

JASNA VUKOVIĆ¹
BRANISLAV BOŽIĆ²
MANFRED LECHNER³
SLOBODAN JOVANOVIĆ¹

¹Tehnološko–metalurški fakultet,
Beograd

²"Duga nova", Beograd

³Institut für Chemie, Universität
Osnabrück

NAUČNI RAD

678.741+547.295.94+547.293:541.113

TERMIČKA STABILNOST ALIFATSKIH HIPERRAZGRANATIH POLIESTARA

U okviru ovog rada prikazani su rezultati dobijeni izučavanjem uticaja molarne mase (generacije), broja krajnjih grupa, kao i vrste krajnjih grupa na termičku stabilnost alifatskih hiperrazgranatih poliestara (AHP). Vrsta krajnjih grupa je menjana modifikovanjem sintetizovanih hiperrazgranatih poliestara sa hloridom propionske kiseline i stearinskom kiselinom. Termička stabilnost ispitivanih uzoraka je određivana merenjem promene mase uzorka sa temperaturom pomoću instrumenta NETZSCH TG 209 u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od 10°C/min. Poređenjem temperatura pri gubitku mase od 5, 20 i 40 mas.% za ispitivane nemodifikovane uzorke AHP, očitanih sa termogravimetrijskih krivih, konstatovano je da njihova termička stabilnost blago raste do četvrte generacije, a zatim ostaje praktično konstantna. Modifikovanjem krajnjih hidroksilnih grupa uzoraka AHP druge, treće i četvrte generacije sa propionskom i stearinskom kiselinom termička stabilnost uzoraka se blago povećava.

Jedan od ciljeva moderne hemije polimera je i korišćenje standardnih monomera za sintezu polimera sa specifičnim svojstvima, koja su posledica npr. definisane strukture njegovih makromolekula. U poslednjih petnaestak godina posebna pažnja se poklanja istraživanju mogućnosti sinteze polimera sa razgranatim makromolekulima i uspostavljanje veze između njihove strukture i svojstava [1,2,3]. Na slici 1 su šematski prikazana tri tipa grananja makromolekula. Interes za ovom vrstom istraživanja je porastao naročito posle 1990. godine, kada je D.Tomalia detaljno opisao sintezu specijalnih hiperrazgranatih polimera sa potpuno definisanom strukturom makromolekula, istom molarnom masom i radijalnom simetrijom, koje je nazvao dendrimerima (slika 1c) [4]. Sinteza dendrimera započinje tako što se kao matrica (nulta generacija) koristi npr. jedno trifunkcionalno jedinjenje, kod koga su sve tri grupe aktivirane. Zatim se na matricu adiraju takođe trifunkcionalni molekuli – monomeri, kod kojih je samo jedna grupa aktivirana, a dve maskirane. Kada aktivirane grupe izreaguju (prva generacija), aktiviraju se maskirane grupe molekula prve generacije i ponovo dodaju molekuli monomera sa tri funkcionalne grupe od kojih je samo jedna aktivirana. Kada sve aktivirane grupe izreaguju (druga generacija) sve operacije se sukcesivno ponavljaju i ugrađuju nove generacije monomera. Budući da se opisane reakcije kvantitativno odigravaju, kao rezultat se dobijaju makromolekuli sa istim molarnim masama i pravilnom trodimenzionalnom strukturom.

Sinteza dendrimera je vrlo zametna pa se danas istraživanja sve više usmeravaju na hiperrazgranate polimere (slika 1b), koji se mogu sintetizovati u jednom stupnju, a neka svojstva su im slična sa svojstvima dendrimera. Dendrimeri i hiperrazgranati polimeri se nazivaju dendritskim polimerima. Svojstva dendritskih poli-

mera kako u rastvoru tako i u rastopu i čvrstom stanju se značajno razlikuju od svojstava linearnih polimera a uslovljena su njihovom specifičnom molekulskom strukturom i prisustvom velikog broja krajnjih grupa.

U literaturi je objavljen veliki broj radova koji se odnose na izučavanje sinteze i uspostavljanja veze između molekulske strukture i svojstava hiperrazgranatih polimera, kao i mogućnosti njihove primene [5–9]. Međutim, vrlo je oskudan broj radova koji se odnosi na izučavanje njihovih termičkih svojstava, a naročito njihove termičke postojanosti.

U ovom radu su prikazani rezultati dobijeni izučavanjem termičke stabilnosti alifatskih hiperrazgranatih poliestara (AHRP) metodom termogravimetrije. Za ispitivanja su korišćeni uzorci AHRP različitih generacija (2 do 8), kao i uzorci AHRP kod kojih su krajnje hidroksilne grupe modifikovane sa hloridom propionske kiseline i stearinskom kiselinom.

EKSPERIMENTALNI DEO

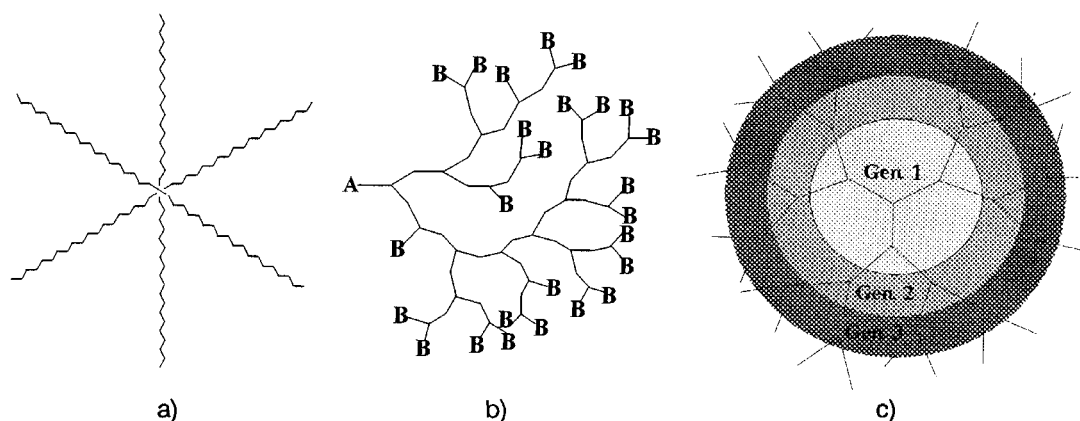
U radu su korišćeni alifatski hiperrazgranati poliestri (AHRP), koji su sintetizovani u firmi "Duga nova" u Beogradu polazeći od dimetilol propionske kiseline (bis-MPA) kao monomera (B₂A) i trimetilpropanola kao matrice prema proceduri objavljenoj u radu A. Hult-a i saradnika [10]. Sintetizovani su uzorci druge (AHRP–2–0), treće (AHRP–3–0), četvrte (AHRP–4–0), pete (AHRP–5–0), šeste (AHRP–6–0) i osme (AHRP–8–0) generacije. Pored navedenih u radu su korišćeni i uzorci druge (AHRP–2–100ph) i četvrte (AHRP–4–100ph) generacije, kod kojih su hidroksilne grupe potpuno (100%) modifikovane hloridom propionske kiseline, kao i uzorak treće generacije (AHRP–3–100) kod koga su sve hidroksilne grupe modifikovane stearinskom kiselinom.

Termička stabilnost je određivana termogravimetrijom pomoću instrumenta NETZSCH TG 209. Eksperimenti su izvođeni u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od 10°C/min.

Adresa autora: J. Vuković, Tehnološko–metalurški fakultet, Karadjijeveva 4/IV, 11000 Beograd

Rad primljen: Juli 3, 2002.

Rad prihvaćen: Oktobar 8, 2002.



Slika 1. Šematski prikaz: a) star polimera, b) hiperrazgranatog polimera i c) dendrimera
Figure 1. Schematic representation of a) star polymer, b) hyperbranched polymer and c) dendrimer

Tabela 1. Karakteristike korišćenih uzoraka
Table 1. Selected characteristics of the samples

| Uzorak | AHRP-2-0 | AHRP-3-0 | AHRP-4-0 | AHRP-5-0 | AHRP-6-0 | AHRP-8-0 |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Broj krajnjih OH grupa | 16 | 32 | 64 | 128 | 256 | 1024 |
| $M_{teor.}$ g/mol | 1642 | 3498 | 7210 | 14634 | 29482 | 118570 |
| M_{LS} , g/mol | 3700 | / | 12600 | / | 58000 | / |

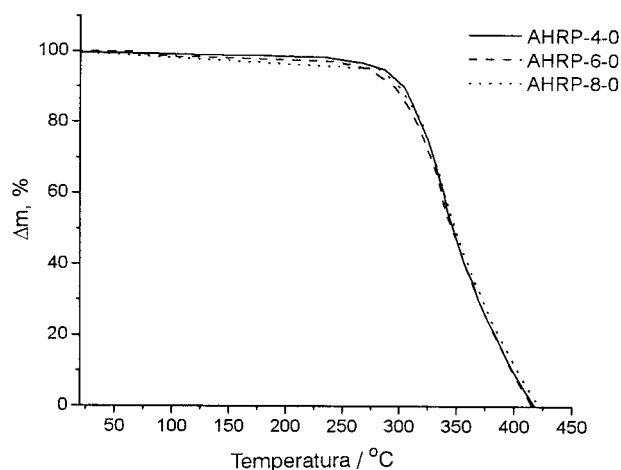
Molarna masa, M_{LS} , ($\approx M_w$) izabranih uzoraka sintetizovanih AHRP je određena statičkom metodom rasipanja svetla pomoću fotoelektričnog nefelometra FICA 50 firme Sofica (Francuska), koji kao izvor svetlosti koristi živinu lampu pod visokim pritiskom sa plavim filtrom ($\lambda=436$ nm). Intenzitet rasutog svetla rastvorima AHRP u tetrahidrofuranu različitih koncentracija je određivan pri uglovima od 30 do 150° i temperaturi od 25°C. Kao standard korišćen je benzol.

REZULTATI I DISKUSIJA

Osnovne karakteristike korišćenih nemodifikovanih uzoraka AHRP su date u Tabeli 1.

Svim uzorcima AHRP, čije su osnovne karakteristike navedene u tabeli 1, su određene zavisnosti promene mase (Δm , mas.%) sa temperaturom (t), pri brzini zagrevanja uzoraka od 10°C u minuti. Određene termogravimetrijske krive $\Delta m=f(t)$ imaju isti oblik i vrlo malo se međusobno razlikuju. Zbog toga su ilustracije radi na slici 2 prikazane samo termogravimetrijske krive za nemodifikovane uzorke četvrte – (AHRP-4-0), šeste – (AHRP-6-0) i osme – (AHRP-8-0) generacije.

Na slici 2 se može videti da su razlike u termičkoj stabilnosti uzoraka AHRP četvrte, šeste i osme generacije vrlo male. Merljiv gubitak mase za sva tri uzorka, pod navedenim eksperimentalnim uslovima, počinje u intervalu temperatura od 250 do 275°C. To praktično znači da su ispitivani uzorci AHRP pod navedenim eksperimentalnim uslovima stabilni do temperature od 250°C. Maksimalna brzina razgradnje do otparljivih segmenata



Slika 2. Termogravimetrijske krive za uzorke AHRP-4-0, AHRP-6-0 i AHRP-8-0
Figure 2. TG curves of polymers AHRP-4-0, AHRP-6-0 and AHRP-8-0

molekula AHRP se kreće oko 350°C. Svi ispitivani uzorci se razgrađuju bez ostatka.

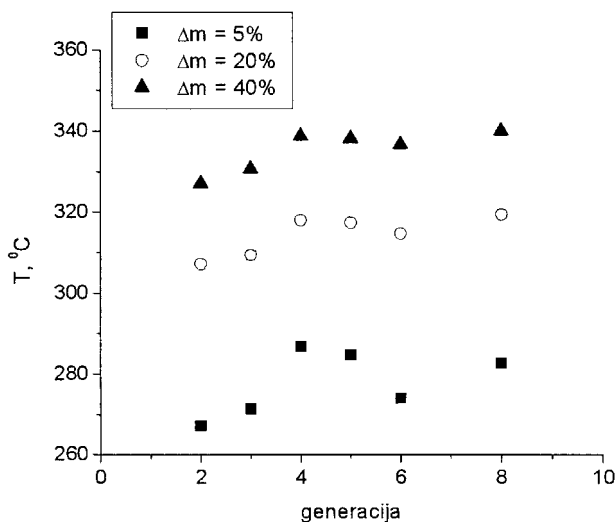
Sa određenih termogravimetrijskih krivih za nemodifikovane uzorke AHRP različitih generacija očitane su brojne vrednosti temperatura pri kojima je dostignut gubitak mase od 5, 20 i 40% i prikazane su u Tabeli 2.

Korišćenjem podataka iz tabele 2 na slici 3 je prikazana zavisnost temperature, pri kojoj su dostignuti gubitci mase ispitivanih nemodifikovanih uzoraka AHRP – $\Delta m = 5, 20$ i 40 mas.%, od generacije.

Tabela 2. Karakteristične vrednosti temperatura pri gubicima mase od 5, 20 i 40%

Table 2. Characteristic mass loss of temperatures (for mass losses of 5, 20 and 40%)

| Uzorak | Gubitak mase, % | | |
|--------------|-----------------|-----|-----|
| | 5 | 20 | 40 |
| | Temperatura, °C | | |
| AHRP-2-0 | 267 | 307 | 327 |
| AHRP-3-0 | 271 | 309 | 331 |
| AHRP-4-0 | 287 | 318 | 339 |
| AHRP-5-0 | 285 | 317 | 338 |
| AHRP-6-0 | 274 | 315 | 337 |
| AHRP-8-0 | 283 | 319 | 340 |
| AHRP-2-100ph | 250 | 310 | 330 |
| AHRP-3-100sk | 244 | 327 | 359 |
| AHRP-4-100ph | 287 | 331 | 352 |

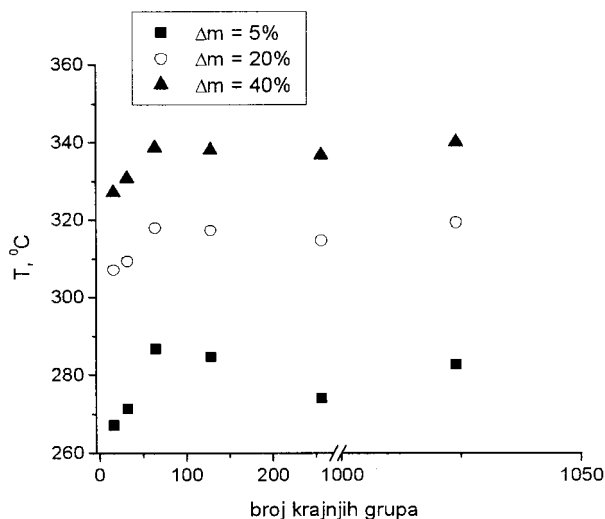


Slika 3. Zavisnost temperature pri kojoj su dostignuti gubici mase $\Delta m = 5, 20$ i 40 mas.% od generacije za nemodifikovane uzorke AHRP

Figure 3. The dependence of temperature (for mass losses of 5, 20 and 40%) vs. number of generation for unmodified AHRP samples

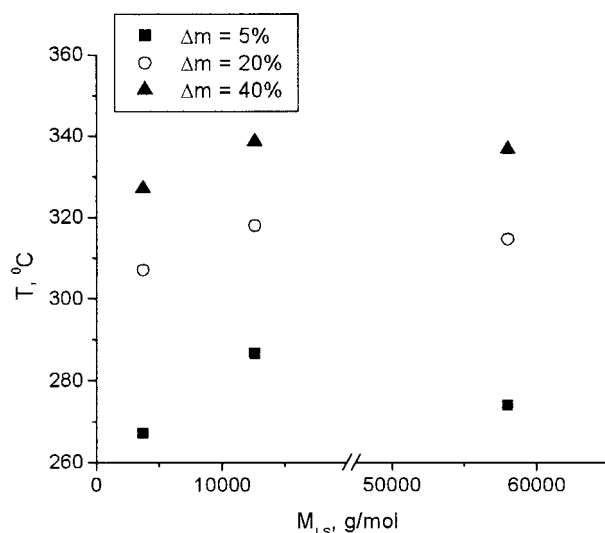
Na osnovu rezultata prikazanih na slici 3 može se zaključiti da zavisnost vrednosti temperature pri gubitku mase od 5, 20 i 40 mas.% od generacije ima isti oblik. Pri sva tri gubitka mase odgovarajuća temperatura blago raste do četvrte generacije i dalje se praktično ne menja sa generacijom. Rasipanja rezultata su najveća za najmanji gubitak mase.

Prema literaturnim podacima svojstva hiperrazgranatih polimera bitno zavise od broja i karaktera krajnjih grupa [11]. Na slici 4 su prikazane zavisnosti temperatura pri kojima je dostignut gubitak mase $\Delta m = 5, 20$ i 40 mas.% od broja krajnjih grupa za nemodifikovane uzorke AHRP.



Slika 4. Zavisnost temperature pri gubicima mase od 5, 20 i 40% od broja krajnjih grupa za nemodifikovane uzorke AHRP

Figure 4. The dependence of temperature (for mass losses of 5, 20 and 40%) vs. number of terminal groups for unmodified AHRP samples

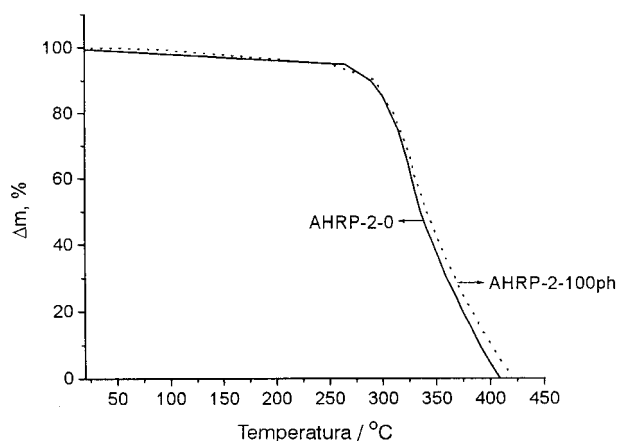


Slika 5. Zavisnost temperature pri gubicima mase od 5, 20 i 40% od M_{LS} za nemodifikovane uzorke AHRP

Figure 5. The dependence of temperature (for mass losses of 5, 20 and 40%) vs. M_{LS} for unmodified AHRP samples

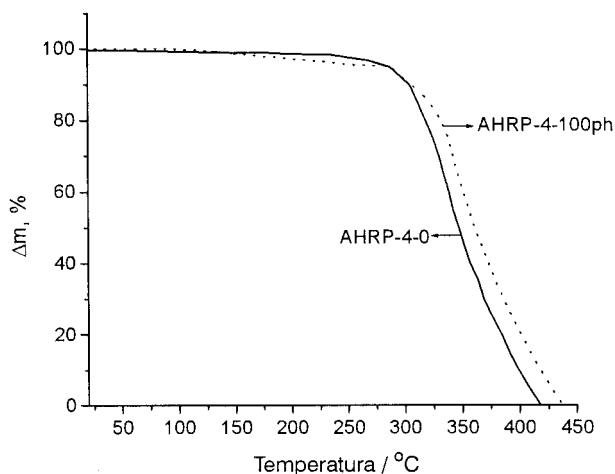
Zbog nelinearne promene broja krajnjih grupa sa generacijom stiče se utisak da se temperatura pri kojoj se dostiže gubitak mase od 5, 20 i 40 mas.% brže menja sa porastom broja krajnjih grupa nego sa promenom generacije (slika 3). Isti takav utisak se stiče i posmatranjem slike 5, na kojoj je prikazana zavisnost temperature pri kojoj su dostignute vrednosti $\Delta m = 5, 20$ i 40 mas.% od molarne mase, M_{LS} , određene apsolutnom metodom određivanja intenziteta rastvorom polimera rasute svetlosti.

Pored broja krajnjih grupa svojstva hiperrazgranatih polimera treba značajno da zavise i od karaktera kraj-



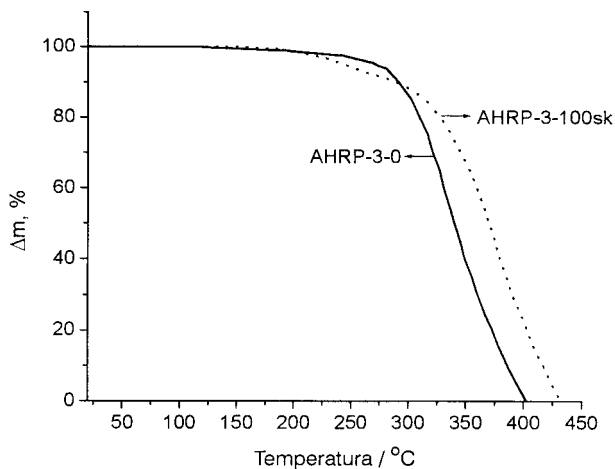
Slika 6. Termogravimetrijske krive za uzorke AHRP-2-0 i AHRP-2-100ph

Figure 6. TG curves of polymers AHRP-2-0 and AHRP-2-100ph



Slika 7. Termogravimetrijske krive za uzorke AHRP-4-0 i AHRP-4-100ph

Figure 7. TG curves of polymers AHRP-4-0 and AHRP-4-100ph



Slika 8. Termogravimetrijske krive za uzorke AHRP-3-0 i AHRP-3-100sk

Figure 8. TG curves of polymers AHRP-3-0 and AHRP-3-100sk

njih grupa. Da bi se ta postavka proverila određene su termogravimetrijske krive – $\Delta m = f(t)$, na način opisan u eksperimentalnom delu, za uzorke AHRP druge i četvrte generacije potpuno modifikovane sa hloridom propionske kiseline i jednog uzorka treće generacije modifikovanog sa stearinskom kiselinom. Dobijeni rezultati su zajedno sa rezultatima za odgovarajuće nemodifikovane uzorke AHRP prikazani na slikama 6, 7 i 8.

Sa slika 6, 7 i 8 su očitane vrednosti temperatura pri kojima su dostignuti gubici mase $\Delta m = 5, 20$ i 40 mas.% za sva tri modifikovana uzorka AHRP i takođe prikazane u tabeli 2. Na osnovu krivih $\Delta m = f(t)$ prikazanim na slikama 6 i 7 može se konstatovati da se modifikovanjem uzoraka AHR sa hloridom propionske kiseline ostvaruje vrlo malo povećanje termičke stabilnosti. Interesantno je da je povećanje termičke stabilnosti veće za uzorak AHRP-4-100ph nego za uzorak AHRP-2-100ph. Nemodifikovani uzorci AHRP četvrte generacije su takođe vrlo malo termički stabilniji od uzoraka druge generacije.

Zavisnost $\Delta m = f(t)$ za nemodifikovani uzorak AHRP treće generacije i isti uzorak posle potpune modifikacije hidroksilnih grupa sa stearinskom kiselinom pokazuje bitnije razlike. Temperature pri gubitku mase od 20 i 40 mas.% su oko 20°C više za modifikovani uzorak. Međutim temperatura pri gubitku mase od 5 mas.% je neočekivano niža za modifikovani uzorak. Ovakav oblik termogravimetrijske krive ukazuje da je vrlo verovatno pri modifikovanju uzorka sa stearinskom kiselinom došlo do neželjenih reakcija i nastajanja male količine derivata koji se razgrađuju pri nižim temperaturama od nemodifikovanih uzoraka. Eksperimentalni rezultati prikazani u ovome radu nisu potvrdili očekivano značajno povećanje termičke stabilnosti sintetizovanih uzoraka AHRP posle modifikovanja hidroksilnih grupa sa hloridom propionske kiseline ili stearinskom kiselinom.

ZAKLJUČAK

Eksperimentalnim rezultatima koji su dobijeni u okviru ovoga rada pri termogravimetrijskom izučavanju termičke stabilnosti alifatskih hiperrazgranatih poliestara (AHRP) pokazano je da termička stabilnost AHRP blago raste do četvrte generacije. Dalji porast generacije, odnosno, molarne mase AHRP praktično nema uticaja na termičku stabilnost. Najveći broj ispitivanih uzoraka je pod korišćenim eksperimentalnim uslovima termički stabilan do temperature od 250°C . Potpunim modifikovanjem hidroksilnih grupa sa hloridom propionske kiseline ili stearinskom kiselinom nije ostvareno značajno povećanje termičke stabilnosti AHRP.

LITERATURA

- [1] A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, Adv. in Polym. Sci., **143** (1999) 1
- [2] W. Burchard, Adv. in Polym. Sci., **145** (2000) 115
- [3] P. Dvornić, Hemijski pregled, **38** (1997) 154

- [4] D. Tomalia, A. Naylor, W. Goddard, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 119
- [5] F. Chu, C.J. Hawker, *Polym. Bull.*, **30** (1993) 265
- [6] S.R. Turner, B.L. Voit, T.H. Mourey, *Macromolecules*, **26** (1993) 4617
- [7] M. Johansson, E. Malmström, A. Hult, *J. Polym. Sci., Part A, Chem. Ed.*, **31** (1993) 619
- [8] Y.H. Kim, O.W. Webster, *Macromolecules*, **25** (1992) 5561
- [9] Y.H. Kim, *Macromol. Symp.*, **77** (1994) 21
- [10] E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules*, **28** (1995) 1698
- [11] E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromol. Chem. Phys.*, **197** (1996) 3199

SUMMARY

THERMAL STABILITY OF ALIPHATIC HYPERBRANCHED POLYESTERS

(Scientific paper)

Jasna Vuković¹, Branislav Božić², Manfred Lechner³, Slobodan Jovanović¹

¹Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

²"Duga nova", Belgrade

³Institut für Chemie, Universität Osnabrück

The influence of the molar mass (generation), number and type of end groups on the thermal stability of aliphatic hyperbranched polyesters are presented in this study. Different end groups were obtained by modification of the samples with chlorides of propionic acid and stearic acid. The thermal stability of the hyperbranched polyesters was determined by thermogravimetry using a NET-ZSCH TG 209 instrument in nitrogen atmosphere at a heating rate of 10°C/min. A comparison of the temperatures obtained for mass losses of 5, 20 and 40 wt% for unmodified samples showed that the thermal stability increased up to the fourth generation and then remained practically constant. An increase in the thermal stability of modified samples of the second, third and fourth generation was observed.

Key words: Aliphatic hyperbranched polyesters • Thermal stability •
Ključne reči: Alifatski hiperrazgranati poliestri • Termička stabilnost •

