

Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1171

JOANNA PIETRASIK

SZCZOTKI POLIMEROWE  
JAKO MATERIAŁY FUNKCJONALNE

ŁÓDŹ 2013

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1171

ROZPRAWY NAUKOWE, Z. 471

JOANNA PIETRASIK

SZCZOTKI POLIMEROWE  
JAKO MATERIAŁY FUNKCJONALNE

ŁÓDŹ 2013

**ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**  
**SCIENTIFIC BULLETIN OF THE LODZ UNIVERSITY**  
**OF TECHNOLOGY**  
**BULLETIN SCIENTIFIQUE**  
**DE L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE DE LODZ**  
**НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ**  
**ЛОДЗИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**  
**WISSENSCHAFTLICHE HEFTE**  
**DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT IN LODZ**

Redaktor Naukowy Wydziału Chemicznego:  
**dr hab. inż. Ewa Szajdzińska-Piętek, prof. PŁ**

Recenzenci:  
**prof. dr hab. Bogdan Marciniak**  
**prof. dr hab. Marian Zaborski**

© Copyright by Politechnika Łódzka 2013

Adres Redakcji – Адрес Редакции – Editor's Office  
Adresse de Redaction – Schriftleitungsadresse:

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**  
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223  
tel./fax 42-684-07-93  
e-mail: [zamowienia@info.p.lodz.pl](mailto:zamowienia@info.p.lodz.pl)  
[www.wydawnictwa.p.lodz.pl](http://www.wydawnictwa.p.lodz.pl)

**ISSN 0137-4834**

Nakład 100 egz. Ark. druk. 6. Papier offset. 80 g, 70 x 100  
Druk ukończono w sierpniu 2013 r.  
Wykonano w Drukarni Offsetowej Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

# SPIS TREŚCI

<b>STRESZCZENIE .....</b>	<b>5</b>
<b>Wykaz stosowanych skrótów.....</b>	<b>7</b>
<b>1. WPROWADZENIE.....</b>	<b>13</b>
<b>2. SYNTEZA SZCZOTEK POLIMEROWYCH Z WYKORZYSTANIEM POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ Z PRZENIESIENIEM ATOMU.....</b>	<b>18</b>
2.1. Podstawowe założenia ATRP.....	18
2.2. Synteza szczotek polimerowych za pomocą ATRP – istniejące ograniczenia.....	20
2.3. Polimeryzacje z wykorzystaniem wysokiego ciśnienia.....	21
2.4. Synteza układów modelowych.....	23
2.5. Synteza szczotek polimerowych .....	26
2.6. ATRP wobec ograniczonej ilości tlenu .....	29
2.7. Podsumowanie.....	35
<b>3. SZCZOTKI POLIMEROWE W MASIE – STRUKTURA, WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE I MECHANICZNE.....</b>	<b>36</b>
3.1. Szczotki polimerowe jako ciała stałe.....	36
3.2. Morfologia tworzona przez szczotki polimerowe.....	37
3.3. Struktura szczotek polimerowych domieszkowanych liniowym analogiem .....	39
3.4. Konformacja łańcuchów szczotek polimerowych.....	41
3.5. Struktura szczotek polimerowych o blokowej budowie łańcucha.....	45
3.6. Właściwości lepkosprężyste szczotek polimerowych .....	47
3.7. Właściwości mechaniczne szczotek polimerowych.....	51
3.8. Podsumowanie.....	54
<b>4. WŁAŚCIWOŚCI SZCZOTEK POLIMEROWYCH REAGUJĄCYCH NA BODŹCE ZEWNĘTRZNE W ROZTWORZE .....</b>	<b>55</b>
4.1. Szczotki polimerowe jako materiały „inteligentne”.....	55
4.2. Właściwości szczotek polimerowych wykazujących LCST.....	55
4.3. Wpływ stężenia roztworu.....	56
4.4. Wpływ składu chemicznego makrocząsteczki .....	57
4.5. Szczotki polimerowe wrażliwe na zmiany pH .....	60
4.6. Szczotki polimerowe jako modele mechanochemiczne .....	61
4.7. Układy wrażliwe na zróżnicowane bodźce zewnętrzne .....	64
4.8. Dynamika molekularna szczotek polimerowych.....	67
4.9. Szczotki polimerowe jako prekursorzy nanomateriałów porowatych.....	71
4.10. Szczotki polimerowe szczepione na powierzchniach płaskich ...	72
4.11. Podsumowanie.....	73

<b>5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....</b>	<b>74</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>78</b>
<b>7. WYKAZ OPUBLIKOWANYCH PRAC NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ HABILITACYJNĄ .....</b>	<b>87</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>89</b>
<b>CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA.....</b>	<b>91</b>

## STRESZCZENIE

W pracy omówiono problemy badawcze odnoszące się do syntezy i właściwości szczotek polimerowych o zróżnicowanej topologii pojedynczej molekule, wynikającej z geometrii zastosowanego inicjatora. Powyższe materiały otrzymano metodą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP), stosując jako inicjatory odpowiednio liniowe polimery, płaskie powierzchnie oraz sferyczne cząstki.

Wykazano, że prowadzenie polimeryzacji w warunkach wysokiego ciśnienia umożliwia otrzymanie polimerów o bardzo dużych ciężarach cząsteczkowych, przy zachowaniu pełnej kontroli reakcji.

Po raz pierwszy udowodniono, że polimeryzacja ATRP, w tym polimeryzacja z powierzchni płaskich, może być prowadzona w obecności ograniczonej ilości tlenu. Przebieg reakcji z wykorzystaniem mechanizmu ARGET ATRP umożliwił syntezę gęstych szczotek polimerowych na powierzchni płytek krzemowych o znacznych gabarytach.

Badając właściwości szczotek polimerowych w masie otrzymanych metodą „szczepiania od/z” z powierzchni cząstek krzemionki pokazano, że takie układy mogą tworzyć uporządkowane struktury. Określono krytyczną długość łańcucha, która determinuje obszary stężonych i półrozcieńczonych szczotek polimerowych.

Zademonstrowano, iż właściwości lepkością takich układów mogą być odpowiednio modulowane, w głównej mierze, poprzez domieszkowanie liniowym analogiem.

Ponadto pokazano, że niezwykle istotnym parametrem z punktu widzenia właściwości mechanicznych jest konformacja pojedynczego łańcucha. Obecność splątań łańcuchów, wynikająca ze zmiany odległości od powierzchni cząstki, prowadzi do uzyskania materiałów o nietypowych właściwościach.

Opisano także zachowanie szczotek polimerowych w roztworach, w tym w wodzie. Do badań stosowano układy wrażliwe na działanie bodźców zewnętrznych w postaci temperatury, pH, światła oraz sił mechanicznych. Odniesiono się do mobilności układów o takiej topologii.

W zależności od stężenia badanych roztworów szczotek polimerowych zaobserwowano zjawisko wewnątrz- i międzycząsteczkowej aglomeracji po przekroczeniu dolnej krytycznej temperatury rozpuszczania. Pokazano, że istotną rolę w determinowaniu właściwości szczotek polimerowych zawierających kopolimery blokowe, jako łańcuchy boczne, pełni kolejność poszczególnych bloków. W przypadku kopolimerów statystycznych kluczowym okazał się udział poszczególnych komonomerów.

Udowodniono, że poprzez skalowanie długości szkieletu szczotki polimerowej możliwe jest pozycjonowanie miejsca pęknięcia pojedynczych molekuł przy kontakcie ze stałym podłożem.

Pokazano również, że szczotki polimerowe mogą pełnić rolę prekursorów materiałów porowatych, wskazując tym samym na ich potencjalne zastosowania.

## Wykaz stosowanych skrótów

1D – jednowymiarowe  
2D – dwuwymiarowe  
3D – trójwymiarowe  
4VP – 4-winylopirydyna

a – długość meru

$\alpha$  – współczynnik

AFM – mikroskopia sił atomowych

AGET ATRP – polimeryzacja ATRP z aktywatorem generowanym przez transfer elektronu

ARGET ATRP – polimeryzacja ATRP z aktywatorem regenerowanym przez transfer elektronu

AsAc – kwas askorbinowy

[AsAc]<sub>0</sub> – początkowe stężenie kwasu askorbinowego

$a_T$  – współczynniki poziomego przesunięcia częstotliwości

ATRP – polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu

BA – akrylan *n*-butylu

[BA]<sub>0</sub> – początkowe stężenie akrylanu *n*-butylu

[Br]<sub>0</sub> – początkowe stężenie moli atomów bromu

CPB – stężone szczotki polimerowe

CPMG – sekwencje Carr-Purcell-Meiboom-Gill

CRP – kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (polimeryzacja rodnikowa z odwracalną deaktywacją (RDRP) lub polimeryzacja rodnikowa z kontrolowaną odwracalną deaktywacją)

[CuBr<sub>2</sub>]<sub>0</sub> – początkowe stężenie CuBr<sub>2</sub>

Cu<sup>II</sup>X – halogenek miedzi(II)

Cu<sup>I</sup>X – halogenek miedzi(I)

d – odległość między cząstkami

D – szerokość pojedynczej szczotki polimerowej

$d_0$  – średnica cząstki

DCF – frakcja zakończonych łańcuchów

$D_h$  – średnica hydrodynamiczna

DLS – dynamiczne rozpraszanie światła

DMA – N,N-dimetyloakryloamid

DMAEMA – metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu

DMF – dimetyloformamid

dNbpy – 4,4'-dinonylo-2,2'-bipirydyna



DP – stopień polimeryzacji  
DP<sub>target</sub> – założony stopień polimeryzacji

E – moduł elastyczności  
EBIB – ester etylowy kwasu 2-bromoizobutyloвого  
[EBIB]<sub>0</sub> – początkowe stężenie estru etylowego kwasu 2-bromoizobutyloвого

f – wydajność inicjowania  
f<sub>aver</sub> – średnia funkcyjność układu  
FCC – ściśle upakowanie sześciennie  
FRP – konwencjonalna polimeryzacja wolnorodnikowa  
G' – moduł zachowawczy  
G'' – moduł stratności  
GPC, SEC – chromatografia żelowa

H – twardość  
h – odległość od powierzchni cząstki  
HEMA-TMS – metakrylan 2-(trimetylosilyloksy)etylu  
HMTETA – 1,1,4,7,10,10-heksametylotrietylenotetramina

I(q) – natężenie promieniowania rozpraszanego  
ICAR ATRP – polimeryzacja ATRP z inicjatorem do ciągłej regeneracji aktywatorów

k – stała szybkości reakcji  
k<sub>act</sub> – stała szybkości reakcji aktywacji  
K<sub>ATRP</sub> – stała równowagi reakcji ATRP  
k<sub>deact</sub> – stała szybkości reakcji deaktywacji  
K<sub>Ic</sub> – współczynnik intensywności naprężenia; odporność na złamanie  
K<sub>Ic</sub><sup>0</sup> – znormalizowana odporność na złamanie  
k<sub>p</sub> – stała szybkości reakcji propagacji  
k<sub>p</sub><sup>app</sup> – pozorna stała szybkości reakcji propagacji

L – ligand  
L – długość konturu pojedynczej szczotki molekularnej  
L<sub>n</sub> – średnia liczbowa długość konturu pojedynczej szczotki molekularnej  
LCST – dolna krytyczna temperatura rozpuszczania

m – masa polimeru osadzonego na cząstce  
[M] – stężenie monomeru  
[M]<sub>0</sub> – początkowe stężenie monomeru  
MAA – kwas metakrylowy  
Me<sub>6</sub>TREN – tri[2-(dimetyloamino)etylo]amina

[Me<sub>6</sub>TREN]<sub>0</sub> – początkowe stężenie tri[2-(dimetyloamino)etylo]aminy  
MEO<sub>2</sub>MA – metakrylan eteru metylowego di(glikolu etylowego)  
MEO<sub>3</sub>MA – metakrylan eteru metylowego tri(glikolu etylowego)  
MI – makroinicjator  
MMA – metakrylan metylu  
[MMA]<sub>0</sub> – początkowe stężenie metakrylanu metylu  
 $M_n$  – średni liczbowo ciężar cząsteczkowy  
 $M_{n, GPC}$  – średni liczbowo ciężar cząsteczkowy oznaczony na podstawie pomiarów GPC  
 $M_{n, theor}$  – teoretyczny średni liczbowo ciężar cząsteczkowy  
MOAB – metakryloyloksyazobenzen  
Mt<sup>n</sup> – metal przejściowy  
Mt<sup>n</sup>/L – kompleks metalu przejściowego na stopniu utlenienia n  
[Mt<sup>n</sup>/L] – stężenie kompleksu metalu przejściowego na stopniu utlenienia n  
Mt<sup>n+1</sup>X/L – kompleks metalu przejściowego na stopniu utlenienia n+1  
[Mt<sup>n+1</sup>X/L] – stężenie kompleksu metalu przejściowego na stopniu utlenienia n+1  
 $M_w$  – średni wagowo ciężar cząsteczkowy  
MW – ciężar cząsteczkowy  
 $M_w/M_n$  – rozrzut ciężarów cząsteczkowych, współczynnik dyspersyjności

N – stopień polimeryzacji  
N<sub>A</sub> – liczba Avogadro  
N<sub>c</sub> – stopień polimeryzacji odpowiadający krytycznej długości segmentalnej łańcucha  
N<sub>CPB</sub> – stopień polimeryzacji w obszarze CPB  
NMP – polimeryzacja rodnikowa z udziałem nitroksydów  
NMR – jądrowy rezonans magnetyczny  
N<sub>SDPB</sub> – stopień polimeryzacji w obszarze SDPB

$p$  – ciśnienie  
p – konwersja monomeru  
[P·] – stężenie rodników  
P\*<sub>n</sub> – rodnik o stopniu polimeryzacji n  
PBA – poli(akrylan *n*-butylu)  
PBA-*block*-PMMA – kopolimer poli(akrylan *n*-butylu-*block*-metakrylan metylu)  
PBA-*block*-PS – kopolimer poli(akrylan *n*-butylu-*block*-styren)  
PBMA – poli(metakrylan *n*-butylu)  
 $p_c$  – punkt żelu  
PDI – współczynnik dyspersyjności  
PDMA – poli(N,N-dimetyloakryloamid)  
PDMAEMA – poli(metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu)  
PHEMA-TMS – poli(metakrylan 2-(trimetylosilyloksy)etylu)  
 $pK_a$  – minus logarytm dziesiętny ze stałej dysocjacji kwasu

PMA – poli(akrylan metylu)  
 PMEO<sub>2/3</sub>MA – poli(metakrylan eteru metylowego di/tri(glikolu etylowego))  
 PMEO<sub>2</sub>MA – poli(metakrylan eteru metylowego di(glikolu etylowego))  
 PMMA – poli(metakrylan metylu)  
 P<sub>n</sub>-X – halogenek alkilowy  
 PNIPAM – poli(N-izopropylakryloamid)  
 poly((BPEM-*stat*-MMA)-*graft*-BA) – poli((metakrylan 2-(2-bromopropinyloksy)etylu-*stat*-metakrylan metylu)-*graft*-akrylan *n*-butylu)  
 poly(BIEM-*graft*-(DMAEMA-*stat*-MMA)) – poli((metakrylan 2-(2-bromoizobutyryloksy)etylu)-*graft*-(metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu-*stat*-metakrylan metylu))  
 poly(BIEM-*graft*-(MEO<sub>2</sub>MA-*stat*-DMAEMA)) – poli((metakrylan 2-(2-bromoizobutyryloksy)etylu)-*graft*-(metakrylan eteru metylowego di(glikolu etylowego)-*stat*-metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu))  
 poly(BIEM-*graft*-(MEO<sub>2</sub>MA-*stat*-MAA-*stat*-DMAEMA)) – poli((metakrylan 2-(2-bromoizobutyryloksy)etylu)-*graft*-(metakrylan eteru metylowego di(glikolu etylowego)-*stat*-kwas metakrylowy-*stat*-metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu))  
 poly(BIEM-*graft*-(MEO<sub>2</sub>MA-*stat*-MAA)) – poli((metakrylan 2-(2-bromoizobutyryloksy)etylu)-*graft*-(metakrylan eteru metylowego di(glikolu etylowego)-*stat*-kwas metakrylowy))  
 poly(BIEM-*graft*-DMAEMA) – poli((metakrylan 2-(2-bromoizobutyryloksy)etylu)-*graft*-(metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu))  
 poly(BPEM-*graft*-(DMA-*stat*-BA)) – poli((metakrylan 2-(2-bromopropionyloksy)etylu)-*graft*-(N,N-dimetyloakryloamid-*stat*-akrylan *n*-butylu))  
 poly(BPEM-*graft*-(DMAEMA-*stat*-MOAB)) – poli((metakrylan 2-(2-bromopropionyloksy)etylu)-*graft*-(metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu-*stat*-4-metakryloyloksyazobenzenu))  
 poly(BPEM-*graft*-4VP) – poli((metakrylan 2-(2-bromopropionyloksy)etylu)-*graft*-(4-winylopirydyna))  
 poly(BPEM-*graft*-S) – poli(metakrylan 2-(2-bromopropionyloksyetylu)-*graft*-styren)  
 poly(BPEM-*stat*-MMA) – poli(metakrylan 2-(2-bromopropinyloksy)etylu-*stat*-metakrylan metylu)  
 poly(MEO<sub>2</sub>MA-*stat*-MEO<sub>3</sub>MA) – poli(metakrylan eteru metylowego di(glikolu etylowego)-*stat*-metakrylan eteru metylowego tri(glikolu etylowego))  
 poly(MEO<sub>2</sub>MA-*stat/block*-MEO<sub>3</sub>MA) – poli(metakrylan eteru metylowego di(glikolu etylowego)-*stat/block*-metakrylan eteru metylowego tri(glikolu etylowego))  
 PRE – efekt trwałego rodnika  
 PS – polistyren  
 PSAN – poli(styren-*stat*-akrylonitryl)  
 PSS – poli(styrenosulfoniany)  
 PTA – kwas fosforowolframowy

$q$  – wektor rozpraszania

$r$  – położenie makrocząsteczki względem brzegu kropli

$R$  – stała gazowa

$R_0$  – promień cząstki

RAFT – polimeryzacja rodnikowa z addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha

$R_c$  – odległość krytyczna od powierzchni cząstki

$R_h$  – promień hydrodynamiczny

$R_i$  – szybkość reakcji inicjowania

ROMP – metateza z otwarciem pierścienia

ROP – polimeryzacja z otwarciem pierścienia

$R_p$  – szybkość reakcji propagacji/polimeryzacji

$[RX]$  – stężenie inicjatora

$[RX]_0$  – początkowe stężenie inicjatora

$s$  – powierzchnia cząstki

S – styren

$[S]_0$  – początkowe stężenie styrenu

$S$  – współczynnik kształtu

SANS – niskokątowe rozpraszanie neutronów

SAXS – niskokątowe rozpraszanie promieniowania X

SDPB – półrozcieńczone szczotki polimerowe

$SiO_2$ -graft-PBA – poli(akrylan *n*-butylu) szczepiony z powierzchnią cząstek krzemionki

$SiO_2$ -graft-PMMA – poli(metakrylan metylu) szczepiony z powierzchnią cząstek krzemionki

$SiO_2$ -graft-poly(BA-*block*-MMA) – poli(akrylan *n*-butylu-*block*-metakrylan metylu) szczepiony z powierzchnią cząstek krzemionki

$Sn(EH)_2$  – sól cynowa kwasu 2-etyloheksanowego

$[Sn(EH)_2]_0$  – początkowe stężenie soli cynowej kwasu 2-etyloheksanowego

$[Sn(EH)_2]_{air}$  – stężenie soli cynowej kwasu 2-etyloheksanowego potrzebne na przebieg reakcji w obecności powietrza

SR&NI – jednoczesne odwrócone i normalne inicjowanie

$t$  – czas

$T$  – temperatura

$T_1$  – relaksacja podłużna (spin-sieć)

$T_2$  – relaksacja poprzeczna (spin-spin)

TBAF – fluorek tetrabutylamoniowy

TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa

THF – tetrahydrofuran

TPMA – tri(2-pirydylometylo)amina

$[TPMA]_0$  – początkowe stężenie tri(2-pirydylometylo)aminy  
TsCl – chlorek tosyłu

UCST – górna krytyczna temperatura rozpuszczania

$V^\ddagger$  – objętość aktywacji

X – atom chlorowca

y – wykładnik potęgi

% mol. – % molowy

% obj. – % objętościowy

% wag. – % wagowy

$\alpha$  – wykładnik potęgi

$\eta^*$  – lepkość zespolona

$v^*$  – zredukowana objętość wyłączna

$\rho_s$  – gęstość łańcuchów bezpośrednio na powierzchni cząstki

$\sigma$  – gęstość szczepienia łańcuchów polimerowych

$\sigma^*$  – zredukowana gęstość szczepienia łańcuchów

$\sigma_0$  – liczba grup incjatora naniesionego na jednostkową powierzchnię cząstki

$\tau$  – czas retencji

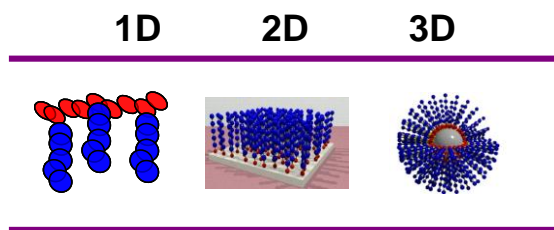
$\varphi$  – udział objętościowy krzemionki

$\omega$  – częstotliwość

# 1. WPROWADZENIE

Jednym z istotnych czynników determinujących właściwości materiałów polimerowych jest topologia pojedynczej makrocząsteczki. Szerokie spektrum metod syntezy polimerów zapewnia doskonale narzędzia do syntezy zarówno najprostszych liniowych polimerów, jak również tych bardziej skomplikowanych, na przykład w postaci układów cyklicznych, superrozgałęzionych, dendrytycznych, gwiazd, czy szczotek polimerowych.

Termin szczotki polimerowe nie jest do końca jednoznaczny, jest pojęciem dosyć ogólnym, który w szerokim kontekście oznacza materiały z doczepioną do odpowiedniego podłoża warstwą łańcuchów polimerowych. Umownie takie materiały można podzielić na trzy grupy, 1D, 2D oraz 3D, co oznacza odpowiednio szczotki polimerowe jedno-, dwu- i trójwymiarowe. Wynika to z geometrii substratu, na którym umiejscowione są łańcuchy polimerów (Schemat 1). Zazwyczaj odległość pomiędzy pojedynczymi łańcuchami jest tak mała, że przyjmują one entropowo niekorzystną konformację wyprostowanego łańcucha.<sup>[1]</sup>



**Schemat 1.1.** Graficzne przedstawienie 1D, 2D i 3D typów szczotek polimerowych

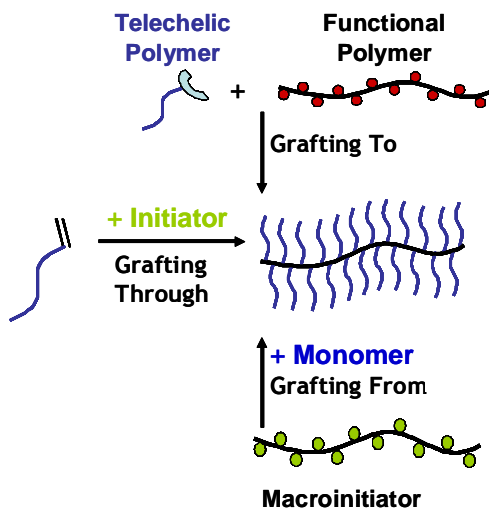
Szczotki polimerowe 1D nazywane są również szczotkami molekularnymi lub szczotkami butelkowymi (ang. molecular brushes/bottlebrushes). Budowę pojedynczej makrocząsteczki można odnieść w tym przypadku do polimerów szczepionych tzn. do liniowego polimeru, pełniącego rolę szkieletu (ang. backbone), dołączone są odpowiednio jako łańcuchy boczne, łańcuchy innego polimeru (ang. side chains). W zależności od gęstości rozmieszczenia łańcuchów bocznych wzdłuż liniowego szkieletu mówi się odpowiednio o gęstych lub luźnych szczotkach molekularnych (ang. dense/loose molecular brushes).<sup>[2]</sup>

Szczotki polimerowe 2D to powierzchnie płaskie, o różnym charakterze, do których dołączone są łańcuchy polimerowe. Ich liczba przypadająca na  $1 \text{ nm}^2$  powierzchni określa gęstość szczepienia, a tym samym konformację pojedynczych łańcuchów. W przypadku gdy modyfikowane powierzchnie mają kształt sferyczny, określa się je mianem szczotek polimerowych 3D.<sup>[3]</sup> Zarówno dla 2D, jak i 3D szczotek polimerowych powszechnie stosowanym określeniem jest

termin materiały hybrydowe, który z założenia opisuje materiały stanowiące organiczno-nieorganiczne hybrydy.

Niezależnie od geometrii podłoża, do którego przyłączone są łańcuchy polimerowe, wyróżnia się kilka najbardziej podstawowych parametrów służących do opisu właściwości takich materiałów. Są to przede wszystkim wspomniana powyżej gęstość szczepienia (ang. grafting density), ciężar cząsteczkowy naniesionego polimeru i jego rozrzut, skład chemiczny pojedynczego łańcucha oraz jego funkcjonalność, rozumiana jako grupy funkcyjne rozłożone wzdłuż łańcucha polimeru bądź jako pojedyncze grupy końcowe.

Generalnie mówi się o trzech metodach otrzymywania szczotek polimerowych: szczepienia do substratu (ang. grafting onto), szczepiania od/z substratu (ang. grafting from) i szczepiania przez grupy zdolne do polimeryzacji (ang. grafting through).<sup>[1, 4]</sup> Ta ostatnia metoda z oczywistych względów nie jest wykorzystywana w przypadku modyfikacji powierzchni płaskich. Schemat 1.2 graficznie obrazuje wspomniane metody otrzymywania, na przykładzie szczotek molekularnych (1D).



**Schemat 1.2.** Graficzne zilustrowanie metod otrzymywania szczotek molekularnych. Zamieszczono według odnośnika <sup>[5]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2008 American Chemical Society)

Trudno jednoznacznie określić, która z tych metod jest najbardziej korzystna. Każda z nich ma pewne ograniczenia, ale też i specyficzne korzyści. Niewątpliwie do najczęściej stosowanych należy „szczepianie od” (ang. grafting from), bowiem w tym przypadku możliwe jest uzyskanie szczotek polimerowych o dużej gęstości szczepienia. W uproszczeniu polega ona na syntezie polimeru bezpośrednio z określonego podłoża. Dzięki temu, że polimery otrzymywane są

w sposób kontrolowany, biorąc pod uwagę mechanizm reakcji, jest możliwe uzyskanie określonej i założonej długości poszczególnych łańcuchów. Ze względu na małą zawadę steryczną w pierwszych etapach polimeryzacji, ilość doczepionych łańcuchów na jednostkę podłoża może być bardzo duża.

Najistotniejszą zaletą metody „szczepiania do” (ang. grafting onto) jest to, iż do określonego podłoża doczepia się łańcuchy polimerowe, otrzymane uprzednio jako liniowe lub rozgałęzione polimery, które są już w pełni zdefiniowane, czyli jest znany ich średni ciężar cząsteczkowy oraz jego rozrzut. Uzyskanie dużej gęstości szczepienia nie jest możliwe ze względu na dużą zawadę steryczną, co znacznie ogranicza wykorzystanie tej metody. Często istotnym problemem jest brak kompatybilności między modyfikowanym substratem a szczepianymi łańcuchami polimerowymi.

Metoda „grafting through” jako jedyna pozwala na jednostopniową syntezę szczotek polimerowych. Jednak, jak wcześniej wspomniano, nie może ona mieć zastosowania w polimeryzacji rodnikowej w przypadku szczotek polimerowych 2D. Rzadko wykorzystuje się ją do syntezy materiałów hybrydowych 3D, natomiast w przypadku szczotek molekularnych jej ograniczenia wynikają głównie z dostępności makromonomerów oraz ich zmniejszonej reaktywności przy większych stopniach konwersji.

Pomimo wielu ograniczeń dotyczących sposobu syntezy szczotek polimerowych, stanowią one obiekt dużego zainteresowania. Wynika to głównie z ich właściwości i perspektyw ich zastosowań. Ciągły rozwój technik badawczych oraz wzrost czułości poszczególnych metod pozwala na śledzenie właściwości pojedynczych molekuł. Jak dotąd, szczotki molekularne to w głównej mierze materiały, które mogą pełnić rolę pojedynczych miceli czy nanoreaktorów<sup>[6]</sup> oraz modeli do mechanochemii<sup>[7]</sup>. Modyfikację powierzchni płaskich prowadzi się w znacznej części na potrzeby modelowania i sterowania przepływem cieczy,<sup>[8]</sup> ale także w celu zmiany charakteru powierzchni, np. hydrofilowy/hydrofobowy<sup>[9]</sup>. Szczotki polimerowe 3D mogą być same w sobie stosowane jako nanokompozyty, ale również jako substancje stabilizujące różne dyspersje czy nośniki substancji aktywnych.<sup>[9]</sup> Wiele uwagi poświęca się szczotkom polimerowym w kontekście materiałów funkcjonalnych, np. układów reagujących na bodźce zewnętrzne środowiska, takie jak temperatura, pH, światło, pole elektryczne<sup>[10]</sup> czy też materiałów o znaczeniu biologicznym<sup>[11]</sup>, np. bioaktywnych powierzchni czy cząstek.

Specyficzne właściwości, jakimi odznaczają się szczotki polimerowe, są w wielu przypadkach konsekwencją ściśle zdefiniowanej, jednolitej i typowej dla tej grupy materiałów geometrii pojedynczych cząstek. Wspomniana jednorodna topologia wynika z faktu, że do syntezy szczotek polimerowych używa się najczęściej kontrolowanych polimeryzacji rodnikowych<sup>[12]</sup>, tj. polimeryzacji z przeniesieniem atomu (ATRP, ang. atom transfer radical polymerization),<sup>[13]</sup>



polimeryzacji z udziałem nitroksydów (NMP, ang. nitroxide mediated polymerization)<sup>[14]</sup> oraz polimeryzacji z addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT, ang. reverse addition-fragmentation chain transfer polymerization),<sup>[15]</sup> polimeryzacji jonowych<sup>[16]</sup>, tj. anionowych i kationowych oraz polimeryzacji z otwarciem pierścienia<sup>[6a, 17]</sup> (ROMP, ROP, ang. ring opening metathesis polymerization, ring opening polymerization). W wielu przypadkach do syntezy wykorzystywano również tzw. chemię „click” (ang. click chemistry).<sup>[18]</sup> Ze względu na przystępność i prostotę kontrolowanych polimeryzacji rodnikowych ATRP i RAFT stały się szczególnie powszechne w syntezie szczotek polimerowych. Liniowy wzrost stopnia polimeryzacji wraz z konwersją monomeru, jak również bardzo wąski rozrzut ciężarów cząsteczkowych zapewnia jednorodną topologię takich układów, a duża tolerancja wobec zróżnicowanych grup funkcyjnych prowadzi do otrzymania szerokiej gamy różnorodnych materiałów funkcjonalnych.<sup>[12, 14a, 15b, 15c, 19]</sup>

Pierwsze doniesienia na temat szczotek polimerowych dotyczyły sposobów ich syntezy, biorąc pod uwagę zarówno mechanizm, metodę polimeryzacji, jak i sposób w jaki łańcuchy polimerowe łączone są z odpowiednim podłożem. Dyskutowano odpowiednio kontrolę poszczególnych reakcji w odniesieniu do stopnia polimeryzacji pojedynczych łańcuchów, ich jednorodności oraz gęstości szczytowania.<sup>[20]</sup> Kluczowe stało się zapewnienie odpowiedniej wydajności reakcji inicjowania w przypadku podejścia „grafting from”,<sup>[21]</sup> ograniczenia zawady przestrzennej („grafting onto”)<sup>[22]</sup> oraz zapewnienia odpowiedniej konwersji w przypadku „grafting through”.<sup>[23]</sup> Szczególnego znaczenia nabrał problem osadzenia odpowiedniego inicjatora na modyfikowanych powierzchniach czy odpowiednich grup funkcyjnych zdolnych do oddziaływań z polimerem.<sup>[3d]</sup> Podjęto próby różnicowania składu pojedynczych łańcuchów, wykorzystując również zróżnicowane mechanizmy reakcji w celu otrzymania danego typu materiału.<sup>[24]</sup>

Odnosząc się do właściwości szczotek polimerowych należy zaznaczyć, iż liczne wysiłki zespołów naukowych koncentrowały się na uzyskaniu szybkiej odpowiedzi układu na bodźce zewnętrzne, w przypadku materiałów funkcjonalnych, określeniu uwarunkowania takich zachowań czy oszacowaniu w jakim stopniu właściwości wynikały z określonej geometrii cząstek. Istotne było poznanie zależności pomiędzy właściwościami a parametrami charakteryzującymi dane struktury molekularne oraz zapewnienie odpowiedniej stabilności badanych układów.<sup>[25]</sup>

Publikowane w ostatnim czasie prace dotyczące szczotek polimerowych odnoszą się głównie do aspektów praktycznych i pokazują syntezę z punktu widzenia ich określonego zastosowania.<sup>[26]</sup> Nie oznacza to jednak, że nadal nie dyskutuje się o mechanizmach czy metodach prowadzenia reakcji, pozwalających na bardzo precyzyjne projektowanie pojedynczych molekuł,<sup>[27]</sup> czy też

nie przedstawia się badań odnoszących się do właściwości poszczególnych układów.<sup>[26b, 26c, 26e, 28]</sup>

W przedstawionej rozprawie przedyskutowano w kontekście szczotek polimerowych problemy badawcze, które zostały uprzednio opublikowane w 18 pracach, (**H1-H18**).<sup>[7a, 10, 29]</sup> Zagadnienia te podzielono na trzy zasadnicze rozdziały i omówiono w odniesieniu do różnych aspektów prowadzonych badań.

Pierwszy dotyczy sposobu prowadzenia kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) w przypadku syntezy szczotek polimerowych metodą „grafting from”. Przedyskutowano główne wyzwania i problemy oraz przedstawiono zaproponowane nowatorskie rozwiązania. Elementem nowości było zastosowanie wysokiego ciśnienia, które było dotychczas wykorzystane jedynie w polimeryzacji rodnikowej RAFT. Ponadto po raz pierwszy pokazano, że polimeryzacja ATRP może być prowadzona w obecności ograniczonej ilości powietrza.

W kolejnym rozdziale odniesiono się do właściwości szczotek polimerowych w masie. Omówiono odpowiednio zdolność takich układów do tworzenia struktur uporządkowanych, przedstawiono właściwości reologiczne oraz właściwości mechaniczne. Zachowanie szczotek polimerowych jako szczególnego rodzaju nanokompozytów otrzymanych z powierzchni nieorganicznych cząstek stanowi przedmiot licznych badań na przestrzeni ostatnich lat i jak dotąd nie zostało w pełni wyjaśnione, dlatego też prowadzone badania miały tak istotne znaczenie.

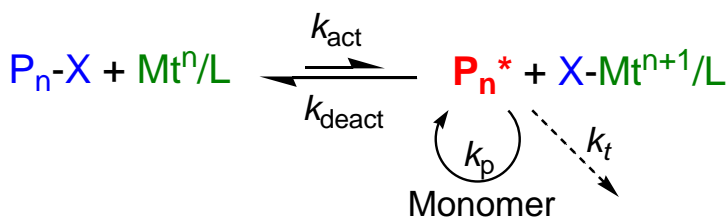
Trzecia część dotyczy zachowania szczotek polimerowych w rozpuszczalnikach, w tym w wodzie. Przedmiotem dyskusji są szczotki reagujące na różnorodne bodźce zewnętrzne, takie jak temperatura, pH, światło czy siły mechaniczne. Opisano ich zachowanie w określonych warunkach. Wykazano, iż poprzez właściwe zaprojektowanie architektury pojedynczej makrocząsteczki jest możliwe precyzyjne projektowanie ich zachowania w obecności różnych czynników zewnętrznych, gdzie z praktycznego punktu widzenia kluczowe staje się uzyskanie układów o odpowiedniej mobilności oraz selektywności.

Powyższa rozprawa obejmuje bardzo szeroki zakres badań odnoszących się do szczotek polimerowych. Po pierwsze zwrócono uwagę na aspekty syntetyczne. Pokazano, jak wprowadzone rozwiązania wpisały się w ten obszar badań. Następnie w kontekście właściwości szczotek polimerowych, zarówno w masie, jak i w roztworze, udowodniono unikalny charakter tych materiałów. Zidentyfikowano i wskazano na rolę poszczególnych parametrów struktury decydujących o zachowaniu tego typu materiałów. Pokazano i omówiono szczotki polimerowe jako prekursory materiałów porowatych, wskazując tym samym na szeroki wachlarz ich potencjalnych zastosowań. Przede wszystkim wykazano, iż zastosowanie polimeryzacji ATRP, jako narzędzia w syntezie szczotek polimerowych, umożliwi ich precyzyjne projektowanie na miarę poszczególnych potrzeb i niewątpliwie obszar badań w tym zakresie nie jest jeszcze wyczerpany.

## 2. SYNTEZA SZCZOTEK POLIMEROWYCH Z WYKORZYSTANIEM POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ Z PRZENIESIENIEM ATOMU

### 2.1. Podstawowe założenia ATRP

Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (CRP, ang. controlled radical polymerization), w tym ATRP, podobnie jak konwencjonalna polimeryzacja wolnorodnikowa (FRP, ang. free radical polymerization) przebiega poprzez etapy inicjowania, propagacji i terminacji/przeniesienia łańcucha. W przeciwieństwie do FRP kontrola ATRP jest możliwa przede wszystkim ze względu na drastyczne ograniczenie udziału reakcji terminacji, bowiem zazwyczaj nie więcej niż 10% łańcuchów ulega nieodwracalnej terminacji. Ponadto etap inicjowania jest bardzo szybki, zachodzi z większą szybkością aniżeli etap propagacji ( $R_i \gg R_p$ ) i efektywny, dzięki czemu wszystkie łańcuchy generowane są w początkowym etapie reakcji. W kontrolowanych polimeryzacjach czas życia pojedynczego łańcucha został znacznie wydłużony (nawet do kilku godzin) w porównaniu z konwencjonalną polimeryzacją wolnorodnikową ( $\sim 1$  s). W przypadku ATRP jest to możliwe poprzez ustalenie stanu równowagi pomiędzy formą aktywną (ang. active species), czyli rodnikiem, a formą uśpioną (ang. dormant species), zdolną do wzbudzenia do stanu aktywnego.<sup>[12, 30]</sup> Mechanizm polimeryzacji z przeniesieniem atomu przedstawiono schematycznie poniżej (Schemat 2.1).



**Schemat 2.1.** Schemat polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP)

W wyniku reakcji inicjatora, którym jest najczęściej halogenek alkilowy ( $\text{P}_n\text{-X}$ ) z kompleksem metalu przejściowego ( $\text{Mt}^n/\text{L}$ ), takim jak na przykład chlorek lub bromek miedzi na pierwszym stopniu utlenienia, ze stałą szybkości  $k_{\text{act}}$ , atom chlorowca ( $\text{X}$ ) zostaje przeniesiony do kompleksu katalizatora, czemu towarzyszy zwiększenie stopnia utlenienia metalu o 1 ( $\text{Mt}^{n+1}/\text{L}$ ) oraz utworzenie rodnika ( $\text{P}_n^*$ ). Utworzony kompleks na wyższym stopniu utlenienia nosi nazwę deaktywatora. Rolę ligandów ( $\text{L}$ ) w kompleksie pełnią wielofunkcyjne pochodne

amin i pirydyn. Powstały rodnik ulega reakcji propagacji z określoną stałą szybkości ( $k_p$ ), zależną od rodzaju stosowanego monomeru, aż do chwili, gdy przereaguje z deaktywatorem ze stałą szybkości  $k_{\text{deact}}$  i przejdzie w stan uśpionia z odtworzeniem kompleksu aktywatora/katalizatora. Powstałe rodniki mogą również ulegać reakcji terminacji, czemu towarzyszy kumulowanie deaktywatora, aż do osiągnięcia odpowiedniego stężenia tak, że następuje przesunięcie stanu równowagi w kierunku przeciwnym i rodnik przechodzi w stan uśpionia (ang. dormant species), tzw. efekt trwałego rodnika (PRE, ang. persistent radical effect).<sup>[31]</sup> Proces aktywacji/deaktywacji łańcucha jest wielokrotnie powtarzany, w zależności od aktywności oraz stężenia stosowanego katalizatora i monomeru. Każdemu takiemu aktowi aktywacji/deaktywacji może towarzyszyć dodanie kilku cząsteczek monomeru bądź też może zdarzyć się tak, że monomer jest dodawany do rosnącego łańcucha dopiero po kilku takich cyklach. Dzięki temu, że etap wzrostu pojedynczego łańcucha zachodzi powoli i stopniowo, jako że równowaga reakcji przesunięta jest w stronę formy uśpionej, możliwe jest kontrolowanie jego długości, a więc ciężaru cząsteczkowego polimeru, jak również jego składu, topologii i funkcyjności. Ma to szczególne znaczenie w przypadku otrzymywania kopolimerów czy makrocząsteczek o bardziej skomplikowanej topologii.<sup>[30a, 31c, 32]</sup>

Stopień polimeryzacji (DP), a więc ciężar cząsteczkowy (MW), jest definiowany stosunkiem  $\Delta[M]/[RX]_0$  i przy stałym stężeniu rodników rośnie liniowo ze wzrostem konwersji monomeru. Szybkość polimeryzacji wzrasta ze wzrostem stężenia inicjatora, stałej równowagi reakcji  $K_{\text{ATRP}}$  i zależy od wzajemnego stosunku stężeń aktywatora i deaktywatora, zgodnie z równaniem<sup>[33]</sup>:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[M][P\cdot] = k_p[M]K_{\text{ATRP}}[RX]([M]^n/L)/[M]^{n+1}X/L \quad (2.1)$$

Wynika z niego, że absolutna ilość katalizatora może zostać obniżona, co nie wpływa na szybkość polimeryzacji, ponieważ  $R_p$  zależy odpowiednio od stosunku stężeń  $[M]^n/L$  i  $[M]^{n+1}X/L$ . Jednakże w celu uzyskania małych rozrzutów ciężarów cząsteczkowych ( $M_w/M_n$ ) ilość deaktywatora musi być odpowiednio duża, co wynika z równania<sup>[33-34]</sup>:

$$\text{PDI} = M_w/M_n = 1 + 1/\text{DP} + ([RX]_0 k_p / k_{\text{deact}} [M]^{n+1}X/L) (2/p - 1) \quad (2.2)$$

Rozrzut ciężarów cząsteczkowych (PDI) zmniejsza się wraz ze wzrostem konwersji monomeru ( $p$ ) i stężenia deaktywatora oraz gdy stosunek stałych szybkości reakcji propagacji do reakcji deaktywacji zmniejsza się. W przypadku zastosowania katalizatorów o dużej wartości  $k_{\text{deact}}$  ich stężenie może być niższe, jednakże stężenie kompleksów metali nie może być obniżone w nieskończoność. Ilość wprowadzonego katalizatora  $M^n/L$  musi przewyższać stężenie zakończonych łańcuchów na skutek PRE. Jeżeli stężenie aktywatora jest mniejsze aniżeli stężenie łańcuchów, które się zakańczają, polimeryzacja zatrzymuje się, ponieważ w układzie obecny jest jedynie deaktywator.

Rozwój ATRP na przestrzeni ostatnich lat spowodował, iż opracowano różnorodne systemy inicjowania polimeryzacji, które wiązały się także ze zróżnicowaniem stężenia dodawanego katalizatora, począwszy od „odwróconej” ATRP, gdzie do środowiska reakcji wprowadza się kompleks metalu aktywnego na wyższym stopniu utlenienia  $[Mt^{n+1}X/L]$ , który następnie redukuje się za pomocą typowego inicjatora rodnikowego (ang. reverse ATRP). Kolejnym układem był mechanizm jednoczesnego odwróconego i normalnego inicjowania (SR&NI, ang. simultaneous reverse and normal initiation), który ewaluował w kierunku ATRP z wykorzystaniem aktywatorów generowanych przez transfer elektronu (AGET, ang. activators generated by electron transfer), a następnie aktywatorów regenerowanych przez transfer elektronu (ARGET, ang. activators regenerated by electron transfer) czy inicjatorów do ciągłej regeneracji aktywatorów (ICAR, ang. initiators for continuous activator regeneration). Zarówno ARGET, jak i ICAR umożliwiają zastosowanie bardzo małych stężeń katalizatora, rzędu części na milion (ppm), który jest ciągle regenerowany w układzie, dzięki obecności czynnika redukującego, co bilansuje jego straty powstałe na skutek nieodwracalnych reakcji zakończenia rodników.<sup>[12, 35]</sup>

## 2.2. Synteza szczotek polimerowych za pomocą ATRP – istniejące ograniczenia

W przypadku syntezy szczotek polimerowych najczęściej wykorzystywanym podejściem jest polimeryzacja z określonego dla danej topologii podłoża, tj. liniowego łańcucha, powierzchni płaskiej czy sferycznej (ang. grafting from). Zasadniczym problemem odnoszącym się do kontroli reakcji ATRP w takim przypadku jest lokalnie duże stężenie inicjatora. Może to prowadzić do szybkiego zakończenia generowanych rodników, co w konsekwencji powoduje utratę kontroli, jak również żelowanie układu nawet przy bardzo małych konwersjach monomeru. Zgodnie z teorią Flory’ego w przypadku wielofunkcyjnych układów krytyczny punkt żelu występuje z chwilą, gdy przeciętnie każde wielofunkcyjne indywiduum jest połączone do przynajmniej dwóch innych takich samych molekuł.<sup>[36]</sup> Carothers podał równanie, zgodnie z którym stopień przereagowania w punkcie żelu ( $p_c$ ) jest funkcją średniej funkcyjności  $f_{aver}$  układu ulegającemu polimeryzacji<sup>[33]</sup>:

$$p_c = 2/f_{aver} \quad (2.3)$$

Badania odnoszące się do syntezy szczotek polimerowych wykazały, że przy odpowiednio małym stężeniu propagujących rodników, ich wewnątrz- i międzycząsteczkowe terminacje mogą być znacznie ograniczone. Wprowadzenie deaktywatora już w początkowym etapie reakcji pozwala zapewnić warunki kontrolowanej polimeryzacji z odpowiednio szybką wymianą między formą aktywną

a formą uśpioną, co w konsekwencji determinuje również wydajność inicjowania, a więc gęstość szczipienia. Deaktywacja rosnących łańcuchów musi być szybka, tak aby wygenerowane rodniki nie propagowały zbyt szybko, zasłaniając nieaktywowane dotąd grupy inicjatora, utrudniając tym samym dostęp katalizatora i monomeru, co opóźnia etap inicjowania w stosunku do szybkości reakcji propagacji.<sup>[21a]</sup> Sumerlin<sup>[37]</sup> wykazał, na przykładzie szczotek molekularnych, że konwersja monomeru – akrylanu *n*-butylu – na poziomie ~8% zapewnia wydajność inicjowania f~90%.

Wydajność inicjowania może być dodatkowo zwiększona do poziomu odpowiadającemu polimerom liniowym poprzez zmniejszenie szybkości propagacji zakładając, że reaktywność grupy końcowej formy uśpionej jest porównywalna z reaktywnością inicjatora. Zmniejszenie szybkości reakcji propagacji można w najprostszym przypadku uzyskać poprzez rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej, natomiast ograniczenie stopnia konwersji pozwala na wyeliminowanie ryzyka tworzenia makrocząsteczkowego żelu. W obu tych przypadkach ogranicza się praktyczne znaczenie ATRP w syntezie szczotek polimerowych, bowiem zarówno duże rozcieńczenia, jak i zakończenie reakcji przy małych konwersjach znacznie podnosi koszty polimeryzacji i czyni ją trudną do zastosowania.

Pewnym rozwiązaniem jest prowadzenie polimeryzacji w obecności wolnego inicjatora (ang. sacrificial initiator). Wykazano, że ciężar cząsteczkowy polimeru otrzymanego z powierzchni, jak i tego otrzymanego w roztworze są takie same.<sup>[3c, 38]</sup> Wolny polimer obecny w roztworze ogranicza międzycząsteczkowe reakcje terminacji wielofunkcyjnych makroinicjatorów poprzez rozcieńczenie układu. Możliwe reakcje terminacji pomiędzy wielofunkcyjną makrocząsteczką a monofunkcyjnym wolnym polimerem nie powodują powstawania makroskopowego żelu. Istotnym problemem takiego rozwiązania jest proces usuwania wolnego polimeru. W przypadku szczotek molekularnych, czy cząstek o małych rozmiarach, często jest to w praktyce niemożliwe.

Alternatywą do takiego rozwiązania są reakcje w układach mini/mikroemulsyjnych.<sup>[39]</sup> Polimeryzacja zachodzi wówczas w pojedynczych kroplach, zawierających określoną i ograniczoną liczbę makroinicjatorów. Nawet jeśli proces żelowania zachodzi w pojedynczej kropli, to izolacja poszczególnych kropli eliminuje zjawisko tworzenia makroskopowego żelu.

### **2.3. Polimeryzacje z wykorzystaniem wysokiego ciśnienia**

Zaproponowanym nowatorskim rozwiązaniem była synteza szczotek polimerowych w warunkach wysokiego ciśnienia. Efekt wysokiego ciśnienia w kontroli polimeryzacji rodnikowych po raz pierwszy zbadano dla polimeryzacji RAFT wykazując, że reakcje biegą znacznie szybciej, a otrzymane polimery

mają znacznie większe ciężary cząsteczkowe i mniejsze ich rozrzuty.<sup>[40]</sup> Wynika to z faktu, że pod wpływem wysokiego ciśnienia zmieniają się odpowiednio wartości stałych szybkości propagacji ( $k_p$ ) i terminacji ( $k_t$ ), a tym samym procent zakończonych łańcuchów.

Fracja zakończonych łańcuchów (DCF) maleje przy mniejszych szybkościach polimeryzacji (dłuższe czasy reakcji,  $t$ ), mniejszych konwersjach monomeru ( $p$ ), mniejszych założonych stopniach polimeryzacji (DP), wyższych początkowych stężeniach monomeru ( $[M]_0$ ) oraz dla monomerów o dużej szybkości propagacji ( $k_t/(k_p)^2$ ), co wynika z równania 2.4<sup>[41]</sup>:

$$DCF = \frac{2DPk_t [\ln(1-p)]^2}{[M]_0 k_p^2 t p} \quad (2.4)$$

W określonych warunkach frakcja zakończonych łańcuchów będzie mniejsza dla monomerów o większej stałej szybkości reakcji propagacji, akrylany  $k_p > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , metakrylany, styren  $k_p < 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , temperatura pokojowa.<sup>[42]</sup> Stałe szybkości reakcji terminacji rodników są zazwyczaj kontrolowane dyfuzyjnie i zależą w znacznej mierze od konwersji monomeru i długości łańcucha oraz obecności podstawników.<sup>[43]</sup> W sytuacji, gdy jest się zainteresowanym dużym ciężarem cząsteczkowym i nie jest pożądane osiąganie małych konwersji monomeru, jedynym sposobem na obniżenie frakcji zakończonych łańcuchów jest zmniejszenie stosunku stałych szybkości  $k_t/k_p$ . Można to zrobić poprzez zwiększenie lepkości układu, co będzie ograniczało reakcje terminacji lub poprzez zwiększenie temperatury jako, że energia aktywacji reakcji propagacji jest zawsze większa od energii aktywacji reakcji terminacji. Niestety, w wyższych temperaturach udział reakcji przeniesienia staje się bardzo istotny, czego rezultatem jest utrata kontroli. Innym sposobem jest zwiększenie ciśnienia. Wpływ ciśnienia w stałej temperaturze opisuje równanie<sup>[33]</sup>:

$$d \ln k / dp = - \Delta V^\ddagger / RT \quad (2.5)$$

gdzie:  $k$  – stała szybkości reakcji,  $p$  – ciśnienie,  $V^\ddagger$  – objętość aktywacji,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura.

Objętość aktywacji reakcji propagacji ma wartość ujemną ( $\Delta V_p^\ddagger \sim -20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), natomiast dla reakcji terminacji dodatnią ( $\Delta V_t^\ddagger \sim +20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).<sup>[42, 44]</sup> Oznacza to, że możliwe jest poprzez wzrost ciśnienia zwiększenie wartości stałej szybkości reakcji propagacji, przy jednoczesnym obniżeniu wartości stałej szybkości reakcji terminacji.

## 2.4. Synteza układów modelowych

Reakcje modelowe przeprowadzone dla liniowych polimerów na przykładzie metakrylanu *n*-butylu, metakrylanu metylu oraz styrenu pokazały, że zastosowanie wysokiego ciśnienia umożliwia kontrolowaną polimeryzację w temperaturze pokojowej. **(H11)**<sup>[29a]</sup> Polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu prowadzono wykorzystując mechanizm AGET ATRP przy niewielkim stężeniu katalizatora (ang. activators generated by electron transfer). Mechanizm AGET polega na zastosowaniu w początkowym etapie reakcji tylko stabilnego w powietrzu kompleksu Cu<sup>II</sup>, który następnie w wyniku redukcji za pomocą czynnika redukującego, na przykład kwasu askorbinowego (AsAc), przechodzi w kompleks Cu<sup>I</sup>. Niewielkie stężenie użytego katalizatora wynikało z jego ograniczonej rozpuszczalności w mieszaninie reakcyjnej w warunkach podwyższonego ciśnienia. Jako ligand zastosowano tri(2-pirydylometylo)aminę (TPMA) ze względu na dużą aktywność i stabilność utworzonego kompleksu katalizatora. Nadmiar kwasu askorbinowego umożliwiał również redukcję Cu<sup>II</sup> gromadzonej na skutek reakcji terminacji.

Rysunek 2.1 przedstawia krzywą kinetyki polimeryzacji AGET ATRP metakrylanu *n*-butylu (BMA) oraz zmiany ciężaru cząsteczkowego i jego rozrzut wraz z konwersją monomeru. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 22°C pod ciśnieniem 6 kbar przy następujących stosunkach molowych reagentów: [BMA]<sub>0</sub>/[EBIB]<sub>0</sub>/[CuBr<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TPMA]<sub>0</sub>/[AsAc]<sub>0</sub> = 10,000/1/2/25/25 w anizolu (55% obj.) i w dimetyloformamidzie DMF (7% obj.), jako inicjator stosowano ester etylowy kwasu 2-bromoizobutyloвого (EBIB).

Na podstawie danych zamieszczonych na rysunku 2.1 wynika, że reakcja polimeryzacji AGET ATRP metakrylanu *n*-butylu w warunkach podwyższonego ciśnienia jest reakcją pierwszego rzędu w odniesieniu do stężenia monomeru. Uzyskane ciężary cząsteczkowe polimeru mają wartości zbliżone do wartości teoretycznych i odznaczają się niewielkim współczynnikiem dyspersyjności (PDI < 1.3).

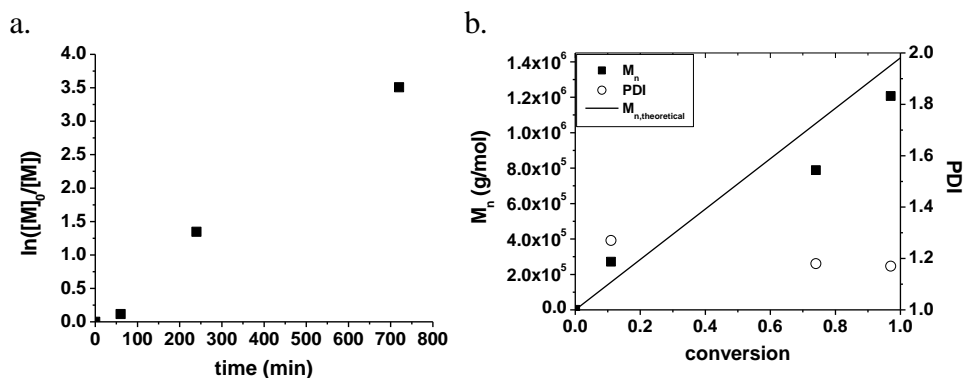
Na przykładzie polimeryzacji AGET ATRP dla metakrylanu metylu (MMA) określono wpływ ciśnienia, ilości rozpuszczalnika, założonego stopnia polimeryzacji na przebieg reakcji. Wyniki przedstawiono w Tabeli 2.1.

Najlepszą kontrolę polimeryzacji metakrylanu metylu uzyskano przy ciśnieniu 6 kbar. W przypadku ciśnienia 3 kbar zaobserwowano niewielkie różnice w szybkości reakcji w porównaniu do polimeryzacji prowadzonej pod ciśnieniem normalnym. Natomiast przy ciśnieniu 10 kbar reakcja biegła zbyt szybko. Po 20 min konwersja monomeru wynosiła ~46% i nie zwiększała się w miarę upływu czasu, a uzyskany polimer odznaczał się dużym współczynnikiem



dyspersyjności. Można przypuszczać, że był to efekt wityfikacji mieszaniny reakcyjnej na skutek działania wysokiego ciśnienia, co z kolei ogranicza dyfuzję rodników. Nie można wykluczyć, iż wysokie ciśnienie zmniejsza stałą szybkości reakcji deaktywacji, a zatem zmniejsza relatywną szybkość wymiany pomiędzy formą aktywną (rodnikiem) i uśpioną w stosunku do reakcji propagacji (Tabela 2.1, symbol 1-4).

Polimeryzacja prowadzona pod ciśnieniem 6 kbar miała kontrolowany charakter niezależnie od założonego stopnia polimeryzacji (Tabela 2.1, symbol 4-6). Osiągnięta w danym czasie konwersja malała wraz ze wzrostem założonego stopnia polimeryzacji  $DP_{target}$ .



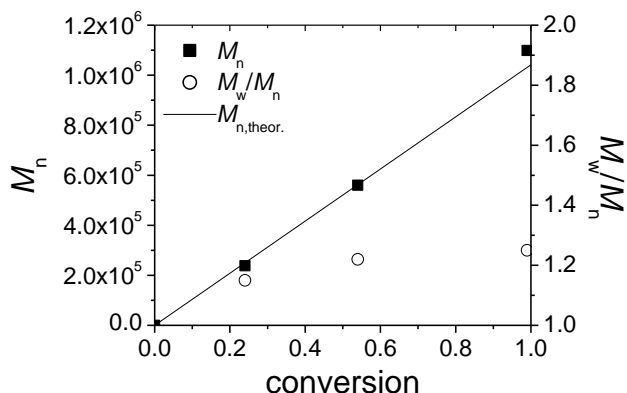
**Rysunek 2.1.** (a) Krzywa kinetyki dla polimeryzacji AGET ATRP metakrylanu *n*-butylu (BMA) w warunkach podwyższonego ciśnienia, (b) ciężar cząsteczkowy PBMA oraz jego rozrzut w funkcji konwersji monomeru. Warunki polimeryzacji: BMA/EBIB/CuBr<sub>2</sub>/TPMA/AsAc = 10,000/1/2/25/25; [BMA]<sub>0</sub> = 4.9 M, T = 22°C, anizol (55% obj.), DMF (7% obj.), ciśnienie = 6 kbar. Zamieszczono według odnośnika (H11)<sup>[29a]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2008 American Chemical Society)

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości DMF, polimeryzacje bieły szybciej. Należy to wytłumaczyć zwiększoną rozpuszczalnością czynnika redukującego, AsAc, w środowisku reakcji. Prowadziło to do redukcji większej ilości Cu<sup>II</sup> do Cu<sup>I</sup>, a tym samym do wzrostu szybkości reakcji polimeryzacji.

**Tabela 2.1.** Warunki eksperymentalne oraz właściwości PMMA otrzymanego w polimeryzacji AGET ATRP w warunkach podwyższonego ciśnienia w temperaturze pokojowej <sup>a</sup>

Symbol	DP <sub>target</sub>	DMF vol%	ciśnienie (kbar)	t (min)	p (%)	$M_{n,theor}^b$	$M_{n,GPC}$	$M_w/M_n$
1	10,000	1	10 <sup>-3</sup>	2400	16	160,000	215,000	2.02
2	10,000	1	3	1800	18	180,000	192,000	1.48
3	10,000	1	10	20	46	460,000	593,000	1.96
4	10,000	1	6	900	90	900,000	1,007,000	1.16
5	33,000	1	6	900	57	1,881,000	1,934,000	1.25
6	100,000	1	6	900	15	1,500,000	1,900,000	1.32
7	10,000	2	6	60	24	240,000	170,000	1.39
8	10,000	5	6	60	66	660,000	605,000	1.12
9	10,000	10	6	60	85	850,000	834,000	1.11

<sup>a</sup> MMA/EBIB/CuBr<sub>2</sub>/TPMA/AsAc = DP<sub>target</sub> / 1 / 2 / 25 / 25; [M]<sub>0</sub> = 4.9 M; T = 22°C, anizol (50 % obj.) i DMF; <sup>b</sup>  $M_{n,theor} = ([M]_0/[EBIB]_0) \times p$ ; p – konwersja, t – czas.



**Rysunek 2.2.** Średni liczbowo ciężar cząsteczkowy  $M_n$  oraz jego rozrzut  $M_w/M_n$  w funkcji konwersji styrenu dla polimeryzacji AGET ATRP w warunkach podwyższonego ciśnienia. Zamieszczono według odnośnika (H5)<sup>[29b]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2008 Elsevier)

Wysokie ciśnienie, 6 kbar, zastosowano również w polimeryzacji styrenu. **(H5)**<sup>[29b]</sup> Ze względu na prowadzenie reakcji w temperaturze pokojowej nie zaobserwowano termicznego samoinicjowania. Dobrano tak warunki polimeryzacji, że otrzymane ciężary cząsteczkowe zgadzały się z wartościami teoretycznymi, czyli wyliczonymi na podstawie konwersji monomeru, współczynnik dyspersyjności pozostał mały:  $[S]_0/[EBIB]_0/[CuBr_2]_0/[Me_6TREN]_0/[AsAc]_0 = 10,000/1/2/25/25$ ;  $T = 22^\circ C$ , anizol (40%obj.), DMF (6%obj.), ciśnienie = 6 kbar (Rysunek 2.2).

## 2.5. Synteza szczotek polimerowych

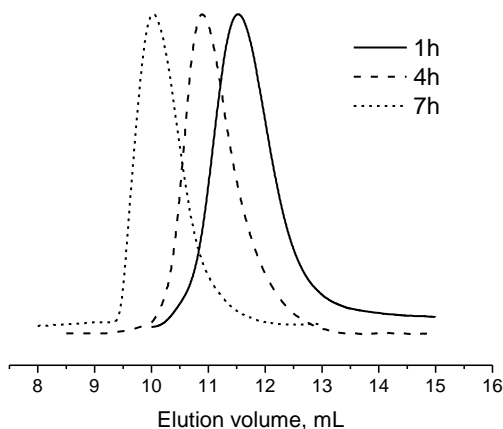
Efekt wysokiego ciśnienia wykorzystano do syntezy szczotek polimerowych z powierzchni krzemionki. **(H6)**<sup>[29c]</sup> Niewątpliwą korzyścią wynikającą z zastosowania wysokiego ciśnienia był bardzo duży średni ciężar cząsteczkowy otrzymanych szczotek polimerowych. Dzięki temu takie materiały mogą być wykorzystywane jako nanokompozyty polimerowe, bez konieczności dyspergowania ich w matrycy polimerowej. To zagadnienie zostanie szerzej omówione w dalszej części pracy w kontekście właściwości szczotek polimerowych w masie. Polimeryzacje metakrylanu metylu prowadzono w warunkach odnoszących się do reakcji modelowych opisanych powyżej, z wykorzystaniem mechanizmu AGET ATRP. Warunki polimeryzacji oraz właściwości polimerów otrzymanych na powierzchni cząstek krzemionki przedstawiono w tabeli poniżej (Tabela 2.2).

Jako inicjatory stosowano modyfikowane cząstki krzemionki o średnicy 20 i 120 nm. Przed reakcją polimeryzacji ich powierzchnie modyfikowano odpowiednio za pomocą estru 1-(chlorodimetylosililo)propylowego kwasu 2-bromoizobutyloвого oraz 2-bromoizobutyloksyheksylotrietoksyilanu, wykorzystując znajdujące się na powierzchni krzemionki grupy silanolowe. Ilość naniesionych grup inicjatora wyznaczono na podstawie analizy elementarnej. Wynosiła ona w każdym przypadku odpowiednio  $\approx 2 \text{ Br/nm}^2$ . Do syntezy wykorzystywano również krzemionkę o mniejszej zawartości grup inicjatora na powierzchni ( $\approx 0.5 \text{ Br/nm}^2$ ). Kontrola zawartości grup inicjujących doczepianych do powierzchni jest możliwa przez zastosowanie na etapie modyfikacji powierzchni krzemionki odpowiednio mieszaniny inicjatora polimeryzacji ATRP, estru 1-(chlorodimetylosililo)propylowego kwasu 2-bromoizobutyloвого z chlorotrimetylosilanem. Chlorotrimetylosilan reaguje z powierzchnią krzemionki blokując grupy silanolowe, co w rezultacie powoduje zmniejszanie ilości efektywnego inicjatora ATRP osadzanego na powierzchni.

Prowadząc reakcje polimeryzacji pod ciśnieniem 6 kbar z powierzchni cząstek krzemionki o średnicy 20 nm, przy zachowaniu następujących stosunków molowych reagentów  $[MMA]_0/[-Br]_0/[CuBr_2]_0/[TPMA]_0/[AsAc]_0 = 10,000/1/2/25/25$ , anizol (46%obj.), DMF (8%obj.),  $22^\circ C$ , otrzymano szczotki

polimerowe o średnim ciężarze cząsteczkowym  $M_n \geq 1,300,000$  (Tabela 2.2, symbol 2-3).

Rysunek 2.3 przedstawia krzywe SEC otrzymane w trakcie polimeryzacji MMA, zsyntezowanego z powierzchni cząstek o średnicy 20 nm. Polimer zaanalizowano za pomocą chromatografii żelowej GPC po jego oddzieleniu od powierzchni krzemionki, poprzez rozpuszczenie fazy nieorganicznej w roztworze HF. Symetryczny charakter krzywych świadczy o braku reakcji terminacji. Krzywe przesunęły się w czasie, co potwierdza dobrą kontrolę polimeryzacji. Układ pozostał rozpuszczalny, zatem nie utworzył się makroskopowy żel.



**Rysunek 2.3.** Krzywe SEC otrzymane dla PMMA syntezowanego z powierzchni cząstek o średnicy 20 nm w trakcie polimeryzacji AGET ATRP; MMA/-Br/CuBr<sub>2</sub>/TPMA/AsAc = 10,000/1/2/25/25; T = 22°C, anizol (46% obj.), DMF (8% obj.), ciśnienie = 6 kbar. Zamieszczono według odnośnika (H6)<sup>[29c]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

Rozcieńczenie układu monomerem, podobnie jak w przypadku polimeryzacji liniowego PMMA, prowadziło do zmniejszenia szybkości polimeryzacji, przy zachowaniu dobrej kontroli (Tabela 2.2, symbol 4). Łańcuchy PMMA miały charakter żyjący, dzięki czemu hybryda SiO<sub>2</sub>-*graft*-PMMA została wykorzystana jako makroinicjator w syntezie kolejnego bloku poli(akrylanu metylu) PMA (Tabela 2.2, symbol 7). Polimeryzacja biegła znacznie szybciej w przypadku cząstek krzemionki o większych rozmiarach (Tabela 2.2, symbol 5). Polimeryzacja z powierzchni cząstek krzemionki prowadzona w warunkach wysokiego ciśnienia była również kontrolowana w przypadku polimeryzacji metakrylanu *n*-butylu (Tabela 2.2, symbol 6).

Niezwykle istotnym parametrem z punktu widzenia właściwości szczotek polimerowych jest gęstość szczepienia łańcuchów na modyfikowanym podłożu. Na podstawie analizy termogravimetrycznej określono zawartość frakcji orga-

nicznej, która przy tak wysokich wartościach  $M_n$  wynosiła nawet do 99% i na tej podstawie obliczono odpowiednio gęstość szczepienia polimeru na powierzchni cząstek o określonej powierzchni oraz wydajność procesu inicjowania w warunkach podwyższonego ciśnienia. Gęstość szczepienia łańcuchów polimerowych można obliczyć z następującej zależności, uwzględniając masę polimeru osadzonego na cząstce ( $m$ ), jego ciężar cząsteczkowy ( $M_n$ ), liczbę Avogadro ( $N_A$ ) oraz powierzchnię cząstki ( $s$ ):

$$\sigma = (m/M_n) N_A / s \quad (2.6)$$

**Tabela 2.2.** Warunki eksperymentalne oraz właściwości PMMA otrzymanego w polimeryzacji AGET ATRP z powierzchni cząstek krzemionki w warunkach normalnego lub podwyższonego ciśnienia w temperaturze pokojowej

Symbol	Monomer	DP <sub>target</sub>	średnica SiO <sub>2</sub>	ciśnienie (kbar)	t (h)	$M_{n,GPC}$	$M_w/M_n$
1 <sup>a</sup>	MMA	10,000	20 nm	10 <sup>-3</sup>	48	62,000	7.98
2 <sup>a</sup>	MMA	10,000	20 nm	6	7	1,600,000	1.28
3 <sup>a</sup>	MMA	10,000	20 nm	6	8	1,300,000	1.13
4 <sup>a</sup>	MMA	100,000	20 nm	6	18	1,100,000	1.40
5 <sup>a*</sup>	MMA	100,000	120 nm	6	4	27,000,000	1.17
6 <sup>a</sup>	BMA	10,000	20 nm	6	4	2,300,000	1.16
7 <sup>b</sup>	MA	400,000	20 nm	10 <sup>-3</sup>	125	2,400,000	1.18

<sup>a</sup> M / -Br / CuBr<sub>2</sub> / TPMA / AsAc = DP<sub>target</sub> / 1 / 2 / 25 / 25; T = 22°C, anizol (46% obj.), DMF (8% obj.); <sup>b</sup> MA/-PMMA-Br/Cu(0)/CuBr<sub>2</sub>/Me<sub>6</sub>TREN = 400,000/1/80/1/81, 25°C, MI-Symbol 2. Symbol 1,2,4,5,6,7 – SiO<sub>2</sub> ~ 2 Br/nm<sup>2</sup>, symbol 3 – SiO<sub>2</sub> ~ 0.5 Br/nm<sup>2</sup>. \*oznaczone przez MALS.

Wydajność inicjowania określono ze stosunku liczby łańcuchów polimeru doczepionych do powierzchni  $\sigma$ , do liczby grup naniesionego incjatora  $\sigma_0$ ,  $\sigma/\sigma_0$ . Należy zaznaczyć, że ze względu na błędy poszczególnych oznaczeń, a więc zawartości polimeru w analizowanych próbkach, ciężaru cząsteczkowego oraz średnicy cząstek, uzyskane liczby należy traktować jako wartości przybliżone.

Największą gęstość szczepienia łańcuchów polimerowych otrzymano w przypadku szczotek PMMA o ciężarze cząsteczkowym  $M_n = 1,600,000$ , wynosiła ona odpowiednio 0.3 łańcucha/nm<sup>2</sup> (Tabela 2.2, symbol 2), zatem takie szczotki można traktować jako stężone szczotki polimerowe (CPB, ang. concentrated polymer brushes). Obliczona dla takiej hybrydy wydajność inicjowania wynosiła 15%. Należy sądzić, że jest to wynikiem relatywnie szybkiego wzrostu

pojedynczych łańcuchów przy małym stężeniu katalizatora, co w konsekwencji prowadzi do znacznej zawady sterycznej, która to stanowi niezwykle ważny aspekt w polimeryzacji inicjowanej z powierzchni.<sup>[45]</sup> Wydajność inicjowania była nieznacznie większa (26%, gęstość szczeplenia 0.13 łańcucha/nm<sup>2</sup>) w przypadku zastosowania cząstek o mniejszej zawartości inicjatora; ~600 inicjatorów na 20 nm cząstkę (~ 0.5 Br/nm<sup>2</sup>), (Tabela 2.2, symbol 3). Rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej monomerem,  $DP_{\text{target}} = 100,000$ , z punktu widzenia ilości otrzymanych łańcuchów, nie jest korzystne. Otrzymana gęstość szczeplenia wynosiła zaledwie  $\approx 0.04$  łańcucha/nm<sup>2</sup>. Należy sądzić, że w tym przypadku liczba jednostek monomeru dodawana podczas jednego cyklu aktywacja-deaktywacja była większa, co w rezultacie stwarzało większą zawadę steryczną i znacznie ograniczało inicjowanie z powierzchni. Nie można wykluczyć, że zmieniła się stabilność katalizatora w danych warunkach. Zwiększenie rozmiaru cząstek pozwalało na uzyskanie większej gęstości szczeplenia;  $\approx 0.12$  łańcucha/nm<sup>2</sup>, wprawdzie wydajność inicjowania była nadal bardzo mała i wynosiła 6%.

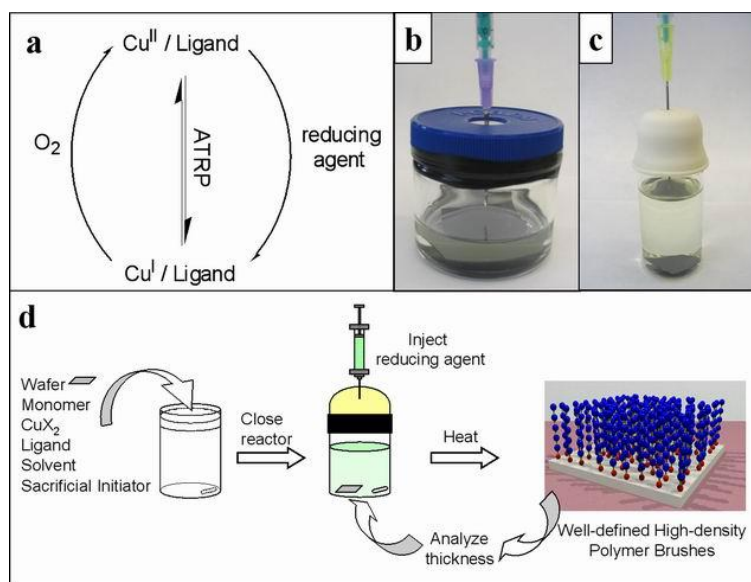
Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wykorzystując polimeryzację AGET ATRP w warunkach wysokiego ciśnienia można otrzymać w sposób kontrolowany szczotki polimerowe o znacznie większym ciężarze cząsteczkowym, aniżeli układy dotąd syntezowane. To zagadnienie nie było dotąd dyskutowane w literaturze w kontekście szczotek polimerowych.

## 2.6. ATRP wobec ograniczonej ilości tlenu

Kolejnym prekursorskim nurtem badań, odnoszącym się do syntezy szczotek polimerowych, jest zagadnienie dotyczące zasadniczego problemu ATRP, który ogranicza zastosowanie tego mechanizmu reakcji w praktyce przemysłowej. Jest nim wrażliwość systemu na obecność tlenu. Całkowite utlenienie katalizatora na niższym stopniu utlenienia np. związku  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$ , które zachodzi pod wpływem tlenu znajdującego się w powietrzu, uniemożliwia polimeryzację ATRP.

Wykazano, że wprowadzony do reakcji w odpowiedniej ilości czynnik redukujący, na przykład kwas askorbinowy, może przyczynić się do całkowitego zużycia obecnego w środowisku tlenu.<sup>[46]</sup> Dodany do mieszaniny reakcyjnej  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}$  w wyniku redukcji za pomocą kwasu askorbinowego przechodzi w  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$ , który natychmiast reaguje z obecnym tlenem, tworząc ponownie  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}$ . W obecności czynnika redukującego następuje powtórzenie cyklu, aż do całkowitego zużycia obecnego tlenu. W przypadku nieobecności tlenu powstały  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$  może zainicjować reakcję polimeryzacji AGET ATRP.<sup>[47]</sup> Dokładne oszacowanie ilości wymaganego czynnika redukującego, tak aby reakcja biegła w sposób w pełni kontrolowany jest trudne. Przy jego nadmiarze całkowita ilość  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}$  zostanie natychmiast zredukowana do  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$ , która obecna w dużym stężeniu prowadzi do zbyt szybkiej reakcji i utraty kontroli. W przypadku, gdy czynnika redukują-

czego jest zbyt mało, nie jest możliwe całkowite usunięcie tlenu ze środowiska reakcji, co z kolei uniemożliwia utworzenie odpowiedniej ilości aktywatora. Udoskonalenie metody AGET ATRP polegało na zastosowaniu bardzo aktywnego kompleksu miedzi w niewielkim stężeniu w obecności nadmiaru czynnika redukującego, który reaguje z  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}$  powoli. W takich warunkach aktywatory są regenerowane w sposób ciągły przez przeniesienie elektronu (ang. activators regenerated by electron transfer) i nawet tak małe stężenie katalizatora jak części na milion (ppm) umożliwia kontrolową polimeryzację ATRP. Mechanizm ten nosi nazwę ARGET ATRP. ARGET ATRP pozwala na zastosowanie dużego nadmiaru czynnika redukującego, dzięki czemu jest bardziej odpowiedni dla układów, w których uprzednie usunięcie tlenu jest szczególnie kłopotliwe.<sup>[32e, 48]</sup>



**Rysunek 2.4.** Polimeryzacja ARGET ATRP akrylanu *n*-butylu w obecności ograniczonej ilości powietrza inicjowana z powierzchni płaskich. (a) Proponowany mechanizm. Przykładowe naczynia reakcyjne w postaci (b) słoiczka oraz (c) fiolki laboratoryjnej. (d) Ilustracja wymaganej procedury. Zamieszczono według odnośnika (H14)<sup>[29p]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2007 American Chemical Society)

ARGET ATRP został z powodzeniem wykorzystany w syntezie szczotek polimerowych z powierzchni płaskich, dla których proces usuwania powietrza jest szczególnie uciążliwy z racji ich gabarytów i ograniczeń wynikających z zastosowania odpowiedniej do tego celu aparatury. (H14)<sup>[29p]</sup> Reakcje prowadzono w naczyniach zamkniętych, do których wprowadzano reagenty wraz z modyfikowanymi powierzchniami bez uprzedniego odgazowania, a następnie dodawano czynnik redukujący. Polimeryzacja była zatrzymywana przez otwarcie naczynia,

a po jego zamknięciu i ponownym dodaniu czynnika redukującego biegła dalej. Rysunek 2.4 przedstawia proponowany mechanizm ARGET ATRP w obecności ograniczonej ilości powietrza (a) oraz przykładowe naczynia reakcyjne w postaci słojczka (b) czy fiolki laboratoryjnej (c), jak również obrazuje procedurę prowadzenia polimeryzacji.

ARGET ATRP akrylanu *n*-butylu prowadzono z powierzchni krzemu zawierającego immobilizowaną warstwę inicjatora, estru 1-(chlorodimetylosililo)propyloвого kwasu 2-bromoizobutyloвого, w obecności estru etylowego kwasu 2-bromoizobutyloвого (EBIB) z zastosowaniem 50 ppm kompleksu  $\text{CuCl}_2/\text{TPMA}$ . Czynnikiem redukującym była sól cynowa kwasu 2-etyloheksanowego ( $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ).

**Tabela 2.3.** Warunki eksperymentalne dla polimeryzacji AGET i ARGET akrylanu *n*-butylu w obecności ograniczonej ilości powietrza<sup>a</sup>

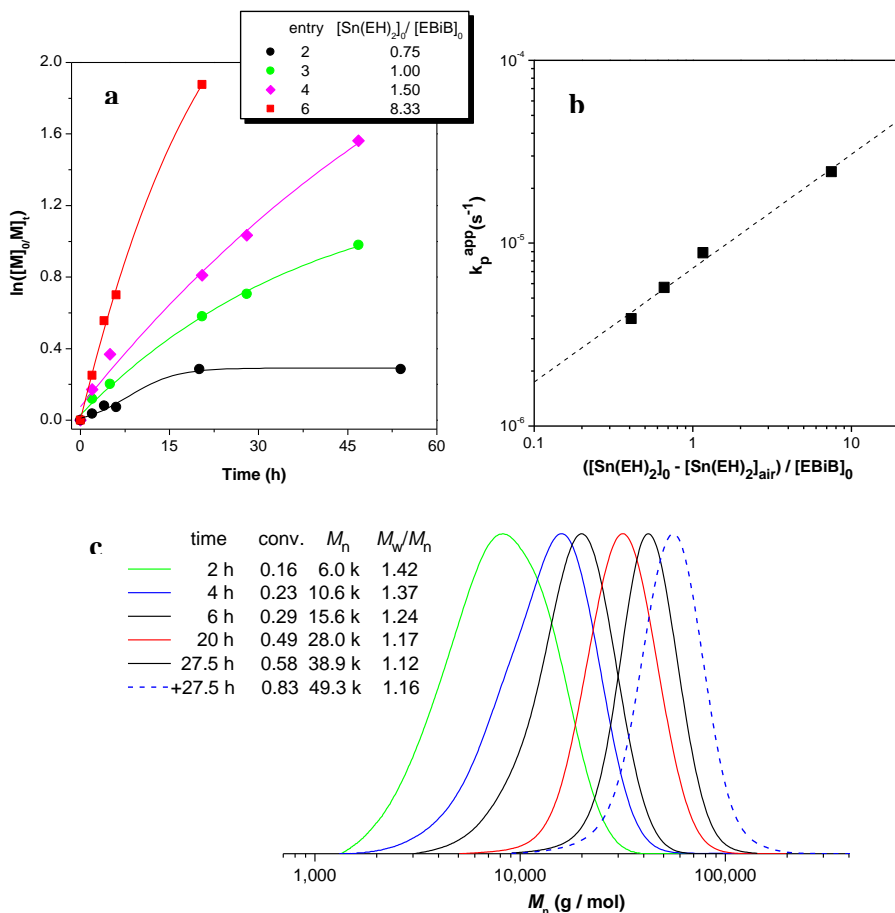
Symbol	$[\text{Sn}(\text{EH})_2]_0/[\text{EBIB}]_0$	objętość nad roztworem (mL)	t (godz.)	p (%)	$M_{n \text{ theor}}^b$	$M_{n\text{GPC}}^c$	PDI <sup>c</sup>
1	0.34	4.0	20.0		brak polimeryzacji		
2	0.75	4.0	20.0	24.8	14 900	9 810	1.53
3	1.00	4.0	28.0	50.6	30 500	39 500	1.12
4	1.50	4.0	28.0	64.5	38 800	48 900	1.11
5 <sup>d</sup>	1.50 <sup>d</sup>	4.0	20.0	91.0	54 900	65 900	1.20
6	8.33	4.0	20.5	84.7	51 000	61 100	1.19
7 <sup>e</sup>	8.33	4.0	20.5	68.2	41 100	33 700	1.72
8 <sup>f</sup>	1.50	13.6	16.0	51.0	30 500	35 600	1.12
9 <sup>f</sup>	14.32	57.0	23.5	69.0	41 600	48 300	1.26

<sup>a</sup> Reakcje prowadzono w 22 mL szklanej fiolce (jak pokazano na rysunku 2.4c), inne warunki wyszczególniono. BA/ EBIB/  $\text{CuCl}_2/\text{TPMA}$  = 470/ 1/ 0.0235/ 0.06, anizol, 70°C.  $[\text{BA}]_0 = 5.84 \text{ M}$ . <sup>b</sup>  $M_{n, \text{ theor}} = ([\text{M}]_0/[\text{EBIB}]_0) \times p$ ; p – konwersja <sup>c</sup> Określono na podstawie SEC w THF, przy zastosowaniu polistyrenu jako standardu. <sup>d</sup> Jako czynnik redukujący stosowano kwas askorbinowy przy następujących stosunkach molowych reagentów: BA/ EBIB/  $\text{CuCl}_2/\text{Me}_6\text{TREN}/\text{AsAc}$  = 470/ 1/ 0.0235/ 0.235/ 1.5, aceton, 70°C.  $[\text{BA}]_0 = 5.84 \text{ M}$ . <sup>e</sup> The AGET ATRP prowadzono przy następujących stosunkach molowych reagentów: BA/ EBIB/  $\text{CuCl}_2/\text{Me}_6\text{TREN}/\text{Sn}(\text{EH})_2$  = 470/ 1/ 2/ 2/ 8.33, anizol, 70°C,  $[\text{BA}]_0 = 5.84 \text{ M}$ . <sup>f</sup> Reakcje prowadzono w 71 mL szklanym słoiku (jak pokazano na rysunku 2.4b)



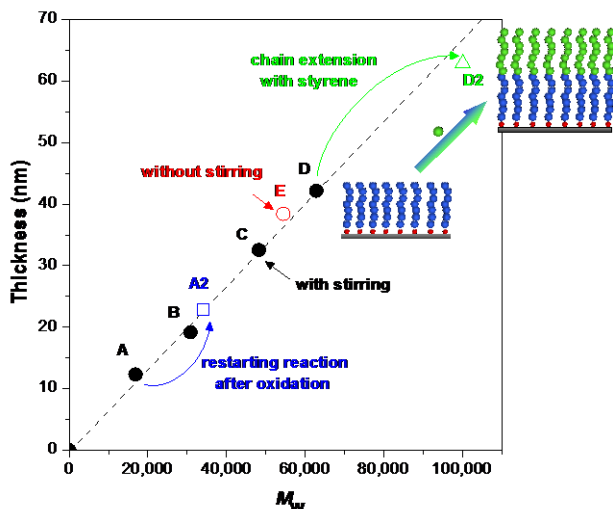
Na podstawie objętości naczynia reakcyjnego oraz mieszaniny reakcyjnej oszacowano ilość moli zawartego tlenu ( $0.0375 \text{ mmol O}_2/\sim 4\text{mL}$  wolnej przestrzeni). Na podstawie stechiometrii równania reakcji tlenu z czynnikiem redukującym wynika, że jeden mol  $\text{O}_2$  reaguje z dwoma molami  $\text{Sn(EH)}_2$ , co w danych warunkach odpowiada stosunkowi molowemu  $[\text{Sn(EH)}_2]_{\text{air}}/[\text{EBIB}]_0 = 0.34$ . Okazało się, że tak obliczona ilość  $\text{Sn(EH)}_2$  nie jest wystarczająca, bowiem nie zaobserwowano tworzenia się polimeru. Nie można wykluczyć, że w mieszaninie reakcyjnej był rozpuszczony tlen, jak również mógł on przedostawać się do środowiska reakcji poprzez gumowy korek na skutek nieuszczelnienia układu. Tabela 2.3 przedstawia odpowiednio stosunki stechiometryczne zastosowanych w polimeryzacji reagentów oraz właściwości otrzymanych w roztworze polimerów. Okazało się, że polimeryzacja zachodziła przy  $[\text{Sn(EH)}_2]_0/[\text{EBIB}]_0 = 0.75$ , ale osiągnięta konwersja monomeru była znacznie ograniczona (Tabela 2.3, symbol 2). Prawdopodobnie wynikało to z ciągłej dyfuzji tlenu do wnętrza naczynia reakcyjnego. Zastosowanie dużego nadmiaru czynnika redukującego pozwoliło na otrzymanie polimeru o znacznym ciężarze cząsteczkowym i małym jego rozrzucie. Jak pokazano na rysunku 2.5a i 2.5b semilogarytmiczne krzywe kinetyki miały charakter liniowy. Szybkość reakcji była  $\sim 0.5$  rzędu w stosunku do efektywnego stężenia czynnika redukującego  $[\text{Sn(EH)}_2]_0 - [\text{Sn(EH)}_2]_{\text{air}}$ .

Rysunek 2.5c obrazuje zmiany ciężaru cząsteczkowego dla reakcji prowadzonej w warunkach odpowiadających eksperymentowi 3 (Tabela 2.3, symbol 3). Widać, że ciężar cząsteczkowy rósł wraz z konwersją monomeru, przesunięcia całych krzywych świadczą o znikomym udziale reakcji terminacji i przeniesienia. Współczynnik dyspersyjności zmniejszał się wraz z postępem reakcji. Po 27.5 godz. naczynie reakcyjne zostało otwarte, reakcja zatrzymała się przy stopniu konwersji monomeru równym 58%. Po ponownym zamknięciu naczynia i dodaniu kolejnej porcji czynnika redukującego (1.5 mol. równoważnik), na podstawie pomiarów GPC, zaobserwowano dalszy wzrost ciężaru cząsteczkowego.



**Rysunek 2.5.** (a) Krzywe kinetyki dla polimeryzacji ARGET ATRP akrylanu *n*-butylu przy różnej zawartości czynnika redukującego w obecności ograniczonej ilości powietrza (Tabela 2.3, symbol 2-4 i 6); BA/ EBiB/ CuCl<sub>2</sub>/TPMA = 470/ 1/ 0.0235/ 0.06, anizol, 70°C. [BA]<sub>0</sub> = 5.84 M. V(mieszanina reakcyjna) = 18 mL; V(przestrzeń nad roztworem) = 4 mL. (b) Zależność pozornej stałej szybkości reakcji propagacji  $k_p^{\text{app}}$  w funkcji zależności  $([\text{Sn}(\text{EH})_2]_0 - [\text{Sn}(\text{EH})_2]_{\text{air}})/[\text{EBiB}]_0$ .  $[\text{Sn}(\text{EH})_2]_{\text{air}} = 2 \times V(\text{przestrzeń nad roztworem}) \times 21\% / 22.4 \text{ L}$ , 21% stanowi zawartość O<sub>2</sub> w powietrzu, 22.4 L to objętość 1 mola gazu idealnego w warunkach normalnych. (c) zmiana ciężaru cząsteczkowego w trakcie polimeryzacji ARGET ATRP akrylanu *n*-butylu w obecności ograniczonej ilości powietrza (Tabela 2.3., symbol 3). Linia przerywana odpowiada krzywej SEC otrzymanej po kolejnych 27.5 godz., kiedy mieszaninę reakcyjną uprzednio otwarto i wystawiono na działanie powietrza, a następnie po zamknięciu dodano kolejną porcję odczynnika redukcyjnego (1.5 mol. równoważnik). Zamieszczono według odnośnika (H14)<sup>[29p]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2007 American Chemical Society)

W celu określenia właściwości polimeru zsyntezowanego z powierzchni płytki krzemowej zmierzono grubość otrzymanej warstwy za pomocą elipsometru. Polimer syntezowany w roztworze z EBIB wykorzystywano do oznaczenia ciężaru cząsteczkowego polimeru (Rysunek 2.6).



**Rysunek 2.6.** Zależność między grubością warstwy szczotek PBA zsyntezowanych z powierzchni płytki krzemowej, zmierzonej za pomocą elipsometru, a średnim ciężarem cząsteczkowym polimeru otrzymanego w roztworze. Polimeryzacje prowadzono z udziałem (kółka pełne A, B, C, i D) lub bez udziału mieszaniny reagentów (kółka puste E). BA/EBIB/ CuCl<sub>2</sub>/ TPMA/ Sn(EH)<sub>2</sub> = 470/ 1/ 0.0235/ 0.06/ 1.5, anizol, 70°C. [BA]<sub>0</sub> = 5.84 M. V(mieszanina reakcyjna) = 18 mL; V(przestrzeń nad roztworem) = 4 mL. Kwadrat pusty (A2) odnosi się do grubości warstwy szczotek polimerowych otrzymanej po ponownej polimeryzacji z powierzchni o grubości warstwy odpowiadającej próbce oznaczonej na wykresie jako A; polimeryzacja próbki A została przerwana przez otwarcie naczynia reakcyjnego i wystawienie mieszaniny reakcyjnej na działanie tlenu, po upływie 1 miesiąca do mieszaniny dodano ponownie czynnik redukujący (1.5 mol. równoważnik) i kontynuowano polimeryzację przez t = 20.5 godz. Trójkąt pusty (D2) odpowiada grubości warstwy kopolimeru PBA-*b*-PS otrzymanej przez przedłużenie łańcuchów PBA otrzymanych na powierzchni płytki (D); S/ EBIB/ CuCl<sub>2</sub>/ TPMA/ Sn(EH)<sub>2</sub> = 470/ 1/ 0.0235/ 0.1/ 0.6, anizol, 90°C. [S]<sub>0</sub> = 7.27 M. V(mieszanina reakcyjna) = 18 mL; V(przestrzeń nad roztworem) = 4 mL. Zamieszczono według odnośnika (H14)<sup>[29p]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2007 American Chemical Society)

Wcześniejsze prace Fukudy pokazały, że polimer syntezowany w roztworze ma taki sam ciężar cząsteczkowy jak ten otrzymywany na powierzchni o różnej geometrii.<sup>[3c, 49]</sup> W prowadzonych badaniach wykazano, że wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego polimeru otrzymanego w roztworze, rosła grubość otrzymanej warstwy szczotek na powierzchni. Niektóre z płytek były wykorzystywane ponownie do polimeryzacji tego samego monomeru BA lub styrenu (S).

Wzrost grubości warstwy w kolejnym kroku stanowił dowód na „żyjący” charakter polimeryzacji. Pokazano, że przy takich objętościach mieszaniny reakcyjnej mieszanie składników nie miało znaczenia, biorąc pod uwagę grubość uzyskanych warstw szczotek polimerowych.

Niewątpliwie te wyniki stanowią istotny krok w kierunku uproszczenia procedury syntezy szczotek polimerowych.

## 2.7. Podsumowanie

Podsumowując, należy podkreślić, iż wykorzystanie wysokiego ciśnienia w polimeryzacji ATRP, jak również zastosowanie ARGET ATRP pozwoliło po raz pierwszy zademonstrować, że takie warunki mogą być z powodzeniem wykorzystywane w syntezie szczotek polimerowych, przy zachowaniu odpowiedniej kontroli nad przebiegiem reakcji. Otrzymano dobrze zdefiniowane polimery, o charakterze „żyjącym”. ATRP nie było jak dotąd prowadzone w warunkach wysokiego ciśnienia.

Pokazano, że jest możliwe wyeliminowanie podstawowego problemu dotyczącego syntezy szczotek polimerowych, a więc stosunkowo łatwego żelowania wielofunkcyjnych układów i nie musi się to odbywać kosztem stosowania dużego rozcieńczenia mieszaniny reakcyjnej, osiągnięcia niewielkich stopni konwersji czy konieczności prowadzenia reakcji w układach emulsyjnych.

Znacznie uproszczono procedurę polimeryzacji z powierzchni udowadniając, że może być ona prowadzona w obecności ograniczonej ilości tlenu, bez konieczności przedmuchiwania mieszaniny reakcyjnej gazem inertnym czy używania linii próżniowej. Ma to szczególne znaczenie przy modyfikacjach powierzchni o dużych rozmiarach. Należy sądzić, że takie podejście nie tylko ułatwi komercjalizację ATRP, ale umożliwi również zastosowanie tej metody polimeryzacji w syntezie hybryd zawierających szczególnie wrażliwe elementy składowe, jak białka czy enzymy.

Zapewnienie odpowiedniej kontroli nad reakcją ATRP jest kluczowym elementem umożliwiającym wykorzystanie tej metody w syntezie różnorodnych materiałów, w tym szczotek polimerowych, również w większej skali niż w skali laboratoryjnej.

Niewątpliwie w tym celu istotne jest również zrozumienie i powiązanie odpowiednich parametrów charakteryzujących polimery z ich właściwościami. Pozwala to bowiem na uzyskanie nowego narzędzia, które umożliwia precyzyjne projektowanie materiałów na miarę poszczególnych, a czasem może nawet jednostkowych potrzeb. Wydaje się w pełni uzasadnione rozważanie właściwości powyższych układów z perspektywy właściwości w masie, jak i w roztworze. Należy bowiem sądzić, że rola i znaczenie poszczególnych parametrów struktury będą zróżnicowane.

### **3. SZCZOTKI POLIMEROWE W MASIE – STRUKTURA, WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE I MECHANICZNE**

#### **3.1. Szczotki polimerowe jako ciała stałe**

W poprzednim rozdziale wskazano na istniejące problemy, jak również sposoby ich niwelowania w kontekście syntezy szczotek polimerowych. Poniżej odniesiono się do właściwości szczotek polimerowych w masie, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów otrzymanych z wykorzystaniem sferycznych cząstek krzemionki. Szczotki polimerowe osadzone na nieorganicznych powierzchniach są szczególnym rodzajem materiałów, jako że łączą właściwości organicznego polimeru z nieorganicznym podłożem, np. w postaci cząstek, sfer, prętów, czy płytek. Połączenie obu faz na poziomie molekularnym stwarza możliwości otrzymania materiałów charakteryzujących się szeroką gamą nowych i unikalnych cech, pozwalając jednocześnie na syntezę zupełnie innego typu materiałów hybrydowych. Należy zaznaczyć, iż w zależności od udziału poszczególnych frakcji otrzymuje się odpowiednio kompozyty polimerowe wzmocnione nieorganicznymi cząstkami, jeśli to one stanowią drugą fazę, bądź też nieorganiczne cząstki domieszkowane organicznymi polimerami. W każdym z tych przypadków czynnikami, które również w dużej mierze decydują o właściwościach otrzymanego kompozytu są odpowiednio: morfologia wprowadzonych cząstek, ich rozmiar oraz zdolność do tworzenia własnej struktury. Kluczową rolę w determinowaniu właściwości organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych odgrywa homogeniczna dyspersja nieorganicznych cząstek w matrycy polimerowej, szczególnie jeśli ich rozmiar jest na poziomie nanometrów. Ponadto, intensywny rozwój odpowiednich technik syntezy nanocząstek czy nanokompozytów umożliwił również kontrolowanie tworzących się struktur na poziomie dwu- i trójwymiarowym. Bardzo często takie właśnie uporządkowanie jest zjawiskiem samoczynnym, wynikającym z charakteru oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych w układzie.<sup>[50]</sup>

Biorąc pod uwagę szeroki potencjał aplikacyjny szczotek polimerowych w masie, podjęto oryginalne badania mające na celu określenie właściwości takich materiałów. Scharakteryzowano możliwości i rodzaj tworzonej w układzie struktury. Ponadto określono ich właściwości reologiczne oraz właściwości mechaniczne. Do badań stosowano szczotki polimerowe otrzymane przez polimeryzację ATRP z powierzchni cząstek krzemionki o średnicy ~15-20 nm. Frakcja nieorganiczna stanowiła niewielką zawartość w całej masie materiału, tj. do kilku procent objętościowych.

Zachowanie takich układów stanowi obszar intensywnych badań na przestrzeni ostatnich lat i jak dotąd nie zostało dokładnie poznane i wyjaśnione.

## 3.2. Morfologia tworzona przez szczotki polimerowe

Rozważając utworzoną przez szczotki polimerowe strukturę i jej stabilność, niewątpliwie na uwagę zasługują takie parametry jak długość zaszczipionych łańcuchów polimerowych, ich gęstość na powierzchni, jak również rozmiar samej cząstki. W literaturze pokazano, że dyspergując szczotki polimerowe o dużych gęstościach szczepienia w stanie stopionym uzyskuje się układy homogeniczne,<sup>[51]</sup> podczas gdy dla mniejszych gęstości istotną rolę odgrywa matryca, do której wprowadzono takie układy.<sup>[52]</sup> Niedawne prace wykazały, że anizotropowa organizacja cząstek sferycznych wynika z równowagi entropowo-entalpowej pomiędzy cząstkami a polimerem.<sup>[53]</sup>

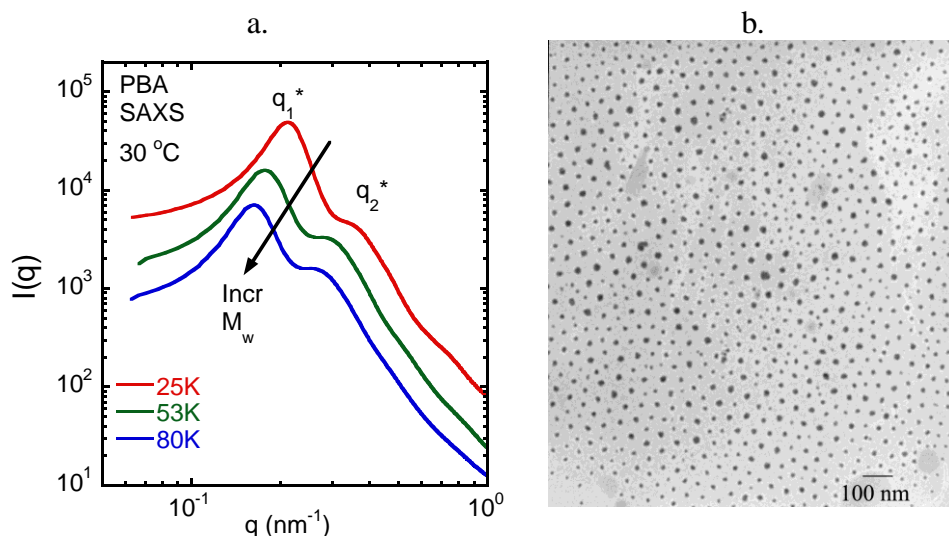
W badaniach przedstawionych w powyższej rozprawie struktury szczotek polimerowych analizowano selektywnie za pomocą niskokątowego rozpraszania promieniowania X (SAXS), rozpraszania neutronów (SANS) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Jako obiekty badań stosowano szczotki polimerowe zawierające poli(akrylan *n*-butylu) PBA, polistyren PS, poli(meta-krylan metylu) PMMA oraz kopolimer styren-*stat*-akrylonitryl PSAN, jak również kopolimery blokowe PBA-*block*-PMMA.

Rysunek 3.1.a przedstawia dane uzyskane z pomiarów SAXS dla szczotek PBA, o zróżnicowanym ciężarze cząsteczkowym, szczepionych na powierzchni krzemionki ( $\sigma \sim 1.2 \text{ /nm}^2$ ;  $d_0 \sim 16.5 \text{ nm}$ ; 1000 łańcuchów/1 cząstkę). **(H3)**<sup>[29d]</sup> Charakter uzyskanych krzywych natężenia promieniowania rozpraszanego w funkcji wektora rozpraszania,  $I(q) = f(q)$ , nie zmieniał się w zakresie temperatur 20-180°C oraz w obecności oparów rozpuszczalnika, co świadczy o stabilności badanych układów. Widoczne dwa maksima wskazują na uporządkowanie struktury w takim układzie. Ich intensywność maleje wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego łańcuchów PBA, natomiast odpowiedni stosunek sygnałów  $q_1^*:q_2^* = 1:\sqrt{3}$  definiuje typ struktury jako strukturę o słabym uporządkowaniu typu ściśle upakowanie sześciennie FCC lub ściśle upakowanie przypadkowe (ang. ordered liquid lattice with weak FCC or random close packed ordering).<sup>[54]</sup> Obecność struktury typu FCC utworzonej w układach szczotek polimerowych w roztworze wykazał Ohno dla cząstek o średnicy rzędu 300-850 nm.<sup>[38, 55]</sup>

Obliczony na podstawie empirycznego kryterium Hansena-Verleta współczynnik kształtu  $S$ <sup>[56]</sup> ( $q = q_1^*$ ) wynosił odpowiednio dla poszczególnych hybryd  $S = 9.9 \pm 0.3$  (PBA  $M_n \sim 25,000$ );  $S = 9.3 \pm 0.2$  (PBA  $M_n \sim 53,000$ );  $S = 8.4 \pm 0.2$  (PBA  $M_n \sim 80,000$ ) i potwierdził regularne uporządkowanie cząstek krzemionki w badanym układzie.

Zdjęcia TEM zarówno w masie, jak i filmu wylanego z roztworu SiO<sub>2</sub>-*graft*-PBA ( $M_n \sim 80,000$ ) obrazują tworzenie przez szczotki regularnej struktury (Rysunek 3.1.b). Widoczne jest heksagonalne uporządkowanie nanocząstek krzemionki. Należy sądzić, że ze względu na brak oddziaływań pomiędzy samymi cząstkami

takie zachowanie wynika z oddziaływań entropowych w układzie, wzajemnej penetracji łańcuchów polimerowych oraz ograniczeń w wypełnieniu całej objętości.<sup>[57]</sup> Podobne uporządkowanie zaobserwowano dla innych układów, takich jak dyspersje koloidalne i dyspersje nanocząstek, roztwory kopolimerów blokowych czy też kopolimerów w stanie stopionym wykazujących segregację mikrofazową oraz dla polimerów gwiazdzystych o dużej liczbie ramion.<sup>[55c, 58]</sup> Na uwagę zasługuje również fakt, iż zawartość frakcji nieorganicznej w niektórych układach jest bardzo mała, na przykład 0.027%obj., dla hybrydy zawierającej PBA o  $M_n \sim 80,000$ .



**Rysunek 3.1.** (a) Dane otrzymane dla niskokątowego rozpraszania promieniowania X (SAXS) przez szczotki polimerowe poli(akrylanu *n*-butylu), SiO<sub>2</sub>-*graft*-PBA, o zróżnicowanym ciężarze cząsteczkowym, szczepione od powierzchni cząstek krzemionki. Przesunięcia krzywych dokonano w celu uzyskania większej przejrzystości rysunku. (b) Zdjęcie mikroskopowe TEM otrzymane dla szczotki polimerowej SiO<sub>2</sub>-*graft*-PBA,  $M_n \sim 80,000$ . Zamieszczono według odnośnika (H3)<sup>[29d]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2011 American Chemical Society)

Ze względu na zaobserwowane uporządkowanie układu, na podstawie pomiarów rozpraszania ( $q_1^*$ ) obliczono odległość między pojedynczymi cząstkami krzemionki ( $d$ ) zgodnie ze wzorem:

$$d = a \left( \frac{2\pi}{q_1^*} \right) - d_0 \quad (3.1)$$

Współczynnik  $a$  wynosi 1.22, w przypadku struktury FCC,  $d_0$  odpowiada średnicy cząstki wyznaczonej na podstawie pomiarów SAXS, SANS oraz TEM,  $d_0 = 16.5 \pm 1.5$  nm.<sup>[54]</sup> Ze względu na to, że w układzie nie było dodatkowych substancji, tj. związków małowcząsteczkowych czy rozpuszczalnika, odległość  $d$  może być odniesiona do rozmiarów pojedynczych łańcuchów, szczepionych na powierzchni cząstki. Zmiany odległości zależą od ciężaru cząsteczkowego szczotek polimerowych PBA i kopolimeru PSAN w badanym zakresie i mogą być opisane następującą zależnością:

$$d \sim M_n^\alpha \quad (3.2)$$

gdzie:  $\alpha = 0.50 \pm 0.04$  odpowiednio dla szczotek PBA oraz  $\alpha = 0.51 \pm 0.06$

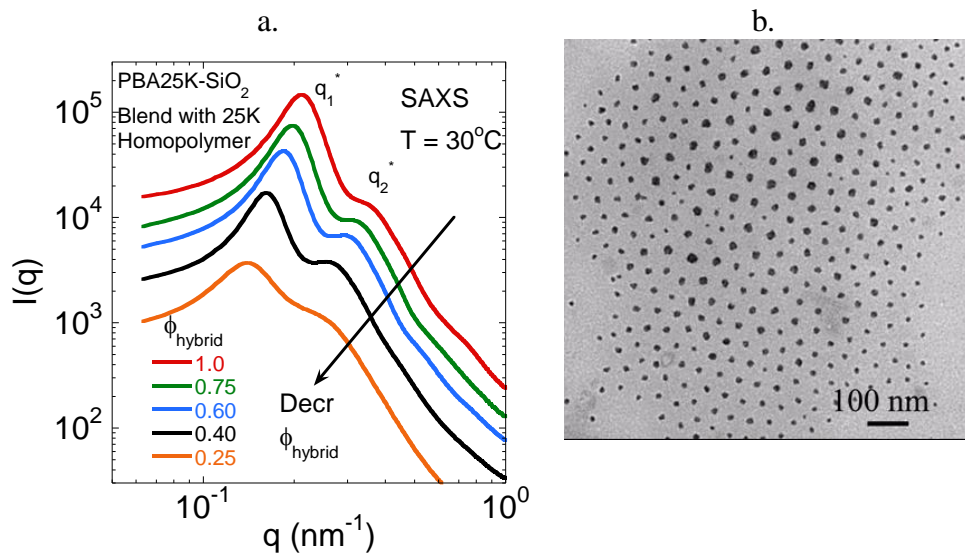
dla PSAN ( $M_n \sim 1,800$ ,  $M_n \sim 22,000$ ,  $M_n \sim 137,200$ ).

Obliczony dla powyższych zależności współczynnik  $\alpha$  należy traktować jako wartość uśrednioną, jako że nie uwzględnia on zmiany gęstości łańcuchów przypadającej na jednostkę powierzchni ( $1 \text{ nm}^2$ ) wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego polimeru.

### 3.3. Struktura szczotek polimerowych domieszkowanych liniowym analogiem

Wykazano, że odległość pomiędzy cząstkami ( $d$ ) może być również kontrolowana przez mieszanie odpowiednich szczotek z liniowym analogiem (matrycą) o takim samym (układ kompatybilny) bądź większym (układ niekompatybilny) ciężarze cząsteczkowym. (H3)<sup>[29d]</sup> Wcześniejsze prace innych badaczy udowodniły, iż w przypadku gdy matryca polimerowa ma mniejszy ciężar cząsteczkowy aniżeli szczotki polimerowe doczepione do cząstki, obserwuje się zjawisko zwilżania szczotek polimerowych, a w konsekwencji spęcznianie<sup>[59]</sup>, co nie następuje w przypadku gdy ciężar cząsteczkowy matrycy jest znacznie większy.<sup>[60]</sup> Rysunek 3.2.a przedstawia wyniki SAXS otrzymane odpowiednio dla szczotek SiO<sub>2</sub>-graft-PBA,  $M_n \sim 25,000$ , rozcieńczanych liniowym PBA o analogicznym ciężarze cząsteczkowym  $M_n$ , przy różnej jego zawartości w badanym układzie. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości wolnego polimeru zmienia się intensywność pików  $q_1^*$ , co sugeruje zmianę odległości między pojedynczymi cząstkami, nie zmienia się natomiast charakter krzywych, co z kolei wskazuje na zachowanie określonego uporządkowania układu,  $q_1^*:q_2^* = 1:\sqrt{3}$ . To uporządkowanie potwierdzają również zdjęcia TEM (Rysunek 3.2.b)





**Rysunek 3.2.** (a) Dane otrzymane dla niskokątowego rozpraszania promieniowania X przez szczotki polimerowe  $\text{SiO}_2$ -*graft*-PBA, ( $M_n \sim 25,000$ ), rozcieńczane liniowym PBA o takim samym ciężarze cząsteczkowym. Przesunięcia krzywych dokonano w celu uzyskania większej przejrzystości rysunku. (b) Zdjęcie mikroskopowe TEM otrzymane dla mieszaniny szczotki polimerowej  $\text{SiO}_2$ -*graft*-PBA,  $M_n \sim 80,000$ , z liniowym polimerem o takim samym  $M_n$ , zawartość liniowego PBA 60% wag. Zamieszczono według odnośnika (H3)<sup>[29d]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2011 American Chemical Society)

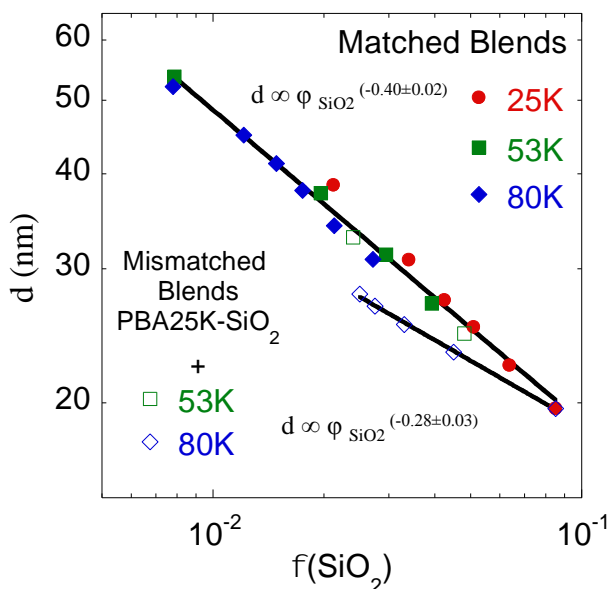
Rysunek 3.3 przedstawia zmiany odległości między pojedynczymi szczotkami po rozcieńczeniu ich liniowym polimerem, o zróżnicowanym ciężarze cząsteczkowym  $M_n$ , w funkcji zawartości fazy nieorganicznej, tj. krzemionki. Wykazano, że odległość ta w przypadku układu zawierającego odpowiednio liniowy polimer o takim samym  $M_n$  zależy od udziału objętościowego samej krzemionki  $\phi$  zgodnie z równaniem:

$$d \propto \phi_{\text{SiO}_2}^{(-0.40 \pm 0.02)} \quad (3.3)$$

Świadczy to, że liniowy polimer pełni rolę dobrego rozpuszczalnika dla szczotki polimerowej, powodując spęcznianie, a tym samym wydłużanie szczepionych łańcuchów. W przypadku, gdy  $M_n$  liniowego polimeru jest nieznacznie większe ( $M_n \sim 53,000$ ) od polimeru szczepionego na powierzchni cząstki, powyższa zależność jest nadal prawdziwa, ale już dla liniowego PBA  $M_n \sim 80,000$  zależność pomiędzy odległością ( $d$ ) a zawartością krzemionki ( $\phi$ ), zmienia się i może być opisana następującym wzorem:

$$d_{80K/25K\text{-hybrid}} \propto j_{\text{SiO}_2}^{-(0.28 \pm 0.03)} \quad (3.4)$$

Świadczy to o niemieszalności poszczególnych składników układu. Takie zachowanie układu może być odniesione do sferycznych kopolimerów blokowych, dla których zaobserwowano, że warunkiem mieszalności układu jest odpowiedni stosunek ciężarów cząsteczkowych poszczególnych bloków, tzn. nie większy od 5.<sup>[60c, 61]</sup>



**Rysunek 3.3.** Odległość między poszczególnymi cząstkami szczotek polimerowych rozcieńczonych odpowiednio liniowym polimerem o zróżnicowanym ciężarze cząsteczkowym w funkcji zawartości samej krzemionki. Zamieszczono według odnośnika (H3)<sup>[29d]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2011 American Chemical Society)

### 3.4. Konformacja łańcuchów szczotek polimerowych

Zmieniająca się długość szczepionego łańcucha, która z jednej strony definiuje odległość między pojedynczymi cząstkami, ma również istotne znaczenie, kiedy tematem dyskusji staje się konformacja łańcuchów. Konformacja łańcuchów w oczywisty sposób zależy również od liczby łańcuchów przypadających na jednostkę powierzchni cząstki. Modelem, który zastosowano po raz pierwszy do opisu struktury układów o topologii gwiazd czy sferycznych szczotek w stanie stopionym był model zaproponowany przez Daouda i Cottona.<sup>[62]</sup> Autorzy odnieśli się do modelu skalowania opracowanego przez Alexandra i de Gennesa<sup>[63]</sup> dla płaskich powierzchni rozdziału faz, biorąc pod uwagę sferyczną geometrię

powyższych układów. Model Daouda i Cottona, oparty na skalowaniu, wyróżnia w polimerach gwiazdzistych różne obszary konformacyjne łańcuchów, które różnią się profilem gęstości, tzn. inna jest gęstość segmentalna łańcuchów w poszczególnych odległościach od jądra gwiazdy, co w konsekwencji prowadzi do zróżnicowania konformacji od wyprostowanego łańcucha w pobliżu jądra do luźnego, znajdującego się w zewnętrznej części gwiazdy, traktując jądro jako pierwszy z obszarów. Ta koncepcja została również zaadaptowana do sferycznych szczotek polimerowych, o dużych gęstościach szczeplenia. W takich układach w zależności od stopnia polimeryzacji łańcucha polimerowego znajdującego się na powierzchni cząstki można wyróżnić odpowiednio obszar stężonych szczotek polimerowych (CPB, ang. concentrated polymer brushes), w których oddziaływania segmentalne są tak duże, że łańcuch staje się wyprostowany oraz obszar tzw. półrozcieńczonych szczotek polimerowych (SDPB, ang. semi-diluted polymer brushes), gdzie te oddziaływania są znacznie słabsze, a łańcuch nie jest wyprostowany.<sup>[3c, 38, 55b, 64]</sup> Rysunek 3.4 obrazuje schematycznie zmiany konformacji łańcucha w poszczególnych obszarach dla układu zawierającego cząstki o promieniu  $R_0$ , na których znajduje się odpowiednio:

$$n = 4\pi R_0^2 \rho_s \quad (3.5)$$

łańcuchów o stopniu polimeryzacji  $N$ , w zależności od odległości od powierzchni cząstki ( $h$ ),  $\rho_s$  – gęstość łańcuchów bezpośrednio na powierzchni cząstki. **(H2)**<sup>[29e]</sup>

Zgodnie z pracami Fukudy, który rozszerzył model Daouda i Cottona dla układów zawierających sferyczne szczotki polimerowe w roztworze, należy wyróżnić pewną odległość krytyczną  $R_c$ , która definiuje konformacje łańcucha w funkcji odległości ( $h$ ) od powierzchni cząstki. W przypadku gdy  $R_0 + h < R_c$ , łańcuchy występują w obszarze CPB:

$$h \approx N^x, \quad 1 > x > 3/5, \quad (3.6)$$

natomiast gdy  $R_0 + h > R_c$ , w obszarze SDPB:

$$h \approx N^y, \quad y = 3/5 \text{ w dobrych rozpuszczalnikach.} \quad (3.7)$$

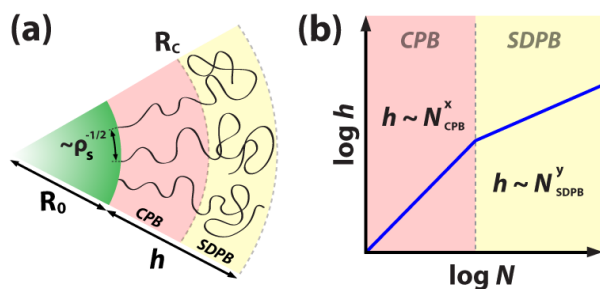
Odległość krytyczną  $R_c$ , można obliczyć z następującej zależności:

$$R_c = R_0 (\sigma^*)^{1/2} v^* \quad (3.8)$$

$$\text{gdzie: } \sigma^* = \sigma a^2, \quad (3.9)$$

$a$  – długość meru,  $\sigma^*$  – zredukowana gęstość łańcuchów,

$\sigma$  – gęstość szczeplenia łańcuchów,  $v^*$  – zredukowana objętość wyłączna.



**Rysunek 3.4.** (a) Schemat szczotki polimerowej zawierającej cząstkę o promieniu  $R_0$  i gęstości szczepienia łańcuchów  $\rho_s$ , w której można wyróżnić odpowiednio obszary CPB i SDPB. Zmiana konformacji łańcucha następuje w odległości  $R_c$ , (b) Zobrazowanie charakteru zmian długości łańcucha w funkcji stopnia polimeryzacji, odnoszące się do zmiany konformacji pojedynczych łańcuchów. Zamieszczono według odnośnika (H2)<sup>[29e]</sup>

Wprawdzie powyższe zależności pierwotnie dotyczyły właściwości szczotek polimerowych w roztworze, obecnie wykazano również, że są one prawdziwe w przypadku szczotek polimerowych w masie.

**Tabela 3.1.** Charakterystyka szczotek polimerowych zawierających PS oraz PMMA jako szczepione łańcuchy

Symbol próbki	$M_{n,GPC}$	$M_w/M_n$	SiO <sub>2</sub> -% wag.	gęstość szczepienia, $\sigma$ (liczba łańcuchów/nm <sup>2</sup> )
SiO <sub>2</sub> -S10	1,020	1.08	84.7	0.59
SiO <sub>2</sub> -S150	15,550	1.21	23.8	0.61
SiO <sub>2</sub> -S770	80,400	1.32	9.3	0.33
SiO <sub>2</sub> -S1360	141,700	1.79	5.3	0.25
SiO <sub>2</sub> -MMA40	4,140	1.12	77.4	0.67
SiO <sub>2</sub> -MMA150	15,400	1.14	24.6	0.63
SiO <sub>2</sub> -MMA570	57,000	1.14	8.97	0.56
SiO <sub>2</sub> -MMA4000	400,400	1.18	1.4	0.54
SiO <sub>2</sub> -MMA16000	1,608,400	1.28	0.7	0.25

W poniższej rozprawie odniesiono się do zagadnienia związanego z określeniem konformacji zaszczepionych na powierzchni cząstek łańcuchów, jak również określenia krytycznej odległości, która determinuje odpowiednio regiony CPB i SDPB. Do tego rodzaju badań zastosowano szczotki polimerowe zawierające łańcuchy PS oraz PMMA szczepione z powierzchnią cząstek krzemionki o promieniu  $R_0 = 7.7 \pm 2$  nm (TEM), otrzymane przez polimeryzację ATRP

inicjowaną z powierzchni zmodyfikowanej za pomocą inicjatora ATRP. (H2)<sup>[29e]</sup> Tabela 3.1 przedstawia odpowiednio ciężar cząsteczkowy polimerów oraz jego rozrzut, zawartość SiO<sub>2</sub> oraz obliczone na podstawie termogravimetrii gęstości łańcuchów polimerowych na powierzchni.

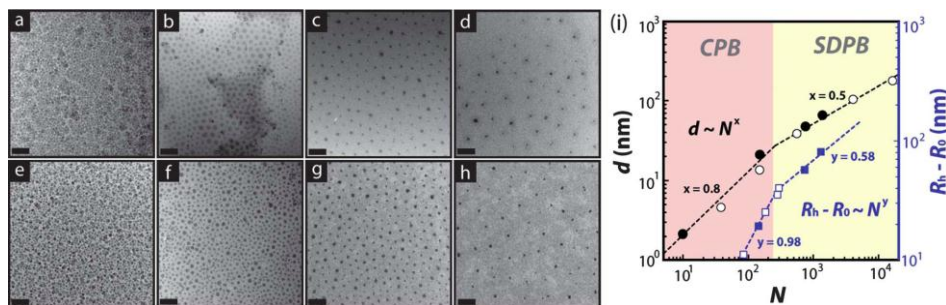
Przedstawiona na rysunku 3.5 zależność odległości pomiędzy pojedynczymi cząstkami ( $d$ ), otrzymana na podstawie zdjęć TEM, a stopniem polimeryzacji ( $N$ ) uwidacznia, że konformacja pojedynczych łańcuchów (CPB lub SDPB) silnie zależy od długości łańcucha, a tym samym odległości od powierzchni cząstki. Zarówno dla PS, jak i PMMA konformacja łańcuchów zmienia się z CPB na SDPB w zakresie stopnia polimeryzacji  $N \approx 250$ , odpowiednio:

$$d \approx N^{0.8} \quad (3.10)$$

na:

$$d \approx N^{0.52} \quad (3.11)$$

Wartość ta jest zbliżona do wartości obliczonej teoretycznie z równania 3.8, co odpowiada zróżnicowanym kolorom na wykresie i jednocześnie potwierdza słuszność teorii Daouda i Cottona. Dla potwierdzenia wykonano również pomiary DLS dla roztworów odpowiednich szczotek w toluenie. Zaobserwowana zmiana konformacji łańcucha następowała przy analogicznym stopniu polimeryzacji, zarówno w przypadku szczotek PS, jak i PMMA ( $N \approx 250$ ).



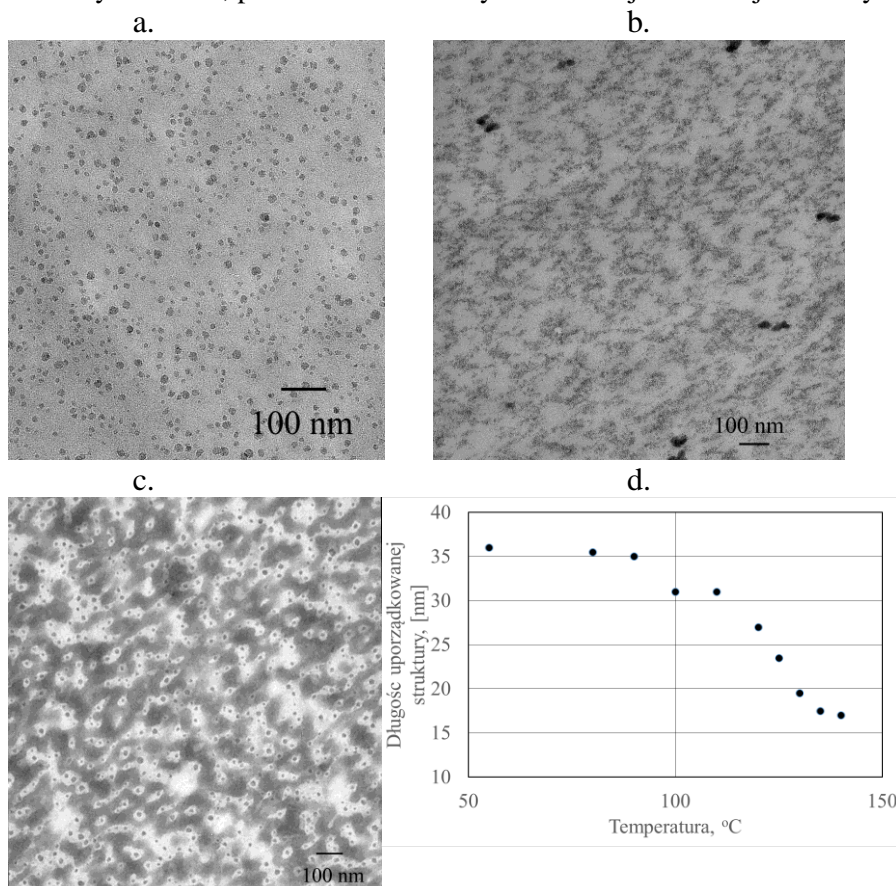
**Rysunek 3.5.** Zdjęcia mikroskopowe monowarstw szczotek polimerowych SiO<sub>2</sub>-graft-PS (a-d) i SiO<sub>2</sub>-graft-PMMA (e-h). Poszczególne zdjęcia odpowiadają układom o zróżnicowanym stopniu polimeryzacji SiO<sub>2</sub>-S-N: (a)  $N = 10$ , (b)  $N = 150$ , (c)  $N = 770$ , i (d)  $N = 1360$ ; SiO<sub>2</sub>-MMA-N (e)  $N = 40$ , (f)  $N = 150$  (g)  $N = 560$ , i (h)  $N = 4064$ . Znacznik skali odpowiada odległości 100 nm. Panel (i) przedstawia wzajemną zależność pomiędzy odległością między sąsiadującymi cząstkami  $d$ , rozmiarem pojedynczych łańcuchów (wysokością,  $R_h - R_0$ ) a stopniem polimeryzacji  $N$ , określoną na podstawie mikroskopii TEM dla monowarstw, pokazanych jako panele a-h,  $R_h - R_0$  określono na podstawie pomiarów DLS w toluenie. Obliczono, że odległość między sąsiadującymi szczotkami oraz wysokość pojedynczej szczotki skalują się ze stopniem polimeryzacji w następujący sposób:  $d \approx N^{0.8}$  i  $(R_h - R_0) \approx N^{0.98}$  (obszar CPB) i  $d \approx N^{0.52}$  i  $(R_h - R_0) \approx N^{0.58}$  (obszar SDPB), przejście CPB→SDPB zaobserwowano przy stopniu polimeryzacji  $N \approx 250$ . Zamieszczono według odnośnika (H2)<sup>[29e]</sup>

### 3.5. Struktura szczotek polimerowych o blokowej budowie łańcucha

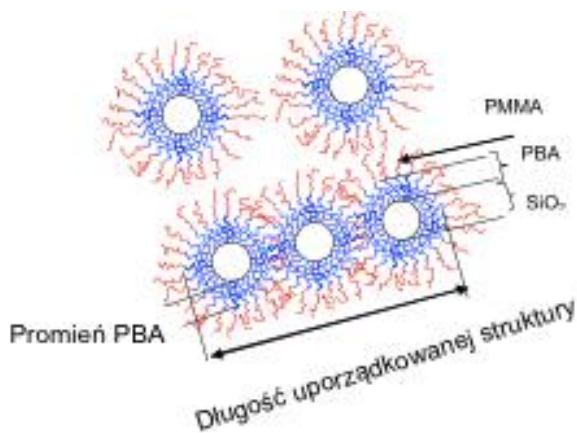
Podjęto próby zbadania i określenia rodzaju tworzonej struktury przez szczotki polimerowe zbudowane z kopolimerów blokowych. Liniowe kopolimery blokowe wykazują zdolność do samoorganizowania się, tworząc określone domeny o rozmiarach rzędu nanometrów. Taka segregacja poszczególnych bloków wynika z jednej strony z braku ich termodynamicznej kompatybilności, natomiast z drugiej z wzajemnego połączenia poszczególnych bloków w formę pojedynczego łańcucha. W konsekwencji obserwuje się struktury w postaci lameli, cylindrów czy sfer, co jest determinowane udziałem odpowiednich bloków.<sup>[65]</sup> W literaturze przedmiotu wykazano, że efekt jaki wywierają nanocząstki na procesy samoorganizowania się układów na bazie kopolimerów blokowych jest zgoła odmienny w porównaniu z rolą substancji małowcząsteczkowych czy też rozpuszczalników.<sup>[66]</sup> Prace przedstawione przez Kramera pokazują, że sferyczne nanocząstki, kiedy wprowadzić je do odpowiednich kopolimerów, lokują się bądź w poszczególnych mikrodomenach, bądź na granicy tych domen, tworząc cząstki Janusa.<sup>[55b, 67]</sup> W niektórych przypadkach obecność cząstek może prowadzić do zmiany organizacji układu, np. przejścia z układu cylindrów do miceli. W przypadku kopolimerów blokowych szczepionych na powierzchni cząstek ich mobilność i zdolność do samoorganizacji zostaje znacznie ograniczona, co może prowadzić do zupełnie nowych form organizacji układu. Tym istotniejsze było zbadanie takich układów. Strukturę tych materiałów określono na przykładzie szczotek polimerowych kopolimeru zawierającego odpowiednio bloki poli(akrylanu *n*-butylu) oraz poli(metakrylanu metylu), szczepionego na powierzchni cząstek krzemionki o średnicy rzędu ~16.5 nm. Liczba szczepionych łańcuchów kopolimeru wynosiła ~1000/1 cząstkę; SiO<sub>2</sub>-graft-poly(BA-block-MMA). Zawartość poszczególnych bloków była zbliżona, co w przypadku nieobecności krzemionki prowadziłoby do ich segregacji do postaci miceli. W celu rozróżnienia poszczególnych bloków podczas analizy mikroskopowej ich odpowiednie fragmenty barwiono selektywnie czterotlenkiem rutenu (RuO<sub>4</sub>; PBA) lub kwasem fosforowolframowym (PTA; PMMA). Rysunek 3.6.b i c przedstawia zdjęcia mikroskopowe barwionych hybryd TEM, dla porównania przedstawiono również zdjęcie uzyskane dla filmu bez selektywnego znaczenia bloków (Rysunek 3.6.a). Można zauważyć, że w przeciwieństwie do szczotek polimerowych zawierających szczepione homopolimery SiO<sub>2</sub>-graft-PBA, w przypadku kopolimerów brak jest uporządkowanej struktury. Cząstki krzemionki wydają się być rozmieszczone w sposób przypadkowy. Zdjęcia odnoszące się do układu z selektywnym znakowaniem bloku PBA, pokazują przypadkowe rozmieszczenie domen PBA w całej masie filmu. Na podstawie analizy filmu znakowanego PTA wynika jednak, że zewnętrzne bloki PMMA tworzą ciągłą matrycę, podczas gdy

cząstki krzemionki wraz z blokiem PBA tworzą izolowane domeny o różnym kształcie, w tym znaczna ich część jest uporządkowana. Wprawdzie to uporządkowanie występuje na bardzo małym obszarze próbki, tworząc struktury typu wydłużonych cylindrów „worm-like cylinders”, w których wewnętrzne bloki PBA znajdują się w bezpośrednim kontakcie lub w bardzo niewielkiej odległości od siebie nawzajem. Powyższa struktura została również potwierdzona za pomocą mikroskopii AFM, która rozróżnia odpowiednie miękkie (PBA) i sztywne (PMMA) fragmenty kopolimeru. Wzrost temperatury, czemu towarzyszy poprawa termodynamicznej kompatybilności bloków, powoduje zanikanie utworzonej struktury, czego efektem jest zmniejszanie długości powstałych cylindrów (Rysunek 3.6.d).

Rysunek 3.7, przedstawia schematycznie rodzaj tworzonej struktury.



**Rysunek 3.6.** Zdjęcia mikroskopowe TEM szczotek polimerowych (a) oraz barwionych selektywnie za pomocą (b)  $\text{RuO}_4$ ; PBA oraz (c) PTA; PMMA. Panel (d) obrazuje zmiany długości utworzonych struktur cylindrycznych – jądra (ang. worm-like cylinders, core-shell cylinders) wraz ze zmianą temperatury



**Rysunek 3.7.** Schemat przedstawiający proponowany model morfologii szczotek polimerowych SiO<sub>2</sub>-graft-poly(BA-block-MMA)

### 3.6. Właściwości lepkością szczotek polimerowych

Struktura nanokompozytów polimerowych w znacznej mierze determinuje właściwości reologiczne tych materiałów.<sup>[68]</sup> Obszernie zbadano i wyjaśniono zależności struktura-właściwości dla cząstek koloidalnych zdyspergowanych w cieczach newtonowskich, podczas gdy niewiele jest doniesień odnoszących się do dyspersji nanocząstek w matrycach polimerowych.<sup>[69]</sup> Dotychczas wykazano, że właściwości reologiczne nanokompozytów, szczególnie w czasie znacznie dłuższym aniżeli czas relaksacji polimeru, zawierających asymetryczne cząstki napelnacza w postaci nanorurek czy napelnaczy warstwowych, zależą w głównej mierze od stopnia dyspersji nanocząstek w matrycy polimerowej oraz rodzaju utworzonej przez te cząstki struktury. Nie bez znaczenia jest również wielkość zdyspergowanego napelnacza. Takie właściwości są analogiczne do tych, otrzymanych dla sferycznych dyspersji koloidalnych, zarówno w przypadku cieczy newtonowskich, jak i nienewtonowskich, przy odpowiednio dobranej zawartości cząstek.<sup>[69c, 70]</sup>

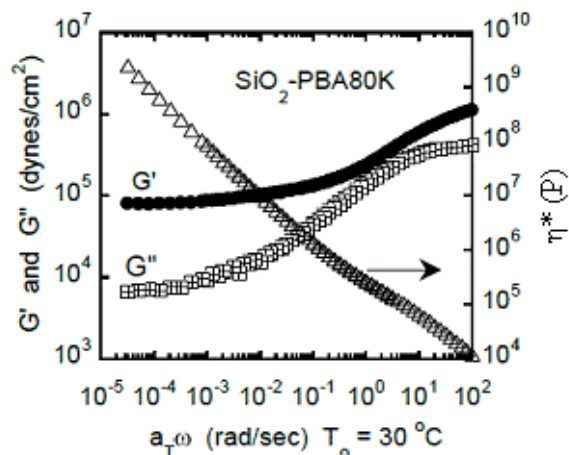
Spodziewano się, że właściwości reologiczne szczotek polimerowych, w których łańcuchy polimeru są kowalencyjnie powiązane z powierzchnią nieorganicznych cząstek będą odmienne, stanowiąc pomost pomiędzy zachowaniem miękkich liniowych polimerów oraz sztywnych nanocząstek. Niezwykle ważnym aspektem jest konformacja doczepionych łańcuchów polimerowych, wynikająca z odpowiednio dużej gęstości szczepienia łańcuchów na powierzchni nanocząstek. Stąd też, tak istotne było określenie właściwości reologicznych szczotek



polimerowych w warunkach, w których niedoczeplone do powierzchni cząstek liniowe polimery wykazywałyby właściwości cieczy o czasach relaksacji znacznie krótszych aniżeli 1 s.

Zbadano właściwości reologiczne zarówno samych szczotek polimerowych poli(akrylanu *n*-butylu), SiO<sub>2</sub>-*graft*-PBA, o zróżnicowanym ciężarze cząsteczkowym  $M_n$ , zsyntezowanego z powierzchni cząstek krzemionki, jak i ich mieszanin z liniowym polimerem o analogicznym  $M_n$ . (H8)<sup>[29f]</sup> Podobne badania przeprowadzone dla krzemianów warstwowych pokazały, że przy odpowiednio dużej zawartości fazy sztywnej w układzie, właściwości materiału, typowe dla lepkiej cieczy, zmieniają się na typowe dla ciał stałych. W literaturze przedmiotu postuluje się, iż odpowiedzialną za to zjawisko jest sieć napełniacza, tworząca się przy odpowiedniej jego zawartości.<sup>[71]</sup> Wspomniana sieć może być rozumiana w sensie dosłownym<sup>[72]</sup> lub jako oddziaływania specyficzne pomiędzy cząstkami,<sup>[73]</sup> bądź też jako sieć pośrednia utworzona z udziałem łańcuchów polimerowych. Ponadto, nie można wykluczyć roli efektów generowanych na granicy faz, tj. zmiana mobilności łańcuchów na powierzchni napełniacza.<sup>[74]</sup>

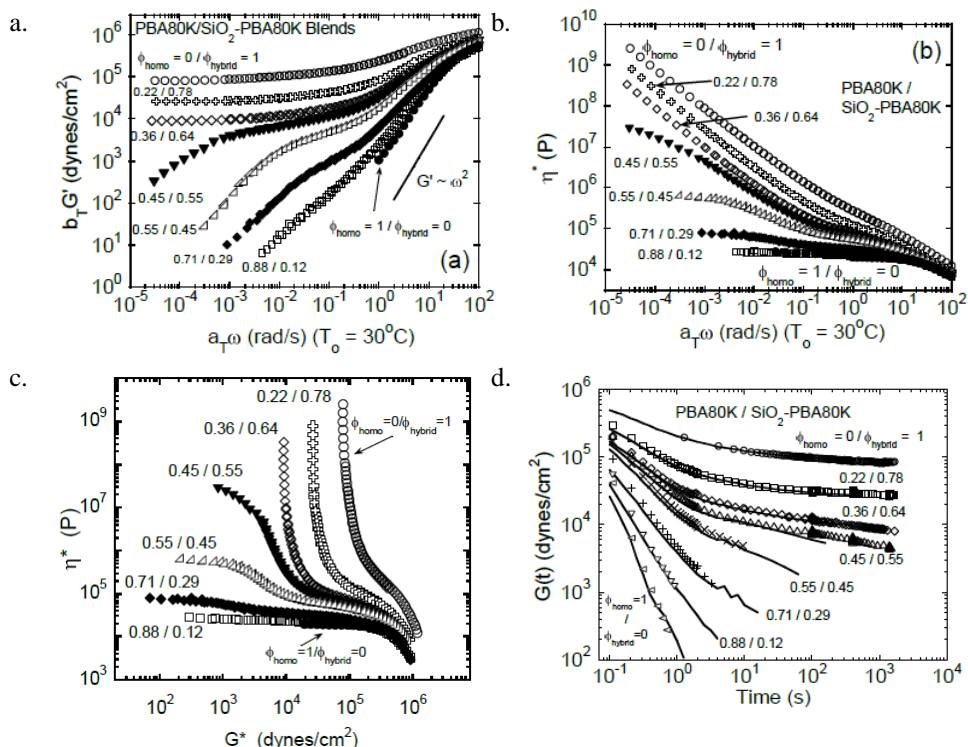
Pomiary dla badanych szczotek polimerowych wykonano w warunkach dynamicznych przy ścinaniu w zakresie temperatur 30-80°C, monitorując zmiany modułów zachowawczego  $G'$  oraz stratności  $G''$ . Zmiany  $G'$ ,  $G''$  oraz lepkości zespolonej  $\eta^*$  w funkcji częstotliwości, w różnych temperaturach, normalizowano do temperatury 30°C, wykorzystując zasadę superpozycji czasowo-temperaturowej.



**Rysunek 3.8.** Parametry reologiczne oznaczone w warunkach zmiennego ścinania dla szczotek polimerowych zawierających poli(akrylan *n*-butylu) szczepionych na powierzchni cząstek, SiO<sub>2</sub>-*graft*-PBA. Zebrane dane w zakresie temperatur 30-80°C zredukowano do pojedynczej krzywej z wykorzystaniem superpozycji czasowo-temperaturowej. Współczynniki poziomego przesunięcia częstotliwości ( $a_T$ ) były takie same jak dla analogicznego polimeru liniowego. Zamieszczono według odnośnika (H8)<sup>[29f]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2010 American Chemical Society)

Rysunek 3.8 obrazuje liniowe dynamiczne właściwości lepkosprężyste szczotek polimerowych  $\text{SiO}_2\text{-graft-PBA}$ ,  $M_{n\text{PBA}} = 80,000$ . W zakresie niskich częstotliwości zaobserwowano plateau wartości  $G'$ , przy czym wartości modułu zachowawczego  $G'$  przewyższały wartości modułu stratności  $G''$ . Świadczy to o zachowaniu takiego układu, w tym zakresie pomiarowym, jak typowego ciała stałego o właściwościach analogicznych do usieciowanych elastomerów, nano- i mikrokompozytów zawierających napelniacze, jak również uporządkowanych kopolimerów blokowych. Należy to przypisać tworzącej się z udziałem nanocząstek krzemionki regularnej strukturze typu FCC.

Właściwości lepkosprężyste mieszanin szczotek polimerowych z odpowiednimi liniowymi homopolimerami przedstawiono na rysunku 3.9.



**Rysunek 3.9.** (a) Moduł zachowawczy w funkcji zredukowanej częstotliwości dla szczotek polimerowych zawierających poli(akrylan *n*-butylu) szczepionych na powierzchni cząstek,  $\text{SiO}_2\text{-graft-PBA}$  oraz ich mieszanin z liniowym homopolimerem o analogicznym ciężarze cząsteczkowym w warunkach ścinania. (b) Zmiany lepkości zespolonej  $\eta^*$  w funkcji częstotliwości. (c) Wykres lepkości zespolonej  $\eta^*$  jako funkcji modułu zespolonego w warunkach zmiennego ścinania. (d) Relaksacja naprężeń w warunkach ścinania. Zamieszczono według odnośnika (H8)<sup>[29f]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2010 American Chemical Society)

Rysunek 3.9.a obrazuje zależność modułu zachowawczego, natomiast 3.9.b lepkości zespolonej w warunkach oscylującego ścinania. Dodatek liniowego polimeru zdecydowanie determinuje zachowanie układu w zakresie małych częstotliwości. Plateau wartości  $G'$  obserwowane przy niskich częstotliwościach staje się coraz mniej wyraźne, ostatecznie zanika dla czystego liniowego homopolimeru. Podobnie w przypadku zmian wartości lepkości zespolonej, w zakresie niskich częstotliwości wartości  $\eta^*$  maleją monotonicznie wraz ze wzrostem zawartości liniowego homopolimeru. Przy zawartości wolnego polimeru większej od 55% wag. charakter krzywych odpowiada zachowaniu cieczy lepkiej. Moduł zachowawczy w zakresie niskich częstotliwości skaluje się z częstotliwością zgodnie z równaniem

$$G' \sim \omega^{-2} \quad (3.12)$$

podczas gdy  $\eta^*$  staje się praktycznie niezależne od częstotliwości.

Zmianę właściwości układu pomiędzy zachowaniem typowym dla ciał sprężystych a tym dla lepkiej cieczy obrazuje charakter krzywych  $\eta^* = f(G^*)$  (Rysunek 3.9.c). Odpowiedź układu, w którym zawartość liniowego PBA wynosi co najmniej 55% wag. jest typowa dla cieczy newtonowskich. Z drugiej strony, czyste szczotki polimerowe oraz ich mieszaniny z niewielką zawartością liniowego polimeru (<55% wag.) wykazują znaczące zmiany  $\eta^*$  dla danej wartości modułu  $G^*$ , co jest typowym zachowaniem materiałów sprężystych o skończonych wartościach wytrzymałości (ang. yield stress).

Potwierdzeniem lepkosprężystych właściwości szczotek polimerowych są również krzywe obrazujące relaksację naprężeń (Rysunek 3.9.d). Oznaczony czas relaksacji liniowego analogu był krótszy aniżeli 1 s, plateau wartości modułu  $G$ , obserwowane dla czystej szczotki utrzymywało się do ponad 400 s. Warto zaznaczyć, że oznaczone krzywe liniowej relaksacji naprężeń odpowiadają tym obliczonym teoretycznie (linia ciągła na wykresie), z wykorzystaniem metody opisanej przez Ferry'ego, tj. metody kolokacji dwóch punktów (ang. two-point collocation methodology).<sup>[75]</sup> Powyższa metoda była już stosowana do opisu zachowania homopolimerów i nanokompozytów. Zakłada ona, że liniowa relaksacja naprężeń może być opisana jako funkcja odpowiedniego modułu dynamicznego, za pomocą następującej zależności:

$$G(t) = G'(\omega) - 0.40G''(0.40\omega) + 0.014G'''(10\omega)|_{\omega=1/t} \quad (3.13)$$

Właściwe zatem jest stwierdzenie, że może być ona z powodzeniem stosowana do opisu właściwości lepkosprężystych szczotek polimerowych.

### 3.7. Właściwości mechaniczne szczotek polimerowych

Odnosząc się do właściwości polimerów czy też nanokompozytów polimerowych, nie sposób pominąć ich właściwości mechanicznych, które są niezwykle istotnymi parametrami materiałowymi i w pewnych warunkach wręcz determinują poszczególne zastosowania. W przypadku szczotek polimerowych, ze względu na ich specyficzną architekturę makrocząsteczek, kontrola właściwości mechanicznych staje się swoistym wyzwaniem. Kształt, długość łańcuchów polimerowych, gęstość ich szczepienia na odpowiednim podłożu, rodzaj upakowania prowadzą bowiem do nietypowych morfologii szczotek polimerowych, czego konsekwencją są m.in. odmienne właściwości mechaniczne w porównaniu z ich liniowymi analogami. W poniższej pracy na przykładzie szczotek polimerowych  $\text{SiO}_2$ -graft-PS i  $\text{SiO}_2$ -graft-PMMA wykazano, że dzięki splątaniom łańcuchów szczepionych na powierzchni cząstek, jak również przez odpowiedni dobór długości łańcucha i gęstości szczepienia można, na bazie zmian właściwości mechanicznych, określić i zdefiniować kryteria niezbędne do uzyskania pożądaných materiałów. (H2)<sup>[29e]</sup> Przedmiotem dyskusji są odpowiednio moduł elastyczności, twardość oraz odporność na złamanie cienkich filmów szczotek polimerowych wylanych z roztworów. Zastosowane szczotki otrzymano przez polimeryzację ATRP z powierzchni cząstek krzemionki. Warto zaznaczyć, że określone wartości modułu elastyczności oraz odporności na złamanie są konsekwencją odmiennych rodzajów oddziaływań w układzie. Odporność na złamanie jest zazwyczaj przedstawiana w formie tzw. współczynnika intensywności naprężenia  $K_{Ic}$ , wymaganego aby proces pęknięcia mógł mieć miejsce. Zwiększona odporność na pęknięcie jest zazwyczaj typowa dla materiałów, które wykazują deformacje plastyczne.<sup>[76]</sup>

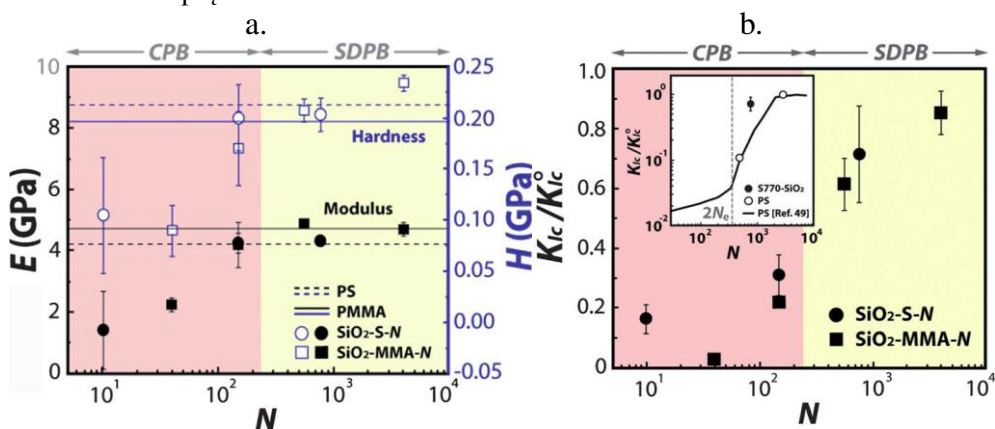
Właściwości mechaniczne (moduł elastyczności, twardość oraz odporność na złamanie) określono na podstawie nanoindentacji filmów otrzymanych z roztworów szczotek polimerowych, o grubości rzędu 50  $\mu\text{m}$ , wylanych na substracie krzemowym. Analizowano krzywe obciążenie-przemieszczenie, stosując tip diamentowy o geometrii trygonalnej piramidy oraz powstałe podczas nanoindentacji pęknięcia. Maksymalne wgniecenie odpowiadało 10% względnej zmianie grubości próbki.

Na rysunku 3.10.a przedstawiono wartości modułu elastyczności  $E$  oraz twardości  $H$  dla szczotek polimerowych  $\text{SiO}_2$ -graft-PS i  $\text{SiO}_2$ -graft-PMMA. Można zauważyć, że niezależnie od rodzaju polimeru wartości  $E$  i  $H$  zmieniają się wraz ze wzrostem stopnia polimeryzacji szczepionych łańcuchów, przy czym wartości maksymalne uzyskuje się już w obszarze SDPB i niewiele różnią się one od tych zmierzonych dla polimerów liniowych. Należy sądzić, że wynika to głównie ze słabych oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy łańcuchami polimerów

w badanych układach. Takie bowiem oddziaływania nie zależą od splątania łańcuchów, a jedynie od polaryzowalności makrocząsteczek, a zatem od składu chemicznego meru. Podobne obserwacje w odniesieniu do filmu otrzymanego z liniowego PS zostały przedstawione przez Torresa i innych.<sup>[77]</sup>

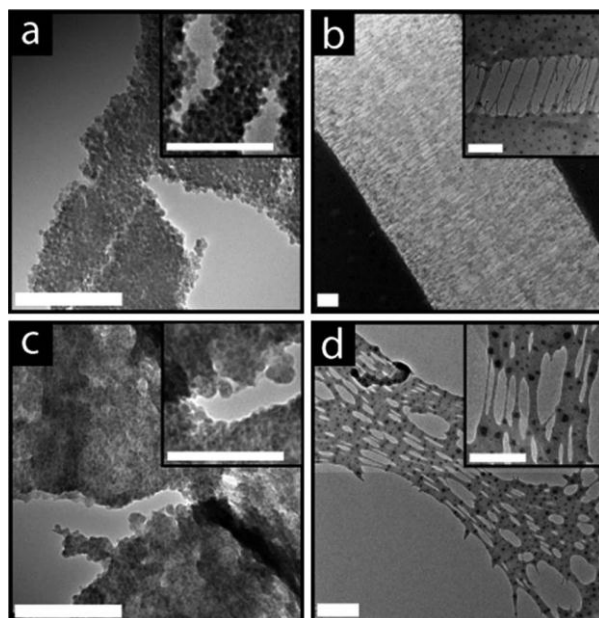
Splątania łańcuchów mają natomiast istotne znaczenie w przypadku odporności takich materiałów na złamanie (Rysunek 3.10.b). Zarówno dla szczotek zawierających PS, jak i PMMA odporność rośnie mniej więcej o rząd wielkości, kiedy szczotki przechodzą do obszaru CPB. Uzyskane wartości maksymalne odpowiadają w przybliżeniu liniowym układom odniesienia o dużym ciężarze cząsteczkowym. Zgodnie z teorią splątania łańcuchów mogą mieć miejsce, gdy stopień polimeryzacji szczepionego łańcucha jest na tyle duży, że długość segmentalna łańcucha w obszarze SDPB przekracza w przybliżeniu dwukrotnie krytyczną długość segmentalną definiującą zakres splątania, np.  $N_{SDPB} \geq 2N_c$ .<sup>[78]</sup>

W zakresie małych stopni polimeryzacji ( $SiO_2$ -graft-PS10 i  $SiO_2$ -graft-PMMA 38) uzyskane wartości odporności na złamanie ( $<40 \text{ kPa m}^{1/2}$ ) są w przybliżeniu podobne do danych zamieszczonych w literaturze, odnoszących się do struktur nanokrystalicznych złożonych z nanocząstek modyfikowanych związkami małowielkocząsteczkowymi.<sup>[79]</sup> Uzyskane filmy są bardzo kruche i wrażliwe na wszelkie naprężenia.



**Rysunek 3.10.** (a) Moduł elastyczności  $E$  (pełne znaczki) i twardość  $H$  (puste symbole) w funkcji stopnia polimeryzacji szczepionych na powierzchni cząstek krzemionki PS i PMMA. Linie ciągła i przerywana odnoszą się odpowiednio do wartości  $E$  i  $H$  określonych dla odpowiednich polimerów liniowych,  $M_n$  PS = 300,000;  $M_n$  PMMA = 996,000. Zaznaczone kolorami części na wykresach odpowiadają obszarom SDPB oraz CPB. (b) Zależność znormalizowanej odporności na złamanie  $K_{Ic} / K_{Ic}^0$  od stopnia polimeryzacji szczepionych na powierzchni cząstek krzemionki PS i PMMA.  $K_{Ic}^0$  odnosi się do liniowego analogu,  $M_n$  PS = 300,000;  $M_n$  PMMA = 996,000. Wklejka na wykresie odnosi się do szczotki  $SiO_2$ -g-PS770, liniowego PS;  $M_n$  PS = 52,000 i 300,000 oraz wartości przytoczonej w literaturze. Zamieszczono według odnośnika (H2)<sup>[29c, 80]</sup>

Warto zauważyć, że odporność na złamanie szczotek polimerowych przewyższa wartości spodziewane dla liniowych analogów o podobnym stopniu polimeryzacji (wklejka na rysunku 3.10.b). Należy sądzić, iż jest to wynikiem chemicznego połączenia łańcuchów polimerowych z cząstkami krzemionki, co dodatkowo wprowadza topologiczne ograniczenia podczas deformacji, ale jednocześnie może potęgować rolę splątania łańcuchów i stabilizować proces pełzania, który ma miejsce w trakcie deformacji splątanych łańcuchów.



**Rysunek 3.11.** Zdjęcia mikroskopowe TEM filmów wstępnie wylanych z roztworów szczotek polimerowych, a następnie oddzielanych od powierzchni, odpowiednio dla (a)  $\text{SiO}_2\text{-graft-PS10}$ , (b)  $\text{SiO}_2\text{-graft-PS770}$ , (c)  $\text{SiO}_2\text{-graft-PMMA40}$ , (d)  $\text{SiO}_2\text{-graft-PMMA560}$ . Wklejki pokazują kolejno liczne pęknięcia (a, c) bądź tworzenie fibryli polimerowych (b, d). Znacznik skali to 300 nm, w przypadku wklejek 200 nm. Zamieszczono według odnośnika (H2)<sup>[29e]</sup>

Rysunek 3.11 przedstawia zdjęcia mikroskopowe TEM odpowiednio dla szczotek  $\text{SiO}_2\text{-graft-PS}$  i  $\text{SiO}_2\text{-graft-PMMA}$ , o krótkich i długich łańcuchach szczepionych na powierzchni cząstek krzemionki polimerów. Dla krótkich łańcuchów PS oraz PMMA widoczne są pęknięcia, filmy nie są stabilne (Rysunek 3.11.a, c). Zupełnie odmienne właściwości wykazują natomiast filmy utworzone ze szczotek o znacznie dłuższych łańcuchach  $\text{SiO}_2\text{-graft-PS770}$ ;  $\text{SiO}_2\text{-graft-PMMA560}$ . Wyraźnie widać fragmenty polimeru łączące ze sobą poszczególne cząstki, które tworzą fibryle, zapewniając ciągłość deformowanego układu

(Rysunek 3.11.b, d). Układ przy odpowiednio długich łańcuchach nabiera cech typowych dla polimeru, podczas gdy przy niewielkim udziale frakcji organicznej wykazuje właściwości typowe dla cząstek. Takiej zmianie właściwości towarzyszy również zmiana cech fizycznych wylanego filmu, z delikatnego i kruchego filmu przechodzi w elastyczny, który może być bardzo łatwo usunięty z powierzchni bez żadnego uszkodzenia.

### 3.8. Podsumowanie

W omawianym rozdziale wykazano, że szczotki polimerowe utworzone z nanometrycznych cząstek krzemionki zawierające różnego typu polimery tworzą regularne i uporządkowane struktury. Odległość pojedynczych cząstek zależy od ciężaru cząsteczkowego polimeru zaszczipionego na powierzchni oraz gęstości szczepienia.

Domieszkowanie takich układów liniowymi analogami może prowadzić do ich rozcieńczenia bądź generować brak mieszalności między poszczególnymi składnikami mieszaniny. Kryterium decydującym o zachodzącym zjawisku jest odpowiednio ciężar cząsteczkowy matrycy oraz polimeru szczepionego na krzemionce.

Podobne uporządkowanie, choć w drastycznie mniejszym stopniu, ma miejsce w przypadku kopolimerów blokowych zaszczipionych na powierzchni cząstek krzemionki. Jest to niewątpliwie nowatorskie spostrzeżenie.

Pokazano, że można określić zakres stopnia polimeryzacji, w którym szczotki polimerowe przyjmują odpowiednio konformację stężonych CPB lub półrozcieńczonych SDPB szczotek polimerowych.

Zademonstrowano, że właściwości lepkosprężyste szczotek polimerowych mogą być typowe dla ciał stałych, co wynika z tworzącej się w układzie struktury. Domieszkowanie takich materiałów liniowymi analogami pozwala na zmianę właściwości na te typowe dla cieczy lepkich.

Wykazano, że właściwości mechaniczne, takie jak moduł elastyczności, twardość czy odporność na złamanie zależy od stopnia polimeryzacji szczepionych polimerów. Okazało się, że obecność splątań łańcuchów prowadzi do nietypowych właściwości mechanicznych.

## **4. WŁAŚCIWOŚCI SZCZOTEK POLIMEROWYCH REAGUJĄCYCH NA BODŹCE ZEWNĘTRZNE W ROZTWORZE**

### **4.1. Szczotki polimerowe jako materiały „inteligentne”**

Rozdział czwarty dotyczy zachowania szczotek polimerowych w roztworze, w tym w znacznej mierze w roztworze wodnym. Należy sądzić, iż w takim przypadku istotnym parametrem decydującym o właściwościach układu jest odpowiednie stężenie szczotek polimerowych w analizowanym układzie. Przedstawione w poniższym rozdziale zagadnienia dotyczą właściwości szczotek polimerowych, często określanych jako materiały „inteligentne”, reagujących na pojedyncze, czy podwójne, bodźce zewnętrzne.

Polimery reagujące na bodźce zewnętrzne charakteryzują się tym, iż w drastyczny, ale odwracalny sposób zmieniają swoje właściwości na skutek impulsu z otoczenia.<sup>[11, 81]</sup> Tym impulsem może być odpowiednio temperatura,<sup>[82]</sup> siła jonowa,<sup>[83]</sup> pH,<sup>[84]</sup> światło,<sup>[85]</sup> pole elektryczne<sup>[86]</sup> czy też magnetyczne<sup>[87]</sup>. W literaturze opisano wiele przykładów tego typu polimerów, które ogólnie rzecz ujmując różnią się między sobą składem czy architekturą pojedynczej makrocząsteczki. Są to najczęściej liniowe homopolimery lub kopolimery, kopolimery szczepione, jak również szczotki polimerowe. Zmiana właściwości powyższych materiałów dotyczy zazwyczaj zmiany konformacji pojedynczej makrocząsteczki, zmiany rozpuszczalności czy też odpowiedniej ich organizacji w roztworze na poziomie molekularnym. Ze względu na tak specyficzne zachowanie uważa się, że polimery te znajdują potencjalne zastosowania jako nośniki leków,<sup>[88]</sup> materiały do regeneracji tkanek<sup>[89]</sup> czy też różnego rodzaju sensory<sup>[90]</sup> bądź nanoreaktory<sup>[91]</sup>. Znamioną cechą szczotek polimerowych jest to, iż zmiany konformacji mogą być obserwowane na poziomie pojedynczej molekuly. Duża gęstość szczepionych na polimerowym szkielecie łańcuchów bocznych umożliwia bowiem obserwacje efektów, które nie mogą mieć miejsca w innych układach.

### **4.2. Właściwości szczotek polimerowych wykazujących LCST**

Polimery rozpuszczalne w wodzie, których rozpuszczalność uzależniona jest od temperatury, wykazują odpowiednio dolną lub górną temperaturę rozpuszczania (LCST, UCST, ang. lower/upper critical solution temperature).<sup>[92]</sup> W przy-



padku polimerów wykazujących LCST, po jej przekroczeniu, obserwuje się wytrącanie polimeru z roztworu, co wynika z niszczenia wiązań wodorowych powstałych uprzednio pomiędzy pojedynczymi makrocząsteczkami a molekułami wody. Przejście fazowe występuje zazwyczaj w bardzo wąskim zakresie temperatur i uzależnione jest od szeregu parametrów odnoszących się bezpośrednio do łańcucha polimeru. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się układy, w których możliwa jest odpowiednio kontrola LCST czy UCST. Wykazano, że ciężar cząsteczkowy polimeru,<sup>[93]</sup> rodzaj grup końcowych,<sup>[93c-e, 94]</sup> struktura łańcucha,<sup>[93d, 95]</sup> jak również obecność komonomerów<sup>[96]</sup> mogą wpływać na wartość LCST. Pierwszym przykładem szczotki polimerowej wykazującej LCST, opisanym w literaturze przez Schmidta, był układ zawierający jako łańcuchy boczne poli(N-izopropylakryloamid) PNIPAM.<sup>[97]</sup> Roztwory takich szczotek wykazywały temperaturę przejścia fazowego w zakresie 20°C-38°C, czemu towarzyszyła zmiana kształtu pojedynczej makrocząsteczki, odpowiednio z cylindra do sfery.

W poniższym rozdziale przedstawiono opublikowane nowatorskie przykłady, które odnoszą się do tego zagadnienia. Elementem nowości był skład badanych materiałów, bowiem szczotki polimerowe zawierały jako łańcuchy boczne poli(metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu) PDMAEMA, poli(N,N-dimetyloakryloamid) PDMA oraz polimetakrylan o zróżnicowanej liczbie podwieszonych grup poli(tlenku etylenu). W prowadzonych badaniach określono wzajemne zależności pomiędzy składem wspomnianych szczotek polimerowych a temperaturą ich przejścia fazowego LCST (**H15**, **H13**, **H12**)<sup>[29g, 29h, 29j]</sup> oraz wpływ stężenia, co przedyskutowano w dwóch kolejnych rozdziałach.

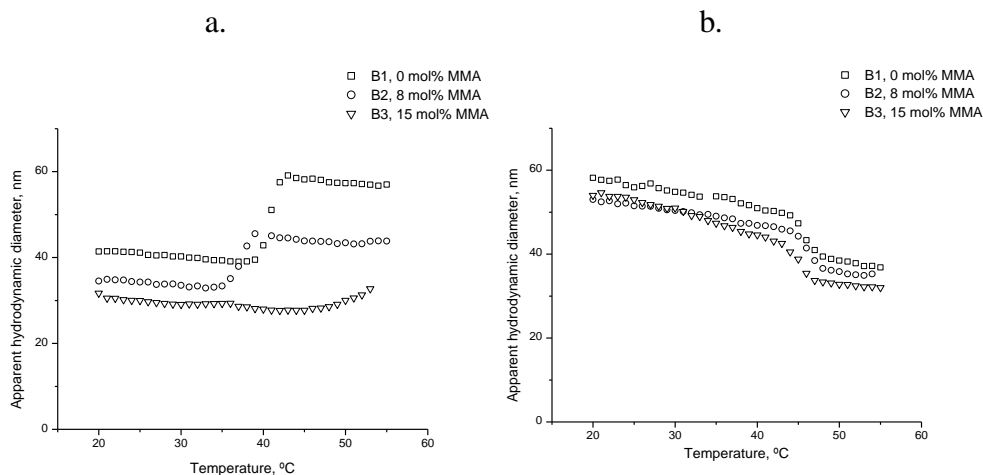
### 4.3. Wpływ stężenia roztworu

Po raz pierwszy udowodniono na przykładzie szczotek polimerowych poli((metakrylan 2-(2-bromoizobutyryloksy)etylu)-*graft*-(metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu)) poly(BIEM-*graft*-DMAEMA) wykazujących LCST, że istotną rolę w ich zachowaniu w roztworze odgrywa stężenie polimeru. (**H15**)<sup>[29g]</sup> W przypadku śledzenia zmian wielkości pojedynczych makrocząsteczek (tj. średnicy hydrodynamicznej) wraz ze wzrostem temperatury wykazano, iż dla 1% roztworu, przy którym odległość pomiędzy pojedynczymi makrocząsteczkami w roztworze jest porównywalna z ich rozmiarem, po przekroczeniu LCST występuje zjawisko międzycząsteczkowej agregacji szczotek. Prowadzi to do wzrostu wielkości obecnych w roztworze cząstek ( $D_h \sim 40$  nm w 20°C,  $D_h \sim 60$  nm w 40°C). Efekt odwrotny zaobserwowano natomiast dla roztworów tych samych szczotek o stężeniu 0.1%. W tym przypadku odległość pomiędzy pojedynczymi molekułami w badanym roztworze była znacznie większa aniżeli ich rozmiary i wzrost temperatury prowadził do zmniejszenia średniego rozmiaru pojedynczej makrocząsteczki. Należy to przypisać wewnątrzcząsteczkowej agre-

gacji, wynikającej z małego stężenia szczotek ( $D_h \sim 58$  nm w  $20^\circ\text{C}$ ,  $D_h \sim 38$  nm w  $50^\circ\text{C}$ ). Średnice hydrodynamiczne molekuł określano na podstawie pomiarów rozpraszania światła w warunkach dynamicznych (DLS). Powyższe obserwacje przedstawiono na rysunku 4.1. Różnice w wielkości makrocząsteczek przy różnych stężeniach wyjściowych roztworów szczotek przypisano odpowiednio zróżnicowanemu stopniu hydratacji molekuł.

#### 4.4. Wpływ składu chemicznego makrocząsteczki

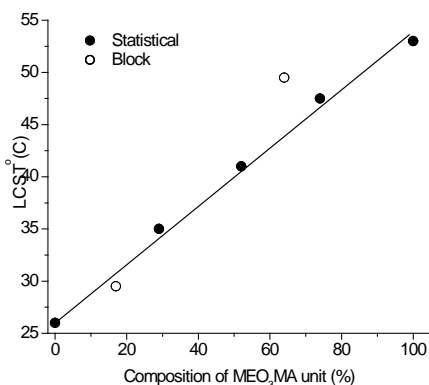
Poprzez kopolimeryzację metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu z metakrylanem metylu czy N,N-dimetyloakryloamidu z akrylanem *n*-butylu wykazano, że temperatura przejścia fazowego (LCST) może być kontrolowana poprzez zmiany zawartości hydrofobowego komonomeru w pojedynczej makrocząsteczce szczotki polimerowej (poly(BIEM-*graft*-(DMAEMA-*stat*-MMA)), poly(BPEM-*graft*-(DMA-*stat*-BA))).<sup>(H15)<sup>[29g]</sup></sup> Temperatury, przy których zachodzi LCST są odpowiednio mniejsze dla szczotek, w których zawartość hydrofobowego meru w łańcuchu bocznym była większa. Podobnie jak w przypadku szczotki poly(BIEM-*graft*-DMAEMA) zachowanie takiego układu w roztworze wynika ze stężenia badanego roztworu (Rysunek 4.1.a, 4.1.b).



**Rysunek 4.1.** Wartości pozornego promienia hydrodynamicznego w funkcji temperatury, określonego za pomocą pomiarów DLS, odpowiednio dla wodnych roztworów szczotek polimerowych poly(BIEM-*graft*-DMAEMA), (B1,  $M_{n,theor} = 2,950,000$ ,  $DP_{SC} = 73$ ), poly(BIEM-*graft*-(DMAEMA-*stat*-MMA)), (B2,  $M_{n,theor} = 2,520,000$ ,  $DP_{SC} = 66$ , B3,  $M_{n,theor} = 2,630,000$ ,  $DP_{SC} = 71$ ), przy stężeniu (a) 1% oraz (b) 0.1%. Zamieszczono według odnośnika (H15)<sup>[29g]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

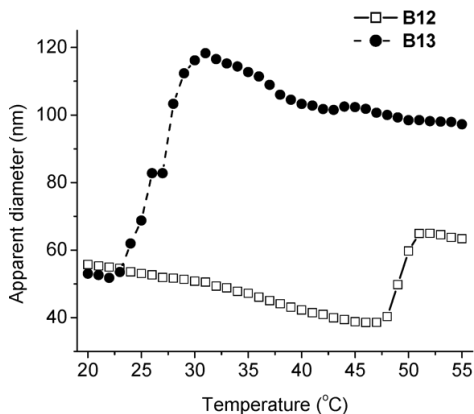
Szczotki polimerowe zawierające jako łańcuchy boczne PNIPAM zastępowane są bardzo często przez metakrylany zawierające podwieszane grupy poli(tlenku etylenu).<sup>[98]</sup> Wynika to w głównej mierze z możliwości osiągnięcia dla takich układów LCST analogicznej do PNIPAM, jak również regulowania temperatury przejścia fazowego w dużym zakresie, zależnym od liczby jednostek podwieszonoego poli(tlenku etylenu). Prace opublikowane przez Lutza pokazały, że wraz ze wzrostem długości poli(tlenku etylenu) wzrastał hydrofilowy charakter liniowych kopolimerów, co w konsekwencji podwyższało LCST.<sup>[81s, 99]</sup> Ta koncepcja została przeniesiona na grunt szczotek polimerowych. Elementem nowości była synteza szczotek polimerowych na bazie takich metakrylanów jako łańcuchów bocznych, zawierających zróżnicowaną liczbę jednostek tlenku etylenu (MEO<sub>2</sub>MA, MEO<sub>3</sub>MA, metakrylan eteru metylowego di/tri(glikolu etylowego)). (H13, H12)<sup>[29h, 29j]</sup>

Ze względu na złożony charakter takich układów, w pierwszym rzędzie na bazie liniowych odpowiedników wykazano, że w przypadku kopolimerów statystycznych LCST liniowo zależy od składu łańcucha i rośnie wraz ze wzrostem zawartości MEO<sub>3</sub>MA (poly(MEO<sub>2</sub>MA-*stat*-MEO<sub>3</sub>MA)). Natomiast dla układów blokowych, o składzie analogicznym do kopolimerów statystycznych, decydującą rolę w położeniu LCST odgrywała samoorganizacja omawianych układów do postaci miceli czy pęcherzyków, których stabilność w zakresie temperatury przejścia fazowego zależała od udziału poszczególnych bloków (Rysunek 4.2).



**Rysunek 4.2.** LCST liniowych kopolimerów poly(MEO<sub>2</sub>MA-*stat/block*-MEO<sub>3</sub>MA) w funkcji zawartości MEO<sub>3</sub>MA dla wodnych roztworów o stężeniu 0.1%, poly(MEO<sub>2</sub>MA-*stat*-MEO<sub>3</sub>MA)  $M_n = 31,200$ ,  $M_w/M_n = 1.31$ ;  $M_n = 22,000$ ,  $M_w/M_n = 1.19$ ;  $M_n = 29,200$ ,  $M_w/M_n = 1.19$ ;  $M_n = 31,200$ ,  $M_w/M_n = 1.20$ ; poly(MEO<sub>2</sub>MA-*block*-MEO<sub>3</sub>MA)  $M_n = 31,200$ ,  $M_w/M_n = 1.12$ ;  $M_n = 29,800$ ,  $M_w/M_n = 1.21$ . Zamieszczono według odnośnika (H12)<sup>[29j]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2007 Wiley Periodicals, Inc.)

Szczotki polimerowe na bazie kopolimerów statystycznych oraz blokowych zawierających MEO<sub>2</sub>MA i MEO<sub>3</sub>MA przygotowano z wykorzystaniem polimeryzacji ATRP z poli(metakrylanu 2-(2-bromoizobutyryloksy)etylu). Charakter zaobserwowanych zmian w przypadku, gdy łańcuchy boczne stanowiły kopolimery statystyczne był analogiczny do liniowych kopolimerów statystycznych. Temperatura przejścia fazowego LCST rosła wraz ze wzrostem zawartości MEO<sub>3</sub>MA w łańcuchu bocznym. Natomiast dla szczotek polimerowych zawierających jako łańcuchy boczne kopolimery blokowe znaczącą rolę odgrywała kolejność poszczególnych bloków, tzn. typ bloku leżącego odpowiednio w zewnętrznej oraz wewnętrznej części szczotki polimerowej. Jak pokazano na rysunku 4.3 dla układu zawierającego w zewnętrznej części blok PMEO<sub>3</sub>MA (B12) wzrost temperatury powyżej 20°C powodował stopniowe zmniejszanie się średnicy pojedynczej szczotki, osiągając wartość minimalną w 45°C, po czym obserwowano efekt odwrotny, tzn. wzrost średnicy, wskazujący na zjawisko aglomeracji szczotek. Takie zachowanie szczotek wytłumaczyć należy stopniowym zapadaniem się odpowiednio wewnętrznego bloku PMEO<sub>2</sub>MA, przy zachowaniu rozpuszczalnej części PMEO<sub>3</sub>MA, a następnie międzycząsteczkowej aglomeracji makrocząstek. W sytuacji odwrotnej sekwencji bloków, tzn. gdy blok PMEO<sub>3</sub>MA (B13) był umiejscowiony w wewnętrznej części szczotki, wzrost temperatury powyżej 25°C powodował, iż bloki zewnętrzne aglomerowały, co skutkowało wzrostem rozmiaru cząstek, ale układ jako całość zachowywał rozpuszczalność, ze względu na rozpuszczalne wewnętrzne bloki PMEO<sub>3</sub>MA. Po ich wewnątrzcząsteczkowej agregacji następującej po przekroczeniu temperatury przejścia fazowego obserwowano niewielkie zmniejszenie rozmiaru otrzymanych uprzednio aglomeratów szczotek polimerowych.



**Rysunek 4.3.** Wartości pozornego promienia hydrodynamicznego w funkcji temperatury, określonego za pomocą pomiarów DLS, odpowiednio dla wodnych roztworów szczotek polimerowych poly(BIEM-*graft*-(MEO<sub>2</sub>MA-*block*-MEO<sub>3</sub>MA)) (B12,  $M_{n,theor} = 4,008,000$ , MEO<sub>2</sub>MA/MEO<sub>3</sub>MA = 22/78), poly(BIEM-*graft*-(MEO<sub>3</sub>MA-*block*-MEO<sub>2</sub>MA)) (B13,  $M_{n,theor} = 4,020,000$ , MEO<sub>3</sub>MA/MEO<sub>2</sub>MA = 73/27) przy stężeniu 0.3%. Zamieszczono według odnośnika (H13)<sup>[29h]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2007 American Chemical Society)

## 4.5. Szczotki polimerowe wrażliwe na zmiany pH

Oprócz temperatury niezwykle istotnym bodźcem zewnętrznym może być pH środowiska. Zdolne do jonizacji polimery o  $pK_a$  w zakresie od 3 do 10 są uważane za materiały wrażliwe na zmiany pH.<sup>[81i, 84a, 100]</sup> Słabe kwasy lub zasady (tj. kwasy karboksylowe, kwas fosforowy, aminy) wykazują zróżnicowanie stopnia jonizacji w zależności od pH środowiska. To z kolei w przypadku polimerów zawierających powyższe grupy, prowadzi do zmian konformacji łańcucha na skutek odmiennych oddziaływań jonowych, jak również ilości tworzonych wiązań wodorowych. Zapewne pierwowzorem szczotek polimerowych odpowiadających na zmiany pH były molekuly proteinoglikozydów (ang. proteoglycans), odkryte w ciele człowieka, pełniące w głównej mierze rolę substancji smarnych.<sup>[101]</sup> Ich pierwsze syntetyczne odpowiedniki zawierały w swej budowie poli(styrenosulfoniany) PSS szczepione na odpowiednim liniowym szkielecie.<sup>[102]</sup>

Jako przykład nowatorskich szczotek polimerowych wrażliwych na zmianę pH przedstawiono układy zawierające jako łańcuchy boczne poli(4-winylopirydynę). (H7)<sup>[29k]</sup> Nukleofilowy atom azotu może uczestniczyć w reakcjach czwartorzędowania, protonowania czy też kompleksowania z metalami. W rezultacie zainteresowanie tym polimerem, w kontekście jego zastosowań, jest stosunkowo szerokie. W prowadzonych badaniach określono zmiany pozornej średnicy makrocząsteczek oznaczone na podstawie pomiarów DLS odpowiednio w DMF oraz roztworach wodnych zawierających zróżnicowane stężenie HCl. Tabela 4.1 przedstawia wartości otrzymane dla roztworów o stężeniu 0.1% wag.

**Tabela 4.1.** Wartości pozornej średnicy makrocząsteczek w roztworach szczotek polimerowych poly(BPEM-*graft*-4VP), przy stężeniu 0.1% ( $M_n = 268,600$ ,  $M_w/M_n = 1.40$ )

Symbol	$D_h$ , średnica hydrodynamiczna nm	PDI
poly(BPEM- <i>graft</i> -4VP) w DMF	45	0.23
poly(BPEM- <i>graft</i> -4VP) w aq. HCl HCl / 4VP = 10 / 9	278	0.44
poly(BPEM- <i>graft</i> -4VP) w aq. HCl HCl / 4VP = 1 / 9	773	0.46
poly(BPEM- <i>graft</i> -4VP) w aq. HCl HCl / 4VP = 0.1 / 9	1369	0.44

P4VP, jako słaba zasada, jest rozpuszczalna w wodzie tylko przy odpowiednim stopniu sprotonowania. Na podstawie oznaczeń wykonanych dla liniowych kopolimerów zawierających P4VP wyznaczona graniczna wartość pH odnosząca się do rozpuszczalności wynosiła  $pH = 4.8$ .<sup>[103]</sup> W przypadku szczotek polimero-

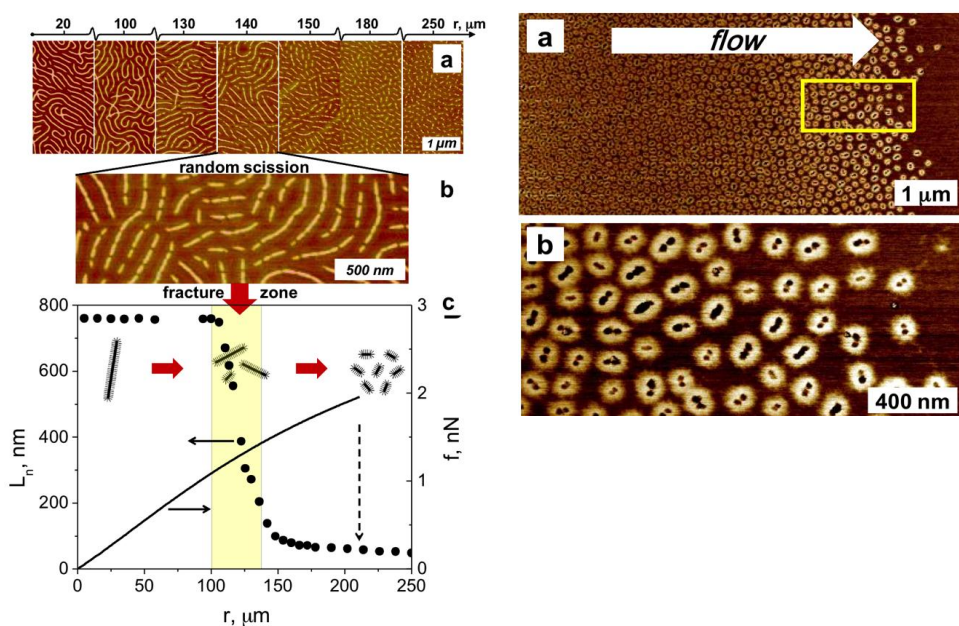
wych zawierających jako łańcuchy boczne P4VP stwierdzono, iż dodanie nawet stechiometrycznej ilości HCl, kiedy spodziewano się uzyskać całkowity stopień sprotonowania jednostek winylopirydyny, jest niewystarczające i w rezultacie obserwowano agregaty makrocząsteczek, aniżeli pojedyncze szczotki polimerowe, których średnica wynosiła około  $D_h \sim 278$  nm. Świadczy to o tym, że takie układy ze względu na swoją specyficzną budowę, a co za tym idzie stosunkowo wysokie lokalne stężenia grup funkcyjnych, nawet przy tak małych stężeniach szczotek (0.1%) wymagają stosunkowo niskich wartości pH, niezbędnych do uniknięcia zjawiska międzycząsteczkowej agregacji makrocząsteczek.

#### 4.6. Szczotki polimerowe jako modele mechanochemiczne

W literaturze odnoszącej się do zmiany kształtu szczotek polimerowych wskazano również na znaczenie sił mechanicznych, które mogą pełnić rolę bodźca, generowanego samoczynnie na przykład podczas rozprzestrzeniania się kropli roztworu odpowiedniego układu na stałym podłożu, czemu może towarzyszyć niszczenie wiązań w pojedynczych makrocząsteczkach.<sup>[104]</sup> Przejście od wyprostowanej do skłębionej makrocząsteczki może wynikać z współzawodnictwa pomiędzy dwoma stanami układu, tj. preferowanej energetycznie adsorpcji łańcuchów a niekorzystnym entropowo wyprostowaniu łańcucha. Mikroskopia sił atomowych AFM pozwala na monitorowanie takich układów *in situ*, jako że makrocząsteczki zmieniają ich kształt i rozmiary w odpowiedzi na gradient ciśnienia powstały wzdłuż kierunku przemieszczania się kropli, na skutek nierównomiernego ściśnięcia monowarstwy polimeru. Wraz ze zmniejszaniem się ciśnienia w monowarstwie liczba łańcuchów bocznych, zaadsorbowanych na powierzchni wzrasta, prowadząc do rozprostowywania szkieletu szczotki. Jednostka powierzchni przypadająca na jedną makrocząsteczkę odnosi się zatem do generowanego ciśnienia. Może więc pełnić rolę pewnego parametru skalującego się z ciśnieniem. Z drugiej strony odpychanie pomiędzy łańcuchami bocznymi w pojedynczej szczotce polimerowej generuje znaczące naprężenia pomiędzy wiązaniami wewnątrz makrocząsteczki. Unikalną właściwością szczotek polimerowych jest fakt, iż nie jest wymagana żadna zewnętrzna siła działająca na ten układ, a zachodzące zmiany w układzie zależą w znacznej mierze od architektury molekularnej systemu, jak również oddziaływań makrocząsteczek z podłożem. Niewątpliwie poważne wyzwanie stanowi jednak selektywność tego procesu, a więc kontrola generowanych naprężeń na poziomie zarówno molekularnym, jak i makroskopowym. Poprzez zmianę temperatury, rodzaju rozpuszczalnika, składu szczotki czy rodzaju podłoża można różnicować siłę w zakresie od piko- do nanoNewtonów. W rezultacie możliwe jest kontrolowanie

procesu rozrywania wiązań kowalencyjnych, co ma niezwykle istotne znaczenie z punktu wykorzystania szczotek molekularnych jako modeli mechanochemicznych.

Oryginalnym aspektem prowadzonych badań było wskazanie, że szczotki polimerowe umieszczone na podłożu stałym ulegają pękaniu w dwojaki sposób, zależny od długości szkieletu. Ponadto wprowadzenie liniowego polimeru o składzie analogicznym do łańcuchów bocznych umożliwia pozycjonowanie miejsca pęknięcia łańcucha w obrębie przemieszczającej się warstwy polimeru. (H4)<sup>[7a]</sup>



**Rysunek 4.4.** (a), (b) Zdjęcia mikroskopowe AFM szczotek polimerowych poly(BPEM-*graft*-BA) w różnej odległości od czoła kropli, umieszczonych na powierzchni miki. (c) Wykres obrazujący zmianę średniego liczbowego konturu długości pojedynczych szczotek oraz generowanych sił w funkcji odległości od czoła kropli. Zamieszczono według odnośnika (H4)<sup>[7a]</sup>

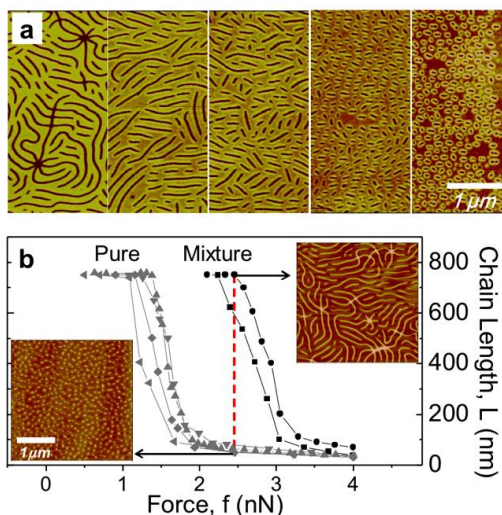
**Rysunek 4.5.** (a) Zdjęcia AFM szczotek polimerowych poly(BPEM-*graft*-BA) na czole kropli. (b) Zaznaczony fragment z rysunku 4.5.a. Zamieszczono według odnośnika (H4)<sup>[7a]</sup>

Na rysunku 4.4.a pokazano zmiany rozmiarów szczotek polimerowych (średnia liczbowo długość konturu  $L_n$ ) zawierających jako łańcuchy boczne PBA, zaobserwowane podczas przemieszczania się kropli tego polimeru na powierzchni miki wzdłuż kierunku ruchu. Rysunek 4.4.c pokazuje jak rozmiar szczotki zależy od położenia danej makrocząsteczki względem brzegu kropli. Wyraźnie

obecne są dwa plateau, odpowiadające szczotkom o średniej liczbowo długości konturu  $L_n \approx 760$  nm i  $L_n \approx 50$  nm. Widać, iż degradacja zachodzi bardzo szybko i w przypadkowych położeniach w pojedynczej makrocząsteczce w obszarze filmu, gdzie siła osiąga wartość około 1 nN,  $r \approx 100$ -130 nm. Dalszy wzrost wartości siły do około 2 nN powoduje sukcesywne niszczenie wiązań C-C, przy czym w odległości od  $r \approx 150$  nm do  $r \approx 250$  nm proces nie jest tak gwałtowny i zachodzi w środkowej części szczotki polimerowej, co w konsekwencji prowadzi do otrzymania ściśle określonej morfologii pojedynczych makrocząsteczek (Rysunek 4.5).

Można zatem powiedzieć, iż na poziomie molekularnym proces pęknięcia długich szczotek ( $L \gg D$ ;  $L$  – długość,  $D$  – szerokość) nie jest kontrolowany, wiązania C-C pękają bardzo szybko, w sposób przypadkowy wzdłuż szkieletu, co wynika z równomiernego rozkładu obecnych naprężeń. Natomiast dla znacznie krótszych szczotek, gdzie  $L < D$ , szkielet pęka w środkowej części i jest konsekwencją skupienia naprężeń w środkowej części szczotki.

Szybkość przemieszczania się kropli na powierzchni (miki) może być zwiększona poprzez wprowadzenie liniowego odpowiednika łańcuchów bocznych PBA (5% wag.). Jeśli długość łańcuchów wolnego PBA jest krótsza, penetrują one, a w konsekwencji spęczniają szczotki polimerowe, co zwiększa odległość pomiędzy pojedynczymi szczotkami. Ponadto obecność wolnego polimeru zmniejsza gradient naprężeń powstały w różnych odległościach od czoła kropli, co prowadzi do przesunięcia obszaru pęknięcia wiązań C-C w szkielecie szczotki (Rysunek 4.6).



**Rysunek 4.6.** (a) Zdjęcia mikroskopowe AFM szczotek polimerowych poly(BPEM-graft-BA) zmieszanych z liniowym PBA. (b) Wykres obrazujący zmianę średniego liczbowego konturu długości pojedynczych szczotek w funkcji powstałych sił wewnętrzcząsteczkowych. Zamieszczono według odnośnika (H4)<sup>[7a]</sup>

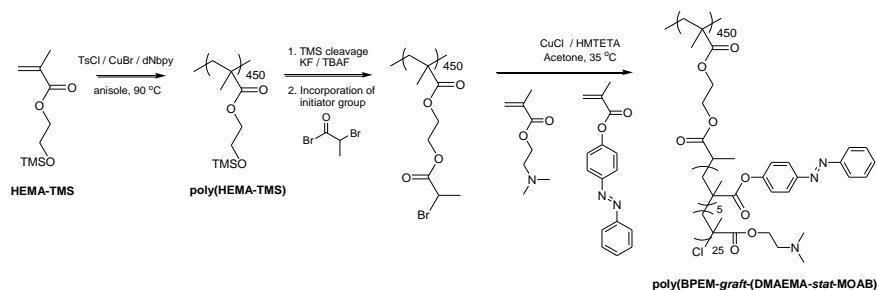


Powyższe wyniki świadczą, że poprzez skalowanie długości szkieletu szczotki molekularnej, czy też obecność liniowego analogu, możliwe staje się kontrolowanie procesu pękania wiązań, co jest niezwykle istotnym elementem w kontekście ich potencjalnych zastosowań.

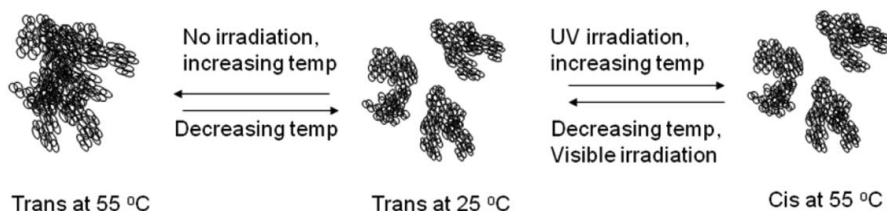
## 4.7. Układy wrażliwe na zróżnicowane bodźce zewnętrzne

Idea polegająca na łączeniu w jednym łańcuchu dwóch polimerów, reagujących na odmienne bodźce zewnętrzne, znacznie rozszerzyła potencjalne możliwości aplikacyjne takich kopolimerów. Analogiczna koncepcja została wprowadzona po raz pierwszy do szczotek polimerowych na przykładzie układu zawierającego jako łańcuchy boczne kopolimer metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu (DMAEMA), odpowiadającego na zmiany temperatury oraz *trans*-4-metakryloyloksyazobenzenu (MOAB), wrażliwego na promieniowanie UV. **(H18)**<sup>[291, 105]</sup> Azobenzen pod wpływem promieniowania ulega izomeryzacji *cis-trans*, w wyniku czego zmienia się zarówno wielkość, jak i polarność cząsteczki.<sup>[106]</sup> Zbadano odpowiedź układu na działanie każdego z tych czynników. W przypadku kopolimeru statystycznego poly(BPEM-*graft*-(DMAEMA-*stat*-MOAB)) oznaczono LCST, które wynosiło 35°C. Pod wpływem promieniowania UV, na skutek izomeryzacji formy *trans*-MOAB do formy *cis*-MOAB, otrzymano układ o słabszym charakterze hydrofobowym, co w rezultacie doprowadziło do wyeliminowania LCST w zakresie do 55°C (DMAEMA/MOAB = 25/5). Wprawdzie, jak wynika z literatury, w przypadku liniowych kopolimerów o analogicznym składzie, zmiana formy *trans* w *cis* skutkuje przesunięciem LCST o kilka stopni, w przypadku szczotek polimerowych zachowanie jest zgoła odmienne i praktycznie prowadzi do uzyskania układu całkowicie rozpuszczalnego w wodzie w badanym zakresie. Należy sądzić, iż jest to wynikiem zwartej struktury szczotek, co może dodatkowo potęgować poszczególne efekty związane ze zmianą struktury układu. W przypadku działania samej temperatury dla formy *trans* wykazano, że podobnie jak w przypadku szczotek polimerowych wrażliwych na ten bodziec, zachowanie układu zależy od stężenia badanego roztworu, prowadząc do między- bądź wewnątrzcząsteczkowej aglomeracji szczotek polimerowych na skutek zapadania się łańcuchów. Przy małych stężeniach roztworów obserwowano zmniejszanie się rozmiarów pojedynczych makrocząsteczek (0.1%), natomiast dla większych stężeń w przypadku formy *trans* następowała międzycząsteczkowa aglomeracja szczotek (0.5%), (Rysunek 4.7).

A)



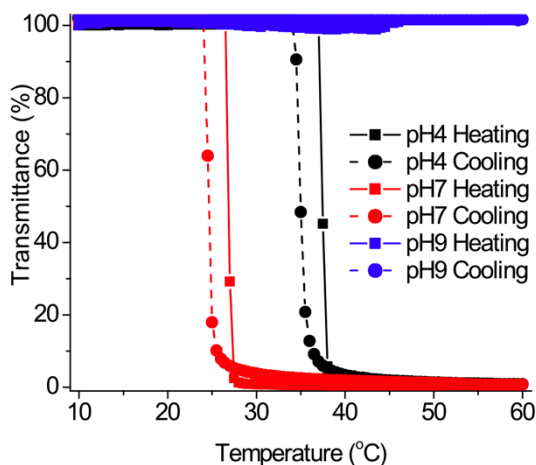
B)



**Rysunek 4.7.** (a) Schemat syntezy szczotek polimerowych poly(BPEM-graft-(DMAEMA-stat-MOAB)). (b) Schematyczne mechanizmy agregacji zachodzące w roztworach wodnych szczotek poly(BPEM-graft-(DMAEMA-stat-MOAB)) w zależności od fotochemicznej izomeryzacji układu. Zamieszczono według odnośnika (H18)<sup>[29]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2006 American Chemical Society)

Niewątpliwie interesującym układem, z punktu widzenia rodzaju czynników zewnętrznych generujących zmiany konformacyjne, są szczotki polimerowe wrażliwe zarówno na zmiany pH, jak i temperatury. Opracowane prace dotyczące takiego typu szczotek polimerowych odnoszą się do materiałów, w których łańcuchy boczne stanowiły odpowiednie kopolimery metakrylanu zawierającego podwieszane grupy poli(tlenku etylenu) (MEO<sub>2</sub>MA) oraz kwasu metakrylowego (MAA) bądź metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu (DMAEMA). (H10)<sup>[29]</sup> MAA ma hydrofobowy charakter i tworzy silne wiązania wodorowe przy niskich wartościach pH. Obecność DMAEMA powoduje, że hydrofilowość układu silnie rośnie, szczególnie przy małym pH. Wykazano, że roztwory wodne szczotek polimerowych poly(BIEM-graft-(MEO<sub>2</sub>MA-stat-MAA)) przy pH = 7 (bufor fosforowy), podobnie jak dla liniowych odpowiedników, wykazują LCST, którego wartość rośnie wraz ze wzrostem MAA, a przy zawartości 25% nie występuje w badanym zakresie temperatur do 60°C-70°C. Przy pH = 9 zaobserwowano odpowiednio przesunięcie LCST w kierunku wyższych temperatur. Efekt ten był większy dla roztworów szczotek aniżeli liniowych odpowiedników. Jak wskazano powyżej należy to przypisać zwartej strukturze szczotek polimerowych, co może potęgować niektóre efekty. Podobnie w przypadku szczotek polimerowych poly(BIEM-graft-(MEO<sub>2</sub>MA-stat-DMAEMA)) temperatura przejścia

fazowego zależy od pH roztworu. Przy pH = 9 niezależnie od zawartości DMAEMA polimer wytrącił się w temperaturze około 22°C, przy pH = 7 LCST rosło wraz ze wzrostem zawartości DMAEMA, podczas gdy dla pH = 4 nie zaobserwowano LCST. Wynika to ze zróżnicowanego stopnia protonowania grupy aminowej, która może zapewnić całkowitą rozpuszczalność szczotek w badanym zakresie temperatur przy niskim pH bądź też zwiększać charakter hydrofobowy, gdy wartość pH jest wysoka. W przypadku szczotek polimerowych zawierających odpowiednio wszystkie 3 wspomniane komonomery poly(BIEM-graft-(MEO<sub>2</sub>MA-stat-MAA-stat-DMAEMA)) właściwości końcowe takiego kopolimeru zależą w decydującym stopniu od stopnia sprotonowania odpowiednio merów MAA i DMAEMA. Jak widać na rysunku 4.8 przy pH = 9 nie występuje przejście fazowe LCST w badanym zakresie temperatur, co świadczy iż grupy karboksylowe mają charakter hydrofilowy i skutecznie zapobiegają aglomeracji PMEO<sub>2</sub>MA i PDMAEMA. Natomiast w roztworze bufora przy pH = 7 zaobserwowane LCST było niższe (26°C) aniżeli przy pH = 4 (38°C), podczas gdy dla liniowych analogów uzyskano efekt odwrotny. Celowe wydaje się stwierdzenie, że w przypadku szczotek polimerowych nie można wykluczyć dodatkowych oddziaływań pomiędzy łańcuchami bocznymi, co niewątpliwie zwiększa charakter hydrofobowy takich układów, a jednocześnie czyni je mniej wrażliwe na skład łańcuchów bocznych w porównaniu z liniowymi odpowiednikami.



**Rysunek 4.8.** Wpływ pH na zmiany optycznej transmitancji dla roztworu szczotek poly(BIEM-graft-MEO<sub>2</sub>MA<sub>89</sub>-stat-DMAEMA<sub>5</sub>-stat-MAA<sub>6</sub>), (600 nm, 0.3% wag.). Zamieszczono według odnośnika (H10)<sup>[291]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2008 American Chemical Society)

## 4.8. Dynamika molekularna szczotek polimerowych

Z punktu widzenia praktycznych zastosowań materiałów „inteligentnych” szczególną uwagę przykładają się również do szybkości z jaką układ jest w stanie odpowiedzieć na bodźce zewnętrzne. Niewątpliwie dynamika odpowiedzi układu wynika z jego mobilności, determinowanej w znacznej mierze zawadą sferyczną wewnątrz pojedynczej makrocząsteczki, a zatem jak należy sądzić gęstością szczytowania łańcuchów bocznych czy też ich ciężarem cząsteczkowym. Mając na uwadze powyższe aspekty, podjęto nowatorskie próby określenia dynamiki molekularnej szczotek polimerowych, stosując układy o zróżnicowanej gęstości szczytowania, jak i ciężarze cząsteczkowym łańcuchów bocznych. **(H16)**<sup>[29n]</sup>

Badając dynamikę molekularną szczotek polimerowych w roztworze, próbowano powiązać parametry struktury takich układów z czasami ich relaksacji, określonymi za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego  $^1\text{H}$  NMR. NMR jest techniką szeroko stosowaną do określenia mobilności polimerów ze względu na silną zależność czasu relaksacji podłużnej  $T_1$  (spin-sieć) i poprzecznej  $T_2$  (spin-spin) od ruchliwości łańcucha. W roztworze relaksacja polimerów wynika z szybkich ruchów wibracyjnych, izomeryzacji konformacji *gauche-trans*, jak również z wolniejszych ruchów segmentalnych.<sup>[107]</sup>

Wykorzystując sekwencje Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)<sup>[108]</sup> w sposób ilościowy określono zależność między parametrami odnoszącymi się do architektury szczotek molekularnych (gęstości oraz stopnia polimeryzacji łańcuchów bocznych) a czasem relaksacji spin-spin ( $T_2$ ) protonów znajdujących się w zewnętrznej i wewnętrznej warstwie szczotki molekularnej w roztworze. **(H16)**<sup>[29n]</sup>

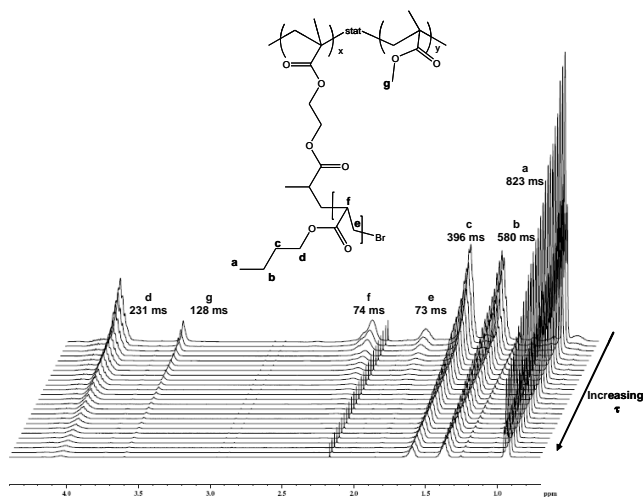
Do badań stosowano szczotki molekularne zawierające jako łańcuchy boczne poli(akrylan *n*-butylu), otrzymane w wyniku polimeryzacji ATRP z makroinicjatorów stanowiących kopolimer poli(metakrylan 2-(2-bromoizopropinyloksy)etylu-*stat*-metakrylan metylu) (poly(BPEM-*stat*-MMA)), o różnej zawartości merów metakrylanu metylu wzdłuż pojedynczego łańcucha (poly(BPEM-*stat*-MMA)-*graft*-BA). Różnicując zawartość MMA na etapie syntezy makroinicjatora, po syntezie łańcuchów bocznych otrzymane szczotki molekularne odznaczały się odmienną gęstością szczytowania, dodatkowo zmieniano długość łańcuchów bocznych PBA. Zawartość MMA (% mol.) w makroinicjatorze badanych szczotek molekularnych wynosiła odpowiednio 78, 53 i 8%. Stopień polimeryzacji łańcuchów bocznych nie był większy aniżeli  $DP_{SC} = 90$ . Układem odniesienia był liniowy PBA o odpowiednim stopniu polimeryzacji (Tabela 4.2).

**Tabela 4.2.** Właściwości szczotek molekularnych poly((BPEM-*stat*-MMA)-*graft*-BA) oraz liniowego PBA

Symbol	gęstość szczepienia (% mol. BPEM)	DP <sub>SC</sub>	$M_{n, theor}$	$M_{n, GPC}$	$M_w / M_n$
B1	22	10	184,300	115,000	1.10
B2	22	17	271,300	219,700	1.15
B3	22	42	581,700	322,600	1.13
B4	22	89	1,165,200	453,400	1.22
B5	47	29	642,200	265,000	1.14
B6	92	23	820,300	320,000	1.15
L1	-	42	5,400	5,700	1.15

DP<sub>SC</sub> – stopień polimeryzacji łańcuchów bocznych PBA, określony na podstawie równania  $DP_{SC, theor} = ([BA] / [BPEM-Br]) \times \text{konwersja}$ .

Przykładowe widmo <sup>1</sup>H NMR szczotki poly((BPEM-*stat*-MMA)-*graft*-BA) (B2), otrzymanej z makroinicjatora poly(BPEM-*stat*-MMA) ( $M_n = 60,200$ ;  $M_w/M_n = 1.10$ , 88% mol. MMA) wraz z przypisanymi do odpowiednich protonów pasmami w funkcji czasu retencji ( $\tau$ ) przedstawiono na rysunku 4.9. Obliczone czasy relaksacji  $T_2$  podano przy odpowiednich pikach oraz umieszczono poniżej w tabeli 4.3.



**Rysunek 4.9.** Widma <sup>1</sup>H NMR szczotki molekularnej poly((BPEM-*stat*-MMA)-*graft*-BA) (B2), (gęstość szczepienia 22% mol. BPEM, DP<sub>SC</sub> = 17,  $M_{n, GPC} = 219,700$ ,  $M_w/M_n = 1.15$ ) w funkcji czasu retencji ( $\tau$ ). Zamieszczono według odnośnika (H16)<sup>[29n]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2007 Elsevier)

Na podstawie otrzymanego widma wykazano, iż położenie protonów determinuje intensywność pików w funkcji czasu retencji ( $\tau$ ). Czas relaksacji  $T_2$  wynosi odpowiednio od 823 ms (proton a, grupa metylova łańcucha *n*-butylu) do 231 ms (proton d, grupa metylenowa w sąsiedztwie grupy estrowej). Czasy relaksacji grup metylenowych wewnątrz łańcucha *n*-butylowego (protony b i c), jak również protonów grupy akrylowej (proton e i f) są parami zbliżone. Uzyskane wartości czasów relaksacji dla poszczególnych protonów są inne w przypadku szczotek polimerowych i liniowych łańcuchów (Tabela 4.3, L1). Grupy metylenowe pochodzące od merów MMA, stanowiące szkielet łańcucha szczotki molekularnej mogą być użyte do określenia mobilności wewnętrznych fragmentów takiej makrocząsteczki.

W przypadku szczotki B2, ze względu na obecność łańcuchów bocznych PBA obliczony czas relaksacji był krótki ( $T_2 = 128$  ms) w porównaniu z samym szkieletem/makroinicjatorem ( $T_2 = 226$  ms). Taka różnica w czasach relaksacji odpowiednich protonów świadczy o ograniczonej mobilności układu, a tym samym potwierdza gęste rozmieszczenie łańcuchów wzdłuż szkieletu pojedynczej szczotki.

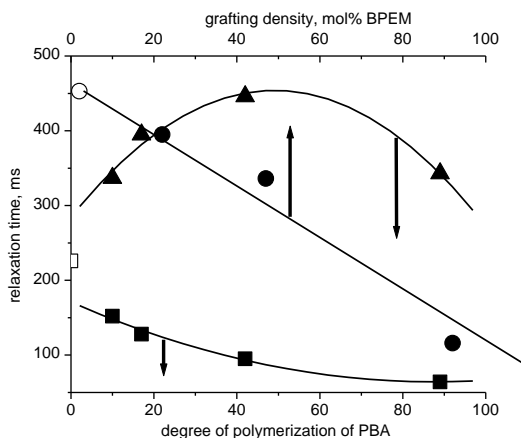
**Tabela 4.3.** Wartości czasów relaksacji  $T_2$  protonów szczotek molekularnych poly((BPEM-*stat*-MMA)-*graft*-BA) o różnym stopniu polimeryzacji łańcuchów bocznych PBA i o różnej gęstości ich szczepienia

DP <sub>Sc</sub>	gęstość szczepienia (% mol. BPEM)	$T_2$ (ms)						
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
BPEM	22	-	-	-	-	-	-	226
10 (B1)	22	651	453	337	194	86	50	152
17 (B2)	22	823	580	395	231	73	74	128
42 (B3)	22	897	654	446	215	78	71	95
89 (B4)	22	716	500	343	188	61	69	64
42	0 (L1)	1042	780	453	394	113	117	-
17	22 (B2)	823	580	395	231	73	74	129
29	47 (B5)	680	491	336	209	63	75	41
23	92 (B6)	660	468	116	188	59	67	-

Wykazano, że czas relaksacji zależy od stopnia polimeryzacji łańcucha bocznego, PBA. W badaniach użyto odpowiednio szczotki molekularne o DP  $\approx$  10-90, zawartość MMA w szkielecie wynosiła odpowiednio 78%mol. Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 4.2. Czas relaksacji protonów (g), odpowiadających merom MMA, malał wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego szczotki, a więc długości łańcuchów bocznych. W przypadku protonów odpowiadających łańcuchowi bocznemu (a-f), początkowo zaobserwowano wzrost czasu relaksacji  $T_2$ , a następnie efekt odwrotny. Na podstawie danych

literaturowych wiadome jest, iż im dłuższa jest amplituda i/lub częstotliwość ruchów łańcucha, tym większy jest czas relaksacji  $T_2$ .<sup>[109]</sup> Należy sądzić, że wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego PBA rośnie amplituda jego oscylacji, co z kolei prowadzi do większych wartości  $T_2$ , ale tylko do pewnego stopnia polimeryzacji. Powyżej określonej wartości  $DP_{SC}$  oddziaływania między dłuższymi łańcuchami, ze względu na objętość wyłączną (ang. excluded volume effect), mogą zmniejszać mobilność łańcuchów bocznych i zmniejszać szybkość relaksacji typu spin-spin, co w rezultacie prowadzi do mniejszych wartości czasów  $T_2$ . Rysunek 4.10 obrazuje zmiany czasów relaksacji dla poszczególnych protonów w funkcji stopnia polimeryzacji łańcuchów bocznych oraz gęstości szczeplenia.

Spodziewano się, że gęstość szczeplenia wpływa na mobilność makrocząsteczki. Wykazano, że wartości czasów relaksacji  $T_2$  protonów znajdujących się wewnątrz szczytki (g, MMA), były odpowiednio mniejsze przy większej gęstości szczeplenia łańcuchów. W przypadku minimalnej zawartości MMA (8% mol.) nie udało się zaobserwować odpowiedniego sygnału. W przypadku mobilności łańcucha bocznego najbardziej znaczące zmiany dotyczyły sygnałów protonów oznaczonych symbolem (c), dla których czasy relaksacji zmieniały się odpowiednio od  $T_2 = 395$  ms przy 22% gęstości szczeplenia, do  $T_2 = 116$  ms dla 92% gęstości szczeplenia. Świadczy to o stopniowej utracie mobilności łańcuchów bocznych, przy rosnącej ich liczbie w danej jednostce objętości.



**Rysunek 4.10.** Czasy relaksacji  $T_2$  dla protonów należących do MMA, stanowiących jednostki makroinicjatora, oznaczonych symbolem g (■ zróżnicowane  $DP_{SC}$ , gęstość szczeplenia 22% mol. BPEM) i protonów oznaczonych symbolem c, należących do łańcuchów bocznych PBA (wartości średnie) (▲ zróżnicowane  $DP_{SC}$ , gęstość szczeplenia 22% mol. BPEM), (● zróżnicowana gęstość szczeplenia,  $DP_{SC} = 23 \pm 6$ ) makrocząsteczki w funkcji stopnia polimeryzacji łańcuchów bocznych lub gęstości szczeplenia. Puste symbole odnoszą się odpowiednio do makroinicjatora (□  $DP_{SC} = 0$ ), oraz liniowego PBA (○ gęstość szczeplenia = 0). Zamieszczono według odnośnika (H16)<sup>[29n]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2007 Elsevier)

Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że zaproponowana metodyka może być zastosowana do oceny parametrów odnoszących się do struktury szczotek polimerowych.

## 4.9. Szczotki polimerowe jako prekursorzy nanomateriałów porowatych

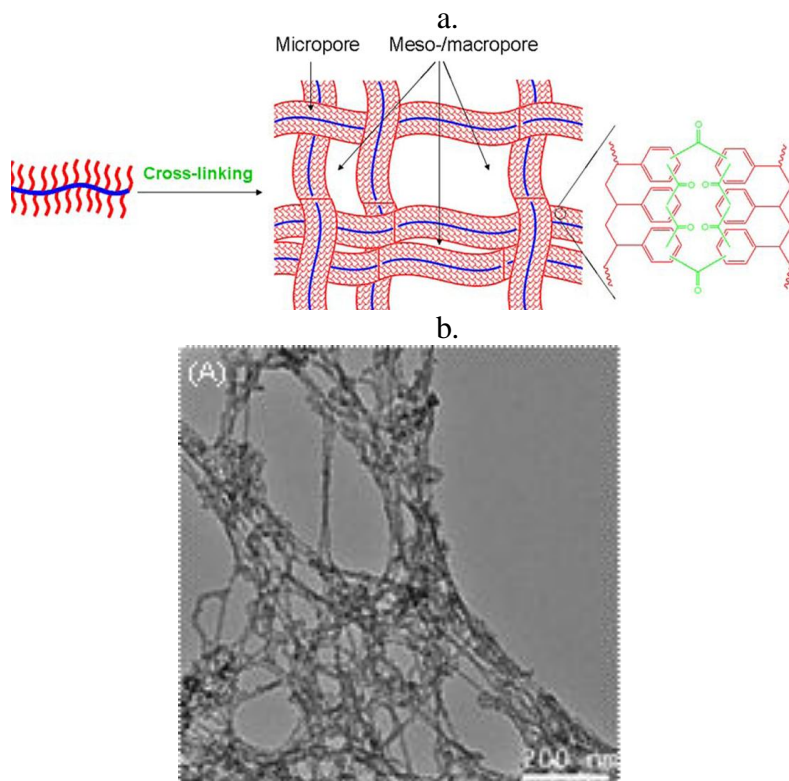
W kilku pracach opublikowanych przez grupę Mullera opisano zastosowanie szczotek molekularnych jako matryc do syntezy nieorganicznych cząstek m.in. krzemionki, tlenku tytanu czy tlenku żelaza.<sup>[110]</sup> Wykorzystanie takiego rodzaju matrycy pozwoliło na jednoczesną wizualizację szczotek molekularnych jako że otrzymane struktury nieorganiczne odznaczały się określoną morfologią i rozmiarem. Na przykład cząstki miały kształt rurek czy prętów, co wynikało odpowiednio z rozmiaru zastosowanych jako matryca szczotek polimerowych.

Zaproponowano alternatywny sposób pozwalający na wizualizację wydłużonej konformacji szczotek molekularnych w roztworze, a mianowicie wykorzystanie ich jako matryc do otrzymywania materiałów porowatych. **(H1)**<sup>[290]</sup> Było to możliwe poprzez zastosowanie jako łańcuchów bocznych polistyrenu (PS), który następnie sieciowano poprzez tworzenie mostków karbonylowych pomiędzy pierścieniami aromatycznymi PS. Wykorzystanie w procesie sieciowania szczotek molekularnych o ściśle określonej strukturze molekularnej umożliwiło wytworzenie nanosieci o nowatorskiej, jak na ten czas, morfologii. Taka technika stanowi doskonałe narzędzie umożliwiające precyzyjne projektowanie nanosieci na poziomie pojedynczych porów.

Rysunek 4.11.a ilustruje schematycznie proces tworzenia nanosieci polimerowej. Wewnątrzcząsteczkowe sieciowanie łańcuchów PS w poszczególnych szczotkach molekularnych prowadzi do utworzenia sieci nanowłókien zawierających mikropory. Ich połączenie na skutek sieciowania międzycząsteczkowego pozwala otrzymać odpowiednio mezo- i makropory.

Rysunek 4.11.b przedstawia zdjęcie mikroskopowe TEM nanosieci otrzymanej z wykorzystaniem szczotek molekularnych zawierających jako łańcuchy boczne PS, poli(metakrylan 2-(2-bromopropionyloksy)etylu-*graft*-styren) poly(BPEM<sub>4600-graft-S200</sub>). Wyznaczona na podstawie adsorpcji azotu powierzchnia właściwa otrzymanego materiału wynosiła 328 m<sup>2</sup>/g, natomiast wyznaczona odpowiednio powierzchnia mikroporów 104 m<sup>2</sup>/g i mezoporów 224 m<sup>2</sup>/g.





**Rysunek 4.11.** (a) Schemat tworzenia nanosieci z wykorzystaniem szczotek polimerowych. (b) Zdjęcie mikroskopowe TEM sieci utworzonej na bazie poli(metakrylanu 2-(2-bromopropionyloksy)etylu-*graft*-styren), poly(BPEM<sub>4600</sub>-*graft*-S<sub>200</sub>). Zamieszczono według odnośnika (H1)<sup>[290]</sup> za zgodą wydawcy (Copyright 2012 American Chemical Society)

Niewątpliwie zaproponowana strategia wizualizacji szczotek molekularnych, prowadząca do otrzymywania nanostruktur porowatych, może oferować wiele możliwości, biorąc pod uwagę szeroki potencjał aplikacyjny otrzymanych materiałów.

#### 4.10. Szczotki polimerowe szczepione na powierzchniach płaskich

W pracach dotyczących właściwości szczotek polimerowych w środowisku wodnym odniesiono się również do układów zawierających szczotki polimerowe związane chemicznie z powierzchnią płaską, odpowiadające na zmiany temperatury otoczenia.

Po raz pierwszy wykazano, że poprzez odpowiedni dobór płaskiego podłoża oraz odpowiednio składu polimeru, możliwe jest immobilizowanie na powierzchniach płaskich warstw o dużych grubościach, przy zachowaniu jej charakteru jako materiału „inteligentnego”. Na przykładzie żeli otrzymanych poprzez usieciowanie za pomocą promieniowania UV kopolimeru poly(metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu-*stat*-metakrylan benzofenonu) udowodniono, że otrzymana na powierzchni warstwa zmienia swoją grubość w odpowiedzi na bodziec zewnętrzny w postaci zmian temperatury. (H17)<sup>[29m]</sup> W tym celu wykorzystano mikroskopię sił atomowych AFM. Prowadząc pomiary w środowisku wodnym zauważono, że zewnętrzne warstwy immobilizowanego polimeru wykazują nieco niższe LCST i bardziej zbliżone do wartości uzyskanych dla liniowych odpowiedników o analogicznym składzie, w porównaniu z warstwą leżącą bliżej powierzchni czy w wewnętrznej części żelu. Prawdopodobnie jest to wynikiem różnej gęstości usieciowania badanych układów. Niewątpliwie ma to ogromne znaczenie z punktu widzenia zastosowania takich układów w mikrofluidyce, gdzie możliwość regulacji przepływu cieczy staje się kluczowym elementem całego systemu.

## 4.11. Podsumowanie

W podsumowaniu należy powiedzieć, że z sukcesem zsyntezowano i zbadano właściwości szczotek polimerowych odpowiadających na różnego rodzaju bodźce zewnętrzne, zarówno pojedyncze, jak i podwójne, takie jak temperatura, pH, światło, siły mechaniczne.

Wykazano, iż poprzez projektowanie architektury pojedynczej makrocząsteczki jest możliwe precyzyjne przewidywanie ich zachowania w obecności różnych czynników wewnętrznych, gdzie z praktycznego punktu widzenia kluczowe staje się uzyskanie układów o odpowiedniej mobilności oraz selektywności.

Po raz pierwszy wykazano, że jest możliwe obserwowanie przejścia fazowego dla szczotek polimerowych odpowiadających na zmiany temperatury w obrębie pojedynczej molekuly.

Zauważono, że szczotki polimerowe ze względu na specyficzną budowę, czyli stosunkowo duże lokalne stężenie grup końcowych mogą wykazywać odmienne właściwości od ich liniowych odpowiedników.

Udowodniono, że poprzez skalowanie długości szkieletu szczotki polimerowej, czy też wprowadzenie liniowych analogów, możliwe jest pozycjonowanie miejsca pękania pojedynczych molekuł.

Ponadto udowodniono na przykładzie materiałów porowatych, iż szczotki molekularne mogą mieć szeroki potencjał aplikacyjny i mogą być z sukcesem stosowane na przykład jako prekursorzy struktur o różnej morfologii.

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Szczotki polimerowe stanowią obiekt dużego zainteresowania na przestrzeni ostatnich lat. Wynika to nie tylko z wyjątkowej architektury pojedynczych molekuł tej grupy materiałów, ale związane jest coraz częściej z wykazywanymi przez nie w danych warunkach właściwościami. Obserwowany trend nie oznacza jednak, że rozwiązano jak dotąd wszystkie fundamentalne problemy odnoszące się do zagadnień syntezy szczotek polimerowych. Nie są również znane i scharakteryzowane w sposób dogłębny liczne specyficzne właściwości takich układów czy też ich możliwości aplikacyjne.

Powyższa rozprawa podsumowuje wyniki badań opublikowane w 18 pracach, które odnoszą się do powyższych zagadnień. Przedstawiono bowiem ograniczenia, jakie występują podczas syntezy szczotek polimerowych za pomocą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) i podano zaproponowane nowatorskie rozwiązania poszczególnych problemów. Przedyskutowano także w sposób szczegółowy niektóre właściwości w masie oraz w roztworze zsyntezowanych szczotek polimerowych.

W odniesieniu do zagadnienia syntezy pokazano, iż wykorzystanie wysokiego ciśnienia w polimeryzacji ATRP pozwoliło po raz pierwszy zademonstrować, że takie warunki mogą być z sukcesem wykorzystywane w syntezie szczotek polimerowych. Polimeryzacje ATRP metakrylanu metylu, metakrylanu *n*-butylu, metakrylanu 2-(trimetylosilyloksy)etylu oraz styrenu przebiegały w sposób kontrolowany. Otrzymane polimery były dobrze zdefiniowane, odznaczały się dużym ciężarem cząsteczkowym, a polimeryzacja miała charakter „żyjący”. Pokazano, że jest możliwe wyeliminowanie podstawowego problemu dotyczącego syntezy szczotek polimerowych, a więc stosunkowo łatwego żelowania wielofunkcyjnych układów i nie musi się to odbywać kosztem stosowania dużego rozcieńczenia mieszaniny reakcyjnej, ograniczenia do niewielkich stopni konwersji czy konieczności prowadzenia reakcji w układach emulsyjnych. Uzyskane szczotki polimerowe o dużym ciężarze cząsteczkowym stanowią niewątpliwie nową klasę materiałów.

Zademonstrowano, że zastosowanie mechanizmu polimeryzacji ATRP, w którym aktywatory regenerowane są przez przeniesienie elektronu (ARGET ATRP) pozwala na syntezę szczotek polimerowych poli(akrylanu *n*-butylu) oraz polistyrenu z powierzchni płytek krzemowych. Znacznie uproszczona procedura polimeryzacji czyni ten proces bardziej „przyjaznym” z praktycznego punktu widzenia. Wykazano, że polimeryzacja może być prowadzona w obecności ograniczonej ilości tlenu, bez konieczności przedmuchiwania mieszaniny reakcyjnej gazem inertnym czy używania linii próżniowej. Ma to szczególne znaczenie przy modyfikacjach powierzchni o dużych rozmiarach. Uzyskane grubości jednolitych warstw szczotek polimerowych korespondowały z ciężarem

cząsteczkowym polimeru otrzymanego w roztworze. Należy sądzić, że takie podejście nie tylko ułatwi komercjalizację ATRP, ale umożliwi również zastosowanie tej metody polimeryzacji w syntezie hybryd zawierających szczególnie wrażliwe elementy składowe, jak proteiny czy enzymy. Taki sposób prowadzenia polimeryzacji nie był dotychczas przedmiotem dyskusji.

Należy podkreślić, że zapewnienie odpowiedniej kontroli nad przebiegiem polimeryzacji ATRP, jak również uproszczenie procedury jest kluczowym elementem umożliwiającym wykorzystanie tej metody w syntezie szczotek polimerowych o ściśle zdefiniowanej strukturze.

Niewątpliwie istotnym zagadnieniem jest również zrozumienie i powiązanie odpowiednich parametrów odnoszących się do topologii szczotek polimerowych z ich właściwościami.

Analizując właściwości szczotek polimerowych w masie wykazano, że szczotki utworzone z nanometrycznych cząstek krzemionki, zawierające na przykład poli(akrylan *n*-butylu), poli(styren-*stat*-akrylonitryl), polistyren czy poli(metakrylan metylu) tworzą regularne i uporządkowane struktury heksagonalne. Wykazano, że odległość między cząstkami zależy od ciężaru cząsteczkowego polimeru szczepionego na powierzchni oraz gęstości szczepienia.

Podobne uporządkowanie, choć w drastycznie mniejszym stopniu, ma miejsce w przypadku kopolimerów blokowych poli(akrylan *n*-butylu-*block*-metakrylan metylu) szczepionych na powierzchni cząstek krzemionki. Jest to niewątpliwie nowatorskie spostrzeżenie.

Pokazano, że domieszkowanie takich układów liniowymi analogami może prowadzić do ich rozcieńczenia bądź też generować brak mieszalności między poszczególnymi składnikami mieszaniny. Kryterium decydującym o zachodzącym zjawisku jest odpowiednio ciężar cząsteczkowy matrycy oraz polimeru szczepionego na krzemionce. Rodzaj tworzonej w układzie struktury z punktu widzenia szczotek polimerowych jako szczególnego typu nanokompozytów stanowi niezwykle ważne zagadnienie.

Na przykładzie szczotek polimerowych otrzymanych z zastosowaniem cząstek krzemionki oraz polistyrenu lub poli(metakrylan metylu) wykazano, że można określić zakres stopnia polimeryzacji, w którym szczotki polimerowe przyjmują odpowiednio konformację stężonych lub półrozcieńczonych. Ma to istotny wpływ na właściwości wykazywane przez takie układy.

Udowodniono, że właściwości lepkosprężyste szczotek polimerowych poli(akrylanu *n*-butylu) są typowe dla ciał stałych, co wynika z tworzącej się w układzie struktury. Mogą one ulec zmianie, na właściwości typowe dla cieczy lepkich, w obecności liniowych analogów.

Odnosząc się do właściwości mechanicznych, wykazano na przykładzie szczotek z polistyrenu i poli(metakrylanu metylu), że moduł elastyczności, twardość czy odporność na złamanie zależą od stopnia polimeryzacji szczepionych

polimerów. Niezwykle istotną rolę w determinowaniu powyższych właściwości pełniły splątania łańcuchów, dzięki czemu ten sam układ, biorąc pod uwagę skład chemiczny, mógł odznaczać się niezwykle kruchością bądź też w przypadku znacznie dłuższych łańcuchów, jeśli stopień polimeryzacji był odpowiednio wysoki, wykazywać charakter elastyczny (długość łańcucha przekracza w przybliżeniu długość segmentalną definiującą zakres splątania).

Analizując właściwości wybranych szczotek polimerowych w roztworze wykazano, iż można określać je mianem materiałów „inteligentnych”, które są wrażliwe na działania różnego typu bodźców zewnętrznych, takich jak temperatura, pH, światło, czy siły mechaniczne.

Jako układy wrażliwe na zmiany temperatury zsyntezowano i zbadano szczotki polimerowe zawierające jako łańcuchy boczne mery metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu, N,N-dimetyloakryloamidu czy metakrylanu eteru metyloowego di/tri(glikolu etylowego). Wpływ pH zademonstrowano dla układów zawierających jednostki kwasu metakrylowego, 4-winylopirydyny czy wspomnianego powyżej metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu. Szczotki polimerowe czułe na światło zawierały *trans*-metakryloyloksyazobenzen, zaś wrażliwe na siły mechaniczne akrylan *n*-butylu.

Wykazano, iż poprzez projektowanie architektury pojedynczej makrocząsteczki jest możliwe precyzyjne przewidywanie ich zachowania w określonych warunkach, gdzie z praktycznego punktu widzenia kluczowe staje się uzyskanie układów o odpowiedniej mobilności oraz selektywności.

Po raz pierwszy zademonstrowano, że jest możliwe obserwowanie przejścia fazowego dla szczotek polimerowych odpowiadających na zmiany temperatury w obrębie pojedynczej molekuly. Charakter zmian wielkości poszczególnych molekuł wraz ze wzrostem temperatury świadczył o zjawisku wewnątrz- lub międzycząsteczkowej aglomeracji występującej po przekroczeniu dolnej krytycznej temperatury rozpuszczania (LCST). Zaobserwowano, że istotną rolę w zachowaniu badanych układów odgrywało stężenie analizowanej próbki. Nie było to jak dotąd dyskutowane w literaturze przedmiotu.

Udowodniono, że szczotki polimerowe ze względu na specyficzną budowę, czyli stosunkowo duże lokalne stężenie grup końcowych, mogą wykazywać odmienne właściwości od ich liniowych odpowiedników. Okazało się, że istotną rolę w zachowaniu szczotek polimerowych zawierających jako łańcuchy boczne kopolimery blokowe pełni kolejność poszczególnych bloków. Dla kopolimerów statystycznych kluczowym okazał się udział poszczególnych komonomerów.

Zademonstrowano na przykładzie szczotek polimerowych poli(akrylanu *n*-butylu), że poprzez skalowanie długości szkieletu szczotki polimerowej, czy też wprowadzenie do układu liniowych analogów, możliwe jest pozycjonowanie miejsca pęknięcia pojedynczych molekuł. Stwarza to doskonałe narzędzie dla mechanochemii na poziomie pojedynczych makrocząsteczek.

Pokazano na przykładzie otrzymanych materiałów porowatych, iż szczotki molekularne mogą mieć szeroki potencjał aplikacyjny i mogą być z sukcesem stosowane na przykład jako prekursory struktur o różnej morfologii.

Podsumowując należy podkreślić, iż w przedstawionej rozprawie habilitacyjnej udowodniono na wybranych przykładach, iż właściwe projektowanie szczotek polimerowych pozwala na determinowanie, w świadomy sposób, właściwości otrzymanych materiałów, a tym samym dostarcza niezwykle narzędzia w dziedzinie inżynierii makromolekularnej, gdzie aspekt wzajemnej relacji struktura-właściwości stał się niezwykle ważny. Wydaje się uzasadnione stwierdzenie, iż z punktu widzenia omówionych właściwości szczotek polimerowych przedstawione materiały niewątpliwie mogą być określone jako materiały funkcjonalne.

## 6. LITERATURA

- [1] R.C. Advincula, W.J. Brittain, K.C. Baster, J. Ruhe, *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*, **2004**.
- [2] a) K. Ishizu, *Polym. J.* **2004**, *36*, 775; b) M. Zhang, A.H.E. Mueller, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3461.
- [3] a) A. Halperin, M. Tirrell, T.P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 31; b) Y. Tsujii, M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, K. Urayama, T. Fukuda, *Polym. Brushes* **2004**, 273; c) Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 1; d) R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schuwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, *Chem Rev* **2009**, *109*, 5437.
- [4] a) T. Fukuda, Y. Tsujii, K. Ohno, *Macromol. Eng.* **2007**, *2*, 1137; b) B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromol. Eng.* **2007**, *2*, 1103.
- [5] S.S. Sheiko, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 759.
- [6] a) J.A. Johnson, Y.-Y. Lu, A.O. Burts, Y.-H. Lim, M.G. Finn, J.T. Koberstein, N.J. Turro, D.A. Tirrell, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 559; b) G. Cheng, A. Boeker, M. Zhang, G. Krausch, A.H.E. Mueller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883; c) A.H.E. Mueller, G. Cheng, A. Boeker, G. Krausch, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, *84*, 91; d) M. Zhang, C. Estournes, W. Bietsch, A.H.E. Mueller, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 871.
- [7] a) I. Park, A. Nese, J. Pietrasik, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8448; b) S.S. Sheiko, F.C. Sun, A. Randall, D. Shirvanyants, M. Rubinstein, H.-i. Lee, K. Matyjaszewski, *Nature* **2006**, *440*, 191; c) I. Park, S.S. Sheiko, A. Nese, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1805; d) I. Park, D. Shirvanyants, A. Nese, K. Matyjaszewski, M. Rubinstein, S.S. Sheiko, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12487; e) H. Xu, F. Sun, D.G. Shirvanyants, M. Rubinstein, D. Shabratov, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2930.
- [8] a) N. Anuraj, S. Bhattacharjee, J.H. Geiger, G.L. Baker, M.L. Bruening, *J. Membr. Sci.* **2012**, *389*, +117; b) M.G. Santonicola, M. Memesa, A. Meszynska, Y. Ma, G.J. Vancso, *Soft Matter* **2012**, *8*, 1556.
- [9] M.A. Cohen Stuart, W.T.S. Huck, J. Genzer, M. Mueller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V.V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101.
- [10] H.-i. Lee, J. Pietrasik, S.S. Sheiko, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 24.
- [11] C. d. I. H. Alarcon, S. Pennadam, C. Alexander, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 276.
- [12] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93.
- [13] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
- [14] a) C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661; b) L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5034; c) M.K. Brinks, A. Studer, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1043.
- [15] a) A. Gregory, M.H. Stenzel, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 38; b) G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379; c) G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402.

- [16] a) J. Yuan, Y. Lu, F. Schacher, T. Lunkenbein, S. Weiss, H. Schmalz, A.H.E. Muller, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4146; b) N. Zhang, S. Huber, A. Schulz, R. Luxenhofer, R. Jordan, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2215.
- [17] a) E.L. Foster, M.C.R. Tria, R.B. Pernites, S.J. Addison, R.C. Advincula, *Soft Matter* **2012**, *8*, 353; b) J.A. Johnson, Y.Y. Lu, A.O. Burts, Y. Xia, A.C. Durrell, D.A. Tirrell, R.H. Grubbs, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10326; c) A. Li, Z. Li, S. Zhang, G. Sun, D.M. Policarpio, K.L. Wooley, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 241; d) Y. Li, E. Themistou, J. Zou, B.P. Das, M. Tsianou, C. Cheng, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 52.
- [18] a) D. Han, X. Tong, Y. Zhao, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5531; b) R. Hoogenboom, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3415; c) R.-S. Lee, W.-H. Chen, J.-H. Lin, *Polymer* **2011**, *52*, 2180; d) R.-V. Ostaci, D. Dameron, S. Al Akhrass, Y. Grohens, E. Drockenmuller, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 348; e) S.B. Rahane, R.M. Hensarling, B.J. Sparks, C.M. Stafford, D.L. Patton, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 932.
- [19] a) K. Matyjaszewski, N.V. Tsarevsky, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 276; b) K. Matyjaszewski, *Science* **2011**, *333*, 1104.
- [20] a) B. Zhao, W.J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677; b) K. Ishizu, K. Tsubaki, A. Mori, S. Uchida, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *28*, 27.
- [21] a) D. Neugebauer, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, B. Goodhart, S.S. Sheiko, *Polymer* **2004**, *45*, 8173; b) Y. Liu, V. Klep, B. Zdyrko, I. Luzinov, *Langmuir* **2004**, *20*, 6710.
- [22] a) R. Advincula, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 107; b) H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6633.
- [23] a) D. Neugebauer, Y. Zhang, T. Pakula, S.S. Sheiko, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6746; b) R. Venkatesh, L. Yajjou, C.E. Koning, B. Klumperman, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2161; c) B. Zhang, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 157.
- [24] B. Zhao, *Polymer* **2003**, *44*, 4079.
- [25] a) L. Ionov, A. Sidorenko, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, S. Minko, K. Hinrichs, *Langmuir* **2005**, *21*, 8711; b) J.R. Boyce, F.C. Sun, S.S. Sheiko, *Responsive Polym. Mater.* **2006**, *1*; c) P. Uhlmann, L. Ionov, N. Houbenov, M. Nitschke, K. Grundke, M. Motornov, S. Minko, M. Stamm, *Prog. Org. Coat.* **2006**, *55*, 168; d) S. Minko, *ACS Symp. Ser.* **2007**, *957*, 79; e) M. Motornov, R. Sheparovych, R. Lupitsky, E. MacWilliams, O. Hoy, I. Luzinov, S. Minko, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2307; f) S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9669.
- [26] a) S. Zhou, A. Xue, Y. Zhao, M. Li, H. Wang, W. Xing, *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *114*, 53; b) A. Li, S.N. Ramakrishna, T. Schwarz, E.M. Benetti, N.D. Spencer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4913; c) Z. Ma, X. Jia, J. Hu, G. Zhang, F. Zhou, Z. Liu, H. Wang, *Langmuir* **2013**, *29*, 5631; d) C. Deodhar, E. Soto-Cantu, D. Uhrig, P. Bonnesen, B.S. Lokitz, J.F. Ankner, S.M. Kilbey, II, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 398; e) B.T. Cheesman, A.J.G. Neilson, J.D. Willott, G.B. Webber, S. Edmondson, E.J. Wanless, *Langmuir* **2013**, *29*, 6131; f) Z.-y. Ma, X. Jia, G.-x. Zhang, J.-m. Hu, X.-l. Zhang, Z.-y. Liu, H.-y. Wang, F. Zhou, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 5474; g) H. Hu, K.M. Xiu, S.L. Xu, W.T. Yang, F.J. Xu, *Bioconjugate Chem.*



**2013**, *24*, 968; h) H. Zhao, B. Zhu, S.-C. Luo, H.-A. Lin, A. Nakao, Y. Yamashita, H.-h. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4536; i) W. Qu, J.M. M. Hooymans, J. Qiu, N. de-Bont, O.-J. Gelling, H. C. van der Mei, H.J. Busscher, *J. Biomed. Mater. Res., Part B* **2013**, *101B*, 640; j) C. Kuttner, A. Hanisch, H. Schmalz, M. Eder, H. Schlaad, I. Burgert, A. Fery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2469; k) R. Hu, G. Li, Y. Jiang, Y. Zhang, J.-J. Zou, L. Wang, X. Zhang, *Langmuir* **2013**, *29*, 3773; l) C. Sugnaux, L. Lavanant, H.-A. Klok, *Langmuir* **2013**, *29*, 7325; m) K. Nagase, J. Kobayashi, A. Kikuchi, Y. Akiyama, H. Kanazawa, T. Okano, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1442; n) L. Florea, A. McKeon, D. Diamond, F. Benito-Lopez, *Langmuir* **2013**, *29*, 2790; o) X. Ma, Z. Xie, Z. Liu, X. Liu, T. Cao, Z. Zheng, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3239; p) Z. Zhou, P. Yu, H.M. Geller, C.K. Ober, *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 529.

- [27] a) N.J. Fernandes, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, E.P. Giannelis, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1265; b) T. Suo, T.N. Shendruk, O.A. Hickey, G.W. Slater, M.D. Whitmore, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1221; c) S. Demirci, S. Kinali-Demirci, T. Caykara, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1612; d) T. Krivorotova, R. Grigelis, J. Jonikaite, R. Makuska, *Chemija* **2011**, *22*, 248; e) J.M. Bak, G. Jha, E. Ahn, S.-H. Jung, H.M. Jeong, B.-S. Kim, H.-i. Lee, *Polymer* **2012**, *53*, 3462; f) J. Han, L. Zhu, S. Zheng, *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 730; g) S. Li, C. Gao, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4450; h) A. Li, Z. Li, S. Zhang, G. Sun, K.L. Wooley, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 241; i) W. Hadasha, M. Mothunya, N. Akeroyd, B. Klumperman, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1100; j) X. Fan, G. Wang, J. Huang, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1361; k) A. Cappelli, G. Grisci, M. Paolino, F. Castriconi, G. Giuliani, A. Donati, S. Lamponi, R. Mendichi, A.C. Boccia, F. Samperi, S. Battiato, E. Paccagnini, M. Gentile, M. Licciardi, G. Giammona, S. Vomero, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 9710; l) B. Ebeling, P. Vana, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4862; m) S. Rauch, K.-J. Eichhorn, D. Kuckling, M. Stamm, P. Uhlmann, *Adv. Funct. Mater.*, Ahead of Print; n) L.G. Bach, M.R. Islam, Y.H. Kim, S.D. Seo, C. Park, H.G. Kim, K.T. Lim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13*, 694; o) J. Bolton, J. Rzaev, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 15; p) J. Rzaev, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1146.
- [28] a) J. Gao, J. Li, S. Zhao, B.C. Benicewicz, H. Hillborg, L.S. Schadler, *Polymer* **2013**, *54*, 3961; b) K. Jalili, F. Abbasi, A. Milchev, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5260; c) M. Kobayashi, M. Terada, T. Ishikawa, A. Takahara, *Surfactants Tribol.* **2013**, *75*; d) B. Natarajan, T. Neely, A. Rungta, B.C. Benicewicz, L.S. Schadler, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4909; e) J. Jin, J. Liu, X. Lian, P. Sun, H. Zhao, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7023; f) K. Huang, M. Johnson, J. Rzaev, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 892.
- [29] a) P. Kwiatkowski, J. Jurczak, J. Pietrasik, W. Jakubowski, L. Mueller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1067; b) L. Mueller, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, J. Pietrasik, P. Kwiatkowski, W. Chaladaj, J. Jurczak, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 730; c) J. Pietrasik, C.M. Hui, W. Chaladaj, H. Dong, J. Choi, J. Jurczak, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 295; d) V. Goel, J. Pietrasik, H. Dong, J. Sharma, K. Matyjaszewski, R. Krishnamoorti, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8129; e) J. Choi, C.M. Hui, J. Pietrasik, H. Dong, K. Matyjaszewski, M.R. Bockstaller,

- Soft Matter* **2012**, *8*, 4072; f) V. Goel, J. Pietrasik, K. Matyjaszewski, R. Krishnamoorti, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 11985; g) J. Pietrasik, B.S. Sumerlin, R.Y. Lee, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 30; h) S.-i. Yamamoto, J. Pietrasik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9348; i) S.-i. Yamamoto, J. Pietrasik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7013; j) S.-I. Yamamoto, J. Pietrasik, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 194; k) J. Pietrasik, N.V. Tsarevsky, *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 2333; l) H.-i. Lee, J. Pietrasik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3914; m) J. Huang, B. Cusick, J. Pietrasik, L. Wang, T. Kowalewski, Q. Lin, K. Matyjaszewski, *Langmuir* **2007**, *23*, 241; n) J. Pietrasik, B.S. Sumerlin, H.-i. Lee, R.R. Gil, K. Matyjaszewski, *Polymer* **2007**, *48*, 496; o) D. Wu, A. Nese, J. Pietrasik, Y. Liang, H. He, M. Kruk, L. Huang, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *ACS Nano* **2012**, *6*, 6208; p) K. Matyjaszewski, H. Dong, W. Jakubowski, J. Pietrasik, A. Kusumo, *Langmuir* **2007**, *23*, 4528.
- [30] a) K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921; b) K.D. Matyjaszewski, P. Thomas, *Handbook of Radical Polymerization* **2002**, p. 920; c) K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **2003**, *195*, 25; d) K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* **2003**, *854*, 2.
- [31] a) H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581; b) W. Tang, N.V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1598; c) W. Tang, T. Fukuda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4332.
- [32] a) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689; b) H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581; c) W. Tang, N.V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1598; d) N.V. Tsarevsky, W. Tang, S.J. Brooks, K. Matyjaszewski, *ACS Symposium Series* **2006**, *944*, 56; e) K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W.A. Braunecker, N.V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 15309; f) V. Tsarevsky Nicolay, K. Matyjaszewski, *Chem Rev* **2007**, *107*, 2270.
- [33] G. Odian, *Principles of Polymerization, 4th Edition*, **2004**.
- [34] a) K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **1996**, *111*, 47; b) G. Litvinenko, A.H.E. Mueller, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1253.
- [35] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
- [36] a) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083; b) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3091; c) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3096.
- [37] B.S. Sumerlin, D. Neugebauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 702.
- [38] K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2137.
- [39] L. Bombalski, K. Min, H. Dong, C. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7429.
- [40] a) J. Rzyayev, J. Penelle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1691; b) J. Rzyayev, J. Penelle, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1489; c) M.J. Monteiro, R. Bussels, S. Beuermann, M. Buback, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 433; d) T. Arita, M. Buback, O. Janssen, P. Vana, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1376; e) J. Morick, M. Buback, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2423; f) H. Schroeder, D. Yalalov, M. Buback, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 2019.

- [41] M. Zhong, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2668.
- [42] S. Beuermann, M. Buback, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191.
- [43] C. Barner-Kowollik, M. Buback, M. Egorov, T. Fukuda, A. Goto, O.F. Olaj, G.T. Russell, P. Vana, B. Yamada, P.B. Zetterlund, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 605.
- [44] R. Van Eldik, T. Asano, W.J. Le Noble, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 549.
- [45] S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5608.
- [46] K. Min, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 594.
- [47] a) K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825; b) W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4139.
- [48] a) W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4482; b) W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39.
- [49] C. Yoshikawa, A. Goto, N. Ishizuka, K. Nakanishi, A. Kishida, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 189.
- [50] a) A. Jayaraman, K.S. Schweizer, *Langmuir* **2008**, *24*, 11119; b) A. Jayaraman, K.S. Schweizer, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9430; c) A. Jayaraman, K.S. Schweizer, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8423; d) R.A. Vaia, J.F. Maguire, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2736.
- [51] a) Q. Lan, L.F. Francis, F.S. Bates, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.* **2007**, *45*, 2284; b) M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, K. Laaziri, R.B. Lennox, *Langmuir* **2005**, *21*, 6063; c) X. Wang, V.J. Foltz, M. Rackaitis, G.G. A. Bohm, *Polymer* **2008**, *49*, 5683.
- [52] a) G.D. Smith, D. Bedrov, *Langmuir* **2009**, *25*, 11239; b) L. Cheng, D. Cao, *J Chem Phys* **2011**, *135*, 124703.
- [53] P. Akcora, H. Liu, S.K. Kumar, J. Moll, Y. Li, B.C. Benicewicz, L.S. Schadler, D. Acehan, A.Z. Panagiotopoulos, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R.H. Colby, J.F. Douglas, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 354.
- [54] D. Vlassopoulos, M. Kapnistos, G. Fytas, J. Roovers, *Macromol. Symp.* **2000**, *158*, 149.
- [55] a) T. Morinaga, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3620; b) K. Ohno, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1545; c) K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9143.
- [56] J.P. Hansen, L. Verlet, *Phys. Rev.* **1969**, *184*, 151.
- [57] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
- [58] a) H. Lowen, M. Watzlawek, C.N. Likos, M. Schmidt, A. Jusufi, A.R. Denton, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, A465; b) J.M. Sebastian, W.W. Graessley, R.A. Register, *J. Rheol.* **2002**, *46*, 863; c) D.A. Vega, J.M. Sebastian, Y.-L. Loo, R.A. Register, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.* **2001**, *39*, 2183.
- [59] a) P.G. Ferreira, A. Ajdari, L. Leibler, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3994; b) R.A.L. Jones, L.J. Norton, K.R. Shull, E.J. Kramer, G.P. Felcher, A. Karim, L.J. Fetters, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2359; c) G. Lindenblatt, W. Schaertl, T. Pakula, M. Schmidt, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1730.
- [60] a) R. Hasegawa, Y. Aoki, M. Doi, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6656; b) R.C. Ball, J.F. Marko, S.T. Milner, T.A. Witten, *Macromolecules* **1991**, *24*, 693; c) S.E. Harton, S.K. Kumar, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.* **2008**, *46*, 351.

- [61] a) S. Choi, K.M. Lee, C.D. Han, N. Sota, T. Hashimoto, *Macromolecules* **2003**, 36, 793; b) J. Bodycomb, D. Yamaguchi, T. Hashimoto, *Macromolecules* **2000**, 33, 5187.
- [62] M. Daoud, J.P. Cotton, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* **1982**, 43, 531.
- [63] a) S. Alexander, *J. Phys. (Paris)* **1977**, 38, 977; b) S.T. Milner, *Science* **1991**, 251, 905; c) P.G. De Gennes, *Macromolecules* **1980**, 13, 1069.
- [64] K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2006**, 39, 1245.
- [65] a) F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, 52, 32; b) T.P. Lodge, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 265.
- [66] M.R. Bockstaller, R.A. Mickiewicz, E.L. Thomas, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1331.
- [67] a) B.J. Kim, J.J. Chiu, G.-R. Yi, D.J. Pine, E.J. Kramer, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2618; b) B.J. Kim, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, *Macromolecules* **2008**, 41, 436; c) J.J. Chiu, B.J. Kim, G.-R. Yi, J. Bang, E.J. Kramer, D.J. Pine, *Macromolecules* **2007**, 40, 3361; d) S.C. Park, B. J. Kim, C.J. Hawker, E.J. Kramer, J. Bang, J.S. Ha, *Macromolecules* **2007**, 40, 8119; e) B.J. Kim, J. Bang, C.J. Hawker, E.J. Kramer, *Macromolecules* **2006**, 39, 4108; f) H.-J. Chung, J. Kim, K. Ohno, R.J. Composto, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 252; g) S. Gam, A. Corlu, H.-J. Chung, K. Ohno, M.J.A. Hore, R.J. Composto, *Soft Matter* **2011**, 7, 7262.
- [68] R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.* **2007**, 45, 3252.
- [69] a) I. Cohen, G. Mason Thomas, A. Weitz David, *Phys Rev Lett* **2004**, 93, 046001; b) P. Schall, I. Cohen, D.A. Weitz, F. Spaepen, *Science* **2004**, 305, 1944; c) V. Trappe, D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 449.
- [70] K. Yurekli, R. Krishnamoorti, M.F. Tse, K.O. McElrath, A.H. Tsou, H.C. Wang, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.* **2000**, 39, 256.
- [71] R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis, *Macromolecules* **1997**, 30, 4097.
- [72] a) N. Jouault, P. Vallat, F. Dalmás, S. Said, J. Jestin, F. Boue, *Macromolecules* **2009**, 42, 2031; b) P. Akcora, S.K. Kumar, J. Moll, S. Lewis, L.S. Schadler, Y. Li, B.C. Benicewicz, A. Sandy, S. Narayanan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R.H. Colby, J.F. Douglas, *Macromolecules* **2010**, 43, 1003; c) K.I. Suresh, T. Pakula, E. Bartsch, *Macromol. React. Eng.* **2007**, 1, 253.
- [73] a) L. Yezek, W. Schaertl, Y. Chen, K. Gohr, M. Schmidt, *Macromolecules* **2003**, 36, 4226; b) R. Inoubli, S. Dagreou, A. Lapp, L. Billon, J. Peyrelasse, *Langmuir* **2006**, 22, 6683; c) M. McEwan, D. Green, *Soft Matter* **2009**, 5, 1705.
- [74] a) J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, P. Sotta, *Europhys. Lett.* **2003**, 64, 50; b) J.M. Kropka, K.W. Putz, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, P.F. Green, *Macromolecules* **2007**, 40, 5424.
- [75] U. Ravaioli, P. Lugli, M.A. Osman, D.K. Ferry, *IEEE Trans. Electron Devices* **1985**, ED-32, 2097.
- [76] H. Kolsky, *Proc. Phys. Soc., London* **1949**, 62B, 676.
- [77] J.M. Torres, C.M. Stafford, B.D. Vogt, *Polymer* **2010**, 51, 4211.
- [78] E.J. Kramer, *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 52-53, 1.
- [79] a) K.E. Mueggenburg, X.-M. Lin, R.H. Goldsmith, H.M. Jaeger, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 656; b) E. Tam, P. Podsiadlo, E. Shevchenko, D.F. Ogletree, M.-P. Delplancke-Ogletree, P.D. Ashby, *Nano Lett.* **2010**, 10, 2363.
- [80] R.P. Wool, B.L. Yuan, O.J. McGarel, *Polym. Eng. Sci.* **1989**, 29, 1340.

- [81] a) B. Jeong, A. Gutowska, *Trends Biotechnol* **2002**, *20*, 305; b) C.L. McCormick, S.E. Kirkland, A.W. York, *Polym. Rev.* **2006**, *46*, 421; c) Y. Yagci, M.A. Tasdelen, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1133; d) S. Chaterji, I.K. Kwon, K. Park, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1083; e) A.S. Hoffman, P.S. Stayton, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 922; f) A. Kumar, A. Srivastava, I.Y. Galaev, B. Mattiasson, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1205; g) M. Yamato, Y. Akiyama, J. Kobayashi, J. Yang, A. Kikuchi, T. Okano, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1123; h) E.S. Gil, S.M. Hudson, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1173; i) D. Schmaljohann, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2006**, *58*, 1655; j) A. Pelah, A. Bharde, T.M. Jovin, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1006; k) A. Nelson, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 523; l) S. Aoshima, S. Kanaoka, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *210*, 169; m) F.M. Winnik, D.G. Whitten, M.W. Urban, G. Lopez, *Langmuir* **2007**, *23*, 1; n) A. Kikuchi, T. Okano, *Adv. Drug Deliv Rev.* **2002**, *54*, 53; o) P.S. Stayton, T. Shimoboji, C. Long, A. Chilkoti, G. Chen, J.M. Harris, A.S. Hoffman, *Nature* **1995**, *378*, 472; p) E.W. Edwards, M. Chanana, D. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15207; q) N.M. Bergmann, N.A. Peppas, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 271; r) W.-D. Jang, K.M. Kamruzzaman Selim, C.-H. Lee, I.-K. Kang, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1; s) J.-F. Lutz, H.G. Boerner, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1; t) T. Maeda, H. Otsuka, A. Takahara, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581; u) Z.M.O. Rzaev, S. Dincer, E. Piskin, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 534; v) M.W. Urban, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 679; w) D.Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 479; x) F.J. Xu, K.G. Neoh, E.T. Kang, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 719; y) I. Dimitrov, B. Trzebicka, A.H.E. Mueller, A. Dworak, C.B. Tsvetanov, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1275; z) A. Utrata-Wesolek, B. Trzebicka, A. Dworak, *Polimery* **2008**, *53*, 717; aa) S. Zapotoczny, *Methods Mol. Biol.* **2012**, *811*, 51.
- [82] a) P. De, S.R. Gondi, B.S. Sumerlin, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1064; b) N. Adrus, M. Ulbricht, *Polymer* **2012**, *53*, 4359; c) A.P. Vogt, B.S. Sumerlin, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7368.
- [83] a) M. Karayianni, S. Pispas, *Soft Matter* **2012**, *8*, 8758; b) C. Stefaniu, M. Chanana, D. Wang, G. Brezesinski, H. Moehwald, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5478; c) N. ten Brummelhuis, H. Schlaad, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1180.
- [84] a) S. Dai, P. Ravi, K.C. Tam, *Soft Matter* **2008**, *4*, 435; b) B.-S. Kim, H. Gao, A.A. Argun, K. Matyjaszewski, P.T. Hammond, *Macromolecules* **2009**, *42*, 368.
- [85] D. He, H. Susanto, M. Ulbricht, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 62.
- [86] S. Lokuge Ishika, W. Bohn Paul, *Langmuir* **2005**, *21*, 1979.
- [87] a) B.D. Korth, P. Keng, I. Shim, S.E. Bowles, C. Tang, T. Kowalewski, K.W. Nebesny, J. Pyun, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6562; b) J.J. Benkoski, S.E. Bowles, R.L. Jones, J.F. Douglas, J. Pyun, A. Karim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46*, 2267.
- [88] a) X.-Z. Zhang, P.J. Lewis, C.-C. Chu, *Biomaterials* **2005**, *26*, 3299; b) Y.H. Bae, T. Okano, R. Hsu, S.W. Kim, *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **1987**, *8*, 481; c) J. Shi, L. Liu, X. Liu, X. Sun, S. Cao, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 1467.
- [89] a) T. Cai, M. Li, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16248; b) S. Pedron, S. van Lierop, P. Horstman, R. Penterman, D.J. Broer, E. Peeters, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1624; c) R. Ravichandran, S. Sundarajan,

- J.R. Venugopal, S. Mukherjee, S. Ramakrishna, *Macromol. Biosci.* **2012**, *12*, 286; d) E. Wischerhoff, N. Badi, A. Laschewsky, J.-F. Lutz, *Adv. Polym. Sci.* **2011**, *240*, 1.
- [90] a) J. Shin, P.V. Braun, W. Lee, *Sens. Actuators, B* **2010**, *B150*, 183; b) I. Tokarev, I. Tokareva, S. Minko, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 143; c) G. Ye, X. Wang, *Sens. Actuators, B* **2010**, *B147*, 707.
- [91] a) D. Diaz Diaz, D. Kuehbeck, R.J. Koopmans, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 427; b) Z. Ge, D. Xie, D. Chen, X. Jiang, Y. Zhang, H. Liu, S. Liu, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3538; c) G.L. Li, C.A. Tai, K.G. Neoh, E.T. Kang, X. Yang, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1368; d) J. Yuan, F. Schacher, M. Drechsler, A. Hanisch, Y. Lu, M. Ballauff, A.H.E. Mueller, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2626.
- [92] a) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, M. Kaneko, *Polymer* **1976**, *17*, 685; b) K.S. Siow, G. Delmas, D. Patterson, *Macromolecules* **1972**, *5*, 29; c) C. Pietsch, U. Mansfeld, C. Guerrero-Sanchez, S. Hoepfener, A. Vollrath, M. Wagner, R. Hoogenboom, S. Saubern, S.H. Thang, C.R. Becer, J. Chiefari, U.S. Schubert, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9292; d) C. Weber, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 686.
- [93] a) D.D. Patterson, *Macromolecules* **1969**, *2*, 672; b) K. Otake, H. Inomata, M. Konno, S. Saito, *Macromolecules* **1990**, *23*, 283; c) S. Furyk, Y. Zhang, D. Ortiz-Acosta, P.S. Cremer, D.E. Bergbreiter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1492; d) C. Luo, B. Zhao, Z. Li, *Polymer* **2012**, *53*, 1725; e) S. Furyk, Y. Zhang, D. Ortiz-Acosta, P.S. Cremer, D.E. Bergbreiter, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1492; f) Y. Xia, X. Yin, N.A.D. Burke, H.D.H. Stoever, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5937.
- [94] a) S. Huber, N. Hutter, R. Jordan, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286*, 1653; b) E.E. Dormidontova, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7747.
- [95] a) R. Freitag, F. Garret-Flaudy, *Langmuir* **2002**, *18*, 3434; b) T. Baltes, F. Garret-Flaudy, R. Freitag, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2977; c) Y. Satokawa, T. Shikata, F. Tanaka, X.-p. Qiu, F.M. Winnik, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1400; d) K.F. Mueller, *Polymer* **1992**, *33*, 3470.
- [96] a) M. Avadanei, O. Avadanei, G. Fundueanu, *Vib. Spectrosc.* **2012**, *61*, 133; b) G. Sudre, Y. Tran, C. Creton, D. Hourdet, *Polymer* **2012**, *53*, 379; c) T. Aoyagi, M. Ebara, K. Sakai, Y. Sakurai, T. Okano, *J. Biomater Sci Polym Ed* **2000**, *11*, 101; d) F. Dai, P. Wang, Y. Wang, L. Tang, J. Yang, W. Liu, H. Li, G. Wang, *Polymer* **2008**, *49*, 5322.
- [97] C. Li, N. Gunari, K. Fischer, A. Janshoff, M. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1101.
- [98] J.-F. Lutz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem* **2008**, *46*, 3459.
- [99] a) J.-F. Lutz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2237; b) J.-F. Lutz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2237; c) J.-F. Lutz, A. Hoth, K. Schade, *Des. Monomers Polym.* **2009**, *12*, 343; d) J.-F. Lutz, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3459; e) J.-F. Lutz, J. Andrieu, S. Uezguen, C. Rudolph, S. Agarwal, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8540; f) J.-F. Lutz, O. Akdemir, A. Hoth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13046; g) J.-F. Lutz, J. Andrieu, S. Uezguen, C. Rudolph, S. Agarwal, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8540; h) J.-F. Lutz, A. Hoth, *Macromolecules* **2006**, *39*, 893.
- [100] a) I. Roy, M. N. Gupta, *Protein Eng.* **2003**, *16*, 1153; b) D.M. Lynn, M.M. Amiji, R. Langer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1707; c) N. Murthy, J. Campbell,

- N. Fausto, A.S. Hoffman, P.S. Stayton, *J. Controlled Release* **2003**, *89*, 365; d) N. Murthy, J. Campbell, N. Fausto, A.S. Hoffman, P.S. Stayton, *Bioconjugate Chem.* **2003**, *14*, 412; e) C.A. Lackey, O.W. Press, A.S. Hoffman, P.S. Stayton, *Bioconjugate Chem.* **2002**, *13*, 996.
- [101] a) W.H. Simon, *J. Biomech.* **1971**, *4*, 379; b) J.E. Scott, *Biochemistry* **1996**, *35*, 8795; c) N.C. Kaneider, S. Duzendorfer, C.J. Wiedermann, *Biochemistry* **2004**, *43*, 237; d) T.E. Hardingham, S. J. Perkins, H. Muir, *Biochem. Soc. trans.* **1983**, *11*, 128; e) H. Muir, *Biochem. Soc. trans.* **1983**, *11*, 613.
- [102] a) K. Lienkamp, L. Noe, M.-H. Breniaux, I. Lieberwirth, F. Groehn, G. Wegner, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2486; b) K. Lienkamp, C. Ruthard, G. Lieser, R. Berger, F. Groehn, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 2050.
- [103] S. Mendrek, A. Mendrek, H.-J. Adler, A. Dworak, D. Kuckling, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1782.
- [104] a) S.S. Sheiko, S.A. Prokhorova, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, I.I. Potemkin, A.R. Khokhlov, M. Moeller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8354; b) S.J. Lord, S.S. Sheiko, I. LaRue, H.-I. Lee, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4235; c) F. Sun, S.S. Sheiko, M. Moeller, K. Beers, K. Matyjaszewski, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9682; d) I.I. Potemkin, A.R. Khokhlov, S. Prokhorova, S.S. Sheiko, M. Moeller, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3918; e) H. Xu, F.C. Sun, D.G. Shirvanyants, M. Rubinstein, D. Shabratov, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2930; f) N.V. Lebedeva, A. Nese, F.C. Sun, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 9276; g) S.S. Sheiko, S. Panyukov, M. Rubinstein, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4520.
- [105] a) O. Boissiere, D. Han, L. Tremblay, Y. Zhao, *Soft Matter* **2011**, *7*, 9410; b) F.D. Jochum, P. Theato, *Polymer* **2009**, *50*, 3079; c) 2Y.-J. Liu, A. Pallier, J. Sun, S. Rudiuk, D. Baigl, M. Piel, E. Marie, C. Tribet, *Soft Matter* **2012**, *8*, 8446; d) P.J. Roth, F.D. Jochum, F.R. Forst, R. Zentel, P. Theato, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4638; e) X. Tao, Z. Gao, T. Satoh, Y. Cui, T. Kakuchi, Q. Duan, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2068.
- [106] P. Ravi, S.L. Sin, L.H. Gan, Y.Y. Gan, K.C. Tam, X.L. Xia, X. Hu, *Polymer* **2005**, *46*, 137.
- [107] a) F.A. Bovey, P.A. Mirau, *NMR of Polymers*, **1996**; b) R.N. Ibbett, Editor, *NMR Spectroscopy of Polymers*, **1993**; c) P.A. Mirau, *A Practical Guide to Understanding the NMR of Polymers*, **2004**.
- [108] a) H.Y. Carr, E. M. Purcell, *Physical Review* **1954**, *94*, 630; b) S. Meiboom, D. Gill, *Review of Scientific Instruments* **1958**, *29*, 688; c) T. Claridge, Editor, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, **2000**.
- [109] D.A. Vega, M.A. Villar, E.M. Valles, C.A. Steren, G.A. Monti, *Macromolecules* **2001**, *34*, 283.
- [110] a) M. Muellner, T. Lunkenbein, M. Schieder, A.H. Groeschel, N. Miyajima, M. Foertsch, J. Brey, F. Caruso, A.H.E. Mueller, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6981; b) M. Muellner, T. Lunkenbein, J. Brey, F. Caruso, A.H.E. Mueller, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1802; c) Y. Xu, J. Yuan, B. Fang, M. Drechsler, M. Muellner, S. Bolisetty, M. Ballauff, A.H.E. Mueller, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 4182; d) M. Muellner, J.-Y. Yuan, S. Weiss, A. Walther, M. Foertsch, M. Drechsler, A.H.E. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16587.

## 7. WYKAZ OPUBLIKOWANYCH PRAC NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ HABILITACYJNĄ

1. Wu D., Nese A., **Pietrasik J.**, Liang Y., He H., Kruk M., Huang L., Kowalewski T., Matyjaszewski K.:  
Preparation of polymeric nanoscale networks from cylindrical molecular bottle-brushes. *ACS Nano* 2012, 6, 6208-14. (IF 11,421), **(H1)**
2. Choi J., Hui C.M., **Pietrasik J.**, Dong H., Matyjaszewski K., Bockstaller M.R.:  
Toughening fragile matter: mechanical properties of particle solids assembled from polymer-grafted hybrid particles synthesized by ATRP. *Soft Matter* 2012, 8, 4072-4082. (IF 4,39), **(H2)**
3. Goel V., **Pietrasik J.**, Dong H., Sharma J., Matyjaszewski K., Krishnamoorti R.:  
Structure of Polymer Tethered Highly Grafted Nanoparticles. *Macromolecules* 2011, 44, 8129-8135. (IF 5,167), **(H3)**
4. Park I., Nese A., **Pietrasik J.**, Matyjaszewski K., Sheiko S.S.:  
Focusing bond tension in bottle-brush macromolecules during spreading. *J Mater Chem* 2011, 21, 8448-8453. (IF 5,97), **(H4)**
5. Mueller L., Jakubowski W., Matyjaszewski K., **Pietrasik J.**, Kwiatkowski P., Chaladaj W., Jurczak J.:  
Synthesis of high molecular weight polystyrene using AGET ATRP under high pressure. *Europ Polym J* 2011, 47, 730-734. (IF 2,739), **(H5)**
6. **Pietrasik J.**, Hui C.M., Chaladaj W., Dong H., Choi J., Jurczak J., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K.:  
Silica-polymethacrylate hybrid particles synthesized using high-pressure atom transfer radical polymerization. *Macromol Rapid Comm* 2011, 32, 295-301. (IF 4,596), **(H6)**
7. **Pietrasik J.**, Tsarevsky N.V.:  
Synthesis of basic molecular brushes: ATRP of 4-vinylpyridine in organic media. *Europ Polym J* 2010, 46, 2333-2340. (IF 2,739), **(H7)**
8. Goel V., **Pietrasik J.**, Matyjaszewski K., Krishnamoorti R.:  
Linear Viscoelasticity of Spherical SiO<sub>2</sub> Nanoparticle-Tethered Poly(butyl acrylate) Hybrids. *Indust & Engin Chem Res* 2010, 49, 11985-11990. (IF 2,237), **(H8)**
9. Lee H.-i., **Pietrasik J.**, Sheiko S.S., Matyjaszewski K.:  
Stimuli-Responsive molecular Brushes. *Prog Polym Sci* 2010, 35, 24-44. (IF 24,100), **(H9)**
10. Yamamoto S.-i., **Pietrasik J.**, Matyjaszewski K.:  
Temperature- and pH-Responsive Dense Copolymer Brushes Prepared by ATRP. *Macromolecules* 2008, 41, 7013-7020. (IF 5,167), **(H10)**
11. Kwiatkowski P., Jurczak J., **Pietrasik J.**, Jakubowski W., Mueller L., Matyjaszewski K.:  
High Molecular Weight Polymethacrylates by AGET ATRP under High Pressure. *Macromolecules* 2008, 41, 1067-1069. (IF 5,167), **(H11)**



12. Yamamoto S.-i., **Pietrasik J.**, Matyjaszewski K.:  
The effect of structure on the thermoresponsive nature of well-defined poly(oligo(ethylene oxide) methacrylates) synthesized by ATRP. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2008, 46, 194-202. (IF 3,919), **(H12)**
13. Yamamoto S.-i., **Pietrasik J.**, Matyjaszewski K.:  
ATRP synthesis of thermally responsive molecular brushes from oligo(ethylene oxide) methacrylates. *Macromolecules* 2007, 40, 9348-9353. (IF 5,167), **(H13)**
14. Matyjaszewski K.: Dong H.: Jakubowski W.: **Pietrasik J.**: Kusumo A.:  
Grafting from Surfaces for "Everyone": ARGET ATRP in the Presence of Air. *Langmuir* 2007, 23, 4528-4531. (IF 4,186), **(H14)**
15. **Pietrasik J.**, Sumerlin B.S., Lee R.Y., Matyjaszewski K.:  
Solution behavior of temperature-responsive molecular brushes prepared by ATRP. *Macromol Chem Phys* 2007, 208, 30-36. (IF 2,361), **(H15)**
16. **Pietrasik J.**, Sumerlin B.S., Lee H.-i., Gil R.R., Matyjaszewski K.:  
Structural mobility of molecular bottle-brushes investigated by NMR relaxation dynamics. *Polymer* 2007, 48, 496-501. (IF 3,438), **(H16)**
17. Huang J., Cusick B., **Pietrasik J.**, Wang L, Kowalewski T., Lin Q., Matyjaszewski K.:  
Synthesis and In Situ Atomic Force Microscopy Characterization of Temperature-Responsive Hydrogels Based on Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir* 2007, 23, 241-249. (IF 4,186), **(H17)**
18. Lee H.-i., **Pietrasik J.**, Matyjaszewski K.:  
Phototunable Temperature-Responsive Molecular Brushes Prepared by ATRP. *Macromolecules* 2006, 39, 3914-3920. (IF 5,167), **(H18)**

## SUMMARY

In this thesis, the topics, related to the synthesis and properties of polymer brushes with different single molecule topology resulting from the varied initiators used, have been discussed. Polymer brushes were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) using linear, flat and spherical particles with covalently anchored ATRP initiators, respectively.

It was demonstrated that the polymerization performed under high pressure allowed the synthesis of polymers with very high molecular weight and with good control.

It was established that ATRP, also from flat surfaces, could be performed in the presence of limited amount of air. Uniform and dense polymer brush layers were synthesized using ARGET ATRP from flat silicon surface with large dimensions.

Next, polymer brushes properties in bulk and solution were investigated.

Referring to the bulk properties it was confirmed polymer brushes grown from spherical particles surface by grafting-from approach create regular hexagonal morphologies. A critical polymer chain length that determines the transition from concentrated to semi-diluted region of polymer brushes was determined.

Moreover it was shown that viscoelastic properties of materials prepared from densely grafted brushes from nanoparticles could be tuned by the addition of unattached linear polymer analogs.

Furthermore, it was discussed that the conformation of single polymer chain critically affects mechanical properties of polymer brushes. Chains entanglements, those vary with the distance from particles surface, increase, resulting in enhanced mechanical properties.

Also properties of polymer brushes in solutions, including aqueous systems, were investigated. Brushes, responding to external stimuli such as temperature, pH, light or mechanical forces, were used. Mobility of brushes molecules was studied.

It appeared that, depending on the concentration of polymer brushes, either intra- or intermolecular agglomeration processes dominate at temperatures higher than critical lower solution temperature. Moreover, for polymer brushes with block copolymers as side chains, the order of the particular blocks played the crucial role. For statistical copolymers the determining parameter was the composition and the comonomers content.

Additionally it was demonstrated that the scaling of the length of polymer brushes backbone allows precise tailoring the position at which the backbone would break when spreading on the surface.

Finally it was showed the polymer brushes could be used as the precursors of the porous materials. It leads to one of important potential applications of polymer brushes.

In summary novel approaches that were introduced into synthetic methodology of ATRP for polymer brushes synthesis have been demonstrated in this thesis. Moreover it was showed that those types of materials due to their single molecule topology show very unique properties and could be described as functional materials.

## CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA

W roku 1998 ukończyłam studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej o specjalności Technologia polimerów. W tym samym roku rozpoczęłam studia doktoranckie na tymże Wydziale. Stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej uzyskałam w 2003 roku, po przedstawieniu pracy pt. „Wpływ zsyntezowanych in situ napełniaczy krzemionkowych na właściwości elastomerów”. W 2003 roku zostałam zatrudniona w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników na stanowisku specjalisty naukowo-technicznego. Na stanowisko adiunkta, na którym jestem zatrudniona do chwili obecnej, zostałam przeniesiona w 2007 roku. W roku 2010 ukończyłam studia podyplomowe w zakresie komercjalizacji nauki i technologii na Uniwersytecie Łódzkim na Wydziale Zarządzania oraz The University of Texas at Austin, The IC<sup>2</sup> Institute.

W latach 2000 i 2003 w trakcie studiów doktoranckich odbyłam dwa miesięczne staże naukowe w Laboratoire des Materiaux Polymers et Biomateriaux w Lyonie we Francji, pod kierunkiem prof. Gisele Boiteux, znanej specjalistki w zakresie właściwości dielektrycznych polimerów. Po ukończonych studiach doktoranckich w latach 2004-2006 odbyłam staż naukowy w Carnegie Mellon University, Chemistry Department, w Pittsburghu w Stanach Zjednoczonych. Pracowałam jako postdoc w grupie prof. Krzysztofa Matyjaszewskiego, światowej sławy chemika, twórcy nowoczesnej metody syntezy polimerów, nazywanej polimeryzacją rodnikową z przeniesieniem atomu (ATRP). W kolejnych latach, począwszy od roku 2007 aż do 2011, przebywałam na jednym 1-miesięcznym i czterech 2-miesięcznych stażach na wspomnianym Uniwersytecie pod kierunkiem prof. Matyjaszewskiego. W ostatnim roku, tj. 2012, przebywałam na 2-miesięcznym stażu w Ghent University, Department of Organic Chemistry, w Belgii, pracując w grupie prof. Filipa Du Prez, znanego specjalisty w dziedzinie syntezy i modyfikacji polimerów. W tym samym roku odbyłam również miesięczny staż w Sun Yat-sen University, School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, w Guangzhou w Chińskiej Republice Ludowej w grupie prof. Dingcai Wu, specjalizującego się w zakresie syntezy i właściwości materiałów porowatych.

Głównym przedmiotem moich zainteresowań w ciągu ostatnich lat jest synteza szczołek polimerowych, jak również badanie ich właściwości. W bardzo wąskim zakresie prowadzę też badania dotyczące zastosowania materiałów, otrzymywanych z odpadów kostnych, jako napełniaczy elastomerów.

W swoim dorobku naukowym mam 35 publikacji w czasopismach zagranicznych i krajowych, oraz 14 prac opublikowanych jako materiały konferencyjne (w tym po uzyskaniu stopnia doktora łącznie 45). Suma wszystkich cytowań

tych prac wynosi 878, bez autocytowań 846. Indeks h wynosi 13 (dane na dzień Web of Knowledge, 21.06.2013). Od momentu uzyskania stopnia doktora jestem współautorem 20 prezentacji posterowych oraz 2 wystąpień na konferencjach zagranicznych i krajowych. Obecnie jestem kierownikiem dwóch projektów badawczych, finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki. Od 2007 roku prowadziłam jako kierownik dwa granty, jeden finansowany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej, a drugi przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Od 2006 roku do chwili obecnej byłam wykonawcą ośmiu innych projektów.

Byłam laureatem Fundacji Kościuszkowskiej, z której otrzymałam stypendium na 10-miesięczny pobyt w Carnegie Mellon University. W 2007 otrzymałam subsydyum Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, w ramach programu Powroty/Homing, na okres dwóch lat, które zostało przedłużone na kolejny rok. W 2009 roku otrzymałam dyplom uznania za udział w badaniach dotyczących ATRP w warunkach przyjaznych dla środowiska, Presidential Green Chemistry Challenge Award.

Dotychczas recenzowałam artykuły w 12 czasopismach zagranicznych i polskich, z których najwyższy *impact factor* posiada czasopismo o nazwie Journal of Materials Chemistry B, a wynosi on 5,97. Od roku 2012 jestem członkiem Zespołu Ekspertów NCN.

Prowadzę wykłady na kierunku Nanotechnologia z przedmiotów Nanotechnologia i nanonauka, Nanomateriały polimerowe, Nanofillers and nanocomposites. Od obecnego roku akademickiego prowadzę również zajęcia na Studium doktoranckim naszego Wydziału. Zostały mi powierzone wykłady dla studentów IFE w ramach przedmiotu Applied Chemistry and Material Science.

Jestem opiekunem Koła naukowego Nano. Moja dotychczasowa działalność organizacyjna dotyczyła prac w Komisji ds. promocji oraz dydaktyki. Byłam i nadal jestem członkiem Rady Wydziału oraz Komisji kierunkowej.

Reasumując w powyższej rozprawie przedstawiono zaproponowane nowatorskie rozwiązania, które ułatwiają syntezę szczonek polimerowych metodą ATRP.

Ponadto udowodniono, iż materiały te ze względu na topologię pojedynczej molekuly wykazują unikalne właściwości i mogą być określane mianem materiałów funkcjonalnych.

ISSN 0137-4834