

**HORYZONTY NAUKI 2016**  
**– FORUM PRAC DYPLOMOWYCH,**  
**WYDZIAŁ CHEMII UJ, 17–18 MAJA 2016**

**SZCZOTKI POLIMEROWE – OTRZYMYWANIE,**  
**CHARAKTERYZACJA, ZASTOSOWANIE**

**POLYMER BRUSHES – SYNTHESIS,**  
**CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS**

**Artur Jarema Wójcik**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński*  
*ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków*  
*e-mail: artur2.wojcik@student.uj.edu.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Metody otrzymywania szczotek polimerowych
  - 1.1. Rodzaje polimeryzacji
  - 1.2. Kontrola struktury przestrzennej
  - 1.3. Funkcjonalizacja zsyntezowanych układów
2. Metody charakteryzowania szczotek polimerowych
3. Właściwości i zastosowanie szczotek polimerowych
  - 3.1. Szczotki polimerowe wrażliwe na bodźce zewnętrzne
  - 3.2. Kontrolowana adhezja komórek
  - 3.3. Modyfikacje powierzchni nowoczesnych materiałów opartych na grafenie
  - 3.4. Chromatografia

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---



**Artur Jarema Wójcik** – ur. w 1993 r. w Szczecinie. Student I roku Chemii oraz Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych (II stopnia) na Uniwersytecie Jagiellońskim; członek Zespołu Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów Wydziału Chemii UJ, w którym prowadzi pod opieką dra hab. Szczepana Zapotocznego, prof. UJ, badania dotyczące przewodzących szczotek polimerowych. Pracę licencjacką, zatytułowaną: „Optymalizacja struktury i synteza monomerów wykorzystywanych do otrzymywania przewodzących szczotek polimerowych” ob-

ronił na Wydziale Chemii UJ w 2015 r. Od lipca 2014 r. związany z krakowską firmą biotechnologiczną Selvita S.A.

## ABSTRACT

In 1959 Feynman said the future of engineering and science belongs to the nanotechnology [1, 2]. After fifty-seven years it has been proved that he was completely right. A perfect example of systems obtained in a nanometers scale, with huge development potential is a polymer brush.

Polymer brushes consist of polymer chains tethered by one end to a commonly solid substrate. For a sufficiently high grafting density the macromolecules are arranged sticking out perpendicularly to the surface. Such systems could be prepared following two main strategies: “grafting to” and “grafting from” processes by means of various polymerization methods. The most popular ones are controlled radical polymerizations, especially surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) [3], but brushes may also be fabricated using surface-initiated anionic or cationic polymerization processes.

The architecture of the polymer systems could be very precisely controlled by selection of monomers used for the polymerization, substrates, types of solvents, temperature and duration of the whole synthesis. A postmodification of the produced brushes is also possible [4, 5].

Both structure and composition of polymer brushes may be characterized by means of numerous methods applied for a surface characterization including grazing-angle infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) or even gel permeation chromatography (GPC) [6].

Thanks to the above mentioned distinguishing properties polymer brushes have found a lot of applications. They have been used e.g. in the construction of modified graphene surfaces (they improved solubility, mechanical properties, thermal stability and electrical conductivity of the material), by manipulation of cell adhesion processes, in the column chromatography (to change quality of the stationary phase what enabled more efficient proteins separation) etc. [4].

In this review the synthesis, characterization and applications of varied polymer brushes are discussed.

Keywords: nanotechnology, polymer brushes, SI-ATRP, “grafting from” process

Słowa kluczowe: nanotechnologia, szczotki polimerowe, SI-ATRP (inicjowana powierzchniowo polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu, ang. *Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization*), proces „szczepienia z”

---

---

## WPROWADZENIE

Mianem nanotechnologii określa się naukę, inżynierię i technologię, których przedmiot zainteresowań stanowią materiały, w przypadku których przynajmniej jeden z wymiarów mieści się w rozmiarze 1–100 nm ( $1\text{--}100 \times 10^{-9}$  m) [1]. Niezwykle dynamiczny rozwój tej dyscypliny badań zapoczątkował w 1959 r. Feynman, prezentując na spotkaniu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego na Kalifornijskim Instytucie Technologicznym wykład zatytułowany „There’s Plenty of Room at the Bottom” (ang. Dużo zmieści się u podstaw lub Tam na dole jest jeszcze dużo miejsca). Rozwijając koncepcję miniaturyzacji podstawowych urządzeń elektronicznych oraz możliwości wykorzystania technologii operującej w skali nanometrowej ukazał on ogromny potencjał drzemiący w tego typu układach, a ponadto precyzyjnie nakreślił obecne w światowych badaniach tendencje do zdobywania bezpośredniej i pełnej kontroli nad coraz to mniejszymi porcjami materii [2]. Opanowanie tych umiejętności pozwoliłoby w przyszłości na tworzenie systemów o ściśle zdefiniowanym składzie czy strukturze przestrzennej, a także na ich daleko idącą funkcjonalizację odpowiadającą *stricte* stawianym wymaganiom. Już w dzisiejszych czasach nanomateriały wykazują charakterystyczne właściwości, których nie da się osiągnąć w przypadku żadnego innego typu substancji (vide: grafen, nanorurki węglowe). Jeden z podstawowych przykładów takich układów o rozmiarach rzędu  $10^{-9}$  m stanowią posiadające ogromny potencjał rozwojowy szczotki polimerowe.

Szczotki polimerowe (ang. *polymer brushes*) to zbiór ułożonych równolegle względem siebie łańcuchów polimerowych przytwierdzonych jednym z końców do wybranego podłoża [3]. Identyčną strukturą charakteryzują się np. główki od szczoteczki do zębów – są one tylko ok. miliona razy większe. Aby wspomniane łańcuchy przyjęły odpowiednią konformację gęstość szczepienia musi być stosunkowo duża, tzn. odległości,  $d$ , pomiędzy punktami ich zaczepienia do zadanej powierzchni powinny przyjmować niewielkie wartości. Szczegółowa definicja podaje, że wysokość szczotek,  $H$ , osiąga w takich układach wartość większą aniżeli średnia kwadratowa odległości,  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ , między końcami tych samych łańcuchów polimerowych w tym samym rozpuszczalniku (lecz już odseparowanych od podłoża) (Wzór 1), a ponadto spełniona jest nierówność zadana Wzorem 2 [4].

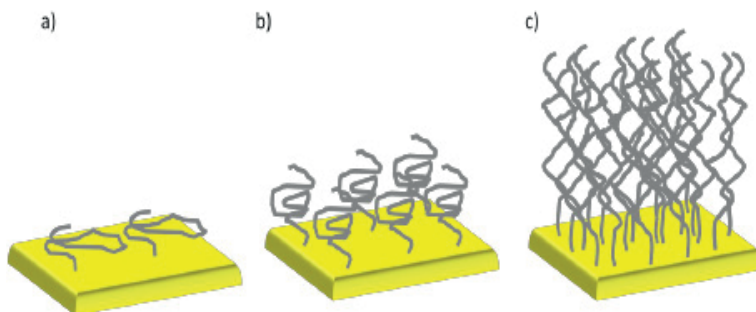
$$H > [r^2]^{(1/2)} \quad (1)$$

$$d < [r^2]^{(1/2)} \quad (2)$$

Taka architektura gwarantuje, iż w wyniku oddziaływań sterycznych sąsiadujących segmentów pojedynczych „włókienek” polimerowych ulegną one wyprostowaniu i ułożą się prostopadle do podłoża. W innym przypadku nie zaobserwuje się struktury typu szczotka, ale raczej typu grzybowego (ang. *mushroom conformation*) lub nawet naleśnikowego (ang. *pancake conformation*) (Rys. 1) [4]. Do pozostałych czynników wpływających na przyjmowaną przez części składowe układu konfor-

mację należą struktura łańcuchów polimerowych, rodzaj użytego rozpuszczalnika, siła jonowa oraz wartość pH otaczającego medium, a także intra- i intermolekularne oddziaływania elektrostatyczne [5].

W przypadku opisywanych systemów rolę podłoża mogą z powodzeniem pełnić różnorodne materiały, takie jak metale i ich tlenki, półprzewodniki, polimery organiczne. Doskonałymi przykładami są: złoto, ITO (mieszany tlenek indy i cyny, ang. *indium tin oxide*), porowaty tlenek glinu, mika, krzem, grafen, a nawet kapsuły polimerowe. Również kształt pokrywanej powierzchni nie stanowi praktycznie żadnego czynnika limitującego, albowiem może ona być zarówno płaska, jak i cylindryczna, kulista czy pofałdowana [6].



Rysunek 1. Możliwe struktury polimerów szczepionych na powierzchni: (a) struktura naleśnikowa (bardzo mała gęstość szczepienia łańcuchów polimerowych), (b) struktura grzybowa (średnia gęstość szczepienia łańcuchów polimerowych), (c) struktura gęstej szczotki polimerowej (wysoka gęstość szczepienia). Umieszczono za zgodą z [6]

Figure 1. The possible conformations of the surface-tethered polymer chains: “pancake-like” conformation (very low grafting density), (b) “mushroom” conformation (intermediate grafting density), (c) brush-type conformation (high grafting density). Reprinted with permission from ref. 6

Opis teoretyczny szczotek polimerowych jako pierwszy zaproponował Alexander [7]. Pomimo przyjęcia uproszczonych założeń (rozpatrywano tylko układ monodispersyjnych łańcuchów złożonych z  $N$  segmentów szczepionych na płaskiej, nieadsorbującej powierzchni) bardzo dobrze powiązał on wysokość uzyskiwanych układów,  $H$ , z liczbą segmentów,  $N$ , oraz gęstością szczepienia,  $\sigma$ . Wartość wielkości  $H$  zależy ponadto od rodzaju rozpuszczalnika – czy dobrze solwuje on makromolekuły (Wzór 3), czy też nie (Wzór 4).

$$H \sim N \cdot \sigma^{(1/3)} \quad (3)$$

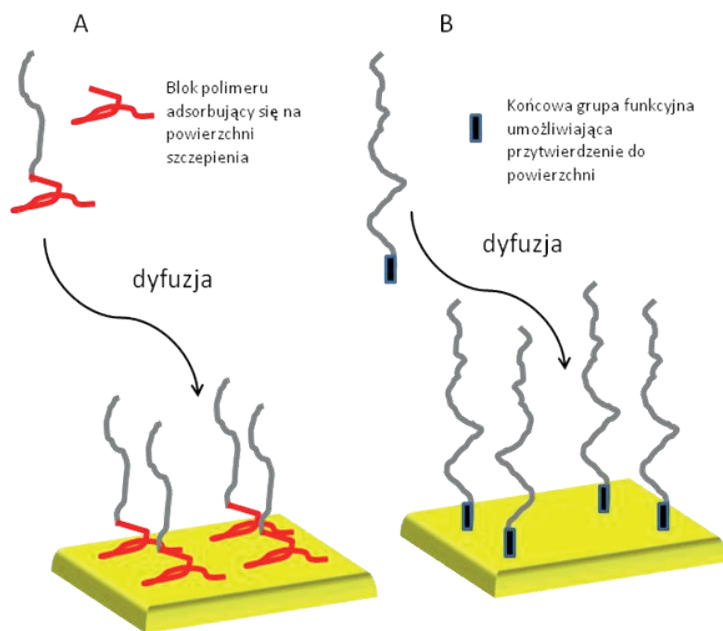
$$H \sim N \cdot \sigma^{(1/2)} \quad (4)$$

Obecnie stosuje się również opis teoretyczny powstały w oparciu o metodę pola uśrednionego. Na podstawie uzyskanych wyników tworzy się profil gęstości szczotek polimerowych. Jednak rezultaty zgodne w zadowalającym stopniu z doświadczeniem otrzymuje się jedynie dla umiarkowanych wartości  $\sigma$  oraz dla dużej masy

cząsteczkowej szczepionych polimerów. Założenia przytoczonej metody nie sprawdzają się w przypadku układów z bardzo małymi odległościami pomiędzy punktami zaczepienia łańcuchów makromolekuł (z uwagi na ich silne wzajemne oddziaływania) [6].

## 2. METODY OTRZYMYWANIA SZCZOTEK POLIMEROWYCH

Łańcuchy polimerowe mogą zostać przytwierdzone do podłoża na kilka sposobów. Dwa podstawowe dotyczą adsorpcji fizycznej [8] oraz chemisorpcji [9]. Pierwszy z nich obejmuje oddziaływania elektrostatyczne, van der Waalsa czy wiązania wodorowe, natomiast drugi – tworzenie wiązań kowalencyjnych (Rys. 2).



Rysunek 2. Szczepienie łańcuchów polimerowych na drodze: (A) adsorpcji fizycznej lub (B) chemisorpcji – metoda „szczepienia do”. Umieszczono za zgodą z [6]

Figure 2. The attachment of prefabricated polymers via either (A) physisorption or (B) chemisorption – the “grafting to” strategy. Reprinted with permission from ref. 6

Adsorpcja fizyczna stanowi odwracalny proces polegający na samoorganizacji (ang. *self-assembly*) polimerowych surfaktantów lub łańcuchów węglowodorowych posiadających na swoich końcach aktywne grupy funkcyjne. Z tego też względu opisywana metoda najlepiej sprawdza się w przypadku kopolimerów blokowych, do których dobiera się odpowiednie rozpuszczalniki i pokrycia szczepionych powierzchni, tak aby jeden fragment makromolekuły wykazywał selektywnie większe powinowactwo względem cząsteczek otaczającego medium (był lepiej solubi-

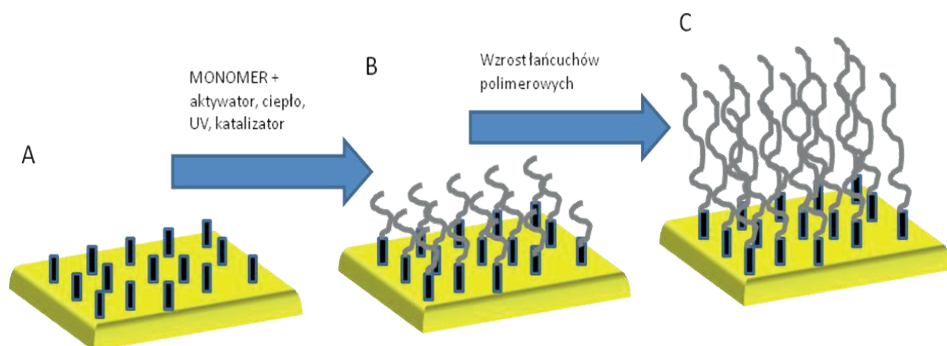
lizowany), natomiast druga część tej samej makromolekuły charakteryzowała się już silniejszymi oddziaływaniami z podłożem, stanowiąc niejako „kotwicę” (ang. *anchor*) całego łańcucha unieruchamiającą go na zadanej warstwie. Kwestia ostatecznego uzyskanie struktury szczotki zależy jednak od wielu czynników, do których należą: skład, architektura i masa cząsteczkowa kopolimeru, rodzaje rozpuszczalnika i szczepionej powierzchni, oddziaływania pomiędzy nimi a poszczególnymi blokami makromolekuły. Gęstość otrzymanej szczotki, a także jej rozmiary stanowią rezultat procesów równowagowych kontrolowanych termodynamicznie, choć w niewielu wypadkach kluczowe okazują się aspekty kinetyczne [5].

Drugi sposób przytwierdzania łańcuchów polimerowych do wybranego podłoża polega natomiast na nieodwracalnym tworzeniu trwałych wiązań atomowych pomiędzy ugrupowaniami końcowymi makromolekuł a szczepioną powierzchnią. W przeciwieństwie do układów otrzymanych w wyniku adsorpcji fizycznej (które często są niestabilne w warunkach zmieniającej się temperatury, typu rozpuszczalnika, pH roztworu, a nawet w obecności małych cząsteczkowych związków wykazujących duże powinowactwo do podłoża) szczotki uzyskane na drodze chemisorpcji wykazują bardzo dużą trwałość przy nawet skrajnie różnych parametrach otoczenia. Na skutek tego naukowcy zdecydowanie częściej posługują się drugą z wymienionych metod przytwierdzania łańcuchów polimerowych do wybranej powierzchni [5].

Istnieją dwie strategie zrealizowania wspomnianych połączeń. Pierwsza, zwana „grafting to” (z ang. szczepienie do, używana również w przypadku występowania adsorpcji fizycznej) (Rys. 2), polega na przyłączeniu do wybranego podłoża wcześniej utworzonych łańcuchów polimerowych. Pomimo faktu, iż praktyczne zrealizowanie tego podejścia jest stosunkowo proste i nie wymaga przeprowadzania żadnych skomplikowanych syntez, to jednak posiada ono kilka cech sprawiających, iż nie jest powszechnie stosowane przez badaczy. Mianowicie bardzo trudno otrzymać tą metodą grube i gęste szczotki polimerowe – uniemożliwiają to coraz silniejsze (w miarę naszczepiania kolejnych makromolekuł) międzycząsteczkowe odpychania steryczne i przebiegająca coraz wolniej dyfuzja nowych łańcuchów z roztworu ku modyfikowanej powierzchni. Ponadto wykorzystanie w syntezie polimerów o dużej masie cząsteczkowej obniża wydajność reakcji pomiędzy aktywnymi grupami końcowymi łańcuchów a podłożem [5, 10].

Większości wymienionych wyżej problemów pozwala uniknąć druga z opisywanych strategii postępowania – tzw. „grafting from” (z ang. szczepienie z) (Rys. 3). Procedura postępowania obejmuje w tym przypadku dwa etapy. Początkowo na szczepionej powierzchni są generowane chemicznie (albo na drodze samoorganizacji) cząsteczki inicjatora, po czym następuje proces stopniowego wydłużania łańcuchów przyszłej szczotki na skutek przebiegającej *in situ* polimeryzacji obecnych w otaczającym medium monomerów. Zapoczątkowanie wzrostu długości makromolekuł odbywa się na drodze termicznej, chemicznej lub fotochemicznej. Również sam mechanizm opisywanych zjawisk można dostosować zarówno do rodzaju szczepionej powierzchni, jak i typu stosowanego polimeru, co dodatkowo pozwala

eksperymentatorowi stosunkowo precyzyjnie sterować grubością, składem oraz architekturą generowanych szczotek. Obecnie stosowane metody obejmują polimeryzację wolnorodnikową (ang. *free radical polymerization*), kontrolowaną polimeryzację rodnikową (ang. *controlled radical polymerization*), polimeryzację anionową i kationową (ang. *anionic and cationic polymerization*), a także metatetyczną polimeryzację cykloolefin z otwarciem pierścienia – ROP (ang. *ring opening metathesis polymerization*). Poniżej zostaną dokładniej scharakteryzowane wybrane rodzaje polimeryzacji z uwzględnieniem polimeryzacji rodnikowych, a to z uwagi na ich popularność i obecne trendy w nauce zmierzające do ich jeszcze powszechniejszego wykorzystania w tworzeniu przedstawianych układów [11–13].



Rysunek 3. Schemat metody „szczepienia z”: (A) generowanie molekuł inicjatora na powierzchni szczepienia, (B) inicjowanie wzrostu łańcuchów polimerowych, (C) dalszy przebieg polimeryzacji. Umieszczono za zgodą z [6]

Figure 3. The scheme of the “grafting from” strategy: (A) the generation of initiator species at the surface of the substrate, (B) the initiation of chain-growth, (C) the further steps of polymerization. Reprinted with permission from ref. 6

Na drodze wymienionych wyżej metod uzyskuje się szczotki o wysokościach dochodzących do nawet 2000 nm (podczas gdy średnie wartości wysokości wyprostowanych łańcuchów w przypadku stosowania procedury „szczepienia do” oscylują w granicach 5–10 nm), przy zachowaniu gęstości szczepienia na poziomie 3 nm [5].

### 1.1. RODZAJE POLIMERYZACJI

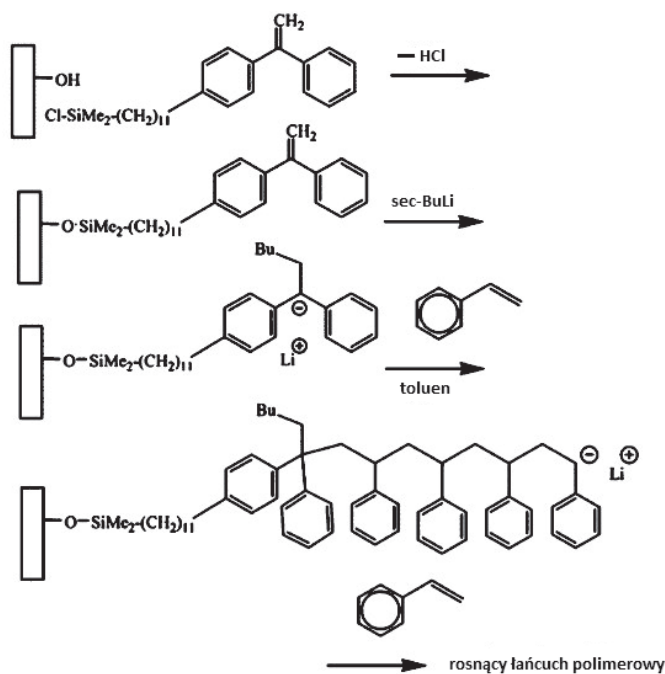
#### Powierzchniowo inicjowana polimeryzacja anionowa

Pierwszy z wymienionych typów tworzenia łańcuchów makromolekuł stanowi przykład polimeryzacji addycyjnej, w przypadku której immobilizowane na szczepionej powierzchni anionowe centrum aktywne jest generowane już na etapie inicjacji. Następnie stopniowo przyłączają się do niego obecne w roztworze monomery (etap propagacji), tak że zawsze na wolnym końcu tworzonej cząsteczki znajduje się



fragment zdolny do reakcji z kolejną molekułą. Aby uniknąć przedwczesnej terminacji lub nawet częściowej degradacji budowanych łańcuchów, cały proces rozpoczynają cząsteczki inicjatora w tym samym czasie na wszystkich centrach anionowych przytwierdzonych trwale do podłoża, wzrost długości łańcuchów przebiega z przybliżoną stałą szybkości, a etap końcowy ma miejsce dopiero w przypadku wprowadzenia do mieszaniny substancji gwarantującej ostateczną dezaktywację tworzonych łańcuchów (ang. *quenching*). Takie działania pozwalają na uzyskanie układów jednorodnych o niskich wartościach wskaźnika dyspersji,  $D_M < 1,1$  (ang. *dispersity*) [5, 6].

Czynnikami limitującymi praktyczne zastosowanie polimeryzacji anionowej (identyczne występują w przypadku odmiany kationowej) są kwestie dobrania właściwego zestawu inicjatora, monomeru i rozpuszczalnika, konieczność stosowania odczynników o wysokim stopniu czystości (pozbawionych dodatkowo śladów wody), a także konieczność prowadzenia procesu w atmosferze gazu obojętnego (najlepiej argonu). Dobór właściwego inicjatora odgrywa kluczową rolę w kontroli masy otrzymanych polimerów.



Rysunek 4. Schemat metody „szczepienia z” (polimeryzacja anionowa): (A) generowanie molekuł inicjatora na powierzchni szczepienia, (B) inicjowanie wzrostu łańcuchów polimerowych, (C) dalszy przebieg polimeryzacji. Umieszczono za zgodą z [14]. Prawa autorskie 2016, American Chemical Society

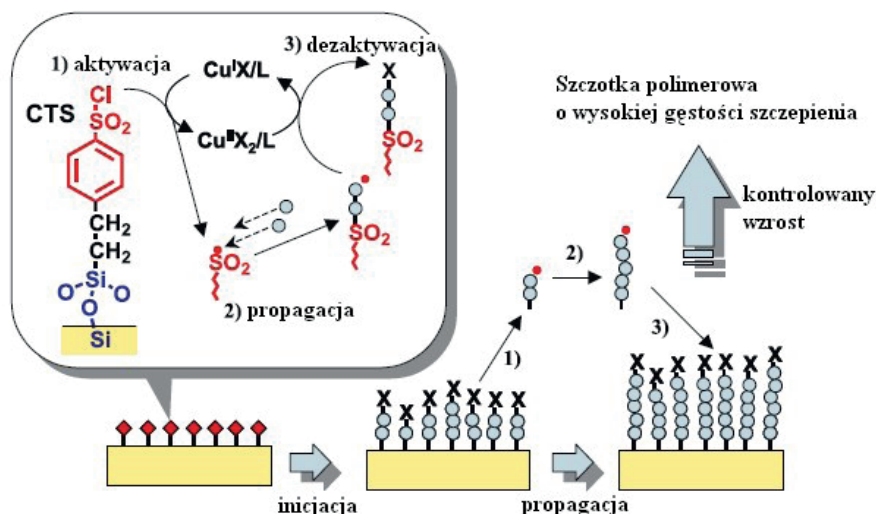
Figure 4. The scheme of the “grafting from” strategy (anionic polymerization): (A) the generation of initiator species at the surface of the substrate, (B) the initiation of chain-growth, (C) the further steps of polymerization. Reprinted with permission from ref. 14. Copyright 2016, American Chemical Society

W charakterze podłoża najlepiej sprawdzają się płytki krzemowe bądź złote, pokryte samoorganizującymi się warstwami allilosilanów lub organicznych tioli (odpowiednio) zawierających na swoich końcach odpowiednie grupy funkcyjne. Opisywana metoda gwarantuje uzyskanie pokrycia o łatwo kontrolowanej gęstości szczytowania i czystości. Proces inicjacji wzrostu łańcuchów polimerowych odbywa się w wyniku wprowadzenia do układu np. związków organolitowych. Wytworzone aktywne karboaniony reagują z dobranym uprzednio monomerem, tworząc pożądane makromolekuły [6]. Schemat takiej polimeryzacji został zamieszczony na Rysunku 4.

### **Powierzchniowo inicjowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu** – SI-ATRP (ang. *Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization*)

Zalicza się ją do grona najczęściej wykorzystywanych w praktyce kontrolowanych polimeryzacji rodnikowych, których główne zalety stanowią dobrze poznany mechanizm, łatwość wykonania syntezy czy też ogromna różnorodność możliwych do otrzymania makromolekuł. Choć stopień polidispersji wytwarzanych łańcuchów jest nieco większy niż w przypadku opisanego wyżej wariantu polimeryzacji anionowej (tzw. polimeryzacji żywej, gdzie  $D_M < 1,1$ ), to i tak uzyskane wyniki w pełni satysfakcjonują eksperymentatorów [6]. W obliczu możliwości wykorzystania metody zarówno w wodnych, jak i w organicznych środowiskach reakcji, a także jej dużej tolerancji względem szerokiego zakresu grup funkcyjnych obecnych w przetwarzanych cząsteczkach fakt ten nie odgrywa praktycznie żadnej roli [4].

Aby przeprowadzić proces SI-ATRP w roztworze, w wyniku którego otrzyma się szczytki polimerowe, należy skomponować mieszaninę reakcyjną składającą się z: jonów metalu przejściowego ( $Me^n$ ) zdolnego do jednostkowej zmiany swojego stopnia utlenienia i rozbudowy swojej strefy koordynacyjnej w rezultacie przyłączenia liganda (L), co z kolei doprowadzi do wytworzenia kompleksu ( $Me^n/L$ ), przeciwjonu (X) mogącego z powodzeniem wchodzić w oddziaływania z centrum metalicznym, immobilizowanego na zadanym podłożu inicjatora, a także monomerów (M). Rolę aktywatora w omawianym typie polimeryzacji pełni kompleks  $Me^n/L$ , który odszczepia od inicjatora bądź od nieaktywnego łańcucha polimerowego (RX) atom X (najczęściej jest to halogenek). Proces ten przebiegający według mechanizmu rodnikowego skutkuje utlenieniem atomu metalu w kompleksie i wykształceniem molekuł  $Me^{n+1}X/L$ . Natomiast powstały w tym samym czasie aktywny rodnik organiczny  $R^*$  ulega propagacji w wyniku przyłączenia kolejnych cząsteczek M, aż do momentu terminacji będącej rezultatem wejścia w reakcję z dezaktywowaną formą katalizatora  $Me^{n+1}X/L$ . Obserwuje się wówczas zakończenie wzrostu łańcucha i odtworzenie aktywnego katalitycznie kompleksu metalu  $Me^n/L$  (Rys. 5) [6].



Rysunek 5. Schemat inicjowanej powierzchniowo polimeryzacji rodnicowej z przeniesieniem atomu – SI-ATRP. Umieszczono za zgodą z [6]

Figure 5. The scheme of the surface-initiated atom transfer radical polymerization – SI-ATRP. Reprinted with permission from ref. 6

Za kontrolowany przebieg polimeryzacji typu SI-ATRP jest w głównym stopniu odpowiedzialny aktywator, tzn. kompleks metalu przejściowego. Największą popularnością w gronie pierwiastków do tego celu używanych cieszy się miedź (z uwagi na efektywność i uniwersalność powstałych aktywatorów), choć w literaturze spotyka się także doniesienia o wykorzystaniu kompleksów, których atomy centralne stanowią atomy tytanu, molibdenu, żelaza, rutenu, niklu oraz palladu [16]. Rolę ligandów pełnią z powodzeniem związki polidentne (wielokleszczowe, np. 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan – CYCLAM). W charakterze przeciwjonów, tak jak już wspomniano, stosuje się przeważnie halogenki [16].

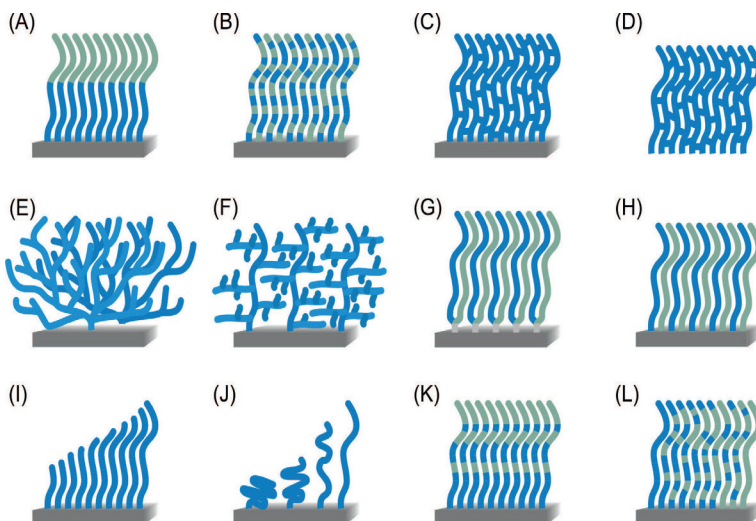
Czynnikami wpływającymi na szybkość przebiegu procesu tworzenia szczotek polimerowych są: stężenie inicjatora i gęstość jego naszczepienia, a także stosunek stężeń aktywatora do dezaktywatora (czyli form  $Me^n/L$  do  $Me^{n+1}X/L$ ) [6].

Reasumując – udowodniono, iż SI-ATRP stanowi doskonałą metodę otrzymywania szczotek polimerowych. Jest ona uniwersalna, kompatybilna z dużą ilością różnorodnych monomerów czy obecnych w nich grup funkcyjnych, a ponadto stosunkowo odporna na obecność zanieczyszczeń w układzie reakcyjnym. Nawet obecność niewielkich ilości gazowego tlenu nie przeszkadza w wydajnym przeprowadzeniu całego procesu, albowiem jest on bardzo szybko usuwany w wyniku reakcji z nadmiarem katalizatora. Ponadto łatwo dostępne w handlu odczynniki (niezbędne katalizatory, inicjatory powierzchniowe) o odpowiedniej dla ATRP czystości, czy też możliwość ich stosunkowo łatwej syntezy we własnym laboratorium sprawiają, że opisywana metoda stanowi (z punktu widzenia realizacji samego eksperymentu) bardzo atrakcyjną technikę. Posiada ona jednak również kilka wad.

Użycie pochodnych pirydyny lub kwasów karboksylowych w charakterze monomerów stanowi nie lada wyzwanie dla eksperymentatora, albowiem skutecznie kompleksują one metaliczne katalizatory (lub wchodzi z nimi w inne oddziaływania). Ponadto kwestia dokładnego usunięcia katalizatora z otrzymanych szczotek może być decydująca dla wykorzystania zsyntetyzowanych układów do celów biomedycznych oraz konstrukcji systemów elektronicznych [4].

## 1.2. KONTROLA STRUKTURY PRZESTRZENNEJ

W zależności od stosowanych substratów (ich rodzaju, względnych ilości wybranych monomerów w mieszaninie), rodzaju podłoża i osadzonych na nim inicjatorów, a także warunków prowadzenia reakcji (czas, rozpuszczalniki) metoda inicjowanej powierzchniowo kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej pozwala na uzyskanie zdecydowanej większości znanych rodzajów szczotek polimerowych, począwszy od układów zbudowanych z kopolimerów blokowych, przez kopolimery statystyczne, po tzw. układy wolnostojące (ang. *free-standing*) nie posiadające trwałego podłoża (Rys. 6). Warto również podkreślić, iż właściwe powiązanie ze sobą poszczególnych czynników pozwala ściśle kontrolować architekturę otrzymywanych systemów, zarówno ich skład jakościowo-ilościowy, jak i przestrzenne rozmieszczenie łańcuchów na szczepionej powierzchni. Przykładowo można operować gęstością szczotek polimerowych poprzez: wprowadzanie do mieszaniny reakcyjnej odczynników chemicznych reagujących częściowo z unieruchomionym na podłożu inicjatorem, ale już niezdolnych do samej polimeryzacji, zmianę typu inicjatora, jednoczesne wprowadzanie kilku jego rodzajów, a nawet poprzez stosowanie techniki kontaktowej litografii dla generowania odpowiednich matryc poddawanych dalszemu szczepieniu [4].



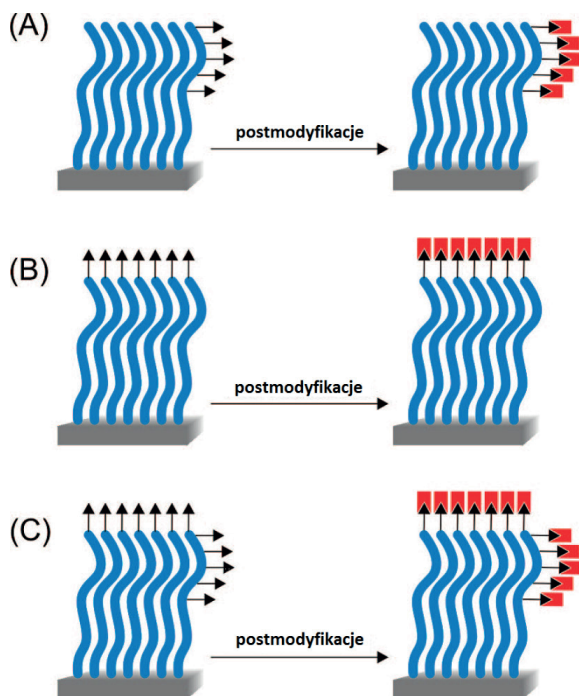
Rysunek 6. Typy szczotek polimerowych możliwe do uzyskania na drodze inicjowanej powierzchniowo kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej: (A) zbudowane z kopolimerów blokowych, (B) złożone z kopolimerów statystycznych, (C) o łańcuchach usieciowanych, (D) wolnostojące o łańcuchach usieciowanych, (E) hiperrozgałęzione, (F) rozgałęzione, (G) o „włóknach” w kształcie litery Y złożonych z dwu różnych typów łańcuchów, (H) standardowe-mieszane zbudowane z dwu różnych typów łańcuchów, (I) z gradientem mas cząsteczkowych poszczególnych makromolekuł, (J) z gradientem gęstości naszczenia łańcuchów, (K, L) z gradientem składu jakościowo-ilościowego merów składających się na poszczególne łańcuchy. Umieszczono za zgodą z [4]. Prawa autorskie 2016, American Chemical Society

Figure 6. The overview of different polymer brush architectures that can be prepared via surface-initiated controlled radical polymerization: (A) block copolymer brushes, (B) random copolymer brushes, (C) cross-linked polymer brushes, (D) free-standing polymer brushes, (E) hyperbranched polymer brushes, (F) highly branched polymer brushes, (G) Y-shaped binary mixed polymer brushes, (H) standard binary mixed brushes, (I) molecular weight gradient polymer brushes, (J) grafting density gradient polymer brushes, (K, L) chemical composition gradient polymer brushes. Reprinted with permission from ref. 4. Copyright 2016, American Chemical Society

### 1.3. FUNKCJONALIZACJA ZSYNTEZOWANYCH UKŁADÓW

Pomimo że metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej charakteryzują się stosunkowo dużą tolerancją względem obecnych w cząsteczkach monomerów grup funkcyjnych, to jednak z uwagi na potencjalne i dalece niepożądane oddziaływania pomiędzy wspomnianymi fragmentami reaktywnymi a stosowanymi katalizatorami (bądź też powstającymi w trakcie procesu propagacji łańcucha na jego końcach ugrupowaniami silnie aktywowanymi) istnieje konieczność wprowadzenia ich do układów dopiero po syntezie całej szczotki polimerowej. Te tzw. postmodyfikacje (ang. *post-modification*) umożliwiają lepsze dopasowanie prefabrykowanych szczotek do pełnionych przez nie funkcji, a także pozwalają na umieszczenie w otrzymywanych systemach grup atomów, które pierwotnie nie mogłyby się tam znaleźć. Rysunek 7 przedstawia możliwe rodzaje funkcjonalizacji obejmujące

zarówno zmianę składu bocznych fragmentów makromolekuł (A), ich wolnych końców (B), jak i jednocześnie jednych oraz drugich (C).



Rysunek 7. Funkcjonalizacja utworzonych szczotek polimerowych: (A) modyfikacja bocznej części łańcuchów, (B) modyfikacja wolnych końców makromolekuł, (C) połączenie obu wymienionych rodzajów modyfikacji naszczepionych łańcuchów polimerowych. Umieszczono za zgodą z [4]. Prawa autorskie 2016, American Chemical Society

Figure 7. The postmodification of polymer brushes: (A) side chain modification, (B) chain end modification, (C) side chain and chain end modification. Reprinted with permission from ref. 4. Copyright 2016, American Chemical Society

Wprowadzone w wymienione pozycje grupy funkcyjne mogą ponadto służyć poprawieniu właściwości powierzchniowych otrzymanych szczotek lub jako swoiste „kotwice” dla nowego procesu polimeryzacji obejmującego syntezę łańcuchów zbudowanych z odmiennego typu monomerów niż te pierwotnie na podłożu osadzone. Postmodyfikacjom poddaje się ugrupowania estrowe, hydroksylowe, epoksydowe i in. [4].

## 2. METODY CHARAKTERYZOWANIA SZCZOTEK POLIMEROWYCH

### Określanie składu chemicznego i struktury szczotki polimerowej

Najpopularniejszymi technikami dostarczającymi eksperymentatorowi dokładnej informacji na temat budowy jakościowej oraz ilościowej otrzymanego układu są metody spektroskopowe: IR (spektroskopia w podczerwieni, ang. *infrared spectroscopy*), AES (spektroskopia elektronów Augera, ang. *Auger Electron Spectroscopy*), XPS (spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X, ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Spektroskopia IR pozwala na ustalenie obecności określonych grup funkcyjnych w łańcuchach polimerów, podczas gdy XPS – na określenie ilościowe składu pierwiastkowego szczotek. Co znamienne, w przypadku XPS badaniu podlegają nie tylko wolne końce makromolekuł przytwierdzonych z drugiej strony do podłoża, ale cała warstwa zewnętrzna szczotki o grubości 2–10 nm. Pozwala to zatem na tworzenie stosunkowo dokładnych profili głębokościowych. Ponadto metoda XPS służy mapowaniu samej powierzchni szczotek. Przy określaniu składu chemicznego próbki wykorzystuje się także AES [17].

### Badanie wysokości szczotek polimerowych

Charakterystyka tej cechy opisywanych układów odbywa się za pomocą elipsometrii, której niewątpliwą zaletę stanowi jej nieinwazyjność, natomiast wady – czasochłonność oraz konieczność skonstruowania skomplikowanego modelu matematycznego umożliwiającego interpretację uzyskanych wyników pomiarowych. Inną popularną metodą wyznaczania grubości szczotek jest mikroskopia sił atomowych AFM (ang. *Atomic Force Microscopy*), jednakowoż wymaga ona mechanicznego usunięcia części łańcuchów polimerowych, a to w celu porównania wysokości fragmentu powierzchni z naszczepionymi makromolekułami i tego ich pozbawionego. W przypadku szczotek immobilizowanych na nanosferach dobre rezultaty uzyskuje się przy zastosowaniu metody dynamicznego rozpraszania światła DLS (ang. *Dynamic Light Scattering*) [17].

### Wyznaczanie średniej masy cząsteczkowej naszczepionych polimerów

W tym celu wykorzystuje się najczęściej chromatografię żelową GPC (ang. *Gel Permeation Chromatography*). Wymaga ona jednak zniszczenia struktury szczotki poprzez odczepienie łańcuchów polimerowych od podłoża (z reguły za pomocą mocnego kwasu, np. solnego), a następnie przeprowadzenie wolnych makromolekuł do roztworu i nastrzyknięcie go na kolumnę chromatograficzną. Użycie zbyt inwa-

zyjnych odczynników może doprowadzić do daleko idącej degradacji łańcuchów, a w konsekwencji zafałszowania wyników pomiarów [17].

### **Określanie gęstości szczepienia**

W przypadku syntezy szczotek metodą „szczepienia z” najprościej jest wyznaczyć uśrednioną gęstość szczepienia łańcuchów polimerowych na wybranym podłożu poprzez: (a) zdefiniowanie wydajności osadzania inicjatora na zadanej powierzchni, a następnie (b) określenie jego efektywnego tam stężenia dostępnego dla dalszych etapów syntezy opisywanych układów polimerowych. Służą temu następujące metody: XPS, analiza pierwiastkowa oraz analiza termogravimetryczna [17].

Można również skorzystać z tzw. teorii szczotek podającej zależność pomiędzy wysokością wyprostowanych łańcuchów, gęstością szczepienia i masą cząsteczkową polimerów. Po określeniu wysokości szczotek oraz wspomnianej masy (makromolekuły muszą uprzednio zostać odszczepione) wylicza się szukaną gęstość szczepienia [17].

### **Badanie topografii oraz struktury powierzchni szczotki polimerowej**

Podstawowe narzędzie pracy dla eksperymentatora stanowi w tym wypadku wspomniana już mikroskopia sił atomowych AFM. Z uwagi na fakt, iż mikroskop AFM posiada swego rodzaju sondę wyposażoną w ostrze o średnicy kilku nanometrów, umożliwia on otrzymywanie obrazów o bardzo dobrej rozdzielczości. Co warto podkreślić, dla badań tą metodą dostępne są układy znajdujące się w praktycznie dowolnym środowisku: gazie, cieczy, próżni. Inna technika wykorzystywana w recenzowanym wypadku to skaningowa mikroskopia elektronowa (pozwala jednocześnie badać topografię powierzchni i jej skład pierwiastkowy).

## **3. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE SZCZOTEK POLIMEROWYCH**

Prace wielu zespołów naukowych z renomowanych uczelni krajowych i zagranicznych są często poświęcone badaniom dotyczącym *stricte* szczotek polimerowych. Ich dotychczasowe wysiłki nie poszły na marne – opisywane układy znalazły wiele praktycznych zastosowań. Naukowcy z całego świata systematycznie donoszą o kolejnych udoskonaleniach systemów już skonstruowanych albo o wynalezieniu nowych. Szczotki polimerowe są już obecne zarówno w biotechnologii, szeroko pojętej medycynie, jak i w elektronice. Poniżej przedstawiono najciekawsze ze stwierdzonych dotąd właściwości tych układów i ich praktyczne zastosowania.



### 3.1. SZCZOTKI POLIMEROWE WRAŻLIWE NA BODŹCE ZEWNĘTRZNE

Wykorzystując różnice w powinowactwie fragmentów łańcuchów kopolimerów do określonych rozpuszczalników można sterować konformacjami przyjmowanymi przez poszczególne makromolekuły. Umieszczenie rozpatrywanych układów w medium dobrze solwującym polimery liniowe naszczepione na zadaną powierzchnię skutkuje uzyskaniem struktury szczotki, natomiast zastosowanie rozpuszczalnika o skrajnie innym charakterze przyczyni się do zniszczenia dotychczasowej architektury i do zwinienia łańcuchów w kłębek w celu zminimalizowania powierzchni ich kontaktu z otaczającym środowiskiem. Takie zachowanie wykazują np. układy zbudowane ze szczotek PMMA (poli(metakrylan metylu, ang. *poly(methyl methacrylate)*), tzw. pleksiglas) w obecności odpowiednio tetrahydrofuranu („dobrego” rozpuszczalnika) i wody („złego” rozpuszczalnika) [18].

Inny czynnik sterujący właściwościami opisywanych systemów stanowi temperatura. Hydrofilowość powierzchni szczotek polimerowych składających się ze szczepionego na polistyrenie PNIPAM-u (poli(*N*-izopropylakryloamid), ang. *poly(N-isopropylacrylamide)*) w temp. 37°C była odpowiednia do osadzania na nich komórek śródbłonkowych wołowej tętnicy szyjnej. Natomiast obniżenie temp. do ok. 20°C skutkowało praktycznie całkowitym odczepieniem komórek, co wynikało ze zbyt dużego dla nich wzrostu stopnia hydrofilowości PNIPAM-u [19].

Podobne efekty uzyskuje się operując w odpowiedni sposób wartościami pH czy siły jonowej roztworu, w którym zanurzone są szczotki polimerowe. W niedalekiej przyszłości może to umożliwić skonstruowanie czułych na bodźce pochodzące z organizmu pacjenta kapsuł dostarczających leki do wybranych narządów.

### 3.2. KONTROLOWANIE ADHEZJI KOMÓREK

Stosowanie tzw. deseniowych szczotek polimerowych, otrzymywanych za pomocą technik nanolitograficznych, mikrokontaktowego drukowania lub nanoprzycinania, pozwala na sterowanie geometrią zaadsorbowanych na powierzchni układu żywych komórek, zapewnia ich kontrolowany wzrost, a ponadto umożliwia precyzyjne rozlokowywanie wspomnianych biomolekuł na zmodyfikowanym podłożu. H. Ma wraz ze współpracownikami [19] wykorzystali deseniowe szczotki z poli(glikolu etylenowego), które posłużyły do wyhodowania komórek fibroblastów. Autorzy tego eksperymentu dokonali funkcjonalizacji powierzchni złota za pomocą techniki mikrokontaktowego drukowania. Ich szczotki wykazywały biokompatybilność oraz kontrolowaną odporność na niepożądaną adsorpcję komórek i białek. W sąsiedztwo tak zmodyfikowanej matrycy wprowadzono fibronektyny, które spowodowały z kolei selektywną adsorpcję biomolekuł w miejscach niepokrytych przez szczotki polimerowe. Fakt ten potwierdził wspomnianą na początku akapitu możliwość sterowania przestrzennym wzrostem oraz adsorpcją powierzchniową wybranych typów komórek [6].

Same szczotki deseniowe mogą w przyszłości służyć także w charakterze biosensorów, wypełnień chromatograficznych czy rusztowań w inżynierii tkankowej [6].

### 3.3. MODYFIKACJE POWIERZCHNI NOWOCZESNYCH MATERIAŁÓW OPARTYCH NA GRAFENIE

Naniesienie na wybrane podłoże szczotek polimerowych może skutkować całkowitą zmianą niektórych właściwości powierzchni lub też ich polepszeniem. Jednym z najwnikliwiej badanych ostatnimi czasy materiałów, z którym różne gałęzie nauki i przemysłu wiążą olbrzymie nadzieje, jest grafen.

Grafen składa się z pojedynczych warstw atomów węgla zorganizowanych w połączone ze sobą sześciocząłonowe pierścienie. Jest nie tylko bardzo dobrym przewodnikiem ciepła, ale dzięki posiadaniu zdelokalizowanych elektronów  $\pi$  okazał się on również doskonałym nośnikiem ładunku. Ponadto cechuje go wysoka elastyczność oraz wytrzymałość mechaniczna. Materiał dla niego pokrewny stanowi tlenek grafenu. Szczepienie na powierzchni tego ostatniego szczotek z polistyrenu, poli(akrylanu butylu) czy poli(metakrylanu metylu) zwiększyło rozpuszczalność zmodyfikowanych w ten sposób warstw w cieczach, takich jak: woda, dimetyloformamid, toluen, chloroform oraz dichlorometan, poprawiło ich stabilność termiczną, trwałość mechaniczną oraz przewodnictwo elektryczne [6].

Kombinowanie szczotek polimerowych oraz materiałów podobnych do wyżej wspomnianych ma bez wątpienia niebywałe znaczenie w kontekście tworzenia nie tylko grafenopodobnych struktur, ale także szeroko rozumianych biokompatybilnych materiałów.

### 3.4. CHROMATOGRAFIA

Szczotki polimerowe znalazły również zastosowanie do modyfikacji faz stacjonarnych wykorzystywanych w chromatografii czy kapilarnej elektroforezie. Dzięki dodatkowej funkcjonalizacji polimerowych nanocząsteczek osiągniętej w wyniku naszczepienia na ich powierzchni szczotek zbudowanych z PSPMA(K)-u (sól potasowa poli(metakrylanu 3-sulfopropylowego), ang. *poly(potassium 3-sulfopropyl methacrylate)*) poprawiono separację wybranych białek, rozdzielanych metodą HPLC (wysokosprawną chromatografią cieczową, ang. *high-performance liquid chromatography*) [20].

## PODSUMOWANIE

Nanotechnologia stanowi niewątpliwie przyszłość nauki, techniki, inżynierii. Już teraz staje się ona powoli podstawą konstrukcji nowoczesnych urządzeń o szerokim zastosowaniu w medycynie czy też przy konstrukcji urządzeń elektronicz-

nych. Postępująca w świecie miniaturyzacja oraz nabywanie przez eksperymentatorów zdolności do precyzyjnego operowania coraz to mniejszymi porcjami materii pozwala na konstruowanie układów o niespotykanych dotychczas właściwościach. Do tego grona należą również szczotki polimerowe.

Szczotki polimerowe dzięki swojej specyficznej architekturze, trwałości termicznej, stosunkowo dużej niezależności względem zmiennych warunków zewnętrznych (bądź też wręcz przeciwnie – zastosowanie innego rozpuszczalnika, modyfikacja jego pH, siły jonowej itp., zmiana temperatury otoczenia umożliwia w wielu wypadkach kontrolowanie struktury szczotki i dostosowywanie jej właściwości do pełnienia w danym momencie zadanych funkcji), a także możliwości użycia w charakterze bloków budulcowych praktycznie dowolnych monomerów doskonale nadają się do budowy inteligentnych urządzeń elektronicznych oraz biotechnologicznych. Nawet obecnie znalazły one zastosowanie przy konstrukcji powłok adhezyjnych dla układów komórkowych, tworzeniu powierzchni antybakteryjnych, modyfikacji faz stałych w chromatografii, kierunkowym przesyłaniu ładunków elektrycznych (w skali nano) i w wielu, wielu innych dziedzinach, a przecież stanowią one stosunkowo młode i nadal dynamicznie udoskonalane systemy. Posiadają jednak niebywały wprost potencjał rozwojowy, co może sprawić, iż przyszłość będzie należeć właśnie do nich.

## PODZIĘKOWANIA

Chciałbym serdecznie podziękować Panu dr. hab. Szczepanowi Zapotocznemu, prof. UJ, za wsparcie i okazaną pomoc, a także krakowskiemu Oddziałowi PTChem., Pani dr hab. Ewie Witek oraz Pani dr Agnieszce Węgrzyn za umożliwienie mi stworzenia tejże pracy.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Dostępne w internecie: <http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition> [6 V A.D. 2016].
- [2] R.P. Feynman, „There’s Plenty of Room at the Bottom”, sesja Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego, California Institute of Technology, Pasadena, 29 XII A.D. 1959.
- [3] K. Wolski, M. Szuwarzyński, S. Zapotoczny, Chem. Sci., 2015, **6**, 1754.
- [4] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.A. Klok, Chem. Rev., 2009, **109**, 5437.
- [5] N. Khanduyeva, „Conjugated Polymer Brushes (Poly(3-hexylthiophene) brushes): new eletro- and photo-active molecular architectures”, Praca doktorska, Wydział Matematyki i Nauk Przyrodniczych Uniw. Techn. w Dreźnie, Drezno, 2008.
- [6] K. Wolski, „Nowe monomery do szczepionej z powierzchni polimeryzacji matrycowej polimerów przewodzących”, Praca magisterska, Wydział Chemii UJ, Kraków, 2012.
- [7] Y. Rabin, S. Alexander, Europhys. Lett., 1990, **13**, 49.
- [8] P. Brandani, P. Stroeve, Macromolecules, 2003, **36**, 9492.
- [9] Y. Tran, P. Auroy, J. Am. Chem. Soc., 2001, **123**, 3644.

- [10] N. Ayres, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 769.
- [11] R. Advincula, *Adv. Polym. Sci.*, 2006, **197**, 107.
- [12] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.A. Klok, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25**, 1510.
- [13] B. Kong, J.K. Lee, I.S. Choi, *Langmuir*, 2007, **23**, 6761.
- [14] R. Advincula, Q. Zhou, M. Park, S. Wang, J. Mays, G. Sakellariou, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Langmuir*, 2002, **18**, 8672.
- [15] Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Adv. Polym. Sci.*, 2006, **197**, 1.
- [16] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 93.
- [17] H.M. Klok, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 5437.
- [18] M. Wolkenhauer, G.G. Bumbu, Y. Cheng, S.V. Roth, J.S. Gutmann, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 054101.
- [19] H. Ma, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 338.
- [20] A. Tuncel, *Anal. Chem.*, 2006, **78**, 5868.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 lipca 2016