

JAN ŁUKASZCZYK<sup>1)</sup>, PIOTR JELONEK<sup>1)</sup>, BARBARA TRZEBICKA<sup>2)</sup>

## Synteza blokowych kopolimerów węglan trimetylenu/ $\epsilon$ -kaprolakton na drodze sprzężenia diizocyjanianami odpowiednich poliestrodioli<sup>\*)</sup>

**Streszczenie** — Zsyntetyzowano szereg różniących się ciężarem cząsteczkowym blokowych kopolimerów  $\epsilon$ -kaprolaktonu (CL) z węglanem trimetylenu (TMC) [poli( $\epsilon$ -CL-*b*-TMC)]. Produkty otrzymano metodą sprzężenia odpowiednich poliestrodioli diizocyjanianami [diizocyjanianem heksametylenu (HDI), 4,4'-diizocyjanianem dicykloheksylometanu (CHMDI) bądź diizocyjanianem izoforonu (IPDI)] wobec laurynianu dibutylocyny (DBTL) jako katalizatora. W syntezach używano handlowego poli( $\epsilon$ -kaprolaktonu) (PCLdiolu) oraz poli(węglanu trimetylenu) (PTMC) z hydroksylowymi grupami końcowymi, uzyskanego w ramach prac własnych w procesie polimeryzacji koordynacyjnej katalizowanej 2-etyloheksanianem cyny (SnOct<sub>2</sub>) i inicjowanej glikolem trietylenowym (TEG) [równanie (1)]. Zastosowanie HDI pozwoliło na uzyskanie kopolimeru o największym ciężarze cząsteczkowym, zaobserwowano jednak przy tym tworzenie się produktów nierozpuszczalnych. W przypadku syntez prowadzonych przy użyciu CHMDI i IPDI nierozpuszczalne produkty nie powstawały, ale otrzymane kopolimery miały mniejsze ciężary cząsteczkowe. Na termogramach DSC badanych kopolimerów zaznacza się obecność dwóch przemian termicznych: zeszklenia ( $T_g$ ) — związanej z fragmentem PTMC i topnienia ( $T_m$ ) pochodzącej od fragmentu PCL. Wyniki te nie pozwalają jednak na jednoznaczne ustalenie stopnia wzajemnej mieszalności obydwu bloków. Budowę chemiczną produktów pośrednich i końcowych potwierdzono metodami <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR oraz IR. Podano też wyniki oznaczania ich ciężarów cząsteczkowych a także polidispersyjności.

**Słowa kluczowe:** kopolimery blokowe, poli( $\epsilon$ -kaprolakton), poli(węglan trimetylenu), sprzężenie diizocyjanianami, budowa chemiczna.

### SYNTHESES OF BLOCK TRIMETHYLENE CARBONATE/ $\epsilon$ -CAPROLACTONE COPOLYMERS VIA COUPLING OF CORRESPONDING POLYESTER DIOLS WITH DIISOCYANATES

**Summary** — Series of block copolymers of  $\epsilon$ -caprolactone (CL) and trimethylene carbonate (TMC) [poli( $\epsilon$ -CL-*b*-TMC)], differing in molecular weights, were synthesized. The copolymers were obtained by coupling of dihydroxyl compounds using diisocyanates as chain extenders [hexamethylene diisocyanate (HDI), dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate (CHMDI) or isophorone diisocyanate (IPDI)] in the presence of dibutyltin laurate (DBTL) as a catalyst. Commercial poly( $\epsilon$ -caprolactone) diol (PCLdiol) and poly(trimethylene carbonate with hydroxyl end-groups) obtained by authors, in the process of coordination polymerization catalyzed with stannous 2-ethylhexanoate and initiated with triethylene glycol (TEG) [equation (1), Fig. 1], were used as dihydroxyl compounds. The use of HDI let obtain the highest molecular weight of copolymer (Table 1), however, the formation of insoluble products was observed. In case of CHMDI or IPDI the insoluble products were formed and molecular weights of copolymers were lower. Two thermal transitions [glass transition ( $T_g$ ) related to PTMC fragment, and melting point ( $T_m$ ) related to PCL fragment] are present at DSC thermograms (Fig. 5). However, these thermograms do not let determine the miscibility degree of the blocks unequivocally. The chemical structures of intermediate (PCLpre) and final products were confirmed by <sup>1</sup>H NMR (Fig. 2 and 4), <sup>13</sup>C NMR and IR (Fig. 3). The results of molecular weights and polydispersity determinations (Table 1—3) were also given.

**Key words:** block copolymers, poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly(trimethylene carbonate), coupling with diisocyanates, chemical structure.

Cykliczne estry, w tym również cykliczne węglany, zyskują obecnie coraz większe znaczenie jako półpro-

<sup>\*)</sup> Artykuł zawiera treść wystąpienia w ramach Konferencji Naukowej „Materiały polimerowe POMERANIA-PLAST”, Kołobrzeg, 23—25 maja, 2007 r.

<sup>1)</sup> Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, ul. Marcina Strzody 9, 44-100 Gliwice.

<sup>2)</sup> Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze.

dukty znajdujące wiele rozmaitych zastosowań [1—3]. Do tej grupy związków zalicza się m.in.  $\epsilon$ -kaprolakton (CL) oraz węglan trimetylenu (TMC). Poliestry na podstawie tych monomerów — ze względu na biogodność, podatność na biodegradację [4] a także użyteczne właściwości termiczne i mechaniczne — cieszą się w ostatnim czasie wzrastającym zainteresowaniem [5—7].

Jedną z metod syntezy kopolimerów TMC z CL jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia [7—9]. Użycie w

takim procesie katalizatorów koordynacyjnych zapewniających mechanizm insercyjny pozwala na wprowadzenie do polimeru żądanej grupy końcowej oraz wyeliminowanie — występujących w reakcjach polimeryzacji jonowej związków heterocyklicznych — niekorzystnych zjawisk, takich jak makrocyklizacja lub dekarboksylacja [9]. Ujemną stroną wspomnianej metody, utrudniającą otrzymanie polimerów wielkocząsteczkowych, jest natomiast wrażliwość na zanieczyszczenia i zmiany warunków reakcji. Dogodniejszym sposobem uzyskiwania wspomnianych poliestrów może być zatem metoda sprzęgania odpowiednio dobranych poliestrodiole.

Celem naszych badań była więc synteza blokowych kopolimerów TMC/CL na drodze sprzęgania poliestrodiole diizocyjanianami, co pozwala na wykluczenie transestryfikacji możliwej w toku inicjowanej diolem polimeryzacji sekwencyjnej CL i TMC. Wykorzystany przez nas poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCLdiol) był produktem handlowym, natomiast poli(węglan trimetyleny) (PTMC) otrzymano w ramach opisywanej tu pracy we wspomnianej polimeryzacji z otwarciem pierścienia prowadzonej wobec 2-etyloheksanianu cyny ( $\text{SnOct}_2$ ) jako katalizatora. Użycie  $\text{SnOct}_2$  — dopuszczonego atestem FDA (Food and Drug Administration) do syntezy polimerów o zastosowaniach biomedycznych [10, 11] — stwarza możliwość tego rodzaju wykorzystania otrzymanych produktów.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— Chlorek metylenu (POCh) oczyszczano na drodze przemywania 5-proc. roztworem węglanu sodu oraz wodą, odwadniania nad bezwodnym  $\text{CaCl}_2$  i następnej destylacji w atmosferze azotu. Odbierano frakcję o temperaturze wrzenia  $T_w = 39\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ .

— *N,N*-dimetyloacetamid (DMAc, POCh) odwadniało nad bezwodnym  $\text{CaCl}_2$ , po czym destylowano zbierając frakcję o  $T_w = 25\text{--}27\text{ }^\circ\text{C}/0,15\text{ mm Hg}$ .

— *n*-Pentan (POCh) i toluen (POCh), stosowane jako rozpuszczalniki, odwadniano metalicznym sodem, z nad którego destylowano je odbierając frakcje o  $T_w$ , odpowiednio,  $35\text{--}36\text{ }^\circ\text{C}$  oraz  $109\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ .

— Glikol trietylenowy (TEG, Fluka) odwadniano nad bezwodnym  $\text{MgSO}_4$ , a następnie destylowano odbierając frakcję o  $T_w = 113\text{--}114\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ mm Hg}$ , którą przechowywano w atmosferze azotu w eksykatorze nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

— Laurynian dibutylocyny (DBTL, Lancaster) i 2-etyloheksanian cyny ( $\text{SnOct}_2$ , Aldrich), stosowane jako katalizatory prowadzonych syntez, suszono ogrzewając pod wysoką próżnią ( $80\text{ }^\circ\text{C}/0,05\text{ mm Hg}$ ) i przechowywano w atmosferze azotu w eksykatorze nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

— Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) zakończony grupami -OH (PCLdiol, ciężar cząsteczkowy podany przez dostawcę  $M_n = 10\ 000$ , Aldrich) suszono ogrzewając pod próżnią i przechowywano w atmosferze azotu nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

— Diizocyjanian heksametyleny (HDI), 4,4'-diizocyjanian dicykloheksylometanu (CHMDI) oraz diizocyjanian izoforonu (IPDI) (Aldrich), destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i przechowywano w obniżonej temperaturze ( $<4\text{ }^\circ\text{C}$ ).

— Węglan dietylowy (DEC  $\geq 99\%$ , Aldrich), 1,3-propanodiol ( $\geq 99\%$ , Aldrich) a także używane również jako rozpuszczalniki chloroform (cz.d.a., POCh), metanol i eter dietylowy (cz., POCh) stosowano bez oczyszczania.

### Synteza monomeru — TMC

TMC otrzymywano w reakcji DEC (1 mol) z 1,3-propanodiolem (1 mol) wobec  $\text{SnOct}_2$  (0,05 mol). Reagenty te mieszano, ogrzewając je pod chłodnicą zwrotną w ciągu 8 h w temp.  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , po czym obniżano temp. do  $110\text{ }^\circ\text{C}$  i oddestylowywano produkt uboczny (etanol). Po obniżeniu ciśnienia oddestylowywano również nieprereagowane substraty. Utworzony małowcząsteczkowy PTMC poddawano depolimeryzacji termicznej w temp.  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , a powstający w jej wyniku TMC oddestylowywano w tej samej temperaturze pod ciśnieniem  $0,6\text{ mm Hg}$ . Surowy produkt rozpuszczano w ciepłym ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) toluenie i wytrącano eterem dietylowym. Uzyskany osad suszono w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem.

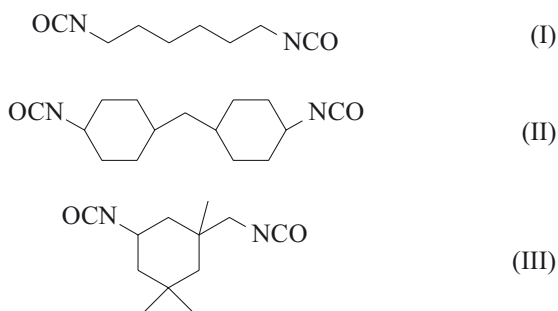
### Synteza liniowego PTMC z hydroksylowymi grupami końcowymi

PTMC otrzymywano w wyniku polimeryzacji TMC wobec  $\text{SnOct}_2$  oraz TEG pełniącego funkcję inicjatora. Reakcje realizowano w warunkach stałego stosunku molowego monomeru do inicjatora ( $\text{TMC}/\text{TEG} = 49$  co powinno prowadzić do stałej wartości  $M_n\text{ teoret.} = 5000$ ) i zmiennego, mieszającego się w przedziale 2—102, stosunku molowego inicjatora do katalizatora ( $\text{TEG}/\text{SnOct}_2$ ).

Do osuszonej kolby reakcyjnej wprowadzano — w atmosferze argonu — TMC oraz roztwór  $\text{SnOct}_2$  w pentanie. Rozpuszczalnik usuwano odparowując go pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodawano TEG i, mieszając zawartość, ogrzewano przez 48 h w temp.  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Produkt rozpuszczano w chloroformie, wytrącano metanolem po czym suszono pod zmniejszonym ciśnieniem do stałej masy.

### Synteza kopolimerów CL i TMC

Sprzęganie PCLdiolu z PTMC za pomocą diizocyjanianów — (HDI) (I), CHMDI (II) lub IPDI (III) — bez wydzielania prepolimeru diizocyjanianowego, prowadzono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  w obecności DBTL, w atmosferze argonu. Reakcje przebiegały w warunkach stałego stosunku molowego diizocyjanianu do katalizatora (równego 100) oraz zmiennego stosunku  $[-\text{NCO}]/[-\text{OH}]$  mieszającego się w przedziale od 2:3 do 4:1.



Do roztworu DBTL w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ) wprowadzano diizocyjanian (HDI, CHMDI lub IPDI), po czym w ciągu 30 min wkraplano roztwór PCLdiolu w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , podnosząc jednocześnie temperaturę mieszaniny reakcyjnej do  $50^\circ\text{C}$ . Całość, mieszając, ogrzewano przez 24 h, po czym pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej zawierającej prepolimer diizocyjanianowy (PCLpre) do analizy i następnie, w ciągu 30 min, do reaktora wkraplano roztwór PTMC w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Reakcję kontynuowano w temp.  $50^\circ\text{C}$  przez kolejne 24 h po czym wyodrębniano produkt odparowując rozpuszczalnik oraz ewentualny nadmiar nieprzereagowanego diizocyjanianu.

### Metody badań

— Ciężary cząsteczkowe i polidispersyjność polimerów (PTMC, PCLpre) wyznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC). Stosowano detektor „RI  $\Delta n$ -1000” firmy WGE DR Bures. Pomiary wykonywano w tetrahydrofuranie w temp.  $35^\circ\text{C}$  stosując szybkość przepływu eluenta  $1 \text{ ml/min}$ . Wykorzystywano układ czterech kolumn „PSS SDV” z nominalnym wymiarem porów  $1 \times 10^5$ ,  $1 \times 1000$ ,  $1 \times 100$  i  $1 \times 100 \text{ \AA}$ . Roztwory polimerów filtrowano przez filtry PTFE  $0,02 \mu\text{m}$  firmy Sartorius. Kalibrację wykonywano na podstawie standardów polistyrenowych. Do pomiarów i obliczeń wykorzystywano program „WINGPC” firmy PSS.

Ciężar cząsteczkowy PTMC określano też metodą lepkościową w  $\text{CHCl}_3$ , w temp.  $25^\circ\text{C}$ , przy użyciu viskozymetru Ubbelohde’a. Do pomiarów stosowano roztwory o stężeniu  $0,1$ – $1,8 \text{ g/dl}$ . Wartości współczynników Marka-Houwinka zaczerpnięto z literatury [5].

— Widma  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR w  $\text{CDCl}_3$  rejestrowano w temperaturze pokojowej spektrometrem typu „Unity-Inova” (Varian) (częstotliwość  $300 \text{ MHz}$ , wzorzec — tetrametylosilan).

— Widma IR uzyskiwano w temperaturze pokojowej za pomocą spektrometru typu „Biorad FTS 175L”. Próbkę przygotowywano w postaci filmu na tabletkę z KBr.

— Analizę termiczną DSC wykonywano aparatem „Mettler-Toledo (DSC822<sup>e</sup>)”, w przedziale temp. od  $-50^\circ\text{C}$  do  $250^\circ\text{C}$ , z szybkością ogrzewania próbki  $10^\circ\text{C/min}$ . Temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) i temperaturę topnienia polimerów ( $T_m$ ) odczytywano z termogramu drugiego biegu ogrzewania.

— Zawartość grup izocyjanianowych [NCO] w prepolimerze PCLpre oznaczano metodą analizy klasycznej z zastosowaniem *n*-butyloaminy oraz  $0,1 \text{ n}$  kwasu solnego, wobec błękitu bromofenylowego jako wskaźnika [12].

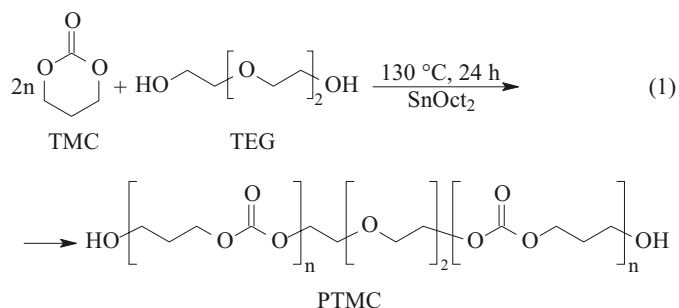
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Budowa chemiczna TMC

TMC, będący produktem depolimeryzacji termicznej oligomerycznego PTMC, charakteryzowano na podstawie widma  $^1\text{H}$  NMR w  $\text{CDCl}_3$ . Obecność jedynie dwóch sygnałów, mianowicie przy  $\delta = 4,48 \text{ ppm}$  (t), odpowiadającego protonom grup metylenowych sąsiadujących z ugrupowaniem węglanowym  $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}-$  oraz sygnału środkowej grupy metylenowej  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  przy  $\delta = 2,16 \text{ ppm}$  (q) [por. równanie (1)], potwierdza oczekiwaną budowę oraz dużą czystość produktu uzyskanego z wydajnością  $57\%$ .

### Budowa chemiczna liniowego PTMC

PTMC wytwarzany w procesie polimeryzacji TMC z rozerwaniem pierścienia inicjowanej TEG [równanie (1)]



badano metodami NMR, DSC, GPC oraz wykonując pomiary lepkościowe (tabela 1).

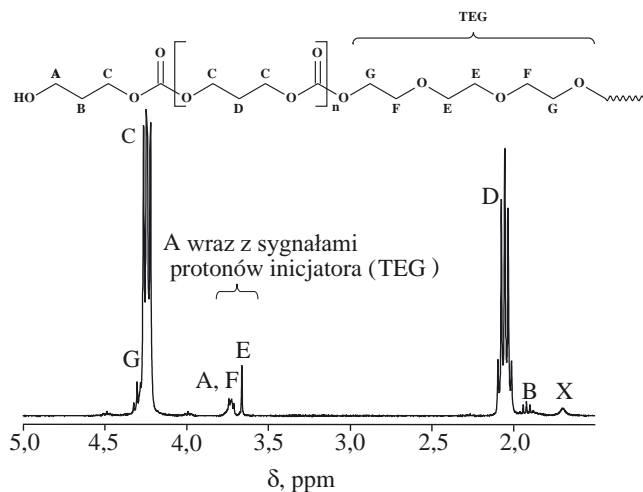
T a b e l a 1. Właściwości wybranych próbek PTMC  
T a b l e 1. Properties of selected PTMC samples

Symbol próbki	TMC/ SnOct <sub>2</sub> mol/mol	$M_n \cdot 10^{-3}$ (GPC) <sup>a)</sup>	$M_w/M_n$	$M \cdot 10^{-3}$ ( $\eta$ )	$T_g, ^\circ\text{C}$ (DSC)	Wydajność, %
PTMC20	98	9,20	1,57	7,98	-19,2	82,1
PTMC22	5000	7,40	1,52	7,32	-24,4	62,5
PTMC33	196	7,06	1,60	6,95	-28,9	49,0

<sup>a)</sup>  $M_{teoret.} = 5000$ .

Wyznaczone ciężary cząsteczkowe otrzymanych poliwęglanów są większe od przyjętej wartości teoretycznej ( $M_n \text{ teoret.} = 5000$ ), przy czym ciężar cząsteczkowy próbki PTMC20 przewyższa ciężary cząsteczkowe dwóch pozostałych produktów. Może być to spowodowane m.in. niecałkowitym przereagowaniem inicjatora. Dużą czystość

oraz oczekiwaną strukturę produktu potwierdza widmo  $^1\text{H}$  NMR na przykładzie próbki PTMC22 (rys. 1). Można tu wyodrębnić sygnały protonów metylenowych łańcucha poliwęglanowego, w tym sąsiadujących z grupą



Rys. 1. Widmo  $^1\text{H}$  NMR próbki poli(węglanu trimetyleny) (PTMC22, por. tabela 1)

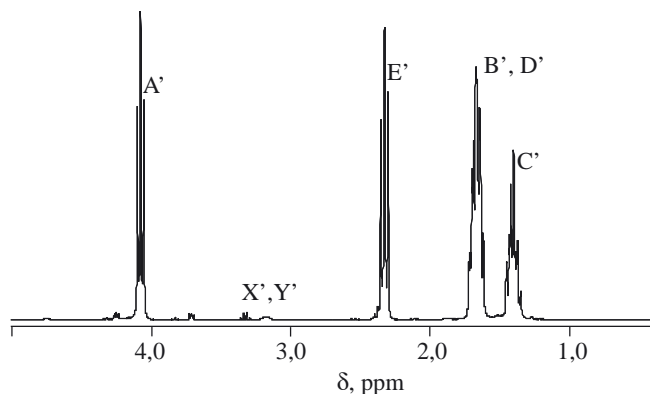
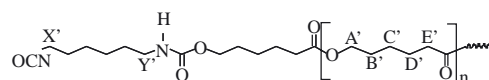
Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(trimethylene carbonate) (PTMC22) sample (see Table 1)

węglanową  $-\text{CH}_2\text{OC(O)O}-$  (C, t,  $\delta = 4,24$  ppm), oddalonych od grupy węglanowej  $-\text{CH}_2-$  (D, q,  $\delta = 2,05$  ppm) oraz sąsiadujących z końcowymi grupami hydroksylowymi  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  (A, t,  $\delta = 3,74$  ppm), jak również sygnały grup metylenowych inicjatora (w przedziale  $\delta = 3,66$ – $3,78$  ppm), częściowo nakładające się ze wspomnianymi sygnałami  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  (A).

### Synteza i budowa chemiczna prepolimeru PCLpre

Prepolimer PCLpre otrzymany w reakcji PCLdiolu z diizocyjanianem wobec DBTL [równanie (2)] analizowano z wykorzystaniem metod NMR i IR; oznaczano także zawartość grup izocyjanianowych [NCO].

Oczekiwaną strukturę potwierdzają widma  $^1\text{H}$  NMR (np. widmo prepolimeru otrzymanego z udziałem HDI — rys. 2). Można w nim zidentyfikować sygnały protonów metylenowych łańcucha poliestrowego, w tym:



Rys. 2. Widmo  $^1\text{H}$  NMR próbki prepolimeru PCLpre1 (charakterystyka próbki — por. tabela 2)

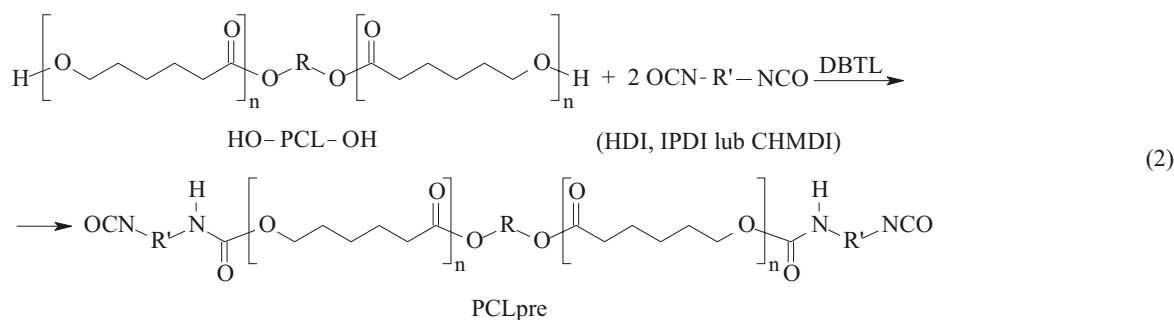
Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PCLpre1 sample (properties of the sample — see Table 2)

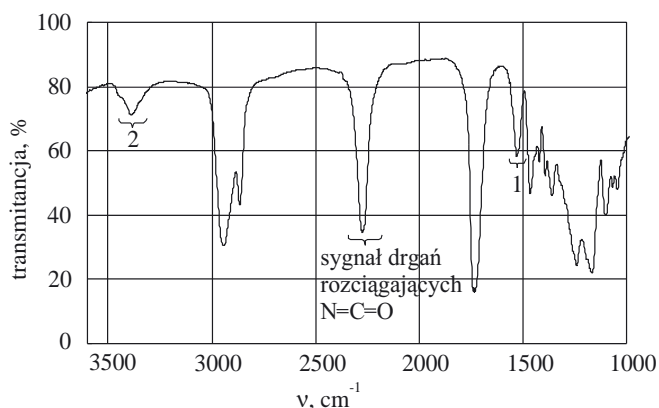
protonów grupy  $-\text{CH}_2\text{O}-$  (A', t,  $\delta = 4,06$  ppm), protonów grupy  $-\text{CH}_2\text{C(O)O}-$  (E', t,  $\delta = 2,31$  ppm) oraz sygnały protonów pozostałych grup  $-\text{CH}_2-$  jednostki  $\epsilon$ -kaprolaktonowej (C', m,  $\delta = 1,33$ – $1,43$  ppm i B', D', m,  $\delta = 1,60$ – $1,71$  ppm).

Widoczne są również sygnały o przesunięciach  $\delta = 3,15$ – $3,19$  ppm i  $\delta = 3,28$ – $3,32$  ppm pochodzące od protonów grup  $-\text{CH}_2-$  sąsiadujących, odpowiednio, z ugrupowaniem uretanowym (Y') i izocyjanianowym (X'). Nie obserwuje się natomiast obecnych w widmie  $^1\text{H}$  NMR PCLdiolu sygnałów protonów metylenowych sąsiadujących z końcowymi grupami hydroksylowymi  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  [ $\delta = 3,64$  ppm (t)], co świadczy o całkowitym przereagowaniu grup  $-\text{OH}$  poliestrodiolu.

Widma  $^{13}\text{C}$  NMR produktów również dostarczają dowodów na obecność w otrzymanych prepolimerach ugrupowań uretanowych i izocyjanianowych. Są to sygnały przy  $\delta = 122,1$  ppm i  $\delta = 156,7$  ppm odpowiadające atomom węgla końcowych grup izocyjanianowych oraz ugrupowań uretanowych.

Dodatkowym potwierdzeniem oczekiwanej struktury są widma IR PCLpre (rys. 3), w których, oprócz pasm charakterystycznych dla wiązań występujących w poli( $\epsilon$ -kaprolaktonie) ( $\nu_{\text{C=O}} = 1735$ – $1760$   $\text{cm}^{-1}$ ), w zakre-





Rys. 3. Widmo IR próbki prepolimeru PCLpre1 (por. tabela 2)  
Fig. 3. IR spectrum of PCLpre1 sample (see Table 2)

sach 1520–1590  $\text{cm}^{-1}$  oraz 3200–3500  $\text{cm}^{-1}$  występują pasma drgań deformacyjnych wiązania N-H (1) oraz pasma drgań rozciągających tegoż wiązania (2) w powstałych ugrupowaniach uretanowych.

Jednocześnie, w widmie tym można znaleźć wyraźne pasma drgań rozciągających wiązań N=C=O wolnych grup izocyjanianowych w zakresie 2240–2270  $\text{cm}^{-1}$ .

W produktach reakcji PCLdiolu z diizocyjanianami oznaczano również zawartość grup izocyjanianowych [NCO], na podstawie której określono liczbowo średni ciężar cząsteczkowy  $M_n(\text{NCO})$  PCLpre. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

W przypadku stechiometrycznego składu mieszaniny reakcyjnej ( $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 2:1$ ) wartość  $M_n(\text{NCO})$  była zbliżona lub większa od wartości  $M_n$  teoret. ( $10,34\text{--}10,53 \cdot 10^3$ ) obliczonej jako suma wartości ciężaru cząsteczkowego PCLdiolu i dwukrotnej masy molowej użytego diizocyjanianu. Powodem większej niż oczekiwana wartości  $M_n(\text{NCO})$  mogło być

Tabela 2. Właściwości wybranych prepolimerów PCLpre  
Table 2. Properties of selected PCL prepolymers (PCLpre)

Symbol próbki	Użyty izocyjanian	$[\text{NCO}]$	$[\text{NCO}]$	$M_n \cdot 10^{-3}$ (NCO)
		$[\text{OH}]$	% mas. w produkcie	
PCLpre1	HDI	2:1	0,5988	14,03
PCLpre2	CHMDI	2:1	0,7190	11,68
PCLpre3	IPDI	2:1	0,5025	16,72
PCLpre4	HDI	4:1	0,9559	8,79
PCLpre5	CHMDI	4:1	1,7625	4,77

sprzęganie części makrocząsteczek PCLdiolu ze sobą. W syntezach PCLpre4 i PCLpre5, gdzie zastosowano dwukrotny nadmiar -NCO, wartość  $M_n(\text{NCO})$  okazała się mniejsza niż  $M_n$  teoret. Wynika to prawdopodobnie z niecałkowitego usunięcia nadmiaru diizocyjanianu w temp.  $\leq 50^\circ\text{C}$ ; próby odparowywania go w wyższej temperaturze prowadziły do powstawania prepolimeru zawierającego frakcje nierozpuszczalne w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Tendencja taka zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury.

### Synteza i budowa chemiczna kopolimerów CL/TMC

Kopolimery blokowe CL/TMC otrzymywano w dwustopniowym procesie łączenia diizocyjanianami PCLdiolu z PTMC [równanie (3)].

Można było oczekiwać, że użycie reagentów w ilościach zapewniających stosunek  $\text{NCO}:\text{OH} = 2:3$  doprowadzi do powstania kopolimeru triblokowego ABA, gdzie A = PTMC oraz B = PCL, w warunkach zaś stechiometrycznego stosunku grup  $\text{NCO}:\text{OH}$  może tworzyć się kopolimer multiblokowy o dużym ciężarze cząsteczkowym.

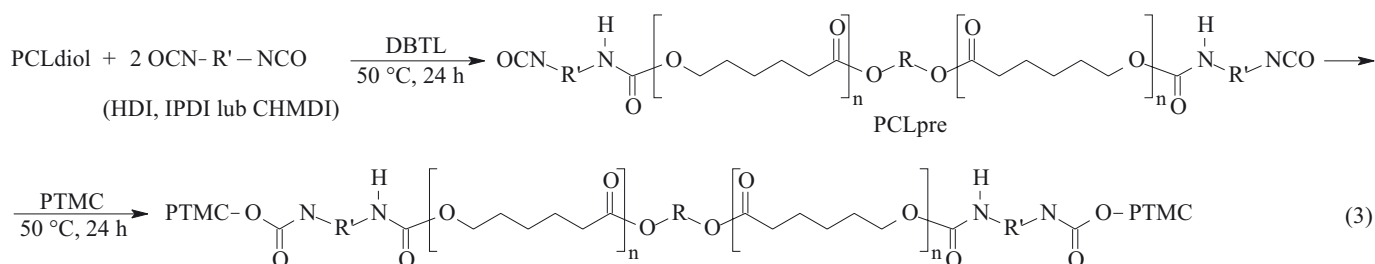


Tabela 3. Właściwości wybranych kopolimerów blokowych [poli( $\epsilon$ -CL-*b*-TMC)]

Table 3. Properties of selected block copolymers [poly( $\epsilon$ -CL-*b*-TMC)]

Symbol próbki	Użyty izocyjanian	Użyty PTMC	[PTMC]/[PCL]	$M_n \cdot 10^{-3}$ teoret. <sup>a)</sup>	$M_n \cdot 10^{-3}$ (GPC)	$M_w/M_n$	$T_g^b$ , $^\circ\text{C}$	$T_m^b$ , $^\circ\text{C}$
PCL-PTMC-1	HDI	PTMC33	1:1	—	42,20	2,1	-22,3	52,6
PCL-PTMC-2	CHMDI	PTMC33	1:1	—	33,00	2,8	-20,7	53,3
PCL-PTMC-3	HDI	PTMC22	2:1	24,98	17,90	2,7	-22,1	53,2
PCL-PTMC-4	IPDI	PTMC20	2:1	25,96	21,40	2,3	-19,1	53,4

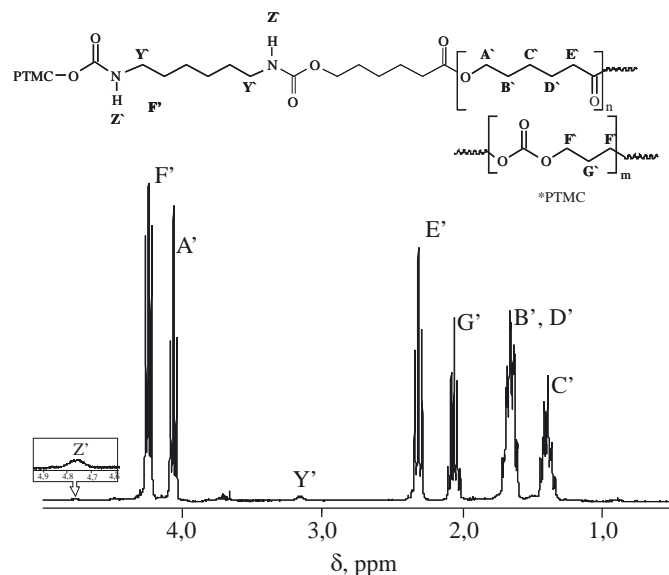
<sup>a)</sup> Obliczono ze składu mieszaniny reakcyjnej.

<sup>b)</sup> DSC (10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ):  $T_{g\text{PTMC20}} = -19,2^\circ\text{C}$ ,  $T_{g\text{PTMC22}} = -24,6^\circ\text{C}$ ,  $T_{g\text{PTMC33}} = -28,9^\circ\text{C}$ ,  $T_{m\text{PCL10000}} = 60,14^\circ\text{C}$ .

Otrzymane produkty badano metodami NMR, DSC, GPC oraz IR. Rezultaty zamieszczono w tabeli 3.

Rozkłady ciężarów cząsteczkowych były dość szerokie lecz monomodalne. Spośród wykorzystywanych w sprzęganiach diizocyjanianów, HDI pozwolił na uzyskanie kopolimeru o największym ciężarze cząsteczkowym, towarzyszyła temu jednak tendencja do tworzenia produktów nierozpuszczalnych. Cecha ta uwydatniała się wraz ze wzrostem temperatury syntezy, co ograniczyło możliwość kontroli tego procesu. Kopolimery otrzymane przy użyciu CHMDI i IPDI miały mniejsze ciężary cząsteczkowe, nie obserwowano natomiast powstawania nierozpuszczalnych produktów.

W celu kontroli przebiegu procesu oraz potwierdzenia oczekiwanej struktury uzyskiwanego polimeru, rejestrowano widma NMR i IR produktu zarówno końcowego (kopolimeru), jak i przejściowego (prepolimeru) pobieranego do analizy w toku trwania reakcji.

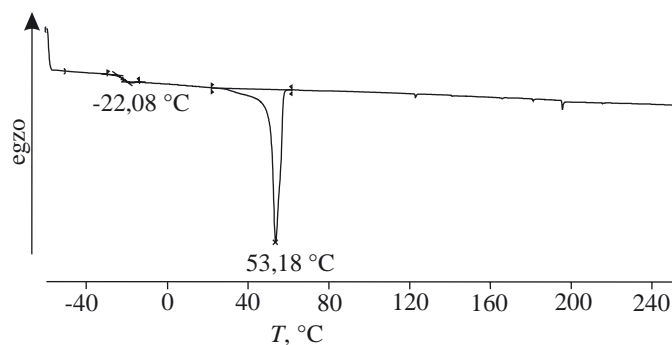


Rys. 4. Widmo  $^1\text{H}$  NMR próbki PCL-PTMC-3 (por. tabela 3)  
Fig. 4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PCL-PTMC-3 sample (see Table 3)

W widmach  $^1\text{H}$  NMR kopolimerów blokowych otrzymanych z zastosowaniem HDI (rys. 4) oprócz widocznych w półprodukcie wspomnianych sygnałów protonów łańcucha poli( $\epsilon$ -kaprolaktonowego) ( $\text{A}'$ ,  $\text{B}'$ ,  $\text{C}'$ ,  $\text{D}'$ ,  $\text{E}'$ ) i protonów grup sąsiadujących z ugrupowaniami uretanowymi ( $\text{Y}'$ ) (por. rys. 2) można zidentyfikować również sygnały protonów łańcucha poliwęglanowego. Są to: sygnał protonów metylenowych sąsiadujących z grupą węglanową  $-\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$  ( $\text{F}'$ , t,  $\delta = 4,24$  ppm), oraz sygnał protonów metylenowych  $-\text{CH}_2-$  oddalonych od grupy węglanowej ( $\text{G}'$ , q,  $\delta = 2,05$  ppm). Nie obserwuje się już natomiast sygnałów protonów grup metylenowych HDI sąsiadujących z grupami izocyjanianowymi (obecnych w widmie półproduktu na rys. 2). Świadczy to o nieobecności HDI w produkcie oraz o braku izocyjanianowych końców łańcucha.

Fakt ten potwierdzają również wyniki analizy IR. Mianowicie, w widmach otrzymanych kopolimerów nie zarejestrowano (wyraźnego w widmach produktu przejściowego) pasma drgań rozciągających  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 2240\text{--}2270\text{ cm}^{-1}$ ), które zanikło po dodaniu do mieszaniny reakcyjnej PTMC i doprowadzeniu syntezy do końca. Można natomiast zaobserwować pasma drgań deformacyjnych wiązań  $\text{N}-\text{H}$  ( $\delta = 1520\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ ) oraz pasma drgań rozciągających tego wiązania ( $\nu_{\text{N}-\text{H}} = 3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ) w powstałych ugrupowaniach uretanowych.

Na wykresach DSC wytworzonych kopolimerów występują dwie charakterystyczne wartości temperatury, mianowicie temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) fragmentu poliwęglanowego w przedziale  $-22,3\text{--}-19,1\text{ }^\circ\text{C}$  i temperatura topnienia ( $T_m$ ) fragmentu poli( $\epsilon$ -kaprolaktonowego) w zakresie  $52,4\text{--}53,4\text{ }^\circ\text{C}$  (tabela 3). Temperatura zeszklenia bloków PCL — w przypadku niemieszalności bloków PCL i PTMC — prawdopodobnie znajdowałaby



Rys. 5. Termogram DSC próbki PCL-PTMC-3 (por. tabela 3)  
Fig. 5. DSC thermogram of PCL-PTMC-3 sample (see Table 3)

się poniżej zakresu pomiarowego (wg dostawcy  $T_g$  PCLdiolu 10000 =  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ). Wartości  $T_m$  kopolimerów były niższe od  $T_m$  użytego PCLdiolu ( $60,1\text{ }^\circ\text{C}$ ). Przykład termogramu kopolimeru przedstawiono na rys. 5.

## PODSUMOWANIE i WNIOSKI

Wykazano, że sprzęganie poliestrodioli diizocyjanianami stanowi dogodną metodę syntezy blokowych kopolimerów CL/TMC. W wyniku sprzęgania PCLdiolu z PTMC różnymi diizocyjanianami (HDI, CHMDI, IPDI) otrzymano szereg kopolimerów o zróżnicowanych ciężarach cząsteczkowych charakteryzujących się wartościami  $T_g$  i  $T_m$  odpowiadającymi obydwu rodzajom bloków. Wyniki analiz DSC nie pozwalają jednak na jednoznaczne ustalenie stopnia wzajemnej mieszalności obydwu bloków.

## LITERATURA

1. Pego A. P., Zhong Z., Dijkstra P. J., Grijpma D. W., Feijen J.: *Macromol. Chem. Phys.* 2003, **204**, 747.

2. Griffith L. G.: *Acta Mater.* 2000, **48**, 263.
3. Kijeński J., Śmigiera E., Polaczek J.: *Przem. Chem.* 2004, **83**, 493.
4. Krasowska K., Heimowska A., Rutkowska M.: *Polimery* 2006, **51**, 21.
5. Pego A. P., Dirk W., Grijpma D. W., Feijen J.: *Polymer* 2003, **44**, 6495.
6. Sinha V. R., Bansal K., Kaushik R., Kumria R., Trehan A.: *Int. J. Pharm.* 2004, **278**, 1.
7. Pego A. P., Poot A. A., Grijpma D. W., Feijen J.: *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* 2001, **12**, 35.
8. Schappacher M., Fabre T., Mingotaud A. F., Soum A.: *Biomaterials* 2001, **22**, 2849.
9. Kuran W., Florjańczyk Z., Listoś T., Sobczak M., Dębek C.: *Polimery* 2001, **46**, 602.
10. Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, **48**, 16.
11. Kricheldorf H. R., Stricker A.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2557.
12. Urbański J., Czerwiński W., Janicka K., Majewska F., Zowall H.: „Analiza polimerów syntetycznych”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1971, str. 371—373.

---

### W kolejnym zeszycie ukazać się m.in. następujące artykuły:

- Charakterystyka reologiczna w zakresie małych szybkości ścinania stopów polimerów napelnionych włóknami. Cz. I. Modelowanie właściwości reologicznych (*j. ang.*)
- Współczesne perspektywy rozwoju lakierów proszkowych
- Wytwarzanie i właściwości elementów hybrydowych typu metal-tworzywo polimerowe
- Kompozycje epoksydowe sieciowane kompleksami imidazoli z kationem Cu(II)
- Zastosowanie metod spektroskopowych do badania przebiegu procesu sieciowania poli(akrylanu sodu) różnymi sposobami
- Diagram temperatura zeszklenia-temperatura-właściwość ( $T_g T_p$ ) układu epoksydowego EPY<sup>®</sup> (*j. ang.*)
- Modelowanie charakterystyki przy ściskaniu oraz właściwości użytkowe hiperelastycznych materiałów poliuretanowych stosowanych w budowie maszyn
- Wpływ modyfikacji montmorylonitu na właściwości reologiczne organicznych układów powłoko-twórczych z jego udziałem
- Wpływ modyfikacji elastomerem SBS na właściwości reologiczne lepiszczy
- Biokompozyty na podstawie polilaktydu wzmocniane włóknami pochodzenia naturalnego
- Kompleksy dekstranów z jednościanowymi nanorurkami węglowymi (*j. ang.*)
- Przydatność białka rybiego w postaci kolagenu lub żelatyny oraz polisacharydu —  $\kappa$ -karagenu do wytwarzania aktywnych opakowań biodegradowalnych
- Formowanie włókien z terpoli(estro-etero-estrów) metodą przędzenia ze stopu lub elektroprzędzenia z roztworu