

ALEKSANDRA BURCZYK, JAN PIELICHOWSKI^{*)}

Politechnika Krakowska
 Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
 ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Polifosfazeny

POLYPHOSPHAZENES

Summary — In the review concerning polyphosphazenes — organic-inorganic polymers of general Formula (I) — two basic methods of their syntheses were presented: thermal ring opening polymerization of cyclic trimers [equations (2)—(4)] or *N*-silylphosphor-amines polycondensation. The ways of substitution of phosphorus atoms in main chain of polyphosphazene with substituents other than chlorine atoms originated from initial trimer were also discussed. Such modification imparts various required properties to the products. Possibility of phosphazenes crosslinking and their hydrolytic resistance were also mentioned. Methods of polyphosphazene copolymers producing *via* methyl or phenyl groups modification [equations (11)—(13)] and methods of grafting [equation (14)] were presented. This way *e.g.* polyphosphazene copolymers with monomeric units of methyl methacrylate or styrene were obtained. The products discussed find various applications among others as drug delivery systems, elastomers, membranes, electrolytes, and lately also as the catalysts.

Key words: polyphosphazenes, synthesis, substitution reactions, crosslinking, copolymers, application.

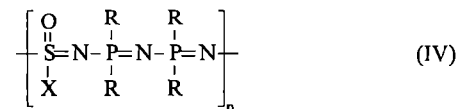
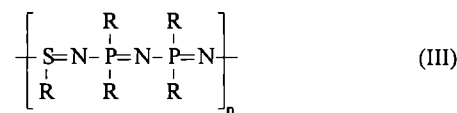
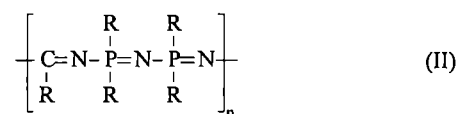
CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

W ostatnich latach nastąpił ogromny postęp w badaniach związków o charakterze organiczno-nieorganicznym zawierających fosfor i azot. Obecnie jednym z podstawowych kierunków badań polimerów nieorganicznych i metaloorganicznych jest synteza nowych produktów o specyficznych właściwościach, jakich nie można otrzymać klasycznymi metodami [1]. Jednostka nieorganiczna może znajdować się w łańcuchu głównym polimeru bądź w grupach bocznych. Przykładem polimerów o charakterze organiczno-nieorganicznym są polifosfazeny — związki wielkocząsteczkowe o wzorze ogólnym $[\text{NPR}_2]_n$ (I). W zależności od rodzaju podstawnika (R) przy atomach fosforu można otrzymać wiele



różnych polimerów o odmiennych właściwościach. Gdy w łańcuchu głównym występują atomy węgla, siarki(IV) lub siarki(VI) polifosfazen nazywa się odpowied-

nio polikarbofosfazenem, politiofosfazenem bądź politiofosfazenem [2]. Budowę chemiczną tych produktów przedstawiają w podanej kolejności wzory (II)—(IV).



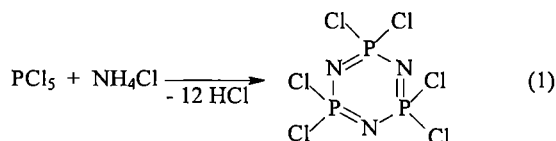
Organiczno-nieorganiczne polimery mogą mieć szerokie zastosowanie i interesujące właściwości wynikające z cech łańcucha głównego bądź grup bocznych. Dla przykładu, łańcuch główny może wykazywać dużą giętkość, znaczną stabilność termiczną, przewodnictwo elektryczne, charakter nieliniowy, może być także podatny na hydrolizę, przez co staje się materiałem odpowiednim do zastosowań biomedycznych. Z drugiej stro-

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: pielich@usk.pk.edu.pl

ny, nieorganiczny łańcuch główny może być jedynie „platformą” dla aktywnych grup bocznych, które mogą generować inne właściwości: przewodnictwo jonowe, przewodnictwo elektronowe, aktywność biologiczną lub charakter powierzchniowy.

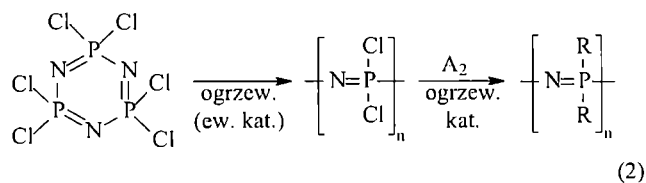
METODY OTRZYMYWANIA

Podstawową metodą otrzymywania polifosfazenów jest polimeryzacja termiczna z rozerwaniem pierścienia cyklicznych trimerów, ale na znaczeniu zyskuje polikondensacja *N*-silylofosforoamin. Wyjściowym substratem w polimeryzacji z otwarciem pierścienia jest cykliczny heksachlorocyklotrifosfazen otrzymywany z PCl_5 i NH_4Cl [równanie (1)].



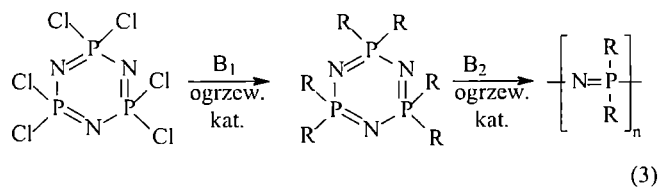
Polimeryzację prowadzi się w temp. 210—250 °C do otrzymania poli[di(chloro)fosfazenu] (PDCF). Problemem jest tu jednak regulowanie ciężaru cząsteczkowego oraz duża polidispersyjność [3, 4]. Otrzymany polimer dosyć łatwo ulega hydrolizie oraz usieciowaniu, mimo to stosuje się go do dalszych syntez, ponieważ zawiera on bardzo reaktywne wiązania P-Cl. W wyniku reakcji substytucji nukleofilowej podstawieniu ulegają atomy chloru, które mogą być wymieniane na jednostki organiczne, metaloorganiczne bądź nieorganiczne. Reakcje te prowadzi się najczęściej tak, aby występowały jeden lub dwa rodzaje grup bocznych.

Polimeryzację z rozerwaniem pierścienia można zrealizować dwiema metodami. W pierwszej z nich — A — najpierw prowadzi się polimeryzację trimeru, heksachlorocyklotrifosfazenu, a następnie podstawienie atomów chloru [równanie (2)].



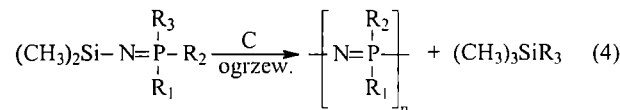
gdzie: A1 — polimeryzacja, A — podstawienie atomów Cl grupami organicznymi.

W drugiej metodzie — B — pierwszym etapem jest podstawienie atomów chloru, a później polimeryzacja [równanie (3)].



gdzie: B1 — podstawienie atomów Cl grupami organicznymi, B2 — polimeryzacja.

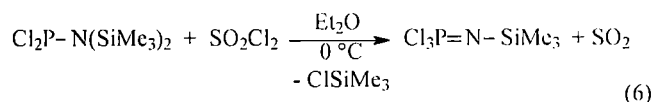
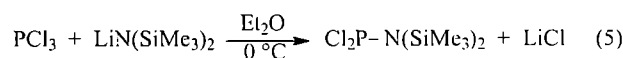
Kolejnym sposobem jest polikondensacja *N*-silylofosforoamin (metoda C) [równanie (4)] [5—7].



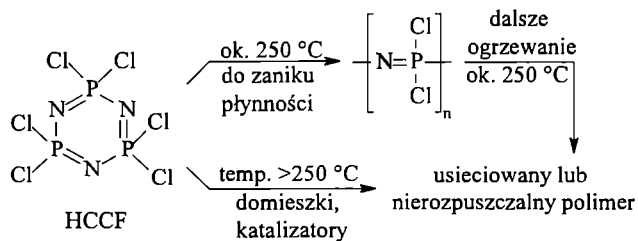
Wartość *n* w równaniach (2)—(4) wynosi ok. 15 000.

Alternatywną metodą syntezy PDCF jest polimeryzacja kondensacyjna $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$. W tym przypadku możliwe jest wprowadzenie regulowanie ciężaru cząsteczkowego, ale polidispersyjność często przekracza 2 [8]. Autorzy publikacji [9, 10] opracowali metodę syntezy poli(arylo/alkilo)fosfazenów z *N*-silylofosforoamin w temp. 200 °C, otrzymując polimer o M_n ok. 10^5 i polidispersyjności 1,5—3,0. W pracy [11] opisano syntezę polifosfazenów (z fosforoamin), których ciężar cząsteczkowy wahał się w przedziale $(1,0—5,0) \cdot 10^4$, a polidispersyjność wynosiła 1,2—2,5.

Jak już wspominaliśmy, bardzo ważnym aspektem syntezy PDCF jest regulowanie ciężaru cząsteczkowego, co przekłada się dalej na otrzymywanie rozgałęzionych polimerów. W 1995 r. Allcock i współpr. przedstawili nową metodę syntezy $(\text{NPCl}_2)_n$ w temperaturze pokojowej, gdzie wyjściowym substratem był $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, a jako katalizator stosowano PCl_5 . Zaletą tej metody jest możliwość regulowania ciężaru cząsteczkowego i mała polidispersyjność produktu [12]. W 2002 r. opublikowano metodę otrzymywania $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ — wyjściowego materiału do wspomnianej syntezy Allcocka. Związek ten otrzymuje się dwuetapowo [równania (5) i (6)] [13].



Reakcję polimeryzacji cyklicznego trimeru — heksachlorocyklotrifosfazenu (HCCF) — prowadzi się do zaniku płynności; często czas ten określa się jako „gdy polimer jeszcze płynie”. Zbytek przedłużenie czasu może powodować sieciowanie polimeru. Termiczna polimeryzacja HCCF jest bardzo wrażliwa na zanieczyszczenia substratu oraz warunki reakcji. Przewidywanie wydajności, a także udziału liniowych produktów jest właściwie niemożliwe. Rozwiązanie tego problemu wymaga użycia jako katalizatorów kwasów Lewisa przyspieszających rozerwanie pierścienia HCCF (schemat A). Polepszają one wydajność liniowych produktów i zmieniają czas reakcji, ale niestety wpływają na zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego. Chlorki związków cynoorganicznych np. przedłużają czas reakcji, ale wpływają za to na



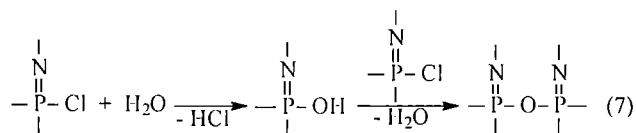
Schemat A. Możliwe warianty prowadzenia procesu polimeryzacji HCCF

Scheme A. Possible alternatives of HCCF polymerization process carrying

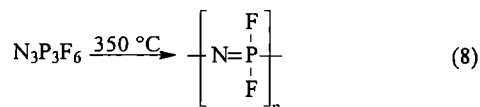
wzrost wydajności liniowych produktów. Jako kwasy Lewisa stosuje się też halogenki glinu i boru [4].

Ogólnie stwierdzono, że dodatek różnych związków modyfikujących może mieć wpływ na: obniżenie temperatury reakcji, zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego, stopień rozgałęzienia polimeru oraz przebieg procesu sieciowania.

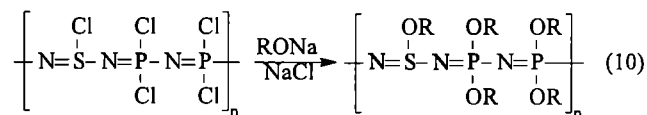
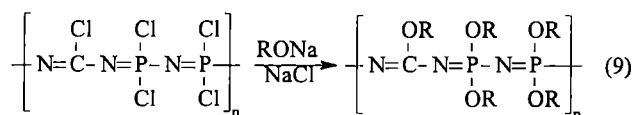
Nieusieciowany PDCF jest bezbarwnym elastomerem, który rozpuszcza się powoli, ale całkowicie w rozpuszczalnikach takich jak: toluen, tetrahydrofuran lub benzen. Lepkość roztworu powoli samorzutnie zwiększa się, aż do zżelowania po kilku dniach. Polimer jest wrażliwy na degradację hydrolytyczną — wiązanie P-Cl łatwo ulega hydrolyzie, a następnie sieciowaniu [równanie (7)]. Z tego powodu polimer wydziela się dopiero po podstawieniu atomów chloru, a reakcje przeprowadza się w dokładnie odwodnionych rozpuszczalnikach w atmosferze gazu obojętnego.



Istnieje także możliwość syntezy polichlorowcofosfazanów zawierających jako atom chlorowca fluor. Otrzymuje się je w wyniku przebiegającej w wysokiej temperaturze polimeryzacji heksafluorocyklotrifosfazanu ($\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$):

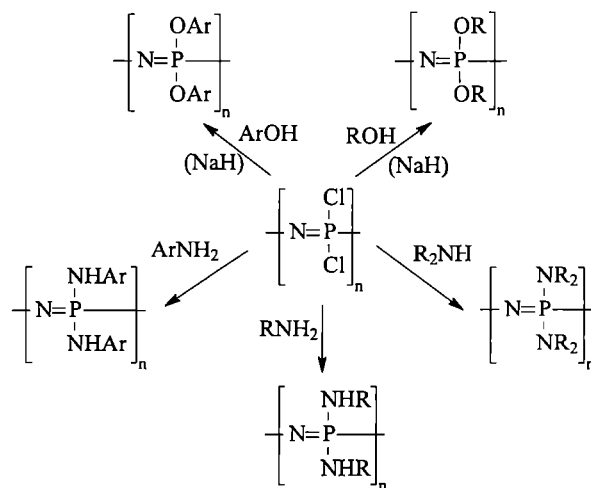


Z PDCF, podobnie jak i z innych polichlorowcofosfazanów, np. politiofosfazanu, można w wyniku reakcji podstawienia atomów chloru otrzymać odpowiednie pochodne:



Polifosfazeny zawierające tylko jeden rodzaj grup bocznych nazywane są homopolimerami, a w przypadku obecności co najmniej dwu rodzajów grup bocznych — kopolimerami [2].

Większość reakcji substytucji to reakcje typu $\text{S}_{\text{N}}2$. W wyniku podstawienia atomów chlorowca grupami organicznymi lub metaloorganicznymi uzyskuje się na ogół hydrolytycznie stabilne polimery. Na przykład PDCF reaguje z alkoholami, aminami aromatycznymi i alifatycznymi. Reakcję prowadzi się w tetrahydrofuranie, toluenie, dioksanie lub benzenie w obecności sodu albo wodoru sodu w czasie od kilku godzin do kilku dób [6]. Po zakończeniu syntezy polimer odzyskuje się z zawiesiny poprzez kilkakrotne wytrącanie i oczyszczanie w wodzie, metanolu i *n*-heksanie. Podstawowe reakcje substytucji możliwe do przeprowadzenia z PDCF jako „platformą” przedstawia schemat B.



Schemat B. Możliwości podstawienia atomów chloru w liniowym PDCF

Scheme B. Possibilities of substitution of chlorine atoms in linear PDCF

Stosowanie reagentów dwufunkcyjnych (diol, diaminy, aminoalkohole) wiąże się z koniecznością zablokowania w nich jednej grupy funkcyjnej w celu uniknięcia sieciowania [6].

WŁAŚCIWOŚCI ŁAŃCUCHA GŁÓWNEGO

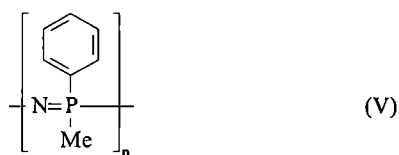
Polifosfazeny mają giętki łańcuch i charakteryzują się niską temperaturą zeszklenia (T_g ok. -100°C). Wprowadzenie atomu węgla do łańcucha głównego podwyższa wartość T_g o ok. 20°C . Niska temperatura zeszklenia sprzyja wykorzystywaniu polifosfazanów np. jako elas-

tomarów lub przewodników jonowych, z drugiej jednak strony stanowi duże ograniczenie. Dlatego też, aby poprawić właściwości mechaniczne polimery te często sieciuje się chemicznie, radiacyjnie lub jonami metali. Sieciowanie chemiczne polega na tym, że polifosfazeny poddaje się reakcji z wielofunkcyjnymi reagentami, takimi jak diaminy, diole, aminoalkohole i aminofenole. W sieciowaniu radiacyjnym możliwe jest zastosowanie promieniowania UV, γ , β lub rentgenowskiego. Proces sieciowania polega na rozpadzie wiązania C-H lub C-C w podstawnikach bocznych. Powstałe rodniki ulegają następnie rekombinacji tworząc wiązania poprzeczne. Sieciowanie jonami metali stosuje się podczas formowania hydrożeli. Znajduje ono zastosowanie również w przypadku otrzymywania polielektrolitów rozpuszczalnych w wodzie. Proces ten polega na wymianie kationów jednowartościowych na dwu- lub trójwartościowe i wykorzystywany jest do mikrokapsulacji [14—16].

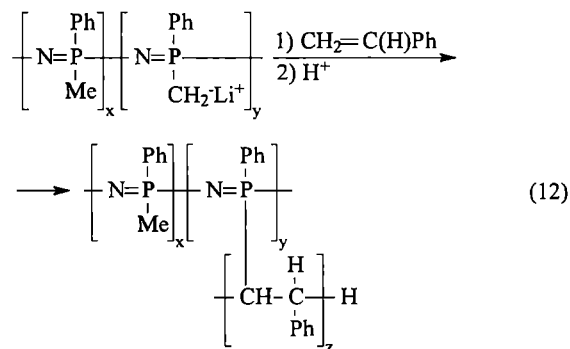
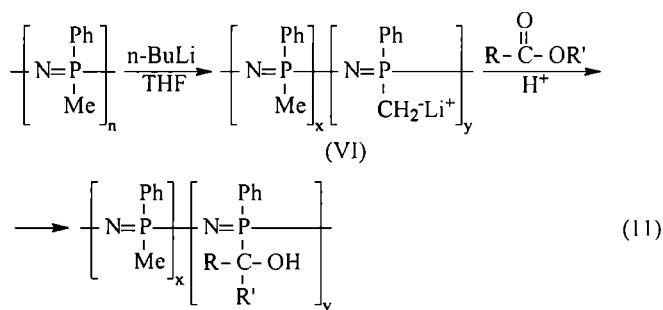
W atomie azotu w łańcuchu głównym polifosfazenów P=N, występuje wolna para elektronów, która może tworzyć wiązania koordynacyjne, np. z metalami. Fosforowo-azotowy łańcuch główny nie absorbuje światła w zakresie od bliskiej podczerwieni do ultrafioletu, czego skutkiem jest polepszona odporność na rozkład fotolityczny. Przezroczystość we wspomnianym zakresie może być wykorzystana w technologiach optycznych [2]. Polifosfazeny, podobnie jak poliorganosilany, mogą ulegać depolimeryzacji w wysokiej temperaturze, mimo to zalicza się je do grupy polimerów bardziej odpornych na destrukcję termooksydacyjną. Jeżeli miejsca podatne na cyklizację są blokowane przez np. sieciowanie, wtedy polimer charakteryzuje się doskonałą stabilnością termiczną. W przypadku polifosfazenów, polikarbofosfazenów i politiofosfazenów podatność na hydrolizę zależy w dużym stopniu od rodzaju grup bocznych. Mianowicie, podstawniki fluorowe, chlorowe, izocyjanianowe, estrowe, aminowe bądź glikozydowe mogą być wrażliwe na hydrolityczny rozkład, ale znakomita większość poli(organo)fosfazenów jest odporna na hydrolizę.

KOPOLIMERY

W pracach [17, 18] przedstawiono metody tworzenia kopolimerów fosfazenowych. Omówiono modyfikację polifosfazenów o wzorze (V) w wyniku przemiany chemicznej grupy metylowej bądź fenylovej. Prościej w realizacji jest sposób pierwszy.

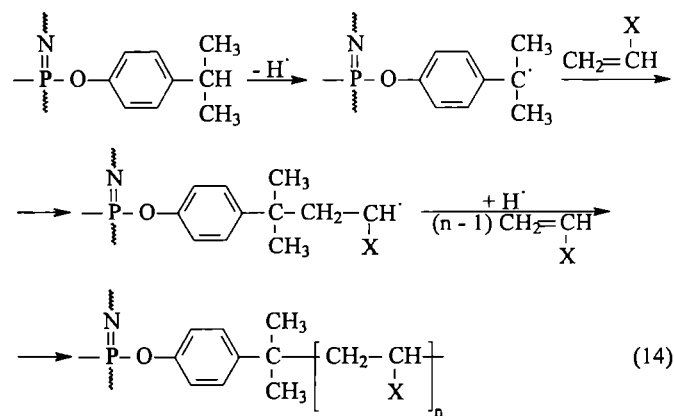
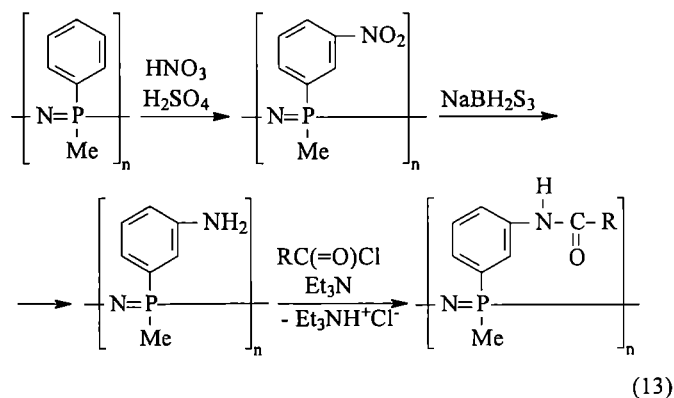


Możliwe jest także otrzymanie kopolimeru zawierającego bloki polifosfazenowe i polistyrenowe [równanie



(12)]. Taki typ polimeru wykazuje dwie wartości temperatury zeszklenia: 36—43 °C i 96—100 °C, pochodzące od dwóch składników łańcucha makrocząsteczki.

W podobny sposób otrzymano kopolimer polifosfazen—poli(metakrylan metylu), w przypadku którego także obserwowano dwie wartości T_g — jedną charakte-



rystyczną dla poli(metakrylanu metylu) (100 °C), a drugą dla polifosfazenu (65 °C). Autorzy opisują również kopolimery silanowo-polifosfazenowe.

Otrzymywanie kopolimerów polifosfazenowych poprzez kolejne modyfikacje grupy fenylovej [równanie (13)] jest znacznie trudniejsze.

W pracy [17] przedstawiono sposób otrzymywania polimerów szczepionych przy użyciu BuLi, a autorzy [18] proponują alternatywną radiacyjną metodę szczepienia z matrycy polifosfazenoj [równanie (14)].

Kopolimery takie mogą łączyć zalety jednego i drugiego polimeru.

ZASTOSOWANIA

Szeroko bada się zastosowanie polifosfazenów w medycynie jako systemów kontrolowanego dostarczania leków, a także w charakterze hydrożeli. Przykładem mogą być próby kapsulacji naproksenu (leku przeciwbólowego) w otocze z polifosfazenu oraz kapsulacji insuliny (leku dla chorych na cukrzycę). Badania tego typu są już bardzo zaawansowane — związki testowano *in vivo* oraz *in vitro* [19—21].

Polifosfazeny stosuje się także jako elastomery, m.in. uszczelki, rury, węże, instalacje w przemyśle wojskowym lub lotniczym.

Kolejną, szeroko rozwiniętą dziedziną badań są membrany i elektrolity; najbardziej znany w tej dziedzinie jest poli[bis(metoksydietoksy)fosfazen] [22]. Od niedawna polifosfazenów z powodzeniem używa się również w katalizie [23]. Kompleksy fosfazenowe metali grup przejściowych okazały się dobrymi katalizatorami procesów utleniania [24, 25]. Poliorganofosfazeny badane są także pod kątem wykorzystania jako materiały fotoprzewodzące. Określono mianowicie właściwości fotoluminescencyjne polifosfazenów, w których jako grupę boczną zastosowano karbazol [26—28].

Szereg prac dotyczy również modyfikacji polifosfazenów. Przede wszystkim jest to sieciowanie, które wpływa na poprawę parametrów mechanicznych bądź jest sposobem otrzymywania hydrożeli (sieciowanie jonami metali). Polifosfazeny służą ponadto do wytwarzania kompozytów oraz wzajemnie przenikających się sieci (IPN), co znacznie poszerza obszar ich stosowania.

LITERATURA

- Laine R. M.: „Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1991, str. 43.
- De Jaeger R., Gleria M.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 179.
- Burczyk A., Bogdał D., Pielichowski J.: *Przem. Chem.* 2003, **10**, 1370.
- Sułkowski W., Kireev V.: *Polimery* 1989, **34**, 4.
- Cho Y., Beak H., Jung O., Jun M., Sohn M.: *Bull. Korean. Chem. Soc.* 1996, **17**, 85.
- Allcock H. R.: *Biomaterials* 1988, **19**, 509.
- Allcock H. R.: *Macromolecules* 1992, **25**, 5573.
- Potin P., De Jaeger R.: *Eur. Polym. J.* 1991, 341.
- Neilson R. H., Wisian-Neilson P.: *Chem. Rev.* 1988, **88**, 541.
- Neilson R. H., Jinkerson D. L., Kucera W. R., Longlet J. J., Samuel R. C., Wood C. E.: „Synthesis of Poly(alkyl/arylphosphazenes) and Their Precursors” w „Inorganic and Organometallic Polymers II: Advanced Materials and Intermediates” (Eds. Wisian-Neilson P., Allcock H. R., Wynne K. J.), ACS Symp. Ser., Waszyngton 1994, t. 572, str. 232.
- Montague R. A., Green J. B., Matyjaszewski K.: *J. Mater. Sci. Pure Appl. Chem.* 1995, **A32**, 1497.
- Allcock H. R., Crane Ch., Morrissey Ch., Nelson J. M., Reeves S. D., Honeyman Ch., Manners I.: *Macromolecules* 1996, **29**, 7740.
- Wang B., Rivard E., Manners I.: *Inorg. Chem.* 2002, **41**, 1690.
- Allcock H. R.: *Chem. Mater.* 1994, **6**, 1476.
- Allcock H. R.: „Water-Soluble Polyphosphazenes and Their Hydrogels” w „Hydrophilic Polymers: Performance with Environmental Acceptance” (Ed. Glass J. E.), ACS Symp. Ser., Waszyngton 1996, t. 248, str. 3.
- Allcock H. R., Kwon S.: *Macromolecules* 1989, **22**, 75.
- Wisian-Neilson P.: „Derivatives of Poly(alkyl/arylphosphazenes)” w „Inorganic and Organometallic Polymers II: Advanced Materials and Intermediates” (Eds. Wisian-Neilson P., Allcock H. R., Wynne K. J.), ACS Symp. Ser., Waszyngton 1994, t. 572, str. 246.
- Gleria M., Minto F., Bortolus P., Facchin G., Bertani R.: „Grafting Reactions onto Poly(organophosphazenes)” *ibid*, str. 279.
- Lemmouchi Y., Schacht E., Dejardin S.: *J. Bioact. Compatible Polym.* 1998, **13**, 4.
- Caliceti P., Aldini N., Fini M., Rocca M., Gduni S., Lora S.: *Farmaco* 1997, **52**, 697.
- Veronete F. M., Marsilio F., Lora S., Caliceti P., Passi P., Orsolini P.: *Biomaterials* 1999, **20**, 91.
- Graves R., Pintauro P. N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **68**, 827.
- Burczyk A., Bogdał D., Pielichowski J.: *Pol. J. Chem. Technol.* 2003, **5**, 96.
- Burczyk A., Pielichowski J.: „Katalizatory fosfazenowe dla procesów utleniania”, XXXV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków 2003.
- Burczyk A., Bogdał D., Pielichowski J.: *Czasopismo Techniczne Polit. Krakowskiej*, zesz. 2-Ch/2003, str. 101.
- Yashchuk V. Y., Bogdał D., Pielichowski J., Kononenko J. T., Kushnir K. M., Hanusek A.: *J. Mol. Liq.* 2003, **105**, 185.
- Li Z., Li J., Luo J.: *Polym. Biul.* 2000, **45**, 105.