

Ispitivanje morfologije i površinskih svojstava umreženih poli(uretan-estar-siloksana)

Jasna V. Džunuzović¹, Marija V. Pergal¹, Vesna V. Vodnik², Milena Špirková³, Rafał Poręba³, Slobodan Jovanović⁴

¹Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM) – Centar za hemiju, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, Srbija

³Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, v.v.i., Nanostructured Polymers and Composites Department, Praha, Czech Republic

⁴Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

U ovom radu sintetisane su dve serije umreženih poli(uretan-estar-siloksana) (PUS) korišćenjem α,ω -dihidroksi-(etilenoksid-poli(dimetilsiloksan)-etilenoksida) (EO-PDMS-EO), 4,4'-diizocijanatotodifenilmetana i dva Boltorn® hiperrazgranata poliestra (HRP) druge i treće pseudo generacije kao umreživača. Svaka serija se sastoji od uzoraka koji imaju različiti udeo mekog segmenta (EO-PDMS-EO). Uticaj funkcionalnosti korišćenog HRP i udela mekog segmenta na morfologiju i površinska svojstva PUS ispitan je primenom FTIR spektroskopije, SAXS, AFM i SEM analize i merenjem količine apsorbovane vode. Pokazano je da sa smanjenjem funkcionalnosti umreživača i udela EO-PDMS-EO dolazi do povećanja stepena mikrofaznog razdvajanja kod sintetisanih PUS. Pored toga, uzorci PUS sa većim udelom mekog segmenta i sintetisani primenom HRP niže funkcionalnosti pokazuju bolju otpornost na vodu.

Cljučne reči: hiperrazgranati poliestar; poli(dimetilsiloksan); umreženi poliuretani; morfologija; površinska svojstva.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Poliuretanske mreže su poznate po raznovrsnoj primeni, posebno u industriji premaza, zbog njihovih karakterističnih svojstava poput visokog sjaja, adhezivnosti, tvrdoće, fleksibilnosti, dobre otpornosti na rastvarače, vodu, abraziju, udar, itd. [1]. Svojstva umreženih poliuretana (PU) zavise od hemijskog sastava svih komponenata, molarne mase i polidisperznosti mekih segmenata i prirode umreživača. Zato je s ciljem dobijanja željenih svojstava poliuretanskih mreža, a radi njihove tačno određene primene, neophodno izabrati dobru kombinaciju polaznih reaktanata.

Poli(dimetilsiloksani) (PDMS) pokazuju zanimljiva fizička i hemijska svojstva kao što su dobra termička stabilnost, dobra otpornost na oksidaciona sredstva i UV zračenje, nizak površinski napon i dobra otpornost na vlagu, veoma niska temperatura ostaklivanja, fleksibilnost, dobra propustljivost gasova i biokompatibilnost, ali istovremeno i vrlo loša mehanička svojstva i lošu kompatibilnost sa većinom organskih polimera [2]. Veoma efikasan način za poboljšanje mehaničkih svojstava ovog polimera je ugradnja PDMS u strukturu blok-kopolimera ili polimernih mreža. S obzirom na to da PU imaju dobra mehanička svojstva ali lošu termičku

Preписка: J.V. Džunuzović, IHTM – Centar za hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12–16, Beograd, Srbija.

E-pošta: jasnav2002@yahoo.com

Rad primljen: 4. oktobar, 2012

Rad prihvaćen: 9. oktobar, 2012

NAUČNI RAD

UDK 678.664:678.674:544.7:543.4

Hem. Ind. 66 (6) 813–821 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND121004101D

stabilnost, kontrolisanom sintezom polimernih mreža polazeći od PDMS makrodiola i uretanskih komponenti mogu se poboljšati termička i površinska svojstva poliuretana uz istovremeno zadržavanje njihovih dobrih mehaničkih svojstava [3–6]. Istovremeno, prisustvo mekih PDMS segmenata dovodi do većeg stepena mikrofaznog razdvajanja poliuretana, usled termodinamičke nekompatibilnosti između tvrdih i mekih segmenata [7].

Sudeći po literaturnim podacima, hiperrazgranati poliestri (HRP) pokazali su se kao odličan izbor pri sintezi različitih polimernih mreža zbog prisustva velikog broja krajnjih funkcionalnih grupa, globularnog oblika makromolekula i jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava, kao što su odsustvo prepletaja, mala viskoznost u rastvoru i rastopu, dobra rastvorljivost u velikom broju različitih rastvarača, itd. [8–17]. Pored toga, sinteza hiperrazgranatih polimera je prilično jednostavna, dok se odgovarajućom modifikacijom krajnjih funkcionalnih grupa njihova primena može lako prilagoditi željenoj nameni.

U našim prethodnim radovima je pokazano da se kombinacija komercijalno dostupnih Boltorn® hidroksifunkcionalnih HRP, makrodiola na bazi PDMS i odgovarajućeg diizocijanata može iskoristiti za sintezu umreženih PU dobrih termičkih i mehaničkih svojstava [18–23]. Naime, veliki broj krajnjih hidroksilnih grupa prisutnih kod HRP omogućava brzo umrežavanje i formiranje mreže koja pokazuje dobra mehanička svojstva,

kao i dobru otpornost na dejstvo hemikalija, dok prisustvo PDMS doprinosi dobrim termičkim i površinskim svojstvima, kao i elastičnosti tako jako umreženih materijala. Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja odnosa mekih i tvrdih segmenata i funkcionalnosti umreživača na stvaranje vodoničnih veza, morfologiju, stepen mikrofaznog razdvajanja i sposobnost apsorpcije vode dve serije umreženih poli(uretan-estar-siloksana), sintetisanih polazeći od α,ω -dihidroksi-(etilenoksid-poli(dimetilsiloksan)-etilenoksida) (EO-PDMS-EO), 4,4'-diizocijanatodifenilmetana (MDI) i Boltorn® HRP druge i treće pseudo generacije.

EKSPERIMENTALNI DEO

Reaktanti

α,ω -Dihidroksi-(etilenoksid-poli(dimetilsiloksan)-etilenoksid) (ABCR, Nemačka), molarne mase $M_n = 1200$ g/mol ($^1\text{H-NMR}$), do sinteze je čuvan iznad molekulskih sita (0,4 nm) [24]. Komercijalno dostupni (Perstorp Specialty Chemicals AB, Švedska) Boltorn® hidroksi-funkcionalni hiperrazgranati alifatski poliestri druge (BH-20) i treće (BH-30) pseudo generacije su korišćeni kao agensi za umrežavanje i sušeni dva dana u vakuum sušnici pri temperaturi od 50 °C pre sinteze poliuretana. Hiperrazgranati poliestri su sintetisani polazeći od 2,2-bis(hidroksimetil)propionske kiseline kao AB_2 -monomera i etoksilovanog pentaeritrola kao tetrafunkcionalnog molekula jezgra primenom pseudo *one-step* procedure [25]. Korišćenjem vrednosti molarnih masa dobijenih primenom osmometrije napona pare ($M_n(\text{BH-20}) = 1340$ g/mol, $M_n(\text{BH-30}) = 3080$ g/mol) i vrednosti hidroksilnih brojeva, HB , određenih metodom titracije ($HB(\text{BH-20}) = 501,1$ mg KOH/g, $HB(\text{BH-30}) = 474,1$ mg KOH/g), izračunate su vrednosti funkcionalnosti, f , korišćenih hiperrazgranatih poliostara ($f(\text{BH-20}) = 12$, $f(\text{BH-30}) = 26$) [26]. 4,4'-Diizocijanatodifenilmetan (čistoća > 98%, Aldrich, Nemačka) korišćen je bez prečišćavanja. Sadržaj NCO grupa u MDI-u je proveren određivanjem izocijanatnog broja (33,6 mas.%) [27]. Katalizator kalaj-oktoat, $(\text{Sn}(\text{Oct})_2)$; Aldrich) korišćen je kao razblaženi rastvor u anhidrovanom *N*-metil-2-pirolidinu (NMP). Pre korišćenja NMP (Acros) destilovan je pod sniženim pritiskom i čuvan iznad molekulskih sita (0,4 nm). Tetrahidrofuran (THF, J.T. Baker) sušen je iznad litijum-aluminijum-hidrida i destilovan pre korišćenja.

Sinteza umreženih poli(uretan-estar-siloksana)

Sintetisane su dve serije umreženih poli(uretan-estar-siloksana) (PUS) na bazi Boltorn® HRP, EO-PDMS-EO i MDI, korišćenjem dvostepene reakcije polimerizacije u rastvoru. Kao rastvarač korišćena je smeša NMP/THF. Prva serija uzoraka (PUS2-60, PUS2-40, PUS2-30, PUS2-20 i PUS2-15) sintetisana je primenom BH-20 kao umreživača, dok je druga serija (PUS3-40, PUS3-30,

PUS3-20 i PUS3-15) sintetisana korišćenjem BH-30 kao umreživača. Svaka serija se sastoji od uzoraka različitog masenog udela mekih segmenata (EO-PDMS-EO), što je označeno poslednjim brojem datim u nazivu uzoraka. Ukupan molski odnos –NCO i –OH grupa je pri sintezi svih uzoraka bio konstantan (NCO/OH = 1,05) [27]. Detaljan opis sinteze ovih umreženih poliuretana je dat u prethodnim radovima [20-23]. Ukratko, u četvorogrli balon opremljen mehaničkom mešalicom, nastavkom za uvođenje argona, levkom za ukapavanje i kondenzatorom uneta je odgovarajuća količina EO-PDMS-EO, rastvorenog u smeši rastvarača NMP/THF, i MDI. Balon je pomoću uljanog kupatila zagrevan do temperature od 40 °C u atmosferi argona. Nakon postizanja željene temperature dodata je odgovarajuća količina katalizatora rastvorenog u NMP-u (0,15 mol% u odnosu na količinu EO-PDMS-EO) [27]. Reakciona smeša je kontinualno mešana pri temperaturi od 40 °C i nakon 30 min dobijen je NCO-terminirani pretpolimer [27]. Sadržaj –NCO grupa je praćen primenom standardne dibutilamin titracije [28]. U drugom stupnju reakcije dodata je pomoću levka za ukapavanje odgovarajuća količina HRP rastvorenog u NMP-u i mešanje je nastavljeno pri istoj temperaturi još 10 min. Zatim je reakciona smeša prebačena u Petri šolje, podmazane silikonskim uljem, i umrežavanje je nastavljeno u sušnici 45 h pri temperaturi od 80 °C, 1 h pri temperaturi od 110 °C i na kraju 10 h pod vakuumom pri temperaturi od 50 °C. Sintetisani umreženi PUS su dobijeni u obliku filmova mrke boje, prosečne debljine oko $1,5 \pm 0,2$ mm. Svi uzorci su držani u eksikatoru pri sobnoj temperaturi. Hemijska struktura sintetisanih uzoraka PUS je ispitana i potvrđena korišćenjem FTIR spektroskopije [19–23].

Karakterizacija

FTIR spektri sintetisanih PUS su dobijeni korišćenjem ATR Nicolet 380 FTIR spektrometra. Dekonvolucija C=O regiona prisutnih u FTIR spektrima sintetisanih umreženih poliuretana je izvedena korišćenjem Gauss-ove funkcije (OriginPro 8).

Rasipanje rendgenskih zraka na malim uglovima (SAXS) izvedeno je korišćenjem kamere Molmet/Rigaku (3 *pinhole*) povezane sa višeslojnom asferičnom optikom (Osmic Confocal Max-Flux), koja emitovanu monohromatsku svetlost usmerava sa mikrofokusirajuće cevi za X-zrake (Bede), pri naponu od 45 kV i jačini struje od 0,66 mA (30 W). Kamera je opremljena sa 2D detektorom ispunjenim gasom čiji je prečnik aktivne površine 0,2 m (Gabriel design).

Mikroskopija atomskih sila (AFM) korišćena je za ispitivanje površinske topografije površine preloma uzoraka, dobijenih nakon preloma prethodno zamrznutih sintetisanih PUS filmova pri temperaturi tečnog azota. Korišćen je komercijalni AFM (MultiMode Digital Instruments NanoScopeTM Dimension IIIa), opremljen sa SSS-NCL sondom i Super Sharp Silicon™ – SPM-sen-

zorom (NanoSensors™ Switzerland; konstanta opruge ≈ 35 N/m, rezonantne frekvencije ≈ 170 kHz). Merenja su izvedena pri sobnim uslovima, korišćenjem tzv. *tapping mode* AFM tehnike. Slike površina su snimljene u veličinama od $(0,3 \times 0,3)$ do $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) površine sintetisanih uzoraka je izvedena primenom JEOL JSM-6610 instrumenta.

Apsorpcija vode sintetisanih uzoraka PUS pri sobnoj temperaturi je merena potapanjem uzoraka dimenzija $10,0 \text{ mm} \times 10,0 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ u destilovanu vodu, nakon 48 h. Maseni udeo apsorbovane vode, AV, izračunat je korišćenjem jednačine:

$$AV = \frac{w - w_0}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

gde su w i w_0 mase mokrog i suvog uzorka, redom. Srednja vrednost tri zasebna merenja za svaki uzorak PUS je uzeta kao krajnja vrednost. Proračun standardne greške je izveden primenom Origin Pro-8 softvera.

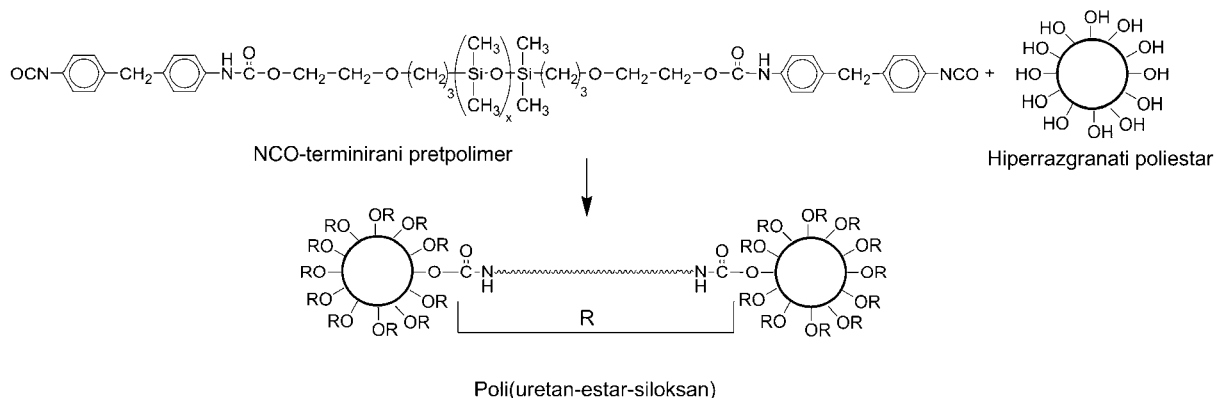
REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom radu sintetisane su dve serije umreženih poli(uretan-estar-siloksana) primenom dvostepene reakcije polimerizacije u rastvoru polazeći od EO-PDMS-EO, MDI i Boltorn® HRP druge i treće pseudo generacije. Sinteza je izvedena u smeši rasvarača kako bi se poboljšala kompatibilnost između nepolarnog mekog (EO-PDMS-EO) i polarnih tvrdih (MDI-Boltorn® HRP) segmenata, pošto je prethodno pokazano da sintezom u rastopu dolazi do stvaranja heterogene mreže i pojave makroskopske fazne separacije kod ovih poliuretana [18]. Na slici 1 dat je šematski prikaz drugog stupnja reakcije, tj. reakcije između NCO-terminiranog prepolimera, nastalog u prvom stupnju reakcije, i hiperrazgranatog poliestra.

Korišćenjem FTIR spektroskopije ispitana je hemijska struktura sintetisanih PUS kao i prisustvo vodoničnih

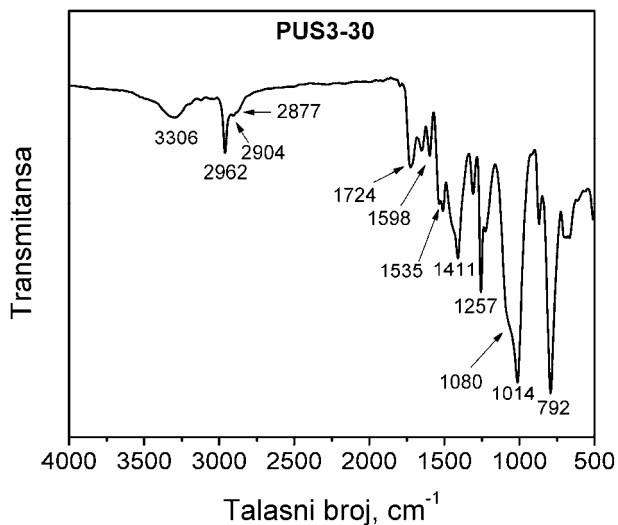
veza. Ilustracije radi, na slici 2 prikazan je FTIR spektar uzorka PUS3-30. Za sve ostale sintetisane uzorke položaj karakterističnih traka u FTIR spektrima bio je sličan. Traka koja je uočena na talasnom broju oko 792 cm^{-1} odnosi se na Si-CH₃ vezu, dok trake koje su se preklapile na talasnim brojevima oko 1014 i 1080 cm^{-1} pripisane su Si-O-Si i C-O-C grupama. Pored ovih, uočene su i sledeće trake u FTIR spektrima sintetisanih PUS: na talasnim brojevima oko 1257 i 1535 cm^{-1} (amidne II i amidne III vibracije, redom), 1598 i 1411 cm^{-1} (aromatske C=C), 2962 , 2904 i 2877 cm^{-1} (simetrične i asimetrične vibracije -CH₂- i -CH₃ grupa) i 3306 cm^{-1} (vibracije vodonično vezanih -NH grupa). U oblasti 1645 – 1735 cm^{-1} prisutne su trake koje odgovaraju vibracijama karbonilne C=O grupe. Trake koje odgovaraju NCO (2270 cm^{-1}) i -OH (3300 cm^{-1}) grupama nisu uočene u FTIR spektrima svih sintetisanih PUS, što ukazuje da su u toku reakcije sinteze ove grupe potpuno proreagovale.

Radi ispitivanja uticaja udela EO-PDMS-EO na nastajanje vodoničnih veza u strukturi sintetisanih uzoraka, izvedena je dekonvolucija oblasti koja odgovara vibracijama C=O grupa, korišćenjem Gauss-ove funkcije. Ilustracije radi na slici 3 je prikazana dekonvolucija oblasti koja odgovara karbonilnim grupama za uzorak PUS3-40, dok su u tabeli 1 dati rezultati dekonvolucije za seriju PUS3. Kod svih uzoraka iz obe PUS serije je nakon dekonvolucije uočeno pet traka u C=O oblasti koje odgovaraju: vodonično vezanim estarskim C=O grupama (1645 cm^{-1} , pik 1), vodonično vezanim uretanskim C=O grupama prisutnim u uređenim tvrdim domenima (1680 cm^{-1} , pik 2), neuređenim vodonično vezanim uretanskim C=O grupama (1710 cm^{-1} , pik 3), slobodnim estarskim C=O grupama (1725 cm^{-1} , pik 4) i slobodnim uretanskim C=O grupama (1735 cm^{-1} , pik 5). Rezultati dobijeni za uzorke PUS2 serije pokazali su da sa smanjenjem udela EO-PDMS-EO raste udeo slobodnih uretanskih C=O grupa, vodonično vezanih uretanskih grupa (uređeni tvrdi domeni) i udeo nastalih vodoničnih veza

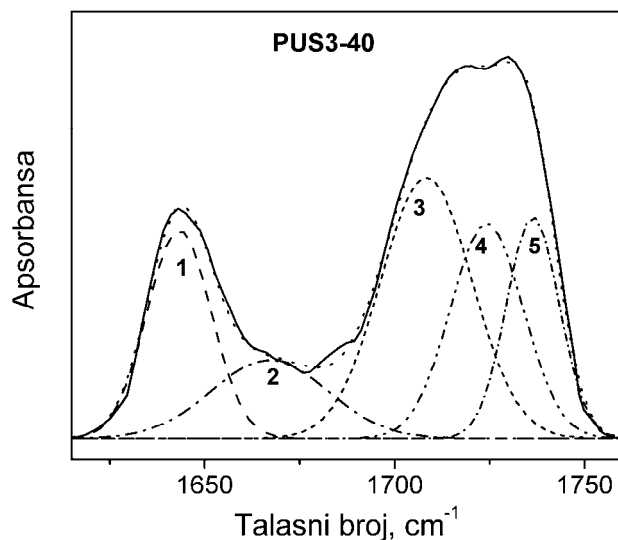


Slika 1. Šematski prikaz sinteze umreženih poli(uretan-estar-siloksana).

Figure 1. Schematic representation of the synthesis of poly(urethane-ester-siloxane)s.



Slika 2. FTIR spektar uzorka PUS3-30.
Figure 2. FTIR spectrum of the PUS3-30.



Slika 3. Dekonvolucija oblasti karbonilnih grupa za uzorak PUS3-40.
Figure 3. Deconvolution of the FTIR absorbance region of the carbonyl groups of PUS3-40.

Tabela 1. Rezultati dekonvolucije C=O regiona (%) FTIR spektara sintetisanih PUS
Table 1. Deconvolution results of the C=O stretching regions (%) from the FTIR spectra of PUS

Uzorak	Oblast 1, estarske H-vezane CO grupe	Oblast 2, uređene uretanske H-vezane CO grupe	Oblast 3, neuređene uretanske H-vezane CO grupe	Oblast 4, slobodne estarske CO grupe	Oblast 5, slobodne uretanske CO grupe
PUS3-40	16,7	14,2	31,3	22,3	15,5
PUS3-30	19,7	17,2	25,9	22,2	15,0
PUS3-20	21,5	38,4	10,1	16,8	13,2
PUS3-15	23,2	40,1	8,7	15,9	12,1

između uretanskih –NH grupa i estarskih karbonilnih grupa (iz hiperrazgranatog poliestra), dok udeo slobodnih estarskih C=O grupa, kao i udeo nastalih (neuređenih) vodoničnih veza između –NH uretanskih grupa i

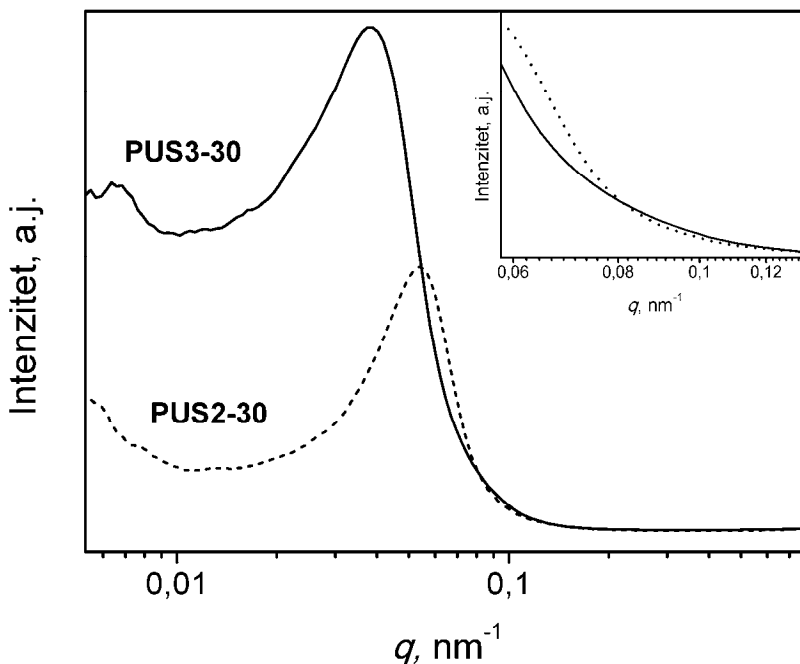
kiseonika iz estarske grupe koja pripada EO-PDMS-EO opada [23]. Isti trend je dobijen i za uzorke PUS3 serije, osim što u ovom slučaju udeo slobodnih uretanskih C=O grupa blago opada sa smanjenjem udela EO-

-PDMS-EO (tabela 1). Pojava vodoničnog vezivanja između mekih i tvrdih segmenata dovodi do nastajanja određenog stepena faznog mešanja kod sintetisanih uzoraka. Dobijeni rezultati dekonvolucije C=O oblasti prisutne u FTIR spektrima sintetisanih PUS ukazuju da kod uzoraka sa manjim udelom EO-PDMS-EO postoji veća tendencija ka nastajanju vodoničnih veza između tvrdih segmenata, što utiče na povećanje uređenosti tvrdih domena i samim tim do pojave većeg stepena mikrofaznog razdvajanja.

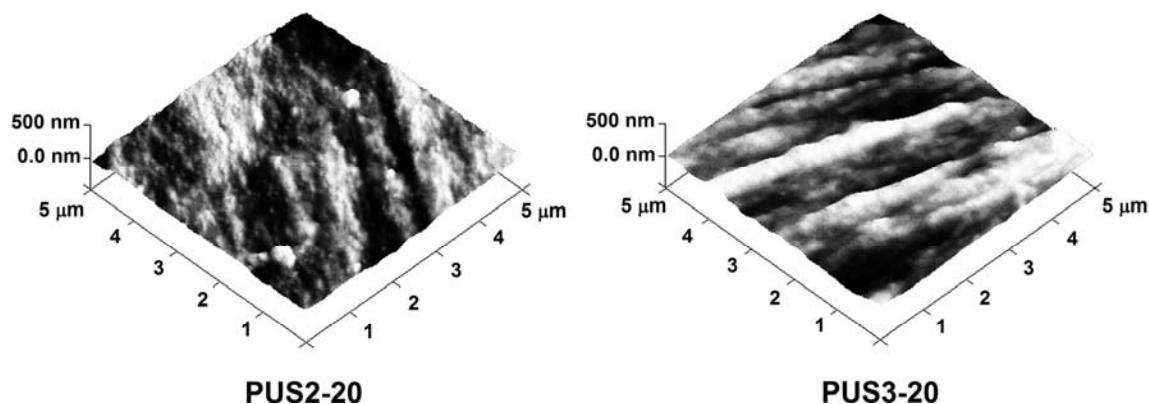
Uticaj broja pseudo generacije korišćenog hiperrazgranatog poliestra na morfologiju, odnosno na stepen mikrofaznog razdvajanja sintetisanih uzoraka PUS je ispitivan primenom SAXS analize i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4. Prisustvo izraženog pika na $q = 0,03\text{--}0,06\text{ nm}^{-1}$ za oba uzorka potvrđuje postojanje dvofazne mikrostrukture, tj. mikrofaznog razdvajanja kod ovih uzoraka. Rastojanje između tvrdih domena, odnosno karakteristična dužina D je izračunata korišćenjem položaja pikova i Bragg-ovog zakona, $D = 2\pi/q$, gde je q vektor rasipanja. Za uzorak PUS2-30 izračunata vrednost rastojanja između tvrdih domena iznosi 10,5 nm, dok je za uzorak PUS3-30 dobijeno $D = 13,1\text{ nm}$. Dobijeni rezultati pokazuju da sa povećanjem broja pseudo generacije korišćenog hiperrazgranatog umreživača rastojanje između tvrdih domena raste. Razlog za to leži u činjenici da BH-30 ima nešto duže grane od hiperrazgranatog poliestra druge pseudo generacije, što dovodi do povećanja rastojanja između domena tvrdih segmenata. Analizom SAXS krivih pri većim vred-

nostima vektora rasipanja ($q > q_{\max}$, gde q_{\max} predstavlja vrednost q za pik) uočeno je da se intenzitet rasipanja, $I(q)$, menja na sledeći način: $I(q) \sim q^{-n}$. Za uzorak PUS2-30 intenzitet rasipanja prati Porod-ov zakon, odnosno $I(q) \sim q^{-4}$, što je karakteristično za dobro mikrofazno razdvojene strukture sa jasnom granicom između faza [22,29,30]. Sa druge strane, za uzorak PUS3-30 vrednost eksponenta n je 2,5, odnosno za ovaj uzorak $I(q)$ opada sporije nego q^{-4} pri većim vrednostima q , što se vidi na uvećanom prikazu rezultata datom na slici 4 [30]. Velankar i saradnici su pokazali da poliuretani kod kojih je $n < 4$ imaju niže vrednosti stepena mikrofaznog razdvajanja [30]. Rezultati dobijeni SAXS analizom ukazuju da sa povećanjem broja pseudo generacije hiperrazgranatog poliestra dolazi do povećanja neuređenosti tvrdih domena usled povećanja rastojanja između njih, pa samim tim i do bolje kompatibilnosti između mekih EO-PDMS-EO i tvrdih MDI-Boltorn® HRP segmenata.

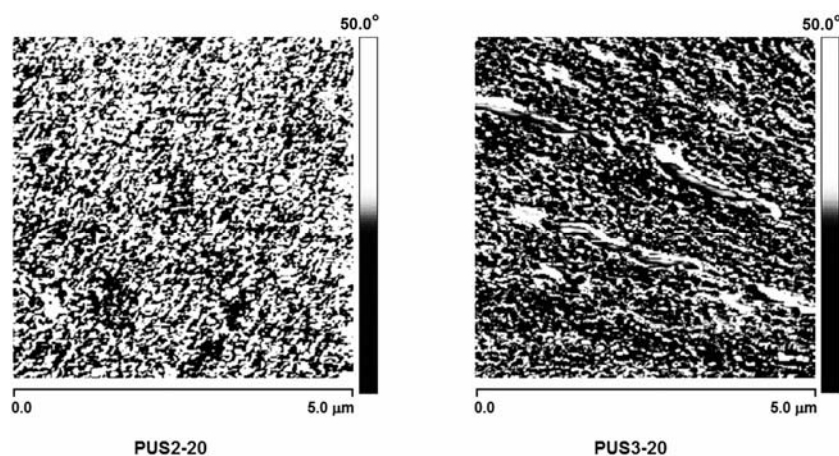
Topografija površine preloma dva uzorka PUS kod kojih je udeo mekog segmenta 20 mas.% je ispitana primenom AFM. Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 5 (3D slike) i 6 (2D fazne slike). Kod oba ispitana uzorka uočena je pojava agregata mikrometerske veličine (slika 5). Tamniji regioni predstavljaju tvrde mikrodomene. Na faznim slikama prikazanim na slici 6 svetli i tamni regioni su međusobno razdvojeni usled mikrofaznog razdvajanja između njih. Veličina i rastojanje između tvrdih domena raste sa porastom broja pseudo generacije hiperrazgranatog poliestra. Pored toga, rezultati prikazani



Slika 4. SAXS profili uzoraka PUS2-30 i PUS3-30. Manja slika pokazuje uvećani prikaz rezultata pri visokim vrednostima q .
Figure 4. SAXS profiles of PUS2-30 and PUS3-30. The inset shows a magnified view of the data at high q values.



Slika 5. 3D AFM slike uzoraka PUS2-20 i PUS3-20.
Figure 5. 3D AFM images of the samples PUS2-20 and PUS3-20.



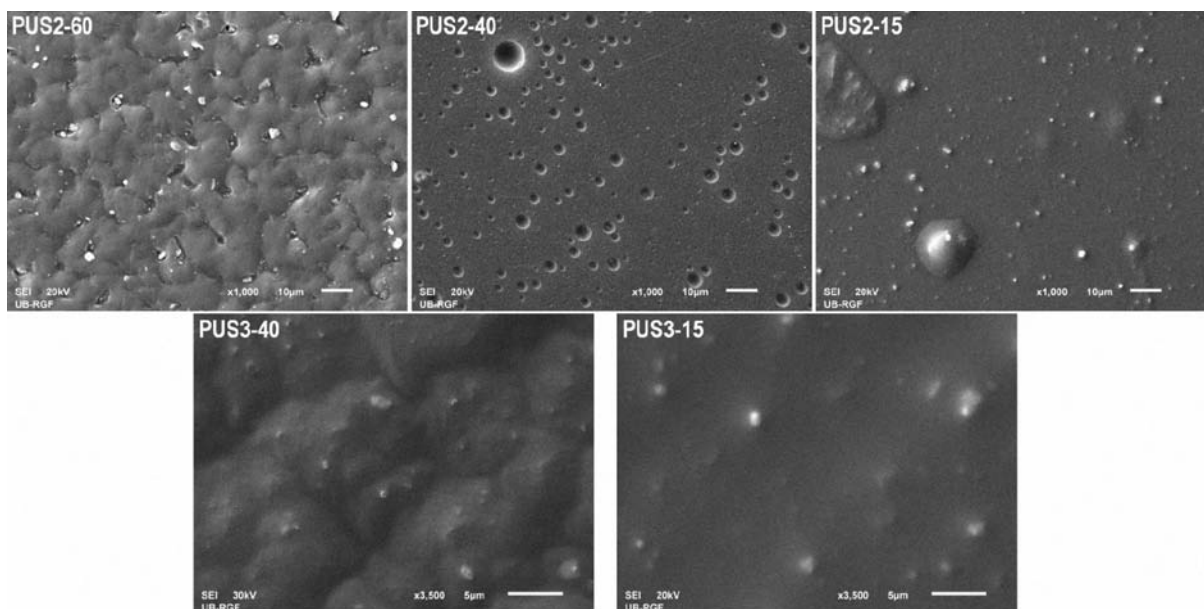
Slika 6. 2D AFM slike uzoraka PUS2-20 i PUS3-20.
Figure 6. 2D AFM images of the samples PUS2-20 and PUS3-20.

na slici 6 pokazuju da je razdvajanje mikrodomena izraženije kod uzorka PUS2-20, tj. da su u ovom slučaju tvrdi domeni bolje dispergovani u matrici nego kod uzorka sintetisanog korišćenjem BH-30 kao umreživača, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim korišćenjem SAXS eksperimenata [16].

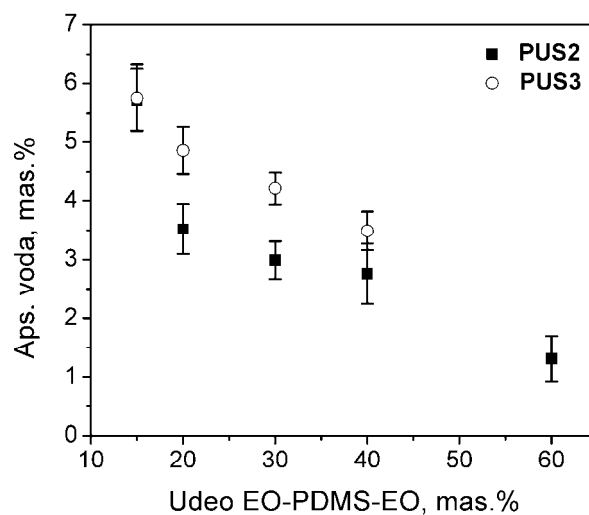
Morfologija površine sintetisanih uzoraka PUS ispitana je analizom snimljenih SEM mikrografa i na slici 7 prikazani su izabrani rezultati. Zbog velike razlike u vrednosti parametra rastvorljivosti između EO-PDMS-EO i uretanskih komponenata, kao i niske površinske energije, EO-PDMS-EO migrira na površinu sintetisanih uzoraka, čak i kada je prisutan u malim količinama, što je i glavni razlog za pojavu mikrofaznog razdvajanja kod ovih PUS [5,31]. Na površini uzoraka PUS2-60 i PUS3-40 mogu se uočiti mikrodomeni nepravilnog oblika sastavljeni od vodonično vezanih tvrdih segmenata, koji su dispergovani u meku EO-PDMS-EO matricu. Sa druge strane, EO-PDMS-EO formira sferne agregate različitog

prečnika (0,5–10 μm) na površini PUS2-40. Morfologija površine uzoraka koji sadrže 15 mas.% EO-PDMS-EO je veoma slična, što ukazuje na to da formiranje mikrodomena EO-PDMS-EO na površini sintetisanih PUS zavisi od masenog udela EO-PDMS-EO segmenata.

Površinska svojstva sintetisanih uzoraka PUS ispitana su takođe merenjem količine apsorbovane vode nakon 48 h. Sa slike 8, na kojoj je prikazana zavisnost količine apsorbovane vode od masenog udela EO-PDMS-EO segmenata, vidi se da smanjenjem broja pseudo generacije hiperrazgranatog poliestra i povećanjem udela EO-PDMS-EO dolazi do smanjenja količine apsorbovane vode. Ovakvo ponašanje je očekivano zbog hidrofobnog karaktera EO-PDMS-EO i njegove površinske aktivnosti, kao i sposobnosti PDMS da migrira na površinu sintetisanih PUS [31]. Dobijeni rezultati ukazuju da uzorci PUS sa većim udelom EO-PDMS-EO imaju bolju otpornost na vodu, odnosno hidrofobniji su.



Slika 7. SEM mikrografi površina izabranih sintetisanih uzoraka PUS.
Figure 7. SEM micrographs of surfaces of selected synthesized PUS.



Slika 8. Količina apsorbirane vode u zavisnosti od udela EO-PDMS-EO sintetisanih uzoraka PUS.
Figure 8. The amount of the absorbed water versus EO-PDMS-EO content for the synthesized PUS.

ZAKLJUČAK

Dve serije umreženih poli(uretan-estar-siloksana) sintetisane su u ovom radu polazeći od α,ω -dihidroksi(etilenoksid-poli(dimetilsiloksan)-etilenoksida) kao mekog segmenta i 4,4'-diizocijanatodifenilmetana i Boltorn® hiperrazgranatih poliestara druge i treće pseudo generacije kao komponente tvrdih segmenata. Serija PUS2 je sintetisana korišćenjem BH-20, a serija PUS3 primenom BH-30 kao umreživača. Ispitan je uticaj funkcionalnosti korišćenog HRP i udela mekog segmenta na morfologiju i površinska svojstva PUS.

Rezultati dobijeni primenom FTIR spektroskopije, SAXS i AFM analize pokazali su da sa smanjenjem funkcionalnosti umreživača i udela EO-PDMS-EO dolazi do povećanja stepena mikrofaznog razdvajanja kod sintetisanih PUS. SEM analiza i merenje količine apsorbirane vode ukazali su da zbog hidrofobnog karaktera EO-PDMS-EO i njegove sposobnosti da migrira na površinu sintetisanih PUS, uzorci sa većim udelom mekog segmenta i sintetisani primenom HRP niže funkcionalnosti pokazuju bolju otpornost na vodu. Dobijeni rezultati pokazuju da se svojstva sintetisanih PUS mogu jednostavno prilagoditi željenoj primeni promenom

funkcionalnosti umreživača ili masenog udela EO-
-PDMS-EO segmenta.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat br. 172062) i Czech Science Foundation (GACR, Projekat br. P108/10/0195). Gospođa Hana Šandová (IMC) uradila je SAXS eksperimente, na čemu joj se autori zahvaljuju.

LITERATURA

- [1] J. Dodge, in: M.E. Rogers, T.E. Long (Eds.), *Synthesis Methods in Step-Growth Polymers*, Wiley, New Jersey, 2003, pp. 197–214.
- [2] C.Z. Yang, C. Li, S.L. Cooper, Synthesis and characterization of polydimethylsiloxane polyurea-urethanes and related zwitterionomers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **29** (1991) 75–86.
- [3] M. Shibayama, M. Suetsugu, S. Sakurai, T. Yamamoto, S. Nomura, Structure characterization of polyurethanes containing poly(dimethylsiloxane), *Macromolecules* **24** (1991) 6254–6262.
- [4] A. Stanciu, V. Bulacovschi, V. Condratov, C. Fadei, A. Stoleriu, S. Balint, Thermal stability and the tensile properties of some segmented poly(ester-siloxane)urethanes, *Polym. Degrad. Stab.* **64** (1999) 259–265.
- [5] P. Majumdar, D.C. Webster, Preparation of siloxane-urethane coatings having spontaneously formed stable biphasic microtopographical surfaces, *Macromolecules* **38** (2005) 5857–5859.
- [6] A. Stanciu, V. Bulacovschi, S. Oprea, S. Vlad, Thermal and mechanical behaviour of some new crosslinked poly(ester-siloxane)urethanes, *Polym. Degrad. Stab.* **72** (2001) 551–558.
- [7] A. Stanciu, A. Airinei, D. Timpua, A. Ioanid, C. Ioan, V. Bulacovschi, Polyurethane/polydimethylsiloxane segmented copolymers, *Eur. Polym. J.* **35** (1999) 1959–1965.
- [8] R.S. Mishra, A.S. Khanna, Formulation and performance evaluation of hydroxyl terminated hyperbranched polyesters based poly (ester-urethane-urea) coatings on mild steel, *Progr. Org. Coat.* **72** (2011) 769–777.
- [9] E. Džunuzović, S. Tasić, B. Božić, K. Jeremić, B. Dunjić, Photoreactive hyperbranched urethane acrylates modified with a branched saturated fatty acid, *React. Funct. Polym.* **66** (2006) 1097–1105.
- [10] D. Foix, X. Ramis, F. Ferrando, A. Serra, Improvement of epoxy thermosets using a thiol-ene based polyester hyperbranched polymer as modifier, *Polym. Int.* **61** (2012) 727–734.
- [11] A. Tomuta, F. Ferrando, À. Serra, X. Ramis, New aromatic-aliphatic hyperbranched polyesters with vinylic end groups of different length as modifiers of epoxy/anhydride thermosets, *React. Funct. Polym.* **72** (2012) 556–563.
- [12] E.S. Džunuzović, S.V. Tasić, B.R. Božić, J.V. Džunuzović, B.M. Dunjić, K.B. Jeremić, Mechanical and thermal properties of UV cured mixtures of linear and hyperbranched urethane acrylates, *Progr. Org. Coat.* **74** (2012) 158–164.
- [13] J.M. Morancho, A. Cadenato, X. Ramis, X. Fernández-Francos, M. Flores, J.M. Salla, Effect of a hyperbranched polymer over the thermal curing and the photocuring of an epoxy resin, *J. Therm. Anal. Calorim.* **105** (2011) 479–488.
- [14] A. Asif, W. Shi, X. Shen, K. Nie, Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic poly-ester of varying generation number, *Polymer* **46** (2005) 11066–11078.
- [15] Q. Cao, P. Liu, Structure and mechanical properties of shape memory polyurethane based on hyperbranched polyesters, *Polym. Bull.* **57** (2006) 889–899.
- [16] P.K. Maji, A.K. Bhowmick, Influence of number of functional groups of hyperbranched polyol on cure kinetics and physical properties of polyurethanes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **47** (2009) 731–745.
- [17] P. Czech, L. Okrasa, J. Ulanski, G. Boiteux, F. Mechin, P. Cassagnau, Studies of the molecular dynamics in polyurethane networks with hyperbranched crosslinkers of different coordination numbers, *J. Appl. Polym. Sci.* **105** (2007) 89–98.
- [18] J. Vuković, M. Pergal, S. Jovanović, V. Vodnik, Cross-linked polyurethanes based on hyperbranched polymers, *Hem. Ind.* **62** (2008) 353–359.
- [19] M.V. Pergal, J.V. Džunuzović, M. Kićanović, V. Vodnik, M.M. Pergal, S. Jovanović, Thermal properties of poly(urethane-ester-siloxane)s based on hyperbranched polyester, *Russ. J. Phys. Chem. A* **85** (2011) 2251–2256.
- [20] J.V. Džunuzović, M.V. Pergal, S. Jovanović, V.V. Vodnik, Synthesis and swelling behavior of polyurethane networks based on hyperbranched polymer, *Hem. Ind.* **65** (2011) 637–644.
- [21] M.V. Pergal, J.V. Džunuzović, S. Ostojić, M.M. Pergal, A. Radulović, S. Jovanović, Poly(urethane-siloxane)s based on hyperbranched polyester as crosslinking agent: synthesis and characterization, *J. Serb. Chem. Soc.* **77** (2012) 919–935.
- [22] J.V. Džunuzović, M.V. Pergal, R. Poręba, S. Ostojić, N. Lazić, M. Špírková, S. Jovanović, Studies of the thermal and mechanical properties of poly(urethane-siloxane)s cross-linked by hyperbranched polyesters, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 10824–10832.
- [23] J.V. Džunuzović, M.V. Pergal, R. Poręba, V.V. Vodnik, B.R. Simonović, M. Špírková, S. Jovanović, Analysis of dynamic mechanical, thermal and surface properties of poly(urethane-ester-siloxane) networks based on hyperbranched polyester, *J. Non-Cryst. Solids* **368** (2012) 3161–3169.
- [24] M.V. Vuckovic, V.V. Antic, M.N. Govedarica, J. Djonlagic, Synthesis and characterization of copolymers based on poly(butylene terephthalate) and ethylene oxide-poly(dimethylsiloxane)-ethylene oxide, *J. Appl. Polym. Sci.* **115** (2010) 3205–3216.
- [25] E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, Hyperbranched aliphatic polyesters, *Macromolecules* **28** (1995) 1698–1703.

- [26] J. Vuković, Synthesis and characterization of aliphatic hyperbranched polyesters, Doktorska teza, Univerzitet u Osnabrück-u, Nemačka, 2006, <http://www.dart-europe.eu/full.php?id=36706>
- [27] M.V. Pergal, V.V. Antic, M.N. Govedarica, D. Gođevac, S. Ostojić, J. Djonlagic, Synthesis and characterization of novel urethane-siloxane copolymers with a high content of PCL-PDMS-PCL segments, *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 2715–2730.
- [28] Å. Marand, J. Dahlin, D. Karlsson, G. Skarping, M. Dalene, Determination of technical grade isocyanates used in the production of polyurethane plastics, *J. Environ. Monit.* **6** (2004) 606–614.
- [29] I. Krakovský, Z. Bubeníková, H. Urakawa, K. Kajiwara, Inhomogeneous structure of polyurethane networks based on poly(butadiene)diol: 1. The effect of the poly(butadiene)diol content, *Polymer* **38** (1997) 3637–3643.
- [30] S. Velankar, S.L. Cooper, Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 2. Effect of block incompatibility on the microstructure, *Macromolecules* **33** (2000) 382–394.
- [31] H.D. Hwang, H.J. Kim, Enhanced thermal and surface properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane (meth)acrylate dispersion by incorporation of polydimethylsiloxane, *React. Funct. Polym.* **71** (2011) 655–665.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE MORPHOLOGY AND SURFACE PROPERTIES OF CROSSLINKED POLY(URETHANE-ESTER-SILOXANE)S

Jasna V. Džunuzović¹, Marija V. Pergal¹, Vesna V. Vodnik², Milena Špirková³, Rafał Poręba³, Slobodan Jovanović⁴

¹University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy (ICTM) – Center of Chemistry, Belgrade, Serbia

²University of Belgrade, Institute of Nuclear Science “Vinča”, Belgrade, Serbia

³Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, v.v.i., Nanostructured Polymers and Composites Department, Praha, Czech Republic

⁴University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Two series of crosslinked poly(urethane-ester-siloxane)s were synthesized from α,ω -dihydroxy-(ethylene oxide-poly(dimethylsiloxane)-ethylene oxide) (EO-PDMS-EO), 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate and Boltorn[®] hyperbranched polyesters of the second and third pseudo generation, by two-step polymerization in solution. The effect of the EO-PDMS-EO content and functionality of the applied crosslinking agent on the morphology and surface properties of the prepared poly(urethane-ester-siloxane)s was investigated by FTIR spectroscopy, small-angle X-ray scattering (SAXS), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and water absorption measurement. Different techniques (FTIR peak deconvolution, SAXS and AFM) revealed that decrease of the crosslinking agent functionality and EO-PDMS-EO content promotes microphase separation in the synthesized poly(urethane-ester-siloxane)s. SEM analysis and water absorption experiments showed that, due to the hydrophobic character of EO-PDMS-EO and its ability to migrate to the surface of poly(urethane-ester-siloxane)s, samples synthesized with higher EO-PDMS-EO content and crosslinking agents of lower functionality had more hydrophobic surfaces and better waterproof performances. The obtained results indicate that the synthesis of poly(urethane-ester-siloxane)s based on EO-PDMS-EO and Boltorn[®] hyperbranched polyesters leads to the creation of networks with interesting morphological and surface properties, which can be easily tailored by changing the content of EO-PDMS-EO segment or functionality of hyperbranched polyester.

Keywords: Hyperbranched polyester • Poly(dimethylsiloxane) • Crosslinked polyurethane • Morphology • Surface properties