

ANDRZEJ DWORAK^{1,2,*}, BARBARA TRZEBICKA¹, AGNIESZKA KOWALCZUK¹,
ALICJA UTRATA-WESOŁEK¹, WOJCIECH WAŁACH¹, MARCIN LIBERA¹, JURAJ KRONEK³

Termoczułe polimery gwiazdziste – synteza i właściwości

Streszczenie – Zsyntezowano i scharakteryzowano dwa rodzaje (ko)polimerów gwiazdzistych: gwiazdy z ramionami zbudowanymi z poli(2-etylo-2-oksazoliny) i gwiazdy z ramionami z poli(eteru *tert*-butyloglicydylowego)-*b*-poliglicydołu. Zastosowane metody polimeryzacji żyjącej (kationowej i anionowej) umożliwiły kontrolę topologii otrzymywanych polimerów (liczby i długości ramion gwiazdy) i uzyskanie małej dyspersji mas molowych. Odpowiedni dobór parametrów strukturalnych (rodzaju rdzenia, ilości i długości ramion oraz, w wypadku gwiazd kopolimerowych, składu ramion) pozwolił na uzyskanie polimerów o różnych właściwościach: od rozpuszczalnych w wodzie po polimery termoczułe o różnych wartościach temperatury zmętnienia ich roztworów wodnych. Strukturę gwiazd skorelowano z ich termoczułością.

Słowa kluczowe: polimery gwiazdziste, polimery termowrażliwe, poli(2-etylo-2-oksazolina), polioksirany.

THERMOSENSITIVE STAR POLYMERS – SYNTHESIS AND PROPERTIES

Summary – Two kinds of thermosensitive star polymers have been synthesized: stars with arms of poly(2-ethyl-2-oxazoline) and stars with arms of poly(*tert*-butyl glycidyl ether)-*b*-(polyglycidol). Under applied polymerization methods (living anionic and living cationic polymerization) the topology of the obtained polymers (number and length of star arms) have been controlled and low molar mass dispersities achieved. By the proper choice of structural parameters (nature of the core and the arms and, in the case of copolymer stars, the composition of the arms) polymers ranging from water soluble to thermosensitive polymers of controlled cloud point temperature in water have been obtained. The star structure has been correlated with their thermosensitivity.

Keywords: star polymers, thermosensitive polymers, poly(2-ethyl-2-oxazoline), polyoxiranes.

WSTĘP

Polimery o nieliniowej topologii łańcucha od kilku dziesięcioleci cieszą się rosnącym zainteresowaniem ze względu na swoje specjalne właściwości, wynikające z bardziej zwartej budowy i większej liczby funkcyjnych grup końcowych niż wykazują ich liniowe homologi. Rozwój metod polimeryzacji kontrolowanej doprowadził do otrzymania nowych, rozgałęzionych polimerów o dobrze zdefiniowanych parametrach makrocząsteczki (liczby rozgałęzień i grup końcowych, liczby grup funkcyjnych, masie molowej, dyspersji masy molowej).

Polimery o makrocząsteczkach zawierających jeden punkt rozgałęziający są nazywane polimerami gwiazdzistymi lub potocznie gwiazdami. Rozgałęzieniem może być zarówno wielofunkcyjny związek małocząs-

teczkowy (porfiryny, cyklodekstryny, kaliksareny, pentaerytryt i pochodne, itp.), jak i rozgałęziony polimer zawierający wiele grup końcowych (dendrymery, polimery hiperrozgałęzione), pozwalających na dołączenie ramion syntezowanego polimeru gwiazdzistego. Metody syntezy polimerów gwiazdzistych opisano w wielu pracach przeglądowych [1–4].

Oprócz polimerów gwiazdzistych zawierających ramiona z łańcuchami homopolimerowymi otrzymano także polimery gwiazdziste z ramionami zbudowanymi z różnych homopolimerów (miktoramienne) oraz o ramionach kopolimerowych. Ze względu na topologię makrocząsteczki, polimery gwiazdziste dzieli się często na symetryczne, o równych ramionach lub asymetryczne, zawierające w makrocząsteczce ramiona o różnej długości. Topologia polimerów gwiazdzistych jest w pewnym stopniu zależna od sposobu ich syntezy. Dwie najczęściej wykorzystywane metody syntezy to: „*core first*” – kiedy ramiona polimeryzuje się wykorzystując rdzeń jako wielofunkcyjny inicjator, i „*arm first*” – gdy pierwszym etapem jest synteza ramion doczepianych następnie do rdzenia.

Połączenie rozgałęzionej mikrostruktury łańcucha z wrażliwością polimerowych ramion gwiazdy na okreś-

¹ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polska Akademia Nauk, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze.

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

³ Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Centre of Excellence GLYCOMED, Dubravska cesta 9, 84236 Bratislava, Slovakia.

* Autor do korespondencji; e-mail: adworak@cmpw-pan.edu.pl

lony bodziec środowiska (zmianę temperatury, pH, itp.) pozwala uzyskać z takich polimerów, tzw. materiały inteligentne [5–10]. Polimery takie, ze względu na swoje specjalne właściwości zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym, są coraz częściej stosowane w medycynie, biologii, farmacji oraz analityce. Bodźcem, który najczęściej wywołuje zmianę struktury i idącą za nią zmianę właściwości polimeru jest temperatura. Wrażliwość materiału polimerowego na zmianę temperatury może być wygenerowana w wyniku zastosowania monomeru, który polimeryzując tworzy termowrażliwe łańcuchy (np. *N*-izopropylakryloamid [11], 2-podstawione-2-oksazolininy [12], metakrylany monoeterów glikoli etylenowych [13]) lub też w wyniku połączenia w jednej makrocząsteczce, na przykład o strukturze gwiazdистой, ramion zbudowanych z kopolimerów amfifilowych, w których są obecne mery hydrofilowe oraz hydrofobowe [14]. Cechą ramion kopolimerowych jest możliwość sterowania, w pewnym, zależnym od użytych monomerów, zakresie temperaturą zmętnienia (T_{cp}) roztworów wodnych polimerów o takich ramionach. Zazwyczaj zwiększenie udziałów merów hydrofilowych powoduje wzrost ich temperatury zmętnienia. Sterowanie zarówno składem kopolimeru, jak i topologią makrocząsteczki jest istotne z punktu widzenia właściwości termoczułych polimerów gwiazdowych i umożliwia uzyskanie odpowiednio wąskiego zakresu temperaturowego przejścia. Zastosowanie metod polimeryzacji jonowej (anionowej lub kationowej) pozwala na sterowanie parametrami łańcucha otrzymanych polimerów, dzięki temu właściwości materiałów polimerowych można dobierać odpowiednio do ich przewidywanego zastosowania (np. temperaturę zmętnienia roztworu wodnego w zakresie temperatury ciała człowieka, odpowiednie rozmiary makrocząsteczki, itp.).

W niniejszej pracy omówiono termowrażliwe polimery gwiazdowe otrzymane metodą „*core first*”, o amfifilowych ramionach kopolimerowych oraz poli(2-etylo-2-oksazolinowych), ze szczególnym uwzględnieniem ich zachowania w roztworze.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Monomery suszono w sposób opisany w literaturze: 2-etylo-2-oksazolinę (99 %, Aldrich) suszono przez 24 h nad KOH [15], etery: *tert*-butyloglicydylowy (*t*-BuOGL) (Aldrich) oraz 1-etoksyetyloglicydylowy (synteza według [16]) suszono przez kilka dni nad CaH_2 i destylowano bezpośrednio przed polimeryzacją [17].

Rozpuszczalniki używane w procesie polimeryzacji także suszono w sposób opisany w literaturze: *N,N*-dimetyloacetamid (99 %, Acros Chemicals) suszono 24 h nad KOH, a następnie przedestylowano pod obniżonym ciśnieniem nad CaH_2 , acetonitryl (99,8 %, Aldrich) ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 24 h nad P_2O_5 ,

a następnie przedestylowano [15], tetrahydrofuran (POCh) suszono nad CaH_2 , przedestylowano i gotowano nad stopem K/Na (311) i destylowano bezpośrednio przed polimeryzacją, dimetylosulfotlenek (DMSO) (POCh) suszono kilka dni nad CaH_2 , a następnie przedestylowano, suszono kilka dni nad tlenkiem baru, przedestylowano bezpośrednio przed polimeryzacją [17].

Inicjatory: pentaerytrytol (Aldrich), dipentaerytrytol (Aldrich) i inozytol (Aldrich) krystalizowano z wody i suszono przez kilka dni w warunkach wysokiej próżni. 4-Nitrobenzenosulfonian metylu (99 % Aldrich) stosowano bez oczyszczania.

Pozostałe odczynniki i rozpuszczalniki: eter dietylowy (cz.d.a., POCH), metanol (cz., POCH), tetrahydrofuran (cz.d.a., POCH), wodorotlenek potasu (cz.d.a., POCH), wodorek wapnia (Aldrich), *tert*-butanolan potasu (Fluka), trójchloroacetyloizocyanian (Aldrich) stosowano bez oczyszczania.

Synteza kopolimerowych gwiazd polieterowych

Syntezę odpowiedniego inicjatora przeprowadzono bezpośrednio przed polimeryzacją. Do suchego i wypełnionego argonem reaktora wprowadzano odpowiednią ilość wielofunkcyjnego alkoholu (pentaerytrytolu, dipentaerytrytolu lub inozytolu), rozpuszczano w DMSO, po czym wprowadzano roztwór *tert*-butanolanu potasu w DMSO. Następnie odparowywano pod obniżonym ciśnieniem cały DMSO z powstałym *tert*-butanolem. Powstały inicjator rozpuszczano w DMSO i dodawano odpowiednią ilość eteru *tert*-butyloglicydylowego. Początkowa temperatura polimeryzacji wynosiła 70 °C, po zmętnieniu mieszaniny reakcyjnej dodawano do niej THF i dalszą polimeryzację prowadzono do całkowitej konwersji w mieszaninie. Po schłodzeniu mieszaniny do układu wprowadzano odpowiednią ilość drugiego monomeru: eteru 1-etoksyetyloglicydylowego i dalszą polimeryzację prowadzono do całkowitej konwersji monomeru (GC). Po upływie określonego czasu rozpuszczalniki (DMSO i THF) odparowywano pod obniżonym ciśnieniem. Surowy polimer rozpuszczano w nadmiarze kwasu mrówkowego a nadmiar kwasu oraz lotne produkty reakcji odparowywano pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczano w dioksanie, dodawano roztwór KOH w metanolu i mieszano przez 24 h. Otrzymany roztwór zobojętniano a następnie dializowano w metanolu stosując membranę Spectra Pore MWCO 3500.

Syntezy makroinicjatorów do polimeryzacji 2-etylo-2-oksazolin

Otrzymywanie heksa(4-nitrobenzenosulfonianu dipentaerytrytylu) oraz tosyłowanego hiperrozgałęzionego poliglicydolu opisano w pracy [15]. Heksa(4-nitrobenzenosulfonian dipentaerytrytylu) zsyntezowano w reakcji dipentaerytrytolu z chlorkiem *p*-nitrobenzenosulfonylu, tosyłowanie poliglicydolu

o masie molowej $M_n = 1000$ g/mol przeprowadzono na drodze estryfikacji grup hydroksylowych polimeru chlorkiem *p*-toluenosulfonylu.

Polimeryzacja 2-etylo-2-oksazoliny

Do reaktora z doprowadzeniem azotu i mieszadłem magnetycznym wprowadzono w odpowiednim stosunku molowym makroinicjator *N,N*-dimetyloacetamid i 2-etylo-2-oksazoliny. Początkowe stężenie monomeru $[M]_0$ wynosiło $3,5$ mol/dm³. Po wymieszaniu reagentów, mieszaninę reakcyjną odgazowano. Polimeryzację prowadzono w temp. 100 °C. W celu pomiaru stopnia konwersji, z układu pobierano próbki, zakańczając oksazolinowe centra aktywne przy użyciu roztworu KOH w metanolu (1 mol/dm³). Konwersję 2-etylo-2-oksazoliny analizowano za pomocą chromatografii gazowej, stosując *p*-ksylen jako standard wewnętrzny. Po zakończeniu procesu polimeryzacji otrzymany produkt rozpuszczano w tetrahydrofuranie, po czym wytrącano go w eterze dietylowym i suszono.

Liniowe poli(2-etylo-2-oksazoliny) zsyntezowano w taki sam sposób stosując acetonitryl w charakterze rozpuszczalnika oraz 4-nitrobenzenosulfonian metylu jako inicjator.

Metody badań

Chromatografia gazowa

Ocenę konwersji monomerów oraz czystości monomerów i rozpuszczalników wykonano metodą chromatografii gazowej stosując chromatograf gazowy VARIAN 3400 z detektorem FID i kolumną J&W Scientific DB-5 (30 m \times $0,32$ mm).

NMR

Widma ¹H NMR rejestrowano za pomocą spektrometru VARIAN UNITY-INOVA 300 MHz oraz spektrometru BRUKER 600 Ultra Shield Plus 600 MHz.

GPC-MALLS

Absolutne masy molowe polimerów wyznaczano przy użyciu układu chromatograficznego wyposażonego w refraktometr Δn -2010 RI (WGE Dr. Bures) i wielokątowy detektor rozpraszania światła laserowego (MALLS) DAWN HELEOS Wyatt Technologies ($\lambda = 658$ nm).

W przypadku gwiazd kopolimerowych, niezbędne do poprawnego wyznaczenia mas molowych wartości inkrementów współczynnika załamania światła dn/dc , obliczono jako sumę iloczynów inkrementu odnoszącego się do homopolimeru i udziału masowego tego bloku w kopolimerze, przyjmując zmierzone niezależnie następujące wartości inkrementów:

w THF:

$$dn/dc \text{ poli(eteru } tert\text{-butyloglicydylowego)} = 0,057 \text{ cm}^3/\text{g},$$

$$dn/dc \text{ poli(eteru 1-etoksyetyloglicydylowego)} = 0,045 \text{ cm}^3/\text{g},$$

w DMF:

$$dn/dc \text{ poli(eteru } tert\text{-butyloglicydylowego)} = 0,028 \text{ cm}^3/\text{g},$$

$$dn/dc \text{ poliglicydolu} = 0,054 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

W przypadku gwiazd oksazolinowych wyznaczona w THF wartość dn/dc mieściła się w zakresie $0,101$ – $0,107$ cm³/g. W odniesieniu do liniowych polimerów 2-etylo-2-oksazoliny wyznaczona wartość dn/dc wynosiła $0,100$ cm³/g i w badanym zakresie była niezależna od masy molowej.

Pomiary lepkościowe gwiazd z ramionami poli(2-etylo-2-oksazolinowymi) przeprowadzono w THF, wykorzystując opisany powyżej układ chromatograficzny, wyposażony dodatkowo w detektor viskozymetryczny ETA-2010 WGE Dr Bures.

Spektroskopia UV-VIS

Temperaturę zmętnienia wyznaczano stosując spektrometr UV-VIS Jasco V-530 wyposażony w programowalną przystawkę temperaturową MTC-P1 firmy Medson.

Rozpraszanie światła

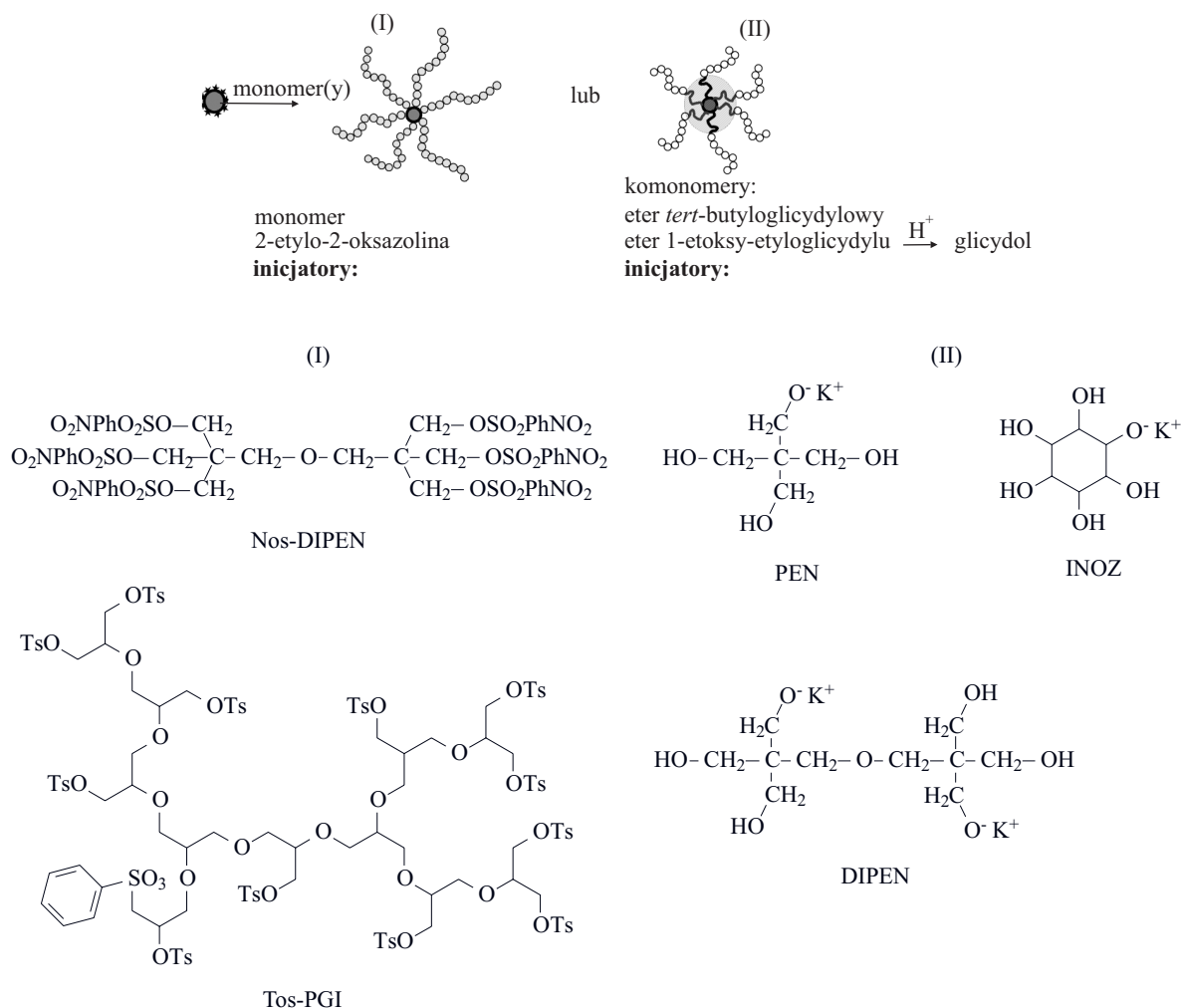
Do pomiarów dynamicznego rozpraszania światła (DLS) zastosowano goniometr wyposażony w laser helowo-neonowy 632,8 nm, 35 mW i cyfrowy autokorelator Brookhaven BI-9000 AT. Pomiary prowadzono w roztworach o stężeniu 2 g/dm³, w temperaturze niższej niż temperatura przejścia.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Polimeryzacja anionowa eterów glicydydowych, prowadząca do liniowych polimerów o łańcuchach z wiązaniami eterowymi jest dobrze poznana. Możliwość osiągnięcia prawie całkowitej konwersji monomeru oraz stabilność anionowego centrum wzrostu pozwala na wykorzystanie takiego układu do syntezy kopolimerów blokowych o określonych długościach bloków, w tym także termoczulych kopolimerów amfifilowych.

Poli(2-etylo-2-oksazolina) jest polimerem termoczulym z przejściem fazowym w zakresie 60 – 90 °C, w zależności od masy molowej. Kationowa polimeryzacja 2-etylo-2-oksazoliny przebiega w kontrolowany sposób w wyniku inicjowania najczęściej estrami kwasu sulfonowego lub halogenkami alkilowymi bądź acylowymi.

Możliwość sterowania tymi procesami pozwala na uzyskanie dobrze zdefiniowanych kopolimerów gwieżdzistych o jednolitej strukturze łańcuchów oraz składzie. Syntezę otrzymywanych w pracy polimerów gwieżdzistych schematycznie przedstawia schemat A.



Schemat A. Schemat otrzymywania polimerów gwiazdzistych z ramionami (I) poli(2-etylo-2-oksazolinowymi) oraz (II) kopolieteryowymi metodą polimeryzacji jonowej

Scheme A. Synthetic route to star polymers with (I) poly(2-ethyl-2-oxazoline) arms and (II) copolyethers arms by the ionic polymerization methods

Synteza polimerów gwiazdzistych z ramionami poli(eter *tert*-butyloglicydylowy)-*b*-glicydol

Amfifilowe kopolimery gwiazdziste typu $(AB)_n$ z hydrofobowym wnętrzem zbudowanym z łańcuchów poli(eteru *tert*-butyloglicydylowego) zsyntezowano metodą „core first” [17]. W wyniku inicjowania alkoholem pentaerytrytoliu otrzymano gwiazdy czteroramienne (X-S4-TBGL), przy użyciu zaś dipentaerytrytoliu oraz inozytoli — gwiazdy 6-ramienne (X-S6-TBGL). Inicjatory otrzymano w reakcji odpowiedniego alkoholu z *tert*-butanolanem potasu w DMSO. Powstający w trakcie reakcji *tert*-butanol usunięto razem z DMSO aby wyeliminować reakcje przeniesienia i powstania liniowych łańcuchów. Całkowitą rozpuszczalność inicjatorów osiągnięto jonizując nie więcej niż 20 % wszystkich grup hydroksylowych w mieszaninie reakcyjnej. Kontrola polimeryzacji jest zapewniona dzięki szybkiej wymianie pomiędzy grupami alkoholowymi i alkoholowanymi. Polimeryzacja eteru *tert*-butyloglicydylowego inicjowana 4 i 6 funkcyjnymi alkoholanami prowadzi do utworze-

nia wewnętrznych bloków hydrofobowych gwiazd. Układ taki inicjuje polimeryzację eteru 1-etoksyetyloglicydylowego, tworząc po deprotekcji drugi blok ramion gwiazdy. Łagodne warunki deprotekcji pozwalają zachować wiązania eterowe w bloku poli(eteru *tert*-butyloglicydylowym). Charakterystykę gwiazd kopolieteryowych przedstawia tabela 1.

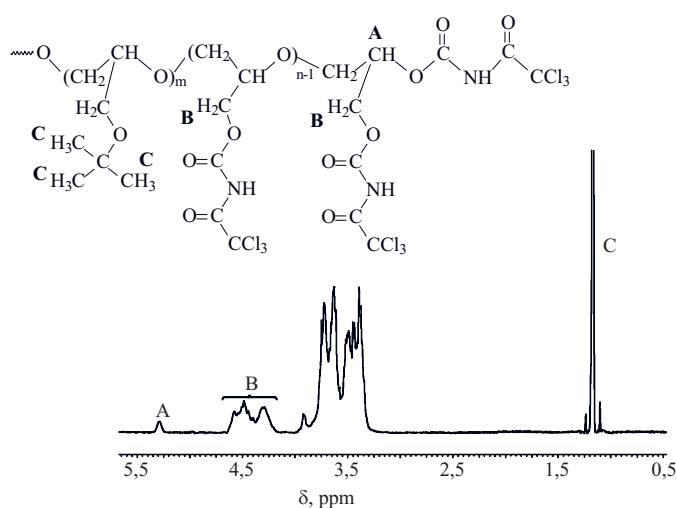
Liczbę końcowych, drugorzędowych grup hydroksylowych wyznaczono na podstawie analizy widm 1H NMR (rys. 1) odpowiednich produktów ilościowej reakcji polimeru z trójchloroacetyloizocyjanianem. Sygnały pochodzące od estrów kwasu trójchloroacetylokarbaminowego są dobrze oddzielone od reszty sygnałów a ze stosunku powierzchni odpowiednich sygnałów można obliczyć długość bloku poliglicydolu oraz poli(eteru *tert*-butyloglicydylowego).

Zgodność mas molowych, określonych metodą GPC-MALLS oraz 1H NMR, polimerów przed i po usunięciu grupy 1-etoksyetylowej bloku glicydolowego dowodzi właściwej kontroli procesu polimeryzacji. Masy molowe kopolimerów przed deprotekcją wyznaczano

T a b e l a 1. Charakterystyka gwiazd kopolieteryowych

T a b l e 1. Characterization of copolyether stars

Polimer	Inicjator	Skład kopolimeru, (jednego ramienia) <i>t</i> -BuOGL:glycydol		M_n , g/mol			M_w/M_n	Liczba grup OH
		ze stosunku reagentów	$^1\text{H NMR}$	ze stosunku reagentów	$^1\text{H NMR}$	GPC-MALLS		
1-S4-TBGL	PEN	10:7	9,2:6,2	7 400	6 800	8 200	1,02	29
2-S4-TBGL	PEN	12:7	12:8	8 400	8 700	8 500	1,02	36
3-S4-TBGL	PEN	10:12	9,0:11,5	8 900	8 200	9 100	1,01	50
4-S4-TBGL	PEN	11:15	10,6:15,0	10 300	10 100	11 400	1,03	64
5-S4-TBGL	PEN	10:17	9,5:16,9	10 400	10 100	11 600	1,03	72
6-S4-TBGL	PEN	10:21	9,0:20,3	11 550	10 800	12 200	1,03	85
7-S6-TBGL	INOZ	10:11	11,0:10,5	13 250	13 200	13 800	1,09	69
8-S6-TBGL	DIPEN	12:12	14:14	15 170	17 200	18 000	1,01	90

Rys. 1. Widmo $^1\text{H NMR}$ gwiazdy czteroramiennej 3-S4-TBGL po reakcji z trójchloroacetyloizocyjanianem (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)Fig. 1. $^1\text{H NMR}$ spectrum of four-arm star 3-S4-TBGL after the reaction with trichloroacetyl isocyanate (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

w tetrahydrofuranie natomiast kopolimerów po deprotekcji, w których występują liczne grupy hydroksylowe, w dimetyloformamidzie. Chromatogramy żelowe wszystkich kopolimerów są monomodalne a dyspersja mas molowych nie przekracza wartości 1,03. Analiza metodami SEC-MALLS i $^1\text{H NMR}$ potwierdziła również brak zauważalnej degradacji kopolimeru podczas usuwania grup 1-etoksyetylowych. Ilościowe usunięcie tych grup potwierdzono na drodze analizy widm $^1\text{H NMR}$.

Synteza polimerów gwiazdzistych o ramionach z poli(2-etylo-2-oksazoliny)

Gwiazdziste, termoczułe systemy polimerowe 2-etylo-2-oksazoliny otrzymano stosując metodę „core-first” [15]. Do syntezy ramion gwiazd użyto sześciu- oraz trzy-

nastofunkcyjnych makroinicjatorów, na których polimeryzowano kationowo 2-etylo-2-oksazoliny. Gwiazdy oznaczono odpowiednio X-S6-PEOX i X-S13-PEOX.

Do inicjacji polimeryzacji 2-oksazolin stosuje się różne rodzaje inicjatorów, m.in.: kwasy Lewisa, silne kwasy protonowe i ich estry, jak również halogenki alkilowe. Estry kwasów to jedne z najbardziej efektywnych inicjatorów polimeryzacji oksazolin [18], dlatego do syntezy gwiazd wykorzystano sześćofunkcyjny heksa(4-nitrobenzenosulfonian) dipentaerytrytolu (Nos-DIPEN) i hiperrozgałęziony poliglicydol zawierający trzynaście tosylowych grup funkcyjnych (Tos-PGL) [schemat A (I)].

Pierwszy z opisywanych makroinicjatorów powstaje w reakcji dipentaerytrytolu z chlorkiem *p*-nitrobenzenosulfonowym, natomiast hiperrozgałęziony makroinicjator otrzymano na drodze chemicznej modyfikacji grup hydroksylowych hiperrozgałęzionego poliglicydolu chlorkiem *p*-toluenosulfonylu. W pracy wykorzystano hiperrozgałęziony poliglicydol o masie molowej $M_n = 1000$ g/mol, zsyntezowany w grupie profesora H. Freya [19]. Syntezę makroinicjatorów szczegółowo opisano w pracy [15].

W celu zoptymalizowania warunków polimeryzacji dobierano odpowiednią temperaturę, stosunek molowy inicjujących grup tosylowych lub nitrotosylowych do monomeru oraz rozpuszczalniki. Najlepsze rezultaty uzyskano prowadząc proces polimeryzacji w temp. 100°C w *N,N*-dimetyloacetamidzie. Polimeryzacje 2-etylo-2-oksazoliny, w warunkach użytych stężeń monomeru oraz inicjatora, pozwalających na otrzymanie polimerów gwiazdzistych o różnej długości ramion, przebiegały w sposób kontrolowany, potwierdzeniem tego jest liniowa charakterystyczna dla tego rodzaju procesu, zależność $\ln(M_0/M) = f(t)$.

W toku syntez pobierano kolejne próbki i przy użyciu KOH zakańczano oksazolinowe centra aktywne uzyskując polimery o różnych masach molowych. Masy molowe otrzymanych polimerów wyznaczano za pomocą chromatografii żelowej z wielokątowym rozpraszaniem światła. Do obliczeń w badaniach GPC-MALLS wyko-

rzystywano określone w niezależnych pomiarach wartości inkrementu współczynnika załamania światła dn/dc .

Wyznaczone masy molowe niewiele różnią się od założonych, obliczonych na podstawie zależności uwzględniającej konwersję monomeru ocenianą metodą chromatografii gazowej.

Rozkłady mas molowych otrzymanych polimerów są monomodalne i charakteryzują się małą dyspersyjnością, w granicach 1,10–1,32.

Aby potwierdzić zwartą strukturę gwiazd porównano ich rzeczywiste masy molowe (M_n GPC-MALLS) z pozornymi, obliczonymi z zastosowaniem kalibracji liniowymi standardami poli(2-etylo-2-oksazolinu) (M_n kalib.). Masy molowe: teoretyczne oraz uzyskane z kalibracji i z pomiarów rozpraszania światła przedstawiono w tabeli 2.

W wyniku przeprowadzonych polimeryzacji otrzymano serię sześć- i trzynastoramiennych gwiazd o stopniu polimeryzacji ramion zmieniającym się od 5 do 60.

Termowrażliwość gwiazd i ich zachowanie w roztworze

Najczęściej badaną grupą polimerów wrażliwych na bodźce są polimery termoczułe. Termowrażliwe polimery powyżej pewnej temperatury stają się nierozpuszczalne w wodzie. Są dobrze rozpuszczalne w niskiej temperaturze a wraz z jej wzrostem rozpuszczalność maleje [20]. Zjawisko termowrażliwości polimerów bardzo dobrze opisano w przypadku polimerów liniowych. W ostatnich latach jest dostępna coraz większa liczba prac poświęconych stosunkowo mało zbadanemu zachowaniu w roztworze i termowrażliwości makrocząsteczek o architekturze rozgałęzionej [21–25].

4 i 6 ramienne gwiazdy kopolimerowe

Otrzymane polimery gwieżdziste są zbudowane z kopolimerowych ramion, w których bloki poli(eteru *tert*-butyloglicydolowego) [schemat A (II)] są doczepione bezpośrednio do punktu rozgałęzienia i stanowią hydrofobowy rdzeń, a hydrofilowe bloki poliglicydolu tworzą powłokę gwiazdy. Gwiazdy różnią się właściwościami zależnie od struktury a przede wszystkim od stosunku ilości merów hydrofobowych do hydrofilowych.

Czteroramienne gwiazdy kopolimerowe, w których przeważa ilość merów hydrofobowych (1-S4-TBGL i 2-S4-TBGL), nie są rozpuszczalne w wodzie i dają opalizujące, stabilne roztwory, nawet w temperaturze bliskiej 0 °C. Pozostałe gwiazdy są rozpuszczalne w roztworach wodnych w temperaturze pokojowej. Roztwory wodne gwiazd czteroramiennych z przewagą hydrofilowych jednostek glicydolowych wykazują termowrażliwość, przy czym temperatura przejścia jest zależna od stosunku długości bloku hydrofobowego do hydrofilowego. Im dłuższy blok hydrofilowy, tym wyższa temperatura przejścia. Zakres temperatury przejścia otrzymanych kopolimerów wynosił 26–69 °C. Gwiazdy sześćoramiennne, zbudowane na rdzeniu dipentaerytrytolu i inozytolu, zawierające podobne ilości merów hydrofobowych i hydrofilowych (7-S6-TBGL i 8-S6-TBGL) nie wykazują termowrażliwości, a ich roztwory są klarowne nawet w temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia roztworu. Charakterystykę omawianych gwiazd kopolimerowych w roztworach wodnych przedstawia tabela 3.

T a b e l a 3. Właściwości gwiazd polieterowych w zależności od temperatury

T a b l e 3. Temperature properties of polyether stars

Polimer	Skład kopolimeru (jednego ramienia) <i>t</i> -BuOGL:Gl (¹ H NMR)	T_{CP} , °C (stężenie roztworu 2 g/dm ³)	Promień hydrodynamiczny R_h , nm
1-S4-TBGL	9,2:6,2	opalizujący roztwór	—
2-S4-TBGL	12:8	opalizujący roztwór	—
3-S4-TBGL	9,0:11,5	26	5,1 ^{*)}
4-S4-TBGL	10,6:15,0	51	5,2 ^{*)}
5-S4-TBGL	9,5:16,9	63	5,4 ^{*)}
6-S4-TBGL	9,0:20,3	69	6,5 ^{*)}
7-S6-TBGL	11,0:10,5	klarowny roztwór	5,7 ^{**)}
8-S6-TBGL	14:14	klarowny roztwór	5,1 ^{**)}

^{*)} Mierzone techniką DLS w temp. 15 °C.

^{**)} Mierzone techniką DLS w temp. 40 °C.

Z przedstawionych danych wynika, że o temperaturze przejścia decyduje nie tylko stosunek długości bloku hydrofobowego do hydrofilowego w ramieniu gwiazdy, ale również zależna od liczby ramion gęstość zewnętrz-

T a b e l a 2. Masy molowe otrzymanych polimerów gwieżdzistych

T a b l e 2. Molar masses of star polymers

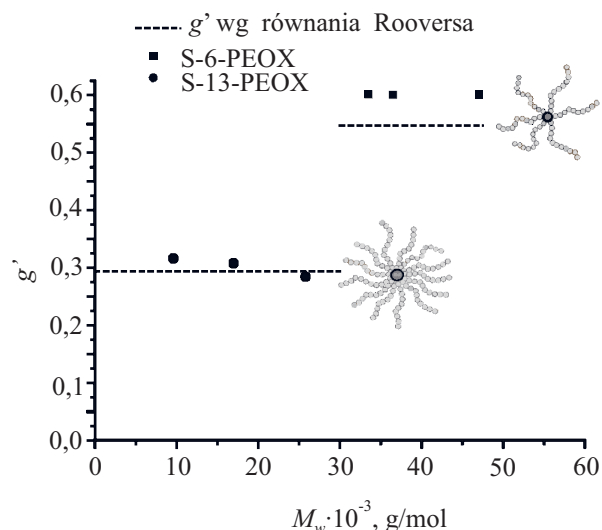
Polimer	Inicjator	M_n (teor), g/mol	M_n GPC-MALLS, g/mol	M_n kalib, g/mol	M_w/M_n	$DP_{ramienia}$
1-S6-PEOX	Nos-DIPEN	23 300	26 700	15 000	1,25	44
2-S6-PEOX	Nos-DIPEN	25 700	28 500	15 900	1,28	47
3-S6-PEOX	Nos-DIPEN	35 800	35 600	20 600	1,32	60
1-S13-PEOX	Tos-PGI	7 800	7 900	5 500	1,21	5
1-S13-PEOX	Tos-PGI	13 900	15 500	6200	1,10	11
1-S13-PEOX	Tos-PGI	65 400	23 200	14 600	1,11	17

nej powłoki hydrofilowej, izolującej hydrofobowy rdzeń od otoczenia. Podobny skład ramion w gwiazdach czteroramiennych prowadzi do ich termowrażliwości, zaś w sześcioramiennych zapewnia ich rozpuszczalność w wodzie do temperatury wrzenia roztworu.

Przeprowadzono również badania rozcieńczonych roztworów otrzymanych polimerów metodą dynamicznego rozpraszania światła DLS. Uzyskane wielkości promienia hydrodynamicznego R_h struktur kopolimerów w wodzie mieszczą się w przedziale 5,1–6,5 nm. Rozmiary te są zbyt duże dla izolowanych polimerów gwiazdystych o masach odpowiadających masie badanych gwiazd. Badane gwiazdy występują zatem w roztworach wodnych o określonych stężeniach nie w postaci unimerów, lecz niewielkich agregatów. Potwierdzają to badania DLS tych samych kopolimerów w N,N -dimetyloformamidzie, który jest dobrym rozpuszczalnikiem zarówno dla bloku hydrofobowego, jak i hydrofilowego. W tym wypadku kopolimery gwiazdyste występują jako pojedyncze gwiazdy, a ich rozmiary są tak małe (mniejsze niż 3 nm), że słaba intensywność rozpraszania nie pozwala na pomiar R_h .

Gwiazdy o ramionach z poli(2-etylo-2-oksazoliny)

Zachowanie się w roztworze gwiazd z ramionami zbudowanymi z poli(2-etylo-2-oksazoliny) scharakteryzowano na podstawie badań lepkościowych, porównując zachowanie gwiazd do ich liniowych homologów. Parametrem opisującym kształt makrocząsteczki rozgałęzionej w roztworze jest, tzw. współczynnik g' definiowany jako stosunek $[\eta]_{\text{star}}/[\eta]_{\text{lin}}$, gdzie $[\eta]_{\text{star}}$ i $[\eta]_{\text{lin}}$ to lepkość graniczna polimeru, odpowiednio, gwiazdystego i liniowego o takich samych wartościach M_w , mierzonych w takich samych warunkach. Wartości współczynnika g' gwiazd z trzynastoma i sześcioma ramionami są mniejsze od 1 (rys. 2), co wskazuje, że gwiazdy mają mniejsze wymiary cząsteczkowe niż liniowe polimery o takich samych masach molowych. Zgodnie z oczekiwaniami, gwiazdy z trzynastoma ramionami poli(2-etylo-2-oksazoliny) ($g' \approx 0,32$) są bardziej zwarte niż z sześcioma ramionami ($g' \approx 0,6$). Otrzymane wyniki porównano z obliczonymi na podstawie zależności uzyskanej przez Rooversa,



Rys. 2. Współczynniki rozgałęzienia g' w funkcji masy molowej gwiazd z ramionami poli(2-etylo-2-oksazoliny)

Fig. 2. Branching parameter g' vs. molar mass for stars with poly(2-ethyl-2-oxazoline) arms

versa, opisującej zachowanie gwiazd o funkcyjności $f \geq 6$ [26]. Z rys. 2 wynika, że równanie Rooversa lepiej opisuje lepkość gwiazd polioksazolinowych o większej liczbie ramion.

Temperaturę zmętnienia (T_{CP}) wodnych roztworów gwiazd polioksazolinowych, tak jak opisanych wcześniej gwiazd polieterowych, wyznaczono na podstawie pomiaru transmitancji UV-Vis. Stwierdzono, że wartości temperatury przejścia fazowego otrzymanych polimerów gwiazdystych mieszczą się w granicach 62–75 °C i są zależne od długości ramion gwiazdy — wartości te zmniejszają się ze zwiększeniem masy molowej ramion (tabela 4). Podobne zachowanie w wodzie obserwowano w przypadku innych polimerów gwiazdystych z termoczułymi ramionami, np. poli(metakrylanu N,N' -dimetyloaminoetylu) [27]. Obniżenie wartości T_{CP} ze wzrostem długości łańcucha obserwuje się również w liniowych poli(2-etylo-2-oksazolinach) [12].

Nie zaobserwowano przejścia fazowego w przypadku gwiazdy o masie molowej niższej niż 10 000 g/mol (polimer 1-S13-PEOX, tabela 4).

T a b e l a 4. Wartości temperatury zmętnienia wodnych roztworów gwiazd oraz liniowych polimerów poli(2-etylo-2-oksazolin) w zależności od masy molowej (stężenie 5 g/dm³)

T a b l e 4. Values of cloud point temperature of water solutions of stars and linear poly(2-ethyl-2-oxazoline) as a function of molar mass (conc. 5 g/L)

Polimer gwiazdysty	M_n GPC-MALLS, g/mol	T_{CP} , °C	Polimer liniowy	M_n GPC-MALLS, g/mol	T_{CP} , °C
1-S6-PEOX	26 700	73	1-LIN-PEOX	13 500	81
2-S6-PEOX	28 500	63	2-LIN-PEOX	29 900	77
3-S6-PEOX	35 600	62	3-LIN-PEOX	39 000	73
1-S13-PEOX	7 900	—	4-LIN-PEOX	44 800	72
1-S13-PEOX	15 500	75	5-LIN-PEOX	53 600	68
1-S13-PEOX	23 200	66			

Wartości T_{CP} otrzymanych gwiazd porównano z temperaturą przejścia liniowych poli(2-etylo-2-oksazolin) o podobnej długości łańcuchów (tabela 4). Połączenie merów oksazolinowych w strukturę gwiazdy powoduje spadek wartości T_{CP} takiej polioksazoliny o 10–20 °C w stosunku do temperatury przejścia polimeru o takiej samej co gwiazda liczbie merów, lecz tworzących liniowy łańcuch.

PODSUMOWANIE

Opisane polimery gwieździste, zarówno zbudowane z bloków polieterowych, jak i z łańcuchów poli(2-etylo-2-oksazolinowych), wykazują termowrażliwość w roztworach wodnych. W obu wypadkach synteza jest wystarczająco dobrze kontrolowanym procesem, aby można było otrzymać gwiazdy o zaprojektowanych parametrach, takich jak: liczba i długość ramion, masa molowa i jej niewielka dyspersja. Inny jest natomiast zakres możliwości sterowania właściwościami uzyskanych polimerów gwieździstych a zwłaszcza temperaturą ich przejścia fazowego w roztworach wodnych. W przypadku gwiazd o ramionach zbudowanych z polioksazolin, tj. z termoczułego homopolimeru, temperatura zmętnienia roztworów wodnych zależy głównie od długości ramion gwiazdy. Im dłuższe ramiona, przy stałej ich liczbie w makrocząsteczce, tym temperatura przejścia jest niższa, podobnie jak w wypadku liniowych cząsteczek tego polimeru. Zastosowanie do budowy gwiazdy jednocześnie hydrofilowego rdzenia i krótkich ramion ($DP \sim 5$) powoduje utratę termowrażliwości, natomiast przedłużenie ramion pozwala na uzyskanie przez takie makrocząsteczki wrażliwości na zmianę temperatury, przy czym przedłużanie ramion obniża temperaturę przejścia.

W wypadku amfifilowych gwiazd kopolieteryowych zakres temperatury przejścia fazowego jest znacznie większy niż gwiazd oksazolinowych. Temperatura ta zależy od stosunku długości bloków hydrofobowych do hydrofilowych, wzrasta wraz ze wzrostem długości bloków hydrofilowych i ich liczby w zewnętrznej warstwie makrocząsteczki. Wzrost liczby zewnętrznych bloków hydrofilowych kopolieteryowych gwiazd, wynikający ze wzrostu funkcjonalności rdzenia z 4 do 6, powoduje wytworzenie wokół hydrofobowego rdzenia gwiazd zwartej hydrofilowej otoczki, co poprawia ich solwatację i powoduje, że przestają być termowrażliwe. Dzieje się tak mimo to, że stosunek merów hydrofobowych do hydrofilowych w sześcioramionnych gwiazdach jest analogiczny jak ten w czteroramionnych.

LITERATURA

- Higashihara T., Hayashi M., Hirao A.: *Prog. Polym. Sci.* 2011, **36**, 323.
- Gao H., Matyjaszewski K.: *Prog. Polym. Sci.* 2009, **34**, 317.
- Hadjichristidis N., Iatrou H., Pitsikalis M., Mays J.: *Prog. Polym. Sci.* 2006, **31**, 1068.
- Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H.: *Chem. Rev.* 2001, **101**, 3747.
- Schmalz A., Hanisch M., Schmalz H., Mueller A. H. E.: *Polymer* 2010, **51**, 1213.
- Li J., Ren J., Cao Y., Yuan W.: *Polymer* 2010, **51**, 1301.
- Zhou J., Wang L., Ma J., Wang J., Yu H., Xiao A.: *Eur. Polym. J.* 2010, **46**, 1288.
- Choi I., Gunawidjaja R., Suntivich R., Tsitsilianis C., Tsukuruk V. V.: *Macromolecules* 2010, **43**, 6818.
- Schumacher M., Ruppel M., Kohlbrecher J., Burkhardt M., Plamper F., Drechsler M., Mueller A. H. E.: *Polymer* 2009, **50**, 1908.
- Ranganathan K., Deng R., Kainthan R. K., Wu Ch., Brooks D. E., Kizhakkedathu J. N.: *Macromolecules* 2008, **41**, 4226.
- Schild H. G.: *Prog. Polym. Sci.* 1992, **17**, 163.
- Christova D., Velichkova R., Loos W., Goethals E., Du Prez F.: *Polymer* 2003, **44**, 2255.
- Lutz J.-F.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008, **46**, 3459.
- Shibata T., Kanaoka S., Aoshima S.: *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 7497.
- Kowalczyk A., Kronek J., Bosowska K., Trzebicka B., Dworak A.: *Polym. Int.* 2011, **60**, 1001.
- Fitton A. O., Hill J., Jane D., Millar R.: *Synthesis* 1987, 1140.
- Libera M., Trzebicka B., Kowalczyk A., Wałach W., Dworak A.: *Polymer* 2011, **52**, 250.
- Miyamoto M., Aou K., Saegusa T.: *Macromolecules* 1991, **24**, 11.
- Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Muelhaupt R.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4240.
- Utrata-Wesołek A., Trzebicka B., Dworak A.: *Polimery* 2008, **53**, 717.
- Roeser J., Moingeon F., Heinrich B., Masson P., Arnaud-Neu F., Rawiso M., Mery S.: *Macromolecules* 2011, **44**, 8925.
- Libera M., Wałach W., Trzebicka B., Rangelov S., Dworak A.: *Polymer* 2011, **52**, 3526.
- Zheng Y., Zhong L., Huang W., Zhou Y., Yan D.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2010, **48**, 4428.
- Luo S., Hu X., Zhang Y., Ling C., Liu X., Chen S.: *Polym. J.* 2011, **43**, 41.
- Luo S., Hu X., Ling C., Liu X., Chen S., Han M.: *Polym. Int.* 2011, **60**, 717.
- Roovers J.: „Dilute solution properties of regular star polymers” w „Star and Hyperbranched Polymers” (red. Mishra M., Kobayashi S.), Marcel Dekker, New York 1999, str. 285–341.
- Hu H., Fan X. D., Cao Z. L.: *Polymer* 2005, **46**, 9514.