



UNIVERSITEIT GENT

Faculteit Wetenschappen

Vakgroep Organische Chemie

Hybride polymeerstructuren op basis van
amino dendrimeren

Proefschrift voorgelegd tot het
bekomen van de graad van Doctor in de
Wetenschappen, Groep Scheikunde

Leen TANGHE

Promotor : Prof. Dr. E.J. Goethals

Academiejaar 2001 – 2002

Dankwoord

Na vier jaar doctoraat is het tijd om dank te zeggen aan de vele personen die bijgedragen hebben tot de voltooiing van dit werk. Zonder de morele en intellectuele steun van die mensen zou het een stuk moeilijker en minder aangenaam geweest zijn.

Allereerst mijn dank aan mijn promotor Prof. Dr. E.J. Goethals, voor zijn polymeren hart en de kans dat ik gekregen heb om dit onderzoek onder zijn wijze vleugels uit te voeren. Ik ben hem erkentelijk voor de vele inspiratieve discussies en de manier waarop hij bleef geloven in de talrijke mogelijkheden van de dendrimeren.

Ik wens ook Prof. F. Du Prez en Prof. A. Deratani (IEM, Montpellier) te bedanken voor de steun en interesse in het onderzoek.

De vakgroep organische chemie en labo polymeerchemie hebben een onuitwisbare indruk in mijn geheugen achtergelaten. Dank aan Bea, Peggy, Katrien en Laura voor de talrijke gezellige babbels, zowel over de scheikunde als ver daarbuiten, als voor de steun op momenten dat het moeilijker ging. Mijn labo collega's, evenals het technisch en administratief personeel, zou ik willen danken voor de aangename sfeer in het labo en de vele hulp. Ook dank aan de talrijke vrienden, namelijk Mario & Hilde, NMR Wim en Jurgen voor het kaarten, Maarten en Jurgen voor den badminton, Pol voor de zetel, Marjorie voor de praktische tips bij de synthese van de multimacromonomeren, de VDE – boys voor de gezellige middaglunches en de vele anderen die op de een of andere manier bijgedragen hebben tot deze boeiende jaren.

Tot slot dank aan mijn ouders voor de steun tijdens deze vele scheikundige jaren. Ook dank aan mijn zus die met de tijd chemie, en in het bijzonder polymeerchemie, interessanter is komen te vinden.

Tor, tijdens het schrijven van dit doctoraat was jij mijn inspiratie. Jij bent toch wel het beste resultaat dat ik behaald heb !

Gebruikte afkortingen

DAB : 1,4–diaminobutaan

DAB(PA) : diaminobutaan(propyl amine) (poly(propyleen imine) dendrimeer)

DAB(PA)₃₂ – 2 polyTHF₂₀₀₀ : twee polyTHF ketens M_n 2000 gegraft op dendrimeer DAB(PA)₃₂

DMA : dynamische mechanische analyse

DSC : differential scanning calorimetry

DTBP : 2,6 - di – *tert* – butylpyridine

f_g : gemiddelde graftingsgraad

GPC : gel permeation chromatography

HBA : 4 - hydroxybutylacrylaat

HBAOTf : 4-(acryloyloxy)butyl trifluoromethaansulfonaat

HEMA : 2 - hydroxyethyl methacrylaat

MeOTf : methyltriflaaat

M_n : numeriek gemiddeld moleculair gewicht

M_w : gewichtsgemiddeld moleculair gewicht

nBuNH₂ : n-butylamine

NMR : nuclear magnetic resonance

P_d : polydispersiteit

polyTHF : polytetrahydrofuran

RI : refractive index

TAEA : tris(2-aminoethyl)amine

T_c : kristallisatietemperatuur

Tf₂O : triflaatzuur anhydride

T_g : glastransitietemperatuur

TGA : thermogravimetrische analyse

THF : tetrahydrofuran

T_m : smelttemperatuur

TMP : 2,2,6,6 - tetramethylpiperidine

ΔH_m : smeltenthalpie

Inhoudsopgave

Hoofdstuk 1	Inleiding	1
Hoofdstuk 2	De polymerisatie van THF	9
2.1.	Historiek	11
2.2.	Tetrahydrofuran	11
2.3.	Thermodynamica	12
2.4.	Polymerisatie van THF	15
2.4.1.	<i>Initiatie</i>	15
2.4.2.	<i>Propagatie</i>	19
2.4.3.	<i>Transferreacties tijdens de polymerisatie van THF</i>	20
2.4.4.	<i>Terminatie van de polyTHF keten</i>	21
2.4.5.	<i>Functionele initiatie</i>	22
2.5.	Kinetica	23
2.6.	Eigenschappen en toepassingen van polyTHF	25
Hoofdstuk 3	Dendrimeren	29
3.1.	Inleiding	31
3.2.	Synthese van dendrimeren	35
3.2.1.	<i>Divergerende dendrimeer groei</i>	38
3.2.2.	<i>Convergerende dendrimeer groei</i>	44
3.3.	Dendrimeer – polymeer hybriden	46
3.4.	Algemene kenmerken van dendrimeren	48
3.5.	Toepassingen van dendrimeren	50
3.6.	Besluit	52

Hoofdstuk 4	Terminatie van levend polyTHF door mono-, di- en triamines	55
4.1.	Inleiding	57
4.2.	Terminatie van levend polyTHF met n-butylamine	58
4.2.1.	<i>Synthese</i>	58
4.2.2.	<i>Karakterisering van polyTHF – nBuNH₂</i>	59
4.3.	Terminatie door 1,4-diaminobutaan	63
4.3.1.	<i>Synthese</i>	63
4.3.2.	<i>Karakterisering van polyTHF – DAB</i>	64
4.4.	Tris(2-aminoethylamine) als terminator van levend polyTHF	66
4.4.1.	<i>Synthese</i>	66
4.4.2.	<i>Karakterisering van polyTHF – TAEA verbindingen</i>	68
4.5.	Eigenschappen van polyTHF getermineerd met mono-, di- en triamine	72
4.5.1.	<i>Kristalliniteit van de polyTHF segmenten</i>	72
4.5.2.	<i>Thermische stabiliteit</i>	75
4.6.	Mono-, di-, tri- en multi-amine componenten	78
Hoofdstuk 5	Hybride polyTHF – dendrimeer structuren	81
5.1.	Inleiding	83
5.2.	Stervormige hybride structuren	85
5.2.1.	<i>Synthese van polyTHF – dendrimeer hybride structuren</i>	85
5.2.2.	<i>Karakterisatie van polyTHF – dendrimeer structuren</i>	87
5.2.2.a.	Lage graftingsgraad	91
5.2.2.b.	Hoge graftingsgraad	93
5.3.	Eigenschappen van de polyTHF – dendrimeer hybride structuren	102
5.3.1.	<i>Oplosbaarheid van de hybride structuren</i>	102
5.3.2.	<i>Kristalliniteit van stervormige structuren</i>	104
5.3.3.	<i>Thermische stabiliteit</i>	110
5.3.4.	<i>Viscositeit van stervormige structuren</i>	112
5.4.	Conclusie	117

Hoofdstuk 6	Zelf vernetende multimacromonomen	119
6.1.	Inleiding	121
6.2.	Synthese van multimacromonomen	121
6.3.	Zelf vernetting van de multimacromonomen	127
6.3.1.	<i>Invloed van de temperatuur op de vernettingssnelheid</i>	129
6.3.2.	<i>Invloed van het moleculair gewicht van polyTHF op de snelheid van vernetting</i>	130
6.3.3.	<i>Invloed van de graftingsgraad</i>	132
6.3.4.	<i>Invloed van de dendrimeerkern</i>	134
6.4.	Eigenschappen van de multimacromonomeer netwerken	135
6.4.1.	<i>Oplosbare fractie en zwellingsgraden</i>	135
6.4.2.	<i>Morfologie van de multimacromonomeer netwerken</i>	142
6.4.3.	<i>Trek – rek metingen</i>	144
6.4.4.	<i>Thermische stabiliteit</i>	147
6.5.	Intramoleculaire reactie	148
6.6.	Conclusie	154
Hoofdstuk 7	Incorporatie van amino – dendrimeren in amfifiele netwerken	157
7.1.	Inleiding	159
7.2.	Synthese van amfifiele netwerken	160
7.3.	Fase gesepareerde copolymeer netwerken	164
7.4.	Eigenschappen van amfifiele dendrimeer netwerken	167
7.4.1.	<i>Oplosbare fractie en zwellingsgraden</i>	167
7.4.2.	<i>Morfologie van de netwerken</i>	173
7.4.3.	<i>DMA</i>	177
7.4.4.	<i>Trek – rek metingen</i>	184
7.4.5.	<i>Thermische stabiliteit</i>	189
7.5.	Conclusie	191
Hoofdstuk 8	Eén – staps synthese van polyTHF – dendrimeer netwerken	193

8.1. Inleiding	195
8.2. Eén – staps synthese van polyTHF – dendrimeer netwerken	195
8.3. Eigenschappen van de netwerken	199
8.3.1. Oplosbare fractie en zwellingsgraden	199
8.3.2. Kristalliniteit	201
8.3.3. Thermische stabiliteit	203
8.4. Conclusie	204
 Hoofdstuk 9 Besluit	 207
 Hoofdstuk 10 Experimenteel werk	 215
10.1. Reagentia	217
10.2. Polymerisatiereacties	219
10.2.1. Terminatie van levend polyTHF door $n\text{BuNH}_2$	223
10.2.2. Reactie van levend polyTHF met 1,4–diaminobutaan	223
10.2.3. Tris(2-aminoethyl)amine, TAEA, als terminator van polyTHF	224
10.2.4. Grafting van levend polyTHF op poly(propyleen imine) dendrimeren	224
10.2.5. Synthese van stervormige polyTHF multimacromonomen en vernetting ervan	224
10.2.6. Netwerken op basis van bifunctioneel polyTHF en dendrimeer	225
10.3. Apparatuur	226

Inleiding

1

*There is an old Dutch word for chemistry ,
scheikunde, the art of separation.*

Tiselius, 16de eeuw

Hoofdstuk 1 : Inleiding

Sinds vele jaren is er in de polymeerchemie aandacht voor de relatie tussen de architectuur van een molecule en de fysische eigenschappen van die molecule. De laatste jaren heeft de polymeerchemie zich meer en meer toegespitst op de synthese van gesofisticeerde, goed gedefinieerde macromoleculen waarvan verwacht wordt dat ze speciale eigenschappen bezitten. Hypervertakte polymeren en dendrimeren zijn voorbeelden van speciale nieuwe moleculen met eigenschappen die verschillen van lineaire polymeer analogen¹. Dendrimeren en hypervertakte structuren worden ondermeer gekenmerkt door een regelmatige opbouw, een niet verstrengelde structuur met een vaste vorm, afwezigheid van kristalliniteit, een lagere viscositeit dan die van lineaire polymeren (wat voordelen biedt voor processing²), ...

Dendrimeren worden beschouwd als een speciale soort moleculen, waarbij ze gezien worden als eenheden met “vertakkingen op vertakkingen”³. Dendrimeren zijn structuren met een gecontroleerde, hoogvertakte monodisperse polymerische architectuur met nano – afmetingen, die daarenboven drie topologisch verschillende gebieden hebben, namelijk kern, vertakkingen en oppervlak.

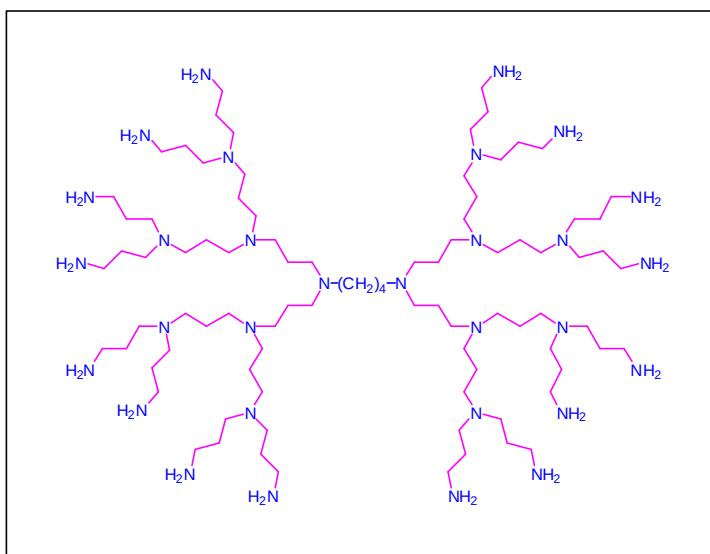
In dit onderzoek wordt er gebruik gemaakt van poly(propyleen imine) dendrimeren die ontwikkeld werden door DSM⁴. Als kerneenheid bezitten deze dendrimeren 1,4-diaminobutaan, de vertakkingen zijn propylamine eenheden en het oppervlak bezit primaire amines (schema I-1).

¹ G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic molecules : concepts, synthesis, perspectives*. VCH, Weinheim (1996).

² J. Roovers, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* **2**, 478 (1985).

³ P.R. Dvornic, D.A. Tomalia, *Science Spectra* **5**, 36 (1996).

⁴ E.M.M. de Brabander – van den Berg, E.W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1308 (1993).

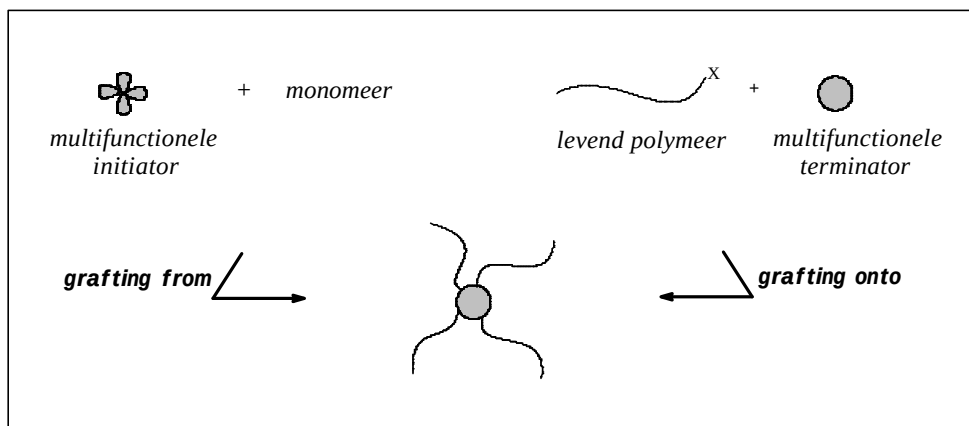


Schema I-1 : Derde generatie poly(propyleen imine) dendrimeer, DAB(PA)₁₆.

De laatste jaren wordt er in de polymeerchemie aandacht besteed aan dendrimeer – polymeer hybride structuren, ook wel *dendrigrfts* genoemd⁵. Bij dendrigrfts wordt de sferische dendrimeer structuur gecombineerd met de random conformatie van een lineaire, flexibele polymeerketen om hybride structuren met mogelijk interessante nieuwe eigenschappen te vormen.

Gegrafte polymeren kunnen via twee synthese routes bekomen worden, namelijk *grafting from* en *grafting onto* (schema I-2). Wanneer drie of meer lineaire polymeerketens, de zogenaamde armen, met één ketenuiteinde verknoopt zijn in één punt, gegraft zijn in één punt, namelijk de kern, spreken we van stervormige gegrafte polymeren. Sterpolymeren vormen het eenvoudigste voorbeeld van macromoleculen met gecontroleerde vertakkingen. De grote doorbraak in het onderzoek naar sterpolymeren is er gekomen door gebruik te maken van levende polymerisaties.

⁵ J. Roovers, B. Comanita, *Adv. Polym. Science* **142**, 179 (1999).



Schema I-2 : Grafting from en grafting onto mechanisme.

Bij *grafting from* wordt de polymerisatiereactie geïnitieerd door een multifunctionele initiator. Bij de tweede methode, *grafting onto*, wordt een levend polymeer getermineerd met een multifunctioneel terminatiereagens. Een nadeel van de grafting from of core – first methode, ligt in het ontwerpen van een geschikt multifunctioneel initiatiesysteem. Een voordeel van de grafting onto methode, ook wel arm – first methode genoemd, is de goede controle over de armlengte. Een ander voordeel van deze methode is het feit dat de graftingsgraad gecontroleerd kan worden zodat goed gedefinieerde structuren ontstaan.

Door gebruik te maken van levende polymerisatie, dit is polymerisatie zonder transfer- en terminatiereactie, is een goede controle over de polymerisatiereactie mogelijk waarbij goed gedefinieerde structuren gevormd worden met een gecontroleerd moleculair gewicht, een nauwe dispersiteit en een gecontroleerde eindgroeps functionaliteit⁶. De laatste jaren is er veel vooruitgang gemaakt bij de levende kationische ring opening polymerisatie (CROP) van heterocyclische verbindingen. Een typisch voorbeeld hiervan is tetrahydrofuran, THF, waarover op het laboratorium een grondige kennis is opgebouwd.

Het gebruik van polytetrahydrofuran, polyTHF, vormt de rode draad doorheen dit werk. THF homopolymeren zijn semi – kristallijne materialen met een smeltpunt variërend van 15 °C tot 40 °C, afhankelijk van het moleculair gewicht. De glastransitietemperatuur van polyTHF is – 86 °C, waardoor het zich tot ver beneden kamertemperatuur gedraagt als een zacht, rubberachtig segment. Hierdoor wordt het vaak gebruikt als zacht segment in

⁶ A. Webster, *Science* **251**, 887 (1991).

thermoplastische elastomeren of elastomere netwerken. PolyTHF is pas een “echt” zacht segment boven zijn smelttemperatuur doordat het materiaal uitkristalliseert vanaf een moleculair gewicht van ongeveer 2000 g.mol^{-1} en daarbij een gedeelte van zijn elasticiteit verliest.

Het voorkomen van een zuurstofatoom in de chemische structuur van polyTHF $[-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)-]$ verhoogt de oplosbaarheid in polaire solventen in vergelijking met “koolwaterstofachtige” polymeren, zoals b.v. polyethyleen. Desalniettemin behoort polyTHF tot de groep van hydrofobe macromoleculen.

De thermische stabiliteit is beter dan de meeste andere hydrofobe polyethers, zoals b.v. polypropyleenoxide (PPO).

De reactie van levend polyTHF met amines is reeds uitvoerig bestudeerd geweest door Richards *et al.*^{7, 8, 9, 10, 11}. Naargelang primaire, secundaire of tertiaire amines gebruikt worden, ontstaan er polymeren met respectievelijk secundaire, tertiaire of quaternaire ammonium eindgroepen. Op het laboratorium polymeerchemie is er een grondige kennis opgebouwd aangaande de terminatie van levend polyTHF met amines^{12,13}.

In dit doctoraatsonderzoek zal het multi – amine poly(propyleen imine) dendrimeer gebruikt worden voor de synthese van dendrimeer – polyTHF hybride structuren. In een eerste deel van het onderzoek zal de grafting van levend polyTHF, via de arm – first methode, op het dendrimeer nagegaan worden. Enerzijds zal slechts een kleine fractie van de functionele amine eindgroepen van het dendrimeer voor de koppeling met het lineair polyTHF gebruikt worden. Anderzijds kunnen de dendrimeren ook als kernen voor de ontwikkeling van hypervertakte structuren gebruikt worden, waarbij er tijdens de grafting van het polymeer een maximaal aantal amine functies gebruikt worden (schema I-3). Variabele parameters bij de synthese van de dendrimeer – polyTHF hybride structuren zijn de generatie van het dendrimeer, het moleculair gewicht van de polyTHF keten en het aantal geëchte ketens.

⁷ A.V. Cunliffe, D.B. Hartley, S.B. Kingston, D.H. Richards, D. Thompson, *Polymer* **22**, 101 (1981).

⁸ A.V. Cunliffe, D.H. Richards, F. Robertson, *Polymer* **22**, 108 (1981).

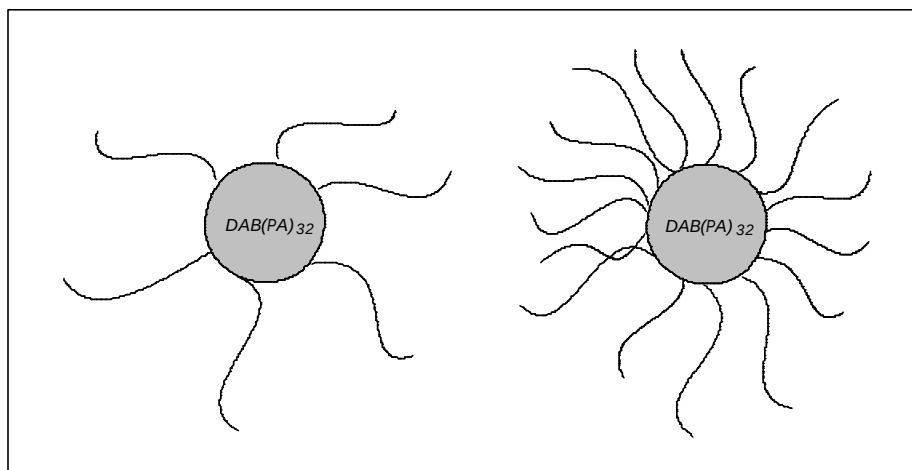
⁹ D.B. Hartley, M.S. Hayes, D.H. Richards, D. Thompson, *Polymer* **22**, 1081 (1981).

¹⁰ P. Cohen, M.J.M. Abadie, F. Schué, D.H. Richards, *Polymer* **23**, 1350 (1982).

¹¹ D.H. Richards, S.B. Kingston, T. Souel, *Polymer* **19**, 68 (1978).

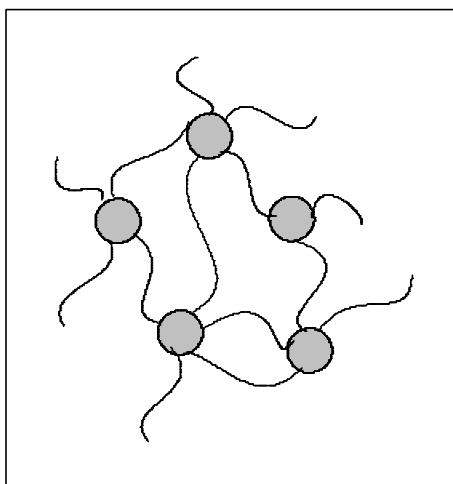
¹² P. Van Caeter, E.J. Goethals, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 393 (1997).

¹³ P. Van Caeter, *doctoraatsthesis RUG* (1998).



Schema I-3 : Dendrimeer met enkele polymeerketens en hypervertakt dendrimeer.

In een tweede deel van het onderzoek zullen de poly(propyleen imine) dendrimeren in een netwerk ingebouwd worden (schema I4), waarbij gebruik gemaakt zal worden van de kennis opgedaan in het eerste deel van het doctoraatsonderzoek voor de synthese van de “stervormige” netwerken. Deze netwerken worden gesynthetiseerd met het oog op mogelijke toepassingen in vaste fase chemie.



Schema I-4 : Incorporatie van dendrimeren in een netwerk.

Er zal ook aandacht besteed worden aan de synthese van dendrimeer – polyTHF multimacromonomenen. Een macromonomeer is een polymeer met polymeriseerbare eindgroepen welke kunnen deelnemen aan polymerisatiereacties, b.v. voor de synthese van een netwerk. De polymeriseerbare eindgroepen kunnen geïntroduceerd worden door :

- ✓ terminatie met een functionele terminator. Dit is de meest gebruikte en eenvoudigste methode
- ✓ initiatie met een functionele initiator die naast de initiëerbare functie een tweede functionele groep bezit, die niet met de polymerisatie interfereert

Op het laboratorium werd de functionele initiatie van de THF polymerisatie met acryloyl butyl triflaat bestudeerd door Dubreuil^{14,15,16}. Er zal gebruik gemaakt worden van diverse stervormige polyTHF – dendrimeer multimacromonomenen voor de netwerkvorming.

Naast de synthese van de netwerken zullen ook een aantal fysische en mechanische eigenschappen van de netwerken bepaald en besproken worden, zoals kristallisatiegedrag, zwellingsgedrag, thermogravimetrische analyse en trek - rek.

¹⁴ M. Dubreuil, *doctoraatsthesis RUG* (1999).

¹⁵ M.F. Dubreuil, E.J. Goethals, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3077 (1997).

¹⁶ M.F. Dubreuil, N.G. Farcy, E.J. Goethals, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 383 (1999).

De polymerisatie van THF

2

*Imagination and shrewd guesswork are
powerful instruments for acquiring scientific
knowledge quickly and inexpensively.*

Van 't Hoff

Hoofdstuk 2 : De polymerisatie van THF

2.1. Historiek

De polymerisatie van tetrahydrofuran werd voor het eerst geobserveerd in de late dertiger jaren door Meerwein en co.¹ die een grote verscheidenheid aan katalysatoren voor de polymerisatie ontdekten. De polymerisatie werd vrij uitgebreid bestudeerd gedurende de jaren '40 maar werd pas in 1960 algemeen bekend².

De interesse voor poly(tetrahydrofuran) (polyTHF) kent sedertdien een stijgend verloop waarbij honderden publicaties verschenen en toepassingen werden gevonden. Het fundamenteel onderzoek en de ontdekking van een aantal interessante eigenschappen (o.a. hoge hydrolytische stabiliteit, hoge flexibiliteit en hoge impactweerstand) hadden als resultaat dat polyTHF als commercieel product op de markt kwam en nog steeds in grote hoeveelheden wordt geproduceerd. De belangrijkste producenten zijn *Du Pont* (Terathane[®] 120000 metric ton), *BASF* (PolyTHF[®] 28000 metric ton) en *QO Chemicals* (Polymeg[®] 8000 metric ton). Talrijke industriële toepassingen waarin polyTHF verwerkt is zijn gekend, gaande van vloerbekleding tot laminaten in kogelvrij glas.

2.2. Tetrahydrofuran

THF (tetramethyleen oxide, 1,4 – epoxybutaan, oxolaan) is een cyclisch ether, bestaande uit vier methyleen eenheden en een zuurstof. Door het verschil in hoeken bij een normale, lineaire orbitaal overlap en de hoeken opgelegd door de ringgrootte, ontstaat er ringspanning³. De ringspanning van deze heterocyclische verbinding is lichtjes negatief (- 23.4 kJ/mol)⁴. Deze ringspanning wordt enerzijds veroorzaakt door de repulsie tussen het niet gebonden elektronenpaar van het zuurstofatoom en de bindingselektronen van de waterstof gebonden op de nabijgelegen koolstoffen (Pitzer spanning) en anderzijds door een afwijking van de

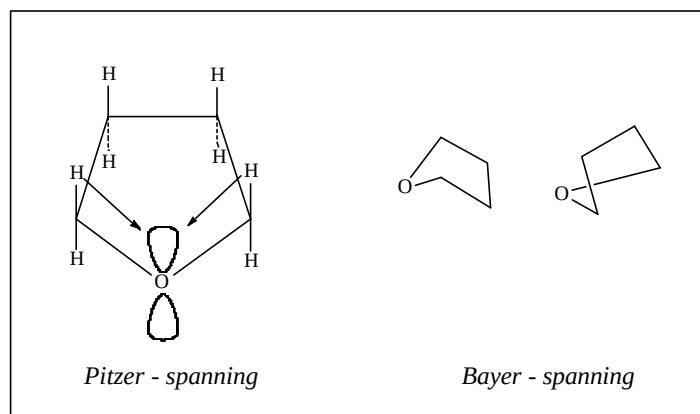
¹ H. Meerwein, Ger. Pat. 741.478 H. Meerwein (1939).

² H. Meerwein, D. Delfs, H. Morshel, *Angew. Chem.* **72**, 927 (1960).

³ C. Romers, C. Altona, H.R. Buys, E. Haringa, *Topics in Stereo-Chemistry* **4**, Wiley, New York, 39 (1969).

⁴ A.M. Buyle, K. Matyjaszewski, S. Penczek, *Macromolecules* **10**, 269 (1977).

tetrahedrale bindingshoek (108° in plaats van $109^\circ 28'$) (Bayer spanning)^{5,6,7}. Als gevolg van deze interacties neemt de THF molecule een niet-planaire structuur aan, met een torsiehoek van 21° ⁸. Schema II-1 geeft de Pitzer spanning weer in THF alsook de halve stoel of envelop conformatie die THF aanneemt ten gevolge van de Bayer spanning.



Schema II-1 : Tetrahydrofuran.

De drijvende kracht voor de polymerisatie van THF wordt geleverd door het wegvallen van de ringspanning. Vervanging van zelfs maar één van de waterstoffen van THF door een andere substituent (b.v. alkyl substituent) resulteert in een afname van de ringspanning waarbij de drijvende kracht voor polymerisatie verloren gaat.

2.3. Thermodynamica

De vergelijking van de Gibbs vrije energie voor polymerisatie is :

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T \cdot \Delta S_p \quad (1)$$

met ΔG_p = de Gibbs vrije energie van polymerisatie

ΔH_p = de polymerisatie enthalpie

ΔS_p = de polymerisatie entropie

⁵ S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **37** (1980).

⁶ J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer, R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2483 (1947).

⁷ J.B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961).

⁸ J.B. Lambert, J.J. Papay, S.A. Khan, K.A. Kappauf, E.S. Magyar, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6112 (1974).

Een spontane polymerisatie vereist een negatieve ΔG_p . Voor ionische polymerisaties, die gewoonlijk in oplossing uitgevoerd worden, is ΔG_p afhankelijk van de monomeer en polymeer concentraties. De vrije enthalpie verandering, ΔH_p , wordt gewoonlijk gelijkgesteld aan de ringspanning en bedraagt voor THF -23.4 kJ/mol. Dit is mogelijk daar de drijvende kracht van de polymerisatie het verlies aan ringspanning is, wat een exotherm proces is ($\Delta H_p < 0$). ΔS_p is in tegenstelling tot ΔH_p wel afhankelijk van de monomeerconcentratie. De entropie van het systeem daalt door de vermindering in translatieëntropie ($\Delta S_p < 0$). Bij een bepaalde temperatuur T zal de entropieterm $T\Delta S_p$ gelijk worden aan de polymerisatiewarmte ΔH_p en zal er geen verdere polymerisatie meer optreden. Bij deze temperatuur, de plafondtemperatuur (*ceiling temperature*, T_c), gaan de polymerisatie en de depolymerisatie reacties met dezelfde snelheid door waarbij $\Delta G_p = 0$ en $T = T_c$. Substitutie in (1) geeft :

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p} \quad (2)$$

Voor THF bedraagt $T_c = 83 \pm 2$ °C (in bulk, $M_e = 12.25$ mol.l⁻¹)².

De polymerisatie is dus enkel mogelijk onder deze plafondtemperatuur. De T_c van THF is vrij laag wegens de kleine ringspanning.

De polymerisatie van THF is een evenwichtspolymerisatie, wat kan besloten worden uit de kleine waarde van de vrije energie verandering ΔG_p (bij 25 °C, $\Delta G_p = -3.35$ kJ.mol⁻¹)^{9,10}. Daar ΔS_p wel afhankelijk is van de monomeerconcentratie, geldt :

$$\Delta S_p = \Delta S_p^\circ + R \ln[M] \quad (3)$$

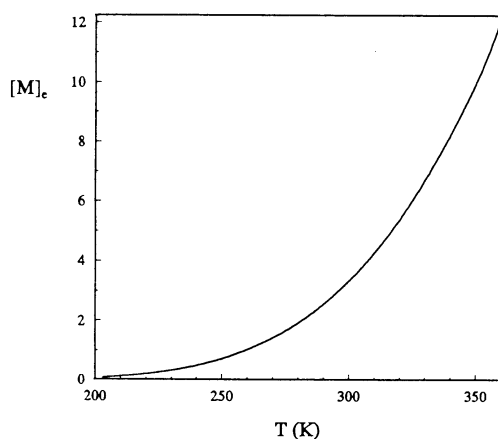
De ligging van het evenwicht kan beschreven worden door de combinatie van (2) en (3) :

$$\ln[M_e] = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_p}{T} - \Delta S_p^\circ \right) \quad (4)$$

⁹ P. Dreyfuss, M.P. Dreyfuss, *Adv. Pol. Sci.* **4**, 528 (1967).

¹⁰ H. Sawada, *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.* **C8**, 235 (1972).

Deze vergelijking (4) geeft het verband tussen de evenwichtsmonomeerconcentratie M_e en de temperatuur T , en laat tevens toe ΔH_p en ΔS_p^0 (= polymerisatie entropie bij 1M) te bepalen uit metingen van de evenwichtsmonomeerconcentratie bij verschillende temperaturen¹¹. Figuur II-1 stelt het verloop van $[M_e]$ in functie van de temperatuur T voor, voor de polymerisatie van THF (in bulk). Uit deze vergelijking (4) blijkt ook dat bij iedere temperatuur de conversie naar polyTHF afhankelijk is van de monomeerconcentratie, zodat bij toevoegen van solvent (inert verdunningsmiddel) de conversie naar polymeer bij een bepaalde temperatuur afneemt. Om dus een voldoende conversie naar het polymeer te bekomen, moet de polymerisatietemperatuur zorgvuldig gekozen worden en moet de hoeveelheid solvent beperkt worden.



Figuur II-1 : Verloop van de evenwichtsmonomeerconcentratie $[M_e]$ in functie van de temperatuur voor de bulkpolymerisatie van THF¹² (gebruikte gegevens $\Delta H_p = -19.25 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta S_p^0 = -74.2 \text{ J.mol}^{-1}$).

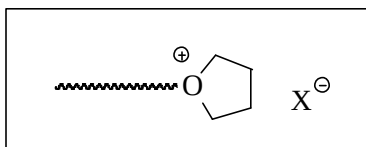
Er zijn ook praktische beperkingen aan de laagst mogelijke temperatuur waarbij de polymerisatie uitgevoerd kan worden. Lager dan -20°C is de propagatiesnelheid zo laag dat lange tijden nodig zijn voor de conversie van THF naar polyTHF.

¹¹ F.S. Dainton, K. Ivin, *Quart. Rev.* **12**, 61 (1958).

¹² M.P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, *J. Polym. Sci. A-1*, 2179 (1966).

2.4. Polymerisatie van THF

THF polymeriseert enkel volgens het kationisch ringopeningsmechanisme⁹ (CROP). Een verscheidenheid aan initiatoren werd onderzocht, maar ze hebben allemaal gemeen dat het ontstane actief centrum een tertiair oxonium ion is, geassocieerd met een negatief geladen tegenion.



Dit ionpaar moet redelijk stabiel zijn om verdere polymerisatie mogelijk te maken. Het tegenion moet een lage nucleofiliciteit bezitten om een gecontroleerde en continue polymerisatie te verkrijgen. Een bijkomende voorwaarde voor de synthese van goed gedefinieerde polymeren is dat de initiatiereactie snel moet zijn ten opzichte van de propagatiereactie en kwantitatief dient te verlopen¹³.

Het gevormde oxonium ion reageert gemakkelijk met alle nucleofielen, wat leidt tot terminatie van de groeiende polyTHF keten.

2.4.1. Initiatie

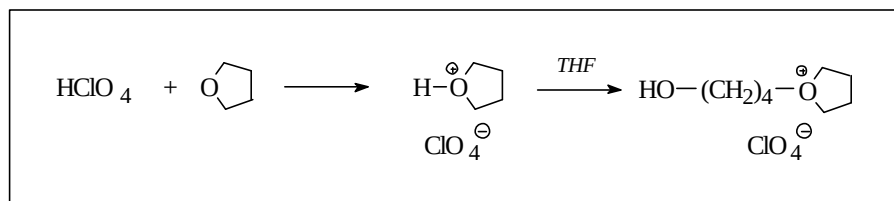
Een grote hoeveelheid verbindingen zijn getest geweest op de mogelijkheid om de polymerisatie van THF te initiëren, waarbij vele echter niet succesvol bleken. Zuren zoals HF, HCl, CH₃COOH, ... komen niet in aanmerking als initiator, aangezien hun tegenionen sterke nucleofielen zijn. Dit heeft onmiddellijke terminatie tot gevolg waardoor geen polymerisatie optreedt.

Mogelijke initiatoren zijn :

¹³ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hoffman, E. Kroning, E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **147**, 257 (1937).

Protonzuren : HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, FSO_3H , H_2SO_4 , HPF_6 ^{14,15}

Na het additieproces wordt een secundair oxoniumion gevormd, dat in een volgende stap omgezet wordt in een tertiair oxoniumion, wat polymerisatie van THF tot gevolg heeft (schema II-2).



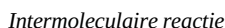
Schema II-2 : Initiatie van THF door een protonzuur.

De kinetika van de polymerisatie en de eigenschappen van het polymeer zijn sterk afhankelijk van het tegenion. Dit komt mede door het feit dat het cyclisch secundair oxoniumion relatief onreactief is zodat de initiatie met protonzuren een eerder trage reactie is.

De aanwezigheid van de terminale hydroxylfunctie heeft ook invloed op het moleculair gewicht van het polymeer daar deze functie als terminator van het actief centrum van een andere polymeerketen kan optreden. Deze reactie resulteert in de koppeling van twee polymeerketens. Naast deze *intermoleculaire* reactie kan er ook *intramoleculaire* terminatie optreden die cyclisatie en een verbreding van de moleculaire gewichtsverdeling tot gevolg heeft (schema II-3). Deze intramoleculaire reactie wordt vooral bevoordeligd bij lage concentratie.

¹⁴ G. Pruckmayr, T.K. Wu, *Macromolecules* **11**, 662 (1978).

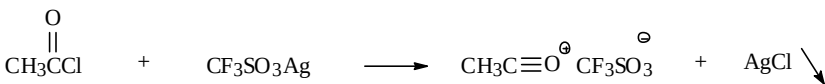
¹⁵ K. Matsuda, Y. Tanaka, T. Sakai, *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 2821 (1976).



Intramoleculaire reactie

Acylerende reagentia : $RC^{\overset{\text{\tiny A}}{=}}O\ X^{\ominus}$, $RCO^{\overset{\text{\tiny A}}{=}}MtX_{n+1}^{\ominus}$

Directe acylatie is een snelle reactie zodat polymeren met een nauwe dispersiteit bij lage conversie verkregen kunnen worden¹⁶. Deze initiatoren kunnen verkregen worden door reactie van het overeenkomstige zuurhalogenide RCOX met een metaalhalogenide MtX_n ¹⁷ of met een zilverzout $AgMtX_{n+1}$, zoals hieronder weergegeven (schema II-4).



Schema II-4 : Gebruik van zilverzout als initiator voor de polymerisatie van THF.

De initiatiereactie is een directe aanval van het acyliumion op het monomeer, waardoor een esterfunctie als eindgroep gevormd wordt. Deze acylium zouten bieden als voordeel dat ze zeer snel reageren met THF en in droge toestand korte tijd bewaarbaar zijn. Een nadeel is

¹⁶ E. Franta, L. Reibel, J. Lehmann, S. Penczek, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **56**, 139 (1976).

¹⁷ G.A. Olah, S.J. Kuhn, W.S. Tolgyesi, E.B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2733 (1962).

echter dat de gevormde zilverzouten moeilijk te verwijderen zijn uit het polymeer en verkleuring of vernetting van de polymeren kunnen veroorzaken.

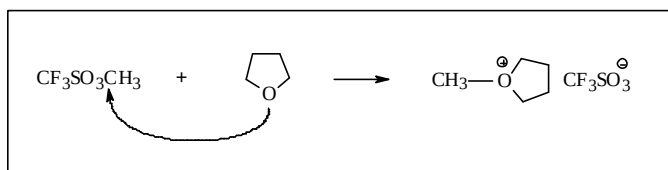
Alkylerende reagentia

Alkylerende reagentia die de polymerisatie van THF initiëren door directe alkylatie van het monomeer zijn :

- ✓ tertiaire oxoniumzouten : $\text{Et}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$,...
- ✓ alkoxy-carbeniumzouten : $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+ \text{SbF}_6^-$ ¹³,...
- ✓ carbeniumzouten : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+ \text{SbF}_6^-$ ¹⁸,...
- ✓ esters van superzuren : $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{R}$, FSO_3R , ClSO_3R ,...

Het best gekende voorbeeld van een ester van een superzuur is $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ (methyl trifluoromethaansulfonaat, methyltriflaaat, MeOTf). Trifluoromethaansulfonaat esters (triflaaat esters) zijn gekend als goede initiatoren voor de polymerisatie van THF¹⁹. De stabiliteit en de lage nucleofiliciteit van het tegenion laten controle over de polymerisatiereactie toe.

De initiatie is een nucleofiele aanval van het monomeer op de initiatie molecule MeOTf, wat aanleiding geeft tot de vorming van een tertiair oxoniumion, dat het actieve centrum zal zijn in de propagatiestap (schema II-5). Deze initiatiereactie verloopt via een eenvoudige alkylatie, gaat kwantitatief door en is snel in vergelijking met de propagatiereactie. Bovendien is het triflaatanion minder nucleofiel dan THF, zodat het ionpaar verder kan propageren vooraleer het triflaatester wordt gevormd.

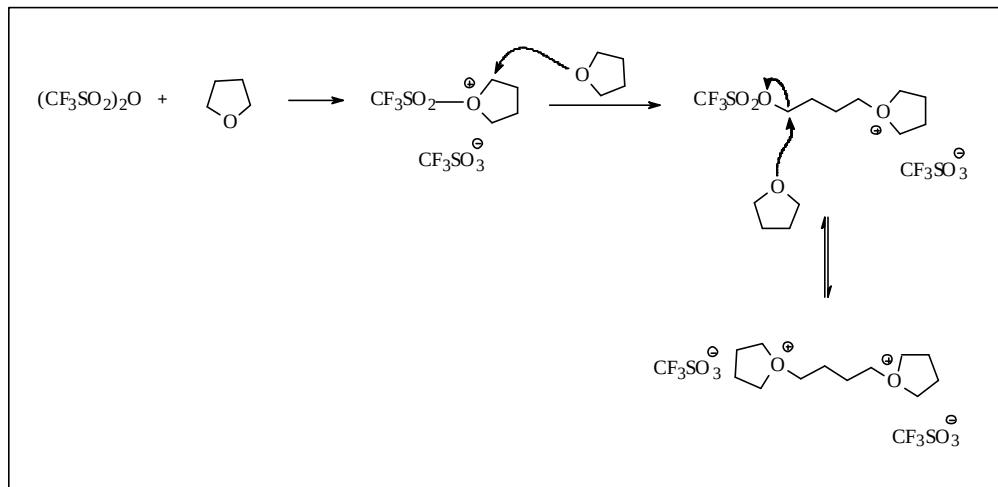


Schema II-5 : Initiatie van THF met methyltriflaaat.

¹⁸ F. A. Taroni, M. Scheer, P. Rempp, E. Franta, *Makromol. Chem.* **179**, 849 (1978).

¹⁹ S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **37**, 1 (1980).

Een speciaal geval zijn de anhydriden van superzuren. Trifluoromethaansulfonzuuranhydride (triflaatzuuranhydride, Tf_2O) genereert bifunctioneel levende polymeren (schema II-6)^{20, 21}.



Schema II-6 : Synthese van bifunctioneel polyTHF door initiatie met triflaatzuuranhydride.

Deze initiatiesystemen, MeOTf en Tf_2O , zullen wegens hun talrijke voordelen (commercieel verkrijgbaar, snelle en kwantitatieve reactie,...) dan ook in het verdere verloop van het onderzoek gebruikt worden.

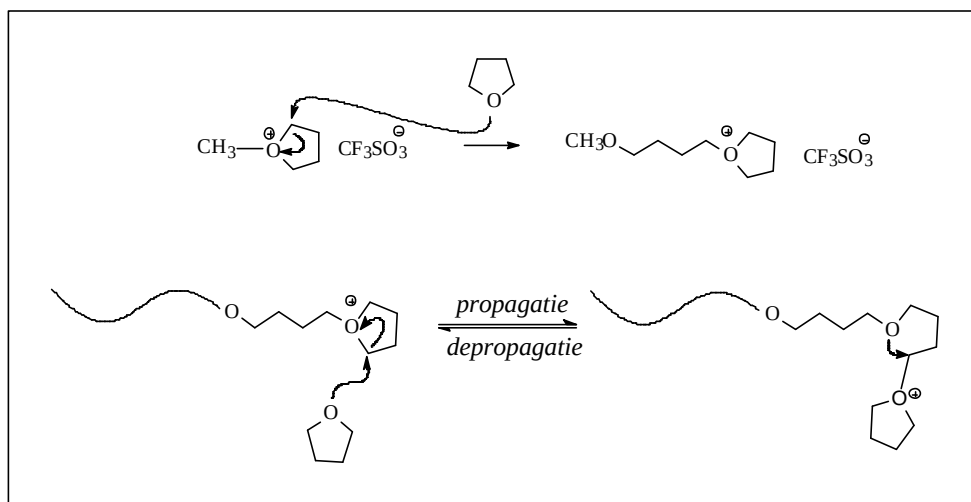
2.4.2. Propagatie

THF polymeriseert volgens het kationisch ringopeningsmechanisme (CROP) waarbij een evenwicht bereikt wordt tussen monomeer en polymeer.

De propagatie verloopt via een $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanisme, waarbij er een nucleofiele aanval van het hetero-atoom van het monomeer op het koolstofatoom α van het actief oxonium centrum gebeurt (schema II-7).

²⁰ S. Smith, A.J. Hubin, *J. Macromol. Sci. - Chem.* **A-7**, 1399 (1973).

²¹ S. Smith, W.J. Schultz, R.A. Newmark, *ACS Symp. Ser.* **59**, 13 (1977).



Schema II-7 : Propagatie bij de polymerisatie van polyTHF.

De depropagatie gebeurt door een intramoleculaire nucleofiele aanval van het voorlaatste zuurstofatoom van de polymeerketen, gevolgd door uitstoting van het monomeer²². Als gevolg van de evenwichtsreactie kan levend polyTHF niet afgezonderd worden, daar er dadelijk depolymerisatie tot monomeer optreedt.

2.4.3. Transferreacties tijdens de polymerisatie van THF

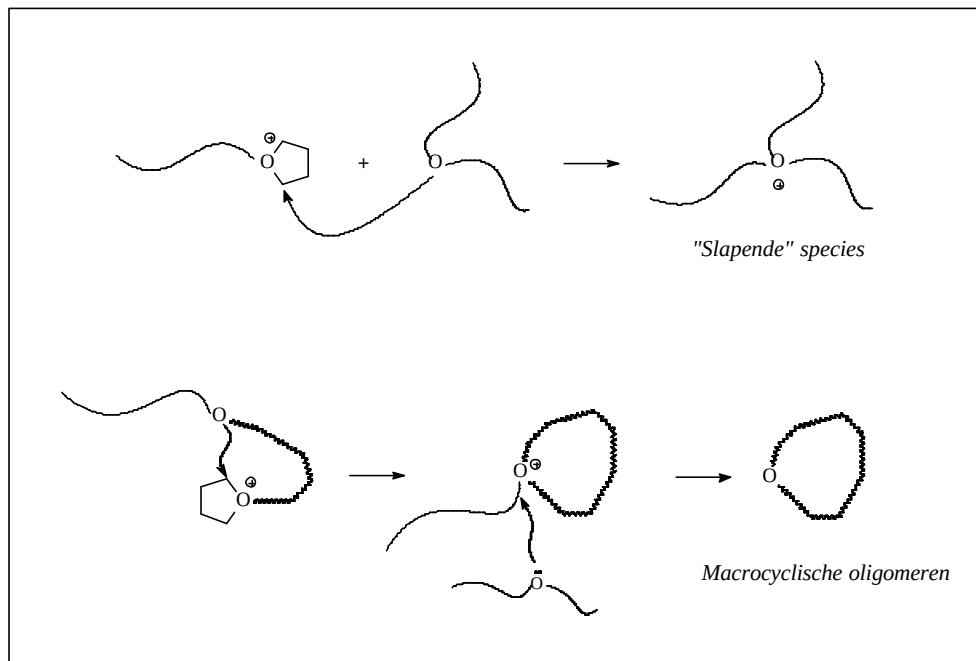
De polymerisatie van THF is een “levende” polymerisatie. Dit is een polymerisatie waar geen transfer- en terminatiereacties optreden²³. Bij levende polymerisatie neemt het numeriek gemiddeld moleculair gewicht (M_n) lineair toe met de conversie en is de concentratie aan groeiende centra, bij een snelle initiatie, gelijk aan de initiële initiator concentratie. Dit betekent dat polyTHF met een gewenst moleculair gewicht, nauwe moleculaire gewichtsverdeling (dispersiteit) en gecontroleerde eindgroeps functionaliteit kan verkregen worden.

Desondanks kan polyTHF met nauwe dispersiteit enkel verkregen worden bij relatief lage conversie (< 25 – 30 %). Dit komt doordat na een zekere graad van conversie transferreacties optreden door een competitie tussen het hetero-atoom van het monomeer en het hetero-atoom van de reeds gevormde polymeerketen. Dit laatste kan zowel intra- als intermoleculair

²² A. Stolarczyk, P. Kubisa, S. Penczek, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chem.* **22**, 431 (1974).

²³ M. Szwarc, “*Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*”, p. 95, Interscience Publishers, New York (1968).

reageren (schema II-8)^{7,24}. In tegenstelling tot andere heterocyclische monomeren (zoals ethyleenoxide, oxetaan, ...) is in de polymerisatie van THF de concentratie aan cyclische oligomeren verwaarloosbaar klein⁹.



Schema II-8 : Vorming van "slapende" species en/of macrocyclische oligomeren tijdens de polymerisatie van THF.

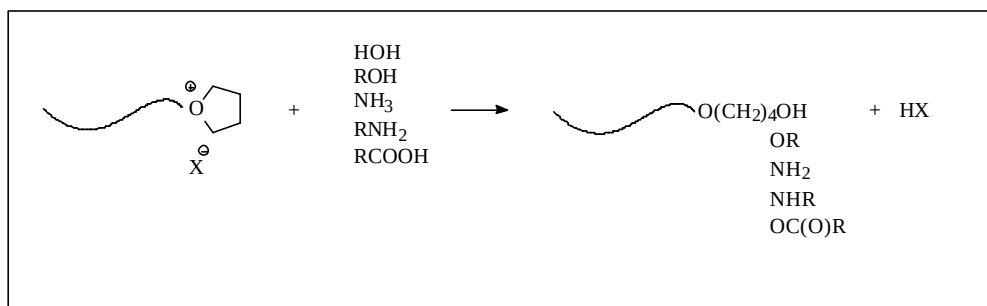
In het geval van THF is de vorming van slapende species reversibel en treedt herinitiatie op door aanval van een monomeer. Deze herinitiatie reactie heeft wel een herverdeling van de moleculaire gewichtsverdeling tot gevolg. Het resultaat hiervan is verschillend naargelang we te maken hebben met mono- of bifunctioneel polymeer.

2.4.4. Terminatie van de polyTHF keten

De polymerisatie van THF kan getermineerd worden door een grote verscheidenheid nucleofiele reagentia zoals water, alcohol, ammoniak, amines, carbonzuren, ... waarbij de eindgroep dan is : alcohol, ether, amines, esters, ... (schema II-9)²⁵. Door een geschikte keuze van de terminator wordt eventueel een eindgroep verkregen op de polymeerketen die in staat is verder te reageren en complexere structuren te vormen.

²⁴ J. McKenna, T. Wu, *Macromolecules* **10**, 269 (1977).

²⁵ E.J. Goethals, "Telechelic Polymers : Synthesis and Applications", p. 115 en p. 368, CRC Press (1989).



Schema II-9 : Terminatie tijdens de polymerisatiereactie van THF.

De synthese van polyTHF met functionele eindgroepen door terminatie met een geschikt nucleofiel reagens is de meest gebruikte en ook de gemakkelijkste methode voor de invoering van functionele groepen.

In dit werk zal gebruik gemaakt worden van multi - amine componenten, poly(propyleen imine) dendrimeren, als terminator. Amines zijn excellente nucleofielen voor de terminatie van levende polyTHF ketens²⁶. De hoge nucleofiliciteit van de aminogroep geeft aanleiding tot een snelle en kwantitatieve terminatie.

2.4.5. Functionele initiatie

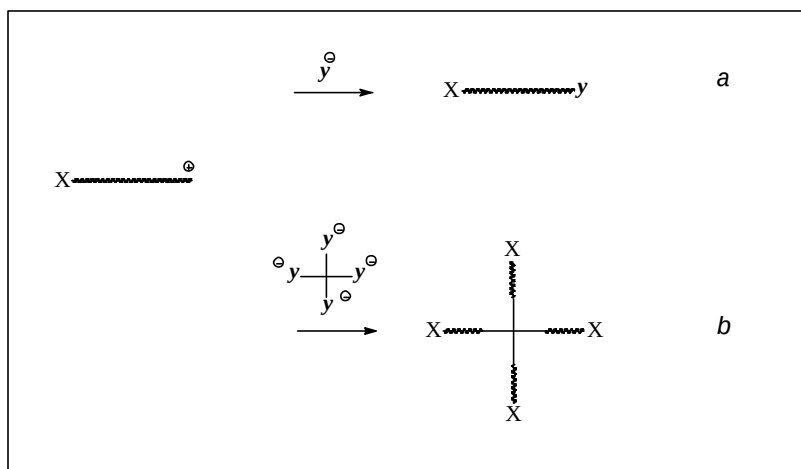
Meestal gebeurt het invoeren van een functionele groep door terminatie. Slechts enkele voorbeelden van functionalisatie via initiatie zijn gekend, waarbij een allylchloride²⁷ of een metacryloylchloride²⁸ als initiator voor de polymerisatie van THF gebruikt wordt. Als de functionele groep via initiatie ingevoerd wordt, blijft het levend centrum van de polymerisatie beschikbaar voor verdere reacties. Recent werd er op het labo een methode ontwikkeld voor de eindgroep functionalisatie van polyTHF met triflaat esters²⁹. Als de functionele eindgroep door initiatie ingevoerd is, is het actief oxoniumion nog beschikbaar voor verdere reactie (schema II-10).

²⁶ P. Cohen, M. Abadie, F. Schué, D. Richards, *Polymer* **23**, 1350 (1982).

²⁷ P. Dreyfuss, J. Kennedy, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **14**, 139 (1976).

²⁸ J. Sierra – Vargas, J. Zilliose, P. Rempp, E. Franta, *Polym. Bull.* **3**, 83 (1980).

²⁹ M.F. Dubreuil, E.J. Goethals, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3077 (1997).



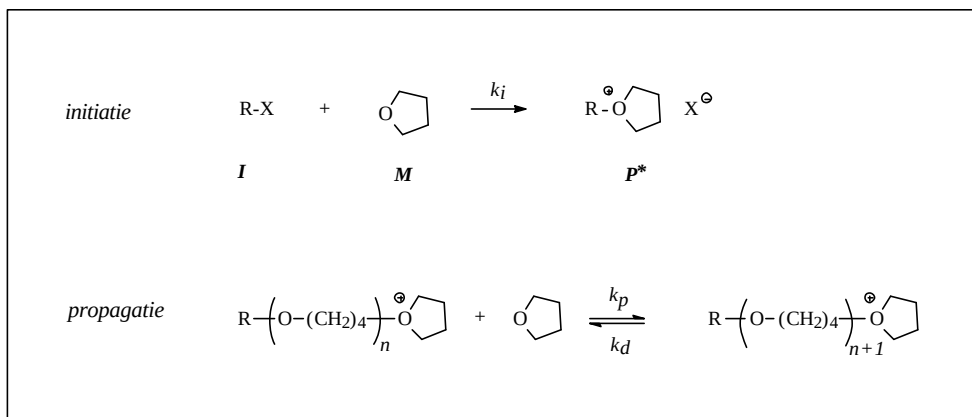
Schema II-10 : Functionalisatie via initiatie.

Deze werkwijze kan aanleiding geven tot :

- a**
- ✓ *heterotelechelische polymeren* : $X \neq Y$ (X en Y functionele eindgroepen)
 - ✓ *telechelische polymeren* : $X = Y$ (X en Y functionele eindgroepen)
 - ✓ *bis-macromonomeren* : $X = Y$ (X en Y polymeriseerbare eindgroepen)
 - ✓ *telechelische macromonomeren* : $X \neq Y$ (X functionele eindgroep, Y polymeriseerbare eindgroep)
- b**
- ✓ *multi-macromonomeren*
 - ✓ *multi-telechelische polymeren*

2.5. Kinetica

Voor het behandelen van de kinetica van de polymerisatie van THF wordt het volgende schema in acht genomen :



k_i , k_p en k_d zijn de snelheidsconstanten voor respectievelijk de initiatie-, propagatie- en depropagatiereactie. Wanneer we er van uitgaan dat de initiatie verloopt via een bimoleculaire reactie, resulterend in de vorming van een tertiair oxoniumion, is de algemene kinetische vergelijking als volgt :

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_i[I][M] + k_p[P^*][M] - k_d[P^*] \quad (5)$$

met $[M]$: monomeerconcentratie op elk ogenblik

$[I]$: initiatorconcentratie

$[P^*]$: concentratie aan groeiende centra

Indien de initiatie sneller is dan de propagatie en als de initiatorconcentratie veel lager is dan de concentratie aan monomeer, mag de eerste term in het rechterlid van vergelijking (5) verwaarloosd worden. Voor een efficiënte initiator moet k_i groter zijn dan k_p zodat vrij snel $[P^*] = [I]$. Iedere initiatormolecule reageert met één molecule monomeer met de vorming van één actief intermediair als gevolg, zodat :

$$R_p = k_p[M][I] - k_d[I] \quad (6)$$

Bij evenwicht geldt dan :

$$k_p[M][I] = k_d[I] \quad (7)$$

$$\frac{k_d}{k_p} = [M]_e \quad (8)$$

Substitutie in vergelijking (5) geeft :

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p[I]([M] - [M]_e) \quad (9)$$

Integratie leidt tot volgende uitdrukking :

$$\int_0^t \frac{-d[M]}{[M] - [M]_e} = k_p [I_0] dt \quad (10)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M]_t - [M]_e} = k_p [I_0] t \quad (11)$$

$[M]_0$, $[M]_e$ en $[M]_t$ stellen respectievelijk de initiële, de evenwichts- en de momentele monomeerconcentratie voor. Indien de polymerisatie levend is, verloopt $\ln ([M]_0 - [M]_e)/([M]_t - [M]_e)$ lineair ten opzichte van de tijd t waarbij de propagatiesnelheid $k_p[I_0]$ de helling van de rechte is.

2.6. Eigenschappen en toepassingen van polyTHF

PolyTHF is een partieel kristallijn polymeer, waar de graad van kristalliniteit varieert tussen 24 en 80 %, afhankelijk van het moleculair gewicht, de synthesesmethode en de kristallisatieomstandigheden³⁰. De smelttemperatuur, T_m , van polyTHF is afhankelijk van het moleculair gewicht. Algemeen wordt een evenwichtssmelpunt T_m^0 van 43 °C^{8,30} aangenomen. De glastransitietemperatuur, T_g , bedraagt – 86 °C³⁰.

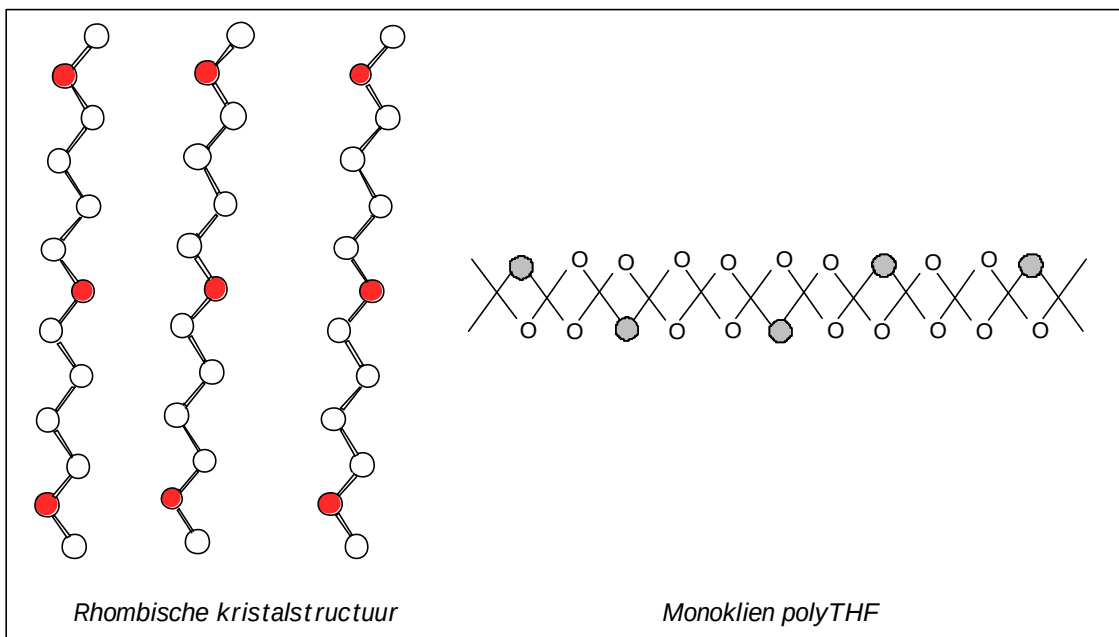
Uit X - straal analyses is gebleken dat polyTHF een planaire zigzag conformatie bezit^{9,31} die niet volledig lineair is. PolyTHF kan een rhombische³² kristalstructuur bezitten waarbij de zuurstofatomen gelijk georiënteerd zijn (schema II-11). PolyTHF kan ook een monokliene³³ conformatie bezitten bestaande uit twee planaire zigzag ketens met de electronegatieve zuurstoffen zover mogelijk van elkaar gelokaliseerd.

³⁰ G.S. Trick, J.M. Ryan, *J. Polym. Sci. C* **18**, 93 (1967).

³¹ K. Imada, T. Miyakawa, Y. Chatani, H. Tadokoro, S. Murahashi, *Makromol. Chem.* **179**, 2549 (1978).

³² E.F. Vainshtein, M.Y. Kushnerev, A.A. Popov, S.G. Entelis, *Vysokomol. Soyed. A* **11**, 1606 (1969) (in Russian). Translated in *Polym. Sci. USSR*, **11**, 1820 (1969).

³³ K. Imada, T. Miyakawa, Y. Chatani, H. Tadokoro, S. Murahaski, *Makromol. Chem.* **83**, 113 (1965).



Schema II-11 : Rhombische en monokliene oriëntatie van de polyTHF ketens
(● = zuurstof, ○ = koolstof).

Door de aanwezigheid van de etherzuurstof in de polyTHF keten, is de oplosbaarheid van polyTHF in polaire solventen groter dan bij koolwaterstof polymeren. De oplosbaarheid van polyTHF hangt af van het moleculair gewicht. Enkele solventen waar het altijd in oplosbaar is, zijn benzeen, toluen, THF, chloroform, dichloormethaan en ethylacetaat. Ethylether, alcoholen, aceton en water zijn daarentegen oplosmiddelen voor laag moleculair gewicht polyTHF (M_n 600 – 3000). PolyTHF is precipiteerbaar in ijswater daar polyTHF onder deze omstandigheden kan kristalliseren. Non-solvents zijn alifatische koolwaterstoffen, zoals pentaan en hexaan.

Bij toenemend moleculair gewicht verandert het polymeer van een kleverige, viskeuze olie ($M_n < 1000$) bij kamertemperatuur naar een was die gemakkelijk vloeit bij smelten tot een taai materiaal dat zijn vorm blijft behouden bij smelten ($M_n > 1\ 000\ 000$).

PolyTHF kent een grote variëteit van toepassingen in de meest uiteenlopende gebieden. Zowat alle belangrijke commerciële toepassingen van tetrahydrofuran polymeren zijn gebaseerd op laag moleculair gewicht materiaal (M_n 1000 – 3000), meestal onder de diol vorm. De belangrijkste toepassing van laag moleculair gewicht α,ω -diol (polytetramethyleenether glycol, PTMEG) is evenwel in de polyurethaan technologie. Het

polyTHF diol zijn de “zachte” segmenten in de gesegmenteerde thermoplastische elastomere materialen, b.v. in Lycra[®] (Du Pont), Dorlastan (Bayer) en Opelon (Du Pont-TDC).

Typische eindgebruik toepassingen van polyTHF zijn in³⁴ :

- ✓ thermoplastische polyurethanen, b.v. Pellethane[™] (Dow)
- ✓ polyurethaan coatings
- ✓ polyurethaan adhesieven
- ✓ vormgieten van polyurethanen door mengen van reactieve vloeibare componenten

PolyTHF bewijst in deze polyurethaan materialen vooral zijn nut door de goede hydrolytische stabiliteit en door de elastomere eigenschappen, zoals hoge impactweerstand en hoge flexibiliteit door de lage glastransitietemperatuur. Daarnaast zijn ook de sterkte, goede waterdoorlaatbaarheid en lage samendrukbaarheid van belang.

Polyurethaan materialen op basis van PTMEG kunnen als doorzichtige kleurloze films gemaakt worden waarbij ze gebruikt worden in o.a. veiligheidsglas en laminaatglas in vliegtuigen³⁵. Daarnaast beschikt polyTHF over de goedkeuring van de Amerikaanse medische raad (Food and Drug Administration, FDA), bij het gebruik in polyurethaan verpakkingsmateriaal voor droog voedsel. Elastomere materialen gebaseerd op PTMEG hebben een goede microbiologische weerstand en door de biocompatibiliteit en hydrolytische stabiliteit wordt het vaak gebruikt in medische toepassingen, zoals in katheters³⁶ en kunsthart componenten. Tetrahydrofuran polymeren worden ook gebruikt in artificiële leerachtige materialen.

Een snel groeiende nieuwe markt voor het gebruik van PTMEG is in thermoplastische polyester elastomeren. Deze materialen worden gevormd door reactie van PTMEG met diësters of dizuren, b.v. Hytrel[®] (Du Pont) en Ecdel[®] (Eastman Chemicals). De diolen zijn de zachte segmenten in elastomere materialen.

De meeste van de toepassingen maken gebruik van polyTHF met M_n 1000 en 2000. PTMEG met $M_n > 5000$ kent momenteel nog geen significante commerciële toepassingen.

³⁴ G. Pruckmayr, P. Dreyfuss, M.P. Dreyfuss, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 19, J.I. Kroschwitz and N. Havy-Grant Eds., Wiley Interscience, New York (1996).

³⁵ Uses for Du Pont Glycols in Polyurethanes, Terathane Prod. Bull. No. E-70687, E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware.

³⁶ United States Food and Drug Administration Regulations 121.2550 and 121.2562.

Dendrimeren

3

*The process of scientific discovery is,
in effect, a continual flight from wonder.*

Albert Einstein

Hoofdstuk 3 : Dendrimeren

3.1. Inleiding

In de tweede helft van de 19^{de} eeuw begon men de moleculen aan elkaar te knopen zoals parels in een ketting waarbij nieuwe moleculaire componenten gevormd werden. Baekeland ontwikkelde reeds in 1909 de eerste vol synthetische kunststof. De grote doorbraak in de macromoleculaire chemie kwam in de jaren '30, onder meer door het pionierswerk van Staudinger en Carothers.

De algemene ontwikkeling van de polymeerchemie kan in meerdere klassen en subklassen opgesplitst worden. Deze indeling in klassen kan gebeuren op basis van het moleculair gewicht, de architectuur, de samenstelling etc. (schema III-1). Verscheidene vertakte architecturen kunnen er gegenereerd worden door gebruik te maken van macromonomeren, zijnde polymeren met een polymeriseerbare eindgroep(en), b.v. stervormige structuren, kamvormige,... (schema III-2). De relatie tussen structuur en eigenschappen van verbindingen werd al in 1833 duidelijk gemaakt door Berzelius' principe "*moleculaire structuur isomeren*", dat stelt dat "structuren met gelijke moleculaire formule maar verschillende samenstelling, architectuur, verschillende eigenschappen bezitten"¹.

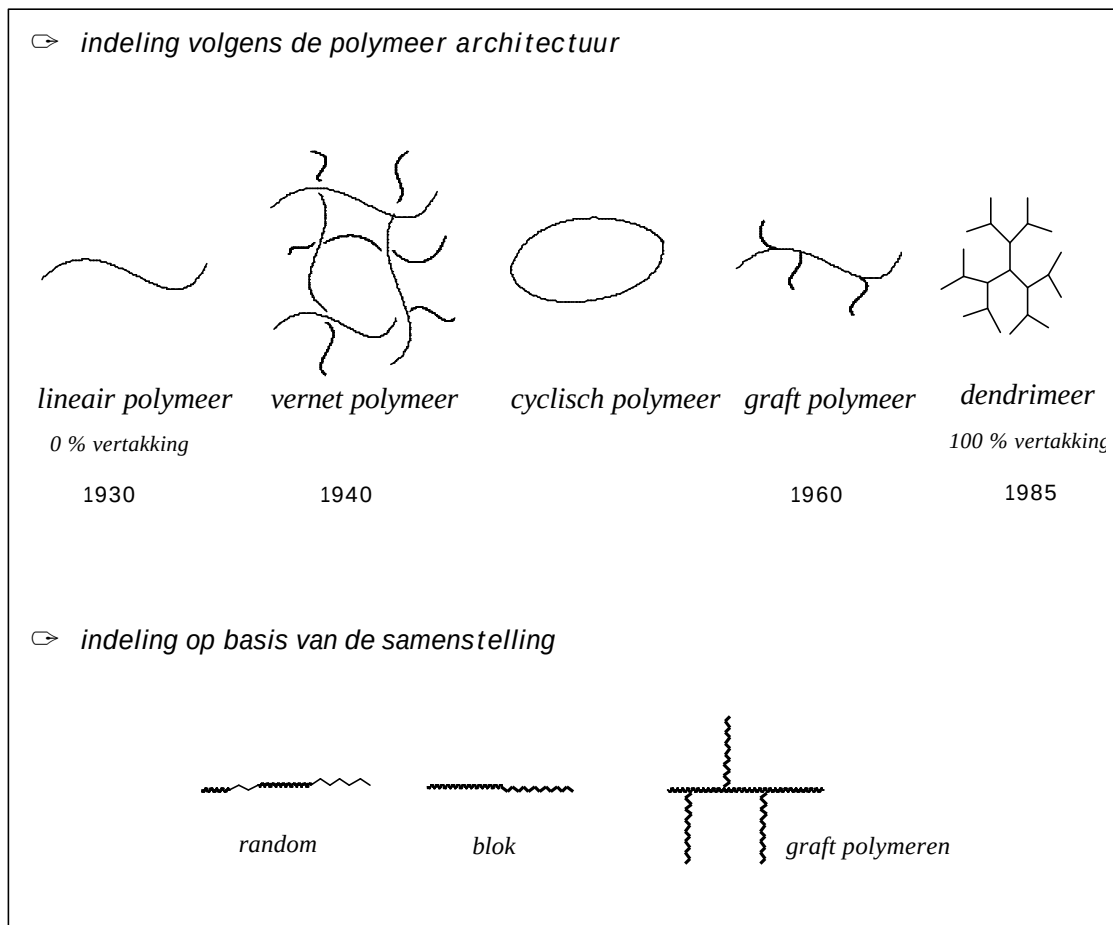
In de jaren '30 slaagde men in de synthese van lineaire polymeren zoals poly(ethyleen), polystyreen en nylon. Algemeen worden deze polymeren als de eerste grote klasse van polymeren in de polymeerchemie beschouwd. Rond 1940 begon men met het vernetten van de ondertussen al goed gekende lineaire polymeren (tweede klasse in de polymeerchemie). Dit genereerde onder meer epoxy's en polyurethanen. Rond 1955 slaagde Ziegler erin hoge dichtheids poly(ethyleen) te maken. Enige tijd later ontwikkelde Natta het stuctuurregulaire polypropyleen. Maar het aspect van gecontroleerde macromoleculaire architecturale opbouw, wat Natta verkreeg met zijn isotactische polymeren, kreeg niet genoeg aandacht². Flory besteedde veel aandacht aan de relatie structuur - eigenschappen van polymeren waarbij getracht werd eigenschappen te voorspellen aan de hand van structuren³. De ontwikkelingen op dit gebied beïnvloedden de verdere ontwikkeling van de polymeerchemie wat leidde tot de derde klasse in de polymeerchemie met ondermeer de synthese van vertakte polymeren, ster-

¹ J.J. Berzelius, *Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften* **12**, 63 (1833).

² G. Natta, *Journal of Polym. Science* **16**, 143 (1955).

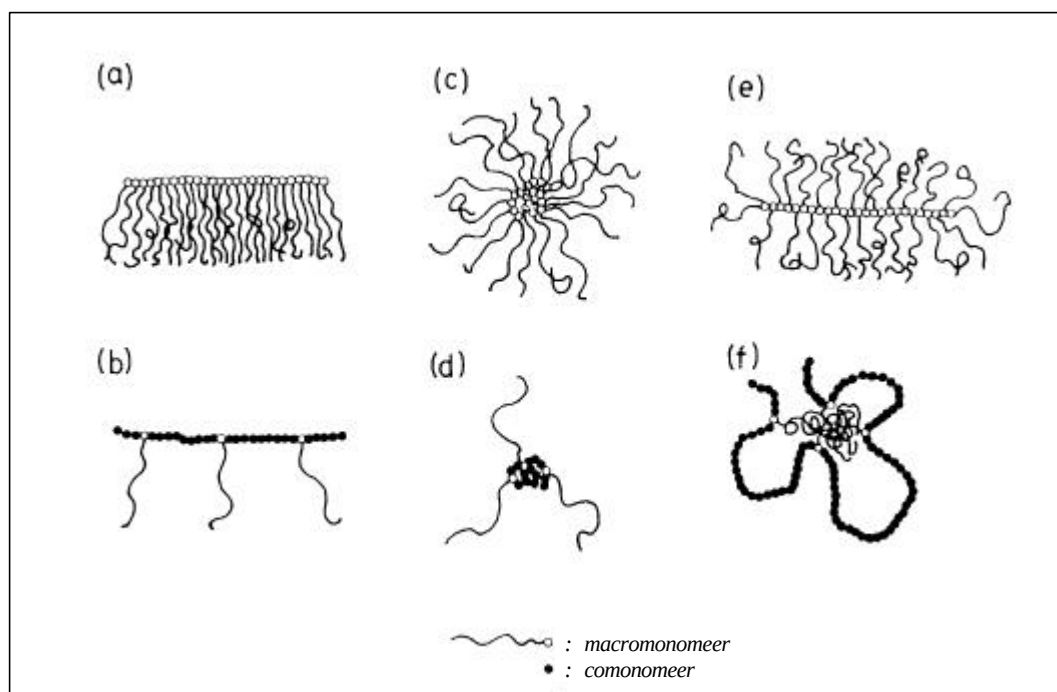
³ P.J. Flory, *J. Chem. Phys.* **17**, 303 (1949).

en ladderpolymeren, maar ook de synthese van talrijke soorten van eenzelfde polymeer, bijvoorbeeld hoge en lage dichtheids poly(ethyleen). Dendrimeren en dendrigrafts, die midden de jaren '80 gecreëerd werden, worden beschouwd als de vierde klasse in de macromoleculaire architectuur waarbij ze gezien worden als eenheden met “vertakkingen op vertakkingen”⁴.



Schema III-1 : Indeling van polymeren in klassen volgens hun aard.

⁴ D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **17**, 117 (1985).

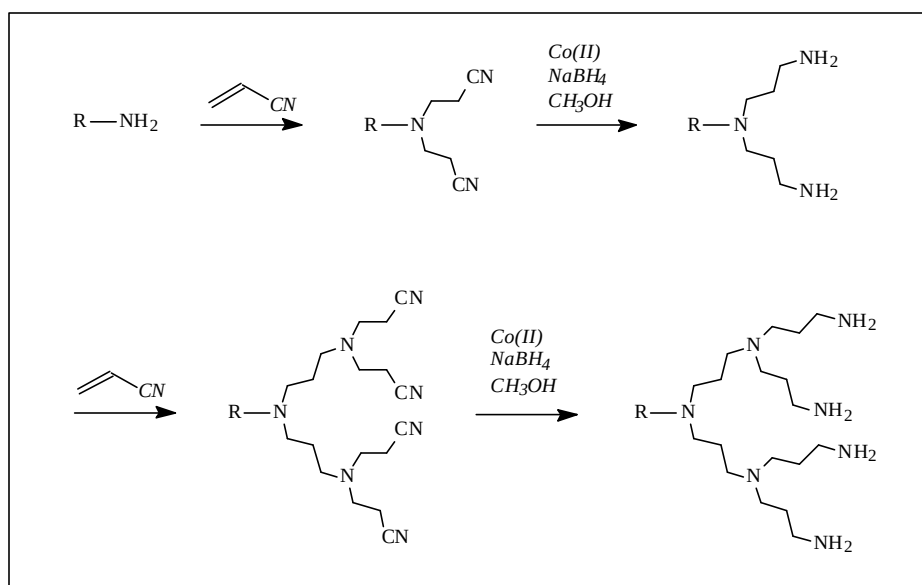


*Schema III-2 : Vertakte, gegrafte, architecturen op basis van macromonomeren : **a, b** : kam – vormig, **c, d** : stervormig, **e** : borstelachtig, **f** : bloemstructuur. **a, c** en **e** zijn poly(macromonomeren) bekomen door homopolymerisatie, terwijl **b, d** en **f** graft copolymeren zijn, bekomen door copolymerisatie.*

In 1978 slaagde de groep van Vögtle er als eerste in een regelmatig vertakte molecule met een structuur gelijkend op die van een boom te synthetiseren⁵ (schema III-3). Deze synthese wordt beschouwd als de basis voor de ontwikkeling van de dendrimeren. Voor deze synthese maakte hij gebruik van een “cascade” synthese die theoretisch herhaald kon worden *ad infinitum*. Maar door problemen met het reduceren van de terminale cyanogroep in de derde generatie, kon het proces maar twee keer herhaald worden waarbij er een dubbel vertakt polyamine gevormd werd. Door het gebruik van andere katalysatoren wordt het enkele jaren later wel mogelijk om de reacties verder door te laten gaan, met als gevolg de vorming van “poly(propyleen imine) dendrimeren”⁶ (zie 3.2.1. pg 40).

⁵ E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, 155 (1978).

⁶ D.A. O’Sullivan, *C&E News*, 20 (16 aug. 1993).



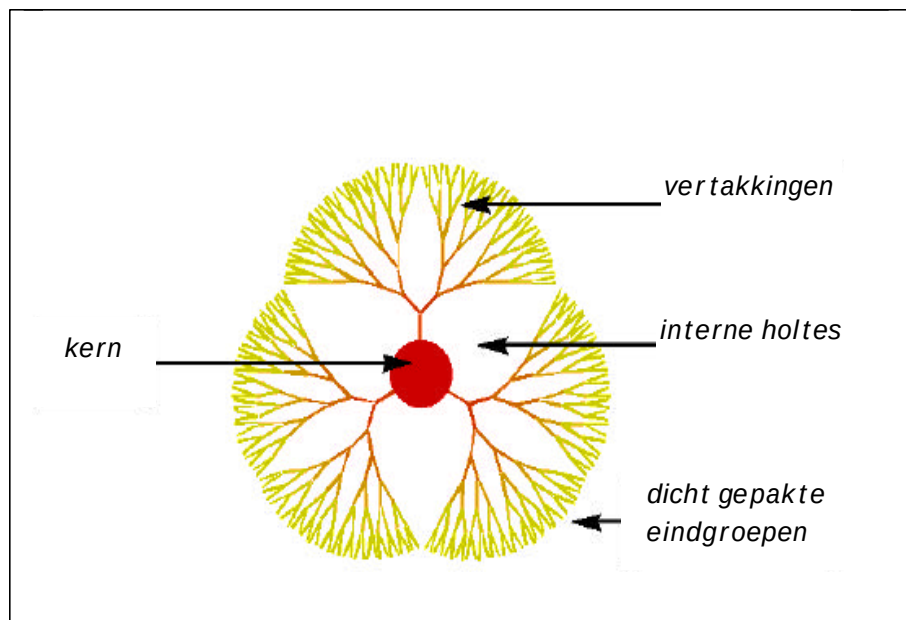
Schema III-3 : Vögtle synthetiseerde het eerste dendrimeer.

De term “dendrimeer” wordt gebruikt voor hoog vertakte, monodisperse macromoleculen waarbij alle vertakkingen identiek zijn. De naam dendrimeer is afgeleid van *dendron* ($\delta\epsilon\nu\delta\rho\nu$, Grieks voor boom) en *meros* (Grieks voor deeltje). Door hun unieke structuur kunnen de dendrimeren tussen de polymeerchemie en de klassieke organische chemie geklasseerd worden. Belangrijke verschillen tussen dendrimeren en traditionele polymeren zijn dat eerstgenoemde hoog vertakte, monodisperse symmetrische moleculen zijn met een groot aantal eindgroepen, drie-dimensionaal gerangschikt rond een kern, terwijl laatstgenoemde lineaire ketens zijn met eventueel vertakkingen erop, die mogelijk vernet kunnen worden. Dendrimeren hebben door hun specifieke manier van synthese een vaste structuur terwijl bij lineaire polymeren de structuur afhankelijk is van vele parameters zoals solvent, temperatuur etc. Tussen deze twee uitersten, namelijk de hoog geordende structuur van een dendrimeer en de niet geordende structuur van een lineaire keten, bevinden zich de hypervertakte structuren. Hypervertakte verbindingen zijn niet regelmatig hoog vertakte structuren⁷.

Schema III-4 is een schematische weergave van een dendrimeer, met zijn structurele en morfologische aspecten. Bij iedere generatie neemt het aantal monomeereenheden dat nodig is voor de opbouw exponentieel toe, terwijl het volume kubisch toeneemt. Dit laatste zorgt dat bij hogere generaties de dendrimeer molecule een bolvormige structuur komt aan te

⁷ V. Percec, P. Chu, M. Kawasumi, *Macromolecules* **27**, 4441 (1994).

nemen, mede door sterische hindering van de vertakkingen aan het oppervlak van het dendrimeer⁸. Dit houdt dus ook in dat bij de groei een punt bereikt zal worden waarbij het dendrimeer niet meer verder kan groeien door gebrek aan ruimte. Dendrimeren hebben een hogere densiteit dan hypervertakte componenten met een vergelijkbaar moleculair gewicht.



Schema III-4 : Algemene voorstelling van een dendrimeer.

3.2. Synthese van dendrimeren

Om dendrimeren te synthetiseren maakt men gebruik van een “cascade”- of “repeating”-synthese. Cascadesynthese betekent dat de reactiesequentie zich steeds herhaalt : de functionele eindgroep in de n^{de} generatie reageert twee keer met een bouwsteen, waarna in een chemische transformatie het dendrimeer omgezet wordt naar de $n + 1^{\text{ste}}$ generatie, met regeneratie van de functionele eindgroepen die nu twee keer voorkomen. Een karakteristiek kenmerk bij de opbouw van dendrimeren is dat het bestaat uit een herhaling van gelijkaardige en complementaire stappen, namelijk één groei reactie en één activatie reactie. De verschillende monomeereenheden hechten zich via covalente bindingen rond een centrale kern en bezetten daarbij de ruimte rond het centrum in functie van de sterische mogelijkheden.

⁸ a) G.R. Newkome, Z.-Q. Yao, G.R. Baker, V.K. Gupta, *J. Org. Chem.* **50**, 2003 (1985).

b) A.M. Naylor, W.A. Goddard III, G.E. Kiefer, D.A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2339 (1989).

Bij de opbouw van dendrimeren kan uit twee reactiewegen gekozen worden.

Een eerste manier van werken houdt in dat er vanuit een centraal punt naar de buitenkant toe wordt gewerkt. Dit is de *divergerende synthese*, tevens de oudste en meest succesvolle strategie. Daartegenover staat de *convergerende synthese*. Deze houdt in dat de vertakte, polymerische armen (*dendrons*) eerst gemaakt worden. De laatste stap in de synthese is de verankering van de dendrons aan een centrale molecule. Men werkt bij deze methode dus van buiten naar binnen toe. In beide gevallen kunnen de dendrimeren beschouwd worden als één groot bouwwerk waarbij vele kleine “Lego™ blokjes” op een regelmatige manier geordend zijn. Tabel III-1 geeft een overzicht van de kenmerken van beide synthese wegen.

Tabel III-1 : Kenmerken van de divergerende en convergerende dendrimeer synthese.

<i>Divergerende synthese</i>	<i>Convergerende synthese</i>
✓ aantal koppelingsreacties neemt exponentieel toe met iedere generatie	✓ constant aantal koppelingsreacties
✓ biedt de mogelijkheid structuren met een hoog moleculair gewicht te bouwen, vertrekkende van eenvoudige bouwstenen	✓ controle op de eindgroepen en het verankeringspunt zodat goed gespecificeerde structuren ontstaan
✓ accumulatie van het statistisch aantal defecten in de structuur	✓ quasi defect vrij
✓ moeilijk om imperfecte producten te verwijderen van de perfecte door de grote gelijkenis	✓ intermediaire generaties kunnen eenvoudig gezuiverd worden
✓ tot generatie tien kunnen dendrimeren gesynthetiseerd worden	✓ synthese beperkt tot generatie acht
✓ product kan in kilogram hoeveelheid gemaakt worden	✓ beperkt tot synthese op laboschaal

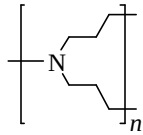
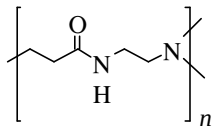
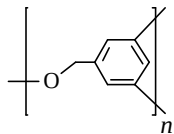
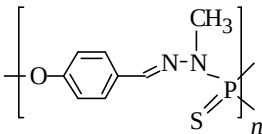
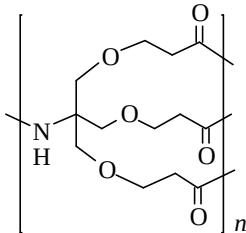
Bij de dendrimeer synthese wordt er veelal gebruik gemaakt van de goed op punt staande traditionele reacties, zoals de Michaël additie^{5,9,10} of de Williamson ether synthese^{11,12}.

⁹ P.R. Dvornic, D.A. Tomalia, *Science Spectra* **5**, 36 (1996).

¹⁰ D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **19**, 2466 (1986).

Tabel III-2 geeft een overzicht van enkele bouwstenen die gebruikt worden voor de synthese van dendrimeren, waarbij vermeld dient te worden dat er reeds honderden verschillende dendrimeren gesynthetiseerd werden en dat er vaak exotische bouwstenen en structuren voorkomen. De vertakkingen in een dendrimeer kunnen ingebouwd zijn in de bouwstenen of kunnen gecreëerd worden tijdens de groei, zoals bij PAMAM en poly(propyleen imine) dendrimeren.

Tabel III-2 : Bouwstenen voor de dendrimeer synthese.

<i>Herhalende eenheid</i>	<i>Synthese</i>
	Een dubbele Michael additie van een primair amine op acrylonitrile gevolgd door reductie van de nitrile tot een amine. Vögtle gebruikte deze methode in 1978 ⁵ en de Brabander - van den Berg en Meijer in 1993 ¹³ .
	Gebruikt door Tomalia in 1985 ⁹ voor de synthese van PAMAM dendrimeren, namelijk dubbele Michael additie van een primair amine op methylacrylaat, gevolgd door reactie van een ester met een overmaat ethyleendiamine waardoor een amide gevormd wordt.
	Door Fréchet en Hawker gebruikt in 1990 voor de eerste synthese van een dendrimeer via de convergerende methode ¹⁴ .
	Marjoral (1995) ¹⁵ maakt gebruik van deze bouwsteen voor de opbouw van fosfordendrimeren, die tot de zevende generatie met 384 functionele groepen gesynthetiseerd kunnen worden.
	Newkome (1985) ⁸ maakt gebruik van een “tris” koppeling (1 → 3) bij de opbouw van “arborols”, poly(ether amides) met terminale hydroxylgroepen.

¹¹ A.B. Padias, H.K.Jr. Hall, D.A. Tomalia, J.R. McConnel, *J. Org. Chem.* **52**, 5305 (1987).

¹² J.M.J. Fréchet, C.J. Hawker, K.L. Wooley, *J.M.S. Pure Appl. Chem.* **A31**, 1627 (1994).

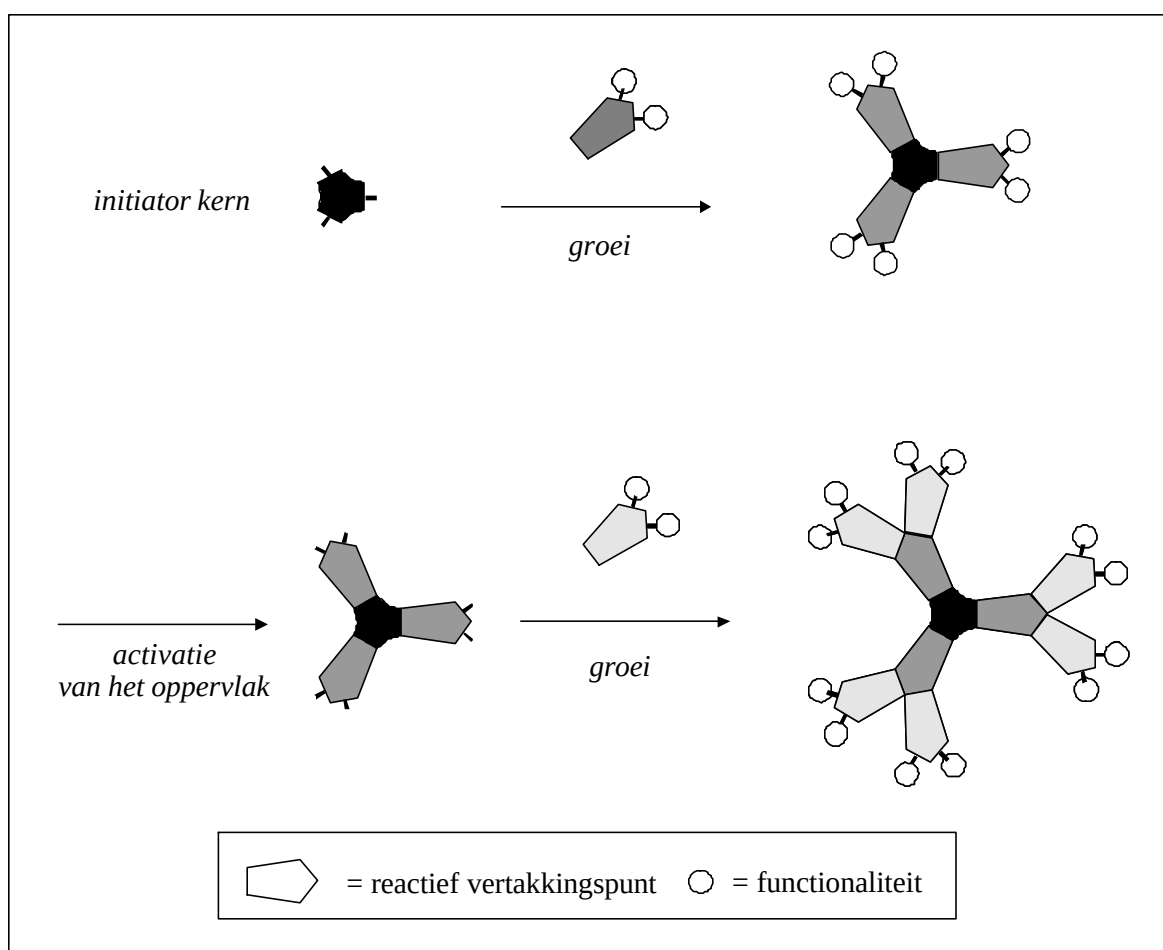
¹³ E.M.M. de Brabander – van den Berg, E.W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1308 (1993).

¹⁴ C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7638 (1990).

¹⁵ N. Launay, A.-M. Caminade, J.-P. Marjoral, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3282 (1995).

3.2.1. Divergerende dendrimeer groei

In de beginjaren van de dendrimeer synthese werd er enkel gebruik gemaakt van de “divergerende” benadering. De naam verwijst naar de wijze waarop het dendrimeer groeit, namelijk radiaal naar buiten toe, divergerend in de ruimte. Een schematische voorstelling van deze divergerende groei wordt gegeven in schema III-5. De eerste generatie dendrimeer ontstaat na één volledige cyclus van additie en transformatie. Na n – maal hetzelfde principe van additie en transformatie herhaald te hebben, wordt de n^{de} generatie, laag, van het dendrimeer bekomen.

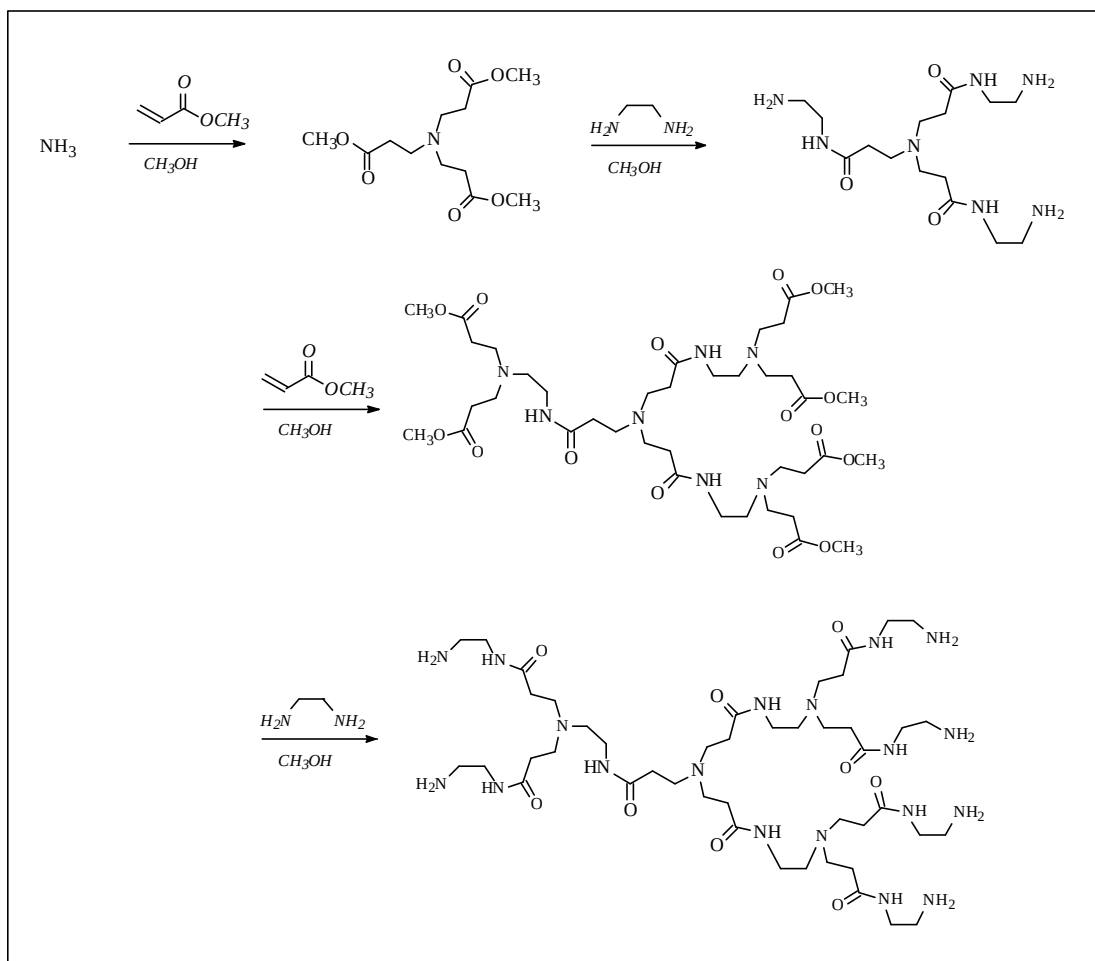


Schema III-5 : Divergerende dendrimeer synthese.

Een hoofdgegeven van de divergerende methode is het exponentieel toenemen van het aantal reacties die nodig zijn voor de aanhechting van de daaropvolgende rang of generatie.

Foutloze groei wordt bekomen door de volledige reactie van alle beschikbare groepen zodat het maximaal aantal monomeereenheden vastgehecht wordt. Dit vereist wel dat alle reacties doorgaan met een rendement van minstens 99.5 %. Defecten in de groei of onvolledige reactie geven aanleiding tot fouten welke het meest dramatisch zijn in een vroeg stadium. Deze divergerende methode wordt vooral gebruikt voor de constructie van grote dendrimeren en heeft als voordeel dat het moleculair gewicht van het dendrimeer bij iedere generatie verdubbelt.

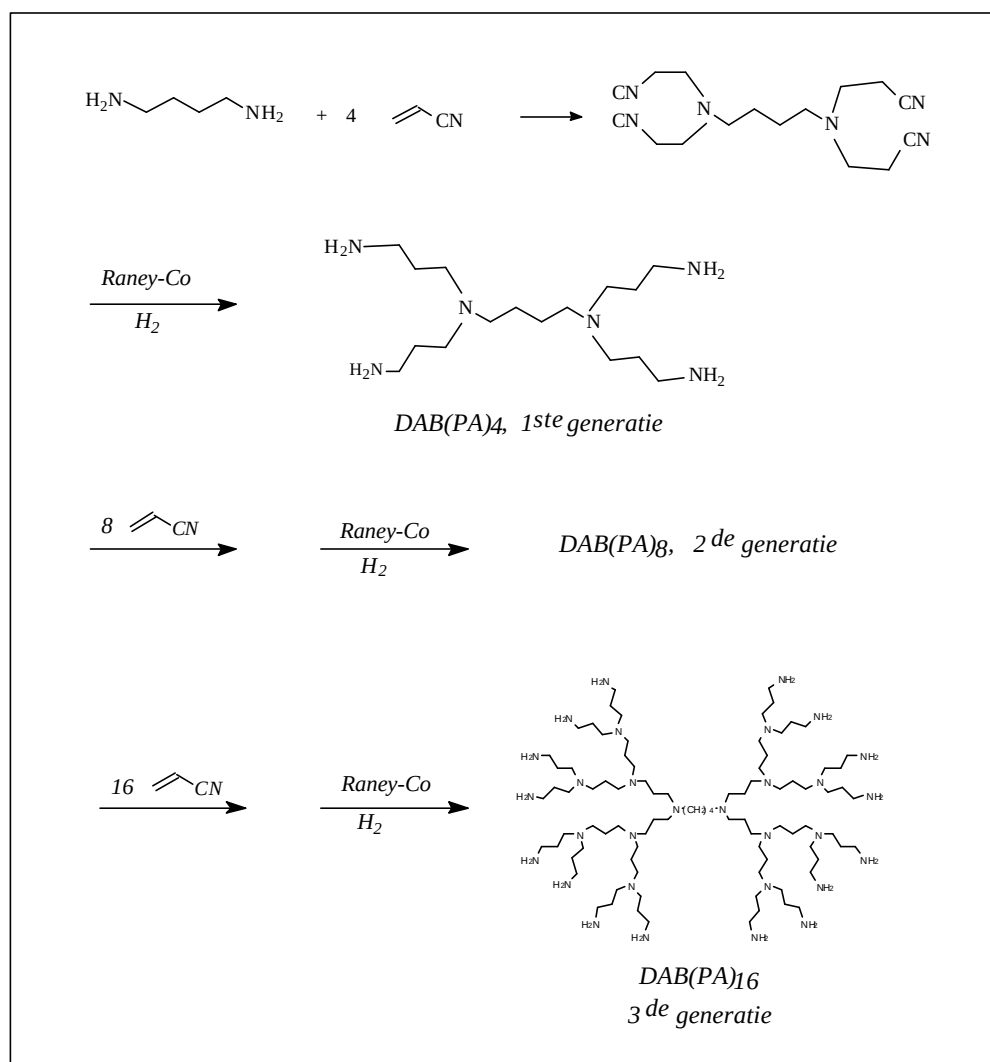
Tomalia was de eerste die erin slaagde een dendrimeer via deze route te synthetiseren, namelijk het *poly(amidoamine)*, PAMAM, dendrimeer⁹. Als kernmolecule gebruikt Tomalia ammoniak waarbij de ketens, methyacrylaat eenheden, in de drie richtingen van de ruimte aangehecht worden. De amine eindgroepen worden terug verkregen door reactie met een overmaat ethyleendiamine, zodat de cyclus terug kan herbeginnen (schema III-6). Deze verbindingen zijn, in principe, monodispers daar ze ontstaan door de gelijktijdige additie van alle monomeereenheden op de terminale functies van de vorige generatie. Dit aspect van monodispersiteit vormt meteen een onderscheidend aspect tussen dendrimeren en klassieke polymeren. Dit PAMAM dendrimeer was het eerste dendrimeer dat commercieel verkrijgbaar was, onder de handelsnaam *Starburst*TM.



Schema III-6 : Synthese van PAMAM, poly(amido amine), dendrimeer.

In 1993 werd het poly(propyleen imine) dendrimeer ontwikkeld door DSM¹³. Voor de synthese van het dendrimeer maakt men gebruik van de strategie van Vögtle, namelijk Michael additie van 1,4-diaminobutaan (de kerneenheid) op acrylonitrile (schema III-7). In tegenstelling tot wat Vögtle deed, wordt er tijdens de reductiestap gebruik gemaakt van Raney - Co zodat kwantitatieve hydrogenatie van de nitrilles mogelijk is, zonder vorming van cyclische bijproducten. De nieuw gevormde primaire amines beschikken over de mogelijkheid om eveneens met acrylonitrile te reageren, tot een octanitrile, de tweede generatie *diaminobutaanpropylamine* (DAB(PA)₈) dendrimeer¹⁶. Herhaling van de additie - hydrogenatie stappen doet het dendrimeer van de ene generatie naar de volgende generatie groeien. Analoot aan het PAMAM dendrimeer, bezit het poly(propyleen imine) dendrimeer functionele groepen aan het oppervlak en in de inwendige ruimte.

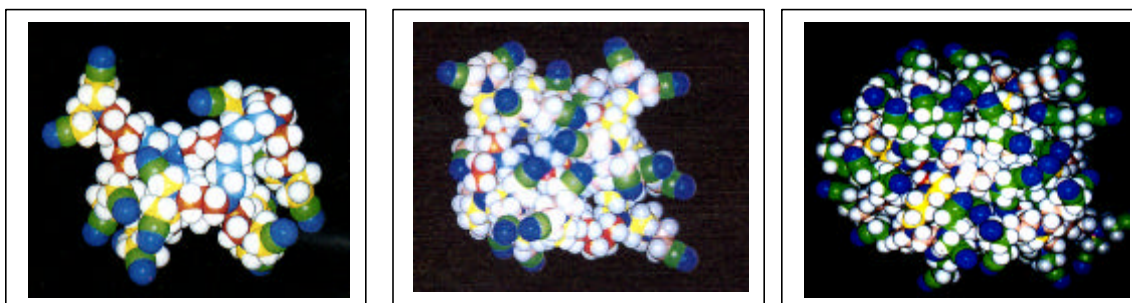
¹⁶ Poly(propyleen imine) dendrimeren worden vaak ook als DAB(PA)_n weergegeven, waarbij DAB staat voor de kernmolecule 1,4 – diaminobutaan, (PA)_n voor de amine eindgroep waarbij n het aantal eindgroepen is.



Schema III-7 : Synthese van het poly(propyleen imine) dendrimeer.

Deze poly(propyleen imine) dendrimeren kunnen tot de vijfde generatie gemaakt worden zonder noemenswaardige defecten. Ze bezitten dan 64 terminale NH_2 – functies en een molecuair gewicht van 7166 g.mol^{-1} . Als het dendrimeer groeit, komt het meer en meer een bolvormige structuur aan te nemen waarbij de hogere generaties sferische moleculen zijn (figuur III-1)¹⁷.

¹⁷ A.W. Bosman, M.J. Bruining, H. Kooijman, A.L. Spek, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8547 (1998).

 $DAB(CN)_{16}$ $DAB(CN)_{32}$ $DAB(CN)_{64}$

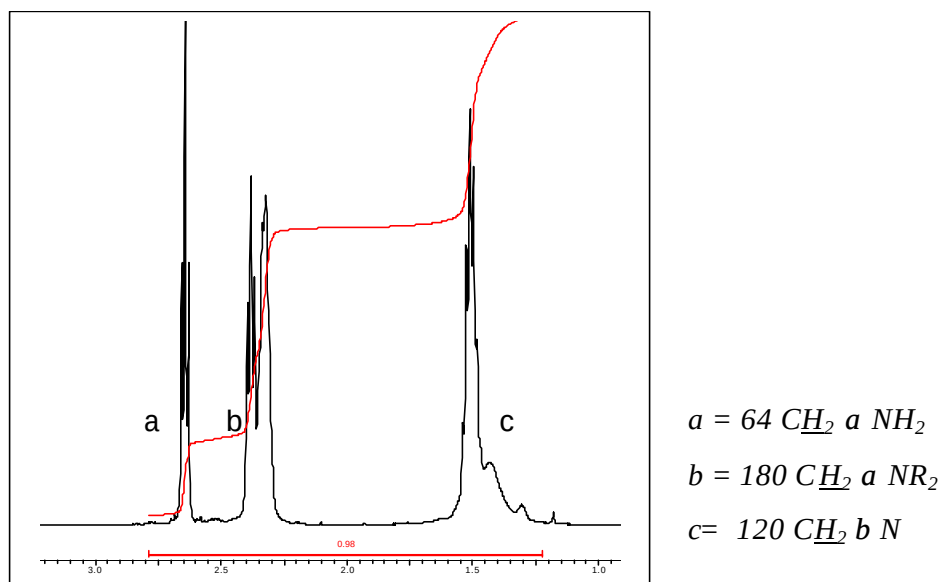
Figuur III-1 : Bij toenemende generatie neemt het dendrimeer meer en meer een bolvormige structuur aan.

Tabel III-3 geeft enkele kenmerken van deze dendrimeren¹⁸. Figuur III-2 toont het ^1H -NMR spectrum van de vierde generatie dendrimeer, $DAB(\text{PA})_{64}$, waarbij een duidelijk onderscheid gemaakt kan worden tussen de CH_2 – eenheden α van een primair amine of α van een tertiair amine. Bij de CH_2 – eenheden die in α positie staan van een tertiair amine kan er bovendien een onderscheid gemaakt worden tussen diegene met in γ - positie NH_2 (2.4 ppm) en die met in γ - positie NR_2 (2.30 ppm).

Tabel III-3 : Kenmerken van poly(propyleen imine) dendrimeren.

dendrimeer	generatie	aantal terminale NH_2	moleculair gewicht	gyratie straal R_g (Å)
$DAB(\text{PA})_8$	2	8	773	6.9
$DAB(\text{PA})_{16}$	3	16	1687	9.3
$DAB(\text{PA})_{32}$	4	32	3514	11.6
$DAB(\text{PA})_{64}$	5	64	7166	13.9

¹⁸ E.M.M. de Brabander – van den Berg, A. Nijenhuis, M. Mure, J. Keulen, R. Reintjens, F. Vandenbooren, B. Bosman, R. de Raat, T. Frijs, S. van de Wal, M. Castelijns, J. Put, E.W. Meijer, *Macromol. Symp.* **77**, 51 (1994).



Figuur III-2 : ^1H -NMR spectrum van de vierde generatie dendrimeer, DAB(PA)_{32} (500 MHz, CDCl_3).

Als we de verhouding van de integraties van de signalen in het ^1H -NMR van het dendrimeer DAB(PA)_{32} berekenen, blijkt dat het dendrimeer quasi perfect is. Deze verhoudingen worden weergegeven in tabel III-4, waaruit blijkt dat er een goede overeenkomst is tussen de theoretische verhouding van de verschillende signalen en de experimentele verhouding (op basis van de integraties uit ^1H -NMR spectrum). De verhouding van de integraties van de verschillende dendrimeer signalen zal in het verdere onderzoek gebruikt worden om het aantal effectief gefrafte ketens op het dendrimeer te berekenen (zie hoofdstuk 5 en verder). De “perfectie en zuiverheid” van poly(propyleen imine) dendrimeren werd via Elektrospray MS bestudeerd door Hummelen *et al.*, waarbij blijkt dat de dendrimeren quasi defect vrij zijn¹⁹.

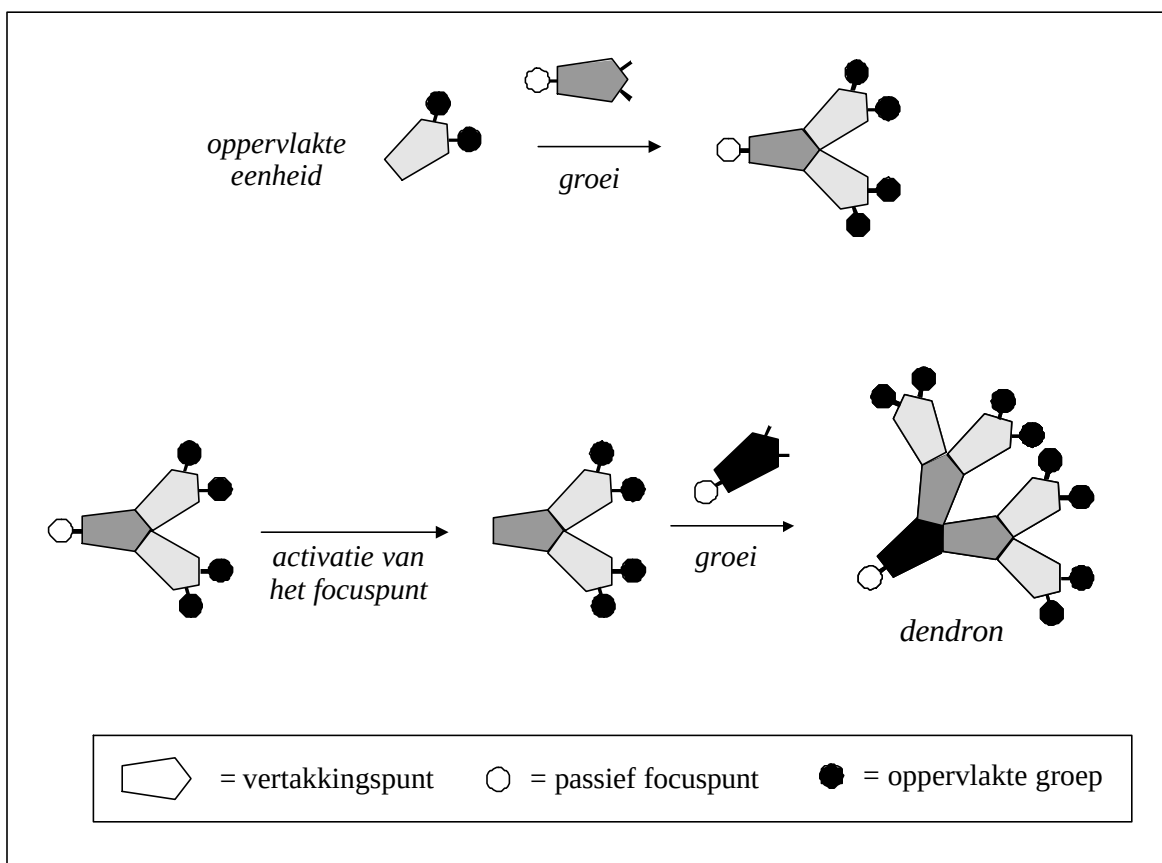
Tabel III-4 : Verhouding van de integraties van de dendrimeer signalen van DAB(PA)_{32} op basis van ^1H -NMR.

Theoretisch	Experimenteel
$64 \text{ CH}_2\text{NH}_2 / 180 \text{ CH}_2\text{NR}_2 = 0.36$	0.36
$64 \text{ CH}_2\text{NH}_2 / 120 \text{ CH}_2 \beta \text{ N} = 0.53$	0.49
$120 \text{ CH}_2 \beta \text{ N} / 180 \text{ CH}_2\text{NR}_2 = 0.68$	0.73

¹⁹ J.C. Hummelen, J.L.J. van Dongen, E.W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **3** (9), 1489 (1997).

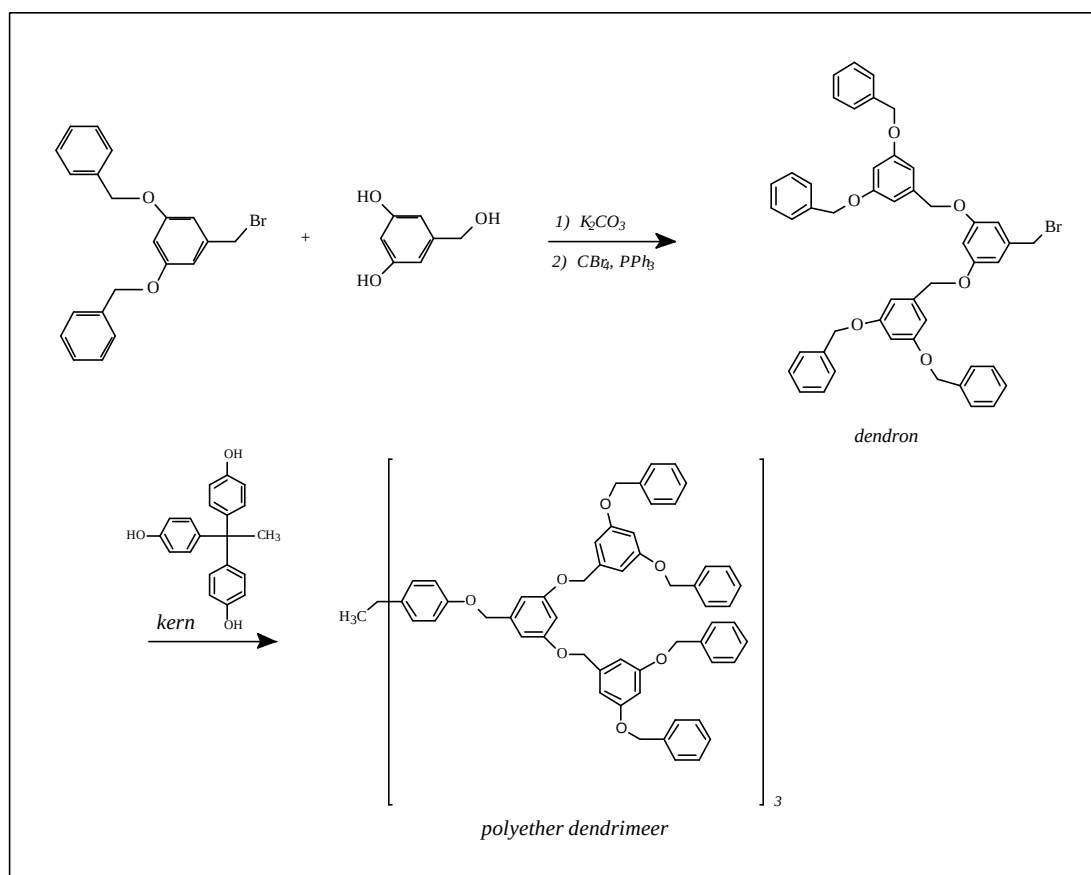
3.2.2. Convergerende dendrimeer groei

De convergerende synthese is ontstaan als reactie op de beperkingen van de divergerende synthese. Bij de convergerende synthese begint men met wat het oppervlak van het dendrimeer zal zijn en wordt er naar binnen toe gewerkt door oppervlakte eenheden met monomeereenheden te verankeren (schema III-8). Eerst worden er dendrons gesynthetiseerd die in een laatste stap samen gehecht worden aan een kernmolecule zodat een multidendron dendrimeer gevormd wordt. Het voordeel van de convergerende groei ten opzichte van de divergerende groei is dat er slechts twee gelijktijdige reacties nodig zijn om een generatie vast te hechten. Dit heeft mede als voordeel dat de zuivering veel eenvoudiger is. Het nadeel bij de convergerende groei is dat de additie van de dendrons aan de kern soms heel moeilijk kan verlopen door de sterische hindering tussen de grote dendrons.



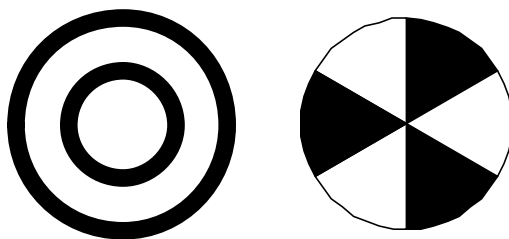
Schema III-8: Convergerende dendrimeer synthese.

Fréchet en Hawker maakten als eersten van deze convergerende groei gebruik voor de opbouw van hun polyether dendrimeren, die gebaseerd zijn op 3,5 – dihydroxybenzyl alcohol¹⁴ (schema III-9). De synthese bestaat uit twee eenvoudige transformaties : 1) selectieve alkylatie van fenolhydroxylgroepen en 2) omzetting van het benzylic alcohol naar benzylic bromide, om de reactieve eenheid terug te bekomen. De laatste stap in de synthese is de verankering van de dendrons aan de kern om een multidendron dendrimeer te bekomen. De grootst mogelijke structuur die op dergelijke wijze bekomen werd bezit 192 terminale fenylingen.



Schema III-9 : Fréchet maakt van de convergerende synthese gebruik voor de opbouw van polyether dendrimeren.

De convergerende synthese biedt ook de mogelijkheid om “*dendritic layer-block*”²⁰ copolymeren en “*dendritic segment block*”²¹ copolymeren te ontwikkelen (schema III-10). Het eerste type dendrimeer bezit bijvoorbeeld afwisselend amine en amide bindingen waarbij het gezien kan worden als een dendrimeer micel waar een hydrofobe, amorfe kern omgeven is door een hydrofiele, partieel kristallijne oppervlakte laag. De laatste methode houdt in dat er verschillende dendrons aan eenzelfde kern verankerd worden, b.v. ether en ester dendrons, zodat een gesegmenteerde structuur gevormd wordt.



Schema III-10 : Nieuwe architecturen : dendrimeer blok copolymeren.

3.3. Dendrimeer – polymeer hybriden

De laatste jaren wordt er aandacht besteed aan de synthese van dendrimeer – polymeer hybride structuren, ook wel *dendrigrfts* genoemd. Het sferische dendrimeer wordt gecombineerd met de random conformatie van een lineaire, flexibele polymeerketen, wat nieuwe hybride structuren met interessante eigenschappen oplevert²².

Gitsov *et al.* synthetiseerde het eerste polymeer – dendrimeer hybride door reactie van monofunctioneel poly(ethyleen oxide) (PEO) met generatie drie en vier van poly(benzyl ether) dendrimeer^{23,24,25,26} waarbij de uiteindelijke structuur met een AB blok copolymeer vergeleken kan worden (*enkelvoudig polymeer – dendrimeer hybride*). Een ABA blok copolymeer werd verkregen door bifunctioneel poly(ethyleen glycol) (PEG) te gebruiken als linker tussen de dendron eenheden.

²⁰ C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8405 (1992).

²¹ D.A. Tomalia, D.R. Swanson, J.W. Klimash, H.M. Brothers, *Polym. Prepr.* **34**, 52 (1993).

²² J. Roovers, B. Comanita, *Adv. Polym. Science* **142**, 179 (1999).

²³ I. Gitsov, K.L. Wooley, J.M.J. Fréchet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 1200 (1992).

²⁴ I. Gitsov, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* **26**, 6536 (1993).

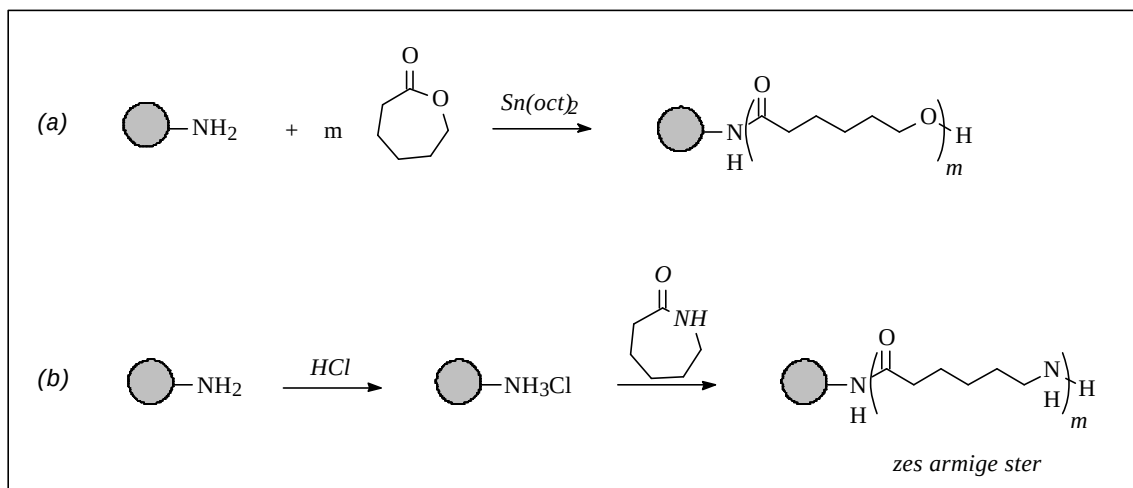
²⁵ I. Gitsov, K.L. Wooley, C.J. Hawker, P.T. Ivanova, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* **26**, 5621 (1993).

²⁶ J.M.J. Fréchet, I. Gitsov, *Macromol. Symp.* **98**, 441 (1995).

Poly(propyleen imine) dendrimeren – polystyreen amfifiele hybriden werden gecreëerd door het dendrimeer via stapsgewijze synthese te laten groeien op een met een amine getermineerde polystyreen keten (M_n PS 3200)^{27,28,29}. Ook werd het poly(propyleen imine) dendrimeer gesynthetiseerd op amine getermineerd poly(2 – methyl – 2 – oxazoline)³⁰.

Dendrimeren met talrijke eindstandige functionele groepen zijn ideaal om als kernmolecule te gebruiken in de synthese van stervormige architecturen (*meervoudige polymeer – dendrimeer hybriden*). De eindstandige functionele groepen kunnen gebruikt worden als initiator voor de polymerisatie (“*grafting from*” methode) of als functionele groepen voor “*grafting onto*”.

Grafting from is mogelijk op poly(propyleen imine) dendrimeren met twee tot zestien eindstandige amine groepen, waarbij het gebruikt wordt als initiator voor de ring opening polymerisatie van ϵ - caprolacton (schema III-11a). Een zes-armige ster werd verkregen door het poly(propyleen imine) dendrimeer als initiator te laten fungeren voor de polymerisatie van ϵ - caprolactam (schema III-11b)³¹. De resulterende dendrimeer – nylon ster bezit gelijkaardige eigenschappen als het analoge lineaire nylon – 6, is semi-kristallijn maar heeft een 40 % lagere smeltviscositeit. Dit laatste kan belangrijk zijn voor industriële toepassingen³².



Schema III-11 : “Grafting from” ϵ - caprolacton en ϵ - caprolactam op poly(propyleen imine) dendrimeren.

²⁷ J.C.M. van Hest, D.A.P. Delnoye, M.W.P.L. Baars, C. Elissen – Romàn, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2**, 1616 (1996).

²⁸ J.C.M. van Hest, D.A.P. Delnoye, M.W.P.L. Baars, C. Elissen – Romàn, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *Macromolecules* **28**, 6689 (1995).

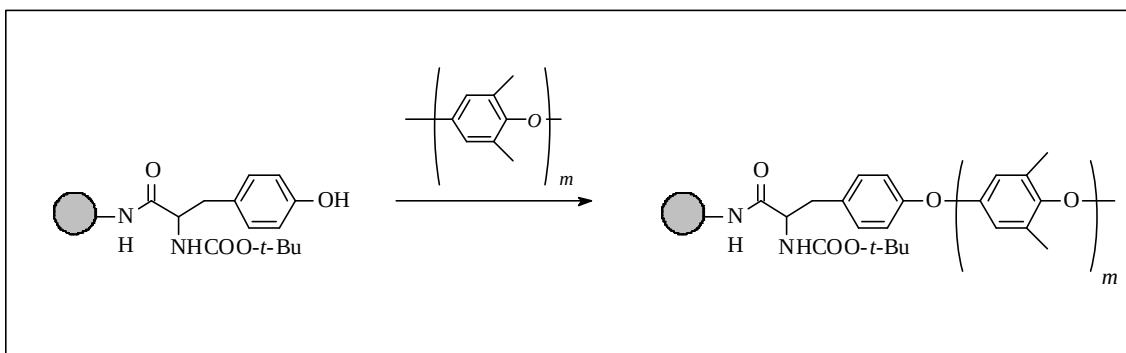
²⁹ J.C.M. van Hest, D.A.P. Delnoye, M.W.P.L. Baars, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *Science* **268**, 1592 (1995).

³⁰ K. Aoi, A. Motada, M. Okada, T. Imae, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 945 (1997).

³¹ J.M. Warakomski, *Chem. Mat.* **4**, 1000 (1992).

³² B.G. Risch, G.L. Wilkes, J.M. Warakomski, *Polymer* **34**, 2330 (1993).

Grafting onto van 2,6 – dimethyl – 1,4 – fenyl ether (PPE) op poly(propyleen imine) dendrimeer werd mogelijk nadat de terminale amino groepen omgezet werden met *tert* – butyloxycarbonyltyrosine (schema III-12). Deze sterpolymeren verschillen van diegene van grafting from doordat de armen een moleculaire gewichtsverdeling hebben. Het hydrodynamische volume R_{η} van de sterpolymeren, gemeten via size exclusion chromatography (SEC), neemt nauwelijks toe met toenemende functionaliteit, terwijl $[\eta]$ en M_w een sterke toename van R_{η} suggereren. Wanneer het aantal geïmpregneerde ketens toeneemt, neemt bij de sterpolymeren het aantal verstrengelingen tussen de ketens onderling af, wat een daling in de intrinsieke viscositeit teweegbrengt³³.



Schema III-12 : Grafting onto van 2,6 – dimethyl – 1,4 – fenyl ether (PPE) op poly(propyleen imine) dendrimeer.

3.4. Algemene kenmerken van dendrimeren

Dendrimeren hebben eerder ongewone fysische eigenschappen als gevolg van hun unieke structuur : ze bezitten per definitie een polydispersiteit van 1. Tabel III-5 geeft een overzicht van de eigenschappen van het poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimeer waarbij deze vergeleken worden met het lineaire analoog^{34, 35}.

³³ H.A.M. van Aert, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *Polym. Bull.* **37**, 273 (1996).

³⁴ D.A. Tomalia, P.R. Dvornic, S. Uppuluri, D.R. Swanson, L. Balogh, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **77**, 95 (1997).

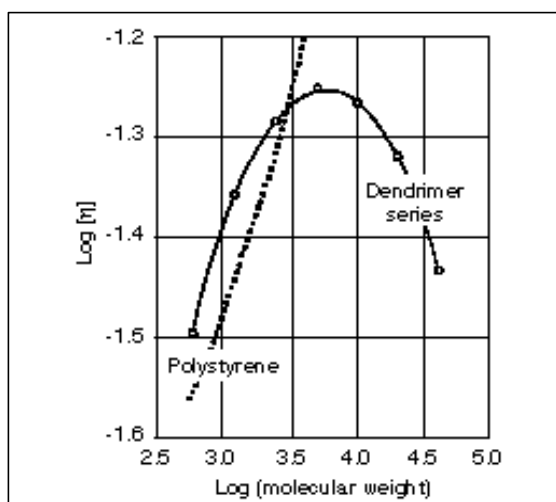
³⁵ C.J. Hawker, E.E. Malmstrom, C.W. Frank, J.P. Kampf, C. Mio, J. Prausnitz, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **77**, 61 (1997).

Tabel III-5 : Structurele verschillen tussen lineair polymeer en dendrimeer en de daarmee verwante eigenschappen.

<i>Lineair polymeer</i>	<i>PAMAM dendrimeer</i>
✓ eenvoudige synthese	✓ meerdere synthese stappen
✓ grootschalige productie	✓ kleinschalige productie
✓ moleculaire conformatie is afhankelijk van de omgeving	✓ vaste vorm en afmetingen
✓ slechts twee terminale groepen	✓ heel veel vertakkingen en terminale functies
✓ bredere moleculaire gewichts distributie	✓ nauwe moleculaire gewichts distributie
✓ lage moleculaire dichtheid	✓ hoge moleculaire dichtheid
✓ intermoleculaire interacties zodat verstrengelingen ontstaan	✓ geen interacties zodat geen netwerk achtige structuren gevormd worden
✓ hoge viscositeit bij hoog moleculair gewicht	✓ gewoonlijk een lagere viscositeit dan lineaire polymeren voor gelijkaardig moleculair gewicht
✓ lineair verband tussen intrinsieke viscositeit en moleculair gewicht	✓ maximum bij de intrinsieke viscositeit versus moleculair gewicht
✓ hoge glastransitietemperatuur wegens intersegmentele interacties	✓ lagere glastransitietemperatuur
✓ semi-kristallijn met een goed gedefinieerde smelttemperatuur	✓ is niet kristallijn en heeft geen smelttemperatuur

Een van de meest opmerkelijke eigenschappen van dendrimeren is de variatie van de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ met het moleculair gewicht. Vanaf een bepaalde generatie neemt $[\eta]$ af zodat $[\eta]$ versus moleculair gewicht een maximum vertoont^{13,36} (figuur III-3). Bij lineaire en hoogvertakte polymeren daarentegen neemt $[\eta]$ continue toe en vertoont het geen maximum. Een mogelijke verklaring voor dit gedrag bij dendrimeren is de overgang van een open naar een gesloten structuur zodat de armen van de dendrimeren niet meer in elkaar kunnen verstrengelen, wat wel mogelijk is bij lineaire polymeren¹¹.

³⁶ D.A. Tomalia, A. Naylor, W.A. Goddard III, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 138 (1990).



Figuur III-3: Intrinsieke viscositeit [η] versus moleculair gewicht voor dendrimeer en lineair polymeer.

3.5. Toepassingen van dendrimeren

Bij het ontstaan van de dendrimeren lag de nadruk vooral op de synthese van zoveel mogelijk verschillende soorten dendrimeren met een zo hoog mogelijk moleculair gewicht. Nadien kon er meer en meer aandacht besteed worden aan mogelijke technologische toepassingen van deze materialen^{37,38,39,40}. Momenteel worden dendrimeren voor allerlei uiteenlopende toepassingen voorgesteld⁴¹, gaande van toepassingen in de medicinale chemie, farmacie, katalyse, analytische chemie⁴², geneesmiddelen afgifte⁴³, host-guest chemie, enzym mimics⁴⁴, rheologie modifiers, coatings en schuimen, ... of ze kunnen gebruikt worden als bouwsteen in complexere moleculaire constructies, b.v. bij de opbouw van suikerclusters door Roy⁴⁵.

³⁷ F. Vögtle, *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg, New York (1998).

³⁸ F. Zeng, S.C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **97**, 1681 (1997).

³⁹ O.A. Matthews, A.N. Shipway, J.F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1 (1998).

⁴⁰ M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **38**, 884 (1999).

⁴¹ G.R. Newkome, E. He, C.N. Moorefield, *Chem. Rev.* **99**, 1689 (1999).

⁴² P.G.H.M. Muijselaar, H.A. Claessens, C.A. Cramers, J.F.G.A. Jansen, E.W. Meijer, E.M.M. de Brabander-van den Berg, S. van der Wal, *J. High Resol. Chromatogr.* **18**, 121 (1995).

⁴³ a) R. Langer, *Chem. Eng. Sci.* **50**, 4109 (1995).

b) R. Duncan, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **217**, 141 (1999).

c) R. Duncan, J. Kopecek, *Adv. Polym. Sci.* **57**, 51 (1984).

d) N.A. Peppas, T. Nagou, M. Miyajima, *Pharm. Tech. Jpn.* **10**, 611 (1994).

⁴⁴ P.A. Brady, E.G. Levy, *Chem. Ind. (London)* **18**, 21 (1995).

⁴⁵ R. Roy, D. Zanini, S.J. Meunier, A. Romanowska, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1869 (1993).

Katalyse is een gebied met veelbelovende toepassingen voor de dendrimeren. De dendrimeren kunnen er de kloof tussen homogene en heterogene katalyse dichtten, daar ze voordelen van homogene en heterogene katalyse kunnen combineren⁴⁶. Hiervoor zijn oplosbare dendrimeren nodig die specifieke katalytische sites bezitten. Deze katalytische activiteit kan enerzijds in de kern van het dendrimeer gelokaliseerd zijn of anderzijds aan de periferie van de molecule⁴⁷.

In de biologie en geneeskunde worden de dendrimeren gebruikt daar ze door hun afmetingen, interne holtes en de kleine inwendige kanaaltjes, de geschikte analogen zijn voor proteïnen, enzymen en virussen. Bovendien kunnen er gemakkelijk modificaties aan het oppervlak van het dendrimeer uitgevoerd worden zodat de dendrimeren bruikbaar worden als gen - therapie vectoren⁴⁸ om een defect gen uit te wisselen waarbij transport door de celmembraan naar de kern toe nodig is, als drug delivery agents en drug and boron neutron capture therapy (BNCT) agents in de behandeling van kanker⁴⁹, maar ook als magnetic imaging contrast agents (MRI) om de bloedstroom in het lichaam te visualiseren, ...

Een gekende toepassing van de poly(propyleen imine) dendrimeren is het gebruik ervan als dendrimeer doosje^{50,51}. Hiervoor wordt er gebruik gemaakt van de vijfde generatie dendrimeer met 64 terminale amino functies, dat gemodificeerd wordt met Boc-aminozuren (*t* - Boc - L - fenylalanine) zodat er een stevige "schil" aan het oppervlak gemaakt wordt^{52,53}. Als deze schil gemaakt wordt in de aanwezigheid van de gast moleculen, die een zekere affiniteit voor tertiaire amines vertonen, worden deze gast moleculen opgesloten in de interne holtes van het dendrimeer. Door een chemische (b.v. hydrolyse) of fysische invloed (b.v. verandering van temperatuur of pH) kan het doosje geopend worden en geeft het zijn gast vrij. Het in zich opnemen van kleine moleculen in de holten van het dendrimeer en het doelgericht vrijlaten blijkt toepasbaar te zijn voor de beheerste dosering van b.v. pesticiden en geneesmiddelen.

⁴⁶ A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer, *Chem. Reviews* **99**, 1665 (1999).

⁴⁷ J.-J. Lee, W.T. Ford, J.A. Moore, Y. Li, *Macromolecules* **27**, 4632 (1994).

⁴⁸ P. Siebel, J. Trappe, *Chem. Unserer Zeit* **30**, 235 (1996).

⁴⁹ M.F. Hawthorne, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 950 (1993).

⁵⁰ E. de Brabander, J. Brackman, P. Froehling, R. Scherrenberg, J. Put, *ACS PMSE* **77**, 84 (1997).

⁵¹ J.F.G.A. Jansen, E.M.M. de Brabander, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 447 (1995).

⁵² J.F.G.A. Jansen, H.W.I. Peerlings, E.M.M. de Brabander-van den Berg, E.W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 1206 (1995).

⁵³ J.F.G.A. Jansen, E.M.M. de Brabander-van den Berg, E.W. Meijer, *Science* **266**, 1226 (1994).

3.6. Besluit

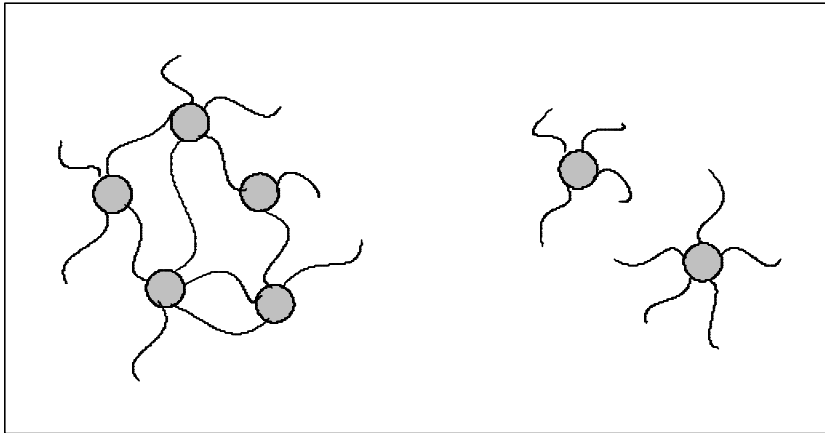
20 jaar nadat Tomalia^{9,10}, Newkome^{8a} en Fréchet¹⁴ dendrimeren introduceerden, hebben dendrimeren een speciale plaats ingenomen in de chemie. Dendrimeren worden beschouwd als de vierde klasse in de macromoleculaire architectuur waarbij ze gezien worden als eenheden met “vertakkingen op vertakkingen”. Door hun afmetingen en moleculair gewicht bevinden ze zich tussen de klassieke synthetische moleculen en de klassieke polymeren in.

Dendrimeren zijn de eerste voorbeelden van structuren met een gecontroleerde, hoogvertakte monodisperse polymerische architectuur met nano – afmetingen, die daarenboven drie topologisch verschillende gebieden hebben namelijk kern, vertakkingen en oppervlak.

De fysische en chemische eigenschappen van dendrimeren zijn sterk afhankelijk van de structuur van de drie gebieden evenals van de afmetingen en dimensies, b.v. grote dendrimeren zijn sferisch en hebben interne holtes terwijl kleine dendrimeren vlakke, open structuren zijn.

In de beginjaren van de dendrimeren lag de nadruk vooral op de synthese van een groot aantal verschillende dendrimeer structuren, met liefst een zo hoog mogelijk moleculair gewicht. In een tweede fase begon men aandacht te besteden aan de eigenschappen en de mogelijke toepassingen van deze “super moleculen”. Vandaag wordt er onderzoek verricht om de dendrimeren voor de meest uiteenlopende toepassingen te kunnen gebruiken, mede doordat de PAMAM en poly(propyleen imine) dendrimeren commercieel verkrijgbaar zijn.

Dendrimeren en dendrigrafts kunnen als nano-moleculen gebruikt worden. Maar doordat de dendrimeren over talrijke functionele groepen beschikken die verdere reacties kunnen ondergaan, kunnen ze ook als bouwstenen gebruikt worden om grotere structuren te genereren, b.v. inbouw in een netwerk, kernmolecule in stervormige structuren,... (schema III-13).



Schema III-13 : Dendrimeren kunnen gebruikt worden als bouwstenen om grotere structuren te genereren door b.v. incorporatie in netwerken of vorming van stervormige structuren.

Terminatie van levend polyTHF door mono-, di- en triamines

4

*Things should be made as simple as possible,
but not any simpler.*

Albert Einstein

Hoofdstuk 4 : Terminatie van levend polyTHF door mono-, di- en triamines

4.1. Inleiding

De terminatie van levend polyTHF door amines is reeds begin de jaren '80 uitgebreid bestudeerd door Richards *et al.*^{1,2,3,4}. De terminatie is over het algemeen irreversibel zodat amino (of ammonium) getermineerd polyTHF bekomen wordt. Bij gebruik van een overmaat primair amine wordt kwantitatieve conversie naar een secundair amine verkregen. De snelheid waarmee de terminatie doorgaat is afhankelijk van het soort amine en is, in het geval van secundaire en tertiaire amines, hoger voor alifatische dan voor aromatische amines. De reactiesnelheid reflecteert ook de basiciteit van de amines waarbij de meest basische componenten, zoals pyridine en triëthylamine, in equimolaire hoeveelheid binnen een minuut bij – 10 °C reageren.

Zoals reeds vermeld in het eerste hoofdstuk, stelt dit onderzoek als doel een gerichte koppeling van polyTHF met poly(propyleen imine) dendrimeren, multi-amine componenten, te verwezenlijken. Om een beter inzicht te krijgen in de reactie van levend polyTHF met een amine, wordt er gebruik gemaakt van “model” reacties. In een eerste fase wordt het mono-amine n-butylamine (nBuNH₂) als terminator van polyTHF gebruikt. In een volgende fase wordt er gebruik gemaakt van een di- en tri-amine, respectievelijk 1,4-diaminobutaan (DAB) en tris(2-aminoethyl)amine (TAEA). In het volgende hoofdstuk zal de reactie tussen levend polyTHF en de verschillende generaties dendrimeer nagegaan worden.

Variabele parameters bij de graftingsreacties zijn zowel het moleculair gewicht van de polyTHF keten als de molaire verhouding polyTHF - terminator. De invloed van deze parameters op de eigenschappen zullen nagegaan worden door gebruik te maken van GPC (gel permeation chromatography), NMR (nuclear magnetic resonance), DSC (differential scanning calorimetry) en TGA (thermogravimetrische analyse).

¹ A.V. Cunliffe, D.B. Hartley, S.B. Kingston, D.H. Richards, D. Thompson, *Polymer* **22**, 101 (1981).

² A.V. Cunliffe, D.H. Richards, F. Robertson, *Polymer* **22**, 108 (1981).

³ D.B. Hartley, M.S. Hayes, D.H. Richards, *Polymer* **22**, 1081 (1981).

⁴ P. Cohen, M.J.M. Abadie, F. Schué, D.H. Richards, *Polymer* **23**, 1350 (1982).

4.2. Terminatie van levend polyTHF met *n*-butylamine

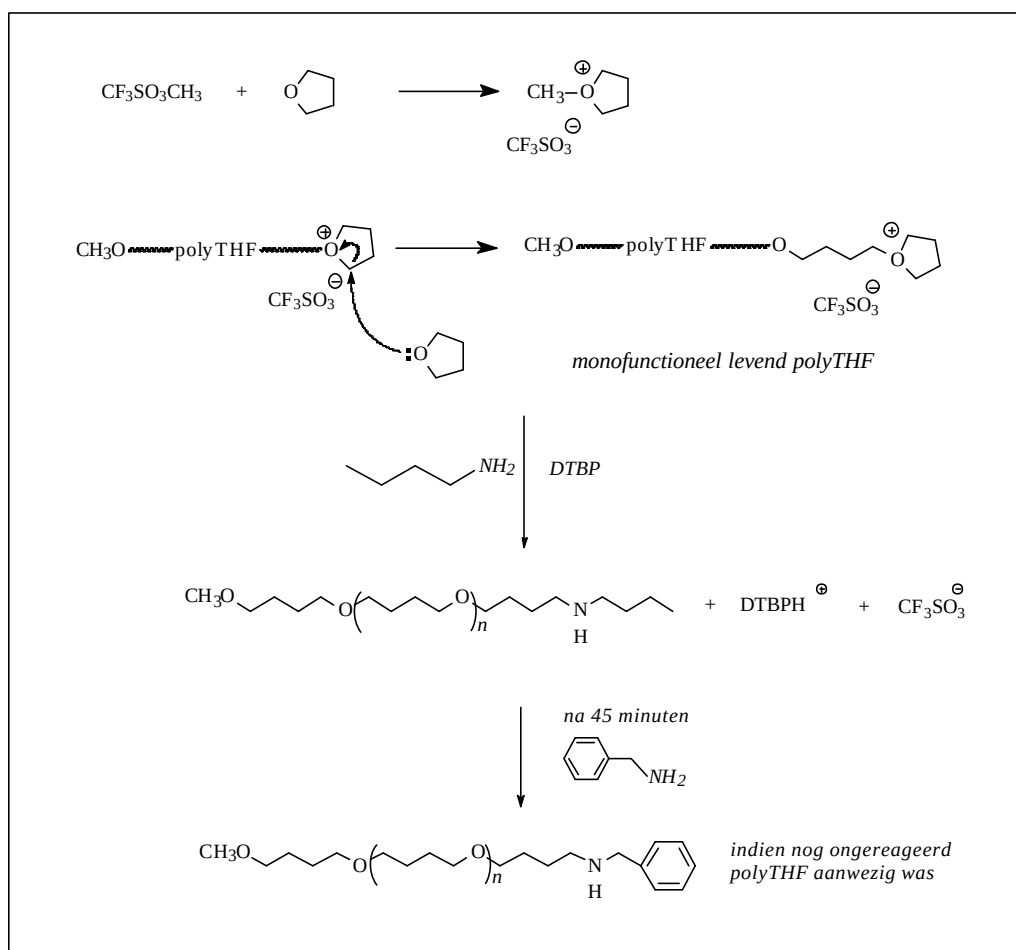
4.2.1. Synthese

De initiatie voor de bulk-polymerisatie van THF gebeurt met methyltriflaot (MeOTf) bij 25 °C. In het verleden is deze polymerisatie uitvoerig bestudeerd waarbij er curven opgesteld werden die molecuair gewicht, conversie en reactietijd met elkaar linken⁵ (zie 10.2.). Uit deze curven kan de conversie en de reactietijd voor een gewenst molecuair gewicht, bij een bepaalde initiator concentratie, bepaald worden. In het onderzoek worden twee verschillende moleculaire gewichten van polyTHF gebruikt, namelijk 1500 en 2500 g.mol⁻¹.

Na de gewenste reactietijd wordt *n*-butylamine aan de oplossing van polyTHF toegevoegd. De reactie van het amine met het levend polyTHF resulteert in eerste instantie in terminatie van het oxonium ion met de vorming van een ammonium eindgroep. Bijgevolg kan het ontstane product niet meer opnieuw reageren met een tweede levende polymeerketen. Het gebruik van een protontrap laat toe dat het nucleofiel karakter van de terminator geregenereerd wordt door abstractie van het proton door de protontrap. Om competitie tussen de terminator en de protontrap te vermijden, is de niet-nucleofiliciteit van deze laatste belangrijk. In het onderzoek wordt er gebruik gemaakt van het sterisch gehinderde amine 2,6-*di*-*tert*-butylpyridine, DTBP. De protontrap wordt in kleine overmaat (1.2 equivalenten ten opzichte van het aantal te verwijderen protonen) toegevoegd (schema IV-1).

Het aantal polyTHF ketens dat op het amine gegrift wordt, kan gecontroleerd worden door het variëren van de verhouding [initiator] / [nBuNH₂]. Maximaal zouden er drie polyTHF ketens op nBuNH₂ gegrift kunnen worden. 45 minuten na de terminatie wordt er aan de oplossing benzylamine toegevoegd om de eventueel resterende levende polyTHF ketens te termineren. Het hierbij gevormde benzylamine getermineerde polyTHF kan door de aanwezigheid van de aromatische functie met behulp van een UV-detector, tijdens de GPC analyse, waargenomen worden.

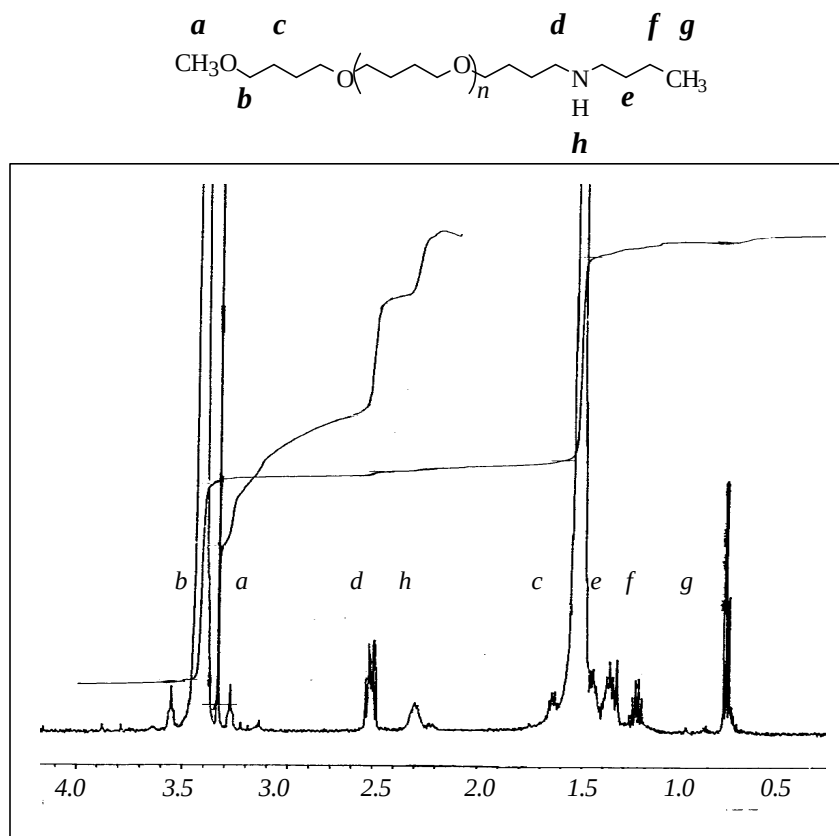
⁵ F. D'Haese, E. Goethals, *Br. Polym. J.* **20**, 103 (1988).



Schema IV-1 : Synthese van levend polyTHF, gevolgd door terminatie met nBuNH₂.

4.2.2. Karakterisering van polyTHF - nBuNH₂

¹H-NMR is een klassieke techniek om de structuur en de concentratie aan eindgroepen in een polymeer te analyseren. In figuur IV-1 wordt het spectrum weergegeven van één polyTHF keten M_n 2500 geraft op nBuNH₂. Naast de signalen van polyTHF (1.6 ppm $\text{CH}_2 \beta \text{O}$ (= c) en 3.4 ppm $\text{CH}_2 \alpha \text{O}$ (= b)) zijn ook signalen van CH_2 -eenheden in α en β positie van de N zichtbaar, namelijk 1.45 ($\text{CH}_2 \beta \text{N}$ (= e)) en 2.6 ($\text{CH}_2 \alpha \text{N}$ (= d)) ppm.



*Figuur IV-1 : ^1H -NMR van polyTHF M_n 2500 geïmplant op $n\text{BuNH}_2$ (1 - 1) met $a = \text{CH}_3\text{O}$,
 $b = \text{CH}_2$ a O, $c = \text{CH}_2$ b O, $d = \text{CH}_2$ a N, $e = \text{CH}_2$ b N, $f = \text{CH}_2$ g N,
 $g = \text{CH}_3$ d N, $h = \text{NH}$ (CDCl_3 , 500 MHz).*

Uit de verhouding van de integraties van de pieken in het ^1H -NMR spectrum kan het aantal effectief geïmplanteerde polyTHF ketens op $n\text{BuNH}_2$ berekend worden. Er dient wel vermeld te worden dat er aangenomen wordt dat er een foutmarge van 10 % kan voorkomen op de integraties van ^1H -NMR signalen. Door de integratie van de methyl piek afkomstig van de initiator (CH_3OCH_2 -, 3.35 ppm (= a)) met de integratie van de terminale methylgroep van de butyl eenheid (CH_3 δ N, 0.95 ppm (= g)) en met de integratie van de protonen in α - positie van het amine (= d) te vergelijken, kan de graftingsgraad berekend worden. De terminale methyl van de butyl eenheid heeft altijd drie protonen terwijl het aantal protonen van de methylgroep van de initiator toeneemt met drie eenheden en CH_2 α N toeneemt met twee eenheden per geïmplanteerde polyTHF keten. Als de polyTHF keten effectief geïmplanteerd is op $n\text{BuNH}_2$, is er een verband tussen de integraties van deze signalen. De resultaten van deze bepalingen worden weergegeven in tabel IV-1. In deze tabel worden ook de resultaten weergegeven van de UV-absorptie metingen van de benzylgroep, wat gemeten wordt tijdens GPC analyse bij 254 nm.

Tabel IV-1 : Theoretisch en experimenteel aantal gegrafte polyTHF ketens op nBuNH₂, berekend op basis van de integratie van de signalen in ¹H-NMR.

	$\frac{\text{CH}_3\text{O}}{\text{CH}_3} \text{ d N}$ (= a / g)		$\frac{\text{CH}_3\text{O}}{\text{CH}_2} \text{ a N}$ (= a / d)		UV-absorptie ^c
	Th. ^a	Exp. ^b	Th.	Exp.	
M _n 1500	1	1.20	0.75	0.81	-
	2	1.82	1.00	0.98	-
	3	2.70	1.12	1.09	-
	3	3.30	1.12	1.25	+
M _n 2500	1	1.10	0.75	0.78	-
	2	1.85	1.00	0.97	-
	3	2.90	1.12	1.11	-

a) theoretisch aantal polyTHF ketens per nBuNH₂ eenheid

b) verhouding van de integraties van de initiatorpiek CH₃O (= a) ten opzichte van terminale CH₃ – eenheid van nBuNH₂ (= 3 H's, = g)

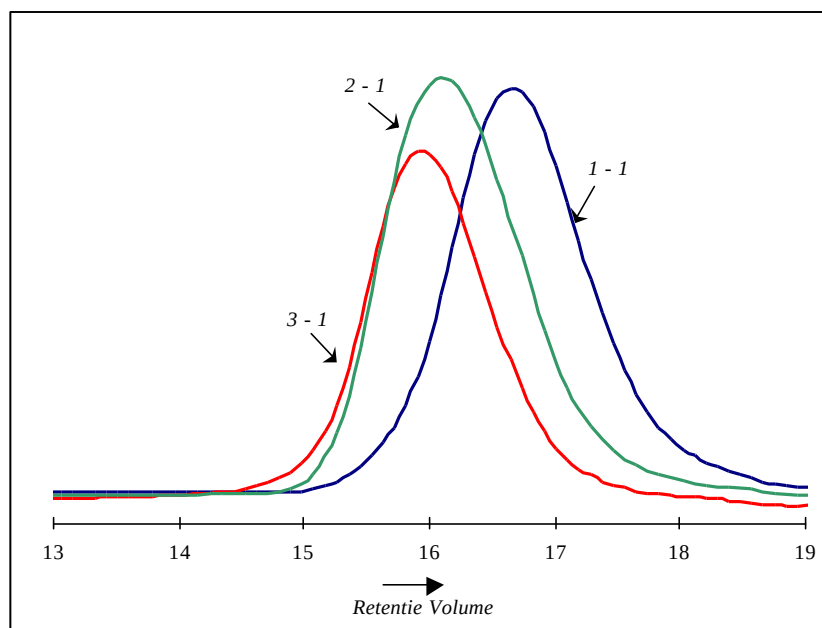
c) “-” : geen UV-absorptie, “+” : absorptie bij 254 nm

Uit tabel IV-1 blijkt dat er voor beide verhoudingen een goede overeenkomst is tussen het theoretisch aantal te graften ketens en het effectief aantal gegrafte ketens, wat duidt op het feit dat het mogelijk is de graftingsgraad voor beide moleculaire gewichten vrij nauwkeurig te controleren. Dit wordt ook bevestigd doordat er voor deze componenten geen UV-absorptie waargenomen wordt, wat wijst op een volledige terminatie van alle polyTHF ketens door nBuNH₂. In het geval waar de theoretische verhouding 3 en de experimentele verhouding voor ($\frac{\text{CH}_3\text{O}}{\text{CH}_3} \delta \text{ N}$) 3.30 bedraagt, wordt er wel UV-absorptie waargenomen. De te hoge experimentele verhouding en de UV-absorptie duiden erop dat slechts een fractie polyTHF ketens effectief gegraft zijn op nBuNH₂. Er zijn meer CH₃O's dan CH₃ – nBuNH₂ (→ te hoge exp. verhouding), waarbij de overmaat polyTHF getermineerd is door benzylamine (→ UV-absorptie).

Daar het hydrodynamisch volume van stervormige polymeren kleiner is dan dat van de corresponderende lineaire polymeren, kan het moleculair gewicht van stervormige verbindingen niet accuraat bepaald worden door GPC analyse⁶. De calibratie van het GPC toestel gebeurt immers met lineaire polystyreen standaarden. Er wordt enkel een shift naar hogere elutietijd waargenomen voor de stervormige component ten opzichte van het arm

⁶ G.C. Berry, T.A. Orofino, *J. Chem. Phys.* **40**, 1614 (1964).

segment (figuur IV-2). Als er meer ketens en/of langere ketens gegrapt worden, wordt er een grotere afwijking van het theoretisch molecuulair gewicht van de ster waargenomen, wat te wijten is aan het beperkte hydrodynamische volume van de ster. De dispersiteit P_d van de sterren is weinig groter dan de dispersiteit van de armketen. De resultaten van de GPC analyses zijn samengevat in onderstaande tabel IV-2. Het gewicht en de dispersiteit van de armsegmenten worden bepaald door juist voor de terminatie met $n\text{BuNH}_2$ een staal uit het reactiemengsel te nemen en te termineren met methanol.



Figuur IV-2 : GPC analyse van polyTHF (M_n 1500) gegrapt op $n\text{BuNH}_2$, met verhouding polyTHF – $n\text{BuNH}_2$ 1 - 1, 2 - 1 en 3 - 1 (RI – detector, THF eluens).

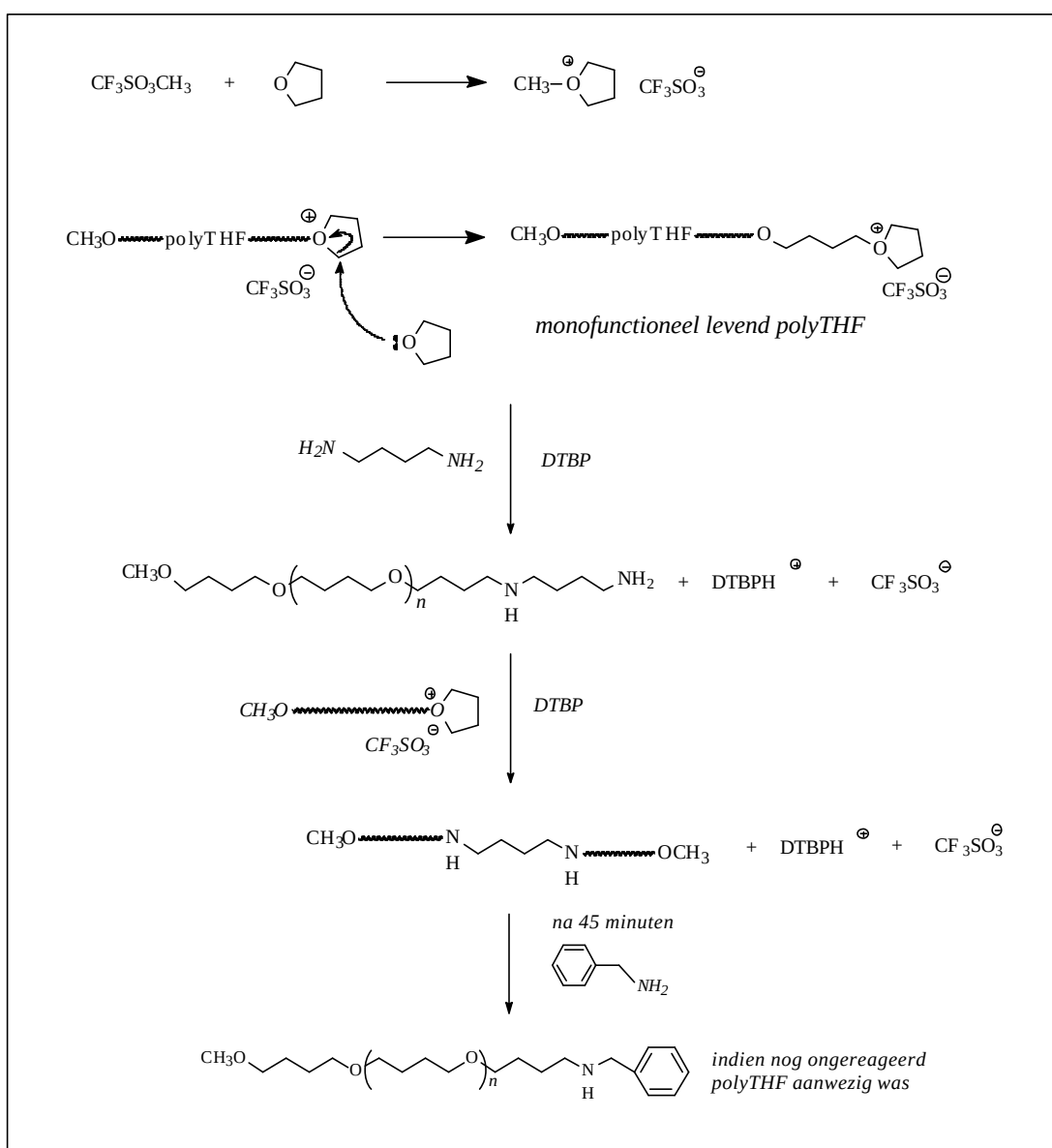
Tabel IV-2 : Karakteristieken van polyTHF – $n\text{BuNH}_2$, bepaald via GPC analyse.

$M_{n\text{polyTHF}}$	aantal gegrapte ketens	$M_{n\text{ arm}}$	$P_d\text{ arm}$	$M_{n\text{ ster theor.}}$	$M_{n\text{ ster exp.}}$	$P_d\text{ ster}$
1500	1	1300	1.23	1300	1300	1.24
	2	1080	1.24	2160	2020	1.18
	3	1350	1.20	4050	3570	1.19
2500	1	2200	1.22	2200	2210	1.30
	2	2340	1.21	4680	3680	1.26
	3	2360	1.20	7080	5360	1.14

4.3. Terminatie door 1,4-diaminobutaan

4.3.1. Synthese

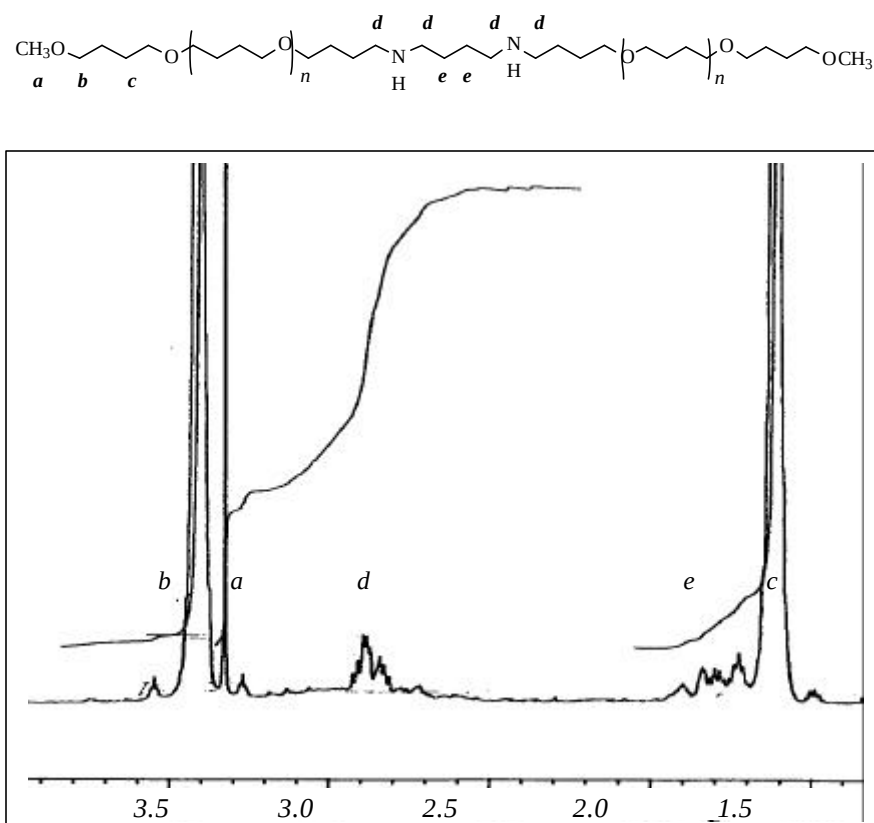
In een volgende stap van het onderzoek wordt als terminatorreagens voor levend polyTHF 1,4-diaminobutaan, DAB, gebruikt, dat twee primaire amines heeft (schema IV-2). Door de graftingsgraad te variëren, zouden er maximaal zes ketens ge-graft kunnen worden. De synthese wordt op analoge manier uitgevoerd als de reactie van polyTHF met $n\text{BuNH}_2$, maar er wordt enkel polyTHF M_n 1500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ gebruikt.



Schema IV-2 : Terminatie van levend polyTHF door 1,4-diaminobutaan.

4.3.2. Karakterisering van polyTHF – DAB

In het ^1H -NMR spectrum van polyTHF – DAB zijn naast de pieken van polyTHF (1.6 en 3.4 ppm (= c en b)) en de methyl van de initiatie, “de initiatorpiek” (CH_3O -, 3.33 ppm (= a)), ook signalen van protonen in α (2.9 ppm (= d)) en β positie van het amine zichtbaar (1.8 ppm (= e)) (figuur IV-3).



Figuur IV-3 : ^1H -NMR spectrum van 2 polyTHF ketens M_n 1500 geïmplant op DAB met
 $a = \text{CH}_3\text{O}$, $b = \text{CH}_2 \text{ a O}$, $c = \text{CH}_2 \text{ b O}$, $d = \text{CH}_2 \text{ a N}$, $e = \text{CH}_2 \text{ b N}$
 (CDCl_3 , 500 MHz).

Het aantal polyTHF ketens dat effectief geïmplant is op DAB, de efficiëntie van de grafting, wordt berekend door de integratie van de “initiatorpiek” (CH_3OCH_2 -, 3.33 ppm) in het ^1H -NMR spectrum te vergelijken met de integratie van de CH_2 's in α - positie van het amine (2.9 ppm) (= experimentele verhouding). Voor iedere polyTHF keten zijn er drie protonen van de “initiatorpiek” (= a). In het voorbeeld van figuur IV-3 wordt ervan uitgegaan dat er

twee ketens gegraft zijn. Er zouden in dit geval dan acht protonen zijn die in α - positie van een stikstof staan (= d). De theoretische verhouding voor twee gegrafte ketens is : $(2 \times 3 \text{ H's}) / 8 \text{ H's} = 0.75$. Deze theoretische en experimentele verhoudingen voor de verschillende graftingsgraden zijn samengevat in tabel IV-3.

Indien het polyTHF getermineerd is met benzylamine, wordt er UV-absorptie waargenomen bij 254 nm. Deze UV-metingen worden uitgevoerd tijdens GPC analyse waarbij naast een RI- ook een UV-detector gekoppeld is.

Tabel IV-3 : Theoretische en experimentele verhouding van de integratie van initiatorpiek ten opzichte van de integratie van CH_2 a N, uit het ^1H -NMR spectrum.

<i>polyTHF^a - DAB</i>	<i>Theoretisch^b</i>	<i>Experimenteel^c</i>	<i>UV-absorptie^d</i>
1 - 1	0.50	0.51	-
2 - 1	0.75	0.77	-
3 - 1	0.90	0.93	+
4 - 1	1.00	1.01	-
5 - 1	1.07	1.09	+
6 - 1	1.10	1.13	+

a) $M_n \text{ polyTHF} = 1500 \text{ g.mol}^{-1}$

b) theoretische verhouding $\text{CH}_3\text{O} / \text{CH}_2$ a N

c) berekend op basis van de integraties van de signalen(= a / d) in ^1H -NMR

d) “-” : geen absorptie, “+” : wel absorptie, bepaald bij 254 nm

Uit deze tabel blijkt dat er een goede overeenkomst is tussen de theoretische en de experimentele verhouding. Dit wijst op het feit dat door de verhouding polyTHF - DAB te variëren, het aantal polyTHF ketens dat op DAB gegraft wordt, gevarieerd en gecontroleerd kan worden.

Bij de reactie van polyTHF met DAB wordt er geringe UV-absorptie waargenomen wanneer er drie, vijf en zes ketens gegraft worden. Bij de additie van de derde polyTHF keten op DAB wordt er een tertiair stikstof gevormd. Door de grafting van de vijfde keten wordt er een quaternair stikstof gevormd. Omwille van sterische hindering neemt de reactiviteit van de nieuw gevormde amines af in vergelijking met primair amine, zodat de graftingsreacties

moeilijker kunnen doorgaan. Hierdoor wordt het overblijvende polyTHF getermineerd met benzylamine waardoor er UV-absorptie waargenomen wordt. Als er zes ketens op het DAB gegrapt worden, ontstaan er twee quaternaire stikstof centra met daartussen vier koolstof eenheden. De repulsie tussen deze twee centra is groot, zodat de additie van de zesde keten extra gehinderd wordt. Het effectief aantal gegrafte ketens is dan ook lichtjes kleiner dan het theoretisch vooropgestelde aantal, zodat er een overmaat $\text{CH}_3\text{O}-$ is ten opzichte van $\text{CH}_2 \propto \text{N}$.

Door GPC analyse wordt het numeriek en moleculair gewichtsgemiddeld moleculair gewicht, evenals de dispersiteit van de arm segmenten en van de gegrafte verbindingen, bepaald. De resultaten van deze analyses worden weergegeven in tabel IV-4.

De dispersiteit van de stervormige verbindingen is vanaf vier gegrafte ketens kleiner dan de dispersiteit van de armsegmenten. Bij lage graftingsgraad (< 4) is het mogelijk dat de amines met de GPC kolom interageren, wat een toename in P_d verklaart. Er wordt ook een afwijking van het theoretisch moleculair gewicht van de sterren waargenomen, wat te wijten is aan het feit dat het hydrodynamische volume van sterren kleiner is dan dat van lineaire polymeren met hetzelfde moleculair gewicht.

Tabel IV-4 : GPC analyse van polyTHF getermineerd met DAB ($M_{n\text{polyTHF}} = 1500 \text{ g.mol}^{-1}$).

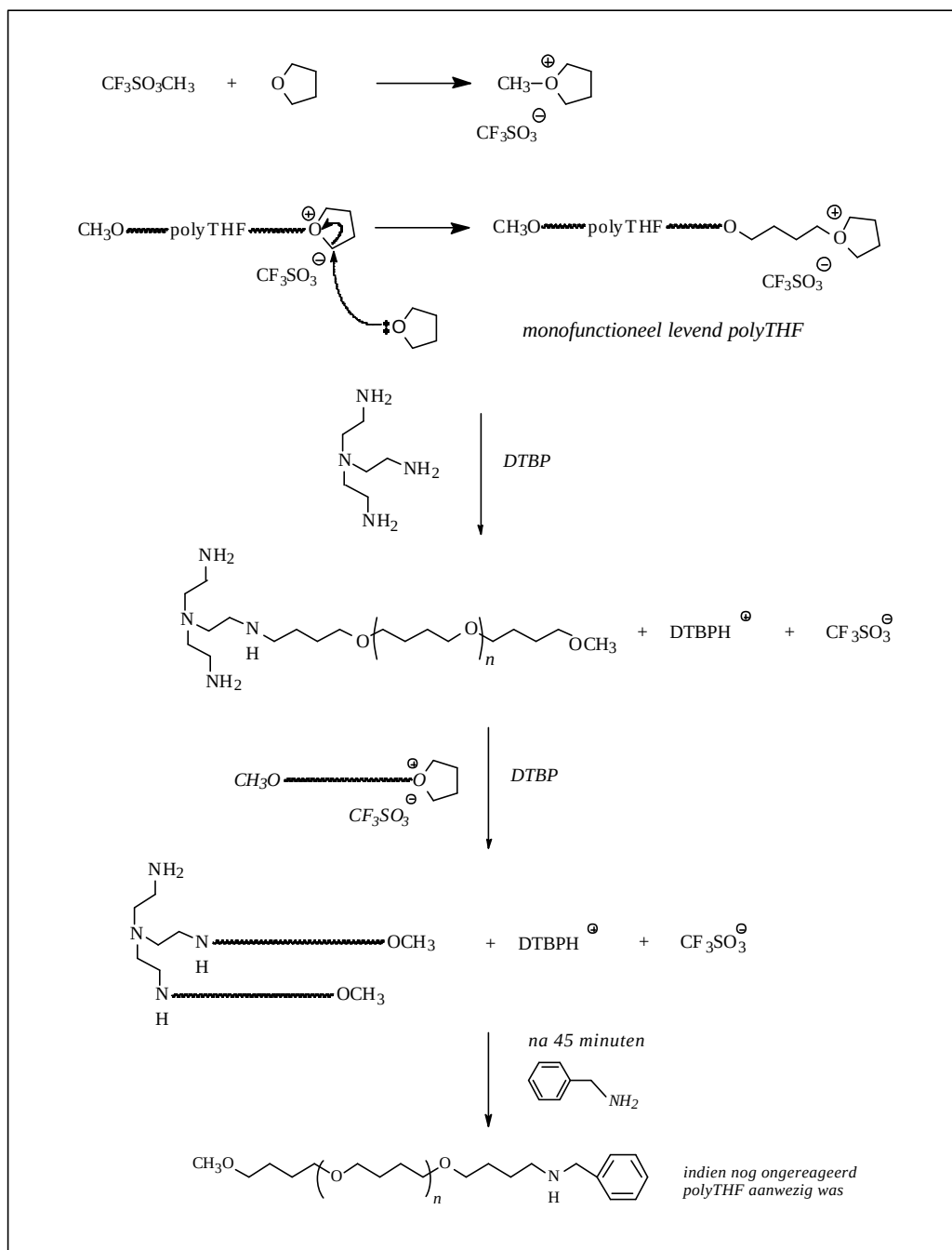
<i>aantal gegrapte ketens</i>	<i>M_n arm</i>	<i>P_d arm</i>	<i>$M_{n\text{ster}}$ theor.</i>	<i>$M_{n\text{ster}}$ exp.</i>	<i>P_d ster</i>
1	1570	1.18	1600	2090	1.28
2	1430	1.22	2900	2860	1.27
3	1240	1.22	3720	3580	1.32
4	1360	1.35	5440	5500	1.25
5	1320	1.24	6600	6300	1.20
6	1250	1.20	7500	7280	1.16

4.4. Tris(2-aminoethyl)amine als terminator van levend polyTHF

4.4.1. Synthese

In de vorige paragrafen van dit hoofdstuk werd de grafting van polyTHF op een mono- en een diamine nagegaan, respectievelijk op nBuNH_2 en DAB. In deze paragraaf wordt de grafting

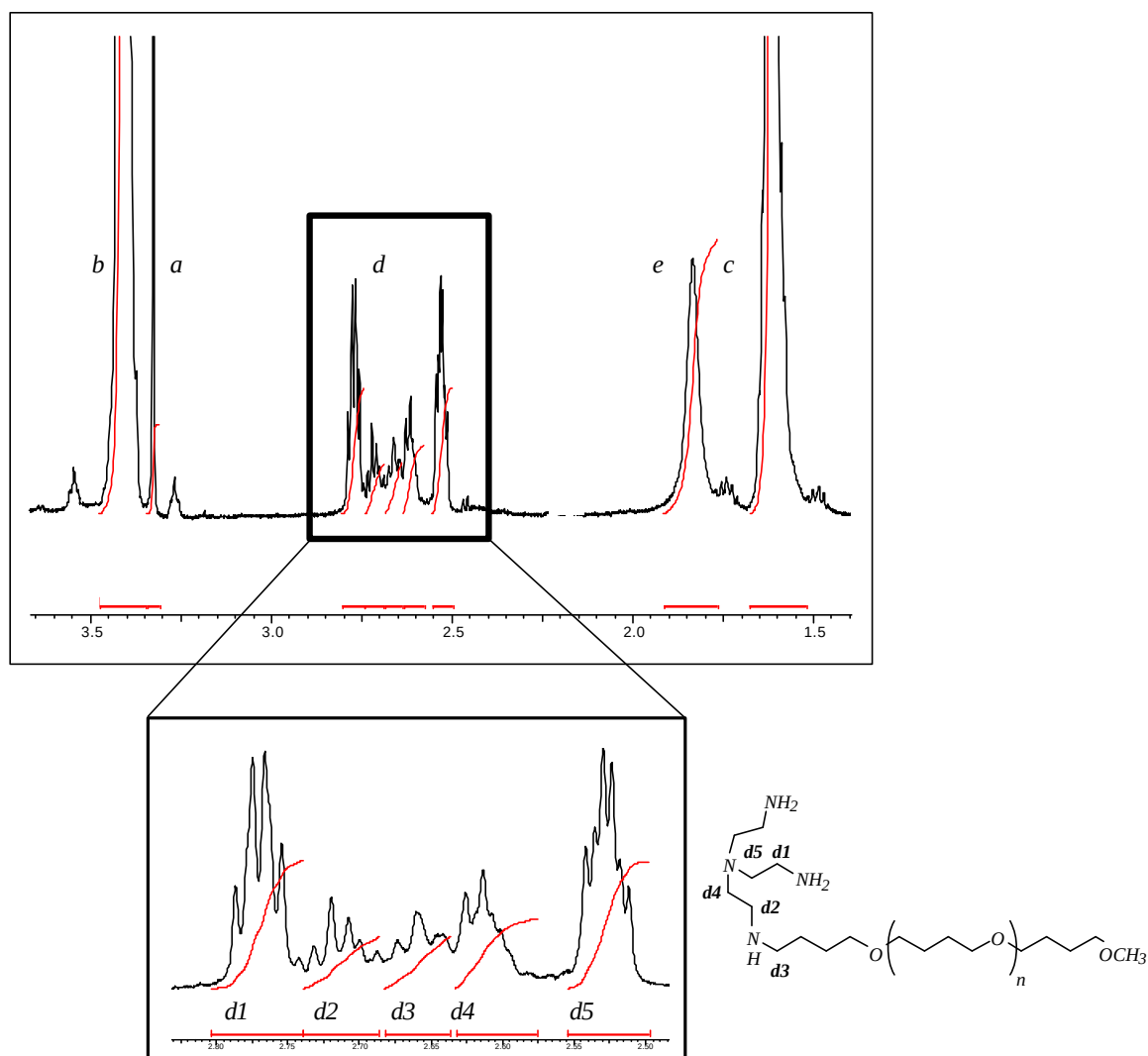
van levend polyTHF op tris(2-aminoethyl)amine, TAEA, een triamine bestudeerd (schema IV-3). De reacties worden op een analoge manier uitgevoerd als bij de terminatie met $n\text{BuNH}_2$ en DAB. Door de verhouding $[\text{initiator}] / [\text{TAEA}]$ te variëren, zouden er nu maximaal tien ketens gegrapt kunnen worden. PolyTHF met M_n 2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ wordt er gebruikt voor de grafting op TAEA.



Schema IV-3 : Terminatie van levend polyTHF door tris(2-aminoethyl)amine.

4.4.2. Karakterisering van polyTHF – TAEA verbindingen

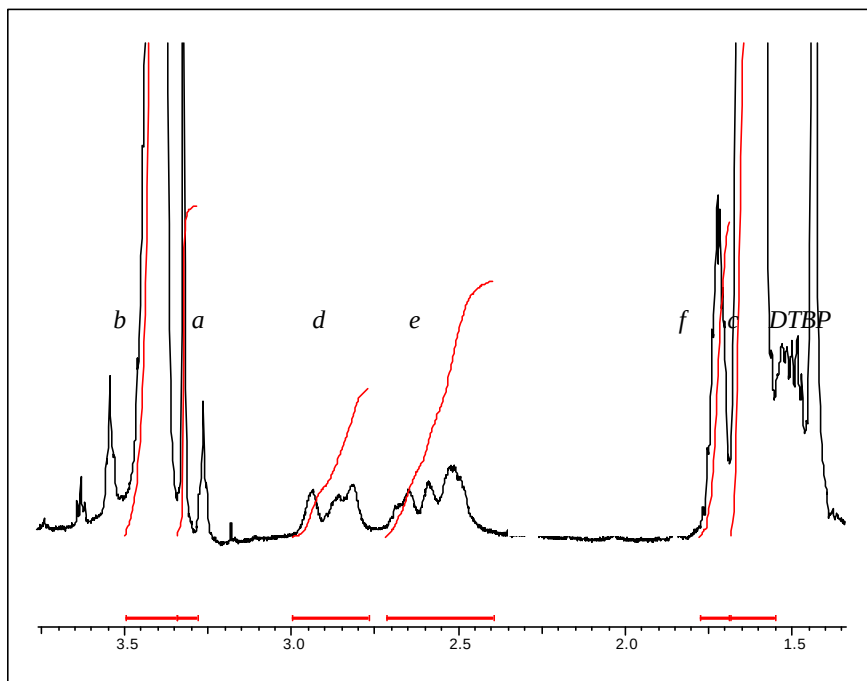
Na de terminatie van polyTHF met TAEA worden de sterren geanalyseerd met ^1H -NMR. Figuur IV-4 toont het ^1H -NMR spectrum van polyTHF₂₀₀₀ geëxposeerd op TAEA. Naast de signalen van polyTHF (CH_2 α O 3.4 ppm en CH_2 β O 1.6 ppm (= b en c)), de methyleenheid van de initiatie (initiatorpiek CH_3OCH_2 -, 3.35 ppm (= a)) worden er ook signalen waargenomen van protonen van CH_2 – eenheden in α - positie van een primair amine, α van het tertiair amine en α van het nieuwgevormde secundaire amine (2.5 – 2.9 ppm (= d)). Bij de CH_2 – eenheden die in α - positie staan van het secundaire amine wordt er een opsplitsing waargenomen van CH_2 dat in β - positie staat van een stikstof of CH_2 in δ - positie van een zuurstof (2.72 ppm en 2.66 ppm (= d2 en d3)).



Figuur IV-4 : ^1H -NMR spectrum van polyTHF getermineerd met TAEA (1 – 1), $M_{n,\text{polyTHF}} = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$, met $a = \text{CH}_3\text{O}$, $b = \text{CH}_2$ α O, $c = \text{CH}_2$ β O, $d = \text{CH}_2$ α of β N, $e = \text{NH}$ (CDCl_3 , 500 MHz).

Als er zeven polyTHF ketens M_n 2000 gegrapt worden (figuur IV-5), wordt er in het ^1H -NMR spectrum geen signaal meer waargenomen van CH_2 - eenheden in α - positie van een primair amine (2.76 ppm (= d1) in figuur IV-4). Wel is er een verschuiving van de signalen naar 2.8 – 3.0 ppm, wat wijst op de vorming van een geprotoneerd amine (= d). De signalen bij 2.5 – 2.7 ppm zijn afkomstig van $\text{CH}_2 \propto \text{NR}_2$ (= e). Als er zeven ketens gegrapt zouden zijn, zijn er 26 protonen $\propto \text{N}$ ($\text{CH}_2 \propto \text{NR}_2 + \text{CH}_2 \propto \text{N}^+$) en 21 protonen van de initiator piek ($7 \times 3 \text{ H's}$). De theoretische verhouding bedraagt dan : $21 / 26 = 0.81$. De experimentele verhouding die berekend wordt uitgaande van de integraties van deze signalen in het ^1H -NMR spectrum bedraagt eveneens 0.81. Door de overeenkomst theoretische – experimentele waarde, blijkt dat er effectief zeven ketens gegrapt zijn.

Op deze manier kan de efficiëntie van de grafting van polyTHF TAEA nagegaan worden, namelijk door de integratie van de initiator piek (3.35 ppm) te vergelijken met de integratie van de CH_2 – eenheden in α - positie van de amines (2.5 – 2.9 ppm). De resultaten van deze theoretische en experimentele verhoudingen zijn voor de verschillende graftingsgraden weergegeven in tabel IV-5.



Figuur IV-5 : ^1H -NMR spectrum waar zeven polyTHF ketens gegrapt zijn op TAEA ($M_{n, \text{polyTHF}} = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$), met $a = \text{CH}_2\text{O}$, $b = \text{CH}_2 \text{ a O}$, $c = \text{CH}_2 \text{ b O}$, $d = \text{CH}_2 \text{ a N}^+$, $e = \text{CH}_2 \text{ a NR}_2$ en $f = \text{CH}_2 \text{ b N}$ (CDCl_3 , 500 MHz).

Indien er 45 minuten na de terminatie met TAEA nog ongereageerd polyTHF aanwezig is, wordt het getermineerd door benzylamine. De aanwezigheid van de benzylgroep kan gedetecteerd worden tijdens UV-absorptie metingen bij 254 nm. Deze resultaten worden eveneens weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel IV-5 : Theoretische en experimentele verhouding van de integratie van initiatorpiek $\underline{\text{CH}_3\text{O}}$ -ten opzichte van $\underline{\text{CH}_2}$ a N, in het $^1\text{H-NMR}$ spectrum.

polyTHF^a - TAEA	Theoretisch ^b	Experimenteel ^c	UV-absorptie ^d
1 – 1	0.21	0.21	-
2 – 1	0.38	0.34	-
3 – 1	0.50	0.54	-
4 – 1	0.60	0.64	-
5 – 1	0.68	0.65	-
6 – 1	0.75	0.78	-
7 – 1	0.81	0.81	-
8 – 1	0.86	0.88	-
9 – 1	0.90	1.12	+

a) $M_n \text{polyTHF} = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$

b) theoretische verhouding van $\underline{\text{CH}_3\text{O}}$ ten opzichte van $\underline{\text{CH}_2}$ a N

c) berekend op basis van de integraties van de signalen (a / d + e) in $^1\text{H-NMR}$

d) “-” : geen absorptie, “+” : wel absorptie bij 254 nm

Uit bovenstaande tabel blijkt dat er een goede overeenkomst is tussen de theoretische en experimentele verhoudingen 1 - 1 tot en met 8 - 1. Bovendien wordt er voor deze producten geen UV-absorptie van de benzylgroep waargenomen. Uit deze goede theoretische – experimentele overeenkomst en de afwezigheid van polyTHF getermineerd met benzylamine blijkt dat alle polyTHF ketens op TAEA gegrapt zijn. Wanneer echter de verhouding polyTHF - TAEA 9 - 1 bedraagt, is er geen overeenkomst meer tussen de theoretische en experimentele verhouding en wordt er UV-absorptie waargenomen. Hieruit kan besloten worden dat het ons niet gelukt is negen polyTHF ketens M_n 2000 te graften op het triamine

TAEA, waarbij er drie quaternaire stikstoffen gecreëerd moeten worden om deze graftingsgraad te bereiken.

Het moleculair gewicht en de dispersiteit van de polyTHF arm segmenten en van de stervormige polyTHF – TAEA verbindingen wordt via GPC analyse bepaald. Deze resultaten zijn samengevat in tabel IV-6.

Naarmate er meer ketens gegrapt worden, wordt er een grotere afwijking van het theoretisch moleculair gewicht van de stervormige verbindingen waargenomen. Deze afwijking duidt erop dat compacte structuren met een hoog moleculair gewicht en een klein volume gevormd worden.

Zoals verwacht wordt voor gegrafte polymeren, is de dispersiteit (P_d) van de gegrafte verbindingen lager dan van de overeenkomstige arm. Dit wordt waargenomen voor een graftingsgraad van vier of meer. Als de graftingsgraad daarentegen lager is dan vier, is P_d van de sterren groter dan van de arm. Dit kan verklaard worden door het feit dat bij lage graftingsgraad de amines nog toegankelijk zijn en met de kolom interageren. Bij hoge graftingsgraad wordt dit door de sterische hindering onmogelijk.

Voor de verhouding 9 - 1 worden er twee pieken waargenomen in het GPC spectrum wat duidt op enerzijds de aanwezigheid van polyTHF gegrapt op TAEA en anderzijds vrij polyTHF getermineerd met benzylamine.

Tabel IV-6 : GPC analyse van polyTHF getermineerd met TAEA ($M_{n \text{ polyTHF}} = 2000$).

<i>aantal gegrafte ketens</i>	<i>$M_{n \text{ arm}}$</i>	<i>$P_d \text{ arm}$</i>	<i>$M_{n \text{ ster theor.}}$</i>	<i>$M_{n \text{ ster exp.}}$</i>	<i>$P_d \text{ ster}$</i>
1	1700	1.16	1700	1990	1.23
2	1907	1.25	3800	2980	1.29
3	1700	1.29	5100	4630	1.32
4	1860	1.21	7450	5950	1.20
5	1750	1.20	8750	7780	1.18
6	1860	1.28	11180	10240	1.25
7	1724	1.28	12070	10230	1.15
8	1790	1.17	14320	11954	1.12
9	1670	1.27	15030	11454	1.25

4.5. Eigenschappen van polyTHF getermineerd met mono-, di- en triamine

4.5.1. Kristalliniteit van de polyTHF segmenten

PolyTHF is een partieel kristallijn polymeer met een T_g van $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁷ en een smelttemperatuur die afhankelijk is van het moleculair gewicht⁸. De ΔH_m voor 100 % kristallijn polyTHF ($\approx 1000 - 2000\text{ g.mol}^{-1}$) is 222 J.g^{-1} ⁹. Daar zowel de graad van kristalliniteit als de smelttemperatuur van het polymeer een grote invloed kunnen hebben op de eigenschappen van het materiaal, is het interessant het kristallijn gedrag van de stervormige verbindingen te bestuderen.

Een krachtige techniek voor kristallisatiestudies bij polymeren is *differential scanning calorimetrie (DSC)*. Hierbij wordt het monster opgewarmd met een bepaalde snelheid. Tijdens de opwarming wordt het verschil in warmtetoevoer gemeten om het monster en de referentie met dezelfde snelheid op te warmen. Wanneer in het monster een smeltproces optreedt, moet hieraan meer warmte toegevoegd worden om de temperatuur tussen referentie en monster gelijk te houden. Deze warmteflux wordt dan uitgezet ten opzichte van de temperatuur. Voor de bepaling van de smelttemperatuur kan men de keuze maken tussen de piektemperatuur en de onset-temperatuur. In deze thesis wordt de temperatuur die correspondeert met de onset-waarde van de smeltpiek, als smelttemperatuur beschouwd. Deze temperatuur komt overeen met het snijpunt van de (doorgetrokken) basislijn met de raaklijn getrokken aan het steilste deel van de smeltpiek. De onset-temperatuur ligt uiteraard altijd lager dan de piektemperatuur. De calibratie van het DSC - toestel is eveneens gebaseerd op de onset-waarden van de standaarden (indium en octaan).

De DSC - analyses worden uitgevoerd op samples van 10 – 15 mg, tussen $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$. De opwarm- of koelsnelheid bedraagt $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. De analyses gebeuren in drie stappen :

- ✓ eerste opwarming : alle samples krijgen dezelfde thermische geschiedenis
(de resultaten van deze metingen worden niet in acht genomen)
- ✓ gecontroleerde afkoeling : bepaling van de kristallisatietemperatuur T_c
- ✓ tweede opwarming : bepaling van de smelttemperatuur T_m en de smeltenthalpie ΔH_m

⁷ P. Dreyfuss, *Poly(tetrahydrofuran)*, Gordon and Breach Publishers, New York (1982).

⁸ O. Nuyken, S. Pask, *Encyclopedia of polymer science* **16**, 649 (1989).

⁹ C. Wang, S. Cooper, *Macromolecules* **16**, 775 (1983).

De DSC-analyses worden op stervormige verbindingen uitgevoerd om :

- ✓ de invloed van grafting
- ✓ de invloed van de graftingsgraad
- ✓ de invloed van het molecuulair gewicht van de polyTHF arm

op de graad van kristalliniteit, de smelttemperatuur (T_m), de kristallisatietemperatuur (T_c) en de glastransitietemperatuur (T_g) van de stervormige polymeren ten opzichte van lineair polyTHF na te gaan. De resultaten van deze analyses voor polyTHF gegraft op nBuNH₂, DAB en TAEA worden respectievelijk weergegeven in tabel IV-7, IV-8 en IV-9. Als referentie worden in tabel IV-10 de DSC resultaten weergegeven van lineair polyTHF.

Tabel IV-7 : DSC analyses^{a)} van polyTHF – nBuNH₂.

M_n polyTHF	aantal gegrafte ketens	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	DH_m (J.g ⁻¹)	% kristalliniteit ^{b)}
1500	1	- 80	6	20	79	36
	2	- 82	5	18	66	30
	3	- 78	4	20	68	31
2500	1	- 78	8	20	91	41
	2	- 80	8	22	77	35
	3	- 76	7	22	74	33

Tabel IV-8 : DSC analyses^{a)} van polyTHF – DAB (M_n polyTHF = 1500).

aantal gegrafte ketens	T_c (°C)	T_m (°C)	DH_m (J.g ⁻¹)	% kristalliniteit ^{b)}
1	10	22	89	40
2	7	19	80	36
3	8	20	77	34
4	7	19	79	36
5	9	21	72	32
6	7	21	77	35

Tabel IV-9 : DSC analyses^{a)} van polyTHF – TAEA ($M_n \text{ polyTHF} = 2000$).

<i>aantal gegrafte ketens</i>	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	DH_m (J.g ⁻¹)	% kristalliniteit ^{b)}
1	- 78	9	21	73	33
2	- 85	7	20	70	32
3	- 84	7	22	63	28
4	- 78	8	22	79	36
5	- 77	7	21	73	33
6	- 77	9	21	87	39
7	- 82	5	21	74	34
8	- 84	7	21	82	37

Tabel IV-10 : DSC analyses^{a)} van lineair polyTHF.

$M_n \text{ polyTHF}$	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	DH_m (J.g ⁻¹)	% kristalliniteit ^{b)}
3000	- 84	12	25	89	40
4000	- 77	13	23	92	42
5000	- 83	14	26	96	43
6000	- 80	14	27	98	44
7500	- 84	14	32	101	45

a) + 10 °C.min.⁻¹ van -105 °C tot + 70 °C

b) % kristalliniteit = $(DH_m / DH_m^{100\%}) * 100$, met $DH_m^{100\%} = 222 \text{ J.g}^{-1}$ ⁹

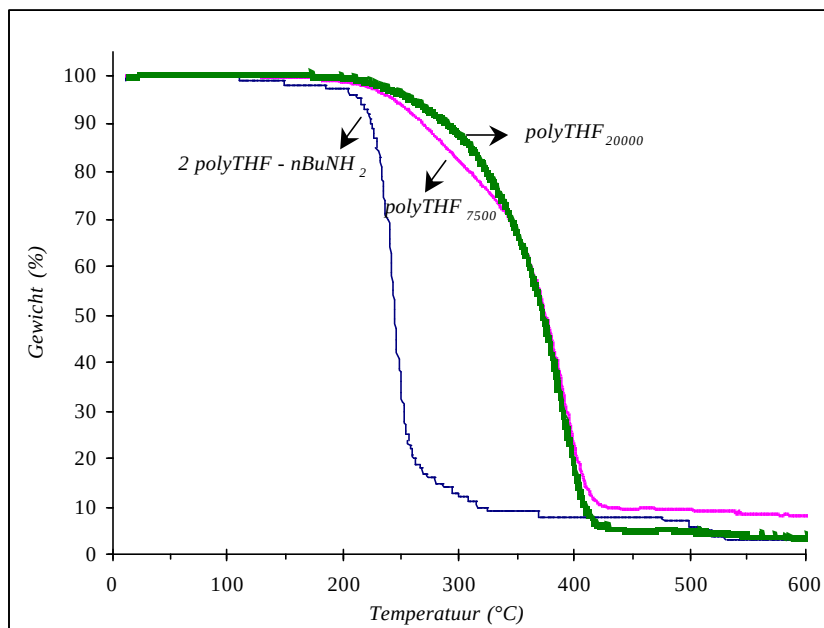
Uit deze tabellen blijkt dat alle stervormige structuren bijna dezelfde waarde van smelttemperatuur T_m en kristallisatietemperatuur T_c blijven behouden, overeenkomend met deze van één arm en ongeacht de graftingsgraad. Bij toenemende graftingsgraad blijft de kristalliniteit eveneens zo goed als gelijk en neemt dus niet toe met de hoeveelheid polyTHF. Bij lineair polyTHF daarentegen nemen T_m en de kristalliniteit toe met stijgend moleculair gewicht, zoals blijkt uit tabel IV-10. Hieruit blijkt dat de kristalliniteit van de stervormige verbindingen bepaald wordt door de eigenschappen van de polyTHF arm en niet door de ster

zelf. Dit komt doordat bij hogere graftingsgraad het kristallisatieproces enerzijds bevoordeligd wordt door de grotere fractie polyTHF dat aanwezig is maar anderzijds benadeligd wegens de sterische hindering veroorzaakt door de invoering van vertakkingen. Dit duidt erop dat door de invoering van vertakkingen en de compacte structuur van de sterren, de kristallisatie van de polyTHF segmenten verhinderd wordt. Uit de literatuur blijkt dat door het invoeren van vertakkingen het uitkristalliseren van de ketens bemoeilijkt wordt waarbij de gevormde lamellen kleiner en dunner zijn. Dit resulteert vervolgens in een daling van ΔH_m en T_m .

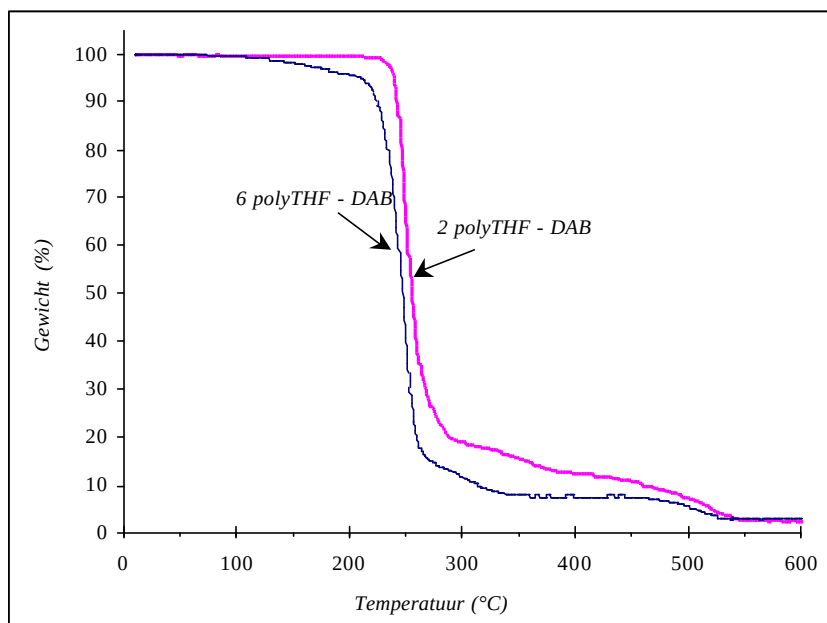
Tijdens de DSC opnames van polyTHF₇₅₀₀ en 3*polyTHF₂₅₀₀ – nBuNH₂ wordt het staal na de eerste opwarming en afkoeling gedurende 22 uur bij 20 °C gehouden. Hierdoor krijgt het materiaal de kans uit te kristalliseren vooraleer het terug opgewarmd wordt. Bij de tweede opwarming blijkt dat polyTHF₇₅₀₀ uit 59% kristallijn materiaal bestaat (in plaats van 44% bij normale DSC opname). Bij 3*polyTHF₂₅₀₀ – nBuNH₂ daarentegen wordt er geen noemenswaardige toename van de kristalliniteit waargenomen in vergelijking met de normale DSC opnames : 37% kristalliniteit in plaats van 33%. Hieruit blijkt dat de invoering van vertakkingen een duidelijke invloed heeft op het kristalliseren van de polyTHF ketens.

4.5.2. Thermische stabiliteit

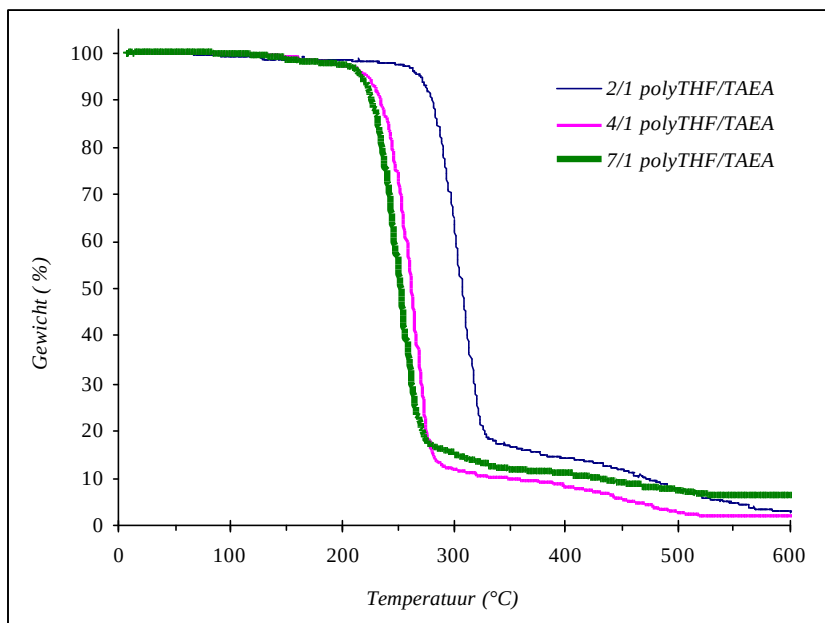
Thermogravimetrische analyse (TGA) laat toe de degradatietemperatuur van een polymeer te bepalen. Bij deze techniek wordt het gewicht gevolgd in functie van de temperatuur. De analyses worden onder stikstof atmosfeer uitgevoerd, met een opwarmsnelheid van 10 °C.min.⁻¹. De TGA spectra van polyTHF gegraft op nBuNH₂ (2 – 1, M_n polyTHF = 2500 g.mol⁻¹), op DAB (2 – 1 en 6 – 1, M_n polyTHF = 1500 g.mol⁻¹) en op TAEA (2 – 1, 4 – 1 en 7 – 1, M_n polyTHF = 2000 g.mol⁻¹) worden respectievelijk weergegeven in figuur IV-6, IV-7 en IV-8. In figuur IV-6 worden ook de TGA spectra van polyTHF M_n 7500 en M_n 20 000 weergegeven.



Figuur IV-6 : Thermogravimetrische analyse van 2- 1 polyTHF - nBuNH₂ ($M_{n\text{polyTHF}} = 2500$) (N_2 - atm., opwarmingsnelheid 10 °C.min.⁻¹), polyTHF M_n 7500 en M_n 20 000.



Figuur IV-7 : Thermogravimetrische analyse van 2- 1 en 6- 1 polyTHF – DAB ($M_{n\text{polyTHF}} = 1500$) (N_2 – atm., opwarmingsnelheid 10 °C.min.⁻¹).



Figuur IV-8 : Thermogravimetrische analyse van polyTHF – TAEA structuren met M_n polyTHF = 2000 g.mol⁻¹ (N₂ – atm., opwarmingssnelheid 10 °C.min.⁻¹).

Uit figuur IV-6 blijkt dat het polyTHF-nBuNH₂ stabiel is tot 218 °C. Bij deze temperatuur heeft het product nog 90 % van het oorspronkelijk gewicht. Wanneer het aantal geëchte ketens of het moleculair gewicht van de ketens toeneemt, blijft de degradatietemperatuur zo goed als onveranderd. Zelfs als er drie ketens geëcht zijn en een quaternair ammonium ion gevormd is, heeft de degradatietemperatuur nog dezelfde waarde.

Bij lineair polyTHF daarentegen neemt de degradatietemperatuur toe met het moleculair gewicht, namelijk voor polyTHF M_n 7500 is er 10 % degradatie bij 267 °C en voor M_n 20 000 bij 286 °C.

Bij thermogravimetrische analyse van polyTHF – DAB stervormige structuren blijkt dat naarmate er meer ketens geëcht worden, de degradatie van de verbindingen versneld wordt (figuur IV-7). Er wordt een daling van de degradatietemperatuur waargenomen, de temperatuur waarbij het materiaal nog 90 % van het oorspronkelijk gewicht heeft. Voor polyTHF - DAB verhouding 2 - 1 is dit 242 °C terwijl 224 °C voor 6 - 1. Analoge resultaten worden er bekomen bij polyTHF – TAEA verbindingen, waaruit blijkt dat ze thermisch stabiel zijn tot 280 °C (figuur IV-8). Als er meer ketens geëcht worden wordt er een snellere degradatie waargenomen, wat verklaard kan worden door het feit dat de afbraakprocessen van de polyTHF keten sneller kunnen doorgaan door de hogere concentratie aan C – O bindingen.

Tevens is de concentratie aan eindgroepen in een ster hoger dan in vergelijking met lineair polyTHF waardoor sterren thermisch minder stabiel zijn.

4.6. Mono-, di-, tri- en multi-amine componenten

Uit deze studie waarbij de grafting van polyTHF op “model amine componenten” nagegaan wordt, blijkt dat de grafting gecontroleerd en de graftingsgraad gevarieerd kan worden.

Het is mogelijk drie polyTHF ketens met molecuulair gewicht 1500 of 2500 g.mol⁻¹ op n-butylamine te graften. Door de terminatie van polyTHF met 1,4-diaminobutaan ontstaan er stervormige verbindingen met maximaal zes polyTHF ketens (M_n polyTHF 1500 g.mol⁻¹) per DAB eenheid. Uit ¹H-NMR spectra kan het effectief aantal ge-grafte ketens berekend worden. Er wordt een goede overeenkomst tussen de theoretisch vooropgestelde graftingsgraad en de experimentele graftingsgraad waargenomen. Dit wijst op het feit dat de ketens effectief ge-graft zijn op de amine componenten.

Tenslotte werd er gebruik gemaakt van een triamine, namelijk tris(2-aminoethyl)amine of TAEA. In het onderzoek wordt levend polyTHF M_n 2000 g.mol⁻¹ getermineerd met TAEA waarbij er stervormige verbindingen gevormd worden met maximaal acht polyTHF ketens per TAEA eenheid. Wanneer de verhouding 9 - 1 bedraagt, is er geen overeenstemming meer tussen de theoretisch vooropgestelde en experimenteel berekende graftingsgraad. Hieruit kan besloten worden dat het niet mogelijk was om negen polyTHF ketens M_n 2000 op het triamine TAEA te graften.

Naarmate het aantal armen toeneemt, blijft de graad van kristalliniteit, de kristallisatietemperatuur en de smelttemperatuur van de stervormige verbindingen dezelfde waarde behouden als in het geval er slechts één keten ge-graft is. De kristalliniteit van de sterren wordt zodoende bepaald door de kristalliniteit van het armsegment.

De thermische stabiliteit van deze verbindingen neemt af bij toenemende graftingsgraad. De stervormige structuren zijn thermisch stabiel tot 220 °C.

In deze studie werd er een eerste inzicht verkregen in de grafting van levend polyTHF op amines, waarbij er stervormige verbindingen werden verkregen. In de volgende hoofdstukken

wordt de grafting van polyTHF op multi-amines nagegaan, namelijk op poly(propyleen imine) dendrimeren, die verkrijgbaar zijn onder de merknaam AstramolTM. Deze dendrimeren bestaan uit een koolstofskelet met tertiaire amines als vertakkingspunten en primaire amines aan het oppervlak. Poly(propyleen imine) dendrimeren zijn flexibele moleculen met een homogene verdeling van de dichtheid en een uitgestrekte, niet verstrengelde structuur. Hierdoor zijn de terminale eindgroepen voor verdere reactie bruikbaar¹⁰. Naargelang de generatie van het dendrimeer zijn er 8, 16, 32 of 64 terminale primaire amines, die allen voor reactie bruikbaar zijn.

¹⁰ A. Ramzi, R. Scherrenberg, J. Brackman, J. Joosten, K. Mortensen, *Macromolecules* **31**, 1621 (1998).

Hybride polyTHF – dendrimeer structuren

5

*If we know what it was we were doing,
it would not be called research, would it ?*

Albert Einstein

Hoofdstuk 5 : Hybride polyTHF – dendrimeer structuren

5.1. Inleiding

De laatste jaren is er heel wat aandacht besteed aan dendrimeren. Een grote variëteit van dendrimeren met verschillende kernmoleculen, vertakkingen en eindgroepen werd gesynthetiseerd en gebruikt voor diverse toepassingen waarbij de enige beperkende factor de verbeelding van de wetenschapper leek te zijn^{1,2}.

Vele van de toepassingen zijn gebaseerd op het gebruik en/of modificatie van de eindgroepen van het dendrimeer^{3,4,5}. De meeste modificaties gebeuren door het vormen van een covalente binding met de perifere functies van het dendrimeer. Tevens wordt er gehoopt dat door de modificatie van deze eindgroepen, de dendrimeren als vorm resistente bouwblokken in de nano-technologie gebruikt kunnen worden⁶. Door modificatie vertonen de eindgroepen van het dendrimeer namelijk een verminderde beweeglijkheid terwijl bij de vastgehechte molecule de lokale conformationele vrijheid blijft bestaan.

Door de recente ontwikkelingen in de polymeerchemie is het mogelijk geworden nieuwe moleculaire architecturen te genereren door combinatie van verschillende blokken, componenten. Voorbeelden hiervan zijn stervormige blok copolymeren⁷. Recent werd het doel bij de synthese van blok copolymeren verruimd naar de incorporatie van dendrimeren in het copolymeer. De combinatie van een dendrimeer met een lineair polymeer vormt een hybride blok copolymeer, ook wel *dendrigrraft* genoemd^{8,9,10,11,12}. Een breed gamma van deze

¹ M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **111**, 934 (1999).

² A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer, *Chem. Rev.* **99**, 1665 (1999).

³ M.W.P.L. Baars, R. Kleppinger, M.H.J. Koch, S.-L. Yeu, E.W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **39**, 1285 (2000).

⁴ F. Vögtle, S. Gestermann, C. Kauffmann, P. Ceroni, V. Vicinelli, L. De Cola, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 12161 (1999).

⁵ J.F.G.A. Jansen, E.M.M. de Brabander-van den Berg, E.W. Meijer, *Science* **266**, 1226 (1994).

⁶ M.W.P.L. Baars, A.J. Karlsson, V. Sorokin, B.F.W. de Waal, E.W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **39**, 4262 (2000).

⁷ G.C. Bazan, R.R. Schrock, *Macromolecules* **24**, 817 (1991).

⁸ J. Roovers, B. Comanita, *Adv. Polym. Science* **142**, 179 (1999).

⁹ H.A. Al-Muallem, D.M. Knauss, *J. Polym. Sci., Part A* **39**, 152 (2001).

¹⁰ J.C.M. van Hest, D.A.P. Delnoye, M.W.P.L. Baars, C. Elissen – Romàn, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2**, 1616 (1996).

¹¹ J.C.M. van Hest, D.A.P. Delnoye, M.W.P.L. Baars, C. Elissen – Romàn, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *Macromolecules* **28**, 6689 (1995).

¹² J.C.M. van Hest, D.A.P. Delnoye, M.W.P.L. Baars, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *Science* **268**, 1592 (1995).

materialen kan gevormd worden door variatie van de aard en grootte van het dendrimeer en door variaties in het lineaire segment^{13,14,15}.

De belangrijkste strategieën voor de synthese van de lineair polymeer - dendrimeer hybride structuren zijn *grafting from* en *grafting onto*. Bij *grafting from* wordt een polymerisatie reactie geïnitieerd door een multifunctionele dendrimeer initiator. Bij de tweede methode, *grafting onto*, reageert een eindgroep-gefunctionaliseerd polymeer met een dendrimeer.

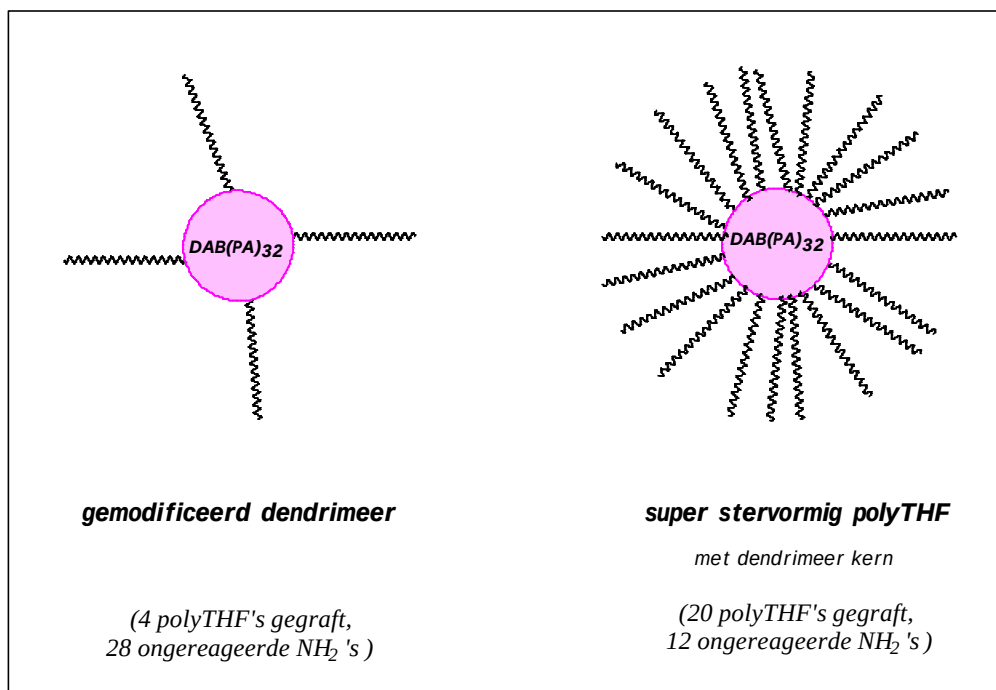
In het vorige hoofdstuk werd de *grafting onto* van levend polyTHF op mono-, di- en triamines besproken. Een volgende stap bij de ontwikkeling van hybride blok copolymeren is de *grafting* van polyTHF op een amino dendrimeer. Deze amino dendrimeren, die commercieel verkrijgbaar zijn onder de merknaam *AstramolÔ*, bevatten 8 (DAB(PA)₈), 16 (DAB(PA)₁₆), 32 (DAB(PA)₃₂) of 64 (DAB(PA)₆₄) primaire amino functies aan het oppervlak.

Het doel van het onderzoek in dit hoofdstuk is tweevoudig. In een eerste deel willen we onderzoeken of door de *grafting* van polyTHF het mogelijk is de vloeibare dendrimeren om te zetten in “vaste” materialen, die nog steeds de typische dendrimeer eigenschappen bezitten, door er slechts enkele polyTHF ketens op te graften. In een tweede stap willen we nagaan of het mogelijk is “super sterren” te ontwikkelen. Dit zijn sterren met een dendrimeerkern waarop een groot aantal polyTHF ketens gegraft zijn (schema V-1).

¹³ I. Gitsov, K.L. Wooley, J.M.J. Fréchet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 1200 (1992).

¹⁴ I. Gitsov, K.L. Wooley, C.J. Hawker, P.T. Ivanova, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* **26**, 5621 (1993).

¹⁵ I. Gitsov, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* **26**, 6536 (1993).



Schema V-1 : Stervormige poly-amine dendrimeren door grafting van polyTHF op het dendrimeer.

5.2. Stervormige hybride structuren

5.2.1. Synthese van polyTHF – dendrimeer hybride structuren

Zoals reeds in de hoofdstukken 2 en 4 vermeld, is de polymerisatie van polyTHF een levende polymerisatie waarbij polyTHF met een voorspelbaar moleculair gewicht en nauwe dispersiteit bereid kan worden door de geschikte verhouding $[\text{THF}] / [\text{initiator}]$ te kiezen¹⁶. In dit deel van het onderzoek wordt polyTHF met een moleculair gewicht tussen 1000 en 4000 g.mol^{-1} gesynthetiseerd. Als het multi – amine dendrimeer toegevoegd wordt aan de oplossing van het levend polyTHF, treedt het dendrimeer op als terminator van het levend polyTHF (schema V-2). Door de verhouding dendrimeer – polyTHF te wijzigen, termineert het dendrimeer meer of minder polyTHF ketens, wat een tweede variabele parameter is in de synthese van de hybride structuren. De generatie van het dendrimeer is een derde variabele parameter in de ontwikkeling van stervormige polyTHF – dendrimeer structuren.

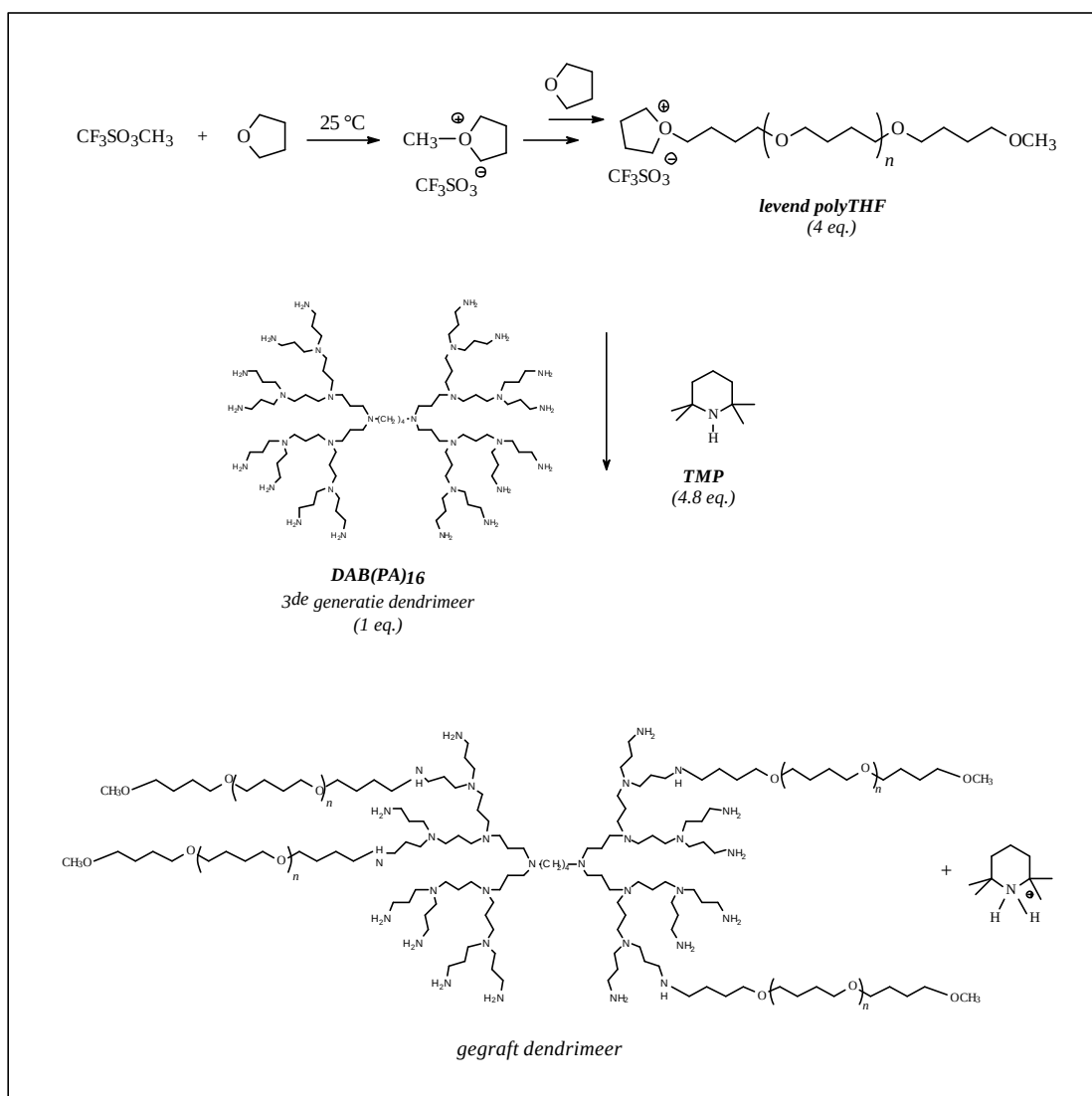
¹⁶ F. D'Haese, E.J. Goethals, *Br. Polym. J.* **20**, 103 (1988).

Door de grafting van polyTHF op het dendrimeer worden er amfifiele structuren bekomen, met een hydrofiele dendrimeerkern omgeven door een kluwen hydrofoob polyTHF. Het gewichtspercentage dendrimeer in de hybride structuren varieert tussen 3 en 64 %.

Tijdens de terminatiereactie van het levend polyTHF door een eindstandig amine van het dendrimeer, wordt er in eerste instantie een secundair ammonium zout gevormd. Eén van de protonen van dit secundair ammonium ion kan migreren naar een andere (primaire) amino functie waarbij er een nieuw (primair) ammonium ion gevormd wordt. Dit laatste is onreactief en kan niet meer verder deelnemen in de terminatiereactie. Naarmate de grafting vordert, zal het dendrimeer meer en meer positieve ladingen bezitten wat leidt tot een verminderde reactiviteit ten opzichte van de resterende levende polyTHF ketens. In die gevallen waar het doel is slechts enkele ketens te graften op het dendrimeer, zodat een gemodificeerd dendrimeer verkregen wordt, kunnen de resterende ongereageerde amino functies van het dendrimeer zelf optreden als protontrap. Als het doel echter is een groot aantal polyTHF ketens te graften op het dendrimeer, is de toevoeging van een niet – nucleofiele protontrap nodig. Samen met het dendrimeer wordt dan tijdens de terminatie 2,2,6,6 – tetramethylpiperidine, TMP, toegevoegd. TMP reageert niet met levend polyTHF en regenereert de nucleofiliciteit van het amine door er de protonen aan te onttrekken. De hoeveelheid TMP dat toegevoegd wordt, is 1.2 equivalenten ten opzichte van de hoeveelheid protonen die onttrokken dienen te worden.

Richards *et al.*¹⁷ toonden aan dat de reactie van polyTHF met een primair amine snel en kwantitatief gebeurt. Als het primair amine in een overmaat gebruikt wordt, wat het geval is bij de dendrimeren, wordt er hoofdzakelijk een secundair amine gevormd dat niet meer verder reageert tot een tertiair amine. Op basis van deze gegevens nemen we aan dat de fractie primaire amines van het dendrimeer dat twee keer reageert verwaarloosbaar is.

¹⁷ P. Cohen, M.J.M. Abadie, F. Schué, D.H. Richards, *Polymer* **23**, 1350 (1982).

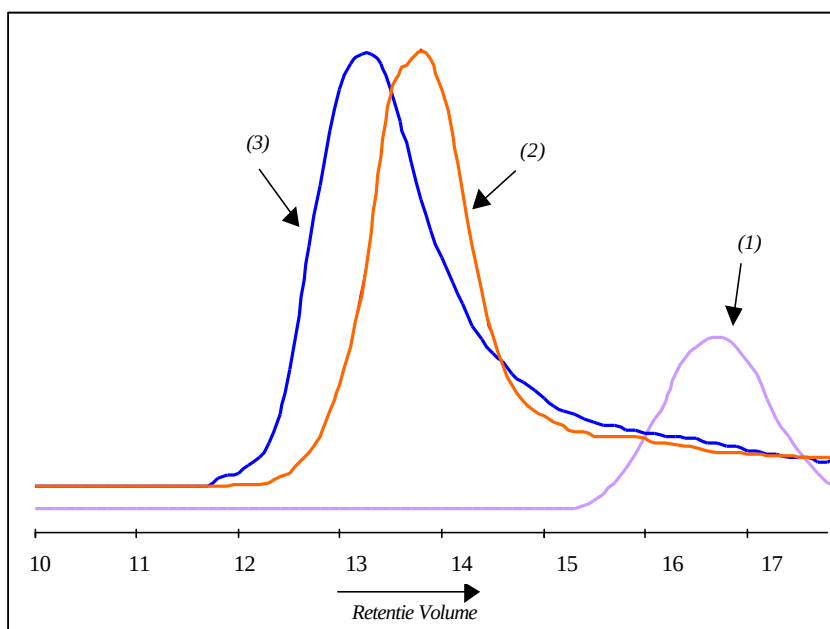


Schema V-2 : Synthese van levend polyTHF en terminatie ervan door een multi – amine dendrimeer waarbij stervormige hybride structuren verkregen worden.

5.2.2. Karakterisatie van polyTHF – dendrimeer structuren

Na de terminatiereactie geeft GPC (*Gel Permeation Chromatography*) een eerste aanduiding over het ontstane gegrafte product. Figuur V-1 toont de GPC van **(1)** polyTHF prepolymer M_n 2000 (getermineerd met methanol), **(2)** reactieproduct van DAB(PA)₃₂ met vijf levende polyTHF ketens per dendrimeer en **(3)** DAB(PA)₃₂ waarop zestien polyTHF ketens gegraft zijn. Uit de GPC analyses blijkt dat alle polyTHF ketens gegraft zijn op het dendrimeer daar er geen RI – signaal waargenomen wordt voor vrij polyTHF.

Het exact molecuair gewicht van de stervormige verbindingen, dat berekend wordt op basis van het elutievolumen en gebaseerd is op polyTHF standaarden, kan niet bepaald worden via GPC analyse door het feit dat het hydrodynamisch volume van de verbindingen kleiner is in vergelijking met de lineaire analogen die hetzelfde molecuair gewicht hebben¹⁸.

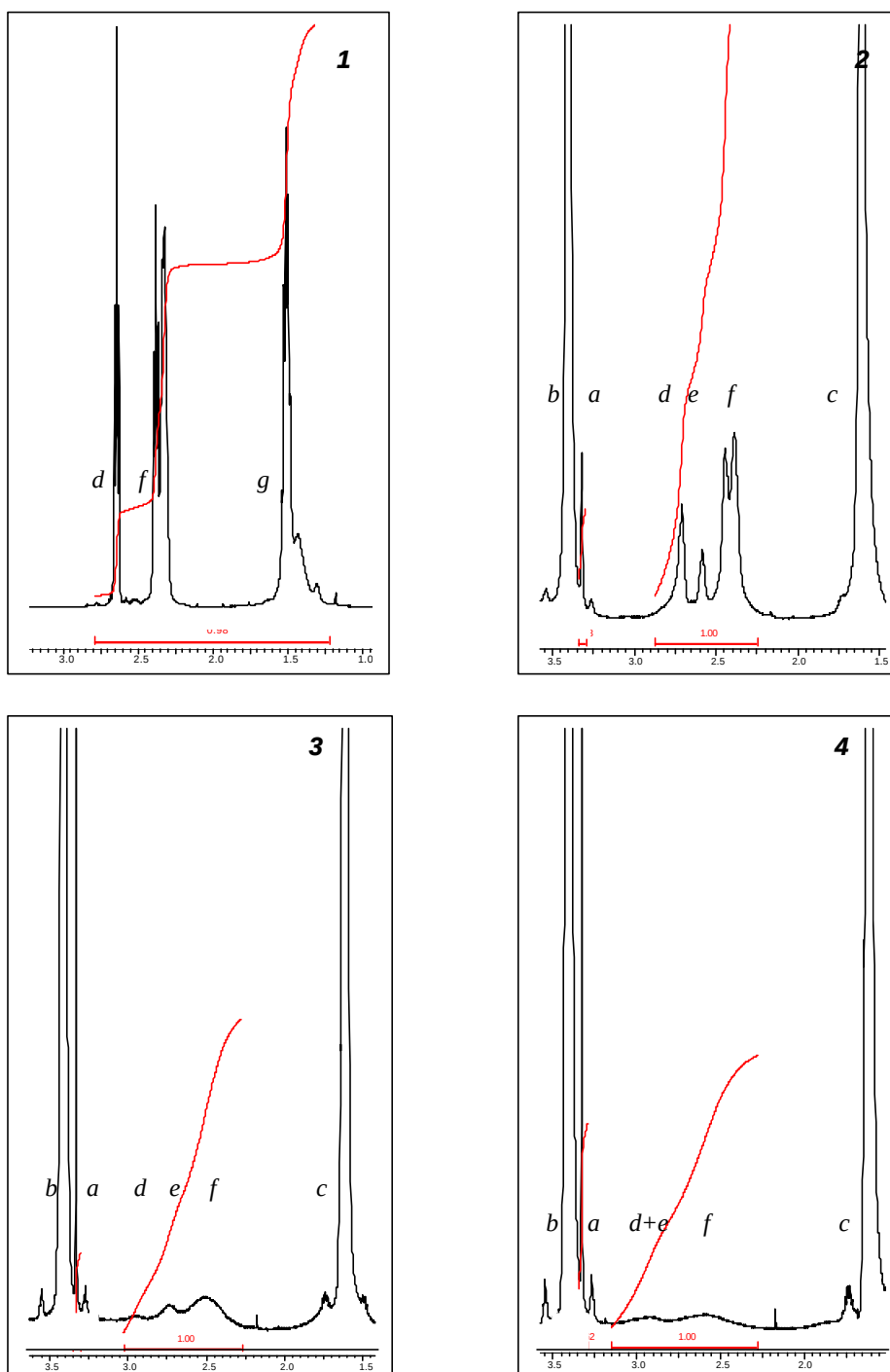


Figuur V-1 : GPC van polyTHF en stervormige structuren met **(1)** polyTHF M_n 2000, **(2)** $\text{DAB(PA)}_{32} - 5 \text{ polyTHF}_{2000}$, **(3)** $\text{DAB(PA)}_{32} - 16 \text{ polyTHF}_{2000}$ (RI – detector, THF eluens).

In een tweede stap wordt de gemiddelde graftingsgraad f_g , dit is het gemiddeld aantal polyTHF ketens gegraft op één dendrimeer, berekend via $^1\text{H-NMR}$ en vergeleken met het theoretisch vooropgestelde.

Figuur V-2 toont de $^1\text{H-NMR}$ spectra van **(1)** DAB(PA)_{32} , **(2)** DAB(PA)_{32} waarop drie polyTHF ketens gegraft zijn, **(3)** DAB(PA)_{32} met zes polyTHF's en **(4)** DAB(PA)_{32} gegraft met zestien polyTHF's. Telkens is het molecuair gewicht van polyTHF 2000 g.mol^{-1} .

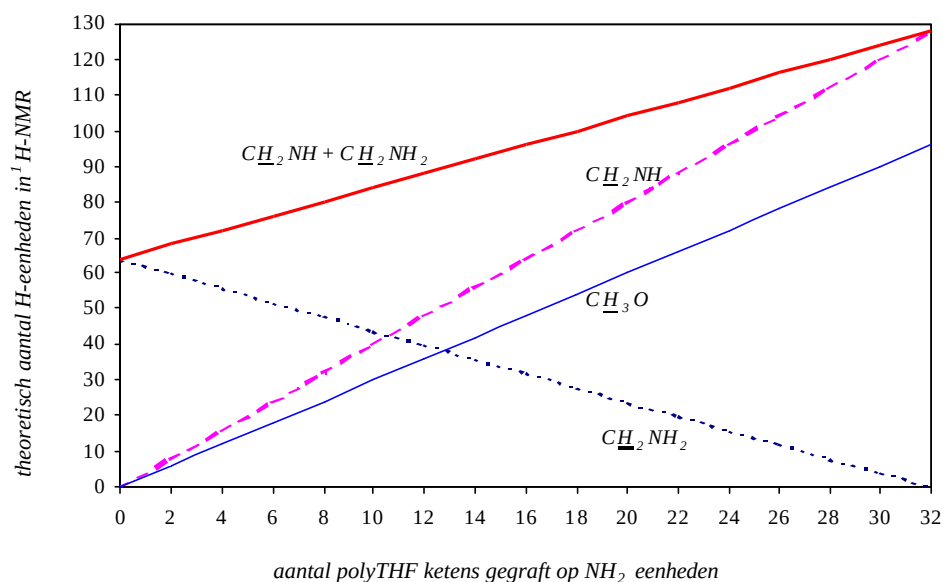
¹⁸ G.C. Berry, T.A. Orofino, *J. Chem. Phys.* **40**, 1614 (1964).



Figuur V-2 : 500 MHz ^1H -NMR spectra van DAB(PA)₃₂ (**1**), DAB(PA)₃₂ met drie (**2**), zes (**3**) en zestien (**4**) polyTHF ketens (M_n 2000), in CDCl_3 .

$a = \text{CH}_3\text{O}$, $b = \text{CH}_2\text{O}$, $c = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $d = \text{CH}_2\text{NH}_2$,
 $e = \text{CH}_2\text{NH}$, $f = \text{CH}_2\text{NR}_2$, $g = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$

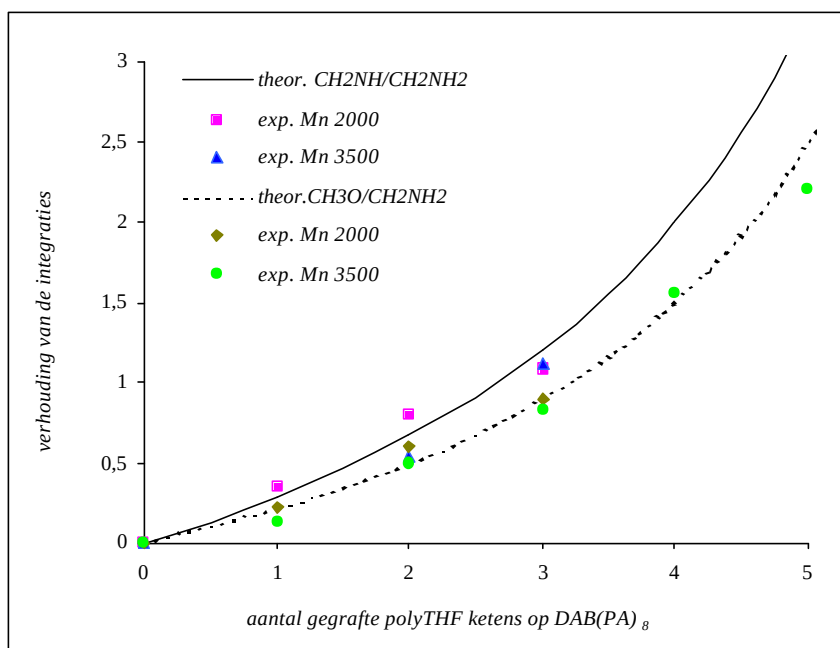
In het ^1H -NMR spectrum van het dendrimeer **(1)**, zijn twee pieken zichtbaar in het gebied van 2 – 3 ppm. Deze pieken zijn de methyleen protonen in α positie van de primaire amines (2.65 ppm) en α van de tertiaire amines (2.35 ppm). De derde piek in het spectrum, 1.5 ppm, zijn de methyleen protonen die β staan van de amines. In de spectra van de gegrifte verbindingen **((2) – (4))**, is er een nieuwe piek bij 2.6 ppm, die overeenkomt met de methyleen protonen in α positie van het nieuw gevormde secundair amine. Deze piek neemt toe naarmate meer polyTHF ketens gegrift worden op het dendrimeer, waarbij terzelfdertijd de piek van de primaire amines afneemt. Als de polyTHF ketens effectief gegrift zijn op het dendrimeer, is ook de intensiteit van het methoxy CH_3O – signaal (3.35 ppm), dat afkomstig is van de initiatie van THF met methyltriflaat, gelinkt aan de intensiteit van de signalen van de dendrimeer eenheid. Figuur V-3 toont het theoretisch verband tussen de verschillende ^1H -NMR signalen wanneer verschillende verhoudingen polyTHF gegrift zijn op $\text{DAB(PA)}_{\text{B2}}$. Voor iedere gegrifte polyTHF keten neemt het aantal CH_2NH_2 af met twee waterstoffen terwijl CH_2NH met vier en CH_3O met drie waterstoffen toenemen. De som van $(\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH})$ neemt dus met twee waterstoffen toe bij iedere gegrifte polyTHF keten. Het aantal protonen dat α staat van een tertiair amine, blijft constant tijdens de graftingsreacties.

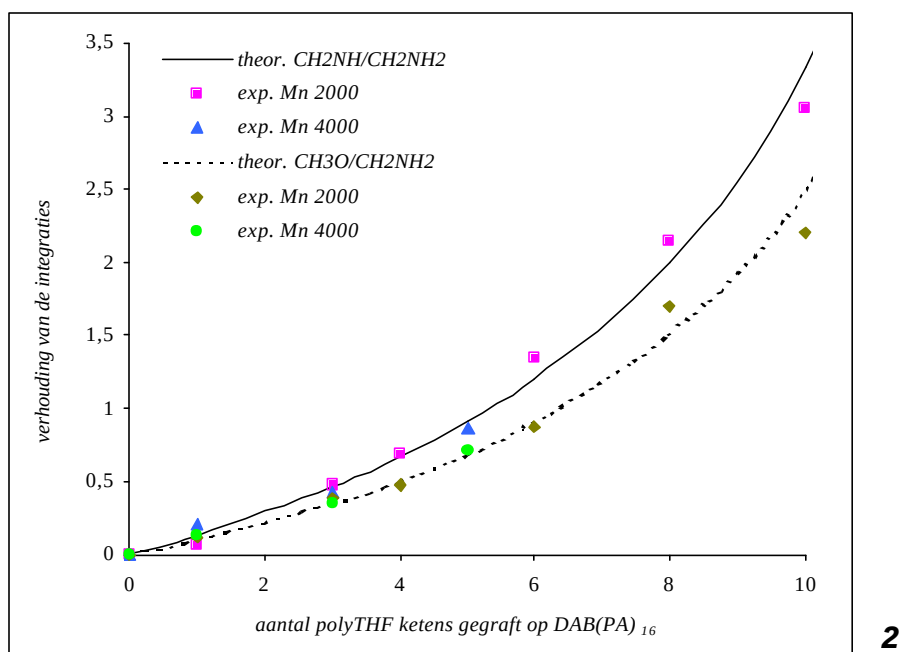


Figuur V-3 : Berekende intensiteit van de ^1H -NMR signalen wanneer polyTHF gegrift wordt op $\text{DAB(PA)}_{\text{B2}}$.

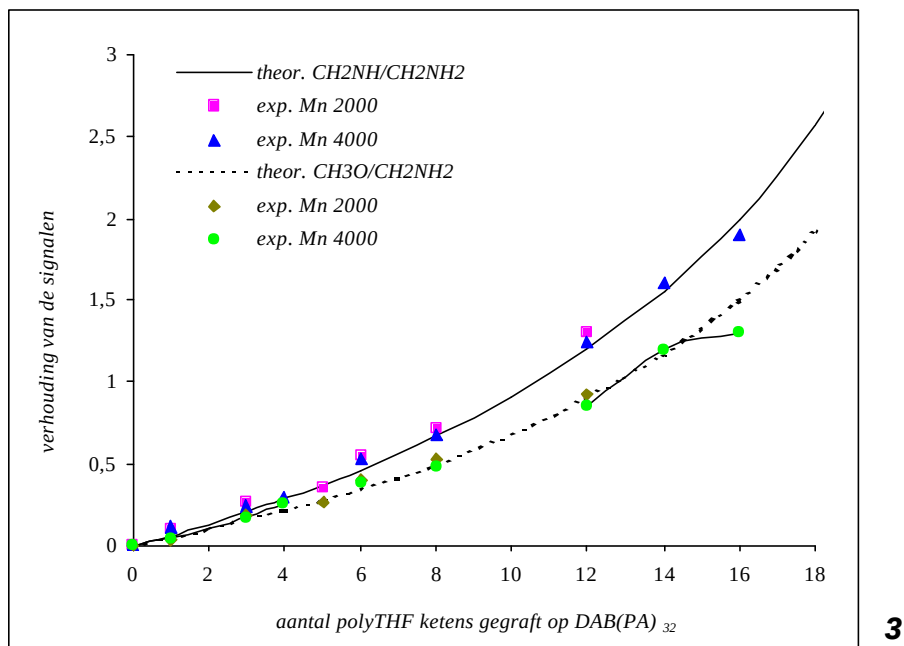
5.2.2.a. Lage graftingsgraad

Als er weinig polyTHF ketens gegraft worden op het dendrimeer, kan de gemiddelde graftingsgraad f_g berekend worden door de integraties van de methyleen protonen in α positie van de primaire en secundaire amines uit de ^1H -NMR spectra met elkaar te vergelijken en ook door ze te vergelijken met de integratie van de methoxy piek. Wanneer de polyTHF ketens effectief gegraft zijn op het dendrimeer, komt de theoretische verhouding van de signalen overeen met de experimenteel berekende verhouding. Als blijkt dat er geen overeenkomst is tussen de theoretische en experimentele verhoudingen, dan zijn de polyTHF ketens niet kwantitatief gegraft op het dendrimeer. Figuur V-4 toont dat er een goede overeenkomst is tussen de theoretische en experimentele verhoudingen $\text{CH}_3\text{O} / \text{CH}_2\text{NH}_2$ (stippellijn) en $\text{CH}_2\text{NH} / \text{CH}_2\text{NH}_2$ (volle lijn) wanneer polyTHF M_n 2000 en 4000 (of 3500) gegraft worden op $\text{DAB}(\text{PA})_8$ (**1**), $\text{DAB}(\text{PA})_{16}$ (**2**) en $\text{DAB}(\text{PA})_{32}$ (**3**).

**1**



2



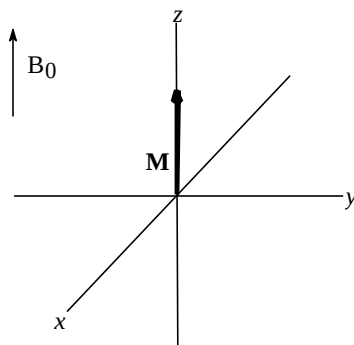
3

Figuur V-4 : Theoretische en experimentele verhoudingen $\text{CH}_2\text{NH} / \text{CH}_2\text{NH}_2$ en $\text{CH}_3\text{O} / \text{CH}_2\text{NH}_2$ versus aantal gegrachte polyTHF ketens per dendrimeer, voor DAB(PA)₈ (**1**), DAB(PA)₁₆ (**2**) en DAB(PA)₃₂ (**3**) (lage graftingsgraad).

5.2.2.b. Hoge graftingsgraad

Bij hogere graftingsgraad kunnen de verhoudingen $\text{CH}_3\text{O} / \text{CH}_2\text{NH}_2$ en $\text{CH}_2\text{NH} / \text{CH}_2\text{NH}_2$ niet meer correct berekend worden daar de pieken van de dendrimeer eenheid in de ^1H -NMR spectra minder duidelijk worden, zoals blijkt uit figuur V-2 (4). Er is geen volledige scheiding meer tussen de signalen van de protonen die α staan van een primair en α van een secundair amine. Het percentage dendrimeer in de hybride structuren wordt kleiner als meer polyTHF ketens gegraft worden. Bovendien wordt de dendrimeerkern afgeschermd door een kluwen van polymeerketens die zorgen dat tijdens de opname van de ^1H -NMR spectra, de protonen van het dendrimeer moeilijker en trager kunnen relaxeren door een verminderde beweeglijkheid. In de literatuur werden analoge gevallen beschreven die wijzen op een verminderde beweeglijkheid van zowel de koolstof- als waterstofkernen van het dendrimeer bij toenemende sterische hindering^{6,19,20,21,22}.

Een verzameling van spins geeft een bulk magnetisatie vector **M**, die bij thermisch evenwicht parallel is aan het aangelegde veld B_0 (**M** is dan gelijk aan **M**₀).



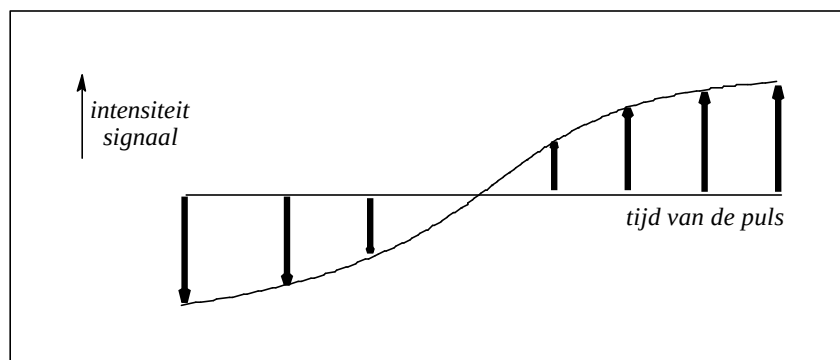
Door het geven van een 180° puls aan het spinsysteem, wordt de richting van **M** omgekeerd (**M**_z → **M**_{-z}) zodat het spinsysteem in een onstabiele toestand komt daar meer spins tegen dan met het veld georiënteerd zijn. De aangeslagen kernen zullen relaxeren (terugkeren naar een lagere energietoestand of evenwichts spintoestand) waarbij **M** kleiner wordt, door nul gaat en opwaarts toeneemt tot de evenwichtswaarde (schema V-3).

¹⁹ M. Chai, Y. Niu, W.J. Youngs, P.L. Rinaldi, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4670 (2001).

²⁰ M. Chai, Y. Niu, W.J. Youngs, P.L. Rinaldi, *Macromolecules* **33**, 5395 (2000).

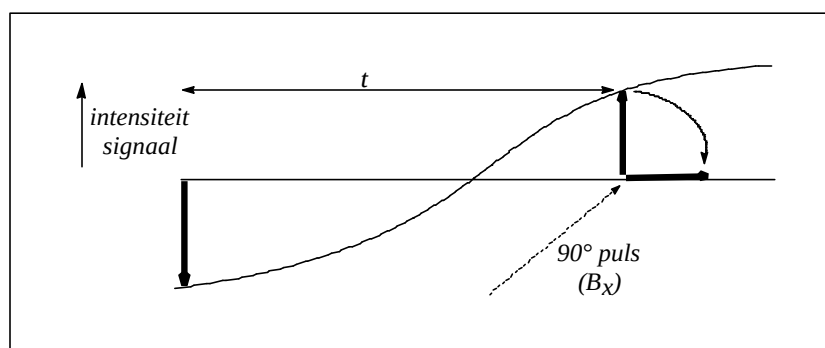
²¹ J.W. Lee, Y.H. Ko, S.-H. Park, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **40**, 746 (2001).

²² A.D. Meltzer, D.A. Tirell, P.T. Inglefield, *Macromolecules* **25**, 4549 (1992).



Schema V-3 : Na een 180° puls keert $\mathbf{M}$ terug naar de evenwichtstoestand.

Als na een zekere tijd τ een 90° puls wordt gegeven aan het systeem ($\mathbf{M}_x / \mathbf{M}_z$ component wordt in het xy vlak gericht), wordt er signaal emissie bekomen waarbij de grootte van de amplitude van het signaal proportioneel is met $\mathbf{M}$ op het moment van de puls (schema V-4).

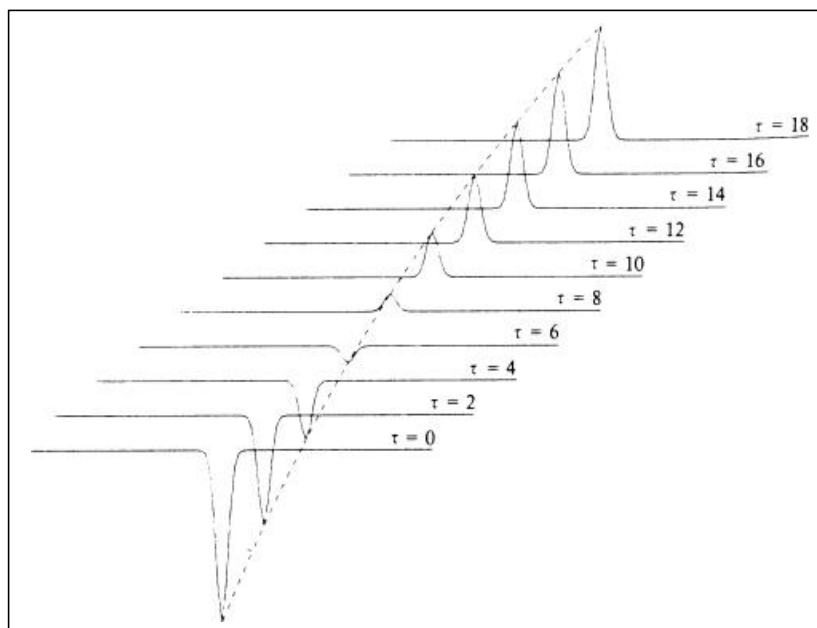


Schema V-4 : Door een 90° puls wordt $\mathbf{M}$ in het xy vlak gebracht met signaal emissie als gevolg.

Door het verlengen van τ , de tijd tussen de 180° en 90° puls, kan $\mathbf{M}$ groter worden zodat er een intensere piek gegenereerd wordt. Tevens krijgen alle nucleï dan voldoende tijd om te relaxeren. Als τ verkleind wordt, wordt er een zwakker signaal verkregen daar $\mathbf{M}$ nog niet zoveel kon “groeien”. Als τ heel kort wordt, is $\mathbf{M}$ nog in de “omgekeerde” richting georiënteerd waardoor een negatief signaal verkregen wordt in plaats van een positief. Schema V-5 toont de verschillende spectra die verkregen worden bij toenemende tijd tussen het geven van de 180° en 90° puls²³. Uit deze spectra kan T_1 , spin - lattice of longitudinale relaxatie, berekend worden. T_1 relaxatie gebeurt in de richting van het veld, van B_z , waarbij

²³ C.N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company Europe (1983).

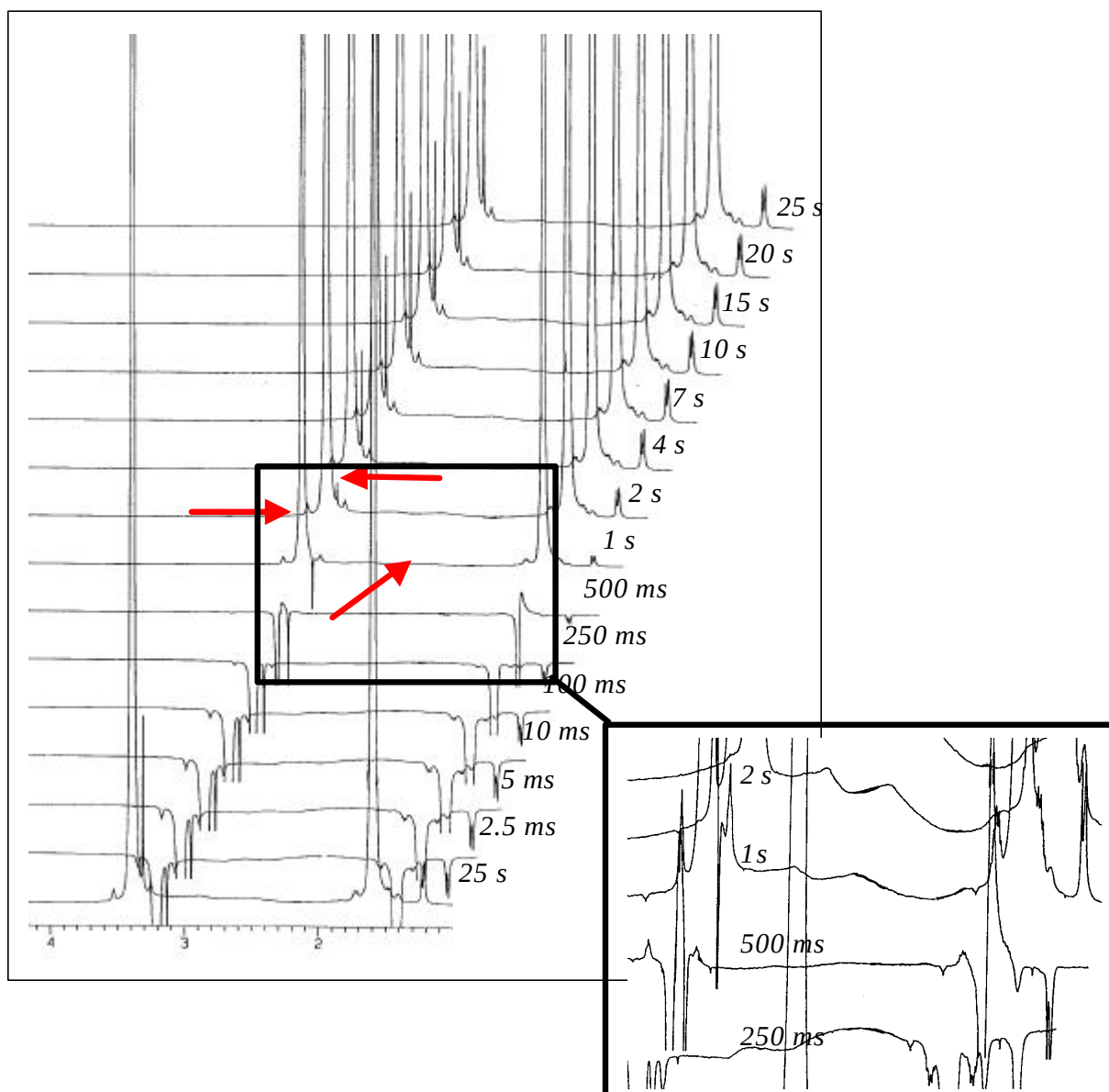
de grootte van T_1 gerelateerd is met de intensiteit van het signaal. $T_1 = (\tau / \ln 2)$, met als τ de τ - waarde waar de piek intensiteit nul is. Uit schema V-5 kan berekend worden dat T_1 10 seconden is ($7 / \ln 2$).



Schema V-5 : Een set van spectra bekomen door $180^\circ - t - 90^\circ$ sequenties met verschillende vertragingstijden t .

Schema V-6 toont de ^1H -NMR spectra van $\text{DAB}(\text{PA})_{32} - 14$ polyTHF₄₀₀₀ waarbij de tijd tussen het geven van de pulsen, τ , gevarieerd wordt tussen 2.5 ms en 25 s. Voor de protonen van polyTHF ($\text{CH}_2 \alpha$ O 3.4 ppm en $\text{CH}_2 \beta$ O 1.6 ppm) wordt een positief signaal verkregen als τ 750 ms bedraagt. De methoxypiek, methyl van de initiator (3.33 ppm), geeft een positief signaal als de tijd tussen de pulsen 1.5 s bedraagt. De longitudinale relaxatie T_1 is $\tau / \ln 2$. Voor de polyTHF protonen is $T_1 = 1.08$ s, voor de methoxypiek is $T_1 = 2.16$ s. Bij het dendrimeer wordt er een signaal waargenomen van de protonen α tertiair amine (2.35 ppm) en de protonen α van primair en secundair amine (2.70 ppm). Voor de dendrimeer protonen wordt een positief signaal verkregen bij $\tau = 600$ ms zodat T_1 0.87 s bedraagt. De T_1 relaxatietijden zijn het grootst voor de methoxypiek, de ketenuiteinden, wat wijst op het feit dat de beweeglijkheid het grootst is aan de uiteinden van de polyTHF - dendrimeer ster en afneemt naar de dendrimeerkern toe. De dendrimeerkern is de grootste en minst beweeglijke eenheid in de ster. Als ter vergelijking T_1 van CHCl_3 bepaald wordt, is $T_1 = 5.05$ s wat erop

wijst dat CHCl_3 beweeglijker is dan $\text{CH}_3\text{O}-$. Er wordt aangenomen dat de moleculaire beweeglijkheid in de dendrimeren afneemt met toenemende grootte maar dat de geëgrafte component even beweeglijk blijft^{22,6}. Tomoyose *et al.* toonde aan dat de T_1 relaxatietijden van de dendrimeer eindgroepen afneemt met de generatie, door de dichtere pakking en verminderde beweeglijkheid van de eindgroepen²⁴. De beweeglijkheid van het dendrimeer is dus kleiner in vergelijking met het vrij flexibele polyTHF en de methoxygroepen.



Schema V-6: ^1H -NMR spectra van $\text{DAB(PA)}_{32}-14 \text{ polyTHF}_{4000}$ met verschillende tijden t tussen de 180° - t - 90° pulsen.

²⁴ Y.T. Tomoyose, D.-L. Jiang, R.-H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, E. Yashima, Y. Okamoto, *Macromolecules* **29**, 5236 (1996).

Om de protonen van het dendrimeer volledig te kunnen laten relaxeren zodat de intensiteit van de signalen in het ^1H -NMR spectrum verhoogd wordt, worden de tijden tussen het geven van de pulsen verlengd (grotere wachttijd). Op het labo wordt er gebruik gemaakt van Bruker apparatuur en software voor het opnemen van de ^1H -NMR spectra. Parameter d_1 is de relaxation delay, de tijd die nodig is om volledige relaxatie te krijgen voor een nieuwe puls kan worden gegeven. d_1 is dus een wachttijd die ruim genoeg moet zijn. Er kan ingesteld worden dat $d_1 = 1 \times T_1$ tot $d_1 = 5 \times T_1$.

Tabel V-1 toont het verband tussen het verlengen van de wachttijd d_1 en de betere overeenkomst van de experimentele verhouding van de dendrimeer signalen ($\text{CH}_2\text{NH} + \text{CH}_2\text{NH}_2$) / CH_2NR_2 met de theoretische (= 0.53) bij $\text{DAB(PA)}_{32} - 16 \text{ polyTHF}_{2000}$. Op basis van de T_1 – bepalingen en de resultaten uit tabel V-1, wordt besloten dat de ^1H -NMR spectra bij hogere graftingsgraad opgenomen moeten worden met verlengde tijden tussen het geven van de pulsen, namelijk $d_1 = 10'$. Dit is reeds voldoende nauwkeurig en daarmee is de limietwaarde binnen de meetfout op T_1 zeker bereikt (d.i. reeds 1000 maal T_1 dendrimeer).

Tabel V-1 : Vergroten van de wachttijd d_1 tussen het geven van de pulsen bij ^1H -NMR, zorgt voor een betere overeenkomst tussen de theoretische (= 0.53) en de experimentele verhouding van de dendrimeer protonen.

d_1	Experimentele verhouding
0.5'	0.40
5'	0.47
10'	0.50
13'	0.45
24'	0.53
32'	0.53

Bij hogere graftingsgraad is de methode voor het berekenen van f_g gebaseerd op het vergelijken van de methoxypiek (CH_3O -, 3.35 ppm) met de CH_2 – eenheden die α staan van een primair en secundair amine. Als de polyTHF ketens effectief gegraft zijn op het dendrimeer, is er een verband tussen de intensiteit van het CH_3O - signaal en de signalen van het dendrimeer, zoals blijkt uit figuur V-3. Figuur V-5 toont de theoretische en experimentele

verhoudingen voor de ratio's $\text{CH}_3\text{O} / (\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH})$ (volle lijn) en $(\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH}) / \text{CH}_2\text{NR}_2$ (stippellijn) wanneer polyTHF M_n 2000, M_n 3500 of M_n 4000 geëft is op de verschillende generaties dendriemeer.

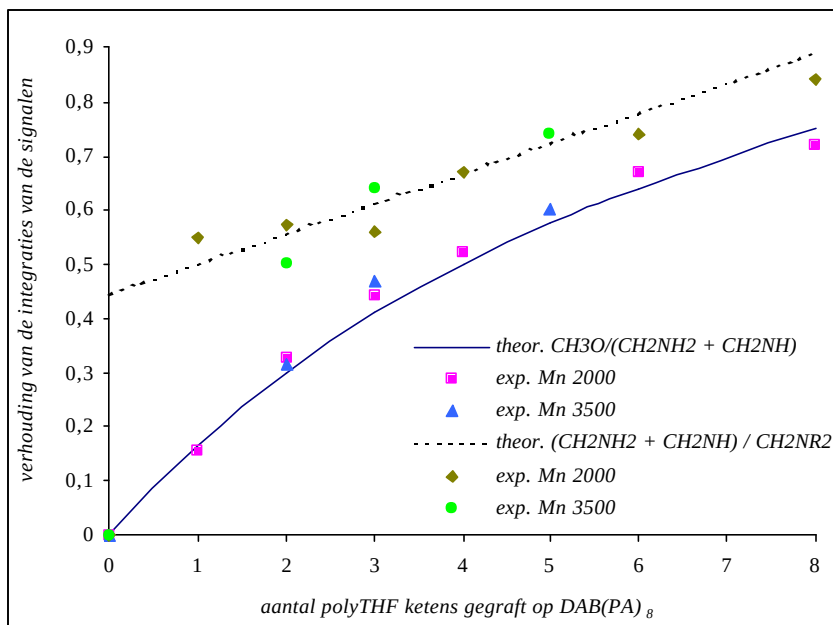
De theoretische curven van de grafting op $\text{DAB}(\text{PA})_{32}$ kunnen weergegeven worden door volgende vergelijkingen :

curve met volle lijn
$$\frac{\text{CH}_3\text{O}}{\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH}} = \frac{3x}{64 + 2x}$$

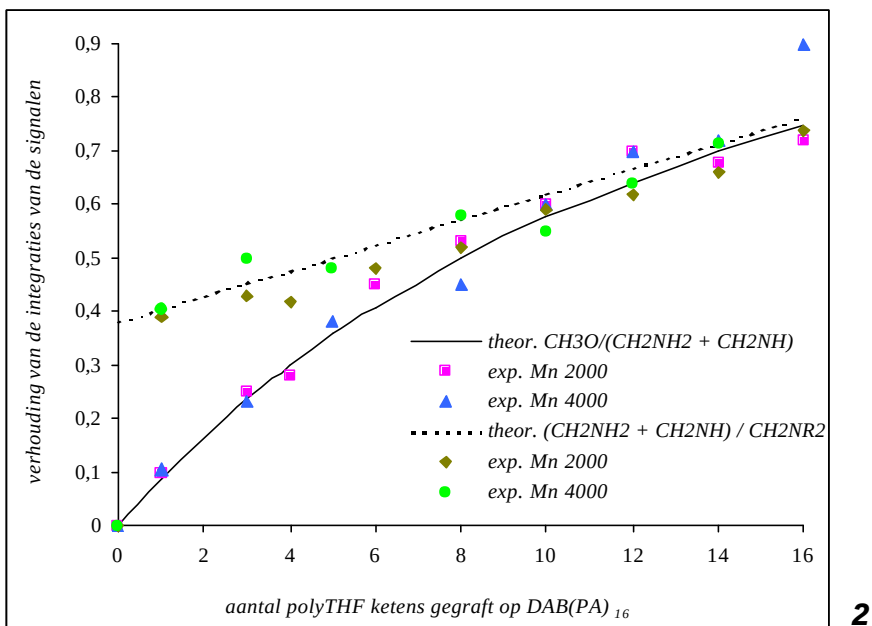
stippellijn curve
$$\frac{\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH}}{\text{CH}_2\text{NR}_2} = \frac{64 + 2x}{180}$$

met x = aantal polyTHF ketens per dendriemeer $\text{DAB}(\text{PA})_{32}$.

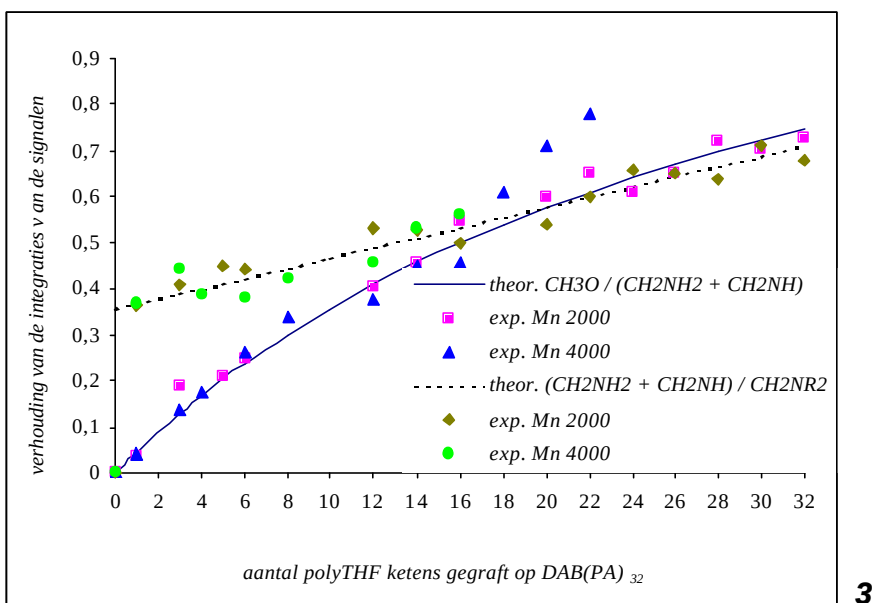
Voor $\text{DAB}(\text{PA})_8$ en $\text{DAB}(\text{PA})_{16}$ kunnen analoge vergelijkingen opgesteld worden.



1



2



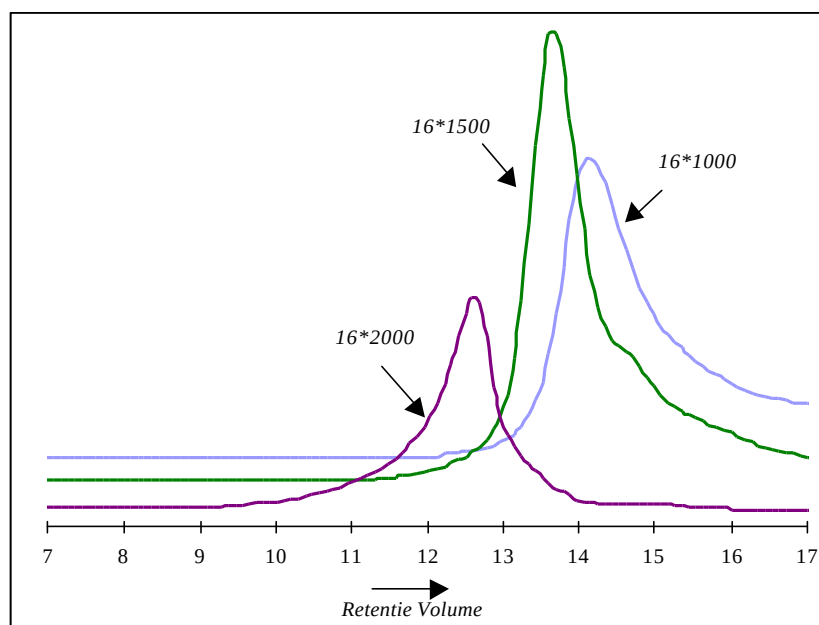
3

Figuur V-5 : Theoretische en experimentele verhouding $\text{CH}_3\text{O} / (\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH})$ en $(\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH}) / \text{CH}_2\text{NR}_2$ versus aantal gegraft polyTHF ketens per dendrimeer, voor DAB(PA)₈ (1), DAB(PA)₁₆ (2) en DAB(PA)₃₂ (3) (hoge graftingsgraad).

Uit deze figuren blijkt dat er een goede overeenkomst is tussen de theoretische en experimentele verhoudingen $\text{CH}_3\text{O} / (\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH})$ en $(\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH}) / \text{CH}_2\text{NR}_2$ wanneer polyTHF M_n 2000 gegraft wordt op DAB(PA)₈, DAB(PA)₁₆ en DAB(PA)₃₂, zelfs als

er 32 ketens gegraft worden op DAB(PA)_{32} . Dit duidt aan dat alle primaire amines van DAB(PA)_{32} deelgenomen hebben aan de graftingsreactie en dat er een “super ster” gevormd is, bestaande uit een dendrimeerkern en 32 polyTHF M_n 2000 armen. Dito super sterren, waarbij alle primaire amines van het dendrimeer deelnemen in de graftingsreactie, worden gevormd bij het graften van polyTHF M_n 2000 op DAB(PA)_8 en op DAB(PA)_{16} .

GPC analyse geeft een aanduiding over de dispersiteit en moleculair gewicht van deze super sterren. Het elutievolume neemt af (en dus neemt de molaire massa toe) als de lengte van de zestien geefte ketens op DAB(PA)_{16} toeneemt (figuur V-6).



Figuur V-6: GPC analyse van DAB(PA)_{16} gegraft met zestien polyTHF ketens M_n 1000, 1500 en 2000 (RI -detector, THF eluens).

Als er echter polyTHF M_n 3500 of 4000 gegraft wordt, is er bij hogere graftingsgraden een systematische afwijking tussen de theoretisch verwachte en experimenteel berekende ratio. Als in een reeks experimenten de verhouding polyTHF – dendrimeer verhoogd wordt, blijkt dat vanaf een zekere verhouding er geen overeenkomst meer is tussen de theoretische en experimentele waarde. Dit betekent dat niet alle polyTHF ketens gegraft zijn op het dendrimeer. Bij DAB(PA)_{32} is vanaf 18 geefte ketens de experimentele verhouding

$\text{CH}_3\text{O} / (\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH})$ hoger dan de theoretische, wat aanduidt dat het reactiemengsel een aantal ketens (met CH_3O groepen) bevat die niet geëft zijn op het dendrimeer. Op deze manier kunnen we het maximaal aantal ketens dat kan geëft worden, bepalen. Deze maximale graftingsgraad is het hoogste aantal geëfte ketens waar de theoretische en experimentele ratio met elkaar in overeenstemming zijn. Tabel V-2 toont de maximale graftingsgraad voor de verschillende generaties dendrimeer, geëft met polyTHF met een variërend moleculair gewicht.

Tabel V-2 : Maximaal aantal polyTHF ketens geëft op de verschillende generaties dendrimeer.

<i>Dendrimeer</i>	<i>M_n polyTHF</i>	<i>Maximum aantal geëfte ketens*</i>
DAB(PA) ₈	1000	8
	2000	8
	3500	5
DAB(PA) ₁₆	1000	16
	2000	16
	4000	14
DAB(PA) ₃₂	1000	32
	2000	32
	4000	16

* gebaseerd op het vergelijken van de verhouding $\text{CH}_3\text{O} / (\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH})$, zoals weergegeven in de figuren V-4 en V-5. De maximale graftingsgraad is de hoogste waarde met een overeenkomst tussen de theoretische en experimentele waarde van de ratio.

Uit deze tabel blijkt dat bij zowel DAB(PA)₈, DAB(PA)₁₆ en DAB(PA)₃₂ alle eindstandige primaire amines kunnen reageren met polyTHF als het moleculair gewicht 1000 of 2000 is. De maximale graftingsgraad neemt echter af wanneer het moleculair gewicht van polyTHF 3500 of hoger is.

5.3. Eigenschappen van de polyTHF – dendrimeer hybride structuren

Het is bekend dat de fysische eigenschappen van stervormige polymeren en verbindingen met vertakkingen zeer verschillend kunnen zijn van deze van lineaire polymeren met een equivalent molecuulair gewicht. Zo is het b.v. gekend dat de oplossings- en bulkviscositeit van polymeren verlaagd kunnen worden door invoeren van vertakkingen²⁵.

5.3.1. Oplosbaarheid van de hybride structuren

Poly(propyleen imine) dendrimeren zijn hydrofiele moleculen die oplosbaar zijn in een grote variëteit solventen (tabel V-3). PolyTHF is een hydrofoob polymeer. Door de graftingsgraad en de lengte van de polyTHF ketens te wijzigen, varieert de oplosbaarheid van de amfifiele hybride componenten (tabel V-4).

Tabel V-3 : Oplosbaarheid van poly(propyleen imine) dendrimeren, bij 25 °C.

	<i>H₂O</i> <i>pH 2 pH 7</i>		<i>Et₂O</i>	<i>cyclo- hexaan</i>	<i>aceton</i>	<i>CH₃CN</i>	<i>THF</i>	<i>pentaan</i>
DAB(PA) ₈	+	+	±	±	-	+	±	-
DAB(PA) ₁₆	+	+	±	-	±	+	±	-
DAB(PA) ₃₂	+	+	-	-	+	+	±	-
DAB(PA) ₆₄	+	+	-	-	+	+	±	-

“+” : oplosbaar, “-” : onoplosbaar, “±” : partieel oplosbaar

²⁵ B.J. Bauer, L.J. Fetters, *Rubber Chem. Techn.* **51**, 406 (1978).

Tabel V-4 : Oplosbaarheid van polyTHF en stervormige componenten*.

	H_2O pH 2	H_2O pH 7	H_2O pH 13	cyclo- hexaan	Et_2O	CH_3CN	pentaaan
polyTHF 2000	-	-	-	+	+	-	-
DAB(PA) ₁₆ – 1*2000	+	+	+	+	+	±	-
DAB(PA) ₁₆ – 3*2000	±	-	-	+	+	-	-
DAB(PA) ₁₆ – 8*2000	±	-	-	+	+	-	-
DAB(PA) ₁₆ – 5*4000	-	-	-	+	+	-	-
DAB(PA) ₃₂ – 1*2000	+	+	-	+	±	-	-
DAB(PA) ₃₂ – 3*2000	±	-	-	+	+	-	-
DAB(PA) ₃₂ – 8*2000	-	-	-	+	+	-	-

* gemeten bij 25 °C

“ + ” : oplosbaar, “ - ” : onoplosbaar, “ ± ” : partieel oplosbaar

Uit deze tabel blijkt dat door de grafting van polyTHF op het dendrimeer, de oplosbaarheid van de resulterende stervormige producten verschillend kan zijn van de individuele componenten. Om b.v. DAB(PA)₃₂ in diëthyl ether oplosbaar te maken, volstaat het om één polyTHF keten M_n 2000 te graften. Het eindproduct kan dan ook gezien worden als een “gemodificeerd dendrimeer” maar nu oplosbaar in Et_2O . Ook blijkt dat de hybride structuren, naast de oplosbaarheid in een grote variëteit organische solventen, in water oplosbaar zijn als ze nog een hoog gewichts percentage dendrimeer bevatten. Protonatie van amines verhoogt in beperkte mate de oplosbaarheid in water (b.v. bij DAB(PA)₃₂ – 3 polyTHF₂₀₀₀).

5.3.2. Kristalliniteit van stervormige structuren

PolyTHF is een semi – kristallijn polymeer met een glastransitietemperatuur T_g van $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ²⁶ en een smeltpunt T_m dat afhangt van het moleculair gewicht (evenwichtssmeltpunt $T_m^0\ 43 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$)^{27,28}. De graad van kristalliniteit varieert tussen 24 en 80 %, afhankelijk van de synthesesmethode van het polymeer, het moleculair gewicht en de kristallisatie omstandigheden²⁹. Er zijn twee kristalvormen bekend, namelijk een monokliene³⁰ en een rombische vorm³¹, die afhankelijk van de kristallisatieomstandigheden voorkomen. Naast de kristallijne en amorfe fase van polyTHF bestaat er tevens een *kristallijn – amorfe* interfase die gekarakteriseerd wordt door een beperkte beweeglijkheid en die de overgang vormt tussen de kristallieten^{32,33}.

De dendrimeren zijn amorfe structuren met $T_g \approx -65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{34,35}.

Een voorwaarde voor het waarnemen van een T_g is dat er een zekere graad van moleculaire wanorde is, in tenminste één richting. De T_g van een materiaal is echter geen vast punt maar is afhankelijk van de opwarm- en afkoelsnelheid. De glasovergang is een kinetisch gestuurd proces dat gebeurt bij de transitie van een onderkoelde vloeistof naar een glasachtige vaste toestand (T_g is een tweede orde overgang : overgang van twee toestanden in eenzelfde fase). Er wordt aangenomen dat de glastransitietemperatuur van de dendrimeren gelinkt is aan de beweeglijkheid van de segmenten in de dendrimeer molecule, waarbij de lage waarden van de T_g indicatief zijn voor een grote conformationele vrijheid³⁶.

Het kristalrooster van polymeren is opgebouwd uit de structurele eenheden van de ketens. Kristallisatie van een polymeer treedt slechts op tussen de glastransitietemperatuur (T_g) en het evenwichtssmeltpunt (T_m^0). Onder de T_g is geen moleculaire diffusie mogelijk, terwijl vanaf

²⁶ P. Dreyfuss, *Poly(tetrahydrofuran)*, Gordon and Breach Publishers, New York (1982).

²⁷ O. Nuyken, S. Pask, *Encyclopedia of polymer science* **16**, 649 (1989).

²⁸ M.B. Huglin, D.H. Whitehurst, D. Sums, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 1889 (1968).

²⁹ G.S. Trick, J.M. Ryan, *J. Polym. Sci. C* **18**, 93 (1967).

³⁰ K. Imada, T. Miyakawa, Y. Chatani, H. Tadokoro, S. Murahashi, *Makromol. Chem.* **83**, 113 (1965).

³¹ E.F. Vainshtein, M.Y. Kushnerev, A.A. Popov, S.G. Entelis, *Polym. Sci. USSR* **11**, 1820 (1969).

³² L. Mandelkern, *Comprehensive Polymer Science* **2**, 363, Eds. C. Booth and C. Price, Pergamon Press (1989).

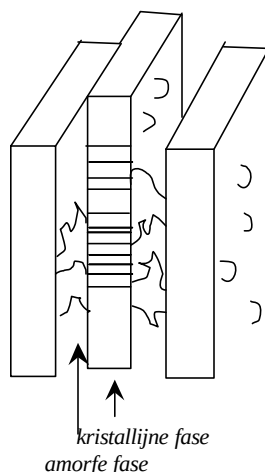
³³ A.S. Vaughan, D.C. Bassett, *Comprehensive Polymer Science* **2**, 415, Eds. C. Booth and C. Price, Pergamon Press (1989).

³⁴ E.M.M. de Brabander-van den Berg, E.W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1308 (1993).

³⁵ E.M.M. de Brabander-van den Berg, A. Neijenhuis, M. Mure, J. Keulen, R. Reintjens, F. Vandenbooren, B. Bosman, R. de Raat, T. Frijns, S. van de Wal, M. Castelijns, J. Put, E.W. Meijer, *Macromol. Symp.* **77**, 51 (1994).

³⁶ M.H.P. Van Genderen, E.W. Meijer, *Dendritic Architectures. In : Reinhoudt DA (ed) Supramolecular Technology* **2**, 47, Wiley & Sons Ltd. (1999).

$T_m - 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ kiemvorming uitgesloten is. Bij kristallisatie vanuit de smelt ontstaan vooral sferische kristalvormen, de zogenaamde sferulieten. Deze sferulieten zijn opgebouwd uit lamellen, die radiaal uitgroeien en door vertakkingen de sferische ruimte opvullen (figuur V-7).



Figuur V-7 : Schematische voorstelling van een sferuliet.

De kristalliniteit van de hybride polyTHF – dendrimeer stervormige verbindingen wordt op dezelfde manier nagegaan als beschreven in het vorig hoofdstuk (zie 4.5.1.).

Als het polyTHF gegrapt wordt op het dendrimeer, zijn de resulterende hybride structuren partieel kristallijn, zoals blijkt uit de resultaten in de tabellen V-5, V-6 en V-7. Het smeltpunt (T_m) en de kristallisatiegraad (ΔH_m) van de hybride sterren blijft bijna onveranderd bij toenemende graftingsgraad. Bij de polyTHF sterren wordt de kristallisatiegraad bepaald door het moleculair gewicht van de armen en niet door het totaal moleculair gewicht van de polyTHF ster. De daling in kristallisatiegraad van de sterren in vergelijking met lineair polyTHF komt doordat de beweeglijkheid van de ketens in zekere mate verminderd is doordat ze vastgehecht zijn aan de dendrimeerkern. Het terugplooien van de ketens in lamellen (“chain folding”^{37,38,39}), waaruit de kristallen over het algemeen bestaan, wordt moeilijker zodat er een afname is van de lamellaire dikte, resulterend in een daling van het smeltpunt. Als polyTHF M_n 4000 gegrapt wordt, kunnen dikkere lamellen gevormd worden in vergelijking met polyTHF M_n 2000 daar de langere ketens zich beter kunnen terug plooien in lamellen. Dit resulteert in een stijging van het smeltpunt in vergelijking met polyTHF

³⁷ P.H. Till, *J. Polym. Sci.* **24**, 301 (1957).

³⁸ G. Trossaert, *Doctoraats thesis Universiteit Gent* (1993).

³⁹ E.W. Fischer, *Z. Naturforsch.* **129**, 753 (1957).

M_n 2000. De dendrimeerkern lijkt het kristallisatieproces van de hoog gefrafte verbindingen nauwelijks te beïnvloeden.

Tabel V-5 : Overzicht van de DSC resultaten^{a)} van lineair polyTHF en als polyTHF gefraft wordt op DAB(PA)₆.

M_n polyTHF	aantal polyTHF ketens	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	$D H_m$ (J.g ⁻¹)	% kristalliniteit ^{b)}
1000	8	- 81	- 8	10	45	21
1500	1	- 69 & -23	8	21	86	39
	2	- 77	6	22	80	36
	8	- 80	0	15	54	25
2000	1	- 87 & - 22	- 1	21	85	38
	4	- 77	3	22	80	36
	8	- 86	2	20	75	34
3500	2	- 84	9	25	70	32
	5	/	8	23	82	37
polyTHF 2000		- 81	13	23	98	44
polyTHF 4000		- 80	16	26	97	45

Tabel V-6 : DSC resultaten^{a)} als polyTHF gefraft wordt op DAB(PA)₆.

M_n polyTHF	aantal polyTHF ketens	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	$D H_m$ (J.g ⁻¹)	% kristalliniteit ^{b)}
2000	1	- 84 & - 36	- 5	18	78	35
	3	- 83	- 3	20	69	31
	8	- 85	0	20	78	35
	14	- 75	3	19	74	33
	16	- 80	5	20	78	35
4000	1	- 86 & - 46	7	25	71	32
	3	- 85	4	22	80	36
	5	- 87	6	24	76	35
	8	/	8	23	80	36
	14	- 82	11	25	80	36

Tabel V-7 : DSC resultaten^{a)} van de grafting van polyTHF op DAB(PA)₃₂.

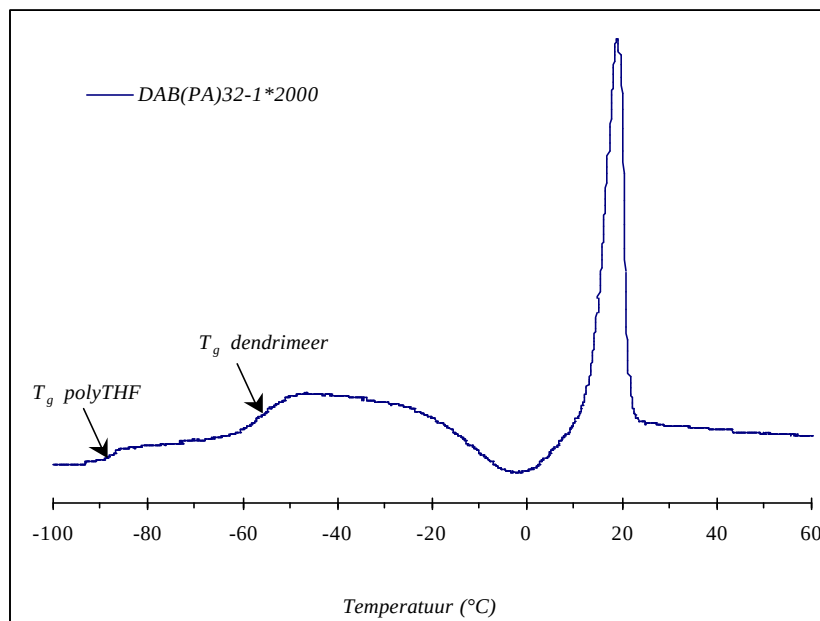
M_n polyTHF	aantal polyTHF ketens	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	DH_m (J.g ⁻¹)	% kristalliniteit ^{b)}
DAB(PA) ₃₂	/	- 69	/	/	/	/
2000	1	- 87 & - 56	- 3	14	41	18
	2	- 83	3	21	88	40
	8	- 82	6	21	84	38
	16	/	7	22	77	35
	24	- 85	2	19	68	33
	32	- 84	- 1	16	64	29
4000	1	- 86 & - 56	- 4	21	62	28
	4	- 82	5	23	65	29
	8	- 78	6	24	67	30
	16	- 83	8	25	79	36

^{a)} + 10 °C.min.⁻¹, van – 105 °C tot + 70 °C

^{b)} % kristalliniteit = $(DH_m / DH_m^{100\%}) * 100$, met $DH_m^{100\%} = 222 \text{ J.g}^{-1}$ ⁴⁰

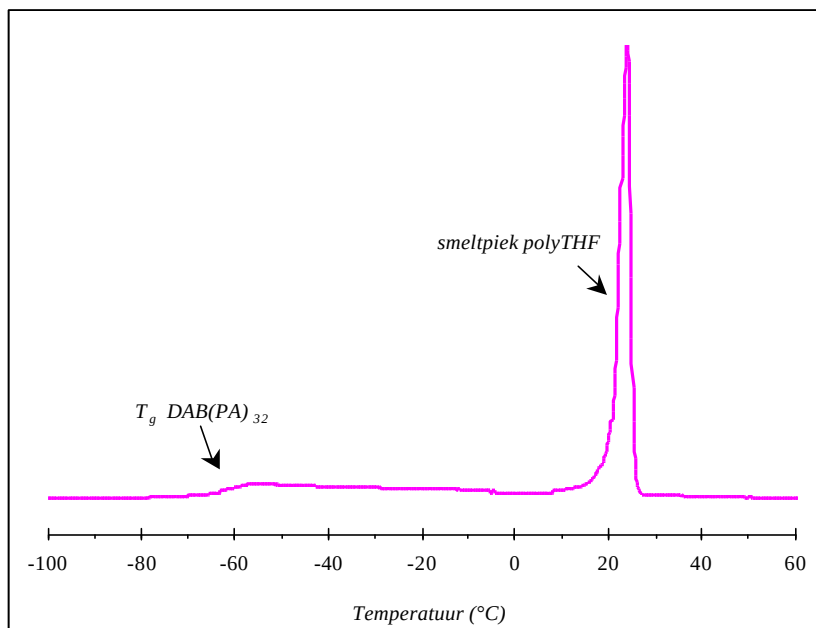
De glastransitietemperatuur van deze hybride structuren varieert van – 75 °C tot – 86 °C. Als er slechts één polyTHF keten geëgraft wordt op het dendrimeer, is ook de T_g van het dendrimeer zichtbaar. Bijvoorbeeld bij DAB(PA)₃₂ – 1 polyTHF₂₀₀₀ wordt er zowel een T_g waargenomen bij – 56 °C (dendrimeer) als bij – 86 °C (polyTHF) (figuur V-8). Bij de tweede opwarming is er naast de smeltpiek ook een kristallisatiepiek aanwezig. De aanwezigheid van de kristallisatiepiek komt doordat de polyTHF segmenten moeilijk konden uitkristalliseren tijdens het koelproces. Als het polymeer boven de T_g verwarmd wordt, beschikt het over een grotere beweeglijkheid die kristallisatie toelaat. Als de graftingsgraad toeneemt kan het polyTHF wel uitkristalliseren tijdens de afkoeling en is bij de tweede opwarming enkel nog de T_g en de smeltpiek van polyTHF zichtbaar.

⁴⁰ C. Wang, S. Cooper, *Macromolecules* **16**, 775 (1983).



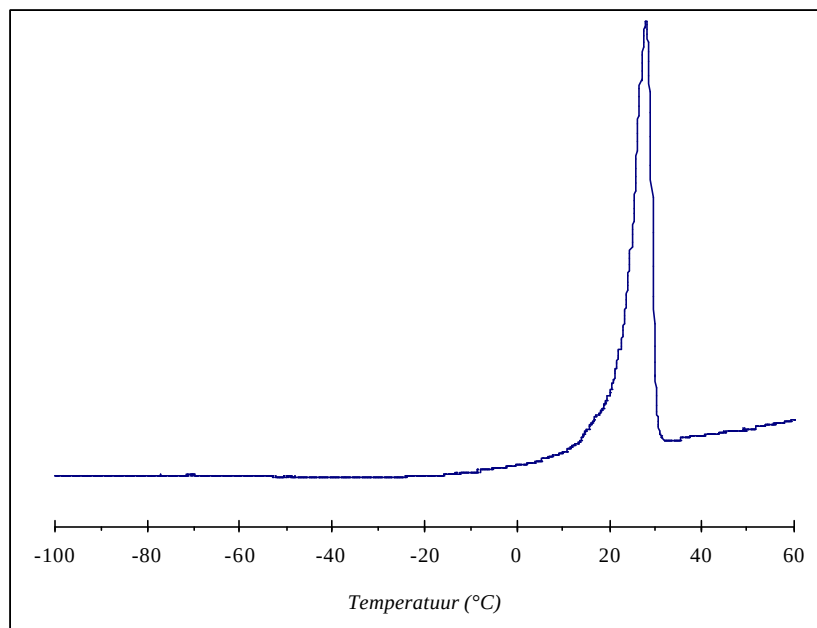
Figuur V-8: DSC opname van DAB(PA)₃₂ gegraft met één polyTHF keten M_n 2000 (tweede opwarming).

De aanwezigheid van twee T_g 's (dendrimeer en polyTHF) als er slechts één polyTHF keten gegraft wordt op het dendrimeer, wijst op fase separatie tussen de dendrimeer en de polyTHF eenheden waarbij er dendrimeer aggregaten gevormd zijn. Om dit na te gaan worden zuiver dendrimeer DAB(PA)₃₂ en polyTHF M_n 4000 samen opgelost in THF. Na goed mengen wordt het THF verwijderd. Uit de DSC opname van dit 50 – 50 (gewichts%) mengsel blijkt dat de kristallisatie van het polyTHF niet beïnvloed wordt door de aanwezigheid van het dendrimeer daar er geen daling van de smelttemperatuur en kristallisatiegraad waargenomen wordt (figuur V-9). Naast de smeltpiek van polyTHF is de T_g van DAB(PA)₃₂ duidelijk zichtbaar wegens de aanwezigheid van aparte polyTHF en dendrimeer gebieden.

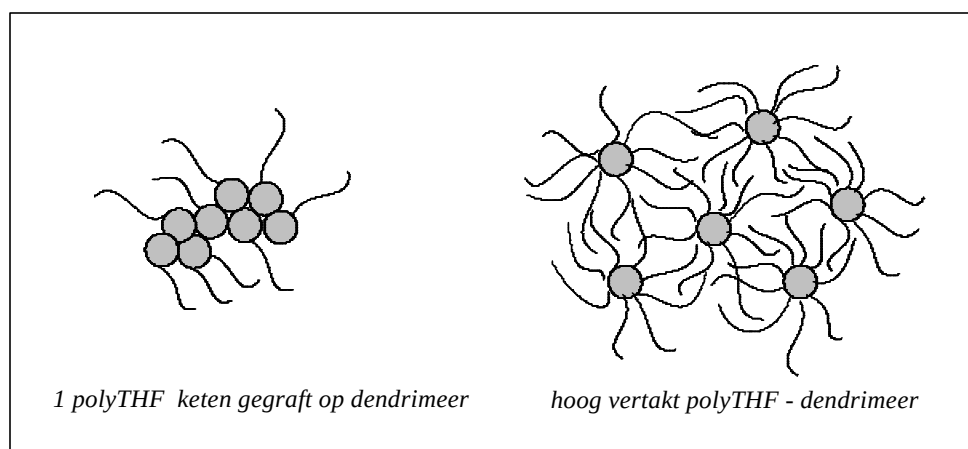


Figuur V-9 : DSC opname van een 50 – 50 gewichts% mengsel DAB(PA)_{32} - polyTHF M_n 4000.

Als er drie of meer polyTHF ketens op het dendrimeer geïmplant worden, wordt er geen T_g van het dendrimeer waargenomen (figuur V-10). Bij polygrafts (meer dan één polyTHF geïmplant op het dendrimeer) verhinderen de polyTHF ketens, door sterische hindering, dat de dendrimeer eenheden aggregeren zodat er fase separatie zou optreden. Als er meerdere polyTHF ketens geïmplant zijn, zijn de dendrimeer eenheden verspreid in de polyTHF fase, wat schematisch weergegeven wordt in schema V-7.



Figuur V-10 : DSC opname van DAB(PA)₃₂ gegraft met drie polyTHF ketens M_n 4000 (tweede opwarming).



Schema V-7 : Schematische voorstelling van de domein vorming van polyTHF – dendrimeer sterren of dendrimeer eenheden verspreid tussen het polyTHF .

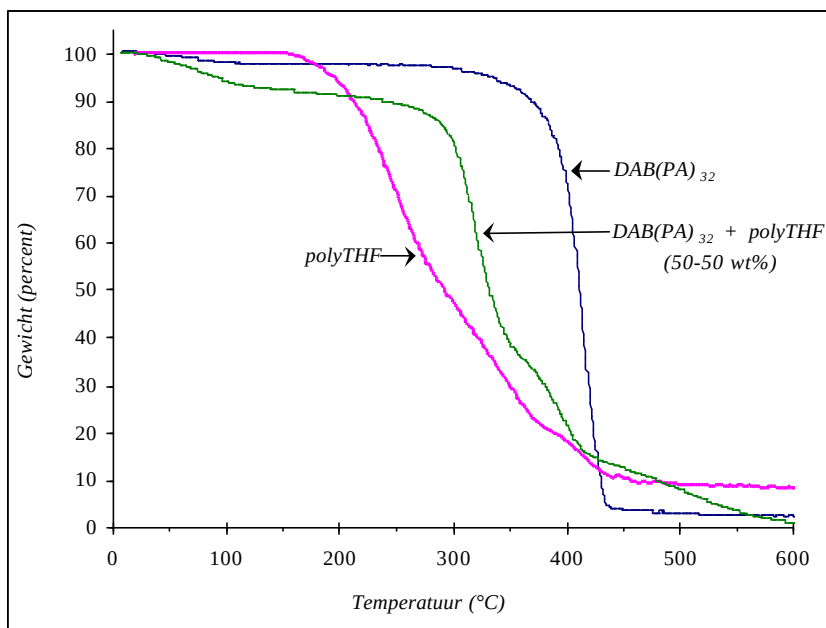
5.3.3. Thermische stabiliteit

De thermische stabiliteit van de materialen wordt onderzocht met TGA, waarbij het verlies aan gewicht gemeten wordt in functie van de temperatuur. Figuur V-11 toont de TGA analyse van polyTHF en DAB(PA)₃₂. PolyTHF₂₀₀₀ is al voor 10 % gedegradéerd bij 215 °C terwijl het

dendriemeer pas vanaf 370 °C degradatie vertoont. Er wordt aangenomen dat er zowel depolymerisatie als radicalaire degradatie van polyTHF optreedt. Bij de radicalaire degradatie van polyTHF wordt een mengsel van diverse alkanen, alkenen en aldehyden verkregen⁴¹.

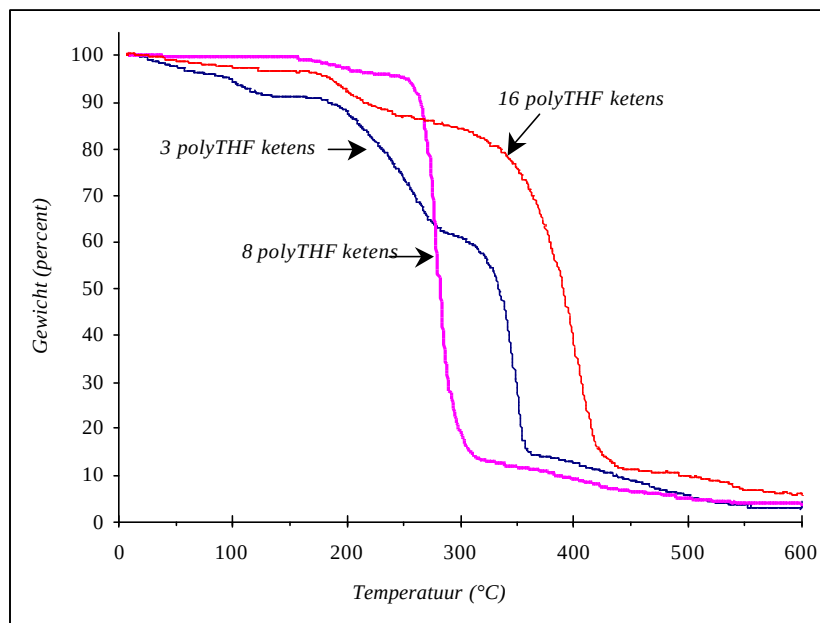
Als polyTHF₂₀₀₀ gemengd wordt met DAB(PA)₃₂ (50 – 50 gewichts%), ligt de degradatiecurve van het mengsel tussen de curven van zuiver polyTHF en dendriemeer, zoals eveneens weergegeven wordt in figuur V-11.

Als het polyTHF gegraft wordt op het dendriemeer, neemt de thermische stabiliteit toe naarmate meer ketens gegraft worden op het dendriemeer (figuur V-12). Er wordt een verschuiving van de degradatietemperatuur van 181 naar 266 °C waargenomen als de graftingsgraad van polyTHF₂₀₀₀ op DAB(PA)₃₂ van twee naar zestien ketens gaat. De aanwezigheid van het dendriemeer zorgt dat de stabiliteit van polyTHF toeneemt.



Figuur V-11 : Thermogravimetrische analyse van polyTHF M_n 2000 en DAB(PA)₃₂ (N_2 – atm., opwarmingsnelheid 10 °C.min⁻¹).

⁴¹ J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th edition, II-465 (1999).



Figuur V-12 : Thermogravimetrische analyse van polyTHF M_n 2000 ge graft op DAB(PA)₂ (N_2 – atm., opwarmingssnelheid $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$).

5.3.4. Viscositeit van stervormige structuren

Een kenmerk van dendrimeren, dat hen onderscheidt van lineaire polymeren, is dat er een maximum in de curve voorkomt als de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ versus moleculair gewicht weergegeven wordt⁴².

Een karakteristiek kenmerk van een verdunde polymeer oplossing is dat ze een aanzienlijke hogere viscositeit heeft in vergelijking met zuiver solvent of gelijkaardige verdunde oplossingen van kleine moleculen (Staudinger, 1926). Dit komt door het grote verschil in afmetingen tussen de solvent- en de polymeermoleculen waarbij de toename in viscositeit in verband staat met de dimensies van de opgeloste polymeren.

⁴² R. Scherrenberg, B. Coussens, P. van Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. de Brabander, *Macromolecules* **31**, 456 (1998).

Als η_0 de viscositeit van zuiver solvent is en η de viscositeit van een polymeer oplossing met concentratie C , dan is :

✓ relatieve viscositeit	$h_r = \frac{h}{h_o}$
✓ specifieke viscositeit	$h_{sp} = h_r - 1$
✓ gereduceerde viscositeit	$h_{red} = \frac{h_{sp}}{C}$
✓ inherente viscositeit	$h_{inh} = \frac{\ln h_r}{C}$
✓ intrinsieke viscositeit	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (h_{red}) = \lim_{C \rightarrow 0} (h_{inh})$

De belangrijkste vergelijking is de intrinsieke viscositeit die gedefinieerd wordt als “het vermogen van een polymeer om de viscositeit van een solvent te verhogen bij een specifieke temperatuur”.

Het verband tussen de intrinsieke viscositeit van een polymeer en zijn viscositeits gemiddeld molecuulair gewicht M_v wordt gegeven door de Mark – Houwink vergelijking :

$$[\eta] = K \cdot M_v^a$$

waarbij K en a constanten zijn voor een specifiek polymeer – solvent systeem bij een bepaalde temperatuur.

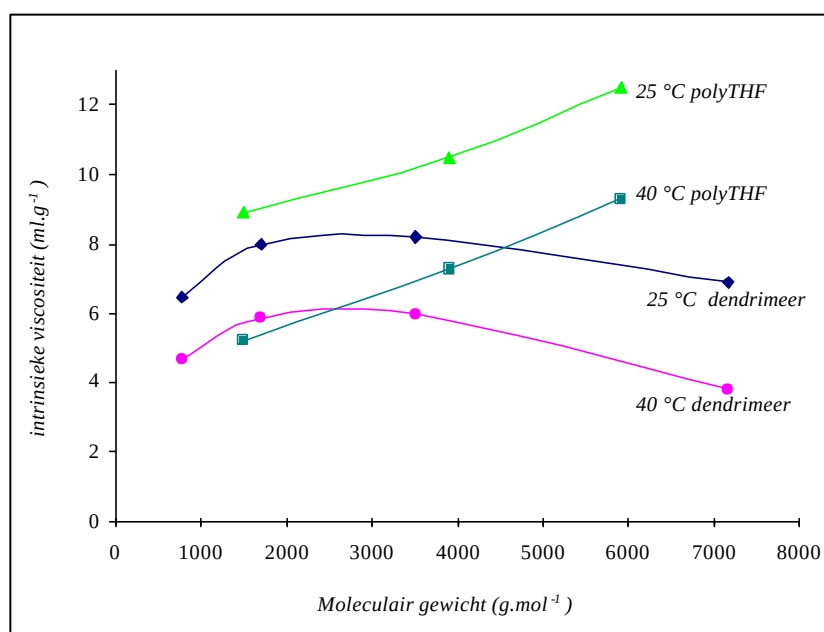
Gezien sterpolymeren een verhoogde segmentdensiteit bezitten, zijn ze compacter dan hun lineaire homologen met hetzelfde molecuulair gewicht. Dergelijke stoffen zijn voor sommige toepassingen interessant daar ze zelfs met een hoog molecuulair gewicht aanleiding geven tot lage oplossingsviscositeiten⁴³. Er is dus een verschil tussen de hydrodynamische eigenschappen van sterren in vergelijking met hun lineaire homologen.

De viscositeitsanalyses van de stervormige hybride dendrimeer – polyTHF structuren en van lineair polyTHF worden uitgevoerd met een Ubbelohde verdunnings viscosimeter in methanol

⁴³ L.J. Fetters, A.D. Kiss, D.S. Pearson, G.F. Quack, F.J. Vitus, *Macromolecules* **26**, 647 (1993).

bij 25 °C. Methanol werd gekozen omdat het een goed solvent is zowel voor de dendrimeren als voor polyTHF.

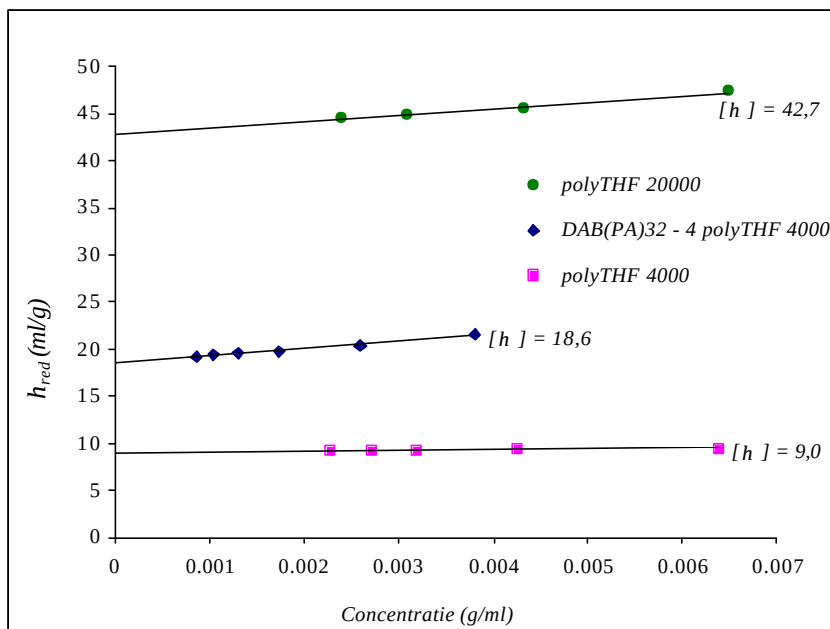
In figuur V-13 wordt de intrinsieke viscositeit tussen poly(propyleen imine) dendrimeren en polyTHF vergeleken waarbij duidelijk blijkt dat er een maximum in $[\eta]$ versus moleculair gewicht voorkomt bij de dendrimeren. Het maximum bij de derde generatie dendrimeer betekent dat het dendrimeer een verandering in ruimtelijke oriëntatie moet ondergaan als het groeit van de derde naar de vierde generatie. Voor polyTHF daarentegen neemt $[\eta]$ toe met het moleculair gewicht.



Figuur V-13 : Intrinsieke viscositeit versus moleculair gewicht voor poly(propyleen imine)dendrimeren en polyTHF bij 25 °C en bij 40 °C, gemeten in CH₃OH.

Als voorbeeld wordt in figuur V-14 de gereduceerde viscositeit (η_{red}) in functie van de concentratie weergegeven voor lineair polyTHF M_n 4000 en 20000 en voor de stervormige verbinding DAB(PA)₃₂ – 4 polyTHF₄₀₀₀ (M_n 19500). De stervormige structuur bezit een lagere η_{red} ten opzichte van het lineaire polyTHF homoloog met hetzelfde moleculair gewicht. Dit komt door het kleinere hydrodynamische volume van de gefachte verbinding in vergelijking met lineair polymeer. De belangrijkste grootte voor de karakterisering van

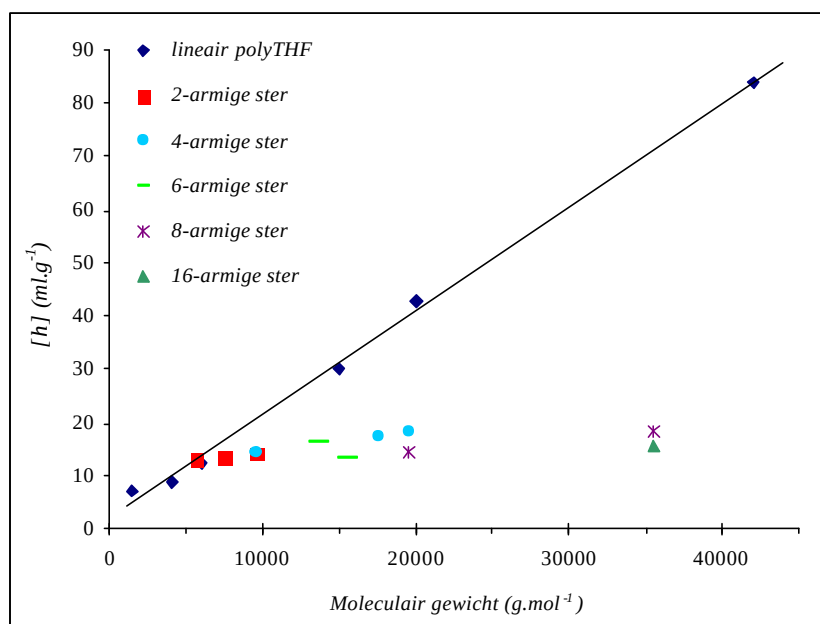
polymeren is de intrinsieke viscositeit $[\eta]$. Deze wordt bepaald door extrapolatie van experimentele data naar concentratie = 0.



Figuur V-14 : Gereduceerde viscositeit (h_{red}) in functie van de polymeer concentratie voor stervormig polyTHF, het lineaire analoog en het lineaire polymeer overeenkomstig met het gewicht van één arm (solvent CH_3OH , temperatuur : 25 °C).

Indien men $[\eta]$ bepaalt voor een bepaald solvent (b.v. CH_3OH), dan volgen K en a onmiddellijk uit de plot van $\log[\eta]$ in functie van $\log M$ (moleculair gewicht). Dit lineair verband wordt voor een reeks lineaire polyTHF's nagegaan, met M variërend van 1500 tot 42000 $g \cdot mol^{-1}$. Dit levert voor K en a een waarde op van respectievelijk 0.0163 ($ml \cdot g^{-1}$) en 0.79.

Figuur V-15 toont $[\eta]$ versus moleculair gewicht voor lineair polyTHF en stervormige polyTHF – dendrimeer structuren. Uit deze figuur blijkt dat voor een bepaald moleculair gewicht steeds $[\eta]_{ster} < [\eta]_{lin}$. Tevens blijkt dat alle sterren quasi dezelfde $[\eta]$ bezitten, onafhankelijk van het aantal geïmplanteerde polyTHF ketens. In tabel V-8 worden de resultaten van de diverse viscositeitsmetingen weergegeven, waarbij de intrinsieke viscositeit van de hybride structuren vergeleken wordt met het lineaire polyTHF analoog.



Figuur V-15 : Verloop van de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ van sterpolymeren en lineair polyTHF in functie van het moleculair gewicht (solvent CH_3OH , temperatuur : 25 °C).

Tabel V-8 : Resultaten voor de intrinsieke viscositeit van de sterren ($[\eta]_{\text{ster}}$), van lineaire polymeren overeenstemmend met het moleculair gewicht van één arm ($[\eta]_{\text{arm}}$) en van hun lineaire homologen met hetzelfde moleculair gewicht ($[\eta]_{\text{lin}}$).*

	$[\eta]_{\text{ster}}$	$[\eta]_{\text{arm}}$	$\frac{[\eta]_{\text{ster}}}{[\eta]_{\text{arm}}}$	$[\eta]_{\text{lin}}$
DAB(PA) ₁₆ – 2*2000	13.1	8.1	1.6	14.9
DAB(PA) ₁₆ – 4*2000	14.6	8.1	1.8	17.5
DAB(PA) ₁₆ – 6*2000	16.3	8.1	2.0	25.1
DAB(PA) ₁₆ – 2*4000	14.1	9.0	1.6	21.2
DAB(PA) ₁₆ – 4*4000	17.5	9.0	1.9	27.9
DAB(PA) ₃₂ – 2*2000	13.4	8.1	1.7	17.4
DAB(PA) ₃₂ – 6*2000	13.6	8.1	1.7	27.4
DAB(PA) ₃₂ – 8*2000	14.4	8.1	1.8	30.3
DAB(PA) ₃₂ – 16*2000	15.7	8.1	1.9	57.3
DAB(PA) ₃₂ – 4*4000	18.6	9.0	2.0	42.7
DAB(PA) ₃₂ – 8*4000	18.6	9.0	2.0	73.1

* uitgedrukt in ml.g^{-1} , solvent CH_3OH , 25 °C

Uit deze tabel blijkt dat een stijging van het moleculair gewicht van de polyTHF keten een grotere toename in de viscositeit teweegbrengt dan de toename in $[\eta]$ bij een stijging van het aantal geëgrate ketens. De viscositeit van de uniforme sterren is dus niet zozeer afhankelijk van het totaal moleculair gewicht maar wel van het *arm* – moleculair gewicht^{44, 45, 46}.

Een opvallende observatie in deze reeks is dat de verhouding $[\eta]_{\text{ster}} / [\eta]_{\text{arm}}$ vrijwel constant blijft voor alle sterren. Dit resultaat werd reeds geobserveerd voor andere sterpolymeren^{47,48,49} en toont aan dat de grootte van een ster in oplossing onafhankelijk is van het aantal armen en ongeveer tweemaal de waarde van $[\eta]_{\text{arm}}$ aanneemt.

5.4. Conclusie

Deze studies hebben aangetoond dat het mogelijk is de dendrimeren gericht te modificeren waarbij stervormige structuren gevormd worden. Deze stervormige hybride structuren bezitten een polyamine dendrimeerkern en lineair polyTHF als armsegment. Deze copolymeren zijn fascinerend daar ze een combinatie zijn van een hoog vertakte dendrimeer structuur en van een lineair polymeer. Door de combinatie wordt er een unieke macromolecule gecreëerd.

Het moleculair gewicht van de armen en het aantal geëgrate ketens kan gevarieerd worden. Enerzijds kunnen “gemodificeerde dendrimeren” bekomen worden waarop slechts enkele polyTHF ketens geëgrate zijn terwijl anderzijds “super sterren” verkregen worden. Deze laatste zijn dendrimeer structuren waarbij maximaal gebruik gemaakt wordt van de amine functies door het graften van een groot aantal polyTHF ketens.

De gemiddelde graftingsgraad, dit is het gemiddeld aantal polymeerketens per dendrimeereenheid, kan via ¹H-NMR berekend worden. De experimenteel berekende waarde is in goede overeenstemming met de theoretische waarde wat wijst op het feit dat de polyTHF ketens kwantitatief geëgrate zijn op het dendrimeer. Tot de vierde generatie dendrimeer (32 primaire amino functies), kunnen alle primaire amines geëgrate worden met polyTHF M_n 2000

⁴⁴ W.W. Graessley, T. Masuda, J. Roovers, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **9**, 127 (1976).

⁴⁵ S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.* **30**, 89 (1979).

⁴⁶ J. Roovers, *Polymer* **26**, 1091 (1985).

⁴⁷ J.G. Zilliox, P. Rempp, J. Parod, *J. Polym. Sci., Part C* **22**, 145 (1968).

⁴⁸ P. Van Caeter, *Doctoraatsthesis Universiteit Gent* (1998).

⁴⁹ P. Van Caeter, E.J. Goethals, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 393 (1997).

of lager. Voor M_n 4000 is de maximale graftingsgraad lager dan het maximaal aantal primaire amines en neemt af met toenemende generatie van het dendrimeer.

De hybride polyTHF – dendrimeer structuren zijn partieel kristallijn waarbij de kristallisatiegraad bepaald wordt door het moleculair gewicht van de armen en niet door het totale moleculaire gewicht van de polyTHF ster. De kristallisatiegraad en het smeltpunt van de sterren zijn lager dan van lineair polyTHF en blijven dezelfde waarde behouden, onafhankelijk van de graftingsgraad. Door stervormig polyTHF te gebruiken in plaats van lineair polyTHF, wordt een lagere kristallisatiegraad verkregen voor hetzelfde totale moleculaire gewicht. Bij monografts, slechts één polyTHF keten gegraft op het dendrimeer, treedt er faseseparatie op tussen de dendrimeer en polyTHF entiteiten. Bij hogere graftingsgraad, polygrafts, worden er geen aparte dendrimeer en polyTHF gebieden gevormd. Het dendrimeer lijkt evenwel de kristallisatie van de polyTHF segmenten niet te beïnvloeden.

De thermische stabiliteit van de hybride componenten neemt toe naarmate meer ketens gegraft worden op het dendrimeer.

De intrinsieke viscositeit van de stervormige verbindingen is lager dan van het lineaire polyTHF analoog. Tevens blijkt dat $[\eta]$ slechts weinig toeneemt als de graftingsgraad en/of moleculair gewicht toenemen. Bij lineair polyTHF daarentegen neemt $[\eta]$ toe met het moleculair gewicht. $[\eta]_{\text{ster}}$ is onafhankelijk van het aantal gegrafte polyTHF ketens. Dergelijke structuren met een hoog moleculair gewicht die aanleiding geven tot een lage intrinsieke viscositeit zijn interessant voor b.v. gebruik als viscositeitsregelaars in smeermiddelen en verven of als additief bij de verwerking (extrusie) van polymeren.

In dit deel van het onderzoek hebben we een inzicht gekregen in de synthese en de eigenschappen van de hybride structuren waarbij de vloeibare, hygrosopische dendrimeren in vaste, partieel kristallijne materialen omgezet worden. De graftingsgraad kan gevarieerd en gecontroleerd worden. In een volgende fase zullen we nagaan of het mogelijk is de hybride polyTHF – dendrimeer structuren in te bouwen in een netwerk.

Zelf

6

vernettende

multi

macromonomeren

*Experimenten gaan vaak niet zoals men wil,
maar zoals men vreest.*

E.G.J. Hulskotte

Hoofdstuk 6 : Zelf vernettende multimacromonomenen

6.1. Inleiding

Een goede controle over de polymeer architectuur bij zowel lineaire, vertakte als cyclische polymeren is dikwijls vereist voor toepassingen in geavanceerde materialen. De laatste jaren is er veel belangstelling voor polymeren met functionele groepen op welbepaalde plaatsen langs de polymeerketen daar deze materialen als macromoleculaire bouwblokken voor dikwijls onconventionele polymeer architecturen gebruikt kunnen worden^{1,2}. Het gebruik van macromonomenen laat toe goed gedefinieerde vertakte polymeren te ontwikkelen³. De term macromonomenen werd in 1974 door Milkovich ingevoerd waarbij ze gedefinieerd worden als zijnde oligomeren of polymeren die één of meer polymeriseerbare eindgroepen bezitten⁴.

Uit het vorige hoofdstuk blijkt dat het mogelijk is amino dendrimeren met polyTHF te modificeren tot stervormige polyTHF – dendrimeer structuren.

In dit hoofdstuk wordt de synthese van stervormige multimacromonomenen besproken die bestaan uit amino dendrimeren als kerneenheid en polyTHF ketens met acrylaat eindgroepen als armsegmenten.

Via thermische of radicalaire (co)polymerisatie is het mogelijk de multimacromonomenen om te zetten in een netwerk zodat de dendrimeren gedispergeerd worden in een polyTHF matrix.

6.2. Synthese van multimacromonomenen

Door initiatie van de THF polymerisatie met 4-(acryloyloxy)butyl trifluoromethaansulfonaat (HBAOTf) ontstaat polyTHF die aan het ene ketenuiteinde een acrylaat eindgroep en aan het andere uiteinde een oxoniumion bezit^{5,6,7}. Het voordeel van deze initiatie is dat de functionele

¹ O.W. Webster, *Science* **251**, 887 (1991).

² M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3953 (1997).

³ K. Ito, *Prog. Polym. Sci.* **23**, 581 (1998).

⁴ R. Milkovich, M.T. Chiang, *U.S. Pat.* 3789116 (1974).

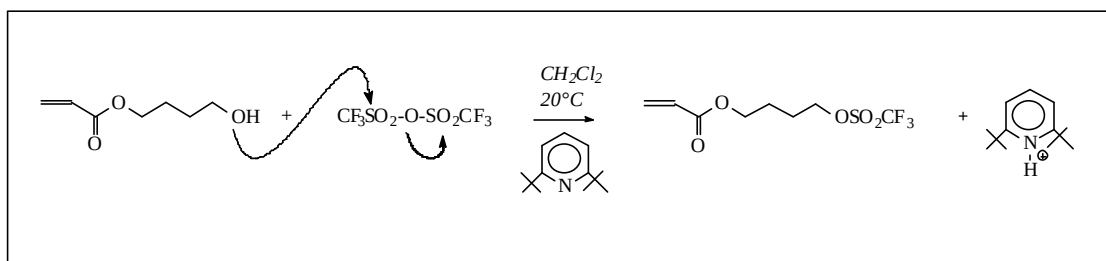
⁵ M.F. Dubreuil, E.J. Goethals, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3077 (1997).

⁶ M.F. Dubreuil, N.G. Farcy, E.J. Goethals, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 383 (1999).

⁷ E.J. Goethals, M.F. Dubreuil, L. Tanghe, *Macromol. Symp.* **161**, 135 (2000).

groep tijdens de polymerisatie zelf ingevoerd wordt en het levend centrum van de polymerisatie (het actief oxoniumion) nog beschikbaar blijft voor verdere reacties.

Het triflaatester HBAOTf wordt in situ gevormd door reactie van 4-hydroxybutylacrylaat (HBA) met triflaatzuur anhydride (schema VI-1), in de aanwezigheid van 2,6 - di - *tert* - butylpyridine (DTBP) als een niet - nucleofiele protontrap om het triflaatzuur dat vrijkomt bij de reactie op te vangen. DTBP interfereert niet met de THF polymerisatie omwille van de sterische hindering van de *tert*-butylsubstituenten.



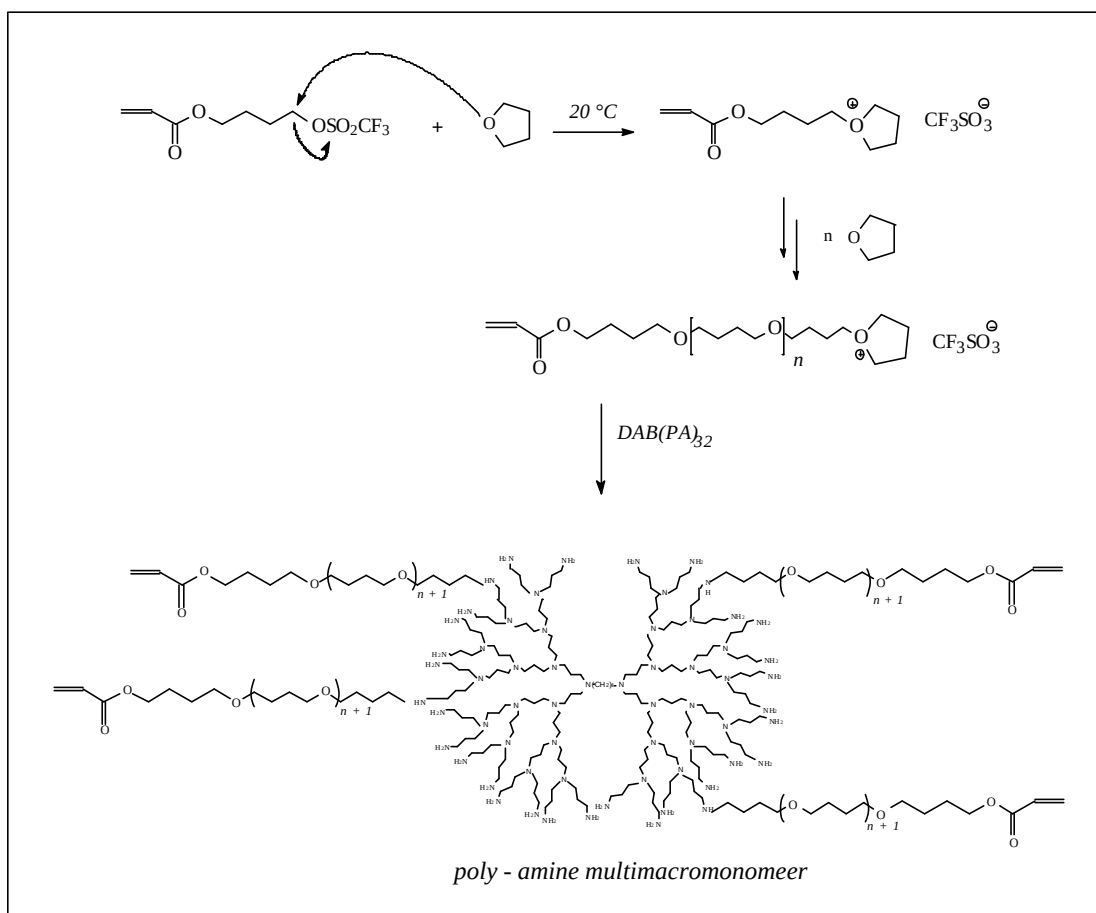
Schema VI-1 : Synthese van HBAOTf.

Doordat de initiatie van THF met HBAOTf relatief traag verloopt, ontstaan polymeren met relatief brede dispersiteiten (≈ 1.3 tot 1.5). Om dit te vermijden wordt er een *twee-staps polymerisatie* uitgevoerd. Een twee-staps polymerisatie houdt in dat :

- ✓ Een kleine hoeveelheid monomeer toegevoegd wordt aan het initiërend mengsel dat reageert tot er oligomeren gevormd zijn met reactieve oxonium centra.
- ✓ De polymerisatie wordt gestart door toevoeging van monomeer tot een gewenste $[M_0] / [In_0]$ verhouding bekomen wordt.

Door deze twee-staps polymerisatie hebben de polymeerketens een nauwere dispersiteit ($\approx 1.2 - 1.25$).

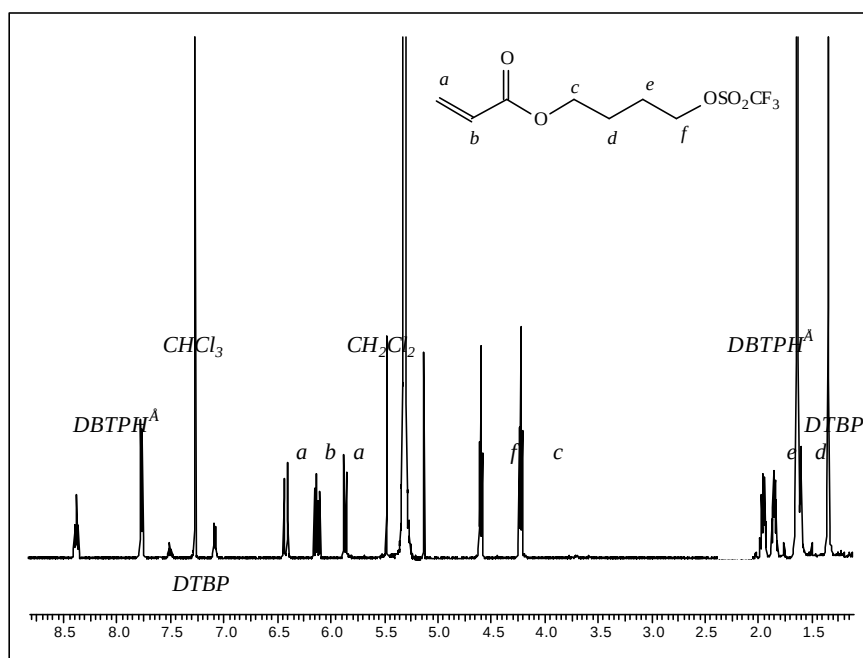
Na de gewenste polymerisatietijd wordt het amino dendrimeer als multifunctionele end-capper toegevoegd aan de oplossing van levend polyTHF, met vorming van stervormige *multimacromonomeren* (schema VI-2).



Schema VI-2 : Polymerisatie en terminatie voor de vorming van polyTHF – dendrimeer multimacromonomeer.

De omzetting van het alcohol tot het triflaatester wordt gevolgd met behulp van $^1\text{H-NMR}$ spectroscopie. Dit is nodig daar de initiator *in situ* (zonder enige zuivering) gebruikt wordt. Vóór de toevoeging van het THF aan de oplossing van het reactiemengsel, wordt er een staal genomen dat geanalyseerd wordt met $^1\text{H-NMR}$ (figuur VI-1).

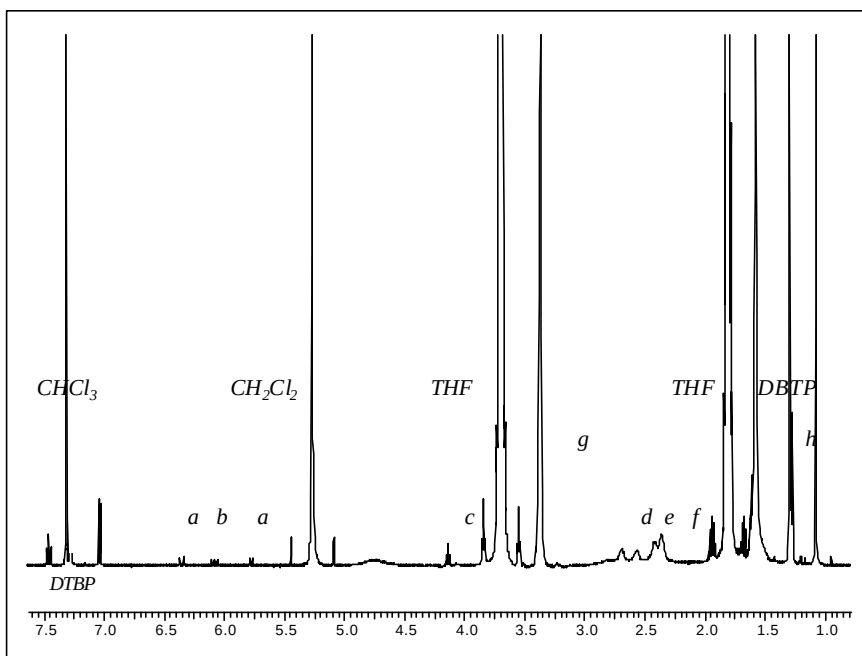
De piek bij 4.6 ppm, die karakteristiek is voor de methyleengroep in α positie van de triflaatester, en de afwezigheid van de piek bij 3.6 ppm, afkomstig van ongereageerd alcohol, bewijzen de kwantitatieve vorming van het triflaatester uit HBA.



Figuur VI-1 : ^1H -NMR spectrum van 4-(acryloyloxy)butyl trifluoromethaansulfonaat (HBAOTf) (500 MHz, CDCl_3).

Na de terminatie met het dendrimeer wordt het gevormde multimacromonomeer met behulp van ^1H -NMR geanalyseerd (figuur VI-2). Naast de signalen van polyTHF ($\text{CH}_2 \propto \text{O}$ 3.4 ppm en $\text{CH}_2 \beta \text{O}$ 1.6 ppm), worden er signalen waargenomen van de acrylaatgroep (5.8 ppm, 6.1 ppm en 6.3 ppm) en van de dendrimeerkern (CH_2NH_2 2.7 ppm, CH_2NH 2.6 ppm en CH_2NR_2 2.4 ppm). Door vergelijking van de theoretische verhouding van de signalen met de experimentele verhouding van de integraties kan er nagegaan worden of de terminatie kwantitatief doorgegaan is, met andere woorden of alle polyTHF ketens op het dendrimeer gegraft zijn (zie 5.2.2.). Tabel VI-1 geeft als voorbeeld de verhouding weer van de integraties van de diverse signalen van $\text{DAB}(\text{PA})_{32} - 4 \text{ polyTHF}_{2000}$. Het aantal protonen naast tertiaire amines wordt als constant beschouwd daar de tertiaire amines niet deelnemen aan de graftingsreactie. Door het graften van polyTHF neemt het aantal protonen naast een primair amine af en naast een secundair amine toe. De integratie van deze signalen kan vergeleken worden met de integratie van de protonen van het tertiair amine, dat als standaard fungeert. Uit de goede overeenkomst tussen de theoretische en experimentele verhouding kan besloten worden dat alle toegevoegde polymeerketens op het dendrimeer gegraft zijn.

Door het variëren van het moleculair gewicht van polyTHF, de verhouding [polyTHF] / [dendrimeer] en het dendrimeer zelf, worden er diverse stervormige multimacromonomenen gevormd.

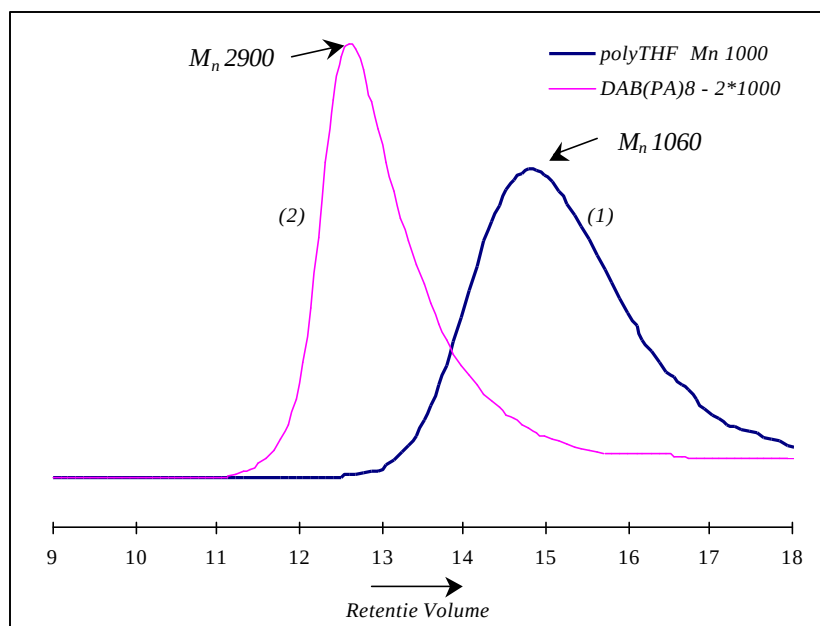


Figuur VF2 : 500 MHz ^1H -NMR spectrum van het multimacromonomeer $\text{DAB(PA)}_{32} - 4 \text{ polyTHF}_{2000}$, in CDCl_3 , met $a = \text{CH}_2\text{CHC(O)O}$, $b = \text{CH}_2\text{CHC(O)O}$, $c = \text{C(O)OCH}_2$, $d = \text{CH}_2\text{NH}_2$, $e = \text{CH}_2\text{NH}$, $f = \text{CH}_2\text{NR}_2$, $g = \text{CH}_2\text{OCH}_2$, $h = \text{OCH}_2\text{CH}_2$.

Tabel VI-1 : Theoretische en experimentele verhouding van de integraties van signalen uit ^1H -NMR als 4 polyTHF_{2000} ketens gegrapt worden op DAB(PA)_{32} .

^1H -NMR verhouding	Theoretische verhouding	Experimentele verhouding
$\text{CH}_2\text{NH}_2 / \text{CH}_2\text{NR}_2$	0.31	0.31
$\text{CH}_2\text{NH} / \text{CH}_2\text{NR}_2$	0.09	0.12
$(\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{NH}) / \text{CH}_2\text{NR}_2$	0.40	0.41
$\text{CH}_2\text{CHC(O)O} (= a) / \text{CH}_2\text{NR}_2$	0.07	0.08
$\text{C(O)OCH}_2 (= c) / \text{CH}_2\text{NR}_2$	0.14	0.16

Het moleculair gewicht van de polyTHF armsegmenten wordt bepaald door juist voor de terminatie een staal te nemen van het reactiemengsel en het te termineren met methanol. Het staal wordt via GPC geanalyseerd. Na de terminatie wordt er een staal uit het reactiemengsel genomen om de efficiëntie van de grafting na te gaan. Als de grafting plaats gevonden heeft, wordt er maar één piek, van de stervormige structuur, bij GPC analyse waargenomen. Figuur VI-3 toont een typische GPC van een multimacromonomeer en van de corresponderende polyTHF arm. Het moleculair gewicht van de stervormige structuren kan niet exact via GPC bepaald worden. Wel wordt er een verschuiving waargenomen van de signalen naar lager elutievolume als de sterpolymeren vergeleken worden met de arm segmenten.



Figuur VI-3 : GPC analyse van (1) polyTHF M_n 1000, (2) $DAB(PA)_8 - 2 \text{ polyTHF}_{1000}$ macromonomeer (RI – detector, THF eluens).

Door de hoge reactiviteit van de acrylaat groepen met amino groepen (zie verder) is het niet mogelijk de verbindingen af te zonderen en te bewaren. Door deze lage stabiliteit worden de verbindingen verder gebruikt zonder zuivering. Alle verdere reacties worden dus *in situ* uitgevoerd.

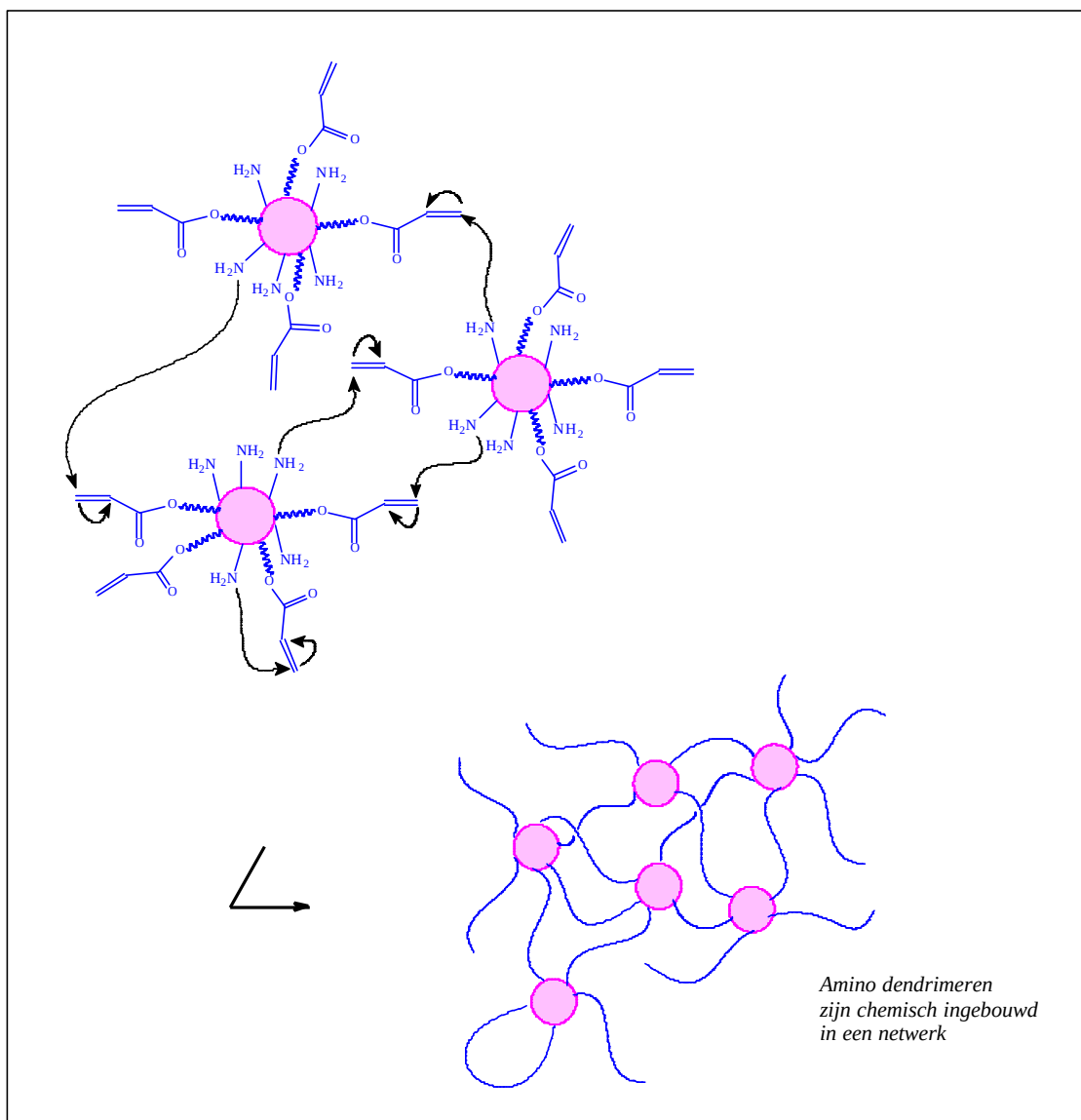
6.3. Zelf vernetting van de multimacromonomenen

De gevormde multimacromonomenen bezitten zowel primaire amines als acrylaten. Als de temperatuur van het reactiemengsel verhoogd wordt, kunnen deze functies zowel *intermoleculaire* als *intra* moleculaire Michaël additie uitvoeren met vorming van een β -amino-ester^{8,9}.

In het eerste geval, namelijk intermoleculaire reactie, worden de diverse multimacromonomenen covalent aan elkaar gebonden waarbij een netwerk gevormd wordt (schema VI-3). De vernettingsreactie kan gezien worden als een “*self – crosslinking*” die geïnitieerd wordt door een temperatuurstijging.

⁸ C.F.H. Allen, J. Dec, *Org. Synth. Coll. Vol. 3*, 258 (2001).

⁹ Morsch, *Monatsh.* **63**, 229 (1933).



Schema VI-3 : Zelf vernetting van poly – amine multimacromonomeren door intermoleculaire reactie.

De zelf vernetting van de hybride multimacromonomeer structuren via *intermoleculaire* reactie, kan nagegaan worden in functie van de temperatuur, het moleculair gewicht van de polyTHF keten en de graftingsgraad. Het doel is om na te gaan in welke mate de vernetting beïnvloed kan worden door wijziging van één of meerdere parameters.

De vernettingstijden worden nagegaan met een rotatieviscosimeter. Met deze techniek wordt de kracht gemeten die nodig is om een roterende cylinder (spindle) met een constante

hoeksnelheid in de te onderzoeken oplossing te laten draaien. Door de toenemende viscositeit tijdens de vernetting zal de benodigde kracht navenant toenemen. Deze kracht, die bij het vernettingspunt theoretisch oneindig wordt, kan rechtstreeks gecorreleerd worden met de viscositeit van het systeem.

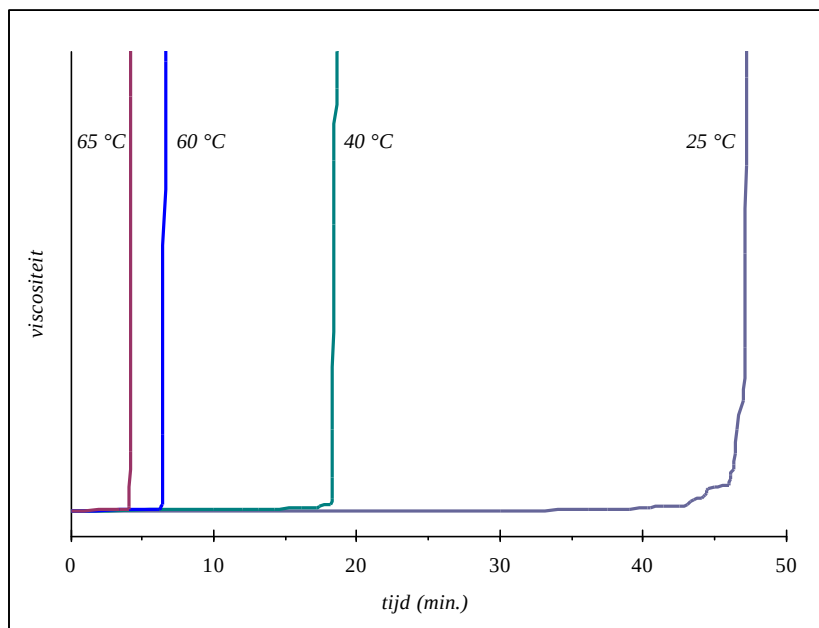
Voor polymeer – solvent systemen wordt de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ gegeven door de Mark – Houwink relatie : $[\eta] = K.M_v^a$ waarin M_v het moleculair gewicht voorstelt dat via viscosimetrie bepaald wordt (zie ook 5.3.4.). Aangezien tijdens de netwerkvorming het moleculair gewicht principieel oneindig wordt, zal de viscositeit eveneens oneindig worden. De vernettingstijd t_v kan aan de hand van de viscositeitscurven gedefinieerd worden als het tijdstip dat bepaald wordt door het snijpunt van twee rechten die respectievelijk gevormd worden door de raaklijn aan het eerste lineaire gedeelte en de raaklijn aan het laatste gedeelte van de curve, net voor een oneindige waarde van de viscositeit bereikt wordt.

De bepaling van de vernettingstijden van de diverse multimacromonomenen wordt uitgevoerd in oplossing, dat 0.23g multimacromonomeer per ml THF bevat.

Het moleculair gewicht van de polyTHF keten in het multimacromonomeer is 1000, 2000 of 4000 g.mol⁻¹. Deze waarden zijn laag in vergelijking met het moleculair gewicht van het systeem op het moment van vernetting ($MW \rightarrow \infty$). De beginviscositeit van de multimacromonomeer oplossing is dan ook klein in vergelijking met de viscositeit van de vernette systemen. Daarom zal in wat volgt de beginviscositeit van de verschillende systemen als dezelfde beschouwd worden.

6.3.1. Invloed van de temperatuur op de vernettingssnelheid

De invloed van de temperatuur op de snelheid waarmee de vernetting tussen de multimacromonomenen gebeurt, kan nagegaan worden door de vernettingstijden te bepalen van gethermostatiseerde multimacromonomeer oplossingen. Figuur VI-4 toont de invloed van de temperatuur op de snelheid van vernetting voor DAB(PA)₃₂ – 2 polyTHF₂₀₀₀. Als de temperatuur verhoogd wordt, gaat de reactie veel sneller door. Ook bij kamertemperatuur gebeurt de vernetting nog vrij snel ($t_v = 47$ min.). In tabel VI-2 worden de resultaten van de bepaling van t_v , de vernettingstijd, weergegeven.



Figuur VI-4 : Viscositeit in functie van de tijd voor de vernetting van multimacromonomeer $DAB(PA)_{32} - 2 \text{ polyTHF}_{2000}^$ bij diverse temperaturen (*c = 0.23 g/ml THF).*

Tabel VI-2 : Vernettingstijden t_v van $DAB(PA)_{32} - 2 \text{ polyTHF}_{2000}^$ bij verschillende temperaturen.*

<i>Temperatuur (°C)</i>	<i>t_v (min.)</i>
25	47
40	19
60	7
65	4

* 23 wt% oplossing in THF

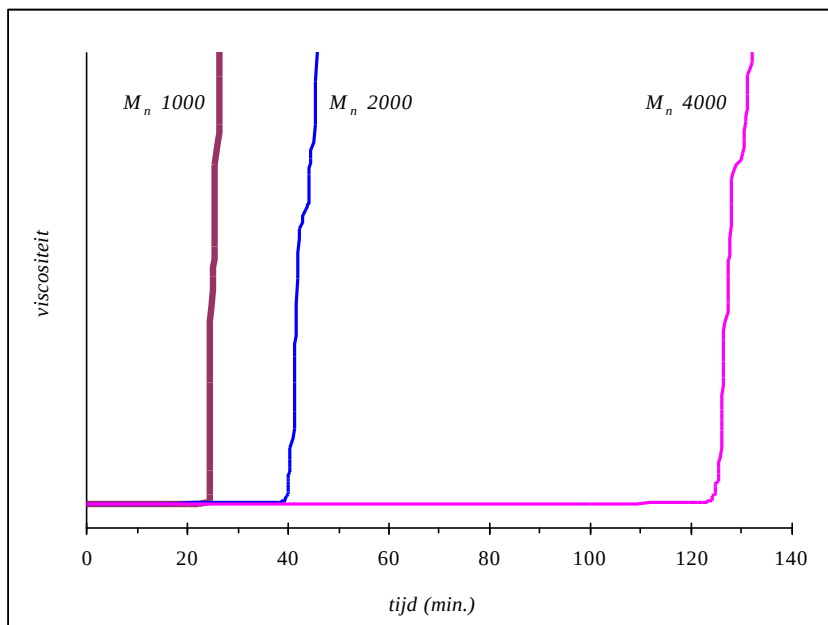
6.3.2. Invloed van het moleculair gewicht van polyTHF op de snelheid van vernetting

Bij de studie van de vernettingstijd in functie van het moleculair gewicht van polyTHF spelen twee parameters een belangrijke rol. Eerst en vooral is er het verschil in moleculair gewicht. Bij de vernetting van polyTHF 4000 zal op een bepaald tijdstip van de vernetting het

moleculair gewicht van het systeem hoger zijn dan in het geval van polyTHF 2000, voor dezelfde concentratie aan polyTHF. Dit zou betekenen dat in het eerste geval het vernettingspunt vlugger bereikt wordt dan in het tweede geval.

Daartegenover staat dat voor eenzelfde gewichts concentratie aan polyTHF, de molaire concentratie aan eindgroepen hoger ligt voor de lagere moleculaire gewichten, wat zou resulteren in een snellere vernetting.

Experimenteel wordt er vastgesteld dat de vernetting sneller gaat als de polyTHF keten korter is (figuur VI-5). Een factor vier in het moleculair gewicht van de polyTHF keten, geeft een factor zes verschil in t_v (tabel VI-3). Schema VI-4 geeft schematisch de Michael additie tussen de amino groep en het acrylaat van de polyTHF keten weer, bij verschillend moleculair gewicht van polyTHF.

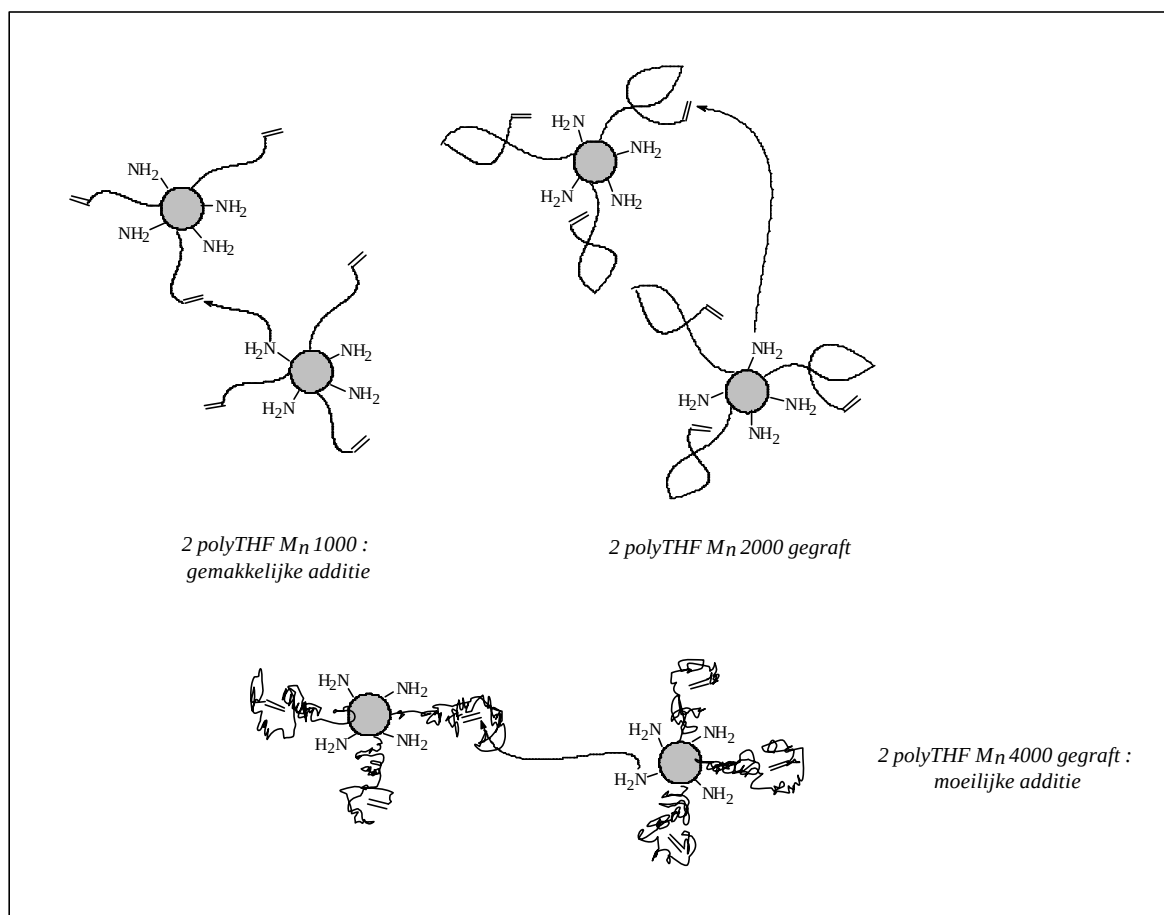


Figuur VI-5 : Viscositeit in functie van de tijd voor $DAB(PA)_{16}$ gegraft met twee polyTHF ketens, van verschillend moleculair gewicht (temperatuur = 60 °C, 23 wt% oplossing in THF).

Tabel VI-3 : Vernettingstijden t_v voor $DAB(PA)_{16}$ gegraft met twee polyTHF ketens, van verschillend moleculair gewicht*.

M_n polyTHF	t_v bij 40 °C (min.)	t_v bij 60 °C (min.)
1000	60	26
2000	80	42
4000	176	127

* 23 wt% oplossing in THF

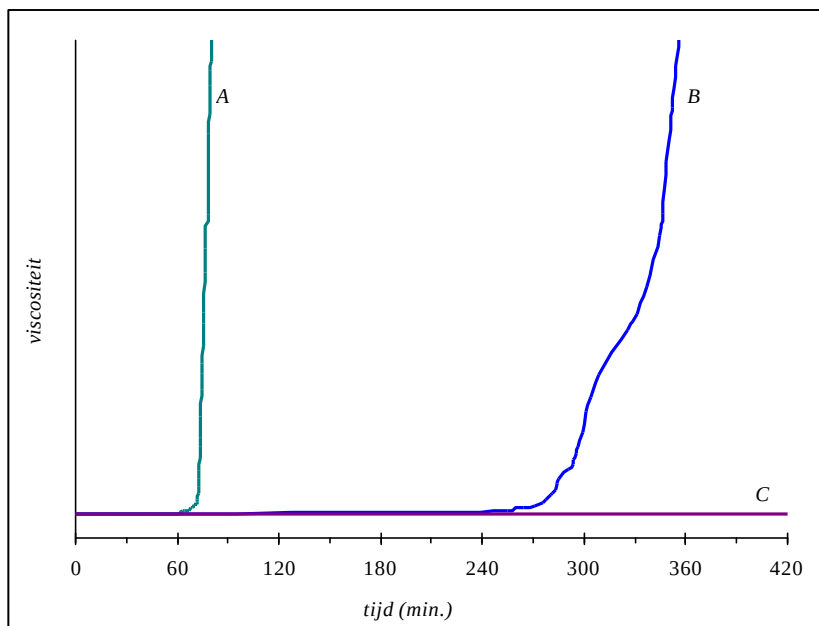


Schema VI-4 : Reactie tussen een amino groep en het acrylaat van de polyTHF keten, voor polyTHF met variërend moleculair gewicht.

6.3.3. Invloed van de graftingsgraad

Figuur VI-6 stelt het verloop van de viscositeit voor in functie van de tijd voor verschillende graftingsgraden van polyTHF M_n 2000 op $DAB(PA)_{16}$. Een grotere graftingsgraad betekent

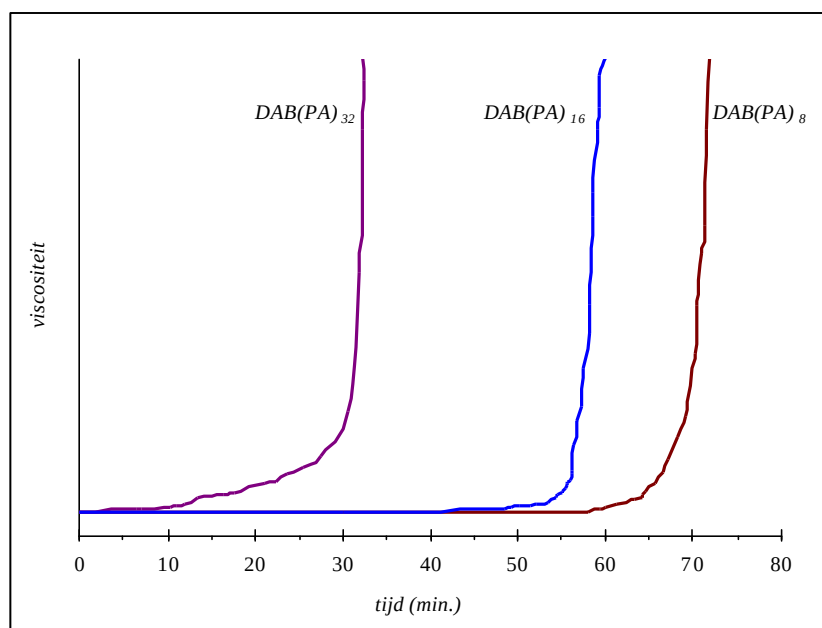
enerzijds een toenemende concentratie aan acrylaatfuncties, waardoor de vernetting sneller kan doorgaan, maar anderzijds is er een afname van de concentratie vrije primaire amines die met de acrylaten kunnen reageren. Reeds met twee gegrafte ketens per dendrimeereenheid wordt er vernetting waargenomen. Dit is mogelijk doordat ieder dendrimeer met twee acrylaat functies van een ander dendrimeer kan reageren zodat na de vernetting aan ieder dendrimeer gemiddeld vier ketens verankerd zijn. Als er vier ketens gegrift zijn op het dendrimeer, neemt de vernettingstijd meer dan vier keer toe, namelijk van 80 min. naar 356 min. Deze vertraging van de reactietijd komt enerzijds door de afname van het aantal beschikbare primaire amines door de hogere graftingsgraad en anderzijds door het toegenomen kluwen van polyTHF ketens rond het dendrimeer. De toename van de viscositeit is trager dan bij twee gegrafte ketens, wat impliceert dat de netwerkvorming trager doorgaat wegens de grotere sterische hindering. Als er acht polyTHF ketens gegrift worden op DAB(PA)_{16} , wordt er zelfs na zeven uur nog geen stijging van de viscositeit, en dus geen vernetting, waargenomen! Ook bij 60 °C wordt er na zeven uur geen verhoging van de viscositeit waargenomen. Wegens sterische hindering van de acht gegrafte ketens kan het dendrimeer in deze gevallen niet of nauwelijks reageren met acrylaat functies van naburige polyTHF – dendrimeer multimacromonomeren. Als de oplossing blijft staan, blijkt wel dat er na 24 uur netwerkvorming opgetreden is. De vernetting met acht gegrafte ketens op DAB(PA)_{16} is dus zeer traag.



Figuur VI-6 : Vernetting bij variërende graftingsgraad op DAB(PA)_{16} , met A = 2, B = 4 en C = 8 gegrafte polyTHF ketens $M_n 2000 \text{ g.mol}^{-1}$ (bepaald in THF bij 40 °C, $c = 0.23 \text{ g/ml THF}$).

6.3.4. Invloed van de dendrimeerkern

Als de grootte van de dendrimeerkern in het multimacromonomeer toeneemt, neemt de concentratie aan reactieve primaire amines toe zodat de vernetting sneller kan doorgaan. Tevens is er minder sterische hindering voor de reactie tussen het amine en het acrylaat. Figuur VI-7 toont de vernettingstijden bij 40 °C als polyTHF M_n 1000 gegrift wordt op de verschillende dendrimeren. Een verdubbeling van het aantal amines zorgt bijna voor een halvering van t_v (tabel VI-4). Hieruit blijkt dat de concentratie amines inderdaad een grote invloed heeft op de snelheid van vernetting.



Figuur VI-7 : Viscositeitstoename in functie van de tijd als twee polyTHF ketens M_n 1000 gegrift zijn op de verschillende dendrimeren (bepaald in THF bij 40 °C, $c = 0.23$ g/ml THF).

Tabel VI-4 : Vernettingstijden (t_v) van multimacromonomeren bestaande uit twee polyTHF M_n 1000 ketens en variërende dendrimeerkern*.

dendrimeer	t_v bij 40 °C (min.)	t_v bij 60 °C (min.)
DAB(PA) ₈	70	37
DAB(PA) ₁₆	57	26
DAB(PA) ₃₂	31	15

* 23 wt% oplossing in THF

Uit deze studies blijkt dat de vernettingstijd t_v gevarieerd kan worden van enkele minuten tot een aantal uur door een aantal parameters te variëren. De belangrijkste parameter is evenwel de temperatuur.

Voor de bestudering van de eigenschappen van het materiaal, wordt de multimacromonomeer oplossing tussen glasplaten gebracht, die van elkaar gescheiden zijn door een spacer. Vervolgens wordt het geheel verwarmd zodat vernetting optreedt (zie ook 10.2.5.). Na de vernetting wordt het netwerk gedurende 48 uur bij kamertemperatuur gedroogd en gezuiverd door extractie. Telkens worden er flexibele films bekomen.

6.4. Eigenschappen van de multimacromonomeer netwerken

6.4.1. Oplosbare fractie en zwellingsgraden

De efficiëntie van de vernetting wordt nagegaan via de bepaling van de *oplosbare fractie* van de netwerken. Een hoge oplosbare fractie duidt op het feit dat de vernettingsreacties niet volledig doorgegaan zijn zodat nog niet – vernet polymeer aanwezig is.

Om de oplosbare fractie te bepalen wordt het vooraf gewogen netwerk (w_0) gedurende 24 uur in het solvent 50% H_2O – 50% THF geplaatst. Het netwerk zwelt en de fractie aan polymeer dat niet ingebouwd zit in het netwerk wordt geëxtraheerd. Na 24 uur wordt het netwerk afgezonderd, gedurende 24 uur gedroogd onder vacuüm en opnieuw gewogen (w_0'). De oplosbare fractie (in %) wordt dan gegeven door :

$$\text{oplosbare fractie (\%)} = \frac{(w_0 - w_0')}{w_0} \times 100$$

Een mengsel van 50% H_2O – 50% THF doet de amfifiele netwerken voldoende zwellen om de ongereageerde ketens eruit te extraheren, zonder breuk in het netwerk te veroorzaken. Een bijkomende reden waarom water gekozen wordt als cosolvent is dat de netwerken nog steeds de zouten van de protontrap bevatten.

Daarnaast worden er *zwellingsmetingen* uitgevoerd op de gezuiverde netwerken. In vernette polymeer systemen zijn de ketens onderling covalent gebonden. Hierdoor zijn deze materialen niet meer oplosbaar. Aangezien echter vrij volume in het netwerk aanwezig is, kunnen

solventmoleculen wel nog opgenomen worden waardoor het geheel gaat zwellen. De zwellingsgraad, Q , is afhankelijk van de aard van het solvent, de structuur en de lengte van de polymeerketens, de knooppuntfunctionaliteit, de temperatuur en de eventuele aanwezigheid van netwerkimperfecties^{10,11}. De swelling van een netwerk is het resultaat van twee thermodynamische fenomenen : (1) een vermeerdering van de entropie van het netwerk – solvent systeem door de introductie van kleine moleculen die als verdunner fungeren en (2) een vermindering van de entropie van de polymeerketens door isotrope uitzetting.

De zwellingsgraad Q wordt gedefinieerd als :

$$Q (\%) = \left(\frac{w_t - w_0}{w_0} \cdot \frac{\rho_{\text{netwerk}}}{\rho_{\text{solvent}}} \right) \times 100$$

waarbij w_t = gewicht van netwerk na zwellen

w_0 = gewicht droog netwerk

ρ_{netwerk} = dichtheid van het netwerk, hier gelijk gesteld aan 1 g.ml^{-1}

ρ_{solvent} = dichtheid van het solvent

Q (%) wordt bepaald in verschillende solventen voor verschillende netwerken bij kamertemperatuur door de netwerken 24 uur te laten zwellen. Daarna wordt het gewicht van het gezwollen netwerk bepaald.

De oplosbaarheidsparameter δ van een polymeer in een solvent levert een kwantitatieve basis voor het voorspellen van de oplosbaarheid van dit polymeer in een solvent met gekende δ - waarde. De oplosbaarheidsparameters van polyTHF en enkele solventen worden als referentie gegeven in tabel VI-5.

De oplosbaarheidsparameter δ , die de aantrekking tussen moleculen van het materiaal weergeeft, wordt gedefinieerd als¹²:

$$d = \left(\frac{? E}{V} \right)^{1/2}$$

¹⁰ J.E. Mark, J.L. Sullivan, *J. Chem. Phys.* **66**, 1006 (1977).

¹¹ Y. Gnanou, G. Hilde, P. Rempp, *Macromolecules* **17**, 945 (1984).

¹² J.H. Hildebrand, R.L. Scott, *The solubility of Non-electrolytes* (3rd ed.), Reinhold, New York (1959).

met ΔE de isothermische verdampingswarmte van de verzadigde vloeistof naar de ideale gastoestand bij oneindige verdunning en V het molair volume. Het molair volume van een laag moleculaire component is het volume ingenomen door 1 mol en kan gelijk gesteld worden met de verhouding van de molaire massa tot de dichtheid. De polymeer – polymeer interacties zijn over het algemeen groter dan polymeer – solvent interacties waardoor het oplossingsproces gepaard gaat met een enthalpiestijging. De mengenthalpie van twee verbindingen steunt op het verschil in oplosbaarheidsparameters, namelijk $(\delta_1 - \delta_2)^2$. Pas in het geval de structuur van solvent en de structurele eenheid van het polymeer verwant zijn ($\delta_1 \approx \delta_2$), zullen de twee componenten mengen door $\Delta G_m < 0$ (= de Gibbs vrije mengenergie).

Tabel VI-5 : Oplosbaarheidsparameters.

<i>Component</i>	<i>d (MPa)^{1/2}</i>
THF	18.6 ¹³
EtOH	26.0 ¹³
H ₂ O	47.9 ¹³
polyTHF	17.5 ¹⁴
netwerk DAB(PA) ₁₆ – 2 polyTHF ₁₀₀₀	21

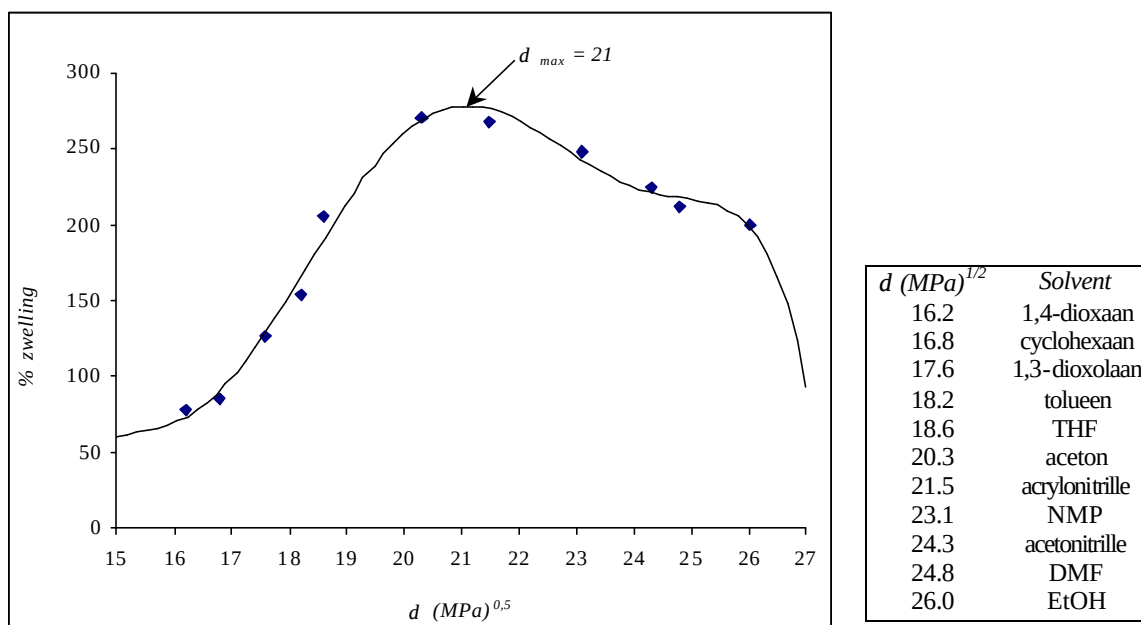
Om de oplosbaarheidsparameter van een polymeer experimenteel na te gaan, kunnen zwellingsproeven op de netwerken in een reeks solventen met variërende δ - waarde worden gebruikt¹⁵. Bij de grootste zwelling, dit is het beste solvent, wordt gesteld dat $\delta_{\text{polymeer}} \approx \delta_{\text{solvent}}$. Het netwerk DAB(PA)₁₆ – 2 polyTHF₁₀₀₀ (46 gewichts% dendrimeer – 54 gewichts% polyTHF) wordt gedurende 72 uur in het solvent bij 20 °C gehouden. De resultaten worden weergegeven in figuur VI-8, die de zwelling van het netwerk weergeeft in functie van δ - solvent. Een maximum in de curve is er bij 21 (MPa)^{1/2}. Deze waarde komt overeen met de δ - waarde van het netwerk en is verschoven ten opzichte van δ_{polyTHF} (= 17.5 MPa^{1/2}¹⁴).

¹³ J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th edition (1999).

¹⁴ P. Dreyfuss, *Poly(tetrahydrofuran)*, Gordon & Breach Publishers, New York (1982).

¹⁵ G.M. Bristow, W.F. Watson, *Trans. Farad. Soc.* **54**, 1731 en 1742 (1958).

Deze verschuiving is een indicatie dat er geen gesepareerde polyTHF en dendrimeer gebieden in het netwerk gevormd zijn, maar dat de componenten gemengd zijn zodat een nieuwe polyTHF – dendrimeer fase gevormd is.



Figuur VI-8 : Bepaling van de oplosbaarheidsparemeter d voor $\text{DAB(PA)}_{16} - 2 \text{ polyTHF}_{1000}$ via meting van de zwellingsfactor Q van het vernette polymeer in verschillende solventen.

De oplosbare fractie en de zwellingsgraden Q van de diverse netwerken in verschillende solventen, gemeten bij 20 °C, worden weergegeven in tabel VI-6.

Tabel VI-6 : Oplosbare fractie^{a)} en zwellingsgraden Q^b voor netwerken bestaande uit polyTHF – dendrimeer multimacromonomenen.

	oplosbare fractie (%)	Q_{THF} (%)	Q_{EtOH} (%)	$Q_{pH\ 2}$ (%)	$Q_{pH\ 7}$ (%)	$Q_{pH\ 13}$ (%)
DAB(PA) ₈ –2*1000	7	194	100	49	27	18
DAB(PA) ₈ –2*2000	12	199	146	220	118	20
DAB(PA) ₈ –4*2000	1	214	123	39	37	33
DAB(PA) ₁₆ –2*1000	8	128	181	363	191	228
DAB(PA) ₁₆ –2*2000	7	188	227	656	332	368
DAB(PA) ₁₆ –2*4000	2	256	224	519	263	380
DAB(PA) ₁₆ –4*2000	2	288	130	241	137	108
DAB(PA) ₃₂ –4*2000	1	165	189	296	144	225
DAB(PA) ₃₂ –2*4000	/	220	222	stalen breken		296

a) bepaald door swelling in 1-1 THF-H₂O bij 25 °C

b) bij 25 °C

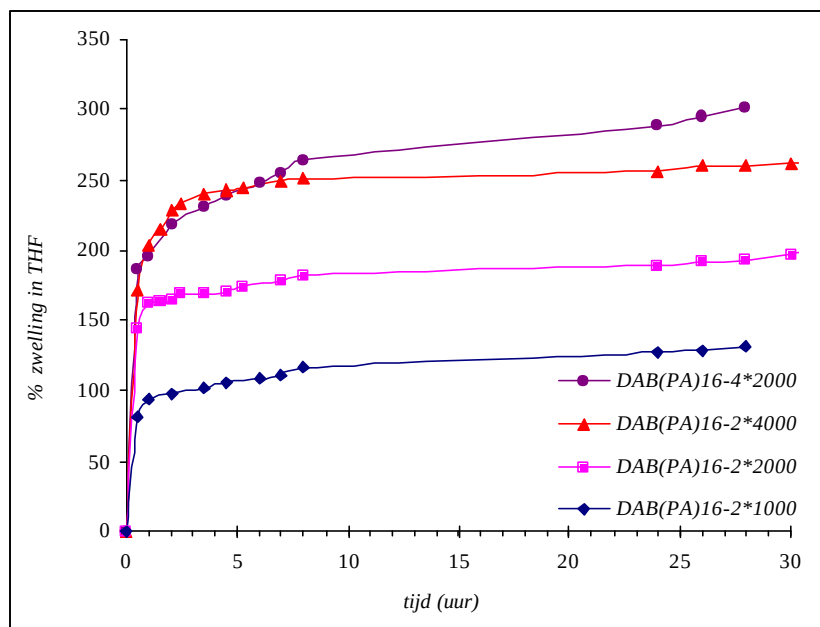
De oplosbare fractie van de netwerken bestaande uit polyTHF – dendrimeer multimacromonomenen is relatief laag, zeker als er rekening gehouden wordt met het feit dat de netwerken in situ gemaakt worden zodat tijdens de extractie de zouten uit het materiaal verwijderd worden. De lage oplosbare fractie toont aan dat de netwerkvorming met grote efficiëntie is doorgegaan.

Uit de resultaten van tabel VI-6 en van figuur VI-9 blijkt dat de samenstelling van het netwerk een belangrijke rol speelt voor de zwellingsgraad van het netwerk en dat de swelling afhankelijk is van de aard van het solvent.

In deze reeks valt ook op dat de swelling in THF toeneemt met toenemend moleculair gewicht van polyTHF en met het percentage polyTHF in de multimacromonomenen. Dit komt door de groter wordende affiniteit tussen polymeer en solvent.

De zwellingsgraad in ethanol is lager (100 – 230 %) dan in THF (130 – 290 %). Zowel het dendrimeer als polyTHF zwellen in ethanol maar polyTHF vertoont een grotere swelling in

THF. De zwellingsgraad in ethanol vertoont bovendien geen specifieke afhankelijkheid van de netwerk samenstelling. In beide solventen, THF en ethanol, is er een grotere zwelling bij toenemend moleculair gewicht van de polyTHF keten wegens de lagere vernettingsdichtheid.



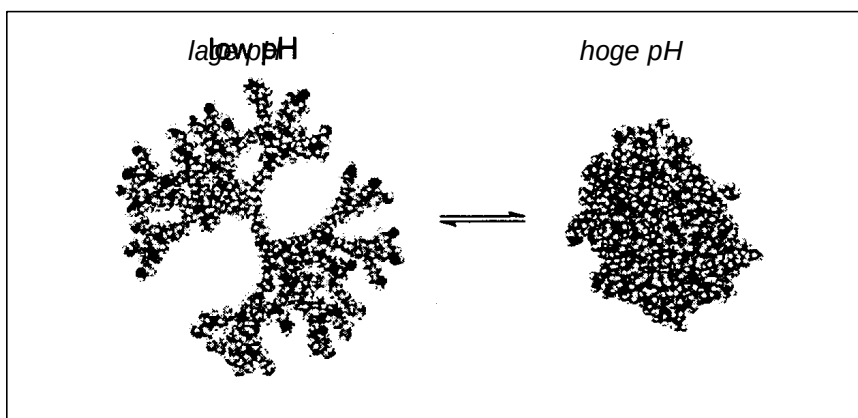
Figuur VI-9: Zwelling in THF in functie van de tijd bij variërende polyTHF hoeveelheid gegraft op DAB(PA)₁₆.

In zuur water worden de vrije amines van het dendrimeer geprotoneerd waarbij het volume en de flexibiliteit van de dendrimeer eenheid toeneemt (schema VI-5)^{16,17}. Hierdoor is er een kleine verlaging van de segmentsdichtheid zodat de netwerken meer water kunnen opnemen dan in water met pH 7. Uit de tabel VI-6 blijkt ook dat bij een zelfde lengte en graftingsgraad van polyTHF de zwellingsgraad bij pH 2 toeneemt met toenemende generatie van het dendrimeer (toenemende protonatie van het hydrofiele dendrimeer). In basisch milieu daarentegen is het hydrodynamische volume van de dendrimeren klein. De amines van het dendrimeer zijn neutraal en de eindgroepen plooiën naar binnen zodat een compacte structuur gevormd wordt. Hierdoor kunnen de netwerken in basisch milieu minder zwellen. De

¹⁶ R. Scherrenberg, B. Coussens, P. van Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. de Brabander, *Macromolecules* **31**, 456 (1998).

¹⁷ P. Welch, M. Muthukumar, *Macromolecules* **31**, 5892 (1998).

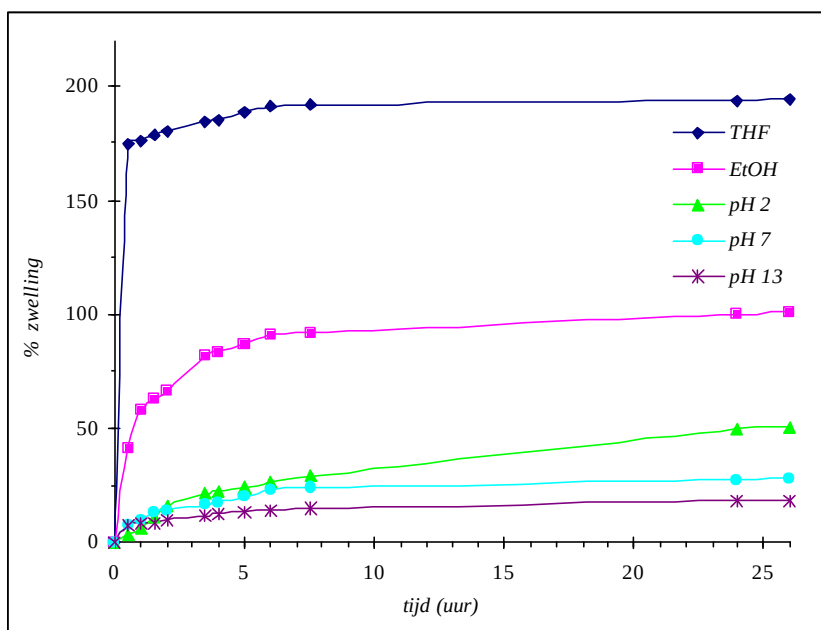
zwellings in water lijkt evenwel niet specifiek afhankelijk te zijn van de netwerk samenstelling.



Schema VI-5 : Verandering in het volume en de vorm van poly(propyleen imine) dendrimeren bij variërende pH ¹⁶.

Door de hoge zwellingsgraden in zowel organische solventen als in water, wordt het *amfifiele* karakter van de polyTHF (hydrofoob) – dendrimeer (hydrofiel) netwerken aangetoond.

Als de zwellings in functie van de tijd in verschillende solventen gevolgd wordt, wordt het zwellingsevenwicht reeds na acht uur bereikt, zoals blijkt uit figuur VI-10 voor DAB(PA)₈ – 2 polyTHF₁₀₀₀.



Figuur VI-10 : Zwellings van het netwerk DAB(PA)₈ – 2 polyTHF₁₀₀₀ in functie van de tijd.

6.4.2. Morfologie van de multimacromonomeer netwerken

De morfologie van de polyTHF – dendriemeer multimacromonomeer netwerken wordt op dezelfde manier bepaald als beschreven in de vorige hoofdstukken. De resultaten van de metingen worden weergegeven in tabel VI-7. Figuur VI-11 geeft de DSC curven weer van de netwerken bestaande uit multimacromonomeren met DAB(PA)₁₆ als kerneenheid waarop twee en vier polyTHF ketens M_n 2000 gegraft zijn. In de DSC opname van DAB(PA)₁₆ – 2 polyTHF₂₀₀₀ is duidelijk de T_g van polyTHF merkbaar wat wijst op de aanwezigheid van een grote fractie amorf materiaal. Bij DAB(PA)₁₆ – 4 polyTHF₂₀₀₀ is de smeltpiek groter wat wijst op het feit dat de polyTHF segmenten beter konden uitkristalliseren zodat de fractie kristallijn materiaal groter is. Bij deze laatste wordt de beweeglijkheid in het amorf gebied duidelijk beïnvloed door de aanwezigheid van kristallen.

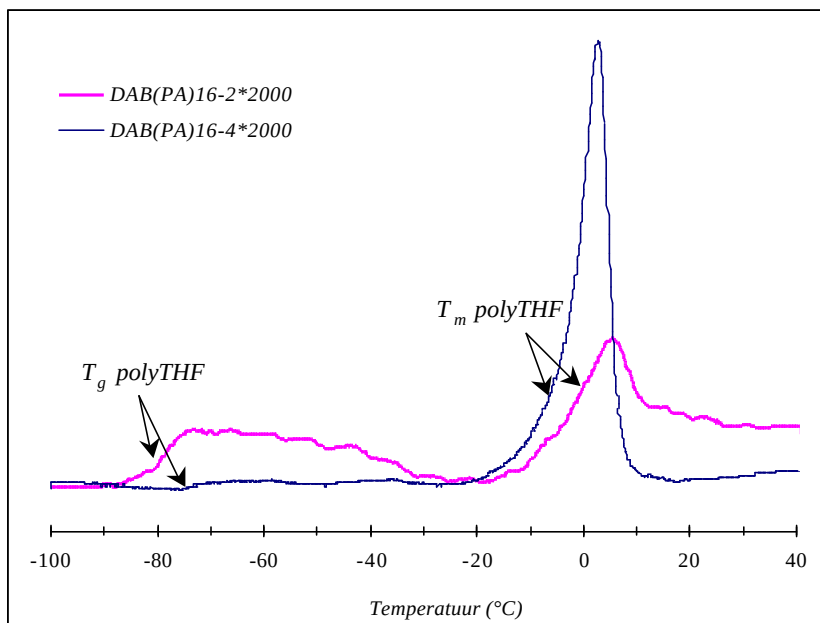
Tabel VI-7 : Resultaten van DSC analyses^{a)} van stervormige polyTHF – dendriemeer multimacromonomere netwerken.

	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	DH_m (J.g ⁻¹)	% kristalliniteit ^{b)}
DAB(PA) ₈ – 2*1000	- 74	/	/	/	/
DAB(PA) ₈ – 2*2000	- 74	- 31	- 9	24	11
DAB(PA) ₈ – 4*2000	- 79	/	- 26	8	3
DAB(PA) ₁₆ – 2*1000	- 79 & - 11	/	/	/	/
DAB(PA) ₁₆ – 2*2000	- 79	/	- 2	9	4
DAB(PA) ₁₆ – 4*2000	- 81	- 28	- 4	24	11
DAB(PA) ₁₆ – 2*4000	- 82	- 8	8	43	20
DAB(PA) ₃₂ – 4*2000	- 78	- 24	- 3	22	10
DAB(PA) ₃₂ – 2*4000	/	- 6	15	41	18

^{a)} + 10 °C.min.⁻¹, van – 105 °C tot + 70 °C

^{b)} % kristalliniteit = $(DH_m / DH_m^{100\%}) * 100$, met $DH_m^{100\%} = 222 \text{ J.g}^{-1}$ ¹⁸

¹⁸ C. Wang, S. Cooper, *Macromolecules* **16**, 775 (1983).



Figuur VI-11 : DSC opnamen van de netwerken bestaande uit multimacromonomeren met DAB(PA)_{16} als kern waarop twee en vier polyTHF ketens M_n 2000 gegrapt zijn.

Uit deze resultaten blijkt dat de kristalliniteit van de polyTHF segmenten bijna volledig kan verdwijnen, waarbij de netwerken amorf worden, als de polyTHF – dendrimeer eenheden vernet worden. Als het moleculair gewicht van polyTHF 1000 g.mol^{-1} is, is het netwerk volledig amorf. De grote fractie amorf materiaal komt doordat het kristallisatieproces sterk beïnvloed wordt door de beperkte mobiliteit van de vernette polyTHF ketens. De beweeglijkheid van de ketens wordt verminderd door de introductie van knooppunten, resulterend in een daling van de smeltwarmte en de smelttemperatuur. De daling in de smelttemperatuur komt doordat de ketens in de vernette structuur geïmmobiliseerd zijn waardoor herschikken en lamelgroei verhinderd worden. Tevens zijn de gevormde lamellen kleiner wat resulteert in lagere smeltpunten. In bijna alle gevallen is de smelttemperatuur T_m lager dan 0°C terwijl bij niet vernette stervormige polyTHF – dendrimeer structuren de smelttemperatuur ongeveer 20°C bedraagt.

Door de verminderde beweeglijkheid bij toenemende vernetting, schuift de T_g op naar een hogere temperatuur. Mogelijk is de amorfe fase homogeen daar er slechts één T_g corresponderend met de T_g van polyTHF, waargenomen wordt.

6.4.3. Trek – rek metingen

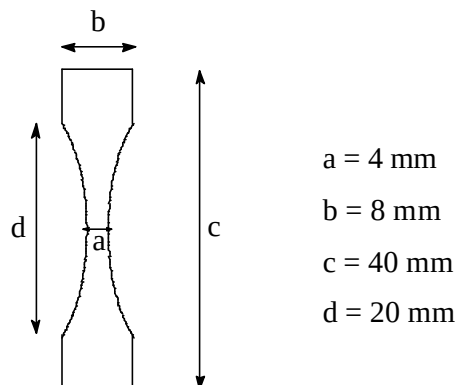
De invloed van de vernettingsgraad en de kristallisatie op de mechanische eigenschappen kan het best aangetoond worden met behulp van trek – rek proeven. Uit deze proeven kan informatie verkregen worden omtrent belangrijke mechanische eigenschappen zoals de Young modulus, de maximale verlenging en de breuksterkte van het materiaal.

In dergelijke experimenten wordt het materiaal in de klemmen van een trekbank vastgeklemd en uitgerokken met een constante snelheid waarbij de resulterende kracht of spanning geregistreerd wordt in functie van de verlenging. De resultaten worden uitgezet in een verlenging of een trekspanning – rek diagram.

Uit zo'n diagram kunnen drie parameters afgeleid worden, namelijk :

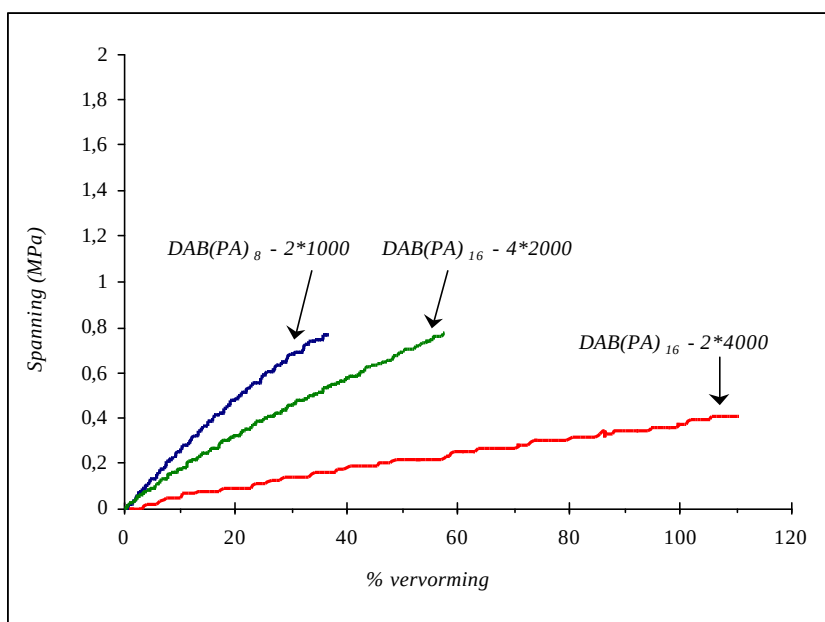
- ✓ *elasticiteitsmodulus E of Young modulus* : de verhouding van de kracht tot de doorsnede, gemeten in het gebied waar de kracht evenredig toeneemt met de vervorming. Het is een maat voor de weerstand van het materiaal tegen elastische vervorming en dus voor de stijfheid van het materiaal.
- ✓ *breukrek* : de verhouding van de verlenging op het moment van breuk tot de initiële lengte, uitgedrukt in %.
- ✓ *treksterkte* : de verhouding van de kracht tot de oorspronkelijke dwarsdoorsnede op het moment dat het materiaal breekt.

Voor deze trek – rek proeven wordt er uit de netwerken een haltervormig specimen gesneden zodat de meetresultaten onafhankelijk zijn van de vorm van het testmonster. Het voordeel van deze vorm is dat de plaats waar het monster vastgeklemd wordt in het apparaat, breder is dan het middengedeelte zodat de kans op breuk aan of in de klemmen vermindert.



De trek – rek proeven worden uitgevoerd bij 20 °C met een constante reksnelheid van 10 mm per minuut. Wegens de viscoelasticiteit zijn de polymeren tijdens de trek – rek experimenten afhankelijk van de reksnelheid. Dit is de reden waarom het belangrijk is de metingen met een constante reksnelheid uit te voeren. Door de lage reksnelheid krijgt het materiaal de kans zich plastisch te vervormen. Iedere test wordt uitgevoerd op minimum drie samples.

In figuur VI-12 zijn de trekspanning – rek curves weergegeven van de multimacromonomeer netwerken met verschillend moleculair gewicht van polyTHF en verschillende graftingsgraad. In tabel VI-8 worden de resultaten van deze experimenten vermeld.



Figuur VI-12 : Spanning in functie van de vervorming voor multimacromonomeer netwerken met verschillend moleculair gewicht van polyTHF en verschillende graftingsgraad (treksnelheid = 10 mm.min.⁻¹, temperatuur = 20 °C).

Tabel VI-8 : Resultaten van trek-rek experimenten op de multimacromonomeer netwerken (treksnelheid = 10 mm.min.⁻¹, 20 °C).

	<i>E (MPa)</i>	<i>Treksterkte (MPa)</i>	<i>Breukrek (%)</i>
DAB(PA) ₈ – 2*1000	3	0.74	34
DAB(PA) ₈ – 4*2000	2	0.87	55
DAB(PA) ₁₆ – 4*2000	2	0.89	57
DAB(PA) ₁₆ – 8*2000	3	1.19	51
DAB(PA) ₁₆ – 2*4000	< 0.5	0.40	110
DAB(PA) ₃₂ – 4*2000	2	1.08	60

De Young modulus is een maat voor de stijfheid van het materiaal. PolyTHF is een flexibel polymeer, wat weergegeven wordt in de lage waarden van E. Volgens de experimenten neemt de Young modulus lichtjes toe als het molecuulair gewicht van de polyTHF keten afneemt en bij toenemende graftingsgraad. Dit betekent dat het materiaal een hogere resistentie krijgt bij toenemende polyTHF hoeveelheid. Algemeen zorgt vernetting trouwens voor een verbetering van de mechanische eigenschappen van het materiaal¹⁹.

Bij toenemend molecuulair gewicht van polyTHF neemt de breukrek en de treksterkte toe. De toenemende breukrek kan verklaard worden door het feit dat bij een toenemende lengte van de ketens tussen de knooppunten een hogere vervorming toegelaten is vooraleer de ketens zich in een volledig gestrekte toestand bevinden. In deze toestand kan de aangelegde spanning nog net over het materiaal verdeeld worden zonder dat de knooppunten verbroken worden. De oorzaak van de hogere treksterkte daarentegen moet gezocht worden in de stijgende graad van kristalliniteit in de materialen, wat zorgt dat de materialen harder worden. Maar in dit onderzoek worden de trek - rek experimenten uitgevoerd bij kamertemperatuur, wat boven de smelttemperatuur is van de kristallijne polyTHF segmenten. Hierdoor kan deze theorie niet aanvaard worden daar er geen kristallen zijn die een invloed hebben op het mechanisch gedrag van het materiaal.

Als de generatie van het dendrimeer toeneemt wordt er een toename in de breukrek en de treksterkte waargenomen. Minder dichte netwerken worden er verkregen als het dendrimeer

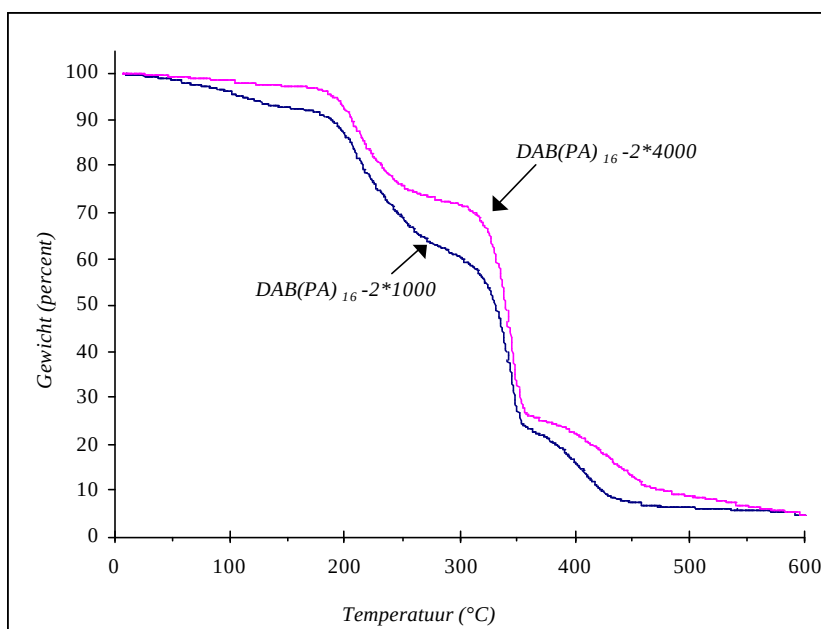
¹⁹ S. Labana, *Encyclopedia of polymer science* **4**, 350 (1989).

groter is zodat de aangelegde spanning ook over het dendrimeer verdeeld kan worden waarbij de polyTHF ketens meer ruimte hebben om een gestrekte toestand aan te nemen.

Uit deze resultaten blijkt dat de materialen een Young modulus bezitten die vergelijkbaar is met die van zacht rubber en dat ze zich gedragen als elastomeren. Ze bezitten een relatief kleine elongatie bij breuk.

6.4.4. Thermische stabiliteit

Thermogravimetrische analyses worden uitgevoerd op de multimacromonomeer netwerken. De analyses gebeuren door opwarming van kamertemperatuur tot 600 °C, onder stikstof atmosfeer met een opwarmsnelheid van 10 °C.min.⁻¹. De degradatietemperatuur van de netwerken, de temperatuur waarbij het polymeer 10 % gewicht verloren heeft, ligt rond 200 °C. Een typisch voorbeeld van de TGA analyse wordt weergegeven in figuur VI-13. Er wordt aangenomen dat er eerst degradatie is van de polyTHF segmenten en als laatste de degradatie van het dendrimeer. De degradatietemperatuur neemt lichtjes toe (toename van 20 °C) met toenemend moleculair gewicht van de polyTHF keten.



Figuur VI-13 : Thermogravimetrische analyse van $DAB(PA)_{16}$ gegraft met twee polyTHF ketens M_n 1000 of 4000 (N_2 – atm., opwarmsnelheid 10 °C.min.⁻¹).

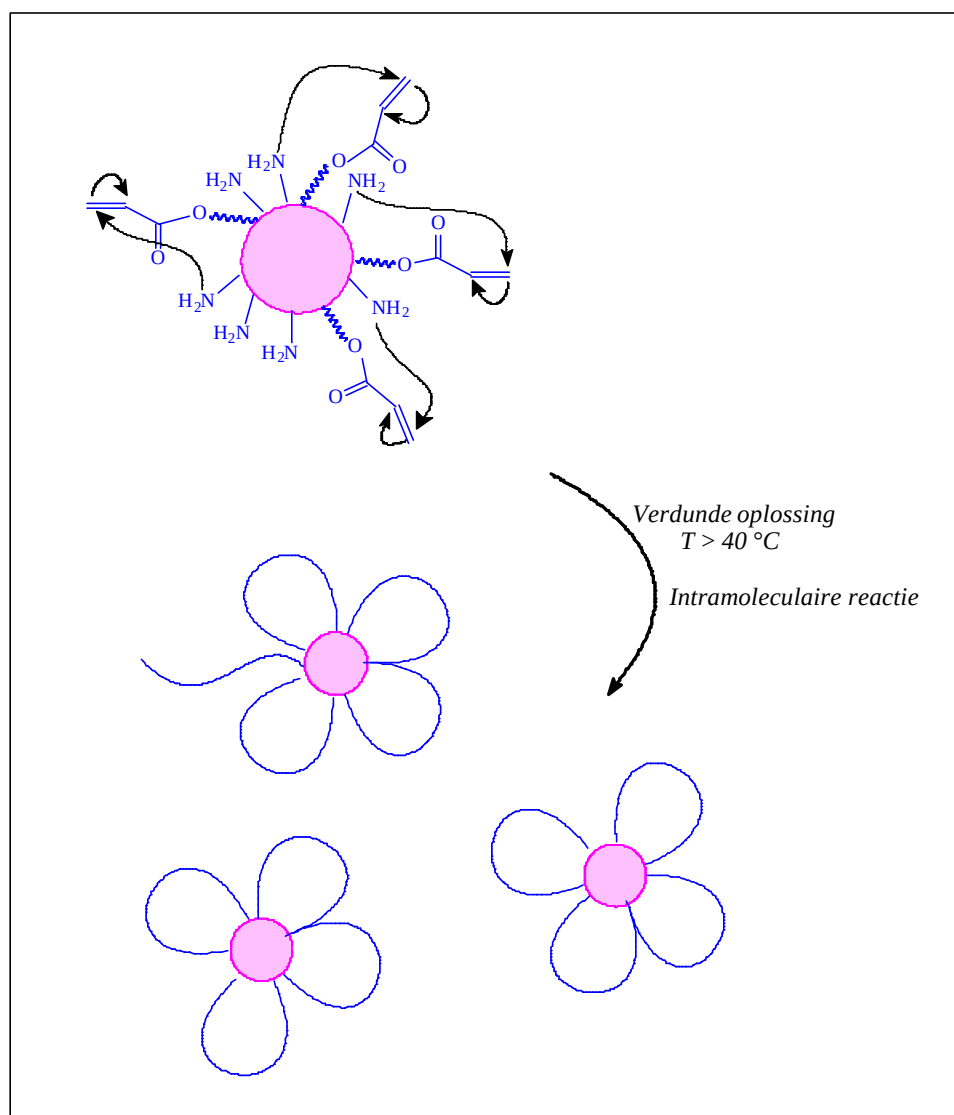
6.5. Intramoleculaire reactie

Er is een toenemende interesse voor cyclische polymeer architecturen, zowel in de fundamentele als toegepaste polymeer wetenschap daar de afwezigheid van eindgroepen zou resulteren in nieuwe polymeer eigenschappen^{20,21}.

Als de oplossing van de multimacromonomenen sterk verdund is, zal er hoofdzakelijk intramoleculaire reactie doorgaan. De amines van het multimacromonomeer reageren via Michael additie met acrylaat functies van hetzelfde multimacromonomeer waarbij “bloemvormige” polycyclische structuren gevormd zouden kunnen worden (schema VI-6). De vorming van cyclische structuren is mogelijk doordat beide functionele groepen, namelijk nucleofiel en elektrofiel, in dezelfde molecule aanwezig zijn.

²⁰ J.A. Semlyen, *Cyclic Polymers*, 2nd ed. Kluwer Publishers, Dordrecht (2000).

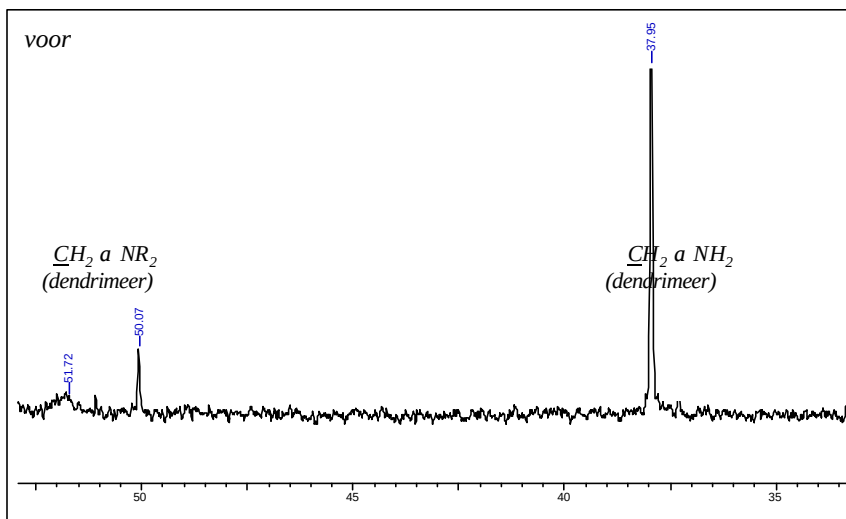
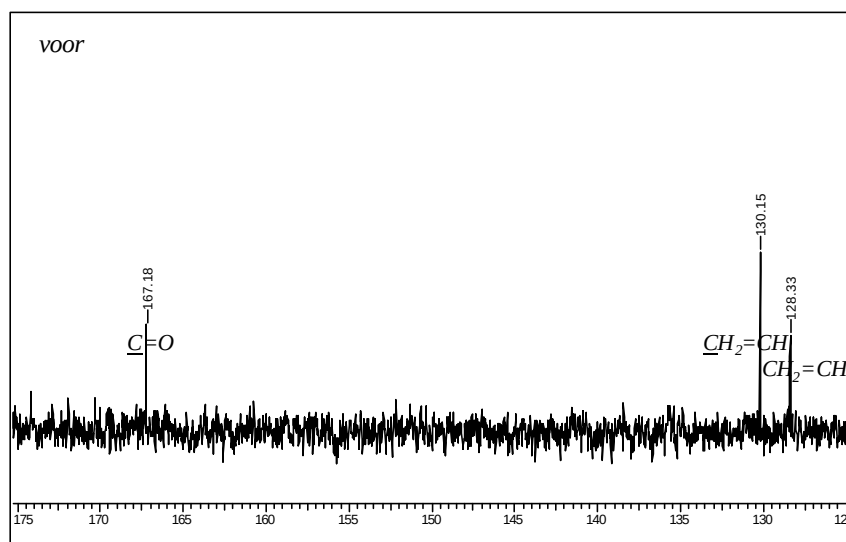
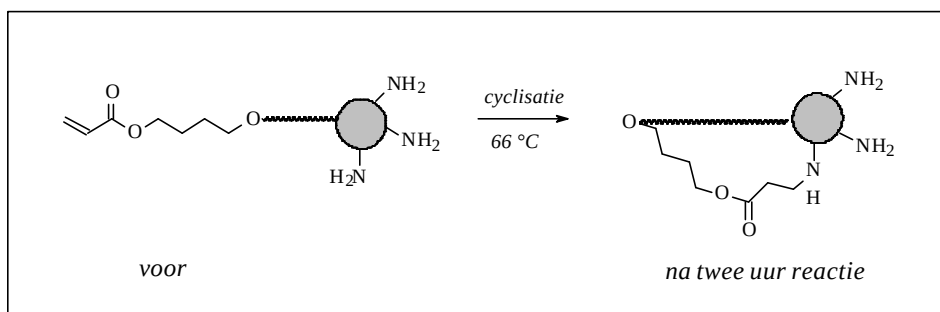
²¹ Y. Gan, D. Dong, S. Carlotti, T.E. Hogen-Esch, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2130 (2000).

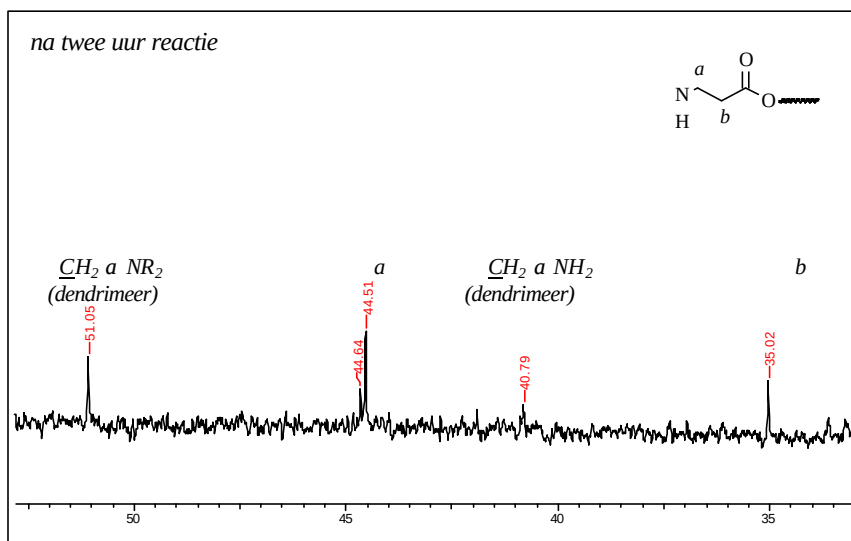
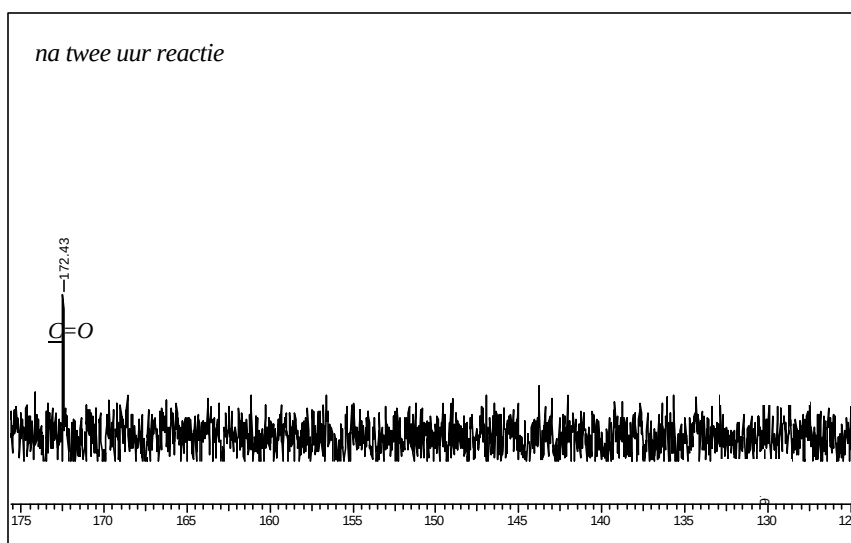


Schema VI-6 : Intramoleculaire reactie van de multimacromonomenen met vorming van cyclische “bloemvormige” structuren.

De reactie tussen amine en acrylaat functie wordt via ^{13}C - en ^1H -NMR gevolgd. Figuur VI-14 toont het ^{13}C -spectrum van het “vrij amine” en van het “cyclisch amine”. Als de oplossing $\text{DAB}(\text{PA})_{32} - 8 \text{ polyTHF}_{2000}$ gedurende twee uur gerefluxt wordt in THF, concentratie = 2 g.l^{-1} , is er een duidelijke verschuiving van het signaal van de carbonyl merkbaar van 167 ppm (C(O) in α plaats van dubbele binding) naar 172 ppm (C(O) in α plaats van verzadigde koolstof). Er worden tevens geen signalen meer waargenomen van de acrylaat functie (128 ppm ($\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}$) en 130 ppm ($\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}$)). Wel worden er signalen waargenomen van de nieuw gevormde binding, namelijk $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ (44 ppm) en

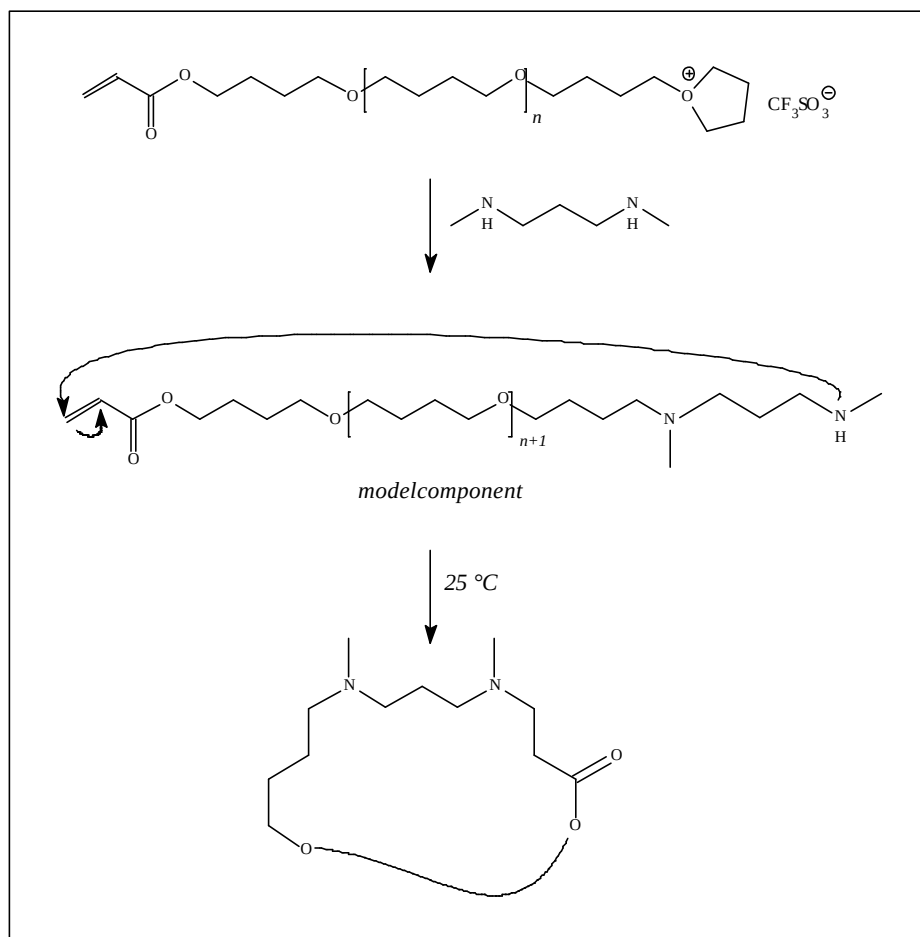
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ (30 ppm). Al deze ^{13}C -NMR signalen wijzen erop dat de Michael reactie volledig doorgegaan is. Het feit dat het polymeer na de cyclisatie nog steeds oplosbaar is, toont aan dat er intramoleculaire reacties gebeuren met de vorming van cyclische structuren.





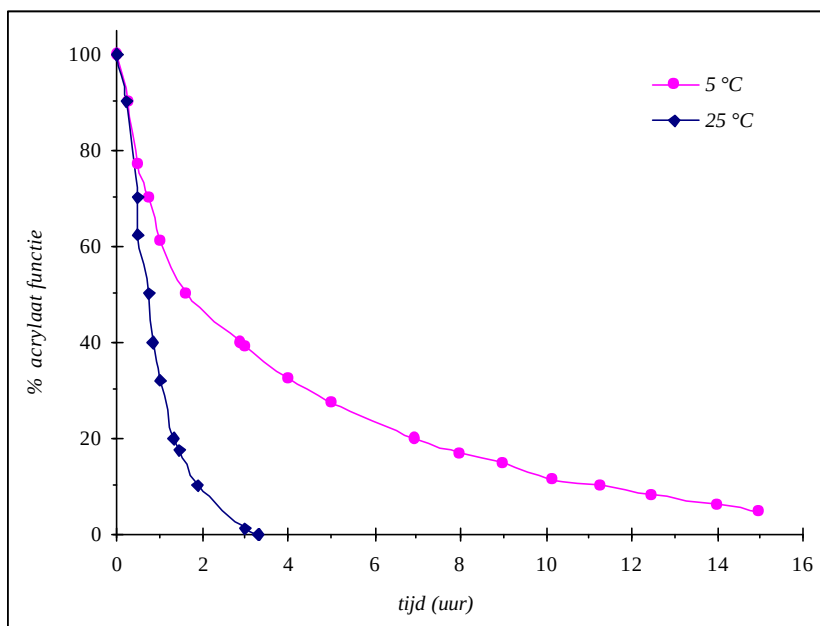
Figuur VI14 : ^{13}C -NMR spectra van het multimacromonomeer $\text{DAB(PA)}_{32}-8 \text{ polyTHF}_{2000}$ * voor en na de cyclisatie reactie (500 MHz, CDCl_3 , *c = 2 g/l).

Om de snelheid van de Michael additie na te gaan wordt er gebruik gemaakt van een model component. De modelcomponent bestaat uit polyTHF- d_8 met acrylaat functie dat getermineerd wordt met N,N'-dimethyl-1,3-diaminopropaan, in plaats van het multi - amine dendrimeer (schema VI-7). Deze modelcomponent bezit nog een secundair amine dat met het acrylaat kan reageren. Door gebruik te maken van polyTHF- d_8 wordt overlapping tussen de polyTHF en amine ^1H -NMR signalen vermeden.

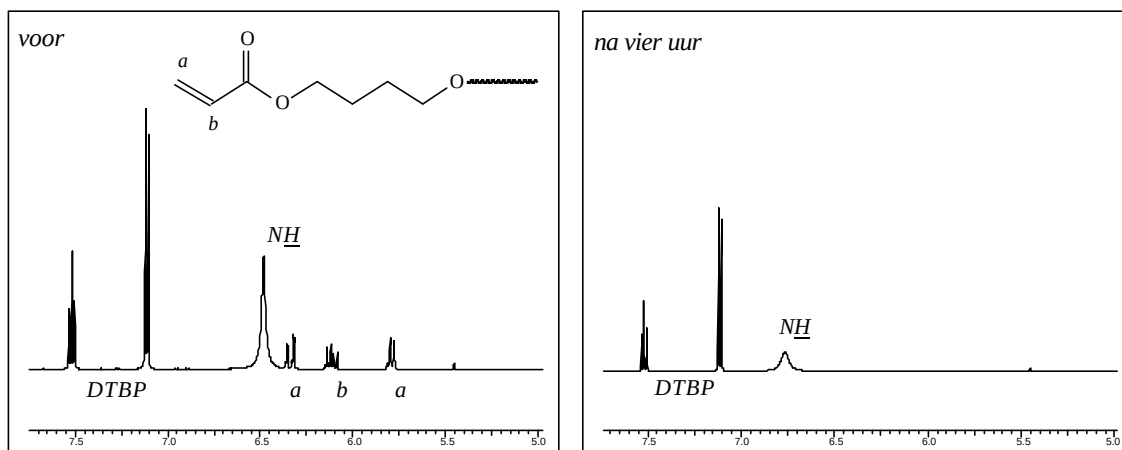


Schema VI-7 : Synthese en cyclisatie van een model component bestaande uit polyTHF – d_8 en N,N' -dimethyl-1,3-diaminopropaan.

De reactie van de modelcomponent wordt gevolgd via ^1H -NMR, door de integratie van de acrylaat functie te meten (figuur VI-15). Na één uur bij $25\text{ }^\circ\text{C}$ is 65 % van het acrylaat weg gereageerd. Bij $5\text{ }^\circ\text{C}$ is dit slechts 30 %. Uit de ^1H -NMR spectra van figuur VI-16 blijkt duidelijk dat het acrylaat volledig weggereageerd is na vier uur reactie bij $25\text{ }^\circ\text{C}$.

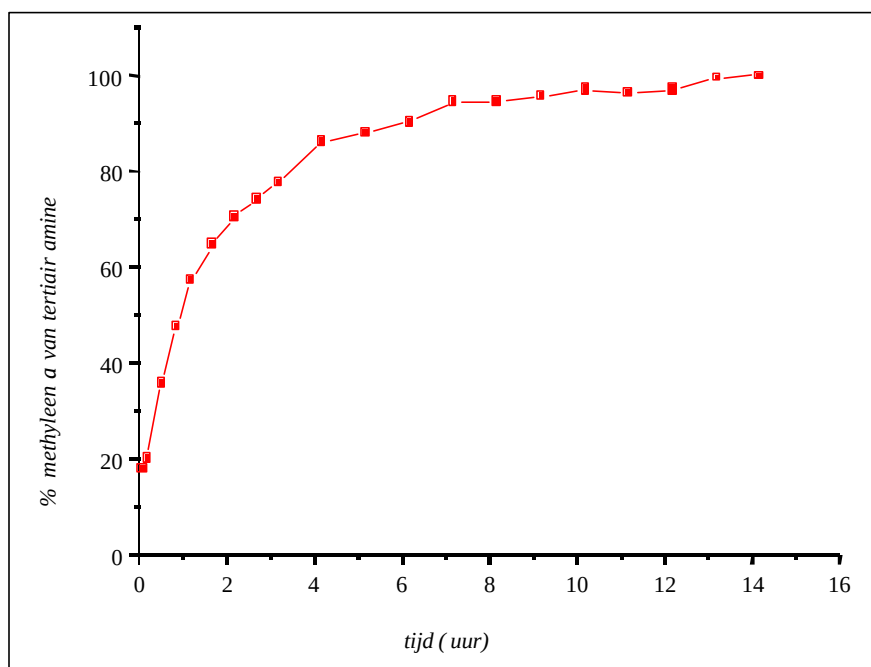


Figuur VI-15 : Het percentage acrylaat van de modelcomponent neemt af in functie van de tijd door intramoleculaire reactie met het secundair amine (solvent THF- d_8 , $c = 2$ g/l) .



Figuur VI-16 : De ^1H -NMR signalen van het acrylaat van de modelcomponent zijn volledig weggereageerd door intramoleculaire reactie met het amine (500 MHz, THF- d_8 , $c = 2$ g/l).

Bij de reactie van het acrylaat met het secundair amine wordt er een nieuw tertiair amine gevormd. In de ^1H -NMR spectra wordt er een nieuw signaal bij 2.2 ppm waargenomen, wat afkomstig is van de methyleen functie naast het tertiair amine. Het signaal neemt toe in functie van de tijd, zoals blijkt uit figuur VI-17.



Figuur VI-17 : Door reactie van het acrylaat met een secundair amine wordt er een tertiair amine gevormd ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, solvent = THF- d_8 , $c = 2\text{ g/l}$).

Uit de eerste resultaten van dit onderzoek blijkt dat de intramoleculaire reactie van een α,ω - heteromultifunctioneel polymeer een veelbelovende methode is voor de ontwikkeling van cyclische structuren.

Binnen het tijdsbestek van het onderzoek was het echter niet mogelijk verder in te gaan op de synthese en de eigenschappen van dit nieuw type “bloemvormige” polyTHF structuren.

6.6. Conclusie

In het eerste deel van dit hoofdstuk werd de synthese van goed definieerde polyTHF – dendrimeer multimacromonomeren beschreven. Deze multimacromonomeren worden gevormd door de initiatie van THF polymerisatie met 4-(acryloyl)butyl trifluoromethaansulfonaat. Hierdoor ontstaat een polyTHF keten die aan het ene ketenuiteinde een acrylaatfunctie en aan het andere einde een oxonium ion bezit, waarmee het dendrimeer reageert tijdens de terminatie reactie. Het molecuulair gewicht van de polyTHF keten, de

graftingsgraad en de generatie van het dendrimeer zijn variabele parameters. Uit $^1\text{H-NMR}$ spectra kan de graftingsgraad berekend worden, die in goede overeenstemming is met de theoretisch vooropgestelde. Deze polyTHF – dendrimeer multimacromonomen bezitten zowel nucleofiele amines als electrofiele acrylaat functies.

In het tweede deel van dit hoofdstuk werd de Michael additie tussen een amine en een acrylaat nagegaan. Door intermoleculaire reactie worden de multimacromonomen chemisch met elkaar verbonden, wat leidt tot de vorming van een onoplosbaar netwerk. Deze vernetting verloopt sneller bij hogere temperatuur en als de polyTHF ketens korter zijn.

De netwerken bezitten een lage oplosbare fractie wat wijst op het feit dat alle multimacromonomeer eenheden effectief met elkaar verbonden zijn. De zwellingsgraad van de netwerken is afhankelijk van de samenstelling waarbij de grootste zwelling in THF mogelijk is (230 % zwelling). De zwelling in THF neemt toe met toenemend percentage polyTHF in het netwerk. In ethanol en in water is er geen duidelijk verband tussen de zwellingsgraad en de samenstelling van het netwerk.

In de polyTHF – dendrimeer netwerken wordt er slechts één T_g waargenomen bij DSC analyse, namelijk $T_g \approx -80\text{ }^\circ\text{C} = T_g \text{ polyTHF}$. De kristalliniteit is sterk afhankelijk van de netwerk samenstelling. De structuur van de stervormige polyTHF multimacromonomen zorgt voor de bijna volledige verdwijning van kristalliniteit in de polyTHF segmenten. De gevormde netwerken zijn flexibel, met een lage elasticiteitsmodulus en kleine breukrek. De treksterkte en de breukrek nemen toe bij hogere graftingsgraad.

In een verdunde oplossing kunnen de multimacromonomen door intramoleculaire Michael additie cyclische “bloemvormige” structuren vormen. De snelheid en het percentage omzetting nemen toe met de temperatuur.

Incorporatie van amino – dendrimeren in amfifiele netwerken

7

*Problems can not be solved at the same level of awareness
that created them.*

Albert Einstein

Hoofdstuk 7 : Incorporatie van amino – dendrimeren in amfifiele netwerken

7.1. Inleiding

In dit hoofdstuk wordt de radicalaire (co)polymerisatie van de in hoofdstuk zes beschreven multimacromonomenen nagegaan.

Zoals in de inleiding vermeld is één van de mogelijke toepassingen van de poly(propyleenimine) dendrimeren het gebruik ervan in de vaste fase chemie. In deze toepassing speelt het milieu waarin het dendrimeer gebruikt wordt een belangrijke rol zodat een instelbare hydrofiel – hydrofoob balans van belang is. Hiervoor worden er amfifiele netwerken gesynthetiseerd.

Met het oog op de ontwikkeling van nieuwe materialen worden er vaak twee of meer polymeren met elkaar gemengd. Daarom wordt in dit deel van het onderzoek 2-hydroxyethyl methacrylaat (HEMA) als comonomer bij de vernetting van polyTHF – dendrimeer multimacromonomenen gebruikt. Acrylaat en methacrylaat esters zijn gekend voor hun opvallende kleurloosheid en de stabiliteit van hun eigenschappen, zelfs onder extreme omstandigheden¹. Bovendien zijn het veelzijdige bouwstenen voor producten met een hoge kwaliteit. Deze bouwstenen zijn toepasbaar in allerlei domeinen, o.a. tandheelkunde², coatings³, additieven in olie⁴, Fresnel lenzen⁵, veiligheidsglas, biomedische toepassingen⁶, ...

Door het gebruik van HEMA worden er meer hydrofiele netwerken bekomen. Tevens worden hydrofoob polyTHF en hydrofiel polyHEMA, twee onmengbare segmenten, bij elkaar samengebracht en met elkaar vernet. Op deze manier kunnen de kenmerken van zowel het hydrofobe als hydrofiele polymeer geïncorporeerd en gebruikt worden.

¹ B. Kine, R. Novak, *Encyclopedia of polymer science and engineering* **1**, 234 (1985).

² *Chem. Week*, **47** (mar. 7, 1973).

³ W. Starck, H. Freudenberg, U.S. Pat. 2,227,163 (dec. 21, 1941).

⁴ H.A. Brusen, U.S. Pat. 2,091,627 (aug. 31, 1937).

⁵ I. Kaetsu, K. Yoshida, H. Okubo, *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 1515 (1979).

⁶ J.R. De Wijn, F.C.M. Driessen, T.I.J.H. Sloof, *J. Biomed. Mater. Res.* **9**, 99 (1975).

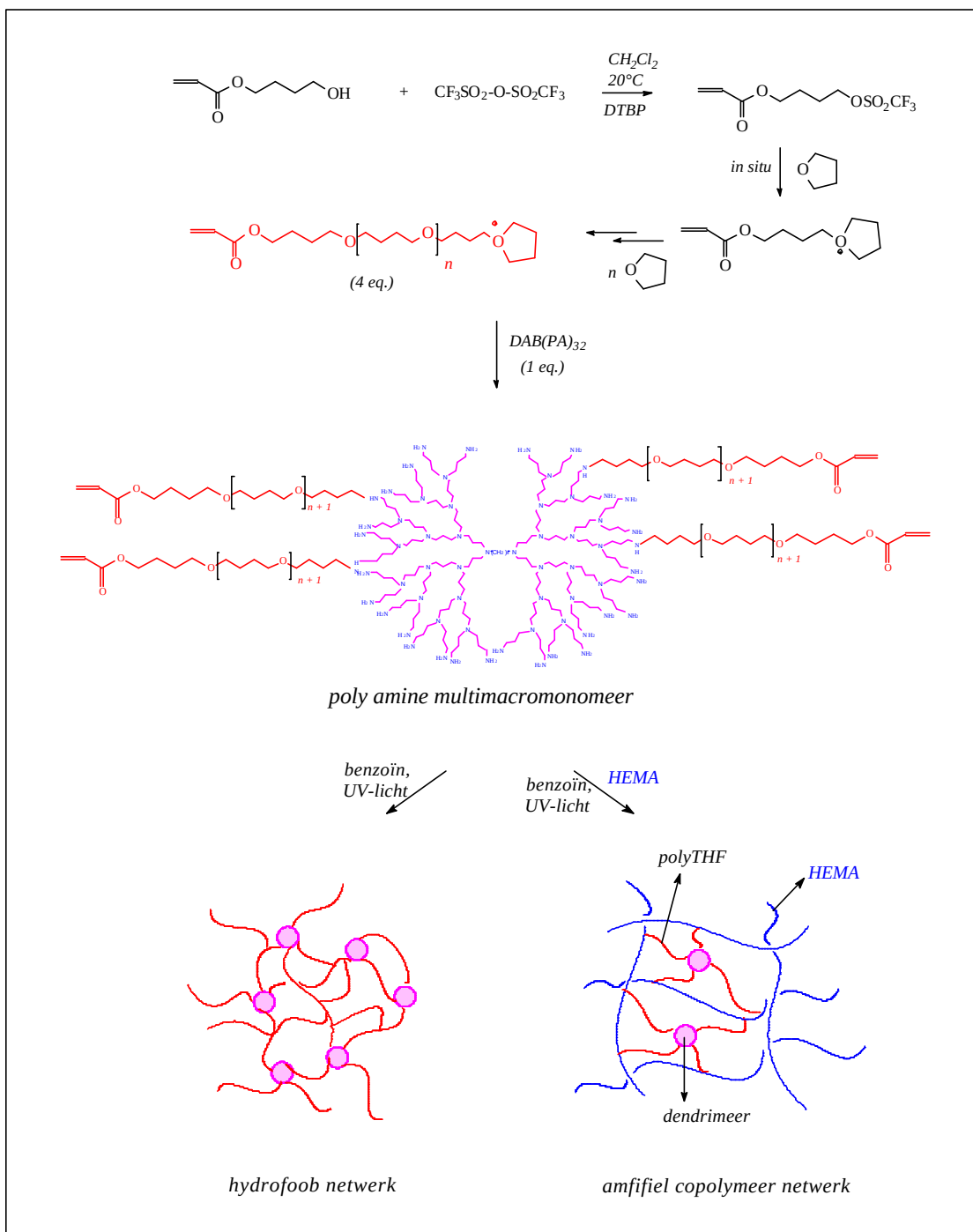
7.2. Synthese van amfifiele netwerken

Initiatie van de THF polymerisatie met 4-(acryloyloxy)butyl trifluoromethaansulfonaat (HBAOTf) leidt tot polyTHF ketens die aan het ene ketenuiteinde een acrylaat functie en aan het andere einde een oxonium ion bezitten. Na de gewenste polymerisatietijd wordt het dendrimeer toegevoegd aan de oplossing van het levend polyTHF, wat de reactie termineert. De verhouding polyTHF – dendrimeer wordt zo gekozen dat er vier of acht polyTHF ketens gegrift worden. Het moleculair gewicht van de polyTHF keten bedraagt 500, 1000, 2000 of 2500 g.mol⁻¹.

Het solvent wordt bij kamertemperatuur onder vacuüm verwijderd. Vervolgens wordt het comonomer HEMA en een UV-initiator (2 mol%) toegevoegd. De oplossing wordt tussen glasplaten gebracht (10 cm x 10 cm) en bij kamertemperatuur gedurende 30 minuten onder een UV-lamp geplaatst ($\lambda = 365$ nm) (schema VII-1) (zie ook 10.2.5.). In de gevormde amfifiele netwerken zijn de dendrimeer eenheden gedispergeerd in een polyTHF – polyHEMA matrix.

Het is belangrijk op te merken dat de synthese van de multimacromonomeren en de radicalaire vernetting ervan *in situ* gebeuren, dit is zonder enige zuivering, wegens de hoge reactiviteit van de acrylaat functies. Om de gevormde multimacromonomeren te karakteriseren, worden er GPC en ¹H-NMR analyses uitgevoerd. Voor het nagaan van de zuiverheid van het gevormde triflaatester, wordt er juist voor de polymerisatie een staal genomen uit het initiatiemengsel en geanalyseerd met ¹H-NMR. Juist voor de terminatie van de polymerisatie, wordt er opnieuw een staal genomen en getermineerd met methanol. Dit staal wordt geanalyseerd met GPC om zodoende het arm moleculair gewicht van het multimacromonomeer te bepalen.

De karakteristieken van de netwerken gebaseerd op stervormige polyTHF – dendrimeer multimacromonomeren worden weergegeven in tabel VII-1.



Schema VII-1 : Synthèse van polyTHF – dendrimeer multimacromonomeer en incorporatie ervan in een netwerk door radicalaire (co)polymerisatie.

Tabel VII-1 : Karakteristieken van de netwerken bestaande uit polyTHF – dendrimeer multimacromonomeren en HEMA.

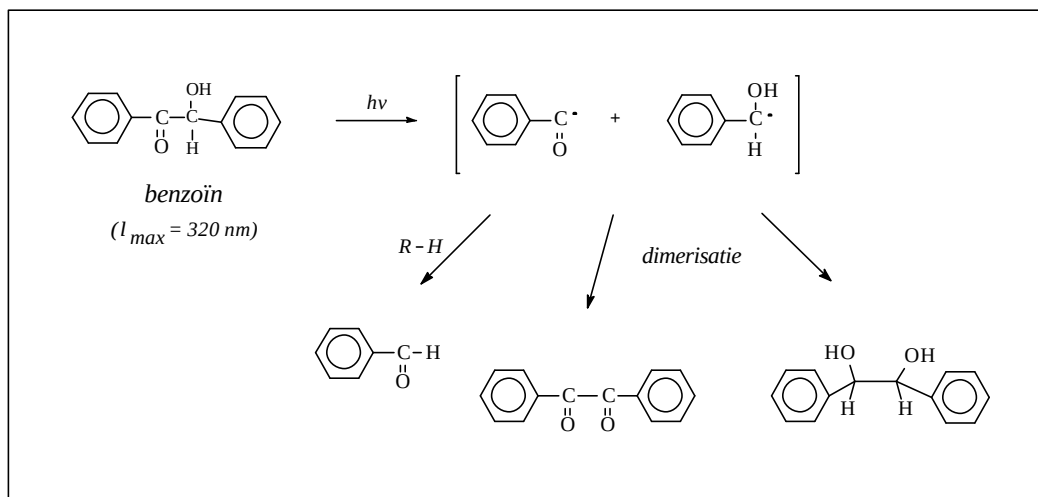
<i>dendrimeer</i>	<i>aantal grafts</i>	$M_{n\ arm}^*$	$P_{d\ arm}^*$	% multimacro- monomeer	% HEMA
DAB(PA) ₁₆	4	510	1.30	100	0
		1010	1.23	20	80
		1050	1.16	40	60
	4	1030	1.16	60	40
		1010	1.11	80	20
		1070	1.20	100	0
	4	2020	1.22	20	80
		1900	1.22	40	60
		2015	1.18	60	40
		2010	1.22	80	20
		1950	1.25	100	0
	8	1050	1.26	100	0
	8	1890	1.20	100	0
DAB(PA) ₃₂	4	520	1.26	100	0
	4	1010	1.24	20	80
		1020	1.18	40	60
		1080	1.24	60	40
		985	1.24	80	20
		1010	1.22	100	0
	4	2010	1.24	20	80
		1985	1.20	40	60
		1930	1.24	60	40
		1980	1.18	80	20
		2090	1.16	100	0
	4	2540	1.20	100	0
	8	1080	1.20	100	0
	8	1935	1.20	100	0

* bepaald via GPC analyse (RI – detector, THF eluens)

Als UV-initiator voor de fotopolymerisatie van de multimacromonomen wordt er gebruik gemaakt van benzoïn. Benzoïn derivaten zijn al lang gekend als efficiënte initiatoren voor de radicalaire polymerisatie van vinyl monomeren.

Benzoïn behoort tot de klasse van unimoleculaire fotoïniatoren (Type I initiator) die een hoge initiator efficiëntie bezitten⁷. Door de snelle fotochemische reactie is de efficiëntie van de initiatie slechts beperkt beïnvloed door interactie met componenten in het mengsel. Dit komt door de korte levenstijd van de aangeslagen toestand zodat benzoïn weinig interageert met de componenten van het mengsel. Hierdoor kan benzoïn gebruikt worden bij bijna alle monomeren, zelfs styreen dat andere initiator types quencht.

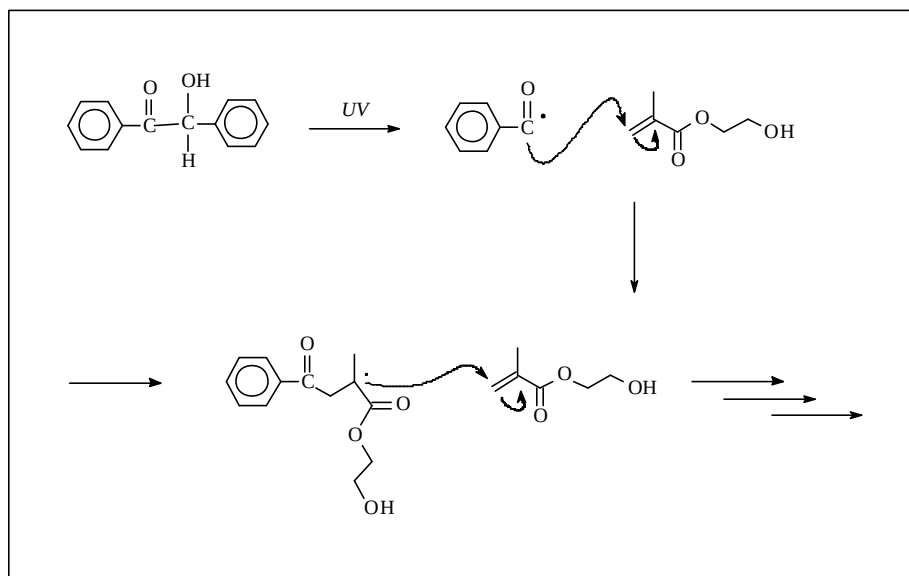
Deze type I fotoïniatoren ondergaan in de aangeslagen toestand een α - splitsing (splitsing van de binding naast de carbonyl groep) wat aanleiding geeft tot een direct fotofragmentatie - proces met de vorming van radicalen die in staat zijn de polymerisatie te initiëren (schema VII-2). Niet alle radicalen die gevormd worden reageren met het monomeer. De gevormde radicalen zitten als het ware gevangen in een solventkooi, waar ze dicht bij elkaar zitten zodat ze gemakkelijk recombinitie kunnen ondergaan. Voor de meeste initiatorsystemen is slechts één op twee van de gevormde radicalen een efficiënte initiator. Maar telkens een benzoyl radicaal gevormd wordt, initieert het de polymerisatiereactie met grote efficiëntie.



Schema VII-2 : Ontbinding van benzoïn door UV-licht.

⁷ K.K. Dietliker, *Chemistry & Technology of UV & EB formulation for coatings, inks & paints* 3, "Photoinitiators for free radical and cationic polymerisation", Ed. by P.K.T. Oldring (1991).

In de fotopolymeriseerbare oplossing is enkel de eerste reactiestap, waar de initiërende deeltjes geproduceerd worden, een fotochemische reactie. De polymerisatie zelf is uitsluitend een reactie tussen de reactieve acrylaat groepen (schema VII-3).



Schema VII-3 : Radicaleire reactie van HEMA met benzoïn als UV-initiator.

De structuur van het multimacromonomeer en het aantal functionele groepen per molecule zijn belangrijke aspecten voor de vorming van het netwerk. Om deze redenen wordt de invloed van verschillende parameters op de fysische en mechanische eigenschappen van het netwerk nagegaan, namelijk :

- ✓ invloed van het moleculair gewicht van polyTHF
- ✓ invloed van het aantal gefrafte ketens
- ✓ generatie van het dendrimeer
- ✓ verhouding multimacromonomeer - HEMA

7.3. Fase gesepareerde copolymeer netwerken

PolyHEMA is een hydrofiel, amorf polymeer met een T_g gelegen tussen 105 en 120 °C⁸, die onafhankelijk is van kleine variaties in de tacticiteit. Bij isotactisch polyHEMA daarentegen is

⁸ J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th edition (1999).

de T_g lager, namelijk $T_g = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, wat toegeschreven wordt aan een grotere flexibiliteit van de polymeerketen⁹. Door zijn hoge T_g is atactisch polyHEMA bij kamertemperatuur een hard, stijf glasachtig materiaal. Het is een hydrofiel polymeer.

PolyTHF is een flexibel semi-kristallijn polymeer met een smeltpunt variërend van 15 tot 40 $^{\circ}\text{C}$, afhankelijk van het moleculair gewicht¹⁰. De T_g van polyTHF is $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹¹. Doordat polyTHF hydrofoob is, zijn de resulterende polyTHF – polyHEMA netwerken amfifiel.

Door het combineren van het *zachte* polyTHF (lage T_g) met het *harde* polyHEMA (hoge T_g), zijn de resulterende netwerken elastomeren.

Alhoewel een aantal parameters de compatibiliteit tussen polymeren kunnen beïnvloeden, blijkt de overeenkomst tussen hun oplosbaarheidsparameters (δ - waarden) een goede aanwijzing te geven over de graad van mengbaarheid¹². Er wordt aangenomen dat het verschil in δ - waarden tussen twee polymeren niet meer dan één eenheid mag bedragen wil men een goede menging bekomen.

De δ - waarde van polyHEMA wordt op dezelfde manier bepaald als in het vorige hoofdstuk beschreven (zie 6.4.1.) en wordt weergegeven in figuur VII-1. Het netwerk op basis van 100 % HEMA wordt bekomen door aan HEMA (zuiverheidsgraad 96 %), dat ethyleenglycoldimethacrylaat als vernetter bevat, 2 mol% benzoïn toe te voegen en onder een UV-lamp te plaatsen.

Uit de resultaten van figuur VII-1 kan voor de gesynthetiseerde polyTHF - HEMA materialen faseseparatie verwacht worden : de δ - waarde van polyTHF bedraagt $17.5\text{ (MPa)}^{1/2}$ ⁸, δ polyHEMA = $23.5\text{ (MPa)}^{1/2}$.

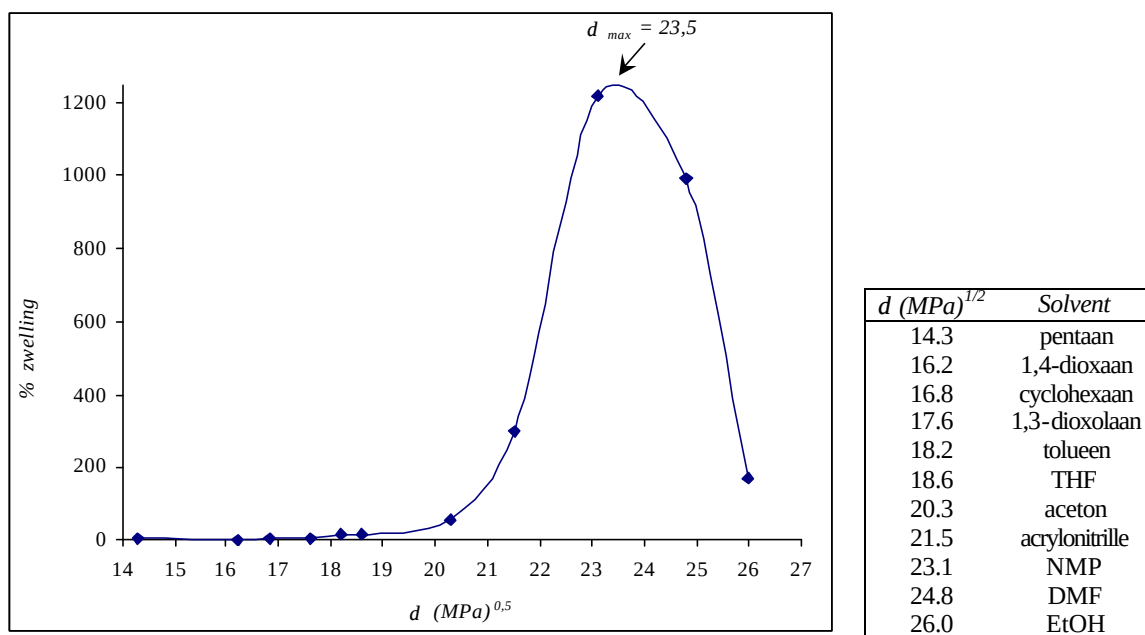
Als de δ - waarde van het netwerk DAB(PA)₁₆ (13 gewichts%) – 4 polyTHF₁₀₀₀ (47 gewichts%) – HEMA (40 gewichts%) bepaald wordt, wordt er een δ_{max} bij $18.6\text{ (MPa)}^{1/2}$ en bij $23.5\text{ (MPa)}^{1/2}$ gevonden (figuur VII-2). Het eerste maximum komt overeen met de δ - waarde van THF en wijst op de interactie tussen oplosmiddel en polyTHF, terwijl het andere maximum overeenkomt met de δ - waarde van zuiver polyHEMA. Hieruit volgt dat er in het netwerk zowel polyTHF als polyHEMA gebieden moeten bestaan.

⁹ G.A. Russell, P.A. Hiltner, D.E. Gregonis, A.C. de Visser, J.D. Andrade, *J. Polym. Sci., Phys.* **18**, 1271 (1980).

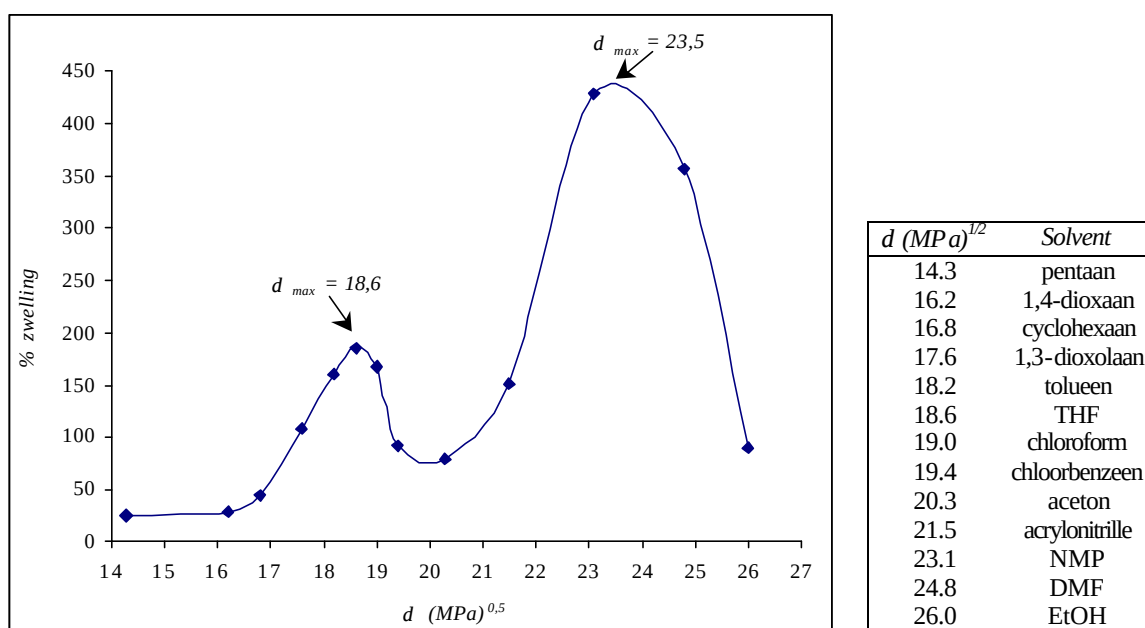
¹⁰ O. Nuyken, S. Pask, *Encyclopedia of polymer science* **16**, 649 (1989).

¹¹ P. Dreyfuss, *Polytetrahydrofuran*, Gordon and Breach Publishers, New York (1982).

¹² A.A. Donatelli, L.H. Sperling, D.A. Thomas, *Macromolecules* **9**, 671 (1976).



Figuur VII-1 : Bepaling van de oplosbaarheidsparameter d van polyHEMA netwerk via meting van de zwellingsfactor Q van het vernette polymeer in verschillende solventen.



Figuur VII-2 : Bepaling van de oplosbaarheidsparameter d van het netwerk DAB(PA)₁₆-4 polyTHF₁₀₀₀-40 % HEMA.

7.4. Eigenschappen van amfifiele dendrimeer netwerken

7.4.1. Oplosbare fractie en zwellingsgraden

De oplosbare fractie van de netwerken wordt bepaald om de kwaliteit van de netwerkvorming na te gaan en gebeurt op dezelfde manier als beschreven in 6.4.1..

De zwelling van de gezuiverde netwerken wordt bij kamertemperatuur in THF, ethanol en H₂O (pH 7) bepaald. De resultaten worden in tabel VII-2 weergegeven.

Uit deze resultaten blijkt dat de oplosbare fractie vrij laag is, zeker als men rekening houdt met het feit dat de netwerkvorming een één pot reactie is zonder tussentijdse zuivering. De radicalaire vernetting van de multimacromonomenen gaat zodoende door met grote efficiëntie. Daar de multimacromonomeer oplossing al na één minuut (bij kamertemperatuur) onder de UV-lamp volledig vernet is, is de vernettingsreactie een radicalaire reactie geweest en niet een thermische Michael additie.

De oplosbare fractie neemt af met dalend % HEMA. Hieruit blijkt dat HEMA een negatieve invloed heeft op de efficiëntie van de vernetting daar het zorgt voor een zekere incompatibiliteit tussen de diverse segmenten. De hoge oplosbare fractie bij DAB(PA)₁₆ – 8*polyTHF komt doordat bij de vernetting alle primaire amines van het dendrimeer aan de reactie zouden moeten deelnemen. Wegens sterische hindering en beperkte mobiliteit is dit echter bijna onmogelijk zodat niet alle polyTHF – dendrimeer eenheden vernet kunnen worden.

Tabel VII-2 : Oplosbare fractie en zwellingsgraden Q voor de radicalair gevormde copolymeer netwerken op basis van polyTHF – dendrimeer multimacromonomeer en HEMA.

	<i>aantal + M_n polyTHF</i>	<i>% multima- cromono- meer</i>	<i>% HEMA</i>	<i>oplosbare fractie (%)</i>	Q_{THF} (%)	Q_{EtOH} (%)	Q_{H_2O} (%)
HEMA	-	0	100	7	69	180	80
DAB(PA) ₁₆	4*510	100	0	18	141	164	191
	4*1010	20	80	20	146	122	322
	4*1050	40	60	20	205	177	321
	4*1030	60	40	12	225	213	272
	4*1010	80	20	8	238	241	254
	4*1070	100	0	6	272	242	130
	4*2020	20	80	12	106	273	296
	4*1900	40	60	11	156	269	276
	4*2015	60	40	9	262	223	178
	4*2010	80	20	8	266	206	121
	4*1950	100	0	12	285	224	109
	8*1050	100	0	26	267	190	152
	8*1890	100	0	31	295	275	115
DAB(PA) ₃₂	4*520	100	0	4	148	227	170
	4*1010	20	80	17	86	200	326
	4*1020	40	60	12	92	170	318
	4*1080	60	40	11	102	180	269
	4*985	80	20	5	116	120	240
	4*1010	100	0	3	143	189	180
	4*2010	20	80	15	99	267	335
	4*1985	40	60	14	120	222	319
	4*1930	60	40	10	132	162	296
	4*1980	80	20	12	159	153	245
	4*2090	100	0	3	178	163	230
	4*2540	100	0	8	204	131	128
	8*1080	100	0	11	278	200	175
	8*1935	100	0	13	290	144	138

Uit deze resultaten blijkt dat de zwelling in ethanol noch afhankelijkheid van het percentage HEMA noch van de samenstelling van het polyTHF – dendrimeer multimacromonomeer vertoont.

De zwelling in THF daarentegen is wel afhankelijk van de netwerk samenstelling, waarbij blijkt dat de zwellingsgraad toeneemt met

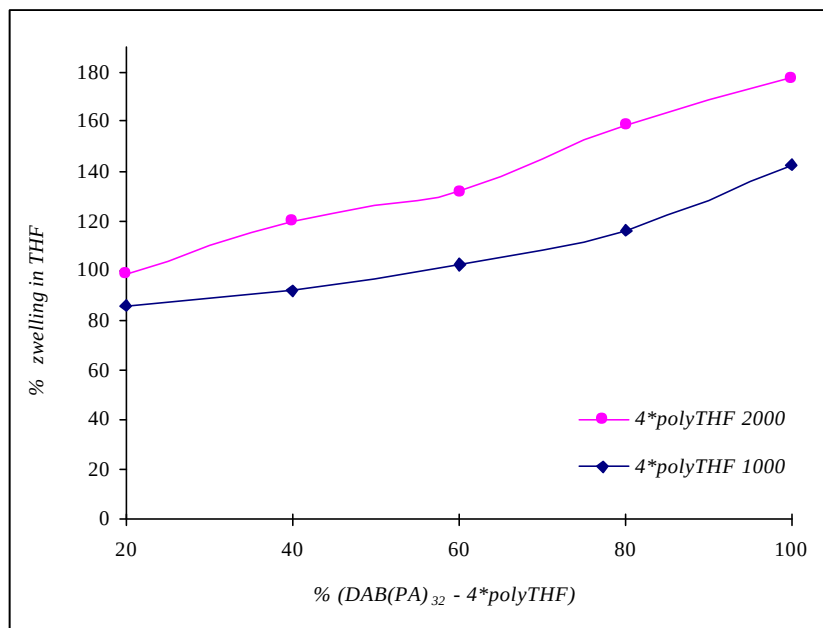
- ✓ dalend percentage HEMA
- ✓ toenemend moleculair gewicht van polyTHF
- ✓ dalende generatie dendrimeer

De eerste twee vaststellingen kunnen verklaard worden door de affiniteit tussen de toenemende hoeveelheid polyTHF en THF. Als de lengte van de polyTHF keten afneemt, kan het netwerk zich minder uitstrekken door de verhoogde segmentsdensiteit wat een kleinere zwellingsgraad als gevolg heeft. Bij lagere generatie dendrimeer neemt de fractie polyTHF toe, waardoor een stijging van de zwellingsgraad in THF waargenomen wordt. Figuur VII-3 toont de zwelling in THF in functie van het percentage multimacromonomeer polyTHF – dendrimeer DAB(PA)₃₂ voor polyTHF M_n 1000 en M_n 2000.

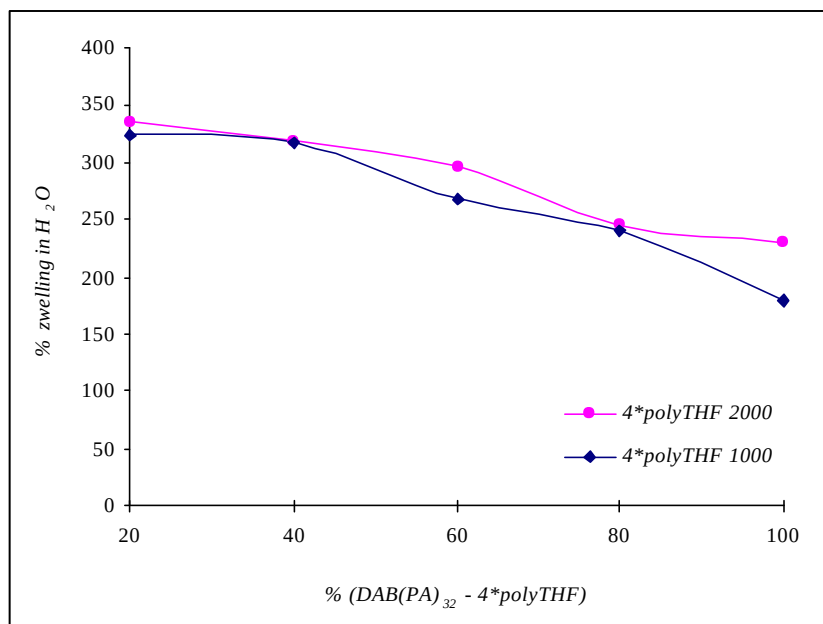
De zwelling in H₂O

- ✓ neemt toe met toenemend percentage HEMA (hydrofiel polymeer) (figuur VII-4)
- ✓ neemt toe met de generatie van het hydrofiele dendrimeer
- ✓ neemt af met de lengte van de polyTHF keten (hydrofoob polymeer)

De zwelling in water komt door de interactie tussen water en de hydroxylgroep van polyHEMA. De zwellingsgraden in H₂O en THF zijn met elkaar vergelijkbaar. Zelfs bij een groot percentage polyTHF zwelt het netwerk nog meer dan 100 % in water. Dit komt door de aanwezigheid van de hydrofiele dendrimeer eenheden in het vrij hydrofobe netwerk.



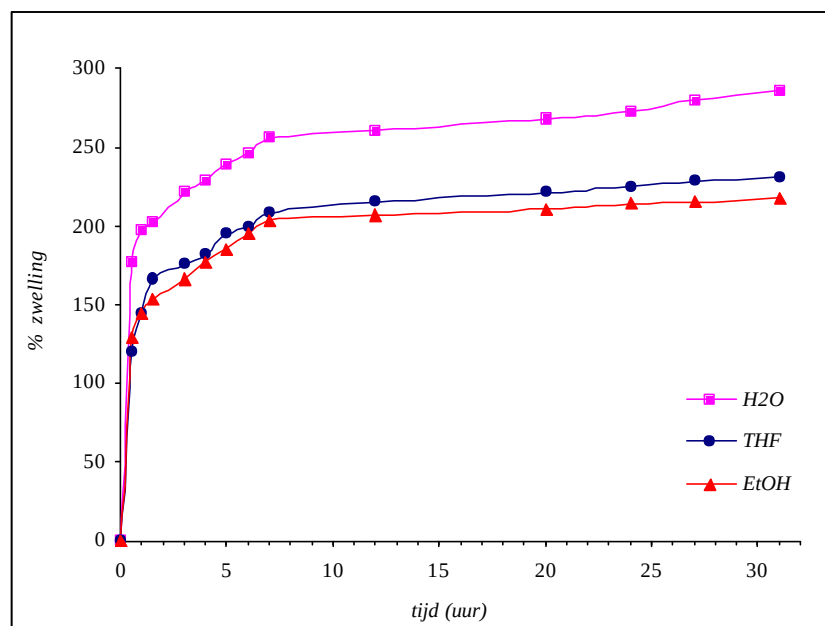
Figuur VII-3 : Zwellingsgraad in THF in functie van het percentage multimacromonomeer voor amfifiele DAB(PA)₃₂ - 4 polyTHF - HEMA netwerken.



Figuur VII-4 : Zwellingsgraad in H₂O in functie van het percentage multimacromonomeer voor amfifiele DAB(PA)₃₂ - 4 polyTHF - HEMA netwerken.

Uit bovenstaande figuren blijkt dat de netwerken zowel in water als in THF kunnen zwellen en dat de verhouding van hydrofiele en hydrofobe segmenten het zwellingsgedrag van de amfifiele netwerken kan controleren. Variaties in de lengte van de polyTHF keten laten mede toe de zwellingsgraad te regelen.

Uit figuur VII-5 blijkt dat er na acht uur in zowel THF, EtOH als H₂O zwellingsevenwicht bereikt wordt.

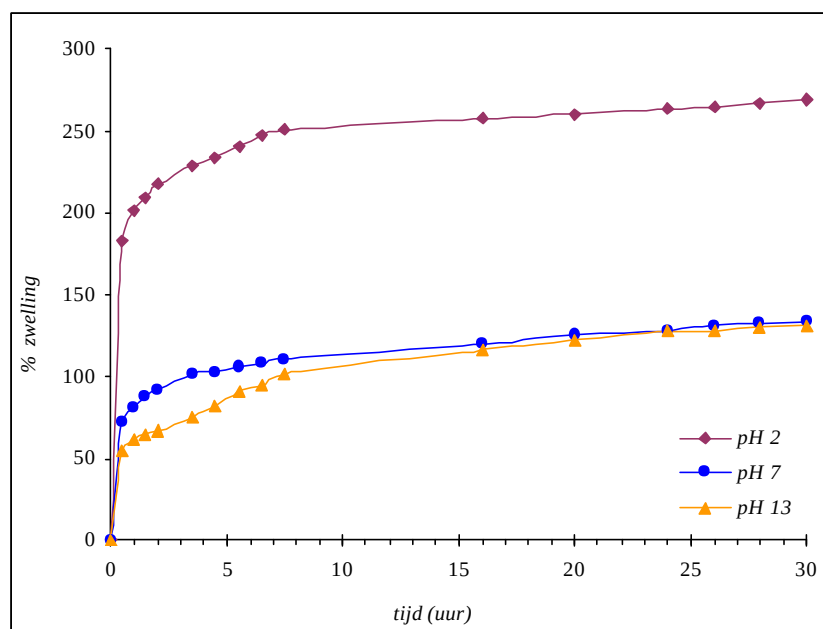


Figuur VII-5 : Zwelling in functie van de tijd voor DAB(PA)₁₆-4 polyTHF₁₀₀₀-40 % HEMA.

In water met variërende pH neemt de zwelling toe met dalende pH, zoals blijkt uit figuur VII-6. Dit komt doordat in zuur milieu de amines van het dendrimeer geprotoneerd worden waardoor het volume en de flexibiliteit van de dendrimeer eenheden toeneemt^{13,14}. In basisch milieu is het hydrodynamische volume van de dendrimeren klein zodat maar een beperkte beweging van de polyTHF ketens mogelijk is, resulterend in een lagere zwellingsgraad (zie ook 6.4.1.).

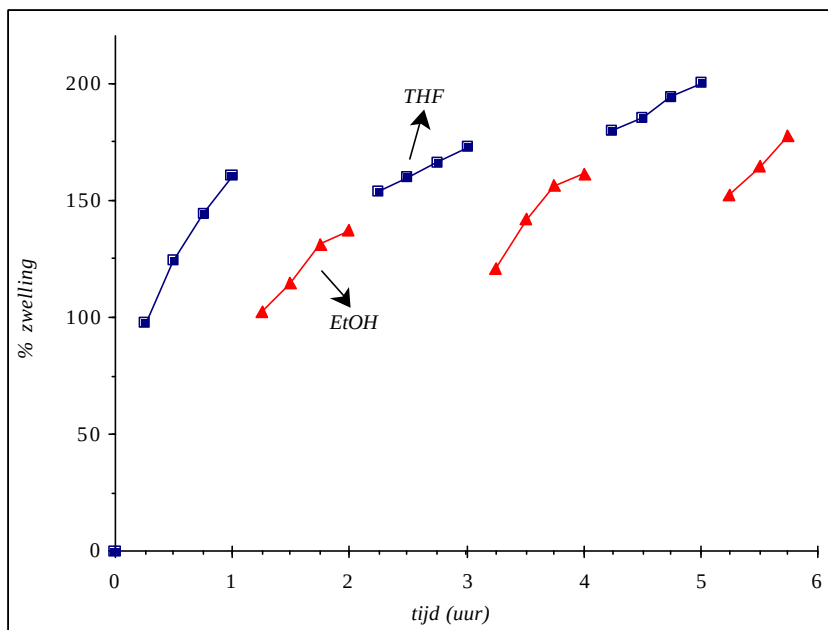
¹³ R. Scherrenberg, B. Coussens, P. van Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. de Brabander, K. Mortensen, *Macromolecules* **31**, 456 (1998).

¹⁴ P. Welch, M. Muthukumar, *Macromolecules* **31**, 5892 (1998).



Figuur VII-6 : Zwelling in functie van de tijd bij variërende pH, voor $DAB(PA)_{32}-4\text{ polyTHF}_{2500}$.

Het netwerk $DAB(PA)_{16}-4\text{ polyTHF}_{2000}-60\%$ HEMA wordt afwisselend één uur in THF als solvent geplaatst en één uur in EtOH. Als de zwellingsgraad in functie van de tijd gevolgd wordt blijkt dat telkens wanneer het netwerk vanuit THF in EtOH gebracht wordt, er krimp optreedt van het gezwollen netwerk (lagere zwellingsgraad dan in THF) (figuur VII-7). Zowel in THF als in EtOH neemt de zwellingsgraad toe in functie van de tijd. De stijging van de zwellingsgraad in EtOH is mogelijk te wijten aan de vorming van waterstofbruggen tussen HEMA en EtOH. Als het netwerk terug in THF gebracht wordt, is de zwelling groter dan in EtOH door like – like van polyTHF en THF. Het netwerk vertoont een reversibel zwelgedrag.



Figuur VII-7 : Reversibele zwelling in functie van de tijd in THF en EtOH voor het netwerk bestaande uit $DAB(PA)_{16} - 4 \text{ polyTHF}_{2000} - 60 \% \text{ HEMA}$.

7.4.2. Morfologie van de netwerken

De morfologie van de amfifiele netwerken wordt op dezelfde manier nagegaan als in de vorige hoofdstukken. De resultaten worden weergegeven in tabel VII-3.

Een eerste belangrijke waarneming uit deze tabel is de aanwezigheid van twee aparte glastransitietemperaturen. De eerste T_g is van de amorfe polyTHF fase en de tweede van de amorfe polyHEMA fase. Dit betekent dat de hydrofiele en hydrofobe segmenten in het amfifiele netwerk thermodynamisch incompatibel zijn zodat de amorfe fase heterogeen is. Als zuiver HEMA vernet wordt, wordt er een T_g bij 90 °C waargenomen. In de amfifiele multimacromonomeer – HEMA netwerken ligt de T_g van polyHEMA tussen 50 en 147 °C. Er dient opgemerkt te worden dat de glastransitie overgang van polyHEMA gespreid is over een breed temperatuursgebied zodat er variaties in de bepaling van de T_g kunnen optreden (zie ook 7.4.3. figuur VII-11).

Een tweede waarneming is de bijna afwezigheid van kristalliniteit in de polyTHF segmenten. Door de vernetting en de aanwezigheid van HEMA beschikken de ketens maar over een beperkte beweeglijkheid waardoor het vormen van kristallen bemoeilijkt wordt. Enkel als het molecuulair gewicht van de polyTHF keten 2000 g.mol⁻¹ is, is er kristallisatie mogelijk. De

kristalliniteit neemt toe met afnemend percentage HEMA. Bij kamertemperatuur is er geen kristalliniteit aanwezig. Figuur VII-8 toont de DSC curve van multimacromonomeer DAB(PA)₃₂ – 4 polyTHF₂₀₀₀ met 0 % HEMA en met 40 % HEMA. Bij 40% HEMA is zowel de T_g van polyTHF als van polyHEMA zichtbaar.

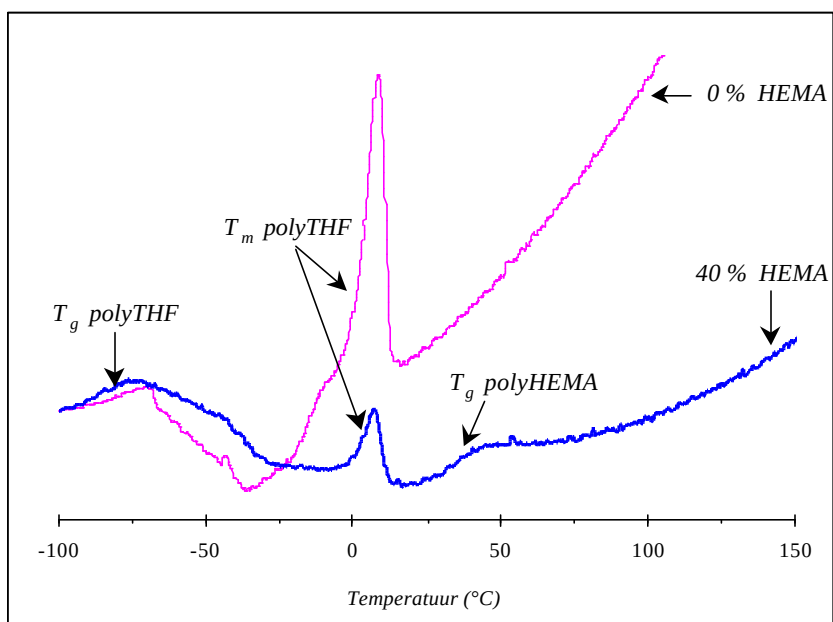
Tabel VII-3 : DSC analyses^{o)} van netwerken bestaande uit polyTHF – dendrimeer multimacromonomeren en HEMA (radicalaire vernetting).

	<i>aantal + M_n polyTHF</i>	<i>% multima- cromono- meer</i>	<i>% HEMA</i>	<i>T_{g1} (°C)</i>	<i>T_{g2} (°C)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>T_m (°C)</i>	<i>$D H_m$ (J.g⁻¹)</i>	<i>% kristal- liniteit^{b)}</i>
polyHEMA	-	0	100	-	+ 90	-	-	-	-
DAB(PA) ₁₆	4*510	100	0	- 73	-	-	-	-	-
	4*1010	20	80	- 81	91	-	-	-	-
	4*1050	40	60	- 73	121	-	-	-	-
	4*1030	60	40	- 73	147	-	-	-	-
	4*1010	80	20	- 75	138	-	-	-	-
	4*1070	100	0	- 82	-	-	-	-	-
	4*2020	20	80	- 63	110	-	3	6	3
	4*1900	40	60	- 81	-	- 10	5	22	10
	4*2015	60	40	- 80	-	- 16	3	23	10
	4*2010	80	20	- 61	-	- 27	- 2	25	11
	4*1950	100	0	- 82	-	-	- 9	29	13
	8*1050	100	0	- 76	-	- 27	- 15	2	1
	8*1890	100	0	- 77	-	- 13	0	31	16

DAB(PA) ₃₂	4*520	100	0	- 73	-	-	-	-	-
	4*1010	20	80	- 81	100	-	-	-	-
	4*1020	40	60	- 86	-	-	- 3	2	1
	4*1080	60	40	- 84	-	-	-	-	-
	4*985	80	20	- 81	-	-	-	-	-
	4*1010	100	0	- 81	-	-	- 19	2	1
	4*2010	20	80	- 78	90	-	- 2	6	3
	4*1985	40	60	- 84	81	-	2	6	3
	4*1930	60	40	- 84	50	-	2	7	3
	4*1980	80	20	- 76	-	-	4	6	3
	4*2090	100	0	- 82	-	- 19	1	22	10
	4*2540	100	0	- 84	-	- 18	1	29	13
	8*1080	100	0	- 75	-	-	-	-	-
	8*1935	100	0	- 78	-	- 34	-7	14	8

a) + 10 °C.min.⁻¹, van - 105 °C tot + 70 °C

b) % kristalliniteit = $(DH_m / DH_m^{100\%}) * 100$, met $DH_m^{100\%} = 222 \text{ J.g}^{-1}$ ¹⁵



Figuur VII-8 : DSC opnamen van multimacromonomeer DAB(PA)₃₂ – 4 polyTHF₂₀₀₀ vernet met 0 % HEMA en 40 % HEMA.

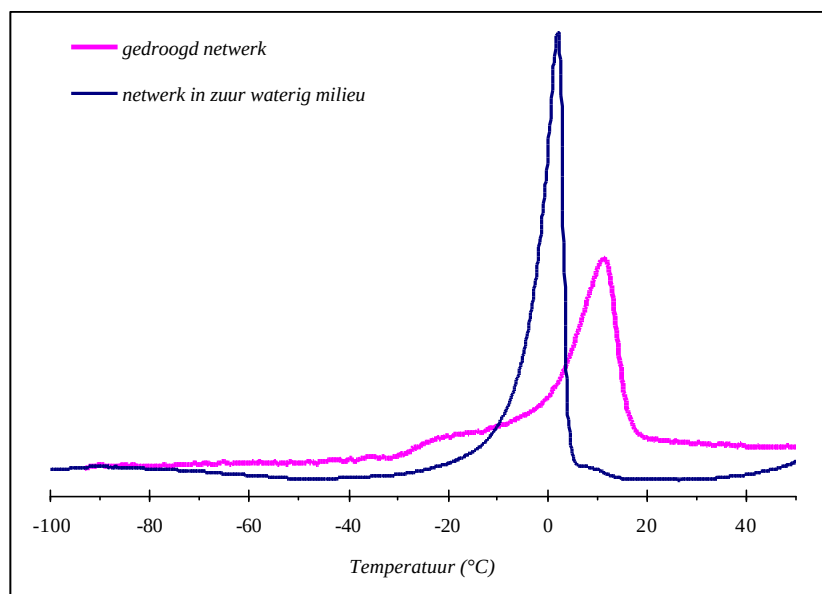
¹⁵ C. Wang, S. Cooper, *Macromolecules* **16**, 775 (1983).

Zoals blijkt uit figuur VII-6 neemt de zwellingsgraad van het netwerk toe met dalende pH. Als het netwerk $\text{DAB(PA)}_{32} - 4 \text{ polyTHF}_{2500}$ in zuur of basisch water zwelt, blijkt dat de kristalliniteit sterk toeneemt in vergelijking met het niet behandelde droge netwerk (tabel VII-4). Figuur VII-9 toont de DSC curven van “droog” netwerk en gezwollen in waterig zuur milieu. Als het netwerk gezwollen is in water, wordt er een scherpere smeltpiek van de polyTHF segmenten waargenomen dan bij het droge netwerk. Hieruit blijkt dat het waterig netwerk moet bestaan uit een grote fractie kristallijn polyTHF. Dit is mogelijk als er een combinatie is van chemische en fysische vernetting in het gezwollen netwerk. De fysische vernetting gebeurt bij lage temperatuur ($< 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$) door de vorming van kristallijne polyTHF domeinen. De gezwollen netwerken kunnen zodoende gezien worden als hydrogelen met bij lage temperatuur kristallijne segmenten.

Tabel VII-4 : Kristalliniteit van $\text{DAB(PA)}_{32} - 4 \text{ polyTHF}_{2500}$ neemt toe met dalende pH.

	$T_c \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_m \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$DH_m \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$	% kristalliniteit ^{a)}
droog netwerk	- 18	1	29	13
zuur netwerk	- 18	- 4	196	88
basisch netwerk	- 20	- 2	164	74

^{a)} % kristalliniteit = $(DH_m / DH_m^{100\%}) * 100$, met $DH_m^{100\%} = 222 \text{ J.g}^{-1}$ ¹⁵



Figuur VII-9 : DSC curven van het netwerk $\text{DAB(PA)}_{32} - 4 \text{ polyTHF}_{2500}$ droog en gezwollen in waterig zuur milieu.

7.4.3. DMA

Polymere zijn viscoëlastische materialen en gedragen zich deels als elastisch, deels als visceus materiaal. Aan de hand van *dynamische parameters* die met de dynamische mechanische methode bekomen worden, kunnen verbanden gelegd worden tussen de structuur en de eigenschappen van materialen. Dynamische mechanische analyse (DMA) neemt in de polymeerwetenschap als techniek een belangrijke plaats in wegens de grote gevoeligheid voor veranderingen in interne moleculaire mobiliteit (gevoeligheid is 1000 maal groter dan bij DSC). Vooral de transities die corresponderen met de glastemperatuur overgangen geven waardevolle informatie over de morfologie van polymeermaterialen. Faseseparatie in multicomponent polymeermaterialen kan eveneens aangetoond worden via het nagaan van hun viscoëlastische eigenschappen.

Als een perfect elastische stof een sinusoidale spanning σ ondergaat, zal de vervorming ϵ exact in fase optreden met de opgelegde spanning (fasehoek $\delta = 0$)¹⁶. Voor deze materialen geldt de wet van Hooke die zegt dat de spanning evenredig is met de vervorming. Deze wet laat ook toe de Young modulus van een materiaal te definiëren, namelijk

$$E = \frac{\text{spanning}}{\text{vervorming}} = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1)$$

Een compleet visceus materiaal daarentegen zal reageren met een vervorming die 90° achterligt op de spanning. De spanning is evenredig met de snelheid van vervorming, met η de viscositeit van de oplossing (wet van Newton).

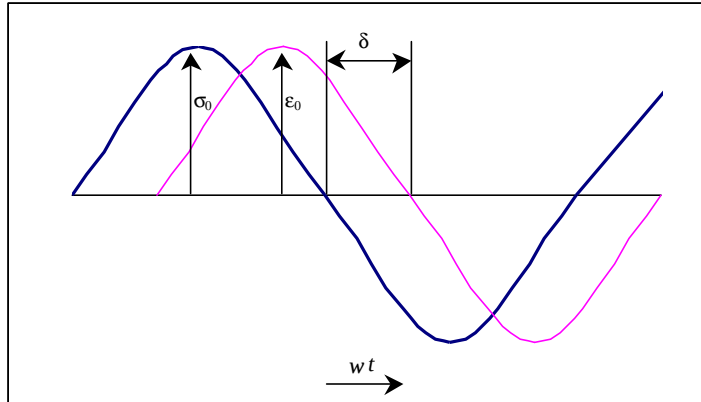
$$\sigma = \eta \frac{\delta \epsilon}{\delta t} \quad (2)$$

Polymere zijn viscoëlastische materialen : ze vertonen een vervorming die met een bepaalde fasehoek δ ($\delta < 90^\circ$) achter ligt op de aangelegde spanning (figuur VII-10) :

¹⁶ Merk op : δ (= dempingsfactor) heeft niets gemeen met de oplosbaarheidsparameter (δ - waarde).

$$\sigma = \sigma_0 (\sin \omega t + \delta) \quad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (4)$$



Figuur VII-10 : Schematische voorstelling van de respons (ε) van een viscoëlastisch materiaal op de aangelegde sinusoidale spanning (σ).

De grootte van de hoek δ hangt af van de fractie van interne bewegingen in het materiaal die in hetzelfde frequentiegebied optreden als deze van de opgelegde spanning.

Vergelijking (3) kan als volgt herwerkt worden :

$$\sigma = \underbrace{(\sigma_0 \cos \delta) \sin \omega t}_{\substack{\text{in fase} \\ \text{("elastisch")}}} + \underbrace{(\sigma_0 \sin \delta) \cos \omega t}_{\substack{\text{uit fase} \\ \text{("visceus")}}} \quad (5)$$

Uit deze laatste vergelijking blijkt dat de spanning ontbonden kan worden in twee componenten : een component in fase ("elastisch" gedeelte) en een component uit fase ("visceus" gedeelte) met de vervorming, wat wijst op de aanwezigheid van twee dynamische moduli.

De twee dynamische moduli kunnen gedefinieerd worden als :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad \text{Opslagmodulus} \quad (6)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad \text{Verliesmodulus} \quad (7)$$

E' karakteriseert de mogelijkheid van een polymeer om energie op te slaan (elastisch gedrag) terwijl E'' een weergave is van de neiging van het materiaal om energie te verspreiden (visceus gedrag).

In DMA analyses worden de viscoëlastische eigenschappen van een materiaal vaak uitgedrukt als de verhouding van de verliesmodulus tot de opslagmodulus. $\tan \delta$ ($\sin \delta / \cos \delta$), die ook de verliesfactor wordt genoemd, is met andere woorden de verhouding van de energie die verloren gaat tot de energie die per cyclus opgeslagen wordt:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Verliesfactor} \quad (8)$$

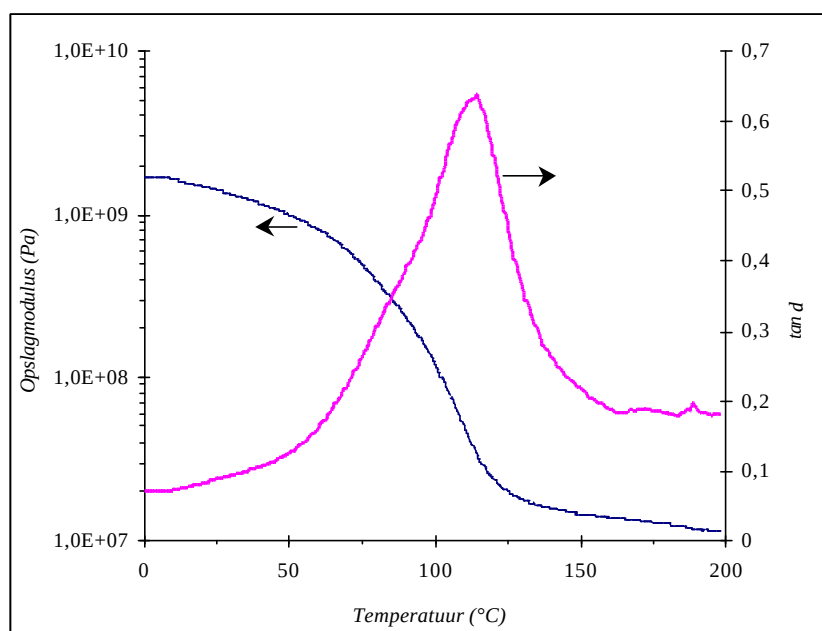
$\tan \delta$ is ook een indicator voor het visceuse ten opzichte van het elastische gedeelte van een polymeer.

De dynamische eigenschappen van een materiaal kunnen zowel gemeten worden in functie van de temperatuur bij een constante frequentie als bij een constante temperatuur voor een variërende frequentie. In elk geval wordt een maximum in $\tan \delta$ waargenomen indien de frequentie van “een beweging” in het materiaal samenvalt met de opgelegde frequentie. Dit komt omdat onder de T_g geen ketenrotaties mogelijk zijn en de energieoverdracht minimaal is, resulterend in een lage $\tan \delta$. Bij de glastransitietemperatuur wordt de verliesmodulus maximaal en wordt een piek waargenomen in het $\tan \delta$ verloop in functie van de temperatuur.

De verschillende multimacromonomeer – HEMA netwerken worden via DMA geanalyseerd. De analyses worden uitgevoerd van $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ tot $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$, met een frequentie van 1 Hz en een opwarmsnelheid van $1\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. De transitietemperaturen zijn, zoals gewoonlijk, lichtjes hoger dan wat geobserveerd wordt bij DSC analyse daar de techniek veel gevoeliger is dan DSC.

Figuur VII-11 toont de dynamische parameters E' en $\tan \delta$ in functie van de temperatuur van vernet polyHEMA. Bij de glasovergang, dit is de overgang van glas- naar rubbertoestand, veroorzaakt de toename van bewegingsvrijheid in het materiaal een plotse afname van $\log E'$ en een maximum in de $\tan \delta$ curve. De T_g van het materiaal wordt in dit onderzoek gedefinieerd als de temperatuur die overeenkomt met het maximum bij $\tan \delta$, waarbij de uitwendig aangelegde frequentie samenvalt met de frequentie van de ketentrillingen. Hieruit volgt dat de ligging van de piek afhankelijk is van de aangelegde frequentie. Voor polyHEMA is de glastransitie gespreid over een breed temperatuursgebied. De piek van $\tan \delta$ begint rond 40 °C en eindigt rond 160 °C. Secondaire transitie kunnen geobserveerd worden bij hogere temperaturen⁹ maar worden in dit onderzoek niet bepaald.

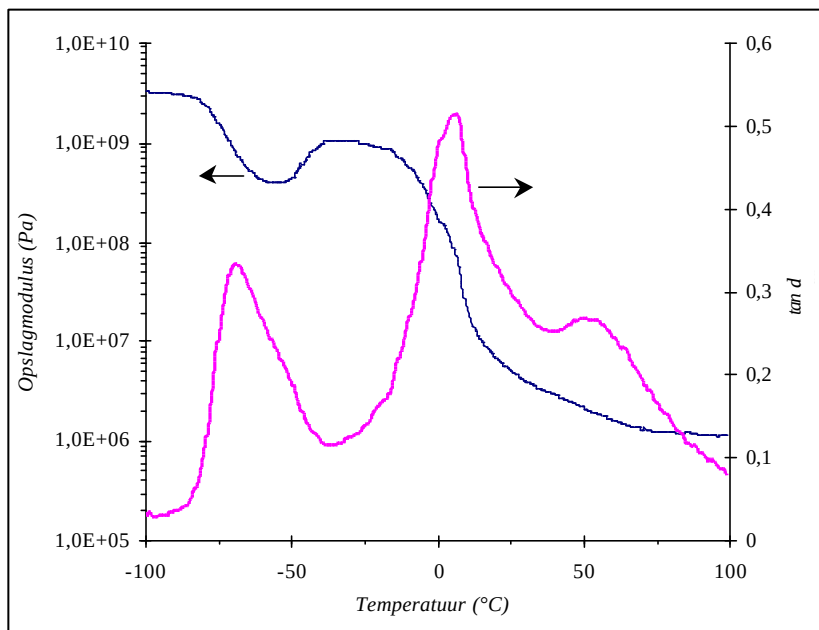
Voor een lineair polymeer wordt bij hogere temperaturen een tweede transitie waargenomen, die veroorzaakt wordt door de overgang van rubber- naar vloeitoestand. Deze ligging is frequentie onafhankelijk.



Figuur VII-11 : Opslagmodulus en $\tan \delta$ in functie van de temperatuur voor vernet polyHEMA (frequentie 1 Hz, opwarmingsnelheid 1 °C.min.⁻¹).

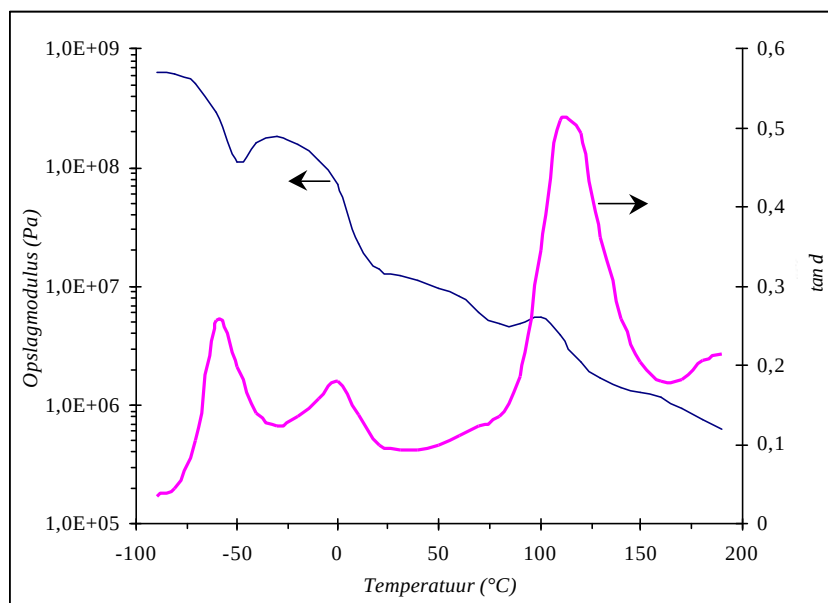
In figuur VII-12 vertoont de $\tan \delta$ curve in functie van de temperatuur van $\text{DAB(PA)}_{32} - 4 \text{ polyTHF}_{2000}$ een eerste maximum bij lage temperatuur, dat overeenkomt met de glastransitietemperatuur van polyTHF ($T_g = -69^\circ\text{C}$). Een tweede piek rond 6°C correspondeert met het smelten van de kristallijne polyTHF segmenten. Het derde maximum komt overeen met secundaire transitie in de polyTHF keten.

Bij analyse van de opslagmodulus in functie van de temperatuur, kunnen drie verschillende fenomenen geobserveerd worden. Eerst is er een daling in $\log E'$ door de transitie van de glas- naar rubbertoestand. Vervolgens is er een toename van de opslagmodulus. Dit kan verklaard worden door de kristallisatie van de polyTHF segmenten, die boven hun T_g een grotere bewegingsvrijheid hebben zodat kristallisatie mogelijk is. Deze kristallisatie zorgt voor verharding van het polymeer netwerk zodat er een toename van $\log E'$ waargenomen wordt. Als derde aspect wordt er een scherpe daling in de opslagmodulus waargenomen, rond de T_m . De waarden van de opslagmodulus zijn bij de lage temperaturen typisch voor een glasachtig semi-kristallijn materiaal ($\sim 10^9 \text{ Pa}$) en boven 20°C voor een elastomeer materiaal ($\sim 10^6 \text{ Pa}$).



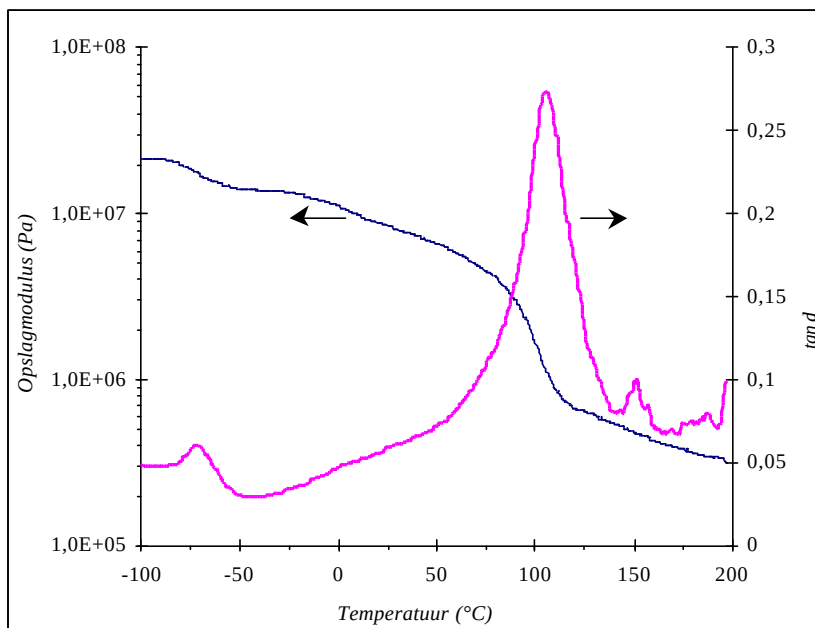
Figuur VII-12 : Opslagmodulus en $\tan \delta$ in functie van de temperatuur voor $\text{DAB(PA)}_{32} - 4 \text{ polyTHF}_{2000}$ (frequentie 1 Hz, opwarmingsnelheid $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

In de DMA analyse van $\text{DAB(PA)}_{16} - 4 \text{ polyTHF}_{2000} - 40 \% \text{ HEMA}$ (figuur VII-13), vertoont de $\tan \delta$ curve een eerste maximum bij -60°C , wat komt door de glasovergang van de amorfe polyTHF segmenten. Het tweede maximum in de curve komt door het smelten van de kristallijne polyTHF segmenten. De grootste piek bij $\tan \delta$ begint bij 75°C en gaat tot 150°C , wat correspondeert met de glastransitie van polyHEMA. In overeenkomst met de $\tan \delta$ curve, is er een lichte daling en vervolgens een toename van de opslagmodulus rond de T_g van de polyTHF segmenten. Een verdere daling van E' is er bij de T_m van polyTHF en bij de T_g van polyHEMA.



Figuur VII-13 : Opslagmodulus en $\tan \delta$ in functie van de temperatuur voor $\text{DAB(PA)}_{16} - 4 \text{ polyTHF}_{2000} - 40 \% \text{ HEMA}$ (frequentie 1Hz, opwarmingssnelheid $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

In figuur VII-14 wordt er voor $\text{DAB(PA)}_{16} - 4 \text{ polyTHF}_{2000} - 80 \% \text{ HEMA}$ in de $\tan \delta$ curve geen signaal meer waargenomen voor het smelten van de polyTHF segmenten. De brede piek gaande van 0°C tot 150°C is afkomstig van de T_g van polyHEMA en maskeert zodoende het smeltproces van de polyTHF segmenten. Doordat de glastransitie van polyHEMA gespreid is over een breed temperatuursgebied, kunnen er via DMA analyse geen gescheiden signalen bekomen worden. Het signaal van de glasovergang van polyTHF is kleiner dan in het vorige geval wat komt door de beperkte mobiliteit van de ketens en door de aanwezigheid van de polyHEMA segmenten. Een kleine daling in de opslagmodulus wordt er waargenomen rond -70°C (polyTHF) en een scherpe transitie voor de T_g van polyHEMA ($\approx 120^\circ\text{C}$).



Figuur VII-14 : Opslagmodulus en $\tan \delta$ in functie van de temperatuur voor $DAB(PA)_{16} - 4 \text{ polyTHF}_{2000} - 80 \% \text{ HEMA}$ (frequentie 1Hz, opwarmingssnelheid $1 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

Uit deze resultaten blijkt dat er twee afzonderlijke T_g 's waargenomen worden die afkomstig zijn van een heterogene amorfe fase. Als het percentage HEMA afneemt, schuiven de glastransitietemperaturen naar elkaar toe, waaruit blijkt dat de compatibiliteit tussen de diverse segmenten toeneemt (figuur VII-15). In de limiet, namelijk bij compatibiliteit tussen de segmenten op bijna moleculaire schaal, vertoont de $\tan \delta$ - temperatuur curve maar één maximum¹⁷. De ligging ervan wordt gegeven door volgende vergelijking^{18,19}:

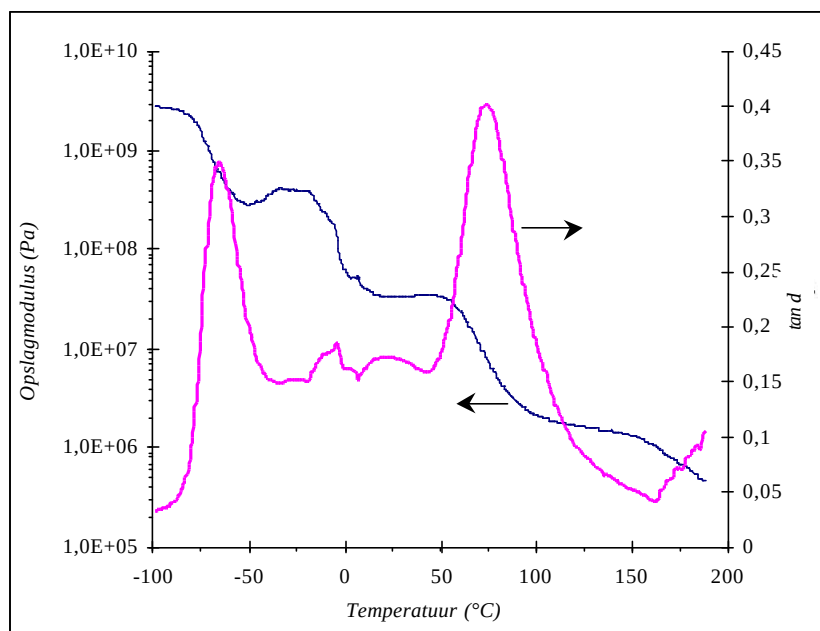
$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (9)$$

waarbij w_1 , w_2 de gewichtsfracties en T_{g1} , T_{g2} de glastransitietemperaturen van beide homopolymeren, van de samenstellende componenten in het polymeermengsel, voorstellen.

¹⁷ H.L. Frisch, D. Klempner, H.K. Yoon, K.C. Frisch, *Macromolecules* **13**, 1156 (1980).

¹⁸ T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1**, 123 (1956).

¹⁹ P.R. Couchman, *Macromolecules* **11**, 1156 (1978).



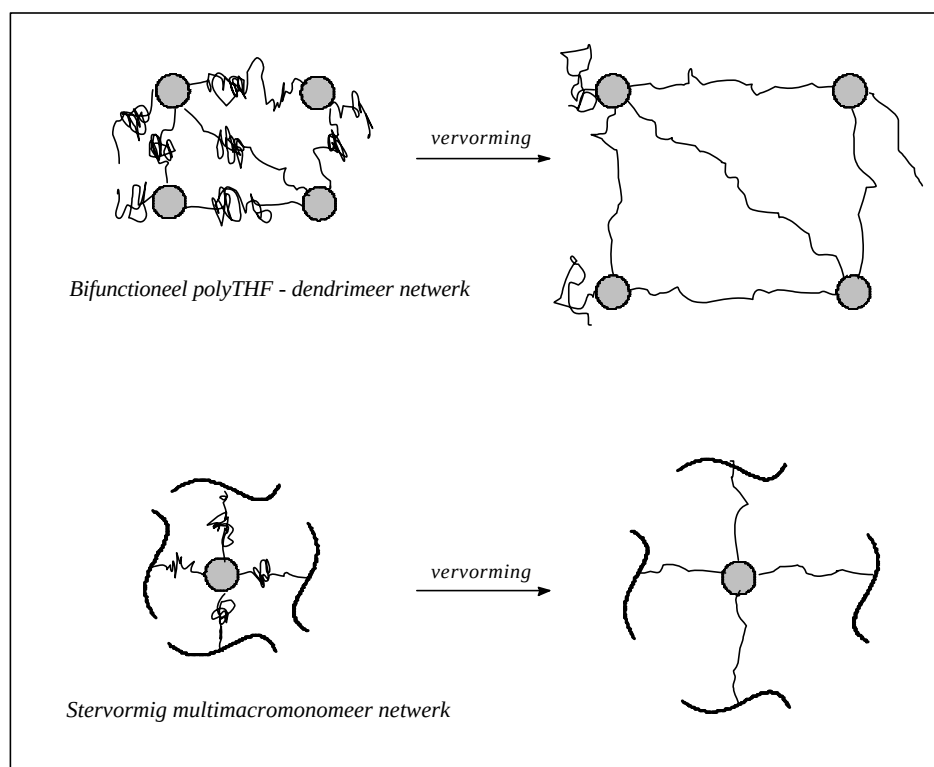
Figuur VII-15: Opslagmodulus en $\tan \delta$ in functie van de temperatuur voor $\text{DAB(PA)}_{16}-4 \text{ polyTHF}_{2000}-20\% \text{ HEMA}$, waarbij de twee T_g 's naar elkaar toe schuiven (freq. 1 Hz, opwarmingssnelheid $1\text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$).

7.4.4. Trek – rek metingen

De *materiaalsterkte* van polymeren die uitkristalliseren door uitrekking, of die reeds kristallieten bezitten die door uitrekking georiënteerd worden, neemt toe bij toenemende structurele veranderingen aangebracht aan het materiaal. Om de sterkte van de gesynthetiseerde copolymeren te evalueren, worden er trek – rek metingen uitgevoerd op de amfifiele netwerken. De resultaten van deze metingen worden weergegeven in tabel VII-5.

Schema VII-4 geeft een schematische voorstelling van de vervorming van een netwerk bestaande uit bifunctioneel polyTHF – dendrimeer en uit stervormige multimacromonomen. Onder invloed van de aangelegde spanning komen de polymeerketens een gestrekte vorm aan te nemen. Als de spanning tenslotte na een zekere tijd te groot wordt, breken de ketens door.

In de stervormige structuren beschikken de ketens maar over een beperkte mobiliteit door de knooppunten en door de hoge vernettingsdichtheid zodat ze zich minder kunnen ordenen en uitrekken.



Schema VII-4 : Schematische weergave van de vervorming van een netwerk bestaande uit bifunctioneel polyTHF – dendrimeer en uit stervormige multimacromonomeren.

Afhankelijk van de samenstelling zijn de netwerken hard en bros (hoog polyHEMA gehalte) of flexibel (hoog % polyTHF). De films zijn opaak wegens faseseparatie.

Om samples voor trek – rek metingen te kunnen maken uit de harde netwerken, worden de materialen in water gezwollen zodat de flexibiliteit toeneemt. Op deze manier kunnen ze correct in de juiste vorm gesneden worden, zonder eventuele defecten die dramatische invloeden kunnen hebben op de resultaten. Vervolgens worden de netwerken gedroogd in een vacuümoven.

Tabel VII-5 : Resultaten van trek – rek experimenten op netwerken bestaande uit multimacromonomenen en copolymeer HEMA (treksnelheid = 10 mm.min.⁻¹, 20 °C).

	aantal + M_n polyTHF	% multima- cromono- meer	% HEMA	E (MPa)	treksterkte (MPa)	breukrek (%)
polyHEMA	-	0	100	636*	23.8	4
	4*510	100	0	3	1.3	44
	4*1010	20	80	-	-	-
	4*1050	40	60	221	12.3	7
	4*1030	60	40	-	-	-
	4*1010	80	20	22	2.4	21
	4*1070	100	0	4	1.3	41
	4*2020	20	80	631*	16.8	3
	4*1900	40	60	398	10.7	4
	4*2015	60	40	36	10.5	24
	4*2010	80	20	29	6.6	73
	4*1950	100	0	2	1.0	89
	8*1050	100	0	4	1.1	36
	8*1890	100	0	5	2.0	88
	4*520	100	0	4	1.0	34
	4*1010	20	80	331	16.8	3
DAB(PA) ₁₆	4*1020	40	60	197	15.2	31
	4*1080	60	40	70	6.8	38
	4*985	80	20	9	1.8	42
	4*1010	100	0	4	1.4	46
	4*2010	20	80	894*	22.8	3
	4*1985	40	60	210	7.4	3
	4*1930	60	40	148	7.0	8
	4*1980	80	20	23	4.8	36
	4*2090	100	0	3	1.3	67
	4*2540	100	0	2	1.8	89
	8*1080	100	0	5	2.0	54
	8*1935	100	0	3	0.6	23

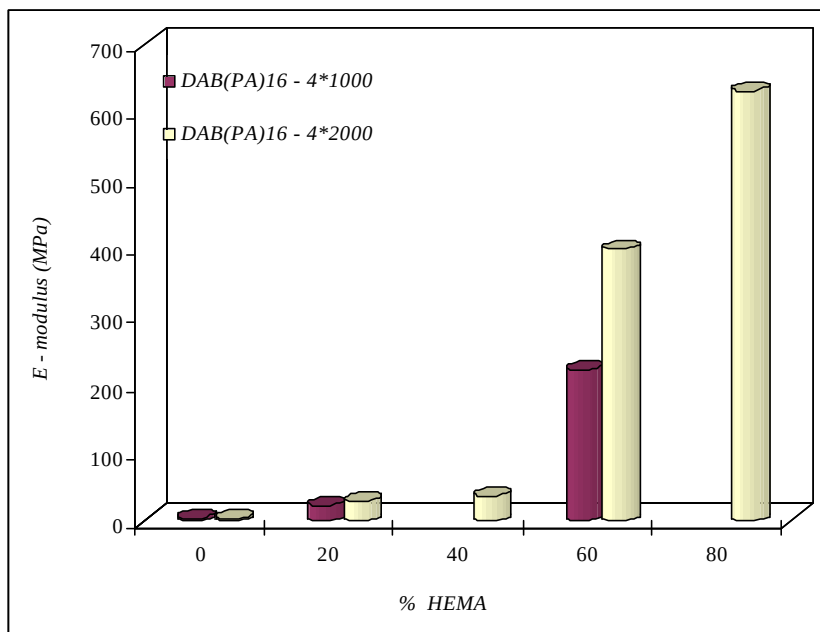
* 1000 N cel

Uit deze resultaten blijkt dat overeenkomstig met de toename van het percentage HEMA, de Young modulus (figuur VII-16) en de treksterkte sterk toenemen. Daartegenover neemt de breukrek af met de hoeveelheid polyHEMA (figuur VII-17). Deze resultaten konden verwacht worden daar de polyTHF segmenten de zachte domeinen zijn zodat een toename van polyHEMA zorgt dat de netwerken harder worden. Dat polyTHF een flexibel polymeer is blijkt uit de lage waarden van de Young modulus voor netwerken op basis van polyTHF – dendrimeer multimacromonomeer. De breukrek wordt ook beïnvloed door de structuur van het multimacromonomeer, namelijk de elongatie neemt toe met toenemend moleculair gewicht van de polyTHF keten. Dit komt door de afname van de vernettingsdichtheid. De hoge dichtheid van de vernettingspunten in stervormige polymeren is vast en zeker verantwoordelijk voor deze mechanische eigenschappen. Bij vergelijking met bifunctioneel polyTHF hebben polyTHF ketens van sterren niet dezelfde mobiliteit ten opzichte van de spanning. Dit leidt tot een verminderde weerstand en een lagere breukrek van de netwerken in functie van de spanning.

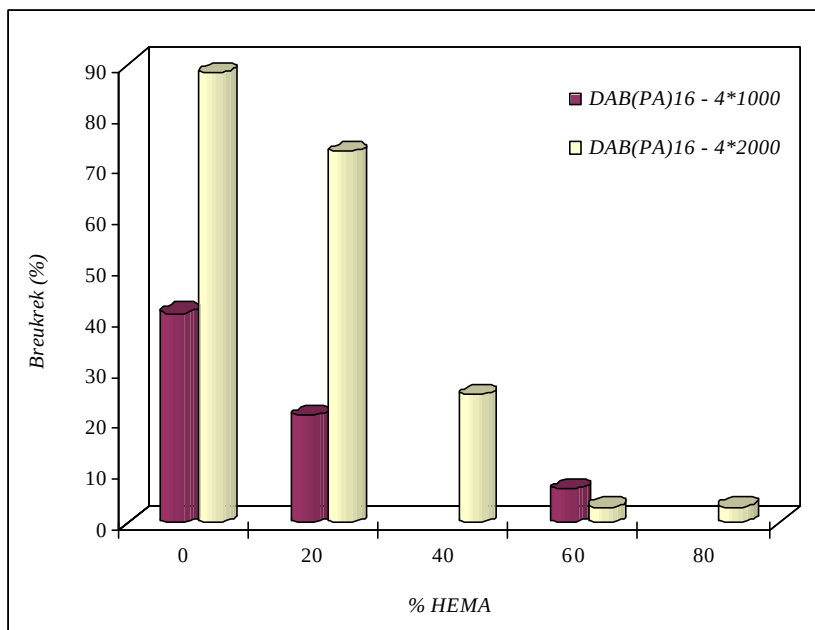
Als de graftingsgraad toeneemt (4 polyTHF ketens $\rightarrow$ 8 ketens) neemt de E-modulus toe en de breuksterkte af. Uit DSC analyses bleek dat een toename van polyTHF aanleiding gaf tot een stijging van de kristalliniteit, wat het materiaal maakt en zodoende E-modulus doet toenemen. De netwerken worden ook rigider door de hogere vernettingsdichtheid en kunnen hierdoor minder vervorming en elongatie ondergaan.

De generatie van het dendrimeer lijkt evenwel geen invloed te hebben op de mechanische eigenschappen van de netwerken.

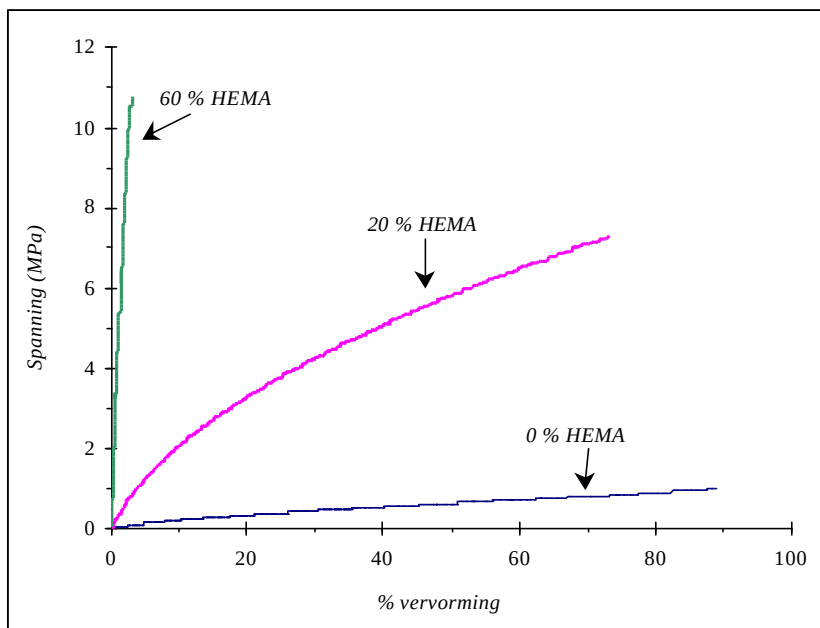
In figuur VII-18 worden de spanning – vervormings curves weergegeven van multimacromonomeer DAB(PA)_{16} – 4 polyTHF_{2000} , vernet met HEMA. Uit deze figuur blijkt duidelijk dat door de toevoeging van HEMA de netwerken harder en brosser worden.



Figuur VII-16 : Young modulus in functie van het percentage HEMA voor netwerken op basis van multimacromonomeer $DAB(PA)_{16} - 4 \text{ polyTHF } M_n 1000$ en $M_n 2000$.



Figuur VII-17 : Breukrek in functie van het percentage HEMA voor netwerken op basis van multimacromonomeer $DAB(PA)_{16} - 4 \text{ polyTHF } M_n 1000$ en $M_n 2000$.

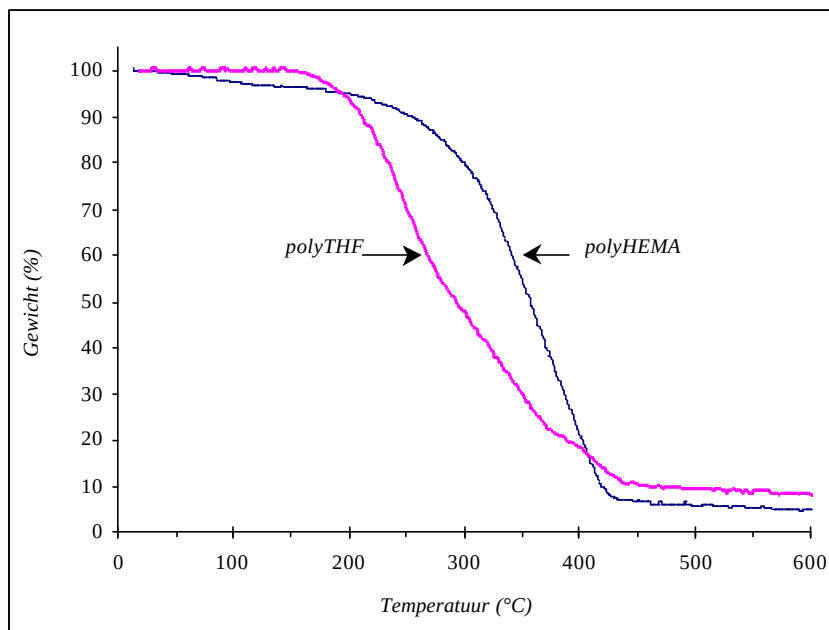


Figuur VII-18 : Spanning in functie van de vervorming voor DAB(PA)₁₆ – 4 polyTHF₂₀₀₀ netwerken en comonomer HEMA (treksnelheid = 10 mm.min.⁻¹, temperatuur = 20 °C).

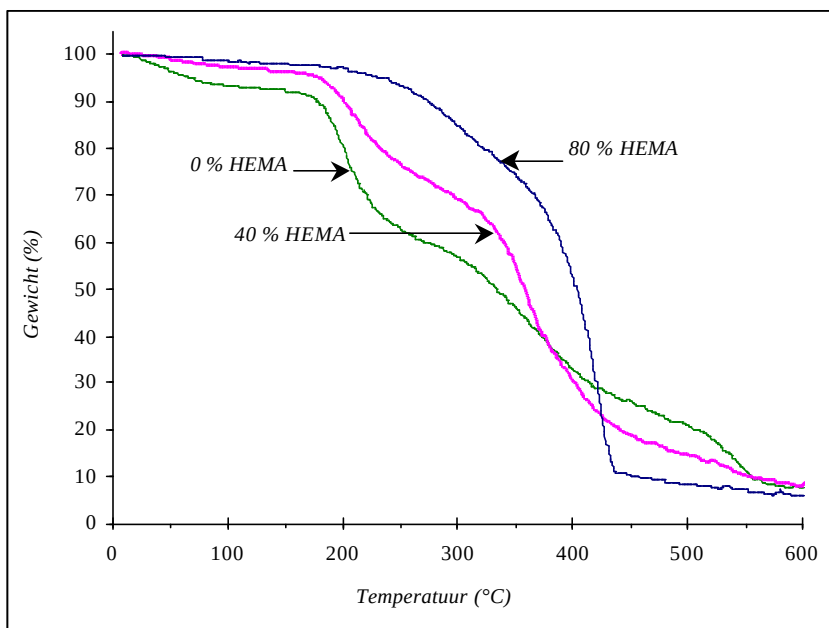
7.4.5. Thermische stabiliteit

De thermische stabiliteit van de amfifiele dendrimeer – polyTHF – HEMA netwerken wordt nagegaan via TGA analyse. De analyses worden uitgevoerd onder stikstof atmosfeer met een continue opwarmingsnelheid van 10 °C.min.⁻¹, van kamertemperatuur tot 600 °C.

De degradatietemperatuur van zuiver vernet polyHEMA is 258 °C (temperatuur bij 90 % van het oorspronkelijk gewicht) (figuur VII-19). Als polyHEMA toegevoegd wordt aan de dendrimeer – polyTHF multimacromonomeren (toename hard segment), neemt de degradatietemperatuur toe met toenemend percentage HEMA en met de lengte van de polyTHF keten, zoals blijkt uit tabel VII-6. Er wordt aangenomen dat er eerst degradatie optreedt van de polyTHF segmenten. De degradatietemperatuur van deze verbindingen neemt toe van 177 °C voor DAB(PA)₁₆ – 4 polyTHF₁₀₀₀ tot 280 °C voor DAB(PA)₁₆ – 4 polyTHF₂₀₀₀ – 80 % HEMA. In figuur VII-20 worden de TGA curven weergegeven van DAB(PA)₁₆ gegraft met vier polyTHF ketens M_n 1000, waarbij het percentage comonomer varieert van 0 tot 80 %.



Figuur VII-19 : TGA curve van zuiver vernet polyHEMA en polyTHF (N_2 – atm., opwarmsnelheid $10\text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$).



Figuur VII-20 : TGA curven van multimacromonomeer $\text{DAB(PA)}_{16} - 4\text{ polyTHF}_{1000}$ dat gecopolymeriseerd is met HEMA (N_2 – atm., opwarmsnelheid $10\text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$).

Tabel VII-6 : TGA analyse van amfifiele dendrimeer – polyHEMA netwerken.

<i>dendrimeer</i>	<i>M_n polyTHF</i>	<i>% multimacro- monomeer</i>	<i>% HEMA</i>	<i>temperatuur met 10 % degradatie (°C)</i>
DAB(PA) ₁₆	1000	20	80	273
		60	40	200
		100	0	177
	2000	20	80	279
		60	40	233
		100	0	185
DAB(PA) ₃₂	1000	20	80	241
		60	40	206
		100	0	195
	2000	20	80	263
		60	40	203
		100	0	191

7.5. Conclusie

De synthese van amfifiele copolymeer netwerken door radicalaire polymerisatie van stervormige polyTHF – dendrimeer multimacromonomeren en 2-hydroxyethyl methacrylaat (HEMA) als comonomeer blijkt succesvol te zijn.

De films zijn opaak, hard en bros bij een hoog gehalte van HEMA en flexibel bij hoog polyTHF gehalte. De netwerken vertonen kleine oplosbare fracties. Ze kunnen zowel zwellen in water als in organische solventen. De zwelling in de verschillende solventen is afhankelijk van de netwerk samenstelling. De verhouding van hydrofobe en hydrofiele segmenten kan de zwelling van de amfifiele netwerken controleren.

De materialen zijn bij kamertemperatuur heterogeen amorf met twee aparte T_g's : een T_g bij lage temperatuur van de amorfe polyTHF fase (T_g ≈ - 80 °C) en een T_g bij hoge temperatuur voor het amorfe polyHEMA (90 °C < T_g < 150 °C). Bij afkoeling kan polyTHF uitkristalliseren. De kristalliniteit van de polyTHF segmenten daalt bij toenemend percentage

polyHEMA waarbij de netwerken bijna volledig amorf worden (13 % kristalliniteit voor DAB(PA)₁₆ – 2 polyTHF₂₀₀₀ - 20 % HEMA, 3 % kristalliniteit voor DAB(PA)₁₆ – 2 polyTHF₂₀₀₀ - 80 % HEMA). Als het moleculair gewicht van de polyTHF keten lager is dan 1000 g.mol⁻¹ is kristallisatie onmogelijk en zijn de netwerken volledig amorf.

De mechanische eigenschappen worden nagegaan via trek – rek metingen. Er wordt aangetoond dat het mechanisch gedrag sterk afhankelijk is van de netwerk samenstelling, maar slechts in beperkte mate van de structuur van het multimacromonomeer. De Young modulus neemt toe met het percentage HEMA en vertoont vrij hoge waarden ($E = 890$ MPa). Parallel hiermee neemt de breukrek af ($89 \rightarrow 3\%$) en de treksterkte toe ($1 \rightarrow 23$ MPa).

Eén – stappen synthese van polyTHF - dendrimeer netwerken

8

*Research is to see what everybody else has seen,
and to think what nobody else has thought.*

Albert Szent - Györgi

Hoofdstuk 8 : Eén – staps synthese van polyTHF – dendrimeer netwerken

8.1. Inleiding

Uit de vorige hoofdstukken blijkt dat het mogelijk is polyTHF – dendrimeer multimacromonomenen te synthetiseren die vervolgens, via thermische of radicalaire (co)polymerisatie, in een netwerk ingebouwd kunnen worden. Dit twee-staps proces, synthese van eindgroep gefunctionaliseerd polyTHF - dendrimeer gevolgd door vernetting, heeft als voordeel dat de vernetting in functie van de tijd gecontroleerd kan worden.

Naar analogie met de in hoofdstuk 5 besproken grafting van monofunctioneel levend polyTHF op dendrimeer, kan echter ook bifunctioneel levend polyTHF direct op het dendrimeer gegrift worden. Dit houdt in dat de dendrimeer eenheden in één stap in een polyTHF – dendrimeer netwerk ingebouwd worden.

8.2. Eén – staps synthese van polyTHF – dendrimeer netwerken

Bifunctioneel levend polyTHF kan bekomen worden door initiatie met verschillende bifunctionele initiatoren. Dergelijke initiatoren werden beschreven door Yamashita¹ en door Franta *et al.*², maar de meest praktische in gebruik is het anhydride van trifluoromethaansulfonzuur, triflaaat anhydride of Tf₂O, voor het eerst beschreven door Smith^{3,4}.

Schema VIII-1 toont de synthese van bifunctioneel polyTHF. De reactie wordt gestart door een aanval van het monomeer op de initiator molecule, wat aanleiding geeft tot de vorming van een tertiair oxonium ion. In een tweede stap reageert een molecule monomeer met het actief centrum. Tenslotte wordt het tweede triflaation uitgestoten wat leidt tot de vorming van het kationisch dimeer van THF. Noch de eerste stap noch de tweede stap van de reactie in

¹ Y. Yamashita, K. Chiba, *Polymer J.* **4**, 200 (1973).

² E. Franta, L. Reibel, J. Lehmann, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **56**, 139 (1976).

³ S. Smith, A. Hubin, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A7**, 1399 (1973).

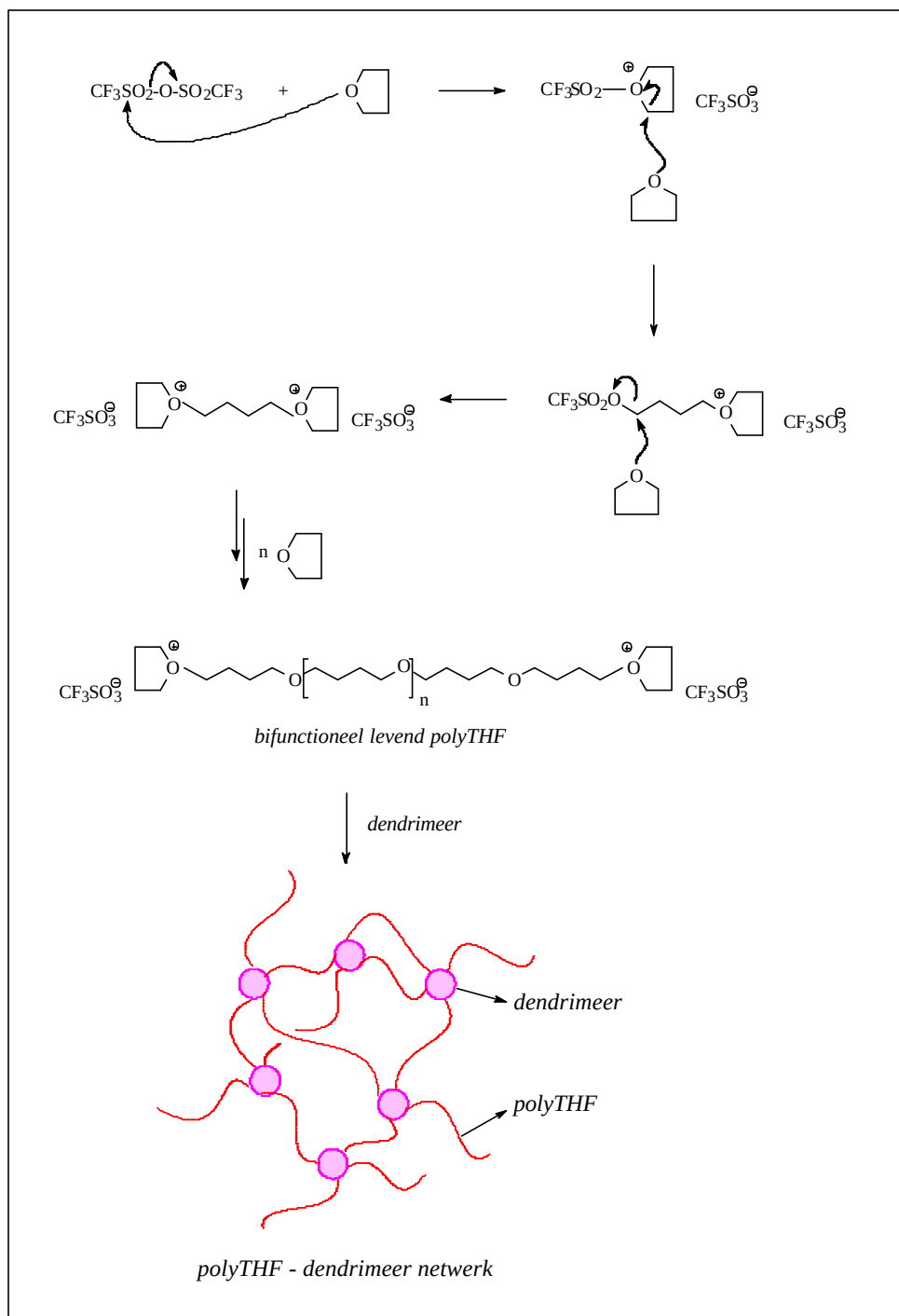
⁴ S. Smith, W.J. Schultz, R.A. Newmark, *ACS Symp. Ser.* **59**, 13 (1977).

schema VIII-1 werd geobserveerd, maar er werd aangetoond dat triflaats anhydride aanleiding geeft tot twee groeiende ketenuiteinden in één macromolecule⁵.

Door het kiezen van een geschikte verhouding [THF] / [initiator] en door controle van de conversie, kan bifunctioneel polyTHF met voorspelbaar moleculair gewicht en nauwe dispersiteit bereid worden⁶. De polymerisatie gebeurt in bulk bij 25 °C, waarbij de terminatie gebeurt bij een conversie lager dan 25 % om ketentransfer, die aanleiding geeft tot verbreding van de moleculaire gewichtsverdeling, te vermijden. In dit deel van het onderzoek wordt polyTHF met moleculair gewicht 2000 en 4000 g.mol⁻¹ gesynthetiseerd. Als het dendrimeer toegevoegd wordt aan de oplossing van bifunctioneel levend polyTHF, treedt er direct terminatie op, resulterend in vernetting van het geheel. De dendrimeer eenheden worden hierdoor in een één-staps reactie chemisch ingebouwd in een netwerk.

⁵ S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **37**, 27 (1980).

⁶ F. D'Haese, E.J. Goethals, *Br. Polym. J.* **20**, 103 (1988).



Schema VIII-1 : Synthese van bifunctioneel levend polyTHF gevolgd door terminatie met een multi – amine dendrimeer, wat leidt tot de vorming van een netwerk.

De additie van het dendrimeer leidt onmiddellijk tot vernetting. Om toch een goede menging van de twee componenten te bekomen wordt de oplossing van het polyTHF gekoeld tot $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ voordat het getermineerd wordt met het dendrimeer. Op deze manier wordt de reactie

vertraagd en kan het dendrimeer gemengd worden met het levend polyTHF. Maar zelfs bij deze temperatuur gebeurt de vernetting nog binnen de één à twee seconden. Deze één-staps methode voor de vorming van een netwerk heeft als nadeel dat direct een onoplosbare massa verkregen wordt. Het eindproduct kan niet in de vorm van b.v. een dunne film verkregen worden, wat wel mogelijk was via de twee-staps vernetting.

Vóór de terminatie van polyTHF door een amino dendrimeer, wordt er een staal genomen uit het reactiemengsel en getermineerd met methanol om zodoende het moleculair gewicht en de moleculaire gewichtsverdeling van de polyTHF keten via GPC te kunnen bepalen.

Tabel VIII-1 geeft een overzicht van de kenmerken van de gevormde netwerken.

Tabel VIII-1 : Kenmerken van netwerken bestaande uit bifunctioneel polyTHF en dendrimeer.

	$M_{n \text{ polyTHF}}^*$	$P_{d \text{ polyTHF}}^*$	% dendrimeer	% polyTHF
DAB(PA) ₁₆	2200	1.13	30	70
	4050	1.12	17	83
DAB(PA) ₃₂	2020	1.10	47	53
	4030	1.12	31	69

* bepaald via GPC analyse (RI – detector, THF eluens)

De gevormde polyTHF – dendrimeer netwerken kunnen gezien worden als *gesegmenteerde netwerken* (SPN's). Gesegmenteerde netwerken bestaan uit polymeerketens van één type die vernet worden door polymeerketens van een ander type. De laatste tien jaar wordt de synthese van SPN's door diverse auteurs besproken^{7,8,9,10}. Een manier om dergelijke gesegmenteerde netwerken te maken bestaat uit de (co)polymerisatie van een monomeer met een bis-macromonomeer. Een andere mogelijkheid is de reactie tussen een eindgroep gefunctionaliseerd polymeer (telechelisch) en een polymeer met reactieve functies langs de

⁷ F.E. Du Prez, E.J. Goethals, in : *Ionic Polymerizations and Related Processes*, J.E. Puskas (Ed.), pp. 75 – 98, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1999).

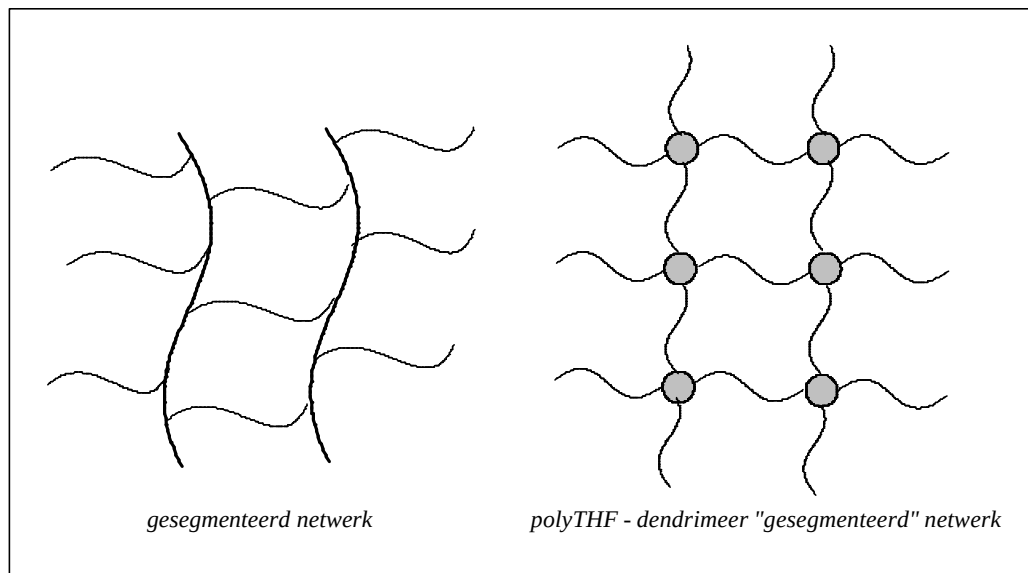
⁸ F.E. Du Prez, E.J. Goethals, R. Schué, H. Qariouh, F. Schué, *Polym. Int.* **46**, 117 (1998).

⁹ Y. Tezuka, Y. Murakami, T. Shiomi, *Polymer* **39**, 2973 (1998).

¹⁰ B. Iván, J.P. Kennedy, P.W. Mackey, in : *Polymer Drugs and Delivery Systems*, R.L. Dunn and R.M. Ottenbrite (Eds.), pp. 194 –212; ACS Symp. **469**, Washington, DC (1991).

keten. In dergelijke SPN's kan zowel de hydrofiel – hydrofoob balans als de morfologie van het materiaal gecontroleerd worden door variaties in de vernettingsdichtheid.

Meestal zijn de SPN's opgebouwd uit lineaire segmenten. In dit werk is het ene segment van het netwerk een lineaire polyTHF keten met reactieve oxonium eindgroepen en het andere een bolvormige, namelijk een dendrimeer eenheid (schema VIII-2).



Schema VIII-2 : PolyTHF – dendrimeer netwerken kunnen gezien worden als gesegmenteerde netwerken.

8.3. Eigenschappen van de netwerken

8.3.1. Oplosbare fractie en zwellingsgraden

De gevormde netwerken worden gedroogd onder vacuüm. Vervolgens wordt de oplosbare fractie bepaald door de netwerken 24 uur te laten zwellen in 50 vol.% THF – 50 vol.% H₂O. De resultaten van deze metingen worden vermeld in tabel VIII-2.

De oplosbare fractie is hoger dan bij de analoge netwerken op basis van polyTHF – dendrimeer multimacromonomeren. Dit kan verklaard worden door de snelle vernetting. Hierdoor is het niet mogelijk een homogeen polyTHF – dendrimeer mengsel te vormen. Bij polyTHF M_n 4000 gaat de vernettingsreactie trager door (lagere concentratie reactieve

eindgroepen), wat de efficiëntie van de vernetting ten goede komt zodat de oplosbare fractie lager is.

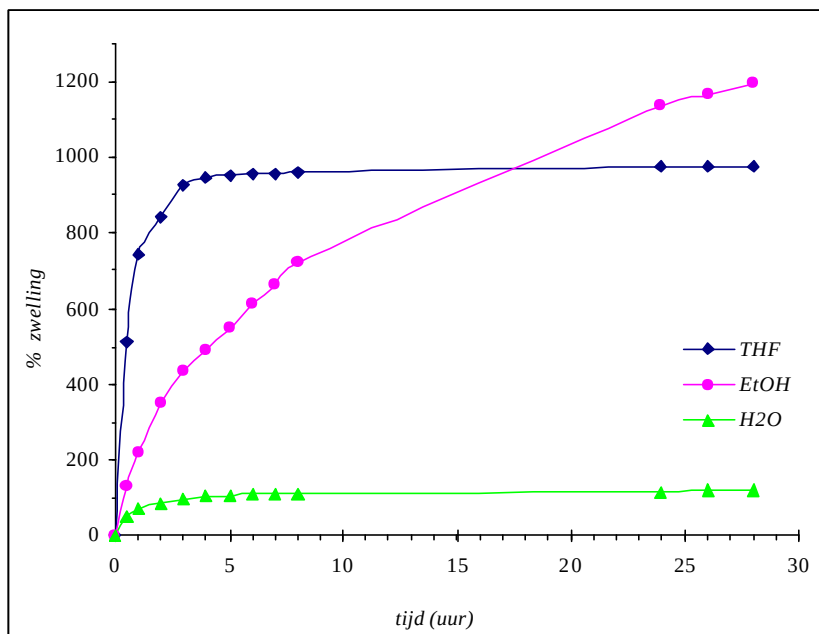
De zwellings capaciteit van de netwerken wordt nagegaan in THF, H₂O en EtOH. De resultaten staan eveneens in tabel VIII-2 vermeld. Deze netwerken op basis van bifunctioneel polyTHF en dendrimeer vertonen veel hogere zwellingsgraden dan de analoge netwerken op basis van polyTHF – dendrimeer multimacromonomeer (≈ 200 % zwelling) (zie 6.4.1.). Met toenemend percentage polyTHF neemt de zwellingsgraad in THF toe (like – like principe) en neemt de zwellingsgraad in water af (polyTHF is hydrofoob polymeer). Als het molecuulair gewicht van de polyTHF ketens toeneemt is de vernettingsdichtheid lager zodat grotere zwelling mogelijk is. Bij gelijk percentage polyTHF is de zwelling in water groter met dendrimeer DAB(PA)₃₂ als kern dan met DAB(PA)₁₆ wat komt door de hydrofiele eigenschappen van het dendrimeer.

In EtOH vertonen de netwerken een hele grote zwelling, die afneemt met toenemende lengte van de polyTHF keten.

Figuur VIII-1 toont de zwelling van DAB(PA)₁₆ – 2 polyTHF₄₀₀₀ in functie van de tijd. Al na vier uur is er zwellingsevenwicht bereikt in THF en water, terwijl in EtOH de zwellingsgraad blijft stijgen, zelfs na 28 uur zwellen. Pas na 100 uur wordt er een zwellingsevenwicht in EtOH bekomen.

Tabel VIII-2 : Oplosbare fractie en zwellingsgraden Q voor netwerken bestaande uit bifunctioneel polyTHF en dendrimeer.

	oplosbare fractie (%)	Q_{THF} (%)	Q_{EtOH} (%)	Q_{H_2O} (%)
DAB(PA) ₁₆ – 2 * 2000	7	726	2083	165
DAB(PA) ₁₆ – 2 * 4000	6	975	1704	117
DAB(PA) ₃₂ – 2 * 2000	11	591	2260	397
DAB(PA) ₃₂ – 2 * 4000	9	761	1466	216



Figuur VIII-1 : Zwelling in functie van de tijd voor het netwerk DAB(PA)₁₆ – 2 polyTHF₄₀₀₀.

8.3.2. Kristalliniteit

De kristalliniteit van de netwerken opgebouwd uit bifunctioneel polyTHF en dendrimeer eenheden, wordt op dezelfde manier nagegaan als beschreven in de vorige hoofdstukken. De resultaten worden weergegeven in tabel VIII-3.

De kristalliniteit van de netwerken neemt toe met het molecuulair gewicht van de polyTHF ketens. Bij DAB(PA)₃₂ – 2 polyTHF₂₀₀₀ (53 % polyTHF) kunnen de polyTHF ketens niet uitkristalliseren. Bij DAB(PA)₁₆ – 2 polyTHF₂₀₀₀ (70 % polyTHF) daarentegen kunnen de polyTHF ketens zich wel ordenen in lamellen zodat kristallisatie waargenomen wordt, wat enerzijds komt door de grotere fractie polyTHF dat in het netwerk aanwezig is. Anderzijds is DAB(PA)₁₆ kleiner dan DAB(PA)₃₂ zodat de polyTHF ketens zich beter kunnen ordenen en terugplooien daar DAB(PA)₁₆ een beperkter volume inneemt.

Door de invoering van knooppunten in de netwerken kunnen de ketens nauwelijks uitkristalliseren tijdens de afkoeling. Er is pas kristallisatie mogelijk bij het opwarmen, na de glastransitietemperatuur daar de ketens dan voldoende beweeglijkheid krijgen, wat zorgt voor de lage T_c bij DAB(PA)₁₆ – 2 polyTHF₂₀₀₀. Bij DAB(PA)₁₆ – 2 polyTHF₄₀₀₀ zijn de ketens

mobielier dan bij $\text{DAB(PA)}_{16} - 2 \text{ polyTHF}_{2000}$ zodat er wel kristallisatie mogelijk is tijdens het koelproces, wat resulteert in een hogere kristallisatietemperatuur. Bij de netwerken met DAB(PA)_{32} wordt ook de T_g van de dendrimeer eenheden waargenomen wat wijst op het feit dat er in deze netwerken dendrimeer en polyTHF gebieden gevormd zijn.

Tabel VIII-3 : Resultaten van DSC analyse^{d)} van netwerken opgebouwd uit bifunctioneel levend polyTHF en dendrimeer.

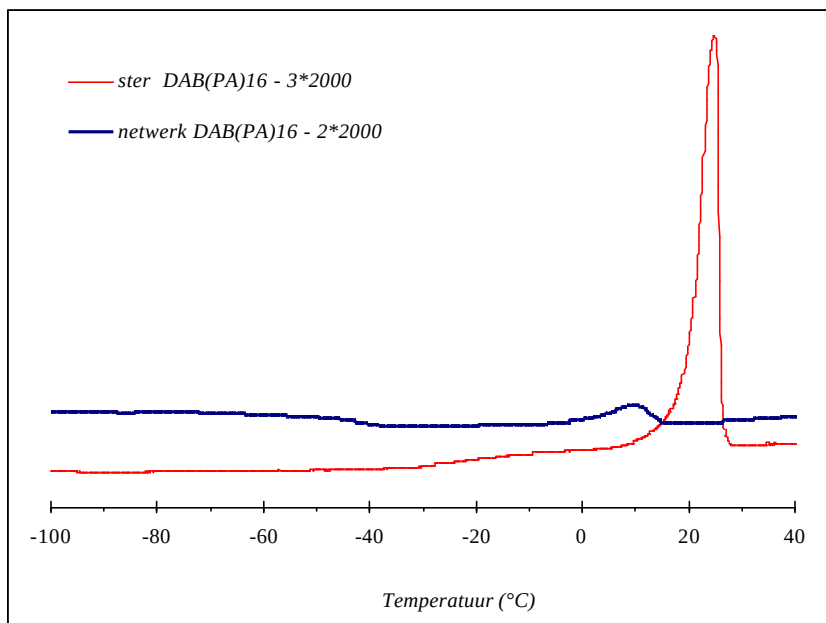
	$T_g (^{\circ}\text{C})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$T_m (^{\circ}\text{C})$	DH_m (J.g^{-1})	% kristalliniteit ^{b)}
$\text{DAB(PA)}_{16} - 2 * 2000$	- 81	- 45	- 1	26	12
$\text{DAB(PA)}_{16} - 2 * 4000$	- 81	- 15	16	46	21
$\text{DAB(PA)}_{32} - 2 * 2000$	- 80 & - 35	-	-	-	-
$\text{DAB(PA)}_{32} - 2 * 4000$	- 81 & - 51	-	6	39	18

^{d)} + 10 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, van - 105 $^{\circ}\text{C}$ tot + 70 $^{\circ}\text{C}$

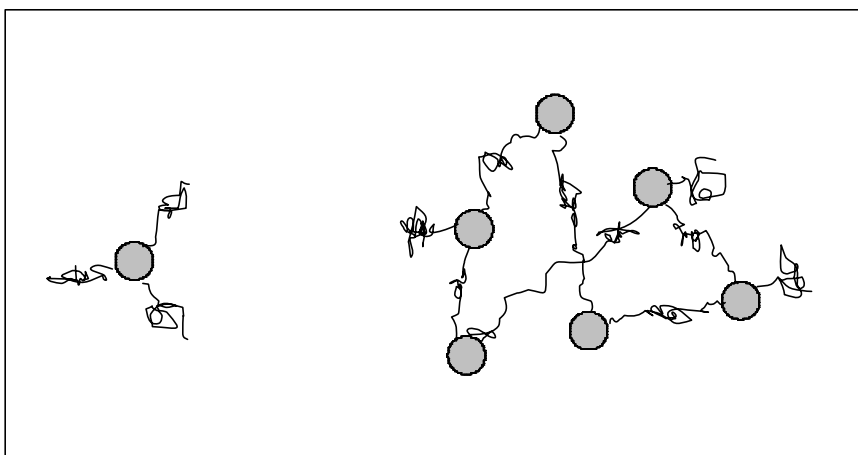
^{b)} % kristalliniteit = $(DH_m / DH_m^{100\%}) * 100$, met $DH_m^{100\%} = 222 \text{ J.g}^{-1}$ ¹¹

Figuur VIII-2 toont de DSC opnamen van stervormig niet – vernet $\text{DAB(PA)}_{16} - 3 \text{ polyTHF}_{2000}$ en vernet $\text{DAB(PA)}_{16} - 2 \text{ polyTHF}_{2000}$. Hieruit blijkt duidelijk dat de kristallisatie van de polyTHF segmenten verhinderd wordt als er een netwerk gevormd wordt. Schema VIII-3 geeft een schematische weergave van niet – vernet en vernet stervormig polyTHF – dendrimeer.

¹¹ C. Wang, S. Cooper, *Macromolecules* **16**, 775 (1983).



Figuur VIII-2 : DSC opnamen van stervormig $\text{DAB(PA)}_{16} - 3 \text{ polyTHF}_{2000}$ en vernet $\text{DAB(PA)}_{16} - 2 \text{ polyTHF}_{2000}$.

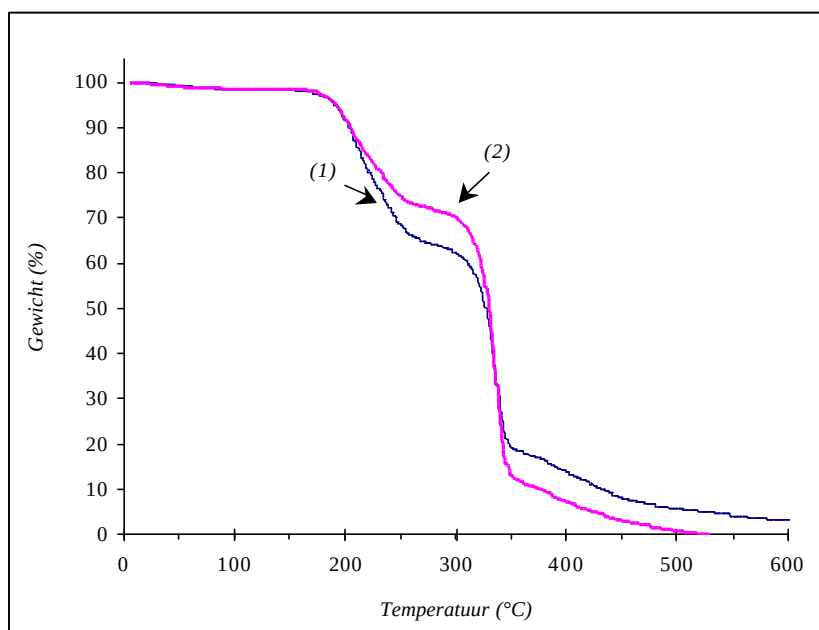


Schema VIII-3 : Stervormig polyTHF – dendrimeer en een netwerk op basis van deze structuren.

8.3.3. Thermische stabiliteit

De thermische stabiliteit van de netwerken wordt nagegaan door TGA analyse onder stikstof atmosfeer met een continue opwarm snelheid van $10 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, van kamertemperatuur tot $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

De degradatietemperatuur, de temperatuur bij 90 % van het oorspronkelijk gewicht, is zowel afhankelijk van het dendrimeer als van polyTHF en neemt toe met toenemende hoeveelheid polyTHF. Dit is duidelijk zichtbaar in figuur VIII-3, die de TGA curves toont van DAB(PA)₁₆ vernet met twee polyTHF ketens M_n 2000 (1) en twee ketens M_n 4000 (2).



Figuur VIII-3 : TGA curven van DAB(PA)₁₆ vernet met twee polyTHF ketens M_n 2000 (1) en twee ketens M_n 4000 (2) (N_2 – atm., opwarmingsnelheid $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

8.4. Conclusie

Als bifunctioneel levend polyTHF gegrapt wordt op een amino dendrimeer, treedt er onmiddellijk vernetting op. Hierdoor is het bijna onmogelijk het eindproduct in een bepaalde vorm, b.v. een dunne film, te brengen, wat wel mogelijk was bij de twee-staps vernetting die beschreven werd in de hoofdstukken 6 en 7.

De oplosbare fractie van de gevormde netwerken is relatief hoog wat toegeschreven wordt aan de grote snelheid waarmee de vernetting gebeurt. De netwerken vertonen heel hoge zwellingsgraden in THF en EtOH, zelfs tot 2000 %! In water is de swelling minder door de aanwezigheid van hydrofoob polyTHF.

Door de vorming van bifunctioneel polyTHF – dendrimeer netwerken wordt de kristallisatie van de polyTHF segmenten verhinderd, wat tot uiting komt in de lage kristallisatiegraad en de lage smelt- en kristallisatietemperaturen. T_m en % kristalliniteit zijn wel hoger dan bij de netwerken op basis van stervormig polyTHF – dendrimeer multimacromonomeer, waaruit blijkt dat door de invoering van vertakkingen de kristalgroei verhinderd wordt.

Besluit

9

*A pessimist sees the
difficulty in every opportunity,
an optimist sees the opportunity
in every difficulty.*

Sir Winston Churchill

Hoofdstuk 9 : Besluit

In dit doctoraatswerk wordt de synthese en de karakterisatie van gesofisticeerde hybride stervormige structuren op basis van *polyTHF* en *poly(propyleen imine) dendrimeren* nagegaan.

In het eerste deel van het onderzoek wordt de reactie tussen een primair amine en levend polyTHF nagegaan. Bij de synthese wordt uitgegaan van de kationische ringopenings polymerisatie van tetrahydrofuran, gebruik makend van methyltriflaat als monofunctionele initiator. Zo ontstaan er levende polymeren waarbij het actief deeltje een cyclisch oxonium ion is. Er wordt aangetoond dat snelle en *doelbewuste* terminatie reacties van de actieve centra gebeuren door additie van primaire amine nucleofielen aan het levend polymeer. Daarnaast wordt er ook gebruik gemaakt van een di- en triamine als terminator, als van polyTHF met verschillend moleculair gewicht. Als het primair amine in overmaat toegevoegd wordt, reageert het slechts één maal met een polyTHF keten, met vorming van een secundair amine. Als er minimum drie polyTHF ketens per terminator molecule gegrapt worden, ontstaan er stervormige structuren. Deze macromoleculen worden gekarakteriseerd met behulp van ¹H-NMR spectroscopie en GPC.

Steunend op het gegeven dat de terminatie van polyTHF met amines kwantitatief en gericht gebeurt, wordt de stap gezet naar de ontwikkeling van stervormige polymeerarchitecturen door combinatie van lineaire en sferische componenten. Stervormig polyTHF wordt gevormd door de reactie van monofunctioneel levend polyTHF met een amino dendrimeer, in de aanwezigheid van een protontrap. Als multi-amine component wordt er gebruik gemaakt van poly(propyleen imine) dendrimeren. Naargelang de generatie van het dendrimeer zijn er 8, 16 of 32 eindstandige primaire amines voor reactie beschikbaar. De invloed van verschillende reactieparameters op de terminatiereactie wordt nagegaan, wat toelaat hybride sterpolymeren met een variërend aantal armen, verschillend arm moleculair gewicht en verschillende dendrimeerkern te verkrijgen. Door de grafting worden de vloeibare, hygroscopische dendrimeren in vaste, partieel kristallijne materialen omgezet.

Eenzijds worden er *gemodificeerde dendrimeren* gecreëerd door slechts een kleine fractie van de amine eindgroepen te gebruiken voor de koppeling met het lineaire polyTHF.

Anderzijds kunnen de dendrimeren ook gebruikt worden als kernen voor de ontwikkeling van *hypervertakte “super” structuren*, waarbij er tijdens de grafting een maximaal aantal amine functies gebruikt wordt.

De gemiddelde graftingsgraad, dit is het gemiddeld aantal polymeerketens per dendrimeereenheid, kan via $^1\text{H-NMR}$ berekend worden. Tot de vierde generatie dendrimeer, 32 primaire amine functies, kunnen alle primaire amines gebruikt worden voor de grafting met polyTHF M_n 2000 g.mol^{-1} of lager. Voor M_n 4000 is de maximale graftingsgraad lager dan het aantal beschikbare primaire amines van het dendrimeer en neemt af met toenemende generatie van het dendrimeer.

Uit viscosimetrische analyse van de stervormige polyTHF – dendrimeer structuren blijkt dat de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ (in CH_3OH) lager is dan van hun lineaire polyTHF analogen. $[\eta]$ neemt lichtjes toe met het moleculair gewicht van het polyTHF armsegment. Tevens blijkt dat $[\eta]$ van de sterren onafhankelijk is van het aantal gegrafte polyTHF ketens. Dergelijke structuren met een hoog moleculair gewicht die aanleiding geven tot een lage intrinsieke viscositeit zijn interessant als bijvoorbeeld viscositeitsregelaars in smeermiddelen en verven.

Door gebruik te maken van stervormige polyTHF structuren kan de kristalliniteit van polyTHF gereduceerd worden. Tot nu toe was deze hoge kristalliniteit en het daarmee corresponderend verlies aan elasticiteit van de bekomen materialen, de reden dat geen hoog moleculair gewicht polyTHF ($> 5000 \text{ g.mol}^{-1}$) gebruikt wordt als zacht segment in bijvoorbeeld de TPE sector. Aan de hand van DSC analyses kan aangetoond worden dat de smelttemperatuur T_m van de stervormige structuren dezelfde waarde blijft behouden overeenkomend met deze van één arm ($T_m \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Bij lineair polyTHF daarentegen neemt T_m toe met toenemend moleculair gewicht, met als maximum de evenwichtssmelttemperatuur T_m^0 $43 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}^1$. De kristallisatiegraad van de stervormige structuren lijkt geen invloed te ondervinden van de graftingsgraad en blijft quasi constant bij toenemende grafting ($\approx 30 \%$ kristalliniteit). De kristallijne eigenschappen van de sterren worden dus duidelijk bepaald door de armsegmenten en niet door de ster zelf.

In het tweede deel van het onderzoek worden stervormige polyTHF – dendrimeer structuren ingebouwd in een netwerk. Hierbij wordt gesteund op de kennis opgedaan in het eerste deel van het onderzoek voor de synthese van stervormige structuren.

¹ M.B. Huglin, D.H. Whitehurst, D. Sims, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 1889 (1968).

Door gebruik te maken van functionele initiatie blijft het actief centrum van het levend polyTHF beschikbaar voor verdere reactie. Via functionele initiatie van THF met 4-(acryloyloxy)butyl trifluoromethaansulfonaat (HBAOTf) bezit de polyTHF keten aan het ene ketenuiteinde een acrylaat eindgroep en aan het andere uiteinde een oxoniumion. Na de vorming van levend polyTHF met acrylaat eindgroep, wordt het dendrimeer toegevoegd en treedt er terminatie op. Dit resulteert in de vorming van *polyTHF – dendrimeer multimacromonomenen*. Deze reactieve stervormige structuren met verscheidene functionele amine en acrylaat eindgroepen zijn niet stabiel genoeg om geïsoleerd en bewaard te worden. Deze multimacromonomenen worden zodoende *in situ* gebruikt voor de vorming van netwerken.

Deze multimacromonomenen kunnen in een netwerk ingebouwd worden door Michael additie van een amine met een acrylaat functie van een naburig multimacromonomeer. Deze vorming van een polyTHF – dendrimeer netwerk is een twee-staps proces, namelijk synthese van de multimacromonomenen gevolgd door vernetting. De snelheid van de Michael reactie en de daarmee samenhangende vernetting van de multimacromonomenen kan nagegaan worden door de viscositeit van de gethermostatiseerde, geconcentreerde oplossing in functie van de tijd te meten. Aangezien tijdens de netwerkvorming het moleculair gewicht principieel oneindig wordt, zal de viscositeit eveneens oneindig worden. Bij verhoogde temperatuur wordt binnen enkele minuten een netwerk gevormd waarbij de diverse multimacromonomenen chemisch met elkaar verbonden worden. Het vernettings proces kan gecontroleerd worden door variatie van de temperatuur, lengte en graftingsgraad van de polyTHF ketens en door het variëren van het dendrimeer. Telkens worden er flexibele netwerken bekomen.

De oplosbare fractie van deze netwerken die via *thermische reactie* gevormd worden is laag, zeker als in acht genomen wordt dat de netwerken *in situ* gemaakt worden. Bij de bepaling van de zwellingsgraad wordt de grootste zwelling in THF waargenomen, die nog toeneemt met toenemend percentage polyTHF (tot 230 % zwelling). De zwellingsgraad in water en ethanol vertonen geen duidelijke afhankelijkheid van de netwerk samenstelling. De kristalliniteit van de polyTHF segmenten wordt bepaald door de structuur van het multimacromonomeer en is sterk gereduceerd in vergelijking met niet – vernette stervormige polyTHF – dendrimeer structuren. Bij polyTHF M_n 1000 is kristallisatie zelfs helemaal onmogelijk geworden. Bij hoger moleculair gewicht is er in de netwerken maximaal 20 % kristalliniteit aanwezig. Door het gebruik van stervormige structuren is het dus mogelijk polyTHF met hoog moleculair gewicht als niet (of weinig) kristalliseerbaar zacht

ketensegment in de netwerken in te bouwen. De gevormde netwerken hebben een lage elasticiteitsmodulus en breukrek. De breukrek neemt toe met toenemende lengte van de polyTHF en neemt af bij stijgende graftingsgraad.

De volgende stap in het onderzoek is de synthese van stervormige polyTHF – dendrimeer multimacromonomeren, gevolgd door *radicalaire netwerkvorming*. Zowel homopolymerisatie als copolymerisatie is mogelijk. Bij het gebruik van het hydrofiele 2-hydroxyethyl methacrylaat, HEMA, worden er amfifiele copolymeer netwerken gevormd. Als UV-initiator voor de radicalaire vernetting wordt er gebruik gemaakt van benzoïne. De films zijn flexibel bij een hoog polyTHF gehalte en opaak, hard en bros bij een hoog HEMA gehalte.

Om een aanwijzing te verkrijgen over de graad van mengbaarheid tussen polyHEMA en polyTHF, wordt de oplosbaarheidsparameter δ van polyHEMA via zwellingsproeven van polyHEMA netwerken in verschillende solventen bepaald en vergeleken met deze van polyTHF. Er kan aangetoond worden dat voor de gesynthetiseerde triblok copolymeer netwerken op basis van polyTHF – dendrimeer – HEMA faseseparatie verwacht kan worden : de δ -waarde van polyTHF bedraagt $17.5 \text{ MPa}^{1/2}$ ², deze van polyHEMA $23.5 \text{ MPa}^{1/2}$.

Bij DSC en DMA analyse van deze netwerken, worden er twee T_g 's waargenomen, die duiden op de aanwezigheid van twee amorfe fasen. De laagste T_g correspondeert met de amorfe polyTHF fase en de hoogste met de amorfe polyHEMA fase. De T_g van polyHEMA is gespreid over een breed temperatuursgebied ($90^\circ\text{C} < T_g < 150^\circ\text{C}$). De kristalliniteit van de polyTHF segmenten daalt bij toenemend percentage HEMA waarbij de netwerken bijna volledig amorf worden ($16 \rightarrow 3\%$ kristalliniteit). De netwerken vertonen kleine oplosbare fracties. Ze kunnen zowel zwellen in organische solventen als in water, wat wijst op hun amfifiel karakter. De swelling is afhankelijk van de netwerk samenstelling en neemt in THF toe met de lengte van de polyTHF keten. De swelling in water neemt toe met de hoeveelheid HEMA. Trek – rek metingen tonen aan dat de netwerken relatief hoge Young moduli bezitten (tot 890 MPa) die toenemen met het polyHEMA gehalte. Parallel hiermee neemt de breukrek af ($89 \rightarrow 3\%$) en neemt de treksterkte toe ($1 \rightarrow 23 \text{ MPa}$).

Ter vergelijking met de netwerken op basis van stervormig polyTHF – dendrimeer multimacromonomeer en naar analogie met de in het eerst deel van het onderzoek gesynthetiseerde stervormige structuren, worden er netwerken bestaande uit bifunctioneel polyTHF en poly(propyleen imine) dendrimeren gesynthetiseerd. Door gebruik te maken van

² J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th edition (1999).

triflaaat anhydride als bifunctionele initiator, bezit polyTHF twee reactieve oxonium ionen. Als het dendrimeer toegevoegd wordt aan de oplossing van het bifunctioneel levend polyTHF treedt er direct vernetting op. Door dit één-staps proces (synthese en onmiddellijke vernetting bij terminatie) kan het materiaal niet in de vorm van een dunne film gebracht worden, wat wel mogelijk is bij de multimacromonomeer netwerken.

De oplosbare fractie van deze netwerken is hoger dan bij de multimacromonomeer netwerken wat komt door de heel snelle reactie tussen bifunctioneel polyTHF en dendrimeer. De netwerken vertonen hoge zwellingsgraden in THF en ethanol, tot 1000 % in THF en tot 2000 % in ethanol. De zwellingsgraad neemt toe met de lengte van de polyTHF keten. Door de incorporatie in een netwerk wordt de kristallisatie van de polyTHF segmenten sterk gereduceerd in vergelijking met niet-vernette structuren. Dit komt tot uiting in de lage kristallisatiegraad, lage smelt- en kristallisatietemperaturen, maar deze waarden zijn lichtjes hoger dan bij de stervormige multimacromonomeer netwerken.