

HYPERVĚTVENÉ POLYMERY

**RADKA HOBZOVÁ^a, JAKUB PETER^a
a PETR SYSEL^b**

^a Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského náměstí 2, 162 06 Praha 6, ^b Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
hobzova@imc.cas.cz

Došlo 3.7.07, přepracováno 4.10.07, přijato 18.10.07.

Klíčová slova: hypervětvěné polymery, syntéza, struktura, vlastnosti, aplikace

Věnováno profesoru Rudolfu Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

Obsah

1. Úvod
2. Syntéza hypervětvěných polymerů
 - 2.1. Polymerizace monomerů typu AB_x
 - 2.1.1. Polyestery
 - 2.1.2. Polyamidy
 - 2.1.3. Polyethery
 - 2.1.4. Poly(etherketony)
 - 2.1.5. Polyimidy
 - 2.2. Autokondenzační vinylová polymerizace
 - 2.3. Polymerizace za otevření kruhu
3. Struktura hypervětvěných polymerů
4. Vlastnosti hypervětvěných polymerů
5. Využití hypervětvěných polymerů

1. Úvod

Dendritické polymery vzbudily v posledních desetiletích zvýšený zájem v akademické i průmyslové sféře díky svým zajímavým fyzikálním a chemickým vlastnostem^{1–6}.

Tyto polymery jsou charakteristické zejména vysoce větvenou strukturou a velkým počtem koncových skupin. Dendritické polymery lze rozdělit do dvou základních skupin, a to na dendrimery a hypervětvěné polymery^a. Dendrimery jsou monodisperzní makromolekuly s pravidelně větvenou strukturou. Jejich příprava však

vyžaduje mnohastupňovou syntézu zahrnující proces izolace a čištění meziprojektu v každém stupni, což komplikuje přípravu a zvyšuje cenu těchto materiálů¹. Naproti tomu hypervětvěné polymery (HP) lze často připravit přímou jednostupňovou polymerizací vícefunkčních monomerů. Přestože jsou HP charakterizovány nepravidelnou náhodně větvenou strukturou s širokou distribucí molárních hmotností, vykazují často obdobné vlastnosti jako dendrimery a mohou je v mnoha případech nahradit⁴. Vzhledem k relativně jednoduché a levné přípravě a specifickým vlastnostem se stávají HP perspektivními polymerními materiály pro řadu aplikací³.

V tomto příspěvku je uveden přehled syntetických postupů vedoucích k přípravě HP se zaměřením na polymerizaci monomerů typu AB_x, případně kombinaci monomerů typu A₂ a B₃. Dále jsou diskutovány vlastnosti a využití HP.

2. Syntéza hypervětvěných polymerů

V oblasti HP byla značná pozornost věnována studiu syntetických postupů přípravy těchto polymerů. Výsledky těchto studií jsou shrnuty v řadě souborných publikací^{2–6}, ze kterých vyplývá, že při syntéze HP lze uplatnit stupňovitý i řetězový mechanismus polymerizace. Principy přípravy HP je možné rozdělit do tří hlavních kategorií: 1) polymerizace monomerů typu AB_x (resp. typu A₂ a B₃), 2) autokondenzační vinylová polymerizace monomerů typu AB* a 3) polymerizace za otevření kruhu monomerů typu AB_x.

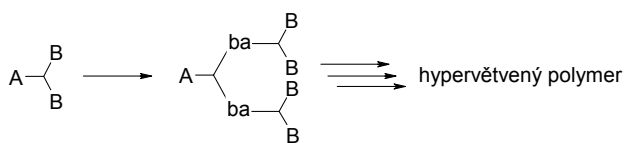
V následujícím textu bude více pojednáno o jednotlivých polymerizačních principech a jejich uplatnění na určité typy HP.

2.1. Polymerizace monomerů typu AB_x

Velmi rozšířeným postupem přípravy HP ve srovnání s ostatními syntetickými přístupy je polymerizace monomerů typu AB_x, kde x je rovno nebo větší než 2. A a B jsou dva druhy funkčních skupin, přičemž za podmínek reakce může A reagovat s B, nikoliv však dvě shodné skupiny navzájem (obr. 1).

Problematice polymerizace vícefunkčních monomerů AB_x se věnoval Flory již v padesátých letech 20. století. Na základě jím odvozené statistické teorie je vyloučen vznik trojrozměrného produktu (gelu)⁷. Za reálných podmínek však ke gelaci docházet může, pokud je polymerizace doprovázena nežádoucími vedlejšími reakcemi, které

^a Podle názvoslovného projektu – IUPAC project 2001-081-1-800, „Terminology and structure-based nomenclature of dendritic and hyperbranched polymers“ – je v současnosti možné použít jiný princip členění dendritických polymerů.



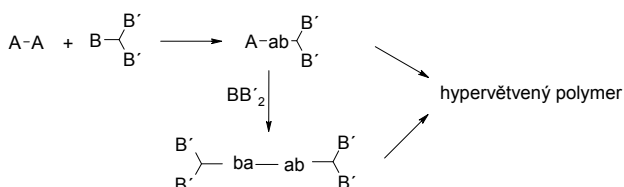
Obr. 1. Obecné schéma polymerizace monomerů AB_2 , kde ab je skupina vzniklá reakcí funkčních skupin A a B (cit.⁴)

mohou být např. důsledkem přítomnosti nečistot, či příliš vysoké reakční teploty^{8,9}. Tvorba nerozpustného produktu může být také způsobena mezimolekulárními interakcemi, např. vodíkovými vazbami, které mohou být dostatečně silné pro vytvoření trojrozměrné struktury⁴.

Dalšími vedlejšími reakcemi uplatňujícími se při polykondenzacích mohou být cyklizační reakce, při kterých se spotřebovávají funkční skupiny A a omezuje se růstová reakce. Pokud se tyto intramolekulární reakce uplatní v počátečním stádiu polymerizace, vznikají pak pouze cyklické oligomery. Tendence k cyklizačním reakcím je dána hlavně chemickou strukturou monomerů, flexibilitou řetězců a schopností řetězců zaujmout konformaci vhodnou pro vznik cyklických produktů^{4,10}.

Polymerizace monomerů AB_x se stala předmětem intenzivnějšího zájmu po uveřejnění práce Kima a Webstera¹¹ v roce 1990, kteří popsali syntézu hypervětvěných polyfenylenů z monomeru typu AB_2 . Ze skupiny monomerů AB_x se nejvíce využívá právě monomerů AB_2 díky jejich snadné dostupnosti. Na jejich bázi byla připravena řada HP, např. polyestery, polyamidy, polyethery, poly(etherketony), poly(ethersulfony) nebo polykarbonáty^{2–6}. V menší míře byly využity monomery typu AB_3 , AB_4 nebo AB_6 , a to zejména pro studium a řízení procesu větvení během polymerizace⁵.

Pro některé typy HP je monomery AB_2 obtížné získat, protože jejich příprava vyžaduje poměrně komplikovanou mnohastupňovou laboratorní organickou syntézu a jsou komerčně nedostupné. Některé typy monomerů AB_2 nelze vůbec připravit z důvodů vzájemně vysoké reaktivity skupin A a B. V tomto ohledu se nabízí alternativní cesta v použití kombinace monomerů A_2 a B_3 , které mohou být v některých případech dostupnější než monomery AB_2 . Přímá polymerizace monomerů A_2 a B_3 však často vede ke



Obr. 2. Obecné schéma polymerizace monomerů A_2 a BB'_2 , kde ab je skupina vzniklá reakcí funkčních skupin A a B (cit.³)

vzniku gelu v závislosti na použitém molárním poměru funkčních skupin a dosaženém stupni konverze⁷. Tvorbě gelu lze předejít např. zastavením polymerizace před dosažením bodu gelace a vysrážením produktu do vhodného rozpouštědla, zablokováním funkčních skupin před dosažením bodu gelace, velmi pomalým dávkováním monomerů do reakční směsi nebo použitím nestechiometrického molárního poměru funkčních skupin³. Každá kombinace monomerů představuje specifický reakční systém, a je tedy třeba na základě experimentálních poznatků zvolit vhodné podmínky reakce (tj. poměr funkčních skupin, koncentrace a způsob dávkování monomerů, teplotu a reakční dobu) k získání rozpustných HP (cit.³). Tyto specifické postupy vycházející z experimentálních poznatků však mohou selhávat při přípravě HP ve větším měřítku. Metoda polymerizace monomerů A_2 a B_3 byla úspěšně uplatněna například při přípravě polyamidů, polyetherů, poly(ethersulfonů), poly(etherketonů) a polyimidů^{3,5}.

Floryho teorie gelace pro ideální polymerizaci monomerů A_2 a B_3 je založena na třech základních předpokladech:

- 1) na neměnné reaktivitě všech funkčních skupin A a B v jakémkoliv stádiu reakce,
- 2) na potlačení vedlejších reakcí, které by mohly zamezovat kondenzační reakci mezi skupinami A a B,
- 3) na eliminaci intramolekulárních cyklizačních reakcí prostřednictvím skupin A a B vedoucích k terminaci řetězců^{3,7}.

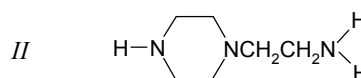
Porušením prvního z předpokladů této teorie, tj. předpokladu shodné reaktivity funkčních skupin, je možné potlačit tvorbu gelu během polymerizace a získat tak rozpustné produkty. Na tomto principu je založen novější způsob přípravy HP vycházející z kombinace monomerů A_2 a trojfunkčního monomeru typu BB'_2 (cit.³). Funkční skupiny B a B' spolu navzájem nereagují a předpokládá se u nich rozdílná reaktivita vůči funkční skupině A. Jedním z faktorů způsobujícím rozdílnou reaktivitu daných funkčních skupin je jejich odlišné chemické okolí. Pokud je reakce mezi B a A mnohem rychlejší než mezi B' a A, vzniká v počátečním stádiu reakce převážně meziproduct $AabB'_2$, který je možno považovat za nový typ monomeru AB'_2 . Následně se vytváří jádro makromolekuly se čtyřmi B' skupinami, na němž následnými kondenzačními reakcemi vzniká hypervětvěná polymerní struktura (obr. 2).

Metodu polymerizace monomerů A_2 a BB'_2 poprvé použili autoři Gao a Yan pro přípravu poly(sulfon-aminů) na bázi divinylsulfonu (I) a 1-(2-aminoethyl)piperazinu (II) (cit.³).

Při tomto postupu vinylové skupiny představují funkční skupiny typu A, aktivní vodíky sekundární nebo



I



II

primární aminoskupiny lze považovat za reaktivní místa typu B resp. B'. Aktivní vodík sekundární aminoskupiny je při nukleofilních reakcích reaktivnější než vodíky vázané na primární aminoskupině.

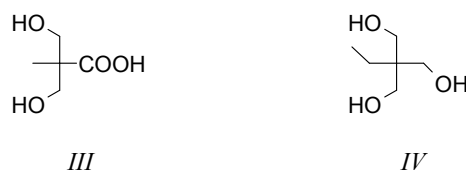
Tato metoda byla dále použita pro přípravu poly(esteraminů) na bázi ethylen-diakrylátu (A₂) a monomeru (II) (cit.³). Při přípravě hypervětvěných polyimidů byl jako monomer BB₂ použit 2,4,6-triaminopyrimidin (cit.¹²).

2.1.1. Polyester

V literatuře je uvedena řada příkladů hypervětvěných aromatických a alifatických polyesterů připravených na bázi různých typů monomerů AB₂ (cit.^{2,4,6}).

Při přípravě aromatických polyesterů se převážně vychází z 3,5-dihydroxybenzoové kyseliny (monomer typu AB₂) nebo 5-hydroxyisofthalové kyseliny (monomer typu A₂B) (obr. 3). Funkční skupiny A jsou většinou acetylované, trimethylsilylované nebo neaktivované karboxylové skupiny. V některých případech se karboxylové skupiny převádějí na vysoce reaktivní chloridy. Hydroxyskupiny (funkční skupiny B) se nejčastěji aktivují acetylací nebo trimethylsilylací. Některé často používané typy monomerů jsou uvedeny na obr. 3. Polymerizace se provádějí většinou v bloku za použití vhodných katalyzátorů při teplotách 180 až 280 °C v závislosti na typu funkčních skupin daného monomeru⁴.

Monomer 3,5-bis(trimethylsilyloxy)benzoylchlorid byl poprvé použit jako monomer AB₂ k syntéze kopolyesterů Kricheldorfem v roce 1982 (cit.¹³). Úspěšná homopolymerizace tohoto monomeru byla publikována Fréchetem v roce 1991 (cit.⁸). Homopolymerizace 3,5-bis(trimethylsilyloxy)benzoylchloridu je velmi citlivá na reakční podmínky, zejména na čistotu monomeru a použitou polymerizační teplotu. V práci⁹ bylo zjištěno, že polymerizace probíhající nad teplotou 180 °C vede k jen částečně rozpustnému produktu. Snížením teploty pod 160 °C sice výrazně klesla rychlost polymerizace, ale připravené rozpustné polymery vykazovaly vysokou molární hmotnost. V práci⁸ se uvádí, že polymerizace surového 3,5-bis(tri-



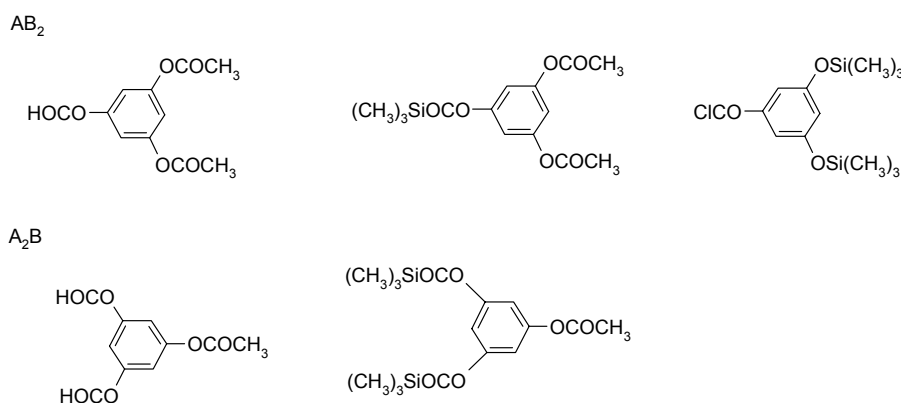
methylsilyloxy)benzoylchloridu v pevné fázi při teplotě 250 °C vedla k nerozpustnému produktu pravděpodobně kvůli přítomnosti nepatrného množství nečistot. Pokud byl monomer přečištěn destilací za sníženého tlaku, byl získán rozpustný polymer i při teplotách polymerizace 275 °C.

Pro přípravu alifatických polyesterů byly použity 2,2-bis(hydroxymethyl)propanová kyselina (III, monomer AB₂) a 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (IV, monomer B₃) (cit.⁴). Komonomer B₃ zajišťoval lepší kontrolu polymerizační reakce; bez jeho přídavku byl získán pouze nerozpustný zesíťovaný produkt. V závislosti na molárním poměru AB₂ a B₃ lze ovlivňovat výsledné vlastnosti produktu, např. molární hmotnost nebo stupeň větvení^{2,4,5}.

2.1.2. Polyamidy

U hypervětvěných polyamidů je větší pozornost věnována aromatickým typům než alifatickým. Nejčastěji se vychází z monomerů na bázi 3,5-diaminobenzoové kyseliny nebo 5-aminoisofthalové kyseliny^{2,4}.

Využívá se dvou hlavních polymerizačních postupů: 1) polykondenzace aminoskupin s chloridem kyseliny při nízkých teplotách v amidovém rozpouštědle nebo 2) přímé polykondenzace aminoskupin s karboxylovými skupinami v přítomnosti kondenzačních činidel trifenylofosfitu a pyridinu. Kondenzační činidla aktivují karboxylové skupiny *in situ*. Není tedy nutné používat chloridy kyselin, které jsou vysoce reaktivní, citlivé na vlhkost a jejichž polymerizace často vede k tvorbě gelu^{8,9}. Dosažený stupeň větvení DB (definice viz kap. 3) u polyamidů připravených na bázi



Obr. 3. Struktury monomerů typu AB₂ nebo A₂B připravených na bázi 3,5-dihydroxybenzoové kyseliny nebo 5-hydroxyisofthalové kyseliny

monomerů AB_2 , totiž 0,32, je poměrně nízký v porovnání se statistickou hodnotou 0,5, a to pravděpodobně z důvodů sterických zábrán. Pro zvýšení DB byly použity monomery AB_4 nebo AB_6 (cit.⁴).

Metoda přímé polymerizace byla použita pro přípravu polyamidů kombinací monomerů typu A_2 a B_3 . Kakimoto ve své práci¹⁴ z roku 1999 vycházel z 1,4-fenylendiaminu (A_2) a benzen-1,3,5-trikarboxylové kyseliny (B_3). Optimalizací reakčních podmínek, tj. teploty, reakční doby, koncentrace monomerů a množství kondenzačních činidel, se podařilo potlačit tvorbu gelu a získat polyamidy rozpustné v polárních rozpouštědlech.

2.1.3. Polyethery

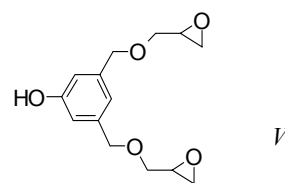
Fréchet¹⁵ publikoval syntézu hypervětvěných polyetherů na bázi monomeru AB_2 v roce 1992. Polymerizace 3,5-dihydroxybenzylbromidu se provádí v acetonu v přítomnosti K_2CO_3 a crownetheru (18-crownu-6).

Fréchet a Chang¹⁶ popsali nový postup přípravy poly(hydroxyetherů) na bázi monomeru AB_2 obsahujícího dvě epoxyskupiny a jednu hydroxyskupinu (*V*). Polymerizace je iniciována reakcí báze s fenolickou hydroxyskupinou a následuje nukleofilní atak fenolátového aniontu na epoxidový kruh za vzniku dimeru. Po přenosu protonu mezi aktivovaným dimerem a další molekulou monomeru vzniká fenolátový anion a neutrální dimer.

Princip polymerizace s přenosem protonu byl použit i pro přípravu alifatických polyetherů kombinací monomerů A_2 a B_3 (např. 1,2:7,8-diepoxyoktanu a 1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethanu)³.

2.1.4. Poly(etherketony)

Miller a Neenan¹⁷ prvně uveřejnili syntézu poly(etherketonů) v roce 1993. Hawker poté publikoval¹⁸ sou-

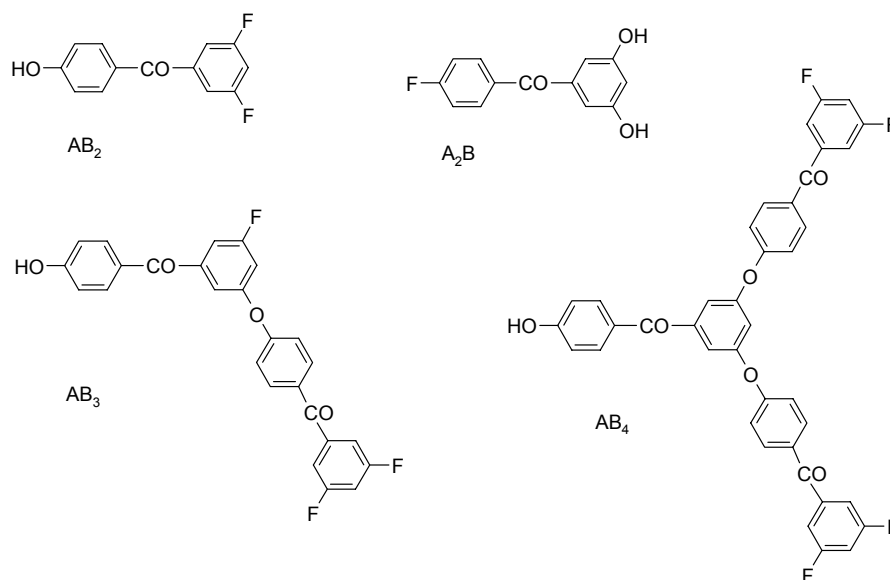


hrnnou, systematickou studii přípravy hypervětvěných poly(etherketonů) nukleofilní aromatickou substitucí monomerů typu AB_x (příklady některých vhodných monomerů jsou uvedeny na obr. 4). Polymerizace se provádějí v roztoku 1-methyl-2-pyrrolidonu v přítomnosti K_2CO_3 s azeotropickým odstraněním vody.

Aromatické polyethery lze připravit využitím nukleofilní substituce i kombinací monomerů A_2 a B_3 . Studium polymerizace řady di- a trifunkčních chlor- a fluoraromátů s různými di- a trifenoly se věnoval intenzivně ve svých pracích Kricheldorf^{19–21}. V závislosti na struktuře monomerů a molárním poměru monomerů A_2 a B_3 byl sledován průběh polymerizace, zejména tvorba gelu a rozsah vedlejších cyklizačních reakcí. MALDI-TOF hmotnostní spektroskopii bylo zjištěno, že ve většině případů byly v reakční směsi přítomny cyklické, bicyklické a polycyklické oligomery nebo polymery. Vysoký rozsah intramolekulárních cyklizačních reakcí vede k omezení růstové reakce a ve většině případů k tvorbě polymerů s nízkou molární hmotností.

2.1.5. Polyimidy

K přípravě hypervětvěného poly(etherimidu) byl použit laboratorně syntetizovaný monomer AB_2 (obr. 5). Dvoustupňová syntéza probíhá v přítomnosti 3-(difenoxy-



Obr. 4. Struktury monomerů AB_x pro přípravu poly(etherketonů)

fosforyl)-1,3-benzoxazol-2(3*H*)-thionu (DBPO) jako kondenzačního činidla přes stadium polyimidového prekurzoru, methylesteru polyamidkarboxylové kyseliny (PAKK) (cit.²²).

Klasická příprava lineárních polyimidů je založena na reakci mezi diaminem a dianhydridem tetrakarboxylové kyseliny. Monomery pro přípravu hypervětvěných polyimidů (HPI) nesoucí v jedné molekule dvě anhydridové a jednu aminoskupinu nebo dvě amino a jednu anhydridovou skupinu nejsou prakticky k dispozici vzhledem k vysoké vzájemné reaktivitě těchto funkčních skupin.

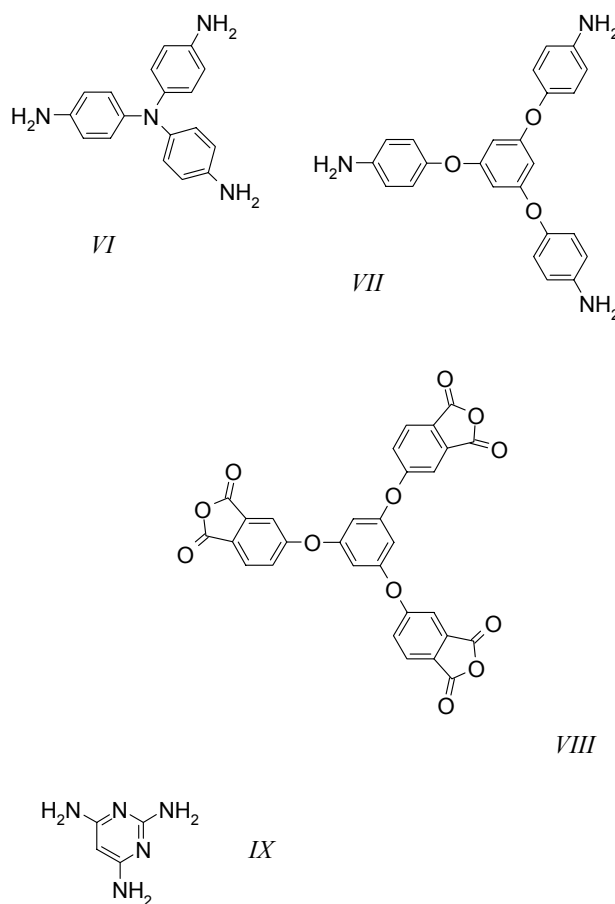
Proto rozšířenějším způsobem přípravy HPI je polymerizace kombinace monomerů typu A₂ a B₃. Při tomto postupu se využívá komerčně dostupných diaminů a dianhydridů (A₂) a laboratorně připravených trojfunkčních aminů nebo anhydridů (B₃) (VI, VII, VIII) (cit.^{3,23,24}).

Příprava HPI je dvoustupňový proces, obdobně jako v případě lineárních polyimidů. V prvním stupni se ve vhodném rozpouštědle připraví hypervětvěná polyamidkarboxylová kyselina, která je pak termickou nebo chemickou imidizací převedena na HPI. S výhodou lze u některých HPI využít termickou imidizaci v roztoku s využitím xylynu jako azeotropického rozpouštědla, jelikož HPI jsou rozpustnější ve srovnání s lineárními polyimidy²³.

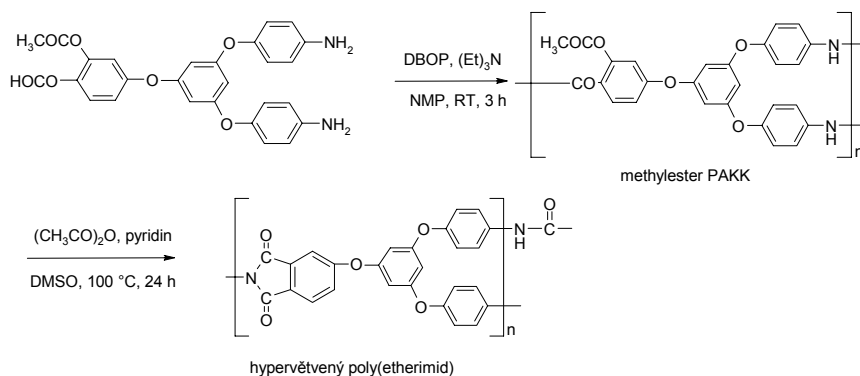
K přípravě HPI byl také použit trojfunkční monomer typu BB'₂, 2,4,6-triaminopyrimidin (TAP) (IX) (cit.^{25,26}). Rozdílná reaktivita aminoskupin v poloze 2 ve srovnání s NH₂ v polohách 4 a 6 předpokládána na základě modelových reakcí snižuje nebezpečí tvorby gelu během polymerizace. Příprava HPI na bázi tohoto monomeru nevyžaduje tak striktní dodržení reakčních podmínek a tudíž dovoluje využít širší rozmezí molárních poměrů a vyšší koncentrace monomerů.

2.2. Autokondenzační vinylová polymerizace

Princip přípravy HP mechanismem autokondenzační vinylové polymerizace byl poprvé popsán Fréchetem v roce 1995 (cit.²⁷). Tato metoda je založena na použití



monomerů typu AB*, které obsahují vinylové skupiny (funkční skupiny A) a iniciační skupiny (funkční skupiny B, resp. B* po iniciaci). Aktivovaná skupina B* reaguje s dvojnou vazbou za tvorby dimeru, který pak obsahuje vinylovou skupinu, růstové centrum a iniciační místo (obr. 6). Dimer představuje monomer AB₂, který se zúčastňuje dalších polymerizačních reakcí za vzniku HP. Pro-



Obr. 5. Příprava hypervětvěných poly(etherimidů)²²

střednictvím růstového centra probíhá propagační reakce s dvojnou vazbou (řetězová reakce) a zároveň reaguje iniciační místo s dvojnou vazbou (kondenzační reakce). Iniciačním místem může být radikál, kation nebo karbanion^{4,5}.

Obecným rysem této metody je odlišná reaktivita propagačního centra rostoucího řetězce a iniciačního místa, což může způsobovat menší stupeň větvení (DB) v porovnání s HP získanými klasickou polymerizací monomerů AB₂. Metoda má i některé další nevýhody: vedlejší reakce (eliminace, rekombinace radikálů) mohou vést k tvorbě gelu, distribuce molárních hmotností vznikajících HP je velmi široká⁵. Přesto tento způsob přípravy HP má svůj význam díky možnosti použití vinylových monomerů.

Pro potlačení vzniku gelu se většinou využívá mechanismů živé/řízené polymerizace (živé kationtové polymerizace, radikálové polymerizace s přenosem atomu nebo skupiny – ATRP nebo GTRP) (cit.^{4,5,28}).

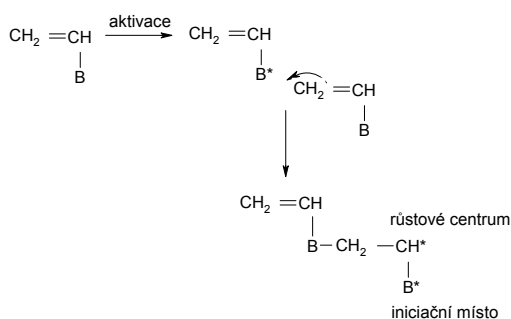
Uvedenou metodou byly připraveny polystyreny, polymethakryláty a polyakryláty na bázi vybraných monomerů X–XII (cit.^{2,4}).

2.3. Polymerizace za otevření kruhu

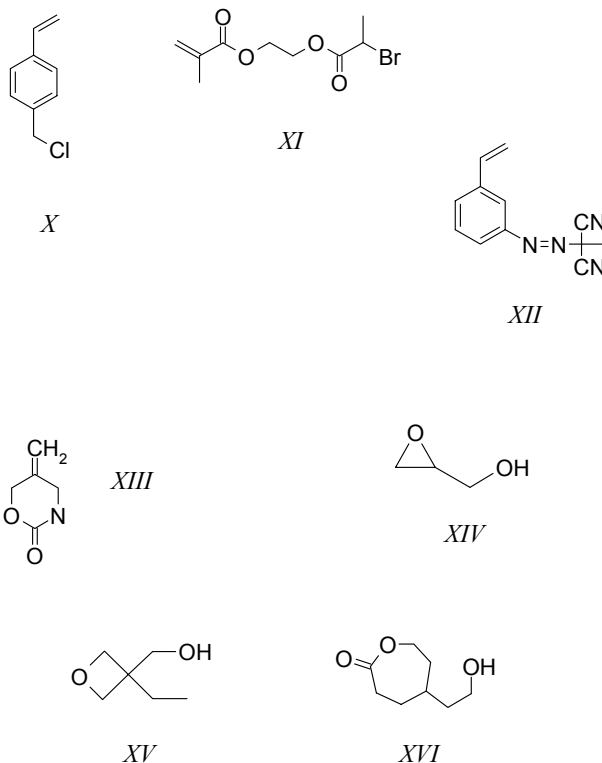
Mechanismus polymerizace za otevření kruhu monomerů typu AB_x byl poprvé publikován Suzukim v roce 1992 (cit.²⁹) při přípravě hypervětvených polyaminů z cyklických karbamátů. Větvené jednotky vznikají během otevírání kruhu při propagační reakci, i když výchozí monomery neobsahují větvené místo. Polymerizace je iniciována přidáním vhodného iniciátoru pro tvorbu aktivních míst. Byla popsána syntéza HP na bázi cyklických karbamátů, epoxidů, oxetanů a laktonů^{4,5}. Strukturální vzorce některých monomerů jsou uvedeny pod označením XIII–XVI.

3. Struktura hypervětvených polymerů

Hypervětvené polymery připravené polymerizací monomerů typu AB_x se skládají z dendritických (D), lineárních (L) a koncových (T) jednotek (obr. 7). Zastoupení jednotek lze za určitých předpokladů určit metodou NMR



Obr. 6. Obecné schéma autokondenzační vinylové polymerizace (cit.²⁷)



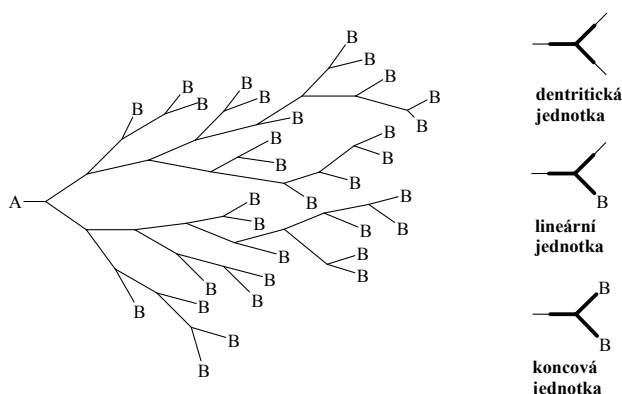
z bilance zreagovaných skupin typu B.

Stupeň větvení (DB), definovaný Fréchetem v roce 1991 (cit.⁸) jako poměr sumy dendritických a koncových jednotek k sumě všech jednotek (rovnice 1), je používán zejména pro HP vzniklé na bázi monomerů typu AB₂. Pro posouzení struktury HP připravených polymerizací monomerů typu AB_x, A₂ a B₃, případně s použitím jádra („core“ molekuly B_f) se využívá dalších modifikovaných definic DB (cit.⁴).

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

V literatuře uváděné hodnoty DB se většinou pohybují v rozmezí 0,4 až 0,8. V případě jednostupňové polymerizace monomerů AB₂ se stupeň větvení vznikajících HP blíží statistické hodnotě 0,5 při 100% konverzi skupin typu A. Vzhledem k tomu, že dosažený stupeň větvení je důležitým faktorem, který ovlivňuje výsledné vlastnosti produktů, je žádoucí hledat postupy umožňující stupeň větvení cíleně řídit.

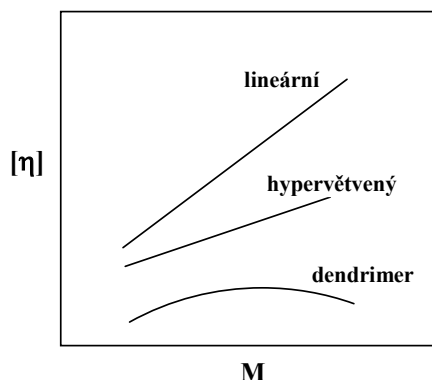
Jedním ze způsobů, jak dosáhnout zvýšení DB, je použití dendronů (monomerů typu AB_x, kde x je větší než dvě), které již ve své struktuře obsahují dendritické jednotky. Hawker porovnával polymerizaci monomerů typu AB₂, AB₃ a AB₄. Polymery připravené z monomeru AB₄ vykazovaly DB 0,71, zatímco polymery z AB₂ dosahovaly hodnot 0,49 (cit.¹⁸).



Obr. 7. Schéma struktury hypervětveného polymeru připraveného z monomeru typu AB_2

4. Vlastnosti hypervětvených polymerů

Fyzikální vlastnosti hypervětvených polymerů hrají důležitou roli při jejich uplatnění v průmyslových aplikacích. Jednou z nejzajímavějších vlastností HP je nízká viskozita jejich roztoků a tavenin ve srovnání s lineárními analogy. Tato skutečnost je vysvětlována právě na základě větvené struktury. Limitní viskozitní číslo ($[\eta]$) a relativní molekulová hmotnost M jsou spolu svázány Markovou-Houwinkovou rovnicí ($[\eta] = KM^a$), kde K a a jsou parametry, které závisí pro daný polymer na zvoleném rozpouštědle a teplotě. Na obr. 8 je uvedena schematická závislost $[\eta]$ na relativní molekulové hmotnosti pro polymery s různou strukturou. Z teoretických výpočtů a počítačových simulací bylo zjištěno, že dendrimery vykazují neobvyklou závislost s maximem danou jejich pravidelnou sférickou strukturou. Tento konvexní typ závislosti lze vysvětlit na základě rozdílné rychlosti růstu relativní molekulové hmotnosti a hydrodynamického objemu s rostoucím vývojovým stupněm; $[\eta]$ se zvyšuje s rostoucí M až do 4. vývojového stupně a následně pak klesá³⁰. Cho-



Obr. 8. Schematická závislost viskozity ($[\eta]$) na relativní molekulové hmotnosti (M) pro makromolekuly s různou strukturou⁴

vání dendrimerů v roztoku bylo popsáno i na základě experimentálních dat, např. u dendritických polyetherů³¹. Z obr. 8 dále vyplývá, že směrnice závislosti pro HP je menší než pro lineární polymery. Parametr a se obecně pro lineární polymery pohybuje v rozmezí 0,5 až 1. Bylo publikováno^{2,4}, že u řady typů HP je hodnota parametru a menší než 0,5, což naznačuje, že větvené makromolekuly zaujímají v roztoku kompaktní sférické tvary ve srovnání s nahodilými klubky lineárních polymerů.

Viskozita taveniny lineárních polymerů roste lineárně s molekulovou hmotností do určité kritické hodnoty a pak se směrnice závislosti prudce zvýší. Tento jev je způsoben fyzikálními zapleteninami polymerních řetězců a není pozorován u dendrimerů nebo HP. Větvené polymery obsahují tedy velmi nízké množství fyzikálních zapletenin².

Nepřítomnost fyzikálních zapletenin a částečně i mezimolekulárních interakcí přispívá také k jejich dobré rozpustnosti. Zatímco například lineární polyfenyleny a polyamidy jsou díky značné rigiditě řetězců prakticky nerozpustné, jejich dendritické analogy jsou rozpustné v běžných organických rozpouštědlech. U HP byla také pozorována vyšší kompatibilita s řadou dalších polymerů⁴.

Většina HP je amorfni, i když jejich lineární analogy jsou semikrystalické. Některé typy HP mohou vykazovat i chování polymerů se strukturou kapalných krystalů⁴.

HP obsahují velké množství koncových skupin, které svým chemickým charakterem do značné míry určují vlastnosti výsledných produktů. Chemickou modifikací koncových skupin lze ovlivňovat např. teplotu skelného přechodu nebo rozpustnost v různých rozpouštědlech^{4,5}.

Struktura HP vytváří podle výsledků počítačových simulací předpoklad pro vznik otevřených a přístupných dutin (kavit) velikosti několika desetin nanometrů ($\sim 0,5$ nm) (cit.¹¹). Kavity přispívají k úhrnnému volnému objemu HP. Průměrná velikost kavit je blízká velikosti molekul plynů jako H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 , a tudíž lze předpokládat, že jejich přítomnost může mít vliv na zvýšení propustnosti plynů skrze membrány na bázi těchto polymerů^{23,24}.

5. Využití hypervětvených polymerů

Hypervětvené polymery nalézají uplatnění především tam, kde je výhodou nízká viskozita jejich roztoků a tavenin nebo velký počet koncových skupin. Naopak špatné mechanické vlastnosti v důsledku nepřítomnosti fyzikálních zapletenin řetězců limitují použití HP jako konstrukčních plastů. HP jsou testovány např. jako modifikátory houževnatosti pro termoplasty, přísady pro zlepšení zpracovatelnosti (pro snížení viskozity tavenin), ochranné vrstvy, vytvrzovací nebo síťovací činidla^{3,5}. Z komerčně vyráběných typů HP lze uvést poly(ester-amidy) používané v oblasti povlaků (obchodní označení Hybrane, firma DSM Fine Chemicals) nebo polyoly (Boltorn, Perstorp Polyols).

Vzhledem k specifickým vlastnostem se dendritické polymery stávají perspektivními materiály pro řadu aplika-

cí. Intenzivně jsou studovány možnosti použití těchto polymerů v oblasti optických, elektronických, magnetických materiálů nebo polymerních polyelektrolytů^{2,3}. Některé typy amfifilních HP mohou sloužit jako nanokapsle pro transport různých organických látek např. molekul barviva^{2,3}.

U dendrimerů je pozornost směřována především do oblasti biomedicínálních aplikací. Tyto polymery s jednoznačně definovanou strukturou představují vhodné substráty k navázání různých protilátek, enzymů nebo bílkovin pro cílené dávkování léčiv^{5,32,33}. V současné době jsou již komerčně dostupné např. dendritické poly(amid-aminy) (obchodní označení Starburst, firma Dendritech) nebo polypropyleniminy (Astramol, DSM Fine Chemicals).

Tato práce byla podpořena projekty MSM 6046137302 a GA ČR 203/06/1086.

LITERATURA

- Grayson S. M., Fréchet J. M. J.: *Chem. Rev.* 101, 3819 (2001).
- Yates C. R., Hayes W.: *Eur. Polym. J.* 40, 1257 (2004).
- Gao C., Yan D.: *Prog. Polym. Sci.* 29, 183 (2004).
- Jikei M., Kakimoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 26, 1233 (2001).
- Voit B.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38, 2505 (2000).
- Kim Y. H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 36, 1685 (1998).
- Flory P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953.
- Hawker C. J., Lee R., Fréchet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4583 (1991).
- Turner S. R., Voit B., Mourey T. H.: *Macromolecules* 26, 4617 (1993).
- Feast W. J., Keeney A. J., Kenwright A. M., Parker D.: *Chem. Commun.* 1997, 1749.
- Kim Y. H., Webster O. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 112, 4592 (1990).
- Liu Y., Chung T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40, 4563 (2002).
- Kricheldorf H. R., Zang Q. Z., Schwarz G.: *Polymer* 23, 1821 (1982).
- Jikei M., Chon S., Kakimoto M., Kawauchi S., Imase T., Watenebe J.: *Macromolecules* 32, 2061 (1999).
- Uhrich K. E., Hawker C. J., Fréchet J. M. J., Turner S. R.: *Macromolecules* 25, 4583 (1992).
- Chang H. T., Fréchet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 121, 2313 (1999).
- Miller T. M., Neenan T. X., Kwock E. W., Stein S. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 115, 356 (1993).
- Hawker C. J., Chu F.: *Macromolecules* 29, 4370 (1996).
- Kricheldorf H. R., Vakhtangishvili L., Schwarz G.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42, 5725 (2004).
- Kricheldorf H. R., Hobzova R., Vakhtangishvili L., Schwarz G.: *Macromolecules* 38, 4630 (2005).
- Kricheldorf H. R., Schellenberg J., Schwarz G.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44, 5546 (2006).
- Yamanaka K., Jikei M., Kakimoto M.: *Macromolecules* 33, 1111 (2000).
- Fang J., Kita H., Okamoto K.: *Macromolecules* 33, 4639 (2000).
- Fang J., Kita H., Okamoto K.: *J. Membr. Sci.* 182, 245 (2001).
- Liu Y., Chung T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40, 4563 (2002).
- Sysel P., Kotek J., Peter J., Hobzová R., Šnábllová Fryčová M., Hynek V., Friess K., Šípek M., Brizova A.: *Plasty Kaučuk* 42, 6 (2005).
- Fréchet J. M. J., Henmi H., Gitsov I., Aoshima S., Leduc M. R., Grubbs R. B.: *Science* 269, 1080 (1995).
- Simon P. F. W., Muller A. H. E.: *Macromol. Symp.* 240, 83 (2006).
- Suzuki M., Li A., Saegusa T.: *Macromolecules* 25, 7071 (1992).
- Roovers J., ComantiaB.: *Adv. Polym. Sci.* 142, 179 (1999).
- Mourey T. H., Turner S. R., Rubinstein M., Fréchet J. M. J., Hawker C. J., Wooley K. L.: *Macromolecules* 25, 2401 (1992).
- Tziveleka L. A., Kontoyianni C., Sideratou Z., Tsiourvas D., Paleos C. M.: *Macromol. Biosci.* 6, 161 (2006).
- Gillies E. R., Fréchet J. M.: *Drug Discovery Today* 10, 35 (2005).

R. Hobzová, J. Peter, and P. Sysel (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague; Department of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Hyperbranched Polymers**

Over the recent decades, hyperbranched polymers have received much attention in both academic and industrial sphere. Due to their highly branched structure and multifunctionality, hyperbranched polymers exhibit unique chemical and physical properties. Many hyperbranched polymers have been prepared by one-step polymerization. The polymerizations can be divided into three categories: step-growth polycondensation of AB_x monomers, self-condensative vinyl polymerization of AB* monomers and branching ring-opening polymerization of hypothetical AB_x monomers. This review highlights some examples of synthesis of the most important hyperbranched polymers. Special attention is paid to step-growth polycondensation of AB_x-type monomers and to polycondensation of A₂ and B₃ monomers. Some properties of hyperbranched polymers and their potential applications are also described.