



50. jubilarno savetovanje Srpskog hemijskog društva

Beograd, 14-15. Juni 2012.

Ovaj kompakt disk (CD) sadrži elektronsku Knjigu radova
(u pdf formatu) prezenovanih u okviru
50. savetovanja Srpskog hemijskog društva

U knjizi su **plavom bojom** obeleženi aktivni linkovi ka pojedinim njenim delovima, odnosno to su prečice iz Sadržaja i Indexa autora koje vode do naznačenih stranica.

U vrhu svake strane nalaze se prečice ka **Impresumu** i **Sadržaju** knjige, ka **Indexu** autora, kao i opcijama za štampanje (**Print**), zatvaranje dokumanta, odnosno izlaz iz knjige (**Exit**), i za povratak na ovu stranicu (**Intro**)

Pored toga na disku se nalazi i elektronska kopija (u pdf formatu) Programa i Kratkih izvoda radova prezentovanih na Savetovanju.
Možete joj pristupiti klikom **OVDE**

Da bi se pregledao CD-a potrebno je da na računaru bude postavljen program Adobe Reader.

Ovaj program može se postaviti na računar preko sledeće prečice:
[Adobe Reader 7.0.](#)

Golden Jubilee Meeting of the Serbian Chemical Society

Belgrade, June 14-15, 2012

This CD contains Proceedings
(single pdf file) from
50th Meeting of the Serbian Chemical Society

One can navigate easily through the book contents by a single click on the appropriate links in Contents and Author Index
(**showed in blue color**)

All contents of the Proceeding can be accessed through following shortcuts existing at the top of each page:
Impresum (Impress of the Proceedings), **Contents**, **Index** (Author Index), **Print** (Print manager), **Exit** (which closes the CD) and **Intro** (which leads to this page).

CD contains also a copy of Programme and Book of Abstracts, which can be accessed by clicking **HERE**.

In order to access the book contents, the Adobe Reader has to be installed on PC.

One can install this application by clicking on the following link:
[Adobe Reader 7.0.](#)

Srpsko hemijsko društvo
Serbian Chemical Society



**50. JUBILARNO
SAVETOVANJE
SRPSKOG HEMIJSKOG
DRUŠTVA**

KNJIGA RADOVA

**Golden Jubilee Meeting of
the Serbian Chemical Society**

Proceedings

Beograd, 14-15. juni 2012.

Belgrade, June 14-15, 2012

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Narodna biblioteka Srbije, Beograd

54(082)(0.034.2)

66(082)(0.034.2)

СРПСКО хемијско друштво (Београд). Саветовање (50 ; 2012 ; Београд) *Knjiga radova* [Elektronski izvor] = Proceedings / 50. jubilarno savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 14-15. juni 2012. = [50th] Golden Jubilee Meeting of the Serbian Chemical Society, Belgrade, June 14-15, 2012 ; [organizator] Srpsko hemijsko društvo = [organized by] The Serbian Chemical Society ; [urednici, editors] Živoslav Tešić, Aleksandar Dekanski]. - Beograd : Srpsko hemijsko društvo = Serbian Chemical Society, 2012 (Beograd : Razvojno-istraživački centar grafičkog inženjerstva TMF). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemski zahtevi: Adobe Reader. - Nasl. sa naslovnog ekrana. - "Pored toga na disku se nalazi i elektronska kopija (u PDF formatu) Programa i Kratkih izvoda radova ..." --> nasl. ekran. - Radovi na srp. i engl. jeziku. - Tekst ćir. i lat. - Tiraž 200. - Bibliografija uz većinu radova. - Abstracts. - Registar.

ISBN 978-86-7132-049-8

1. Српско хемијско друштво (Београд) а) Хемија - Зборници б) Технологија - Зборници

COBISS.SR-ID 191195148

© **SAVETOVANJE SRPSKOG HEMIJSKOG DRUŠTVA, BEOGRAD 14-15. JUNI 2012.**

Knjiga radova

50th Meeting of the Serbian Chemical Society, Belgrade, Serbia, June 14-15, 2012

Proceedings

Izdaje / Published by

Srpsko hemijsko društvo / Serbian Chemical Society

Karnegijeva 4/III, Beograd, Srbija

tel./fax: 011 3370 467; www.shd.org.rs, E-mail: Office@shd.org.rs

Za izdavača / For Publisher

Ivanka POPOVIĆ, predsednik Društva

Urednici / Editors

Živoslav **TEŠIĆ**

Aleksandar **DEKANSKI**

Dizajn, slog i kompjuterska obrada teksta / Design, Page Making and Computer Layout

Aleksandar **DEKANSKI**

Tiraž / Circulation

200 primeraka / 200 Copy

Umnožavanje / Copying

Srpsko hemijsko društvo / Serbian Chemical Society - Karnegijeva 4/III, Beograd, Srbija

ISBN 978-86-7132-049-8

Mehanička i termička svojstva umreženih poli(uretan-estar-siloksana)

Jasna V. Džunuzović, Marija V. Pergal, Rafał Poręba*, Sanja Ostojić**, Enis S. Džunuzović***, Milena Špírková*, Slobodan Jovanović***

IHTM-Centar za hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija,

**Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, v.v.i., Nanostructured Polymers and Composites Department, Heyrovského nam. 2, Praha, Czech Republic,*

***Institut za opštu i fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija,*

****Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija*

Izvod U ovom radu ispitana su svojstva poli(uretan-estar-siloksana) na bazi α,ω -dihidroksi-(etilenoksid-poli(dimetilsiloksan)-etilenoksida) (EO-PDMS-EO), 4,4'-diizocijanatodifenilmetana i alifatskog Boltorn[®] hiperrazgranatog poliestra druge pseudo generacije, kao umreživača. Sintetisano je pet uzoraka umreženih poliuretana sa različitim udelom mekih segmenata (EO-PDMS-EO) primenom dvostepene reakcije polimerizacije u rastvoru. Uticaj udela EO-PDMS-EO na mehanička i termička svojstva umreženih poli(uretan-estar-siloksana) ispitan je dinamičko-mehaničkom analizom (DMA), diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) i merenjem tvrdoće. Dobijeni rezultati ukazuju da smanjenje udela EO-PDMS-EO utiče na povećanje stepena mikrofazne separacije sintetisanih uzoraka. Istovremeno dolazi do povećanja gustine umrežavanja, heterogenosti mreže i poboljšanja mehaničkih svojstava umreženih poli(uretan-estar-siloksana). Korišćenjem DMA određene su vrednosti temperature ostakljivanja mekih i tvrdih segmenata, kao i temperature koje odgovaraju sekundarnom relaksacionom procesu. Rezultati prikazani u ovom radu ukazuju da se kombinacijom makrodiola na bazi poli(dimetilsiloksana), hiperrazgranatog poliola i odgovarajućeg diizocijanata mogu sintetisati umreženi poliuretanski materijali odgovarajućih termičkih i mehaničkih svojstava za tačno određenu namenu.

Uvod

Umreženi poliuretani su poznati po širokom spektru primene, a naročito u industriji premaza, što je uslovljeno njihovim zanimljivim svojstvima poput dobre otpornosti na vodu, rastvarače, udar i abraziju, fleksibilnost, tvrdoću, visoki sjaj, itd. Pored hemijskog umreženja nastalog primenom tri- ili višefunkcionalnih umreživača, kod ovih polimera dolazi i do uspostavljanja fizičkog umreženja, odnosno do stvaranja vodoničnih veza između karbonilnih i NH grupa susednih lanaca. Svojstva poliuretanskih mreža zavise od hemijskog sastava svih komponenata, molarne mase i polidisperznosti mekih segmenata, a naročito od prirode umreživača. Dobra kombinacija polaznih reaktanata je ključna za dobijanje umreženih poliuretana željenih svojstava za određene namene.

Hiperrazgranati polimeri često privlače pažnju istraživača zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava, kao što su dobra rastvorljivost u velikom broju različitih rastvarača, mala viskoznost u rastvoru i rastopu, odsustva prepletaja, itd. Specifična svojstva hiperrazgranatih polimera potiču od globularnog oblika njihovih makromolekula i prisustva velikog broja krajnjih funkcionalnih grupa. Jednu od najčešće ispitivanih grupa hiperrazgranatih polimera predstavljaju komercijalno dostupni, hidroksifunkcionalni, alifatski Boltorn[®] hiperrazgranati poliistri na bazi 2,2-bis(hidroksimetil)propionske kiseline kao AB₂ monomera i tetrafunkcionalnog etoksilovanog pentaeritritola kao jezgra.^{1,2} Brojni naučni radovi objavljeni poslednjih godina ukazuju na značaj primene Boltorn[®] hiperrazgranatih poliostara pri sintezi umreženih poliuretana na bazi različitih estarskih i etarskih makrodiola.³⁻⁶ Zahvaljujući jedinstvenoj kombinaciji svojstava poli(dimetilsiloksana) (PDMS), kao što su dobra termička i UV stabilnost, niska temperatura ostakljivanja, velika fleksibilnost, dobra biokompatibilnost, nizak površinski napon i dobra otpornost na vlagu, korišćenje makrodiola na bazi poli(dimetilsiloksana) za sintezu umreženih poliuretana je sve učestalije.⁷⁻⁹ Kombinovanjem Boltorn[®] hiperrazgranatih poliostara i makrodiola na bazi PDMS sa odgovarajućim diizocijanatom dobijaju se poli(uretan-estar-siloksani) koji relativno brzo umrežavaju i dovode do stvaranja veoma umreženog ali elastičnog materijala dobrih mehaničkih, termičkih i površinskih svojstava, i dobre hemijske otpornosti.

Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja udela mekih segmenata na mehanička i termička svojstva poli(uretan-estar-siloksana) sintetisanih polazeći od α,ω -dihidroksi-(etilenoksid-poli(dimetilsiloksan)-etilenoksida) (EO-PDMS-EO), 4,4'-diizocijanatodifenilmetana (MDI) i Boltorn[®] hiperrazgranatog poli-

estra druge pseudo generacije kao umreživača. Svojstva sintetisanih uzoraka ispitana su dinamičko-mehaničkom analizom (DMA), diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) i merenjem tvrdoće.

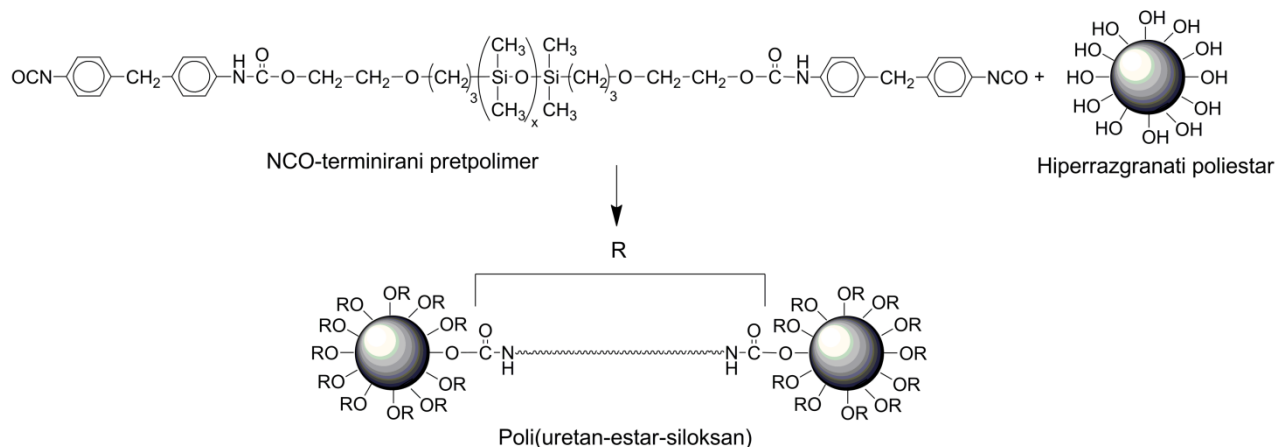
Eksperimentalni deo

Pet uzoraka umreženih poli(uretan-estar-siloksana) (PUS) sa različitim udelom mekih segmenata (60, 50, 30, 20 i 15 mas.%; PUS60, PUS50, PUS30, PUS20 i PUS15) je sintetisano korišćenjem Boltorn[®] hiperrazgranatog poliestra druge pseudo generacije sa 12 krajnjih hidroksilnih grupa (BH-20) (Perstorp Specialty Chemicals AB, Švedska), EO-PDMS-EO ($M_n = 1200$ g/mol, ABCR) i MDI (Aldrich), korišćenjem dvostepene reakcije polimerizacije u rastvoru, opisane u našim prethodnim radovima.^{7,8} Kao rastvarač korišćena je smeša *N*-metil-2-pirolidona i tetrahidrofurana (7/1, v/v).

DMA sintetisanih uzoraka je izvedena primenom ARES G2 reometra (TA Instruments) pri frekvenciji od 1 Hz, deformaciji 0,1%, pri brzini zagrevanja od 3 °C/min, u oblasti temperatura od -135 do 180 °C. Eksperiment dinamičkog uvijanja izveden je na uzorcima dimenzije 15,0 mm × 7,8 mm × 1,0 mm ± ± 0,2 mm. DSC analiza uzoraka je izvedena na instrumentu DSC Q1000V9.0 Build 275 u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min i hlađenja od 5 °C/min, u temperaturnom intervalu od -90 do 200 °C. Tvrdoća sintetisanih umreženih poliuretana izmerena je primenom Shore A instrumenta (Hildebrand, Nemačka). Korišćena je srednja vrednost tvrdoće, određena na osnovu minimum pet merenja.

Rezultati i diskusija

Sinteza umreženih PUS je izvedena primenom dvostepene reakcije polimerizacije u rastvoru kako bi se poboljšala kompatibilnost između nepolarnog EO-PDMS-EO mekog segmenta i polarnih MDI/BH-20 tvrdih segmenata i na taj način izbeglo nastajanje heterogene mreže i pojava makroskopske fazne separacije. U prvom stupnju reakcije polimerizacije reakcijom između EO-PDMS-EO i MDI došlo je do nastajanja NCO-terminiranog pretpolimera, koji je zatim u drugom stupnju reakcije reagovao sa odgovarajućom količinom umreživača (Slika 1). Na taj način sintetisani su uzorci umreženih PUS čija je dužina mekog segmenta ista.

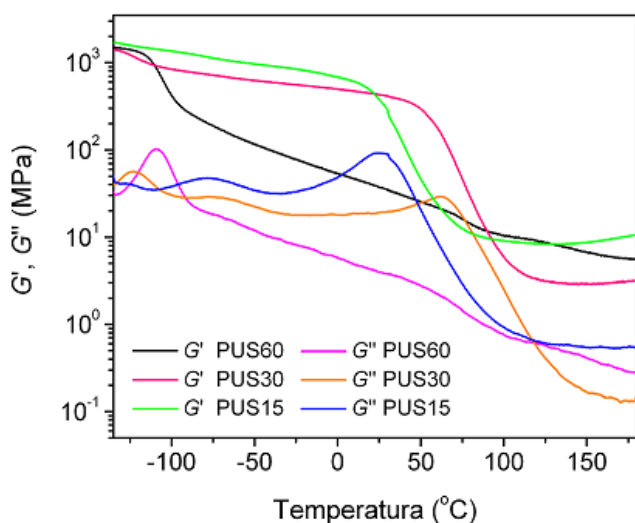


Slika 1. Šematski prikaz sinteze umreženog poli(uretan-estar-siloksana)

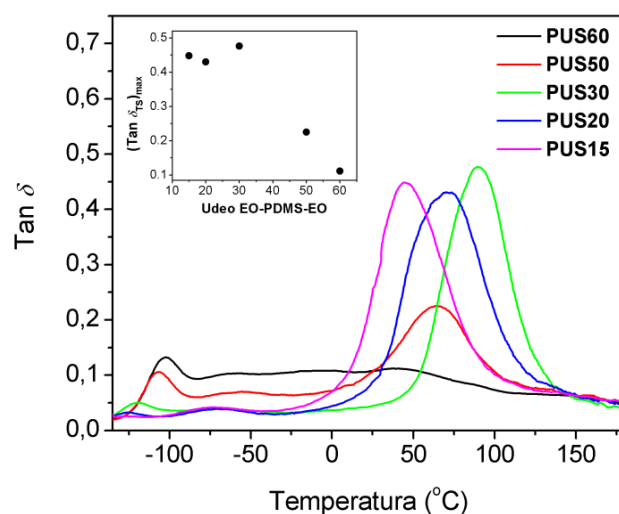
DMA rezultati prikazani na slici 2 ukazuju da je u celoj ispitivanoj oblasti temperatura modul sačuvane energije, G' , veći od modula izgubljene energije, G'' , što ukazuje da sintetisani uzorci PUS pokazuju elastično ponašanje pri korišćenim eksperimentalnim uslovima. Pri nižim temperaturama vrednost G' raste sa povećanjem udela tvrdih segmenata, dok je u temperaturnoj oblasti 20-100 °C trend obrnut i pri tom dolazi do naglog pada vrednosti G' zbog povećane pokretljivosti lanaca nastale usled prelaza tvrdih segmenata iz staklastog u gumoliko stanje. U platou gumolikog ponašanja (oko 130 °C) vrednost G' ponovo raste sa povećanjem udela tvrdih segmenata, što ukazuje na istovremeno povećanje gustine umrežavanja.

Kod svih sintetisanih uzoraka umreženih PUS, osim za uzorak PUS60, temperaturna zavisnost G'' sadrži tri pika. Tri pika se takođe mogu uočiti i kod temperaturne zavisnosti $\tan \delta$, čak i za uzorak PUS60, što ukazuje na postojanje visokog stepena mikrofazne separacije kod ovih polimera (slika 3). Pored toga, razlika u izgledu krivih između uzorka PUS60 i ostalih sintetisanih PUS prikazanih na slikama 2 i 3 ukazuje na značajan uticaj udela EO-PDMS-EO na viskoelastična svojstva PUS. Vrednosti temperatura

koje odgovaraju položaju tri različita $\tan \delta$ pika date su u tabeli 1. Temperatura koja odgovara prvom piku u oblasti između -126 i -102 °C predstavlja temperaturu ostakljivanja mekih segmenata, $(T_g)_{MS}$. Literaturni podaci pokazuju da EO-PDMS-EO ima dve T_g , jednu na -105 °C kao posledica pokretljivosti glavnog PDMS lanca i drugu na -8 °C, pripisanu pomeranju krajnjih grupa (rezultati dobijeni DSC analizom).¹⁰ Jedino je za uzorak PUS60 uočena i druga $(T_g)_{MS}$ na oko -9 °C (slika 3). Kod ostalih uzoraka ovaj temperaturni prelaz nije uočen što ukazuje da je pokretljivost etilenoksidnih grupa smanjena usled prisustva tvrdih segmenata, odnosno umreženja. Takođe, vrednost $(T_g)_{MS}$ opada sa smanjenjem udela EO-PDMS-EO što ukazuje na povećanje stepena mikrofazne separacije. Pik koji se javlja u oblasti između -74 i -59 °C (T_S) odnosi se na sekundarni relaksacioni proces koji je povezan sa pomeranjem dela lanca koji sadrži uretansku grupu vezanu za umreživač.³ Temperatura koja odgovara trećem piku u oblasti između 40 i 90 °C predstavlja temperaturu ostakljivanja tvrdih segmenata, $(T_g)_{TS}$. Vrednost $(T_g)_{TS}$ prvo raste sa povećanjem udela tvrdih segmenata usled smanjenja pokretljivosti lanaca, a zatim za uzorke PUS20 i PUS15 $(T_g)_{TS}$ opada.



Slika 2. Temperaturna zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije izabranih uzoraka PUS



Slika 3. Temperaturna zavisnost $\tan \delta$ sintetisanih uzoraka PUS i zavisnost $(\tan \delta_{TS})_{max}$ od udela EO-PDMS-EO

Sa slike 3 se može videti da je treći $\tan \delta$ pik najizraženiji i da njegov intenzitet opada sa povećanjem udela EO-PDMS-EO, dok istovremeno intenzitet prvog pika raste. Pored toga, sa povećanjem udela tvrdih segmenata dolazi do širenja $(\tan \delta)_{TS}$ pika što ukazuje na postojanje lanaca različitih dužina između tačaka umreženja, odnosno neuniformnog umrežavanja i prisustva više od jednog relaksacionog procesa.

Tabela 1. Rezultati DMA, DSC analize i merenja tvrdoće sintetisanih uzoraka PUS

Uzorak	$(T_g)_{MS}$ / °C	T_S / °C	$(T_g)_{TS}$ / °C	$(T_g)_{TS-DSC}$ / °C	Tvrdoća, ° Shore A)
PUS60	-102	-59	40	36	78
PUS50	-107	-59	64	45	80
PUS30	-120	-69	90	65	88
PUS20	-126	-69	72	44	88
PUS15	-126	-74	46	40	88

Usled manje osetljivosti standardne DSC analize u odnosu na DMA i ograničenja korišćenog instrumenta, pomoću DSC eksperimenta bilo je moguće odrediti samo T_g tvrdih segmenata, $(T_g)_{TS-DSC}$, čije vrednosti prate isti trend kao i vrednosti određene primenom DMA (tabela 1). Vrednosti tvrdoće (Shore A) sintetisanih PUS date su u tabeli 1 i može se videti da one rastu sa povećanjem udela tvrdih segmenata.

Zaključak

Promena udela mekih segmenata sintetisanih umreženih poli(uretan-estar-siloksana) ima značajan uticaj na njihova mehanička i termička svojstva i stepen mikrofazne separacije. Pokazano je da sa smanjenjem udela EO-PDMS-EO dolazi do povećanja gustine umrežavanja, heterogenosti mreže, tvrdoće i stepena mikrofazne separacije. Vrednosti temperatura ostakljivanja mekih i tvrdih segmenata određene su primenom DMA i njihove promene ukazuju na promene stepena mikrofazne separacije.

Zahvalnica: Ovaj rad je finansijski potpomoglo Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije u okviru projekta (172062) i Grant Agency Republike Češke (P108/10/0195).

Mechanical and Thermal Properties of Poly(urethane-ester-siloxane) Networks

Properties of poly(urethane-ester-siloxane)s based on α,ω -dihydroxy-(ethylene oxide-poly(dimethylsiloxane)-ethylene oxide) (EO-PDMS-EO), 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate and aliphatic Boltorn[®] hyperbranched polyester of the second pseudo generation as crosslinking agent were investigated in this work. Five samples of polyurethane networks having different soft segment (EO-PDMS-EO) content were synthesized using two-step polymerization reaction in solution. The effect of EO-PDMS-EO content on the mechanical and thermal properties of poly(urethane-ester-siloxane) networks was investigated using dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and hardness measurements. Obtained results revealed that decrease of EO-PDMS-EO content enhanced microphase separation in the synthesized networks. Simultaneously, increase of the hard segment content improved mechanical properties and induced increase of the crosslinking density and network heterogeneity of poly(urethane-ester-siloxane)s. DMA results revealed existence of two glass transition temperatures, of the soft and hard segments and the presence of secondary relaxation process. Results presented in this work indicate that this specific combination of poly(dimethylsiloxane)-based macrodiol, hyperbranched polyol and adequate diisocyanate can be applied to obtain polyurethane networks of good thermal and mechanical properties, which can be relatively easily tailored for exact application requirements by changing soft/hard segment ratio.

Literatura

1. E. Žagar, M. Žigon, *Prog. Polym. Sci., (Oxford)*, **36** (2011) 53
2. J. Vuković, M. D. Lechner, S. Jovanović, *Macrom. Chem. Phys.*, **208** (2007) 2321
3. P. Czech, L. Okrasa, J. Ulanski, G. Boiteux, F. Mechin, P. Cassagnau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105** (2007) 89
4. P. K. Maji, A. K. Bhowmick, *J. Polym. Sci. Part A., Polym. Chem.*, **47** (2009) 731
5. Q. Cao, P. Liu, *Polym. Bull.*, **57** (2006) 889
6. A. Asif, W. Shi, X. Shen, K. Nie, *Polymer*, **46** (2005) 11066
7. M. V. Pergal, J. V. Džunuzović, M. Kićanović, V. Vodnik, M. M. Pergal, S. Jovanović, *Russ. J. Phys. Chem.*, **A**, **85** (2011) 2251
8. M. V. Pergal, J. V. Džunuzović, S. Ostojić, M. M. Pergal, A. Radulović, S. Jovanović, *J. Serb. Chem. Soc.*, doi: 10.2298/JSC111013006P
9. R. Adhikari, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy, G. F. Meijs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78** (2000) 1071
10. R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, *Macromolecules*, **40** (2007) 5441