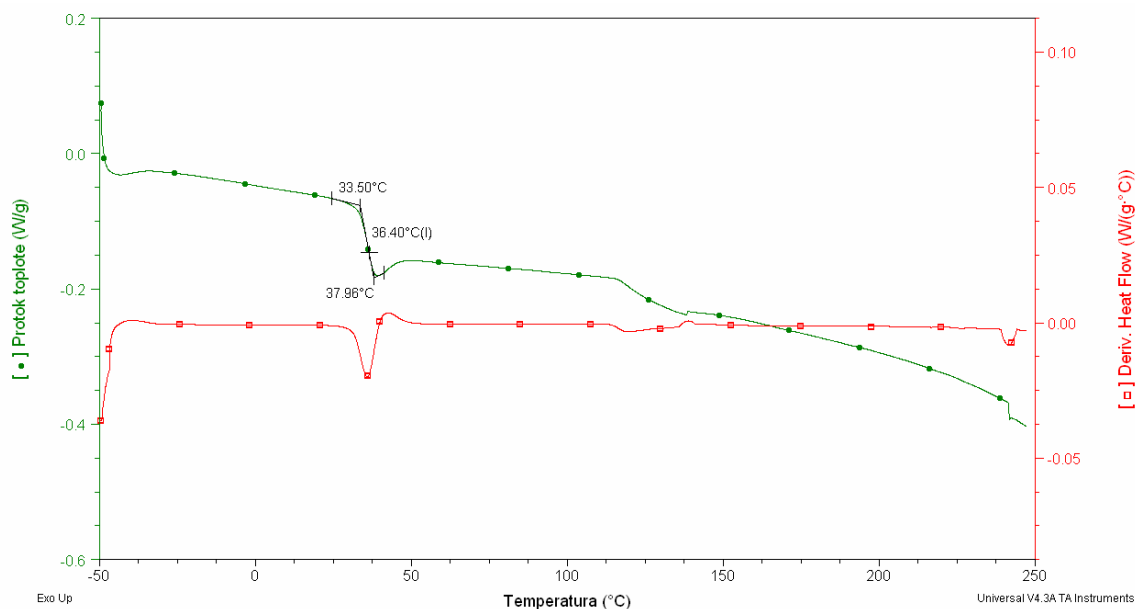
Prilog 50. FT-IC spektar poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), uzorak L-L-ISO-SOLU-4000



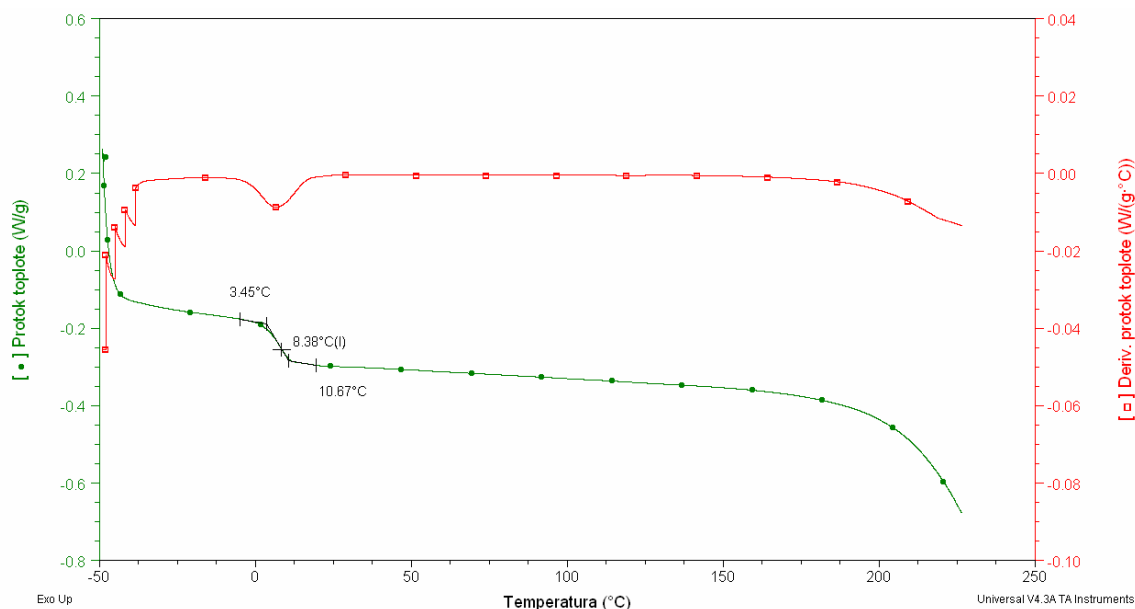
Prilog 51. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u masi, DL-L-ISO-1000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



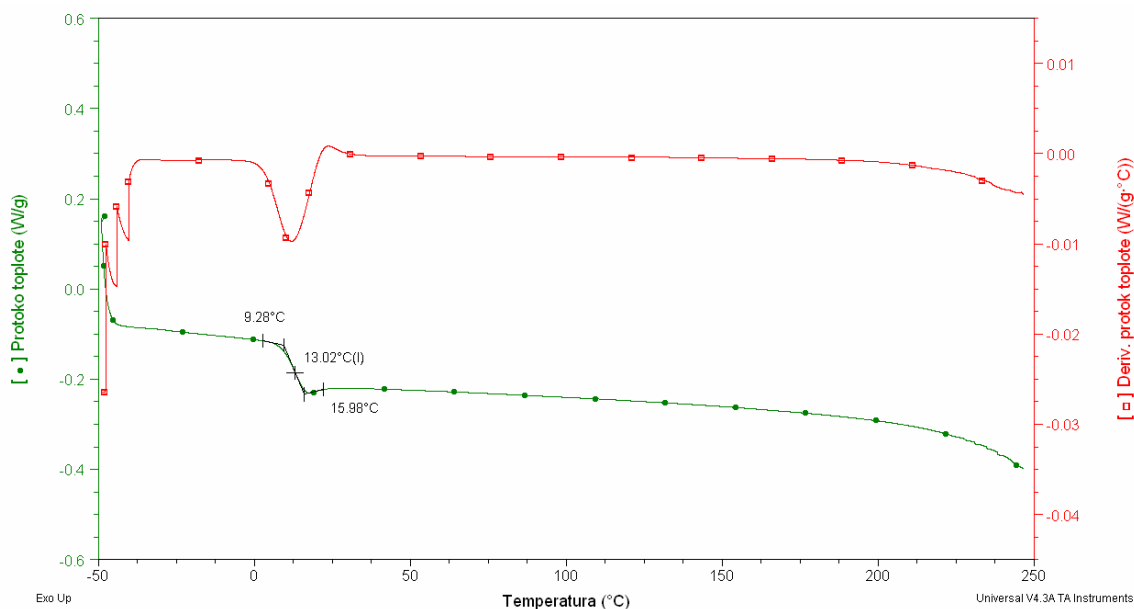
Prilog 52. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, DL-L-ISO-SOLU-1000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



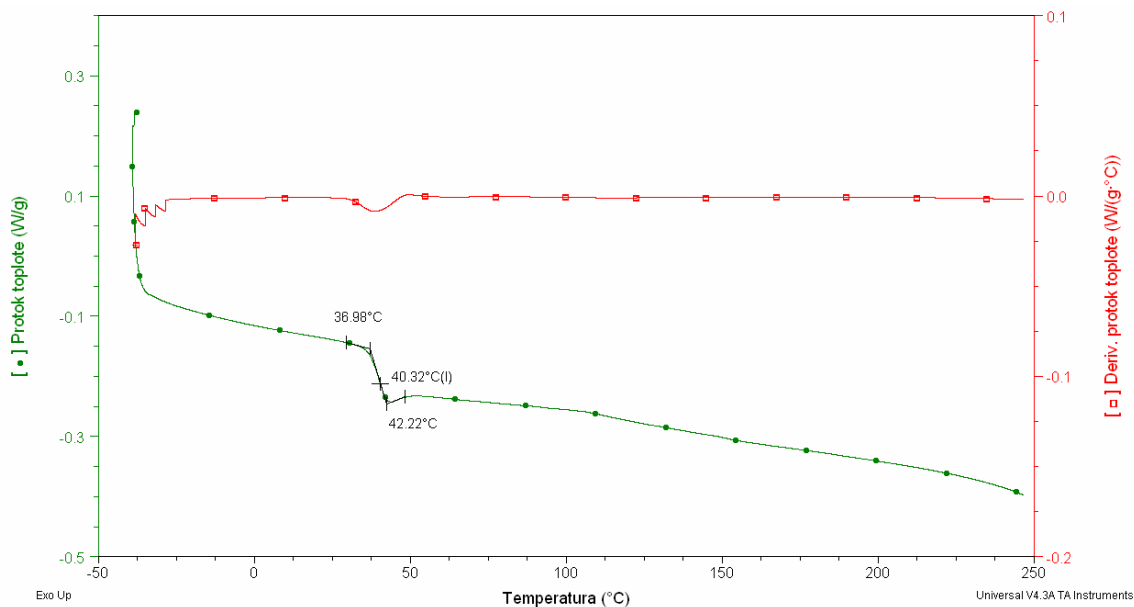
Prilog 53. DSC termogram uzorka poli(D,L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, DL-L-ISO-SOLU-5000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



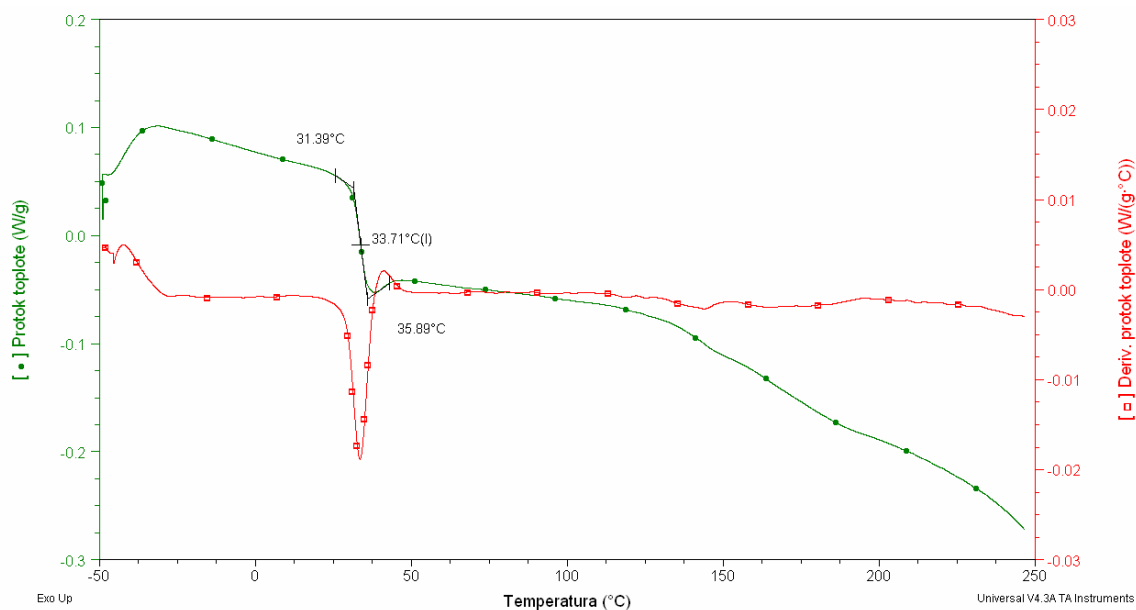
Prilog 54. DSC termogram uzorka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u masi, L-L-ISO-1000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



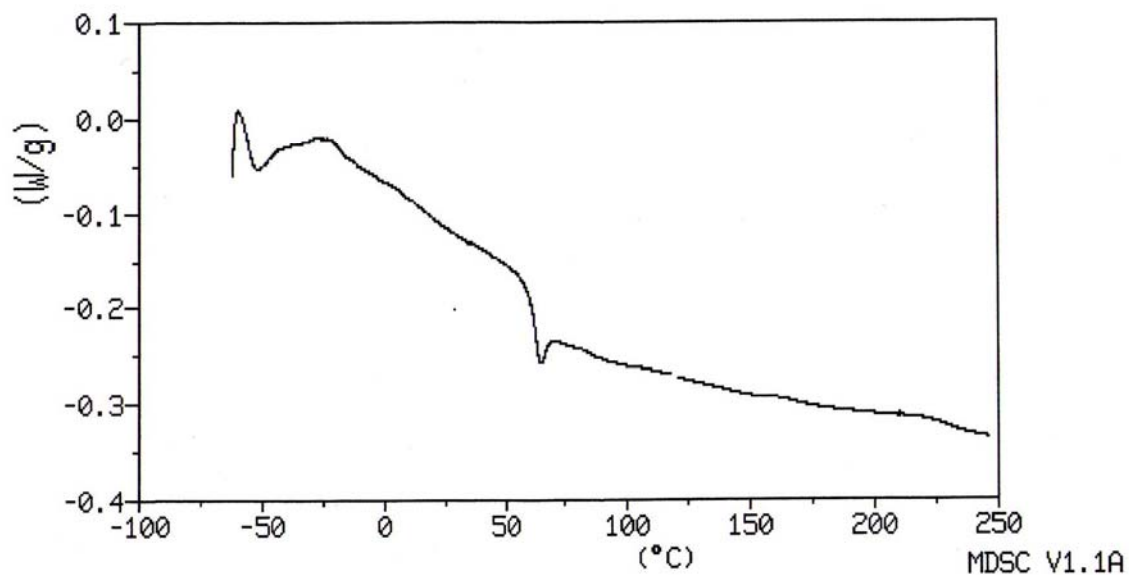
Prilog 55. DSC termogram uzorka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-2000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



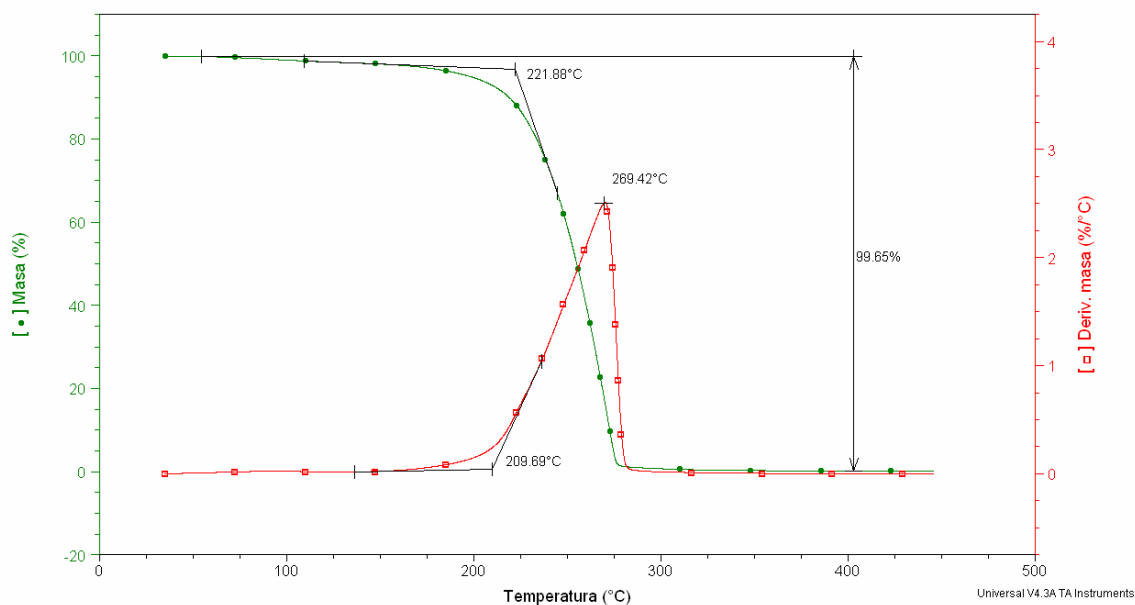
Prilog 56. DSC termogram uzorka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-3000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



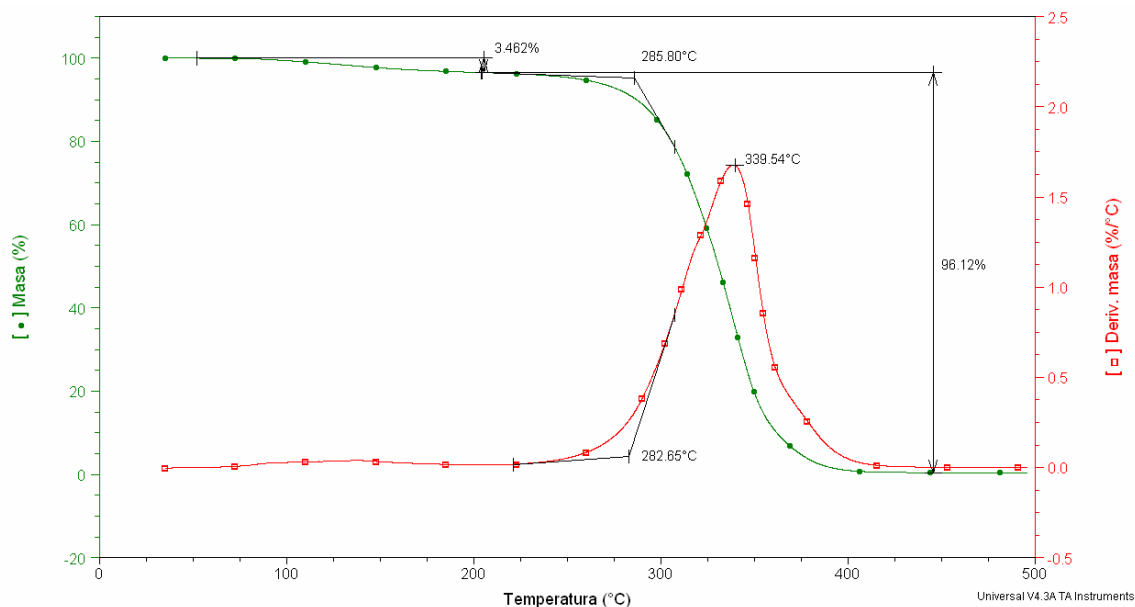
Prilog 57. DSC termogram uzorka poli(L-laktid-*ko*-izosorbid) sintetisanog u rastvoru, L-L-ISO-SOLU-4000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



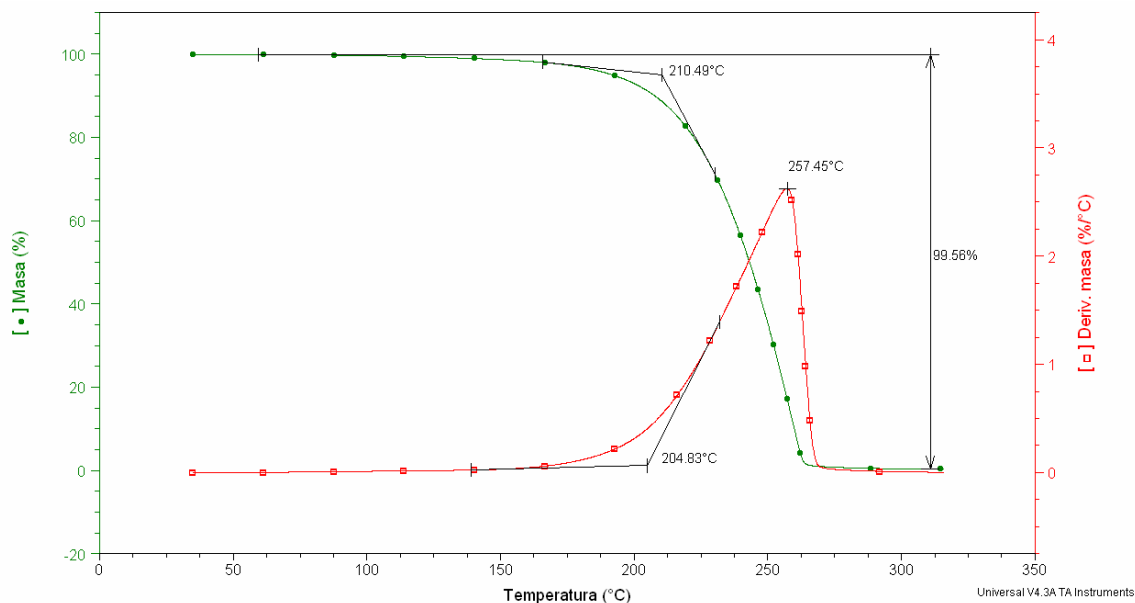
Prilog 58. DSC termogram uzorka poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiseline-*ko*-adipinska kiselina), ISO-SA-AD-2000, brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹



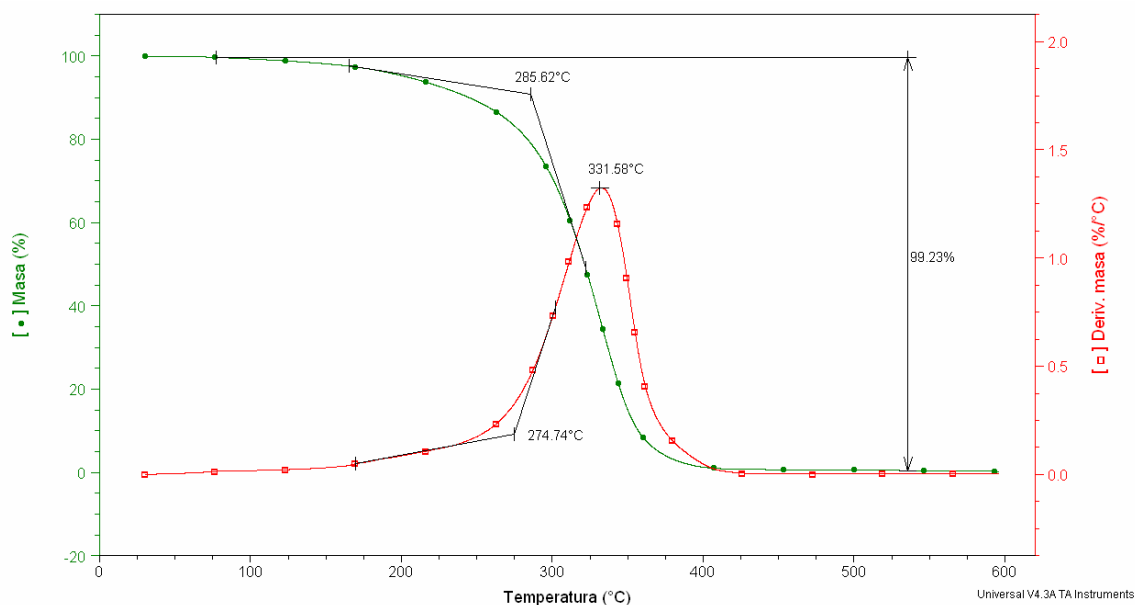
Prilog 59. TG i DTG krive uzorka poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-2000, sintetisanog u masi (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



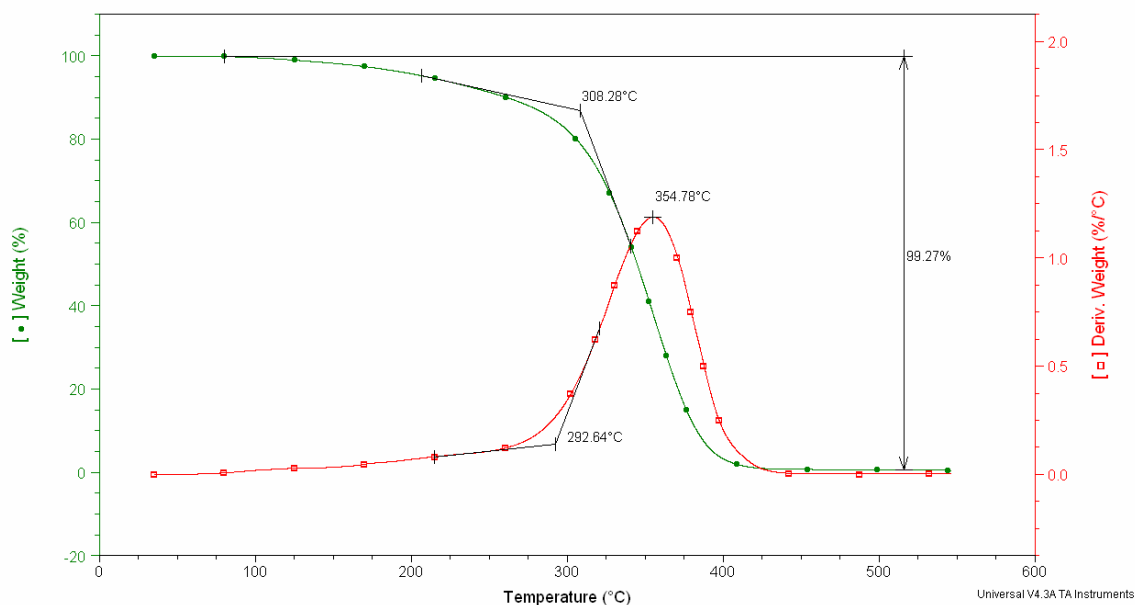
Prilog 60. TG i DTG krive uzorka poli(D,L-laktida-*ko*-izosorbida), DL-L-ISO-SOLU-2000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



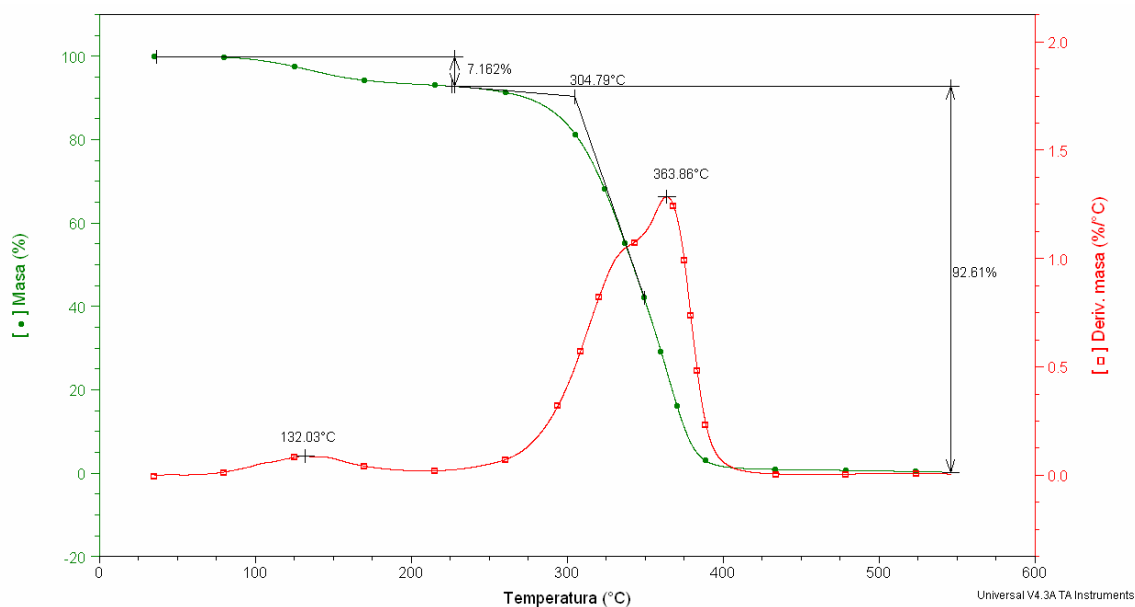
Prilog 61. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-2000, sintetisanog u masi (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



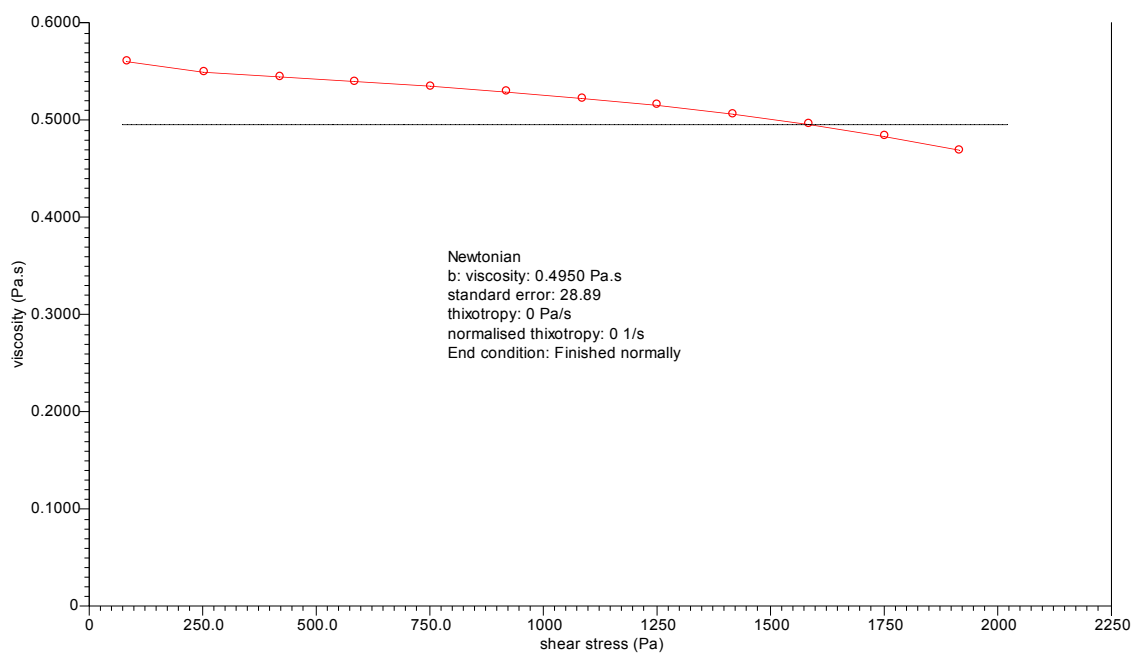
Prilog 62. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-2000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



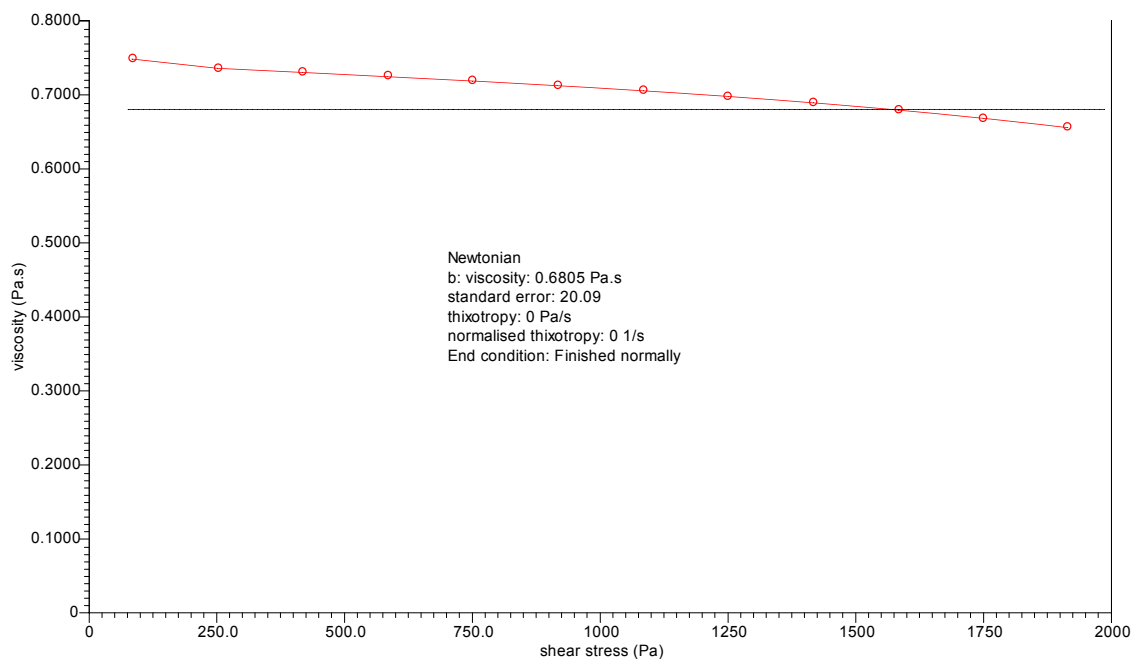
Prilog 63. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-2000-2, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



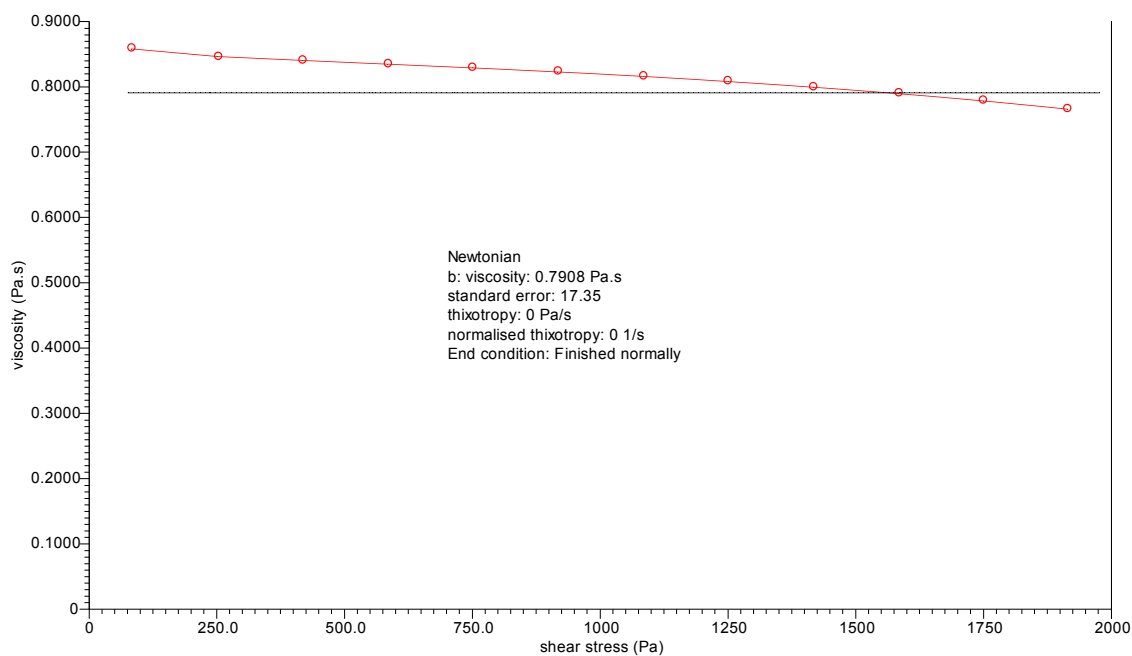
Prilog 64. TG i DTG krive uzorka poli(L-laktida-*ko*-izosorbida), L-L-ISO-SOLU-4000, sintetisanog u rastvoru (brzina zagrevanja 20 °C min⁻¹ u atmosferi azota)



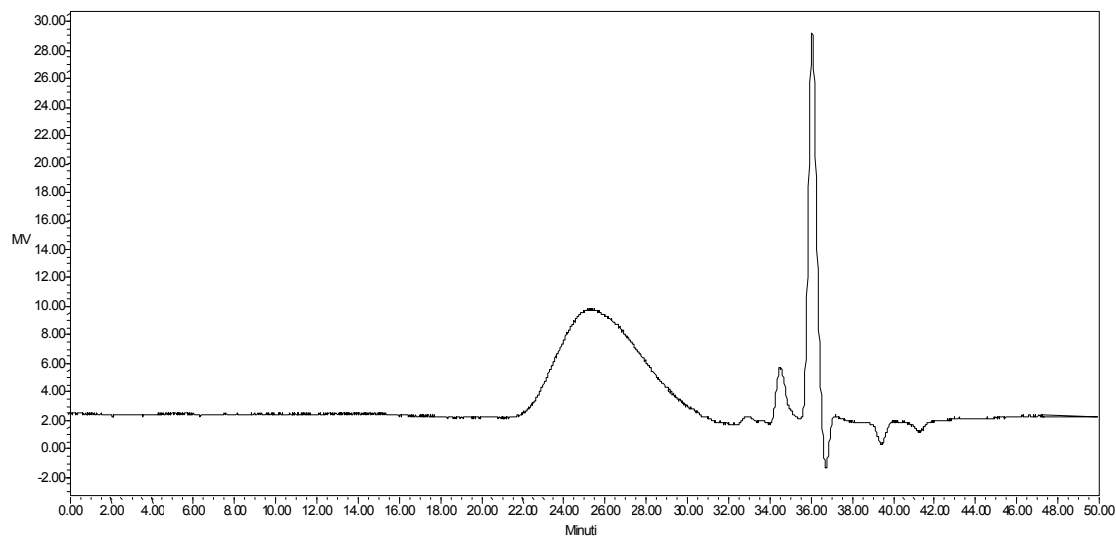
Prilog 65. Viskoznost uzorka PRA-2



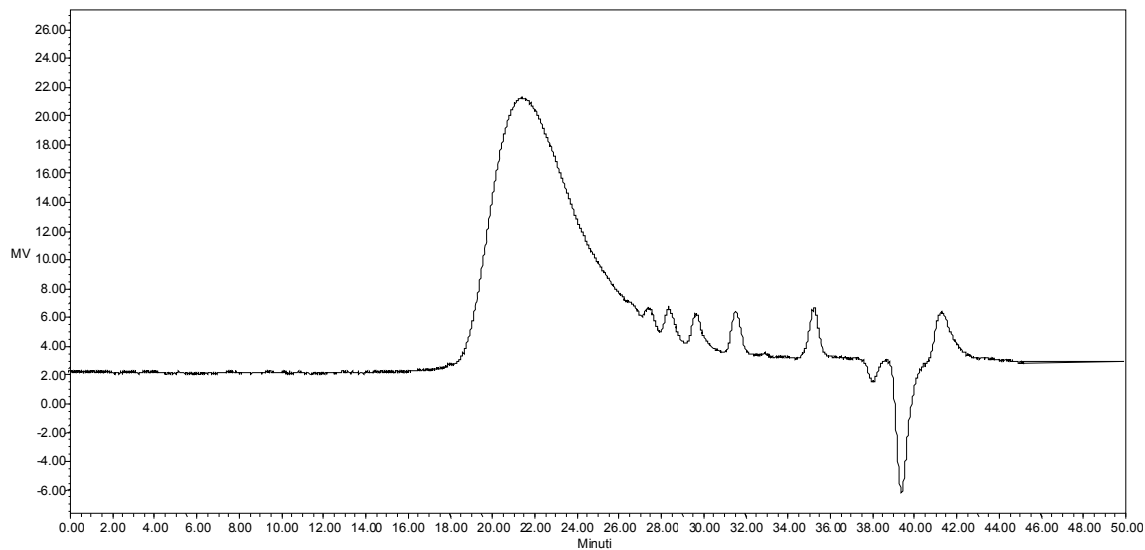
Prilog 66. Viskoznost uzorka PRA-4



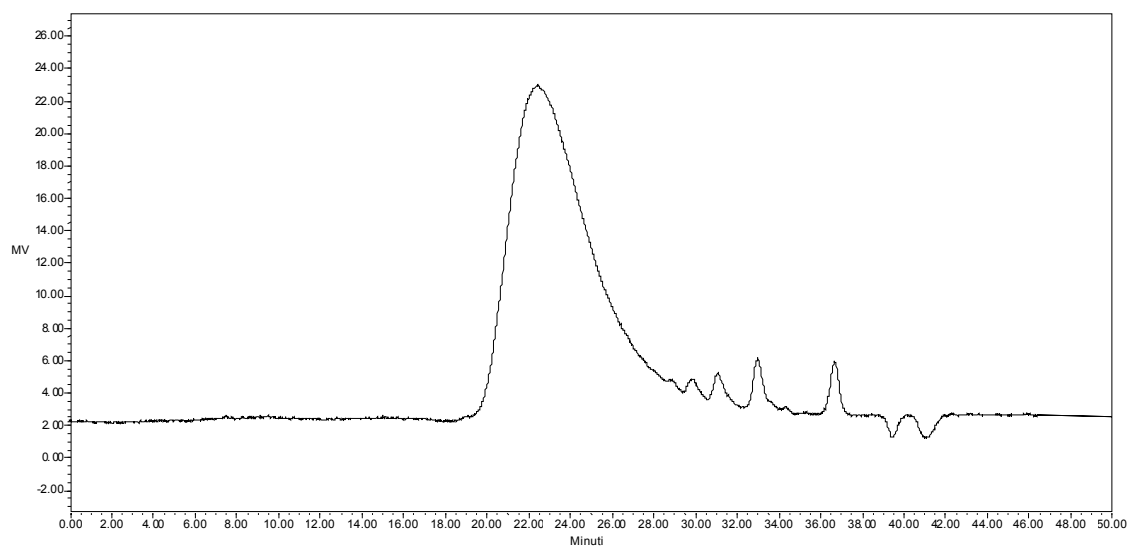
Prilog 67. Viskoznost uzorka PRA-5



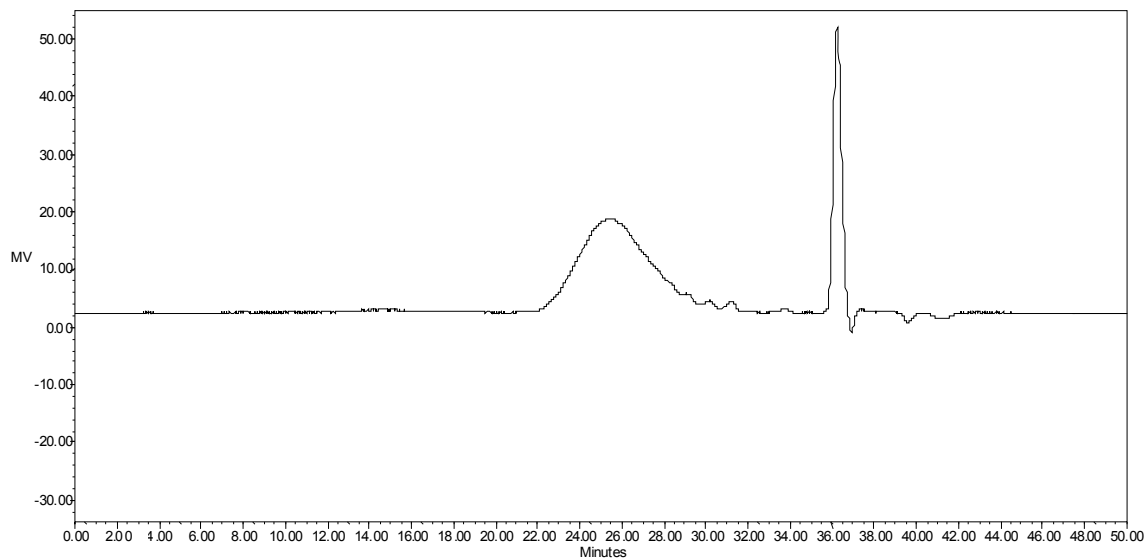
Prilog 68. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(1,3-propan diol-*blok*-L-laktid), L-L-1,3-PPD sintetisan u rastvoru



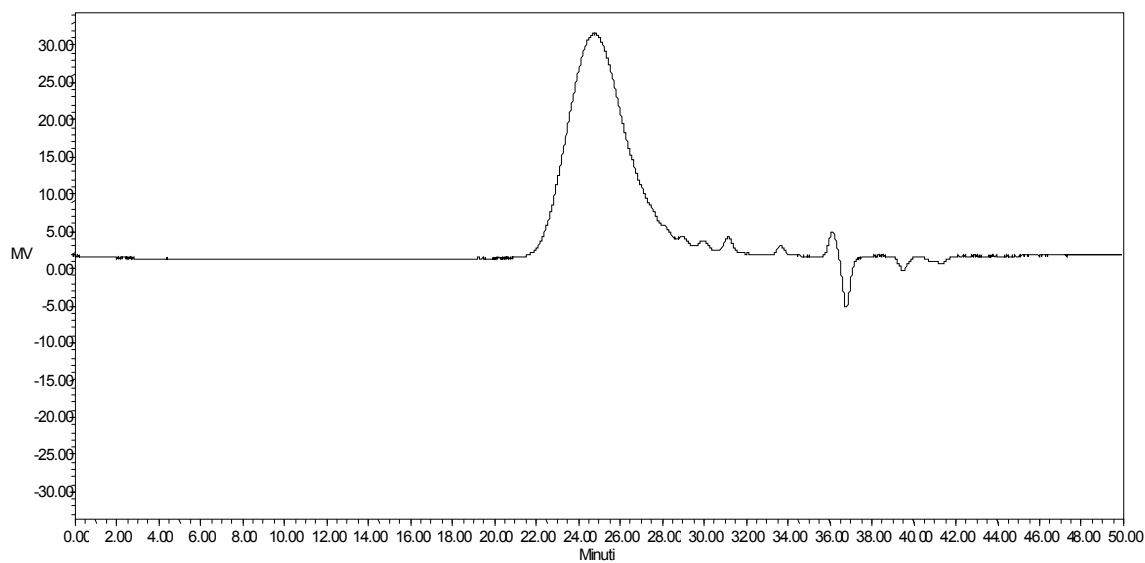
Prilog 69. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(izosorbid-*ko*-dihlorid tereftalne kiseline-*blok*-1,3-propan diol) ISO-TDC-1,3-PPD-1



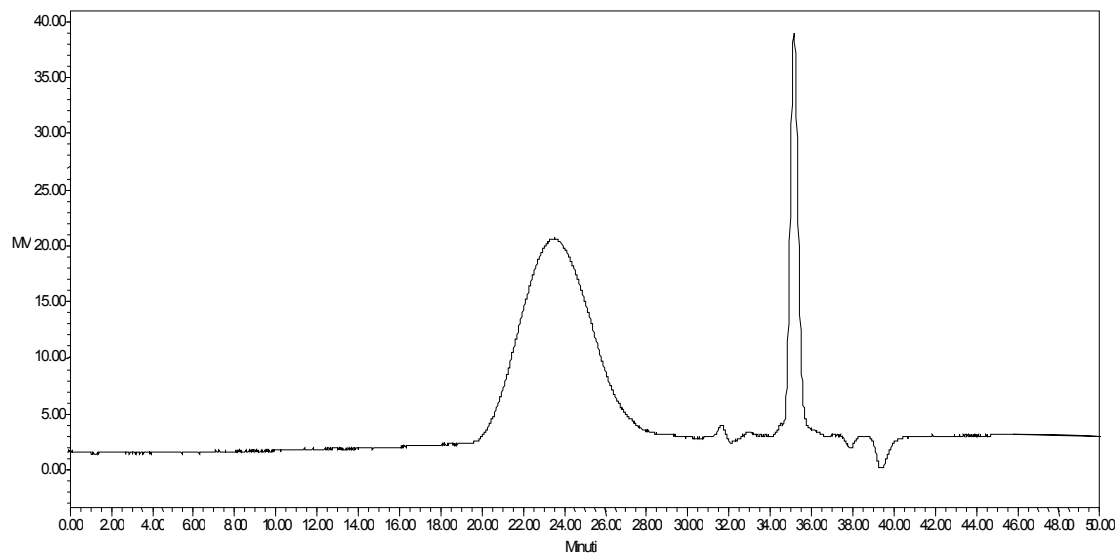
Prilog 70. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(izosorbid-*ko*-dihlorid tereftalne kiseline-*blok*-1,3-propan diol) ISO-TDC-1,3-PPD-2



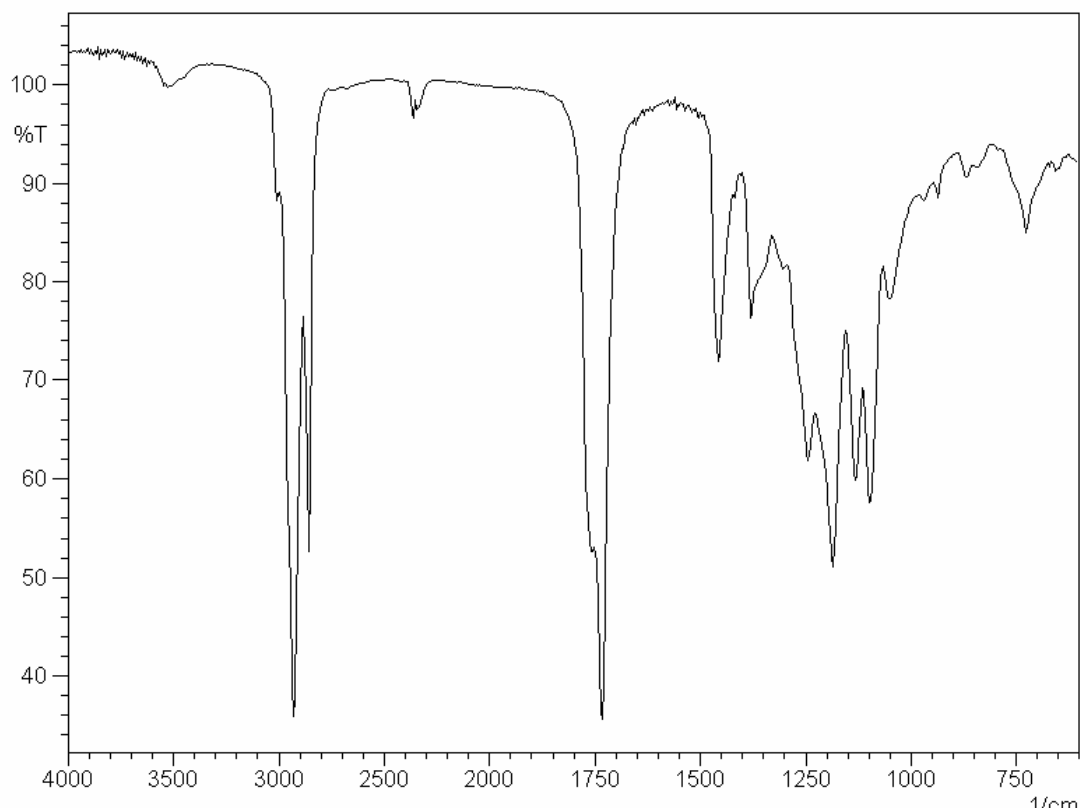
Prilog 71. GPC hromatogram blok kopolimera poli(ricinolna kiselina-*blok*-L-laktid-*ko*-izosorbid), L-L-ISO-1000-PMR-2000-1



Prilog 72. GPC hromatogram triblok kopolimera poli(izosorbid-*ko*-butan-dikiselina-*blok*-ricinolna kiselina), ISO-SA-1000-PMR-2000



Prilog 73. GPC hromatogram triblok kopolimera
poli(L-laktid-*ko*-izosorbid-*blok*-1,3-propan diol), L-L-ISO-1000-1,3-PPD



Prilog 74. FT-IC spektar blok kopolimera poli(L-laktid-*blok*-metil ricinoleat),
uzorak, L-L-ISO-2000-PMR-2000-1