

NOVOSTI U SINTEZI MAKROMOLEKULA

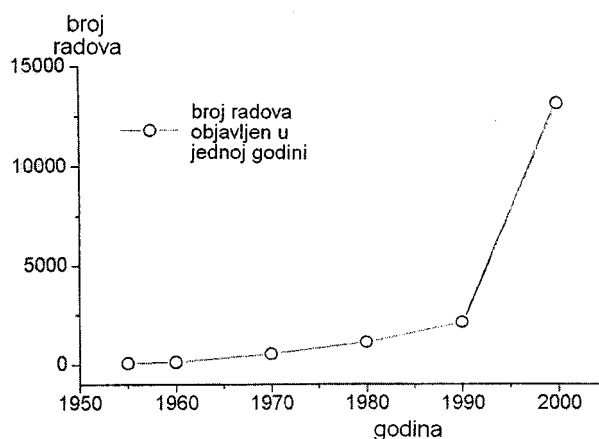
U toku 2003. godine u svetu je proizvedeno preko 240 miliona tona polimernih materijala. Prosečan porast proizvodnje polimera u poslednjih pet godina se kreće oko 5 mas.% i očekuje se da će se taj trend nastaviti do 2008. godine. Rezultati dobijeni izučavanjem sinteze makromolekula već duži niz godina značajno doprinose održavanju ekonomskog uspeha industrije plastičnih masa i uopšte polimernih materijala. U okviru ovog rada prikazani su najznačajniji rezultati ostvareni u izučavanju različitih sinteza makromolekula u poslednjih nekoliko godina.

Broj naučnih publikacija, kao i broj naučnih časopisa u kojima se one objavljuju, permanentno raste. Prema bankama podataka: Web of Science (www.isinet.com), CAS (www.cas.org) Scirus (www.scirus.com) i Current contents ili Ovid (www.ovid.com) u toku jedne godine se objavi oko 500.000 radova relevantnih za hemiju, što iznosi približno 2000 radova dnevno. Promena broja radova koji su objavljeni u periodu od 1955. do 2000. godine u kojima je jedna od ključnih reči bila "polimer" prikazana je na slici 1. Kao što se vidi u toku 2000. godine je objavljeno oko 13.000 radova u kojima su prikazani rezultati nauke o polimerima. Prema prikazanim podacima u toku 1955. godine objavljeno je 55 radova, odnosno istraživač koji se bavio naukom o polimerima trebao je da pročita praktično jedan nov rad nedeljno, a u toku 2000. godine 50 radova dnevno da bi bio potpuno obavešten o dešavanjima u ovoj oblasti nauke.

Nažalost, od ogromnog broja radova koji su posvećeni izučavanju sinteze, karakterisanja i primene polimera, teško je ili gotovo nemoguće objektivno izdvojiti i opisati najznačajnije. Zbog toga ovaj pregledni rad treba shvatiti kao pokušaj autora da što realnije, ali ipak subjektivno, ukažu na najznačajnije rezultate koji su ostvareni u poslednjih nekoliko godina u hemiji makromolekula, bez ambicije da to bude potpuno realna slika dešavanja u ovoj oblasti nauke nauke o polimerima.

Može se uopšteno reći, da je razvoj hemije makromolekula u poslednjih nekoliko godina usmeren ka izučavanju:

- sinteze novih metal-organskih katalizatora i inicijatora koji omogućavaju da se prevashodno od standardnih ali i novih monomera sintetizuju polimeri sa složenom makromolekulskom strukturom i novim svojstvima,
- kinetike polimerizacije u cilju otkrivanja mehanizma pojedinih elementarnih reakcija polimerizacije,



Slika 1. Porast broja radova koji su dostupni u bankama podataka pod ključnom reči "polimer" [1]

Figure 1. Growth of papers accesible in databases under the key word "polymer" [1]

- sinteze amfifilnih makromolekula koji mogu spontano da se organizuju i formiraju različite nadmolekulske oblike (micele, slojeve, tube itd.),
- sinteze neorgansko-organskih hibridnih struktura, i
- sinteze funkcionalnih polimera interesantnih za mikroelektroniku i nanotehnologije.

Treba takođe napomenuti da je hemija makromolekula sve više zastupljena u interdisciplinarnim projektima, koji imaju zadatak da, pored sinteze, razviju i način proizvodnje i primene materijala, kao što je to slučaj kod funkcionalnih polimera koji se primenjuju u medicini, farmaciji i elektronici.

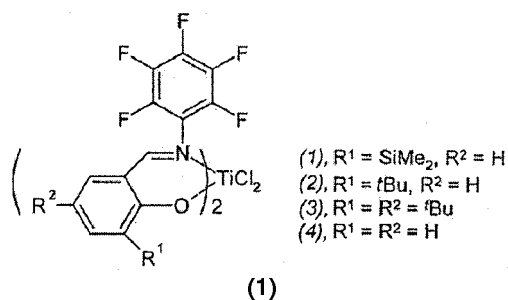
KATALIZATORI ZA POLIMERIZACIJU OLEFINIA I DRUGIH MONOMERA

Od ukupno 95 miliona tona poliolefina, koji su proizvedeni u 2003. godini, oko 80 mas.% je sintetizovano korišćenjem katalizatora sa prelaznim metalima, dok se preostali oko 20 mas.% još uvek sintetizuje izvođenjem radikalne polimerizacije etena pod visokim pritiscima i na visokim temperaturama. Zbog velikog ekonomskog

značaja poliolefina, veći broj grupa istraživača u svetu se intenzivno bavi izučavanjem sinteze novih katalizatora na bazi prelaznih metala i odgovarajućih kokatalizatora, kao i izučavanjem mehanizma i kinetike polimerizacije olefina, kao i kopolimerizacije olefina sa drugim monomerima. U jednom prethodnom radu objavljenom u ovom časopisu dat je kratak prikaz i razvoja katalizatora za polimerizaciju olefina od prvih Ziegler–Natta katalizatora do metalocena [2]. Zbog toga će u ovome radu biti ukazano samo na neke nove tipove katalizatora na bazi prelaznih metala i odgovarajućih kokatalizatora i njihove primene za iniciranje polimerizacije kako olefina tako i drugih monomera. Među ovim katalizatorima posebno mesto zauzimaju katalizatori sa metalocenskom "sendvič" strukturom koji omogućavaju sintezu homopolimera sa većom molarnom masom, definisanom molekulskom strukturom i taktičnošću, kao i kopolimera sa različitom molekulskom strukturom. Kao značajan doprinos u ovoj oblasti treba navesti da je uspešno izvedena stabilizacija katalizatora sa prelaznim metalima koji lako hidrolizuju, tako da je sada u laboratorijskim uslovima moguće izvoditi emulziju ili suspenziju polimerizaciju olefina.

U preglednom radu Coates i sar. [3] su navedeni eksperimentalni rezultati koji se odnose na izučavanje mogućnosti primene različitih katalizatora za izvođenje kontrolisane/žive homopolimerizacije etena i propena, kao i sinteze blok kopolimera.

Posebno je interesantan rad Fujita-e i saradnika [4] u kome je opisano da kompleksi titana (1) u kombinaciji sa metilaluminoksanom (MAO) mogu sa velikim iskoriscenjem da polimerizuju eten i propen i to bez odigravanja reakcije prekida rasta, odnosno prekida lančane aktivnosti. "Živi" karakter polimerizacije se zadržava i na visokim temperaturama. Stepni neujednačenosti molarnih masa sintetizovanih polimera mogu da imaju i vrednosti od $Q = 1,05$, što je karakteristično za polimere sintetizovane "živom" anjonskom polimerizacijom. Sindiotaktički polipropen koji može da se dobije sa prikazanim katalizatorom ima temperaturu topljenja od 150°C .



Iniciranjem homopolimerizacije propena sa jednim asimetričnim hafnijum(IV)-katalizatorom i tritiltetakis(pentafluorofeni)boratom – $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ kao kokatalizatorom dobijen je po prvi put elastični polipropen sa ultra velikom molarnom masom od 700000 do 5000000 g/mol. Svojstva dobijenog polimera su slična svojstvima kopolimera sa dosta složenijom strukturom kao što je SBS-blok kopolimer i približavaju se svojstvima prirodnog kaučuka [5].

Otkriveno je da neki kompleksi nikla mogu da polimerizuju eten u vodi i da je sa neutralnim kompleksom dvovalentnog nikla moguće dobiti stabilne pahulje polietena u vodi. Korišćeni katalizatori su satima stabilni u vodi. Doduše, mora se reći da je nastali polieten manje molarne mase od polietena sintetizovanog u organskim rastvaračima [6].

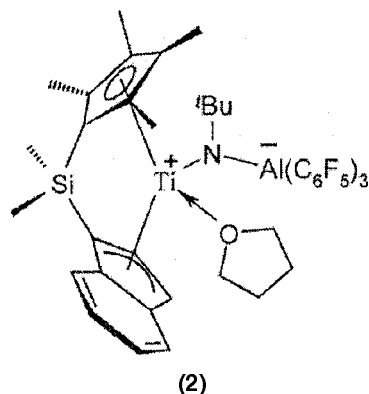
Pokazano je da organoaluminijum-hloridi premošćeni sa kiseonikom mogu vrlo uspešno da se koriste kao kokatalizatori pri TiCl_4 -katalizovanoj polimerizaciji etena. Ovi kokatalizatori su zbog četvorostruke koordinacije aluminijuma vrlo stabilni i dosta aktivniji od standardnog trietilaluminijuma kao kokatalizatora [7]. Sa katalizatorima na bazi hafnijumdimetil-kompleksa supstituisanih sa dibenzotiofenom mogu se dobiti polipropeni sa novim svojstvima. Sa jedne strane mogu se dobiti elastomeri vrlo dobrih performansi, a sa druge strane delimično fleksibilni termoplasti sa izotaktičnošću preko 60% i vrlo velikim molarnim masama od oko $1,5 \times 10^6$ g/mol [8].

Katjonski cirkonocen-trihidrid kompleksi tipa $[\text{Cp}_4\text{Zr}_2\text{H}(\mu\text{-H})_2]\text{X}$ omogućavaju polimerizaciju izobutena i kopolimerizaciju izobutena i izoprena i dobijanje kopolimera sa vrlo velikom molarnom masom i do 500000 g/mol [9]. S. Meking sa saradnicima je sa katalizatorima na bazi nikla uspeo da eten sintetizuje mini emulzionom polimerizacijom i da dobije proizvod sa molarnom masom preko 3000 g/mol i aktivnošću katalizatora od 2000 mol(etena)/mol(Ni) h [10]. Takvi rezultati su uporedivi sa onim koji se dobijaju pri standardnim uslovima polimerizacije u organskim rastvaračima.

J. Okuda sa saradnicima je sintetizovao nove ansa-metalocenske katalizatore na bazi kompleksa bis-fenolata i metala četvrte sporedne grupe koji vrlo uspešno katalizuju sintezu izotaktičkog polistirena [11].

E. Chen i M. Cooney su sintetizovali jedan diastereospecifični katalizator sa kojim su mogli da sintetizuju uzorke polimetilmetakrilata sa izotaktičnom-b-sindiotaktičnom stereomultiblok strukturom [12].

Sve uspešnije se izvodi i reakcija polimerizacije polarnih monomera inicirana sa kompleksima prelaznih metala. Tako je naprimer moguće katalizovati polimerizaciju metilmetakrilata sa hiralinim dimetilsilil premošćenim tetrametilciklopentadienil- i indenil-titanoimido-kompleksima (2).



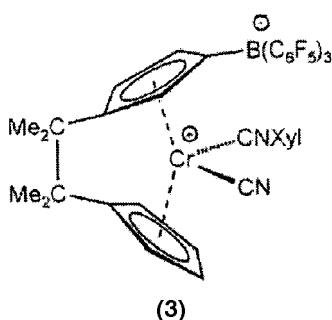
Konstatovano je da se za aktiviranje katalizatora (2) pored kiselog $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mogu uspešno koristiti i perfluorovani trifenilborani. Sa prikazanim katalizatorom se dobija sindiotaktički polimetilmetakrilat. Pokazano je takođe da se metalloceni i drugi slični katalizatori sa jednim aktivnim centrom mogu uspešno aktivirati i perfluorarilboranima ili perfluordiborantracenom [13].

Polimerizacijom 1,3-butadiena sa katalizatorom na bazi neodijuma dobija se polimer sa udelom od 97% cis-, 2% trans- i 1% 1,2-strukturom [14]. Kinetičkim ispitivanjima je potvrđeno da polimerizacija 1,3-butadiena sa ovim Ziegler-Natta katalizatorom ima "živi" karakter i da može da se dobije proizvod sa vrlo velikom molaranom masom.

Stereospecifičnom kopolimerizacijom sa otvaranjem prstena enantiomerom bogatog propilenoksida i ugljen-monoksida sa katalizatorom dikobalt-oktakarbo-nil/3-hidroksipiridin dobija se izotaktički polihidroksibutirat (PHB). Kao sporedan produkt dobija se b-butirilakton sa prinosom od oko 15 mas.%. Prema autorima odlučujući uticaj na nastajanje biorazgradivog polimera (PHB) je najverovatnije prisustvo u katalizatoru jedne baze kao što je piridin [15].

Pokazano je da se kao katalizator za polimerizaciju propena može uspešno koristiti kompleks 2,6-bis-[1-(2-izopropil-metilfenilimino)etil]piridin-gvožđe(II)dihlorid u kombinaciji sa trilitetakis(pentafluorfenil)-boratom. Pre upotrebe katalizator je obrađivan sa $\text{Al}(\text{iBu})_3$. Zado-voljavajuća aktivnost katalizatora se ostvaruje tek posle dodatka 8 vol.% vodonika u reakcionu smešu i verovatno je uslovljena nastajanjem gvožđe-hidrida, koje je olakšano dodatkom vodonika. Interesantno je da se ovaj katalizator vrlo slabo aktivira pomoću uobičajenog koka-talizatora kao što je MAO [16].

Opšte je poznato da su metalloceni na bazi hroma vrlo nestabilni pa zato o njima i nema mnogo publikovanih radova. Međutim, u ovoj godini je Shapiro sa saradnicima uspeo da sintetizuje jedan hromocen (3) koji je vrlo stabilan.



Autori su sintetizovani hromocen (3) detaljno okarakterisali i pokazali da je stabilan u atmosferi vazduha i da ta stabilnost najverovatnije potiče od boratne grupe [17].

K. Reichert i saradnici su konstatovali da pod dejstvom vidljive svetlosti na katalizator $[\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$,

koji je jako kontaminiran sa O_2 i CO_2 , dolazi do drastičnog povećanja brzine polimerizacije i prinosa. Ovim rezultatima je po prvi put pokazano da kontaminirani katalizator posle izlaganja dejstvu vidljive svetlosti u trajanju od 40 minuta može da se reaktivira (povrati aktivnost) i ostvaruje velike prinose polimera ali sa nešto manjom molaranom masom [18].

Posebno treba istaći radove G. Luft-a i saradnika koji su prvi pokazali da se metallocenski katalizatori mogu uspešno koristiti za iniciranje polimerizacije etena u standardnom laboratorijskom reaktoru za radikalnu polimerizaciju etena pod visokim pritiskom od 150 MPa i na temperaturi od 180°C [19,20].

Homogeni metallocenski katalizatori pokazuju značajne prednosti u odnosu na klasične Ziegler-Natta katalizatore. Međutim za ozbiljniju primenu u industriji neophodno je sintetizovati metallocenske katalizatore na nosačima. Zbog toga se vrše obimna istraživanja uticaja vrste nosača i njegove fragmentacije za vreme polimerizacije na kinetiku polimerizacije i morfologiju nastalog polimera [21].

Standardni Ziegler-Natta katalizatori, kao i novi tipovi metallocenskih katalizatora se već duži niz godina vrlo uspešno koriste u industrijskim razmerama za sintezu ogromnih količina različitih tipova poliolefina. Međutim, fini mehanizam odigravanja reakcije polimerizacije olefina inicirane ovim katalizatorima još uvek nije u potpunosti razjašnjen. Zbog toga se u literaturi može naći veliki broj radova sa različitim modelima tumačenja mehanizma i kinetike polimerizacije olefina sa ovim katalizatorima [22-24].

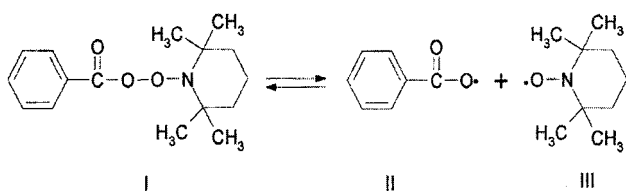
KONTROLISANA/"ŽIVA" RADIKALNA POLIMERIZACIJA

Iniciranjem reakcije polimerizacije vinilnih monomera slobodnim radikalima danas se u svetu proizvodi preko 50 mas.% polimera. Veliku primenu radikalna polimerizacija ima zato što omogućava polimerizaciju i kopolimerizaciju velikog broja monomera, što se može izvoditi na različite načine u različitim sredinama (gasna, tečna i čvrsta faza, suspenzija, disperzija i emulzija) i to diskontinualno i kontinualno u oblasti temperatura od 0°C do 300°C . Pored toga, ova reakcija je relativno neosetljiva na veliki broj primesa u reakcionoj smeši. Međutim, pored navedenih dobrih strana, mora se konstatovati da su vrlo ograničene mogućnosti kontrole molarne mase i raspodele molarnih masa, kao i molekulske strukture polimera nastalih pri izvođenju radikalne polimerizacije vinilnih monomera. Zbog toga je veliki broj istraživača dugi niz godina pokušavao da iznaženjem novih inicijatora omogući da se i pri radikalnoj polimerizaciji po želji dobije molarna masa, raspodela molarnih masa i molekulska, a samim tim i nadmolekulska struktura polimera. Jedan od prvih koji je u tome ostvario zapažen uspeh bio je japanac T. Otsu.

T. Otsu sa saradnicima je još 1982. godine pokazao da se tetraalkiltiuramdisulfidi i različito supstituisani

ditiokarbamati pod dejstvom toplotne ili svetlosne energije raspadaju na radikale koji mogu da iniciraju polimerizaciju vinilnih monomera i da pored toga učestvuju u reakcijama transfera lančane aktivnosti i terminacije [25]. Supstance koje se na takav način ponašaju pri radikalnoj polimerizaciji T. Otsu je nazvao iniferterima (**I**nitiator-**T**ransfer-**T**erminator Agents). Izučavanjem kinetike radikalne polimerizacije metilmetakrilata inicirane iniferterima konstatovano je da ne dolazi do pojave "gel-efekta", da molarna masa raste sa konverzijom monomera u polimer, odnosno sa vremenom polimerizacije i da pri tome nastali polimer ima znatno užu raspodelu molarnih masa od polimera dobijenih klasičnom radikalnom polimerizacijom. T. Otsu je takođe konstatovao da polimeri nastali iniciranjem vinilnih monomera iniferterima i sami mogu da iniciraju radikalnu polimerizaciju, odnosno da se ponašaju kao makroiniferteri i da su zbog toga pogodni za sintezu blok kopolimera. Polimerizacije inicirane iniferterima su po načinu odigravanja i svojstvima nastalih polimera slične "živoj" anjonskoj polimerizaciji [26]. Međutim, polimerizacija inicirana sa iniferterima se odigrava vrlo sporo, pa je do sada korišćena samo u laboratorijskim uslovima.

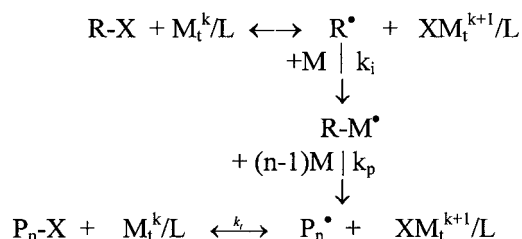
Korak dalje u naporima da se sintetizuju inicijatori koji će omogućiti izvođenje kontrolisane radikalne polimerizacije sa dovoljno velikim brzinama da bi mogle eventualno da se primene i u industrijskim razmerama učinio je M. Georges. On je sa saradnicima 1993. godine objavio rad u kome je opisao polimerizaciju stirena iniciranu sa benzoil-peroksidom u prisustvu 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi radikala (TEMPO) pri temperaturi od 125°C. Dobijeni uzorci polistirena su imali usku raspodelu molarnih masa sa stepenom polidisperznosti $Q = 1,05-1,15$ [27]. M. Georges sa saradnicima je predložio mehanizam iniciranja polimerizacije stirena po kome reakcija započinje tako što radikal nastao raspadom benzoilperoksida reaguje sa TEMPO-m pri čemu nastaje supstanca I. Supstanca I pri temperaturi izvođenja polimerizacije reverzibilno disocira, pri čemu nastaju dva radikala označena sa II i III:



Radikal II je u stanju da adira molekule stirena sve dok radikal III ne prekine reakciju propagacije. (Reakcija terminacije se odigrava isključivo sa radikalom III.) Budući da je reakcija disocijacije reverzibilna i brza to svaki makromolekul pri nastajanju prolazi kroz fazu rasta (disociran oblik) i fazu mirovanja (nedisociran oblik), pa zbog toga dolazi do ravnomernog porasta molarne mase sa vremenom polimerizacije, slično kao i pri iniciranju polimerizacije anjonima ili iniferterima. Ovaj način inicira-

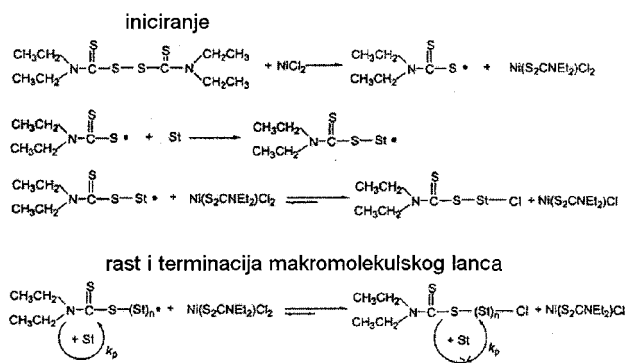
nja polimerizacije je relativno spor i može uspešno da se primenjuje samo za polimerizaciju stirena.

Wang i Matyjaszewski [28,29], Sawamoto i saradnici [30] i Percec i saradnici [31] su pokazali da se kontrolisana radikalna polimerizacija može katalizovati prelaznim metalima. K. Matyjaszewski je takve polimerizacije nazvao atom transfer radikalnim polimerizacijama (ATRP) [32]. Pri ATRP kao inicijator se koristi neki alkilhalogenid ($R-X$), jedinjenje nekog prelaznog metala u nižem oksidacionom stanju, kao na primer $Cu(I)$, $Fe(II)$, $Ru(II)$, $Ni(II)$, $Rh(I)$ ili $Pd(II)$ kao katalizator i elektron-donori kao što su npr. 2,2'-bipiridin (bipy) ili trifenilfosfin (PPh_3) kao kompleksirajući agensi, odnosno ligandi (L). Reakcija nastajanja slobodnog radikala, R, i iniciranja polimerizacije, prema ovome autoru, odigrava se kao što je to prikazano na shemi 1.



Shema 1. Mehanizam ATRP inicirane sa nekim prelaznim metalom u nižem oksidacionom stanju (M – molekul monomera; k – oksidaciono stanje prelaznog metala, P_n – stepen polimerizacije) Scheme 1. Mechanism of ATRP initiated by a transition metal in the lower oxidation state (M – monomer molecule, k – oxidation state of the transition metal, P_n – degree of polymerization)

Izučavanjem kontrolisane radikalne polimerizacije vinilnih monomera otkriveno je da se umesto halogenida nekog organskog jedinjenja, kao inicijatori mogu koristiti i klasični iniferteri. Na shemi 2 je prikazan mehanizam polimerizacije stirena iniciranog sa tetraetiluramdisulfidom (TD) kao inicijatorom, $NiCl_2$ kao katalizatorom i PPh_3 kao ligandom, koji su predložili P. Li i K.Y. Qiu [33,34].



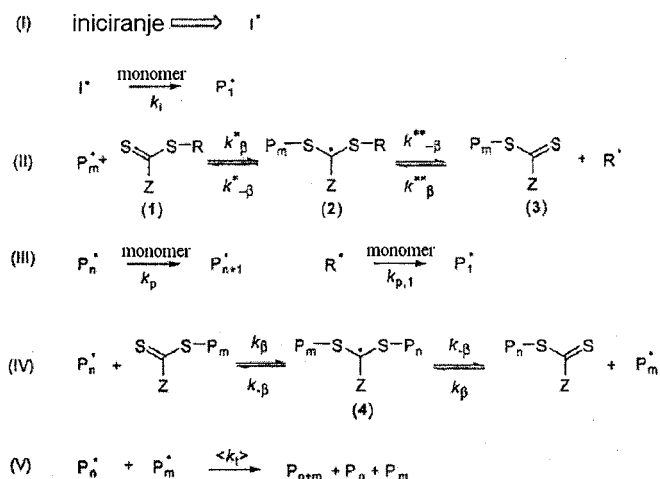
Shema 2. Mehanizam kontrolisane/žive radikalne polimerizacije stirena inicirane sa TD/ $NiCl_2$ / PPh_3 (Uprošćenja radi na shemi 2 nije prikazan ligand PPh_3)

Scheme 2. Mechanism of controlled/living radical styrene polymerization initiated by TD/ $NiCl_2$ / PPh_3 (For the sake of simplicity, a ligand PPh_3 was omitted in scheme 2)

P. Li i K.Y. Qiu su pomoću ^1H NMR spektroskopije pokazali da svaki sintetizovani makromolekul kao α -grupu ima Et_2NCS_2 – grupu, a kao ω -grupu atom hlora i time su potvrdili predloženi mehanizam polimerizacije. To se moglo i pretpostaviti zato što je energija veze Ni–S veća od energije veze Ni–Cl, pa je za očekivati da se reakcija terminacije odigrava transferom hlora.

Na opisane načine se može uspešno inicirati polimerizacija monomera kao što su stiren, metilmetakrilat, butilakrilat, 2–hidroksi–etilakrilat, akrilonitril itd. Sve te reakcije pokazuju osnovne karakteristike kontrolisane/"žive" radikalne polimerizacije. Dobijaju se polimeri sa uskom raspodelom molarnih masa i sa ω -halogenidom kao krajnjom grupom. Sintetizovani polimeri se ponašaju kao makroinicijatori i pogodni su za sintezu kopolimera. Na opisane načine se ne mogu uspešno polimerizovati monomeri koji sadrže karboksilnu grupu, zato što oni mogu da protonizuju ligand ili nagrade stabilan kompleks sa metalom (katalizatorom).

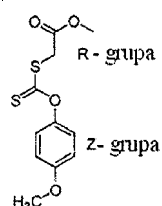
U poslednjih nekoliko godina razvijen je novi način iniciranja kontrolisane/"žive" radikalne polimerizacije, koji se naziva reverzibilno adicione fragmentaciona transfer polimerizacija i obeležava sa RAFT (reversible addition fragmentation chain transfer) – polimerizacija [35–37]. Kada se pri RAFT – polimerizaciji kao RAFT agensi umesto standardnih ditioestara koriste odgovarajući ksantati ova polimerizacija se naziva MADIX (macromolecular design via interchange of xanthates) polimerizacija. Na shemi 3 je prikazan uprošćen mehanizam MADIX/RAFT polimerizacije [38].



Shema 3. Osnovni mehanizam reverzibilno adicione fragmentacione transfer polimerizacije (RAFT/MADIX)

Scheme 3. Basic mechanism of reversible addition fragmentation transfer polymerization (RAFT/MADIX)

MADIX – reagens označen sa (1) na shemi 3 može da ima sledeći oblik:



Variranjem grupa R i Z može se uticati na aktivnost MADIX – reagensa.

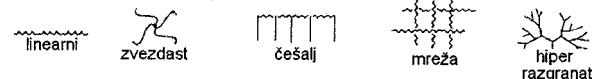
Kao što se vidi na shemi 3 reakcija polimerizacije započinje raspadom nekog klasičnog inicijatora i reakcije I, III i V su opšte poznate reakcije klasične radikalne polimerizacije. Suštinu RAFT/MADIX polimerizacije čine reakcije prikazane jednačinama II i IV na shemi 3. Ovim reakcijama se na prikazani način kontroliše rast makromolekula. Korišćenjem RAFT/MADIX reagenata moguće je pod kontrolisanim uslovima izvesti i polimerizaciju vinilnih monomera sa karboksilnim grupama, kao i nekih drugih monomera (npr. vinilacetat), koje nije moguće polimerizovati korišćenjem metode ATRP [38].

Poslednjih nekoliko godina velika pažnja je posvećena izučavanju mehanizma i kinetike kontrolisane/"žive" radikalne polimerizacije vinilnih monomera ali se sada objavljuje sve više radova u kojima se opisuje primena kontrolisane polimerizacije u cilju sinteze polimera sa specifičnom molekulskom strukturom koja omogućava spontano nastajanje različitih nadmolekulskih oblika. Na slici 2 su prikazani primeri molekulske strukture makromolekula koji mogu da budu sintetizovani primenom samo kontrolisane/žive radikalne polimerizacije ili u kombinaciji sa polikondenzacijom ili jonskom polimerizacijom [39].

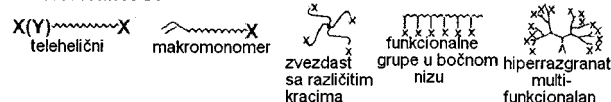
kompozicija



molekulska struktura



funkcionalnost



Slika 2. Različiti oblici makromolekula koji se mogu sintetizovati kontrolisanom/"živom" radikalnom polimerizacijom ili kombinacijom različitih mehanizama polimerizacije

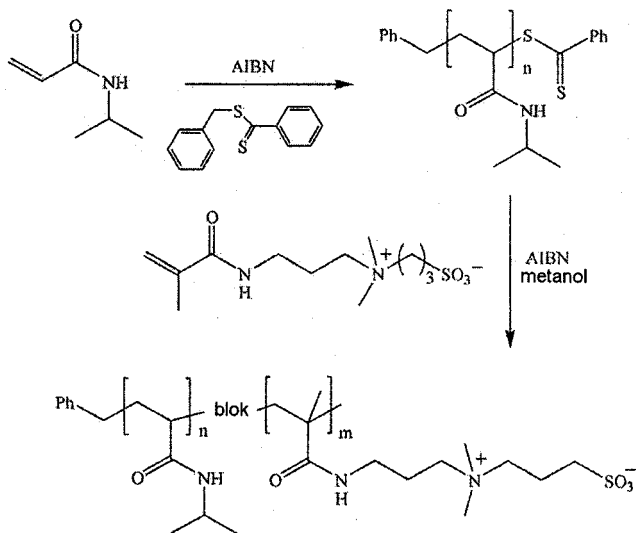
Figure 2. Various shapes of macromolecules that can be synthesized by controlled/"living" radical polymerization or by a combination of different polymerization mechanisms

Svojstva polimera, a samim tim i moguće oblasti njihove primene zavise ne samo od molekulske već i od nadmolekulske strukture makromolekula. Imajući u vidu mogućnosti krojenja molekulske strukture makromolekula primenom kontrolisane/"žive" radikalne polimerizacije očekuje se da će primena ovoga načina polimerizacije omogućiti da se od već standardnih monomera dobiju polimerni materijali sa potpuno novim svojstvima. To će biti ilustrovano na nekoliko primera.

Sa modifikovanim poli(etilenoksidom) – PEO različitim molarnih masa (2000–20000 g/mol) kao makroinicijatorom za kontrolisanu radikalnu polimerizaciju (ATRP) prikazana je jedna nova mogućnost za sintezu blok kopolimera [40]. Zagrevanjem stirena sa PEO–inicijato-

rom/CuCl/bipy dobija se amfilni površinski aktivni kopolimer PEO-b-PS.

Vodorastvorli N-izopropilakrilamid(NIPA)/3-[N-(3-metilakrilamido propil)-N,N-dimetilamino-propansulfonat](SPP)-blok kopolimer dobijen je RAFT-postupkom uz primenu AIBN kao klasičnog inicijatora. Reakcija iniciranja polimerizacije je prikazana na shemi 4.



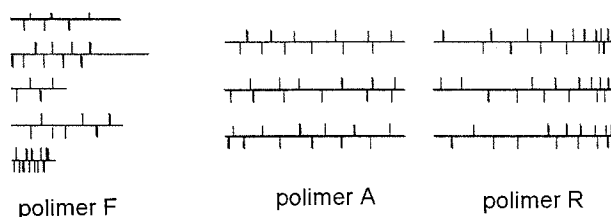
Shema 4. Uprošćen prikaz sinteze blok kopolimera NIPA-co-SPP RAFT - postupkom

Scheme 4. Simplified presentation of NIPA-co-SPP block copolymer synthesis by the RAFT method

Sintetizovani kopolimer u rastvoru pokazuje dvojamu termoosetljivost. Poli-NIPA-blok pri tome ima donju kritičnu temperaturu rastvaranja (LCST) i rastvoran je pri nižim temperaturama i kolabira pri povišenju temperature. Poli-SPP-blok ima gornju kritičnu temperaturu rastvaranja (UCST) i rastvara se pri povišenim temperaturama. Variranjem dužine blokova mogu se dobiti blok-kopolimeri, koji mogu da se rastvaraju i daju stabilne rastvore u intervalu temperatura od 0°C do 100°C. Iznad i ispod navedenih temperatura kopolimeri se izdvajaju iz rastvora u obliku micela (domena) različitog oblika i polarnosti.

Pri nižim temperaturama nastaju domeni koji su polarni i ne mogu da rastvaraju (solubilišu) hidrofobne supstance. Pri višim temperaturama nastali domeni su nepolarni što omogućava rastvaranje (solubilizaciju) hidrofobnih supstanci u rastvoru kopolimera. Prikazanim rezultatima je demonstrirano kako se izborom komonera i variranjem dužine i odnosa dužina blokova opisanim RAFT postupkom kopolimerizacije mogu dobiti termoosetljivi kopolimeri kod koji je moguće jednostavnim izmenom temperature uticati na strukturu agregata u rastvoru, a samim tim i na njihova svojstva [41].

Korišćenjem različitih mehanizama polimerizacije moguće je od istih monomera dobiti polimere sa različitim molekulskim strukturama. Tako naprimer kopolimerizacijom MMA i PDMS-MA-makromonera (PDMS -



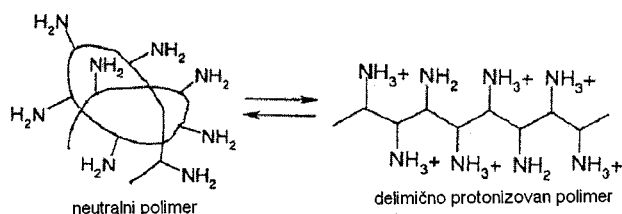
Slika 3. Kopolimer MMA i makromonera PDMS-MA sintetizovan klasičnom radikalnom polimerizacijom (polimer F), ATRP (polimer A) i RAFT polimerizacijom (polimer R)

Figure 3. Copolymer of MMA and macromonomer PDMS-MA synthesized by classical radical polymerization (polymer F), by ATRP (polymer A) and by RAFT polymerization

olidimetilsiloksan) postupkom ATRP dobija se homogeno razgranat kopolimer (A - na slici 3), RAFT postupkom gradijentni kopolimer (R - slika 3) i postupkom standardne radikalne kopolimerizacije heterogeno razgranat polimer (F - slika 3) [42].

Percec je uspeo da izvede kontrolisanu/"živu" polimerizaciju vinilhlorida u vodi pri sobnoj temperaturi. U svojstvu inicijatora je koristio jodoform, a kao katalizator nascentni C_u^0 sa aminskim ligandima [43].

Müllen je uspeo da sintetizuje poli(metilenamin) radikalnom polimerizacijom polazeći od acetilovanog 1,3-2H-4-imidazolin-2-ona i naknadnom hidrolizom. Protonizovanjem sintetizovanog polimera nastaje kation-ski polimer sa najvećom do sada ostvarenom gustinom naelektrisanja [44]. (Do sada je to bio poli(etilenamin) komercijalni proizvod firme BASF). Protonizacijom se menja i konformacija ovog polimera kao što je to pokazano na slici 4.



Slika 4. Promena konformacije makromolekula poli(etilenamina) pri promeni pH vrednosti rastvora od neutralne do kisele

Figure 4. Change of poly(ethyleneamine) macromolecule conformation by changing the solution pH from neutral to acidic

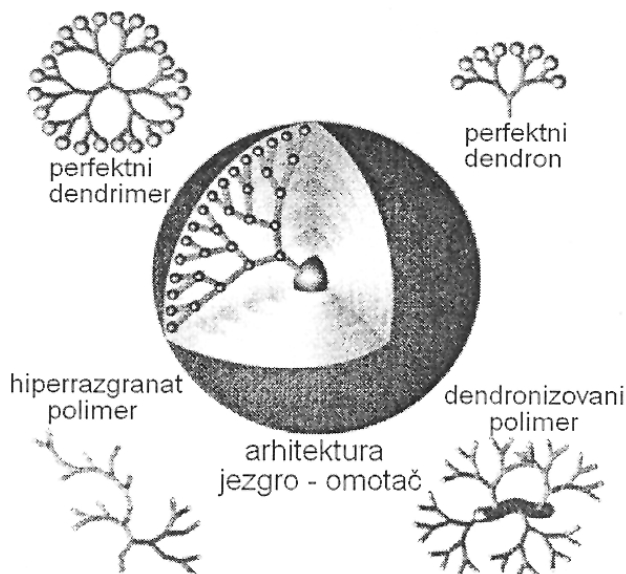
U toku 2003. godine Khokhlov i saradnici [45] su opisali vrlo interesantne pokušaje da koristeći metod Monte-Carlo simulacije predvide kakvu bi nadmolekulsku strukturu trebalo da ima neki polimer dobijen kopolimerizacijom amfilnih monomera. Oni su naime prepostavili da bi redosled monomera u polimeru morao da uslovi tercijernu strukturu nastalog kopolimera. Prema simulaciji modela koji su postavili dobili su da bi kopolimer kakav su zamislili trebao spontano da formira strukturu jezgro-omotač. Matematičku simulaciju su uspeli eksperimentalno da potvrde kopolimerizacijom N-vinilkaprolaktama i N-vinilimidazola u vodenom rastvoru DMSO i modifikovanjem sa poli(4-hlormetilstirenom).

RAZGRANATI MAKROMOLEKULI

Postojanje razgranatih makromolekula je dokazao H. Staudinger još 1937. godine [46]. Značajan doprinos izučavanju razgranatih polimera dao je P. Flory [47]. On je konstatovao da "statistički $AB_{(f-1)}$ – polikondenzati" nastaju statističkim uzastopnim grananjem makromolekula pri reakciji npr. AB_2 , odnosno AB_m monomera i to u slučaju kada mogu da reaguju samo grupe A i B, dok nastajanje veza A–A ili B–B nije moguće. P. Flory je takođe prvi opisao i zakon brzine za nastajanje razgranatih polimera reakcijom polikondenzacije.

1985. godine opisana je sinteza poliglicerina anjonskom polimerizacijom [48], a 1995. godine katjonska polimerizacija derivata stirena koji u para položaju imaju hlor–metil–grupu [49]. Hiper–razgranate makromolekule, kao što je npr. polietilenimin, proizvodi firma BASF već više od 50 godina i to u količinama koje se danas kreću preko 20000 tona godišnje. Ovaj polimer sa molarnom masom od oko 25000 g/mol i relativno uskom raspodelom molarnih masa ima najveću primenu kao aditiv pri proizvodnji papira. Međutim, interes za razgranate polimere je naročito porastao posle 1990. godine, kada je D. Tomalia detaljno opisao sintezu specijalnih hiper–razgranatih polimera sa potpuno definisanom strukturom makromolekula, istom molarnom masom i radijalnom simetrijom, koje je nazvao dendrimerima [50]. Od tada praktično ne prestaje interes za izučavanjem sinteze, strukture i primene ove vrste makromolekula. Na slici 5 su prikazani tipični primeri građe različito razgranatih makromolekula i opšte prihvaćena nomenklatura [51].

Dendrimeri, kao i hiperrazgranati makromolekuli (slika 5) imaju veliki broj grana i krajnjih grupa, koje je

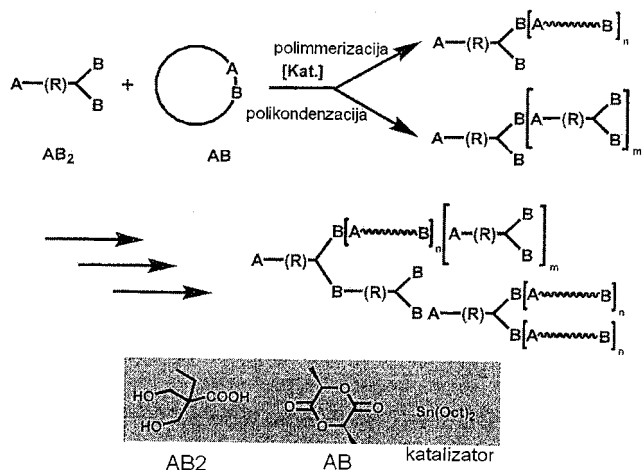


Slika 5. Molekulska građa (arhitektura) i nomenklatura razgranatih – dendritskih makromolekula

Figure 5. Macromolecular structure (architecture) and nomenclature of branched – dendrite macromolecules

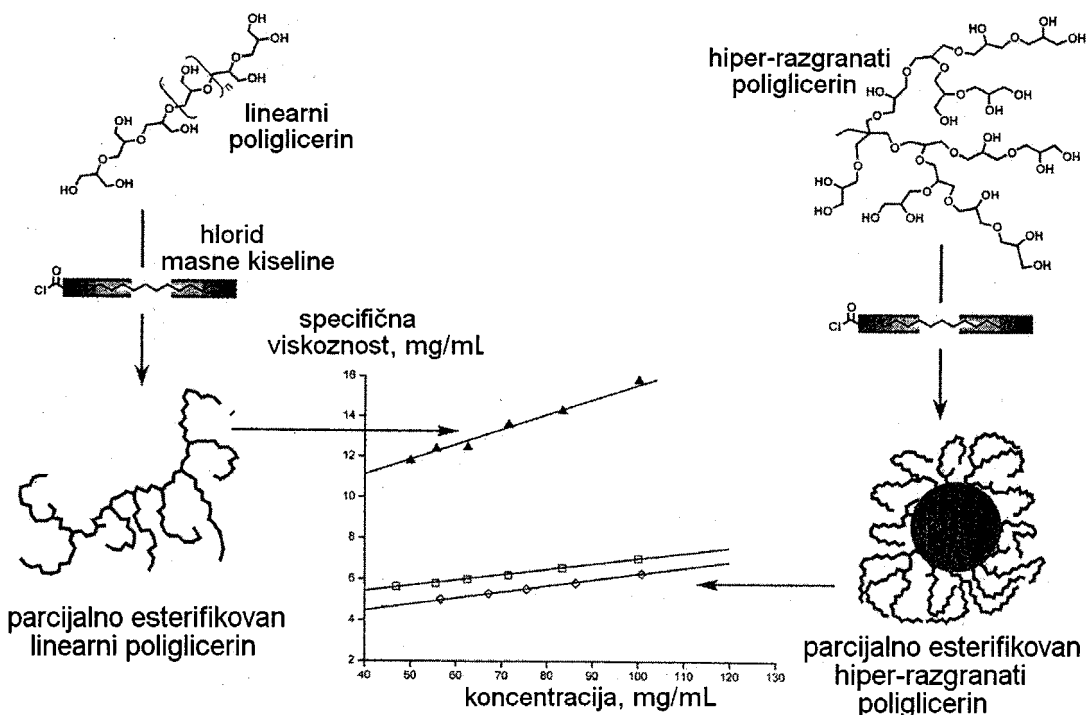
moгуće funkcionalizovati i njihova svojstva prilagoditi različitim namenama. Zbog toga je u literaturi približno ista pažnja posvećena izučavanju novih reakcija za sintezu svih strukturnih oblika razgranatih makromolekula prikazanih na slici 5, kao i primeni različitih reakcija i postupaka polimerizacije u cilju ugradnje novih grana i krajnjih funkcionalnih grupa, kao i agregata koji nastaju udruživanjem dendritskih polimera i dendrona [52]. Hemija dendritskih polimera je povezana sa biohemijom, medicinom, fizikom, fizičkom hemijom i inženjerstvom. Zbog toga se ovom oblašću nauke bavi sve veći broj istraživača različitog profila i to kako u naučnim institutima tako i u industriji, a samim tim raste i broj publikacija posvećen ovoj oblasti nauke o polimerima [53].

O osnovama sinteze dendrimera je već pisano na našem jeziku [54,2], pa će u daljem tekstu biti navedene neke novine u sintezi hiperrazgranatih polimera. H. Frey sa saradnicima je pokazao da se pri laganom dodavanju vrlo reaktivnog monomera polifunkcionalnim molekulima inicijatora mogu dobiti hiper–razgranati polimeri sa užom raspodelom molarnih masa. Kompjuterskim simulacijama se došlo do zaključka da se srednja brojna vrednost molarne mase tako nastalog polimera može izračunati iz odnosa koncentracije monomera i inicijatora $M_n = [M]/[I]$, kao i da polidisperznost opada sa porastom funkcionalnosti inicijatora, f , ($M_w/M_n = 1+1/f$). Frey sa saradnicima je to potvrdio pri sintezi hiper–razgranatog poliglicerina kao i nekih drugih hiper–razgranatih polimera [55,56]. Na slici 6 je prikazano kako se može sintetizovati jedan hiper–razgranati polimer kombinacijom reakcije kondenzacije i polimerizacije sa otvaranjem prstena. Variranjem odnosa AB_2 i AB može se menjati stepen grananja kao i hemijski sastav, a samim tim i svojstva sintetizovanog hiper–razgranatog polimera [57].



Slika 6. Kopolimerizacija jednog AB_2 (2,2-bis(hidroksi-metil)buterna kiselina) i jednog cikličnog monomera AB (L-laktid) u prisustvu katalizatora (kalaj-bis(2-etil heksanoat))

Figure 6. Copolymerization of an AB_2 (2,2-bis(hydroxy-methyl)butyric acid) and a cyclic monomer AB (L-lactide) in the presence of tin-bis(2-ethyl-hexanoate) catalyst



Slika 7. Shematski prikaz linearnog i hiper-razgranatog poliglicerina pre i posle parcijalne esterifikacije sa hloridom neke masne kiseline i uticaj ovih promena na specifičnu viskoznost njihovih rastvora (▼, ◻ – u vodi, ◇ – u hlороformu)

Figure 7. Schematic presentation of linear and hyper-branched polyglycerine before and after partial esterification by some fatty acid chloride and the effect of these changes on the specific viscosity of their solutions (▼, ◻ – in water, ◇ – in chloroform)

Sintezu dendronizovanih polimera ugradnjom većeg broja dendrona u osnovni makromolekulski lanac polistirena i poli(para-fenilena) opisao je Schlüter sa saradnicima [58].

Delimičan odgovor na ključno pitanje zašto se izučavanju razgranatih polimera poklanja posebna pažnja i koja to nova svojstva imaju razgranati polimeri u odnosu na linearne polimere istog hemijskog sastava ilustrovano je na slici 7 na primeru linearnog i hiper-razgranatog poliglicerina približno istih molarnih masa. Na slici 7 je prikazana molekulska struktura linearnog i hiper-razgranatog poliglicerina pre i posle parcijalne esterifikacije sa hloridom jedne masne kiseline pri istom stepenu supstitucije [59].

Kao što se vidi na slici 7 hiper-razgranati poliglicerin posle parcijalnog esterifikovanja dobija kompaktnu strukturu jezgro/omotač. Ta promena molekulske strukture ima za posledicu da takav makromolekul spontano prelazi iz vode u hlороform. Time je omogućeno da se neka supstanca rastvorna u vodi, praktično inkapsulira u makromolekulu i iz vodene faze prenese u nepolarnu.

Specifična viskoznost linearnog poliglicerina je dosta veća od specifične viskoznosti rastvora hiper-razgranatog poliglicerina i pored toga što imaju približno iste molarne mase i iste stepene supstitucije. Prelaskom makromolekula u hlороform specifična viskoznost se još smanjuje. Opisana svojstva omogućavaju čitav niz potpuno novih oblasti primene razgranatih u odnosu na linearne polimere.

Z. Guan je pokazao da je moguće polazeći od etena i nekih funkcionalizovanih olefina izvesti sintezu i to u jednom stupnju hiper-razgranatih polimera sa komplikovanom strukturom jezgro-omotač [60].

Izučavanjem sinteze i svojstava razgranatih polimera se došlo do saznanja da za neke primene nije potrebno izvoditi vrlo komplikovanu sintezu dendrimera, već da i hiper-razgranati polimeri u velikom broju slučajeva imaju zadovoljavajuća svojstva. Primena perfektnih dendrimera je predviđena za proizvodnju skupih specifičnih farmaceutskih proizvoda i supstanci za diagnostiku, kao i model supstanci pri proveru nekih metoda karakterisanja i izučavanju veze struktura/svojstva. Hiperrazgranati polimeri su pogodni za slučaj kada su potrebni makromolekuli veće molarne mase (pseudogeneracije) ili pri industrijskoj primeni kada su potrebne veće količine polimera sa nižom cenom.

U poslednjih nekoliko godina u velikom broju radova opisana je primena razgranatih polimera u medicini, ali i konkretna primena u industriji [53].

Dendrimeri se primenjuju kao diagnostičke supstance za dobijanje slike pri NMR i elektroluminescencije, kao dendrijska lepila u hiruriji očiju, vektori za gentransfekciju, kao i za proizvodnju nosača lekova koji omogućavaju lagano otpuštanje leka u željenim organima. To će biti ilustrovano na nekoliko primera. "Gadomer-24" je dendrimer na bazi lizina sa 24 kompleksirana atoma Gd sa krajnjim grupama, koji kao diagnostičko sredstvo omogućava vrlo kontrastne snimke pri primeni

magnetnerezonantne–angiografije. Pogodna relaksacijska i retencijska svojstva omogućavaju dobijanje posebno pouzdanih snimaka zidova srčanih komora. Posle intravenoznog unošenja u organizam i određenog vremena zadržavanja potpuno se izluči iz organizma. Ovaj proizvod se nalazi u poslednjoj fazi medicinske provere i biće proizvođen u količini od 1000 kg godišnje. Gadolin 24 je praktično prvi dendrimer koji će u većem obimu biti primenjivan in vivo. Firma QIAGEN GmbH je takođe već komercijalizovala neke dendrijske poliamine kao vektore za gentransfekciju in vitro [<http://www.qiagen.com/transfectiontools>].

Hiper–razgranati polimeri se već koriste kao aditivi za mastila za štampače. Novi hiperrazgranati poliuretani se koriste kao aditivi drugim polimerima ili lakovima, kojima poboljšavaju prerađljivost, tvrdoću i fleksibilnost, kao i otpornost na grebanje [61]. Firma DSM komercijalno proizvodi jedan hiper–razgranati polimer na bazi poliesteramida pod nazivom "Hybrane" namenjen za primenu u industriji papira, petrohemiji i elektronici. Na tržištu se mogu naći još i hiper–razgranati polimeri na bazi alifatskih poliestara (Perstop), polietara (Hyperpolymers) i već pominjanih polietilenimina.

Amfifilni dendrimeri i hiper–razgranati polimeri mogu da solubilizuju metalne soli i da posluže kao matrica za dobijanje čestica nano dimenzija naročito plemenitih metala. Ovakvi proizvodi mogu uspešno da se koriste kao katalizatori, a mogu da se koriste i kao antibakterijski premazi kao naprimer čestice srebra inkapsulirane u hiper–razgranatim modifikovanim polietileniminima. Zbog velikog broja krajnjih grupa koje se mogu modifikovati neki hiper–razgranati polimeri se koriste kao rastvorni nosači pri kombinatornoj sintezi [62]. Očekuje se takođe da će neki hiper–razgranati polimeri kao dobri provodnici Li–jona, naći primenu kao čvrsti elektroliti pri izradi baterija.

Imajući u vidu da se sve veći broj istraživača bavi ovom oblasti nauke može se očekivati da će u dogledno vreme biti otkriveni novi jednostavni načini sinteze razgranatih polimera koji će omogućiti da se sintetizuju polimeri sa željenom molekulskom strukturom i stepenom grananja, a samim tim će se dobiti i polimerni materijali sa novim svojstvima i oblastima primene.

Treba napomenuti da se u našoj zemlji grupa istraživača, okupljena oko firme "Duganova", intenzivno i vrlo uspešno bavi izučavanjem sinteze, karakterisanja, funkcionalizacije i primene hiper–razgranatih polimera na bazi alifatskih poliestara.

FUNKCIONALNI POLIMERI

Pod funkcionalnim polimerima se podrazumevaju polimeri koji se sintetizuju sa ciljem da se njihovom primenom reši neki problem koji nije moguće rešiti sa nekom drugom vrstom materijala. Za razliku od standardnih polimera, koji se nalaze na tržištu u velikim količinama i svaki od njih koristi za različite namene, funkcionalni polimeri se sintetizuju najčešće samo za jednu,

odnosno za jednog kupca i to u relativno malim količinama. Njihova cena je visoka i za razliku od standardnih polimera vrlo malo zavisi od stanja na opštem tržištu polimernih materijala. Razvojem i proizvodnjom funkcionalnih polimera mogu da se bave samo proizvođači polimera ili instituti sa izuzetno obučanim kadrovima i opremljenim laboratorijama i to najčešće u saradnji sa naručiocem, odnosno kupcem. Značaj funkcionalnih polimera biće ilustrovan na nekoliko izabranih primera.

U kozmetičkoj industriji polimeri imaju široku primenu. Naročito je značajna primena polimera u sredstvima za negu kose. Polimeri koji se primenjuju u ovoj oblasti se grubo mogu podeliti u dve grupe. U prvu grupu spadaju polimeri koji se u odgovarajućim formulacijama koriste za modeliranje i održavanje frizure, a u drugu grupu polimeri koji se koriste za negu i poboljšanje strukture vlasi kose. Za modeliranje i održavanje frizure se koriste homopolimeri i kopolimeri na bazi sledećih monomera: vinilpirolidon, vinilpiridin i različiti metakrilati, kao i njihovi derivati. Pored navedenih sintetskih polimera već desetak godina se koriste i neki prirodni polimeri kao što je citozan. Zajedničkim istraživanjima stručnjaci proizvođača polimera i sredstava za modeliranje i održavanje frizure uspevaju da izmenom molekulske strukture i molarne mase polimera prilagode njihova svojstva tako da mogu da zadovolje čitav niz nekada i protivurečnih zahteva, npr. da mogu da se koriste na ekvatoru ili severnom polu. Polimeri koji se koriste za negu kose se obično dodaju šamponima, sredstvima za ispiranje kose, bojama za kosu ili sredstvima za formiranje talasaste kose. Osnovna karakteristika ovih polimera je da imaju katjon–aktivne grupe (kvaternarni amonijum grupe) koje im omogućavaju da se selektivno vežu na negativno naelektrisanim mestima oštećenja vlasi kose i na taj način štite kosu, ali doprinose i njenom boljem izgledu. U ove svrhe se koriste već pominjani sintetski i prirodni polimeri u koje je uvedena katjonska grupa. Ilustracije radi biće navedeno da je nemačka firma WELLA, koja se bavi proizvodnjom sredstava za tretman kose u toku 2001. godine ostvarila bruto obrt od 2,82 milijarde evra.

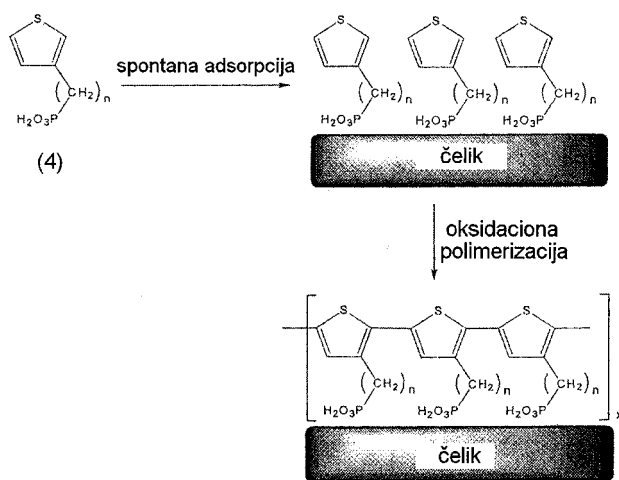
Opšte je poznato da u velikom broju postrojenja, a naročito na njihovoj površini, dolazi do razvoja mikroorganizama (bakterije, gljive, alge) koje su nepoželjne i koje npr. preko mikrobiološke korozije stvaraju velike štete u industriji. Za sprečavanje razvoja mikroorganizama za sada se koriste organski biocidi ili neka metal–organska jedinjenja kalaja, kadmijuma i hroma. Navedene supstance su toksične i u Evropskoj zajednici je već doneta odluka o njihovoj postepenoj zameni sa manje toksičnim supstancama. Zbog toga je firma Creavis Technologies & Innovation, koja je po kontrolom nemačkog koncerna "Degussa", razvila i sintetizovala jedan nov polimer sa specifičnom molekulskom strukturom, koji ima jako izražena antimikrobna svojstva. Za razliku od klasičnih biocida on se ne troši pri reakciji sa mikroorganizmima, zato što se njegovo dejstvo zasniva na elektrostatičkim interakcijama sa mikroorganizmima. Ovaj polimer se već može naći na tržištu u dva oblika od kojih se jedan meša sa organskim rastvaračima i polimerima, a drugi se može dodavati u vodene disperzije [63].

Jedna od oblasti primene elektroprovodnih polimera je zaštita metala od korozije [64,65]. U cilju zaštite metala od korozije neophodno je elektroprovodni polimer u što je moguće tanjem sloju naneti na površinu metala.

Elektrohemijski iniciranom polimerizacijom moguće je naneti sloj elektroprovodnog polimera određene debljine na površinu metala (elektroda). Problem se pojavljuje u slučaju kada se želi zaštititi metalni predmet sa vrlo tankim slojem elektroprovodnog polimera. Nanošenje tankog sloja elektroprovodnog polimera na podlogu predstavlja problem zato što su elektroprovodni polimeri najčešće nerastvorni i netopivi. Na slici 8 je shematski prikazano kako su stručnjaci u Institutu Karl-Winacker u Frankfurtu rešili ovaj problem. Oni su sintetizovali derivat tiofena označen sa (4) na slici 8. Ovaj derivat tiofena se spontano adsorbuje i čvrsto veže na površini čelika, na način kako je to prikazano na slici 8, i formira fino uređen monomolekulski sloj. Pomoću jakog oksidacionog sredstva inicira se polimerizacija sredeđenih molekula derivata tiofena i dobije monomolekulski sloj politiofena na površini čelika, koji je dovoljan da čelik štiti od korozije [66].

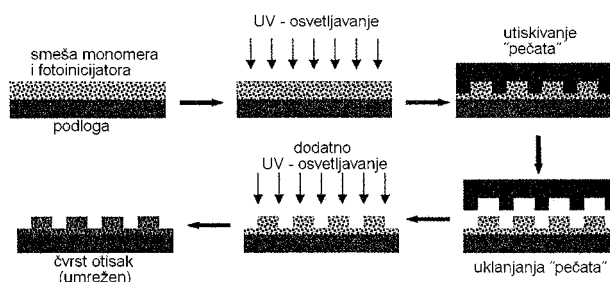
Korišćenjem elektroprovodnih polimera već su razvijeni polimerni – savitljivi čipovi i štampana kola, koji će vrlo brzo početi da se koriste u svim slučajevima u kojima fleksibilnost predstavlja značajnu prednost u odnosu na klasične čipove i štampana kola.

Pri korišćenju nano–litografije potrebno je sa originala, koji na jednoj površini ima nanostrukturne elemente (pečat) reprodukovati te elemente na sloju polimera (najčešće PMMA) koji je nanet npr. na površinu pločice od silicijuma (Wafer). Da bi se to ostvarilo neophodno je polimer zagrejeti iznad temperature ostakljivanja, utisnuti "pečat" u njega i dosta dugo čekati da se strukturirani polimer ohadi pre razdvajanja od "pečata". Problemi koji



Slika 8. Uprošćen prikaz formiranja zaštitnog sloja politiofena na površini čelika

Figure 8. Simplified presentation of polythiophene protective layer formation on a steel surface



Slika 9. Shematski prikaz dobijanje reljefnog otiska nano dimenzija na nekoj podlozi sa odgovarajućeg "pečata" primenom UV – umrežavajuće fotopolimerne kompozicije

Figure 9. Schematic presentation of nano-dimension relief impression derivation on a substrate with a corresponding "stamp" by UV – crosslinkable photopolymeric composition

su do sada postojali pri primeni ovoga postupka npr. pri proizvodnji OLEDs (svetleće organske diode), su prevaziđeni primenom specijalne fotoosetljive kompozicije, koja može da se sastoji od smeše višefunkcionalnih monomera, oligomera, polimera i fotoinicijatora. U svojstvu fotoosetljive kompozicije može da se koristi i samo funkcionalizovani hiper–razgranati polimeri sa fotoinicijatorom [67]. Na slici 9 dat je shematski prikaz dobijanja reljefnog otiska nanodimenzija na nekoj podlozi.

Kada se tanak sloj fotoosetljive kompozicije male viskoznosti nanese na površinu pločice npr. silicijuma (slika 7) i osvetli UV–svetlošću dolazi do započinjanja reakcije polimerizacije, odnosno umrežavanja. Kada se dostigne odgovarajući stepen konverzije, odnosno odgovarajuća konzistencija u smešu se pri sobnoj temperaturi utisne "pečat" i podloga strukturira. Pečat se odmah posle toga uklanja i vrši se dodatno fotoumrežavanje čime se fiksira oformljena nanostruktura. Ovaj postupak se obavlja pri sobnoj temperaturi i za vrlo kratko vreme [68].

U poređenju sa svetlosnim diodama od neorganskih poluprovodnika, koje su već decenijama poznate, pomoću organskih svetlo–emitujućih dioda (OLEDs) je moguće zahvaljujući značajnim razlikama u molekularnoj strukturi ostvariti emitovanje praktično celog spektra vidljive svetlosti. Primenjene supstance se mogu u obliku tankih filmova naneti i na fleksibilne podloge i po želji oblikovati. To omogućava da se naprave npr. savitljivi monitori za kompjutere, potpuno ravni monitori televizora ili mobilnih telefona.

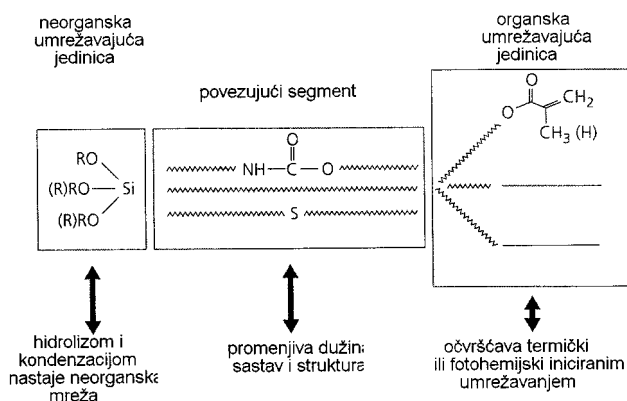
Najznačajnija grupa polimera na bazi akrilne kiseline su slabo umreženi kopolimeri modifikovane akrilne kiseline i dimetakrilata koji se koriste kao superadsorbenti npr. za izradu dečijih pelena. Ovi proizvodi se permanentno usavršavaju u pogledu količine vezane tečnosti, neutralizacije mirisa i ponašanja pod dejstvom pritiska. Do 2004. godine u svetu su izgrađeni kapaciteti za proizvodnju oko jednog miliona tona ovih kopolimera, pa se po tome kriterijumu ovi kopolimeri mogu svrstati u grupu standardnih – masovnih polimera.

H. Hou i saradnici su pokazali da je podešavanjem električne provodljivosti rastvora polimera moguće taj

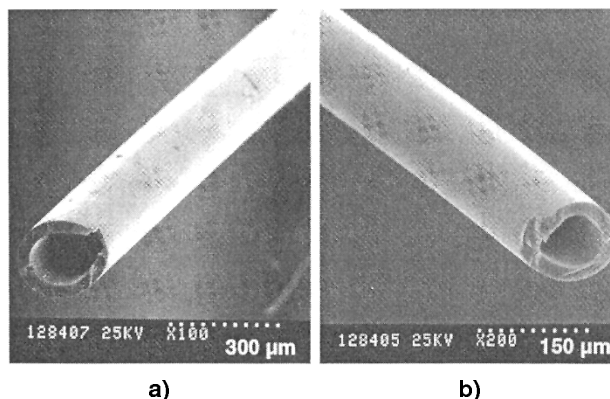
rastvor koristiti za kontinualno izvlačenje polimernih vlakana sa prečnikom i manjim od 10 nm. Primenom TUFT – procesa (Tubes by Fiber Templates) moguće je koristeći pomenuta vlakana kao matricu dobiti nano šuplja vlakana. Dopovanjem sa metalima i izolovanjem sa pogodnim polimerom na ovaj način se može dobiti nano kabl sa provodnikom prečnika oko 10 nm [69].

U poslednjih nekoliko godina posebna pažnja se poklanja sintezi hibridnih organsko–neorganskih polimera. Ilustracije radi u okviru ovoga rada će biti prikazani rezultati T. Ballweg–a i H. Wolter–a koje su dobili radeći na razvoju organsko–neorganskog polimera koji su koristili za dobijanje šupljih membranskih vlakana [70]. Ovi autori su kao polaznu supstancu za sintezu koristili multifunkcionalne silane kao što je npr. oligometakrilat–alkoksisilan čija je strukturna formula prikazana na slici 10. Kao što se vidi polazna supstanca se sastoji iz tri dela: jednog neorganskog i jednog organskog dela koji mogu da umrežavaju i jednog segmenta koji ih povezuje. Neorganska reaktivna jedinica ima Si kao centralni atom i može reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksi grupe da se transformiše u Si–O–Si grupe, koje mogu dalje sa susednim grupama da nagrade prostornu neorgansku mrežu staklastestrukture. Reaktivne organske grupe (akrilatne) mogu da budu termički ili fotohemijski inicirane i da radikalnom polimerizacijom formiraju organsku prostornu mrežu. Variranjem ukupnog broja organskih i neorganskih reakcionih grupa, kao i sastava, strukture i dužine povezujućih segmenata moguće je u širokim granicama uticati na svojstva gotovog proizvoda.

Šuplja vlakna se dobijaju tako što se reakciona smeša (oligomeri, katalizator i inicijator) zagreva na potrebnu temperaturu u uređaju za izvlačenje vlakana u kome započinju reakcije hidrolize i kondenzacije i formiranja neorganske mreže. Reakciona smeša se zatim istiskuje kroz specijalnu diznu sa centralnim kanalom za gas u kojoj se formira šuplje vlakno. Po izlasku iz dizne vlakno se izlaže dejstvu UV–zraka pri čemu dolazi do odigravanja reakcije umrežavanja i nastajanja organske mreže i nastanka konačnog oblika i dimenzija formiranog vlakna. Autori su ovaj postupak patentirali.



Slika 10. Shematski prikaz multifunkcionalnog silane
Figure 10. Schematic presentation of multifunctional silane



Slika 11. Slika šupljeg vlakna od a) ORMOCER[®]–a i b) SiO₂ vlakna dobijenog pirolizom ORMOCER[®]–a
Figure 11. Photos of hollow ORMOCER[®] (a) and SiO₂ (b) fibers prepared by the pyrolysis of ORMOCER[®]

Dobijena vlakna imaju zaštićeno ime ORMOCER[®]. Izgled ovog vlakna prikazan je na slici 11a. Opisana šuplja vlakna se mogu proizvoditi sa prečnikom u granicama od 0,09 do 5 mm i debljinom zida od 0,015 do 1 mm. Dobijene membrane su permeabilne, selektivne i biokompatibilne. Variranjem sastava reakcione smeše permeabilnost se može menjati za faktor 5000. Selektivnost vlakana za gasove je sledeća CO₂:O₂:N₂ = 15:4:1.

Pirolizom ORMOCER[®] vlakna pod određenim uslovima T. Ballweg i H. Wolter su uspeali da uklone organski deo i dobiju čisto SiO₂ vlakno. Na slici 11b je prikazan snimak jednog takvog vlakna. Kao što se vidi na slici 11b pri pirolizi i uklanjanju udela organske supstance dolazi do smanjenja zapremine mase, ali je oblik vlakna ostao očuvan. Mehanička svojstva ovakvih vlakana su prema očekivanju mnogo bolja od svojstava polaznih vlakana. Šuplja vlakna od SiO₂ se mogu dobiti sa prečnicima pora od 0,7 do 0,95 nm i specifičnom površinom od 760 m²/g. Propustljivost ovih vlakana za vodonik je 50 puta veća nego azot i deset puta veća nego za kiseonik. Ovi podaci već ukazuju na mogućnost primene ovih vlakana za frakcionisanje gasnih smeša.

Smatra se da će razvoj i proizvodnja funkcionalnih polimera doživeti procvat u sledećih desetak godina. To će sigurno doprineti razvoju velikog broja malih specijalizovanih firmi koje će se baviti proizvodnjom "malih" polimera za koje neće imati interesa ogromne firme nastale udruživanjem po nekoliko proizvođača standardnih polimera.

KOMBINATORNO ISTRAŽIVANJE POLIMERNIH MATERIJALA

Potrebe za novim materijalima u svim oblastima ljudske delatnosti su tako velike da ih nije moguće zadovoljiti do sada korišćenih načina istraživanja i razvoja novih materijala. Zbog toga su u poslednjih nekoliko godina i u nauci o materijalima počele da se koriste osnovne ideje kombinatorne hemije. U oblasti nauke o polimerima osnovni principi kombinatorne hemije se već

koriste i to prvenstveno pri razvoju novih katalizatora, novih polimernih materijala i formulacija. Primena ovakvih istraživanja u oblasti nauke o polimerima zahteva razvoj univerzalnih reaktora sa što je moguće manjom zapreminom, koji su opremljeni odgovarajućom mernom i regulacionom opremom i mogu da budu korišćeni i pri visokim pritiscima i temperaturama. Pored toga, neophodno je raditi na usavršavanju postojećih i razvoju novih brzih potpuno automatizovanih metoda karakterisanja kako polaznih supstanci, tako i svojstava velikog broja uzoraka polimera male mase. Ova istraživanja ne mogu da se koriste bez razvoja menadžmenta informacija, koji treba da omogući formiranje banke podataka svih merenih svojstava polaznih komponenata i produkata i uspostavljanje veze molekulska struktura/svojstva, koja treba da omogući izbor osnovnih komponenata, kao i načina i uslova sinteze u cilju dobijanja polimernih materijala sa novim željenim svojstvima. Vođuću ulogu u kombinatornom istraživanju polimera ima američka firma Symyx, koja u toj oblasti pruža usluge firmama kao što su BASF, Bayer, Dow Chemical i Unilever. U svetu se formiraju nove firme koje se bave isključivo primenom kombinatorne hemije i kombinatornog istraživanja materijala (Avantium, Cambridge Discovery, CombiCat, HTE itd.). Neki koncerni hemijske industrije razvijaju i sopstvene firme koje se bave ovim načinom istraživanja. Poznato je da je firma BASF angažovala novoformiranu nemačku kompaniju HTE iz Heidelberg-a da u periodu od 1999. do 2004. godine razvije i ispita 10000 katalizatora. Za taj posao firma BASF je izdvojila oko 16 miliona evra [71]. Ovako velika ulaganja u istraživanje katalizatora su potpuno razumljiva kada se zna da će prema poslednjim prognozama za kupovinu katalizatora u USA u toku 2005. godine biti utrošeno oko 2,7 milijardi dolara [72].

LITERATURA

- [1] S. Mayer, R. Zentel, M. Wilhelm, A. Greiner, *Nachrichten aus der Chemie*, **50** (2002) 342
- [2] S. Jovanović, D. Stojković, *Hemijska industrija*, **52** (1998) 423
- [3] G. Coates, P. Hustadt, S. Reinartz, *Angew. Chem.*, **112** (2002) 2340
- [4] M. Mitani, R. Furuyama, J. Mohri, J. Sato, S. Ishii, H. Terao, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 7888
- [5] B. Rieger, C. Troll, J. Preuschen, *Macromolecules*, **35** (2002) 5742
- [6] S. Mecking, A. Held, F. Bauers, *Angew. Chem.*, **114** (2002) 564
- [7] H. Schuhmann, S. Dechert, S. Schutte, Y.Y. Hyeon, M. Hummert, B. Wassermann, W. Kaminsky, A. Eisenhardt, K. Köhler, J. Eichhorn, *Organometallics*, **22** (2003) 1391
- [8] S. Deisenhofer, T. Feifel, J. Kukrat, M. Klinga, M. Leskelä, *Organometallics*, **22** (2003) 3495
- [9] S. Garatt, A. Carr, G. Langstein, M. Bochmann, *Macromolecules*, **36** (2003) 4276
- [10] F. Bauers, M. Chowdhry, S. Mecking, *Macromolecules*, **36** (2003) 6711
- [11] C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Mülhaupt, K. Möller, T. Spaniol, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 4964
- [12] E.Y.X. Chen, M. Cooney, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 7150
- [13] J. Jin, E.X. Chen, *Organometallics*, **21** (2002) 13
- [14] L. Friebe, O. Nnuyken, H. Windisch, W. Obrecht, *Macromol. Chem. Phys.*, **203** (2002) 1055
- [15] M. Allmendinger, R. Eberhardt, G. Luinstra, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.*, **12** (2002) 5646
- [16] S. Babik, G. Fink, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **188** (2002) 245
- [17] P. Shapiro et. al., *Chem. Commun.*, (2004) 110
- [18] K. Kallio, Awartmann, K.-H. Reihert, *Macromol. Rapid Commun.*, **23** (2002) 187
- [19] G. Luft, *Chemie in unserer Zeit*, **34** (2000) 190
- [20] Ch. Götz, A. Rau, G. Luft, *Macromol. Mater. Eng.*, **287** (2002) 16
- [21] G. Hatzmann, *Nachrichten aus der Chemie*, **48** (2000) 47
- [22] M.L. Ferreira, *Macromol. Theory. Simul.*, **11** (2002) 250-266; 267-286
- [23] S. Jiang, L. Wang, P. Zhang, L. Feng, *Macromol. Theory. Simul.*, **11** (2002) 77
- [24] D. Stojković, B. Pilić, S. Jovanović, D. Panić, *Hem. Ind.*, **54** (2000) 480
- [25] T. Otsu, M. Yoshida, A. Kamiyama, *Polymer Bull.*, **7** (1982) 45
- [26] T. Otsu, A. Matsumoto, *Adv. Polym. Sci.*, **136** (1988) 77
- [27] M. Georges, R. Veregin, G. Hamer, *Macromolecules*, **26** (1993) 2987
- [28] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 5614
- [29] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28** (1995) 7572
- [30] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28** (1995) 1721
- [31] V. Percec, B. Barboiu, *Macromolecules*, **28** (1995) 7970
- [32] K. Matyjaszewski, T. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, New York, 2002
- [33] P. Li, K.Y. Qiu, *Polymer*, **43** (2002) 5873
- [34] Q. Yqiu, P. Li, X.P. Chen, *Macromol. Symp.*, **195** (2003) 33
- [35] J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.M. Thang, *Macromolecules*, **31** (1998) 5559
- [36] R.T.A. Maydunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y.K. Chong, G. Moad, S.H. Thang, *Macromolecules*, **32** (1999) 6977
- [37] A.B. Lowe, C.L. McCormick, *Aust. J. Chem.*, **55** (2002) 367
- [38] M. Stenzel, L. Cumnis, G.E. Roberts, T. Davis, Ph. Wana, Ch. Barner-Kowolik, *Macromol. Chem. Phys.*, **204** (2003) 1160
- [39] K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.*, **195** (2003) 25
- [40] B. Reining, H. Keul, H. Höcker, *Polymer*, **43** (2002) 7145
- [41] M. Arotçaréna, B. Heise, S. Ishaya, A. Laschewsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 3787
- [42] H. Shinoda, K. Matyjaszewski, L. Okrasa, M. Mierzwa, *Macromolecules*, **36** (2003) 4772
- [43] V. Percec, A.V. Popov, E. Ramirez-Castillo, O. Weichold, *J. Polym. Sci. Part A*, **41** (2003) 3283
- [44] M. Klapper, C. Hamcluc, R. Dyllic-Brenzinger, K. Müllen, *Angew. Chem.*, **115** (2003) 4835
- [45] A.V. Berezkin, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 8049
- [46] H. Staudinger, E. Husemann, *Liebigs Ann. Chem.*, **530** (1937) 1
- [47] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, 1953
- [48] E.J. Vandenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985) 915
- [49] J.M. Frecht, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M.R. Leduc, R.B. Grubbs, *Science*, **269** (1995) 1080

- [50] D. Tomalia, A. Naylor, W. Goddard, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 119
- [51] R. Haag, F. Vögtle, *Angew. Chem.*, **116** (2004) 274
- [52] R. Haag, *Angew. Chem.*, **114** (2002) 1385
- [53] 3rd International Dendrimer Symposium, Book of Abstracts, Berlin, 17–20.09.2003
- [54] P. Dvornić, *Hemijski pregled*, **38** (1997) 154
- [55] R. Hanselmann, D. Höfner, M. Frey, *Macromolecules*, **31** (1998) 3790
- [56] P. Bharathi, J.S. Moore, *Macromolecules*, **33** (2000) 3212
- [57] S. Skaria, M. Smet, H. Frey, *Macrom. Rapid Commun.*, **23** (2002) 292
- [58] L. Shu, A. Schäfer, A.D. Schlüter, *Macromolecules*, **33** (2000) 4321
- [59] S.-E. Stribia, H. Kautz, H. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 9698
- [60] G. Chen, X.S. Ma, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 6698
- [61] C. Gao, D. Yan, *Macromolecules*, **36** (2003) 613
- [62] R. Haag, *Chem. Eur. J.*, **7** (2001) 327
- [63] P. Ottersbach, *Kunststoff Trends*, GIT Verlag, s.36, oktobar 2001
- [64] N. Krstajić, B. Grgur, S. Jovanović, M. Vojnović, *Electrochimica Acta*, **42** (1997) 1865
- [65] S. Jovanović, G. Nestorović, K. Jeremić, *Hemijska industrija*, **57** (2003) 511
- [66] U. Harm, R. Bürgler, K.-H. Mangold, J. Jütner, *Macromol. Symp.*, **187** (2002) 65
- [67] P. Feoehling, 3rd International Dendrimer Symposium, Book of Abstracts, s.60, Berlin, 17–20.09.2003
- [68] M. Behl, J. Seekamp, S. Zankovych, C. Torres, R. Zentel, J. Ahopelto, *Adv. Mater.*, **14** (2002) 588
- [69] H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J.H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules*, **35** (2002) 2429
- [70] T. Balweg, H. Wolter, *Gumie Fasern Kunststoffe*, **53** (2000) 277
- [71] K. Fischer, U. Kragl, B. Ondruscha, *Nachrichten aus der Chemie*, **49** (2001) 368
- [72] D. Ulbrich, M. Vollmer, *Nachrichten aus Chemie*, **50** (2002) 350

SUMMARY

NOVELTIES IN MACROMOLECULAR SYNTHESIS

(Review paper)

Slobodan M. Jovanović¹, Dragoslav Stoiljković²

¹Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, ²Faculty of Technology, Novi Sad

In 2003 more than 240 million tons of polymeric materials were produced in the world. The average growth of polymer production in the last five years was about 5 wt.% and it is expected that this trend will continue up to 2008. The results of macromolecular synthesis research for a long period of time have a significant contribution to the continuous economical success of the polymeric materials industry. The most significant results achieved in the last several years in various fields of macromolecular synthesis research are presented in this article.

Key world: Macromolecules • Synthesis • Chemistry • Novelties • Polymerization •

Ključne reči: Makromolekuli • Sinteza • Hemija • Novosti • Polimerizacija •