

AGNIESZKA KOWALCZUK-BLEJA¹⁾, BARBARA SIEROCKA²⁾,
BARBARA TRZEBICKA¹⁾, ANDRZEJ DWORAK¹⁾²⁾

Polimery gwiazdziste z rozgałęzionymi rdzeniami poli[*p*-(halogenometylo)styrenowymi]^{*)}

Summary — Methods of preparation of core/shell type star-shaped polymers have been presented. The core was either poly[*p*-(chloromethyl)styrene] [poliPCMS, Formula (I)] or poly[*p*-(iodomethyl)styrene] [poliPJMS, Formula (II)]. PoliPCMS was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) while poliPJMS has been obtained first time *via* radical polymerization with degenerative chain transfer (Scheme A). PoliPCMS has been used as a core to obtain amphiphilic star-shaped polymers with arms made of poly(ethylene oxide) (PEOX) of different molar mass [equation (2)], in a Williamson reaction by the “arm-first” method. PoliPJMS core has been used as a precursor in “core-first” method to obtain well defined star-shaped polymers with the arms made of poly(*t*-butyl acrylate) (PAKTB), polystyrene [PS, equation (4)] or copolymers PS-*block*-PAKTB [equation (5)] using the iodine mediated degenerative chain transfer polymerization. Star-shaped polymers have been characterized using gel permeation chromatography/multi-angle laser light scattering (GPC-MALLS) (Fig. 1 and 2, Tables 1—3) and ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy.

Key words: atom transfer radical polymerization, radical polymerization with degenerative chain transfer, star-shaped polymers, core/shell, poly[*p*-(halogenomethyl)styrene].

Rosnące zainteresowanie polimerami złożonymi z makrocząsteczek nieliniowych (np. rozgałęzionych, gwiazdzistych lub dendrymerycznych) wynika z ich specyficznych właściwości, które różnią się istotnie od odpowiednich właściwości polimerów liniowych oraz otwierają nowe możliwości zastosowań takich polimerów.

Częstym przedmiotem badań są polimery gwiazdziste. Ich makrocząsteczki składają się z łańcuchów homo- lub kopolimerów (ramion) połączonych z jednym, centralnym elementem strukturalnym (rdzeniem). Metody otrzymywania polimerów gwiazdzistych oraz ich właściwości stanowiły przedmiot wielu prac przeglądowych [1—4].

Rdzeń polimeru gwiazdzistego może stanowić wielofunkcyjny związek małowartościowy, rdzeniem może być także dendrymer, usieciowany mikrożel lub polimer hiperrozgałęziony [5—7].

Interesującym rodzajem polimerów gwiazdzistych są amfifilowe polimery typu rdzeń-powłoka. Polimery takie otrzymuje się w wyniku połączenia rozgałęzionego

rdzenia z ramionami homopolimerowymi lub z ramionami zbudowanymi z kopolimerów blokowych różniących się od rdzenia powinowactwem do danego środowiska [8—10]. W amfifilowych makrocząsteczkach gwiazdzistych elementy stanowiące wewnątrz inaczej oddziałują z rozpuszczalnikami niż część zewnętrzna tych makrocząsteczek. Tworzy się wtedy układ przypominający micelę, tzw. „micela jednocząsteczkowa” [11—13]. W przeciwieństwie do miceli konwencjonalnej nie może ona jednak dysocjować ze względu na kowalencyjne połączenie ramion i rdzenia. Takie polimery są zdolne do transportowania w swoim wnętrzu związków małowartościowych i do uwalniania ich w zależności od powinowactwa do środowiska.

Najczęściej stosowane metody syntezy polimerów gwiazdzistych to: metoda „*core-first*” („rdzeń najpierw”), w której zdolne do inicjowania polimeryzacji łańcuchowej grupy wielofunkcyjnego inicjatora — rdzenia, inicjują polimeryzację monomeru, co prowadzi do powstania ramion oraz metoda „*arm-first*” („ramiona najpierw”), w której żyjące łańcuchy ramion są zakańczane odpowiednim wielofunkcyjnym rdzeniem [14—18]. Do otrzymywania kopolimerów gwiazdzistych stosowane są często syntezy wielostopniowe, będące połączeniem obu metod [19, 20].

¹⁾ Zakład Karbochemii PAN, ul. Sowińskiego 5, 44-121 Gliwice.

²⁾ Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, ul. Oleska 48, 45-052 Opole.

^{*)} Artykuł zawiera materiał przedstawiony w ramach XLVII Zjazdu PTChem, Wrocław, 12—17 września 2004 r.

Potencjalne zastosowania polimerów gwiazdzystych są ściśle związane z ich właściwościami oraz budową chemiczną. Polilaktydowe polimery gwiazdzyste [21] można przetwarzać w niższej temperaturze niż polilaktydy liniowe o takiej samej masie molowej; wykorzystuje się je jako bioresorbowalne „rusztowania” (zręby polimerowe) wspomagające zrost tkanek kostnych [22]. Imobilizowany gwiazdzisty poli(tlenek etylenu) może znaleźć zastosowanie w selektywnej adsorpcji białek [23]. Miktoramienne polimery gwiazdzyste z ramionami z polistyrenu i polibutadienu oraz polistyrenu i poliizoprenu są stosowane w kompozycjach klejowych wrażliwych na zmiany ciśnienia oraz w taśmach o zwiększonej adhezji [24]. Polimery gwiazdzyste z ramionami zbudowanymi z kopolimeru polistyren-blok-poli(tlenek etylenu) mogą być użyte jako kompatybilizatory [25] oraz jako emulgatory w układach wodno-organicznych [26]. Kopolimery gwiazdzyste styren/butadien („StyroluxTM”, BASF) charakteryzują się dużą udarnością i przezroczystością [27].

W badaniach właściwości polimerów gwiazdzystych pojawiają się znaczne trudności związane przede wszystkim ze stosowaniem w metodach analiz tych polimerów przybliżeń, słusznych tylko w przypadku polimerów liniowych. Warunkiem istotnego pogłębienia wiedzy o wpływie budowy makrocząsteczek gwiazdzystych na właściwości polimeru jest otrzymanie możliwie najlepiej zdefiniowanych polimerów gwiazdzystych. Celem naszej pracy była synteza takich polimerów gwiazdzystych typu rdzeń/powłoka z zastosowaniem precyzyjnych metod polimeryzacji żyjącej i kontrolowanej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materialy

W badaniach wykorzystano:

- monomery — *p*-(chlorometylo)styren (PCMS, Aldrich, 90 %), styren (Merck, >99 %) i akrylan *t*-butylu (AKTB, Aldrich, 98 %), które destylowano bezpośrednio przed użyciem oraz *p*-(jodometylo)styren (PJMS) otrzymany z *p*-(chlorometylo)styrenu według procedury opisanej przez Góździa [28];

- inicjatory — α,α' -azobis(izobutyronitryl) (AIBN, Fluka, >98 %), nadtlenek benzoilu (BPO, Fluka, >97 %) krystalizowany z zimnego eteru dietylowego;

- katalizatory — bromek miedzi (CuBr, Aldrich, 98 %) oraz 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydynę (biPy, Aldrich, 99 %) bez oczyszczania;

- związki do syntezy alkoholów eterów monoetylowych poli(glikolu etylenowego) — wodorek sodu (NaH, dyspersja w oleju mineralnym, Aldrich) przemysłowo suchym tetrahydrofuranem i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem oraz etery monometylowe poli(glikolu etylenu) (MPEG, Aldrich, $\bar{M}_n = 750, 2000$ i 5000 g/mol) wytrącano z tetrahydrofuranu do *n*-heksanu i suszono;

- rozpuszczalniki — benzen, eter dietylowy, metanol, (cz.d.a., POCh Gliwice; destylowane pod ciśnieniem atmosferycznym), tetrahydrofuran (cz.d.a., POCh Gliwice; osuszany nad stopem sodu z potasem), *n*-heksan (cz.d.a., J. T. Baker; suszony za pomocą sił molekularnych i destylowany pod ciśnieniem atmosferycznym).

Synteza

Otrzymywanie rozgałęzionych rdzeni

Rozgałęziony poli[*p*-(chlorometylo)styren] (poliPCMS) otrzymywano metodą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (*Atom Transfer Radical Polymerization* — ATRP) *p*-(chlorometylo)styrenu katalizowanej układem CuBr/4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyna, według mechanizmu opisanego przez Matyjaszewskiego [29] i Frecheta [30]; liczbowo średnia masa molowa wynosi 1400 g/mol (metoda GPC-MALLS).

Poli[*p*-(jodometylo)styren] (poliPJMS) uzyskiwano metodą polimeryzacji rodnikowej z degeneratywnym przeniesieniem łańcucha [31].

Synteza polimerów gwiazdzystych

Polimery z ramionami poli(tlenku etylenu) (PEOX) i rdzeniem poliPCMS otrzymywano w reakcji alkoholów eterów monometylowych poli(glikolu etylenowego) (MPEG). Alkoholany (makroaniony) uzyskiwano w wyniku jonizacji grupy hydroksylowej w reakcji MPEG z wodorkiem sodu [32].

Do syntetyzowania polimerów gwiazdzystych z rdzeniem poliPJMS i z ramionami polistyrenowymi (PS) lub z ramionami poli(akrylanu *t*-butylu) (PAKTB) wykorzystywano poliPJMS o $\bar{M}_n = 2400$ g/mol jako makroinicjator polimeryzacji rodnikowej styrenu lub akrylanu *t*-butylu z degeneratywnym przeniesieniem łańcucha [31, 33].

Syntezę polimerów gwiazdzystych z polieterowymi ramionami przeprowadzano metodą „*arm-first*”. Grupy chlorowe poliPCMS służyły do dezaktywacji alkoholów MPEG w reakcji eteryfikacji Williamsona [równanie (1)].

Polimery gwiazdzyste z rozgałęzionym rdzeniem poliPJMS oraz ramionami kopolimeru polistyren-blok-poli(akrylan *t*-butylu) (PS-blok-PAKTB) otrzymywano na drodze polimeryzacji rodnikowej z degeneratywnym przeniesieniem łańcucha akrylanu *t*-butylu w obecności makroinicjatora o strukturze gwiazdzystej ($\bar{M}_n = 14\,000$ g/mol) z rdzeniem poliPJMS i polistyrenowymi ramionami [33].

Metody badań

GPC-MALLS

Pomiary metodą chromatografii żelowej z wielokątowym rozpraszaniem światła (*Gel Permeation Chromatography-Multi Angle Laser Light Scattering* — GPC-MALLS) przeprowadzono za pomocą układu chromato-

graficznego złożonego z detektora RI (Dn-1000 WGE Dr. Bures) i wielokątowego detektora rozpraszania światła „DAWN EOS” firmy Wyatt Technologies. Stosowano następujące warunki: tetrahydrofuran — temp. 35 °C, zestaw kolumn PSS SDV $1 \cdot 10^5 \text{ Å} + 1 \cdot 10^3 \text{ Å} + 2 \cdot 10^2 \text{ Å}$ (Polymers Standards Service) oraz *N,N'*-dimetyloformamid — temp. 45 °C, zestaw kolumn GRAM $30 \text{ Å} + 10^2 \text{ Å} + 10^3 \text{ Å}$ (Polymer Standards Service); przepływ eluentu 1 ml/min.

NMR

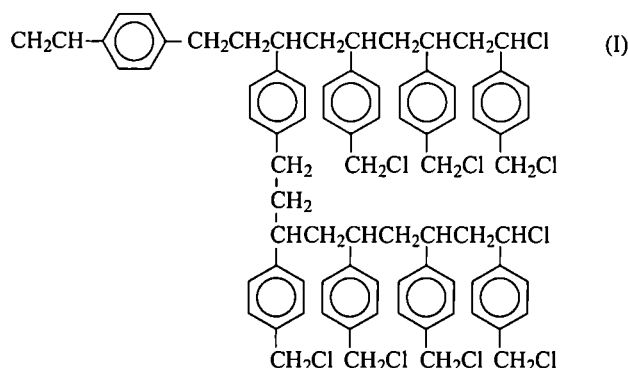
Widma ^1H NMR wykonano przy użyciu spektrometrów: „DRX-500” (Bruker 500 MHz) oraz „Unity-Inova” (Varian 300 MHz). Jako rozpuszczalniki stosowano C_6D_6 , $\text{DMSO}-d_6$, D_2O , CDCl_3 .

Widma ^{13}C NMR zostały wykonane i opracowane przez dr. H. Kombera w Instytucie Badań Polimerów w Dreźnie.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Polimery gwiaździste poliPCMS/PEOX

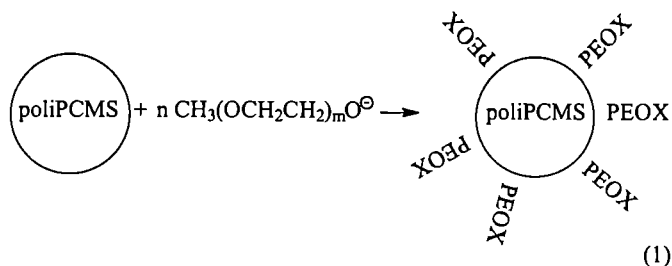
Strukturę rozgałęzionego poli[*p*-(chlorometylo)styrenu] (poliPCMS) otrzymanego metodą polimerizacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) przedstawiamy schematycznie:



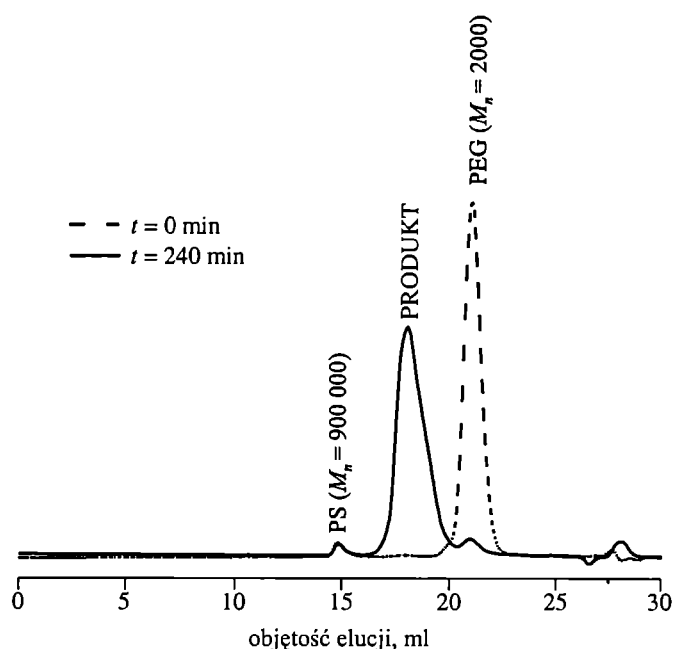
Liczbowo średnia masa molowa rozgałęzionego poliPCMS wyznaczona za pomocą chromatografii żelowej z detekcją wielokątowego rozpraszania światła (GPC-MALLS) wynosi $M_n = 1400 \text{ g/mol}$.

Synteza polimerów gwiaździstych z polieteryowymi ramionami została przeprowadzona metodą „arm-first”. Grupy chlorowe rozgałęzionego poli[*p*-(chlorometylo)styrenu] wykorzystano do dezaktywacji alkoholu eteru monometylowego poli(glikolu etylenu) (MPEG) w reakcji eteryfikacji Williamsona (równanie 1). Makroaniony otrzymano poprzez jonizację grupy hydroksylowej w reakcji eterów monometylowego poli(glikolu etylenu) z wodorkiem sodu.

Liczbę grup chlorowych rdzenia (poliPCMS) zdolnych do reakcji z makroanionami eterów monometylo-



wych poli(glikolu etylenu) o różnej masie molowej oznaczano na podstawie ubytku przereagowanego polieteru wyznaczonego chromatograficznie. Aby określić ilość przereagowanego polieteru, do układu wprowadzano wielkocząsteczkowy standard polistyrenowy jako wzorzec i względem niego określano stopień konwersji makroalkoholanu (rys. 1).



Rys. 1. Chromatogramy GPC mieszaniny reakcyjnej poliPCMS z makroanionami eteru monometylowego MPEG o $M_n = 2000 \text{ g/mol}$ (THF, 1 ml/min)

Fig. 1. GPC chromatograms of the reaction mixture of poly[*p*-(chloromethyl)styrene] with macroanions of poly(ethylene glycol) monomethyl ether of $M_n = 2000 \text{ g/mol}$ (THF, 1 mL/min)

Stwierdzono, że stopień przereagowania atomów chloru, które ulegają eteryfikacji, zależy od masy molowej użytego eteru (750, 2000, 5000) i wynosi on 18—35 %. Przeshody przestrzenne oraz konformacja PEOX w tetrahydrofuranie powodują, że wraz ze wzrostem masy molowej polieteru i skłębienia jego łańcuchów w tym rozpuszczalniku maleje liczba atomów chloru ulegających eteryfikacji.

Rzeczywista masa molowa otrzymanych polimerów gwiaździstych jest o wiele większa od masy molowej obliczonej ($M_{obl.}$) na podstawie ilości przereagowanego

T a b e l a 1. Masy molowe polimerów gwiaździstych poliPCMS/PEOX

T a b l e 1. Molar masses of the star-shaped polymers PCMS/PEOX

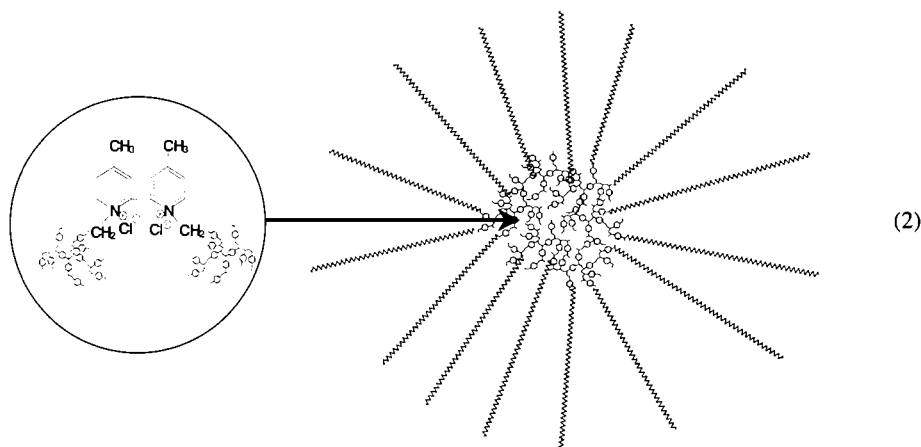
Typ makroanionu	$M_{obl.}$, g/mol	$\overline{M}_n$, g/mol	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
MPEG ₇₅₀	3849	24 900	3,12
MPEG ₂₀₀₀	6799	37 800	1,94
MPEG ₅₀₀₀	10 261	69 000	1,71

polieteru, liczbowo średniej masy molowej tego polieteru i rdzenia (tabela 1).

Dane z tabeli 1 wskazują, że istnieje dodatkowy mechanizm powodujący łączenie się ze sobą gwiaździstych makrocząsteczek w trakcie syntezy. Prawdopodobnym powodem sprzęgania jest obecność bipirydyny, używanej jako kokatalizator w polimeryzacji ATRP prowadzącej do powstania rdzenia. Uzyskane wyniki analizy elementarnej poliPCMS: 76,3 % C, 6,11 % H, 2,24 % N oraz

ków jodu. Atom jodu ulega przeniesieniu pomiędzy propagującymi łańcuchami, co prowadzi do chwilowej dezaktywacji rosnących łańcuchów. Ta reakcja wymiany nazywana jest degeneratywnym przeniesieniem łańcucha, podobnie jak w metodzie RAFT (*Reversible Addition Fragmentation Transfer*) [34—36].

p-(Jodometylo)styren zawiera w cząsteczce dwie grupy zdolne do uczestnictwa w polimeryzacji rodnikowej, mianowicie wiązanie podwójne i grupę jodometylową. Aktywne centrum może zostać wygenerowane na obu tych grupach. Oczekiwany przebieg polimeryzacji PJMS przedstawia schemat A. Jej produkt stanowi jasnożółty, w pełni rozpuszczalny polimer. Polimeryzacja przebiega w sposób kontrolowany — obserwuje się liniową zależność $\ln([M]_0/[M])$ od czasu (stałe stężenie rodników w trakcie procesu) oraz wzrost masy molowej polimeru wraz z konwersją. Rozgałęzioną strukturę poliPJMS potwierdza analiza ^1H oraz ^{13}C NMR. Opisaną w pracy [31] szczegółową analizę widma ^1H NMR poli[*p*-(jodometylo)styrenu] wykorzystano do wyznaczenia stopnia



18,05 % Cl świadczą o obecności diamin w makrocząsteczce. Może ona sprzęgać rdzenie w reakcji czwartorzędowania atomów azotu 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyny [równanie (2)]. Oznaczona wartość masy molowej wskazuje, że sprzęgnięciu w jedną makrocząsteczkę ulega średnio sześć rdzeni.

Rozgałęziony poli[*p*-(jodometylo)styren]

Aby uniknąć sprzęgania rdzeni przez diaminę zmieniono warunki syntezy. Zrezygnowano ze stosowania PCMS i podjęto badania polimeryzacji PJMS w obecności klasycznego inicjatora rodnikowego — AIBN. Opisane w literaturze próby polimeryzacji tego monomeru [28] wykazały, że jest on bardzo reaktywny lecz niestabilny, a jego polimeryzacja prowadzi do usieciowanych produktów.

W ostatnich latach wraz z rozwojem metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej była badana także polimeryzacja związków winylowych w obecności zwią-

rozgałęzienia (*DB*) na podstawie zawartości elementów dendrytycznych (*D*), liniowych (*L*) oraz końcowych (*T*) [37, 38], według wzoru:

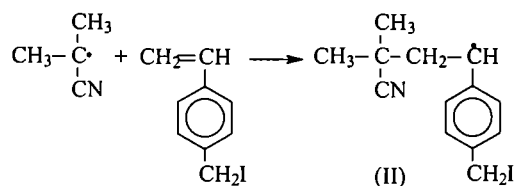
$$DB = \frac{(T+D)}{(T+D+L)} \quad (3)$$

Otrzymany poliPJMS charakteryzuje się wyznaczonym stopniem $DB = 0,36$ oraz M_n (GPC-MALLS) = 2800 g/mol i $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,2$, co z kolei odpowiada $DP = 10$ i oznacza, że każda makrocząsteczka średnio zawiera 10 atomów jodu.

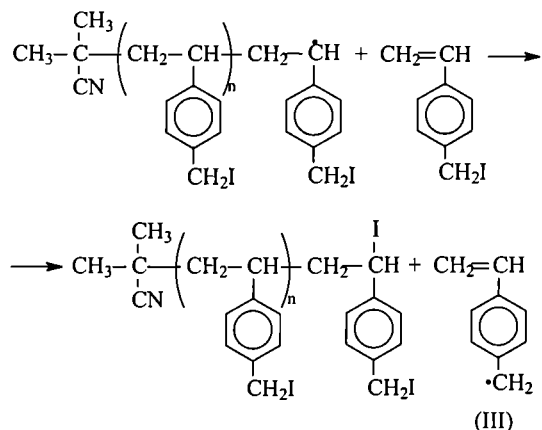
Polimery gwiaździste poliPJMS/PS

Rozgałęziony poli[*p*-(jodometylo)styren] użyto jako makroinicjatora w kontrolowanej rodnikowej polimeryzacji styrenu. Taka polimeryzacja (metoda „core-first”) doprowadziła do uzyskania hydrofobowych polimerów gwiaździstych z polistyrenowym rdzeniem i polistyrenowymi ramionami [równanie (4)]:

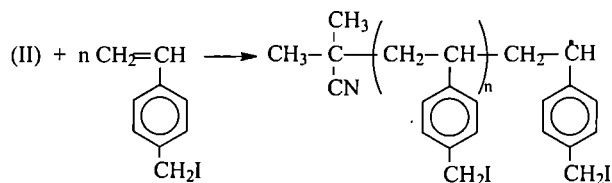
Inicjowanie przy użyciu klasycznego inicjatora polimerizacji rodnikowej



Powstawanie nowego centrum inicjującego — rodnika winylobenzylowego (III) w reakcji przeniesienia atomu jodu

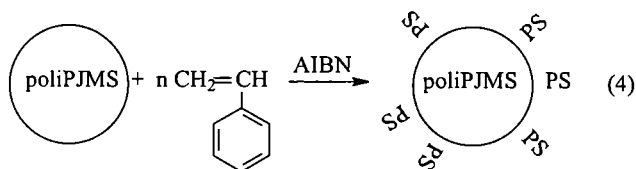


Liniowy wzrost makrocząsteczki inicjowanej poprzez (II)



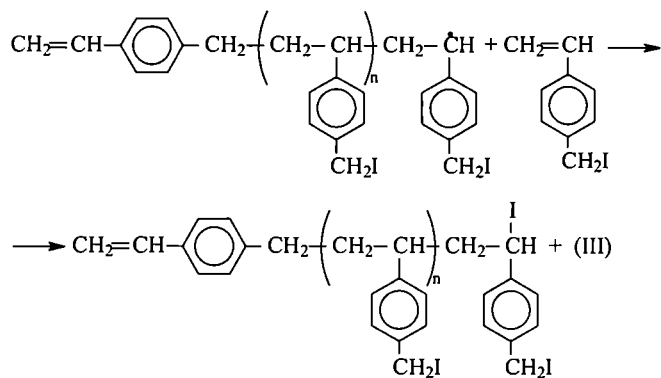
Schemat A. Przebieg polimerizacji *p*-(jodometylo)styrenu (poliPJMS)

Scheme A. Course of *p*-(iodomethyl)styrene (PJMS) polymerization



Polimeryzacja styrenu przebiega tu w kontrolowany sposób, a masa molowa polimerów zwiększa się wraz z konwersją. Uzyskano polimery o M_n do 34 000 g/mol (tabela 2). Powyżej 50 % konwersji monomeru wyraźnie rośnie dyspersyjność i obserwuje się bimodalny kształt chromatogramów (rys. 2). Wywołane jest to sprzęganiem się struktur gwiazdzystych. Jak w każdym procesie kontrolowanej polimerizacji rodnikowej, po wyczerpaniu monomeru, reakcje łączenia makrocząsteczek w wyniku kombinacji rodników zaczynają odgrywać dużą rolę. Widmo ^1H NMR potwierdza aktywność grup jodometylowych w procesie polimerizacji [32].

Liniowy wzrost makrocząsteczki inicjowanej przez (III) i reakcja przeniesienia atomu jodu



Powstawanie rozgałęzień w reakcjach przeniesienia atomu jodu

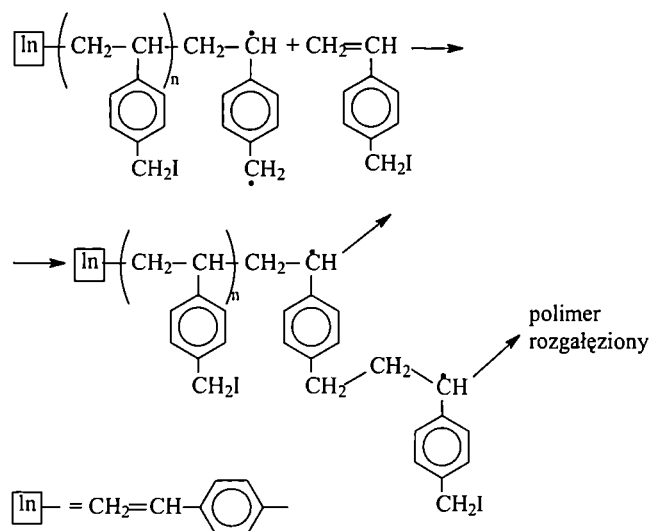
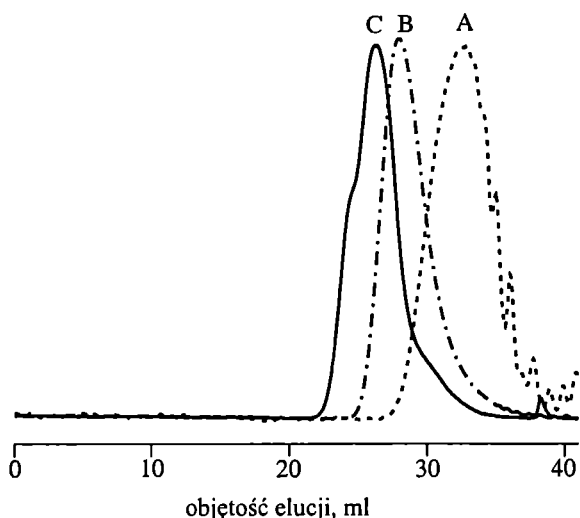


Tabela 2. Charakterystyka polimerów gwiazdzystych poliPJMS/PS

Table 2. Characteristics of poliPJMS/PS star-shaped polymers

Konwersja styrenu, %	$\bar{M}_n$, g/mol	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
10	5000	1,47
26	7700	1,86
46	14 200	1,96
67	24 000	2,40
100	34 200	2,87

Grupy jodometylowe na końcach ramion polistyrenowej makrocząsteczki gwiazdzystej mogą służyć jako makroinicjatory polimerizacji styrenu. W dalszych naszych badaniach wykorzystano polimer o $M_n = 5400$ g/mol do zainicjowania polimerizacji styrenu. Na podstawie chromatogramów GPC stwierdzono przedłużanie łańcuchów oraz całkowite przereagowanie makro-



Rys. 2. Chromatogramy GPC polipJMS (A) oraz polimerów gwiazdzistych polipJMS/PS o liczbowo średniej masie molowej 7700 g/mol (B) i 34 000 g/mol (C); (THF, 1 ml/min)
Fig. 2. GPC chromatograms of polipJMS (A) and star polymers polipJMS/PS of M_n 7700 g/mol (B) or 34200 g/mol (C) (THF, 1 mL/min)

inicjatora. Uzyskano gwiazdzisty polimer o $M_n = 12\,000$ g/mol.

Polimery gwiazdziste polipJMS/PAKTB

Polimery gwiazdziste z poliakrylowymi (PAK) ramionami otrzymywano w podobny sposób, jak gwiazdziste makrocząsteczki polistyrenowe. Masy molowe polimerów z ramionami PAK są o wiele większe od mas

T a b e l a 3. Charakterystyka polimerów gwiazdzistych polipJMS/PAKTB

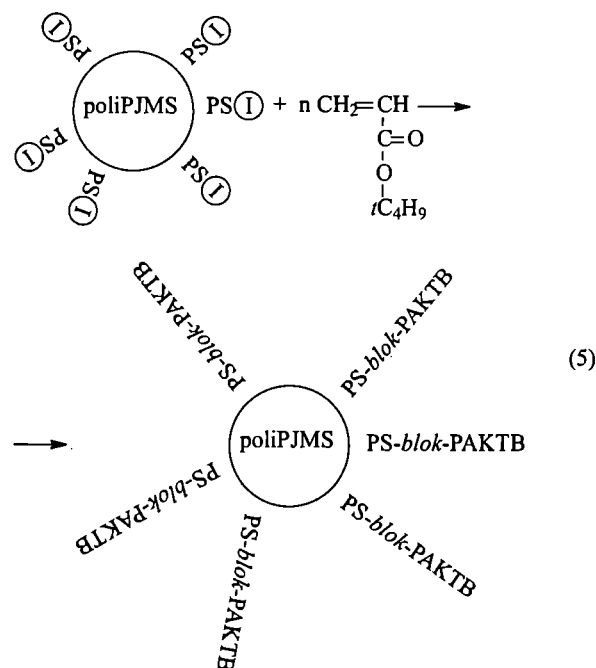
T a b l e 3. Characteristics of polipJMS/PAKTB star-shaped polymers

Konwersja akrylanu <i>t</i> -butylu, %	$\bar{M}_n$, g/mol	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
6	21 800	1,46
20	30 700	1,43
60	97 200	2,20
77	105 400	1,37
99	127 500	1,91

molowych polimerów z ramionami PS i osiągają wartość 140 000 g/mol (tabela 3). Chromatogramy GPC polimerów są monomodalne, nawet w warunkach dużej konwersji monomeru nie obserwuje się sprzęgania makrocząsteczek.

Polimery gwiazdziste polipJMS/kopolimer PS-blok-PAKTB

Aktywność grup jodometylowych w reakcjach polimeryzacji rodnikowej z degeneratywnym przeniesie-



niem, potwierdzona w uprzednio przedstawionych reakcjach przedłużania łańcuchów polimerowych za pomocą powtórnego dodania monomeru, otworzyła drogę do syntezy struktur gwiazdzistych o ramionach zbudowanych z kopolimerów blokowych. Aktywne grupy jodowe znajdujące się na końcach łańcuchów PS tworzących ramiona gwiazdy wykorzystano do zainicjowania polimeryzacji akrylanu *t*-butylu [równanie (5)]. Otrzymano polimery o liczbowo średniej masie molowej 50 000 g/mol.

PODSUMOWANIE

Zastosowane nowe metody umożliwiły kontrolowanie przebiegu polimeryzacji polimerów gwiazdzistych typu rdzeń/powłoka. Rdzenie makrocząsteczek — rozgałęzione polimery styrenu zawierające aktywne grupy halogenometylowe — otrzymano metodą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP), a po raz pierwszy — metodą polimeryzacji związków jodowych z degeneratywnym przeniesieniem łańcucha.

Amfifilowe polimery gwiazdziste z rdzeniem poli[*p*-(chlorometylo)styrenu] i z ramionami poli(tlenku etylenu) zostały otrzymane metodą „arm-first”. Pomiary mas molowych otrzymanych gwiazd pokazały dużą różnicę pomiędzy masami zmierzonymi, a masami obliczonymi na podstawie masy molowej rdzenia oraz liczby przyłączonych ramion i ich masy molowej. Wynika to z obecności w rdzeniu diaminy, która bierze udział w reakcjach sprzęgania gwiazd. Zastosowanie innego monomeru do syntezy rdzenia — *p*-(jodometylo)styrenu pozwoliło na zmianę warunków syntezy i lepszą kontrolę procesu. Struktura otrzymanego poli[*p*-(jodometylo)styrenu] została dokładnie potwierdzona za pomocą spektroskopii ^1H oraz ^{13}C NMR.

Zdolność grup jodometylowych rdzenia do uczestniczenia w procesie polimeryzacji rodnikowej umożliwiła uzyskanie gwiazd metodą „core-first”. Polimeryzacja styrenu oraz akrylanu *t*-butylu na grupach jodometylowych rozgałęzionego rdzenia może być kontrolowana i prowadzi do uzyskania gwiazd z ramionami polistyrenowymi oraz gwiazd z ramionami poliakrylowymi. Przeprowadzono także udane próby polimeryzacji akrylanu *t*-butylu, wykorzystując zdolność inicjującą grup jodowych gwiazdy polistyrenowej. Otrzymano polimery gwiaździste z ramionami polistyren-blok-poli(akrylan *t*-butylu).

Praca została wykonana w ramach grantu KBN nr T09A 074 23 oraz Europejskiego Studium Doktoranckiego „Nowoczesne Materiały Polimerowe”.

LITERATURA

1. Rempp P., Lutz P.: „Polymeric Materials Encyclopedia”, First Ed., CRC Press Inc., Boca Raton (FL), 1996, nr 10, 7880.
2. Grest S., Fetters L., Huang J. S., Richter D.: *Adv. Chem. Phys.* 1996, **94**, 67.
3. Hadjichristis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H.: *Chem. Rev.* 2001, **101**, 3747.
4. Meneghetti S., Lutz P., Rein D.: „Star-Shaped Polymers via Anionic Polymerization Methods” w „Star and Hyperbranched Polymers”, (red. Mishra M., Kobayashi S.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1999.
5. Hedrick J., Trollsas M., Hawker C., Atthoff B., Claesson H., Heise A., Miller R.: *Macromolecules* 1998, **31**, 8691.
6. Kanaoka S., Omura T., Sawamoto M., Higashimura T.: *Macromolecules* 1992, **25**, 6407.
7. Knischka R., Lutz P., Sunder A., Mulhaupt R., Frey H.: *Macromolecules* 2000, **33**, 315.
8. Comanita B., Noren B., Roovers J.: *Macromolecules* 1990, **32**, 106.
9. Chen X., Smid J.: *Langmuir* 1996, **12**, 2207.
10. Yoo M., Heise A., Hedrick J., Mille R., Frank C.: *Macromolecules* 2003, **36**, 268.
11. Sunder A., Krämer M., Hanselmann R., Mülhaupt R., Frey H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 3552.
12. Tuzar Z., Kratochvil P.: *Adv. Coll. Interf. Sci.* 1976, **6**, 201.
13. Jones M., Ranger M., Leroux J.: *Bioconjugate Chem.* 2003, **14**, 774.
14. Ueda E., Matsuyama M., Kamigaito M., Sawamoto M.: *Macromolecules* 1998, **31**, 557.
15. Lutz P., Rempp P.: *Makromol. Chem.* 1988, **189**, 1051.
16. Yen D., Merrill E. W.: *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1997, **38**, 531.
17. Burchard W., Merkle G.: *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, nr 10, 3915.
18. Bednarek M., Kubisa P.: *Polimery* 2004, **49**, 719.
19. Tsitsilianis C., Chaumont P., Rempp P.: *Makromol. Chem.* 1990, **191**, 2319.
20. Guo Y., Pan C.: *Polymer* 2001, **24**, 2863.
21. Duda A.: *Polimery* 2002, **47**, 469.
22. Arvanitoyannis I., Nakayama A., Kawasaki N., Yamamoto N.: *Polymer* 1995, **36**, 2947.
23. Sofia S., Premnaght V., Merrill E.: *Macromolecules* 1998, **31**, 5059.
24. Hadjichristis N., Pispas S., Pitsikalis M., Iatrou H., Vlahos C.: *Adv. Polym. Sci.* 1999, **142**, 71.
25. Xie H., Xie D.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 275.
26. Ba-Gia H., Jerome R., Teyssie P.: *J. Appl. Sci.* 1981, **26**, 343.
27. Internet: <http://www.basf.de/basf/html/plastics/englisch/pages/styrol/styrolux.htm>
28. Gozdź A.: *Polymer Bull.* 1981, **4**, 551.
29. Gaynor S., Edelman S., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1996, **29**, 1079.
30. Weimer M., Frechet J., Gitsov I.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, **36**, 955.
31. Kowalczyk-Bleja A., Trzebicka B., Komber H., Voit B., Dworak A.: *Polymer* 2004, **45**, 9.
32. Dworak A., Kowalczyk-Bleja A., Trzebicka B., Wałach W.: *Polymer Bull.* 2002, **49**, 9.
33. Kowalczyk-Bleja A., Sierocka B., Muszyński J., Trzebicka B., Dworak A.: *Polymer* (w druku).
34. Matyjaszewski K., Gaynor S., Wang J.: *Macromolecules* 1995, **28**, 2093.
35. Gaynor S., Wang J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1995, **28**, 8051.
36. Goto A., Ohno K., Fukuda T.: *Macromolecules* 1998, **31**, 2809.
37. Holter D., Burgath A., Frey H.: *Acta Polym.* 1997, **48**, 30.
38. Yan D., Müller A., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 7024.