

KARAKTERIZACIJA KOMERCIJALNIH HIPERRAZGRANATIH POLIESTARA

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja tri uzorka Boltorn[®] hidroksi-funkcionalnih hiperrazgranatih alifatskih poliestara druge, treće i četvrte pseudo generacije, kao i frakcija uzoraka treće i četvrte pseudo generacije. Primenom GPC analize pokazano je da sa povećanjem broja pseudo generacije dolazi do rasta molarne mase ali i polidisperznosti ovih uzoraka. Vrednosti graničnog viskozitetnog broja i hidrodinamičkog prečnika ispitivanih poliestara, određenih u N-metil-2-pirolidonu kao rastvaraču, rastu sa povećanjem broja pseudo generacije, dok kod frakcija ove vrednosti opadaju od prve do treće frakcije. Na osnovu termogravimetrijskih rezultata konstantovano je da termička stabilnost ovih uzoraka raste sa povećanjem broja pseudo-generacije. Modifikovanjem krajnjih hidroksilnih grupa Boltorn[®] hiperrazgranatog poliembra druge pseudo generacije β -alaninom dobijen je uzorak rastvoran u vodi, dok se uzorak treće pseudo generacije, takođe modifikovan β -alaninom, rastvorio u vodi nakon dodavanja male količine NaOH.

Dendritski polimeri (dendrimeri i hiperrazgranati polimeri) pobuđuju veliki interes istraživača zbog svoje specifične, trodimenzionalne, globularne i kompaktne strukture, prisustva velikog broja krajnjih grupa koje se mogu relativno lako modifikovati i tako prilagoditi različitim namenama, kao i zanimljivih svojstava, koja se razlikuju od svojstava analognih linearnih polimera iste molarne mase. Ovi polimeri pokazuju dobru rastvorljivost u velikom broju rastvarača, mali stepen prepletanja i dobru kompatibilnost sa drugim materijalima, a pored toga, rastvori i rastopi dendritskih polimera imaju malu viskoznost. Za razliku od regularno razgranatih, monodisperznih dendrimera koji se mogu sintetisati jedino primenom više-stupnjevite, dugotrajne i skupe sinteze [1], polidisperzni hiperrazgranati polimeri se mogu sintetisati na daleko jednostavniji i jeftiniji način, a da pri tome pokazuju pojedina svojstva slična dendrimerima. Hiperrazgranati polimeri (HRP) obično se sintetišu jednostepenom polimerizacijom samo AB_x monomera ($x \geq 2$) ili polimerizacijom AB_x monomera u prisustvu višefunkcionalnog jezgra [2]. Ovakvim načinom sinteze nastaju nasumično razgranati HRP, koji pored potpuno proreagovanih dendritskih jedinica u svojoj strukturi sadrže i delimično proreagovale linearne jedinice, pa se zato unutrašnji slojevi ovih polimera često nazivaju pseudo generacije (slika 1).

U literaturi se može naći veliki broj radova u kojima su prikazana sinteza [3] i rezultati izučavanja svojstava različitih HRP [4]. Najčešće proučavani hiperrazgranati polimeri su komercijalno dostupni Boltorn[®] hidroksi-funkcionalni alifatski hiperrazgranati poliestri različitih pseudo generacija (slika 1) koje proizvodi kompanija Perstorp (Švedska) [5-18]. Pri sintezi ovih polimera kao AB_2 -monomer korišćen je 2,2-bis(hidroksimetil)propionska kiselina (bis-MPA), dok je etoksi-

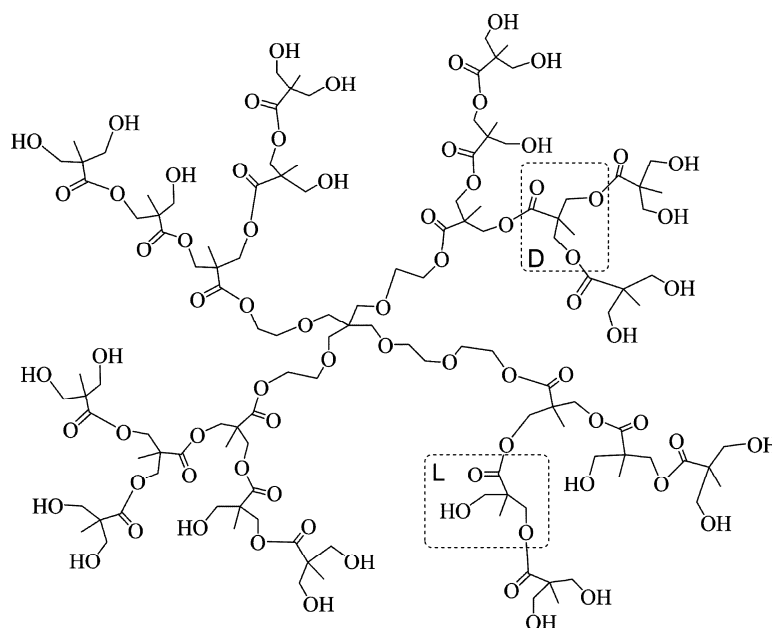
lovani pentaeritritol korišćen kao tetrafunkcionalno jezgro. Boltorn[®] HRP su sintetisani kiselo-katalizovanom reakcijom polimerizacije u rastopu primenom „pseudo-one-step“ procedure, na način koji su opisali Hult i saradnici [3a]. Apsolutne vrednosti molarnih masa ovih HRP su izračunate korišćenjem rezultata dobijenih iz ¹H NMR spektara [5-7], korišćenjem osmometrije napona pare [5,8] i SEC-MALLS rezultata [6,7]. Njihova reološka svojstva su ispitana kako u razblaženim [9] i koncentrovanim rastvorima [8] tako i u rastopu [10-13]. Pored toga, ovim polimerima su ispitana i termička svojstva primenom DSC [6,13] i DMA analize [11]. Razlog za ovako veliko interesovanje za Boltorn[®] HRP leži u njihovim specifičnim svojstvima koja omogućavaju širok spektar primene. Između ostalog pokazano je da se zbog niskih vrednosti viskoznosti rastopa Boltorn[®] HRP mogu primeniti kao aditivi za modifikovanje krtih termoočvršćavajućih smola [14]. Zbog prisustva velikog broja krajnjih funkcionalnih grupa ovi polimeri se mogu koristiti za sintezu umreženih poliuretana [15,16], dok se odgovarajućom modifikacijom krajnjih -OH grupa može dobiti materijal pogodan za primenu u biomedicini [17,18].

Cilj ovog rada je bio da se izučavanjem nekih svojstava Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara druge, treće i četvrte pseudo generacije, kao i frakcija uzoraka treće i četvrte pseudo generacije primenom FTIR spektrometrije, GPC analize, osmometrije napona pare, dinamičkog rasipanja svetlosti, viskozimetrije razblaženih rastvora i termogravimetrije dobiju dodatni podaci o svojstvima ovih polimera koja bi mogla da omoguće njihovu primenu u nekim novim oblastima. Pored toga Boltorn[®] HRP druge i treće generacije su po prvi put modifikovani β -alaninom, kako bi se dobili uzorci HRP rastvorni u vodi.

EKSPERIMENTALNI DEO

Boltorn[®] hidroksi-funkcionalni alifatski hiperrazgranati poliestri druge (BH-20), treće (BH-30) i četvrte

Autor za prepisku: J. Džunuzović, IHTM – Centar za Hemiju, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija.
E-pošta: jasnav2002@yahoo.com
Rad primljen: 14. oktobar 2010
Rad prihvaćen: 18. oktobar 2010



Slika 1. Struktura molekula Boltorn® hiperrazgranatog poliestra treće pseudo generacije (D – dendritske jedinice, L – linearne jedinice).

Figure 1. Molecule structure of the Boltorn® hyperbranched polyester of the third pseudo generation (D – dendritic units, L – linear units).

(BH-40) pseudo generacije su dobijeni od kompanije Perstorp (Specialty Chemicals AB, Švedska). Ovi polimeri su pre korišćenja sušeni 48 h u vakuum sušnici pri temperaturi od 50 °C. Sve ostale hemikalije su korišćene bez prečišćavanja (β -alanin (Fluka BioChemika), metansulfonska kiselina (Aldrich), tetrahidrofuran (Aldrich), *N,N*-dimetilformamid (Fluka), *N*-metil-2-pirolidon (Aldrich), aceton (Fluka), *n*-heksan (Roth), dietil etar (Fluka), NaOH (Aldrich)).

Uzorci BH-30 i BH-40 su primenom metode frakcionog taloženja razdvajani u tri frakcije [19]. Pri tome je kao rastvarač korišćen aceton, a kao nerastvarač *n*-heksan. Dobijene frakcije su posle sušenja imale oblik belog praha. Pre ispitivanja su dodatno sušene u vakuum sušnici do konstantne mase.

Hidroksilni (HB) i kiselinski (KB) brojevi uzoraka HRP su određeni na način opisan u literaturi [3e,16].

Srednje brojne vrednosti molarnih masa ispitivanih uzoraka određene su osmometrijom napona pare (VPO) u *N,N*-dimetilformamidu kao rastvaraču pri temperaturi od 90 °C. Za kalibraciju je korišćen benzil.

IC spektri su snimani na Bruker Vector 22 (Opus 2.2 Software) IC spektrometru, korišćenjem KBr otpresaka.

GPC analiza nemodifikovanih Boltorn® HRP je izvedena korišćenjem Spectra-Physics hromatografa, opremljenog sa Spectra-Physics diferencijalnim refraktometrom kao detektorom i dve gel kolone (MZGPC) poroziteta 1000 Å. Merenja su izvedena pri temperaturi od 25 °C, korišćenjem tetrahidrofurana kao rastvarača za uzorke i eluenta. Za obradu eksperimentalnih podataka

korišćen je Chrom Gate 3.1.4 softver (Knauer) i kalibraciona kriva konstruisana korišćenjem polistirenskih standarda (Polymer Standard Service).

Dinamičko rasipanje svetlosti (DLS) rastvora ispitivanih uzoraka u *N*-metil-2-pirolidonu je izvedeno na instrumentu Zetasizer Nano S (Malvern Instruments), pri temperaturi od 25 °C, na talasnoj dužini od 633 nm, dok je ugao rasipanja bio 173°. Raspodela veličina makromolekula je određena iz dobijene korelacione funkcije primenom Zetasizer softvera [19].

Merenje viskoznosti razblaženih rastvora ispitivanih uzoraka u *N*-metil-2-pirolidonu različitih koncentracija izvedeno je korišćenjem Ubelodovog kapilarnog viskozimetra (Shott), pri temperaturi od 25 °C [19].

Termička stabilnost uzoraka HRP je ispitana termogravimetrijom na Netzsch TG 209 instrumentu u atmosferi azota, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C min⁻¹.

Reakcija modifikacije uzoraka BH-20 i BH-30 je izvedena β -alaninom. U tu svrhu je pripreman rastvor HRP u *N,N*-dimetilformamidu (12,5 mas%), koji je unet u balonu sa četiri grla i mešan 24 h pri sobnoj temperaturi. Zatim je balon povezan sa kondenzatorom, dovodom za azot i kontaktnim termometrom i u rastvor je polako dodata odgovarajuća količina β -alanina (potrebna za potpunu modifikaciju krajnjih –OH grupa) i katalizatora (metansulfonska kiselina). Nakon toga balon je smešten u uljano kupatilo i zagrevan 7 h uz refluks na temperaturi od 160 °C u atmosferi azota. Zatim je smeša ohlađena, a dobijeni modifikovani polimer staložen korišćenjem dietil etra. Modifikovani uzorci BH-2_{AL} i BH-

-3_{AL} (žute viskozne tečnosti) su zatim sušeni u vakuum sušnici.

REZULTATI I DISKUSIJA

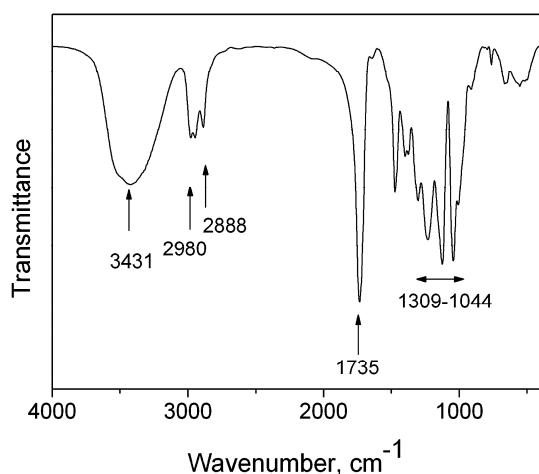
Struktura Boltorn[®] hiperrazgranatog poliestra treće pseudo generacije je prikazana na slici 1, dok su osnovne karakteristike ispitanih Boltorn[®] HRP date u tabeli 1.

Tabela 1. Vrednosti teorijske molarne mase, M_{teor} , teorijskog broja krajnjih grupa, $(n_{\text{OH}})_{\text{teor}}$, molarne mase srednje po brojnoj vrednosti, $(M_n)_{\text{VPO}}$, molarne mase koju je proizvođač odredio, M_{Perstorp} , hidroksilnog broja, HB, izračunatog broja krajnjih grupa, $(n_{\text{OH}})_{\text{eksp}}$, stepena grananja, DB [12], i indeksa polidisperznosti određenog GPC analizom uzoraka, PDI

Table 1. Values of the theoretical molar mass, M_{teor} , theoretical number of end groups, $(n_{\text{OH}})_{\text{teor}}$, number average molar mass, $(M_n)_{\text{VPO}}$, molar mass given by producer, M_{Perstorp} , hydroxyl number, HB, calculated number of end groups, $(n_{\text{OH}})_{\text{eksp}}$, degree of branching [12], DB, and polydispersity index determined by GPC analysis, PDI

Uzorak	$M_{\text{teor}} / \text{g mol}^{-1}$	$(n_{\text{OH}})_{\text{teor}}$	$(M_n)_{\text{VPO}} / \text{g mol}^{-1}$	$M_{\text{Perstorp}} / \text{g mol}^{-1}$	HB / mg KOH g ⁻¹	$(n_{\text{OH}})_{\text{eksp}}$	DB	PDI
BH-20	1747	16	1340	2100	501,1	12	0,30	1,4
BH-30	3604	32	3080	3500	474,1	26	0,31	1,9
BH-40	7316	64	/	5100	470,5	43	0,34	2,8

U okviru ovoga rada snimljeni su IC spektri svih ispitivanih uzoraka, a na slici 2 prikazan je IC spektar za uzorak BH-40. Na slici 2 može se uočiti prisustvo estarskih grupa (1735 cm⁻¹ i 1309–1044 cm⁻¹), -OH grupa (3431 cm⁻¹), -CH₂ i -CH₃ grupa (2980 i 2888 cm⁻¹) u strukturi ovih polimera.



Slika 2. IC spektar uzorka BH-40.

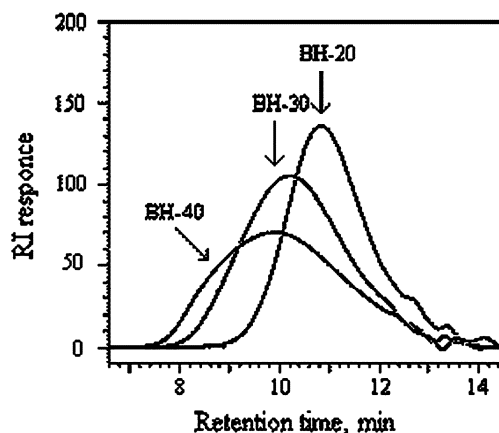
Figure 2. IR spectra of the sample BH-40.

Na IC spektrima ovoga (slika 2) i ostalih ispitivanih polimera nije uočeno prisustvo -COOH grupe iz neproreagovanih monomera. Međutim, detaljnijom ¹H-NMR analizom ovih polimera pokazano je da je u toku sinteze ipak došlo do odigravanja sporednih reakcija i to do samokondenzacije monomera i intramolekulske ciklizacije [6], što je razlog za nešto manje vrednosti eksperimentalno određenih molarnih masa i broja krajnjih -OH grupa, $(n_{\text{OH}})_{\text{eksp}}$, u poređenju sa teorijski izračunatim vrednostima prikazanim u tabeli 1. Vrednosti $(n_{\text{OH}})_{\text{eksp}}$

izračunate su korišćenjem vrednosti hidroksilnog broja i eksperimentalno određenih vrednosti molarnih masa $(M_n)_{\text{VPO}}$, osim u slučaju uzorka BH-40 kod koga je za proračun korišćena vrednost M_{Perstorp} . Vrednosti stepena grananja, DB, uzoraka Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara ispitanih u ovom radu su preuzete iz literature [12], a izračunate su korišćenjem jednačine koju je predložio Frey [4a]. Iz prikazanih vrednosti može se uočiti

da stepen grananja raste sa povećanjem broja generacije i da su vrednosti za sva tri uzorka manje od 0,5, što je mera odstupanja od dendrimera.

GPC analiza Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara primenjena je sa ciljem da se odredi raspodela molarnih masa ovih uzoraka. Na slici 3 dati su GPC hromatogrami sva tri uzorka. S obzirom da adekvatni standardi za HRP nisu komercijalno dostupni, kalibracija GPC instrumenta izvedena je korišćenjem linearnih polistirenskih standarda. Pošto razgranati makromolekuli imaju dosta manje vrednosti hidrodinamičkog radijusa od linearnih makromolekula iste molarne mase, vrednosti molarnih masa određenih GPC analizom ovih uzoraka se ne mogu smatrati pouzdanim, ali se dobijene krive raspodele mogu koristiti za kvalitativno poređenje uticaja pseudo generacije na oblik krive raspodele i stepen



Slika 3. GPC hromatogrami Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara.

Figure 3. GPC chromatograms of Boltorn[®] hyperbranched polyesters.

polidisperznosti. Vrednosti indeksa polidisperznosti određenih GPC analizom uzoraka su prikazane u tabeli 1. Rezultati prikazani na slici 3 i u tabeli 1 pokazuju da molarna masa i polidisperznost ispitivanih uzoraka HRP značajno raste sa povećanjem broja pseudo generacije, što nije slučaj kod dendrimera.

Sa ciljem da se dobije više informacija o strukturi ovih polimera uzorci BH-30 i BH-40 su frakcionisani metodom frakcionog taloženja na način opisan u eksperimentalnom delu, pri čemu su dobijene po tri frakcije od svakog uzorka. Vrednosti masenih udela, w_F , i kiselinskog broja, KB , dobijenih frakcija prikazane su u tabeli 2. Određene vrednosti KB frakcija ispitivanih uzoraka rastu od prve do treće frakcije, što ukazuje da

Vrednosti hidrodinamičkog prečnika, D_h , Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara i njihovih frakcija u rastvoru su određene korišćenjem dinamičkog rasipanja svetlosti (DLS) i NMP-a kao rastvarača i prikazane su u tabeli 2. Ilustracije radi, na slici 4 dati su rezultati DLS merenja za frakcije uzorka BH-40. Iz rezultata prikazanih na slici 4 i u tabeli 2 može se zaključiti da vrednosti D_h imaju istu tendenciju kao i vrednosti graničnog viskozitetnog broja, kako za same uzorke HRP tako i za njihove frakcije. Dobijeni rezultati ukazuju da se ovi polimeri mogu primeniti i kao nosači leka u ljudskom organizmu.

Rezultati prikazani u tabelama 1 i 2 nedvosmisleno ukazuju da su ispitivani uzorci HRP nehomogeni ne samo u odnosu na molarnu masu već i u odnosu na he-

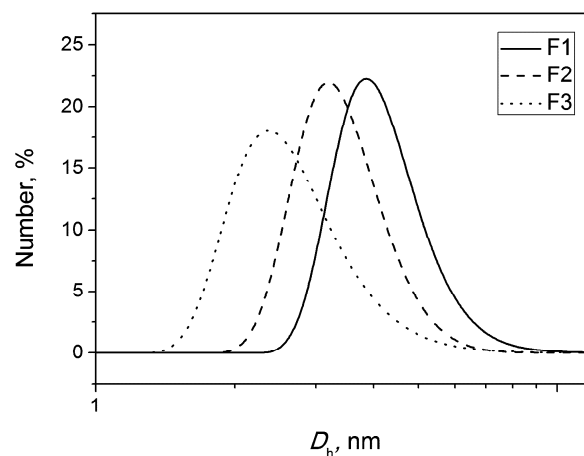
Tabela 2. Vrednosti masenog udela frakcija, w_F , kiselinskog broja, KB , graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$, izračunate vrednosti graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]_{pu}$, i vrednosti hidrodinamičkog prečnika, D_h , određene iz brojne (n) i zapreminske (v) raspodele korišćenjem DLS merenja Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara i njihovih frakcija
Table 2. Values of the mass portion of the fractions, w_F , acid number, KB , limiting viscosity number, $[\eta]$, calculated values of the limiting viscosity number, $[\eta]_{pu}$, and values of the hydrodynamic diameter, D_h , determined from the number (n) and volume (v) distribution by DLS measurements of the Boltorn[®] hyperbranched polyesters and their fractions

Uzorak	w_F / mas. %	KB / mg KOH g ⁻¹	$[\eta]$ / cm ³ g ⁻¹	$[\eta]_{pu}$ / cm ³ g ⁻¹	D_h / nm	
					n	v
BH-20	–	7,5	6,0	–	2,2	2,5
BH-30	–	7,1	7,4	7,1	3,6	4,0
F1	25,7	6,9	8,0	–	2,5	3,2
F2	19,0	8,7	8,1	–	2,8	3,2
F3	55,3	9,5	6,4	–	1,3	1,3
BH-40	–	6,5	8,6	8,7	3,6	4,0
F1	27,9	5,9	10,6	–	4,0	4,5
F2	23,4	8,1	9,9	–	3,2	3,6
F3	48,7	9,5	7,1	–	2,2	2,8

treća frakcija ovih uzoraka sadrži najveći udeo neproreagovanih –COOH grupa.

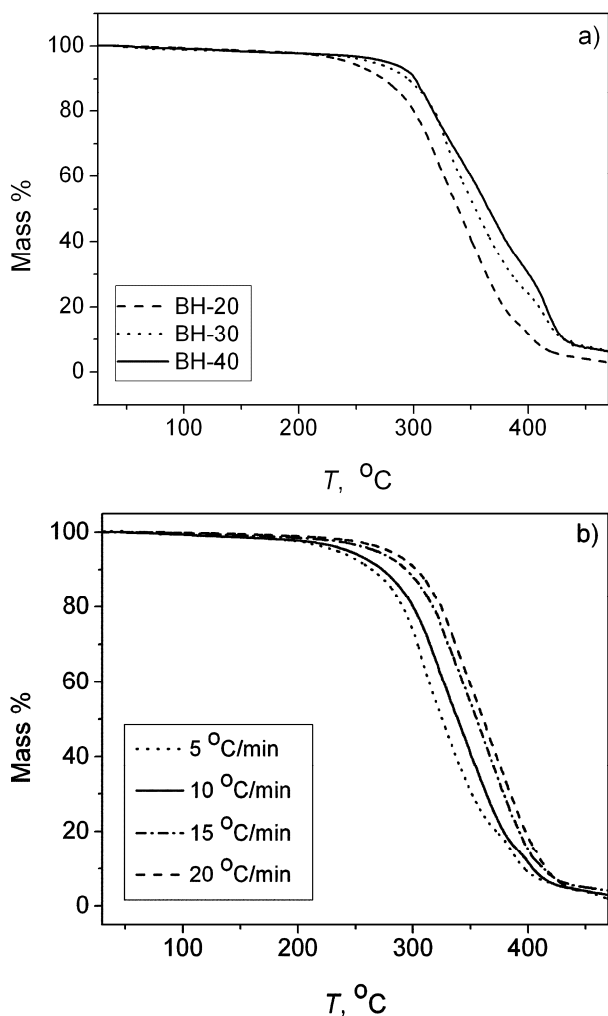
Primenom viskozimetrije razblaženih rastvora određene su vrednosti graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$, ispitivanih uzoraka HRP i dobijenih frakcija. Merenja su izvedena u *N*-metil-2-pirolidonu (NMP) zato što se pokazalo da je on jedan od termodinamički najboljih rastvarača za ove uzorke [9]. Kao što se može videti iz rezultata prikazanih u tabeli 2, vrednost $[\eta]$ Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara, prema očekivanju, raste sa povećanjem broja pseudo generacije, dok kod frakcija uzoraka opada od prve ka trećoj frakciji. Korišćenjem pravila aditivnosti i eksperimentalno određenih vrednosti $[\eta]$ frakcija, moguće je izračunati vrednost graničnog viskozitetnog broja polaznih uzoraka, $[\eta]_{pu}$, i tako proveriti efikasnost frakcionisanja. Upoređivanjem eksperimentalno određenih vrednosti $[\eta]$ i izračunatih $[\eta]_{pu}$ za uzorke BH-30 i BH-40 prikazanih u tabeli 2, može se konstatovati da je razlika između njih manja od 5%, što ukazuje da je frakcionisanje izvedeno sa dobrom efikasnošću.

mijski sastav i strukturu makromolekula, odnosno gustinu pakovanja.



Slika 4. Rezultati DLS merenja frakcija uzorka BH-40.
Figure 4. DLS results of the BH-40 fractions.

U ovom radu ispitana je i termička stabilnost Boltorn® hiperrazgranatih poliostara (BH-20, BH-30 i BH-40) primenom termogravimetrijske (TG) analize u atmosferi azota. Ilustracije radi, na slici 5a prikazane su TG krive ispitivanih uzoraka HRP određenih pri brzini zagrevanja od 10 °C min⁻¹, dok su u tabeli 3 date vrednosti karakterističnih temperatura termičke degradacije određenih sa ovih krivih za gubitke mase od 10, 50 i 80 mas. % (T_{10} , T_{50} i T_{80} , redom). Na slici 5b ilustracije radi prikazane su TG krive uzorka BH-20 određene pri različitim brzinama zagrevanja.



Slika 5. a) TG krive uzoraka Boltorn® hiperrazgranatih poliostara određenih u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 10 °C min⁻¹ i b) TG krive uzorka BH-20 određene pri različitim brzinama zagrevanja.
 Figure 5. a) TG curves of the Boltorn® hyperbranched polyesters determined in the nitrogen atmosphere, at heating rate of 10 °C min⁻¹ and b) TG curves of the sample BH-20 determined at different heating rates.

Pri datim eksperimentalnim uslovima, merljivi gubitak mase se može uočiti između 250 i 275 °C, osim za uzorak BH-20 kod koga dolazi do značajnijeg gubitka mase i pri nižim temperaturama. Na osnovu pokazanih

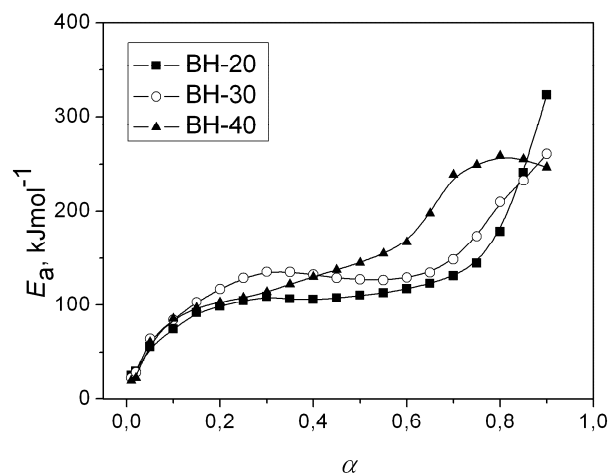
rezultata može se zaključiti da TG krive sva tri uzorka imaju sličan oblik i da termička stabilnost ovih polimera raste sa povećanjem broja pseudo generacije.

Tabela 3. Karakteristične temperature termičke degradacije Boltorn® hiperrazgranatih poliostara određene pri brzini zagrevanja od 10 °C min⁻¹
 Table 3. Characteristic temperatures of thermal degradation of the Boltorn® hyperbranched polyesters determined at heating rate of 10 °C min⁻¹

Uzorak	T_{10} / °C	T_{50} / °C	T_{80} / °C
BH-20	274	339	379
BH-30	295	353	409
BH-40	301	365	416

Pri datim eksperimentalnim uslovima, merljivi gubitak mase se može uočiti između 250 i 275 °C, osim za uzorak BH-20 kod koga dolazi do značajnijeg gubitka mase i pri nižim temperaturama. Na osnovu pokazanih rezultata može se zaključiti da TG krive sva tri uzorka imaju sličan oblik i da termička stabilnost ovih polimera raste sa povećanjem broja pseudo generacije.

Korišćenjem TG rezultata dobijenih pri različitim brzinama zagrevanja i Ozawa–Flynn–Wall metode određene su energije aktivacije termičke degradacije, E_a , ovih HRP. Na slici 6 prikazane su određene krive promene energije aktivacije termičke degradacije sa promenom gubitka mase, odnosno stepena degradacije, α . Različiti izgledi krivih prikazanih na slici 6 ukazuju da je termička degradacija ovih polimera kompleksna. Može se uočiti da vrednosti E_a rastu sa porastom broja pseudo-generacije i da dolazi do značajnijeg rasta E_a pri većim vrednostima α . Dobijeni rezultati omogućavaju da se za modifikaciju, preradu i korišćenje ispitivanih HRP odaberu temperature pri kojima neće doći do njihove značajne degradacije.



Slika 6. Promena energije aktivacije termičke degradacije, E_a , sa stepenom degradacije, α .
 Figure 6. Change of the activation energy of thermal degradation, E_a , with degree of degradation, α .

Modifikacija Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara druge i treće pseudo generacije β -alaninom izvedena je sa ciljem da se dobiju uzorci rastvorni u vodi. Ispitivanjem rastvorljivosti modifikovanih uzoraka HRP pokazano je da je modifikovani uzorak druge pseudo generacije, BH-2_{AL}, rastvoran u vodi, dok se modifikovani uzorak treće pseudo generacije, BH-3_{AL} rastvorio u slaboj alkalnoj sredini, odnosno nakon dodavanja male količine NaOH. Dobijeni rezultati ukazuju da se oba modifikovana uzorka mogu primeniti pri proizvodnji papira.

ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana su pojedina svojstva Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara druge, treće i četvrte pseudo generacije, kao i frakcija uzoraka treće i četvrte pseudo generacije. Dobijeni rezultati ukazuju da su ispitivani uzorci HRP nehomogeni ne samo u odnosu na molarnu masu već i u odnosu na hemijski sastav i strukturu makromolekula, odnosno gustinu pakovanja. Primenom GPC analize pokazano je da sa povećanjem broja pseudo generacije dolazi do značajnog rasta molarne mase i polidisperznosti ispitivanih uzoraka HRP. Porast vrednosti kiselinskog broja frakcija od prve do treće frakcije ukazuje da treća frakcija ovih uzoraka sadrži najveći udeo nepropreagovalih -COOH grupa. Vrednosti graničnog viskozitetnog broja i hidrodinamičkog prečnika ispitivanih Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara određenih u *N*-metil-2-pirolidonu kao rastvaraču rastu sa povećanjem broja pseudo generacije, dok kod frakcija ove vrednosti opadaju od prve do treće frakcije. Rezultati dobijeni termogravimetrijom su pokazali da je termička degradacija ovih polimera kompleksan proces i da njihova termička stabilnost raste sa povećanjem broja pseudo generacije. U ovom radu je takođe pokazano da se primenom odgovarajuće modifikacije krajnjih -OH grupa može povećati spektar primene ispitivanih Boltorn[®] hiperrazgranatih poliestara.

Zahvalnica

Ovaj rad je realizovan u okviru projekta broj 172062, koji finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vogtle, Cascade – and non-skid-chain-like synthesis of molecular cavity topologies, *Synthesis* **55** (1978) 155–158.
- [2] J.M.J. Fréchet, C.J. Hawker, I. Gitsov, J.W. Leon, Dendrimers and Hyperbranched Polymers: Two families of Three Dimensional Macromolecules with Similar but Clearly Distinct Properties, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **A33** (1996) 1399–1425.
- [3] a) E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, Hyperbranched aliphatic polyesters, *Macromolecules* **28** (1995) 1698–1703; b) L.J. Hobson, W.J. Feast, Poly(amidoamine) hyperbranched systems: synthesis, structure and characterization, *Polymer* **40** (1999) 1279–1297; c) J.-B. Baek, H. Qin, P.T. Mather, L.-S. Tan, A New Hyperbranched Poly(arylene-ether-ketone-imide): Synthesis, Chain-End Functionalization, and Blending with a Bis(maleimide), *Macromolecules* **35** (2002) 4951–4959; d) E. Džunuzović, S. Tasić, B. Božić, D. Babić, B. Dunjić, UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids, *Progr. Org. Coat.* **52** (2005) 136–143; e) J. Vuković, S. Jovanović, M.D. Lechner, V. Vodnik, Synthesis and Molecular Structure Investigation of Aliphatic Hyperbranched Polyesters, in: *Modern Trends in Macromolecular Chemistry*, J.N. Lee (Ed.), Nova Science Publishers, Inc. New York, 2009, pp. 39–59; f) C. Pugh, A. Singh, R. Samuel, K.M. Bernal Ramos, Synthesis of hyperbranched polyacrylates by a chloroinimer approach, *Macromolecules* **43** (2010) 5222–5232.
- [4] a) D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, Degree of branching in hyperbranched polymers, *Acta Polym.* **48** (1997) 30–35; b) H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, M. Johansson, The effect of degree of branching on the rheological and thermal properties of hyperbranched aliphatic polyesters, *Polymer* **43** (2002) 301–306; c) J. Vuković, D. Steinmeier, M.D. Lechner, S. Jovanović, B. Božić, Thermal degradation of aliphatic hyperbranched polyesters and their derivatives, *Polym. Degrad. Stab.* **91** (2006) 1903–1908; d) E.A. Murillo, P.P. Vallejo, L. Sierra, B.L. López, Characterization of hyperbranched polyol polyester based on 2,2-bis(methylol propionic acid) and pentaerythritol, *J. Appl. Polym. Sci.* **112** (2009) 200–207; e) S. Boye, H. Komber, P. Friedel, A. Lederer, Solution properties of selectively modified hyperbranched polyesters, *Polymer* **51** (2010) 4110–4120.
- [5] A. Burgath, A. Sunder, H. Frey, Role of cyclization in the synthesis of hyperbranched aliphatic polyesters, *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 782–791.
- [6] E. Žagar, M. Žigon, Characterization of a commercial hyperbranched aliphatic polyester based on 2,2-bis(methylol)propionic acid, *Macromolecules* **35** (2002) 9913–9925.
- [7] E. Žagar, M. Žigon, S. Podzimek, Characterization of commercial aliphatic hyperbranched polyesters, *Polymer* **47** (2006) 166–175.
- [8] J. Vuković, M.D. Lechner, S. Jovanović, Rheological properties of concentrated solutions of aliphatic hyperbranched polyesters, *Macromol. Chem. Phys.* **208** (2007) 2321–2330.
- [9] J. Vuković, M. D. Lechner, S. Jovanović, Properties of aliphatic hyperbranched polyesters in dilute solutions, *J. Serb. Chem. Soc.* **72** (2007) 1493–1506.
- [10] T.-T. Hsieh, C. Tiu, G.P. Simon, Melt rheology of aliphatic hyperbranched polyesters with various molecular weights, *Polymer* **42** (2001) 1931–1939.
- [11] J. Vuković, S. Jovanović, M.D. Lechner, V. Vodnik, Melt rheology of aliphatic hyperbranched polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.* **112** (2009) 2925–2934.
- [12] A. Luciani, C.J.G. Plummer, T. Nguyen, L. Garamszegi, J.-A.E. Månson, Rheological and physical properties of aliphatic hyperbranched polyesters, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **42** (2004) 1218–1225.

- [13] E. Žagar, M. Huskić, J. Grdadolnik, M. Žigon, A.Z. Valant, Effect of annealing on the rheological and thermal properties of aliphatic hyperbranched polyester based on 2,2-bis(methylol)propionic acid, *Macromolecules* **38** (2005) 3933–3942.
- [14] J. Zhang, Q. Guo, B. Fox, Thermal and mechanical properties of a dendritic hydroxyl-functional hyperbranched polymer and tetrafunctional epoxy resin blends, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **48** (2010) 417–424.
- [15] P. Czech, L. Okrasa, G. Boiteux, F. Mechin, J. Ulanski, Polyurethane networks based on hyperbranched polyesters: synthesis and molecular relaxations, *J. Non-Crystalline Solids* **351** (2005) 2735–2741.
- [16] J. Vuković, M. Pergal, S. Jovanović, V. Vodnik, Umreženi poliuretani na bazi hiperrazgranatih polimera, *Hem. Ind.* **62** (2008) 353–359.
- [17] R. Reul, J. Nguyen, T. Kissel, Amine-modified hyperbranched polyesters as non-toxic, biodegradable gene delivery systems, *Biomaterials* **30** (2009) 5815–5824.
- [18] S. Chen, X.-Z. Zhang, S.-X. Cheng, R.-X. Zhuo, Z.-W. Gu, Functionalized amphiphilic hyperbranched polymers for targeted drug delivery, *Biomacromolecules* **9** (2008) 2578–2585.
- [19] S. Jovanović, K. Jeremić, Karakterisanje polimera, TMF, Beograd, 2007.

SUMMARY

CHARACTERIZATION OF THE COMMERCIAL HYPERBRANCHED POLYESTERS

Jasna Džunuzović¹, Slobodan Jovanović², Manfred D. Lechner³

¹ICTM – Center of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

²Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

³Institute for Chemistry, University of Osnabrueck, Osnabrueck, Germany

(Scientific paper)

In this paper, properties of the commercially available Boltorn® hydroxy-functional aliphatic hyperbranched polyesters of the second, third and fourth pseudo generation, were investigated. Additionally, samples of the third and fourth pseudo generation were fractionated using the precipitation fractionation method to obtain three fractions of each sample, which were also investigated in this paper. According to the results obtained by GPC analysis, molar mass and polydispersity of the investigated Boltorn® hyperbranched polyesters increased with increase of the pseudo generation number. Value of the limiting viscosity number of the investigated samples, determined using the viscosity measurements of dilute solutions of these polymers in *N*-methyl-2-pyrrolidone, increased with the increase of the pseudo generation number. On the other hand, the value of the limiting viscosity number of the fractions decreased from the first up to the third fraction. The same trend was also observed for the values of the hydrodynamic diameter of parent samples and their fractions, determined by dynamic light scattering using *N*-methyl-2-pyrrolidone as solvent. The thermal properties of the investigated Boltorn® hyperbranched polyesters were determined by thermogravimetry in nitrogen atmosphere and it has been shown that thermal stability of these samples increased with increase of the pseudo generation number. End hydroxyl groups of the second and third pseudo generation samples were modified with β -alanine to obtain hyperbranched samples soluble in water. That was fully accomplished only for the Boltorn® hyperbranched polyester of the second pseudo generation. On the other hand, it was possible to dissolve the modified sample of the third pseudo generation in water only after adding a small amount of the NaOH.

ključne reči: Boltorn® hiperrazgranati poliestri • Viskozni broj • Termička degradacija

key words: Boltorn® hyperbranched polyesters • viscosity number • Thermal degradation