

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

MELANIA BEDNAREK

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
e-mail: bednarek@bilbo.cbmm.lodz.pl

Multihydroksylowe silnie rozgałęzione polietyery

MULTIHYDROXYL HYPERBRANCHED POLYETHERS

Summary — A paper presents a review of the synthesis, properties and applications of multihydroxyl hyperbranched polyethers. General description of the synthesis and characteristic of such products is followed with detaily presented method of these polyethers producing in SCROP process (*Self Condensing Ring Opening Polymerization*) going according to the cationic as well as anionic mechanisms. Polymerizations of oxirane (glycidol) and set of hydroxyoxetanes were examined. Possibilities of hyperbranched polyethers applications have been analyzed from the point of view of their specific features.

Key words: hyperbranched polyethers, ring opening polymerization, mechanism, polyglycidol, polyoxetanes, properties.

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania wielu ośrodków badawczych polimerami o specyficznej budowie przestrzennej, wśród których dużą grupę stanowią dendrymery i polimery silnie rozgałęzione [1]. W stosunku do polimerów liniowych o podobnym ciężarze cząsteczkowym charakteryzują się one znacznie mniejszą lepkością (co wynika z ich zwartej struktury globularnej), dzięki czemu wykazują interesujące właściwości reologiczne. Obecność różnorodnych grup funkcyjnych (zwłaszcza grup -OH) stwarza bardzo duże możliwości dalszego ich przetwarzania, modyfikacji i funkcjonalizacji.

Obecnie rośnie zapotrzebowanie na tego typu materiały mogące służyć jako wielofunkcyjne środki sieciujące, dodatki modyfikujące właściwości reologiczne, składniki środków adhezyjnych, ulepszone powłoki lakiernicze, hydrożele lub kompozyty dentystyczne. W procesach mineralizacji dendrymery i polimery silnie rozgałęzione mogą być wykorzystane jako matryce

przyspieszające albo opóźniające procesy wytrącania soli mineralnych. Inne dziedziny, w których powinny one znaleźć zastosowanie to biochemia i medycyna, gdzie rozgałęzione globularne makrocząsteczki mogą pełnić rolę nośników bądź to w celach diagnostycznych, bądź przenoszenia leków.

Dendrymery mają regularną budowę, zatem nie wykazują, w przeciwieństwie do większości syntetycznych polimerów, polidispersyjności ciężarów cząsteczkowych. Synteza regularnych cząsteczek dendrymerów jest procesem wielostopniowym i wymaga blokowania/odblokowania grup funkcyjnych na poszczególnych etapach oraz oczyszczania pomiędzy kolejnymi etapami. Dlatego też znacznie szersze zastosowanie powinny znaleźć silnie rozgałęzione polimery (*hyperbranched polymers*), ich synteza na dużą skalę jest bowiem prostsza (proces jednostopniowy), a więc tańsza.

Pierwsze syntetyczne polimery rozgałęzione to produkty polikondensacji monomerów typu AB_x otrzymana-

ne przez Flory'ego [2]. Obecnie stosowany termin „polimery silnie rozgałęzione” wprowadzili dopiero w 1988 roku Kim i Webster [3].

Istotną cechą polimerów silnie rozgałęzionych stanowi stopień rozgałęzienia (DB); określa on w jakim stopniu budowa danego polimeru odbiega od idealnej budowy dendrymeru. Można go przedstawić następująco:

$$DB = \frac{\Sigma D + \Sigma T}{\Sigma D + \Sigma T + \Sigma L} \quad (1)$$

gdzie: L , D , T — odpowiednio liniowa, rozgałęziona oraz końcowa jednostka powtarzalna cząsteczki polimeru.

Stopień rozgałęzienia przybiera wartości przedziału 0—1 i wynosi 0 w przypadku polimeru liniowego, a 1 w przypadku idealnego dendrymeru. Wartość DB decyduje w pewnym stopniu o właściwościach otrzymywanych produktów.

Obecnie polimery silnie rozgałęzione otrzymuje się przy użyciu wszystkich znanych metod syntezy polimerów. Obok najszerzej stosowanej polikondensacji wykorzystuje się w tym celu także zarówno specjalną metodę polimeryzacji monomerów winylowych (tzw. proces SCVP, czyli *Self Condensing Vinyl Polymerization*) rozwiniętą przez Fréchet'a [4], jak i polimeryzację z otwarciem pierścienia (SCROP, czyli *Self Condensing Ring Opening Polymerization*) stosowaną dotychczas w odniesieniu do różnych monomerów cyklicznych [5—15].

Polimery silnie rozgałęzione i dendrymery zostały już obszernie opisane w literaturze przeglądowej [np. 16—20]. Najwięcej doniesień odnoszących się do polimerów silnie rozgałęzionych dotyczy poliestrów otrzymywanych z ogólnie dostępnych monomerów na drodze zarówno polikondensacji [21—29], jak i polimeryzacji z otwarciem pierścienia [14, 15], rzadziej natomiast badacze zajmują się polieterami [30].

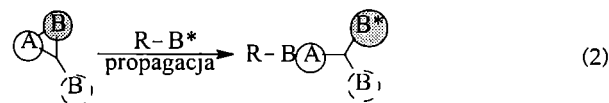
Ostatnio zwrócono szczególną uwagę na multihydroksylowe polietera uzyskiwane z cyklicznych eterów metodą SCROP. Produkty te powinny być bardziej odporne chemicznie (zwłaszcza na hydrolizę) niż poliestry. Takie wielofunkcyjne polimery (poliole) mają duże znaczenie praktyczne jako substancje wyjściowe do dalszych syntez oraz jako różnego typu dodatki do mieszanek polimerowych.

W niniejszym artykule dokonano przeglądu silnie rozgałęzionych polieterów uzyskiwanych metodą SCROP.

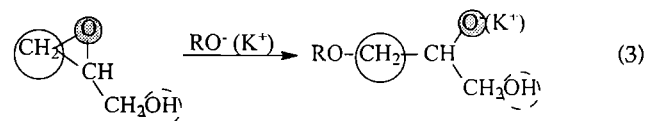
OTRZYMYWANIE RÓŻNYCH SILNIE ROZGAŁĘZIONYCH POLIETERÓW METODĄ SCROP

Monomery cykliczne, z których metodą SCROP otrzymuje się polimery rozgałęzione, muszą zawierać więcej niż jedną grupę funkcyjną. Frey nazwał takie monomery „latent AB_2 ” (monomery typu AB_2 o „utajonej” funkcyjności) [31—33]. Druga grupa funkcyjna B staje się reaktywna dopiero w wyniku oddziaływania grupy A z aktywną grupą inicjatora bądź rosnącej makrocza-

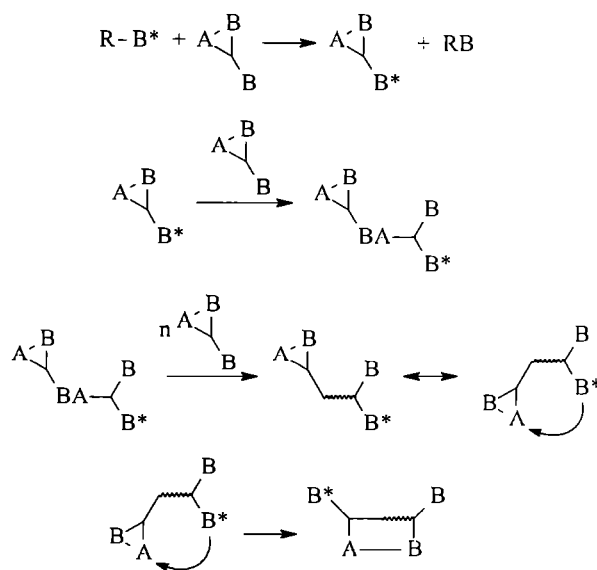
teczki. Propagacja zachodzi w wyniku ataku aktywowanej grupy B na grupę A w pierścieniu. Następuje wówczas aktywacja grupy B z pierścienia, podczas gdy podwieszona grupa B pozostaje nieaktywna. Proces ten ilustruje w postaci ogólnej równanie (2). Równanie (3) przedstawia ten proces na konkretnym przykładzie anionowej polimeryzacji glicydołu.



gdzie: B — nieaktywna grupa podwieszona, B^* — grupa ulegająca aktywacji, B^* — grupa uaktywniona

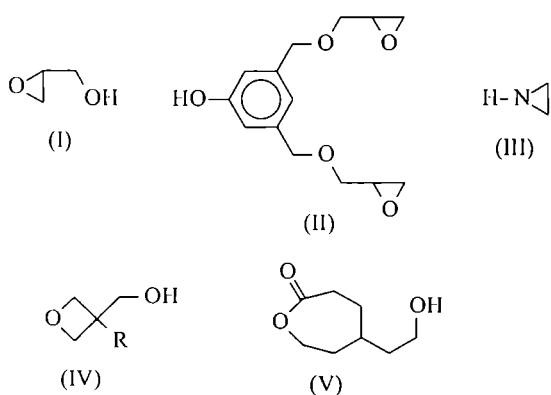


Istotą procesu prowadzącego do powstawania polimerów rozgałęzionych są między- i/lub wewnątrzcząsteczkowe reakcje przeniesienia aktywnego centrum propagacji B , w wyniku których wszystkie obecne w układzie grupy B mogą stać się grupami aktywnymi. Procesy propagacji i przenoszenia łańcucha odbywają się w sposób niekontrolowany. Gdy aktywne centrum już na etapie inicjowania zostaje przeniesione na podwieszoną nieaktywną dotąd grupę B , to tworzą się struktury cykliczne (schemat A) [31].



Schemat A. Tworzenie się struktur cyklicznych w wyniku niekontrolowanych reakcji propagacji i przenoszenia łańcucha
Scheme A. Creation of cyclic structures as a result of the course of uncontrolled propagation and chain transfer reactions

Metodą SCROP (nazywaną również ROMBP — *Ring Opening Multibranching Polymerization*) polimeryzowano wiele cyklicznych monomerów, m.in. o wzorach (I) i (II)



(R: $-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; $-\text{OH}$)

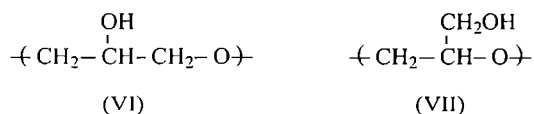
wykorzystując mechanizm anionowy [6, 7, 34], o wzorach (I), (III) i (IV) według mechanizmu kationowego [5–13, 35, 36], a także o wzorze (V) z zastosowaniem inicjatorów jonowo-kowalencyjnych [14].

Poliglicydol

Najlepiej poznano grupę polieterów multihydroksylowych opartą na glicydolu (hydroksymetylooksyranie), czyli trójczłonowym cyklicznym eterze (I) stanowiącym produkt handlowy wytwarzany w skali przemysłowej; może on być polimeryzowany według mechanizmu anionowego albo kationowego. Już w roku 1879 Hanriot otrzymał pierwsze polimery glicydolu [37], jednak dopiero prace Vandenberga dotyczące polimeryzacji anionowej [7] pozwoliły na scharakteryzowanie takich produktów.

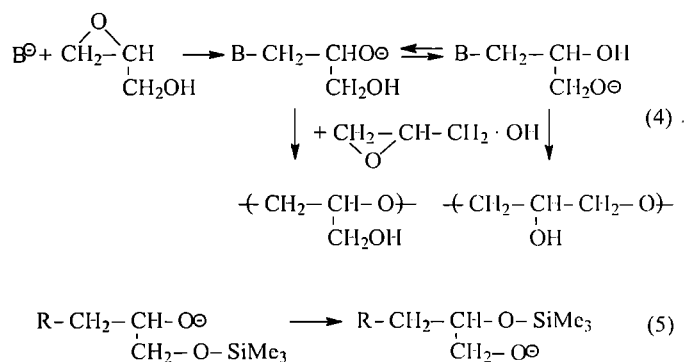
Mechanizm anionowy

Vandenberg polimeryzował glicydol wobec typowych katalizatorów polimeryzacji anionowej (KOH, *t*-BuOK), otrzymując małowielomolekularne polimery amorficzne. Na podstawie analizy widm ^{13}C NMR stwierdził obecność głównie struktur 1,4-poli(3-hydroksyoksetanu) z wieloma rozgałęzieniami (VI), a nie 1,3-poliglicydolu (VII), którego obecności spodziewano się zakładając



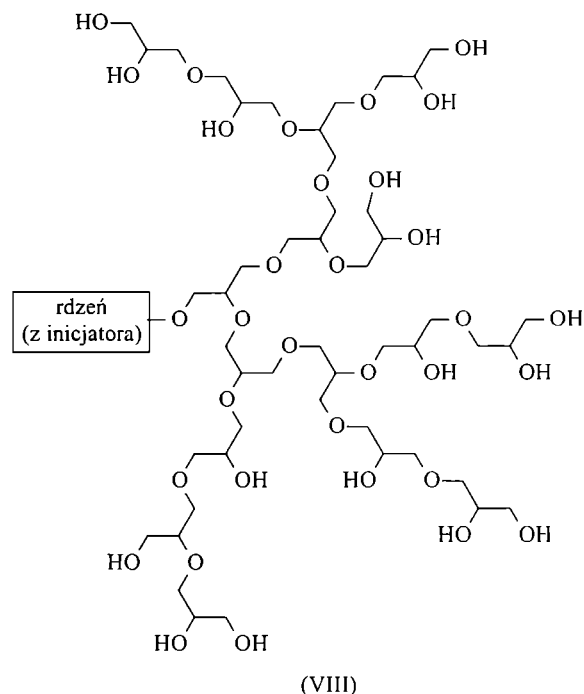
jąc zupełną bierność obecnych w cząsteczce monomeru grup hydroksylowych w polimeryzacji z otwarciem pierścienia.

Vandenberg tłumaczył ten fakt prostym przegrupowaniem polegającym na przeniesieniu protonu z grupy hydroksylowej glicydolu i utworzeniu anionu glicydolowego [równanie (4)]. Otrzymał on także analogiczne produkty w wyniku polimeryzacji silylowanego glicydo-



lu, co wyjaśnił mechanizmem obejmującym przeniesienie grupy $-\text{SiMe}_3$ z utworzeniem bardziej stabilnego rosnącego makroanionu [równanie (5)].

Frey w swoich pracach nad silnie rozgałęzionymi poliglicerolami [32, 33, 38–40] traktował glicydol jako typowy inimer (cząsteczkę pełniącą rolę zarówno inicjatora, jak i monomeru), który ulegając propagacji według mechanizmu łańcuchowego (z otwarciem pierścienia) może jednocześnie inicjować polimeryzację za pośrednictwem wolnej grupy hydroksylowej. Ten „inimerowy” charakter monomeru można wyeliminować na drodze jego powolnego dozowania (techniki często stosowanej w celu uniknięcia niepożądanego cyklizacji); w efekcie otrzymuje się związek o wzorze (VIII).



Szybka wymiana protonu między grupami hydroksylowymi powoduje, że wszystkie grupy OH obecne w rosnącej makrocząsteczce są potencjalnymi centrami aktywnymi, co prowadzi do statystycznego rozgałęzienia. Makrocząsteczka zawiera fragment inicjatora, który stanowi jej rdzeń, a jej ciężar cząsteczkowy jest uwarunkowany molowym stosunkiem monomer:inicjator.

Obok inicjatora typu polioliu, np. trimetylopropanu (TMP) można tu stosować inicjator wprowadzający dodatkową grupę funkcyjną umożliwiającą otrzymanie analogu dendronów [39]. Takimi grupami mogą być zablokowane aminy lub fragmenty alkenylowe pozwalające na związanie silnie rozgałęzionych struktur z katalitycznie aktywnymi metalami przejściowymi. Frey otrzymał poliglicerole o $DB = 0,53-0,59$, M_n w przedziale 2000—12 000 i o polidispersyjności $<1,5$.

Wprowadzenie przez Frey'a komonomeru pozwoliło na zmniejszenie stosunkowo dużej polarności poliglicerolu (wpływającej na jego rozpuszczalność i kompatybilność) bez jednoczesnej zmiany ogólnej funkcyjności produktu. Komonomery stanowiły tlenek propylenu (PO), tlenek etylenu (EO), eter allilowoglicydylowy lub eter fenyłowoglicydylowy. Kopolimer glicydol/PO oraz glicydol/EO to potencjalne materiały do syntezy poliuretanów [39]. Wprowadzenie jednostek eteru fenyłowoglicydylowego powoduje zwiększenie sztywności łańcucha polimerowego, a to wpływa na podwyższenie temperatury zeszklenia. Obecność dodatkowego wiązania allilowego w makrocząsteczce pozwala na uzyskanie struktur jeszcze bardziej rozgałęzionych.

Zatem, wprowadzenie odpowiednio dobranych inicjatorów oraz komonomerów w anionowej polimeryzacji glicydolu umożliwiło otrzymanie szeregu wielofunkcyjnych silnie rozgałęzionych polieterów o różnym stopniu rozgałęzienia, z wieloma rodzajami grup funkcyjnych, wykazujących odmienne właściwości optyczne i polarność.

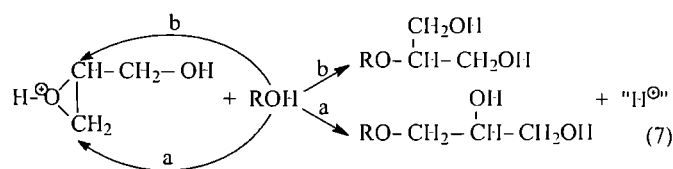
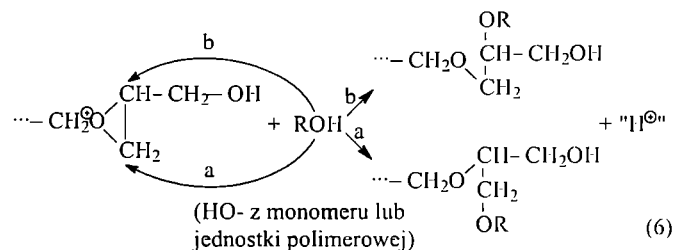
Mechanizm kationowy

Polimeryzacji kationowej glicydolu poświęcono znacznie mniej uwagi. Ogólny zarys takiej polimeryzacji prowadzącej do rozgałęzionych polimerów przedstawił Goethals [41]. Bardziej szczegółowo badano ten układ w Zakładzie Chemii Polimerów CBMiM PAN w zespole prof. Penczka. Badania te były kontynuacją wcześniejszych prac nad mechanizmem kationowej polimeryzacji cyklicznych eterów.

W przypadku oksiranów (trójczłonowych cyklicznych eterów) stwierdzono, że jeśli polimeryzację kationową prowadzi się w obecności związków zawierających grupy hydroksylowe to przebiega ona według dwóch różnych mechanizmów wzrostu łańcucha, mianowicie mechanizmu aktywnego końca łańcucha (ACE) i mechanizmu aktywowanego monomeru (AM) [42—44].

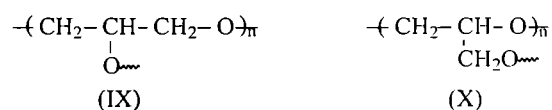
Glicydol, którego cząsteczka zawiera już grupę hydroksylową, stanowił kolejny obiekt prac nad polimeryzacją z udziałem aktywowanego monomeru. Monomer ten polimeryzowano w obecności kwasów Lewisa ($BF_3 \cdot Et_2O$, $SnCl_4$) oraz kwasu protonowego ($HPF_6 \cdot Et_2O$). Metodami NMR (^{13}C , a także ^{29}Si NMR w przypadku produktu silylowanego) określono mikrostrukturę polimerów wykorzystując do tego celu widma związków modelowych oraz widma ^{13}C NMR podob-

nych produktów uzyskanych przez Spassky'ego [45] i Vandenbergę [7]. Stwierdzono znaczny udział (do 50%) drugorzędowych grup -OH. Zarówno propagacja według mechanizmu ACE, jak i reakcje przeniesienia z polimeru na monomer z udziałem grup hydroksylowych powinny prowadzić jedynie do występowania pierwszorzędowych grup -OH w jednostkach polimerowych [wzór (VII) oraz równanie (6)]. Obecność jednos-



tek z drugorzędowymi grupami hydroksylowymi w produktach polimeryzacji [wzór (VI)] wynika z udziału mechanizmu AM [równanie (7)].

Zarówno pierwszo- jak i drugorzędowe grupy -OH mogą dalej uczestniczyć w procesie propagacji z udziałem aktywnego monomeru, co prowadzi do rozgałęzień [wzory (IX) i (X)].



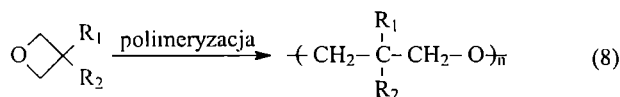
Dworak i współpr. [9], stosując te same metody co zespół Penczka, określili udział jednostek rozgałęzionych (obok udziałów jednostek z pierwszo- i drugorzędowymi grupami -OH) w poliglicydolach powstających w obecności różnych inicjatorów ($BF_3 \cdot Et_2O$ i $SnCl_4$ oraz CF_3COOH i CF_3SO_3H) w zmiennych warunkach stężenia i temperatury. Badania obydwu tych grup wykazały, że kationowa polimeryzacja glicydolu, podobnie jak jego polimeryzacja anionowa, prowadzi do silnie rozgałęzionych polieterów o stosunkowo dużych ciężarach cząsteczkowych (M_n do 10 000).

Metodę kationowej polimeryzacji (w obecności $BF_3 \cdot Et_2O$) stosowano w pracy [46] do syntezy silnie rozgałęzionych poliglicydoli o ciężarze cząsteczkowym 2000—2800, które następnie wykorzystano jako jeden ze składników mieszanin stanowiących polimerowe elektrolity. Wykazano, że wprowadzenie do polielektrolitu rozgałęzionego multihydroksylowego polieteru zamiast np. poli(tlenku etylenu) powoduje wzrost przewodnictwa jonowego [46].

Ostatnio Royappa i współpr. [47] otrzymali szereg amfilifowych kopolimerów o różnym stopniu polarności w wyniku kopolimeryzacji glicydolu z monomerami epoksydowymi (epichlorohydryną, eterem izopropylowoglicydylowym, 1,2-epoksybutanem, tlenkiem propylenu, eterem glicydowofenylowym) w obecności $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ jako inicjatora. Uzyskano polimery gwiaździste, w których rdzeń stanowił poliglicydol, a ramiona — bloki komonomeru.

Poli(hydroksyoksetany)

Inną grupą multihydroksylowych polieterów, która budzi także duże zainteresowanie, są produkty polimeryzacji oksetanów (czterocłonowych cyklicznych eterów) podstawionych grupą hydroksylową [równanie (8)].



$\text{R}_1 = -\text{OH}$ $\text{R}_2 = -\text{H}$ [48]

$\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{R}_2 = -\text{CH}_3$ [35, 36]

$\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_3$ [10—13]

$\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{OH}$ [36]

Poza 3-hydroksyoksetanem ($\text{R}_1 = -\text{OH}$, $\text{R}_2 = -\text{H}$), o którym jeszcze będzie mowa, we wszystkich tych monomerach występuje w położeniu 3, oprócz grupy hydroksymetylowej, jeszcze jeden podstawnik zastępujący atom wodoru. Taka budowa uniemożliwia eliminację wody z cząsteczki polimeru, a zatem i tworzenie wiązań podwójnych, jak ma to miejsce w przypadku np. polimeryzacji tlenku propylenu. W porównaniu z poliglicerolami otrzymanymi z glicydolu, polimery omawianych monomerów (poza 3-hydroksyoksetanem) zawierają jedynie pierwszorzędowe grupy hydroksylowe o takiej samej reaktywności, co jest ważne z punktu widzenia ich wykorzystania do dalszej syntezy.

Oksetany polimeryzują niemal wyłącznie według mechanizmu kationowego, dlatego opracowanie metod wytwarzania multihydroksylowych polieterów z tych monomerów wymaga wykorzystania znajomości mechanizmu kationowej polimeryzacji cyklicznych eterów w obecności grup hydroksylowych.

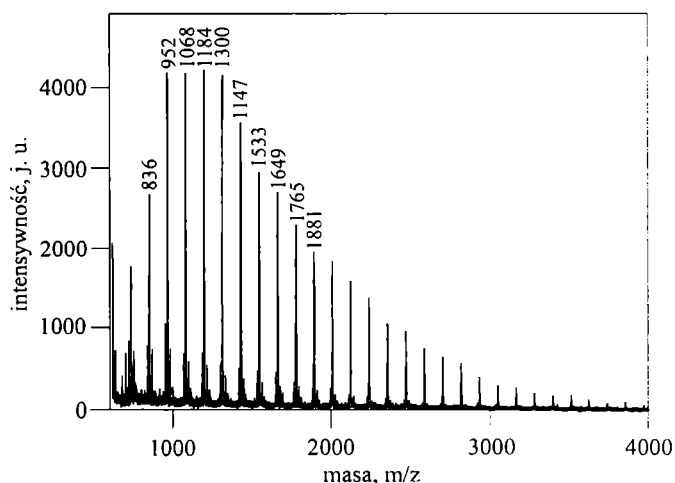
Poli(3-hydroksyoksetan)

Małocząsteczkowy poli(3-hydroksyoksetan) otrzymany w wyniku samorzutnej polimeryzacji po raz pierwszy opisali Wojtowicz i Polak [49]. Z kolei Vandenberg spolimeryzował ten monomer z zablokowaną grupą hydroksylową (eter trimetylosililowy), stosując jako katalizator kationowy układ $\text{Et}_3\text{Al}/0,5 \text{ H}_2\text{O}$ lub $i\text{-Bu}_3\text{Al}/0,7 \text{ H}_2\text{O}$ [48]. Uzyskał on również (jak to już wcześniej wspomniano) małowcząsteczkowy poli(3-hydroksyoksetan) w polimeryzacji glicydolu. Vandenberg polimeryzował także 3-hydroksyoksetan w obecności kwasów

protonowych (hydroksyoctowego, octowego, trifluoroctowego, trifluorometanosulfonowego) otrzymując produkty o ciężarach cząsteczkowych ok. 1500—2000 i o różnym stopniu rozgałęzienia.

Poli[3-etylo-3-(hydroksymetylo)oksetan] (PEHMOX) i poli[3-metylo-3-(hydroksymetylo)oksetan] (PMHMOX)

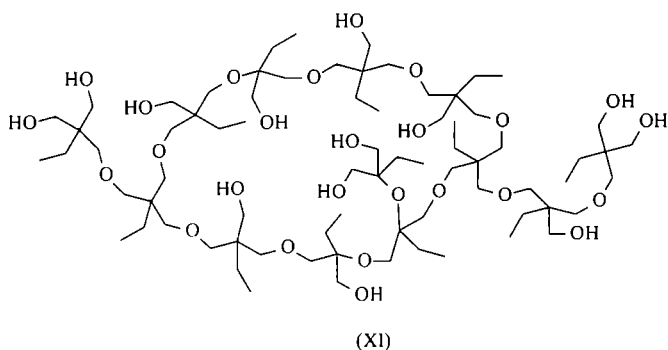
Polimeryzacją 3-etylo-3-(hydroksymetylo)oksetanu (EHMOX) zajmowano się niezależnie w dwóch zespołach. W naszym zespole polimeryzowano EHMOX stosując $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ i $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ jako inicjatory [10, 12]; otrzymano rozpuszczalne (w wybranych rozpuszczalnikach) produkty o $M_n = 1000$ — 5000 (GPC oraz MALDI TOF czyli *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation, Time of Flight* — rys. 1). Stwierdzono, że makrocząsteczki występują głównie w postaci makrocykli z jednym odgałęzieniem na ok. 3—5 jednostek liniowych. Badania struktury



Rys. 1. Widmo masowe MALDI TOF próbki PEHMOX po oczyszczeniu. Warunki polimeryzacji: polimeryzacja w masie, $[\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}]_0 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Sygnały głównej serii oligomerów odpowiadają wartościom $m/z = n M_{\text{EHMOX}} + M_{\text{Na}}$
Fig. 1. MALDI TOF mass spectrum of PEHMOX sample after purification. Polymerization conditions: bulk polymerization, $[\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}]_0 = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; signals of the main series of oligomers appear at the values $m/z = n M_{\text{EHMOX}} + M_{\text{Na}}$

oraz centrów aktywnych polimeryzacji w trakcie jej trwania (metodą pułapkowania jonów) [50] pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu polimeryzacji. Stwierdzono, że przebiega ona (tak jak to było w przypadku badanego wcześniej glicydolu) z udziałem mechanizmów ACE i AM. W wyniku współdziałania tych mechanizmów, jak również reakcji przeniesienia powstaje makrocząsteczka o wzorze (XI).

Tego typu produkty wykorzystano jako makroinicjatory w syntezie polimerów gwiaździstych, w których ramiona stanowiły bloki poli(ϵ -kaprolaktanu) lub poliaktyny [51].



Hult i współpr. [11] w pracach nad polimeryzacją EHMOX jako inicjator polimeryzacji kationowej stosowali sól sulfoniową (heksafluoroantymonian benzylo-tetrametylosulfoniowy). Ciężar cząsteczkowy polimeru (M_n) określony metodą GPC wynosi ok. 5000, a metodą MALDI TOF — ok. 2000. W widmach MALDI TOF nie zidentyfikowano cyklicznych oligomerów, a analiza DSC wykazała, że otrzymano amorficzne polieteru o temperaturze zeszklenia 54°C. Produkty te były dalej wykorzystywane jako makroinicjatory polimeryzacji ϵ -kapolaktonu.

Kontynuując badania polimeryzacji EHMOX [13], ten sam zespół określił wpływ warunków prowadzenia procesu (temperatura, użyty inicjator, obecność multi-hydroksylogowego alkoholu jako rdzenia) na stopień rozgałęzienia polimerów. Stwierdzono, że głównym czynnikiem determinującym stopień rozgałęzienia jest konwersja monomeru.

Podobne rezultaty uzyskali autorzy pracy [35] polimeryzując oksetan podstawiony w położeniu 3 grupą hydroksymetylową. W wyniku polimeryzacji 3-metylo-3-(hydroksymetylo)oksetanu (MHMOX) pod wpływem różnych stężeń $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ otrzymano małowcząsteczkowe polimery, które następnie charakteryzowano metodami GPC, VPO (*Vapour Pressure Osmometry*), MALDI TOF, NMR i DSC. Ciężary cząsteczkowe produktów wynosiły 5000—6600 (VPO) bądź ok. 2000 (MALDI TOF). W widmie ^{13}C NMR zaobserwowano rozdzielone sygnały pochodzące zarówno od czwartorzędowego atomu węgla, jak i od atomu węgla grupy metylowej. Przypisano je różnym jednostkom strukturalnym — liniowym, rozgałęzionym i końcowym. Wysłunięto tezę o zależności stopnia rozgałęzienia produktu od stężenia katalizatora użytego w polimeryzacji (większe stężenie katalizatora prowadzi do wyższego stopnia rozgałęzienia), ale nie znalazła ona potwierdzenia w bardziej szczegółowych badaniach.

Wcześniej wielkocząsteczkowe polimery MHMOX otrzymał Vandenberg [36], polimeryzując (podobnie jak to było w przypadku 3-hydroksyoksetanu) siliłowany monomer w obecności układu $i\text{-Bu}_3\text{Al}/0,7 \text{ H}_2\text{O}$, a następnie odblokowując grupę hydroksylową. W ten sposób uzyskano ataktyczny PMHMOX o temperaturze topnienia 165°C, rozpuszczalny w DMSO, DMA i DMF w podwyższonej temperaturze. Produktami polimery-

zacji wobec kwasu trifluorometanosulfonowego (triflatowego) monomerów niesiliłowanych były małowcząsteczkowe produkty o małej lepkości, ale nie były one bliżej charakteryzowane.

Poli[3,3-bis(hydroksymetylo)oksetan] (PBHMOX)

Wielkocząsteczkowe polimery 3,3-bis(hydroksymetylo)oksetanu (BHMOX) otrzymał Vandenberg polimeryzując siliłowany monomer [36]. Tak zsyntetyzowany PBHMOX wykazuje wysoki stopień krystaliczności i jest nierozpuszczalnym (ulega rozpuszczeniu jedynie pod wpływem działania kwasów siarkowego i trifluorooctowego, co powoduje jednak częściową estryfikację polimeru) analogiem celulozy o wysokiej temperaturze topnienia (314°C). W porównaniu z celulozą, PBHMOX jest nieco bardziej odporny na hydrolizę w 75-proc. kwasie siarkowym. Vandenberg próbował również polimeryzować BHMOX bezpośrednio, stosując kwas triflatowy jako inicjator. Produktami takiej reakcji były małowcząsteczkowe oligomery, prawdopodobnie rozgałęzione.

Zagadnieniami związanymi z homopolimeryzacją i kopolimeryzacją BHMOX zajmowaliśmy się również w Zakładzie Chemii Polimerów CBMiM PAN [52]. W wyniku homopolimeryzacji w masie lub w 1,2-dichlorobenzenie katalizowanych przez $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ i w niektórych doświadczeniach w obecności dipentaerytrytu jako inicjatora otrzymano nierozpuszczalne w większości rozpuszczalników małowcząsteczkowe polimery (można je rozpuścić jedynie w DMSO i w kwasach, np. trifluorooctowym i siarkowym). Ciężary cząsteczkowe produktów estryfikowanych bezwodnikiem octowym wynosiły 1900—2500.

Kopolimeryzację BHMOX i EHMOX prowadzono w obecności $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ lub kwasu triflatowego jako katalizatora. Kopolimery analizowano głównie w ich estryfikowanej postaci, stosując metody NMR i GPC ($M_n = 1500\text{—}2700$). Stwierdzono, że zarówno wydajność polimeru, jak i ciężar cząsteczkowy rosną w wyniku wygrzewania produktu na końcowym etapie polimeryzacji. Określono stopień rozgałęzienia produktów ($DB = 0,2\text{—}0,3$) oraz znaleziono związek między wartością DB a stopniem krystaliczności oznaczonym metodą DSC (im większy stopień rozgałęzienia tym polimer bardziej amorficzny). Analiza MALDI TOF produktów nieestryfikowanych sugeruje cykliczną strukturę makrocząsteczek, podobnie jak to stwierdzono wcześniej w przypadku homopolimeru EHMOX. Na podstawie badania kinetyki kopolimeryzacji ustalono, że obydwa komonomery wykazują porównywalną reaktywność.

Inne polieteru

Omówione powyżej polieteru są produktami polimeryzacji z otwarciem pierścienia trój- lub czteroczłonowych eterów (odpowiednio, oksiranów albo oksetanów) podstawionych grupą hydroksylową. W literaturze opisano również polimeryzację bardziej złożonych mono-

merów, prowadzącą do polieterów o specyficznych właściwościach.

Chang i Fréchet [34] przeprowadzili polimeryzację bisepoksydu [o wzorze (II)] w obecności inicjatora zasadowego (KOH) według mechanizmu zwanego przez tych autorów „proton transfer”. Na początku zostaje oderwany proton grupy OH fenolu, co umożliwia addycję kolejnej cząsteczki monomeru do grupy fenolanowej i otwarcie pierścienia epoksydowego z utworzeniem dimeru z drugorzędową grupą alkoholową. Pomiedzy dimerem a monomerem następuje wymiana protonu, w wyniku czego odtwarza się jon fenolanowy. W procesie tym brak więc bezpośredniej propagacji z udziałem nukleofilowego centrum (drugorzędowego jonu alkoholowego), natomiast w propagacji bierze udział grupa fenolanowa utworzona w wyniku aktywacji monomeru. Aby taki przebieg był możliwy, reakcja propagacji na centrach fenolanowych musi być szybsza niż propagacja na drugorzędowych centrach alkoholowych. Wymiana protonu pomiędzy centrum alkoholowym a fenolanowym wynika z różnicy zasadowości obu tych grup (pK_A grupy fenolanowej ~ 10 , pK_A grupy alkoholowej ~ 17).

W opisanym procesie otrzymano produkty o M_n w przedziale 2000—25 000 (GPC) i o M_w wynoszącym 8000—200 000 (metoda MALLS — *Multiangle Laser Light Scattering*). Polieterzy te zawierają grupy epoksydowe i/lub grupy hydroksylowe, mogą więc stanowić potencjalne środki adhezyjne lub składniki lakierów.

Oprócz omawianych prac, w literaturze można znaleźć jeszcze wiele przykładów polimeryzacji glicydotu lub hydroksyoksetanów, w których grupa hydroksylowa została wcześniej zablokowana; polimeryzacja taka prowadzi jednak do produktów z liniowym łańcuchem głównym.

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE MULTYHYDROKSYLOWYCH SILNIE ROZGAŁĘZIONYCH POLIETERÓW

Jak już wspomniano na wstępie, polimery silnie rozgałęzione charakteryzują się właściwościami odmiennymi od właściwości polimerów liniowych i zależnymi od stopnia rozgałęzienia. Cechuje je zwarta, globularna budowa, a w konsekwencji brak spleciań makrocząsteczek działających jak fizyczne usieciowanie w polimerach liniowych; zatem polimery rozgałęzione stanowią niezbyt twarde materiały. Ogólnie biorąc, są one amorficzne, gdyż rozgałęzienia przeciwdziałają krystalizacji. Postać ich zależy jedynie od temperatury zeszklenia — polimery o wysokiej T_g to materiały kruche, natomiast polimery z niską wartością T_g są oleistymi cieczami.

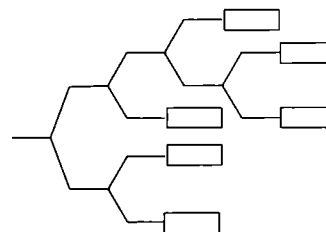
Obecność określonych grup funkcyjnych wprowadza dodatkową modyfikację właściwości. Poliglicerole zawierające wiele grup hydroksylowych są dobrze rozpuszczalne w wodzie, podczas gdy poli(3-hydroksymetylooksetany), prawdopodobnie ze względu na silne wiązania wodorowe wewnątrz- i międzycząsteczkowe,

wykazują ograniczone oddziaływania z rozpuszczalnikami, co jest przyczyną ich złej rozpuszczalności [10—14, 35, 36, 52].

Wielofunkcyjne polieterzy rozgałęzione mogą być wykorzystane bezpośrednio jako różnego typu środki sieciujące [53—55] oraz dodatki i modyfikatory do kompozytów polimerowych (np. ulepszające mieszalność składników mieszanin polimerowych lub zmieniające właściwości reologiczne) [53].

Duża zawartość grup funkcyjnych stwarza również możliwość wykorzystania polieterów rozgałęzionych, zwłaszcza polioli, jako substratów w syntezie kopolimerów o różnej budowie i właściwościach. Są one doskonałym rdzeniem w polimerach gwiazdzistych, w których ramiona o bardzo odmiennym charakterze chemicznym mogą zostać dobrane pod względem dalszego wykorzystania. Wychodząc z poligliceroli otrzymanych w wyniku jonowej polimeryzacji glicydotu i stosując metodę *core-first* (najpierw rdzeń) otrzymano szereg polimerów gwiazdzistych, w których ramiona stanowiły bloki poli(tlenku etylenu), poli(tlenku propylenu), poli(ϵ -kapolaktonu) lub poli(akrylanu metylu) [32]. Takie polimery gwiazdziste mogą być wykorzystywane do wytwarzania hydrożeli, materiałów biodegradowalnych bądź jako makroinicjatory polimeryzacji rodnikowej metodą ATRP [32].

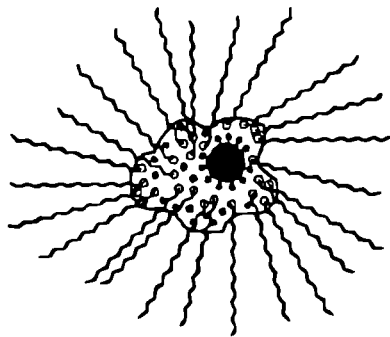
Interesującą grupą materiałów są polimery ciekłokrystaliczne syntetyzowane na podstawie rozgałęzionego szkieletu. Na przykład otrzymano ciekłokrystaliczne polimery przyłączając (poprzez giętki alkiłowy łącznik) grupy mezogeniczne do makrocząsteczek poliglicerolu [56] (schemat B).



Schemat B. Struktura funkcjonalizowanego silnie rozgałęzionego polimeru ciekłokrystalicznego (prostokąty oznaczają grupy mezogeniczne)

Scheme B. A structure of functionalized liquid-crystalline hyperbranched polymer (rectangles mark mesogenic units)

Częściowa estryfikacja poliglicerolu kwasami tłuszczowymi doprowadziła do otrzymania struktur typu *core-shell* — amfifilowych makrocząsteczek z hydrofobową otoczką i hydrofilowym rdzeniem (wynikającym z obecności pozostałych nieprzereagowanych grup -OH) [57]. Takie „molekularne nanokapsuły” (rys. 2) nie wykazują agregacji w rozcieńczonych roztworach i stanowią „odwrócone micelle”. Mogą one być wykorzystywane do transportu rozpuszczalnych w wodzie cząstek



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie molekularnych „nanokapsuł” na podstawie poliglicerolu estryfikowanego kwasami tłuszczowymi i zawierającego cząstkę barwnika

Fig. 2. Schematic presentation of molecular „nanocapsules” based on polyglycerol esterified with fatty acids and containing a particle of dye

ze środowiska wodnego do apolarnego, np. barwników do rozpuszczalnika lub do matrycy polimerowej. W przeciwieństwie do dendrymerów, oddziaływania z „cząstką-gościami” mają charakter jedynie oddziaływań wodorowych i polarnych, zatem „cząstka-gość” może być łatwo uwolniona na drodze hydrolizy wiązań estrowych, tzn. degradacji „nanokapsuły” w wyniku usunięcia hydrofobowej otoczki.

Rozgałęzione polietery są potencjalnymi alternatywnymi produktami w stosunku do innych rozgałęzionych polimerów wykorzystywanych w wielu nowych dziedzinach, takich jak mikroelektronika [58, 59], optyka nieliniowa [60], lub kataliza [61]. Wszystkie te przykłady już istniejących i możliwych zastosowań otwierają przed rozgałęzionymi polieterami szerokie perspektywy rozwoju we współczesnej nauce o polimerach.

Praca napisana w ramach grantu KBN nr 7 T09A 011 20.

LITERATURA

- [1] Newkome G. R., Moorefield C. N., Vögtle F.: „Dendritic Macromolecules: Concepts, Syntheses, Perspectives”, VCH, Weinheim, Niemcy 1996. [2] Flory P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 2718. [3] Kim Y. H., Webster O. W.: *Polym. Prepr.* 1988, **29**, 310. [4] Fréchet J. M. J., Henmi M., Gitsov I., Aoshima S., Leduc M. R., Grubbs R. B.: *Science* 1995, **269**, 1080. [5] Dermer O. C., Ham G. E.: „Ethyleneimine and Other Aziridines”, Academic Press, Nowy Jork 1996, str. 315. [6] Sandler S. R., Berg F. R.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1966, **4**, 1253. [7] Vandenberg E. J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1985, **23**, 915. [8] Tokar R., Kubisa P., Penczek S., Dworak A.: *Macromolecules* 1994, **27**, 320. [9] Dworak A., Wałach W., Trzebińska B.: *Makromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 1963. [10] Bednarek M., Biedroń T., Heliński J., Kałużyński K., Kubisa P., Penczek S.: *Makromol. Rapid Commun.* 1999, **20**, 369. [11] Malmström E., Hult A.: *Macromol. Rapid Commun.* 1999, **20**, 453. [12] Bednarek M., Kubisa P., Penczek S.: *Macromolecules* 2001, **34**, 5112. [13] Magnusson H., Malmström E., Hult A.: *Macromolecules* 2001, **34**, 5786. [14] Liu M., Vladimirov N., Fréchet J. M. J.: *Macromolecules* 1999, **32**, 6881. [15] Trollsås M., Löwenhielm P., Lee V. Y., Möller M., Müller R. D., Hedrick J. L.: *Macromolecules* 1999, **32**, 9062. [16] Sęk D.: *Polimery* 2002, **47**, 755. [17] Fischer M., Vögtle F.: *Angew. Chem.* 1999, **38**, 884. [18] Bosman A. W., Janssen H. M., Meijer E. W.: *Chem. Rev.* 1999, **99**, 1665. [19] Tomalia D. A., Baker H., Dewald J. R., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P.: *Polym. J.* 1985, **15**, 1093. [20] Voit B.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 2000, **38**, 2505. [21] Voit B. I., Turner S. R.: w „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salomone J.), CRC Press, Boca Raton (FL) 1996, t. 5H-L, str. 3177. [22] Hult A., Malmström E., Johansson M.: w „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salomone J.), CRC Press, Boca Raton (FL) 1996, t. 5H-L, str. 3171. [23] Hawker C. J., Lee R., Fréchet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 4583. [24] Woolley K. L., Hawker C. J., Lee R., Fréchet J. M. J.: *Polym. J.* 1994, **26**, 187. [25] Turner S. R., Voit B. I., Mourey T. H.: *Macromolecules* 1993, **26**, 4617. [26] Kricheldorf H. R., Stober O.: *Macromol. Rapid Commun.* 1994, **15**, 87. [27] Malmström E., Johansson M., Hult A.: *Macromolecules* 1995, **28**, 1698. [28] Malmström E., Hult A.: *Macromolecules* 1996, **29**, 1222. [29] Chu F. K., Hawker C. J., Pomery P. J., Hill D. J. T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1997, **35**, 1627. [30] Penczek S., Biela T., Łapienis G.: *Polimery* 2002, **47**, 600. [31] Sunder A., Heinemann J., Frey H.: *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 2499. [32] Sunder A., Hanselman R., Frey H., Mülhaupt R.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4240. [33] Sunder A., Hanselman R., Frey H.: *Macromolecules* 2000, **33**, 309. [34] Chang H. T., Fréchet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 2313. [35] Yan D., Hou J., Zhu X., Kosman J. J., Wu H. S.: *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 557. [36] Vandenberg E. J., Mullis J. C., Juvent R. S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1989, **27**, 3083. [37] Hanriot M.: *Ann. Chim. Phys.* 1879, **17**, 116. [38] Sunder A., Frey H., Mülhaupt R.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1999, **80**, 203. [39] Sunder A., Mülhaupt R., Haag R., Frey H.: *Adv. Mater.* 2000, **12**, 235. [40] Hölter D., Frey H.: *Acta Polym.* 1997, **48**, 298. [41] Goethals E. J., De Clercq R. R., De Clercq H. C., Hartmann P. J.: *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 1991, **47**, 151. [42] Brzezińska K., Szymański R., Kubisa P., Penczek S.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1986, **7**, 1. [43] Biedroń T., Szymański R., Kubisa P., Penczek S.: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1990, **32**, 155. [44] Penczek S., Kubisa P.: w „Ring-Opening Polymerization” (red. Brunelle D. J.), Hanser Publishers, Monachium, Niemcy 1993, str. 13. [45] Haouet A., Sepulchre M., Spassky N.: *Eur. Polym. J.* 1983, **19**, 1089. [46] Wang X. L., Chen J. J., Hong L., Tang X. Z.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 2001, **39**, 2225. [47] Royappa A. T., Dalal N., Giese M. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 2290. [48] Vandenberg E. J., Mullis J. C., Juvent R. S., Miller T., Nieman R. A.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1989, **27**, 3113. [49] Wojtowicz J. A., Polak R. J.: *J. Org. Chem.* 1973, **38**, 2061. [50] Brzezińska K., Chwialkowska W., Kubisa P., Matyjaszewski K., Penczek S.: *Makromol. Chem.* 1977, **178**, 2491. [51] Biela T., Duda A., Penczek S., Rode K., Pasch H.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.* 2002, **40**, 2884. [52] Chen Y., Bednarek M., Kubisa P., Penczek S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 2002, **40**, 1991. [53] Johansson M., Malmström E., Hult A.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1993, **31**, 619. [54] Schmaljohann D., Voit B. I., Jansen J. F. G. A., Hedriks P., Loontjens J. A.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, **275**, 31. [55] Johansson M., Hult A.: *J. Coat. Technol.* 1995, **67**, 35. [56] Sunder A., Quincy M.-F., Mülhaupt R., Frey H.: *Angew. Chem.* 1999, **111**, 3107. [57] Sunder A., Krämer M., Hanselmann R., Frey H., Mülhaupt R.: *Angew. Chem.* 1999, **111**, 3758. [58] Aoki A., Ghosh P., Crooks L.: *Langmuir* 1999, **15**, 7418. [59] Berbreiter D. E., Franchina J. G., Kabza K.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4993. [60] Zhang Y., Wang L., Wada T., Sasabe H.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 667. [61] Haag R.: *Chem. Eur. J.* 2001, **7**, 327.

Otrzymano 15 II 2002 r.