

ANDRZEJ DWORAK^{1) 2)}, BARBARA TRZEBICKA¹⁾, WOJCIECH WAŁACH¹⁾, ALICJA UTRATA^{1) 3)}

Nowe termowrażliwe reaktywne polietery oparte na glicydolu

NEW THERMO-SENSITIVE REACTIVE POLYETHERS BASING ON GLYCIDOL

Summary — The article summarizes the present research works of authors on application of glycidol [(2,3-epoxypropanol-1), see equation (1)] to obtain the reactive amphiphilic polyethers showing the lower critical solution temperature (LCST) in aqueous solutions. The conditions of the syntheses of linear and comb-like glycidol homopolymers [equations (2)—(5)] have been discussed. Two basic methods of the synthesis of the polymers with controlled ratio of hydrophilic and hydrophobic segments were presented. The first one is an esterification of glycidol homopolymer with acetic anhydride [equation (7)] and leads to random thermo-sensitive copolymers of glycidol with glycidol acetate (Table 2). The other method let obtain, in the process of anionic living copolymerization, triblock copolymers containing the central hydrophilic block of polyethylene oxide (PEOX) and two hydrophobic side blocks of polyglycidol acetal (PAGI) [equation (8), Table 3]. The effect of EOX/AGI ratio on LCST value (Fig. 1) of these thermo-sensitive products was investigated for two series of block copolymers differing with molar masses of particular blocks.

Key words: thermo-sensitive polymers, polyglycidol, polyethylene oxide, modification, copolymers, controlling of hydrophilic property.

Najprostszy polieter — poli(tlenek etylenu) (PEOX) — jest polimerem o wielu zastosowaniach [1], znanym z licznych zalet, dobrze zbadanym, tolerowanym biologicznie oraz łatwym do otrzymania. PEOX nie zawiera jednak grup funkcyjnych (poza końcowymi), co utrudnia jego — często niezbędną — modyfikację. W wyniku kopolimeryzacji hydrofilowego tlenku etylenu (EOX) z monomerami hydrofobowymi otrzymuje się termowrażliwe materiały o regulowanej zawartości fragmentów hydrofobowych i hydrofilowych [2, 3].

W naszym zespole zajmujemy się materiałami polimerowymi opartymi na analogu EOX, mianowicie 2,3-epoksypropanolu-1 zwanym glicydolem (GI). Monomer ten jest znany od dawna, a próby jego polimeryzacji prowadzono już w latach 60. Prace Vandenberg [4], Penczka [5] oraz nasze [6] pozwoliły na ustalenie mechanizmu polimeryzacji tego monomeru. Właściwe zrozumienie tematyki przedstawionej w niniejszym artykule wymaga podkreślenia faktu, że polimeryzacja GI prowadzi nieuchronnie do polimerów silnie rozgałęzionych, o trudnej do kontrolowania strukturze; można co najwy-

żej podejmować próby maksymalizacji gęstości rozgałęzień, w wyniku czego otrzymuje się „dendrytopodobne” oligomery [7].

Zainteresowanie polimerami GI pozostawało więc niewielkie. Dopiero opanowanie metod syntezy liniowych polimerów tego monomeru z chronioną grupą hydroksylową [8], zwłaszcza syntez „żyjących” [9], otworzyło możliwość poszukiwania ewentualnych zastosowań. Otrzymano na przykład „surfmery” [9] — amfifilowe makromonomery z łańcuchem poliglicydolu (PGI). Stwierdzono, że ich emulgujące działanie umożliwia otrzymanie mikrosfer o reaktywnej powierzchni i obiecujących właściwościach [10, 11]. Podjęto badania wpływu modyfikowanych kopolimerów GI na przebieg krystalizacji nieorganicznych soli [12]. Syntetyzowano „unimolekularne micelle” na drodze hydrofobowej modyfikacji hiperrozgałęzionych polimerów glicydolu [13]. Podjęto wreszcie próby syntez kopolimerów GI/EOX o dużej masie molowej ($>10^5$) i wykorzystania reaktywnych grup poliglicydolu do modyfikacji właściwości polimerów [14].

Znane od dawna i intensywnie badane są polimery wykazujące wrażliwość na bodźce środowiska. Prowadzone obecnie badania dotyczą zarówno aspektów praktycznych (konstrukcja nanourządzeń na podstawie takich materiałów), jak i podstawowych (poznanie mechanizmu samoorganizacji polimerów — micelizacja,

¹⁾ Polska Akademia Nauk, Zakład Karbochemii, ul. Sowińskiego 5, 44-121 Gliwice.

²⁾ Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, ul. Oleska 48, 45-052 Opole.

³⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice.

agregacja — wywołanej bodźcem termicznym) [15, 16]. Rosnące znaczenie badań „nanostruktur” spowodowało intensyfikację prac badawczych także w tej dziedzinie (VI Program Ramowy Unii Europejskiej).

Dalszy tekst zawiera podsumowanie dotychczasowych wyników badań nad wykorzystaniem GI do otrzymania reaktywnych amfifilowych polieterów charakteryzujących się w roztworach wodnych dolną krytyczną temperaturą rozpuszczalności.

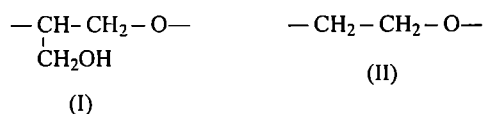
Najczęściej rozpuszczalność polimerów zwiększa się ze wzrostem temperatury. Istnieje jednak wiele polimerów, które zachowują się odmiennie. Są one rozpuszczalne tylko poniżej pewnej temperatury, a po jej przekroczeniu polimer wytrąca się z roztworu. Temperaturę taką, a właściwie ekstremum na wykresie fazowym układu polimer—rozpuszczalnik, nazywa się dolną krytyczną temperaturą rozpuszczalności (*Lower Critical Solution Temperature — LCST*) [17]. Zwykle mierzy się temperaturę zmętnienia roztworu T_c a nie wartość *LCST*.

Mechanizm takiej nietypowej zależności rozpuszczalności w wodzie od temperatury jest znany, przynajmniej jakościowo. Makrocząsteczka utrzymuje się w roztworze wodnym dzięki hydrofilowym oddziaływaniom cząsteczek wody z hydrofilowymi grupami makrocząsteczki. Gdy w wyniku ogrzewania układu zostanie doprowadzona taka ilość energii, która wystarczy na przewyższenie dość słabych oddziaływań hydrofilowych, to zaczną przeważać oddziaływania hydrofobowe i polimer wytrąci się. Wiadomo, że niekiedy wytrącanie następuje na drodze przejścia: kłębek (wymiary rzędu kilku nm) → micela (wymiary kilkudziesiąt nm) → cząstka (wymiary rzędu mikrometrów).

Temperatura przejścia zależy od zawartości grup hydrofilowych i hydrofobowych w makrocząsteczce, jej masy molowej, rozkładu fragmentów hydrofilowych i hydrofobowych (kopolimery blokowe lub bezładne), topologii makrocząsteczki (liniowe, rozgałęzione, sieci), stężenia w roztworze, siły jonowej roztworu i innych czynników.

ELEMENTY BUDOWY TERMOWRAŻLIWYCH POLIETERÓW

Podstawowym warunkiem decydującym o potencjalnym zastosowaniu omawianych polimerów jest precyzyjne regulowanie temperatury przejścia fazowego towarzyszącego jego reakcji na bodźce zewnętrzne. Regu-

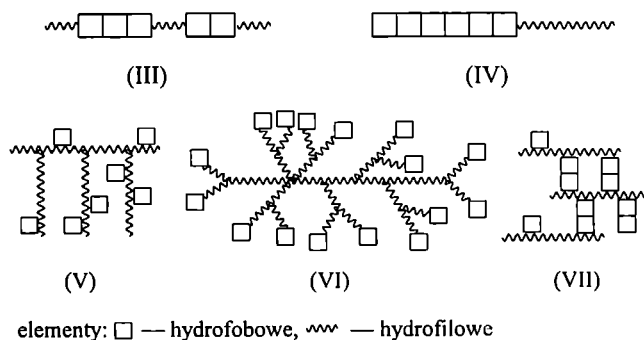


lacja taka nie zawsze jest jednak łatwa do osiągnięcia i czasem wymaga wielkiego nakładu pracy syntetycznej. W naszych pracach wykorzystaliśmy układ oparty na polieterach oraz techniki polimeryzacji żyjącej. Do

badzeń wytypowaliśmy układy zawierające fragmenty hydrofilowe [mery GI (I) i mery EOX (II)] oraz fragmenty hydrofobowe stanowiące acetalowe lub estrowe pochodne PGI.

PEOX ma górną krytyczną temperaturę rozpuszczalności w wodzie przekraczającą 100°C [18], natomiast PGI według naszych obserwacji rozpuszcza się w wodzie (pod normalnym ciśnieniem) w każdej temperaturze. Cenną zaletą PGI jest obecność w nim reaktywnych grup hydroksylowych, co pozwala na wprowadzenie grup hydrofobowych. W naszym przypadku, jak już podaliśmy, były to grupy estrowe (estry kwasu octowego) i grupy acetalowe (powstające w reakcji PGI z eterem etylowo-winylowym).

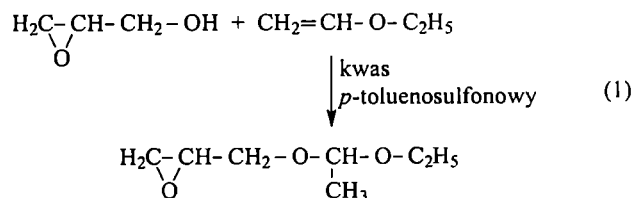
Odpowiedź polimeru na zmiany temperatury zależy nie tylko od sumarycznej zawartości fragmentów hydrofilowych i hydrofobowych, ale i od sposobu, w jaki są one rozmieszczone w cząsteczce. W celu poznania tych zależności syntetyzowaliśmy kopolimery liniowe [bezładne (III) oraz blokowe (IV)], a także kopolimery rozgałęzione [grzebieniowe (V) i hiperrozgałęzione/dendrymeryczne (VI)] oraz usieciowane (VII).



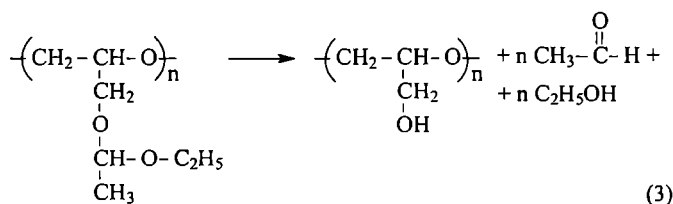
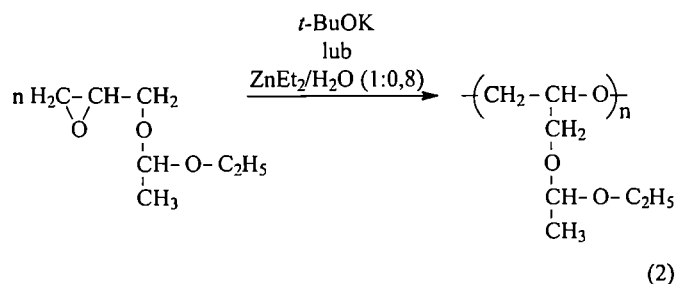
SYNTEZA HOMOPOLIMERÓW ACETALU GLICYDOLU I GLICYDOLU

Jak to już wcześniej wspomnieliśmy, syntezy polimerów liniowych glicydołu wymagają zablokowania jego grup hydroksylowych. Grupa blokująca musi być stabilna w warunkach polimeryzacji anionowej i łatwa do usunięcia bez uszkodzenia głównego łańcucha polimeru.

Łatwą metodą ochrony grup hydroksylowych jest przeprowadzenie ich w acetale, np. jak w reakcji (1) z eterem etylowo-winylowym [19]:



Otrzymany eter 2,3-epoksypropylo-(1-etoksy)etylowy (dalej nazywany acetalem glicydołu — AGI) jest sta-



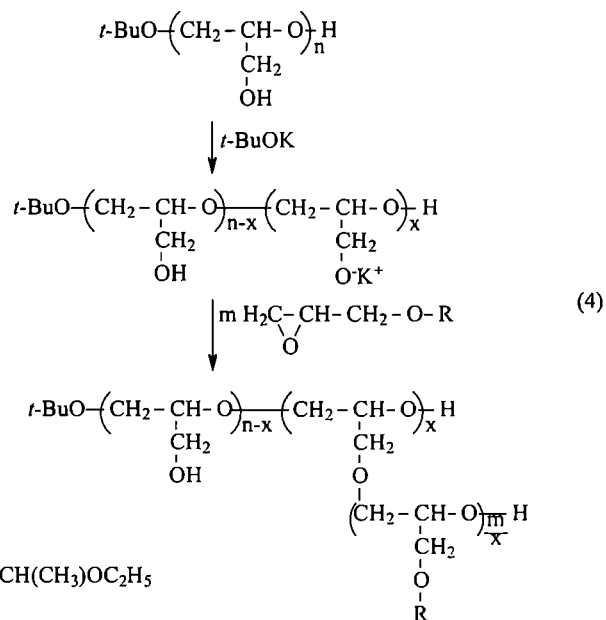
bilny w warunkach polimerizacji anionowej [równanie (2)], a grupy acetalowe dają się łatwo usunąć w środowisku kwaśnym [równanie (3)].

Polimerizacja anionowa AGI ma charakter żyjący wówczas, gdy stosunek molowy początkowego stężenia monomeru do inicjatora nie przekracza 300:1; prowadzi ona do polimerów o wąskich rozkładach mas molowych. Jeśli wymagany jest wyższy stopień polimerizacji, to inicjator Vandenberg'a [4], tj. częściowo hydrolizowany dietylocynk (ZnEt₂/H₂O 1:0,8), pozwala na uzyskanie polimerów o masach molowych rzędu 10⁵, jednak kosztem utraty możliwości precyzyjnego regulowania stopnia polimerizacji i dość znacznego poszerzenia rozkładów mas molowych. Poliglicydol otrzymuje się prowadząc hydrolizę polimeru AGI w wodnym roztworze HCl lub innego kwasu; degradacja łańcucha polieterowego (mało odpornego na warunki kwaśnej hydrolizy) jest przy tym nieznaczna.

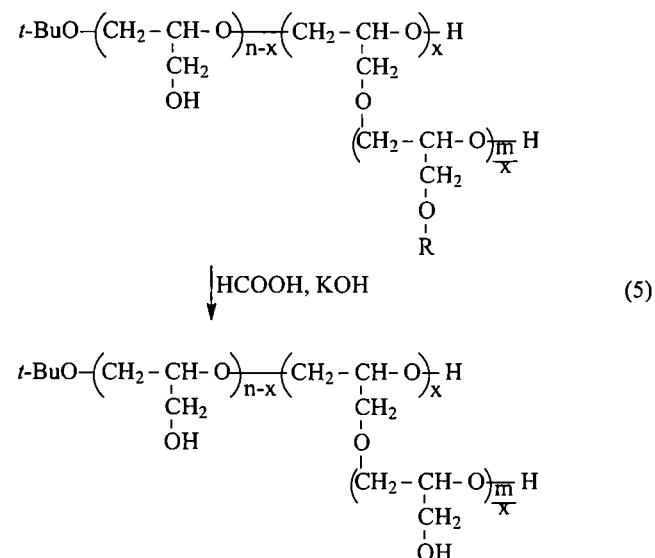
Tabela 1. Charakterystyka homopolimerów glicydolu
Table 1. Characteristic of glycidol homopolymers

Lp.	Struktura	Inicjator	Stopień polimerizacji	M _w /M _n
1	Liniowa	<i>t</i> -BuOK	270	1,21
2	Liniowa	ZnEt ₂ /H ₂ O (1:0,8)	2500	1,67
3	Grzebieniowa (gęstość szczepienia ok. 80%)	<i>t</i> -BuOK	1100	1,25

Homopolimer glicydolu o strukturze grzebieniowej otrzymaliśmy metodą „szczepienia od” [równania (4) i (5)] wykorzystując częściowo zjonizowany PGI do zainicjowania polimerizacji AGI. Po usunięciu acetalowych grup ochronnych otrzymaliśmy poliglicydol-graft-poliglicydol, którą to strukturę potwierdziły badania metodą spektroskopii NMR i chromatografii żelowej (GPC) z zastosowaniem detektora wielokątowego rozpraszania światła [20].



R: -CH(CH₃)OC₂H₅



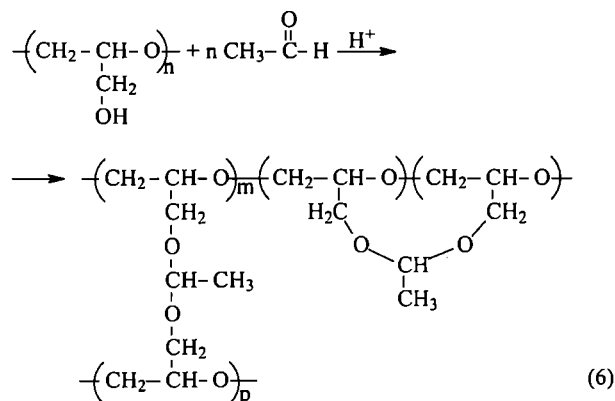
Charakterystykę homopolimerów GI otrzymanych w wyniku reakcji (2) i (3) oraz (4) i (5) przedstawia tabela 1.

Poliglicydol jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, natomiast polimer AGI w temperaturze pokojowej w wodzie się nie rozpuszcza, ale jest rozpuszczalny w wodzie w temp. <10°C, świadczy to o jego hydrofobowości. Aby podwyższyć temperaturę przejścia konieczne jest wprowadzenie elementów hydrofilowych na drodze kopolimerizacji acetalu glicydolu z monomerami hydrofilowymi.

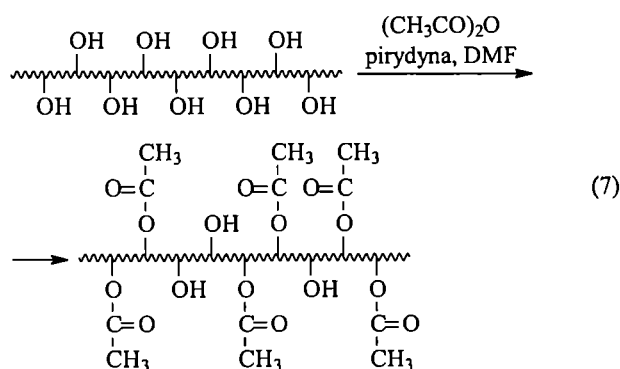
TERMOWRAŻLIWE BEZŁADNE KOPOLIMERY LINIOWE I KOPOLIMERY ROZGAŁĘZIONE

Oczywistą drogą syntezy kopolimerów bezładnych, zawierających hydrofilowe fragmenty poliglicydolu i grupy hydrofobowe, wydaje się częściowa hydroliza homopolimeru AGI. Niestety, metoda ta nie prowadzi

do oczekiwanego kopolimeru — poli(glicydol-*stat*-acetal glicydolu), bowiem hydrolizy [równanie (3)] nie można zatrzymać zanim całkowicie nie zostaną usunięte grupy acetalowe; często tworzą się nierozpuszczalne żele, prawdopodobnie w wyniku transacetalizacji [równanie (6)].



Dlatego też w celu otrzymania liniowych termowrażliwych kopolimerów bezładnych do homopolimerów glicydolu wprowadzaliśmy fragmenty hydrofobowe na drodze estryfikacji bezwodnikiem octowym [równanie (7)].



T a b e l a 2. Charakterystyka termowrażliwych bezładnych kopolimerów glicydolu

T a b l e 2. Characteristic of thermo-sensitive random glycidol copolymers

Lp.	Polimer wyjściowy wg tabeli 1	$\frac{[\text{OH}]}{[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]}$	Stopień estryfikacji, %	T_c , °C (0,5-proc. roztwór wodny)
1	Liniowy, $M_n = 20\ 000$	1:1,43	90	4
1	Liniowy, $M_n = 20\ 000$	1:1,015	63	30
1	Liniowy, $M_n = 20\ 000$	1:1,13	53	49
2	Liniowy, $M_n = 185\ 000$	1:1,38	66	41
2	Liniowy, $M_n = 185\ 000$	1:1,15	55	55
2	Liniowy, $M_n = 185\ 000$	1:0,85	45	100
3	Grzebieniowy, $M_n = 80\ 000$	1:1,38	84	10
3	Grzebieniowy, $M_n = 80\ 000$	1:1,5	70	23
3	Grzebieniowy, $M_n = 80\ 000$	1:1,25	50	56

Właściwy dobór stosunków stechiometrycznych substratów pozwala na dość precyzyjne sterowanie stopniem estryfikacji, który można łatwo wyznaczyć z widm ^1H NMR. Estryfikacji poddaliśmy homopolimery glicydolu (tabela 1) otrzymując bezładne kopolimery glicydol/octan glicydolu (tabela 2).

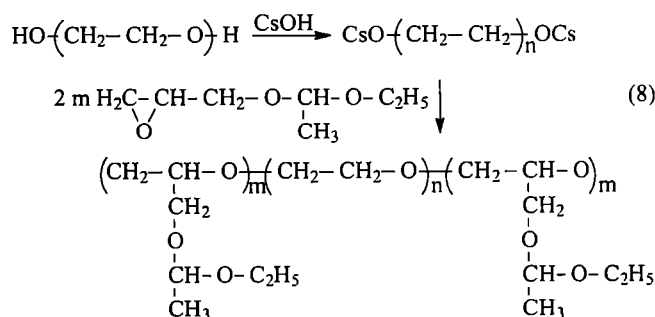
Jak wynika z tabeli 2, wartość T_c tych kopolimerów w wodnych roztworach zależy bardzo silnie od stopnia podstawienia grup OH [21]. Im większa jest zawartość hydrofobizujących grup estrowych, tym silniejszy staje się hydrofobowy charakter kopolimerów i tym niższa wartość omawianej temperatury. Temperaturę tę można regulować w całym zakresie możliwym do osiągnięcia pod normalnym ciśnieniem, a więc od ok. 0°C do temperatury wrzenia wody.

O temperaturze przejścia fazowego decyduje również masa molowa kopolimeru: im jest ona większa, tym wyższa staje się temperatura przejścia, nawet jeśli stopień estryfikacji jest zbliżony (por. dane dotyczące liniowych kopolimerów 1 i 2 o stopniu estryfikacji odpowiednio 53% i 63% oraz 55% i 66%).

Wartość T_c zależy także od topologii łańcucha. Polimer grzebieniowy wykazuje niższe wartości niż polimer liniowy o podobnej masie molowej i stopniu estryfikacji. Prawdopodobnie wynika to z faktu bardziej zwartej struktury polimeru grzebieniowego. Przypuszcza się mianowicie, że estryfikacji ulegają przede wszystkim „zewnątrzne” grupy hydroksylowe makrocząsteczki polimeru grzebieniowego, a jej wewnątrz jest zestryfikowane w znacznie mniejszym stopniu, podczas gdy woda oddziałuje jednak przede wszystkim z zewnętrzną, bardziej hydrofobową sferą makrocząsteczki grzebieniowej. Struktura grzebieniowa jest więc realnie bardziej hydrofobowa niż makrocząsteczka liniowa zestryfikowana w tym samym stopniu.

TERMOWRAŻLIWE BLOKOWE KOPOLIMERY LINIOWE

Żyjący charakter polimeryzacji acetalu glicydolu pozwala na proste syntezy kopolimerów blokowych zawierających ten monomer. W tym celu polimeryzację AGI zainicjowaliśmy polioksyetylenowymi glikolanami cezu [22] [równanie (8)]:



Otrzymaliśmy kopolimery blokowe zawierające centralny, hydrofilowy blok PEOX i boczne hydrofobowe

bloki polimeru AGI. Łatwe regulowanie przebiegu procesu pozwala na uzyskanie kopolimerów o ściśle określonej długości bloków (tabela 3). Strukturę polimerów potwierdziły badania metodami NMR i GPC.

T a b e l a 3. Kopolimery triblokowe poli(acetal glicydołu) (PAGI)-blok-poli(tlenek etylenu) (PEOX)-blok-PAGI

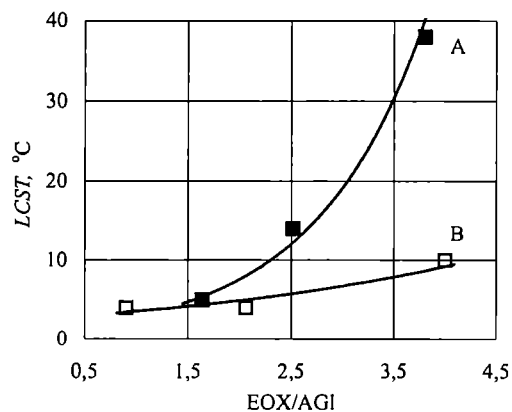
T a b l e 3. Characteristic of triblock copolymers: poly(glycidol acetal) (PAGI)-block-polyethylene oxide (PEOX)-block-PAGI

Lp.	Skład polimeru ^{*)}	Masa molowa wyznaczona metodą:			M_{n0}/M_{n1}
		obliczeń ^{**)}	NMR	GPC	
1	PAGI ₆₉ /PEOX ₂₂₇ /PAGI ₆₉	31 680	30 300	32 000	1,05
2	PAGI ₄₅ /PEOX ₂₂₇ /PAGI ₄₅	22 800	23 300	30 600	1,02
3	PAGI ₂₉ /PEOX ₂₂₇ /PAGI ₂₉	17 600	18 500	22 000	1,06
4	PAGI ₈₀ /PEOX ₁₃₆ /PAGI ₈₀	27 900	29 800	25 600	1,08
5	PAGI ₃₃ /PEOX ₁₃₆ /PAGI ₃₃	15 900	15 500	17 800	1,05
6	PAGI ₁₇ /PEOX ₁₃₆ /PAGI ₁₇	10 950	11 000	13 000	1,03

^{*)} Skład obliczony z danych ¹H NMR; indeks dolny — stopień polimerizacji bloku.

^{**)} Według stechiometrycznego stosunku substratów oraz stopnia przereagowania.

Wszystkie te kopolimery blokowe wykazują LCST. Oczywiście wraz ze wzrostem zawartości PEOX następuje zwiększenie hydrofilowości produktu (obserwuje się wzrost temperatury zmętnienia). Odpowiednią zależność zbadaliśmy w odniesieniu do dwóch szeregów kopolimerów blokowych (rys. 1). Stosunek długości bloków hydrofilowych do hydrofobowych zmienialiśmy w sposób podobny w każdym z tych szeregów. Szeregi te różnią się



Rys. 1. Zależność temperatury zmętnienia T_c od stosunku: bloki hydrofilowe (EOX)/hydrofobowe (AGI) oraz od długości tych bloków (szereg A — bloki dłuższe, szereg B — bloki krótsze) kopolimerów triblokowych PAGI/PEOX/PAGI (szczegółowe objaśnienia w tekście)

Fig. 1. Cloud point dependence on the ratio of hydrophilic (EOX)/hydrophobic (AGI) blocks and on the length of the blocks (series A — longer blocks, series B — shorter blocks) of triblock copolymers PAGI/PEOX/PAGI (detail explanation in the text)

między sobą długością bloków: w szeregu A (polimery 1—3, tabela 3) bloki są znacznie dłuższe niż w szeregu B (polimery 4—6, tabela 3).

Jak wynika z rys. 1, takie wydłużenie bloków ma znaczny wpływ na temperaturę przejścia fazowego. Kopolimery o dłuższych blokach mają temperaturę przejścia znacznie wyższą niż kopolimery o blokach krótszych, nawet jeśli stosunek zawartości elementów hydrofilowych do hydrofobowych jest w każdym z nich taki sam.

PODSUMOWANIE

Reaktywne grupy hydroksylowe polimerów glicydołu można łatwo poddać modyfikacji, wprowadzając do makrocząstek określoną zawartość grup hydrofobowych, regulując w ten sposób równowagę oddziaływań hydrofobowych i hydrofilowych. Badania najprostszej z takich modyfikacji, mianowicie estryfikacji bezwodnikiem octowym, pozwoliły na otrzymanie łatwą metodą syntetyczną reaktywnych kopolimerów bezładnych o regulowanej wartości LCST (określanej na drodze pomiaru temperatury zmętnienia roztworów wodnych). W wyniku żyjącej anionowej polimerizacji tlenku etylenu i glicydołu można uzyskać termowrażliwe kopolimery blokowe.

Dalsze nasze prace zamierzamy skupić na badaniach mechanizmu przejścia fazowego (micelizacja i agregacja), próbach stabilizacji utworzonych nanostruktur (reaktywne elementy hydrofobowe), wprowadzeniu elementów czułych na inne bodźce niż temperatura oraz na analizie zachowania termowrażliwych sieci, otrzymanych z tych polieterów.

LITERATURA

1. Bailey F., Koleske J.: „Alkylene Oxides and Their Polymers”, Marcel Dekker, Nowy Jork 1991.
2. Alami E., Rawiso M., Isel F., Beinert G., Binana-Limbele W., Francois J.: „Hydrophilic Polymers. Performance with Environmental Acceptance” (red. Glass J. E.), ACS, Waszyngton DC 1996, str. 343.
3. Yao N., Jamieson A. M.: *Polymer* 2000, 41, 2925.
4. Vandenberg E. J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1985, 23, 915.
5. Tokar R., Kubisa P., Penczek S., Dworak A.: *Macromolecules* 1994, 27, 320.
6. Dworak A., Wałach W., Trzebiecka B.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 1963.
7. Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mullhaupt R.: *Macromolecules* 1999, 32, 4240.
8. Haouet A., Sepulchre M., Spassky N.: *Eur. Polym. J.* 1983, 19, 1089.
9. Dworak A., Panchev I., Trzebiecka B., Wałach W.: *Polym. Bull.* 1998, 40, 461.
10. Basińska T., Słomkowski S., Dworak A., Panchev I., Chehimi M. M.: *Coll. Polym. Sci.* 2001, 279, nr 9, 916.

11. Basińska T.: *e-polymers* nr 011 MAR 8 2002.
12. Kałużyński K., Pretula J., Łapienis G., Basko M., Bartczak Z., Dworak A., Penczek S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 2001, **39**, 955.
13. Striba S. E., Kautz H., Frey H.: *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 9698.
14. Dimitrov Ph., Hasan E., Rangelov S., Trzebicka B., Dworak A., Tsvetanov Ch. B.: *Polymer* 2002, **43**, 7171.
15. Booth C., Attwood D.: *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 510.
16. Chassenieux Ch., Nicolai T., Durand D.: *Macromolecules* 1997, **30**, 4952.
17. Elias H. G.: „Macromoleküle“, Huethig & Wepf Verlag, Bazylea — Heidelberg — Nowy Jork 1990, str. 675.
18. Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M.: *Polymer* 1976, **17**, 685.
19. Fitton A., Hill J., Jane D., Miller R.: *Synthesis* 1987, 1140.
20. Wałach W., Kowalczyk A., Trzebicka B., Dworak A.: *Macromol. Rapid Commun.* 2001, **22**, 1272.
21. Dworak A., Trzebicka B., Wałach W., Utrata A.: *Polym. Bull.* 2003, **50/1**, 47.
22. Dworak A., Trzebicka B., Wałach W., Baran K.: *React. Funct. Polym.* 1999, **42**, 31.