

VESNA V. ANTIĆ
MARIJA V. VUČKOVIĆ
MILUTIN N. GOVEDARICA

IHTM – Centar za hemiju,
Odeljenje za polimerne
materijale, Beograd

NAUČNI RAD

678.073/.074 + 542.913

SINTEZA ESTAR–SILOKSANSKIH MULTIBLOK KOPOLIMERA

U radu je opisana sinteza blok kopolimera sa poli(butilentereftaltnim) tvrdim segmentima i poli(dimetilsiloksanskim) mekim segmentima. Cilj rada je da se ispita i proveru da li je primenljiva klasična metoda dvostepene transesterifikacije/polikondenzacije u rastopu, koja se koristi za dobijanje estar–etarskih blok kopolimera i u slučaju estar–siloksanskih blok kopolimera. Pošto reaktant koji sadrži siloksansku komponentu može da ima različite završne grupe, ispitana su dva karakteristična slučaja: a) reaktant sa estarskim završnim grupama, dimetil–estar α,ω –dikarboksipropil–poli(dimetilsiloksana), i b) reaktant sa hidroksilnim završnim grupama, α,ω –dihidroksi–poli(propilenoksid–dimetilsiloksan–propilenoksid).

Sintetizovane su tri serije kopolimera, pri čemu su kao reaktanti korišćeni poli(dimetilsiloksani) sa estarskim (dve serije) i hidroksilnim završnim grupama. Struktura i sastav kopolimera određeni su ^1H NMR spektroskopijom. Predložen je mehanizam, odnosno redosled reakcionih koraka koji vode formiranju kopolimera.

Blok kopolimeri – u slučaju da blokove čine nemešljivi (nekompatibilni) polimeri – pokazuju osobine karakteristične za tzv. termoplastične elastomere, tj. oni poseduju istovremeno svojstva i hemijski umreženih elastomera, i tipičnih termoplastičnih materijala. Ovakvo ponašanje je posledica pomenute nekompatibilnosti, što dovodi do segregacije faza i stvaranja dvofazne mikrosstrukture. Tu strukturu čine tzv. meki segmenti sa niskom temperaturom ostaklivanja, T_g , i tzv. tvrdi segmenti koji mogu da grade agregate ili da kristališu.

Najdetaljnije istraženu grupu ovakvog tipa blok kopolimera čine estar–etarski blok kopolimeri [1,2], kod kojih su estarski blokovi tvrdi segmenti, a etarski se pojavljuju u ulozu mekih segmenata. Pošto poli(siloksani) imaju čitav niz osobina – niska T_g , visoka termička stabilnost, hidrofobnost i mnoge druge [3] – po kojima se znatno razlikuju od ostalih polimernih materijala, to je vrlo zanimljivo ispitati ponašanje i osobine blok kopolimera sa siloksanima u ulozu mekih segmenata. Tako je, od 1990. godine naovamo, objavljen izvestan broj radova koji se bave ovom problematikom – sintezom i karakterisanjem blok kopolimera sa poli(siloksanima) kao mekim segmentima [4–13].

U ovom radu opisana je sinteza blok kopolimera sa poli(butilentereftaltnim) tvrdim segmentima i poli(dimetilsiloksanskim) mekim segmentima. Namera je bila da se ispita i proveru da li je već klasična metoda dvostepene transesterifikacije/polikondenzacije u rastopu, koja se koristi za dobijanje estar–etarskih blok kopolimera [1,2] primenljiva i u slučaju estar–siloksanskih blok kopolimera. Pošto reaktant koji sadrži siloksansku komponentu može da ima različite krajnje grupe, ispitana su dva karakteristična slučaja: a) sa estarskim završnim grupama, reaktant: dimetil–estar α,ω –dikarboksipropil–poli(dimetilsiloksana), i b) sa hidroksilnim završnim grupama, reaktant: α,ω –dihidroksi–poli(propilenoksid–dimetilsiloksan–propilenoksid).

poli(siloksana) sa estarskim završnim grupama označeni su u radu skraćeno kao TPES kopolimeri, a oni dobijeni polazeći od poli(siloksana) sa hidroksilnim završnim grupama, kao TPEES kopolimeri.

REAKTANTI I OSTALI KORIŠĆENI MATERIJALI

Dimetil–estri α,ω –dikarboksipropil–poli(dimetilsiloksana), PDMS–CPE, sintetisani su u našoj laboratoriji [14]. Molarne mase sintetisanih metil–estarskih pretpolimera, M_n , izračunate iz odgovarajućih ^1H NMR spektara, iznosile su: 550, 870, 1030, 1190 i 2170 g/mol [10,11].

α,ω –dihidroksi–poli(propilenoksid – dimetilsiloksan – propilenoksid), PPO–PDMS–OH, nabavljen je od firme ABCR GmbH and Co. KG., Nemačka, i pre sinteze je osušen iznad molekularnih sita (4Å). ^1H NMR spektroskopija je pokazala da je njegova molarna masa 2930 g/mol, pri čemu je molarna masa centralnog siloksanskog bloka 1100 g/mol, a molarna masa terminalnih propilenoksidnih blokova 915 g/mol [13].

Dimetiltereftalat, DMT, koji je nabavljen od firme Merck, U.S.A., prečišćen je prekrizacijom iz apsolutnog etanola.

1,4–Butandiol, BD, koji je nabavljen od firme Fluka, Švajcarska, prečišćen je vakuum destilacijom i do sinteze je čuvan iznad molekularnih sita (4Å).

Katalizator, titan(IV)–butoksid, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, nabavljen od firme Aldrich, U.S.A., korišćen je kao rastvor u suvom n–butanolu (1:9 Vol.).

Termički stabilizator, N,N'–difenil–p–fenilendiamin, DPPD, nabavljen od firme Bayer, Nemačka, pre upotrebe je sušen i sprušen u avanu.

Deuterisana trifluorosirćetna kiselina, CF_3COOD , koja je korišćena kao rastvarač za NMR spektroskopiju, nabavljena je od firme Aldrich, U. S. A..

Hloroform, p.a., koji je korišćen za ekstrakciju, nabavljen je od firme Zorka–Šabac i pre upotrebe je prečišćen destilacijom.

Adresa autora: M.N. Govedarica, IHTM–Centar za hemiju, Odeljenje za polimerne materijale, Studentski trg 12–16, 11001 Beograd, Srbija i Crna Gora

Rad primljen: Septembar 15, 2004

Rad prihvaćen: Oktobar 11, 2004

OPIS POSTUPAKA KARAKTERIZACIJE

^1H NMR

^1H NMR spektri TPES i TPEES, snimljeni su u rastvoru CF_3COOD , na instrumentu Varian Gemini-200, pri jačini polja od 200 MHz. Rastvarač je istovremeno korišćen i kao interni standard.

U ^1H NMR spektru TPES javljaju se signali na $\delta = 0.19$ do 0.46 ppm koji potiču od $\text{Si}-\text{CH}_3$ protona, i signali na $\delta = 0.93, 1.82$ i 2.54 ppm koji potiču od metilenskih protona iz *n*-propilenske grupe PDMS-a. Na $\delta = 8.16$ ppm javlja se signal od aromatičnih protona. Signali na $\delta = 2.10$ i 4.57 ppm potiču od centralnih i terminalnih metilenskih protona iz ostataka 1,4-butandiola u tvrdim segmentima, a signali na $\delta = 1.96$ i 4.32 ppm od centralnih i terminalnih metilenskih protona iz ostataka 1,4-butandiola u mekim segmentima. Signali veoma slabog intenziteta, na $\delta \sim 4.00$ ppm potiču od protona iz $-\text{CH}_2\text{OH}$, odnosno $-\text{COOCH}_3$ završnih grupa.

U ^1H NMR spektrima TPEES uzoraka javljaju se signali na $\delta = 0.16$ do 0.43 ppm koji potiču od $\text{Si}-\text{CH}_3$ protona. Signali na $\delta = 0.91$ ppm potiču od metilenskih protona vezanih za silicijum, a na 1.78 ppm od unutrašnjih metilenskih protona iz *n*-propilenske grupe. Protoni iz $-\text{CH}_3$ grupe propilenoksida daju signal na $\delta = 1.25$ ppm. Signali na $\delta = 3.74$ i 3.91 ppm potiču od metilenskih protona iz propilenoksida, metilenskih protona iz *n*-propilenske grupe (vezanih za kiseonik) i $-\text{CH}-$ protona iz propilenoksida. Na $\delta = 8.13$ ppm javlja se signal od aromatičnih protona. Protoni iz unutrašnjih metilenskih grupa, koje potiču od ostataka 1,4-butandiola, daju signal na $\delta = 2.06$ ppm, dok signal na $\delta = 4.54$ ppm potiče od terminalnih metilenskih protona iz ostataka 1,4-butandiola.

Ekstrakcija TPES i TPEES u hloroformu

Uzorci sintetisanih TPES i TPEES (oko 0.15 g) ekstrahovani su u hloroformu (500 cm^3). Ekstrakcija je izvedena u Soxhlet-aparaturi, u trajanju od sedam dana. Iz ekstrakta je rastvarač odstranjen uparavanjem uz primenu vodene vakuum-pumpe, a zatim su i rastvorna i nerastvorna frakcija sušene 5 h u sušnici sa ventilatorom, na temperaturi od 105°C . Nakon sušenja je merena masa rastvorne i nerastvorne frakcije, a zatim su analizirane ^1H NMR spektroskopijom u cilju određivanja sastava i srednje dužine segmenata u svakoj od frakcija.

SINTEZA TPES I TPEES KOPOLIMERA

Kao što je već rečeno u uvodnom delu, primenjen je postupak dvostepene transesterifikacije/polikondenzacije u rastopu, i to pod ranije, u našoj laboratoriji određenim i na drugom mestu opisanim [9,13], optimalnim uslovima. Generalno se ovaj postupak sastoji u sledećem: u stakleni reaktor, uronjen u visokotemperaturno uljno kupatilo, i opremljen magnetom za mešanje, slavicom za uvođenje azota – koja je istovremeno služila i kao priključak za vakuum pumpu – termometrom i kondenzatorom, unošene su izračunate količine reaktanata:

DMT, BD i siloksanski reaktant – u zavisnosti od sinteze, to je bio PDMS-CPE ili PPO-PDMS-OH – kao i prva porcija rastvora katalizatora (60 mas% od ukupne količine). Prvi deo reakcije izvođen je pri atmosferskom pritisku, na temperaturi koja je postepeno podizana od 160°C do 240°C , i u atmosferi azota. U ovoj fazi, koja je trajala 1.5 do 2 sata, oslobađao se i odmah destilovao metanol.

U drugoj fazi, koja je sledila neposredno na prvu, dodavan je ostatak rastvora katalizatora (40 mas%), kao i termički stabilizator. Reaktor je zatim priključivan na vakuum liniju (0.5 mm Hg, odnosno 67 Pa), a temperatura održavana na $240-250^\circ\text{C}$. U drugom delu sinteze izdvajao se butandiol i, manje ili više uspešno, odstranjivao iz reakcione smeše, zahvaljujući radu pod sniženim pritiskom. Posle oko 4.5 sata odigravanja reakcije, dobijeni rastop je lagano ohlađen u atmosferi azota do sobne temperature, a zatim je ohlađeni i očvrslu uzorak vađen iz reaktora.

REZULTATI

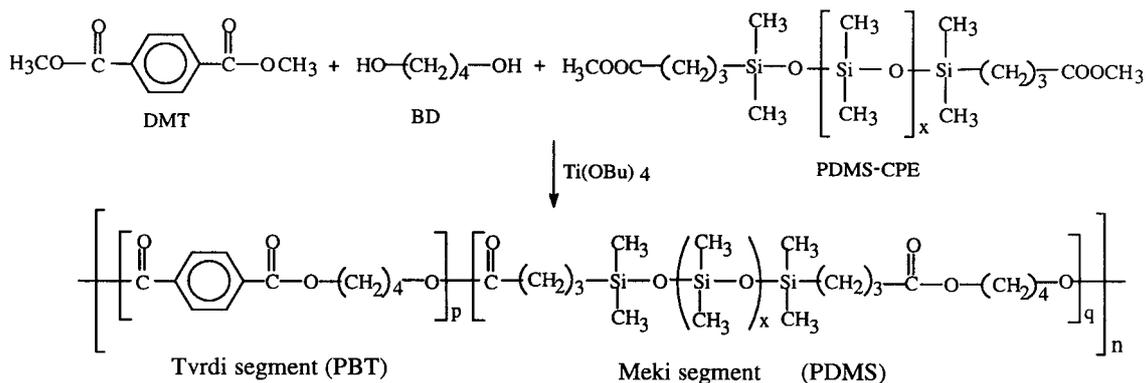
TPES kopolimeri. U ovoj grupi kopolimera korišćeni su kao reaktanti poli(dimetilsiloksani) sa završnim estarskim grupama, PDMS-CPE. Molski odnos reaktanata sa hidroksilnom grupom (BD) prema reaktantima sa metilestarskom grupom (DMT i PDMS-CPE) iznosio je 1.45 . Ukupna koncentracija katalizatora je iznosila 2.5 mmol katalizatora po 1 mol estara (DMT + PDMS-CPE), a termičkog stabilizatora 0.5 mas% na ukupnu količinu reaktanata. Urađene su dve serije kopolimera, A1 i A2. U seriji A1, maseni odnos tvrdih poli(butientereftalatih) prema mekim poli(dimetilsiloksanskim) segmentima je bio konstantan i iznosio je $57/43$, a varirana je dužina, tj. molarna masa mekog segmenta, i to od 550 do 2170 g/mol (Tabela I, uzorci TPES-A1-1 do 4). U seriji A2, dužina mekog segmenta, odnosno njegova molarna masa, je bila konstantna i iznosila je 1030 g/mol, a variran je maseni odnos tvrdi/meke segmenti, i to od $70/30$ do $40/60$ (Tabela I, uzorci TPES-A2-1 do 5). Kao primer, sastav reakcione smeše za uzorak TPES-A1-3, izgledao je ovako: 19.4 g DMT, 14.84 g BD, 16.3 g PDMS-CPE.

Struktura reaktanata, kao i dobijenog finalnog proizvoda, za slučaj TPES kopolimera prikazane su na Shemi 1.

Struktura i sastav dobijenih kopolimera kontrolisani su preko rezultata dobijenih ^1H NMR spektroskopijom. Za primer, Slika 1 daje spektar uzorka TPES-A1-3.

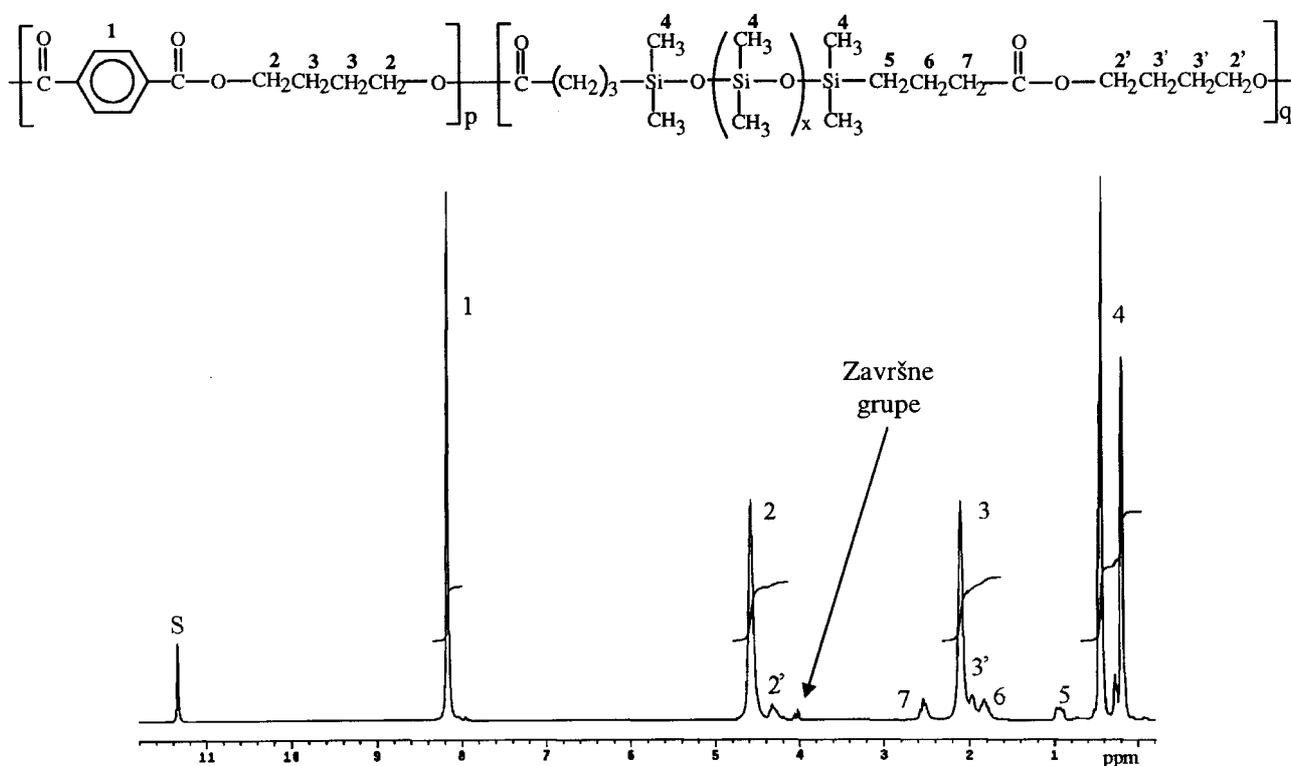
Tim putem bilo je moguće odrediti maseni udeo tvrdih segmenata u kopolimeru, srednji stepen polimerizovanja unutar tvrdih segmenata, p , srednji broj osnovnih motiva (tvrdi + meki segment) u kopolimeru, n , kao i srednje molarne mase, M_n . Sve ove vrednosti date su u Tabeli 1.

Testom ekstrakcije određen je maseni udeo rastvorne odnosno nerastvorne frakcije u kopolimeru (jer je polibutilen tereftalati homopolimer nerastvoran, a PDMS-CPE, i PPO-PDMS-OH su rastvorni u hloroformu), a zatim je za obe frakcije, na osnovu sprovedene ^1H NMR spektroskopske analize, izračunat maseni udeo mekih siloksanskih segmenata, kao i srednji stepen poli-



Shema 1. Sinteza TPES kopolimera

Scheme 1. Synthesis of TPES copolymers

Slika 1. ^1H NMR spektar, uzorak TPES-A1-3Figure 1. ^1H NMR spectrum, sample TPES-A1-3

merizovanja unutar tvrdih blokova p . Ovi rezultati dati su u Tabeli 3, serije A1 i A2.

Svi izneti rezultati ukazuju da su postupkom dvostepene transesterifikacije/polikondenzacije i ovde, kao i kod estar-etarskih kopolimera, dobijeni pravi blok, odnosno multiblok kopolimeri.

TPEES kopolimeri. Ovde je u ulozi siloksanog reaktanta bio poli(dimetilsiloksan) sa završnim hidroksilnim grupama, PPO-PDMS-OH. Sada je molski odnos reaktanta sa hidroksilnim grupama (BD i PPO-PDMS-OH) prema reaktantu sa metilestarskim grupama (DMT) bio 1.40, a koncentracija katalizatora 2 mmol $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ po 1 mol DMT. Količina termičkog stabilizatora bila je is-

ta kao i kod TPES kopolimera – 0.5 mas% na ukupnu količinu reaktanata. U svim sintezama korišćen je PPO-PDMS-OH molarne mase od 2930 g/mol. Maseni udeo PPO-PDMS-OH se menjao (povećavao) od 40 do 60 mas%. Uzorci iz ove serije su u Tabeli 2 označeni sa TPEES-1 do 4. Tako je na pr., sastav reakcione smeše za uzorak TPEES-1, bio sledeći: 15.27 g DMT, 9.92 g BD, 10.55 g PPO-PDMS-OH.

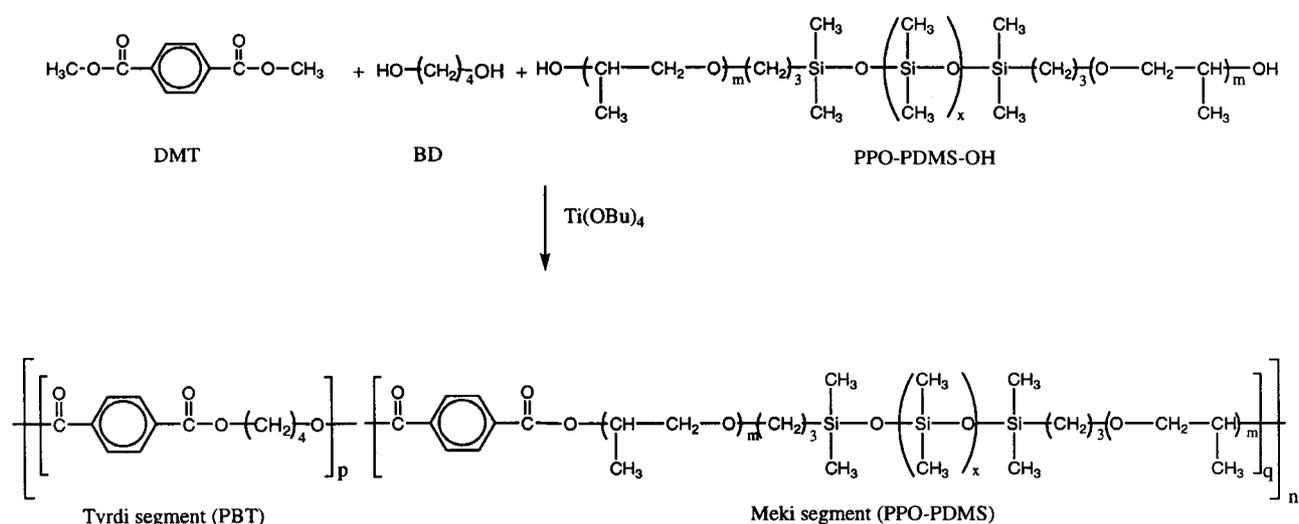
Shemom 2 prikazana je sinteza TPEES kopolimera.

Kao i kod TPES kopolimera, i ovde su struktura i sastav kontrolisani ^1H NMR spektroskopijom. Slika 2, kao primer, daje spektar uzorka TPEES-1.

Tabela 1. Hemijski sastav i molarne mase TPES kopolimera
Table 1. Chemical composition and molar masses of TPES copolymers

Uzorak	\bar{M}_n PDMS-CPE g/mol	Udeo PBT-segmenata ^{a)}		$p^a)$	p (NMR)	n (NMR)	\bar{M}_n TPES (NMR), \bar{M} g/mol
		mas.% ^{a)}	mas.% (NMR)				
Serija A1							
TPES-A1-1	550	57.0	59.2	3.5	3.8	10.6	15400
TPES-A1-2	870		59.1	5.4	5.9	7.9	17700
TPES-A1-3	1190		60.0	7.3	8.3	4.9	15200
TPES-A1-4	2170		62.9	13.2	16.9	1.3	8300
Serija A2							
TPES-A2-1	1030	70.0	76.2	11.2	15.4	5.5	25000
TPES-A2-2		60.0	69.5	7.2	11.0	9.9	34650
TPES-A2-3		55.0	58.7	5.9	6.8	13.6	35000
TPES-A2-4		50.0	53.3	4.8	5.5	10.3	23670
TPES-A2-5		40.0	39.2	3.2	3.1	5.9	10600

^{a)}Zadat sastavom reakcione smeše



Shema 2. Sintezna TPES kopolimera
Scheme 2. Synthesis of TPES copolymers

Snimljeni spektri omogućili su izračunavanje masenih udela tvrdih segmenata u kopolimeru, kao i srednjeg stepena polimerizovanja, p , unutar tvrdih segmenata. Rezultati su dati u Tabeli 2.

Test ekstrakcije dao je ukupni maseni udeo rastvorne, odnosno nerastvorne frakcije u kopolimerima, kao i masene udele mekih segmenata i srednji stepen polimerizovanja za tvrde segmente, p , i to za obe frakcije, i rastvornu i nerastvornu. Ovi rezultati prikazani su u Tabeli 3.

Zaključak bi i ovde bio isti, kao i kod serija A1 i A2: rezultati pokazuju da su dobijeni pravi multiblok kopolimeri.

O MEHANIZMU FORMIRANJA TPES I TPEES KOPOLIMERA

Rezultati prikazani u ovom radu su snažna potpora zaključku da dvostepena katalizovana transesterifikaci-

ja/polikondenzacija u rastopu daje prave multiblok kopolimere polibutilentereftalata i polidimetilsiloksana. Na osnovu ovih rezultata, kao i nekih drugih, još neobjavljenih, moguće je predložiti sledeći mehanizam i redosled odvijanja reakcija dobijanja kopolimera TPES i TPEES:

a) **TPES kopolimeri.** Eksperimentalno je utvrđeno da se u prvoj fazi reakcije izdvaja metanol. To je dokaz za reakciju transesterifikacije, u kojoj jedan teže isparljiv alkohol (BD), menja drugi, isparljiviji alkohol – metanol – u estrima koji su prisutni u reakcionoj smeši, a prisutni su tereftalni i poli(siloksanski) estar. Kvantitativna merenja su pokazala da količina izdvojenog metanola u svim sintezama iznosi 80–90, pa i više procenata, od teorijske količine. Osim toga, početni molski odnos reaktanta sa hidroksilnom (BD) prema reaktantima sa metilestarskim (DMT, PDMS-CPE) grupama, iznosio je 1.45, i konačno, tokom odvijanja prve faze reakcije nije registrovano (vizuelno) neko značajnije povećanje viskoznosti reakcione

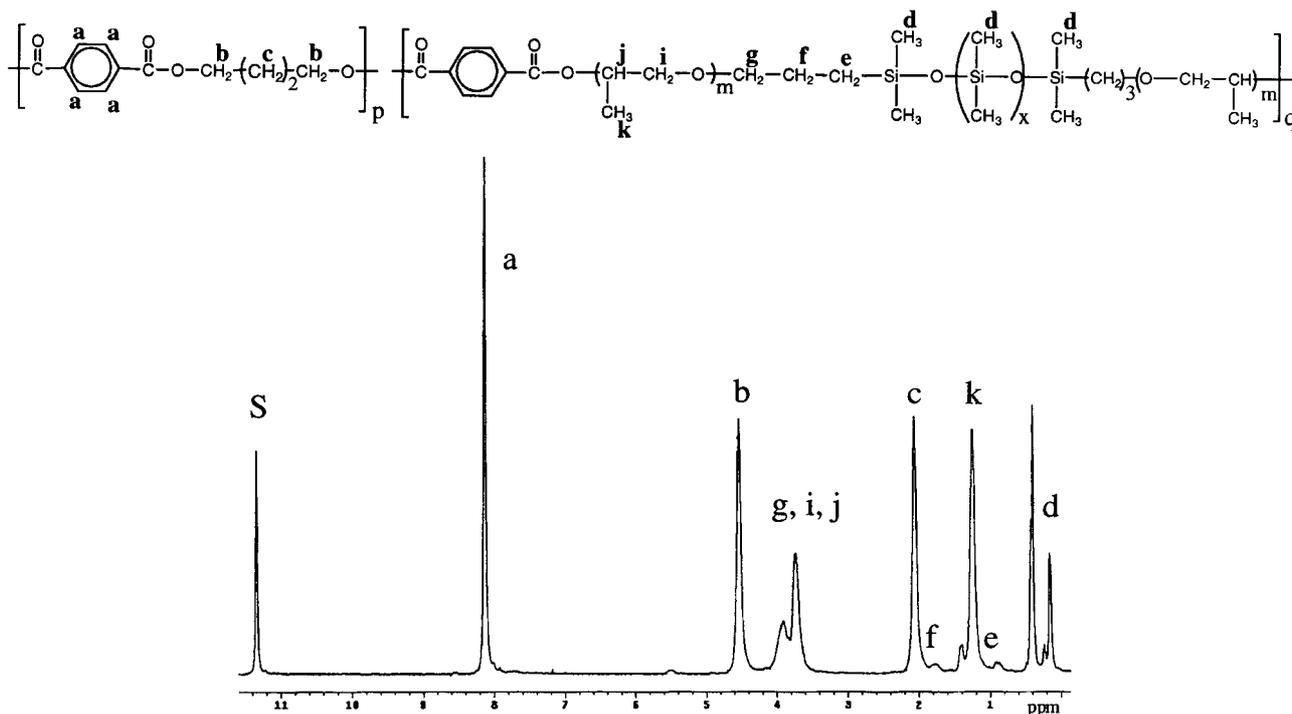
Slika 2. ^1H NMR spektar, uzorak TPEES-1Figure 2. ^1H NMR spectrum, sample TPEES-1

Tabela 2. Hemijski sastav TPEES kopolimera

Table 2. Chemical composition of TPEES copolymers

Uzorak	\bar{M}_n (PE-PDMS)-OH g/mol	Udeo PBT-segmenata		p^a	p (NMR)
		mas.% ^{a)}	mas.% (NMR)		
TPEES-1	2930	60.0	58.3	20.9	19.4
TPEES-2		55.0	52.8	17.0	15.7
TPEES-3		50.0	50.0	13.9	13.9
TPEES-4		40.0	37.2	9.2	8.3

^{a)}Zadat sastavom reakcione smeše

Tabela 3. ^1H NMR analiza rastvornih i nerastvornih frakcija uzoraka TPES i TPEESTable 3. ^1H NMR analysis of the soluble and insoluble fractions of TPES and TPEES samples

Uzorak	Rastvorno/ Nerastvorno, nađeno, %	Rastvorna frakcija		Nerastvorna frakcija	
		mas.% mekih segmenata	p na Shemi 1 i 2	mas.% mekih segmenata	p na Shemi 1 i 2
TPES, Serija A1					
TPES-A1-1	69.1/30.9	42.6	3.6	35.4	4.2
TPES-A1-2	33.1/66.9	82.2	0.9	16.5	13.8
TPES-A1-3	31.7/68.3	87.2	0.8	11.3	22.8
TPES-A1-4	37.4/62.6	90.7	1.1	6.2	52.2
TPES, Serija A2					
TPES-A2-1	19.0/81.0	83.0	1.2	13.2	18.2
TPES-A2-2	24.5/75.5	78.6	1.7	18.3	15.0
TPES-A2-3	41.6/58.4	65.6	2.9	17.5	20.4
TPES-A2-4	38.6/61.4	89.2	0.9	31.0	10.0
TPES-A2-5	41.2/58.8	86.3	0.8	58.0	3.1
TPEES					
TPEES-1	38.6/61.4	87.6	2.0	18.7	61.5
TPEES-2	42.8/57.2	88.4	1.8	18.7	61.5
TPEES-3	38.9/61.1	89.3	1.7	25.2	40.7
TPEES-4	-	-	-	-	-

smeše, za razliku od druge faze, u kojoj dolazi do enormnog povećanja. Ova tri nalaza (količina izdvojenog metanola, molski odnos i viskoznost smeše) mogu se dovesti u sklad, jedino ako se pretpostavi da se, prvo, i PDMS-CPE transesterifikuje, a ne samo DMT, i drugo, da novonastali butilen-estri takođe učestvuju u transesterifikaciji uz oslobađanje metanola, pri čemu nastaju oligomeri, verovatno di- tri- i tetrameri. Nastanak viših oligomera je malo verovatno, jer bi se to odrazilo na viskozitet smeše. Formiranje oligomera prestaje kada se potroše svi metilestri.

Zaključak je da se reakciona smeša po završetku prve faze reakcije sastoji od molekula koji na krajevima nose skoro isključivo BD ostatke, i da je u pitanju smeša monomera i nižih oligomera. Dalje odvijanje reakcije transesterifikacije/polikondenzacije zavisi od efikasnosti udaljavanja butandiola iz reakcione smeše u drugoj fazi. To je upravo i razlog da se druga faza izvodi pod sniženim pritiskom. Drugim rečima, rast kopolimernih lanaca je moguć sve dok je moguće udaljavanje BD iz smeše.

b) **TPEES kopolimeri.** Pošto se i ovde u prvoj fazi reakcije kvantitativno izdvaja metanol, to znači da se odvija transesterifikovanje. Razlika je u odnosu na slučaj a), što ovde, s obzirom na sastav reakcione smeše, jedino DMT može da bude transesterifikovan. Reagens transesterifikacije je, sasvim sigurno, BD, ali to je i PPO-PDMS-OH, jer i on poseduje hidroksilnu, C-OH grupu.

Visok procent izdvojenog metanola i karakteristični molski odnos reaktanata sa -OH prema reaktantima sa metilestarskim grupama od 1.40, opet ukazuje na stvaranje oligomera, pa je zaključak da se i ovde reakciona smeša sastoji od nižih oligomera na kraju prve faze reakcije. Dalje odvijanje i završetak reakcije su identični već opisanom toku događanja za slučaj TPES kopolimera.

Predloženi mehanizam formiranja TPES i TPEES kopolimera može, veoma uprošćeno, da se prikaže Shemom 3.

LITERATURA

[1] G. Holden, *Elastomers, thermoplastic*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol 5, John Wiley & Sons, New York, (1987) p.p. 416-430.

SUMMARY

SYNTHESIS OF ESTER-SILOXANE MULTIBLOCK COPOLYMERS

(Scientific paper)

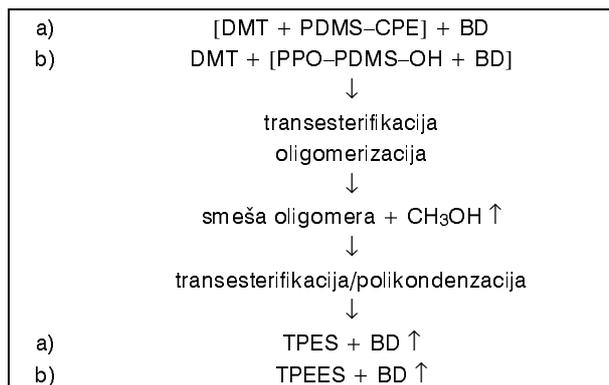
Vesna V. Antić, Marija V. Vučković, Milutin N. Govedarica

ICTM – Center for Chemistry, Department of Polymer Materials, Belgrade, Serbia and Montenegro

It was shown that the two-stage transesterification/polycondensation reaction in the melt, can successfully be applied for the preparation of poly(butylene terephthalate-dimethylsiloxane) multiblock copolymers. Three series of copolymers were synthesised, using poly(dimethylsiloxanes) bearing ester (two series) and hydroxy -end groups as reactants. The structure and composition of the obtained copolymers were determined by ¹H NMR spectroscopy. A mechanism, i.e. an order of reaction steps, involved in the preparation of the copolymers, was suggested.

Key words: Block copolymers • Transesterification/polycondensation • Reaction in the melt •

Ključne reči: Blok kopolimeri • Estar-etarski • Estar-siloksanski • Poli(butilentereftalat) • Poli(dimetilsiloksanski) • Transesterifikacija • Polikondenzacija • Reakcija u rastopu •



Shema 3. Formiranje, a) TPES i b) TPEES kopolimera

Scheme 3. Formation of a) TPES and b) TPEES copolymers

- [2] H. Schroeder, R.J. Cella, *Polyesters, elastomeric*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, John Wiley & Sons, New York, (1987) p.p. 75-115.
- [3] P.R. Dvornić, R.W. Lenz, *High Temperature Siloxane Elastomers*, Hüthig & Wepf, Heidelberg and New York (1990).
- [4] Z. Roslaniec, *Polymer* **33** (1992) 1717.
- [5] Z. Roslaniec, *Polymery (Warsaw)*, **42** (1997) 376.
- [6] Z. Pu, J.E. Mark, Z. Li, J. Zhu, *Polymer* **40** (1999) 4695.
- [7] D.A. Schiraldi, *Polym. Prepr.* **42** (2001) 221.
- [8] M. Dahrouch, A. Schmidt, L. Leemans, H. Linseen, H. Götz, *Macromol. Symp.*, **199** (2003) 147.
- [9] V.V. Antić, M.R. Balaban, J. Đonlagić, *Polym. Int.*, **50**(11), (2001) 1201-1208.
- [10] V.V. Antić, M.N. Govedarica, J. Đonlagić, *Polym. Int.*, **52**(7), (2003) 1188-1197.
- [11] V.V. Antić, M.N. Govedarica, J. Đonlagić, *Polym. Int.*, (2004) in press.
- [12] Miroslawa El Fray, Volker Altstaedt, *Macromol. Symp.*, **199** (2003) 125.
- [13] M. Vučković, "Sinteza i karakterizacija termoplastičnih poli(estar-etar-siloksana)", *Diplomski rad*, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd (2003).
- [14] V.M. Đinović, V.V. Antić, J. Đonlagić, M.N. Govedarica, *React. Func. Polym.* **44** (2000) 299.